

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

---

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

**Воробьева Наталия Андреевна**

**Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In)  
для газовых сенсоров и прозрачных электродов**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., профессор Румянцева М.Н.

Москва – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>11</b>
1.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ZnO .....	11
1.1.1. Фазовая диаграмма системы Zn – O .....	11
1.1.2. Кристаллическая структура ZnO .....	13
1.1.3. Точечные дефекты в оксиде цинка .....	15
1.1.4. Структура поверхности .....	21
1.1.5. Кислотно-основные свойства поверхности .....	25
1.1.6. Электрофизические свойства .....	33
1.1.7. Оптические свойства .....	37
1.2. ДОПИРОВАНИЕ ОКСИДА ЦИНКА .....	40
1.2.1. Фазовые диаграммы систем M – Zn – O (M = Ga, In) .....	40
1.2.1.1. Система ZnO – GaO <sub>x</sub> .....	41
1.2.1.2. Система ZnO – InO <sub>x</sub> .....	42
1.2.1.3. Система ZnO – Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	43
1.2.2. Влияние M <sup>3+</sup> (M = Ga, In) на свойства ZnO .....	45
1.2.2.1. Примесные точечные дефекты M <sup>3+</sup> в структуре ZnO .....	45
1.2.2.2. Границы твёрдых растворов галлия и индия в ZnO .....	48
1.2.2.3. Влияние галлия и индия на кислотно-основные свойства поверхности .....	55
1.2.2.4. Влияние M <sup>3+</sup> на электрофизические свойства ZnO .....	57
1.2.2.5. Влияние M <sup>3+</sup> на оптические свойства .....	61
1.2.2.6. Совместное введение Ga <sup>3+</sup> и In <sup>3+</sup> в структуру ZnO .....	65
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>67</b>
2.1. СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnO .....	67
2.1.1. Нанокристаллические порошки .....	67
2.1.2. Тонкие плёнки .....	70
2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	72
Рентгеновская дифракция .....	72
Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ .....	72
Электронная микроскопия .....	73
Масс-спектрометрия и эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой .....	73
Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса .....	75
ИК-Фурье спектроскопия поглощения .....	75
Атомно-силовая микроскопия .....	75
Низкотемпературная адсорбция азота .....	76
Термопрограммируемая десорбция аммиака .....	76

Профилометрия.....	76
Электрофизические свойства.....	77
Нанокристаллические порошки.....	77
Тонкие плёнки.....	78
Оптические свойства.....	79
<b>3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>80</b>
3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ .....	80
3.1.1. Нанокристаллические порошки .....	80
3.1.2. Тонкие плёнки.....	84
3.2. КАТИОННЫЙ СОСТАВ.....	85
3.2.1. Катионный состав нанокристаллических порошков.....	85
3.2.2. Катионный состав тонких плёнок.....	86
3.3. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ .....	93
3.3.1. Фазовый состав нанокристаллических порошков ZnO(M).....	93
3.3.2. Анализ растворимости Ga и In в нанокристаллических порошках ZnO(M).....	95
3.3.3. Фазовый состав тонких плёнок ZnO(M).....	99
3.4. МИКРОСТРУКТУРА .....	100
3.4.1. Микроструктура нанокристаллических порошков ZnO(M).....	100
3.4.2. Микроструктура тонких плёнок ZnO(M).....	105
3.5. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ZnO(M).....	112
3.6. ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ZnO(GA) .....	119
3.7. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	122
3.7.1. Электрофизические свойства нанокристаллических порошков ZnO(M).....	122
3.7.2. Электрофизические свойства плёнок ZnO(M) .....	130
3.8. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	136
3.8.1. Оптические свойства нанокристаллических порошков ZnO(M).....	136
3.8.2. Оптические свойства тонких плёнок ZnO(M) .....	138
3.9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ.....	143
3.9.1. Взаимодействие с кислородом.....	143
3.9.2. Взаимодействие с диоксидом азота .....	148
3.9.3. Взаимодействие с сероводородом.....	154
3.9.4. Взаимодействие с аммиаком .....	159
<b>4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>165</b>
<b>5. ВЫВОДЫ .....</b>	<b>167</b>
<b>6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>168</b>

## Список используемых сокращений

- BET (*Brunauer, Emmett, Teller*) – модель Брунауэра-Эммета-Теллера
- DFT (*density functional theory*) – теория функционала плотности
- EDX (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*) – рентгеновская спектроскопия с дисперсией по энергии
- HAS (*He atom scattering*) – рассеяние атомов гелия
- HREELS (*high resolution electron energy loss spectroscopy*) – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения
- ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) – Международный центр дифракционных данных
- ICP (*Ionic Covalent Parameter*) – ионно-ковалентный параметр
- ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) – оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- ITO (*indium tin oxide*) – оксид индия – олова ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ )
- 2-ME – 2-метоксиэтанол  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
- MEA – моноэтаноламин  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
- SSRM (*scanning spreading resistance microscopy*) – сканирующая микроскопия сопротивления растекания
- TCO (*transparent conducting oxide*) – прозрачный проводящий оксид
- АСМ – атомная силовая микроскопия
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- КЧ – координационное число
- ОКР – область когерентного рассеяния
- ПДК<sub>р.з.</sub> – предельная допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ТГ – термогравиметрия
- ТПД – термопрограммируемая десорбция
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

## Введение

**Актуальность темы.** Оксид цинка – широкозонный полупроводник, обладающий уникальными электрофизическими и оптическими свойствами и относящийся к группе прозрачных проводящих оксидов (англ. TCO, *transparent conducting oxide*) [1, 2]. Материалы на основе оксида цинка могут быть использованы как оптоэлектронные преобразователи, люминесцентные материалы, прозрачные электроды, чувствительные слои газовых и биологических сенсоров, катализаторы, детекторы рентгеновского и гамма-излучений. Оксид цинка характеризуется высокой чувствительностью электрофизических свойств поверхности к изменению состояния окружающей среды, при этом проявляет стабильность на воздухе, в водных и органических средах. В последнее время в связи с развитием нанотехнологии наблюдается повышенный интерес к нанокристаллам оксида цинка разной размерности: квазиодномерным нитевидным кристаллам, тонким и толстым плёнкам оксида цинка. На их основе созданы миниатюрные оптоэлектронные преобразователи, химические и физические сенсоры.

Недопированный ZnO является полупроводником *n*-типа проводимости, что в литературе объясняют отклонением состава от стехиометрического и/или наличием неконтролируемо вошедшего в структуру при синтезе водорода. Однозначно причина *n*-типа проводимости и природа донорных дефектов (вакансии кислорода, междоузельные атомы цинка, водород) не установлена. В чистом виде оксид цинка практически не используется, поскольку является высокорезистивным материалом. Низкая проводимость недопированного оксида цинка затрудняет его применение в качестве прозрачных электродов и химических сенсоров, приводит к необходимости понижения сопротивления функционального материала. Повышение проводимости достигается введением в оксид цинка донорных примесей. Одним из способов увеличения проводимости оксида цинка является его допирование трехвалентными катионами, например, элементами 13 группы. Катионы  $M^{3+}$  являются донорными примесями, их встраивание в структуру оксида цинка в катионные позиции цинка приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда. Выбор допирующей примеси проводится на основе сравнения ионных радиусов цинка и трехвалентного катиона. Из всех элементов 13 группы наиболее близкими значениями эффективных ионных радиусов к радиусу  $Zn^{2+}$  обладают  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ , которые наиболее часто используются на практике.

Актуальность исследования допированного ZnO обусловлена возможностью создания прозрачных проводящих покрытий – тонких плёнок, обладающих высокими значениями проводимости и прозрачности в видимой области спектра. В качестве материалов для прозрачных электродов в настоящее время используют кристаллический оксид индия-олова (ITO, *indium-tin-oxide*) и аморфный оксид индия-цинка (a-IZO, *indium-zinc-oxide*) [1, 2]. Однако в связи с высокой стоимостью индия поиск альтернативных прозрачных проводящих покрытий с минимальным содержанием индия является актуальной задачей. Материалы на основе допированного оксида цинка являются альтернативой ITO. Значительное внимание уделяется также допированному нанокристаллическому оксиду цинка в связи с возможностью создания миниатюрных газовых сенсоров.

За последние годы опубликован ряд обзоров и книг, посвящённых оксиду цинка и его свойствам. В литературе имеются работы, посвященные исследованию электрофизических свойств оксида цинка, допированного галлием и индием. Отмечается, что введение допирующих примесей приводит к сложному распределению допирующих примесей между поверхностью и объёмом полупроводника, влияет на микроструктуру, реакционную способность поверхности, оптические, электрофизические и, следовательно, сенсорные свойства материалов. Основные исследования в этой области носят технологический характер и направлены на подбор оптимального состава (концентрации донорной примеси) или условий обработки (температура и атмосфера отжига) для получения необходимых значений проводимости или подвижности носителей заряда. Однако исследованию влияния донорных примесей на взаимосвязь «состав – структура – свойство» материала практически не уделяется внимания.

**Целью настоящей работы** является исследование влияния галлия и индия, как по отдельности, так и при совместном введении на кристаллическую структуру, состав, микроструктуру, электрофизические, оптические свойства и реакционную способность оксида цинка; определение условий синтеза из растворов материалов для прозрачных электродов и газовых сенсоров.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1. определение условий получения ZnO в виде нанокристаллических порошков и тонких плёнок;
2. исследование растворимости галлия и индия в оксиде цинка, распределения донорных примесей между объёмом и поверхностью зёрен ZnO;

3. определение влияния галлия и индия на фазовый состав, микроструктуру, электрофизические и оптические свойства нанокристаллических порошков и тонких плёнок, кислотные свойства поверхности и парамагнитные активные центры;
4. изучение сенсорных свойств нанокристаллических порошков при взаимодействии с газами  $O_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$  и  $NH_3$ , установление взаимосвязи между сенсорной чувствительностью и физико-химическими свойствами материалов;
5. исследование совместного влияния галлия и индия на свойства нанокристаллических порошков и тонких плёнок оксида цинка.

**Объектами исследования** являются синтезированные нанокристаллические порошки и тонкие плёнки оксида цинка: чистого ( $ZnO$ ), допированного галлием ( $ZnO(Ga)$ ), индием ( $ZnO(In)$ ) и совместно галлием и индием ( $ZnO(Ga,In)$ ).

**Научная новизна** определяется тем, что в работе впервые проведено систематическое сопоставление влияния двух донорных добавок – галлия и индия – на свойства оксида цинка, полученного растворными методами, в форме нанокристаллических порошков и тонких плёнок. После оптимизации условий синтеза нанокристаллических порошков и тонких плёнок варьировали единственный параметр – содержание  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ , что позволило корректно сопоставить влияние допирующих добавок на свойства материалов и выявить преимущества совместного допирования  $ZnO$  галлием и индием. Впервые проведено систематическое исследование влияния  $Ga$  и  $In$  на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические и сенсорные свойства нанокристаллического оксида цинка; определена зависимость преобладающей формы кислорода, хемосорбированного на поверхности  $ZnO$ , от содержания галлия и температуры исследования; обнаружена инверсия сенсорного сигнала при детектировании аммиака и предложена модель, объясняющая экспериментальные результаты. Для тонких плёнок на основе  $ZnO$  показано, что совместное введение  $Ga$  и  $In$  позволяет значительно улучшить электрофизические и оптические характеристики.

**Практическая значимость работы.** Методы синтеза, использованные в настоящей работе, позволяют получать нанокристаллические порошки на основе оксида цинка, допированного галлием и индием, с заданными концентрациями допирующей добавки, величинами электропроводности и кислотно-основными свойствами поверхности. Это даёт возможность использовать нанокристаллические порошки на основе  $ZnO$  в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа, направленных на детектирование токсичных газов различной химической природы ( $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ) на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>. Определены оптимальные концентрации допирующих добавок и рабочие

температуры сенсоров для повышения селективности и чувствительности материалов при детектировании каждого из указанных газов.

Практическую ценность представляет разработанный простой способ синтеза плёнок на основе оксида цинка, допированного галлием и индием, с использованием предварительно нанесённого подслоя оксида цинка. Подход, основанный на одновременном введении в оксид цинка галлия и индия, может быть использован для улучшения электрофизических и оптических характеристик плёнок, используемых в качестве прозрачных проводящих покрытий, и являющихся потенциальной заменой дорогостоящих плёнок на основе ИТО.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, применяющих методы синтеза оксидных материалов для полупроводниковых газовых сенсоров и прозрачных проводящих покрытий, а также исследования их состава, структуры и функциональных свойств, включая Институт общей и неорганической химии РАН, Институт проблем химической физики РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Томский государственный университет, ООО «Газоаналитические системы», ОАО «Химавтоматика», ФГУП «Аналитприбор».

**Достоверность результатов** работы обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов при определении состава, структуры и свойств материалов. Информация о размере кристаллитов, полученная из уширений линий рентгеновской дифракции, подтверждена исследованием материалов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала полученных в работе нанокристаллических порошков подтверждена многократными воспроизводимыми параллельными измерениями, проведёнными на микроэлектронных чипах с использованием аттестованных газовых смесей.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Методики воспроизводимого синтеза порошков нанокристаллического ZnO с содержанием галлия и индия 0 – 13 ат.%, размером кристаллитов  $6 \div 30$  нм и величиной удельной площади поверхности  $10 \div 90$  м<sup>2</sup>/г, а также плёнок толщиной 250 - 370 нм растворными методами.
2. Результаты комплексного исследования влияния донорных добавок – галлия и индия – на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические свойства материалов на основе ZnO.
3. Результаты исследования влияния донорных добавок на сенсорные свойства нанокристаллического ZnO при детектировании NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub> на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.



**Личный вклад автора.** В основу диссертации положены результаты исследований, проведённых непосредственно автором в период 2011 – 2015 гг. Автором проведён критический анализ литературных данных, оптимизированы условия получения и синтезированы все образцы нанокристаллических порошков и тонких плёнок на основе ZnO. Автор самостоятельно проводила исследования электрофизических и оптических свойств, удельной площади поверхности, кислотных свойств поверхности (ТПД-NH<sub>3</sub>, ИК-спектроскопия), сенсорных свойств нанокристаллических порошков, обработку, анализ и обобщение экспериментальных данных. Ряд инструментальных исследований проведён при участии А.М. Абакумова, М.Г. Розовой, В.Ф. Козловского, Д.Г. Филатовой, Е.А. Константиновой, В.К. Иванова, А.Е. Баранчикова, В.Б. Зайцева и А.В. Зайцевой, при этом автор проводила подготовку образцов к измерениям и самостоятельно обрабатывала большинство результатов.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 12-03-00481-а, 12-03-31446-мол\_а, 12-03-12001-офи\_м, 15-03-03015-а; РНФ № 14-19-00120 («Разработка систем мониторинга воздуха широкого спектра действия на основе селективных полупроводниковых сенсоров и адсорбционных предконцентраторов»); ГК № 11.519.11.6047 («Создание фото и газочувствительных нанокомпозитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов, сенсibilизированных квантовыми точками A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>») и № 11.519.11.1009 («Наногетерогенные материалы на основе нитевидных полупроводниковых оксидов для химических сенсоров») Министерства образования и науки России, совместного проекта с LG Electronics № 305 («Разработка прототипов сенсоров газов для детектирования газов в воздухе при комнатной температуре (без нагревания)»).

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на 6 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015), Первой Всероссийской конференции молодых ученых «Современная неорганическая химия в ВУЗах России» (Москва, 2013), международной конференции SIMTEC, 6th Forum on new materials (Монтекатини, Италия, 2014), XVIII и XIX международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов" (Москва, 2011, 2012), международной конференции EUROSENSORS XXV, (Афины, Греция, 2011).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 4 статьях в реферируемых российских и зарубежных журналах, а также в тезисах 6 докладов на российских и международных конференциях.

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 180 страницах, содержит 127 рисунков, 13 таблиц, 177 ссылок на литературные источники.

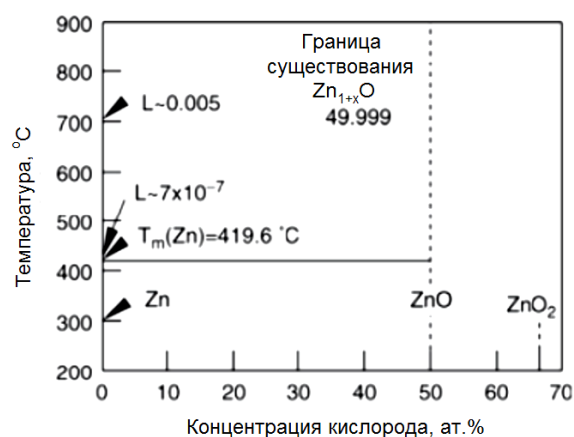
# 1. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из двух разделов. Первый раздел содержит информацию о фазовом составе, структуре, свойствах поверхности, электрофизических и оптических свойствах ZnO. Второй раздел включает в себя анализ литературных данных о влиянии галлия и индия на свойства оксида цинка. Рассмотрены фазовые равновесия в системах Zn – Ga – O, Zn – In – O, систематизированы данные о растворимости  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  в ZnO, природе примесных центров, влиянии допирующих добавок на структуру и свойства материалов. В каждом случае свойства рассмотрены отдельно для материала в форме объёмного образца, плёнок и нанокристаллов.

## 1.1. Физико-химические свойства ZnO

### 1.1.1. Фазовая диаграмма системы Zn – O

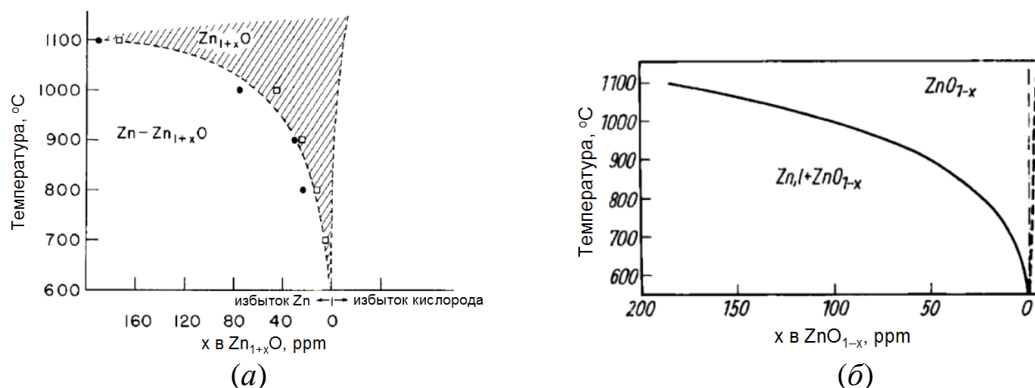
Полная фазовая диаграмма бинарной системы Zn – O не построена. В литературе приводятся отдельные данные о некоторых участках фазовой диаграммы, её (Т-х) сечениях [3] и фазовом переходе в ZnO под действием внешнего давления [4]. Впервые (Т-х)-сечение фазовой диаграммы системы Zn – O для конденсированного состояния предложено в работе [3] (см. рис. 1). При температурах ниже 200°C помимо оксида цинка существует пероксид цинка  $ZnO_2$  [5]. Соединение  $ZnO_2$  имеет структуру пирита  $FeS_2$  (пространственная группа  $Pa3$ ,  $a = 0.4871$  нм) [6]. Выше 200°C стабилен только ZnO [5].



**Рис. 1.** (Т-х)-сечение фазовой диаграммы бинарной системы Zn – O при давлении 0.1 МПа. L обозначает растворимость кислорода в Zn при разных температурах.  $T_m(Zn)$  – температура плавления цинка (419.6°C) [5].

Положение границы области гомогенности  $Zn_{1+\delta}O$  определено для кристаллов оксида цинка, выдержанных в парах цинка при температурах 700 – 1100°C с помощью

прецизионных электрохимических исследований (прямой метод) и измерения эффекта Холла (косвенный метод) [7], величина  $\delta$  составила  $5.9 \cdot 10^{-6}$  и  $1.5 \cdot 10^{-4}$  при 700 и 1100°C, соответственно (рис. 2а). Анализ температурной зависимости коэффициента Холла для монокристаллов оксида цинка, полученных методом химического газового транспорта, тоже подтвердил наличие области гомогенности состава  $Zn_{1+\delta}O$  (рис. 2б) [8].



**Рис. 2.** Участки фазовой диаграммы Zn – O, отвечающие существованию области гомогенности  $Zn_{1+\delta}O$ . (а) Кружки обозначают данные, полученные из электрохимических исследований, квадраты – из измерения эффекта Холла; границу области гомогенности со стороны кислорода авторы предположили, но не исследовали [7]; (б) граница Zn –  $ZnO_{1-x}$  построена на основании исследования температурной зависимости коэффициента Холла.

Границы области гомогенности со стороны кислорода построена схематично [8].

Для температуры плавления оксида цинка в литературных данных приводятся значения  $1975 \pm 25^\circ\text{C}$  [5, 9],  $1957 - 1972^\circ\text{C}$  [3],  $1969 \pm 25^\circ\text{C}$  [10]. При нагревании оксид цинка диссоциирует по реакции:



Одновременно с этим процессом протекает процесс сублимации:



Изучение испарения оксида цинка методом высокотемпературной масс-спектрометрии с применением платиновых и кварцевых эффузионных камер показало, что в области температур 1200 – 1450 К пар над  $ZnO_{(тв.)}$  состоит из атомов  $Zn_{(г.)}$  и молекул  $O_{2(г.)}$ , тогда как молекулы  $ZnO_{(г.)}$  обнаружены только при температурах выше 1500 К [11]. Исследование испарения оксида цинка с танталовой ленты показало, что при температурах выше 973 К увеличиваются ионные токи, соответствующие цинку и оксиду цинка [12]. При 1540 К состав парогазовой фазы над ZnO на 99.94% состоит из продуктов диссоциации оксида цинка:  $Zn_{(г.)}$  и  $O_{2(г.)}$ . Парциальные давления  $Zn_{(г.)}$ ,  $O_{2(г.)}$  и  $ZnO_{(г.)}$  при 1541 К составляют  $6.24 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.47 \cdot 10^{-4}$  и  $2.77 \cdot 10^{-7}$  атм, соответственно [11]. Общее равновесное давление над твёрдым ZnO, определённое эффузионным методом Кнудсена в области температур 1350 – 1700 К, описывается следующим соотношением [11]:

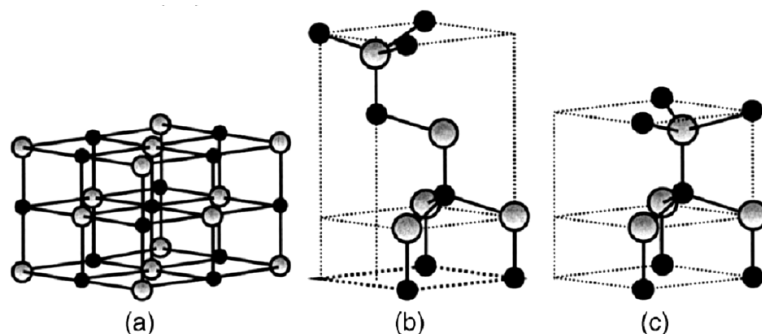
$$\lg P_{\text{общ.}} (\text{мм рт.ст.}) = - (1.575 \cdot 10^4 / T) + 9.824. \quad (3)$$

В присутствии избытка паров цинка резко увеличивается скорость испарения оксида цинка (в  $10^8 - 10^{10}$  раз) [11]. Данный факт в литературе объясняется по-разному: катализирующее действие паров цинка по отношению к диссоциации ZnO; образование субоксидов  $Zn_2O$ ,  $Zn_4O_3$ , а также  $(ZnO)_n$  (эти версии признаны ошибочными в работе [11]). Авторы [13] объясняют увеличение скорости испарения ZnO в присутствии паров Zn взаимодействием цинка со следовыми количествами  $H_2O$  и  $CO_2$ , что приводит к образованию  $H_2$  и  $CO$ , которые восстанавливают оксид цинка.

### 1.1.2. Кристаллическая структура ZnO

Оксид цинка кристаллизуется в следующих структурах (рис. 3):

- 1) структура вюрцита, структурный тип В4, пространственная группа  $P6_3mc$ , координационные числа (КЧ):  $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$  (тетраэдрическое окружение);
- 2) структура сфалерита, или цинковая обманка, структурный тип В3, пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ,  $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$  (тетраэдрическое окружение);
- 3) структура каменной соли – NaCl, структурный тип В1, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 6$  (октаэдрическое окружение).



**Рис. 3.** Кристаллические структуры ZnO: (a) – кубическая структура хлорида натрия; (b) – кубическая структура цинковой обманки; (c) – гексагональная структура вюрцита. Серые и чёрные сферы обозначают атомы Zn и O, соответственно [2].

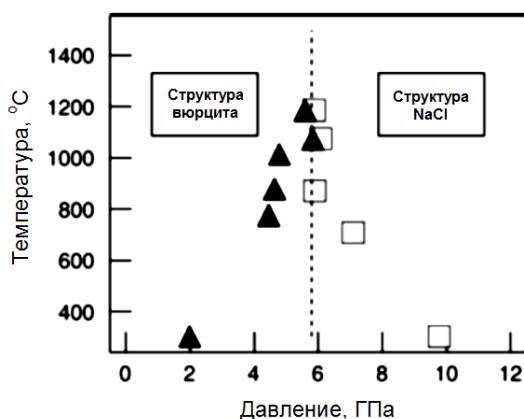
Наиболее характерной для оксида цинка является структура вюрцита, которую можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку анионов, в которой катионы равномерно занимают половину всех тетраэдрических пустот. Координационные числа цинка и кислорода равны 4 (тетраэдрическая координация). Расстояния Zn – O вдоль оси  $c$  (0.190 нм [5], 0.196 нм [1]) отличаются от таковых между атомами цинка и другими тремя соседними атомами кислорода (0.198 нм [1, 5,]) [14].

Приводимые в литературных данных значения параметра элементарной ячейки  $a$  обычно лежат в интервале от 3.2475 до 3.2501 Å, параметра  $c$  – от 5.2042 до 5.2075 Å [2, 15]. Отношение  $c/a$  варьируется от 1.593 до 1.6035, что меньше идеального значения для

кристаллической структуры вюрцита ( $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ ). Отклонение значения  $c/a$  от идеального обычно объясняют устойчивостью образующейся кристаллической структуры или степенью ионности связи [2]. Вообще тетраэдрическое окружение характерно для ковалентной  $sp^3$  связи, однако характер связей в оксиде цинка находится на границе между ионным и ковалентным [2]. Расчёты из термохимических и спектроскопических данных определяют степень ионности оксида цинка как 50 – 60% [15], 39% [16], что соответствует эффективному ионному заряду от 1 до 1.2. Заряд кислорода в ZnO, рассчитанный по методу Сандерсона, составляет  $-0.29$  [17, с. 361]. Плотность оксида цинка –  $5.72 \text{ г/см}^3$ , что соответствует  $4.21 \cdot 10^{22}$  единиц ZnO на  $\text{см}^3$  [15].

Фаза оксида цинка со структурой сфалерита является метастабильной, монокристаллы ZnO со структурой цинковой обманки не получены [1, 2]. Данная фаза стабилизирована при гетероэпитаксиальном росте плёнок ZnO на подложках с кубической структурой (ZnS, GaAs/ZnS, Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) [1, 2, 18]. Расчётные значения параметра  $a$  элементарной ячейки лежат в интервале от 4.60 до 4.62 Å. Экспериментальные данные для плёнок ZnO, выращенных на подложках ZnS, составляют  $a = 4.37 - 4.47 \text{ Å}$  [2].

Оксид цинка со структурой каменной соли (структурный тип NaCl, параметр элементарной ячейки  $a = 4.271 - 4.294 \text{ Å}$  [2, 6]) получен при высоких давлениях, также он может существовать в наноструктурированных формах и за счёт стабилизации в матрице с кубической структурой (MgO, NaCl) [19]. При давлении 9.8 ГПа (300 К) происходит структурный переход «вюрцит – структура типа NaCl» (рис. 4). Гистерезис перехода между двумя фазами, который наблюдается при давлении от 2 до 9.8 ГПа (300 К), зависит от температуры и исчезает при  $T > 1300 \text{ К}$  [5].



**Рис. 4.** (Т-Р)-диаграмма оксида цинка. Квадраты обозначают переход вюрцит – структура типа NaCl, треугольники – обратный переход [5].

Далее в настоящей работе будет рассмотрен ZnO с кристаллической структурой вюрцита.

### 1.1.3. Точечные дефекты в оксиде цинка

Нестехиометрия оксида цинка  $Zn_{1+\delta}O$  вызвана образованием собственных точечных дефектов. Избыток Zn по сравнению со стехиометрическим соотношением  $[Zn]:[O] = 1$  может быть обусловлен образованием как междоузельных атомов цинка, так и вакансий кислорода. Оба типа дефектов являются донорными и, по мнению большинства исследователей, отвечают за *n*-тип проводимости материала. Для изучения точечных дефектов в ZnO проведены как теоретические расчёты, так и экспериментальные исследования, однако имеющиеся в литературе данные не позволяют однозначно сделать вывод о природе дефектов.

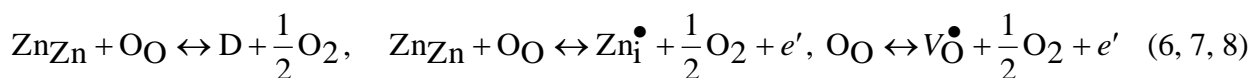
Избыток цинка может быть представлен как растворение цинка в структуре ZnO с образованием донора  $D_s$  и его последующей ионизацией (здесь и далее в работе обозначения точечных дефектов приведены по Крёгеру-Винку [20]):



В структуре вюрцита ZnO возможны два вида междоузельных атомов цинка и кислорода: одни находятся в тетраэдрическом окружении, другие – в октаэдрическом. Помимо междоузельного атома цинка могут образовываться и вакансии кислорода:



Избыток цинка может возникать за счёт частичного перехода кислорода в газовую фазу:

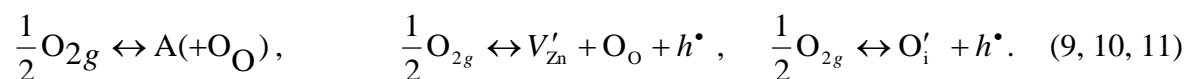


Образование ионизированных дефектов  $V_O^\bullet$  и  $Zn_i^\bullet$  приводит к увеличению концентрации электронов в материале. Таким образом, дополнительную информацию о наличии дефектов в структуре ZnO даёт исследование концентрации носителей заряда. Так, например, для анализа отклонения состава от стехиометрии используется метод измерения эффекта Холла [7, 8], однако он не позволяет сделать однозначный вывод о природе дефектов. Для объяснения существования соединения с нестехиометрическим составом  $Zn_{1+\delta}O$  авторы работы [7] предполагают наличие избытка цинка в структуре оксида цинка (данная модель используется для расчётов из данных электрохимических измерений), в то время как авторы работы [8] предполагают наличие вакансий кислорода, а нестехиометрическую фазу обозначают как  $ZnO_{1-\delta}$ .

Отклонение состава от стехиометрического наиболее характерно для плёнок и наноструктур, полученных в неравновесных условиях. Исследование плёнок оксида цинка, полученных методом магнетронного нанесения, с помощью спектроскопии резерфордского обратного рассеяния показало, что плёнки имеют состав  $ZnO_x$ , где  $0.7 <$

$x < 1$  [21]. В работе [22] методом Оже-спектроскопии проведено исследование состава нанокластеров ZnO с диаметром  $\sim 6$  нм, полученных методом напыления низкоэнергетическим кластерным пучком (*LECBD, low energy cluster beam deposition*). Отношение концентрации кислорода к концентрации цинка увеличивается с ростом содержания кислорода при синтезе кластеров, но понижено по сравнению со стехиометрическим. Для достижения состава, близкого к стехиометрическому, потребовалось введение атомарного кислорода на стадии нуклеации. Однако детальное исследование Оже-спектров показало наличие линий, отвечающих как состояниям Zn – O внутри кластера, так и поверхностным состояниям или загрязнениям (хемосорбированным молекулам CO или OH-группам).

Растворение кислорода в структуре оксида цинка приводит к образованию акцепторов, в роли акцепторных дефектов выступают вакансии цинка и междоузельные атомы кислорода:



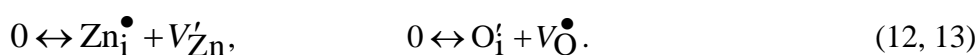
Для исследования природы дефектов в оксиде цинка применяют косвенные методы, например, низкотемпературную фотOLUMИнесценцию. Для недопированного ZnO характерна зелёная линия в спектре люминесценции ( $E \sim 2.5$  эВ). В некоторых работах данный сигнал относят к дефекту  $Cu_{Zn}$ , возникновение которого объясняют примесями меди. В последнее время наиболее часто его относят к донорными дефектами, например, заряженным вакансиям кислорода, к акцепторным дефектам  $V_{Zn}$ , комплексным дефектам, включающим в себя  $Zn_i$ ,  $O_{Zn}$ ,  $V_O$  [2].

Другим экспериментальным методом исследования дефектов в структуре ZnO является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [23, 24]. Обзор данных об интерпретации сигналов ЭПР, полученных до 1970 и 1980 годов, представлен в работах [25] и [24]. При этом сигналы с  $g \sim 1.96$  (значения варьируются от 1.953 до 1.959, либо выделяются два сигнала – с  $g_1 = 1.963$  и  $g_2 = 1.957$ ), как правило, относят к собственным дефектам: ионизованным вакансиям кислорода  $V_O^{\bullet}$ ; междоузельному цинку  $Zn_i^{\bullet}$ ; комплексам дефектов – междоузельному цинку  $Zn_i^{\bullet}$  и вакансиям кислорода  $V_O^{\bullet}$ ; поверхностным вакансиям кислорода  $V_{O(surf)}^{\bullet}$ ; свободным электронам  $e'$ ; локализованным электронам около дефектов избыточного цинка в структуре ZnO; междоузельным ионам кислорода; дефектам кислорода; поверхностным и объёмным донорам; связанным на донорных центрах электронам [24, 25]. Сложность в однозначном отнесении сигнала ЭПР связана с тем, что расчётное значение для электрона связанного с вакансией кислорода,



составляет порядка  $g = 2.00023$  (свободный электрон) [26] или 2.01 [27]. Исходя из этого, некоторые авторы объясняют сигнал с  $g = 1.96$  наличием примесей в образце или сдвигом сигнала от вакансий кислорода за счёт влияния примесей. В работе [27] высказано предположение, что, поскольку образцы ZnO содержат следовые количества титана (40 ppm), наблюдаемая линия с  $g = 1.96$  относится к вакансиям кислорода, а её сдвиг при комнатной температуре объясняется орбитальным взаимодействием делокализованного на кислородных вакансиях электрона с расположенными рядом свободными  $d$ -орбиталями примеси  $Ti^{4+}$  [27]. Наиболее распространённой интерпретацией сигнала с  $g = 1.96$  является отнесение его к кислородным вакансиям. Экспериментально авторы [28] подтверждают это тем, что при отжиге в атмосфере азота интенсивность сигнала увеличивается, а при отжиге в кислородсодержащей атмосфере – уменьшается.

Поскольку экспериментальные методы не позволяют однозначно определить природу дефектов в оксиде цинка, для исследования дефектов широко применяются расчётные методы. Наиболее простым способом является анализ радиусов элементов, составляющих кристаллическую структуру вюрцита. В работе [15] на основании данных о радиусах цинка и кислорода рассмотрены возможности образования дефектов Френкеля в структуре ZnO. Образование такого типа дефектов обычно наблюдается для ионов с меньшим радиусом при большом различии радиусов ионов, составляющих кристаллическую решётку. При учёте эффективных ионных радиусов  $Zn^{2+}$  и  $O^{2-}$  в тетраэдрическом окружении (0.60 и 1.38 Å [29]) преимущественным является образование дефектов Френкеля в подрешётке цинка. С другой стороны, тетраэдрическое окружение каждого атома ближайшими соседями характерно для соединений с ковалентной связью. Ковалентные радиусы составляют 1.31 Å для Zn и 0.66 Å для O [15], что хорошо согласуется с экспериментальными данными для длины связи Zn – O. С учётом ковалентных радиусов можно предположить преимущественное образование дефектов Френкеля в подрешётке кислорода. Образование дефектов в подрешётках цинка и кислорода может быть представлено следующими квазихимическими уравнениями:



Таким образом, из данных об ионных и ковалентных радиусах цинка и кислорода нельзя сделать вывод о преимущественном типе дефектов в ZnO [15].

Авторы работы [30] рассчитали энергии образования собственных точечных дефектов ZnO с использованием первых принципов и псевдопотенциала плоской волны. Концентрация дефектов в кристалле зависит от свободной энергии Гиббса образования дефекта  $\Delta G_f$ :

$$c = N_{\text{sites}} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right), \quad (14)$$

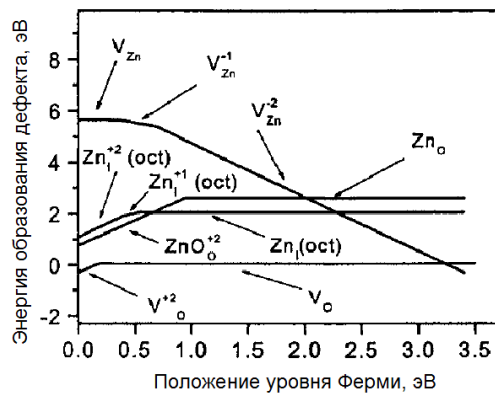
где  $N_{\text{sites}}$  - концентрация участков в кристалле, где может образоваться этот дефект,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура. Свободная энергия образования дефекта определяется как:

$$\Delta G_f = \Delta E_f - T\Delta S_f + P\Delta V_f, \quad (15)$$

где  $\Delta E_f$  – изменение общей энергии (включая химические потенциалы),  $\Delta S_f$  – изменение энтропии (в основном колебательной),  $\Delta V_f$  – изменение объема при образовании дефекта. Поскольку изменение объема достаточно мало, а изменение энтропии для разных дефектов примерно одинаково, основной вклад в значение  $\Delta G_f$  вносит общая энергия. Низкая энергия образования приводит к высокой равновесной концентрации дефектов данного типа, дефекты с высоким значением  $\Delta G_f$  практически не образуются. Энергия образования точечного дефекта с зарядом  $q$  определяется как

$$E_f(q) = E^{\text{tot}}(q) - n_{\text{Zn}}\mu_{\text{Zn}} - n_{\text{O}}\mu_{\text{O}} - qE_F, \quad (16)$$

где  $E^{\text{tot}}(q)$  – общая энергия системы, состоящей из  $n_{\text{Zn}}$  и  $n_{\text{O}}$  атомов цинка и кислорода,  $\mu_{\text{Zn}}$  и  $\mu_{\text{O}}$  – химические потенциалы цинка и кислорода, соответственно,  $E_F$  – энергия Ферми. Общая энергия может быть получена из первых принципов, что не требует введения варьируемых параметров и экспериментальных данных. Результаты расчёта энергии образования дефектов в ZnO представлены на рис. 5.



**Рис. 5.** Рассчитанные энергии образования основных собственных точечных дефектов в ZnO (при избытке Zn) в зависимости от положения уровня Ферми. Показаны только дефекты с наименьшей энергией образования. Нулевое значение уровня Ферми соответствует верхнему краю валентной зоны. «Окт» обозначает октаэдрическое междоузлие [2].

Сравнение энергии образования собственных точечных дефектов показывает, что вакансии кислорода ( $V_{\text{O}}$ ) имеют более низкую энергию образования, чем междоузельные

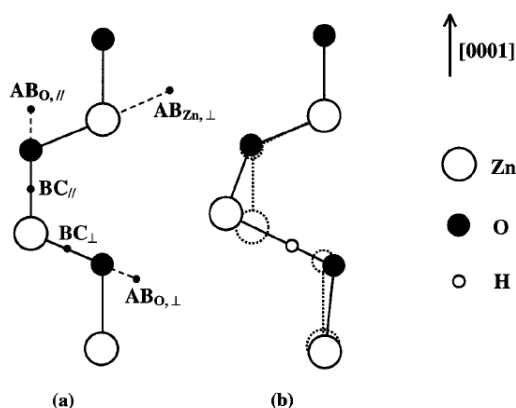
атомы цинка ( $Zn_i$ ), и, следовательно, должны быть более распространены в условиях избытка цинка. Однако анализ энергии ионизации дефектов (табл. 1) свидетельствует о том, что наиболее легко должна протекать ионизация междоузельного цинка по сравнению с вакансией кислорода, и этот процесс в основном должен вносить вклад в повышение концентрации электронов.

**Таблица 1.** Энергии ионизации дефектов при комнатной температуре (расчёты исходя из констант термодинамического равновесия дефектов и сопоставления их с экспериментальными данными о проводимости) [31].

Точечный дефект	Энергия ионизации, эВ
$Zn_i^\bullet$	0.05
$Zn_i^{\bullet\bullet}$	0.20
$V_O^\bullet$	0.32
$V_O^{\bullet\bullet}$	2.0
$V'_{Zn}$	1.0
$V''_{Zn}$	2.8

Сопоставление концентраций дефектов  $V_O$  и  $Zn_i$  с концентрацией носителей заряда в оксиде цинка приводит к противоречию. В недопированном оксиде цинка концентрация электронов составляет  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  [2]. Из расчётов следует, что образование собственных дефектов не может приводить к такой большой концентрации мелких доноров. Междоузельные атомы цинка имеют сравнительно высокую энергию образования. Что касается вакансий кислорода, то они скорее являются глубокими донорами, чем мелкими [32]. В работе [33] сделано предположение, что собственные мелкие дефекты  $Zn_i$  доминируют над  $V_O$  и имеют энергию ионизации 30 – 50 мэВ. Однако широко используется и другой подход, согласно которому  $n$ -тип проводимости  $ZnO$  связан с наличием водорода, который выступает в качестве мелкого донора с энергией ионизации 30 мэВ [2, 30, 34, 35]. Это предположение обусловлено тем, что водород всегда присутствует при синтезе оксида цинка разными методами и может легко диффундировать в кристалл оксида цинка благодаря своей высокой подвижности. Расчёты показывают, что встроенный в структуру  $ZnO$  водород вносит существенный вклад в концентрацию электронов [36]. В отличие от большинства полупроводников, в которых водород амфотерен, т.е. может быть в форме  $H^+$  в материале  $p$ -типа и  $H^-$  в материале  $n$ -типа проводимости, в оксиде цинка водород всегда находится в форме  $H^+$ , т.е. выступает в качестве донора электронов [2, 36]. Водород связан с атомом кислорода в структуре оксида цинка и образует связь  $O - H$  длиной около 1.0 Å. На рис. 6 представлены

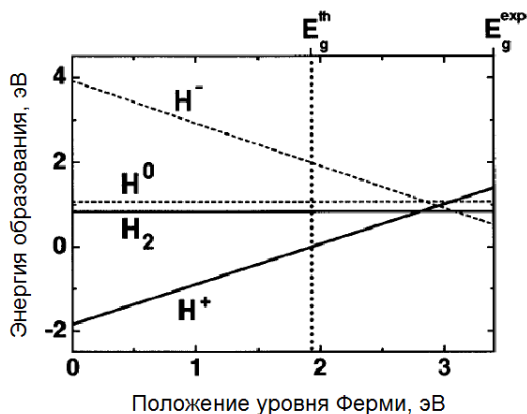
возможные положения водорода в кристаллической структуре оксида цинка, полученные расчётными методами для локальных минимумов общей энергии системы.



**Рис. 6.** (а) – Схематическое изображение структуры вюрцита с возможными положениями встроенного водорода. ВС – связывающие состояния, АВ – несвязывающие состояния. Символ  $\parallel$  обозначает конфигурацию, в которой связь О – Н располагается параллельно оси  $c$  (направление  $[0001]$ ); остальные направления обозначены символом  $\perp$ . (б) – Атомные позиции водорода и атомов матрицы для конфигурации  $BC_{\perp}$  после релаксации. Идеальные положения атомов показаны пунктирными линиями [36].

Наиболее устойчивой является конфигурация  $BC_{\perp}$  (водород находится между атомами цинка и кислорода на связи, не параллельной оси  $c$ ), энергия образования дефекта составляет  $-1.84$  эВ.

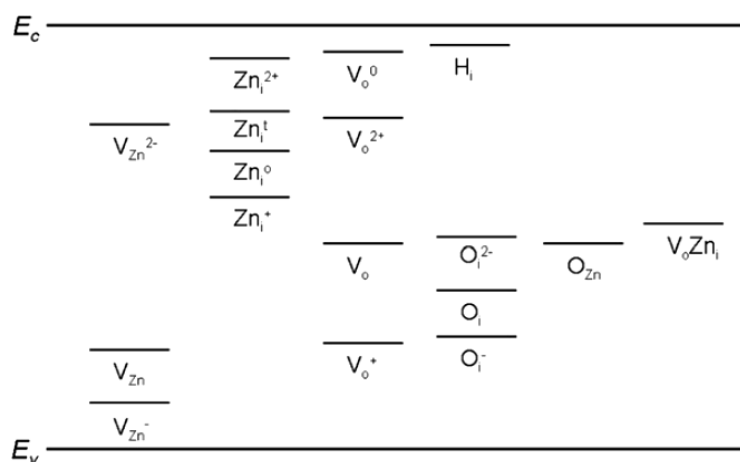
Рассчитанные энергии образования дефекта встроенного в кристаллическую структуру ZnO водорода в различных зарядовых формах представлены на рис. 7.



**Рис. 7.** Рассчитанные энергии образования встроенного в структуру ZnO водорода в зависимости от положения уровня Ферми. Для каждого заряда показаны только формы с наименьшей энергией. Нулевое значение энергии Ферми выбрано как потолок валентной зоны. Отмечены энергия свободной молекулы  $H_2$ , теоретическое ( $E_g^{th} = 1.91$  эВ) и экспериментальное ( $E_g^{exp} = 3.4$  эВ) значения ширины запрещённой зоны [36].

При исследовании дефектов в структуре оксида цинка в расчётах необходимо учитывать взаимодействие отдельных дефектов (в том числе и взаимодействие донор –

донор). Предполагается [37], что в нестехиометрическом  $Zn_{1+\delta}O$  существует взаимное притяжение вакансий кислорода и междоузельных атомов цинка, что может уменьшать их энергии образования и приводить к существованию комплексов дефектов. Положения уровней различных дефектов в ZnO представлены на рис. 8.

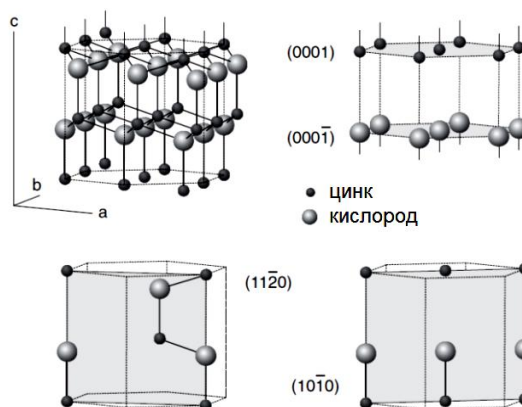


**Рис. 8.** Рассчитанные уровни энергии дефектов в ZnO. Верхние индексы «o» и «t» обозначают октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно [37].

Таким образом, в настоящее время нет единого представления о том, какие именно дефекты определяют *n*-тип проводимости оксида цинка. Электронный тип проводимости ZnO может быть обусловлен как наличием собственных дефектов и образованием нестехиометричного оксида  $Zn_{1+\delta}O$ , так и присутствием неконтролируемых примесей (например, H), встраивающихся в структуру в процессе роста.

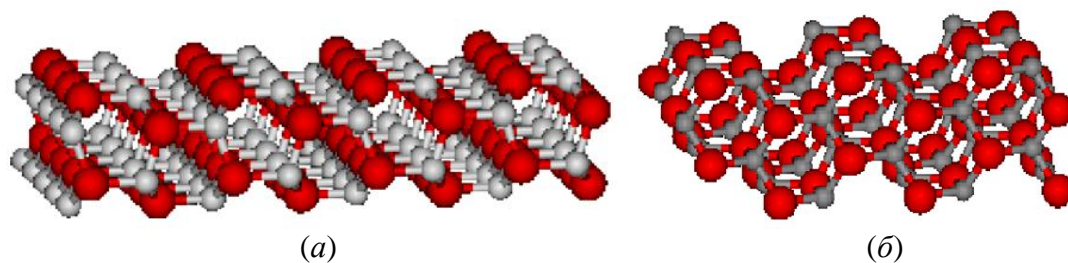
#### 1.1.4. Структура поверхности

Исследования поверхности монокристаллов оксида цинка экспериментальными и теоретическими методами проведено в основном для полярных  $(0001)$ ,  $(000\bar{1})$  и неполярных  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  плоскостей кристалла (рис. 9) [15, 38].



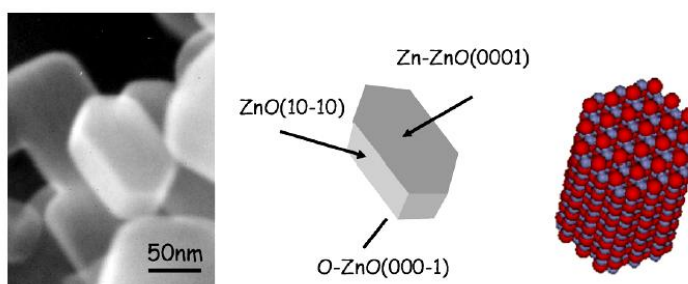
**Рис. 9.** Кристаллическая структура ZnO с обозначением основных плоскостей [39].

Неполярность кристаллографических плоскостей, имеющих одинаковое число атомов цинка и кислорода, обеспечивает высокую электростатическую стабильность поверхности, образованной этими гранями. Наиболее энергетически выгодной в кристалле оксида цинка является неполярная поверхность  $(10\bar{1}0)$  – рис. 10а [38].



**Рис. 10.** Структура неполярных поверхностей ZnO: (а) –  $(10\bar{1}0)$ , (б) –  $(11\bar{2}0)$ . Атомы Zn представлены серыми сферами, атомы кислорода – красными [38].

Эта поверхность соответствует боковым граням гексагональных призм, полученных для материалов на основе оксида цинка (рис. 11).



**Рис. 11.** Слева: микрофотография частиц порошка ZnO. В центре: схематическое изображение формы частицы с обозначением граней. Справа: модель призматической частицы оксида цинка [38].

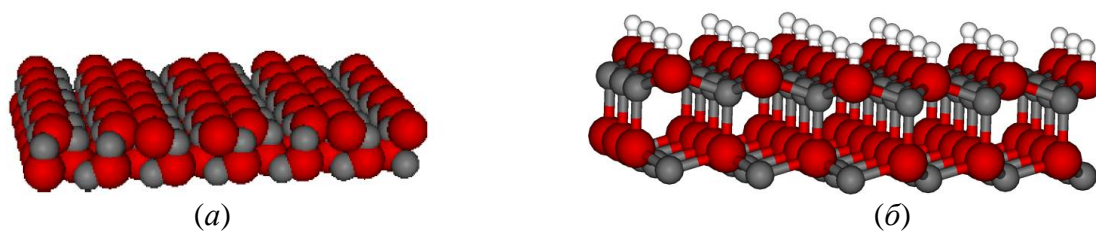
Другая неполярная поверхность – (рис. 10б) – по сравнению с другими поверхностями с низкими индексами Миллера изучена мало.

Базисные плоскости кристалла  $(0001)$  и  $(000\bar{1})$  являются полярными. Плоскости  $(0001)$  соответствует поверхность, ограниченная катионами цинка (Zn-ZnO), плоскости  $(000\bar{1})$  – анионами кислорода (O-ZnO) (рис. 12).



**Рис. 12.** «Идеальная» структура полярных поверхностей ZnO: (а) –  $(0001)$ , (б) –  $(000\bar{1})$ . Атомы Zn представлены серыми сферами, атомы кислорода – красными [38].

Методом сканирующей туннельной микроскопии подтверждено образование на поверхности Zn-ZnO большого количества ступеней с образованием «террас» треугольной формы. Существование таких поверхностных ступеней компенсирует электростатическую нестабильность поверхности. Для поверхности O-ZnO реконструкция не обнаружена, в результате чего высказано предположение, что механизм стабилизации полярных граней в оксиде цинка заключается в переносе заряда между O-ZnO и Zn-ZnO. Такой перенос заряда приводит к возникновению электрического поля, которое может компенсировать электрическое поле, обуславливающее присущую полярным поверхностям электростатическую нестабильность. Возможным механизмом, приводящим к стабилизации поверхности O-ZnO, является её нестехиометрический состав. Предложено образование упорядоченных поверхностных вакансий кислорода (рис. 13а), однако такая поверхность является электростатически нестабильной, и необходим дополнительный механизм стабилизации. Благодаря наличию вакансий кислорода эта поверхность обладает высокой реакционной способностью.



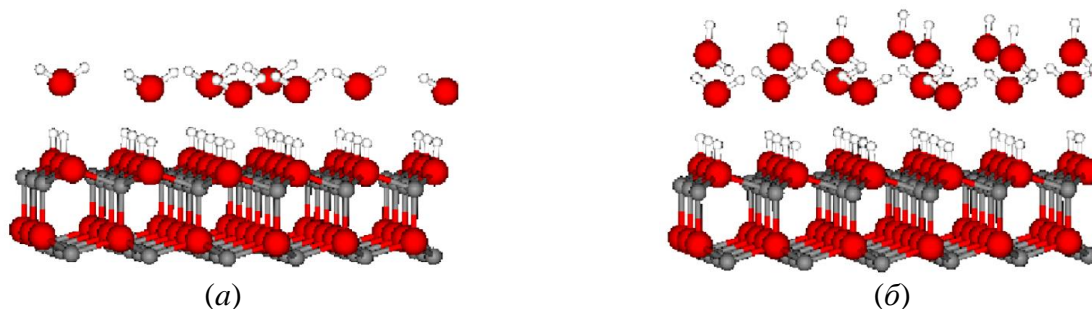
**Рис. 13.** Модели, предложенные для стабилизации поверхности O-ZnO: (а) – упорядоченное расположение вакансий кислорода (каждый третий атом кислорода в направлении  $[10\bar{1}0]$  отсутствует); (б) – полностью гидроксильированная поверхность HO-ZnO (все поверхностные атомы кислорода образуют OH-группы) [38].

Другой возможный механизм уменьшения нестабильности поверхности – наличие остаточных атомов водорода на поверхности – образование поверхностных OH-групп (рис. 13б). Образование поверхности HO-ZnO происходит при взаимодействии поверхности O-ZnO с атомами водорода [40] или молекулами воды. Экспериментальные данные, в отличие от расчётных, подтверждают стабильность такой поверхности [38].

Полярная поверхность O-ZnO является наиболее интересной с химической точки зрения. Показано, что поверхность O-ZnO принимает наиболее активное участие в процессе синтеза метанола из синтез-газа с использованием оксида цинка в качестве катализатора. Механизм процесса получения метанола предложен именно для поверхности O-ZnO. Несмотря на это, в литературе нет единого мнения о механизмах стабилизации полярной грани. Необходимо отметить расхождения, полученные по стабильности поверхности HO-ZnO для экспериментальных и расчётных методов. Полярность поверхности O-ZnO приводит к её высокой реакционной способности, что

осложняет исследования и интерпретацию результатов. Во многих работах, посвящённых изучению поверхности O-ZnO, фактически предметом исследования была поверхность HO-ZnO, что приводит к некорректному сопоставлению результатов.

Одним из наиболее простых способов образования гидроксильной поверхности является взаимодействие поверхности полупроводникового оксида с водой. Методами рассеяния атомов гелия (HAS, *He atom scattering*) и ИК-спектроскопии показано, что на поверхности HO-ZnO возможно образование как монослоя, так и бислоя, состоящего из молекул воды (рис. 14).



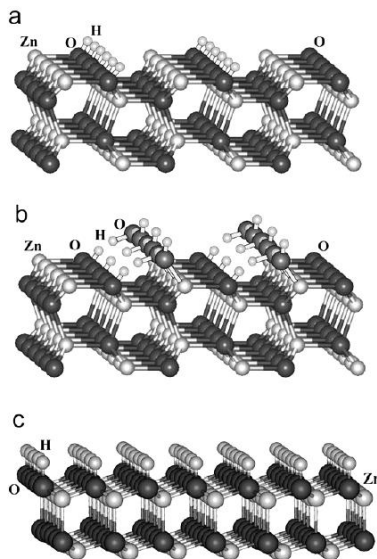
**Рис. 14.** Модель, предложенная для моно- и бислоя из молекул воды на поверхности HO-ZnO [38].

В случае образования монослоя все молекулы воды равнозначны. В случае образования бислоя молекулы воды неравнозначны, на каждую поверхностную элементарную ячейку приходится две молекулы воды. Такие бислои воды очень стабильны и наблюдаются для различных поверхностей твёрдых тел [38]. Образование поверхностных OH-групп возможно и для других граней оксида цинка, например,  $(10\bar{1}0)$ . Исследование адсорбции воды на поверхности ZnO  $(10\bar{1}0)$  различными методами (HREELS (*high resolution electron energy loss spectroscopy*) – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения, HAS, термодесорбция гелия) показало, что часть молекул воды находится непосредственно в форме H<sub>2</sub>O, часть – в диссоциированной форме [41-43].

Одним из возможных подходов для исследования поверхности материалов является исследование адсорбции зондовых молекул. Изучение взаимодействия воды с наночастицами ZnO методом ИК-спектроскопии показало, что при 50°C происходит как молекулярная, так и диссоциативная адсорбция H<sub>2</sub>O [44]. Перед исследованием адсорбции порошки ZnO выдерживали при 550°C в токе гелия для удаления поверхностных гидроксильных и карбонатных групп. Взаимодействие с водой проводили, пропуская ток H<sub>2</sub>O(D<sub>2</sub>O) в гелии при 50°C. Сопоставление длин волн колебаний связей и термической стабильности различных центров позволило различить следующие процессы при взаимодействии поверхности с водой: (1) образование OH-групп на полярных O-ZnO



гранях при диссоциации воды на вакансиях кислорода; (2) частичную диссоциацию воды на поверхности  $(10\bar{1}0)$  с образованием адсорбированной воды и OH-групп; (3) образование изолированных OH-групп на поверхности  $(10\bar{1}0)$ ; (4) взаимодействие воды с дефектами с образованием гидроксильных или  $(O-H\cdots O)$  связей (рис. 15) [44].



**Рис. 15.** Модели, предложенные для (а) гидроксированной поверхности ZnO  $(10\bar{1}0)$ ; (b) продуктов частичной диссоциации воды при комнатной температуре –  $H_2O$  и OH-групп – на поверхности  $(10\bar{1}0)$ ; полярной гидроксированной поверхности O-ZnO  $(000\bar{1})$ . Атомы Zn обозначены серым цветом, O – чёрным, H – светло-серым [44].

Изменение доли различных граней в общей поверхности материала приводит к изменению реакционной способности поверхности ZnO. В частности, авторами [45] показано, что изменение микроструктуры оксида цинка приводит к изменению сенсорной чувствительности материала. Высокую чувствительность дисков ZnO к этанолу, которая в несколько раз выше, чем для кристаллов оксида цинка другой формы, авторы объясняют большой долей поверхности  $(0001)$ . Данная поверхность по сравнению с остальными имеет большее число активных центров для адсорбции кислорода, который затем реагирует с детектируемыми газами.

### 1.1.5. Кислотно-основные свойства поверхности

Реакционная способность оксида цинка при взаимодействии с газовой фазой определяется природой и концентрацией активных центров на поверхности материала. Для описания поверхностных центров, определяющих характер адсорбции, наиболее часто используют представления о кислотных и основных центрах типа Брэнстеда и Льюиса [46]. Активными кислотными центрами Брэнстеда являются протондонорные центры, а центрами Льюиса – координационно ненасыщенные центры, катионы металла

на поверхности оксида. Основными центрами являются ионы с заполненной электронной оболочкой (например, ионы  $O^{2-}$ ), способные присоединить протон (основные центры Брэнстеда) или кислоту Льюиса (основные центры Льюиса).

Для определения силы кислотных и основных центров на поверхности применяют различные методы: индикаторный метод, титрование, адсорбцию газообразных оснований и кислот, инфракрасную спектроскопию. Для идентификации поверхностных кислотных и основных центров применяют спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопию в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), люминесценцию, ЭПР адсорбированных молекул.

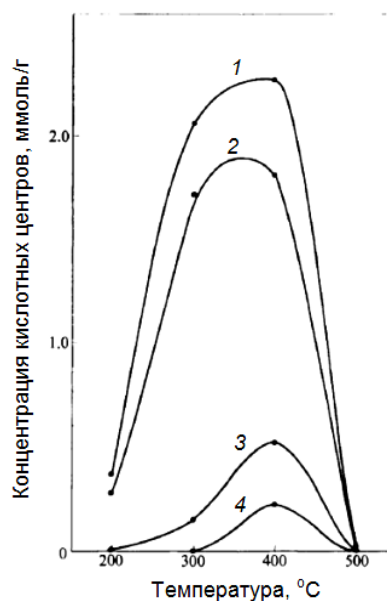
### Индикаторный метод

Суть индикаторного метода определения кислотности заключается в том, что индикатор (основание В), адсорбируясь на поверхностном кислотном центре Брэнстеда, переходит в кислотную форму  $BH^+$  и изменяет окраску. Для определения силы кислотных центров используют понятие «функция кислотности Гаммета»  $H_0$ , которое широко применяется для определения кислотности и основности в растворах и характеризует протонодонорные свойства среды:

$$H_0 = -\lg \left( a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = pK_a - \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B}, \quad (17)$$

где  $a_{H^+}$  – термодинамическая активность протона;  $c_B$  и  $c_{BH^+}$  – концентрации основания В и его протонированной формы  $BH^+$ ;  $f_B$  и  $f_{BH^+}$  – их коэффициенты активности;  $pK_a = -\lg K_{BH^+}$ . Изменение окраски (появление цвета кислой формы индикатора) свидетельствует о том, что значение функции кислотности  $H_0$  на поверхности катализатора ниже  $pK_a$  применяемого индикатора. Чем более кислыми свойствами обладает поверхность, тем ниже показатель  $H_0$  [46]. Результаты исследования кислотных свойств поверхности ZnO индикаторным методом приведены в работе [47], значение функции кислотности Гаммета  $H_0$  для образцов оксида цинка, прокалённого при  $300^\circ C$ , находится в интервале от +6.8 до +3.3. Исследование коммерческого оксида цинка показало [47], что материал не имеет сильных кислотных центров (со значением  $H_0 < +4.8$ ), однако на поверхности присутствуют слабые кислотные центры с концентрацией 0.004 ммоль/г (для  $+4.8 < H_0 \leq +6.8$ ). Термическая обработка ( $300 - 500^\circ C$ ) в вакууме и на воздухе повышает концентрацию слабых кислотных центров до 0.009 – 0.010 ммоль/г. Анализ ZnO, полученного из хлорида цинка осаждением водным раствором аммиака с

последующей термической обработкой, показал наличие значительного количества сильных кислотных центров для образцов, отожжённых при  $T = 300 - 400^\circ\text{C}$  (рис. 16).



**Рис. 16.** Распределение кислотных центров по силе при различных температурах отжига оксида цинка: 1 -  $H_0 \leq +6.8$ , 2 -  $H_0 \leq +4.8$ , 3 -  $H_0 \leq +3.3$ , 4 -  $H_0 \leq +1.5$  [47].

Основные недостатки индикаторного метода заключаются в том, что цвет (спектр) кислотной формы часто маскируется цветом (спектром) основной формы; также этот метод применим к определению только протонной кислотности.

### Титрование

Для определения силы и концентрации кислотных (основных) центров на поверхности применяют метод титрования суспензии образца раствором основания (кислоты) с использованием серии индикаторов с разными величинами  $pK_a$ . В работе [48] кислотность ZnO определяли титрованием суспензии образца раствором *n*-бутиламина в бензоле, в качестве индикаторов использовали метиловый красный ( $pK_a = 4.8$ ) и бромтимоловый синий ( $pK_a = 7.2$ ). Кислотность оксида цинка оценена как средняя. Кислотные свойства образцов после отжига при 300 и 600°C одинаковы. Увеличение температуры отжига до 900°C приводит к понижению концентрации кислотных центров с  $H_0 \leq 7.2$  и появлению кислотных центров с  $H_0 \leq 4.8$ .

Силу и концентрацию основных центров на поверхности оксида цинка оценивали методом титрования суспензии порошка трихлоруксусной кислотой в бензоле, с индикаторами диметилowym жёлтым ( $pK_a = 3.3$ ) и метиловым красным ( $pK_a = 4.8$ ) [48]. Изменение температуры отжига ZnO (300, 600, 900°C) не приводит к изменению концентрации основных центров с  $H_0 \geq 3.3$ , при температуре отжига 900°C исчезают основные центры с  $H_0 \geq 4.8$ .

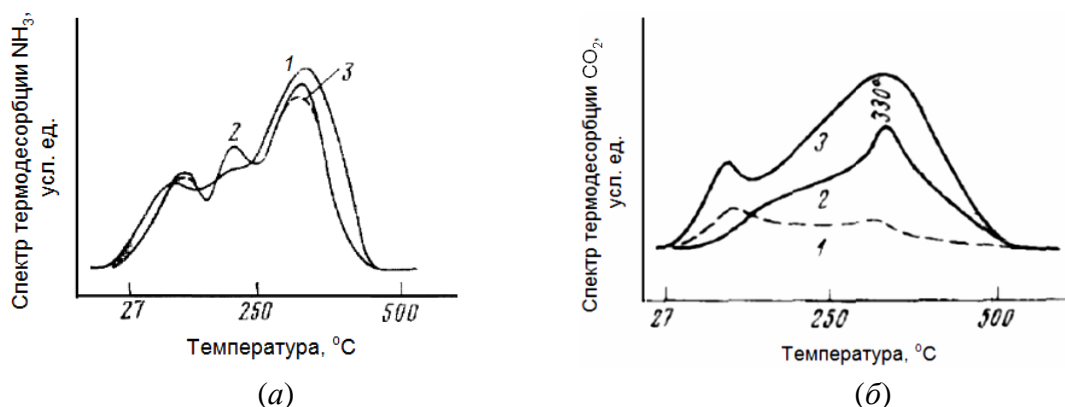
Необходимо отметить, что в большинстве работ не приводится соотнесение значений функции Гаммета и формы кислотно-основных центров на поверхности. В работе [48] авторы связывают кислотно-основные свойства с наличием на поверхности катионов металлов и анионов  $O^{2-}$ , а распределение кислотных центров по энергии – с различным координационным окружением ионов.

### **Адсорбция и десорбция зондовых молекул**

Метод исследования адсорбции и десорбции зондовых молекул (газообразных оснований и кислот) обладает существенными преимуществами по сравнению с другими методами. В первую очередь необходимо отметить, что данный метод применим при температурах работы газовых сенсоров и катализаторов, что позволяет исследовать состояние поверхности непосредственно в условиях измерения сенсорного сигнала или каталитической активности. Помимо этого, метод позволяет исследовать окрашенные образцы, что было достаточно сложно или невозможно при применении индикаторного метода. Другим важным преимуществом является возможность построения распределений кислотных центров разной силы по концентрации.

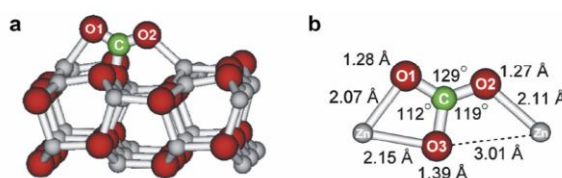
Авторы работы [49] исследовали термодесорбцию аммиака и диоксида углерода с образцов коммерческого оксида цинка. Перед экспериментом порошки были нагреты в вакууме до 300 – 700°C. После адсорбции газов при температурах –78 и 27°C (давление 0.1 – 10 Торр), образцы нагревали со скоростью 20 К/мин при непрерывном вакуумировании. Спектры термодесорбции аммиака, полученные для разных температур адсорбции, отличаются только наличием низкотемпературного пика, максимум которого расположен при –30°C. Положение пика не зависит от условий эксперимента, таким образом, он скорее всего относится к десорбции физически адсорбированного аммиака. Сопоставление спектров десорбции аммиака, адсорбированного при температурах –78 и 27°C показало, что энергия активации хемосорбции аммиака близка к 0. Из этого следует, что энергия активации десорбции пропорциональна силе связи адсорбированных молекул с поверхностью материала, и может быть количественно охарактеризована положением пика термодесорбции. На рис. 17а представлены спектры термодесорбции аммиака с поверхности оксида цинка, полученные для образцов с разной предварительной обработкой. На спектрах термодесорбции присутствуют три пика с максимумами при 110, 230 и 330°C, соответствующие трём формам адсорбированного аммиака. Увеличение температуры отжига приводит к лучшему разрешению пиков.

Исследование термодесорбции фенола (слабая кислота, устойчивая при относительно высоких температурах) показало, что оксид цинка является умеренно основным оксидом.



**Рис. 17.** Спектры термодесорбции: (а)  $\text{NH}_3$  с поверхности  $\text{ZnO}$ , полученного отжигом при температурах: 1 -  $300^\circ\text{C}$ ; 2 -  $500^\circ\text{C}$ ; 3 -  $500^\circ\text{C}$ , после отжига обработан в парах воды (10 Торр) при  $500^\circ\text{C}$ . Парциальное давление  $\text{NH}_3$  во всех случаях составляет 5 Торр; (б)  $\text{CO}_2$  с поверхности  $\text{ZnO}$ , полученного отжигом при температурах: 1 -  $400^\circ\text{C}$ ; 2 -  $700^\circ\text{C}$ ; 3 -  $600^\circ\text{C}$ . Парциальное давление  $\text{CO}_2$  во всех случаях составляет 10 Торр [49].

Исследование поверхностных центров  $\text{ZnO}$  методом термодесорбции  $\text{CO}_2$  показало, что для образца после отжига при  $300^\circ\text{C}$  на спектрах присутствуют два низкотемпературных пика (максимумы при  $105$  и  $145^\circ\text{C}$ ) [49]. Повышение температурной обработки до  $600^\circ\text{C}$  увеличивает количество хемосорбированных форм  $\text{CO}_2$  на сильных центрах, температуры максимумов на спектре термодесорбции составляют  $330$  и  $335^\circ\text{C}$  (рис. 17б). Для образца, полученного отжигом при  $700^\circ\text{C}$ , спектр термодесорбции состоит из одного широкого пика. Адсорбция диоксида углерода на поверхности оксидных материалов может происходить как на основных, так и на кислотных центрах [49]. Показано, что адсорбция  $\text{CO}_2$  может привести к образованию поверхностной карбонатной группы (рис. 18).

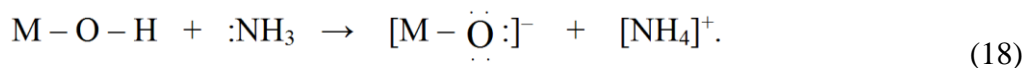


**Рис. 18.** Карбонат-анион на поверхности  $\text{ZnO}$  ( $10\bar{1}0$ ), образованный при взаимодействии поверхности с  $\text{CO}_2$  [38].

### Инфракрасная спектроскопия

Силу и концентрацию кислотных центров Брёнстеда на поверхности материала можно оценить по положению и интенсивности валентных колебаний  $\nu_{\text{OH}}$  поверхностных групп  $\text{O}-\text{H}$ . Однако наиболее информативным методом является инфракрасная

спектроскопия адсорбированных оснований и кислот, которая применяется для определения кислотности и основности поверхности, соответственно. Преимущество ИК-спектроскопии для определения кислотности поверхности заключается в том, что метод позволяет различить кислотные центры Льюиса и Брэнстеда. Так, взаимодействие молекулы аммиака с поверхностными центрами типа Брэнстеда (обычно гидроксильная группа  $\text{OH}^{\delta+}$ ) приводит к образованию иона аммония  $(\text{NH}_4)^+$ :



Взаимодействие молекулы аммиака с координационно ненасыщенным атомом металла, который является кислотным центром Льюиса, происходит по следующей схеме:



Колебанию связей в ионе  $(\text{NH}_4)^+$  и адсорбированном аммиаке  $\text{L}:\text{NH}_3$  (L – центр Льюиса) соответствуют разные линии на ИК-спектре, что позволяет разделить кислотные центры типа Брэнстеда и типа Льюиса. Исследование коммерческого ZnO после адсорбции  $\text{NH}_3$  при комнатной температуре не подтвердило образование иона аммония [50].

Исследование образцов ZnO методом ИК-спектроскопии после адсорбции аммиака при комнатной температуре с последующим вакуумированием при различных температурах проведено в работе [50]. Линии поглощения при  $3335$  и  $1625 \text{ см}^{-1}$  авторы относят к валентным и деформационным колебаниям  $\text{NH}_3$ , связанного слабыми водородными связями с поверхностными гидроксильными группами. В ИК-спектрах присутствуют также 4 линии ( $3350$ ,  $3275$ ,  $1610$ ,  $1255 \text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к асимметричным и симметричным валентным и деформационным колебаниям аммиака, координированного к поверхностному центру Льюиса. Поглощение при  $3225$  и  $3175 \text{ см}^{-1}$  авторы связывают с асимметричными и симметричными валентными колебаниями поверхностных  $\text{NH}_2$ -групп. Отличие от литературных значений для валентных ( $3500 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1560 - 1640 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний  $\text{NH}_2$ -группы авторы объясняют образованием водородных связей между атомами водорода группы  $\text{NH}_2$  и поверхностными атомами кислорода. Что касается деформационных колебаний, то поглощение в характерной для них области перекрывается с другими линиями поглощения ZnO. После нагрева образца в вакууме при  $110^\circ\text{C}$  на ИК-спектре появляется линия при  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Авторы работы предположительно относят её к колебаниям поверхностного продукта окисления  $\text{NH}_3$ , возможно,  $\text{Zn}-\text{N}=\text{O}$ .

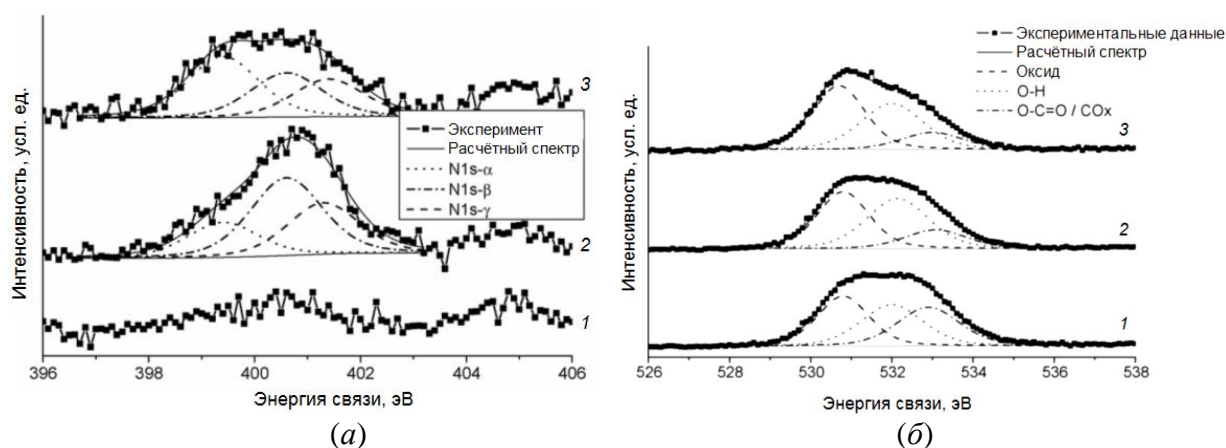
Помимо аммиака, для определения кислотности поверхности используют пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  [46, 47]. При адсорбции на кислоте Брэнстеда образуется ион пиридиния  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ , при адсорбции на центре Льюиса – координационно связанный пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{L}$ , а при

образовании водородной связи О-Н-группы с пиридином – комплекс  $[C_5H_5N \cdots H - O - M]$ . По частотам колебания связей в продуктах адсорбции пиридина можно определить тип кислотных центров на поверхности материала.

Основные центры на поверхности ZnO исследуют методом ИК-спектроскопии адсорбированного диоксида углерода. При адсорбции  $CO_2$  на сильноосновном центре, которым является поверхностный анион  $O^{2-}$ , образуется ион карбоната (рис. 18), для которого характерны антисимметричные валентные колебания [46].

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование кислотно-основных центров на поверхности оксида цинка методом РФЭС при адсорбции этилендиамина проведено в работе [51]. Образцы получены в результате выдерживания в течение одного месяца отполированных дисков металлического цинка в сухой камере, при этом на поверхности образовывался слой ZnO. Разложение спектра для пика N 1s (рис. 19a) позволяет выделить три компонента, которые авторы относят к трём типам взаимодействия: (1) льюисовское взаимодействие между электронной парой азота и катионом цинка ( $399.4 \pm 0.2$  эВ); (2) брэнстедовское взаимодействие между аминогруппой и поверхностной гидроксильной группой ( $400.6 \pm 0.2$  эВ); (3) брэнстедовское взаимодействие между аминогруппой и поверхностными углерод-содержащими загрязнениями ( $401.4 \pm 0.2$  эВ). Показано, что адсорбция этилендиамина приводит к уменьшению концентрации углерод-содержащих загрязнений (очистка поверхности) (рис. 19б).



**Рис. 19.** Разложение пиков N 1s (a) и O 1s (б): 1 – исходный образец; 2 – через 1 час после взаимодействия с этилендиамином; 3 – через 3 дня после взаимодействия с этилендиамином, выдержка в вакууме [51].

### Расчётные методы

Для количественной оценки льюисовской кислотности поверхности применяют расчётные методы. Большинство из них базируются на сопоставлении таких параметров,

как электроотрицательность; частичный электрический заряд на ионах металлов и кислорода; сила связи металл-кислород; потенциал Маделунга; поляризуемость катионов [52]. Полезными для оценки поверхностной кислотности Льюиса являются концепция оптической основности ("optical basicity",  $\Lambda$ ) оксида [53] и шкала электроотрицательности катионов Чжана (Y. Zhang) [52]. С физической точки зрения величина оптической основности количественно характеризует смещение характерных полос УФ-спектра поглощения зондовых ионов ( $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  или  $Bi^{3+}$ ), внедренных в матрицу оксидной структуры [52, 53]. Смещение возникает в результате нефелоксетического эффекта – расширения внешних электронных орбиталей зондовых катионов из-за экранирующего действия электронной плотности окружающих их анионов кислорода, что можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие [52]. Согласно концепции, приведённой в работе [53], Льюисовская кислотность катионов, образующих оксид, обратно пропорциональна их оптической основности. Величина оптической основности оксида цинка составляет 0.91. Такое значение характеризует ZnO как основной оксид (для  $\Lambda < 0.5$  оксид считают кислотным,  $> 0.7$  – основным [54]). Авторами [55] предложено оценивать льюисовскую кислотность катионов с использованием новой величины – так называемого ионно-ковалентного параметра (*Ionic Covalent Parameter - ICP*), описывающего одновременно степень ионного и ковалентного вкладов в формирование связи металл – кислород в оксидном соединении:

$$ICP = \lg\left(\frac{Z}{r_i^2}\right) - 1.38\chi_i + 2.07, \quad (20)$$

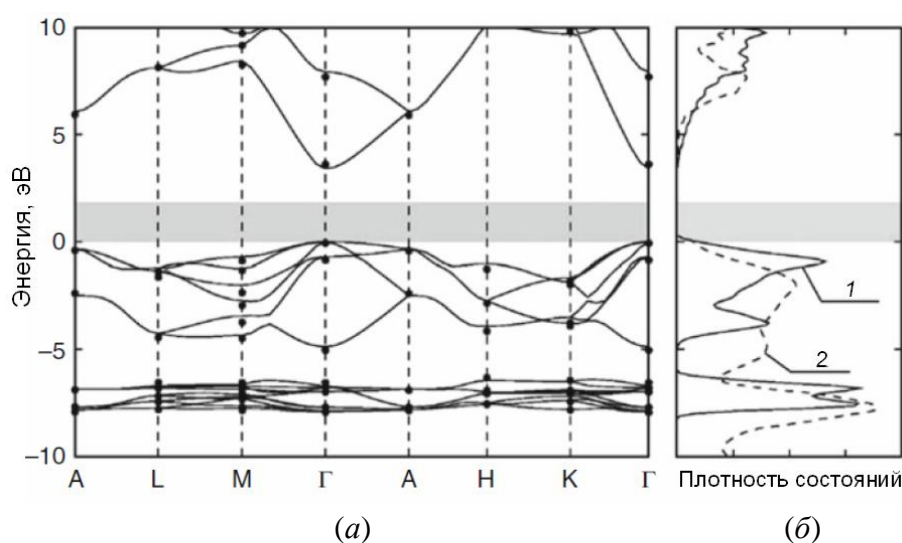
где  $Z$  – формальный заряд катиона,  $r_i$  – ионный радиус [29],  $\chi_i$  – его электроотрицательность, учитывающая заряд и координационное окружение катиона. Величины параметра  $ICP$  для катиона  $Zn^{2+}$  составляют 0.718 в тетраэдрическом окружении и 0.596 – в октаэдрическом окружении анионами кислорода.

Таким образом, основными кислотными центрами на поверхности являются катионы цинка и гидроксильные группы. Для каждого из центров их сила и концентрация определяются условиями синтеза и температурной обработки образца. Большинство работ посвящены исследованию микрокристаллических образцов, практически отсутствуют данные по исследованию природы и концентрации кислотно-основных центров на поверхности нанокристаллического ZnO. Достаточно мало сведений о зависимости данных параметров от состава атмосферы, в которой происходит исследование.



### 1.1.6. Электрофизические свойства

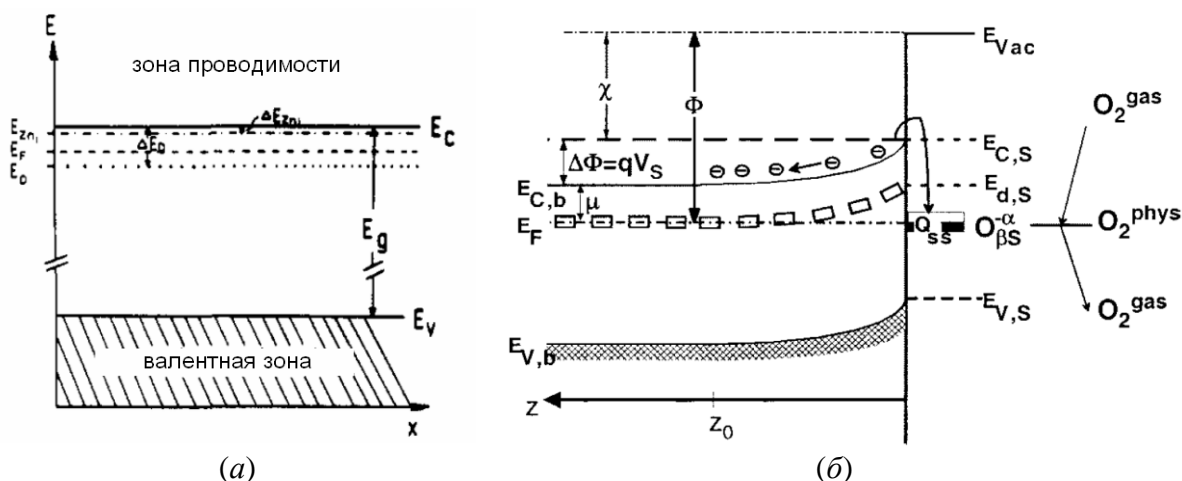
Оксид цинка является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны  $E_g = 3.4$  эВ (300 К, экспериментальное значение). Большинство приближений, используемых для расчётов, дают заниженные значения  $E_g$  [1]. Зонная структура ZnO и плотность состояний представлены на рис. 20. Глубоко лежащие валентные уровни ( $E - E_v \approx -8.5$  эВ) образованы в основном Zn 3d орбиталями, тогда как верхние уровни валентной зоны (от  $-5$  до  $0$  эВ) – преимущественно O 2p орбиталями. Взаимодействие Zn 4s – O 2p  $\sigma^*$  отвечает за образование низших уровней зоны проводимости [56]. Вблизи валентной зоны вклад уровней O 2p уменьшается, он заменяется небольшим вкладом орбиталей O 2s.



**Рис. 20.** (а) Электронная зонная структура ZnO, рассчитанная методом обобщённого градиентного приближения (*generalized gradient approximation, GGA*). Серая область обозначает расчётную величину запрещённой зоны. Зона проводимости сдвинута по шкале энергии для соответствия экспериментальным данным. (б) Плотность состояний: расчётная (1) и экспериментальная (2) [1].

На рис. 21а представлена зонная структура объёмного ZnO, на которой показаны уровни донорных дефектов, расположенные, как правило, на  $0.025 - 0.5$  эВ ниже дна зоны проводимости [57]. Электронная структура и электрофизические свойства, особенно в случае нанокристаллического материала, существенным образом зависят от состава атмосферы и температуры, при которой проводится исследование. Рассмотрим влияние этих факторов. Хемосорбция кислорода приводит к тому, что вблизи поверхности реального полупроводника *n*-типа проводимости образуется поверхностный акцепторный уровень, происходит искривление зон, образуется поверхностный обеднённый слой (концентрация электронов меньше, чем в объёме полупроводника) и уменьшается поверхностная проводимость. Образующийся в приповерхностном слое объёмный заряд

приводит к искривлению зоны проводимости  $E_c$ , валентной зоны  $E_v$ , акцепторного  $E_a$  и донорного  $E_d$  уровней вблизи поверхности (рис. 21б) [58].



**Рис. 21.** (а) Схема расположения уровней в ZnO для объема полупроводника. Показаны уровни собственных дефектов ( $Zn_i$ ) и примесей-доноров (D) [57]. (б) Зонная диаграмма приповерхностного слоя полупроводника n-типа проводимости в условиях адсорбции кислорода [58].  $z_0$  – глубина обеднённого электронами слоя;  $q$  – заряд электрона;  $E_{V,b}$  и  $E_{C,b}$ ,  $E_{V,S}$  и  $E_{C,S}$  – края валентной зоны и зоны проводимости в объёме и на поверхности, соответственно;  $E_F$  – уровень Ферми;  $E_{d,S}$  – уровень донора на поверхности;  $O_2^{gas}$  – молекула  $O_2$  в окружающей атмосфере,  $O_2^{phys}$  – физически адсорбированный кислород,  $O_2^{\alpha}$  – формы хемосорбированного кислорода ( $\alpha, \beta = 1, 2$ ).

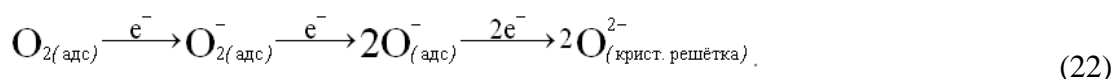
Положение уровня поверхностных состояний  $Q_{ss}$  определяется природой поверхностных центров. Искривление зон происходит при хемосорбции кислорода на уровнях  $Q_{ss}$ . Уровню хемосорбированного кислорода  $O_2^-$  для ZnO соответствует энергия 0.8 – 1.1 эВ ниже края зоны проводимости на поверхности [15]. Увеличение работы выхода  $\Delta\Phi$  при хемосорбции кислорода определяется

$$\Delta\Phi = \Delta\mu + q\Delta V_s + \Delta\chi_s, \quad (21)$$

где  $\mu = (E_C - E_F)_b$  – электрохимический потенциал,  $qV_s = E_{C,S} - E_{C,B}$  – искривление зоны проводимости,  $\chi$  – сродство к электрону.

Степень искривления зон и величина поверхностного заряда зависят от формы хемосорбированного кислорода. В работе [59] исследовано взаимодействие поликристаллического ZnO, допированного галлием, с кислородом в зависимости от температуры. Показано, что в интервале температур 373 – 453 К основной формой хемосорбированного кислорода является  $O_2^-$ , тогда как при температурах выше 503 К на поверхности кислород сорбируется в форме  $O^-$ . Методом ЭПР доказано [15, 23], что при

повышении температуры тип преобладающей формы адсорбированного на поверхности кислорода изменяется следующим образом:

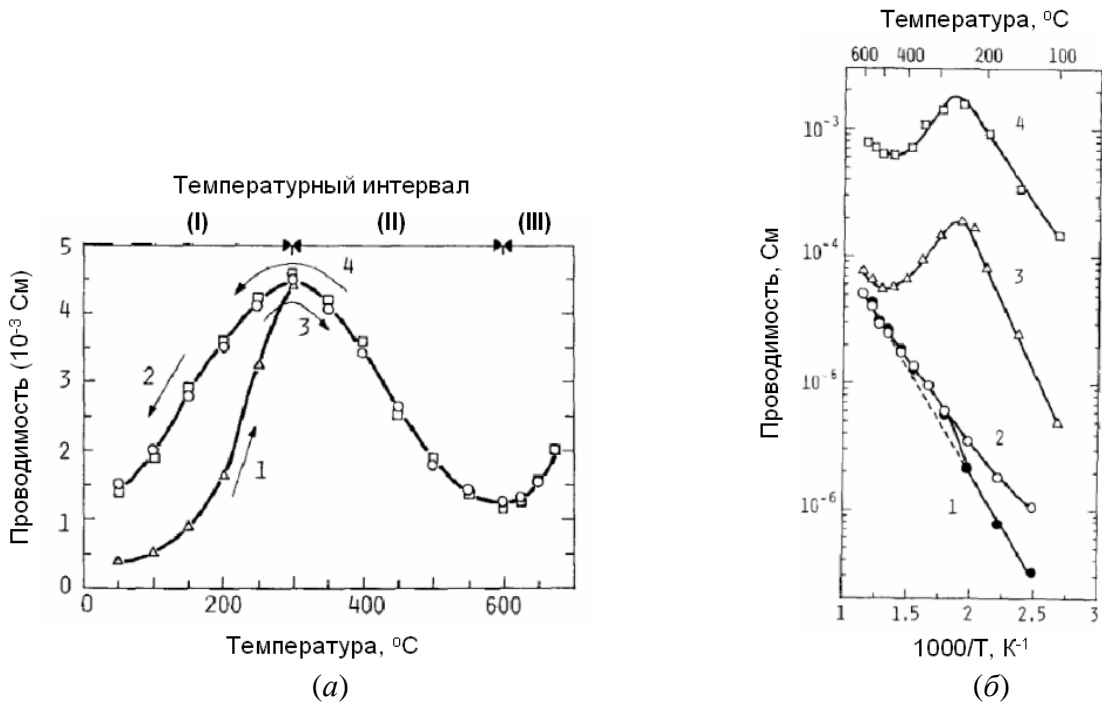


Таким образом, при высоких температурах кислород газовой фазы находится в равновесии с оксидом цинка. При низких парциальных давлениях кислорода решёточный кислород переходит в газовую фазу, что приводит к увеличению величины отклонения состава ZnO от стехиометрического. При повышении концентрации кислорода происходят процессы его адсорбции на поверхности оксида цинка и встраивание в структуру, что приводит к понижению концентрации собственных донорных дефектов (вакансий кислорода и междоузельных атомов цинка). Все эти процессы существенным образом влияют на проводимость оксида цинка. Влияние адсорбции кислорода на проводимость материала в наибольшей степени проявляется в случае нанокристаллических образцов, где велика роль поверхности.

Зависимость проводимости оксида цинка от температуры исследовалась во многих работах [60-68]. Для образцов, отожжённых при  $T > 1000^\circ\text{C}$  [15], и для эпитаксиальных плёнок [68] с ростом температуры наблюдается монотонное понижение сопротивления. Однако в большинстве работ зависимость проводимости оксида цинка от температуры имеет сложный характер: можно выделить несколько участков, которым соответствуют различные процессы (рис. 22а). Положение этих областей и минимумов и максимумов, которые обычно присутствуют на зависимостях сопротивления от температуры при  $T < 723 \text{ K}$ , определяется методом синтеза образцов, скоростью нагревания или охлаждения, способом охлаждения (закалка или медленное охлаждение), временем, в течение которого образцы находились на воздухе при более низких температурах (рис. 22б) [63, 65-67]. В большинстве случаев выделяют три участка, соответствующие увеличению проводимости на начальном этапе повышения температуры (участок I), затем её уменьшению (средний интервал температур, участок II) и последующему увеличению (при высоких температурах, участок III). В работах [66, 67] для плёнок ZnO, полученных золь-гель методом, определяют два линейных участка (I и III) и переходный участок (II) между линейными I и III участками.

Рассмотрим зависимость проводимости от температуры на примере тонких плёнок ZnO, допированного галлием [63]. С увеличением температуры от 50 до  $675^\circ\text{C}$  проводимость меняется немонотонно. Можно выделить участок увеличения проводимости (участок I, 50 –  $350^\circ\text{C}$ ), последующего уменьшения (участок II, 350 –  $600^\circ\text{C}$ ) и дальнейшего роста (участок III, 600 –  $675^\circ\text{C}$ ) (рис. 22а). Зависимость сопротивления от

температуры с тремя участками наблюдается для плёнок в атмосфере влажного воздуха или влажного азота. В атмосфере сухого воздуха проводимость на участках I и II уменьшается и максимум на зависимости проводимости от температуры исчезает. Такое поведение авторы [63] объясняют образованием донорного уровня диссоциативно хемосорбированных молекул воды, которые десорбируются с поверхности при высоких температурах.



**Рис. 22.** (а) Зависимость проводимости (атмосферный воздух, давление паров воды 670 Па) образца от температуры: (1) – нагрев от 50 до 300°C после резкого охлаждения с 400°C, (2) – последующее охлаждение до 50°C, (3) – повторный нагрев до 675°C, (4) – последующее охлаждение до 50°C. (б) Температурная зависимость проводимости плёнок ZnO(Ga): (1) – нагрев до 600°C после резкого охлаждения с 600°C в атмосфере сухого воздуха, (2) – последующее охлаждение в той же атмосфере, (3) – нагрев до 600°C после того, как образец был медленно охлаждён от 300°C до комнатной температуры во влажном воздухе с давлением паров воды 800 Па, (4) – нагрев до 600°C в атмосфере влажного азота с давлением паров воды 2670 Па [63].

Активационная зависимость проводимости  $G$  материала от температуры  $T$  может быть выражена уравнением

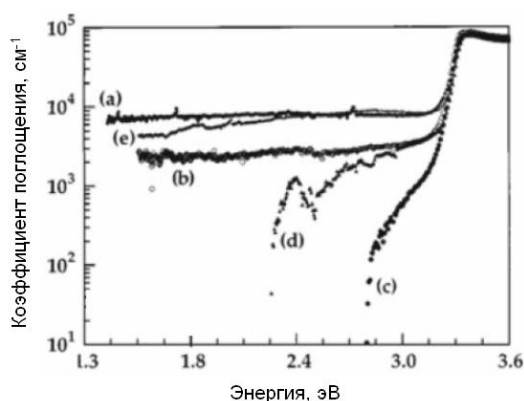
$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (23)$$

которому отвечает линейный участок в координатах Аррениуса  $\ln G \propto 1/T$  или  $\ln R \propto 1/T$ , где  $E_a$  – энергия активации проводимости,  $G_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $k_B$  – константа Больцмана. На графике зависимости  $\ln G$  или  $\ln R$  от  $1/T$  можно выделить несколько линейных областей. Энергию активации, соответствующую участку I (0.025 эВ [66], 0.026 эВ [67]), авторы определяют как энергию активации

мелкого донорного уровня, а участку III (0.572 эВ [66], 1.32 эВ [67]) – как энергию активации глубокого уровня. С увеличением температуры большее число электронов преодолевают энергетический барьер и переходят с донорных уровней в зону проводимости [66]. Некоторые авторы выделяют четыре участка на температурной зависимости проводимости [62, 65]. В работе [62] для плёнок ZnO уменьшение сопротивления на участке I (~ 30 - 230°C) авторы связывают с термическим возбуждением электронов в зону проводимости. Резкое увеличение сопротивления на участке II (~ 230 - 300°C) авторы объясняют адсорбцией кислорода на поверхности плёнок. На участке III (~ 300 - 340°C) сопротивление слабо зависит от температуры, что может быть связано с равновесием между указанными двумя процессами. При температурах выше 340°C (участок IV) сопротивление снова уменьшается, что связано с преобладанием процессов термического возбуждения электронов и десорбцией кислорода с поверхности полупроводника.

### 1.1.7. Оптические свойства

Оптическая ширина запрещённой зоны оксида цинка при комнатной температуре составляет 3.25 – 3.37 эВ, что несколько ниже, чем для большинства других TCO (3.75 эВ для ИТО, 3.6 эВ для SnO<sub>2</sub>), и сопоставимо с  $E_g$  нитрида галлия GaN (3.3 эВ) [1]. Получение твёрдых растворов на основе ZnO с оксидами MgO и CdO позволяет сдвинуть ширину запрещённой зоны в сторону больших и меньших значений, соответственно [1]. Величины  $E_g$ , полученные для тонких плёнок ZnO, обычно на 0.1 – 0.2 эВ меньше, чем для объёмных образцов [1]. Это указывает на особенность тонких плёнок, связанную с наличием напряжений в кристаллической структуре. Наличие примесей и вариаций состава может приводить к сдвигу запрещённой зоны и уширению переходов. Изменение соотношения между цинком и кислородом, регулируемое условиями синтеза и последующего отжига, оказывает большое влияние на оптические свойства. На рис. 23 приведены спектры поглощения плёнок оксида цинка, полученные при разных условиях отжига. Особенностью спектров, в основном для материалов в форме тонких плёнок, является образование экспоненциальных «хвостов» поглощения, что проявляется в уменьшении наклона края поглощения в ультрафиолетовой области спектра (рис. 23). Это связано с наличием точечных дефектов, дислокаций и дефектов упаковки [1].



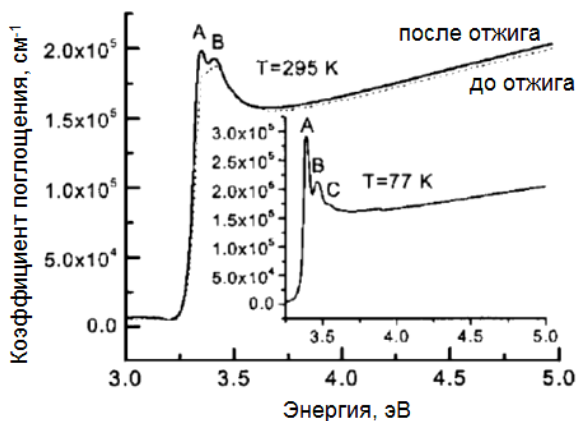
**Рис. 23.** Спектры оптического поглощения эпитаксиальных плёнок ZnO, полученных методом импульсного лазерного напыления на подложках из *c*-сапфира, температуры отжига: (a) – непосредственно после синтеза, 600°C при 10 мТорр O<sub>2</sub>; (b) – 5 ч при 800°C на воздухе; (c) – 10 ч при 800°C на воздухе; (d) – 2 ч при 750°C при 1 мТорр O<sub>2</sub>; (e) – 5 ч при 750°C при 1 мТорр O<sub>2</sub> [1].

Взаимодействие электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны приводит к возникновению экситонных эффектов вследствие кулоновского взаимодействия. Оксид цинка представляет большой интерес как оптоэлектронный материал благодаря высокой энергии связи экситона (56 – 63.1 мэВ), что приводит к экситонному излучению уже при комнатной температуре. Для сравнения необходимо отметить, что энергия связи экситона в нитриде галлия GaN составляет менее 30 мэВ.

Спектр оптического поглощения оксида цинка вблизи края зоны имеет сложный вид, и интерпретация линий в литературных источниках различается. Это связано с тем, что в этой области могут происходить различные переходы: А, В и С-экситонные переходы, переходы с участием их возбуждённых состояний, переходы в комплексах «экситон – поляритон» и «экситон – продольный оптический фонон» (LO-phonon, *longitudinal optical phonon*) [2]. Большой вклад в форму края поглощения вносит наличие дефектов в структуре оксида цинка, концентрация которых зависит от метода синтеза, температуры и атмосферы отжига. Вид края оптического поглощения ZnO при разных температурах измерения представлен на рис. 24. В обзоре [2], где сопоставляются данные об оптических переходах, полученные различными научными группами, отмечается, что наиболее вероятно то, что экситон С интерпретирован как В-экситон, а комплексный переход экситон – продольный оптический фонон неверно обозначен как С-экситон.

Другой важной особенностью, которую широко используют для исследования оптических свойств оксида цинка, является фотолюминесценция. Для оксида цинка характерна широкая полоса в зелёной области спектра (480 – 530 нм), наблюдаемая почти для всех образцов независимо от метода получения (см. раздел 1.1.3), и экситонный пик

при 385 нм (3.22 эВ). Соотношение интенсивностей пиков и их полуширина зависят от наличия дефектов в структуре оксида цинка.



**Рис. 24.** Коэффициент поглощения и экситонная структура края поглощения оксида цинка при комнатной температуре. На вставке показаны данные для температуры измерения 77 К [69]. Отнесение линий в разных литературных источниках отличается.

Таким образом, на оптические свойства оксида цинка оказывают влияние степень кристалличности материала, наличие точечных дефектов и напряжений в кристаллической структуре. Данные параметры сказываются на величине поглощения и пропускания в видимой области спектра, что важно для использования оксида цинка в качестве ТСО, в частности, для создания прозрачных электродов.

## 1.2. Допирование оксида цинка

Допирование оксида цинка позволяет регулировать электрофизические и оптические свойства материалов в широком диапазоне. Одним из важных параметров, необходимых для создания прозрачных проводящих покрытий, является высокая проводимость. Недопированный ZnO является высокорезистивным материалом, что затрудняет его применение в проводящих покрытиях и приводит к необходимости повышения температуры чувствительного элемента газовых сенсоров. Для получения ZnO с высокой проводимостью цинк замещают трёхвалентными катионами (как правило, элементами 13 группы – алюминием, галлием и индием), а кислород – элементами VII группы – хлором и йодом. В литературе имеется большое число работ, посвящённых влиянию  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  на свойства ZnO [2]. Катионы  $M^{3+}$  являются донорными примесями, их встраивание в структуру оксида цинка приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда. Помимо проводимости, введение  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  влияет и на оптические свойства материала. В литературе имеются сведения, что одновременное введение трёхвалентных катионов с азотом приводит к получению материала *p*-типа проводимости. Данный факт объясняют тем, что трёхвалентный катион может стабилизировать до двух ионов акцептора – азота, с образованием устойчивого (по данным расчёта структуры) акцепторного центра, например, N–Ga–N [70].

Из всех элементов 13 группы наиболее близкими значениями эффективных ионных радиусов к радиусу  $Zn^{2+}$  обладают  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  [29]. В данном разделе основное внимание будет уделено влиянию примесей галлия и индия на свойства материалов на основе оксида цинка. Сначала будут рассмотрены фазовые равновесия в системах M – O, Zn – M – O, Zn – Ga – In – O (здесь и далее в работе M = Ga, In), поскольку при исследовании сложных систем на основе оксида цинка необходимо учитывать возможность образования новых соединений. Далее будет обобщена информация о примесных центрах галлия и индия в структуре оксида цинка, приведены литературные данные об их границах растворимости в структуре ZnO, влиянии на электрофизические и оптические свойства.

### 1.2.1. Фазовые диаграммы систем M – Zn – O (M = Ga, In)

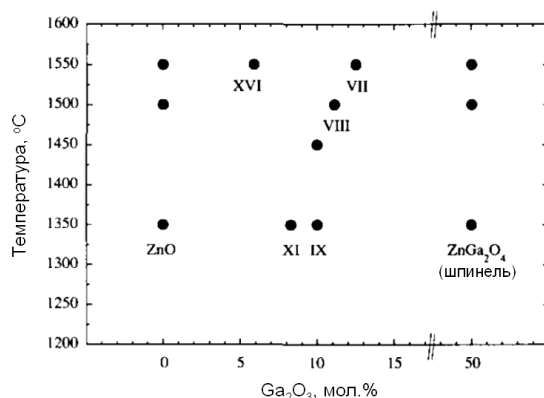
Раздел содержит информацию о фазовых равновесиях в системах M – O, Zn – M – O, Zn – Ga – In – O. Наибольший интерес представляют квазибинарные системы ZnO – MO<sub>x</sub>.



### 1.2.1.1. Система ZnO – GaO<sub>x</sub>

Среди оксидов галлия известны соединения состава Ga<sub>2</sub>O, GaO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [71]. Низшие оксиды галлия образуются при нагревании в вакууме смеси Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с металлическим галлием (Ga<sub>2</sub>O) или при восстановлении Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водородом (GaO). Оба низших оксида – сильные восстановители [71, 72]. Наиболее стабильным при всех температурах является оксид галлия (III) – белый кристаллический порошок, температура плавления которого составляет 1795°C [72] (1900°C [71]). Для Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более устойчивой является β-модификация, имеющая моноклинную структуру (C2/m), в которой половина атомов галлия расположена в тетраэдрическом, а остальные – в октаэдрическом окружении ионами кислорода. Параметры элементарной ячейки составляют  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.7^\circ$ .

Поскольку в большинстве случаев синтез материалов на основе оксида цинка происходит в присутствии кислорода, когда оксиду галлия соответствует состав Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наибольший интерес представляет система ZnO – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазовые диаграммы систем Zn – Ga – O или ZnO – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не построены. Известно, что в системе ZnO – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует хорошо охарактеризованное соединение – галлат цинка ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели. Авторы работы [73] исследовали систему ZnO – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученную твердофазным методом синтеза при температуре 1250°C. В системах ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO – ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> практически не образуются твёрдые растворы на основе Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Такой вывод сделан исходя из незначительного изменения параметров элементарных ячеек указанных фаз во всём интервале составов. В системе ZnO – ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на дифрактограммах обнаружены пики, не относящиеся к оксиду или галлату цинка [73]. Из данных результатов высказано предположение об образовании в этой области слоистых соединений, аналогично наблюдаемым в работе [74] фазам-гомологам состава Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> ( $m = 7, 8, 9, 16$ ) при температурах 1350 – 1550°C (рис. 25).

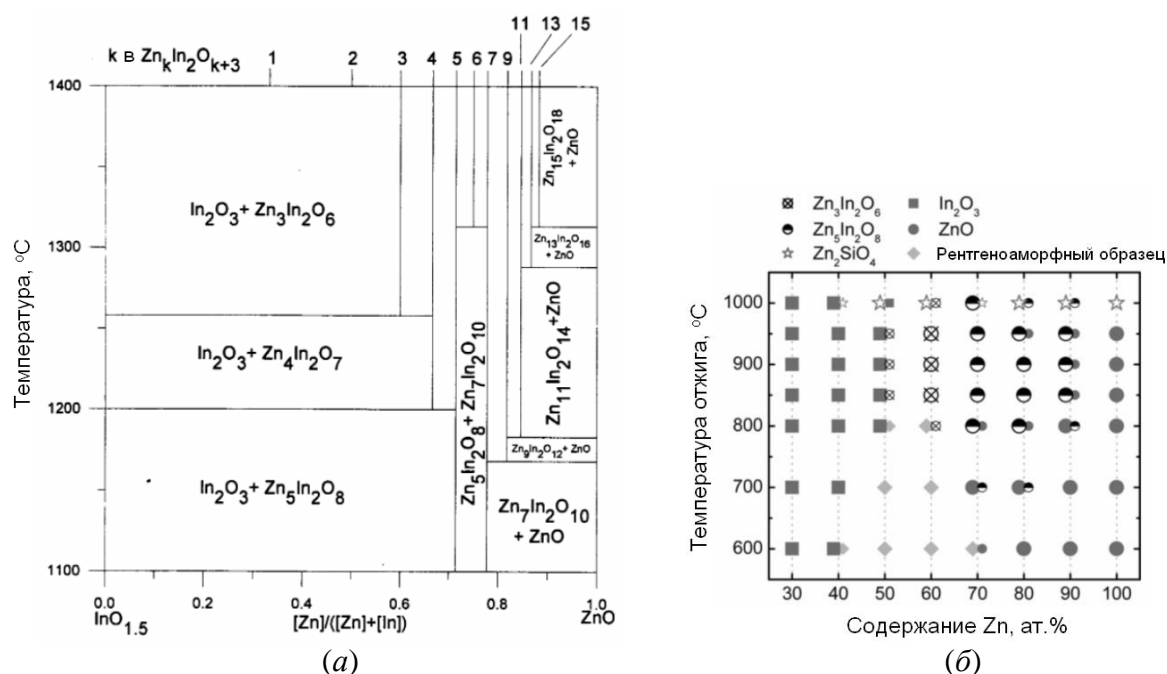


**Рис. 25.** Соединения-гомологи состава Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>, полученные при различных температурах. Римские цифры на рисунке обозначают число  $m$  в формуле. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>9</sub> и ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сосуществуют при 1350°C, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>8</sub> и ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – при 1500°C, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>7</sub> и ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – при 1550°C [74].

### 1.2.1.2. Система ZnO – InO<sub>x</sub>

Фазовая диаграмма системы In – O, рассчитанная из термодинамических параметров фаз, приведена в работе [75], однако на ней обозначен только один оксид – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В системе In – O, как и для Ga – O, существует ряд оксидов: In<sub>2</sub>O, InO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Соединение In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наиболее устойчивым оксидом и имеет две модификации. Оксид индия с ромбоэдрической структурой типа корунда получен гидротермальным методом и, по-видимому, является метастабильной формой, образующейся при высоких давлениях. Объёмно-центрированная кубическая модификация изоструктурна Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (биксбиит, пространственная группа *Ia3*, *a* = 1.012 нм) [6]. Оксид индия In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кубической структурой – жёлтое кристаллическое вещество, T<sub>пл.</sub> = 1900°C [72].

Фазовая диаграмма системы ZnO – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области температур 1100 – 1400°C приведена на рис. 26а.



**Рис. 26.** (а) (Т-х) сечение фазовой диаграммы системы ZnO – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области температур 1100 – 1400°C [76]. (б) Экспериментальные данные о соединениях в системе ZnO – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Плёнки получены методом накапывания на вращающуюся подложку. При температуре 1000°C происходит взаимодействие образца с материалом подложки (кварцевое стекло), что приводит к образованию силиката Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [77].

При высоких температурах (> 1000°C) ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реагируют с образованием различных соединений-гомологов состава (ZnO)<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (или Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>), где *k* – целое число. Повышение температуры приводит к возможности получения фаз с большим значением *k*: есть сведения о получении фазы состава (ZnO)<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с *k* = 20 при 1550°C [78]. Пространственная группа соединений (ZnO)<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от чётности числа *k*. Соединения с нечётным значением *k* образуют кристаллы с пространственной группой *R3m*, а с чётным *k* – с группой *P63/mmc* [76, 79]. Величины параметра *a* элементарной

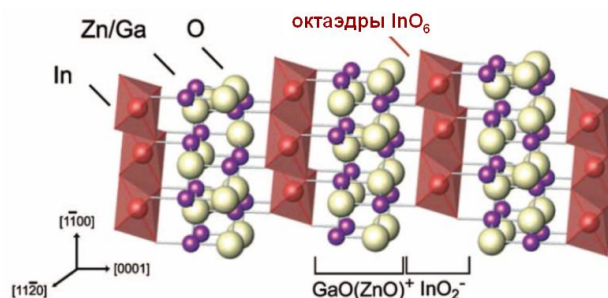
ячейки, как правило, небольшие (3.2 – 3.4 Å), а параметра  $c$  – высокие (42.5 Å для  $k = 3$ ; 33.5 Å для  $k = 4$ ) [76]. Для описания структуры данных соединений в литературе предложено несколько моделей. В работе [80] для образцов, полученных при 1100°C, структура представлена как расположение  $k$  плоскостей (0001) ZnO (структура вюрцита) между двумя (111) плоскостями  $\text{InO}_{1.5}$  (структура биксбиита). В работе [74] структура определяется как изоструктурная соединению  $(\text{ZnO})_k\text{LuFeO}_3$ , для которого наблюдается такая же зависимость пространственной группы кристалла от  $k$  (для  $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$  авторы исследовали образцы с  $k = 3, 4, 5$ ). Несмотря на различие моделей, для них характерно образование слоёв структуры вюрцита перпендикулярно оси  $c$  структуры  $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$ .

В ряде случаев при синтезе плёнок получают образцы, состав которых не соответствует фазовой диаграмме. Методом рентгеновской дифракции для плёнок в системе ZnO –  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученных методом напыливания на вращающуюся подложку с последующим отжигом, помимо ZnO и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , обнаружены  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  и  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ , кристаллизующиеся при температурах выше 800 и 700°C, соответственно (рис. 26б) [77]. Согласно фазовой диаграмме (рис. 26а), при температуре 1100°C существуют только две фазы промежуточного состава –  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  и  $\text{Zn}_7\text{In}_2\text{O}_{10}$ , а фаза  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$  образуется при температурах выше 1250°C. Данный факт несоответствия результатов можно объяснить особенностями синтеза материалов в форме плёнок, условия которого отличаются от равновесных.

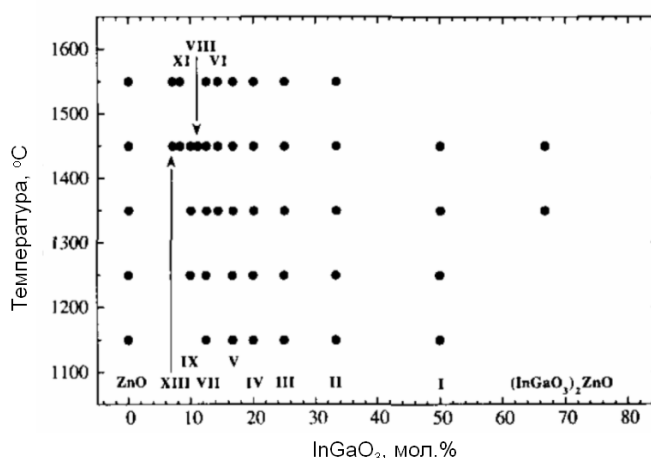
### 1.2.1.3. Система ZnO – $\text{Ga}_2\text{O}_3$ – $\text{In}_2\text{O}_3$

В системе Zn – Ga – In – O существуют слоистые соединения различного состава, получающиеся, как правило, при высоких температурах синтеза. Структура монокристаллов оксида индия – галлия – цинка с соотношением катионов 1:1:1 (*sc*-IGZO, *single-crystalline*  $\text{InGaZnO}_4$ ) представлена на рис. 27.

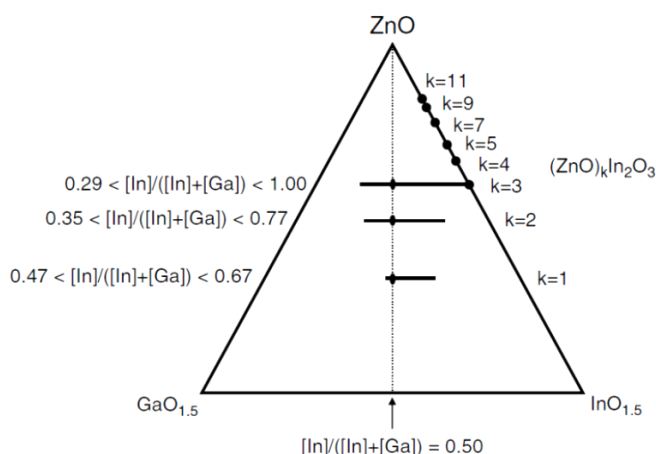
В работе [74] проведено исследование фазообразования в системе  $\text{InGaO}_3$  – ZnO в интервале температур 1150 – 1550°C, получены соединения состава  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ , где  $m$  – целое число (рис. 28). На рис. 29 представлены различные фазы, существующие в тройной системе ZnO –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  –  $\text{In}_2\text{O}_3$  при 1400°C [79, 81], отмечены только те соединения, которые образуются при замещении ионами галлия части ионов индия в слоистых соединениях на основе оксидов индия и цинка. Точки на линии ZnO –  $\text{In}_2\text{O}_3$  обозначают составы соединений-гомологов общей формулой  $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 27.** Структура кристалла состава  $\text{InGaZnO}_4$ . Красные полиэдры – октаэдры  $\text{InO}_6$  (атомы кислорода не показаны). Слои  $(\text{InO}_2)^-$  (ионы  $\text{In}^{3+}$  расположены в октаэдрическом окружении ионами кислорода,  $\text{KЧ}_{\text{In}} = 6$ ) и блоки  $\text{GaO}^+(\text{ZnO})$  (ионы  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  расположены в тригонально-бипирамидальном окружении ионами кислорода, 4 иона кислорода расположены на расстоянии 0.192 нм, остальные два – на расстоянии 0.227 нм,  $\text{KЧ}_{\text{Zn}} = \text{KЧ}_{\text{Ga}} = 5$ ) чередуются вдоль направления  $[0001]$  [82].



**Рис. 28.** Соединения-гомологи состава  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ , полученные при различных температурах. Римские цифры на рисунке обозначают число  $m$  в формуле [74].



**Рис. 29.** Фазы в системе  $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$  при  $1400^\circ\text{C}$  [79].

Горизонтальные линии на схеме отражают области растворимости  $\text{Ga}^{3+}$  в структуре  $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$ . Интересной особенностью является то, что фазы  $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$  с  $k = 1, 2$  не стабильны в двойной системе  $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$  при  $1400^\circ\text{C}$ , но получены при замещении части катионов  $\text{In}^{3+}$  катионами  $\text{Ga}^{3+}$  в тройной системе  $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ . Этот факт можно объяснить разницей ионных радиусов галлия и индия в октаэдрической координации:

радиус  $\text{Ga}^{3+}$  меньше радиуса  $\text{In}^{3+}$  (0.76 и 0.94 Å – кристаллические радиусы; 0.62 и 0.80 Å – эффективные ионные радиусы для  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$ , соответственно). Катион  $\text{Ga}^{3+}$  благодаря меньшему по размеру радиусу стабилизирует фазы с  $k = 1$  и  $2$  [79].

### 1.2.2. Влияние $\text{M}^{3+}$ ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) на свойства $\text{ZnO}$

Для анализа влияния донорных добавок на свойства оксида цинка важной проблемой является определение концентрации допирующей примеси и распределение её между объёмом и поверхностью материала. Сопоставление литературных данных осложняется тем, что концентрации галлия и индия в конечном продукте определены не во всех работах. В большинстве методов синтеза (соосаждение, CVD, лазерная абляция, магнетронное напыление) концентрация добавки в конечном продукте (порошке, плёнке, коллоидных кристаллах) отличается от исходного соотношения катионов, заданного при синтезе. Необходимо учитывать, что отжиг образцов может привести к изменению катионного состава. Например, в работе [83] методом соосаждения аммиаком из нитратов цинка и индия получали порошки  $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ . Полученные осадки высушивали при  $100^\circ\text{C}$  и затем подвергали отжигу при температурах  $600 - 1000^\circ\text{C}$ . Методом рентгеновской спектроскопии с дисперсией по энергии (EDX, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) обнаружено, что для концентрации  $\text{Zn}/\text{In} = 1/2$  в исходном растворе соотношение катионов  $\text{Zn}/\text{In}$  в порошках после отжига меньше, и разница увеличивается с температурой отжига: для  $T = 600^\circ\text{C}$  соотношение  $\text{Zn}/\text{In}$  составляет  $1/2.13$ , а для  $T = 1000^\circ\text{C}$  –  $1/5.8$ . Авторы работы [83] предполагают, что изменение катионного состава при отжиге вызвано испарением  $\text{ZnO}$ .

#### 1.2.2.1. Примесные точечные дефекты $\text{M}^{3+}$ в структуре $\text{ZnO}$

Встраивание катионов  $\text{M}^{3+}$  – донорных примесей – в структуру  $\text{ZnO}$  является одним из наиболее распространённых способов повышения проводимости оксида цинка. Процесс замещения катионов цинка катионами  $\text{M}^{3+}$  можно рассматривать как процесс растворения соответствующего оксида  $\text{M}_2\text{O}_3$  в структуре стехиометрического  $\text{ZnO}$  в соответствии с квазихимическими реакциями [1, 15]:



В случае же нестехиометрического оксида цинка  $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$  процесс допирования трёхвалентными катионами может быть представлен как результат взаимодействия

катионов  $M^{3+}$  с собственными дефектами в структуре оксида цинка – ионизованными вакансиями кислорода и междузельными атомами цинка [15]:



Уравнения реакций (24) – (27), описывающие процесс допирования оксида цинка катионами  $M^{3+}$ , объясняют увеличение проводимости материала за счёт повышения концентрации носителей заряда – электронов. Предполагается, что катионы  $M^{3+}$  занимают регулярные позиции цинка в структуре оксида цинка, образуя примесный дефект  $M_{Zn}^\bullet$ . Эффективные ионные радиусы  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  составляют 0.60, 0.47 и 0.62 Å, соответственно [29]. Представленные значения радиусов соответствуют координационному числу 4 (окружение цинка анионами кислорода в структуре вюрцита). Однако поскольку для Ga(III) и In(III) в соответствующих оксидах характерна октаэдрическая координация, их расположение в октаэдрических междуузлиях в структуре вюрцита (рис. 30) может быть предпочтительнее, чем тетраэдрическая координация в результате замещения регулярных позиций цинка. Эффективные ионные радиусы для координационного числа 6 (октаэдрическое окружение анионами кислорода, междуузлие в структуре ZnO) составляют 0.74, 0.62 и 0.80 Å для  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ , соответственно [29].

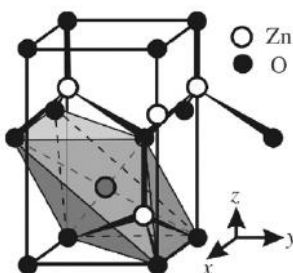
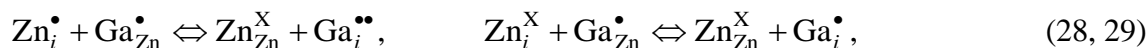
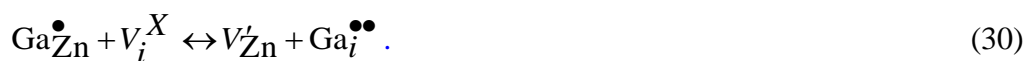


Рис. 30. Октаэдрическое междуузлие в структуре вюрцита ZnO [68].

В работе [68] на основании изменения параметра элементарной ячейки  $c$  для эпитаксиальных плёнок ZnO(Ga) предложена следующая модель: при небольших концентрациях галлий вытесняет цинк из междузельных позиций в структуре ZnO в соответствии с квазихимическими реакциями, равновесие которых смещено вправо:



а затем занимает свободные междуузлия:



Смещение равновесия реакций (28)-(30) в сторону образования дефектов, в которых галлий располагается в междузельных позициях, может быть объяснено не только

предпочтительной октаэдрической координацией  $\text{Ga}^{3+}$ , но и кристаллографическими ограничениями (большие радиусы междоузельных  $\text{Zn}_i^x$  и  $\text{Zn}_i^\bullet$ ).

Модель, согласно которой галлий встраивается в междоузельные позиции в структуре  $\text{ZnO}$ , предложена в работе [84] для плёнок  $\text{ZnO}(\text{Ga})$ , полученных методом осаждения из газовой фазы с использованием плазмы (PEMOCVD, *plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition*) при температуре подложки  $250^\circ\text{C}$ . Авторы предполагают, что изначально галлий находится в междоузельных позициях структуры оксида цинка, поскольку плёнки имеют небольшую проводимость. При более высоких температурах происходит переход галлия из междоузельных позиций в узлы кристаллической решетки  $\text{ZnO}$  на место цинка, и таким образом галлий становится «активной» донорной примесью. Отжиг в атмосфере кислорода при  $800^\circ\text{C}$  в течение 35 с приводит к повышению электропроводности в  $\approx 80$  раз. При более длительном отжиге проводимость уменьшается, что авторы связывают с адсорбцией кислорода на поверхности или его встраиванием в кристаллическую структуру. При быстром термическом отжиге изменение размера зёрен не наблюдается, параметр  $c$  элементарной ячейки  $\text{ZnO}$  уменьшается, что авторы объясняют замещением цинка галлием в кристаллической структуре  $\text{ZnO}$  [84].

Таким образом, при введении примеси катионов  $\text{M}^{3+}$  в структуру оксида цинка возможно образование двух типов донорных дефектов: замещения ( $\text{M}_{\text{Zn}}^\bullet$ ) и внедрения ( $\text{M}_i^\bullet$ ,  $\text{M}_i^{\bullet\bullet}$ ). Встраивание любой примеси приводит к установлению сложных равновесий между различными дефектами, и при большой концентрации вводимой добавки возможно образование комплексных дефектов: с вакансиями кислорода [85], вакансиями цинка [86] и междоузельным кислородом [87]. Расчёты методом теории функционала плотности (DFT, *density functional theory*) энергии кластеров, состоящих из вакансий кислорода и  $\text{M}^{3+}$ , показали, что в случае индия образуются энергетически стабильные пары дефектов между  $\text{In}^{3+}$  и соседними вакансиями кислорода, а в случае галлия – со следующими за ближайшими вакансиями кислорода [85]. Однако в работе [85] не учтены величины заряда и электроотрицательности катионов. Предположение, что введение галлия в структуру оксида цинка приводит к увеличению стабильности катионных вакансий, и образуется стабильная пара дефектов  $V_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}/\text{Ga}_{\text{Zn}}^\bullet$ , высказано авторами работы [86] на основании расчётов валентных усилий связей. Результаты исследования влияния  $^{69}\text{Ga}$  (концентрации 0.03 – 3 ат.%) на спектры ЯМР порошков  $\text{ZnO}(\text{Ga})$ , полученных твердофазным методом, приведены в работе [87]. Применение импульсного ЯМР (спиновое эхо) позволило выделить два типа сигналов: первый из них авторы относят к дефекту замещения галлием

цинка, а второй – к части некоторого комплексного дефекта, включающего в себя галлий. Поскольку интенсивность сигналов второго центра увеличивалась с повышением концентрации кислорода в образце, авторы предположили образование комплексного дефекта  $\text{Ga}_2^{3+}\text{O}_1^{2-}$ . Его существование может быть объяснено на основе того, что структуры, содержащие подобный фрагмент, получены для слоистых соединений, например, для  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{16}$  ([74], см. раздел 1.2.1.1), где слои  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  можно рассматривать как упорядоченное расположение дефектов  $\text{Ga}_2^{3+}\text{O}_1^{2-}$  [87].

### 1.2.2.2. Границы твёрдых растворов галлия и индия в ZnO

Информация о величинах растворимости галлия и индия в оксиде цинка противоречива. Это связано как с различными методами, применяемыми авторами для определения концентрации донорной добавки, так и со способами определения концентрации примеси – определение её в конечном продукте или использование заданной при синтезе концентрации.

Основным методом определения границ твёрдых растворов является рентгеновская дифракция, а именно изучение зависимости параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки вюрцита от содержания примеси. Исходя из того, что ионный радиус галлия меньше, чем цинка, в случае замещения катионами галлия катионов цинка в регулярных позициях структуры ZnO логично предположить монотонное уменьшение параметров  $a$  и  $c$  с ростом содержания Ga до достижения границы растворимости. Для образцов ZnO(In), поскольку ионный радиус индия больше, чем цинка, можно предположить увеличение параметров элементарной ячейки. При превышении максимальной концентрации значения параметров вюрцита должны остаться неизменными. Данный способ определения максимально возможной концентрации допирующей примеси даёт наиболее точные результаты, однако он не всегда применим к системам ZnO(M). Иногда изменение параметров элементарной ячейки при введении допирующей добавки находится в пределах ошибки их определения (например, для образцов ZnO(Ga), полученных твердофазным методом [86]; для плёнок ZnO(In), полученных методом пиролиза аэрозоля [88]). Как правило, введение Ga или In приводит к изменению микроструктуры материала, что сказывается на невозможности точного определения параметров элементарной ячейки. Во многих литературных источниках наблюдаются иные зависимости параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки вюрцита от содержания галлия и индия, некоторые данные приведены в таблицах 2 и 3.



Рассмотрим имеющиеся в литературе экспериментальные данные по изменению параметров элементарной ячейки ZnO с увеличением содержания допирующей примеси. В работе [86] увеличение параметра  $a$  и уменьшение параметра  $c$  при введении до 2 ат.% галлия авторы объясняют анизотропным расширением ячейки вюрцита, что может быть объяснено на основе метода валентных усилий связей (рис. 31). Валентные усилия связей рассчитаны для тетраэдрического окружения катионов цинка и галлия анионами кислорода. Для оксида цинка (при допущении, что заряды цинка и кислорода равны +2 и -2, КЧ = 4) валентные усилия составляют 0.5 (рис. 31а).

**Таблица 2.** Изменение параметров элементарной ячейки ZnO при введении галлия.

Метод получения материала	[Ga], исх./опред.	Характер зависимости параметров $a, c$ от [Ga]	Интервал изменения параметров, Å	Лит. источник
<b>Порошки, спрессованные таблетки</b>				
Твердофазный синтез из ZnO и Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1500°C	0 – 1 ат.% Ga, исх.	не изменяются в пределах ошибки (10 <sup>-4</sup> Å)		[86]
Метод Печини, 850°C	0 – 4 ат.% Ga, исх.	$a$ : увеличивается до 2 ат.% Ga, затем выходит на плато; $c$ : уменьшается до 2 ат.% Ga, затем выходит на плато	$a$ : от 3.2499 до ~ 3.2506; $c$ : от 5.2053 до ~ 5.2027	[86]
Твердофазный синтез из ZnO и Ga, 1000 – 1200°C, низкое $p(O_2)$	исх.: 0 – 5 ат.% Ga/Zn; опред., ЛРСА: 0 – 2.7 ат.% Ga/Zn	$a, c$ увеличиваются до 3 ат.% Ga/Zn, затем $c$ выходит на плато, $a$ дальше немного увеличивается	$a$ : от ~ 3.2502 до ~ 3.2525; $c$ : от 5.206 до ~ 5.217	[89]
<b>Плётки</b>				
МОСVD, подложка (111) ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 610°C	0 – 7.5 ат.% Ga/(Ga+Zn), опред., ЛРСА	$c$ : уменьшается до ~ 2 ат.% Ga, затем увеличивается	$c$ : 5.206, min – 5.203, 5.213	[68]
<b>Нитевидные кристаллы, коллоидные кристаллы</b>				
Термическое испарение, ZnO, Ga; 800 – 900°C, Ar	0, 10-25%, опред., EDX	положения дифракционных пиков не изменяются		[90]
Коллоидный синтез, стеарат цинка, Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , олеиламин, триоктиламин	0 – 4 ат.% Ga/Zn, опред., EDX	не изменяются в пределах ошибки		[91] + Suppl. Information

Обозначения: исх. – заданная при синтезе концентрация галлия, опред. – определённая после синтеза образцов; ЛРСА – локальный рентгеноспектральный анализ.

Таблица 3. Изменение параметров элементарной ячейки ZnO при введении индия.

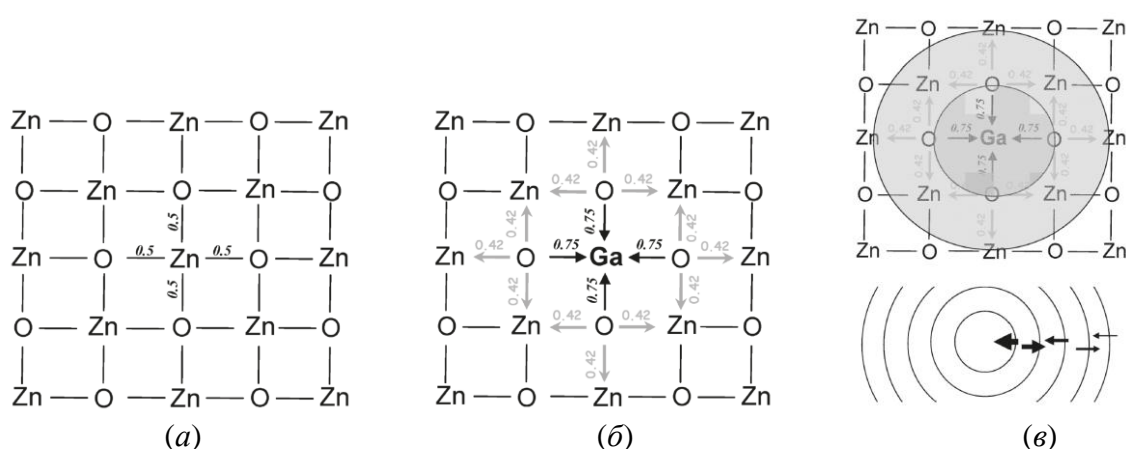
Метод получения материала	[In], исх./опред.	Характер зависимости параметров $a$ , $c$ от [In]	Значения параметров, Å	Лит. источник
<b>Порошки, наночастицы</b>				
Микроволновой синтез; 950°C	0 – 2 ат.% In, исх.	объём элементарной ячейки монотонно увеличивается от 47.765 до 47.855 Å <sup>3</sup>		[92]
Гидротермальный синтез, 150°C, N <sub>2</sub>	0 – 12 масс.% In/Zn	объём элементарной ячейки увеличивается от 47.70 до 48.10 Å <sup>3</sup> для синтеза в 2-метоксиэтаноле; от 47.60 до 47.80 Å <sup>3</sup> – в этаноле		[93]
<b>Плётки</b>				
Пиролиз аэрозоля, Zn(acac) <sub>2</sub> , InCl <sub>3</sub> , метанол, 400 – 450°C	0 – 1.5 ат.% In/Zn, исх.	положения дифракционных пиков не изменяются		[88]
Пиролиз аэрозоля, Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, InCl <sub>3</sub> , этанол/вода; 475°C	0 – 5 ат.% In/Zn, исх.	$a$ : практически не изменяется*; $c$ : уменьшается при переходе от 0 до 1 ат.%	$a$ : 3.257 (0 ат.%), 3.258 (3 ат.%); $c$ : 5.214 (0 ат.%), 5.205 – 5.208 (1 – 5 ат.%)	[94]
Пиролиз аэрозоля, Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, InCl <sub>3</sub> , метанол; 285°C	0 – 4 ат.% In/Zn, исх.	$c$ : уменьшается**	$c$ : от 5.213 до 5.169	[95]
Пиролиз аэрозоля, ацетаты цинка и индия, этанол+вода, 322°C	0 – 8 ат.% In/Zn, опред., EDX, RBS	$a$ : не изменяется до 5 ат.%, затем повышается; $c$ : сначала уменьшается (до 3 ат.%), затем резко возрастает	$a$ : 3.251 (0 ат.%, 3 ат.%), 3.271 (7 ат.%), 3.262 (8 ат.%); $c$ : 5.213 (0 ат.%), 5.196 (3 ат.%), 5.218 (7 ат.%), 5.215 (8 ат.%)	[96]
Гидротермальный синтез	0 – 2.0 ат.% In, опред., XPS	$c$ : немного уменьшается	от 5.203 до 5.196	[97]
<b>Нитевидные кристаллы, наноструктуры</b>				
CVD, Zn, ZnO, In; O <sub>2</sub> , 700°C	0; 2.1 % In, опред., EDX	$c$ увеличивается	$c$ : 5.109, 5.240	[98]
Термическое испарение, ZnO, In; 900 – 1000°C, Ar	0, 10-20%, опред., EDX	смещение пиков (100) и (101) в сторону меньших углов => параметры увеличиваются		[90]
Нанесение из раствора (chemical bath deposition): 1) плёнок; 2) нанокристаллов	0 – 3 масс.% In, исх.	смещение пика (002) в сторону меньших углов => параметры увеличиваются	для 0 % In: $a$ = 3.1765 $c$ = 5.1872	[99]

Обозначения: исх. – заданная при синтезе концентрация индия, опред. – определённая после синтеза образцов; RBS (*Rutherford backscattering spectroscopy*) - спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния.

\* Не указаны погрешности определения параметров, поэтому значимость изменения  $a$  и  $c$  неизвестна.

\*\* Параметр  $c$  рассчитан по пику (002).

При замещении цинка галлием (рис. 31б) один электрон, необходимый для соблюдения электронейтральности, становится делокализованным, однако это не оказывает существенного влияния на валентные связи из-за низкого уровня замещения. Вокруг атома галлия валентные усилия связей составляют 0.75. Связь Ga – O короче, чем Zn – O, и положение соседних атомов кислорода становится нестабильным: происходит удлинение связей Zn – O для соседних с галлием атомов кислорода. Таким образом, по всему кристаллу происходит распространение локальных искажений – сжатий и растяжений (рис. 31в). Поскольку связи цинка с кислородом в структуре ZnO неравнозначны (см. раздел 1.1.2), увеличение параметра  $a$  и уменьшение параметра  $c$ , и, следовательно, уменьшение соотношения  $c/a$  может быть связано с замещением иона  $Zn^{2+}$  «более изотропным» катионом  $Ga^{3+}$ .



**Рис. 31.** Представление валентных связей для (а) – недопированного ZnO, (б) – допированного галлием ZnO; (в) – иллюстрация распространения расширений/сжатий в кристалле при замещении цинка галлием [86].

Увеличение параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки вюрцита с содержанием галлия до 3 ат.% в  $Zn_{1-x}Ga_xO_y$  наблюдается в работе [89] для образцов, полученных твердофазным методом из ZnO и Ga при низком парциальном давлении кислорода при 1000 – 1200°C. Наиболее подходящей причиной роста параметров элементарной ячейки авторы считают увеличение длин связей Zn – O и Ga – O в результате увеличения при допировании концентрации электронов в зоне проводимости, которые являются антисвязывающими [89]. Монотонное увеличение объема элементарной ячейки с повышением содержания индия до 12 масс.% авторы работы [93] связывают с замещением ионов цинка ионами индия с бóльшим ионным радиусом и увеличением силы отталкивания, которая возникает в кристаллической решётке при введении катионов с бóльшим положительным зарядом.

Наличие минимума при 2 ат.% Ga на зависимости параметра  $c$  от содержания галлия для эпитаксиальных плёнок ZnO(Ga) авторы работы [68] объясняют следующим образом. При введении небольшого количества допирующей примеси галлий вытесняет цинк из

междоузельных позиций. Уменьшение параметров элементарной ячейки при введении небольшого количества галлия связано с меньшим радиусом  $Ga^{3+}$  по сравнению с цинком в октаэдрических междоузлиях. После замещения всего цинка в междоузельных позициях Ga также занимает свободные октаэдрические междоузлия, и параметр элементарной ячейки начинает увеличиваться из-за сильного отталкивания катионов в регулярных позициях и октаэдрических междоузлиях. Модель, согласно которой галлий замещает цинк в регулярных позициях структуры ZnO, не способна объяснить полученную немонотонную зависимость параметра  $c$  от содержания допирующей примеси [68].

Поскольку метод анализа изменения параметров элементарной ячейки для определения границ растворимости примеси в ZnO не всегда применим, в некоторых работах используются и другие способы. В работах [86, 100] авторы считают максимальной такую концентрацию допирующей добавки, при которой на рентгенограмме обнаруживается только фаза вюрцита, а при дальнейшем увеличении содержания галлия или индия происходит образование второй фазы. Обычно в случае галлия второй фазой является оксид галлия  $Ga_2O_3$  [86] или галлат цинка  $ZnGa_2O_4$  [86, 101], а в случае индия – оксид индия  $In_2O_3$  или оксиды  $(ZnO)_kIn_2O_3$  (при высоких температурах отжига). Авторы работы [86] провели сопоставление растворимости галлия в ZnO для образцов, полученных твердофазным методом и реакцией полиэстерификации на основе метода Печини. В первом случае образование второй фазы наблюдается уже при введении 0.3 ат.% Ga ( $T_{отжига} = 1500^\circ C$ ). Для синтеза на основе метода Печини с последующим отжигом при  $850^\circ C$  вторая фаза обнаружена только при содержании Ga более 2 ат.%. Представляет интерес использование метода спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа состава образцов: шпинель  $ZnGa_2O_4$  не растворяется в 20%-ной соляной кислоте, в то время как ZnO хорошо растворим. Анализ раствора в соляной кислоте позволил получить максимальную концентрацию 1.7 ат.% Ga в ZnO для образцов, синтезированных по методу Печини [86].

Метод определения границы растворимости примеси из данных о составе, при котором образуется вторая фаза, не всегда применим. Иногда вторая фаза не бывает обнаружена и при высоком содержании допирующей примеси: 5 ат.% Ga [102], 8 ат.% Ga/Zn [103]. Авторы работы [103] отсутствие образования второй фазы связывают с тем, что ионы галлия замещают ионы цинка в кристаллической структуре вюрцита во всём диапазоне концентраций, авторы работы [100] – низкой температурой синтеза ( $150^\circ C$ ). В случае сложностей определения границы растворимости примесей в ZnO из структурных данных и фазового состава, максимальная концентрация может быть определена косвенным методом, например, из электрофизических исследований.

Некоторые литературные данные о максимальных концентрациях галлия и индия в ZnO представлены в таблицах 4 и 5.

**Таблица 4. Содержание галлия в ZnO.**

Метод получения материала	[Ga], исх./ опред.	Условия (отжиг, атмосфера)	Максимальная концентрация	Образование других фаз	Лит. источ ник
<b>Порошки</b>					
Твердофазный синтез из ZnO и Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	исх.	отжиг порошков 700°C, отжиг таблеток 1300°C	~ 0.5 мол.% Ga/(Ga+Zn)	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (для 1 мол.%)	[101, 104]
Твердофазный синтез из ZnO и Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	исх.	1500°C, воздух	0.1 мол.% (РД)	γ-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (для 0.3 мол.%)	[86]
Твердофазный синтез Zn <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> O из ZnO и Ga	опред., ЛРСА	1000-1200°C, низкое p(O <sub>2</sub> )	2.7 ат.% Ga/(Ga+Zn)	-	[89]
Соосаждение триэтаноламином	исх.	150°C, 2 ч	не менее 5 ат.% (РД)	нет	[100]
Метод Печини	опред., ИСП	850°C, воздух	1-2 мол.% (РД) 1.7 мол.% (ИСП)	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (для 2 мол.%)	[86]
Пиролиз полиакрилатов	исх.	600°C, воздух	8 мол.% Ga/Zn (РД)	нет	[103]
<b>Плѐнки</b>					
МОСVD, подложка r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	опред., ЛРСА	610°C	3 ат.% Ga/(Ga+Zn)	-	[68]
МОСVD, подложка (111) ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	опред., ЛРСА	610°C	не менее 7.5 ат.% Ga/(Ga+Zn)	-	[68]
Золь-гель	исх.	450°C, воздух	1 ат.% Ga (из измерений R)		[102]
Магнетронное напыление	опред.		2.32 ат.%	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[105]
Пиролиз аэрозоля	исх.	350°C, воздух	3 ат.% Ga* (из измерений R)	-	[106]

*Обозначения:*

исх. – заданная при синтезе концентрация галлия, опред. – определённая после синтеза образцов;

РД – максимальная концентрация галлия определена методом рентгеновской дифракции (при меньших концентрациях не наблюдается образование второй фазы);

ИСП – максимальная концентрация галлия определена методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой после растворения ZnO(Ga) (ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> не растворяется).

\* Катионный состав меняли с шагом в 2 ат.% (1, 3, 5, 7, 9 ат.% Ga).

Таблица 5. Содержание индия в ZnO.

Метод получения материала	[In], исх./ опред.	Условия (отжиг, атмосфера)	Максимальная концентрация	Образование других фаз	Лит. источ ник
<b>Плёнки</b>					
Пиролиз аэрозоля, Zn(acac) <sub>2</sub> , InCl <sub>3</sub> , метанол	исх.	450°C, воздух	3 ат.% In/Zn (из измерений R)	нет	[88]
Spin-coating, ацетаты цинка и индия, 2- метоксиэтанол	исх.	375°C, воздух	6 ат.% In (из измерений R)	нет	[107]
Пиролиз аэрозоля, Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, InCl <sub>3</sub> , метанол	исх.	285°C	2 ат.% In/Zn (из измерений R)	нет (до 4 ат.%)	[95]
Пиролиз аэрозоля, ацетаты цинка и индия, метанол	исх.	400-525°C	3 ат.% In/Zn (из измерений R)	нет (до 4 ат.%)	[108]
Гидротермальный синтез, InCl <sub>3</sub> , подложка – шпинель	опред, XPS	(низкотемпе- ратурный синтез)	более 2 ат.% In (РД, изменение параметров)	нет	[97]

Обозначения: исх. – заданная при синтезе концентрация индия, опред. – определённая после синтеза образцов.

Как уже было упомянуто, твердофазный синтез при высоких температурах приводит к образованию поликристаллических образцов с достаточно низкими концентрациями допирующих добавок (0.3 - 1 ат.%). Использование метода Печини, позволяющего получать порошки с высокой степенью гомогенности и большой удельной площадью поверхности, значительно увеличивает максимальную концентрацию добавки. Увеличение предела растворимости Ga в ZnO, полученном методом Печини и другими растворными методами, по сравнению с твердофазным синтезом, можно объяснить высокой степенью гомогенизации исходных компонентов и поверхностными эффектами.

Что касается тонких плёнок, то важными параметрами являются свойства подложки и температура отжига. Почти во всех работах для плёнок ZnO не наблюдается изменение структурных параметров и фазового состава, и о границе растворимости примеси можно косвенно судить из электрофизических измерений. Большое значение для увеличения растворимости донорных добавок в оксиде цинка в тонкоплёночном состоянии имеет эпитаксиальная стабилизация. В работе [68] получены тонкие плёнки ZnO(Ga) методом MOCVD исходя из ацетилацетонатов галлия и цинка на монокристаллических подложках. Плёнки, полученные на подложках (111) ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и (111) SrTiO<sub>3</sub> характеризуются более высоким качеством эпитаксии, чем плёнки на сапфировых подложках. Это приводит к

увеличению концентрации Ga в плёнках ZnO на подложке (111)  $ZrO_2(Y_2O_3)$  (не менее 7.5 ат.% Ga) по сравнению с плёнками на  $\gamma-Al_2O_3$  (менее 3 ат.% Ga) [68].

В целом для нанокристаллических оксидных систем закономерности фазообразования имеют сложный характер. Авторами [109] для наноккомпозитов на основе  $SnO_2$  и других оксидов показано, что в зависимости от соотношения компонентов возможно образование: (1) твёрдых растворов на основе компонента, присутствующего в большей концентрации, (2) сегрегации одного компонента на поверхности другого в виде монослоя или островков на поверхности, и (3) двухфазной системы. Протяжённость области твёрдых растворов составляет единицы процентов. Положение границ существования «твёрдый раствор» – «сегрегация» является условным, коэффициент распределения второго компонента между твёрдым раствором и поверхностной сегрегацией не может быть точно определён. Положение границ «твёрдый раствор» – «сегрегация» и «сегрегация» – «двухфазная область» определяется дефектностью структуры. При повышении температуры отжига дефектность структуры, как правило, уменьшается, что приводит к уменьшению растворимости второго компонента [109].

Имеющиеся в литературе данные о максимальной концентрации галлия и индия в оксиде цинка можно обобщить следующим образом. С увеличением содержания допирующей примеси последовательно наблюдается образование твёрдого раствора на основе оксида цинка, сегрегации оксидов допирующего элемента или промежуточных соединений с оксидом цинка на поверхности кристаллитов оксида цинка, а затем переход к двухфазной области. Метод синтеза оказывает большое влияние на распределение галлия и индия между объёмом (кристаллической решёткой ZnO) и поверхностью кристаллических зёрен оксида цинка. Использование метода гомогенизации компонентов при синтезе материалов позволяет увеличить область существования твёрдых растворов до 2 ат.% Ga ( $T_{отжига} = 850^\circ C$ ), как показано в работе [86].

### **1.2.2.3. Влияние галлия и индия на кислотно-основные свойства поверхности**

В случае допированного оксида цинка часть ионов галлия и индия находятся на поверхности зёрен ZnO(M). Характер распределения примеси зависит от её концентрации. При превышении границы растворимости донорной добавки в структуре оксида цинка на поверхности зёрен ZnO(M) образуются агломераты M-содержащих фаз. Во всех случаях введение добавок изменяет кислотно-основные свойства поверхности. Как было показано в разделе 1.1.5, одним из параметров, характеризующим свойства поверхности, является

оптическая основность. Оптическая основность сложных оксидных систем – аддитивная величина, таким образом, из значений оптической основности отдельных оксидов можно рассчитать оптическую основность материала (композита) на их основе.

В таблице 6 приведены основные параметры, определяющие кислотно-основные свойства катионов цинка, галлия и индия в их оксидах.

**Таблица 6.** Параметры, характеризующие кислотно-основные свойства катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  в соответствующих оксидах –  $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ .

Параметр	$Zn^{2+}$	$Ga^{3+}$	$In^{3+}$	Литературный источник
$Z/r_i^2$ – пропорционален электростатической силе взаимодействия зарядов ( $Z$ – заряд, $r_i$ – радиус иона)	3.652	5.194	4.152	[110]
Электроотрицательность катионов, $\chi_i$ (характеризует силу ковалентной связи)	1.428	1.562	1.445	[110]
Характеризующий силу кислот параметр (по Чжану, $Z/r_k^2 - 7.7 \chi_i + 8.0$ )	0.656	1.167	1.026	[110]
Отнесение по классификации Пирсона	В (borderline, промежуточный)	Н (hard, жёсткий)	Н (hard, жёсткий)	[110]
Оптическая основность $\Lambda$	0.91	0.71	1.25	[16]
Заряд на ионе кислорода $q_O$	-1.05	-0.82	-1.44	[16]
Электроотрицательность катиона по Полингу, $\chi_M$	1.5	1.8	1.6	[54]
Электроотрицательность аниона кислорода по Полингу, $\chi_O$	3.0	3.4	3.1	[54]
Разность электроотрицательностей ионов кислорода и металла (по Полингу), $\chi_O - \chi_M$	1.54	1.56	1.47	[16]
% Ионности связи М – О	39	30	40	[16]
Ионно-ковалентный параметр, $ICP$ для тетраэдрического (индекс $T$ ) и октаэдрического (индекс $O$ ) координационного окружения	$Zn_T^{2+}$ 0.718 $Zn_O^{2+}$ 0.596	$Ga_T^{3+}$ 1.011 $Ga_O^{3+}$ 0.866	$In_T^{3+}$ 0.846 $In_O^{3+}$ 0.693	расчёт на основе [55]



Данные расчётные параметры подтверждаются экспериментальными данными. На основании сдвига частоты симметричного деформационного колебания в комплексе аммиака с поверхностной кислотой Льюиса  $L:NH_3$  показано, что от  $Ga_2O_3$  к  $ZnO$  уменьшается электроноакцепторная способность катионов (кислотность по Льюису) [46]. Это согласуется с большей оптической основностью  $Zn^{2+}$  по сравнению с  $Ga^{3+}$ .

В литературе нет данных о влиянии галлия и индия на кислотно-основные свойства оксида цинка, однако есть примеры влияния других добавок – титана и хрома [111]. Повышение плотности и силы поверхностных кислотных центров при введении  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  в  $ZnO$  можно объяснить как их большей электроотрицательностью, так и поляризующей силой (по сравнению с  $Zn^{2+}$ ).

Необходимо отметить, что аддитивность для параметров, характеризующих кислотно-основные свойства поверхности, наблюдается не всегда. Увеличение содержания основного оксида лантана в композитах  $ZnO - La_2O_3$  не приводит к монотонному повышению основности и понижению кислотности материала [48].

#### 1.2.2.4. Влияние $M^{3+}$ на электрофизические свойства $ZnO$

Электрофизические свойства материалов зависят от метода получения, исходных реагентов, температуры синтеза, количества вводимой примеси, атмосферы отжига и условий обработки материалов после синтеза.

Повышение проводимости  $G$  материалов на основе оксида цинка необходимо для создания прозрачных электродов и газовых сенсоров. В случае полупроводникового материала  $n$ -типа проводимости  $G$  связана с концентрацией электронов  $n$  и подвижностью носителей заряда  $\mu$  следующим соотношением:

$$G = const \cdot q \cdot \mu \cdot n, \quad (31)$$

где  $const$  отвечает геометрии полупроводника,  $q$  – заряд электрона. Как правило, при введении небольших количеств донорной примеси (катионов  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ ) происходит замещение ионов цинка трёхвалентными ионами допирующей примеси, что приводит к увеличению концентрации носителей заряда  $n$  в соответствии с реакциями (24)-(27) и, соответственно, повышению проводимости материала. Дальнейший характер поведения проводимости с ростом содержания допирующей примеси зависит от метода синтеза материала. В большинстве работ по исследованию влияния галлия и индия на проводимость допированного оксида цинка авторы отмечают оптимальную концентрацию, соответствующую минимуму на графике зависимости сопротивления материала от содержания донорной добавки. После достижения минимального значения

сопротивление материала увеличивается, и в некоторых случаях становится больше, чем для недопированного оксида цинка. Авторы работы [106] приводят две причины повышения сопротивления  $ZnO(Ga)$  при высоких концентрациях допирующей добавки. Первая причина заключается в том, что при высоких концентрациях галлия происходит разупорядочение в структуре оксида цинка из-за различия в ионных радиусах галлия и цинка. Другой причиной является возможная сегрегация галлий-содержащих соединений ( $Ga_2O_3$  и  $ZnGa_2O_4$ ) на межзёрнных границах частиц оксида цинка [86, 106]. Авторы работы [103] объясняют повышение сопротивления уменьшением подвижности электронов вследствие сегрегации галлий-содержащих фаз на поверхности межзёрнных границ и уменьшением размеров частиц. Аналогичное объяснение роста сопротивления при превышении оптимального содержания допирующей примеси приводится в работе [107] для системы  $ZnO(In)$ , где высказано предположение, что сегрегации примесных фаз выступают в качестве ловушек носителей зарядов. В работе [102] увеличение сопротивления с ростом содержания галлия авторы объясняют превышением максимальной концентрации галлия в структуре оксида цинка, при этом галлий занимает междоузельные позиции и образуются нейтральные дефекты, формирование которых не приводит к повышению концентрации носителей заряда и, соответственно, проводимости материала. В работе [99] рост сопротивления образцов  $ZnO(In)$  при превышении оптимальной концентрации донорной добавки (2 масс.% In) авторы связывают с понижением степени кристалличности.

В зависимости от метода получения и условий синтеза, в литературе приводятся разные данные по оптимальной концентрации допирующей примеси, при которой достигается наибольшая проводимость материала (таблицы 7 и 8). Для образцов, полученных твердофазным методом при высокой температуре, концентрации примеси, при которых наблюдается минимум на зависимости сопротивления от состава, достаточно малы и составляют 0.1 – 0.3 ат.% Ga [86, 104]. Для образцов, полученных растворными методами, значения концентрации обычно выше. В работе [112] положение минимума на кривой зависимости сопротивления от содержания галлия зависит от температуры подложки при синтезе плёнок  $ZnO(Ga)$  методом магнетронного распыления. При увеличении температуры подложки при синтезе от комнатной до 400°C положение минимума на графике зависимости сопротивления от температуры смещается в сторону меньших значений (от 5.8 до 2.9 ат.% Ga).

Авторы работы [92] исследовали проводимость таблеток, полученных прессованием нанокристаллов  $ZnO(In)$ , синтезированных микроволновым методом. Наибольшей проводимостью обладали образцы, содержащие 0.5 ат.% In, при этом введение даже

небольшого количества допирующей примеси (0.25 ат.%) приводило к увеличению концентрации носителей заряда на 3 порядка. Подвижность электронов, напротив, монотонно уменьшалась во всём диапазоне составов 0 – 2 ат.% In.

В литературных данных приводятся и другие зависимости проводимости образца от содержания допирующей примеси. Например, для эпитаксиальных плёнок ZnO(Ga) сопротивление монотонно уменьшается с ростом содержания галлия в широком диапазоне концентраций (до 7.5 ат.% Ga) и температур [68], что связано с увеличением максимальной концентрации примеси за счёт эпитаксиальной стабилизации.

**Таблица 7.** Литературные данные по концентрации галлия в ZnO, при которой наблюдается минимум на зависимости  $R = f([Ga])$ .

Метод получения	Концентрация Ga, соответствующая min R	Лит. источник
<b>Порошки</b>		
Твердофазный синтез из ZnO и Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1500°C, воздух	0.1 мол.%	[86]
Твердофазный синтез из ZnO и Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1300°C, воздух	0.5 мол.% Ga/(Ga+Zn)	[104]
Пиролиз полиакрилатов Ga и Zn, 600°C, воздух	4 мол.% Ga/Zn (исх.)	[103]
<b>Плёнки</b>		
Пиролиз аэрозоля, газ-носитель – воздух, 350°C	3 ат.% (исх.)	[106]
Пиролиз аэрозоля, газ-носитель – Ar, 400°C	2 ат.% Ga (исх.)	[113]
Золь-гель, отжиг 450°C, воздух	1 ат.% (исх.)	[102]
Золь-гель, нанесение на вращающуюся подложку, отжиг 500°C, воздух	1 ат.% Ga/(Ga+Zn) (исх.)	[114]
Реактивное магнетронное распыление	3 ат.% (исх.)	[115]
Молекулярно-лучевая эпитаксия	2 ат.% Ga/(Ga+Zn) (исх.)	[116]
PECVD, диэтилцинк и триметилгаллий, Ar+O <sub>2</sub> , 350°C	20 % триметилгаллия в исходной смеси прекурсоров	[117]
Радиочастотное магнетронное напыление	опред., EPMA	[112]
Температуры подложки, °C:	ат.% Ga/(Ga+Zn):	
комнатная	5.8	
150	4.9	
250	4.8	
400	2.9	

Обозначения: исх. – заданная при синтезе концентрация галлия, опред. – определённая после синтеза образцов;

PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) – осаждение из паровой фазы с использованием плазмы.

**Таблица 8.** Литературные данные по концентрации индия в ZnO, при которой наблюдается минимум на зависимости  $R = f([In])$ .

Метод получения	Концентрация In, соответствующая min R	Лит. источник
<b>Порошки</b>		
Микроволновой синтез, ацетат цинка, InCl <sub>3</sub> , олеиламин, 1,5-пентандиол; 950°C, воздух	0.5 ат.% In (исх.)	[92]
<b>Плѐнки</b>		
Пиролиз аэрозоля, Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O, InCl <sub>3</sub> , метанол; 285°C	2 ат.% In/Zn (исх.)	[95]
Spin-coating, ацетаты цинка и индия, 2-метоксиэтанол, этаноламин; 375°C, воздух	6 ат.% In (исх.)	[107]
Пиролиз аэрозоля, Zn(acac) <sub>2</sub> , InCl <sub>3</sub> , метанол, 400 – 450°C	3 ат.% In/Zn (исх.)	[88]
Нанесение плѐнок из раствора (chemical bath deposition), Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O, InCl <sub>3</sub> , гексаметиленetetрамин, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 масс.% In (исх.)	[99]
<b>Нанокристаллы</b>		
Нанесение из раствора (chemical bath deposition): 1) плѐнок; 2) нанокристаллов. Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O, InCl <sub>3</sub> , гексаметиленetetрамин, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 масс.% In (исх.)	[99]

*Обозначения:* исх. – заданная при синтезе концентрация индия, опред. – определённая после синтеза образцов.

Следует отметить, что при высоких температурах синтеза материалов минимальное сопротивление образцов ZnO(M) наблюдается при содержании допирующей добавки (как галлия, так и индия) в диапазоне концентраций 0.1 – 1 ат.%. При понижении температуры синтеза максимальная концентрация донорной примеси, которая может встроиться в структуру оксида цинка, повышается. Однако точное положение минимума на зависимости  $R = f([M])$  в значительной мере определяется условиями синтеза материала.

Помимо электропроводности, введение допирующей примеси приводит к изменению энергии активации проводимости. Так, в работе [118] для образцов ZnO(Ga), полученных соосаждением гидроксидов аммиаком их водных растворов с последующим отжигом при 500°C на воздухе и в вакууме, установлено, что энергия активации проводимости (для интервала температур от 19 до 250°C) уменьшается при увеличении содержания галлия от 0.15 до 0.04 эВ (для содержания галлия 0 и 0.3%). Аналогичное монотонное понижение энергии активации температурных зависимостей проводимости получено в работе [68] для эпитаксиальных плѐнок ZnO(Ga). В работе [119] сопоставлено влияние методов получения ZnO(Ga) на величину энергии активации проводимости. Для образца, содержащего 0.1 ат.% Ga, полученного методами соосаждения и пропитки,

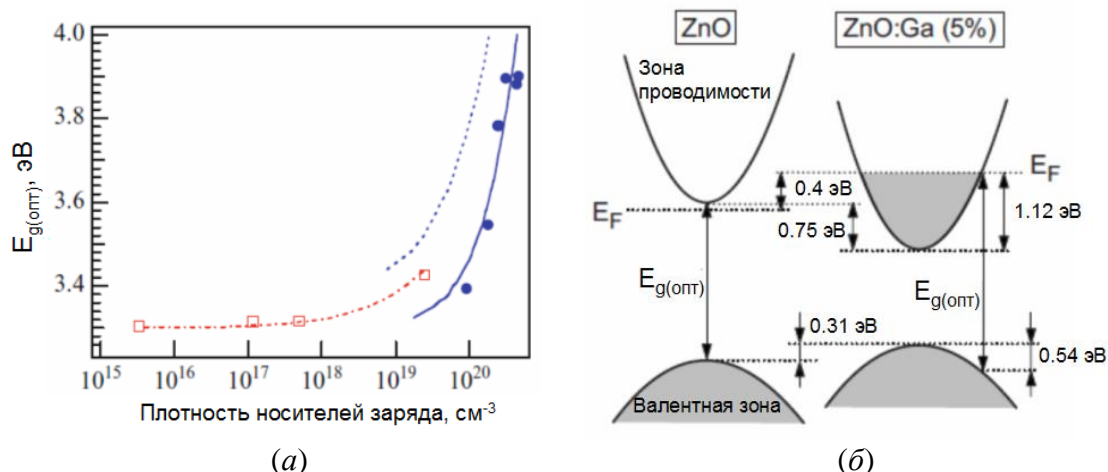
энергии активации проводимости составляют 0.19 и 0.23 эВ, соответственно, для недопированного ZnO энергия активации проводимости определена как 0.85 эВ. Сопротивление ZnO(Ga), полученного методом пропитки, выше, чем для немодифицированного оксида цинка [119]. Метод соосаждения позволяет получать материалы с наименьшим сопротивлением, что связано с гомогенным распределением допирующей примеси при синтезе.

### 1.2.2.5. Влияние $M^{3+}$ на оптические свойства

Допирование оксида цинка трёхвалентными катионами приводит к изменению оптических свойств материала, таких как: ширина запрещённой зоны, вид края поглощения, наличие экситонных эффектов, величина оптического пропускания, энергия связи экситона, фотолюминесценция. Во многих работах при исследовании влияния примесей галлия и индия авторы наблюдают монотонное увеличение ширины запрещённой зоны с концентрацией носителей заряда. В книге [1] отмечается, что уширение запрещённой зоны не зависит от метода синтеза, а определяется концентрацией носителей заряда. Разница между  $E_g$  допированного ZnO с концентрацией носителей заряда  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  и недопированного оксида цинка может достигать 0.6 эВ [1]. Во многих работах увеличение ширины запрещённой зоны авторы объясняют эффектом Бурштейна-Мосса, который называют также «синим сдвигом». Эффект Бурштейна-Мосса заключается в сдвиге уровня Ферми в зону проводимости из-за увеличения концентрации носителей заряда, при этом ширина запрещённой зоны увеличивается, т.к. перенос электрона происходит не на дно зоны проводимости, а на повышенный относительно недопированного материала уровень Ферми вследствие запрета Паули.

Зависимость ширины запрещённой зоны от концентрации носителей заряда и различные способы описания данной зависимости, представлены на рис. 32а. Помимо эффекта Бурштейна-Мосса, на зависимость ширины запрещённой зоны от концентрации допирующей добавки оказывает влияние взаимодействие электронов с ионизованными примесями. Перенормировка ширины запрещённой зоны (*band-gap renormalization*) приводит к сужению зоны в результате обменных взаимодействий в свободном электронном газе и электростатических взаимодействий между свободными электронами и ионизованными примесями [120]. Сужение зоны с ростом концентрации добавки обычно для большинства образцов фактически не наблюдается, поскольку полностью компенсируется эффектом заполнения зоны (эффект Бурштейна-Мосса). В работе [120] проведено сопоставление влияния двух эффектов на изменение ширины запрещённой

зоны оксида цинка при введении 5 ат.% Ga (рис. 32б). Вклад заполнения подразделяется на вклады, вносимые зоной проводимости и валентной зоной, которые составляют 1.12 и 0.54 эВ, соответственно, что определяется величинами соответствующих эффективных масс. Вклады эффекта перенормировки запрещённой зоны для зоны проводимости и валентной зоны составляют 0.75 и 0.31 эВ.

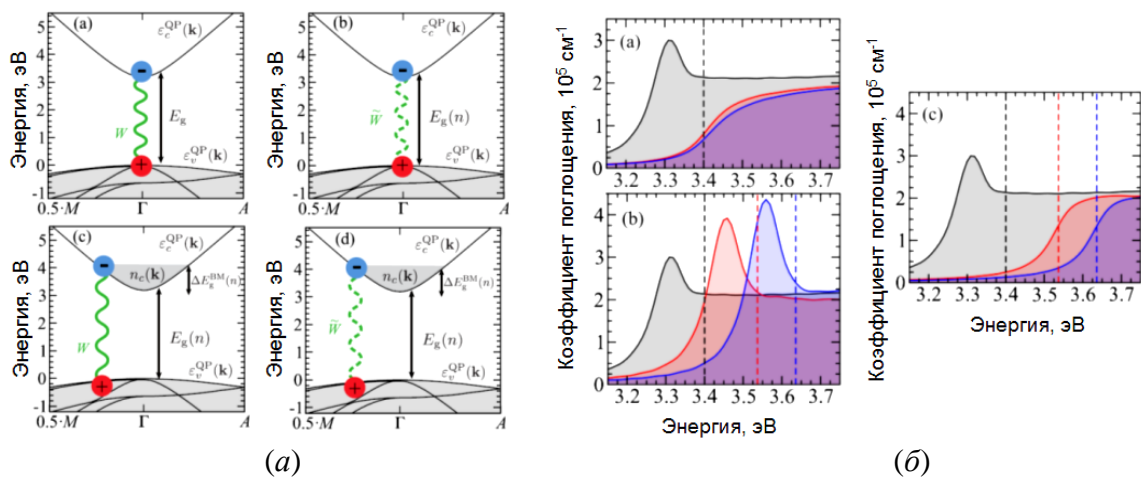


**Рис. 32.** (а) Зависимость ширины запрещённой зоны от плотности носителей заряда, полученные в разных работах. Точки соответствуют экспериментальным данным, линии – расчётным. Красная штрихпунктирная линия – расчёты с учётом непараболичности зоны проводимости ZnO; синяя пунктирная – с учётом эффекта Бурштейна-Мосса для параболической зоны проводимости; синяя сплошная – учитывает также эффекты сужения зоны из-за высокой плотности доноров [1]. (б) Сопоставление вкладов перенормировки и заполнения зоны на оптическую ширину запрещённой зоны [120].

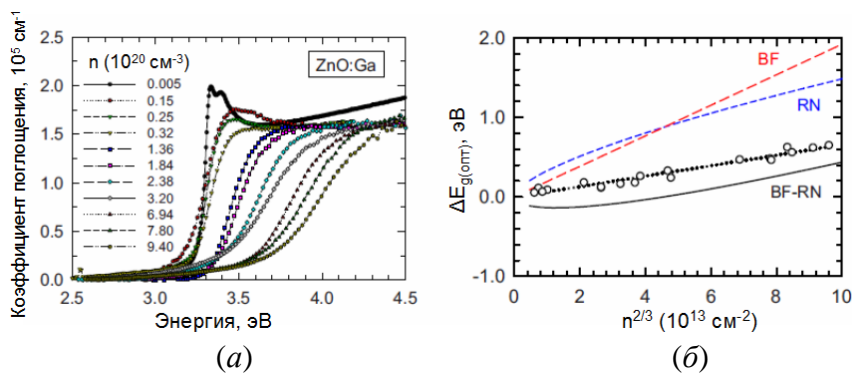
В работе [121] рассмотрено влияние эффекта повышения концентрации носителей заряда на экситонные взаимодействия (рис. 33а). Влияние эффектов Бурштейна-Мосса (запрета Паули) и внутрizonного экранирования (*intraband screening*) на вид спектра оптического поглощения ZnO с разной концентрацией носителей заряда сопоставлено на рис. 33б.

С увеличением концентрации носителей заряда величина энергии связи экситона монотонно понижается [121].

На рис. 34 представлены зависимости оптического поглощения от энергии для образцов ZnO с разным содержанием галлия, зависимость ширины запрещённой зоны от концентрации носителей заряда, экспериментальная и рассчитанная в рамках применения различных моделей [120]. Уширение уровней зоны проводимости происходит из-за рассеяния электрон – примесь и электрон – электрон [122].

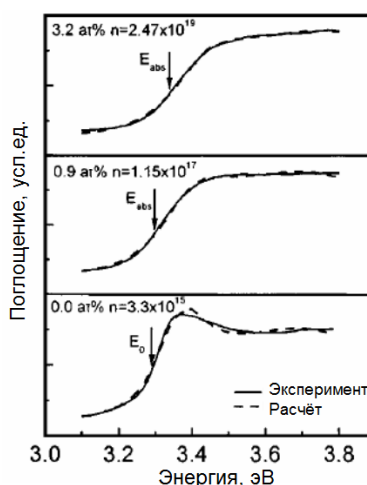


**Рис. 33.** (а) Эффекты влияния свободных носителей заряда на электронно-дырочное взаимодействие в области фундаментального поглощения ZnO. (а) Взаимодействие электрон – дырка в недопированном ZnO (зелёная сплошная линия); (б) дополнительное экранирование свободными носителями заряда влияет на электронно-дырочное взаимодействие (зелёная пунктирная линия); (с) влияние запрета Паули – эффект Бурштейна-Мосса; (д) влияние обоих эффектов на взаимодействие электрон-дырка. Сплошные линии обозначают зоны валентности проводимости в области фундаментального поглощения [121]. (б) Спектры оптического поглощения недопированного (чёрные линии) и допированного ZnO с концентрацией носителей заряда  $1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (красные линии) и  $4.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (синие линии) с учётом: (а) внутризонного экранирования из-за свободных электронов; (б) эффекта Бурштейна-Мосса (запрет Паули); (с) обоих вышеперечисленных эффектов. Вертикальные пунктирные линии обозначают положение края поглощения [121].



**Рис. 34.** (а) Оптические спектры поглощения плёнок ZnO(Ga), полученных методом импульсного лазерного осаждения. (б) Зависимость сдвига оптической ширины запрещённой зоны от концентрации носителей заряда. Ширина запрещённой зоны недопированного оксида цинка составляет 3.34 эВ. Линия из точек – описание экспериментальных данных в рамках модели Бурштейна-Мосса. Сплошная линия BF-RN – описание сдвига  $E_{g(\text{opt})}$  в стандартной модели заполнения уровней в ZnO *n*-типа проводимости. Пунктирные линии относятся к вкладам заполнения зоны (BF, *band-filling*) и перенормировки зоны (RN, *renormalization*) в величину  $E_{g(\text{opt})}$  [120].

Аналогичная зависимость получена в работе [123] для плёнок ZnO(Ga). Описание оптических спектров поглощения плёнок ZnO(Ga) проведено с использованием модели, учитывающей энергетическую структуру зоны вблизи края поглощения и экситонные эффекты (рис. 35).



**Рис. 35.** Оптические спектры поглощения плёнок ZnO(Ga) с разным содержанием галлия. Стрелками отмечены величины запрещённой зоны [123].

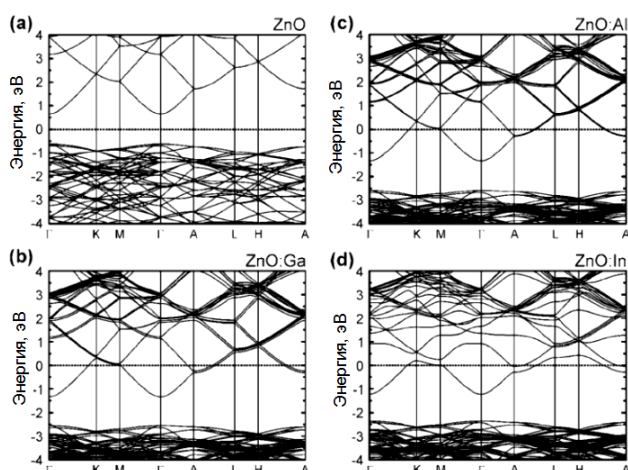
В области фундаментального поглощения сдвиг Бурштейна-Мосса учтён с использованием фактора заполнения уровня Ферми. Увеличение энергии оптического края поглощения с содержанием галлия авторы объясняют увеличением концентрации носителей заряда (от  $3.3 \cdot 10^{15}$  до  $2.5 \cdot 10^{19}$ ), и, соответственно, проявлением эффекта Бурштейна-Мосса [123].

Для оксида цинка, допированного индием, в большинстве работ авторы наблюдают такие же закономерности в изменении ширины запрещённой зоны от концентрации носителей заряда. Так, ширина запрещённой зоны наночастиц оксида индия, полученных микроволновым методом (до 2 ат.% In), увеличивается от 3.33 до 3.50 эВ [92]. Однако в работе [99] получена другая зависимость для нитевидных кристаллов ZnO(In): ширина запрещённой зоны незначительно уменьшается от 3.37 эВ до 3.34 эВ при изменении содержания In от 0 до 2 масс. %.

В большинстве стандартных моделей, призванных объяснить оптические свойства сильнодопированного оксида цинка, донорные атомы представляются «инертными», определяющими только концентрацию свободных носителей заряда, а химическая природа катиона не учитывается. Однако сопоставление оптических свойств плёнок ZnO(Ga) и ZnO(In), полученных в одинаковых условиях, показало, что увеличение энергии края поглощения для плёнок ZnO(In) с содержанием допирующей добавки меньше, чем соответствующее изменение для системы ZnO(Ga) [120]. Для объяснения этого эффекта авторы провели расчёты зонных структур соединений ZnO(M) с учётом перенормировки ширины запрещённой зоны, что необходимо для понимания влияния примесей на величину  $E_{g(\text{opt})}$ . Расчёты показали (рис. 36), что встраивание примеси в структуру оксида цинка модифицирует дисперсию зоны проводимости и величину



оптической запрещённой зоны, причём этот эффект увеличивается от алюминия к индию [120].



**Рис. 36.** Расчёт методом DFT зонной структуры ZnO(M), M = Al, Ga, In, концентрация допирующей примеси составляет 3 ат.% [120].

Введение в оксид цинка галлия и индия влияет и на спектры фотолюминесценции образцов. На спектрах фотолюминесценции плёнок ZnO(Ga) при комнатной температуре с увеличением концентрации носителей заряда наблюдается красный сдвиг пика при  $\sim 3.29$  эВ, отвечающему переходу вблизи края поглощения (NBE, *near-band-edge*). Увеличение содержания галлия от 0 до 3.2 ат.% приводит к уменьшению энергии максимума от 3.298 до 3.260 эВ, при больших концентрациях галлия (6.3 ат.%) энергия испускания уменьшается, что коррелирует с изменением концентрации носителей заряда. Уширение пика авторы объясняют неоднородным распределением примесей в образце, что приводит к возникновению флуктуаций потенциала и «хвостов» поглощения. Кроме того, при увеличении содержания донорной добавки увеличивается роль компенсирующих взаимодействий между донорными и остаточными акцепторными примесями, что может приводить к уширению линий [123].

### 1.2.2.6. Совместное введение $\text{Ga}^{3+}$ и $\text{In}^{3+}$ в структуру ZnO

Поскольку эффективные ионные радиусы цинка лежат в промежутке между эффективными ионными радиусами галлия и индия (см. раздел 1.2.2.1), одновременное введение двух добавок может привести к эффекту компенсации несоответствий размеров катионов цинка и катионов допирующих добавок, что позволит увеличить предел растворимости допирующих примесей при сохранении структуры ZnO. Возможность улучшения функциональных свойств материалов при одновременном введении двух допирующих добавок показана в работе [124] для плёнок ZnO, допированных алюминием

и индием: одновременное введение двух катионов приводит к уменьшению изменения объёма кристаллической ячейки ZnO по сравнению с моно-допированным оксидом цинка и к увеличению подвижности носителей заряда. Другой подход к созданию прозрачных проводящих материалов на основе оксида цинка может быть связан с результатами исследования аморфных проводящих плёнок на основе системы  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  (*a*-IGZO) [125]. Высокие значения подвижности электронов объясняются осуществлением электронного транспорта за счет перекрывания внешних *s*-орбиталей катионов для оксидов элементов с главным квантовым числом  $n \geq 5$  ( $\text{In}^{3+}$ ). Введение  $\text{Ga}^{3+}$ , обладающего малым ионным радиусом и высоким зарядом, приводит к подавлению образования кислородных вакансий за счёт образования прочных связей с анионами кислорода, что обеспечивает повышение стабильности материала [125].

Замещение части катионов индия катионами галлия в слоистых соединениях состава  $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$  позволяет регулировать ширину запрещённой зоны, данный эффект авторы объясняют разницей ширины запрещённой зоны соответствующих оксидов:  $E_g(\text{In}_2\text{O}_3) = 3.0$  эВ и  $E_g(\text{Ga}_2\text{O}_3) = 4.9$  эВ [79].

Таким образом, влияние галлия и индия как донорных добавок различно, и их сочетание приводит к изменению оптических и электрофизических свойств материалов.

Анализ литературных данных показывает, что несмотря на значительное число публикаций и обзоров, к настоящему времени нет единого мнения о границах растворимости галлия и индия в нанокристаллическом оксиде цинка, природе дефектов допирующих примесей в кристалле ZnO, их влиянии на физико-химические свойства материала и реакционную способность при взаимодействии с газами – окислителями и восстановителями. Основным выводом из обзора литературы является то, что свойства  $\text{ZnO}(\text{Ga})$  и  $\text{ZnO}(\text{In})$  в значительной степени определяются условиями синтеза и последующей термической обработкой. Таким образом, с целью создания материалов для газовых сенсоров и прозрачных электродов задачами данной работы являются:

1. определение условий получения оксида цинка в виде нанокристаллических порошков и тонких плёнок;
2. исследование растворимости галлия и индия в оксиде цинка, определение влияния Ga и In на фазовый состав, микроструктуру, кислотные свойства поверхности, электрофизические и оптические свойства нанокристаллических порошков и тонких плёнок;
3. изучение взаимодействия нанокристаллических порошков с газами  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ , установление взаимосвязи между сенсорной чувствительностью и физико-химическими свойствами материалов.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез материалов на основе ZnO

Получены образцы оксида цинка и допированного ZnO – галлием (ZnO(Ga)), индием (ZnO(In)) и совместно галлием и индием (ZnO(Ga,In)), в форме нанокристаллических порошков [126-128] и тонких плёнок [129, 130]. Содержание допирующих добавок – галлия и индия – далее в работе во всех случаях выражено в атомных процентах  $[M]/([Ga]+[In]+[Zn])\cdot 100\%$ , где  $M = Ga, In$ .

#### 2.1.1. Нанокристаллические порошки

Синтез порошков на основе оксида цинка проводили методом соосаждения из водных растворов нитратов цинка, галлия и индия с использованием  $NH_4HCO_3$  в качестве осадителя (рис. 37).

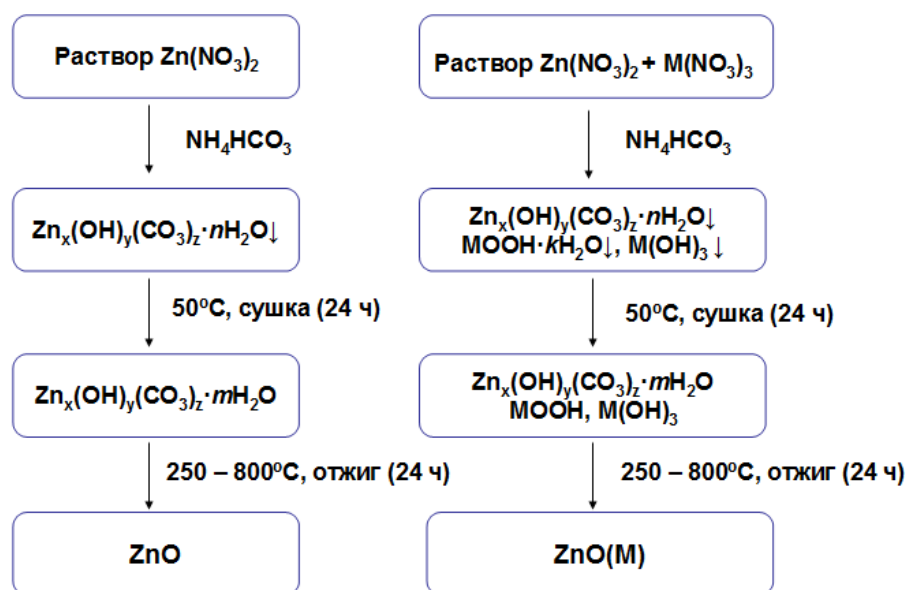


Рис. 37. Схема синтеза нанокристаллических порошков ZnO, ZnO(Ga), ZnO(In), ZnO(Ga,In).

Раствор нитрата цинка (1.23 M) получали растворением оксида цинка (ч.д.а.) в азотной кислоте и добавлением дистиллированной воды. Раствор нитрата галлия (0.25 M) получен растворением металлического галлия (99.99 %) в концентрированной азотной кислоте и последующим добавлением дистиллированной воды. Часть порошков синтезирована с использованием  $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$  (х.ч.) в качестве источника галлия.

Раствор нитрата индия (0.25 М) получали растворением  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (ч.) в дистиллированной воде.

Для получения растворов с разным содержанием катионов металлов приготовленные растворы солей были смешаны в определённых соотношениях. Содержание галлия в растворах варьировалось в интервале  $0 \div 10$  ат.% для получения  $\text{ZnO}(\text{Ga})$ , содержание индия в интервале  $0 \div 5$  ат.% для получения  $\text{ZnO}(\text{In})$ . Для получения порошков  $\text{ZnO}(\text{Ga},\text{In})$  фиксировали отношение галлия к цинку ( $1 \text{ ат.}\% [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{Zn}])$ ), содержание индия варьировали в интервале  $0 \div 10$  ат.%.

Раствор нитратов металлов добавляли по каплям при постоянном перемешивании и температуре  $50^\circ\text{C}$  к 1.9 М раствору  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . При этом наблюдалось выпадение белого хлопьевидного осадка. Полученную смесь перемешивали при нагревании в течение 30 минут, затем выдерживали в течение 1 часа при комнатной температуре. Осадок отделяли центрифугированием (8000 об./мин, 1 мин) с последующей декантацией, затем промывали 5 раз деионизованной водой, сушили при  $50^\circ\text{C}$  в течение 24 часов в сушильном шкафу и перетирали в агатовой ступке. Отжиг проводили в муфельной печи на воздухе при температурах  $200 - 800^\circ\text{C}$ , время отжига составляло 24 часа. После отжига все образцы нанокристаллических порошков перетирали в агатовой ступке. Условия получения образцов приведены в таблице 9.

**Таблица 9. Условия синтеза и состав нанокристаллических порошков.**

Обозначение образца	Температура отжига, °С	[Ga], ат. %		[In], ат. %	
		раствор	порошок	раствор	порошок
<b>Нанокристаллические порошки ZnO</b>					
Zn_200	200	-	-	-	-
Zn_250	250	-	-	-	-
Zn_300	300	-	-	-	-
Zn-350	350	-	-	-	-
Zn_800	800	-	-	-	-
ZnIn0_250	250	-	-	-	-
<b>Нанокристаллические порошки ZnO(Ga)</b>					
ZnGa0.3_250	250	0.25	0.33 ± 0.03	-	-
ZnGa0.5_250	250	0.50	0.50 ± 0.05	-	-
ZnGa0.5_500	500	0.50	0.51 ± 0.05	-	-
ZnGa0.5_750	750	0.50	0.51 ± 0.05	-	-
ZnGa0.47_750	750	0.50	0.47 ± 0.05	-	-
ZnGa1.2_250	250	0.75	1.15 ± 0.07	-	-
ZnGa1_250	250	1.0	1.02 ± 0.07	-	-
ZnGa1In0_250	250	1.0	1.13 ± 0.07	-	-
ZnGa2_250	250	2.0	2.39 ± 0.14	-	-
ZnGa3_250	250	3.0	3.1 ± 0.2	-	-
ZnGa2.6_250	250	3.0	2.6 ± 0.2	-	-
ZnGa2.6_800	800	3.0		-	-
ZnGa4.1_250	250	4.0	4.1 ± 0.3	-	-
ZnGa4_250	250	5.0	4.0 ± 0.3	-	-
ZnGa3.6_800	800	5.0	3.6 ± 0.3	-	-
ZnGa4.3_250	250	5.0	4.3 ± 0.3	-	-
ZnGa9.5_250	250	10.0	9.5 ± 0.5	-	-
ZnGa7.5_800	800	10.0	7.5 ± 0.4	-	-
<b>Нанокристаллические порошки ZnO(In)</b>					
ZnIn0.5_250	250	-	-	0.5	0.44 ± 0.04
ZnIn1_250	250	-	-	1.0	0.90 ± 0.06
ZnIn3_250	250	-	-	3.0	2.87 ± 0.17
ZnIn5_250	250	-	-	5.0	4.6 ± 0.3
<b>Нанокристаллические порошки ZnO(Ga,In)</b>					
ZnGa1In1_250	250	0.99	1.03 ± 0.06	1.0	1.12 ± 0.07
ZnGa1In3_250	250	0.97	1.05 ± 0.06	3.0	3.5 ± 0.2
ZnGa1In5_250	250	0.95	0.96 ± 0.06	5.0	5.3 ± 0.3
ZnGa1In10_250	250	0.91	1.02 ± 0.06	10.0	12.5 ± 0.6

## 2.1.2. Тонкие плёнки

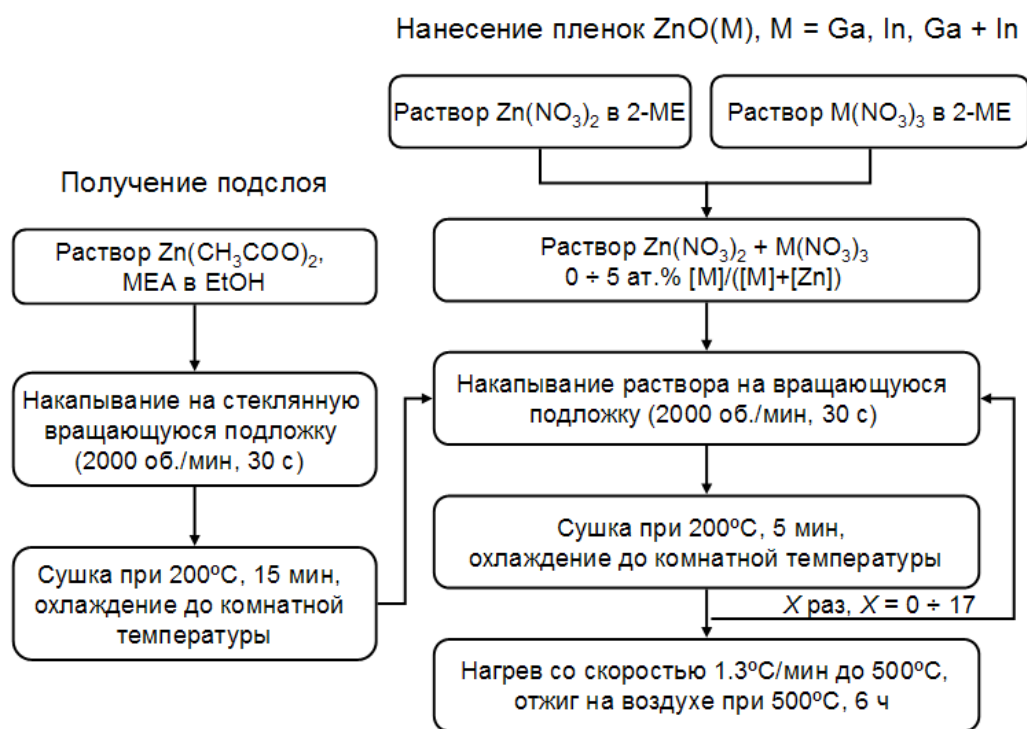
Для получения тонких плёнок из раствора выбран метод накопления на вращающуюся подложку (spin-coating). В работе исследуется влияние концентраций допирующих добавок на свойства оксида цинка. При получении тонких плёнок варьируется единственный параметр – содержание  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$ , что позволяет корректно сопоставить влияние допирующих добавок на свойства материалов и выявить возможные преимущества совместного допирования оксида цинка галлием и индием.

В качестве источников цинка, галлия и индия использовали нитраты  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , соответственно. Проведено исследование влияния растворителя (изопропанол, и 2-метоксиэтанол (2-МЕ,  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ )) на свойства плёнок. Нитраты металлов растворяли по отдельности в растворителе при перемешивании магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 2 ч. Полученные растворы фильтровали через бумажный фильтр и смешивали таким образом, чтобы концентрация допирующей добавки составляла  $0 \div 5$  ат.%. Для получения плёнок  $\text{ZnO}(\text{Ga},\text{In})$  фиксировали отношение галлия к цинку в растворе ( $0.74$  ат.%  $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{Zn}])$ ), содержание индия варьировали в интервале  $0 \div 4.7$  ат.%. Общая концентрация катионов ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$ ) в растворе составляла  $0.4$  М.

В качестве подложек использовали предметные стекла для микроскопа толщиной  $1.0 - 1.2$  мм, предварительно разрезанные на квадраты со стороной  $2.5$  см. Перед нанесением раствора стекла очищали в течение  $10 - 15$  мин в ультразвуковой ванне в ацетоне и затем в деионизованной воде, после чего сушили на воздухе при  $200^\circ\text{C}$  в течение  $10$  мин.

Для получения равномерных покрытий  $\text{ZnO}(\text{M})$  на стеклянных подложках предварительно наносили подслоу  $\text{ZnO}$ , используя раствор, содержащий  $0.4$  М ацетата цинка  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $0.4$  М моноэтаноламина (МЕА,  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) в этаноле. Нанесение подслоя проводили методом накопления на вращающуюся подложку на приборе Spin-coater KW-4A при скорости вращения  $2000$  об./мин в течение  $30$  с, затем подложку с нанесенным слоем сушили при  $200^\circ\text{C}$  в течение  $15$  мин.

Плёнки  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}(\text{Ga})$ ,  $\text{ZnO}(\text{In})$  получены из растворов методом накопления на подложку с нанесенным подслоем  $\text{ZnO}$  на приборе Spin-coater KW-4A с теми же параметрами вращения, которые использовались для нанесения подслоя. После нанесения каждого слоя подложку с плёнкой сушили при  $200^\circ\text{C}$  в течение  $5$  мин. Процесс нанесения слоя и сушки повторяли несколько раз для получения плёнок с разным числом слоёв. После нанесения всех слоёв плёнки сушили при  $200^\circ\text{C}$ , затем нагревали со скоростью  $1.3^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $500^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение  $6$  ч в атмосфере воздуха. Схема нанесения плёнок в 2-метоксиэтаноле представлена на рис. 38.



**Рис. 38.** Схема получения плёнок ZnO, ZnO(Ga), ZnO(In), ZnO(Ga,In) с числом слоёв 1 ÷ 18 из растворов в 2-МЕ.

Условия получения образцов приведены в таблице 10.

**Таблица 10.** Катионный состав исходных растворов и плёнок.

Обозначение образца	[Ga], ат. %		[In], ат. %	
	раствор	плёнка	раствор	плёнка
<i>f</i> -Zn	-	-	-	-
<i>f</i> -ZnGa0.25	0.25	0.59 ± 0.06	-	-
<i>f</i> -ZnGa0.7	0.74	1.24 ± 0.07	-	-
<i>f</i> -ZnGa1	1.0	1.89 ± 0.11	-	-
<i>f</i> -ZnGa3	3.0	12.9 ± 0.8	-	-
<i>f</i> -ZnGa5	5.0	19.0 ± 1.1	-	-
<i>f</i> -ZnIn0.25	-	-	0.25	0.31 ± 0.03
<i>f</i> -ZnIn0.5	-	-	0.5	0.69 ± 0.04
<i>f</i> -ZnIn1	-	-	1.0	2.16 ± 0.15
<i>f</i> -ZnIn3	-	-	3.0	8.2 ± 0.5
<i>f</i> -ZnIn5	-	-	5.0	10.3 ± 1.1
<i>f</i> -ZnGa0.7In0.5	0.74	1.29 ± 0.08	0.49	0.74 ± 0.05
<i>f</i> -ZnGa0.7In1	0.73	1.27 ± 0.08	0.98	1.33 ± 0.08
<i>f</i> -ZnGa0.7In3	0.72	1.18 ± 0.07	2.9	3.4 ± 0.2
<i>f</i> -ZnGa0.7In5	0.71	0.97 ± 0.06	4.7	5.9 ± 0.4

## 2.2. Методы исследования

### Рентгеновская дифракция

Определение фазового состава и оценку размера областей когерентного рассеяния (ОКР) полученных материалов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН-4-07 (Cu K $\alpha$  излучение, длина волны 1.5418 Å) и ДРОН-3М (CoK $\alpha$  излучение, длина волны 1.7903 Å). Размеры областей когерентного рассеяния оценены из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (32)$$

где  $d$  – средний размер ОКР,  $\beta$  – ширина дифракционного максимума на половине высоты (за вычетом приборного уширения),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (1.5418 Å),  $\theta$  – дифракционный угол, отвечающий максимуму пика,  $k = 0.9$ . Определение  $\beta$  проводили по следующей формуле:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{эксн.}}^2 - \beta_{\text{эт.}}^2}, \quad (33)$$

где  $\beta_{\text{эксн.}}$  – экспериментально определяемая ширина рефлекса на половине высоты,  $\beta_{\text{эт.}}$  – приборное уширение, ширина дифракционного пика эталона с размером ОКР свыше 200 нм на половине высоты (принимали равной 0.09°). Обработку дифрактограмм и расчёт ОКР проводили с помощью пакетов программ «STOE WinXPOW» и «GRAINS». Расчёт ОКР проводили по рефлексу ZnO (100) для нанокристаллических порошков и по рефлексу ZnO (002) для тонких плёнок.

Определение параметров элементарной ячейки некоторых образцов проведено совместно с к.х.н. М.Г. Розовой (лаборатория неорганической кристаллохимии). Исследование порошков проведено на приборе Image Foil 6670 Huber (Cu K $\alpha$  излучение,  $\lambda = 1.6540$  Å) с использованием порошка Ge в качестве внутреннего стандарта. Определение параметров элементарных ячеек проведено с помощью программного обеспечения «STOE WinXPOW».

### Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ

Определение температуры разложения веществ, образующихся при взаимодействии нитратов цинка, галлия и индия с гидрокарбонатом аммония, проводили методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Нагревание



проводили в токе воздуха (30 мл/мин) в интервале температур 40 – 700°C со скоростями нагрева 5 и 10°C/мин.

## **Электронная микроскопия**

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии получены диспергированием порошков в этаноле и нанесением нескольких капель полученной смеси на медную сетку, покрытую углеродной плёнкой (holey-carbon film). Картинки электронной дифракции, изображения образцов в ПЭМ и ПЭМВР, спектры EDX получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tescan G<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения в растровом просвечивающем режиме с темнопольным детектором (HAADF-STEM, *high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy*) были получены на микроскопе FEI Titan 80-300 “cubed” с применением корректора абберации линз (aberration-corrector for the probe forming lens) и ускоряющим напряжением 300 кВ. Спектрометр GIF-QUANTUM использовали для исследования образцов методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS, *electron energy loss spectroscopy*). Исследование и обработка полученных результатов выполнены А.М. Абакумовым и Stuart Turner (Electron Microscopy for Materials Research (EMAT), университет г. Антверпена, Бельгия).

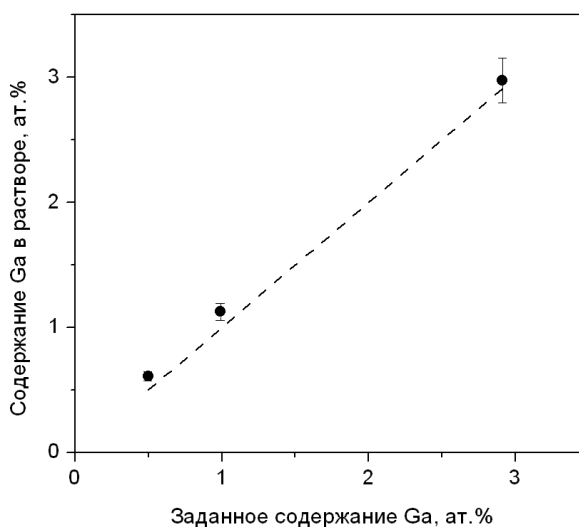
Сканирующая электронная микроскопия плёнок и анализ состава методом EDX проведены д.х.н. В.К. Ивановым и к.х.н. А.Е. Баранчиковым на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 в институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН).

## **Масс-спектрометрия и эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой**

Определение катионного состава нанокристаллических порошков, тонких плёнок и растворов, использующихся для получения плёнок, проведено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, *inductively coupled plasma mass spectrometry*) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500c (Agilent Technologies, Вальдброн, Германия). Данные получены и обработаны с помощью программного обеспечения ICP-MS ChemStation (версия G1834B). Определение содержания катионов проводили для пар изотопов <sup>69</sup>Ga и <sup>71</sup>Ga, <sup>113</sup>In и <sup>115</sup>In, <sup>66</sup>Zn и <sup>68</sup>Zn с целью исключить возможное влияние матричных эффектов.

Для анализа нанокристаллических порошков навески (0.0020 г) растворяли в 1 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1), добавляли 9 мл деионизованной воды и полученные растворы разбавляли деионизованной водой в 2000 раз.

Процесс получения растворов для нанесения плёнок может вносить изменения в заданный катионный состав, поскольку неизвестно точное содержание воды в кристаллогидратах нитратов металлов. Также вклад в изменение концентрации солей в растворе может вносить процесс фильтрования. Анализ растворов, использующихся для нанесения плёнок  $\text{ZnO}(\text{Ga})$ , показал, что при растворении нитратов цинка и галлия в 2-метоксиэтаноле и последующем их смешении не происходит значительных потерь компонентов (рис. 39).



**Рис. 39.** Зависимость соотношения катионов в растворе от заданного при синтезе. Пунктирная линия отвечает ситуации, при которой состав раствора точно совпадает с заданным составом.

Для исследования состава тонких плёнок от образца отделяли участок плёнки со стеклянной подложкой площадью около  $2 \text{ мм}^2$ , который помещали в азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  (65%, ч.д.а.) для растворения оксидов.

Правильность определения состава нанокристаллических порошков методом ICP-MS подтвердили методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Навески 0.0050 г растворяли в 1 мл  $\text{HCl}$  (1:5) и добавляли 4 мл деионизованной воды. Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 (производства фирмы Thermo Electron Corp., США).

Измерения методами ICP-MS и ICP-OES проведены к.х.н. Д.Г. Филатовой на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и в институте «Гиредмет».

## **Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса**

Измерения спектров электронного парамагнитного резонанса проведены на спектрометре ELEXSYS-580 (Bruker), чувствительность до  $10^{10}$  спин/Гс. Для определения величин g-факторов использовали стандартный образец, содержащий ионы  $Mn^{2+}$ . Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали с использованием стандарта  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . Для исследования взаимодействия нанокристаллических порошков с аммиаком были предприняты измерения спектров ЭПР *ex situ* после отжига образцов в присутствии аммиака. Аммиак получали из водного раствора аммиака методом добавления его по каплям к гранулам КОН и последующей сушкой выделяющегося газа с помощью U-образной трубки с КОН. Полученный таким образом газообразный аммиак пропускали через кварцевый реактор, помещённый в муфельную печь. Температура отжига составляла 100 и 300°C, время отжига – 1 час. После отжига образцы в реакторе охлаждали до комнатной температуры в той же атмосфере, в которой проводили отжиг, реактор герметично закрывали, через 5 – 10 минут образцы быстро переносили в измерительную ампулу и регистрировали спектр ЭПР. Измерения и обработка спектров электронного парамагнитного резонанса выполнены совместно с д.ф.-м.н. Е.А. Константиновой в ЦКП физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

## **ИК-Фурье спектроскопия поглощения**

Исследование методом ИК-Фурье спектроскопии поглощения проводили на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One. Спектры регистрировали в режиме пропускания в интервале волновых чисел  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  с шагом  $1 \text{ см}^{-1}$ . Навески образцов массой 0.5 мг перетирали в агатовой ступке с 30 мг KBr (Aldrich, «for FTIR analysis») и прессовали в таблетки диаметром 12 мм.

## **Атомно-силовая микроскопия**

Исследование микроструктуры образцов проводили на атомно-силовом микроскопе Наноскоп 3а (Digital Instruments, USA). Параметры шероховатости были определены с использованием программы Gwyddion.

Исследование поверхности и получение карты электропроводности или удельного сопротивления плёнок с высоким пространственным разрешением проводили методом сканирующей микроскопии сопротивления растекания (SSRM, *scanning spreading resistance microscopy*) на сканирующем зондовом микроскопе Veeco Multimode-V. Исследования проведены к.ф.-м.н. В.Б. Зайцевым (физический факультет МГУ имени

М.В. Ломоносова) и к.ф.-м.н. А.В. Зайцевой (лаборатория физикохимии наноструктур, ООО «Новые энергетические технологии»).

### **Низкотемпературная адсорбция азота**

Измерение удельной площади поверхности порошков чистого и допированного оксида цинка проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics) с расчётом по модели BET (Brunauer, Emmett, Teller). Предварительно все образцы помещали в проточный кварцевый реактор и выдерживали в токе гелия (50 мл/мин) в течение 1 часа при 250°C. Для исследования адсорбции азота через систему пропускали газовую смесь N<sub>2</sub>/He (30 об.% N<sub>2</sub>) – поток 12 мл/мин, для охлаждения использовали жидкий азот. Количество адсорбированного азота рассчитывали по изменению теплопроводности газовой смеси.

### **Термопрограммируемая десорбция аммиака**

Исследование нанокристаллических порошков чистого и допированного оксида цинка методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) проводили на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics). Для проведения эксперимента порошки компактировали прессованием (давление ~ 146 МПа) и гранулировали с помощью сита. Навеску около 100 мг фракции с диаметром гранул 0.25 – 0.50 мм помещали в проточный кварцевый реактор. Перед проведением экспериментов образцы выдерживали при 300°C в токе гелия (1 час) и токе синтетического воздуха (1 час). Все потоки газов в данном эксперименте составляли 30 мл/мин. Насыщение аммиаком осуществляли при комнатной температуре в течение 1 часа с использованием газовой смеси NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> (10 об.% NH<sub>3</sub>). Далее систему продували в течение 20 мин при 50°C в токе гелия для уменьшения количества физически сорбированного аммиака. Термопрограммируемую десорбцию аммиака проводили при нагревании образца в токе гелия до 800°C со скоростью 10°C/мин. В качестве детектора использовали катарометр. Расчёт количества кислотных центров проводили с использованием модели, описанной в работе [131] в предположении, что каждая молекула аммиака десорбируется с одного кислотного центра на поверхности образца.

Исследования образцов ZnO(In) проведены на приборе, сконструированном в лаборатории кинетики и катализа.

### **Профилометрия**

Толщину плёнок определяли на профилометре Talystep (Taylor-Hobson), перед измерениями часть плёнки растворяли в разбавленной азотной кислоте для образования ступени «поверхность плёнки» – «стеклянная подложка». Для образования чёткой ступени

часть плёнки покрывали лаком, давали лаку высохнуть, затем смывали непокрытую часть плёнки разбавленной азотной кислотой, промывали дистиллированной водой, затем смывали лак ацетоном и сушили подложку, частично покрытую плёнкой, при комнатной температуре. Определение толщины проводили в 3 участках на границе «поверхность плёнки» – «стеклянная подложка», полученные значения усредняли.

## **Электрофизические свойства**

### **Нанокристаллические порошки**

Исследование электрофизических и сенсорных свойств нанокристаллических порошков проводили *in situ* методом измерения электропроводности толстых плёнок. Для получения толстой плёнки образец растирали в небольшом количестве раствора терпинеола в этаноле до образования пасты, которую наносили на микроэлектронный чип с платиновыми контактами и платиновым меандром в качестве нагревателя на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Далее плёнки сушили при  $30^\circ\text{C}$  в течение 48 часов в сушильном шкафу, затем для полного удаления связующего нагревали со скоростью  $2.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $450^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 3 часов. Контроль температуры осуществляли по схеме стабилизации сопротивления нагревателя. Сушка толстых плёнок при  $30^\circ\text{C}$  и медленное нагревание необходимы для предотвращения растрескивания при удалении связующего.

Измерения электропроводности толстых плёнок проводили на постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения в автоматизированной проточной ячейке, при постоянном потоке газа 100 мл/мин. Газовые смеси с заданным парциальным давлением кислорода получали смешением аргона и воздуха с использованием электронных формирователей газовых потоков (ФГП). Для создания заданных стабильных потоков газов при измерении сенсорной чувствительности к газам  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  использовали электронные газовые расходомеры фирмы Bronkhorst с электронными таймерами и микроконтроллерами фирмы Камоци-пневматик. На выходе из ячейки использовали измеритель влажности и температуры ИВТМ-7.

В качестве источников газов использовали баллоны с аргоном (0.002 об. %  $\text{O}_2$ , ГОСТ 10157-79), поверочными газовыми смесями (19.8 ppm  $\text{NO}_2$  в воздухе, 22.0 ppm  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2$ , 17.1 ppm  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2$ , 20 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{N}_2$ , 180 ppm  $\text{NH}_3$  в воздухе) и сухой воздух (генератор чистого воздуха ГЧВ-1).

Схема установки для проведения сенсорных измерений представлена на рис. 40.

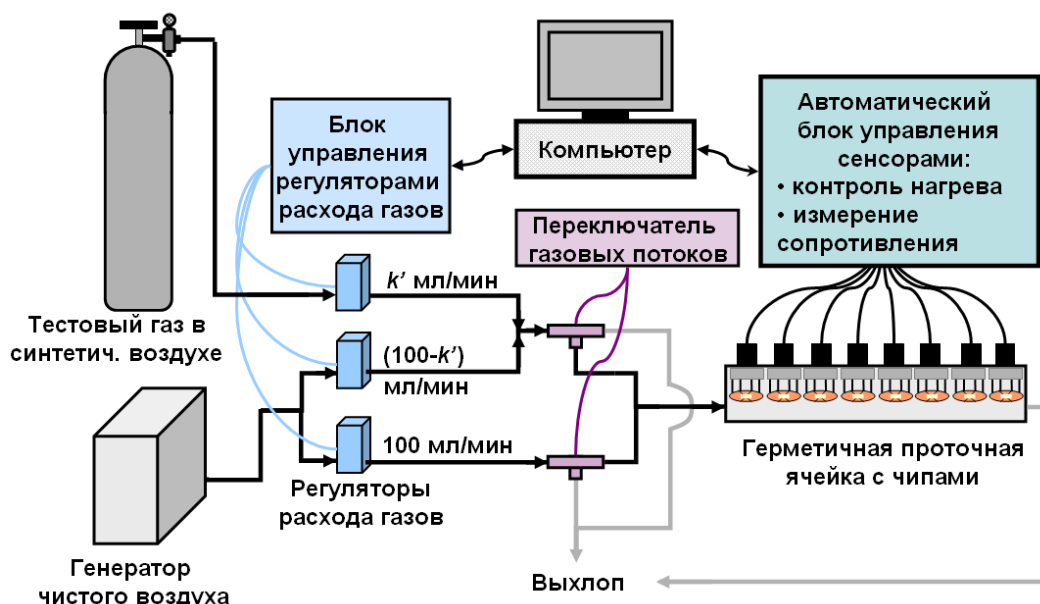


Рис. 40. Схема установки для проведения сенсорных измерений.

Сенсорный сигнал по отношению к газам-восстановителям ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) определяли из значений проводимости на воздухе  $G_{air}$  и в присутствии газа  $G_{gas}$  по формуле:

$$S = \frac{G_{gas} - G_{air}}{G_{air}}, \quad (34)$$

а по отношению к газу-окислителю ( $\text{NO}_2$ ) – из значений сопротивления на воздухе  $R_{air}$  и в присутствии исследуемого газа  $R_{\text{NO}_2}$ :

$$S = \frac{R_{\text{NO}_2} - R_{air}}{R_{air}}. \quad (35)$$

### Тонкие плёнки

Измерение удельного сопротивления слоя  $R_s$  (*sheet resistivity*) тонких плёнок проводили четырёхзондовым методом (материал контактов – осмий, расстояние между контактами 1 мм) с помощью 302 Resistivity probe stand (Lucas Signatone Corp.) и мультиметра Keithley 2400 Series SourceMeter (Keithley Instruments, Inc.). Исследования проводили при комнатной температуре. Для каждого участка плёнки проводили по 5 измерений, затем полученные значения усредняли. Для сопоставления свойств плёнок разного состава были рассчитаны величины удельной проводимости с использованием данных о толщине плёнки.

## Оптические свойства

Оптическое поглощение нанокристаллических порошков измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 в диапазоне длин волн 300 – 800 нм с использованием приставки диффузного отражения. Ширину запрещённой зоны определяли экстраполяцией линейного участка зависимости  $(A \cdot E)^2$  от  $E$  ( $A$  – оптическое поглощение,  $E$  – энергия) на ось энергии.

Поглощение и пропускание тонких плёнок чистого и допированного оксида цинка исследовали на спектрофотометре Cary 50 (Varian, Inc.) в интервале длин волн 300 – 800 нм. Для каждого образца перед измерением снимали в качестве базовой линии стекло, используемое в качестве подложки, затем этот спектр с использованием программного обеспечения вычитали из спектра плёнки на подложке.

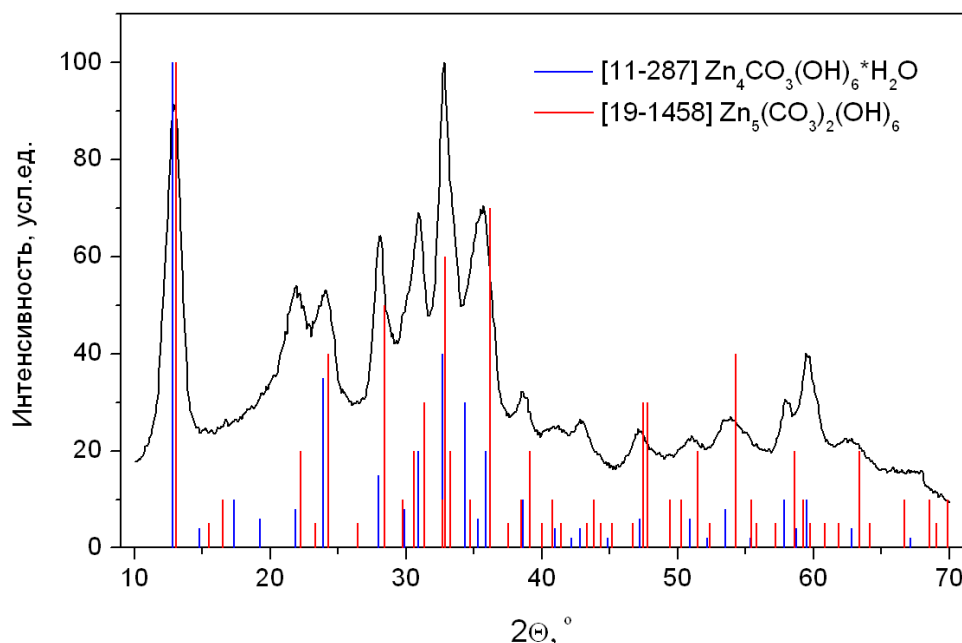
### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Определение условий получения материалов

##### 3.1.1. Нанокристаллические порошки

Для определения условий получения порошков на основе нанокристаллического ZnO высушенные осадки, образованные при взаимодействии нитратов металлов с гидрокарбонатом аммония, были исследованы методами рентгеновской дифракции, ТГ и ДТА.

По данным рентгенофазового анализа (РФА, рис. 41) осадок, полученный при добавлении раствора  $Zn(NO_3)_2$  к раствору  $NH_4HCO_3$ , содержит основные карбонаты цинка  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$  (ICDD [11-287]) и  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  (ICDD [19-1458]), что согласуется с литературными данными [132, 133].



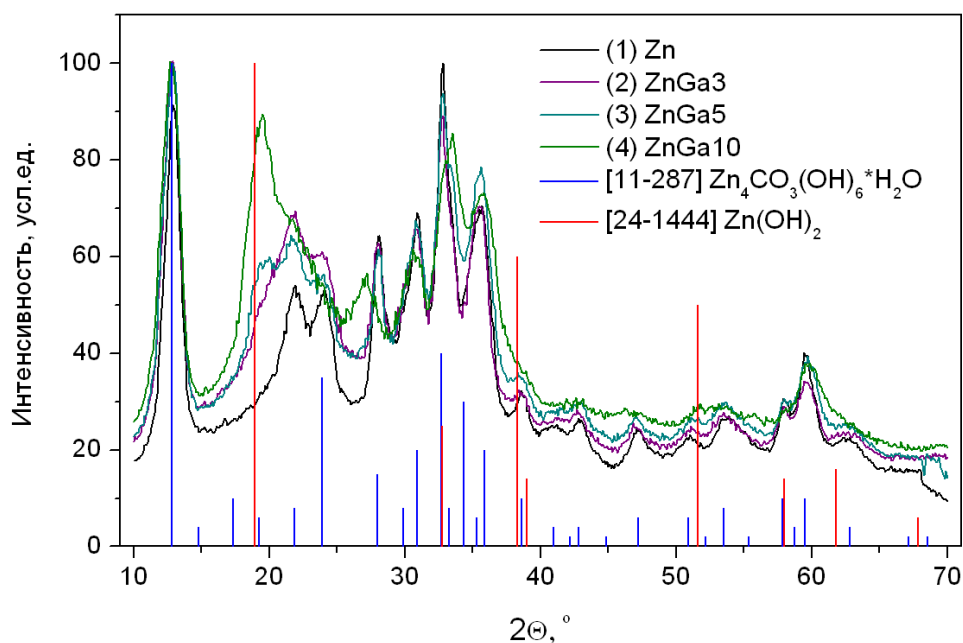
**Рис. 41.** Дифрактограмма высушенного осадка, полученного при добавлении раствора нитрата цинка к раствору гидрокарбоната аммония.

Таким образом, при взаимодействии нитрата цинка с гидрокарбонатом аммония протекает процесс образования основных карбонатов цинка различного состава в соответствии со следующей реакцией:



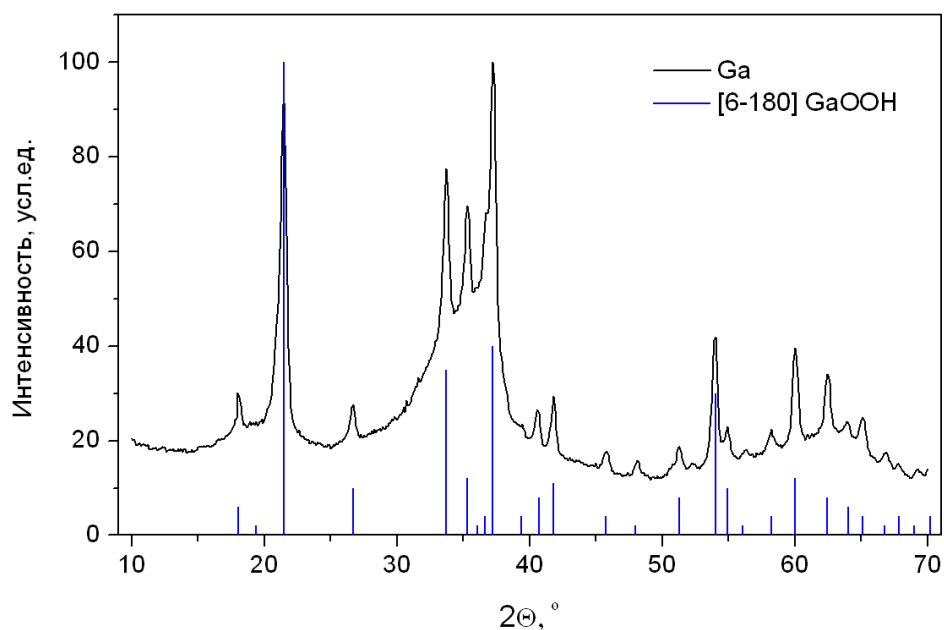
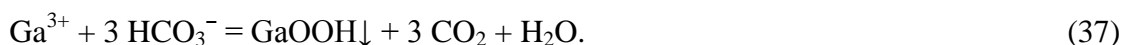
Анализ дифрактограмм осадков, полученных из растворов нитратов с разным содержанием галлия, показал, что с ростом содержания галлия в исходном растворе увеличивается доля фазы гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  в осадке (рис. 42), что может быть связано с изменением pH осаждения.





**Рис. 42.** Дифрактограммы осадков, полученных при добавлении растворов нитратов цинка и галлия к раствору  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Содержание Ga в исходном растворе нитратов составляет (1) – 0, (2) – 3, (3) – 5, (4) – 10 ат.%.

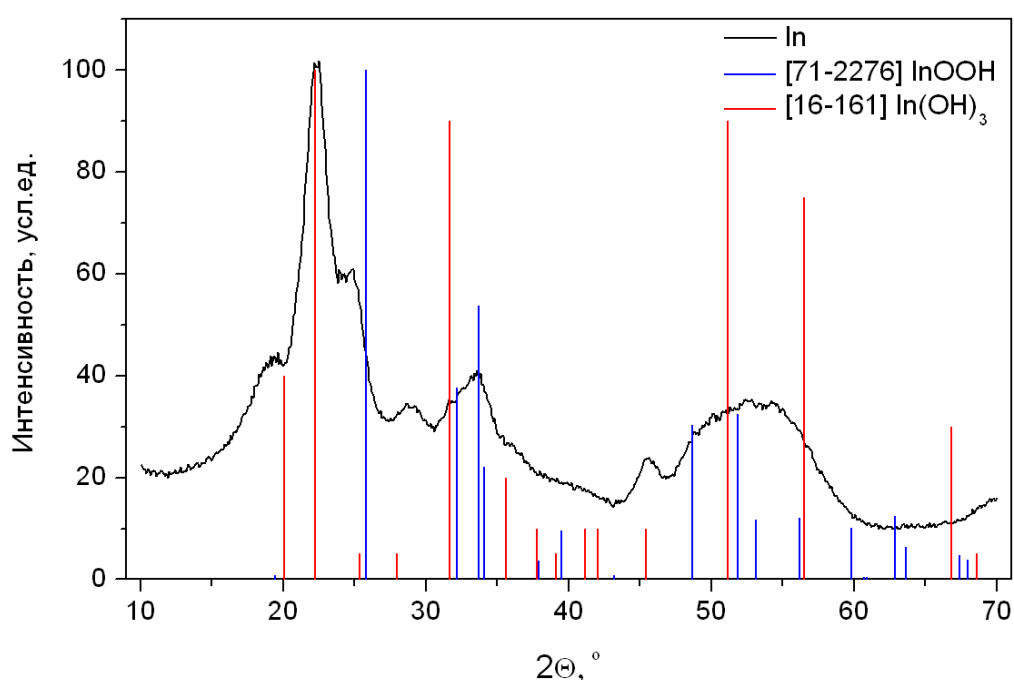
Галлийсодержащие фазы в высушенном осадке не были обнаружены методом РФА даже в случае высокой концентрации Ga (10 ат.%). Для исследования возможного галлийсодержащего соединения, образующегося в условиях осаждения, был проведён эксперимент, в котором к раствору  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  добавляли раствор  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ . Высушенный осадок, полученный таким образом, представляет собой оксогидроксид галлия  $\text{GaOOH}$  (рис. 43):



**Рис. 43.** Дифрактограмма осадка, полученного при взаимодействии растворов  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

В случае образцов, содержащих одновременно галлий и цинк, наложение рефлексов фаз основного карбоната цинка и оксогидроксида галлия не позволяет сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии галлийсодержащих фаз в осадках. Отсутствие рефлексов от Ga-содержащих фаз может быть связано с тем, что они распределены по поверхности кристаллов в виде мелкодисперсной фазы или образуют самостоятельную рентгеноаморфную фазу.

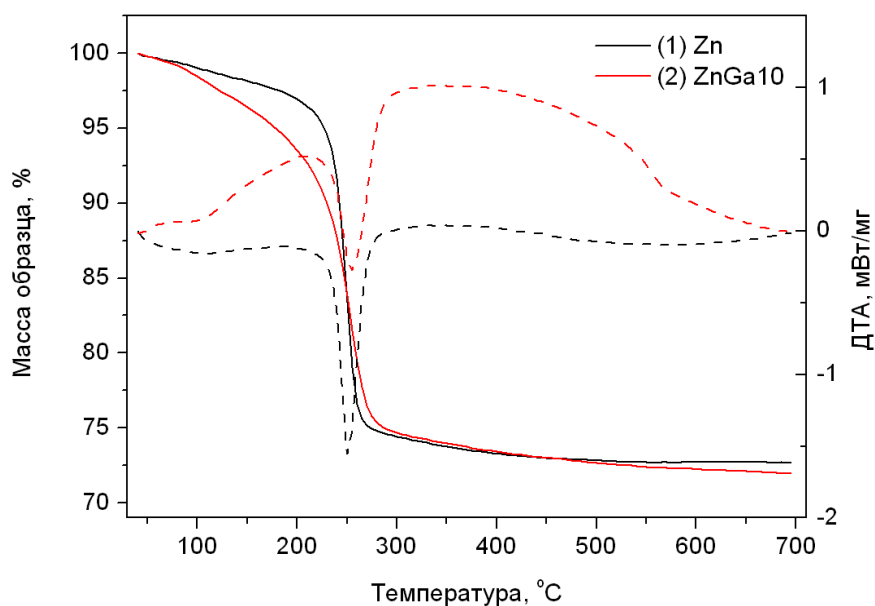
Аналогичная ситуация наблюдается для образцов, содержащих индий. В осадке, образованном в результате взаимодействия растворов  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , присутствуют кристаллические фазы  $\text{InOOH}$  и  $\text{In}(\text{OH})_3$  (рис. 44). На дифрактограммах образцов, содержащих индий и цинк, рефлексы In-содержащих фаз не наблюдаются.



**Рис. 44.** Дифрактограмма осадка, полученного при взаимодействии растворов  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

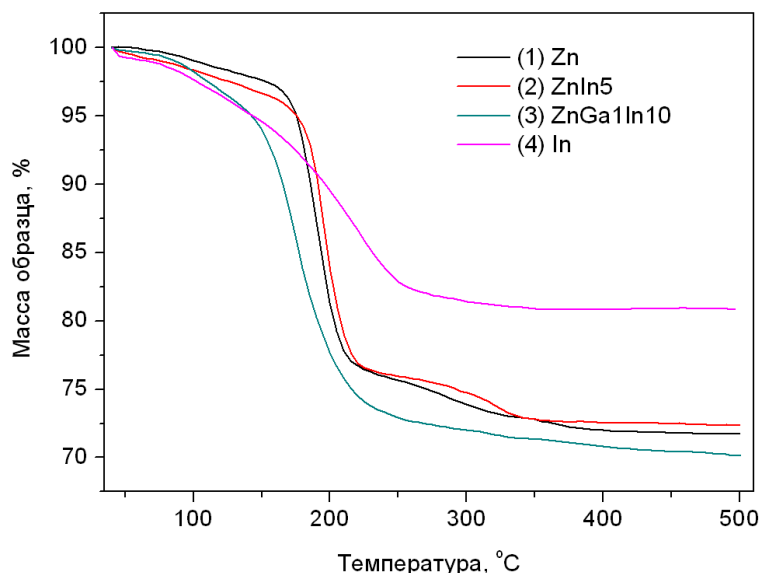
Для определения температуры разложения полученных осадков с образованием оксидов использовали методы термического анализа – ТГ и ДТА. Результаты, полученные для образца  $\text{Zn}_x(\text{OH})_{2y}(\text{CO}_3)_{x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , представлены на рис. 45(1). До температуры 220°C наблюдается плавное уменьшение массы, что может быть связано с потерей воды, содержащейся в образце. В интервале температур 220 – 280°C происходит резкое уменьшение массы (– 26.5%). Теоретические значения потери массы при разложении с образованием  $\text{ZnO}$  составляют 26.3% для  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 25.9% для  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ . Экспериментально полученная величина близка к рассчитанным значениям потери массы для гидроксокарбонатов цинка. При температуре выше 300°C потери массы практически не происходит. На кривой ДТА разложению  $\text{Zn}_x(\text{OH})_{2y}(\text{CO}_3)_{x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  соответствует

эндотермический пик, при увеличении содержания галлия происходит его уширение (рис. 45(2)). Величины теплового эффекта разложения составляют 200 – 260 Дж/г.



**Рис. 45.** Результаты ТГ (сплошные линии) и ДТА (пунктирные линии) основного карбоната цинка (1) и осадка, полученного при осаждении из раствора, содержащего 10 ат.% Ga (2). Скорость нагрева – 10°C/мин.

Зависимости изменения массы от температуры для образцов, использующихся для получения нанокристаллических порошков ZnO(In), и для продукта, полученного при осаждении из раствора нитрата индия, представлены на рис. 46.



**Рис. 46.** Результаты ТГ и ДТА основного карбоната цинка (1), осадков, полученных при осаждении из растворов, содержащих 5 ат.% In (2), 1 ат.% Ga и 10 ат.% In (3), нитрат индия (4). Скорость нагрева – 5°C/мин.

При уменьшении скорости нагрева на кривых потери массы для образцов с содержанием индия 0 – 5 ат.% наблюдаются две ступени. При увеличении концентрации допирующих добавок до 11 ат.% на кривых ТГ наблюдается только одна ступень потери массы в широком интервале температур.

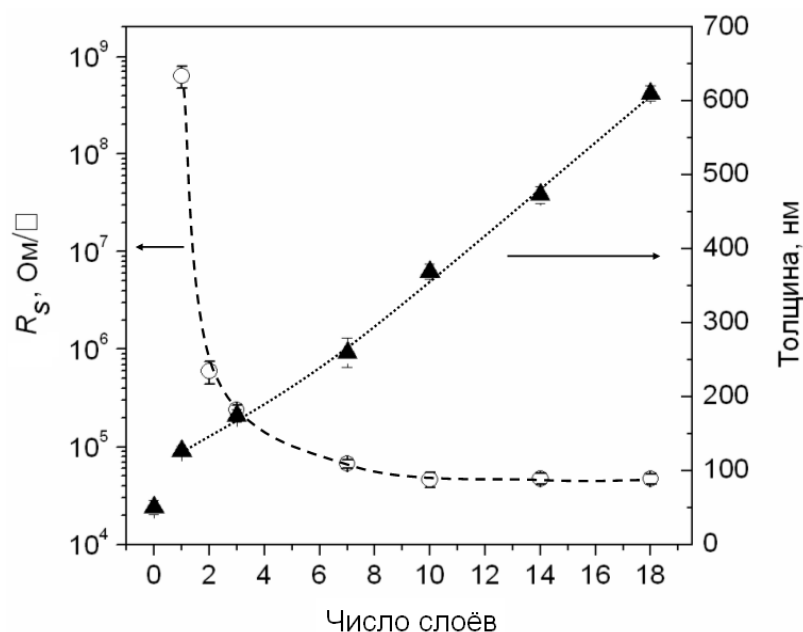
На основании представленных данных была выбрана температура отжига, которая, с одной стороны, позволяет полностью провести разложение полученных осадков до оксидов и, с другой стороны, не приводит к существенному увеличению размера кристаллитов. Минимальная температура отжига для получения нанокристаллических порошков ZnO, ZnO(Ga), ZnO(In), ZnO(Ga,In) составила 250°C.

### 3.1.2. Тонкие плёнки

Основными параметрами синтеза плёнок методом напыливания на вращающуюся подложку являются: (i) состав раствора (концентрация исходных веществ, растворитель, стабилизатор), (ii) режим вращения подложки, (iii) количество наносимых слоёв, (iv) температура и атмосфера отжига, (v) длительность отжига. В настоящей работе значительное внимание было уделено определению состава раствора, позволяющего получать плёнки, обладающие высокой электропроводностью и прозрачностью в видимом диапазоне спектра.

В качестве растворителей в работе использовали 2-метоксиэтанол, изопропанол и этанол. Обнаружено, что при одном и том же соотношении катионов металлов в исходном растворе значения сопротивлений плёнок, полученных при нанесении растворов в 2-метоксиэтаноле, в 50 и 5 раз ниже, чем для плёнок, полученных из растворов в изопропаноле и этаноле, соответственно. Таким образом, 2-метоксиэтанол был выбран в качестве растворителя для получения плёнок ZnO, ZnO(Ga), ZnO(In) и ZnO(Ga,In).

Следующим этапом работы был подбор оптимального числа наносимых слоёв для достижения высоких значений проводимости плёнок. Для этого были получены плёнки с разным числом слоёв из одного и того же раствора, содержащего 1.2 ат.% Ga. На рис. 47 представлены зависимости толщины плёнок и сопротивления слоя  $R_s$  от числа наносимых слоёв. Увеличение числа слоёв приводит к равномерному увеличению толщины плёнок, при этом сопротивление слоя сначала значительно уменьшается, затем, для плёнок, состоящих из 10 и более слоёв, принимает одинаковые значения в пределах погрешности измерения. На основании этих данных для дальнейшего исследования влияния катионного состава на свойства плёнок были синтезированы образцы, содержащие 10 нанесённых слоёв.



**Рис. 47.** Зависимость удельного сопротивления слоя  $R_s$  и толщины плёнок от числа нанесенных слоёв. Значение «0» на шкале «Число слоёв» соответствует подслою ZnO. Все данные приведены для плёнок после отжига при 500°C [129].

## 3.2. Катионный состав

### 3.2.1. Катионный состав нанокристаллических порошков

Катионный состав нанокристаллических порошков ZnO(Ga), ZnO(In), ZnO(Ga,In), определённый методом ICP-MS, представлен в таблице 9. Для пяти образцов ZnO(Ga) с различным содержанием галлия катионный состав анализировали также методом ICP-OES для подтверждения правильности определения состава методом ICP-MS. Результаты, полученные методами ICP-MS и ICP-OES, практически совпадают и находятся в пределах погрешности (табл. 11), что позволило в дальнейшем использовать только один метод для определения состава.

**Таблица 11.** Содержание Ga в образцах, определённое методами ICP-MS и ICP-OES.

Обозначение образца	Содержание галлия, ат.%	
	ICP-MS	ICP-OES
ZnGa1_250	$1.02 \pm 0.06$	$1.02 \pm 0.06$
ZnGa2_250	$2.39 \pm 0.14$	$2.40 \pm 0.10$
ZnGa3_250	$3.1 \pm 0.2$	$3.1 \pm 0.2$
ZnGa4.1_250	$4.1 \pm 0.3$	$4.3 \pm 0.3$
ZnGa4.3_250	$4.3 \pm 0.3$	$4.5 \pm 0.3$

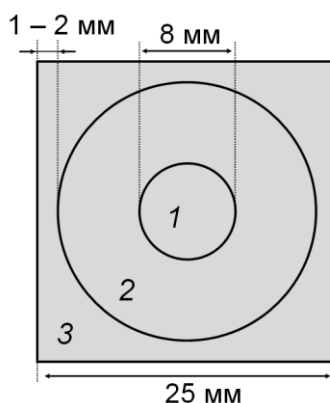
Содержание галлия и индия в порошках на основе оксида цинка достаточно хорошо совпадает с составом, заданным при синтезе. Отклонение состава от заданного при синтезе наблюдается для высоких содержаний галлия и индия (более 5 ат.%).

### 3.2.2. Катионный состав тонких плёнок

Катионный состав плёнок определён двумя независимыми методами – ICP-MS и EDX. Для анализа методом ICP-MS материал смывали раствором азотной кислоты с предварительно отрезанного участка стекла с нанесённой плёнкой и исследовали полученный раствор. В случае EDX исследовали разные участки плёнки на подложке. В обоих методах анализа площадь проанализированного участка плёнки для единичного измерения составляла 2 – 3 мм<sup>2</sup>.

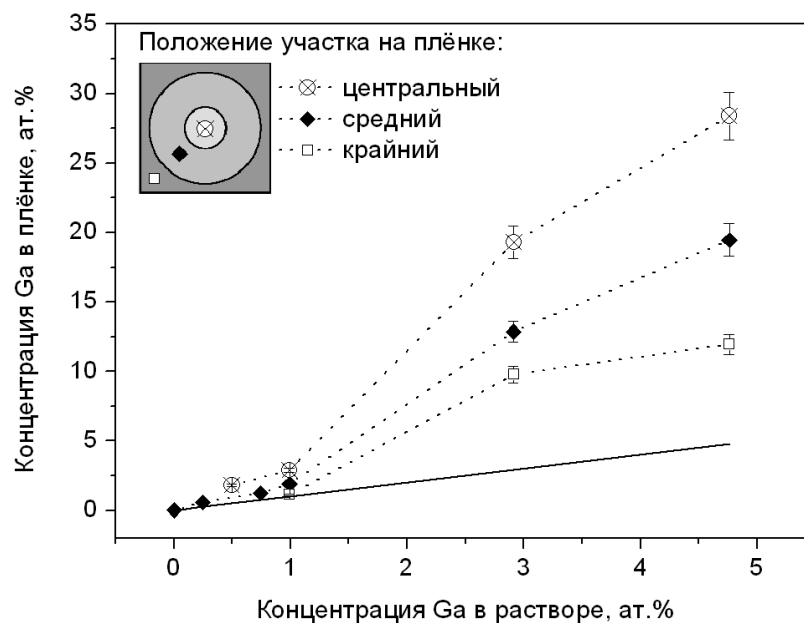
#### Метод ICP-MS

Катионный состав плёнок, сформированных в результате отжига при 500°C, отличается от заданного в исходных растворах. Содержание галлия и индия в плёнках во всех случаях превышает заданное при синтезе, с увеличением концентрации допирующих примесей это отклонение увеличивается. В наибольшей степени этот эффект проявляется для плёнок ZnO(Ga) с высоким содержанием галлия. Также обнаружены отличия состава для разных участков плёнки: для центра плёнки концентрации допирующих примесей наиболее сильно завышены. Приведённые в таблице 10 концентрации галлия и индия в плёнках соответствуют «среднему» участку плёнки (между центром и краем, где образовывалась более равномерная по толщине и свойствам плёнка, рис. 48).

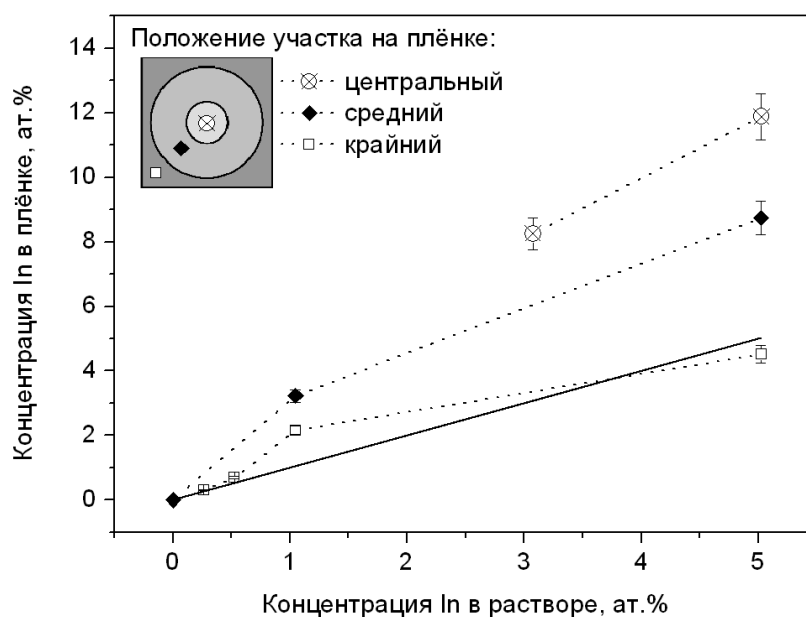


**Рис. 48.** Схематическое изображение расположения различных участков плёнки: (1) – центральный, (2) – средний, (3) – крайний.

Содержание Ga и In в разных участках плёнки показано на рис. 49 и 50.

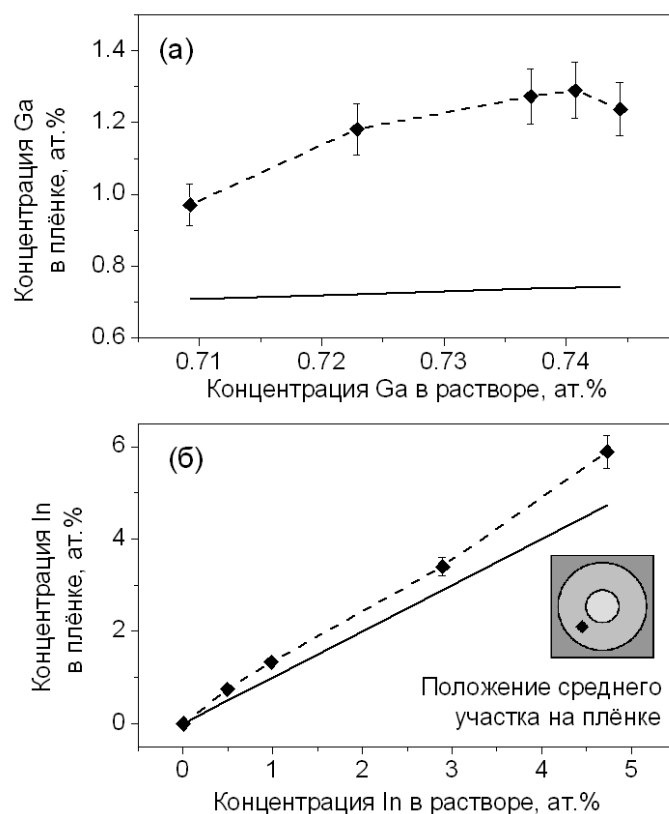


**Рис. 49.** Зависимость содержания Ga в разных участках плёнок ZnO(Ga) от состава исходного раствора. Сплошная линия соответствует ситуации, при которой катионный состав плёнки точно совпадает с составом исходного раствора.



**Рис. 50.** Зависимость содержания In в разных участках плёнок ZnO(In) от состава исходного раствора. Сплошная линия соответствует ситуации, при которой катионный состав плёнки точно совпадает с составом исходного раствора.

В целом для системы ZnO(Ga,In) наблюдается меньшее отклонение состава от заданного при синтезе для всех участков плёнки. Содержание галлия и индия в ZnO(Ga,In) для «среднего» участка плёнок представлено на рис. 51.



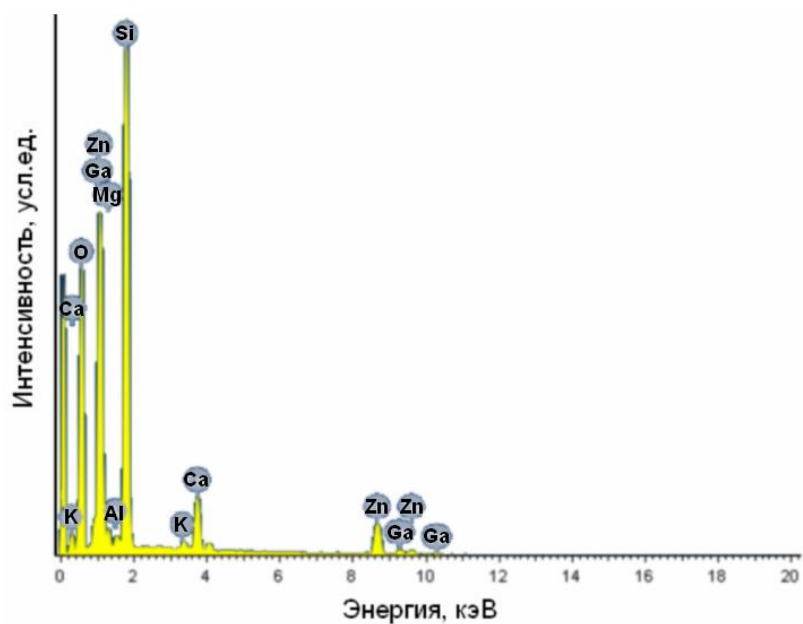
**Рис. 51.** Зависимость содержания Ga (а) и In (б) в разных участках плёнок ZnO(Ga,In) от состава исходного раствора. Сплошные линии соответствуют ситуации, при которой катионный состав плёнки точно совпадает с составом исходного раствора.

### Метод локального рентгеноспектрального анализа

В данном разделе представлены результаты исследования состава методом EDX для образцов плёнок ZnO(Ga), ZnO(In), ZnO(Ga,In), полученных из растворов, содержащих 3 ат.% Ga (*f*-ZnGa<sub>3</sub>), 3 ат.% In (*f*-ZnIn<sub>3</sub>), 0.7 ат.% Ga и 2.9 ат.% In (*f*-ZnGa<sub>0.7</sub>In<sub>3</sub>).

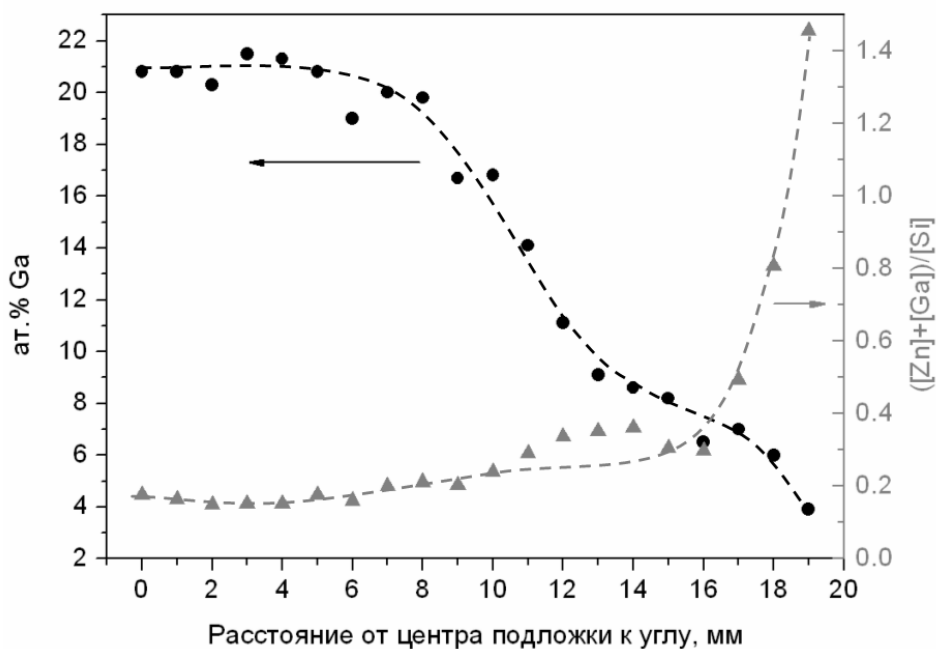
Анализ катионного состава плёнок проводили от центра к краю (углу) с шагом 1 мм (*f*-ZnGa<sub>3</sub>) или 2 мм (*f*-ZnIn<sub>3</sub>, *f*-ZnGa<sub>0.7</sub>In<sub>3</sub>) для прямоугольных областей размером 1 мм × 3 мм. Помимо содержания галлия и индия в плёнках для всех точек было определено соотношение суммарного содержания катионов в плёнке к концентрации кремния ( $[\text{Zn}] + [\text{M}] / [\text{Si}]$ ), пропорциональное толщине плёнки. Кремний входит в материал подложки (стекло) и уменьшение интенсивности его линии свидетельствует о росте толщины плёнки [134]. Пример спектра EDX, снятого с участка плёнки *f*-ZnGa<sub>3</sub> на расстоянии 8 мм от центра, представлен на рис. 52. На спектрах EDX присутствуют линии элементов, входящих как в состав подложки (O, Mg, Al, Si, K, Ca), так и плёнки (O, Zn, Ga).





**Рис. 52.** Спектр EDX для участка плёнки  $f\text{-ZnGa}_3$  на расстоянии 8 мм от центра.

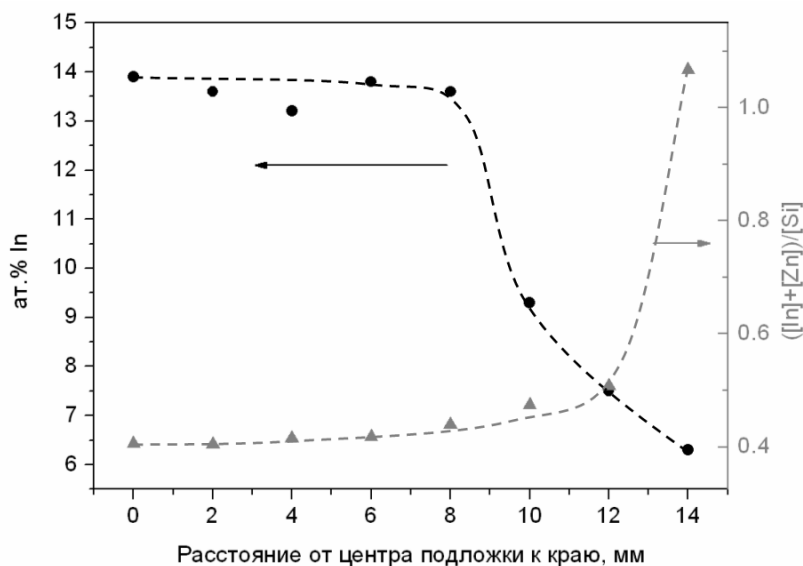
На рис. 53 представлены результаты исследования состава плёнки  $f\text{-ZnGa}_3$  при переходе от центра к углу подложки.



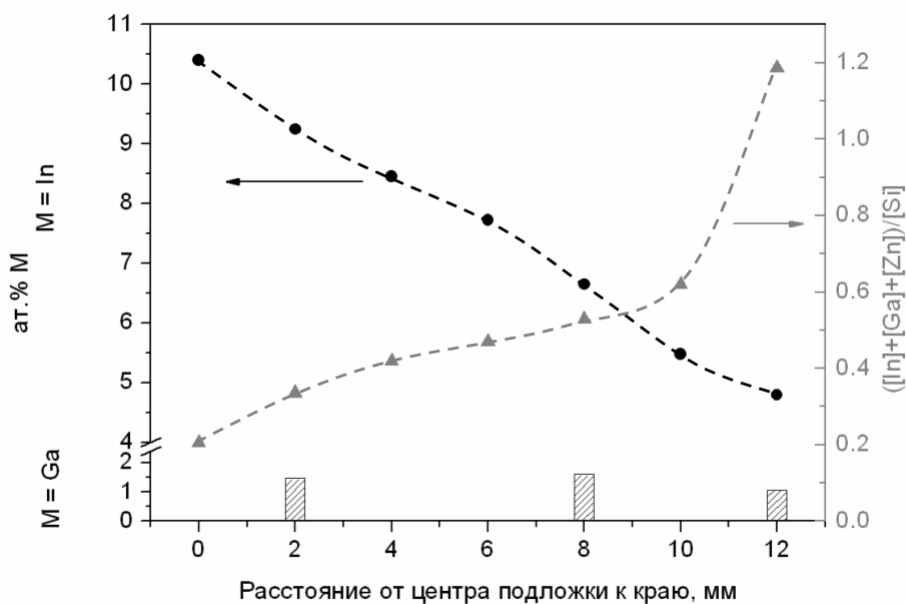
**Рис. 53.** Результаты исследования состава плёнки  $f\text{-ZnGa}_3$  при переходе от центра к углу подложки.

От центра к краю увеличивается соотношение  $([\text{Zn}]+[\text{Ga}])/[\text{Si}]$ , что свидетельствует об увеличении толщины плёнки. Концентрация галлия изменяется обратным образом от 20 – 22 ат.% для центра до 4 – 5 ат.% для края плёнки.

Для плёнок  $f\text{-ZnIn}_3$  и  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_3$  обнаружены аналогичные тенденции в изменении концентрации допирующей добавки и толщины плёнки при переходе от центра к краю подложки (рис. 54, 55). Однако отличие состава и толщины в разных участках плёнки максимально для  $f\text{-ZnGa}_3$ .

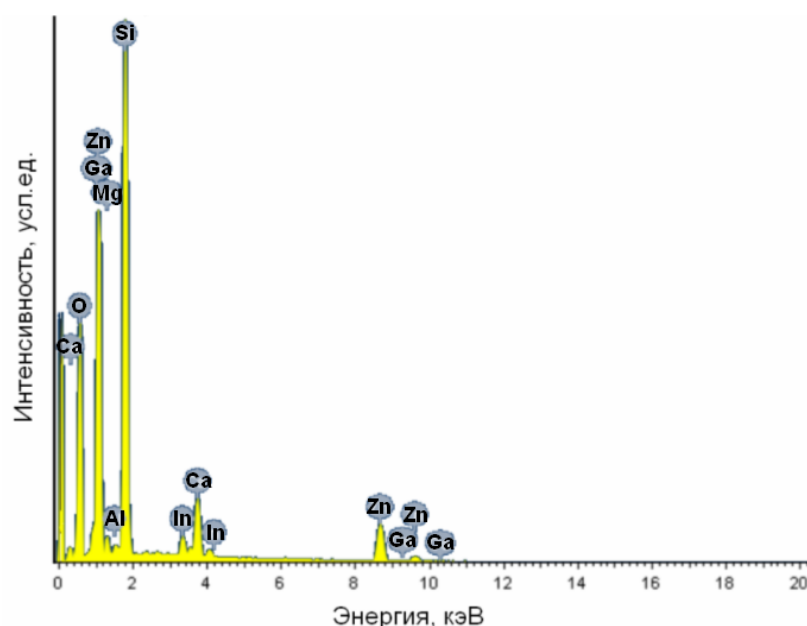


**Рис. 54.** Результаты исследования состава плёнки  $f\text{-ZnIn}_3$  при переходе от центра к краю подложки.



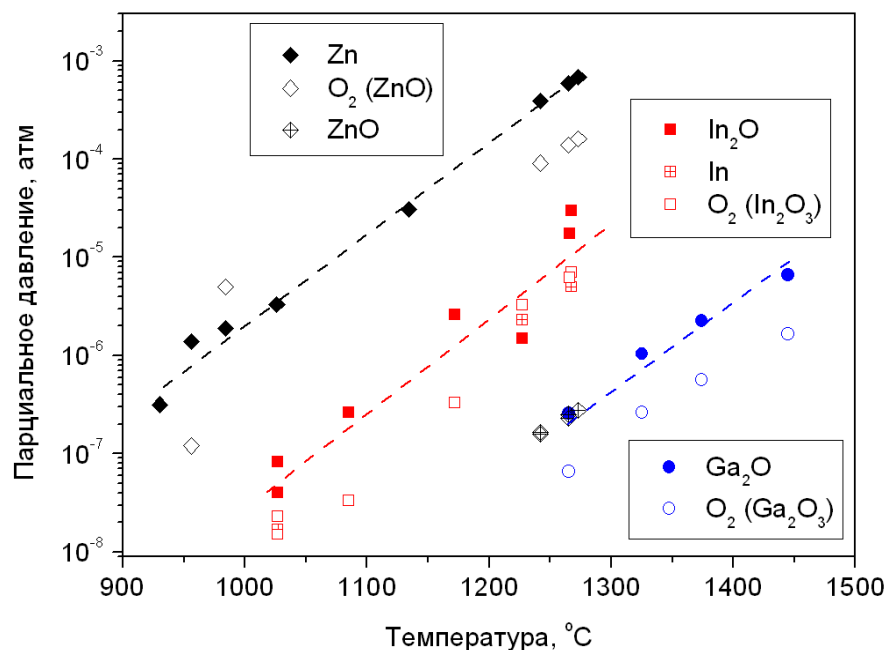
**Рис. 55.** Результаты исследования состава плёнки  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_3$  от центра к краю.

Для плёнки  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_3$  анализ на всех областях показал наличие цинка и индия, галлий был обнаружен только для некоторых участков плёнки на уровне 1.0 – 1.6 ат.% (рис. 56). Можно предположить, что это обусловлено низкой чувствительностью метода EDX.



**Рис. 56.** Спектр EDX для участка плёнки  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_3$  на расстоянии 2 мм от центра.

Одним из объяснений отклонения катионного состава плёнок от заданного при синтезе может быть то, что завышение концентрации допирующей добавки происходит вследствие частичного испарения оксидов с поверхности материала при отжиге. В работе [11] приводятся величины парциальных давлений основных компонентов пара – Zn,  $\text{In}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}$ , образующих газовую фазу при испарении оксидов цинка, индия и галлия. При 1265 – 1266°C (минимальная температура, для которой представлены данные по испарению  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) соотношение парциальных давлений  $\text{Zn}:\text{In}_2\text{O}:\text{Ga}_2\text{O}$  составляет примерно 2300:67:1 (рис. 57). Таким образом, наиболее летучим компонентом плёнок является оксид цинка, наименее летучим – оксид галлия, что может приводить к большему завышению содержания галлия по сравнению с индием в плёнках после отжига. Толщина плёнок невелика и лежит в интервале 250 – 370 нм для 10 нанесенных слоёв, следовательно, испарение оксидов с поверхности играет существенную роль. Предположение об испарении оксида цинка было высказано авторами [83] для объяснения изменения содержания индия в порошках  $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$  при отжиге при 600 – 1000°C (см. раздел 1.2.2).



**Рис. 57.** Парциальные давления компонентов, соответствующие испарению оксидов ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Открытые символы соответствуют парциальному давлению кислорода, образующемуся при разложении соответствующих оксидов. График построен на основе значений парциальных давлений компонентов [11]. Пунктирные линии показывают тенденции в зависимости парциальных давлений от температуры для основных продуктов разложения оксидов – Zn, In<sub>2</sub>O, Ga<sub>2</sub>O.

Другой фактор, который может влиять на изменение состава – частичное растворение и удаление с поверхности ZnO, образованного при сушке предыдущих слоёв, при нанесении последующих слоёв плёнки. Сопоставление констант гидролиза для Zn<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup> и In<sup>3+</sup> ( $pK = 9.0, 2.6$  и  $4.0$ , соответственно [135]) показывает, что для растворов, содержащих данные катионы в одинаковых концентрациях, водородный показатель pH уменьшается в ряду Zn<sup>2+</sup> >> In<sup>3+</sup> > Ga<sup>3+</sup>. Увеличение кислотности раствора может приводить к частичному растворению поверхностных слоёв ZnO и удалению катионов цинка (например, в форме гидратированного иона Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub><sup>2+</sup>) с подложки в процессе вращения.

### 3.3. Фазовый состав

#### 3.3.1. Фазовый состав нанокристаллических порошков ZnO(M)

При разложении основного карбоната цинка при температурах 200 – 800°C образуется оксид цинка со структурой вюрцита (рис. 58). На дифрактограммах порошков ZnO(M) с различным содержанием галлия и индия, полученных в результате отжига прекурсоров при 250°C, присутствует только одна фаза – оксид цинка (вюрцит) (рис. 59, 60). Рефлексы второй фазы – галлата цинка  $ZnGa_2O_4$  со структурой шпинели ([38-1240] ICDD) – были обнаружены только для образца с содержанием галлия 7.5 ат.%, полученного отжигом при 800°C (рис. 61).

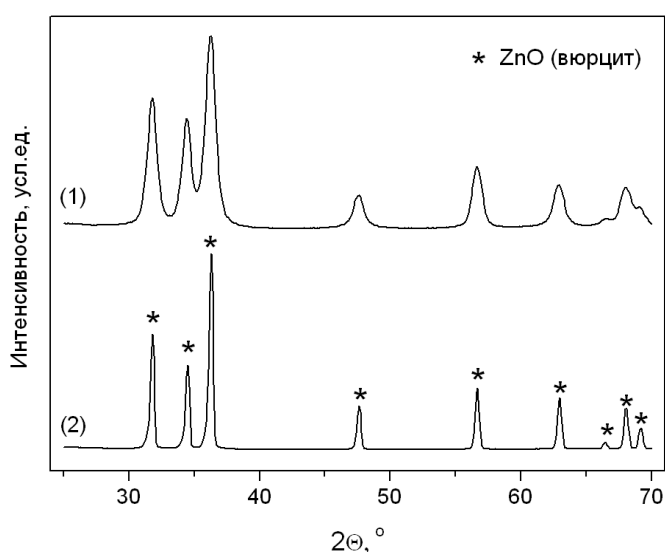


Рис. 58. Дифрактограммы образцов Zn<sub>250</sub> (1) и Zn<sub>800</sub> (2).

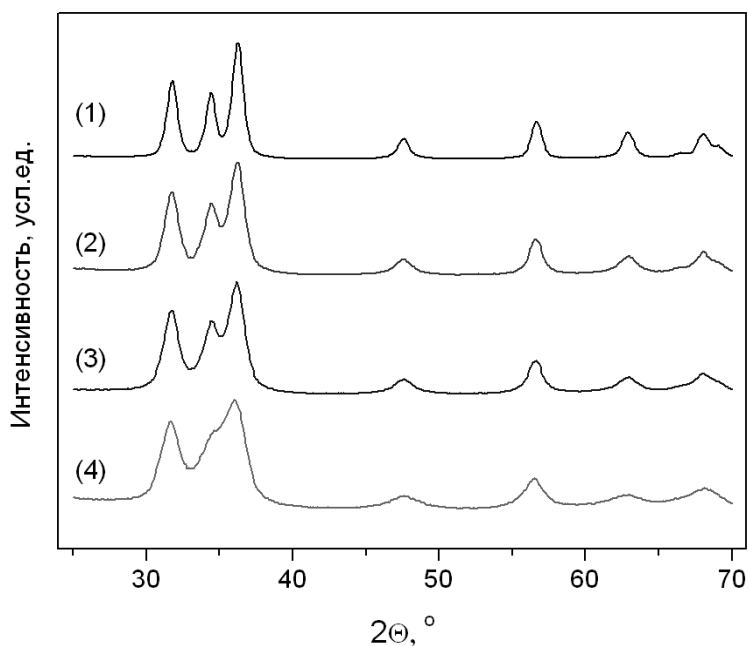
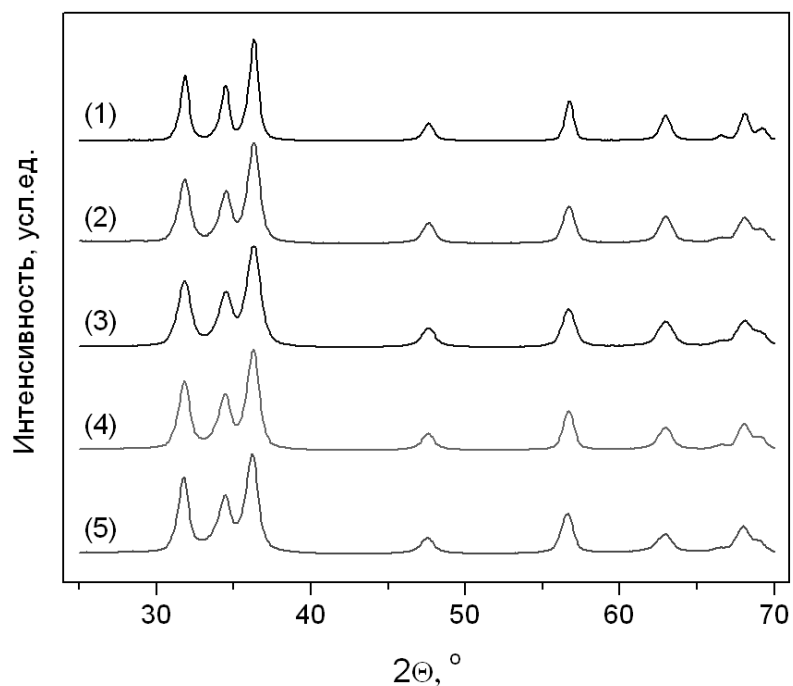
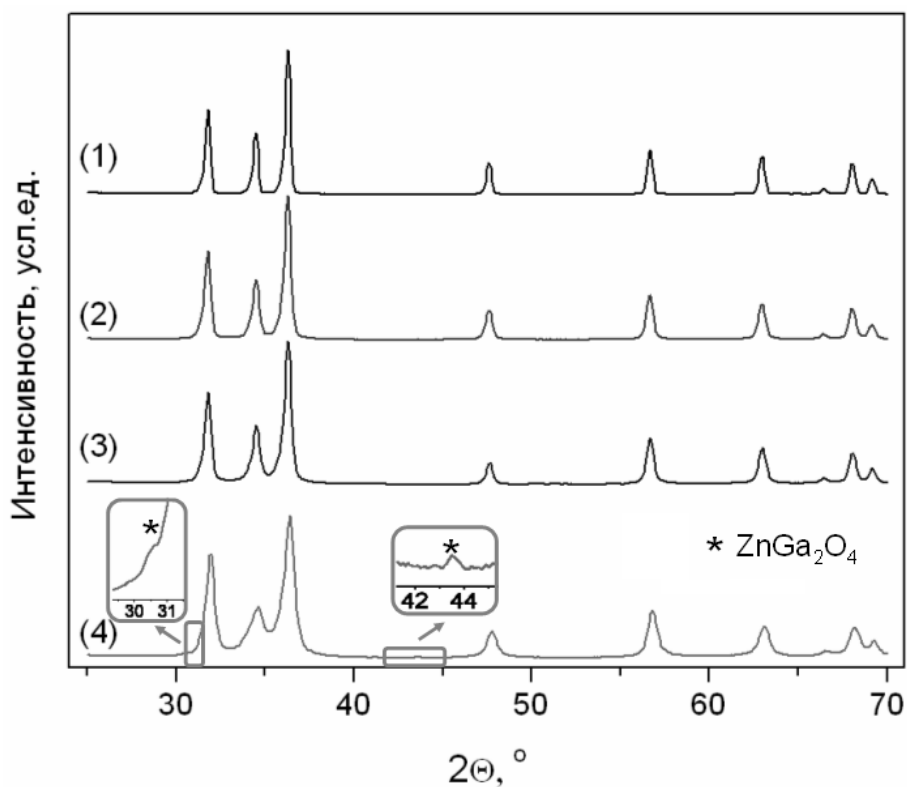


Рис. 59. Дифрактограммы порошков ZnO(Ga), полученных отжигом при 250°C: (1) – Zn<sub>250</sub>, (2) – ZnGa<sub>3\_250</sub>, (3) – ZnGa<sub>4.3\_250</sub>, (4) – ZnGa<sub>9.5\_250</sub>.



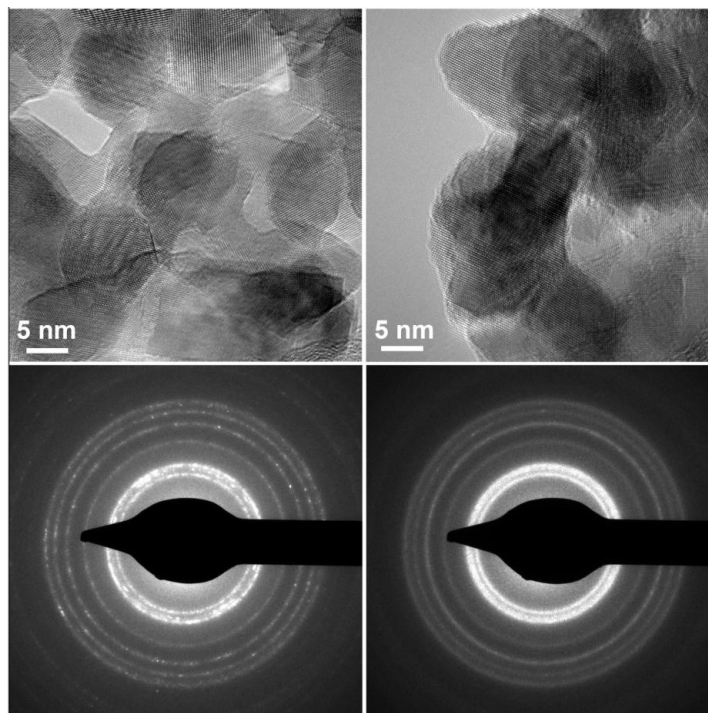
**Рис. 60.** Дифрактограммы нанокристаллических порошков ZnO(In): (1) – ZnIn0\_250, (2) – ZnIn0.5\_250, (3) – ZnIn1\_250, (4) – ZnIn3\_250, (5) – ZnIn5\_250.



**Рис. 61.** Дифрактограммы порошков ZnO(Ga), полученных отжигом при 800°C: (1) – Zn\_800, (2) – ZnGa2.6\_800, (3) – ZnGa3.6\_800, (4) – ZnGa7.5\_800.

Микрофотографии образцов Zn\_250 и ZnGa4\_250 представлены на рис. 62. Изображения ПЭМВР свидетельствуют о том, что оба образца состоят из

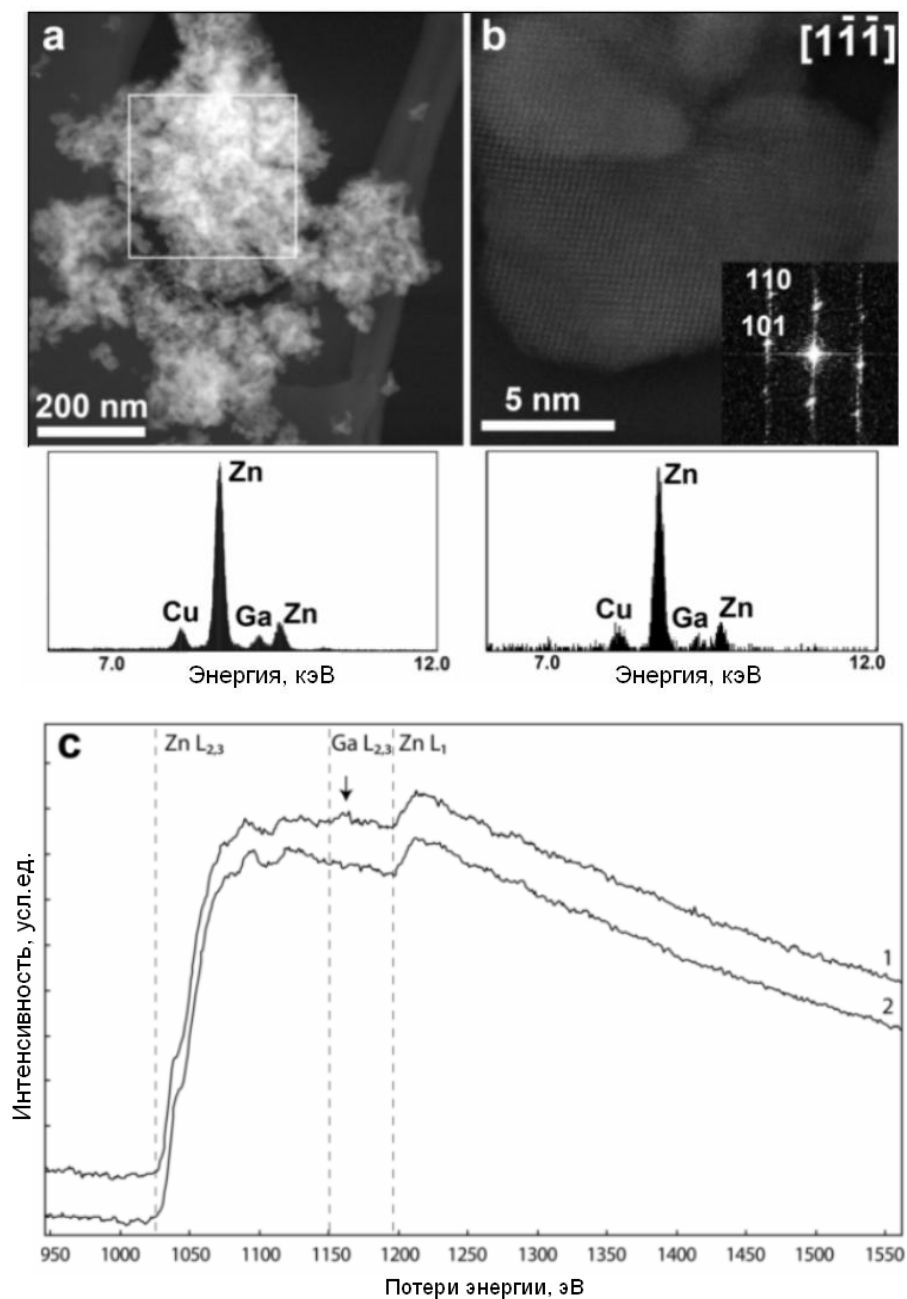
кристаллических частиц. Изображения электронной дифракции идентичны и полностью соответствуют структуре вюрцита. Таким образом, данные электронной дифракции подтверждают результаты РФА образца ZnGa4\_250, а именно наличие только одной кристаллической фазы.



**Рис. 62.** Данные ПЭМ для нанокристаллических порошков ZnO (Zn\_250, слева) и ZnO(Ga), (ZnGa4\_250, справа). Сверху вниз представлены: изображения ПЭМВР; изображения электронной дифракции [126].

### 3.3.2. Анализ растворимости Ga и In в нанокристаллических порошках ZnO(M)

В общем случае при введении допирующих добавок в ZnO примесные катионы сложным образом распределяются между объёмом и поверхностью материала. Встраивание их в структуру оксида цинка в основном происходит до достижения величины растворимости примеси. При превышении этой величины осуществляется их концентрирование в виде сегрегации на поверхности зёрен ZnO(M) или образование собственной M-содержащей фазы. Поскольку методом рентгеновской дифракции для порошков ZnO(M), полученных при температуре отжига 250°C, не была обнаружена вторая фаза даже при содержании 9.5 ат.% Ga или 12.5 ат.% In, была предпринята попытка определения возможных сегрегаций Ga-содержащих фаз на границах зёрен ZnO(Ga) для образца ZnGa4\_250 методами EDX и EELS [126].



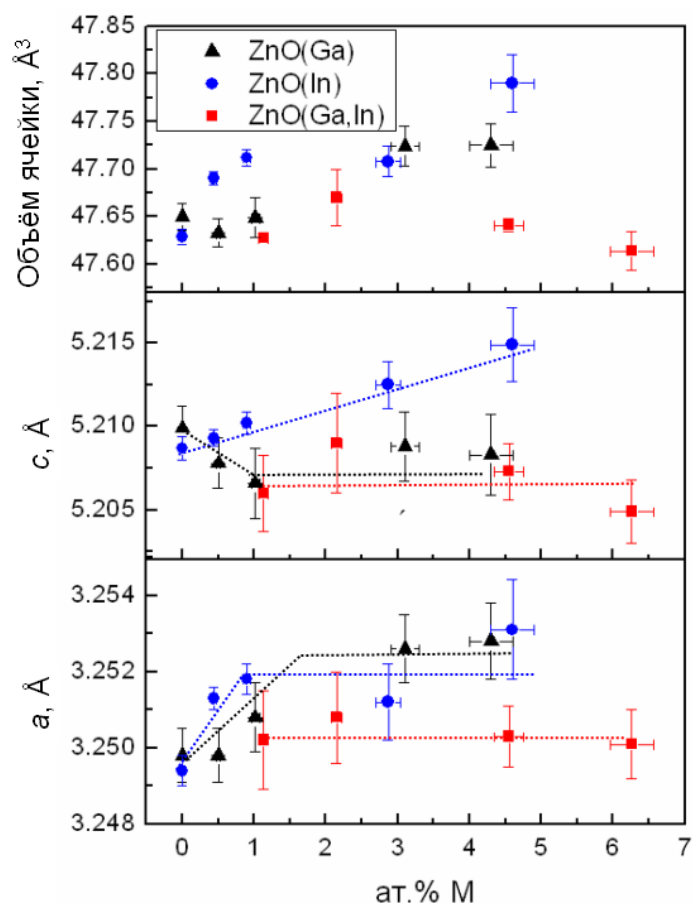
**Рис. 63.** Анализ состава образца ZnGa<sub>4</sub>\_250 [126]: а) агломерат наночастиц и соответствующий ему спектр EDX; б) единичная наночастица со структурой вюрцита и её EDX спектр; в) спектры EELS для агломерированных частиц образца ZnGa<sub>4</sub>\_250 (1) и Zn<sub>250</sub> (2). Стрелкой отмечен пик, соответствующий линии Ga L<sub>2,3</sub>. Появление пиков Cu на спектре EDX связано с держателем образца (медная сетка).

Спектры EDX и EELS для агломерата, состоящего из частиц образца ZnGa<sub>4</sub>\_250, представлены на рис. 63а,в. Оба метода подтверждают наличие галлия в образце. На спектре EELS край полосы поглощения Ga L<sub>2,3</sub> сильно перекрывается с краем поглощения Zn L<sub>2,3</sub>, и на спектре проявляется в виде пика с началом при 1150 эВ (рис. 63с). Существование этого пика становится очевидным при сравнении с EELS спектром образца недопированного ZnO. Наложение L-краёв поглощения Zn и Ga и достаточно низкая концентрация галлия делают невозможным составление карты распределения Zn и



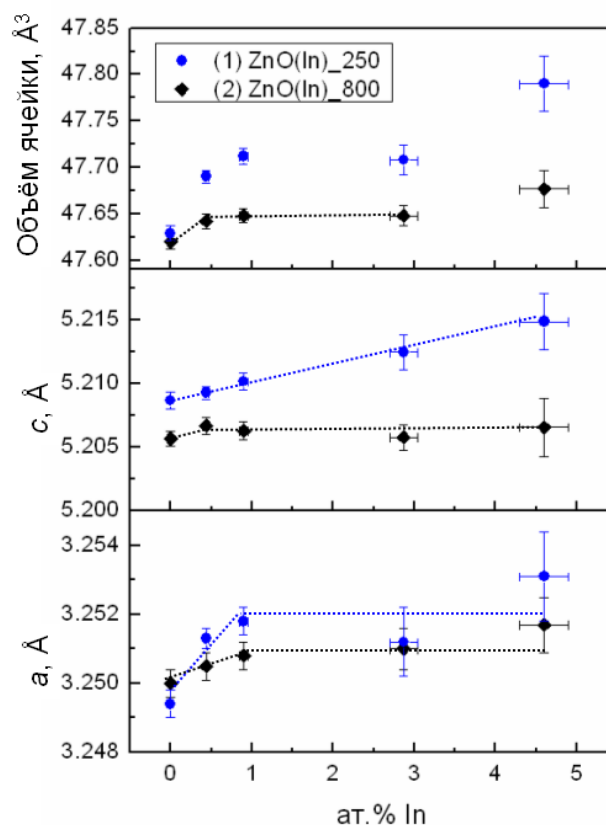
Ga с помощью методов EFTEM (*energy-filtered transmission electron microscopy*, просвечивающая электронная микроскопия с использованием энергетического фильтра) и STEM-EELS. Исследование единичной частицы со структурой вюрцита (образец ZnGa<sub>4</sub>\_250) методом EDX (рис. 63b) показало, что частица содержит галлий. Интенсивности K-линии галлия в спектре EDX для единичной частицы сопоставимы с данными для агрегированных частиц. Эти данные подтверждают гомогенное распределение галлия в образце. Вследствие низкого содержания галлия и, следовательно, высокого уровня шума из данных EDX нельзя сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии концентрирования галлия на поверхности нанокристаллических частиц образца.

Растворимость донорных примесей в оксиде цинка определена из зависимости параметров элементарной ячейки ZnO от концентрации допирующих добавок. Встраивание ионов Ga<sup>3+</sup> и In<sup>3+</sup>, имеющих отличные от Zn<sup>2+</sup> ионные радиусы, в структуру оксида цинка должно приводить к изменению параметров элементарной ячейки. В соответствии с литературными данными (раздел 1.2.2.2.) допирование оксида цинка галлием и индием приводит к различным зависимостям параметров *a* и *c* от состава в зависимости от условий получения материалов. Уширение дифракционных максимумов с ростом содержания допирующих примесей приводит к увеличению ошибки определения параметров для образцов с высоким содержанием Ga и In. Зависимости параметров элементарной ячейки от состава нанокристаллических порошков ZnO(M) представлены на рис. 64. При введении от 0 до 1 ат.% галлия и индия в ZnO происходит увеличение параметра *a*, затем значение выходит на плато. Параметр *c* при допировании галлием в интервале от 0 до 1 ат.% также уменьшается, а при введении индия – монотонно увеличивается с ростом содержания In. Аналогичная зависимость параметров элементарной ячейки *a* и *c* от содержания галлия получена в работе [86], противоположное изменение параметров авторы связывают с анизотропным расширением ячейки вюрцита при замещении катионов цинка катионами галлия. В случае ZnO(In) увеличение обоих параметров может быть связано с тем, что катион индия обладает большим ионным радиусом. Другие возможные объяснения увеличения параметров с ростом концентрации индия – увеличение концентрации антисвязывающих электронов в зоне проводимости [89], увеличение силы отталкивания в кристаллической решётке вследствие введения катиона In<sup>3+</sup> с большим положительным зарядом по сравнению с Zn<sup>2+</sup> [93]. Из представленных на рис. 64 данных растворимость галлия и индия в ZnO может быть оценена как ~ 1 ат.%.



**Рис. 64.** Зависимости параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $c$  и объёма ячейки ZnO от концентрации  $M$  в образцах ZnO( $M$ ), полученных отжигом при 250°C.

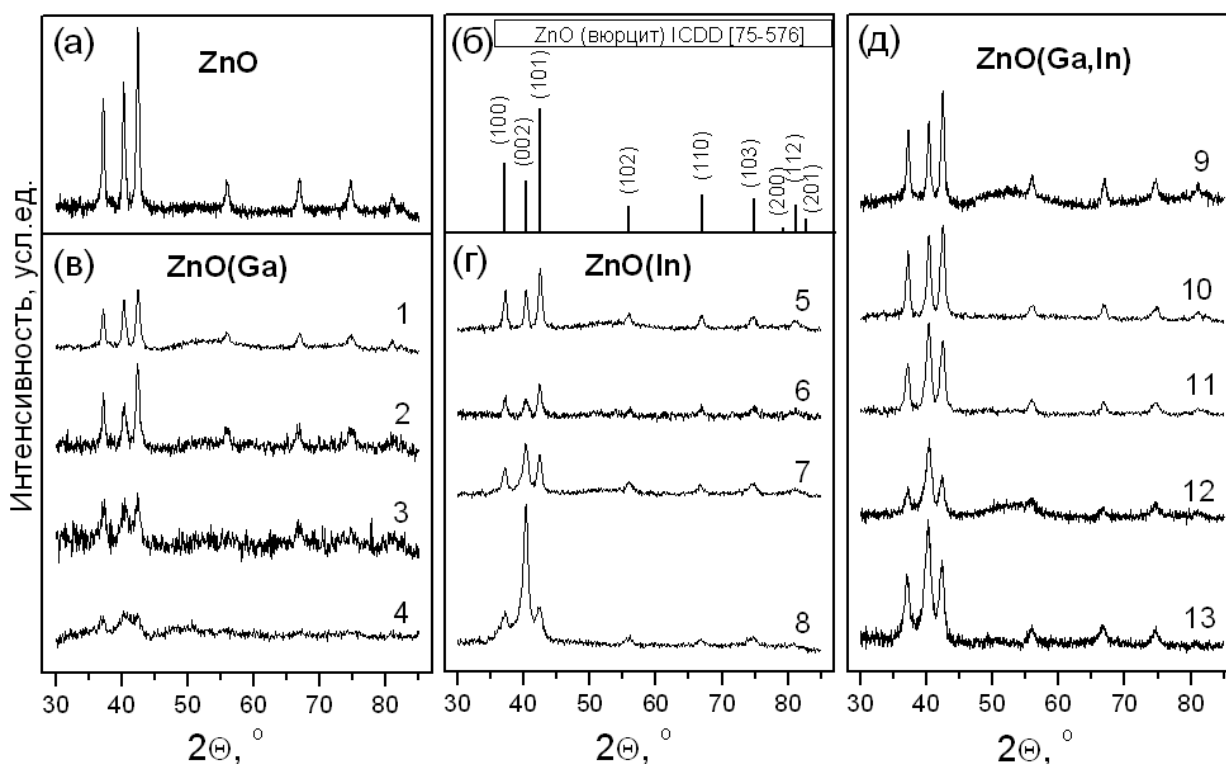
Параметры элементарной ячейки ZnO для образцов ZnO(In) были определены для образцов, подвергнутых дополнительному отжигу при 800°C в течение 5 ч для увеличения степени кристалличности и, следовательно, качества дифрактограмм. Результаты зависимости параметров от состава представлены на рис. 65. Для недопированного оксида цинка отжиг при 800°C приводит к уменьшению параметра  $c$  элементарной ячейки ZnO, параметр  $a$  в пределах погрешности не изменяется. При повышении температуры отжига с ростом содержания индия величина изменения параметров относительно недопированного оксида цинка уменьшается. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что концентрация индия, входящего в структуру оксида цинка, находится в пределах 0.5 – 1 ат.% (температура дополнительного отжига 800°C).



**Рис. 65.** Зависимости параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $c$  и объёма ячейки ZnO от концентрации In в образцах ZnO(In), полученных отжигом при 250°C (1) и после дополнительного отжига при 800°C (2).

### 3.3.3. Фазовый состав тонких плёнок ZnO(M)

Фазовый состав плёнок определяли методом рентгеновской дифракции. После сушки при 200°C плёнки являются рентгеноаморфными. После отжига при 500°C образуется поликристаллическая фаза оксида цинка со структурой вюрцита (рис. 66). Для всех плёнок, содержащих галлий и индий, на дифрактограммах также присутствует только одна фаза оксида цинка. Из-за низкого качества дифрактограмм, связанного с небольшой толщиной плёнок, определение параметров элементарной ячейки не представляется возможным.

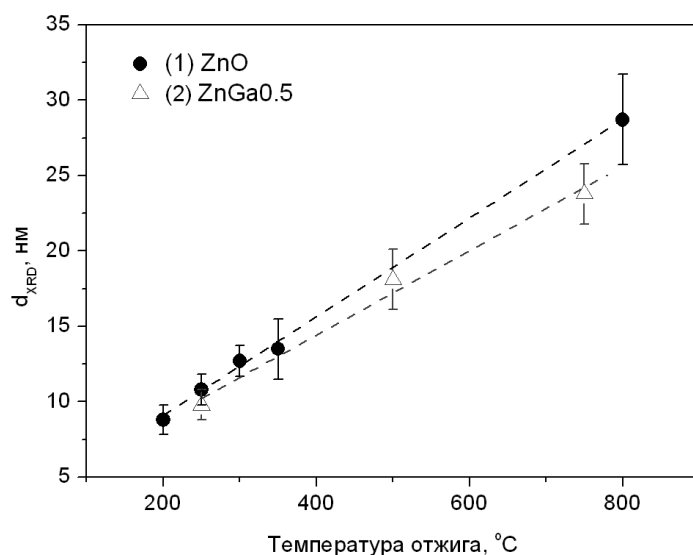


**Рис. 66.** Дифрактограммы (а) – плёнки ZnO;  
 (б) – данные порошковой дифракции (ICDD [75-576]);  
 (в) – плёнок ZnO(Ga): (1) – 1.2 ат.%, (2) – 1.9 ат.%, (3) – 12.9 ат.%, (4) – 19 ат.% Ga;  
 (г) – плёнок ZnO(In): (5) – 0.69 ат.%, (6) – 2.2 ат.%, (7) – 8.2 ат.%, (8) – 10 ат.% In;  
 (д) – плёнок ZnO(Ga,In): 1.0-1.3 ат.% Ga и (9) – 0 ат.%, (10) – 0.7 ат.%, (11) – 1.3 ат.%,  
 (12) – 3.4 ат.%, (13) – 5.9 ат.% In после отжига при 500°C [130].

### 3.4. Микроструктура

#### 3.4.1. Микроструктура нанокристаллических порошков ZnO(M)

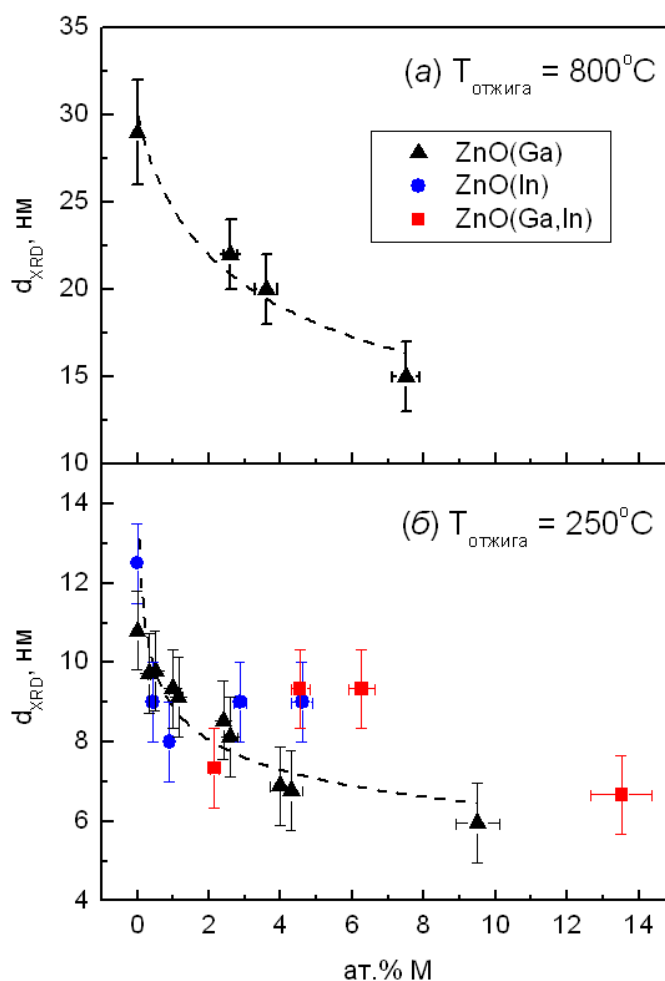
При увеличении температуры отжига происходит уменьшение ширины дифракционных пиков, что свидетельствует об увеличении размера областей когерентного рассеяния. Размеры кристаллитов  $d_{\text{XRD}}(\text{ZnO})$ , оцененные по формуле Шерера, для образцов ZnO и ZnO(Ga) представлены на рис. 67. Для всех исследованных образцов ZnO(M) увеличение температуры отжига приводит к росту размеров ОКР.



**Рис. 67.** Зависимость размера кристаллитов  $d_{XRD}(\text{ZnO})$  от температуры отжига для образцов (1) ZnO и (2) ZnO(Ga) (0.5 ат.% Ga).

Увеличение содержания Ga в порошках ZnO(Ga) при фиксированной температуре отжига приводит к уменьшению размеров кристаллитов  $d_{XRD}(\text{ZnO})$ , о чём свидетельствует уширение пиков рентгеновской дифракции (рис. 59). На рис. 68 представлены зависимости рассчитанных величин  $d_{XRD}$  от содержания галлия и индия в образцах. Увеличение концентрации Ga приводит к монотонному уменьшению размера кристаллитов. Введение In в оксид цинка в концентрации до 1 ат.% также приводит к уменьшению  $d_{XRD}(\text{ZnO})$ , которое затем выходит на постоянное в пределах погрешности значение. Иная ситуация наблюдается для порошков ZnO(Ga,In). Увеличение концентрации индия при фиксированной концентрации галлия приводит к небольшому увеличению рассчитанного по формуле Шерера значения  $d_{XRD}(\text{ZnO})$ . На ширину дифракционных пиков, помимо размера областей когерентного рассеяния, оказывают влияние микронапряжения в кристаллической структуре. Для данных серий образцов были предприняты попытки разделить вклады ОКР и микронапряжений в структуре по их угловой зависимости методом Вильямсона-Холла, однако полученные изменения значений напряжений<sup>1</sup> находятся в пределах погрешности их определения, что, вероятно, связано с сильным уширением пиков и качеством дифрактограмм. Небольшое увеличение размеров ОКР ZnO для серии ZnO(Ga,In) может быть связано с уменьшением вклада микронапряжений  $\varepsilon$  в уширение дифракционных пиков  $\beta = k\lambda/d_{XRD}\cos\theta + 4\varepsilon\text{tg}\theta$ , в результате чего рассчитанное по формуле Шерера значение  $d_{XRD}(\text{ZnO})$  становится больше.

<sup>1</sup> Обработка дифрактограмм проведена с помощью программного обеспечения STOE WinXPOW, в качестве стандарта для определения размеров ОКР и микронапряжений использовали LaB<sub>6</sub>.

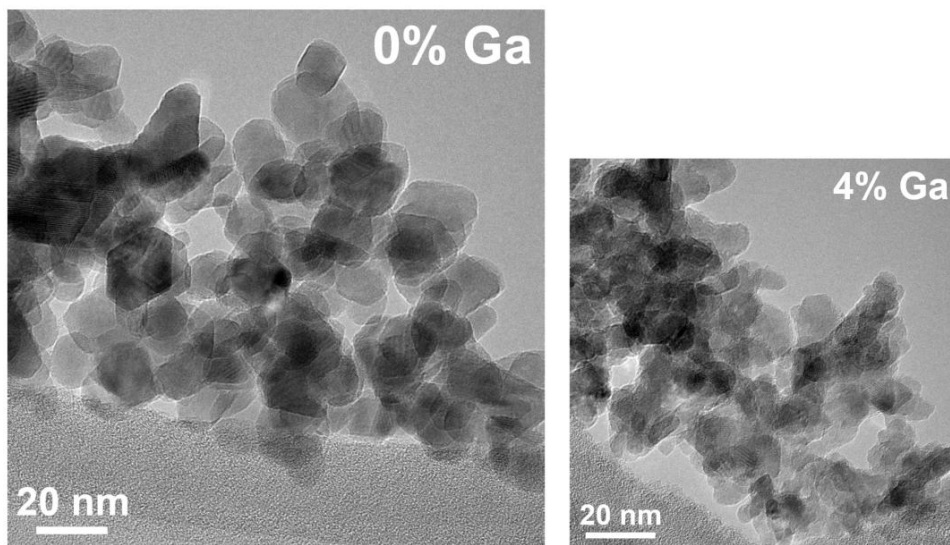


**Рис. 68.** Зависимость размера кристаллитов  $d_{\text{XRD}}$  от содержания Ga и In для температур отжига  $250^{\circ}\text{C}$  (1) и  $800^{\circ}\text{C}$  (2). Пунктирные линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных для ZnO(Ga) степенной зависимостью

Для более глубокого анализа изменения микроструктуры с ростом содержания галлия образцы ZnO(Ga), полученные в результате отжига при  $250^{\circ}\text{C}$ , были исследованы методом ПЭМ. Микрофотографии образцов Zn\_250 и ZnGa4\_250 представлены на рис. 69. В обоих образцах частицы сильно агломерированы. Частицы образца ZnGa4\_250 имеют неправильную форму.

На рис. 70 представлены гистограммы распределения частиц по размерам. Для недопированного ZnO основная доля частиц приходится на фракцию с размером кристаллов 10 – 12 нм. Введение галлия в концентрации 0.5 ат.% приводит к уширению распределения частиц по размерам по сравнению с недопированным оксидом цинка, заметно увеличиваются доли фракций с размером частиц  $< 8$  нм и 20 – 25 нм. При увеличении содержания галлия до 4.0 ат.% основная доля частиц приходится на фракцию с размером частиц  $< 10$  нм. Средний размер частиц, определённый методом ПЭМ, превышает размер областей когерентного рассеяния, оцененный из уширений рефлексов на дифрактограммах, что может быть связано с тем, что частицы состоят из нескольких

некогерентно рассеивающих рентгеновское излучение доменов, а также с содержанием дефектов и микронапряжений в структуре оксида цинка.



(a) (b)

Рис. 69. Микрофотографии образцов Zn\_250 (a) и ZnGa4\_250 (b), полученные методом ПЭМ [126].

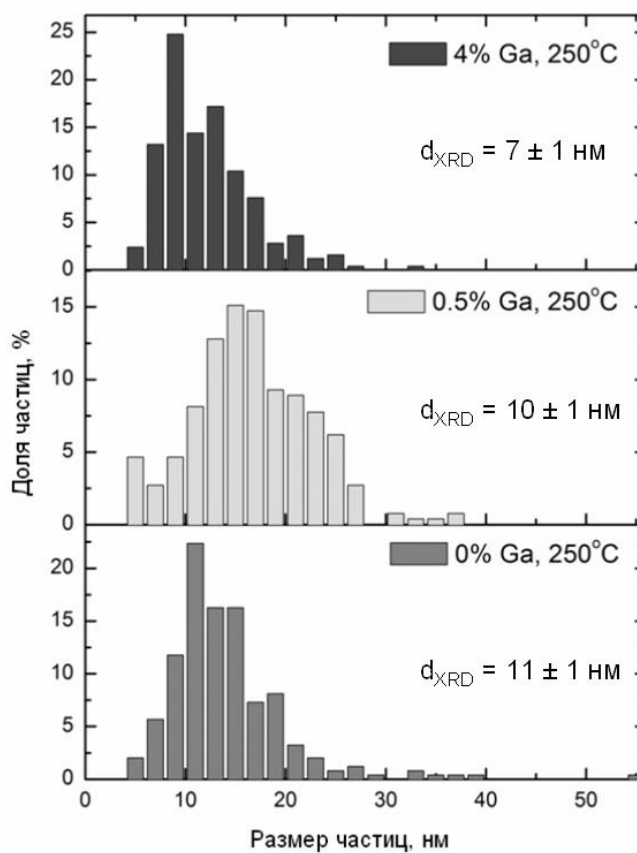
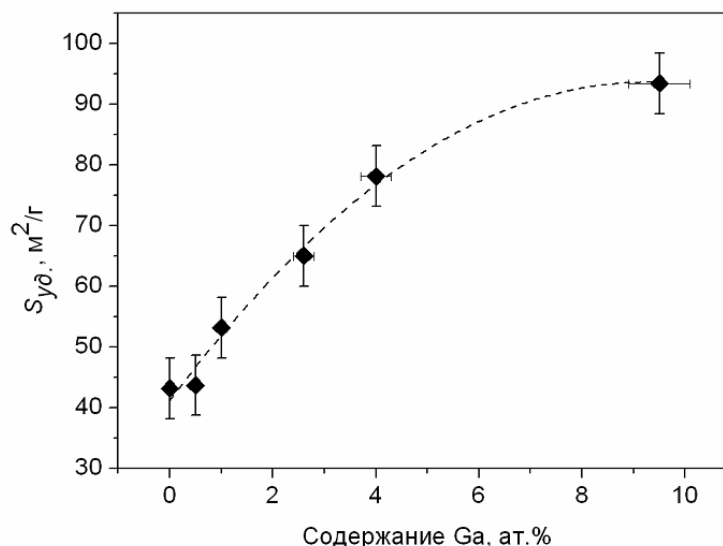


Рис. 70. Распределение частиц по размерам в нанокристаллических порошках ZnO и ZnO(Ga) [126].

Данные РФА и ПЭМ об уменьшении размера частиц с ростом содержания допирующей добавки согласуются с результатами исследования удельной площади поверхности ( $S_{уд.}$ ) образцов методом низкотемпературной адсорбции азота. При фиксированной температуре отжига с ростом содержания галлия и индия удельная площадь поверхности монотонно увеличивается. Зависимость удельной площади поверхности от содержания галлия представлена на рис. 71.



**Рис. 71.** Зависимость удельной площади поверхности образцов от содержания Ga.

Для образцов ZnO(In) наблюдается аналогичная зависимость удельной площади поверхности от состава, при введении 4.6 ат.% In  $S_{уд.}$  увеличивается в 2.6 раз по сравнению с недопированным ZnO.

Для образцов с одинаковым содержанием галлия, но полученных при разных температурах отжига, также была определена удельная площадь поверхности. Она составила  $44 \pm 5 m^2/g$  для образца ZnGa0.5\_250 и  $10 \pm 5 m^2/g$  для образца ZnGa0.5\_500. Уменьшение удельной площади поверхности при увеличении температуры отжига также согласуется с увеличением размера кристаллитов.

Оценка размера частиц, поверхность которых доступна для адсорбции газов ( $d_{BET}$ ), проведена из величин удельной площади поверхности в простейшем предположении сферической формы частиц:

$$d_{BET} = \frac{6 \cdot 1000}{\rho \cdot S_{уд.}}, \quad (38)$$

где  $S_{уд.}$  – удельная площадь поверхности,  $m^2/g$ ;  $\rho = 5.72 g/cm^3$  – рентгеновская плотность кристаллического ZnO. Во всех случаях  $d_{BET} > d_{XRD}$ , что свидетельствует об агломерации частиц в образце (табл. 12). Степень агломерации частиц  $(d_{BET})^3/(d_{XRD})^3$  постоянна по порядку величины и слабо уменьшается с ростом содержания галлия, что может быть



обусловлено сегрегацией галлийсодержащих фаз на поверхности кристаллических зерен оксида цинка.

Степень агломерации частиц возрастает с увеличением температуры отжига. Таким образом, термическая обработка не только повышает степень кристалличности образцов, но и приводит к срастанию кристаллитов, в результате чего часть их поверхности становится недоступной для адсорбции газов.

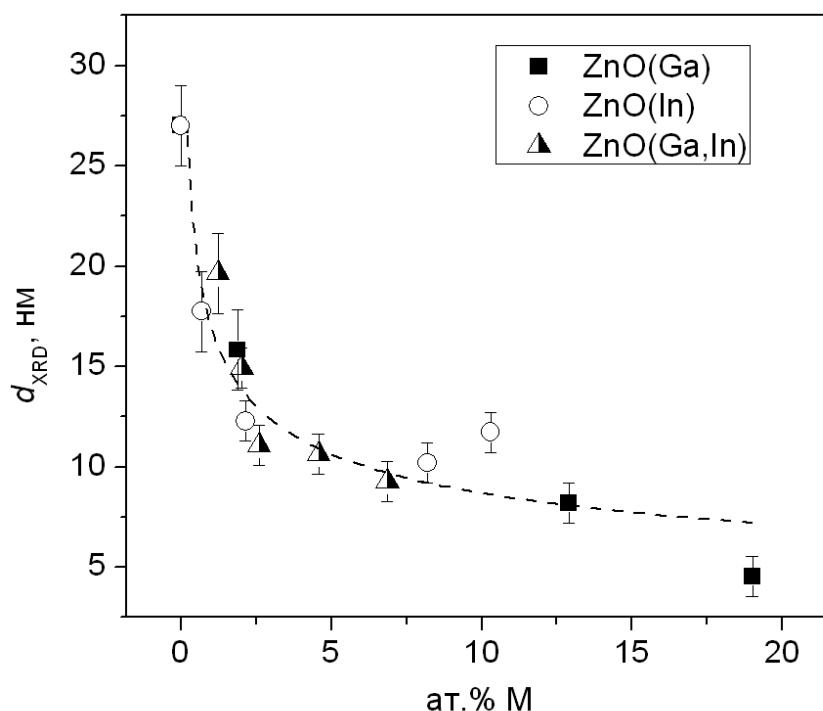
**Таблица 12.** Оценка размеров агломератов из данных измерения  $S_{уд}$ .

Обозначение образца	Удельная площадь поверхности $S_{уд}$ , $\pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	Размер агломератов, $d_{ВЕТ}$ , нм	Степень агломерации, $(d_{ВЕТ})^3/(d_{XRD})^3$
Zn_250	43	24	11
ZnGa0.5_250	44	24	14
ZnGa0.5_500	10	105	197
ZnGa1_250	53	20	11
ZnGa2.6_250	65	16	8
ZnGa4_250	78	13	7
ZnGa9.5_250	93	11	6

### 3.4.2. Микроструктура тонких плёнок ZnO(M)

#### Метод рентгеновской дифракции

Увеличение концентрации допирующих добавок в целом приводит к уменьшению размера кристаллитов  $d_{XRD}$  (рис. 72), как и в случае нанокристаллических порошков ZnO(M). Уменьшение размеров кристаллитов оксида цинка с ростом содержания галлия и индия при фиксированной температуре отжига объясняется распределением допирующих добавок между объёмом и поверхностью зёрен. Галлий и индий, не вошедшие в кристаллическую структуру ZnO, могут образовывать M-содержащие фазы на поверхности зёрен ZnO(M). Данные фазы являются аморфными или кристаллическими с размером кристаллитов менее 2 нм, что делает невозможным их детектирование методом рентгеновской дифракции. В обоих случаях уменьшение  $d_{XRD}$  ZnO с ростом концентрации примеси может быть связано с сегрегацией Ga- и In-содержащих фаз на поверхности зёрен оксида цинка.

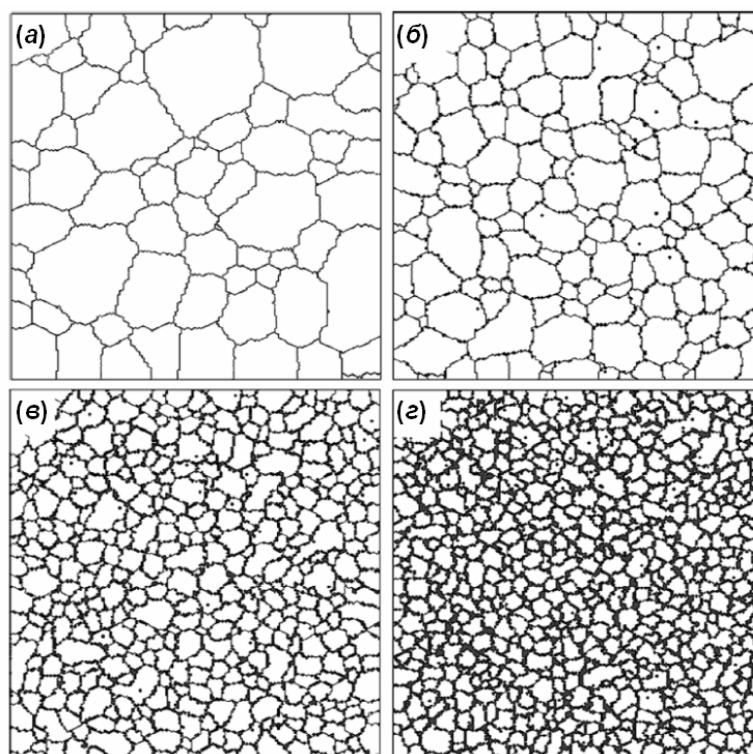


**Рис. 72.** Зависимость размера кристаллитов  $d_{XRD}$  от суммарного содержания допирующих добавок. Пунктирная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных степенной зависимостью [130].

Аналогичные зависимости были получены ранее для материалов на основе нанокристаллических  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в форме порошков [109] и плёнок [136]. Наличие примесей на поверхности растущих зёрен замедляет скорость их роста в условиях изотермического отжига вследствие диффузионного торможения Смита-Зенера [137], согласно которому максимальный размер кристаллического зерна  $D_m$  определяется размером  $r_s$  частиц, сегрегированных на поверхности растущих кристаллов, и обратно пропорционален их объёмной доле  $f$ :

$$D_m = a \frac{r_s}{f^b}. \quad (39)$$

Моделирование методом Монте-Карло [138] параметров плёнок, состоящих из нанокристаллической и аморфной фаз, показало, что увеличение объёмной доли аморфной фазы приводит к значительному уменьшению размера частиц кристаллической фазы при постоянной температуре (рис. 73). Уменьшение размера кристаллитов с увеличением объёмной доли аморфной фазы, сегрегированной на их поверхности, описывается степенной зависимостью. Таким образом, снижение размеров кристаллитов  $\text{ZnO}$  при увеличении содержания допирующих добавок обусловлено сегрегацией Ga и In, не вошедших в кристаллическую структуру оксида цинка, на поверхности зёрен.

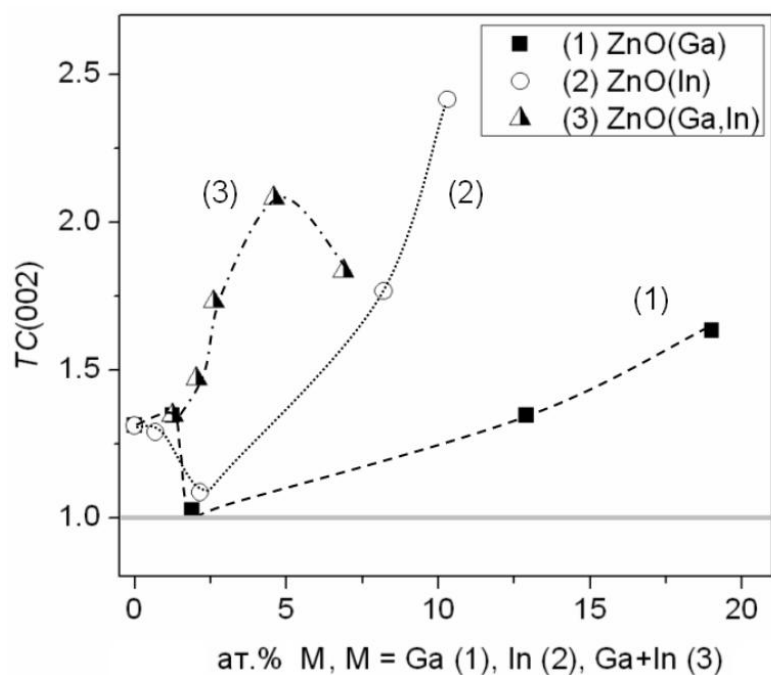


**Рис. 73.** Зависимость микроструктуры плёнки, состоящей из кристаллической и аморфной фаз, от объёмной доли аморфной фазы: 0 % (а), 2.4 % (б) , 12.7 % (в) , 23.0 % (г) [138].

На дифрактограмме плёнки недопированного ZnO наблюдается небольшое увеличение относительной интенсивности рефлекса (002) (по сравнению с данными для порошка ZnO, ICDD [75-576]), что соответствует преимущественному росту кристаллов вдоль оси *c*. Увеличение содержания допирующих добавок приводит к изменению соотношений между дифракционными пиками. Для полуколичественной оценки соотношения между интенсивностями рефлексов и, соответственно, текстуры плёнки для пика (002) был рассчитан коэффициент текстурирования  $TC(002)$  по формуле [139]:

$$TC(002) = \frac{I_{002}/I_{002}^0}{\frac{1}{N} \sum_{hkl} I_{hkl}/I_{hkl}^0}, \quad (40)$$

где  $I_{hkl}$  – наблюдаемая относительная интенсивность рефлекса,  $I_{hkl}^0$  – относительная интенсивность рефлекса в изотропном случайно ориентированном порошке (ICDD [75-576]),  $N$  – число рефлексов. Для оценки  $TC(002)$  использовали рефлексы (100), (002) и (101), присутствующие на дифрактограммах всех плёнок. В настоящей работе данный параметр использовали для оценки тенденций в изменении относительных интенсивностей рефлексов в плёнках по сравнению с порошком ZnO. Коэффициент текстурирования плёнок ZnO(Ga) и ZnO(In), содержащих около 2 ат.% допирующей добавки, наиболее близок к значению для изотропных случайно ориентированных кристаллов (рис. 74).



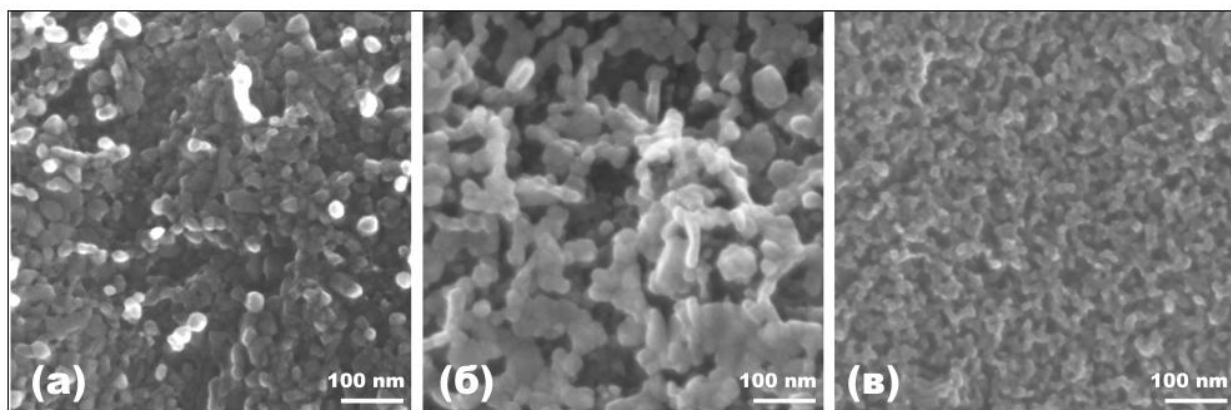
**Рис. 74.** Зависимость коэффициента текстурирования  $TC(002)$  от содержания донорных примесей для плёнок (1) – ZnO(Ga), (2) – ZnO(In), (3) – ZnO(Ga,In). Серая линия ( $TC(002) = 1$ ) соответствует коэффициенту текстурирования для изотропных случайно ориентированных кристаллитов.

Дальнейшее увеличение концентрации донорных добавок приводит к росту  $TC(002)$ , наибольшее значение  $TC(002) = 2.4$  получено для образца, содержащего 10.3 ат.% In. Наблюдаемая анизотропия роста происходит в направлении [002], наиболее выгодном с кинетической точки зрения [140], что может быть связано с сегрегацией аморфных фаз примеси на поверхности зёрен и затруднением роста в других направлениях. Другим параметром, влияющим на величину  $TC(002)$ , и, следовательно, на ориентацию кристаллитов в плёнке, может быть разница в природе исходных материалов, используемых для синтеза плёнки. Среди основных факторов можно перечислить pH раствора, его вязкость, присутствие в различных концентрациях катионов ( $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ) и анионов ( $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ), которые могут адсорбироваться на поверхности граней и регулировать ориентированный рост. Зависимость  $TC(002)$  от состава для плёнок ZnO(Ga,In) указывает на неаддитивное влияние двух примесей на микроструктуру плёнки.

### Сканирующая электронная микроскопия

Плёнки ZnO(Ga) и ZnO(In), полученные из растворов, содержащих 3 ат.% допирующей добавки (концентрации в плёнке  $12.9 \pm 0.8$  ат.% Ga и  $8.2 \pm 0.5$  ат.% In, соответственно) [129], а также плёнка ZnO(Ga,In), полученная из раствора, содержащего

0.7 ат.% Ga и 2.9 ат.% In (концентрации в плёнке 1.2 ат.% Ga и 3.4 ат.% In), были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 75).

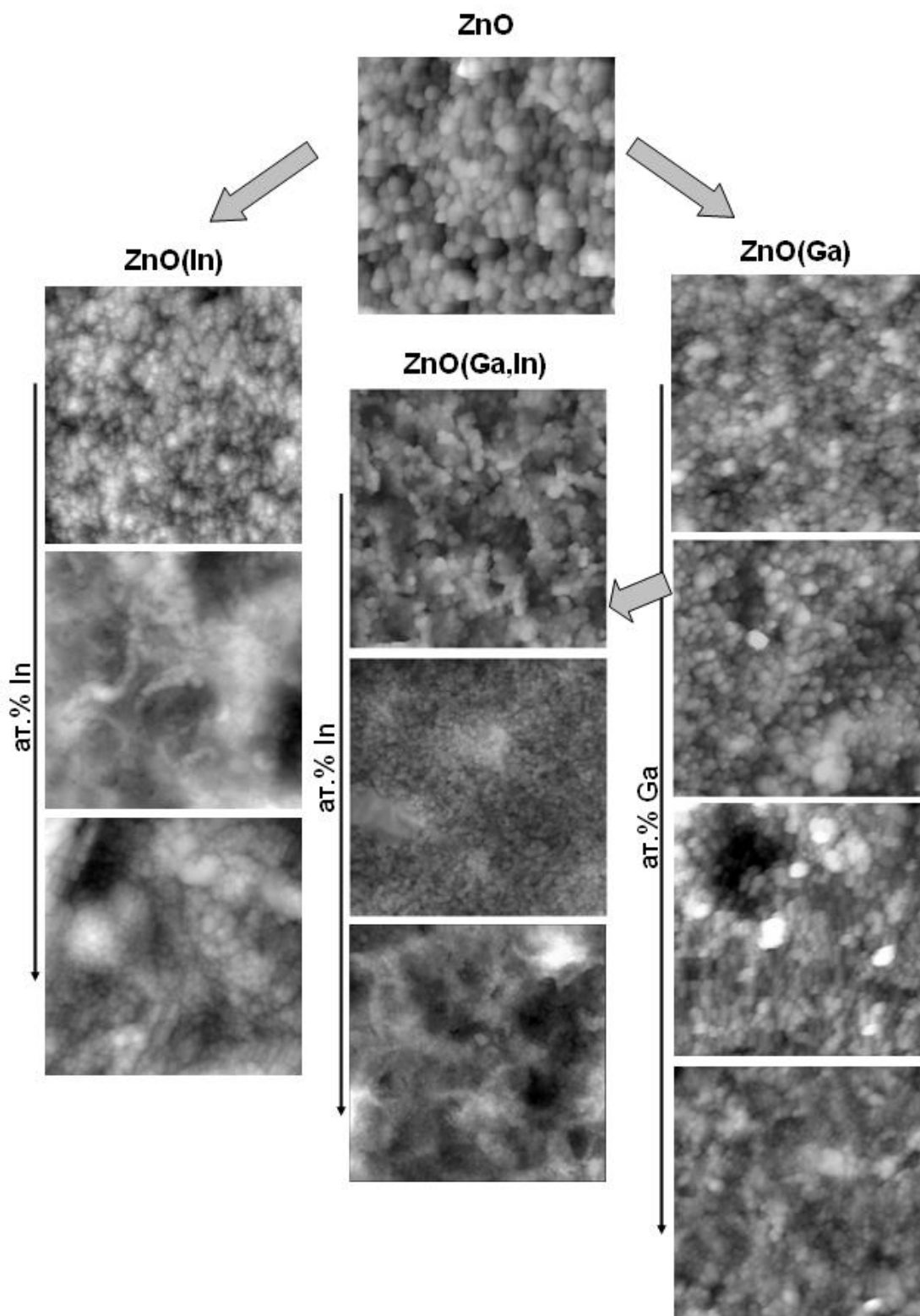


**Рис. 75.** Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, плёнок ZnO(Ga), ZnO(In) и ZnO(Ga,In), содержащих (а) – 12.9 ат.% Ga, (б) – 8.2 ат.% In, (в) – 1.2 ат.% Ga и 3.4 ат.% In.

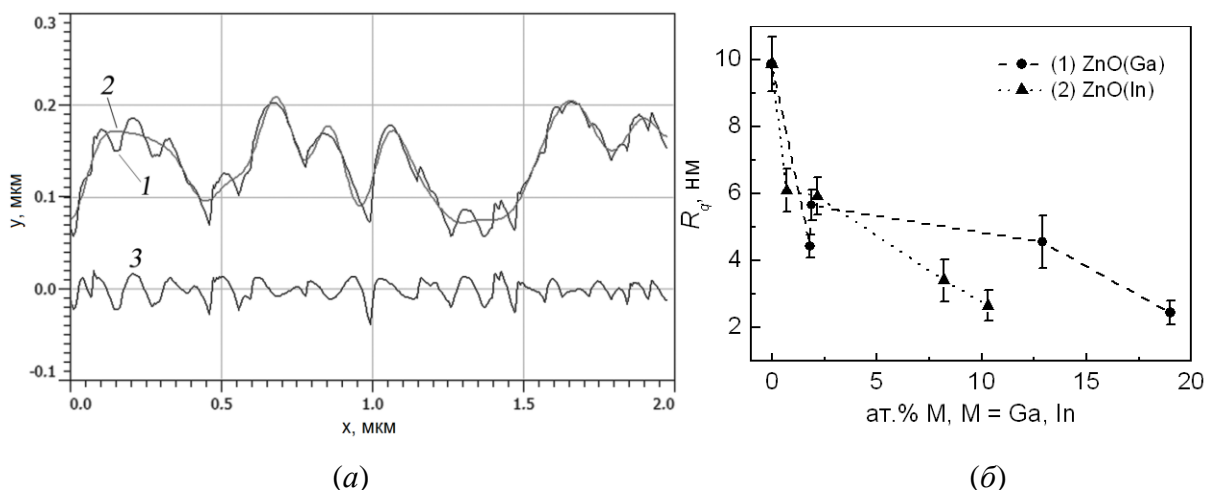
Моно-допированные плёнки являются пористыми и состоят из агломерированных и спекшихся зёрен. Размер агломератов для плёнки ZnO(Ga) составляет 20 – 50 нм. Агломераты состоят из зёрен меньшего размера (9 – 15 нм), и эти значения близки к размеру кристаллитов  $d_{\text{XRD}}$ . Плёнка ZnO(In) имеет такую же структуру, только размер несферических агломератов больше (60 – 70 нм, до 150 нм) и размер зёрен, составляющих агломераты, лежит в интервале 14 – 25 нм. Что касается плёнки ZnO(Ga,In), из микрофотографии видно, что зёрна агломерированы в меньшей степени по сравнению с моно-допированными плёнками. Плёнка представляет собой трёхмерную сетку, образованную из частиц размером 6 – 12 нм. Эти значения близки к величинам  $d_{\text{XRD}}$  ( $11 \pm 1$  нм). Изолированные агломераты в плёнке не выявлены. Исходя из трёх исследованных плёнок с примерно одинаковой заданной при синтезе концентрацией донорных добавок, плёнка ZnO(Ga,In) обладает наиболее подходящей микроструктурой для применения материала в качестве прозрачных электродов.

#### **Атомно-силовая микроскопия**

Изображения плёнок, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), представлены на рис. 76. Все плёнки имеют зернистую структуру, с увеличением концентрации галлия заметно уменьшение размера зёрен. Примеры профиля плёнки с выделением профилей волнистости (низкочастотные компоненты, определяющие общую форму кривой) и шероховатости (высокочастотные компоненты) представлены на рис. 77(а).



**Рис. 76.** АСМ изображения плёнок ZnO (*f*-Zn); ZnO(Ga) (сверху вниз: *f*-ZnGa0.7, *f*-ZnGa1, *f*-ZnGa3, *f*-ZnGa5); ZnO(In) (сверху вниз: *f*-ZnIn0.5, *f*-ZnIn3, *f*-ZnIn5); ZnO(Ga,In) (сверху вниз: *f*-ZnGa0.7In0.5, *f*-ZnGa0.7In3, *f*-ZnGa0.7In5). Размер каждого изображения составляет 2.0 мкм × 2.0 мкм [130].



**Рис. 77.** (а) Профиль поверхности плёнки ZnO (1) с выделением кривых, соответствующих волнистости (2) и шероховатости (3); (б) зависимость шероховатости  $R_q$  от содержания галлия (1) и индия (2).

Введение галлия и индия приводит к уменьшению шероховатости  $R_q$  плёнок (рис. 77(б)), что соответствует уменьшению размера частиц.

Средняя шероховатость плёнок (без разделения профиля поверхности на волнистость и шероховатость) с ростом содержания допирующих примесей изменяется немонотонно. При введении 1 – 2 ат.% Ga и In происходит уменьшение этого параметра от 100 – 150 нм до 20 – 50 нм. Последующее увеличение концентрации донорной примеси приводит к небольшому увеличению поверхностной шероховатости. Это может быть связано с увеличением степени агломерации между маленькими кристаллическими зёрнами, обладающими высокими значениями свободной энергии и, следовательно, проявляющими большее стремление к агломерации. Наименьшие значения средней шероховатости получены для плёнок ZnO(Ga,In): их шероховатость увеличивается от 20 до 30 нм с ростом концентрации индия. Такие величины шероховатости отвечают отсутствию агломератов в микроструктуре плёнки.

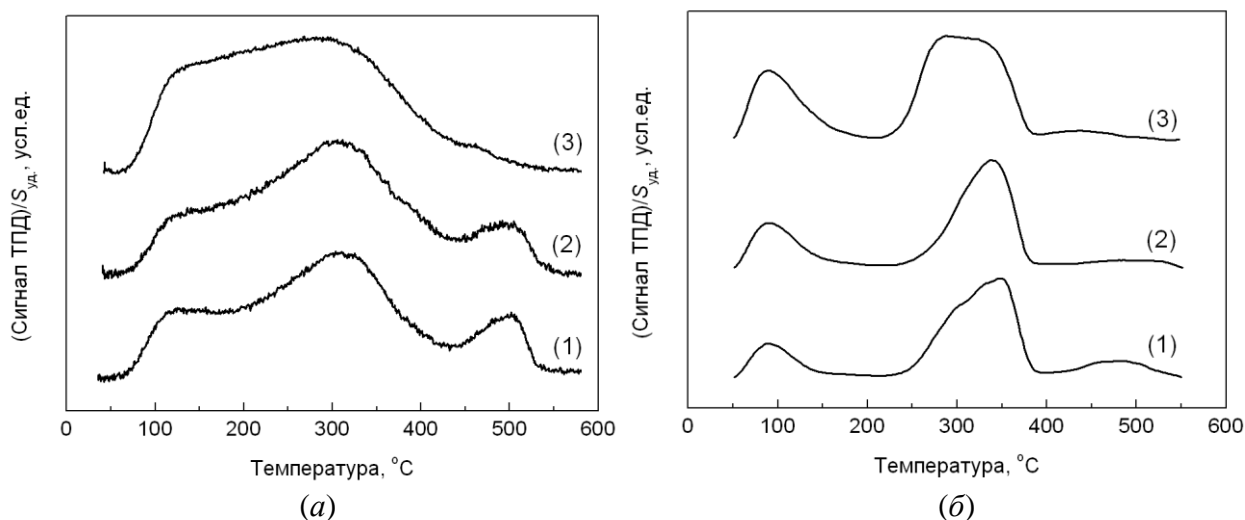
\* \* \*

Сопоставляя данные, полученные разными методами для нанокристаллических порошков и плёнок ZnO(M), можно сделать вывод о том, что введение галлия и индия в оксид цинка оказывает существенное влияние на микроструктуру. Во всех случаях при фиксированной температуре отжига наблюдается в целом уменьшение размера кристаллитов с ростом концентрации допирующей добавки, уменьшается шероховатость плёнок. Совместное допирование галлием и индием позволяет получить более гладкие и однородные по составу плёнки.

### 3.5. Кислотные свойства поверхности нанокристаллических порошков ZnO(M)

Кислотные свойства поверхности нанокристаллических порошков ZnO(Ga) и ZnO(In) исследовали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (NH<sub>3</sub>-ТПД). После предварительной подготовки образца и адсорбции аммиака на поверхности исследуемого материала проводили десорбцию в температурно-программированном режиме. Температура десорбции является мерой силы кислотных центров. Число активных центров и их распределение по энергии активации десорбции NH<sub>3</sub> может быть определено с помощью модели, предложенной в работе [131], в предположении, что с одного центра десорбируется одна молекула NH<sub>3</sub>. Сопоставляя данные, характеризующие льюисовскую кислотность катионов Zn<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> (см. раздел 1.2.2.3), можно заключить, что введение добавок неизбежно приведет к изменению кислотных свойств поверхности оксида цинка, причем можно ожидать большего эффекта при допировании галлием.

Спектры NH<sub>3</sub>-ТПД образцов ZnO(Ga) и ZnO(In), полученных при температуре отжига 250°C, представлены на рис. 78.

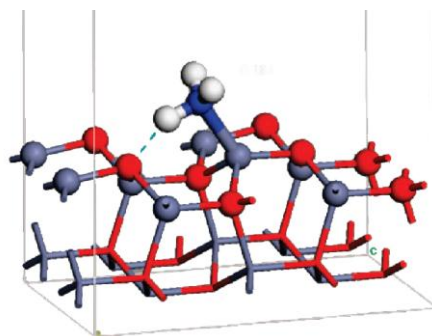


**Рис. 78.** Профили NH<sub>3</sub>-ТПД для образцов (а) ZnO(Ga) – Zn<sub>250</sub> (1), ZnGa0.5<sub>250</sub> (2), ZnGa4.3<sub>250</sub> (3); (б) ZnO(In) – ZnIn0<sub>250</sub> (1), ZnIn0.5<sub>250</sub> (2), ZnIn5<sub>250</sub> (3), отнесённые к единице площади поверхности.

В спектре NH<sub>3</sub>-ТПД оксида цинка, полученного отжигом при 250°C (рис.78а, б, линии 1), присутствуют три основных пика с максимумом при температурах 125, 310 – 350 и 480 – 500°C. Первый из них (T<sub>max</sub> = 125°C) может быть отнесён к десорбции аммиака, связанного со слабыми брэнстедовскими кислотными центрами, в роли которых выступают поверхностные гидроксильные группы. Пик с максимумом при 310 – 350°C можно отнести к десорбции аммиака с льюисовских кислотных центров, которыми являются координационно ненасыщенные катионы цинка на поверхности зерен ZnO. В



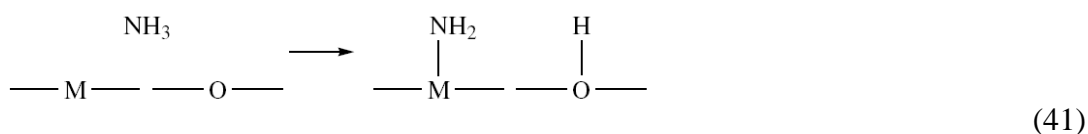
данном случае происходит десорбция аммиака, молекулярно адсорбированного на поверхности оксида цинка. Аммиак адсорбируется под углом к поверхности оксида цинка (рис. 79), угол между нормалью к поверхности ZnO и осью молекулы NH<sub>3</sub> составляет 33 – 41° [141].



**Рис. 79.** Конфигурация молекулы аммиака на поверхности ZnO. Обозначения атомов: красный – O, серый – Zn, белый – H, синий – N [142].

Атом азота молекулы аммиака образует связь с атомом цинка на поверхности ZnO, расстояние между атомом Н молекулы NH<sub>3</sub> и атомом кислорода оксида цинка составляет 1.799 Å, образуется водородная связь [142].

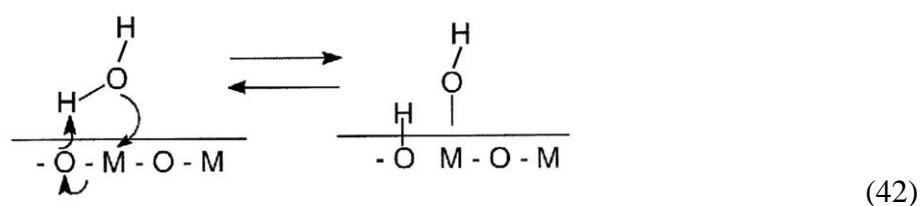
При температуре 480 – 500°C наблюдается третий пик, который можно отнести к десорбции продуктов разложения аммиака на поверхности оксида цинка. Аммиак может быть адсорбирован на поверхности оксида по механизму диссоциативной адсорбции с образованием поверхностных NH<sub>2</sub> и OH групп [143]:



Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, представленное в работе [144], показало, что при нагревании аммиака, адсорбированного на поверхности ZnO, могут происходить два процесса: десорбция NH<sub>3</sub> и его разложение до NH<sub>n</sub> (n = 1, 2). Было показано, что NH<sub>n</sub> более термически стабилен, чем адсорбированный аммиак в форме NH<sub>3</sub>.

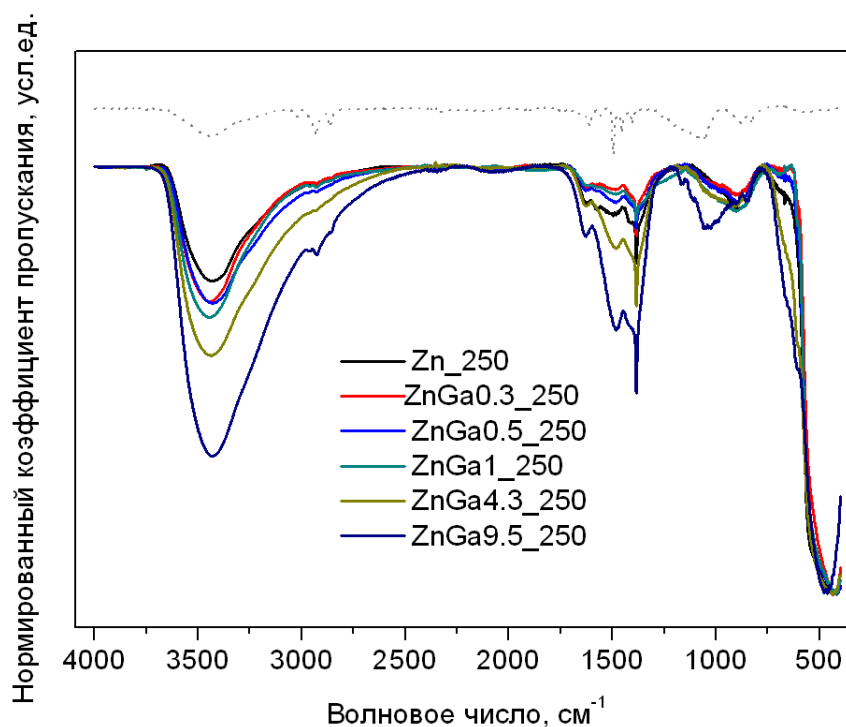
Для образцов с разным содержанием галлия и индия, полученных отжигом при 250°C, общее количество аммиака, десорбирующегося с поверхности во всём интервале исследуемых температур, не изменяется в пределах погрешности и составляет 2.4 – 2.6 мкмоль(NH<sub>3</sub>)/м<sup>2</sup>. При введении в оксид цинка 0.5 ат.% Ga спектр NH<sub>3</sub>-ТПД практически не изменяется (рис. 78(a)), что свидетельствует о том, что в такой концентрации галлий не оказывает существенного влияния на свойства поверхности материала и, по-видимому, входит в кристаллическую структуру оксида цинка. В случае

серии образцов ZnO(In) интенсивность высокотемпературного пика мала и её изменение при введении 0.5 ат.% In находится в пределах погрешности анализа. При увеличении содержания донорных добавок до 4 – 5 ат.% полностью исчезает пик десорбции с максимумом при 480 – 500°C. Это может быть обусловлено отсутствием диссоциативной адсорбции аммиака на поверхности. Для образцов ZnO(Ga) и ZnO(In) с содержанием донорных добавок 4 – 5 ат.% значительно увеличивается пик с  $T_{\max} = 125^\circ\text{C}$ , относящийся к десорбции аммиака с брэнстедовских кислотных центров, и уширяется в сторону низких температур средний пик, соответствующий десорбции с льюисовских кислотных центров. Параметр  $ICP$ , отражающий силу кислоты Льюиса, для катионов цинка, индия и галлия, находящихся в одном и том же (октаэдрическом или тетраэдрическом) кислородном окружении, меняется следующим образом:  $ICP(\text{Zn}^{2+}) < ICP(\text{In}^{3+}) < ICP(\text{Ga}^{3+})$ . Таким образом, введение Ga и In должно приводить к увеличению льюисовской кислотности материала, в случае Ga данный эффект должен сказываться сильнее. Однако необходимо учитывать, что для катионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$  в оксидах, в отличие от  $\text{Zn}^{2+}$ , характерна октаэдрическая координация, а величины параметра  $ICP$  для  $\text{Zn}^{2+}$  близки к значениям для  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$  (см. раздел 1.2.2.3, таблица 6). Бóльшая доля слабых (брэнстедовских) кислотных центров при высоком содержании галлия и индия в образце объясняется увеличением числа поверхностных гидроксильных групп. Можно предположить, что увеличение льюисовской кислотности способствует процессу диссоциативной адсорбции воды с образованием двух гидроксильных групп на поверхности оксида в соответствии со следующей схемой [143]:



Процесс диссоциативной адсорбции воды происходит легче при увеличении плотности положительного заряда на катионе металла. В данном случае наличие на поверхности катионов  $\text{M}^{3+}$  приводит к увеличению числа поверхностных гидроксильных групп. Вклад остальных центров в общую кислотность поверхности при этом уменьшается.

Образование гидроксильных групп на поверхности подтверждается данными ИК-спектроскопии. На рис. 80 приведены ИК-спектры нанокристаллических порошков ZnO(Ga) с различным содержанием галлия. Для удобства сравнения интенсивностей пиков из спектров вычтены линии фона, коэффициент пропускания нормирован на пик решёточных колебаний связей Zn – O ( $420 - 460 \text{ см}^{-1}$ ).



**Рис. 80.** ИК-спектры нанокристаллических порошков ZnO(Ga). Из спектров вычтены линии фона, коэффициент пропускания нормирован по пику решёточных колебаний Zn – O. Для удобства анализа данных базовая линия (ИК-спектр таблетки KBr, серая пунктирная линия) смещена относительно остальных спектров.

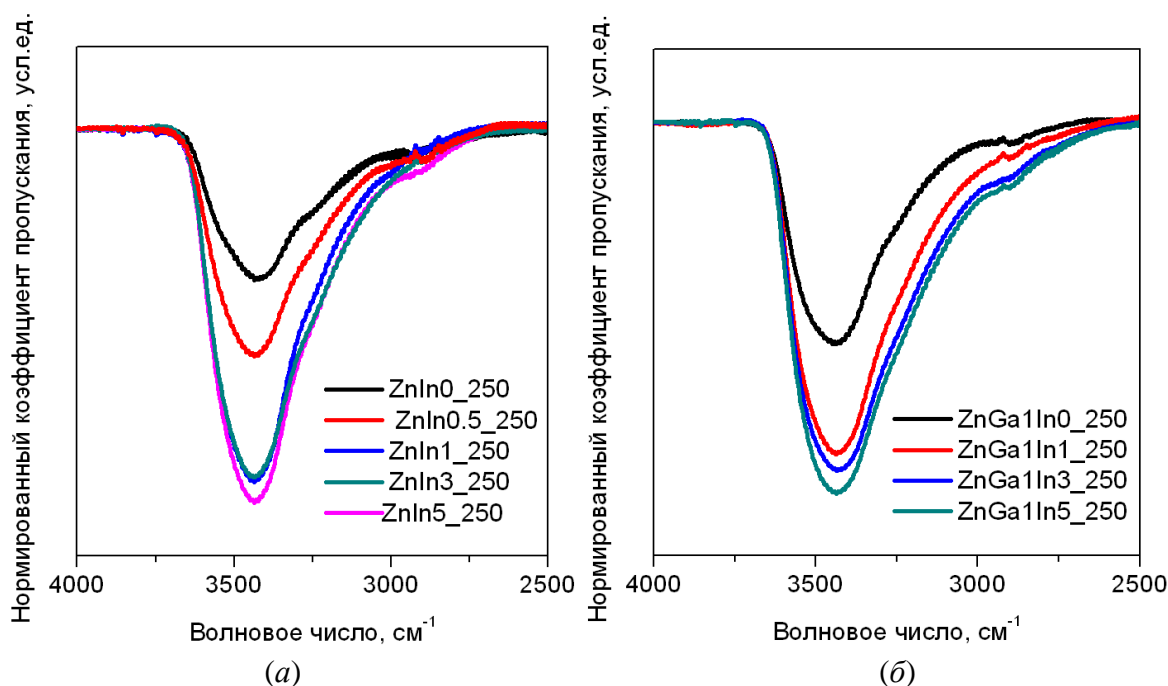
Рассмотрим более подробно ИК-спектр нанокристаллического ZnO. Помимо решёточных колебаний, на спектре наблюдается широкая полоса при  $780 - 1100 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебанию связей Zn – O на поверхности, где катион  $\text{Zn}^{2+}$  является координационно ненасыщенным ( $800 - 1200 \text{ см}^{-1}$ , [143]), многофононным колебаниям решётки ZnO ( $700 - 1100 \text{ см}^{-1}$ , [145]), деформационным колебаниям связей Zn – O – H ( $833 - 850 \text{ см}^{-1}$ , [146]). Серия пиков при  $1300 - 1700 \text{ см}^{-1}$  соответствует различным типам колебаний, среди которых можно выделить: валентные колебания карбонатных загрязнений на поверхности ( $1300 - 1600 \text{ см}^{-1}$ , [145];  $1350, 1530 \text{ см}^{-1}$ , [147]) и гидрокарбонатной группы, образованной в результате адсорбции  $\text{CO}_2$  на гидроксильной поверхности ZnO-OH ( $1635 \text{ см}^{-1}$ , [148]), валентные колебания адсорбированного  $\text{CO}_2$  ( $1370 \text{ см}^{-1}$ , [148];  $1360 - 1450, 1540 - 1650 \text{ см}^{-1}$ , [149]), деформационные колебания Zn – O – H ( $1320, 1395, 1410, 1560, 1605, 1641 \text{ см}^{-1}$ , [149]), деформационные колебания молекулярной воды, содержащейся в образце ( $1610 \text{ см}^{-1}$ , [150];  $1650 \text{ см}^{-1}$ , [151]). Широкий асимметричный пик в диапазоне  $2400 - 3700 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям гидроксильных групп, которые могут быть расположены на поверхности или в объёме материала. Большой интервал волновых чисел и асимметричность пика могут быть обусловлены тем, что, согласно литературным данным, в этой области расположены полосы поглощения, соответствующие различным

валентным колебаниям: поверхностных ОН-групп ( $3400 - 3700 \text{ см}^{-1}$ , [145];  $3497 \text{ см}^{-1}$ , [149];  $3500 \text{ см}^{-1}$ , [143]), комплекса ОН-группы с вакансией цинка ( $3216, 3228 \text{ см}^{-1}$ , [149]), ОН-групп, связанных с дефектами ( $3448, 3555 \text{ см}^{-1}$ , [151]), ОН-групп, связанных водородной связью с кислородом  $\text{OH}\cdots\text{O}$  ( $3400 \text{ см}^{-1}$ , [143]).

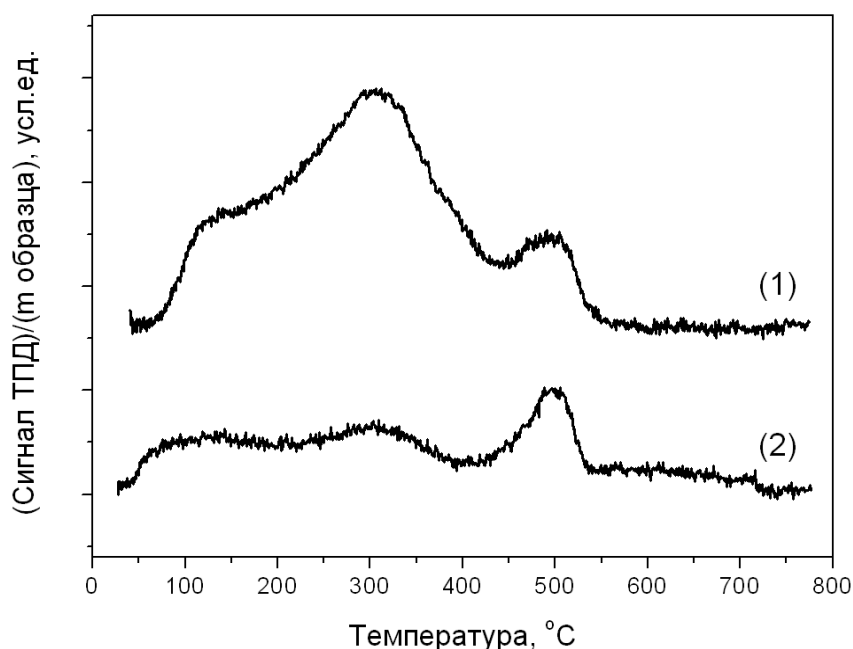
В ИК-спектрах образцов  $\text{ZnO}(\text{Ga})$  присутствуют те же пики, что и для нанокристаллического  $\text{ZnO}$ . Некоторое уширение пика решётчных колебаний  $\text{Zn} - \text{O}$  в область  $600 - 750 \text{ см}^{-1}$  может быть обусловлено как увеличением количества поверхностных и приповерхностных колебаний связей  $\text{Zn} - \text{O}$  ( $600 - 800 \text{ см}^{-1}$ , [143]), связанного с уменьшением размера кристаллитов с ростом содержания галлия, так и валентными колебаниями  $\text{Ga} - \text{O}$  ( $\text{Ga} - \text{O} - \text{Ga}$   $671 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{Ga} - \text{O}$   $563 \text{ см}^{-1}$  в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [152];  $\text{GaO}_4$   $690 \text{ см}^{-1}$ , [153],  $\text{Ga} - \text{O}$   $640 \text{ см}^{-1}$ , [154]). Появление широкого пика в области  $910 - 1200 \text{ см}^{-1}$  может быть вызвано вкладом деформационных колебаний поверхностных ОН-групп, связанных с катионами галлия ( $912 - 1088 \text{ см}^{-1}$  [154]), или образованием различных типов связей между гидроксильными группами на поверхности  $\text{ZnO}(\text{Ga})$ . С ростом содержания галлия увеличивается интенсивность пика при  $2400 - 3700 \text{ см}^{-1}$  по отношению к решётчным колебаниям  $\text{Zn} - \text{O}$ , что свидетельствует об увеличении концентрации гидроксильных групп в образце. Это может быть обусловлено как увеличением удельной площади поверхности, так и увеличением интенсивности процесса диссоциативной адсорбции воды на поверхности материала при замещении части катионов цинка катионами галлия. Для нанокристаллических порошков  $\text{ZnO}(\text{In})$  и  $\text{ZnO}(\text{Ga},\text{In})$  с увеличением концентрации допирующих добавок также наблюдается увеличение интенсивности пиков при  $2500 - 3700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих ОН-группам (рис. 81).

Увеличение температуры отжига  $\text{ZnO}(\text{M})$  также оказывает влияние на кислотные свойства поверхности. На спектре  $\text{NH}_3$ -ТПД образца  $\text{ZnGa}_{0.5}\text{-500}$  (рис. 82) доля центров, отвечающих десорбции продуктов диссоциативной адсорбции аммиака, значительно увеличивается и составляет около 40 % от общего числа кислотных центров (по сравнению с 20 % для образца того же состава, отожженного при  $250^\circ\text{C}$ ). Такое изменение характера адсорбции связано с уменьшением вклада молекулярной адсорбции аммиака на координационно ненасыщенных катионах. Можно предположить, что этот механизм адсорбции реализуется на катионах металла с пониженным координационным числом, имеющих в ближайшем окружении вакансию кислорода. В этой ситуации становится невозможной диссоциация молекулы аммиака по реакции (41). Увеличение температуры отжига образцов приводит к уменьшению числа поверхностных дефектов – гидроксильных групп и вакансий кислорода, в результате чего уменьшается доля

брёнстедовских кислотных центров и льюисовских центров молекулярной адсорбции аммиака.



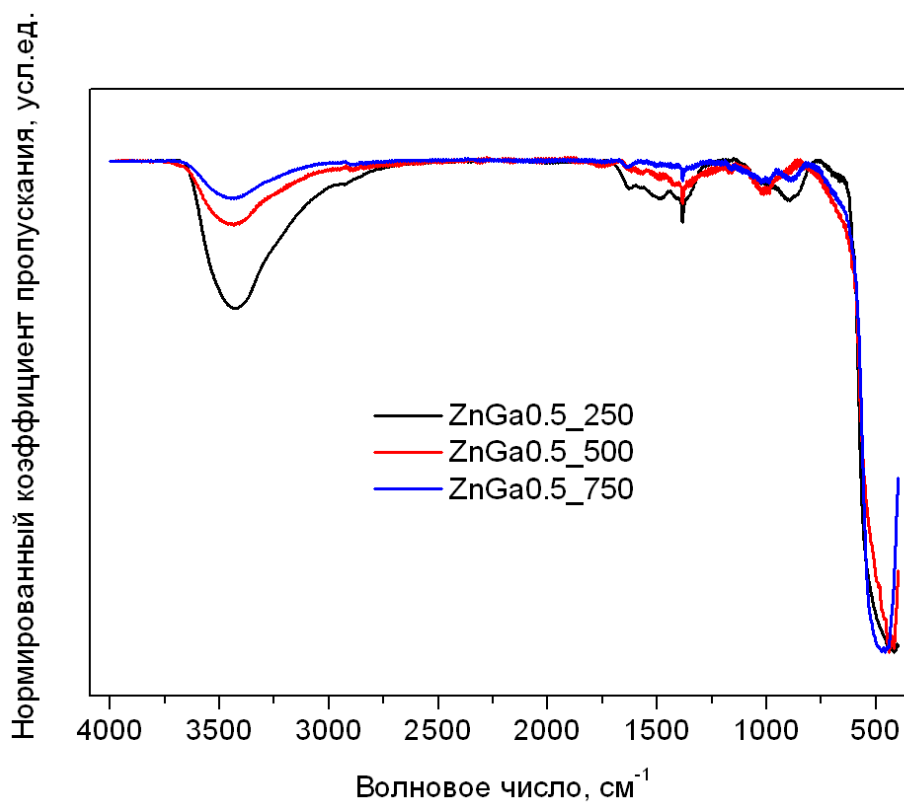
**Рис. 81.** ИК-спектры нанокристаллических порошков ZnO(In) (а) и ZnO(Ga,In) (б) в диапазоне волновых чисел 2500 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Из спектров вычтены линии фона, коэффициент пропускания нормирован по пику решёточных колебаний Zn - O.



**Рис. 82.** Профили  $\text{NH}_3$ -ТПД для образцов ZnGa0.5\_250 и ZnGa0.5\_500, отнесённые к единице массы образца.

Согласно данным ИК-спектроскопии, увеличение температуры отжига приводит к уменьшению относительной интенсивности полос колебания гидроксильных групп (рис. 83). Это свидетельствует о том, что при отжиге часть гидроксильных групп может

удаляться с поверхности в форме молекул воды. Также уменьшение относительной интенсивности гидроксильных групп и карбонатных загрязнений на поверхности связано с уменьшением удельной площади поверхности материала при повышении температуры отжига.



**Рис. 83.** ИК-спектры порошков ZnO(Ga). Из спектров вычтены линии фона, коэффициент пропускания нормирован по пику решёточных колебаний Zn – O.

### 3.6. Парамагнитные центры в нанокристаллическом ZnO(Ga)

С целью получения информации о природе дефектных состояний, которые могут быть ответственны за изменение проводимости в исследуемых образцах, были выполнены исследования методом ЭПР [126]. На рис. 84 представлен спектр ЭПР нанокристаллического порошка ZnO ( $T_{\text{отжига}} = 250^{\circ}\text{C}$ ).

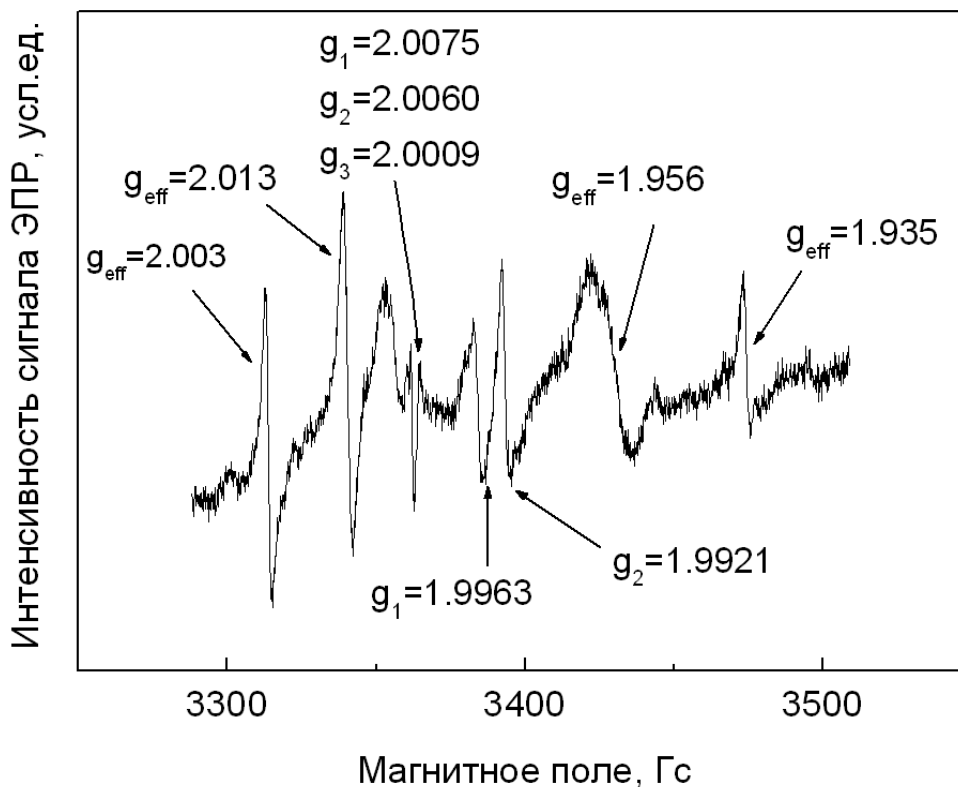
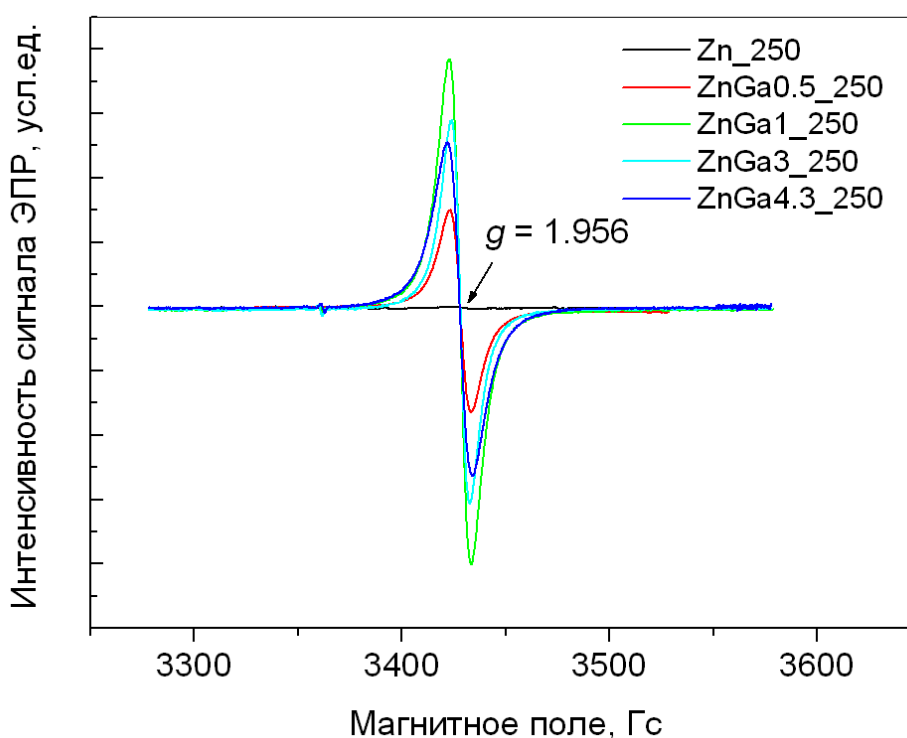


Рис. 84. Спектр ЭПР образца Zn\_250 [126].

Полученный спектр ЭПР состоит из большого количества сигналов относительно слабой интенсивности. Интерпретация сигналов ЭПР выполнена на основе сравнения рассчитанных из спектра значений  $g$ -факторов с литературными источниками. Сигнал ЭПР с  $g_{\text{eff}} = 1.956$  соответствует собственным донорным дефектам или мелким донорным состояниям (см. раздел 1.1.3, [155, 156]), определяющим концентрацию электронов проводимости. Аналог сигнала ЭПР с  $g_{\text{eff}} = 1.935$  не был обнаружен, но можно предположить, что его природа также связана с указанными состояниями, но, по-видимому, с иной геометрией центра (например, такие центры расположены на поверхности нанокристаллов). За сигналы ЭПР с  $g_1 = 1.963$ ,  $g_2 = 1.9921$  ответственны аксиально симметричные положительно заряженные кислородные вакансии  $V_{\text{O}}^+$  [157, 158]. Сигналы ЭПР с  $g_1 = 2.0075$ ,  $g_2 = 2.0060$ ,  $g_3 = 2.0009$  соответствуют неаксиально симметричным отрицательно заряженным бивакансиям цинка  $(V_{\text{Zn}}^-)_2$  [159], а с  $g_{\text{eff}} = 2.013$

- аксиально симметричным отрицательно заряженным вакансиям цинка  $V_{Zn}^-$  [160]. За сигнал ЭПР с  $g_{eff} = 2.02$  ответственны пары дефектов типа "отрицательно заряженные вакансии цинка – междоузельные атомы цинка" неаксиальной симметрии  $V_{Zn}^-:Zn_i^0$  [159]. Вычисленные концентрации дефектов составили:  $1.5 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$  для донорных состояний;  $2 \cdot 10^{14} \text{ г}^{-1}$  для вакансий кислорода;  $1 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$  для бивакансий цинка;  $9 \cdot 10^{13} \text{ г}^{-1}$  для вакансий цинка;  $6 \cdot 10^{13} \text{ г}^{-1}$  для комплексного дефекта  $V_{Zn}^-:Zn_i^0$ .

На рис. 85 представлены спектры ЭПР серии образцов оксида цинка, допированного галлием с различной концентрацией, для сравнения также представлен спектр недопированного оксида цинка.

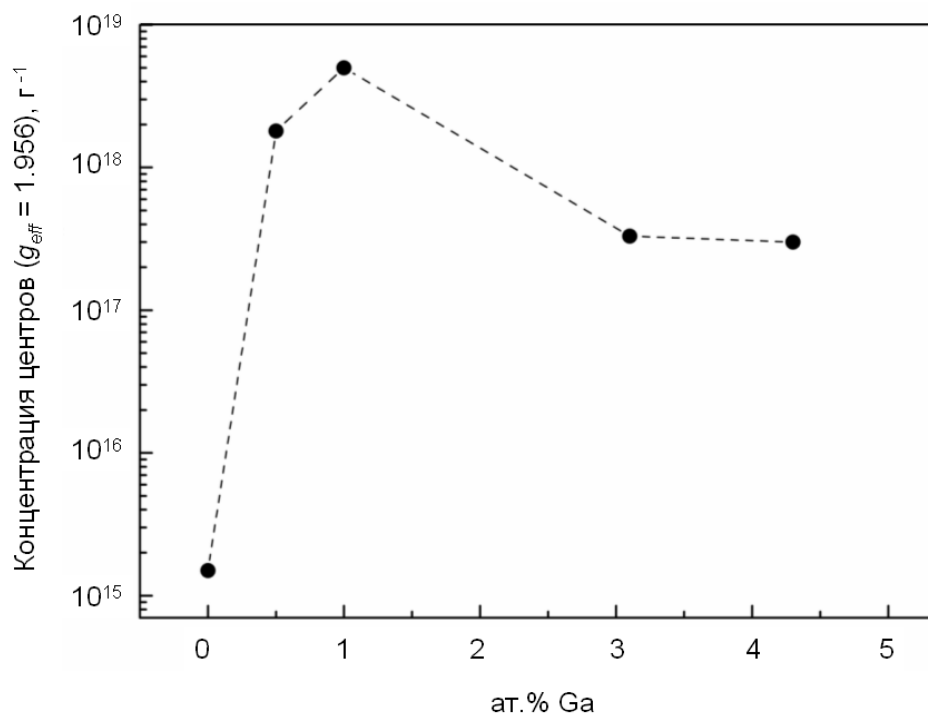


**Рис. 85.** Спектры ЭПР образцов ZnO(Ga) ( $T_{отжига} = 250^\circ\text{C}$ ) [126].

Увеличение концентрации галлия от 0 до 1.0 ат.% приводит к росту интенсивности сигнала ЭПР с  $g_{eff} = 1.956$ , ответственного за донорные состояния. Дальнейшее увеличение содержания галлия в образцах приводит к уменьшению концентрации этих парамагнитных центров. Поскольку интенсивность данного сигнала ЭПР определяется концентрацией галлия, можно предположить, что в состав указанных парамагнитных центров входят атомы галлия, однако на данном этапе исследования не представляется возможным предложить атомную модель донорных состояний. На рис. 86 представлена зависимость концентрации донорных состояний от содержания галлия в образцах. Такое немонотонное поведение концентрационной зависимости можно объяснить следующим



образом: концентрация донорных состояний и, соответственно, концентрация электронов проводимости сначала растет с ростом концентрации примеси, однако, при превышении 1 ат.% Ga, происходит переход донорных состояний в непарамагнитное состояние путем, например, образования непарамагнитных пар донорных состояний.



**Рис. 86.** Зависимость интенсивности сигнала ЭПР с  $g_{eff} = 1.956$  от концентрации галлия для образцов ZnO(Ga), полученных отжигом при 250°C [126].

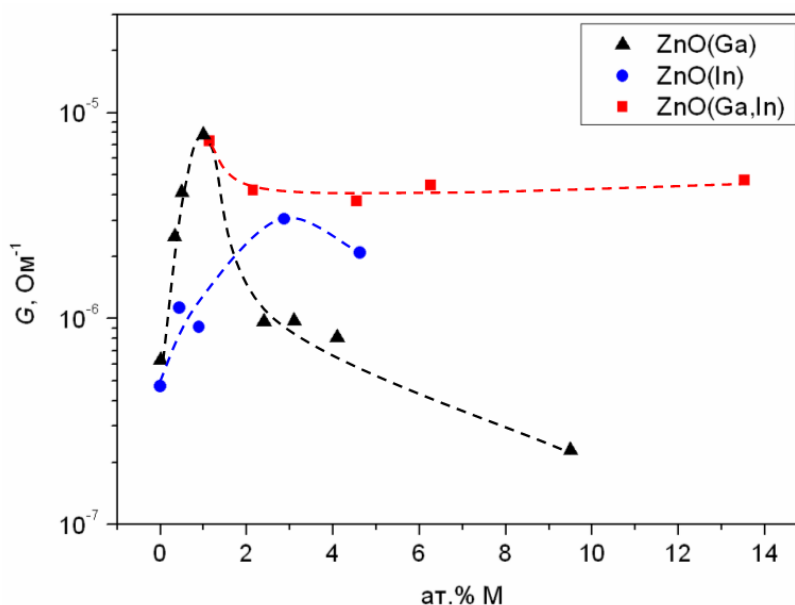
Полученная зависимость концентрации донорных центров от содержания галлия в образцах хорошо согласуется с полученными величинами растворимости галлия в ZnO (раздел 3.3.2). Из данных по изменению параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки ZnO следует, что растворимость Ga составляет около 1 ат.%. В предположении, что донорные дефекты, отвечающие парамагнитным центрам с  $g_{eff} = 1.956$ , образуются при встраивании галлия в кристаллическую структуру оксида цинка, полученный максимум на зависимости концентрации донорных центров при 1 ат.% Ga соответствует растворимости галлия в оксиде цинка. При концентрации более 1 ат.% образование донорных центров не наблюдается, что косвенным образом свидетельствует о том, что галлий занимает другие позиции в материале, либо происходит рекомбинация дефектов. Данные термодесорбции аммиака также свидетельствуют о том, что в концентрации менее 1 ат.% галлий не оказывает существенного влияния на кислотные свойства поверхности, таким образом, можно предположить, что в этом случае основная часть катионов  $Ga^{3+}$  входит в кристаллическую структуру ZnO.

### 3.7. Электрофизические свойства

#### 3.7.1. Электрофизические свойства нанокристаллических порошков ZnO(M)

Исследование электрофизических свойств нанокристаллических порошков ZnO и ZnO(M) проведено методом измерения электропроводности толстых плёнок, нанесённых на микроэлектронные чипы (см. раздел 2.2). Наиболее полно исследована система ZnO(Ga).

Зависимости проводимости нанокристаллических порошков ZnO(M) от содержания допирующих примесей представлены на рис. 87. Линии на рисунке отражают тенденцию в изменении проводимости с ростом концентрации Ga или In. Разброс экспериментальных значений электропроводности может быть связан с некоторым различием в толщине полученных толстых плёнок (на рисунке представлены значения не удельной, а полной проводимости).



**Рис. 87.** Зависимость проводимости нанокристаллических порошков ZnO(M) от содержания допирующих добавок при температуре измерений 450°C.

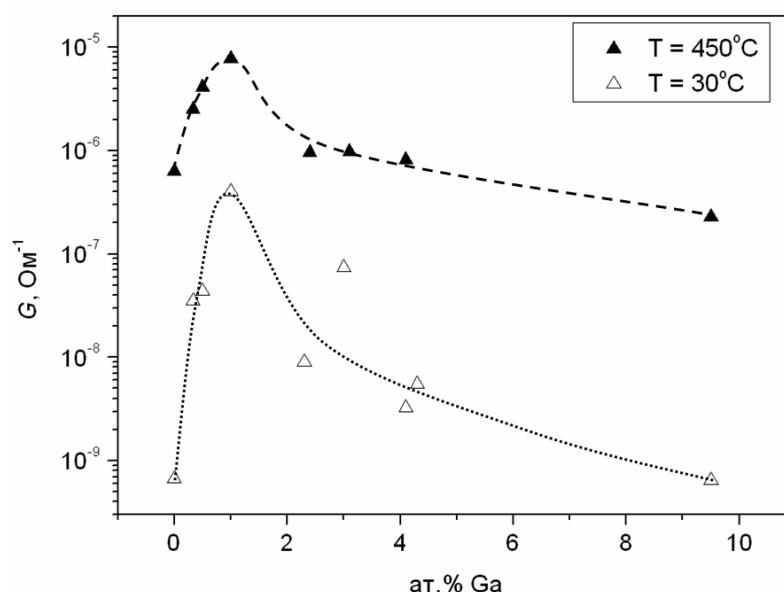
Рост проводимости при введении до 1.0 ат.% Ga и 3 ат.% In, по-видимому, обусловлен увеличением концентрации свободных носителей заряда, поскольку  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$  способны замещать катионы цинка в кристаллической структуре и являются донорными примесями в ZnO (см. раздел 1.2.2.1). Дальнейшее увеличение концентрации галлия (> 1.0 ат.%) приводит к уменьшению проводимости. Такое немонотонное изменение проводимости может быть связано с тем, что при концентрации более 1.0 ат.%

содержание галлия превышает максимальную равновесную концентрацию дефектов  $\text{Ga}_{\text{Zn}}^{\bullet}$  в оксиде цинка, образующихся в соответствии с квазихимическими реакциями (24)-(27). Возможным объяснением повышения сопротивления после достижения минимального значения при 1.0 ат.% Ga является сегрегация рентгеноаморфных Ga-содержащих фаз ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) на поверхности зёрен оксида цинка, что приводит к уменьшению проводимости, поскольку данные соединения являются полупроводниками с высокими величинами удельного сопротивления и ширины запрещённой зоны  $E_g$  (4.4 – 4.7 эВ для  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  и 4.9 – 5.0 эВ для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [117]). Кроме того, рост концентрации галлия приводит к уменьшению размеров кристаллитов (см. рис. 68), что увеличивает вклад межзёренных контактов в величину проводимости. Другим объяснением уменьшения проводимости при превышении некоторого содержания Ga, приводимым в литературных данных, является то, что избыточная концентрация галлия обуславливает образование некоторых типов нейтральных дефектов, содержащих атомы галлия, в результате чего уменьшается электронная плотность в материале [161]. Авторы работы [86] предполагают, что при введении галлия в ZnO образуются также вакансии цинка ( $\text{V}_{\text{Zn}}''$ ), которые являются акцепторными дефектами, в результате чего по механизму рекомбинации донорных и акцепторных дефектов уменьшается концентрация электронов в материале. В случае нанокристаллических порошков ZnO(In) введение более 3 ат.% In также приводит к небольшому уменьшению сопротивления, однако это изменение невелико и находится в пределах возможного разброса экспериментальных данных вследствие различия в толщине полученных толстых плёнок. Отсутствие явно выраженного максимума на зависимости  $G$  от концентрации индия может быть связано с тем, что фазы, которые могут образовываться в виде сегрегации на поверхности зёрен ZnO(In), такие как  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  и  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ , в отличие от Ga-содержащих фаз, являются более проводящими по сравнению с оксидом цинка [77], и их присутствие не приводит к росту сопротивления межзёренных границ.

В случае нанокристаллических порошков ZnO(Ga,In) увеличение содержания индия приводит к небольшому уменьшению проводимости материала по сравнению с образцом ZnGa1In0. В целом проводимость образцов выше, чем проводимость ZnO(In) с таким же содержанием индия. Полученная зависимость может быть объяснена на основе того, что при концентрации донорных примесей 1 ат.% достигается предел растворимости Ga и In в структуре ZnO. В случае, когда суммарная концентрация катионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$  превышает 1 ат.%, избыточные катионы занимают другие позиции в структуре оксида цинка (с образованием нейтральных или акцепторных комплексных дефектов) или образуют сегрегацию M-содержащих фаз на поверхности зёрен ZnO(M). Понижение проводимости

ZnO(Ga,In) по сравнению с ZnO(Ga) с таким же содержанием галлия может быть связано с тем, что часть катионов  $Ga^{3+}$  при совместном допировании вытесняется катионами  $In^{3+}$ . Как было показано для системы ZnO(Ga), увеличение содержания Ga, не вошедшего в кристаллическую структуру, приводит к повышению сопротивления. Отсутствие значительного изменения сопротивления с ростом содержания индия (1.1 – 12.5 ат.%) обусловлено достаточно хорошей проводимостью возможных In-содержащих фаз на поверхности зёрен. Таким образом, можно предположить, что в кристаллическую структуру вюрцита в случае образцов ZnO(Ga,In) входят как галлий, так и индий, и они сложным образом распределены между объёмом и поверхностью зёрен нанокристаллических порошков.

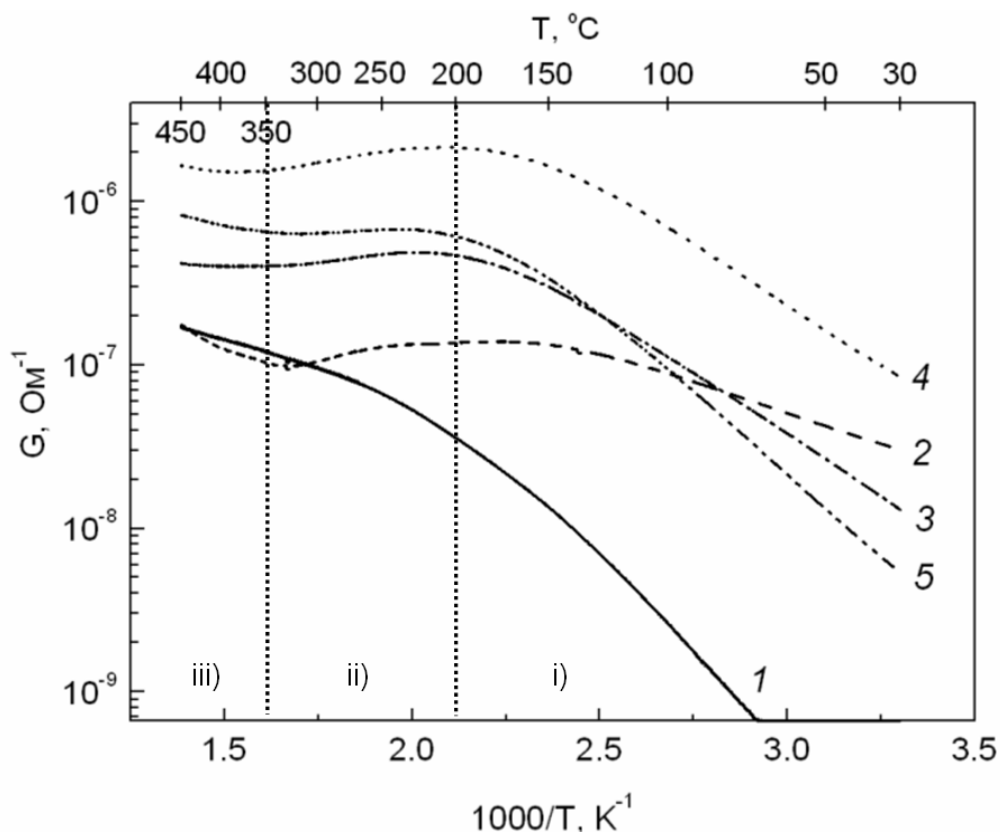
При изменении температуры измерения в интервале 30 – 450°C общий характер зависимости проводимости от состава ZnO(Ga) сохраняется: при введении менее 1.0 ат.% Ga происходит заметное увеличение проводимости по сравнению с недопированным ZnO оксидом цинка, затем наблюдается уменьшение электропроводности с ростом содержания галлия [127]. На рис. 88 для сравнения представлены данные по проводимости нанокристаллических порошков ZnO(Ga) при температурах 30 и 450°C.



**Рис. 88.** Зависимость проводимости нанокристаллического ZnO(Ga), измеренной при температурах 30 и 450°C, от содержания галлия [127].

Для более детального анализа влияния галлия на проводимость оксида цинка были исследованы температурные зависимости проводимости. С целью облегчения восприятия представлены данные для части исследованных образцов (рис. 89), в остальных случаях зависимости имеют аналогичный вид. Представленные температурные зависимости

получены при измерениях в режиме понижения температуры от 450 до 30°C со скоростью 0.5 К/мин.



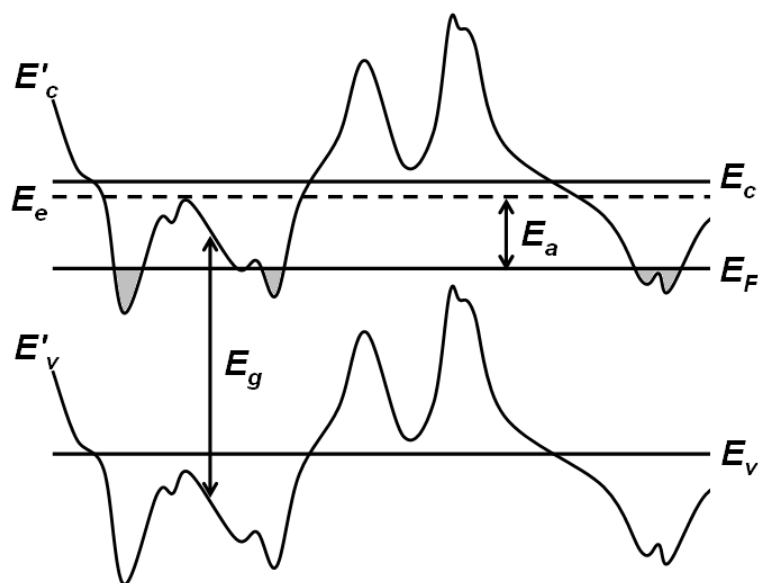
**Рис. 89.** Температурные зависимости проводимости нанокристаллического ZnO и ZnO(Ga): 1 – Zn<sub>250</sub>, 2 – ZnGa<sub>0.3</sub><sub>250</sub>, 3 – ZnGa<sub>2</sub><sub>250</sub>, 4 – ZnGa<sub>3</sub><sub>250</sub>, 5 – ZnGa<sub>4.3</sub><sub>250</sub>.

Температурные зависимости проводимости ZnO(Ga) в сухом воздухе в интервале 30–450°C имеют сложный вид. Можно выделить три участка:

- i) увеличение проводимости на начальном этапе повышения температуры (30 – 200°C),
- ii) уменьшение проводимости (средний интервал температур: 200 – 350°C),
- iii) увеличение проводимости ( $T > 350^\circ\text{C}$ ).

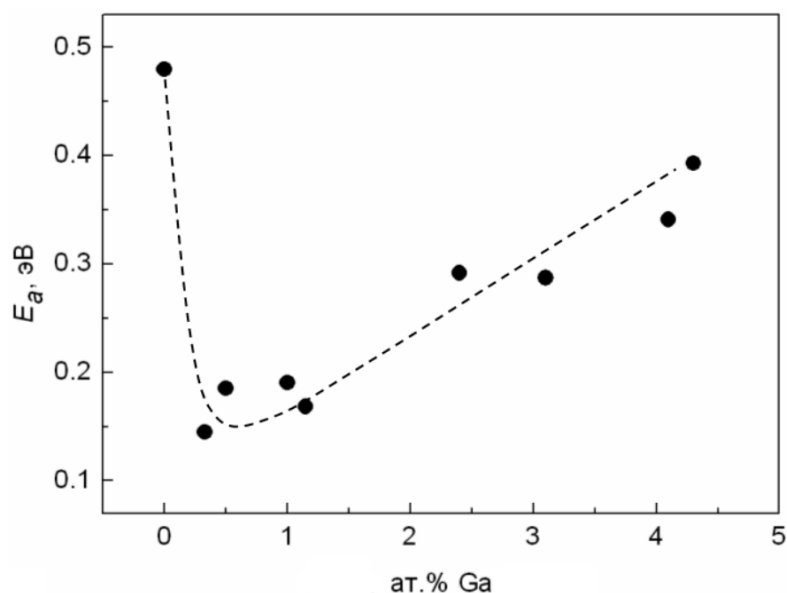
Аналогичные зависимости проводимости образцов от температуры наблюдались в работах [60, 62, 63, 65-67]. Уменьшение проводимости с ростом температуры в интервале температур 200 – 350°C может быть связано с влиянием хемосорбции кислорода [62] и десорбции паров воды с поверхности нанокристаллических зерен полупроводника [63], с наличием двух типов дефектов, определяющих проводимость материала в разных температурных интервалах [66], с неравновесным заполнением примесных центров [162]. Объяснение данного эффекта возможно и с применением барьерной модели, где наблюдается изгиб зон на поверхности плёнки или границе высокоомного включения, созданного скоплением дефектов [162].

В температурном интервале  $T = 30 - 140^\circ\text{C}$  проводимость ZnO и ZnO(Ga) имеет активационный характер. Из полученных данных по уравнению Аррениуса  $\ln G \sim -E_a/k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана, рассчитаны величины энергии активации  $E_a$ . Для недопированного нанокристаллического ZnO  $E_a = 0.48$  эВ. Такое значение  $E_a$  представляет собой величину, значительно меньшую половины ширины запрещенной зоны ZnO ( $E_g = 3.4$  эВ). Объяснение полученного значения можно привести на основании модели неоднородного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала, в котором под действием потенциала заряженных примесей происходит плавное искривление зон с образованием случайного потенциального рельефа (рис. 90) [162-164].



**Рис. 90.** Энергетическая схема неоднородного сильнодопированного полупроводника.  $E_c$  и  $E_v$  – невозмущённое положение дна зоны проводимости и вершины валентной зоны;  $E'_c$  и  $E'_v$  – границы зон, модулированные электростатическим потенциалом заряженных примесей;  $E_F$  – уровень Ферми;  $E_e$  – уровень протекания для электронов. Серым цветом закрашены области, занятые электронами.

Движение электрона в искривленной зоне возможно в том случае, если его энергия превышает некоторое критическое значение  $E_e$  (рис. 90), называемое уровнем протекания для электронов. Положение уровня протекания определяется характером потенциального рельефа. Электрон с энергией, превышающей уровень протекания, может пройти над максимумами потенциального рельефа или обойти их [163]. Определенная из температурной зависимости проводимости энергия активации является энергией активации носителей с уровня Ферми на уровень протекания. Зависимость полученных величин  $E_a$  от содержания галлия в образцах ZnO(Ga) приведена на рис. 91.



**Рис. 91.** Зависимость энергии активации проводимости, определенной в области температур  $T = 30 - 140^\circ\text{C}$ , нанокристаллического ZnO от содержания в нем галлия [127].

При введении минимального количества галлия (0.33 ат. %) значение энергии активации проводимости резко уменьшается до 0.14 эВ и сохраняется близким (0.16 – 0.19 эВ) вплоть до концентрации 1.0 ат.% Ga. При дальнейшем увеличении содержания галлия наблюдается рост  $E_a$ . В рамках барьерной модели неоднородного полупроводника величина  $E_a$  определяется положением уровня Ферми и уровня протекания. При введении малых количеств (< 1.0 ат.%) донорной примеси, происходит увеличение концентрации носителей заряда в соответствии с уравнениями (24)-(27), что приводит к повышению уровня Ферми, и, соответственно, уменьшению величины энергии активации. С ростом доли галлия в катионном составе образца происходит уменьшение размеров кристаллических зёрен, вследствие чего увеличивается вклад поверхности в проводимость материала. Также возможно образование сегрегаций широкозонных галлийсодержащих фаз ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) на поверхности нанокристаллических зёрен ZnO(Ga). Совокупность этих факторов приводит к изменению потенциального рельефа, повышению уровня протекания, и, соответственно, росту  $E_a$ .

Одним из подходов для исследования потенциальных барьеров в системе ZnO(Ga) является метод термостимулированных измерений проводимости (англ. «*temperature-stimulated conductance measurements*») [165, 166], который позволяет определить некую «эффективную» величину энергетического барьера между зёрнами нанокристаллического материала. В этом методе проводимость измеряется как функция времени после резкого изменения температуры образца. Для анализа полученных данных используется модель, описанная в работе [165]. Предполагается, что проводимость описывается уравнением

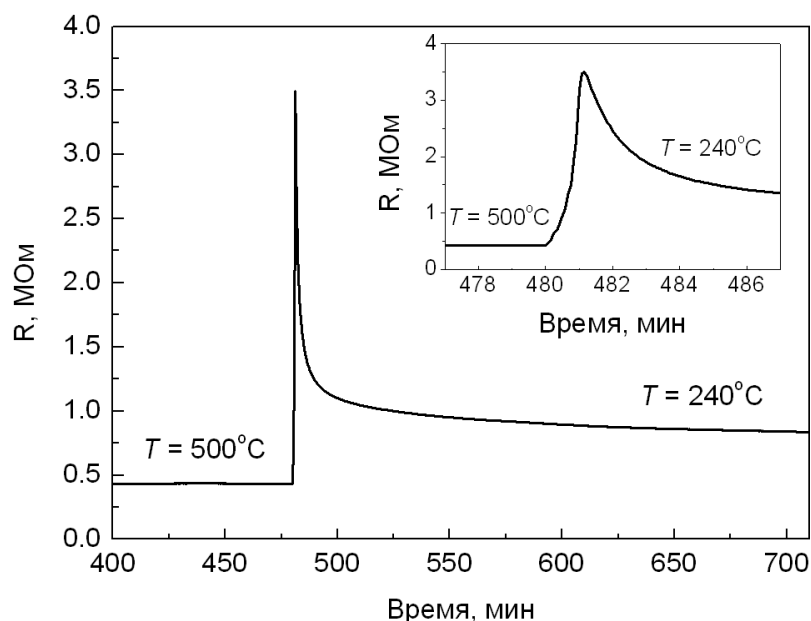
$$G = G_0 \exp(-eV_s/k_B T), \quad (43)$$

где  $eV_s$  – потенциальный барьер между нанокристаллами,  $G_0$  – коэффициент, учитывающий объёмную проводимость материала, причём высота барьера и коэффициент  $G_0$  при резком переключении температуры изменяются медленнее, чем температура полупроводника. Исходя из этого принимается, что при переключении температуры с  $T_1$  на  $T_f$  величина барьера  $eV_s(T_f, 0)$  при температуре  $T_f$  в начальный момент времени  $t = 0$  совпадает со значением  $eV_s(T_1, \infty)$  после длительного выдерживания при исходной температуре  $T_1$  [165]. Величина барьера при температуре  $T_1$  может быть оценена по формуле [165]:

$$\ln G_p/G_i = -eV_s(T_1, \infty) [1/k_B T_f - 1/k_B T_1], \quad (44)$$

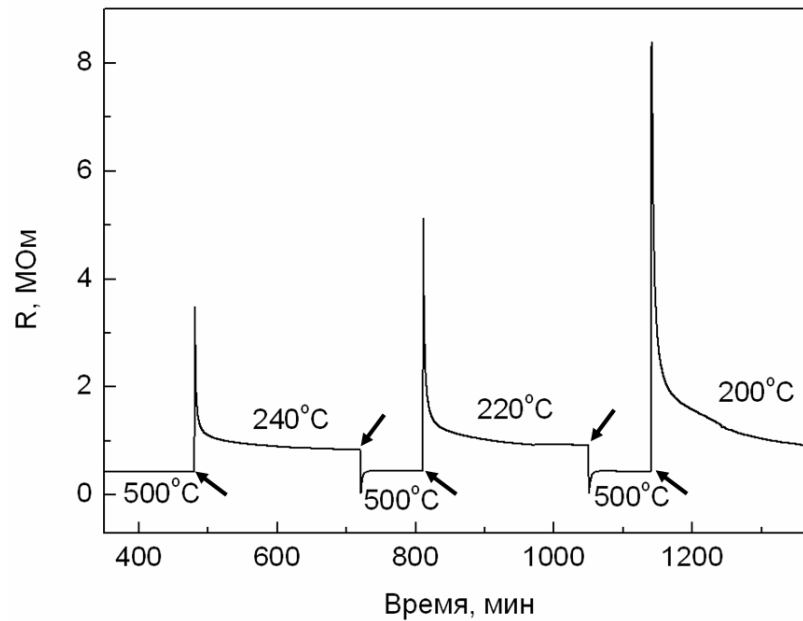
где  $G_i$  – значение проводимости после длительного выдерживания образца при температуре  $T_1$ ,  $G_p$  – значение проводимости в момент времени  $t = 0$ , соответствующий переключению температуры с  $T_1$  на  $T_f$ , рассчитанное экстраполяцией полученных кинетических кривых к значению времени  $t = 0$ .

Для образцов ZnO и ZnO(Ga) были исследованы зависимости проводимости от времени при резком переключении температуры от  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  до  $T_f = 200, 220$  и  $240^\circ\text{C}$  (рис. 92, 93).



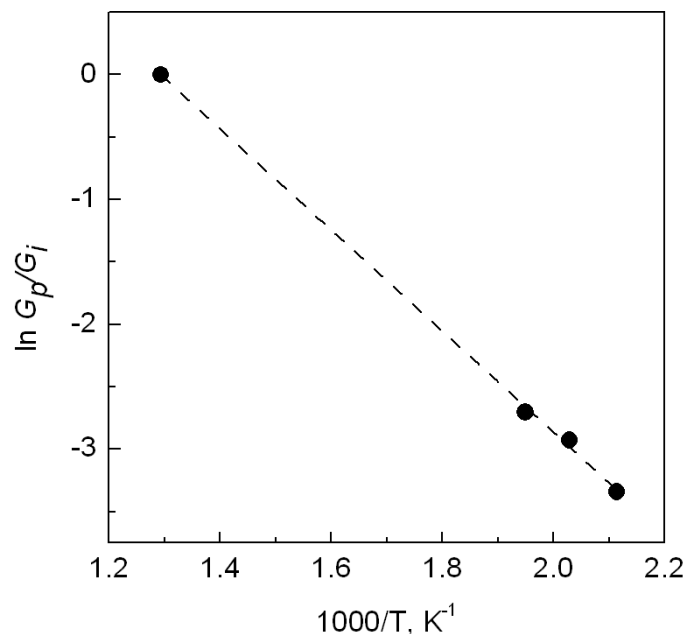
**Рис. 92.** Зависимость сопротивления  $R$  образца ZnGa4.3\_250 от времени при переключении температуры с  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  до  $T_f = 240^\circ\text{C}$ . На вставке – увеличенный участок графика, соответствующий переключению температуры.





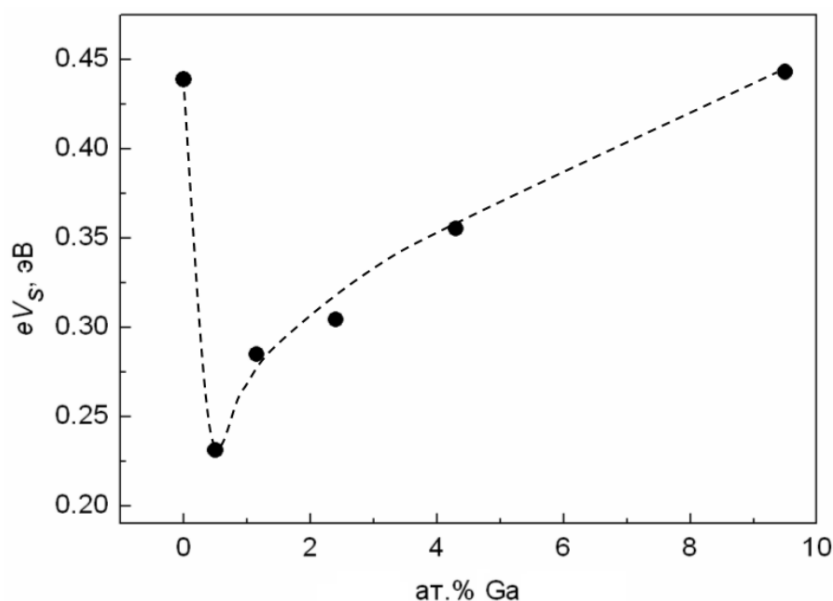
**Рис. 93.** Зависимость сопротивления  $R$  образца ZnGa4.3\_250 от времени при переключении температуры с  $T_i = 500^\circ\text{C}$  до  $T_f = 240, 220$  и  $200^\circ\text{C}$ . Стрелками отмечены моменты переключения температуры чипа. Время выдержки при  $500^\circ\text{C}$  в промежутке между измерениями составляет 1.5 ч, при температурах 240, 220 и  $200^\circ\text{C}$  – 4 ч.

На рис. 94 приведена зависимость  $\ln G_p/G_i$  от  $1/T$  для образца ZnGa4.3\_250. Также на графике показана точка, соответствующая значению  $\ln G_p/G_i = 0$  при  $T = 500^\circ\text{C}$ . Полученные значения удовлетворительно описываются линейной функцией в координатах  $\ln G_p/G_i - 1/T$ , соответствующих уравнению (44), что по тангенсу угла наклона прямой позволяет определить величину энергетического барьера.



**Рис. 94.** Зависимость  $\ln G_p/G_i$  от  $1/T$  для образца ZnGa4.3\_250 [127].

Зависимость полученных значений  $eV_s$  от содержания галлия в нанокристаллическом ZnO представлена на рис. 95. При введении минимального количества галлия ( $x = 0.33$  ат. %) наблюдается резкое уменьшение  $eV_s$  по сравнению с ZnO от 0.44 до 0.23 эВ, затем с ростом  $x$  наблюдается увеличение значений энергетического барьера.

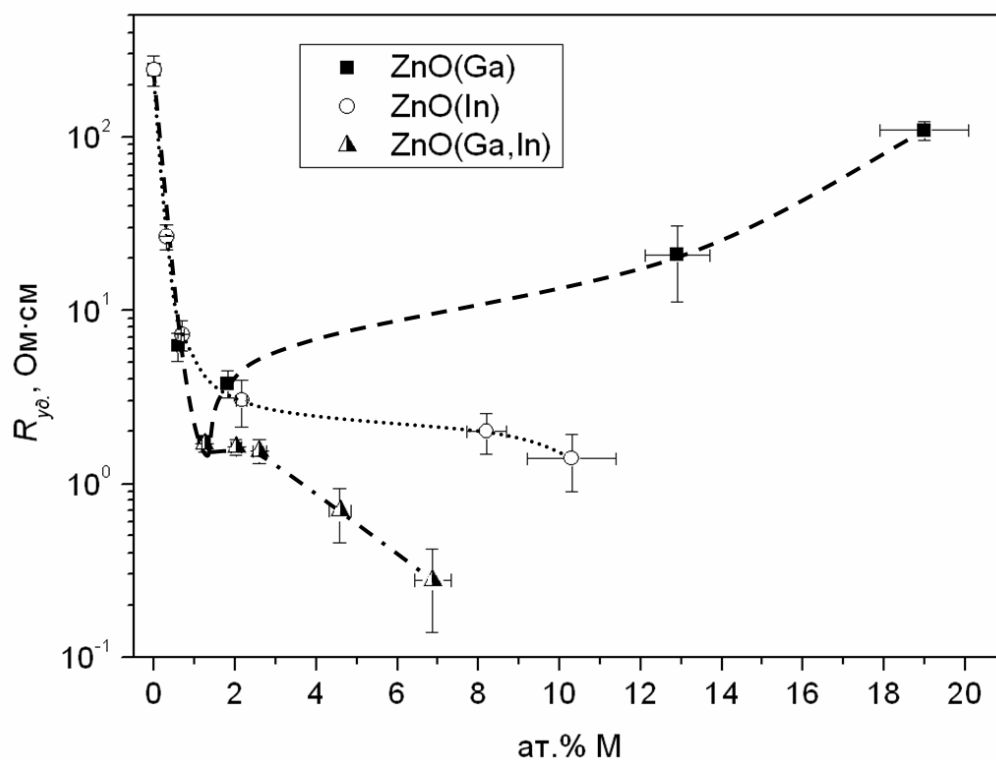


**Рис. 95.** Зависимость «эффективных» величин барьера  $eV_s$  при  $T = 500^\circ\text{C}$  от содержания галлия в ZnO(Ga) [127].

Зависимости энергии активации проводимости, определённой из температурной зависимости проводимости (рис. 91), и величины барьера, рассчитанной для температуры  $500^\circ\text{C}$  (рис. 95), от содержания галлия в образцах, очень схожи. Такое симбатное изменение величин  $E_a$  и  $eV_s$  указывает на то, что эффективная энергия активации проводимости отвечает именно модуляции потенциального рельефа вследствие изменения вклада и состава границ зёрен нанокристаллического ZnO(Ga).

### 3.7.2. Электрофизические свойства плёнок ZnO(M)

Зависимость удельного сопротивления тонких плёнок ZnO(M) от концентрации допирующих добавок представлена на рис. 96 [129, 130]. Как и в случае нанокристаллических порошков, зависимость электрического сопротивления плёнок ZnO(Ga) от содержания галлия имеет немонотонный характер. Введение галлия в концентрации 1.24 ат. % приводит к уменьшению сопротивления на два порядка. Дальнейший рост сопротивления с увеличением концентрации галлия можно объяснить теми же факторами, что и для нанокристаллических порошков ZnO(Ga).



**Рис. 96.** Зависимость удельного сопротивления тонких плёнок ZnO(M) от содержания допирующих добавок [130].

Было показано, что рост концентрации галлия приводит к уменьшению степени кристалличности плёнки (см. рис. 66(в)). Из литературных данных известно, что для аморфных плёнок ZnO(Ga) и ZnO(Ga,In), полученных методом импульсного лазерного осаждения [125], а также аморфных оксидных плёнок, содержащих индий, галлий и цинк (In:Zn = 1:1), полученных методом нанесения на вращающуюся подложку [167], увеличение содержания галлия приводит к уменьшению подвижности носителей заряда. Этот эффект может превалировать над увеличением концентрации носителей заряда при введении галлия в случае высоких концентраций допирующей добавки. В работе [125] предложено следующее объяснение уменьшения проводимости аморфных плёнок в системе  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  с ростом концентрации галлия: поскольку катион галлия обладает малым ионным радиусом и высоким зарядом, он прочно связывается с анионами кислорода, и его присутствие в материале приводит к подавлению образования кислородных вакансий, являющихся донорными дефектами.

Электрическое сопротивление образцов ZnO(In) монотонно уменьшается при увеличении содержания индия (рис. 96). Наибольший эффект наблюдается при введении до 2 ат.% In. В отличие от системы ZnO(Ga), увеличение содержания индия в плёнках оксида цинка приводит к росту подвижности электронов в материале, как было показано для аморфных плёнок в системе  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ , полученных методом импульсного

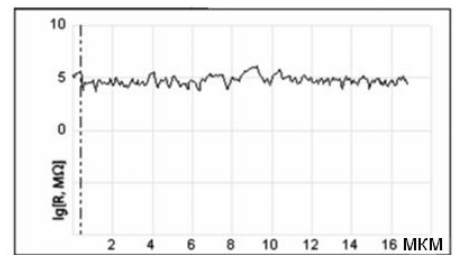
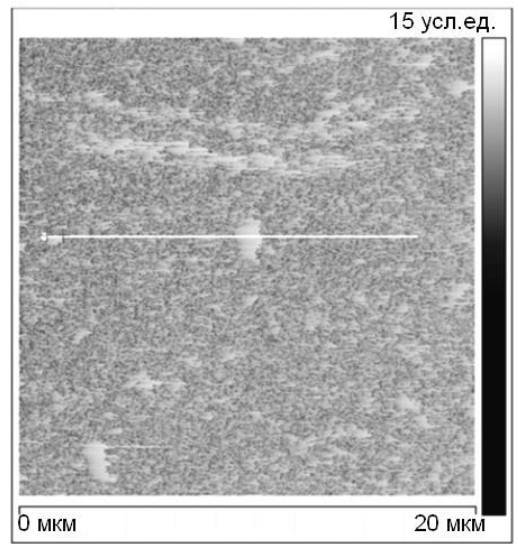
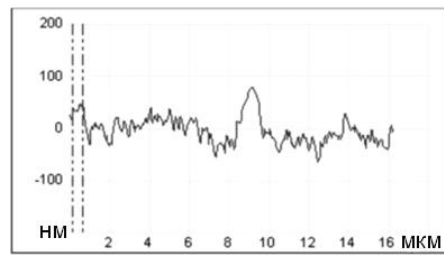
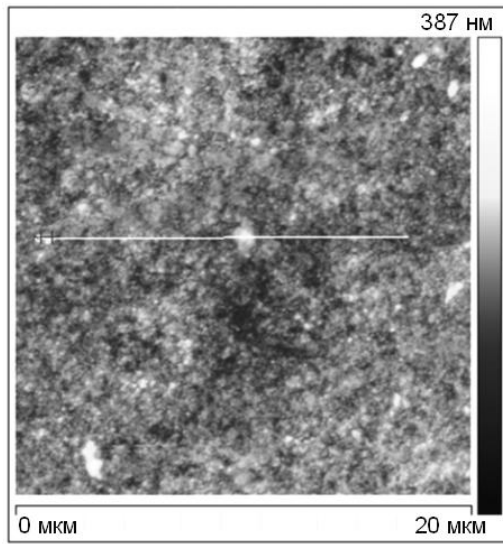
лазерного осаждения [125], а также плёнок ZnO(In), полученных методом нанесения на вращающуюся подложку и содержащих 0 – 10 ат.% индия [77]. Повышение подвижности электронов с увеличением содержания индия в работе [125] объясняется тем, что для оксидов элементов с главным квантовым числом  $n \geq 5$  электронный транспорт возможен за счет перекрывания внешних  $s$ -орбиталей катионов. Так, в работе [82] было показано, что для аморфных плёнок состава  $\text{InGaZnO}_4$  дно зоны проводимости в основном образовано за счет  $5s$ -орбиталей катионов  $\text{In}^{3+}$ . В системе ZnO –  $\text{In}_2\text{O}_3$  образование второй фазы ( $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ ) при концентрации индия в плёнках 10 ат.% наблюдалось при температурах выше  $800^\circ\text{C}$  [77]. Как и в случае плёнок ZnO(Ga), возможно образование сегрегации рентгеноаморфных In-содержащих фаз на поверхности зёрен оксида цинка, однако эти фазы ( $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  и  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ), в отличие от Ga-содержащих фаз, являются хорошо проводящими по сравнению с оксидом цинка [77].

Для плёнок, допированных одновременно галлием и индием, наблюдается наибольшее понижение сопротивления с ростом концентрации донорной примеси. Одновременное встраивание обоих элементов в структуру ZnO может приводить к компенсации разницы в размерах ионов допирующего элемента и ионов цинка, что позволяет достичь больших величин растворимости допирующих примесей в кристалле при сохранении структуры вюрцита.

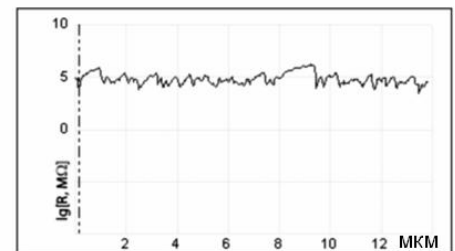
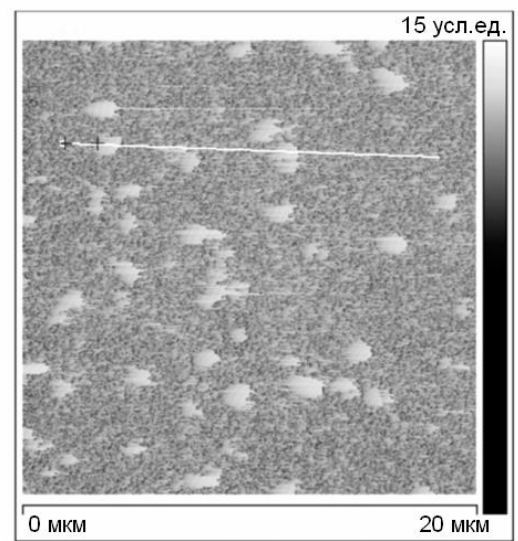
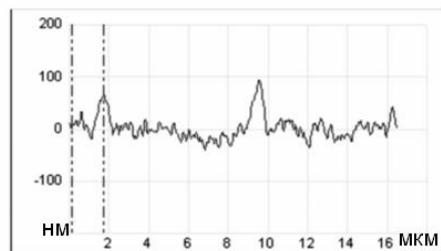
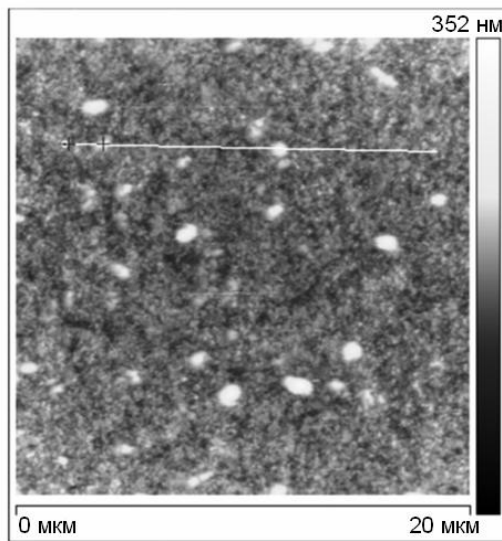
Важной характеристикой, необходимой для создания устройств на основе плёнок прозрачных проводящих оксидов, является пространственная однородность их электрофизических свойств. Для составления карты удельного сопротивления плёнок с высоким пространственным разрешением был использован метод сканирующей микроскопии сопротивления растекания (SSRM, *scanning spreading resistance microscopy*). Сопоставление результатов с данными о топографии поверхности, полученных методом атомно-силовой микроскопии, позволяет судить о пространственной однородности локальных значений сопротивления вдоль поверхности плёнки. На рис. 97 представлены данные, полученные методом SSRM для плёнок ZnO(Ga,In) с различным содержанием индия.

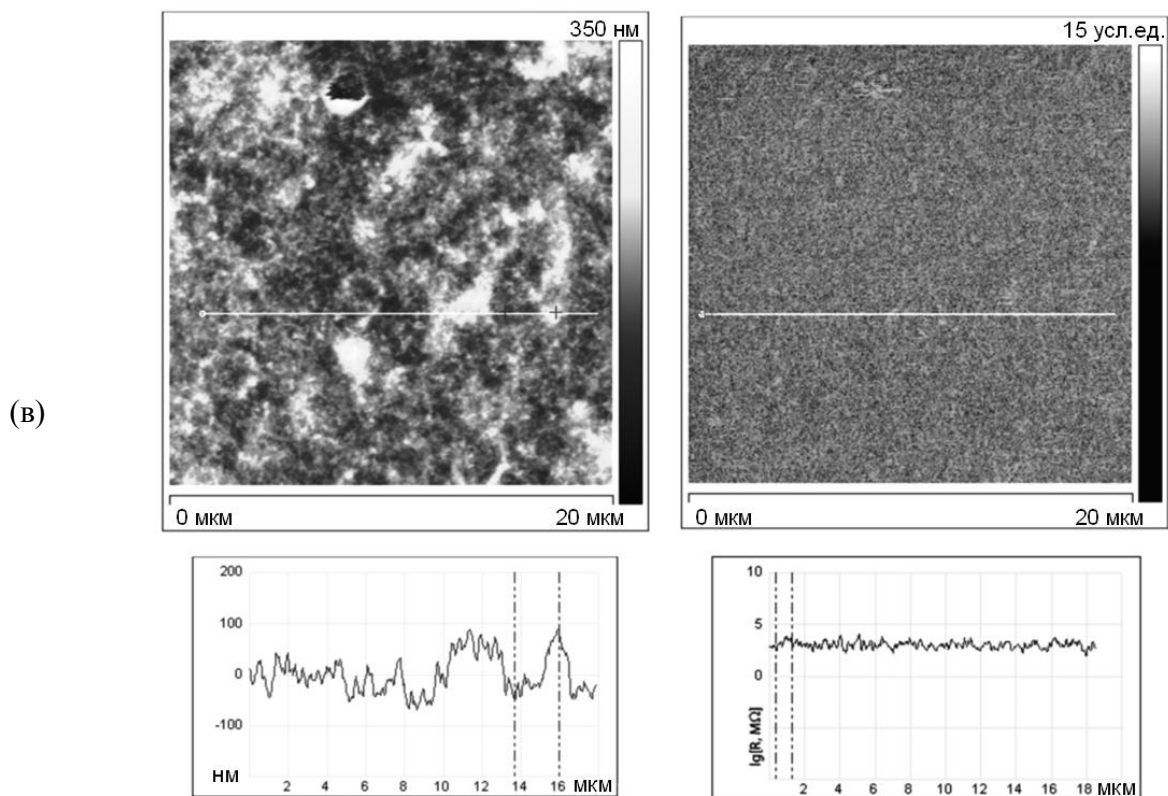
Топография поверхности плёнки (АСМ-изображение) показана с левой стороны на каждом рисунке, справа расположена карта распределения локальных сопротивлений (SSRM-изображение) для того же участка плёнки. Сопротивление на рисунках представлено в условных единицах. Поперечные сечения сопротивления растекания вдоль линии на поверхности, отражающие реальные показания сопротивления SSRM, показаны под каждым рисунком.

(a)



(б)

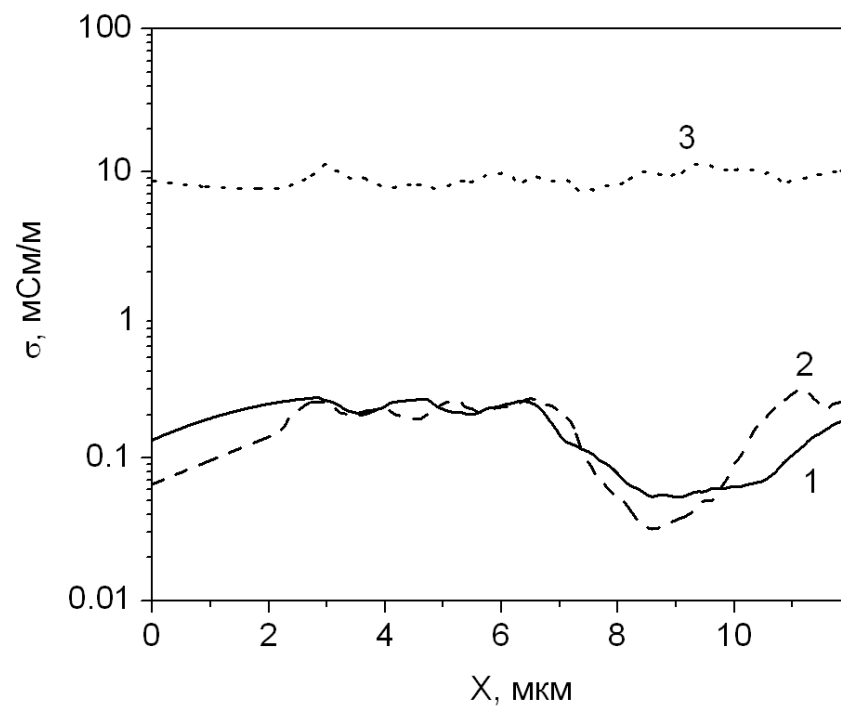




**Рис. 97.** Результаты эксперимента SSRM для образцов (а)  $f\text{-ZnGa}_{0.7}$ , (б)  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_{0.5}$ , (в)  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_5$ . Слева представлены изображения поверхности, справа – поверхностного распределения локального сопротивления. Под каждым рисунком представлены соответствующие поперечные сечения.

Исследование образцов  $\text{ZnO}(\text{Ga},\text{In})$  методом SSRM показало, что для плёнок с низким содержанием индия наблюдаются отдельные зёрна с высокими величинами сопротивления (выше до 10 порядков) по сравнению с остальной поверхностью, локальное сопротивление участков которой значительно ниже. Такие же участки наблюдаются и на изображениях АСМ. Повышение содержания индия (до 5.9 ат.% In) приводит к образованию более однородного по величинам сопротивления слоя. Изображение SSRM в данном случае не повторяет полностью изображение топографии поверхности (АСМ).

Среднее значение удельной проводимости вдоль поверхности плёнки при увеличении содержания индия от 0 до 5.9 ат.% повышается на два порядка (рис. 98). Таким образом, эксперимент, проведенный методом SSRM, показывает, что введение индия в плёнки  $\text{ZnO}(\text{Ga})$  приводит не только к увеличению интегральной и локальной проводимости материала, но и к образованию пространственно более однородного проводящего слоя.

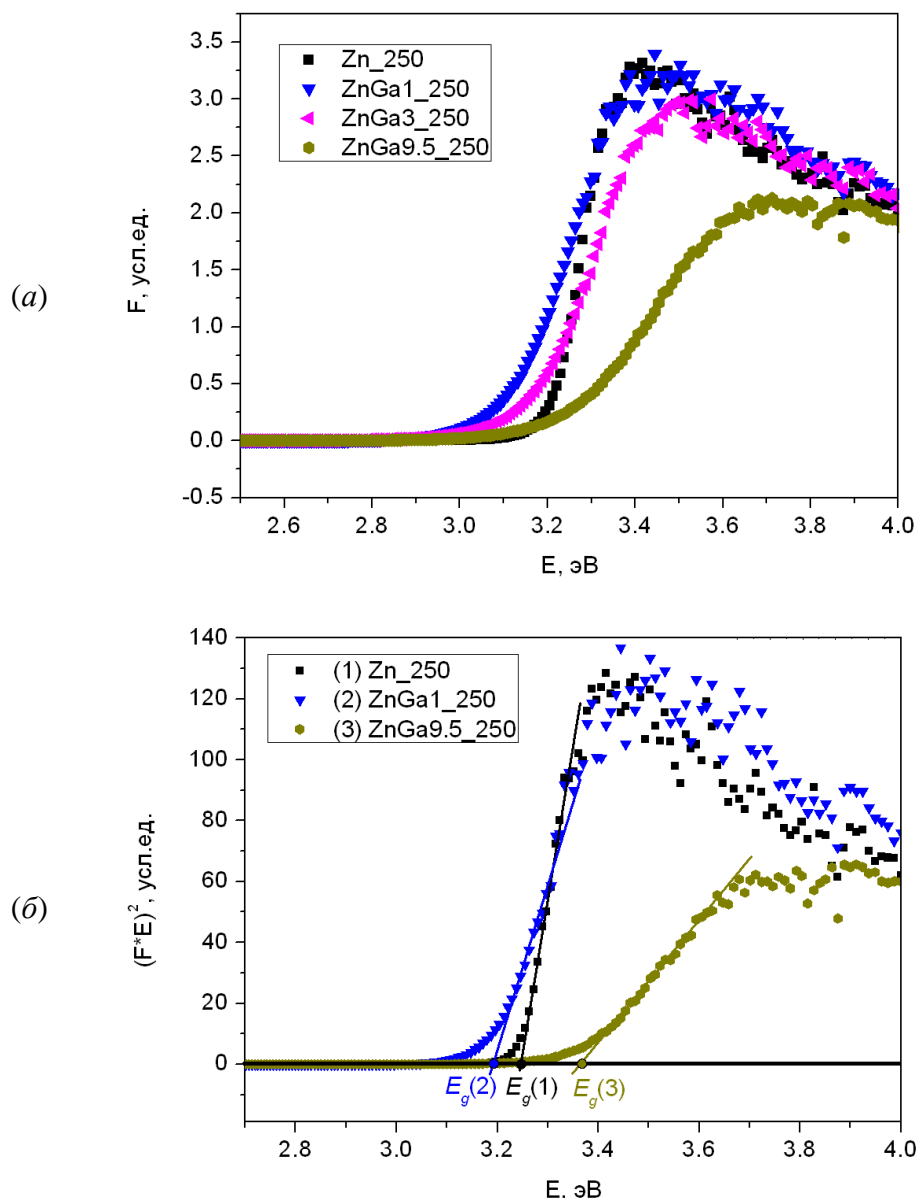


**Рис. 98.** Распределение усреднённой удельной проводимости  $\sigma$  вдоль поверхности образцов (1)  $f\text{-ZnGa}_{0.7}$ , (2)  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_{0.5}$ , (3)  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_5$ .

### 3.8. Оптические свойства

#### 3.8.1. Оптические свойства нанокристаллических порошков ZnO(M)

Спектры поглощения света в диапазоне 300 – 800 нм нанокристаллическими порошками ZnO(M) изучены в зависимости от концентрации допирующих добавок. Примеры спектров поглощения для нанокристаллических порошков ZnO(Ga) представлены на рис. 99(а).

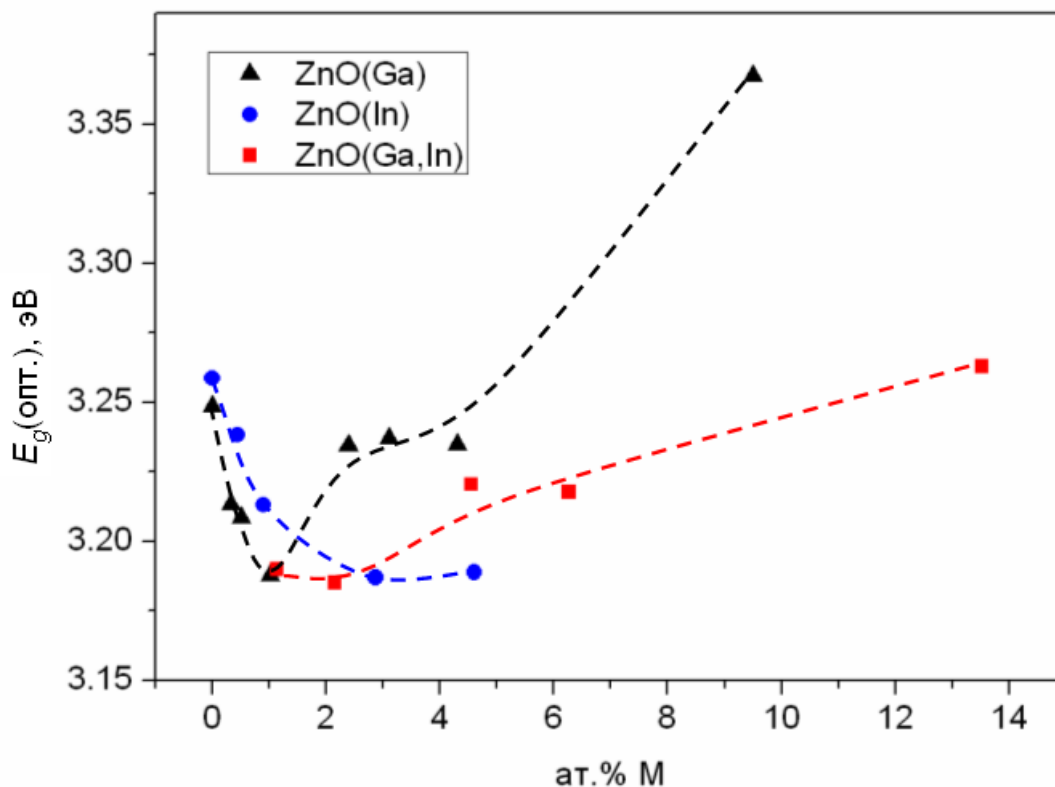


**Рис. 99.** (а) Зависимость оптического поглощения ( $F$  – функция Кубелки-Мунка, отражающая ход коэффициента поглощения для порошков) от энергии  $E$  для некоторых образцов нанокристаллических порошков ZnO(Ga); (б) Зависимость функции  $(F \cdot E)^2$  от энергии и пример определения ширины запрещённой зоны.

При изменении концентрации допирующей добавки происходит изменение энергии, соответствующей краю поглощения. Для образцов ZnO(In) и ZnO(Ga,In) были получены



аналогичные зависимости. Определение ширины запрещённой зоны  $E_g(\text{опт.})$  проводили экстраполяцией линейного участка зависимости  $(F \cdot E)^2 = f(E)$  на ось энергии (рис. 99(б)). Полученные зависимости оптической ширины запрещённой зоны  $E_g(\text{опт.})$  от концентрации допирующих примесей представлены на рис. 100.



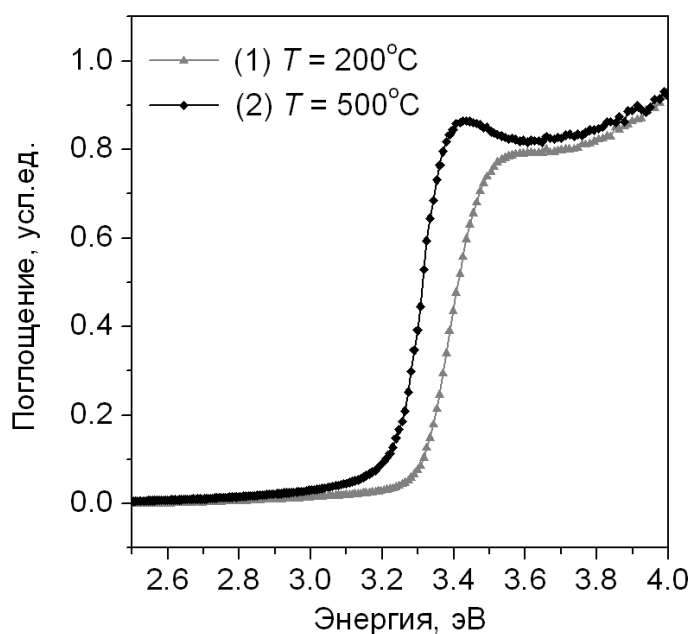
**Рис. 100.** Зависимость оптической ширины запрещённой зоны нанокристаллических порошков ZnO(M) от концентрации допирующих добавок.

Вследствие малого размера кристаллитов 6 – 13 нм нанокристаллические порошки ZnO(M) можно рассматривать как разупорядоченные полупроводники. В этом случае от границ зоны проводимости и валентной зоны отходят хвосты плотности состояний, которые обусловлены наличием случайного поля (структурное разупорядочение, дефекты). Введение галлия и индия, являющихся донорными примесями, должно приводить к созданию уровня донорных дефектов. Однако вследствие разупорядочения уровни дефектов сильно уширены и перекрываются с хвостами зон, увеличивая число состояний в хвосте плотности состояний. Это приводит к тому, что измеряемая величина  $E_g(\text{опт.})$  уменьшается с ростом содержания галлия и индия. При концентрации галлия более 1 ат.% оптическая ширина запрещённой зоны увеличивается, что можно связать с образованием сегрегаций широкозонных  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Также можно отметить, что при концентрации более 1 ат.% Ga новые донорные дефекты, увеличивающие число состояний в хвосте плотности состояний, не образуются. Увеличение  $E_g(\text{опт.})$  может быть связано с уменьшением числа донорных состояний в хвосте плотности вследствие

разупорядочения в структуре или образования нейтральных комплексов дефектов. В случае ZnO(In) при концентрации более 2 ат.% In величина  $E_g(onm.)$  практически выходит на плато, что также косвенным образом свидетельствует о том, что новые донорные дефекты с ростом концентрации индия не образуются. Для образцов ZnO(Ga,In) с ростом содержания допирующих добавок наблюдается рост  $E_g(onm.)$ , однако относительное изменение этого параметра меньше, чем для системы ZnO(Ga). Важно отметить, что зависимость ширины запрещённой зоны от содержания галлия и индия коррелирует с зависимостью сопротивления нанокристаллических порошков ZnO(Ga) и ZnO(In) (рис. 87).

### 3.8.2. Оптические свойства тонких плёнок ZnO(M)

Оптические спектры поглощения плёнки оксида цинка после отжига при 200 и 500°C представлены на рис. 101 [129].

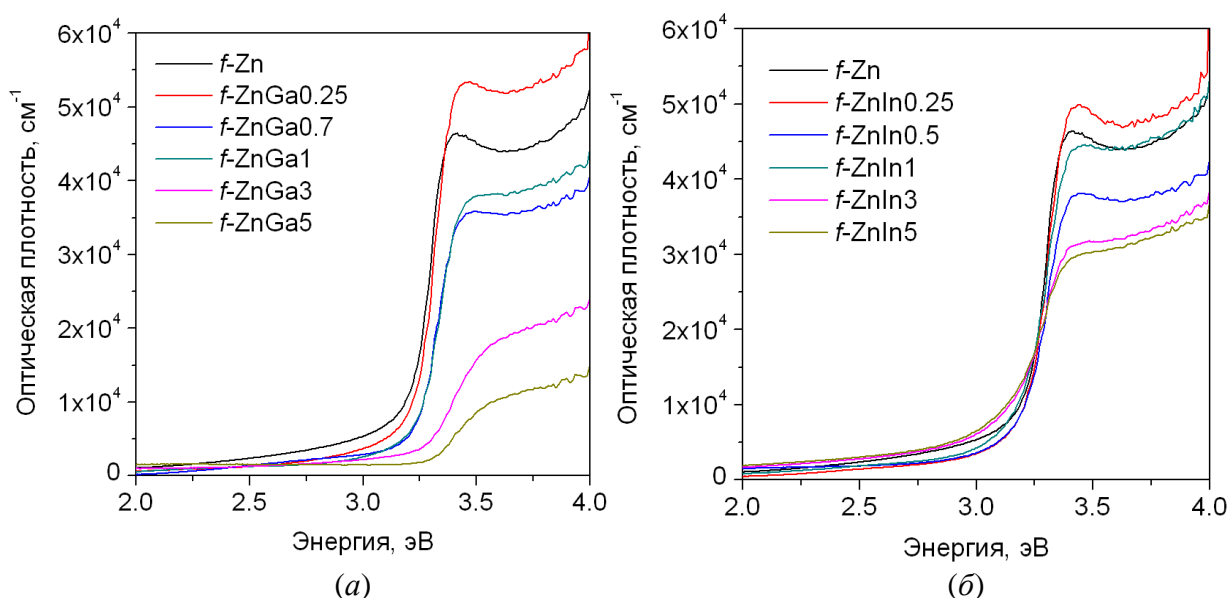


**Рис. 101.** Спектры поглощения плёнок ZnO после отжига при 200 (1) и 500°C (2) [129].

Увеличение температуры отжига приводит к сдвигу края поглощения материала в сторону меньших энергий, что может быть связано с увеличением степени кристалличности материала и уменьшением концентрации дефектов. С другой стороны, увеличение ширины запрещенной зоны для рентгеноаморфной плёнки, полученной в результате сушки при 200°C, может быть объяснено квантовым размерным эффектом. Появление хорошо различимого пика при энергии 3.42 эВ на спектре поглощения плёнки после отжига при 500°C может быть связано с образованием экситонной полосы поглощения в результате формирования более совершенной кристаллической структуры.

Возможность наблюдения экситонной полосы поглощения при комнатной температуре связана со сравнительно высокой величиной энергии связи экситона, составляющей около 60 мэВ (для объёмного ZnO), что в 2.4 раза больше тепловой энергии при комнатной температуре ( $k_B T = 25$  мэВ,  $k_B$  – константа Больцмана) [1, 2]. Таким образом, край поглощения оксида цинка в большой степени определяется экситонными эффектами. Наличие только одного пика на спектре обусловлено тепловым уширением близко расположенных экситонных линий поглощения.

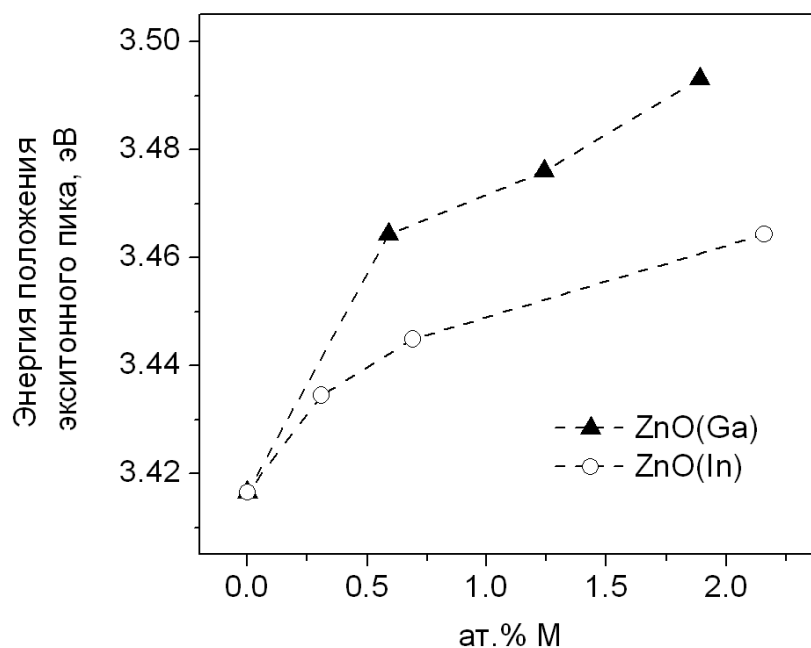
Оптические спектры поглощения плёнок ZnO(Ga) и ZnO(In) представлены на рис. 102 [130]. С увеличением концентрации допирующей добавки экситонный пик становится более широким, а при высоких концентрациях примесей не наблюдается. Введение донорной добавки и, соответственно, увеличение концентрации электронов, приводят к экранированию кулоновского взаимодействия электрона и дырки в экситоне. С увеличением концентрации донорной примеси пик на спектре оптического поглощения сдвигается в сторону больших энергий (рис. 103), что может быть связано с уменьшением энергии связи экситонов вследствие экранирования кулоновской энергии взаимодействия и внутрizonным экранированием [1, 121]. Кроме того, введение галлия и индия приводит к уменьшению размера кристаллических зёрен (рис. 72, 76), что может привести к увеличению ширины запрещенной зоны (квантовый размерный эффект). Для плёнок ZnO(Ga,In) экситонный пик не наблюдается из-за сравнительно высокой концентрации донорных добавок.



**Рис. 102.** Спектры оптического поглощения плёнок ZnO(Ga) (а) и ZnO(In) (б) [129].

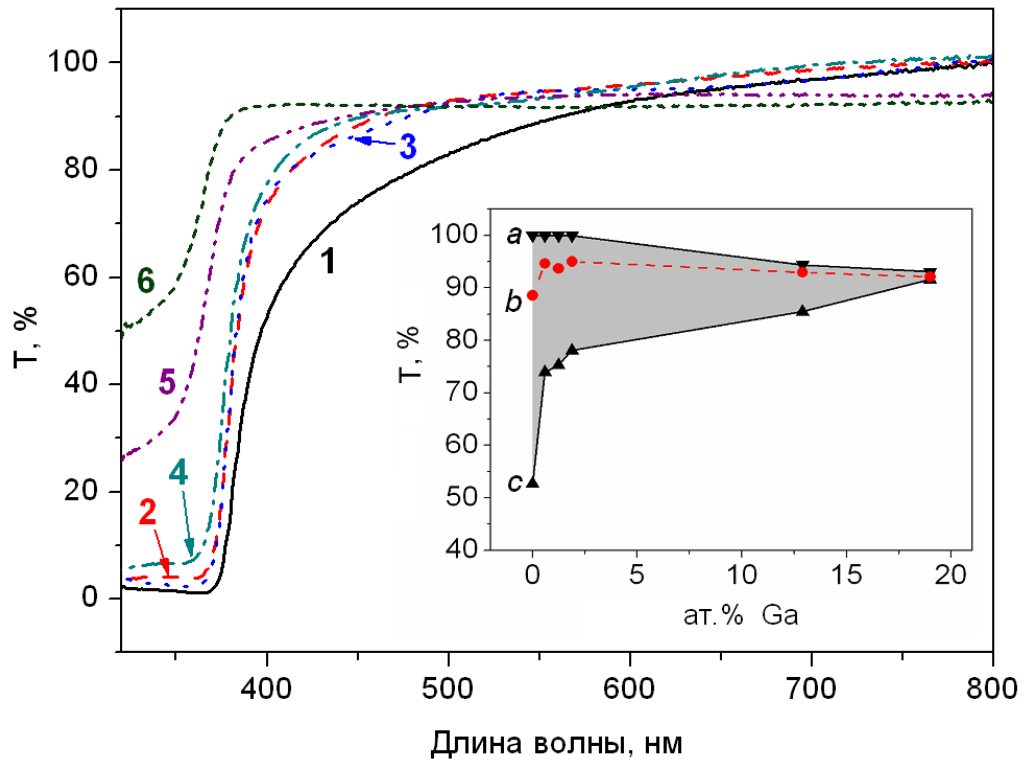
Наличие экситонного пика поглощения на спектре оптического поглощения делает достаточно сложным расчёт ширины запрещённой зоны. В данном случае не удаётся использовать стандартную процедуру определения  $E_g$  экстраполяцией линейного участка

зависимости  $(Abs \cdot hv)^2$  от  $(hv)$  на ось энергии из-за перекрывания экситонного пика и края поглощения.

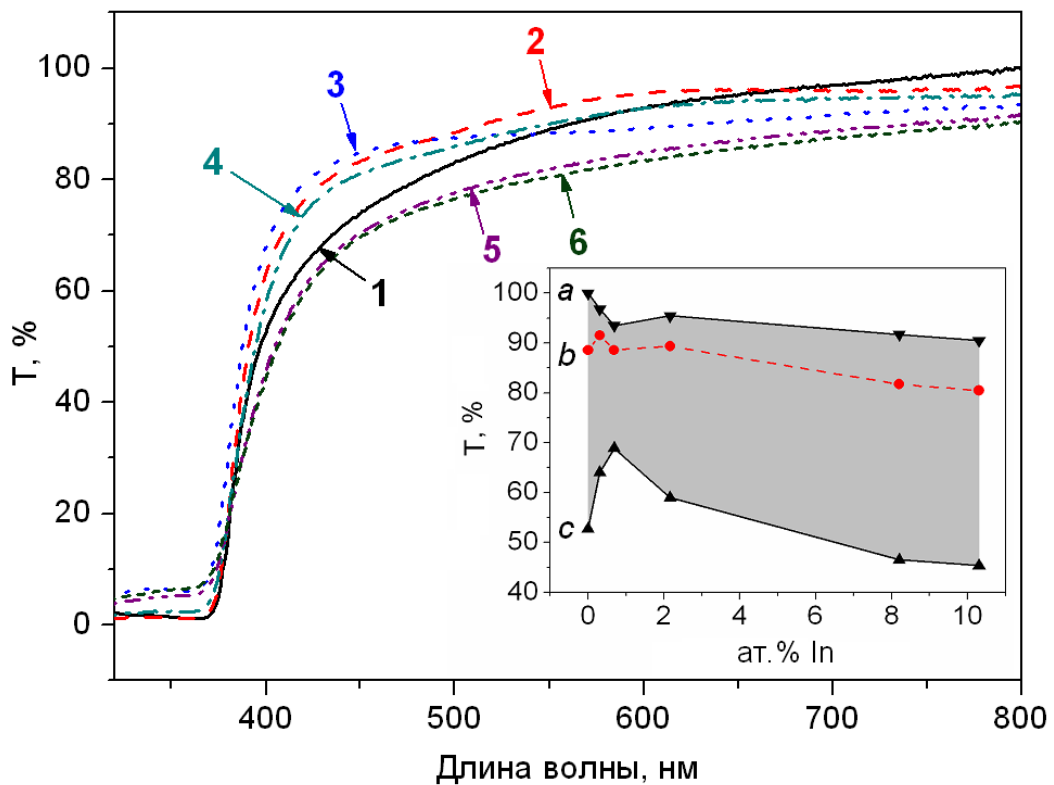


**Рис. 103.** Зависимость энергии положения экситонного пика от концентрации допирующей добавки для плёнок ZnO(Ga) и ZnO(In).

На рис. 104 представлены спектры пропускания плёнок ZnO(Ga) в интервале длин волн 320 – 800 нм. Плёнки прозрачны в видимом диапазоне, оптическое пропускание составляет более 80% для длин волн  $> 400$  нм. Зависимости параметров оптического пропускания от содержания галлия представлены на вставке на рис. 104. Для недопированного ZnO средняя величина пропускания в диапазоне длин волн 400 – 800 нм составляет 89%. С ростом содержания галлия увеличивается минимальное значение пропускания в интервале длин волн 400 – 800 нм. Введение небольшого количества галлия (0.5 – 2 ат.%) приводит к увеличению средней величины пропускания до 95%, дальнейшее увеличение концентрации примеси сопровождается уменьшением пропускания. Аналогичная тенденция наблюдается для плёнок ZnO(In), однако величины, характеризующие параметры плёнок, в целом ниже, чем соответствующие значения для плёнок ZnO(Ga) с аналогичным содержанием примеси (рис. 105). Максимальная средняя величина пропускания достигнута для плёнки, содержащей 0.3 ат.% индия, и составляет 92%. Введение около 10 ат.% индия приводит к уменьшению средней величины пропускания до 80%. Величины максимального пропускания уменьшаются с увеличением содержания индия. Плёнки с высокими концентрациями галлия и индия (концентрация выше 8 ат.%  $M^{3+}$ ) имеют белый оттенок, что, вероятно, связано с рассеянием света на границах кристаллических зёрен.

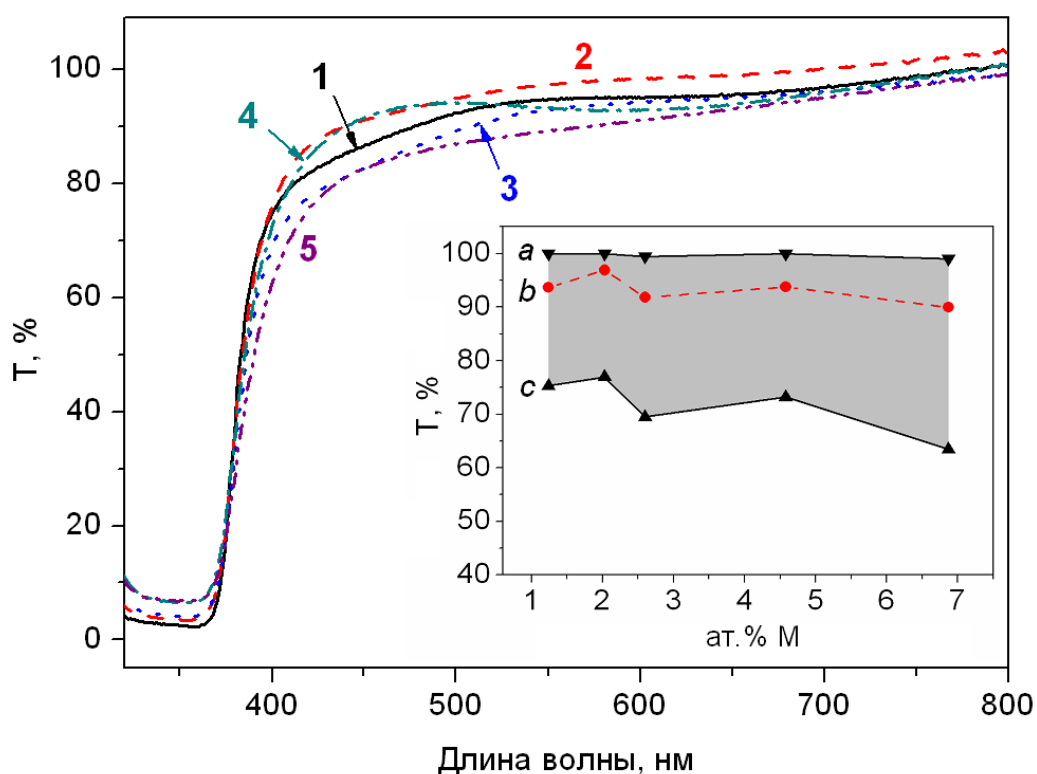


**Рис. 104.** Зависимость коэффициента пропускания  $T$  плёнок ZnO(Ga) от длины волны: (1) –  $f$ -Zn, (2) –  $f$ -ZnGa0.25, (3) –  $f$ -ZnGa0.7, (4) –  $f$ -ZnGa1, (5) –  $f$ -ZnGa3, (6) –  $f$ -ZnGa5. На вставке представлены величины максимальной ( $a$ ), средней ( $b$ ) и минимальной ( $c$ ) величин пропускания в интервале длин волн 400 – 800 нм в зависимости от концентрации Ga [130].



**Рис. 105.** Зависимость коэффициента пропускания  $T$  плёнок ZnO(In) от длины волны: (1) –  $f$ -Zn, (2) –  $f$ -ZnIn0.25, (3) –  $f$ -ZnIn0.5, (4) –  $f$ -ZnIn1, (5) –  $f$ -ZnIn3, (6) –  $f$ -ZnIn5. На вставке представлены величины максимальной ( $a$ ), средней ( $b$ ) и минимальной ( $c$ ) величин пропускания в интервале длин волн 400 – 800 нм в зависимости от концентрации In [130].

Сопоставление данных для плёнок ZnO(Ga,In) (рис. 106) с данными для ZnO(In) позволяет заключить, что введение небольшого количества галлия в систему ZnO(In) приводит к увеличению пропускания плёнок. Введение одновременно галлия и индия вызывает повышение максимальных и минимальных величин пропускания в области длин волн 400 – 800 нм. Это может быть связано с образованием более совершенной структуры из-за уменьшения напряжений кристаллической решётки при одновременном введении примесей, радиус которых меньше ( $\text{Ga}^{3+}$ ) и больше ( $\text{In}^{3+}$ ) радиуса катиона  $\text{Zn}^{2+}$ . На величину пропускания плёнок существенное влияние оказывает средняя шероховатость поверхности: увеличение шероховатости при высоких содержаниях допирующих примесей приводит к рассеянию света. Помимо этого, наличие рентгеноаморфных примесных фаз на границах зёрен сильнодопированных плёнок ( $> 1.5$  ат.%  $\text{M}^{3+}$ ) может приводить к увеличению рассеяния света.



**Рис. 106.** Зависимость коэффициента пропускания  $T$  плёнок ZnO(Ga,In) от длины волны: (1) –  $f\text{-ZnGa}_{0.7}$ , (2) –  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_{0.5}$ , (3) –  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_1$ , (4) –  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_3$ , (5) –  $f\text{-ZnGa}_{0.7}\text{In}_5$ . На вставке представлены величины максимальной ( $a$ ), средней ( $b$ ) и минимальной ( $c$ ) величин пропускания в интервале длин волн 400 – 800 нм в зависимости от концентрации допирующих примесей [130].

### 3.9. Взаимодействие нанокристаллических порошков с газовой фазой

#### 3.9.1. Взаимодействие с кислородом

В температурном интервале 100 – 500 °С, соответствующем диапазону рабочих температур газовых сенсоров резистивного типа, величина давления насыщенного пара кислорода над твердым ZnO мала и составляет  $\sim 10^{-24}$  атм [11], поэтому величина проводимости на воздухе определяется не концентрацией донорных дефектов ( $V_O$  и  $Zn_i$ ) в структуре оксида, а адсорбцией различных форм кислорода на поверхности кристаллических зерен. В максимальной степени этот эффект проявляется в нанокристаллических системах, для которых вклад поверхности в электрические свойства материалов оказывается наиболее значимым.

В указанном температурном интервале взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью полупроводниковых оксидов  $n$ -типа проводимости приводит к образованию молекулярных и атомарных хемосорбированных форм кислорода:  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ . В общем виде процесс хемосорбции кислорода можно описать уравнением:



где  $O_2(gas)$  – молекула кислорода в газовой фазе;  $e^-$  – электрон, который может достичь поверхности, т.е. обладающий достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью (концентрация таких электронов  $n_S$ :  $n_S = [e^-]$ );  $S$  – свободный поверхностный центр для хемосорбции кислорода;  $O_{\beta(ads)}^{-\alpha}$  – хемосорбированная частица кислорода:

$\alpha = 1$  для однократно заряженных частиц,

$\alpha = 2$  для двукратно заряженных частиц,

$\beta = 1$  для атомарных форм,

$\beta = 2$  для молекулярных форм.

На начальном этапе адсорбции в отсутствие заряда поверхности лимитирующим является химический фактор, т.е. энергия активации адсорбции и диссоциации. После возникновения поверхностного заряда ограничение вносит образовавшийся потенциальный барьер, который препятствует движению электронов к поверхности. Энергия активации десорбции не меняется в ходе процесса, если поверхность достаточно велика, чтобы исключить взаимодействие между адсорбированными частицами. Энергии

активации процессов адсорбции и десорбции включены в соответствующие константы  $k_{ads}$  и  $k_{des}$ .

Используя закон действующих масс из уравнения (45) можно выразить:

$$k_{ads} \cdot [S_t] \cdot n_S^\alpha \cdot p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} = k_{des} \cdot [O_{\beta(ads)}^{-\alpha}], \quad (46)$$

где  $[S_t]$  – общая концентрация доступных для адсорбции кислорода мест на поверхности оксида (занятых и свободных).

В работе [168] получены следующие зависимости поверхностной концентрации электронов  $n_S$  от парциального давления кислорода в газовой фазе ( $n_b$  – концентрация электронов в объёме зерна):

Преобладающая форма  
хемосорбированного кислорода

Уравнение

$$O_2^- \quad \lg n_S = const' + \lg \left( 1 - \frac{n_S}{n_b} \right) - \lg p_{O_2} \quad (47)$$

$$O^- \quad \lg n_S = const' + \lg \left( 1 - \frac{n_S}{n_b} \right) - \frac{1}{2} \lg p_{O_2} \quad (48)$$

$$O^{2-} \quad \lg n_S = const' + \lg \frac{1}{2} + \lg \left( 1 - \frac{n_S}{n_b} \right) - \frac{1}{4} \lg p_{O_2} \quad (49)$$

В общем виде зависимость концентрации электронов от парциального давления кислорода в газовой фазе может быть выражена как

$$\lg n_S = const' + \lg \left( 1 - \frac{n_S}{n_b} \right) - m \lg p_{O_2}, \quad (50)$$

где коэффициент  $m = \beta/2\alpha$  определяет преобладающую форму хемосорбированного на поверхности материала кислорода.

В общем случае электропроводность  $G$  полупроводника  $n$ -типа проводимости описывается выражением (31). Авторами [169] показано, что в случае, когда сенсорный элемент представляет собой пористый слой – толстую плёнку, образованную кристаллитами малого размера, величина электропроводности пропорциональна  $n_S$ :

$$G \propto n_S \quad (51)$$

Таким образом, уравнения (47)-(49) могут быть преобразованы к виду:



Преобладающая форма хемосорбированного кислорода	Уравнение
$O_2^-$	$\lg G = const1' + \lg\left(1 - \frac{G}{G_0}\right) - \lg p_{O_2}$ (52)
$O^-$	$\lg G = const1' + \lg\left(1 - \frac{G}{G_0}\right) - \frac{1}{2} \lg p_{O_2}$ (53)
$O^{2-}$	$\lg G = const1' + \lg \frac{1}{2} + \lg\left(1 - \frac{G}{G_0}\right) - \frac{1}{4} \lg p_{O_2}$ (54)

В данном случае величина  $G$  – проводимость материала при заданном парциальном давлении кислорода,  $G_0$  – проводимость материала при  $p_{O_2} \rightarrow 0$ . Таким образом, приняв  $G_0$  равной величине проводимости материала в аргоне (в отсутствие кислорода), можно экспериментально определить значение  $\lg\left(1 - \frac{G}{G_0}\right)$  для любого  $p_{O_2}$ . Если экспериментальные зависимости проводимости от парциального давления кислорода в координатах  $\left(\lg G - \lg\left(1 - \frac{G}{G_0}\right)\right) \propto (\lg p_{O_2})$  имеют линейный вид, то можно оценить, какая из форм хемосорбированного кислорода является преобладающей.

Исследование адсорбции кислорода на поверхности ZnO и ZnO(Ga) проведено в температурном интервале 250 – 400°C в диапазоне парциального давления кислорода  $p_{O_2} = 0.005 - 0.2$  атм. Перед измерениями образцы выдерживали при температуре измерения в токе Ar в течение 15 часов.

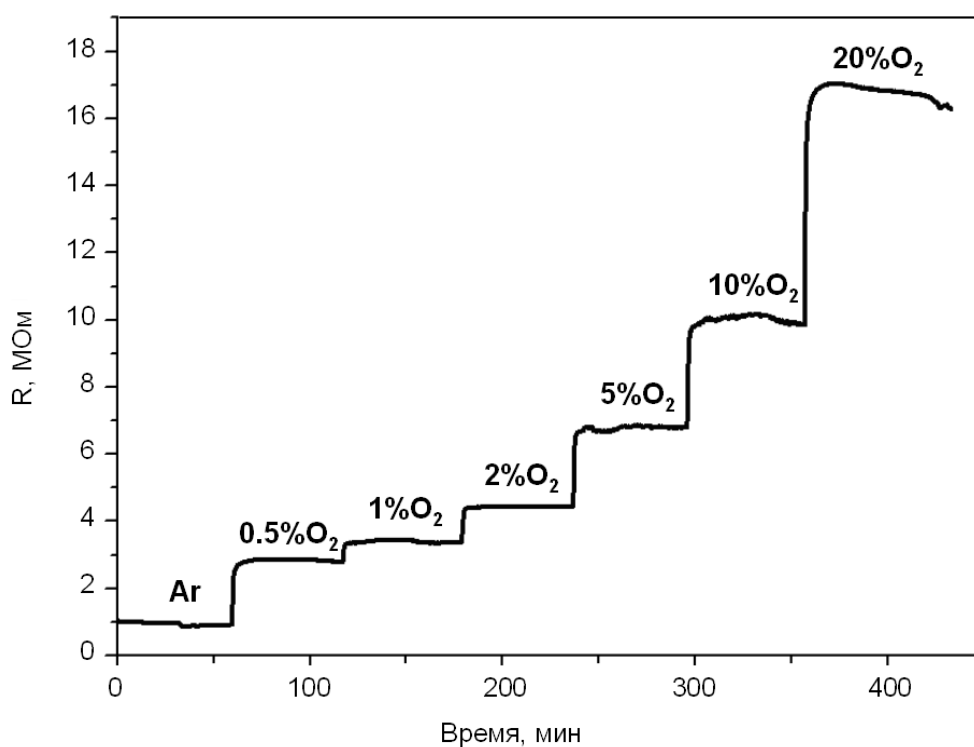
На рис. 107 представлен типичный пример изменения сопротивления образца при ступенчатом увеличении содержания кислорода в газовой фазе при температуре измерения 400°C. В исследуемом температурном интервале для всех образцов наблюдается рост сопротивления с увеличением парциального давления кислорода в газовой фазе.

В координатах  $\left(\lg G - \lg\left(1 - \frac{G}{G_0}\right)\right) \propto (\lg p_{O_2})$ , отвечающих уравнениям (52) – (54),

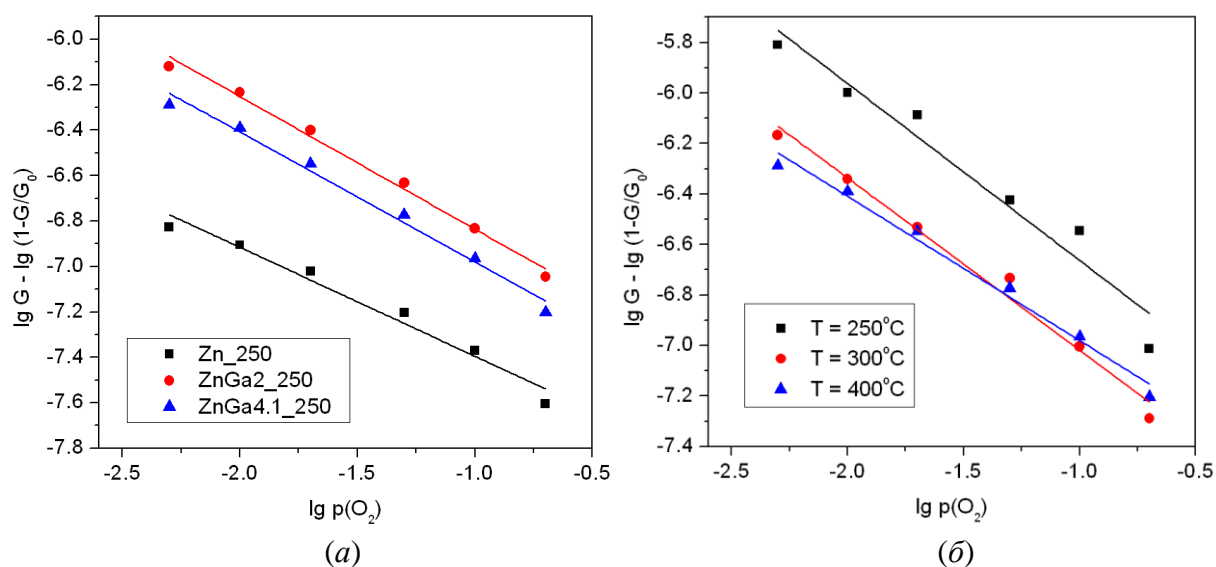
все полученные зависимости электропроводности ZnO и ZnO(Ga) от парциального давления кислорода имеют линейный вид (рис. 108). По тангенсу угла наклона прямой можно определить коэффициент  $m$  в уравнении

$$\left( \lg G - \lg \left( 1 - \frac{G}{G_0} \right) \right) = \text{const} - m(\lg p_{O_2}) \quad (55)$$

и оценить преобладающую форму хемосорбированного кислорода. Так, значения  $m = 1.0, 0.5$  и  $0.25$  свидетельствуют о том, что преобладающей формой является  $O_2^-$ ,  $O^-$  и  $O^{2-}$ , соответственно. Рассчитанные значения  $m$  суммированы в таблице 13.



**Рис. 107.** Изменение сопротивления образца ZnGa4.1\_250 в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе (об.%) при  $T = 400^\circ\text{C}$ .



**Рис. 108.** Зависимость электропроводности образцов от парциального давления кислорода в координатах, отвечающих уравнению (71). (а) – при одинаковой температуре измерения ( $400^\circ\text{C}$ ); (б) - при разных температурах измерения для образца ZnGa4.1\_250.

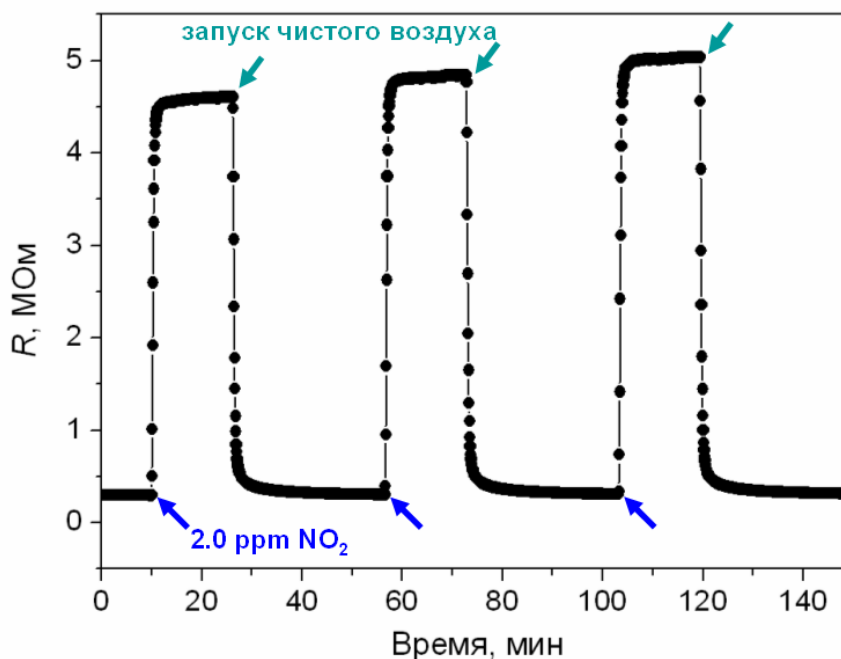
**Таблица 13.** Рассчитанные значения коэффициента  $m$ .

Содержание галлия в образце, ат. % [Ga]/([Ga]+[Zn])	T = 250°C	T = 300°C	T = 350°C	T = 400°C
0	0.59 ± 0.06	0.61 ± 0.03	0.48 ± 0.06	0.55 ± 0.02
0.3	-	-	-	0.60 ± 0.05
0.5	-	-	-	0.56 ± 0.05
1.0	0.68 ± 0.09	0.67 ± 0.03	0.59 ± 0.03	0.55 ± 0.02
1.2	-	-	-	0.58 ± 0.03
2.4	0.65 ± 0.07	0.71 ± 0.05	0.61 ± 0.03	0.59 ± 0.02
3.1	0.73 ± 0.02	0.66 ± 0.03	0.60 ± 0.02	0.59 ± 0.02
4.1	0.78 ± 0.10	0.68 ± 0.04	0.61 ± 0.04	0.56 ± 0.02
4.3	0.76 ± 0.09	0.69 ± 0.03	0.60 ± 0.03	0.59 ± 0.03
9.5	-	-	-	0.56 ± 0.02

При температуре измерения 400°C содержание галлия практически не влияет на значение коэффициента  $m$ . Он составляет 0.55 – 0.60, из чего можно сделать вывод, что при этой температуре преобладающей формой кислорода на поверхности является  $O^-$ , кислород при этой температуре взаимодействует с поверхностью ZnO по механизму диссоциативной хемосорбции. При понижении температуры измерения коэффициент  $m$  увеличивается, что свидетельствует о том, что, помимо  $O^-$ , на поверхности также происходит адсорбция  $O_2^-$ , и с понижением температуры доля  $O_2^-$  увеличивается. При низких температурах измерения также заметно влияние галлия на форму хемосорбированного на поверхности материала кислорода. Увеличение содержания галлия приводит к преимущественной адсорбции кислорода в молекулярной форме. В работе [52] показано, что увеличение оптической основности катионов-модификаторов (уменьшение их льюисовской кислотности), добавляемых в SnO<sub>2</sub>, приводит к уменьшению коэффициента  $m$  и, следовательно, увеличению доли кислорода на поверхности в форме  $O^-$ . Это согласуется с полученными в данной работе данными о том, что введение в оксид цинка Ga<sup>3+</sup>, оптическая основность которого меньше, чем катиона Zn<sup>2+</sup>, приводит к увеличению параметра  $m$ , что соответствует росту доли молекулярно адсорбированного кислорода на поверхности материала.

### 3.9.2. Взаимодействие с диоксидом азота

Энергия сродства к электрону молекулы  $\text{NO}_2$  составляет 2.27 эВ. Эта величина существенно превышает аналогичную величину для молекулы кислорода  $\text{O}_2$  (0.44 эВ), что позволяет детектировать низкие концентрации диоксида азота ( $< 1$  ppm) в воздухе в присутствии  $\sim 20$  об.% кислорода [52]. Исследование сенсорных свойств по отношению к  $\text{NO}_2$  проведено в интервале температур 100 – 450°C в диапазоне концентрации  $\text{NO}_2$  0.2 – 2.0 ppm. В температурном интервале от 100 до 450°C в присутствии  $\text{NO}_2$  в воздухе электрическое сопротивление всех образцов ZnO и ZnO(M) повышается (рис. 109).



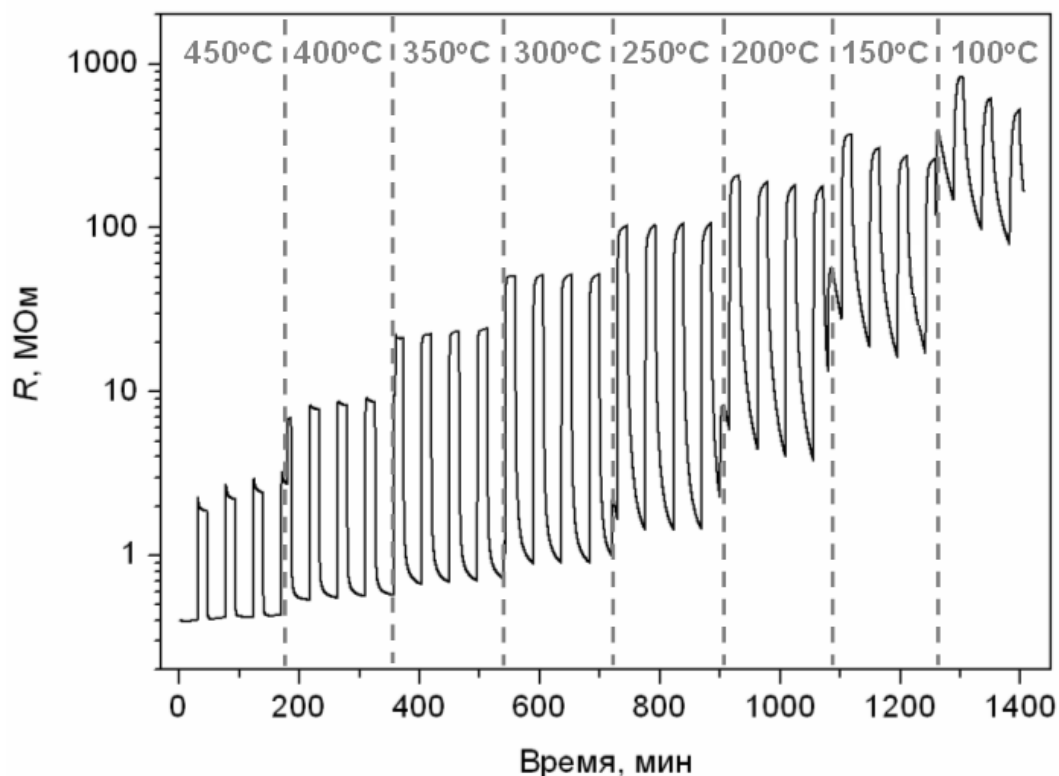
**Рис. 109.** Изменение сопротивления образца ZnGa0.5\_250 в зависимости от состава газовой фазы при детектировании 2.0 ppm  $\text{NO}_2$  при 450°C.

На рис. 110 представлено изменение сопротивления образца ZnGa0.3\_250 при циклическом изменении состава газовой фазы в температурном интервале 100 – 450°C.

Повышение сопротивления в присутствии  $\text{NO}_2$  согласуется с акцепторным действием диоксида азота при адсорбции на поверхности полупроводникового оксида *n*-типа проводимости [52]:

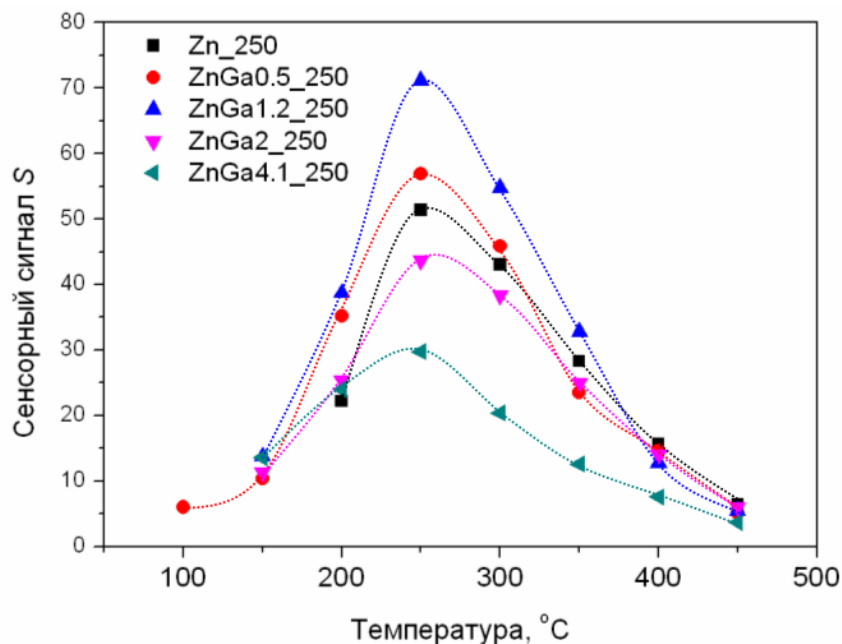


где  $\text{NO}_2(\text{gas})$  – молекула диоксида азота в газовой фазе,  $e^-$  – электрон, который может достичь поверхности, т.е. обладающий достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью,  $\text{NO}_2^-(\text{ads})$  – поверхностный нитрит-ион.



**Рис. 110.** Зависимость сопротивления образца ZnGa0.3\_250 от состава газовой фазы и температуры измерения при детектировании 2.0 ppm NO<sub>2</sub>.

На рис. 111 представлены рассчитанные значения величины сенсорного сигнала (уравнение (35)) образцов ZnO(Ga) в присутствии 2.0 ppm NO<sub>2</sub> в температурном интервале 100 – 450°C.

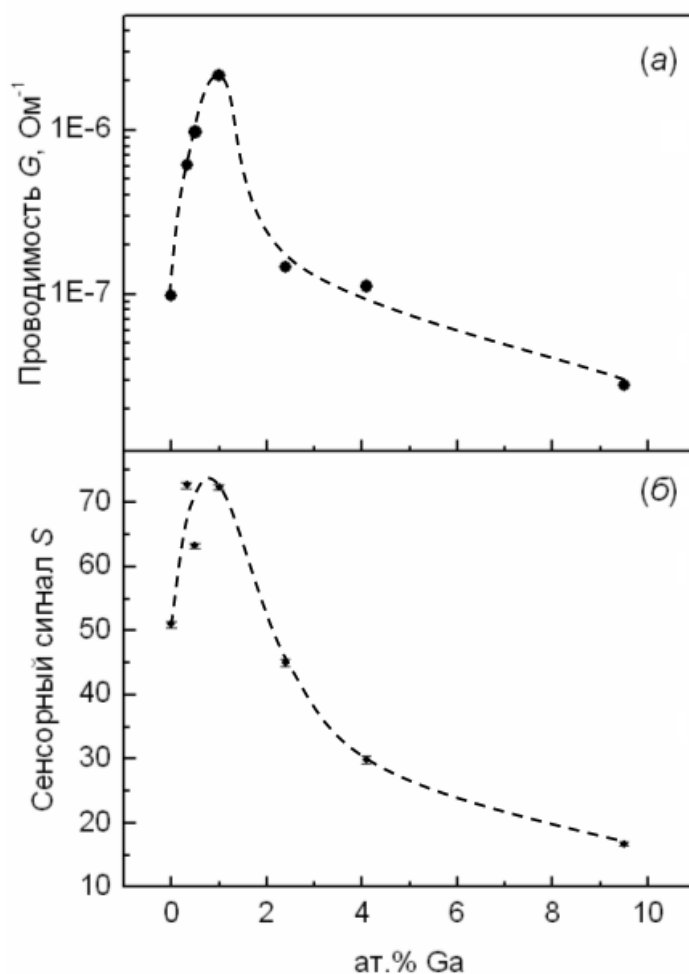


**Рис. 111.** Температурные зависимости сенсорного сигнала при детектировании 2.0 ppm NO<sub>2</sub> в воздухе для образцов ZnO(Ga) с разным содержанием галлия. Относительные погрешности значения сенсорного сигнала не превышают 1 % и не отображаются в выбранном масштабе.

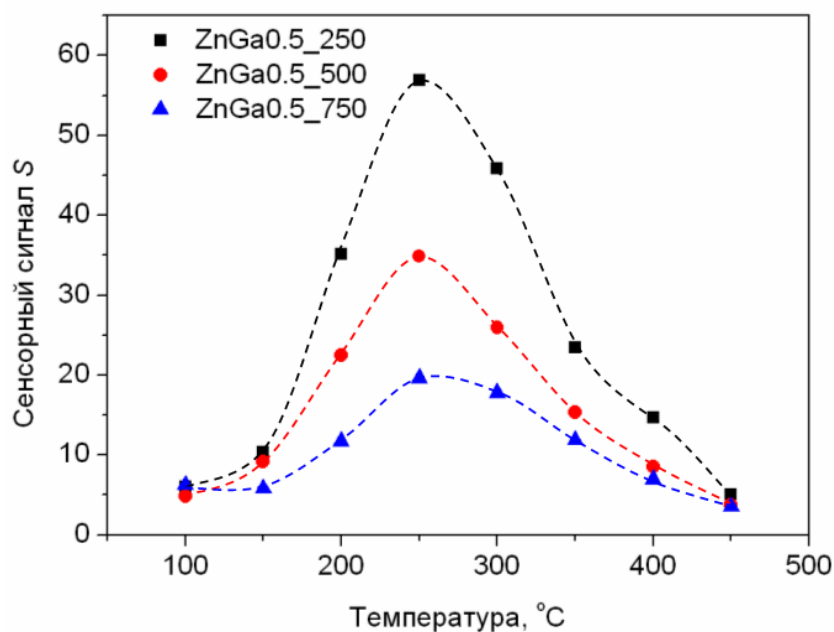
Температурные зависимости сенсорного сигнала для всех образцов имеют максимум при 250°C. Увеличение сенсорного сигнала с понижением температуры от 450 до 250°C обусловлено смещением равновесия адсорбции-десорбции диоксида азота в сторону адсорбции. Уменьшение сигнала при дальнейшем снижении температуры измерений обусловлено кинетическими затруднениями при релаксации сопротивления к исходной величине в отсутствие NO<sub>2</sub>. Наибольшая величина сенсорного сигнала  $S(\text{NO}_2) = 71.7 \pm 0.7$  наблюдается для образца ZnGa1.2\_250.

Зависимость сенсорного сигнала  $S$  образцов ZnO(Ga) от содержания галлия при  $T = 250^\circ\text{C}$  (рис. 112(а)) коррелирует с изменением проводимости  $G$  соответствующих образцов на воздухе (рис. 112(б)): при концентрации 0 – 1.2 ат.% Ga с увеличением содержания галлия наблюдается рост  $S$  и  $G$ , при бóльших концентрациях галлия (2 – 9.5 ат.%) величины сенсорного сигнала и проводимости уменьшаются. Наибольшие величины сенсорного сигнала наблюдаются для образцов с наибольшей проводимостью. Полученные зависимости согласуются с изменением концентрации донорных дефектов от содержания галлия (см. раздел 3.6). Это указывает на роль электронного фактора в сенсорной чувствительности. Молекулы NO<sub>2</sub> после адсорбции на поверхности нанокристаллического материала выступают в качестве ловушек электронов, уменьшая электронную плотность в зоне проводимости, что приводит к значительному снижению проводимости материала. Таким образом, повышение концентрации электронов, обладающих достаточной энергией для преодоления энергетического барьера, возникающего вследствие отрицательного заряда на поверхности, способствует протеканию реакции (56), что приводит к увеличению сенсорного сигнала.

Увеличение температуры отжига образцов приводит к уменьшению сенсорного отклика по отношению к NO<sub>2</sub> (рис. 113). Полученную зависимость можно объяснить тем, что с увеличением температуры отжига происходит уменьшение удельной площади поверхности, и, соответственно, уменьшается количество поверхностных центров, на которых может происходить адсорбция диоксида азота.



**Рис. 112.** Зависимость проводимости (а) и сенсорного сигнала при детектировании 2.0 ppm NO<sub>2</sub> в воздухе (б) от содержания галлия при температуре измерения 250°C [126].

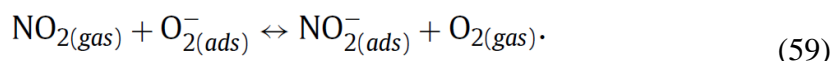


**Рис. 113.** Температурные зависимости сенсорного сигнала при детектировании 2.0 ppm NO<sub>2</sub> в воздухе для образцов ZnO(Ga) с разной температурой отжига. Относительные погрешности значения сенсорного сигнала не превышают 1% и не отображаются в выбранном масштабе.

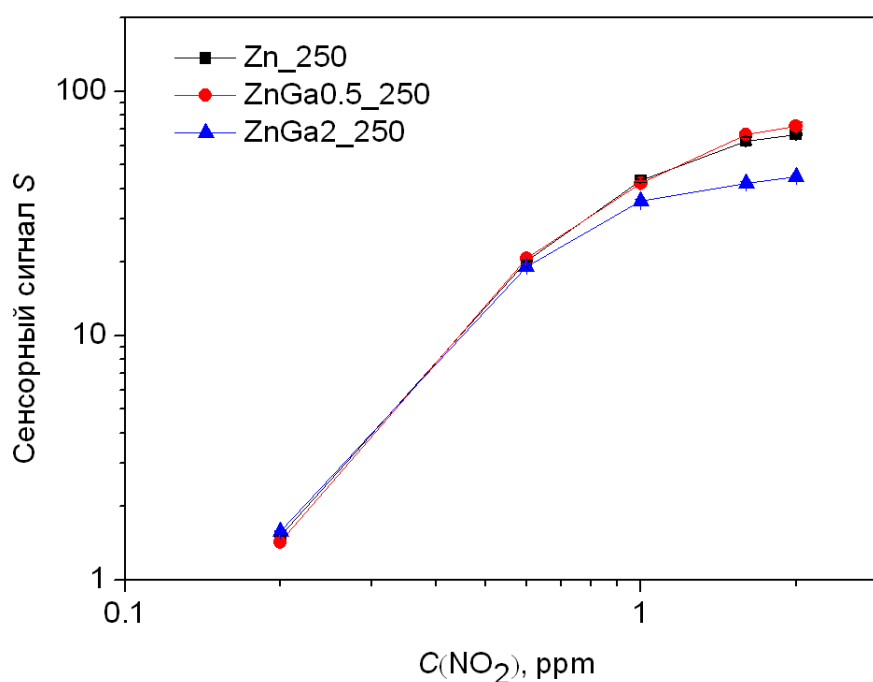
Типичные зависимости сенсорного сигнала в зависимости от концентрации  $\text{NO}_2$  представлены на рис. 114. Степенной характер зависимости сенсорного сигнала  $S$  от парциального давления детектируемого газа  $p$  доказан экспериментально для кислорода, газов-восстановителей ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) и газов-окислителей ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) и может быть представлен следующими уравнениями [170]:

$$S = b \cdot p^m \text{ или } \log S = b' + m \log p. \quad (57)$$

Величина  $m$  является отрицательной в случае газов-окислителей (акцепторов электронов). Объяснение степенной зависимости сенсорного сигнала полупроводниковых оксидов на основании электронной теории хемосорбции и физики полупроводников учитывает реакции на поверхности и транспорт носителей заряда [169]. Отклонение от линейной зависимости в билогарифмических координатах при высоких концентрациях  $\text{NO}_2$  могут быть вызваны некоторыми другими процессами, протекающими на поверхности нанокристаллического материала, такими как образование поверхностных нитрат-ионов и адсорбция диоксида азота на различных формах хемосорбированного кислорода:



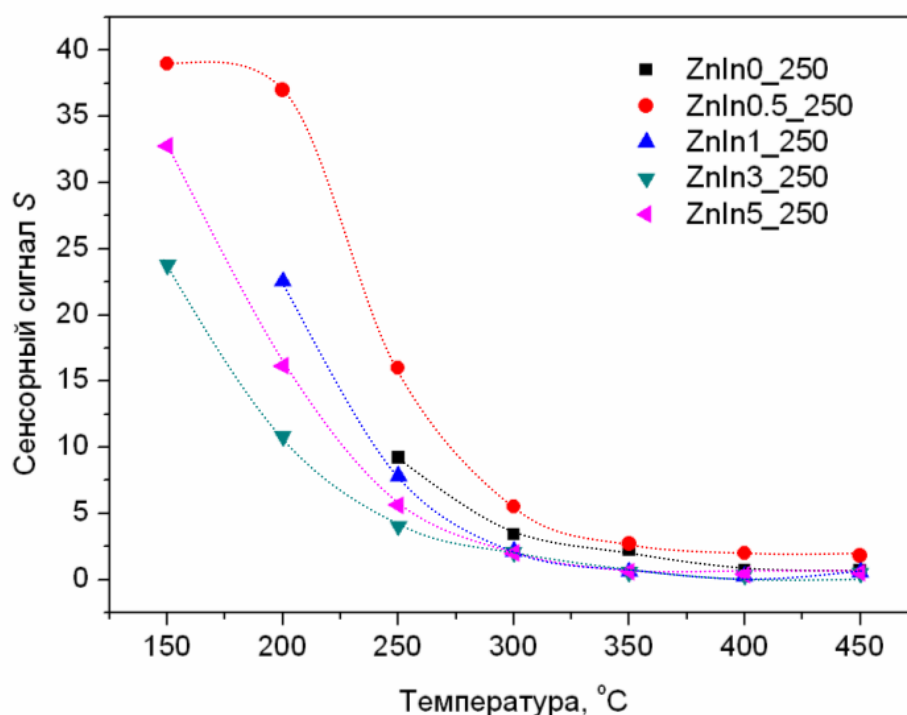
Протекание возможных процессов (58)-(59) не приводит к изменению проводимости материала [171].



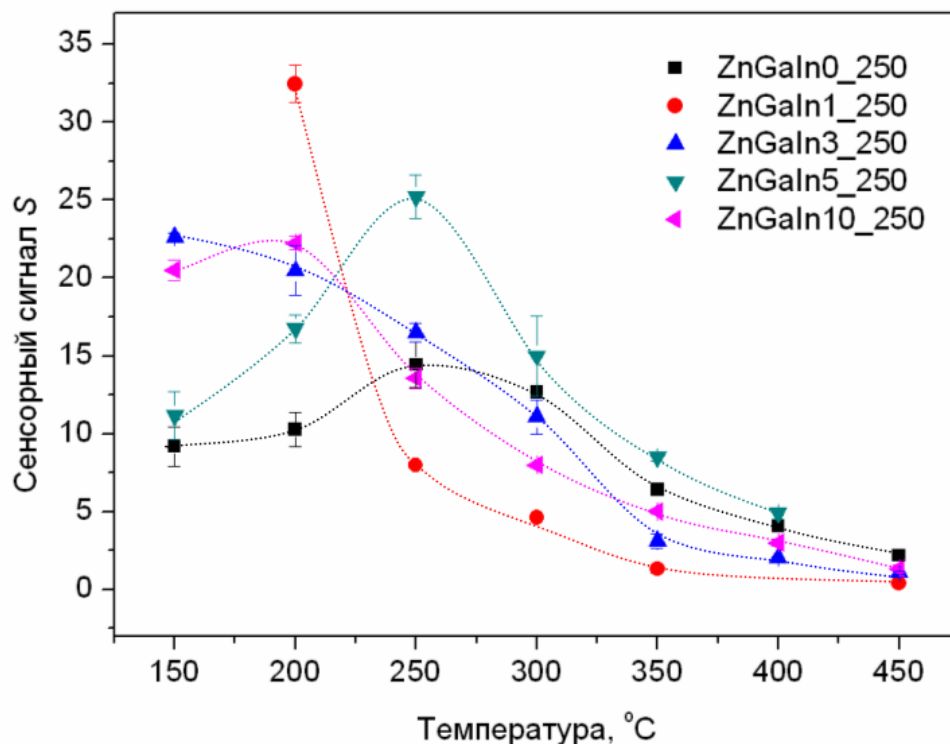
**Рис. 114.** Сенсорный сигнал образцов в зависимости от концентрации диоксида азота в воздухе ( $T_{\text{измерения}} = 250^\circ\text{C}$ ).



Температурные зависимости сенсорного сигнала для образцов ZnO(In) и ZnO(Ga,In) представлены на рис. 115 и 116. В системе ZnO(In) наибольшей сенсорной чувствительностью обладает образец ZnIn0.5\_250 при всех температурах измерения (150 - 450°C). С уменьшением температуры измерения происходит увеличение сенсорного сигнала. Для образца ZnIn0\_250 при температурах ниже 250°C величины сопротивления в присутствии диоксида азота превышают предел измерения сенсорной установки (1.5 ГОм). Таким образом, введение в оксид цинка донорной добавки – In<sup>3+</sup> – позволяет уменьшить температуру работы сенсора при детектировании NO<sub>2</sub> в воздухе. В случае системы ZnO(Ga,In) температурные зависимости сенсорного сигнала имеют сложный характер. По сравнению с образцом ZnGaIn0\_250, введение в систему индия приводит к росту величин сенсорного сигнала в области температур < 250°C. Характер зависимостей определяется тем, что возможные In-содержащие фазы на поверхности нанокристаллического материала могут обладать сенсорной чувствительностью по отношению к NO<sub>2</sub> в исследуемом интервале температур. Таким образом, зависимости сенсорного сигнала от состава образцов ZnO(Ga,In) и температуры измерения имеют сложный характер, определяющийся вкладом различных составляющих – допированного оксида цинка и сегрегацией In-содержащих фаз на его поверхности.



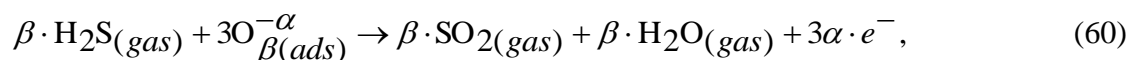
**Рис. 115.** Температурные зависимости сенсорного сигнала при детектировании 0.6 ppm NO<sub>2</sub> в воздухе для образцов ZnO(In).



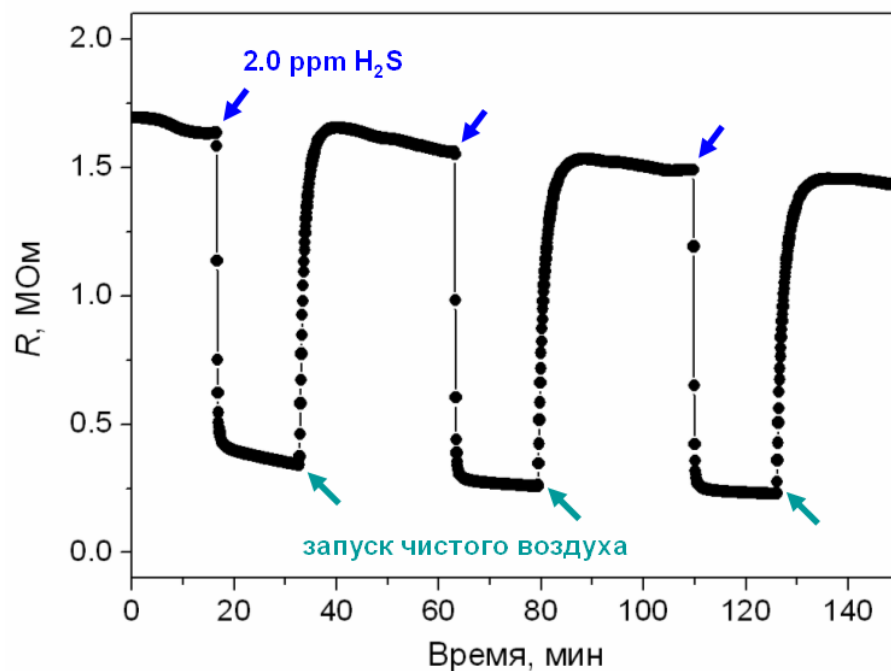
**Рис. 116.** Температурные зависимости сенсорного сигнала при детектировании 0.6 ppm NO<sub>2</sub> в воздухе для образцов ZnO(Ga,In).

### 3.9.3. Взаимодействие с сероводородом

Измерения сенсорных свойств по отношению 0.2 – 2.0 ppm H<sub>2</sub>S проводили в температурном интервале 100 – 450°C. Сероводород является газом-восстановителем, в его присутствии сопротивление полупроводников *n*-типа уменьшается, и возвращается к исходному значению в атмосфере чистого воздуха (рис. 117). В общем случае окисление сероводорода кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокристаллического полупроводникового оксида, может быть описано уравнением [52]:

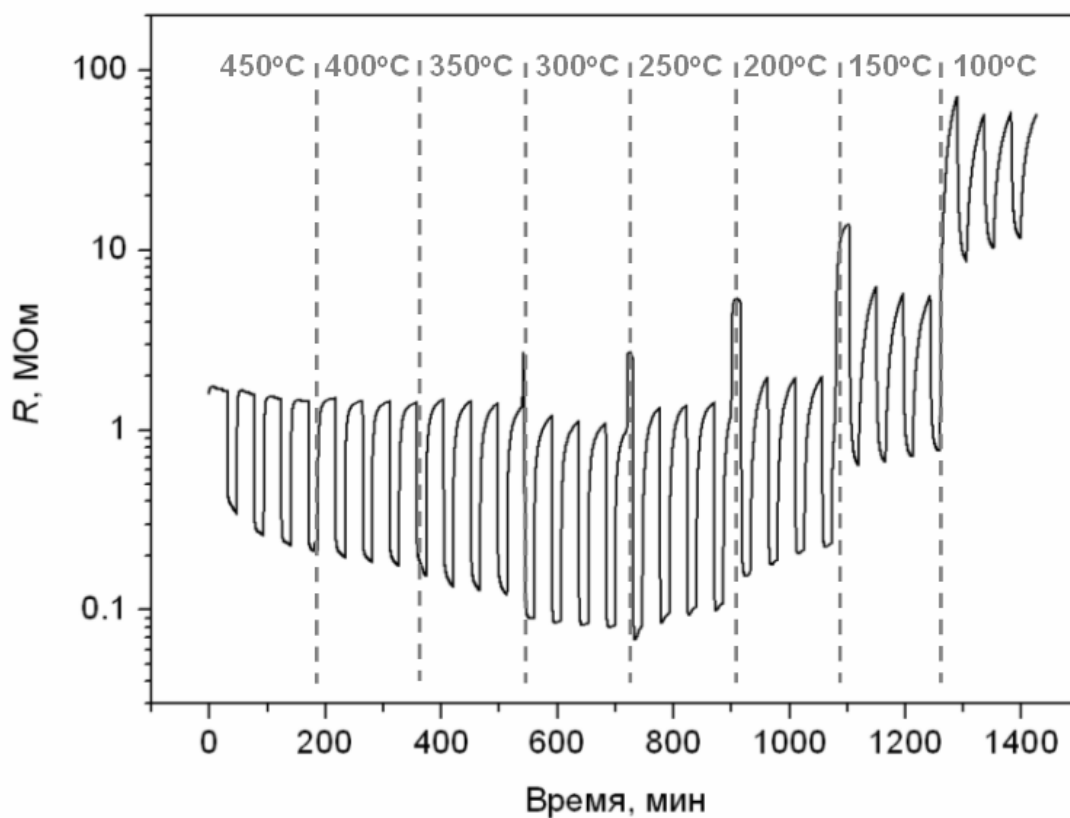


где H<sub>2</sub>S(*gas*) – молекула сероводорода в газовой фазе, O<sub>β(ads)</sub><sup>-α</sup> – частица хемосорбированного кислорода, e<sup>-</sup> – электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции, SO<sub>2</sub>(*gas*) и H<sub>2</sub>O(*gas*) – молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу.



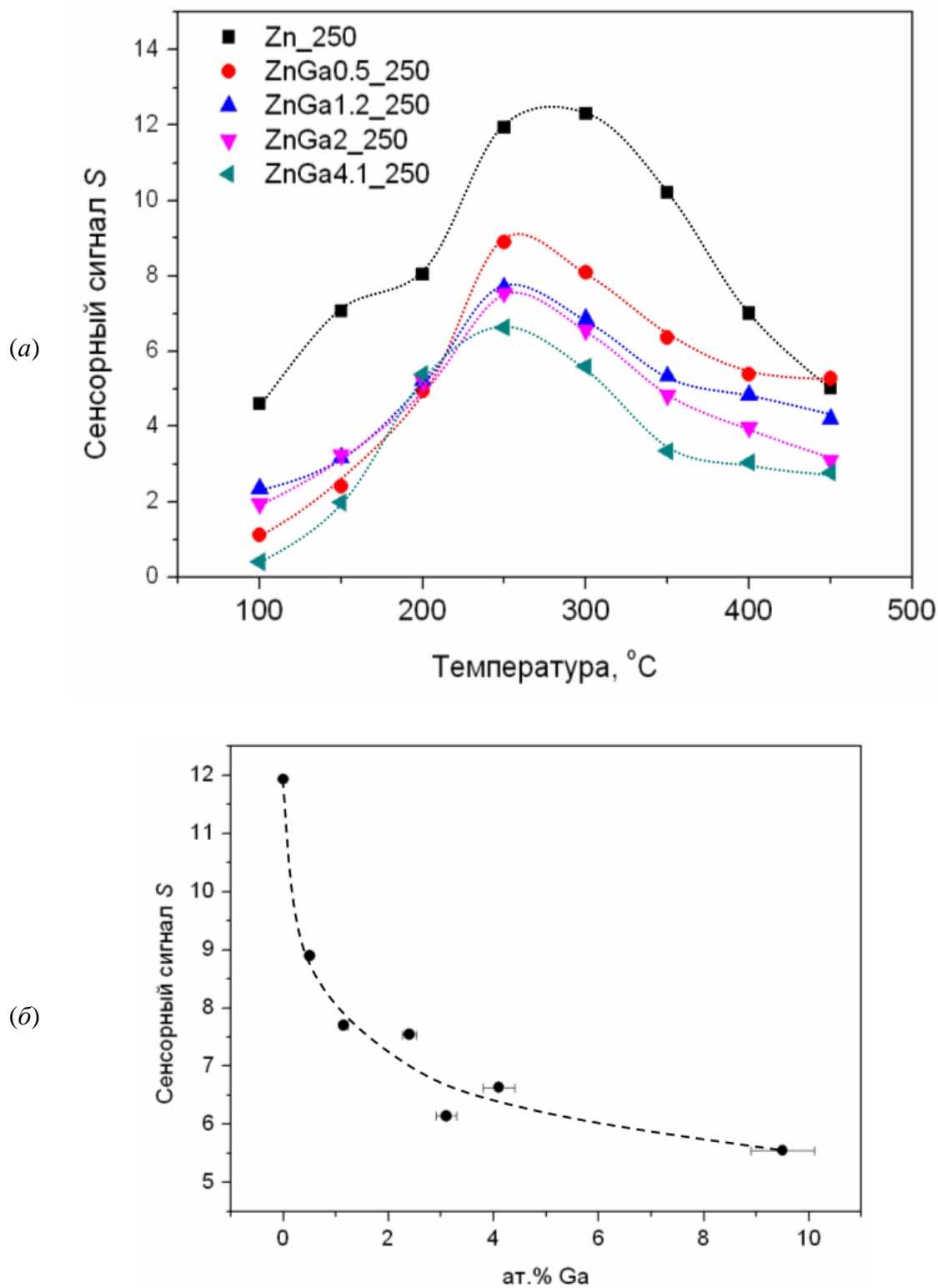
**Рис. 117.** Изменение сопротивления образца Zn\_250 в зависимости от состава газовой фазы при детектировании 2.0 ppm H<sub>2</sub>S при 450°C.

На рис. 118 представлена типичная зависимость сопротивления образца при циклическом изменении состава газовой фазы воздух – 2.0 ppm H<sub>2</sub>S в воздухе в диапазоне 100 – 450°C.

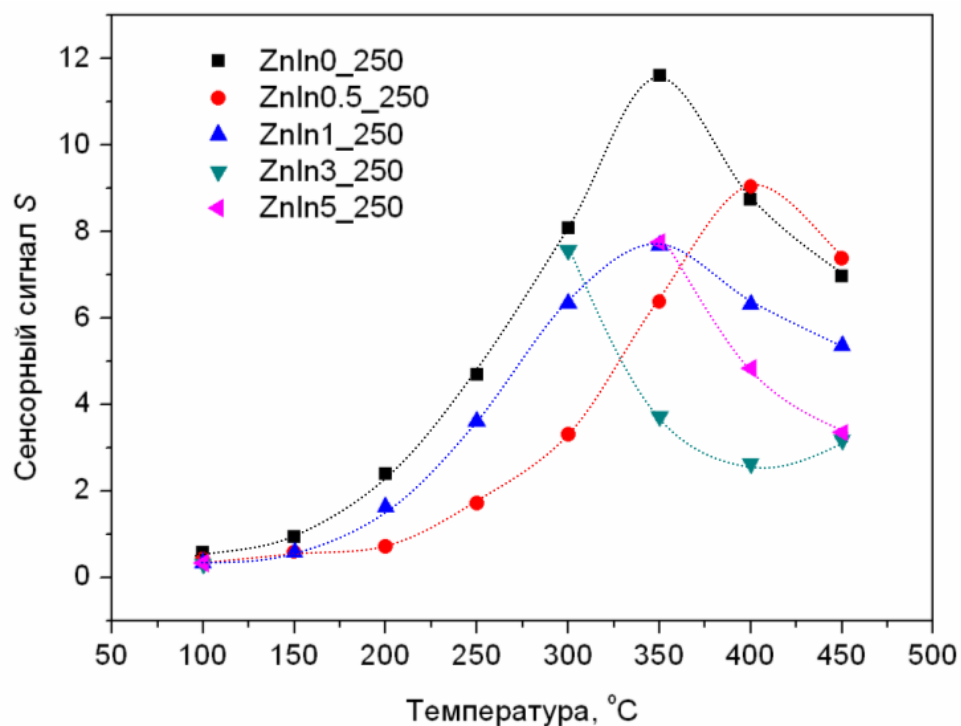


**Рис. 118.** Зависимость сопротивления образца Zn\_250 от состава газовой фазы и температуры измерения при детектировании 2.0 ppm H<sub>2</sub>S.

Полученные результаты позволили рассчитать величину сенсорного сигнала  $S(\text{H}_2\text{S})$  (уравнение (34)) в температурном интервале 100 – 450°C (рис. 119(а), 120). Температурные зависимости сенсорного сигнала для всех образцов имеют максимум при 250 – 350°C. Проводимость материала определяется параллельно протекающими реакциями процесса окисления сероводорода и хемосорбции кислорода. Увеличение сенсорного сигнала с повышением температуры обусловлено протеканием реакции окисления сероводорода кислородом, хемосорбированном на поверхности ZnO и ZnO(M). При более высоких температурах преобладают процессы десорбции кислорода с поверхности полупроводникового оксида, что приводит к уменьшению сенсорного сигнала, поскольку уменьшается количество хемосорбированного кислорода, способного вступать в реакцию с сероводородом. Максимальный сенсорный сигнал наблюдается для образца Zn\_250 и составляет порядка 12 при детектировании 2.0 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ . При увеличении содержания галлия и индия сенсорный сигнал уменьшается (рис. 119(б)). Для ZnO(Ga) это можно объяснить уменьшением количества атомарной формы хемосорбированного кислорода  $\text{O}^\cdot$ , как было показано в разделе 3.9.1. Участие такой формы хемосорбированного кислорода в окислении сероводорода по реакции (60) должно приводить к высвобождению большего количества электронов. Уменьшение доли  $\text{O}^\cdot$  на поверхности приводит к уменьшению сенсорного сигнала. Другим возможным объяснением монотонного уменьшения сенсорного сигнала по отношению к сероводороду с ростом содержания галлия и индия является увеличение брэнстедовской кислотности поверхности материала. Сероводород – кислота Брэнстеда, и гетеролитический разрыв связи S – H протекает достаточно легко, особенно в том случае, если образуются новые связи по донорно-акцепторному механизму. Увеличение количества адсорбированного сероводорода на поверхности оксида цинка можно достигнуть путём введения модификаторов, увеличивающих электроно-донорные свойства поверхностных основных центров (анионов кислорода). Увеличение же кислотности поверхности ZnO(M) приводит к обратному эффекту, что приводит к уменьшению сенсорного сигнала.

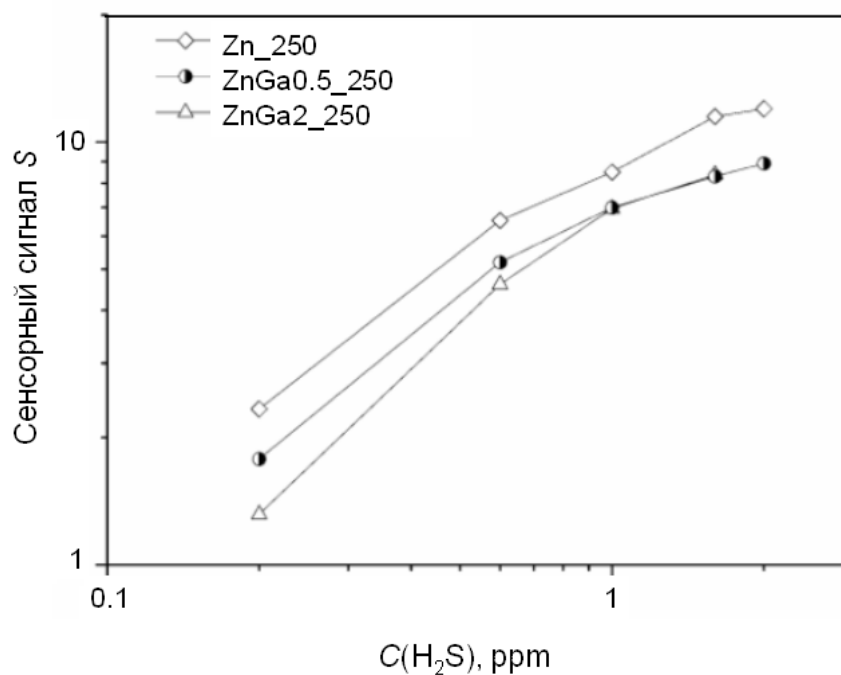


**Рис. 119.** Зависимости сенсорного сигнала  $S(\text{H}_2\text{S})$  при детектировании 2.0 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе: (a) – температурные зависимости, (б) – зависимость от содержания галлия при  $T_{\text{измерения}} = 250^\circ\text{C}$ . Относительные погрешности определения сенсорного сигнала не превышают 3 % и не отображаются в выбранном масштабе.



**Рис. 120.** Температурные зависимости сенсорного сигнала для образцов ZnO(In) при детектировании 2.0 ppm H<sub>2</sub>S.

Зависимости сенсорного сигнала образцов от концентрации сероводорода в билогарифмических координатах представлены на рис. 121. Отклонение зависимостей от линейных может быть вызвано неполнотой десорбции SO<sub>2</sub> с поверхности материала или образованием поверхностных сульфатных групп, которые блокируют адсорбционные центры, что приводит к уменьшению сенсорного сигнала.

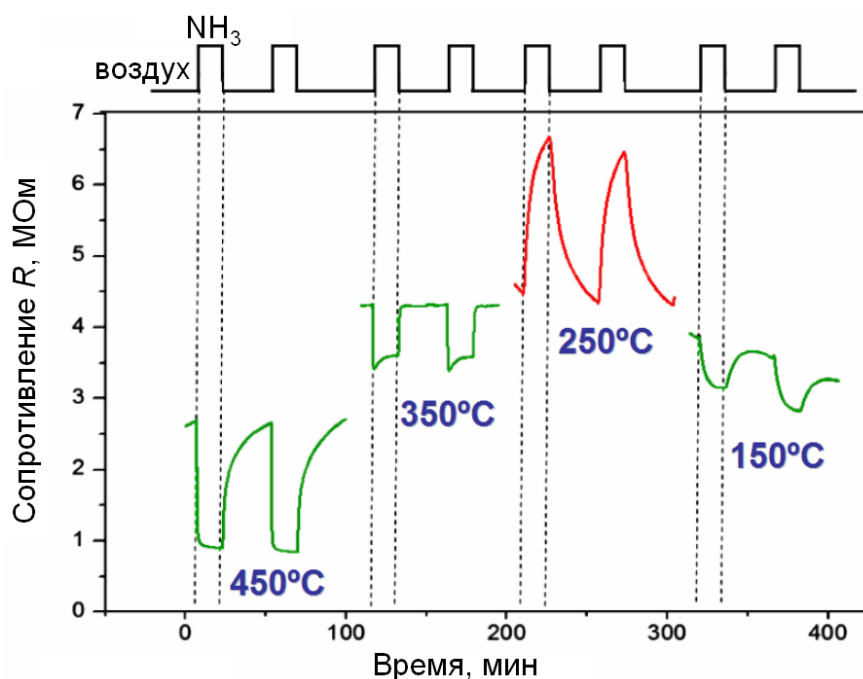


**Рис. 121.** Зависимость сенсорного сигнала  $S(\text{H}_2\text{S})$  образцов Zn<sub>250</sub> и ZnGa4.1<sub>250</sub> от концентрации сероводорода в воздухе ( $T_{\text{измерения}} = 250^\circ\text{C}$ ).

Эффект загрязнения поверхности ещё в большей степени проявляется для системы ZnO(In), сенсорный сигнал при циклическом детектировании 2 ppm H<sub>2</sub>S оказывается меньше, чем при детектировании 1 ppm сероводорода в воздухе.

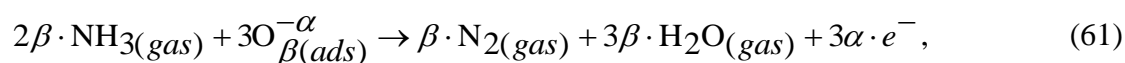
### 3.9.4. Взаимодействие с аммиаком

Исследование сенсорных свойств по отношению к аммиаку проводили в диапазоне концентраций 5.5 – 18.0 ppm NH<sub>3</sub> в воздухе при температурах 80 – 450°C [128]. Изменение сопротивления образца ZnGa1.2\_250 при циклическом изменении состава газовой фазы при разных температурах измерения представлено на рис. 122.



**Рис. 122.** Изменение сопротивления образца ZnGa1.2\_250 при циклическом изменении состава газовой фазы (воздух – 18.0 ppm NH<sub>3</sub> в воздухе) при разных температурах измерения [128].

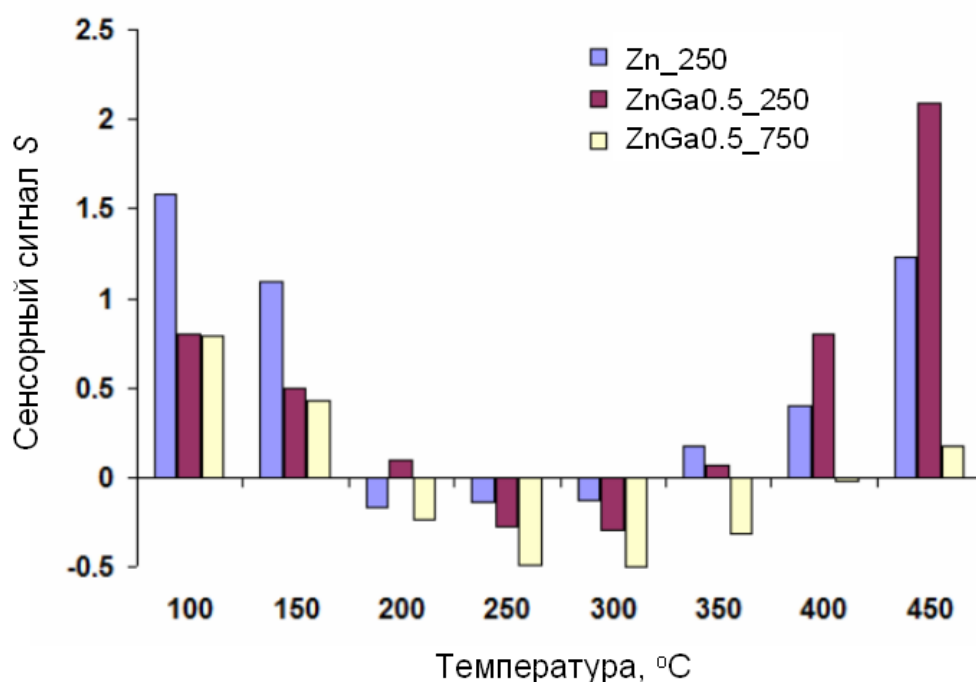
При низких (80 – 150°C) и высоких (400 – 450°C) температурах в присутствии аммиака сопротивление образцов уменьшается, что согласуется с тем, что взаимодействие аммиака (газа-восстановителя) с поверхностью полупроводника *n*-типа проводимости приводит к уменьшению сопротивления. Согласно литературным данным [172], аммиак окисляется кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокристаллического материала согласно следующей реакции:



где NH<sub>3</sub>(gas) – молекула аммиака в газовой фазе, O<sub>β(ads)</sub><sup>-α</sup> – частица хемосорбированного кислорода, e<sup>-</sup> – электрон, который инжектируется в зону

проводимости в результате реакции,  $N_2(gas)$  и  $H_2O(gas)$  – молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу.

В среднем интервале температур при 250 – 300°C в присутствии аммиака сопротивление материалов увеличивается. Этот эффект характерен для всех исследуемых образцов ZnO(Ga). Температурная зависимость сенсорного сигнала представлена на рис. 123. Сенсорный сигнал был рассчитан как для взаимодействия полупроводника *n*-типа проводимости с газом-восстановителем по формуле (34). Таким образом, на температурной зависимости сигнала есть область отрицательных величин, относящихся к инверсии сигнала в промежуточном интервале температур.

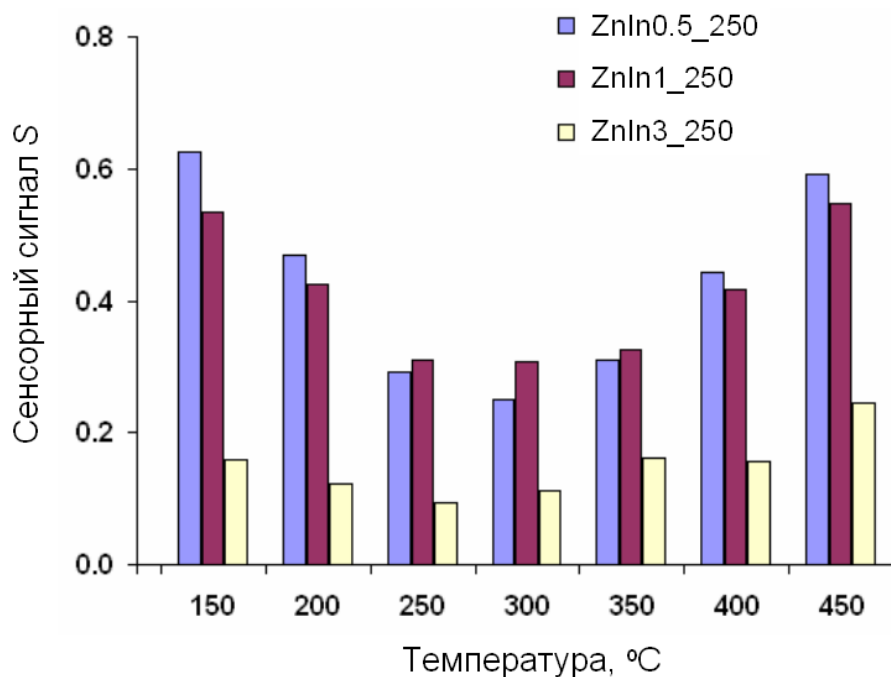


**Рис. 123.** Температурная зависимость сенсорного сигнала  $S$  (рассчитанного по формуле (34) как для газа-восстановителя) при детектировании 18.0 ppm  $NH_3$  в воздухе.

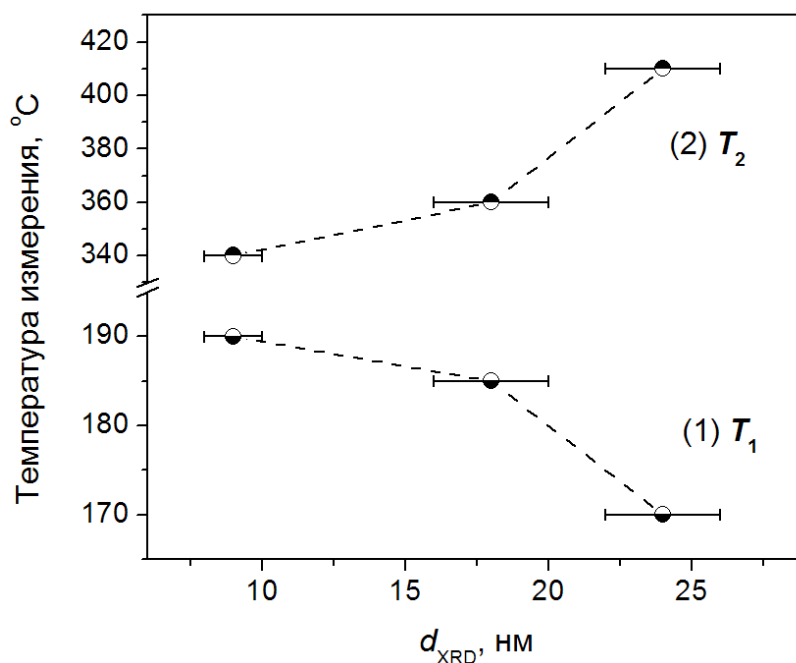
Для образцов ZnO(In) при детектировании 8.7 ppm  $NH_3$  наблюдается аналогичная температурная зависимость сенсорного сигнала с минимумом в диапазоне 250 – 350°C (рис. 124), однако величины  $S$  сохраняют положительные значения. Менее выраженный эффект в данном случае может быть обусловлен меньшей концентрацией аммиака в воздухе.

Протяжённость температурного интервала, в котором наблюдается инверсия сенсорного сигнала ZnO(Ga) по отношению к аммиаку ( $T_1 < T < T_2$ ,  $S(T_1) = S(T_2) = 0$ ), зависит от размера кристаллитов оксида цинка: увеличение  $d_{XRD}$  приводит к уменьшению  $T_1$  – нижней границы интервала и увеличению  $T_2$  – верхней границы (рис. 125).





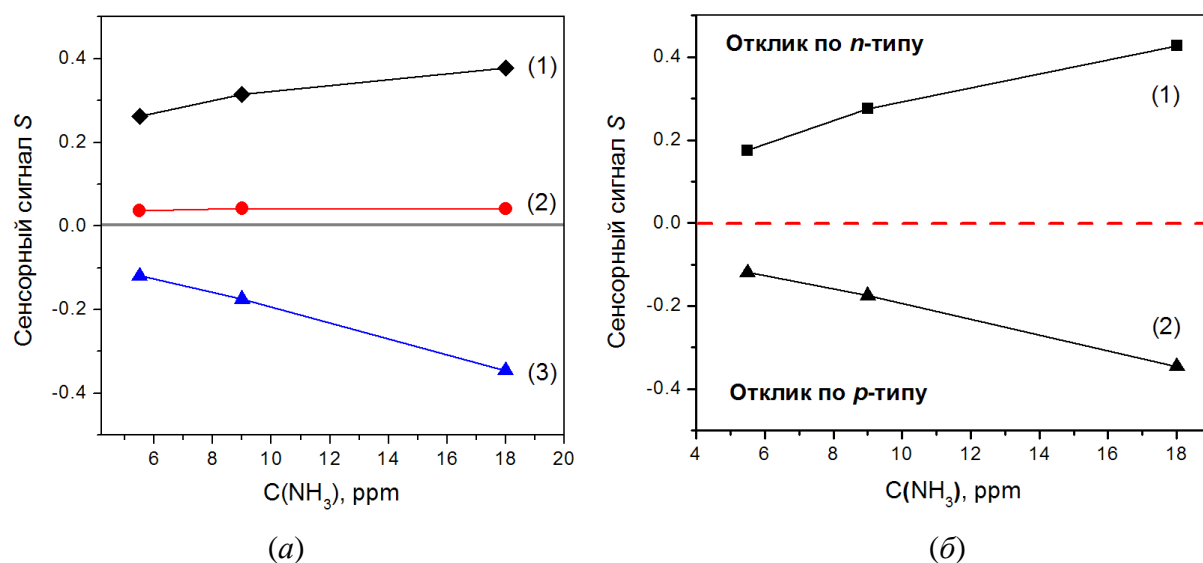
**Рис. 124.** Температурная зависимость сенсорного сигнала  $S$  (рассчитанного по формуле (34) как для газа-восстановителя) при детектировании 8.7 ppm  $\text{NH}_3$  в воздухе.



**Рис. 125.** Зависимость положения температурного интервала, в котором наблюдается инверсия сигнала  $\text{ZnO}(\text{Ga})$  (0.5 ат.% Ga) по отношению к  $\text{NH}_3$ : (1) – нижняя граница  $T_1$ , (2) – верхняя граница  $T_2$ .

Так, например, при температуре измерения 350°C сопротивление образцов, содержащих 0.5 ат.% Ga и полученных отжигом при 250°C ( $d_{\text{XRD}} = 10$  нм) и 500°C ( $d_{\text{XRD}} = 18$  нм), в присутствии аммиака уменьшается, в то время как для образца с таким же содержанием галлия и температурой отжига 750°C ( $d_{\text{XRD}} = 24$  нм) присутствие аммиака в

воздухе приводит к повышению сопротивления (рис. 126(а)). Увеличение концентрации аммиака приводит к увеличению абсолютных величин сенсорного сигнала  $S$ , как для отклика по  $n$ -типу (уменьшение  $R$ ), так и для отклика по  $p$ -типу (увеличение  $R$ ) (рис. 126(б)).

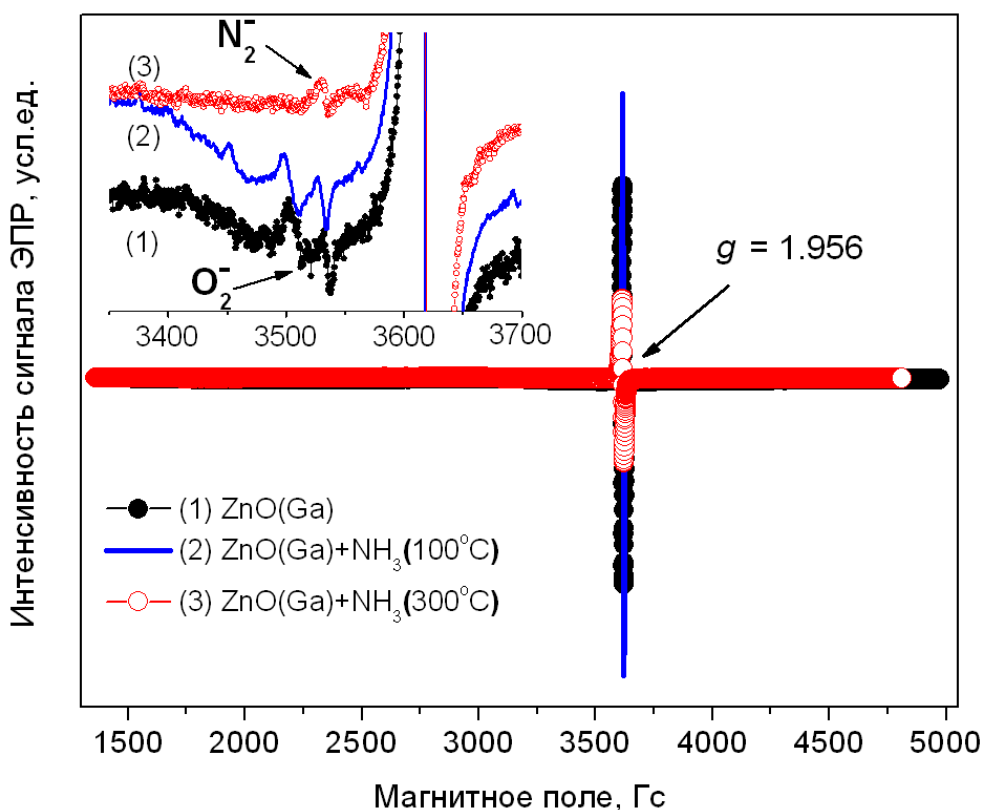


**Рис. 126.** Концентрационная зависимость сенсорного отклика на аммиак образца, содержащего 0.5 ат.% Ga, для (а) температуры измерения 350°C и температур отжига (1) – 250, (2) – 500 и (3) – 750°C; (б) температуры отжига 750°C и температур измерения (1) – 150 и (2) – 350°C.

В литературе нет сведений об инверсии сенсорного сигнала при детектировании аммиака. Авторы работы [173] отмечают, что полупроводниковые оксиды часто классифицируют по характеру их взаимодействия с газами-восстановителями: уменьшение сопротивления свидетельствует об  $n$ -типе проводимости, увеличение – о  $p$ -типе. Эта классификация связана с поверхностной проводимостью оксидов, которая определяется природой основных носителей заряда на поверхности, т.е. электронов и дырок. Изменение типа проводимости с  $n$ - на  $p$ -тип было описано для различных оксидов:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2(\text{Fe})$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [173]. В качестве объяснения инверсии типа проводимости в литературе приводятся различные модели: поверхностные реакции при определенных условиях (влажность, температура, состав и т.д.), изменение условий окружающей среды (выдерживание в кислороде в течение длительного времени) или влияние примесей (например, кластеры Rh на поверхности). В работе [173] инверсия с  $p$ - на  $n$ -тип проводимости для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  объясняется образованием обращенного слоя на поверхности и изменением типа носителей заряда в приповерхностном слое.

В данной работе для выявления возможных причин инверсии сигнала были предприняты исследования методом электронного парамагнитного резонанса. На рис. 127

представлены спектры ЭПР образца ZnGa0.5\_750 до и после обработки в аммиаке при 100 и 300°C в течение 1 часа.



**Рис. 127.** Спектры ЭПР образца ZnGa0.5\_750 до обработки аммиаком (1), после обработки аммиаком при 100°C (2) и при 300°C (3). Вставка показывает фрагмент спектров ЭПР в увеличенном масштабе и узком диапазоне магнитного поля.

В спектре ЭПР образца ZnGa0.5\_750 обнаружены два типа парамагнитных центров с  $g = 1.956$  (I, концентрация  $2.4 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ ) и  $g_1 = 2.022$ ,  $g_2 = 2.013$ ,  $g_3 = 2.0026$  (II, концентрация  $1.6 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$ ). Согласно литературным данным, первый из них можно приписать донорным дефектам в структуре оксида цинка. Что касается природы парамагнитных центров типа II, то по своим параметрам они наиболее близки к O<sub>2</sub><sup>-</sup> радикалам [174].

Отжиг в аммиаке при температуре 100°C приводит к небольшому увеличению концентрации донорных дефектов до  $4.7 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ . Сигнал ЭПР, соответствующий радикалам O<sub>2</sub><sup>-</sup>, также присутствует на спектре. Отжиг в аммиаке при температуре 300°C приводит к уменьшению концентрации донорных дефектов до  $1.0 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$  (примерно в 2.4 раза) и появлению нового сигнала ( $g_1 = 2.0024$ ,  $g_2 = 1.99$ , концентрация  $8 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$ ) вместо радикалов O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Новый сигнал, согласно литературным данным, можно отнести к N<sub>2</sub><sup>-</sup> центрам [175], что является косвенным доказательством присутствия азота в кристаллической структуре оксида цинка. Известно, что азот, замещая кислород в кристаллической решетке оксида цинка, является акцепторной примесью, и оксид цинка,

допированный азотом,  $ZnO(N)$ , является полупроводником  $p$ -типа проводимости, однако влияние азота заметно компенсируется молекулами  $N_2$ , занимающими позиции кислорода [176]. В работе [177] была показана возможность получения материала с  $p$ -типом проводимости отжигом оксида цинка в атмосфере аммиака. Можно предположить, что в данном случае произошло заполнение части кислородных вакансий азотом. Инверсия сенсорного сигнала может происходить за счет уменьшения концентрации собственных донорных дефектов и увеличения количества N-акцепторов ( $N_O$ ) в приповерхностном слое оксида цинка. Это изменение является обратимым, состояние поверхности с  $p$ -типом проводимости нестабильно и при изменении температуры переходит в  $n$ -тип проводимости.

## 4. Заключение

В работе исследовано влияние донорных примесей – галлия и индия – на свойства оксида цинка в форме нанокристаллических порошков и тонких плёнок.

При введении допирующих добавок в ZnO примесные катионы сложным образом распределяются между объёмом (кристаллической структурой) и поверхностью кристаллитов ZnO. Растворимость донорных примесей, оцененная из зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации допирующих добавок, для нанокристаллических порошков ZnO, полученных после отжига при 250°C, составляет ~ 1 ат.%. В случае тонких плёнок качество дифрактограмм не позволило с достаточной точностью определить параметры элементарной ячейки ZnO, но по косвенным данным растворимость донорных примесей лежит в том же диапазоне. При превышении этой величины происходит концентрирование донорных добавок на поверхности зёрен ZnO(M) в виде сегрегации или собственных M-содержащих фаз.

Сопоставляя данные, полученные разными методами для нанокристаллических порошков и плёнок ZnO(M), можно сделать вывод о том, что введение галлия и индия в оксид цинка оказывает существенное влияние на микроструктуру. Во всех случаях при фиксированной температуре отжига наблюдается уменьшение размера кристаллитов с ростом концентрации допирующей добавки. В случае плёнок ZnO(M) уменьшается их шероховатость.

Сложное распределение галлия и индия между объёмом и поверхностью зёрен оксида цинка определяет немонотонность изменения электрофизических, оптических и сенсорных свойств. Зависимости величины электропроводности, концентрации парамагнитных донорных центров ( $g_{eff} = 1.956$ ), энергии активации проводимости, величины энергетического барьера между зёрнами  $eV_s$ , ширины запрещённой зоны от содержания галлия в образцах хорошо согласуются с полученными величинами растворимости Ga в ZnO. Данные термодесорбции аммиака также свидетельствуют о том, что в концентрации менее 1 ат.% галлий и индий не оказывают существенного влияния на кислотные свойства поверхности, таким образом, можно предположить, что в этом случае основная часть катионов  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  входит в кристаллическую структуру ZnO. Отличие индия от галлия во влиянии на свойства оксида цинка заключается в том, что возможные In-содержащие фазы, которые образуют сегрегации на поверхности зёрен ZnO(M), являются хорошо проводящими, в отличие от Ga-содержащих фаз. Это приводит к тому, что на зависимостях электропроводности и ширины запрещённой зоны от содержания In в

ZnO не наблюдаются четко выраженные экстремумы, а при превышении растворимости индия значения меняются незначительно.

Одновременное введение двух донорных примесей в оксид цинка сопровождается в ряде случаев неаддитивным влиянием индия и галлия на свойства ZnO. Это может быть обусловлено эффектом компенсации разницы в размерах ионов допирующего элемента и ионов цинка, что позволяет достичь больших величин растворимости допирующих примесей в кристалле при сохранении структуры вюрцита. Последнее можно объяснить образованием более совершенной структуры из-за уменьшения напряжений кристаллической решётки при одновременном введении примесей, радиус которых меньше ( $Ga^{3+}$ ) и больше ( $In^{3+}$ ) радиуса катиона  $Zn^{2+}$ . Этот эффект проявляется для изменения размеров кристаллитов оксида цинка для нанокристаллических порошков, текстуры плёнок, электропроводности материалов в случае тонких плёнок. Величина пропускания допированных плёнок составляет более 85% в видимой области спектра, что позволяет использовать материал для прозрачных проводящих покрытий. Совместное допирование галлием и индием позволяет получить более гладкие и однородные по составу плёнки, для них наблюдается наибольшее понижение удельного сопротивления и увеличения пропускания в области длин волн 400 – 800 нм.

Нанокристаллические порошки на основе допированного оксида цинка обладают чувствительностью к основным загрязнителям воздуха на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>. Сенсорные свойства нанокристаллических порошков по отношению к диоксиду азота коррелируют с изменениями электропроводности, концентрации парамагнитных донорных центров ( $g_{eff} = 1.956$ ), величины энергии активации проводимости и «эффективной» величины межзёренного барьера  $eV_s$ . Увеличение сенсорной чувствительности по отношению к  $NO_2$  связано с увеличением концентрации электронов, обладающих достаточной энергией для преодоления энергетического барьера, возникающего вследствие отрицательного заряда на поверхности, и смещению равновесия хемосорбции диоксида азота на поверхности. Сенсорная чувствительность по отношению к сероводороду определяется изменением преимущественной формы адсорбции кислорода при увеличении содержания донорной примеси и изменением кислотно-основных свойств поверхности материала. При увеличении концентрации донорных примесей возрастает количество катионов  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  на поверхности материала, что приводит к увеличению брэнстедовской кислотности поверхности, усложнению процесса гетеролитического разрыва связи S – H и, следовательно, уменьшению сенсорного сигнала по отношению к сероводороду.

## 5. Выводы

1. Определены условия синтеза порошков нанокристаллического оксида цинка с содержанием галлия и индия 0 – 13 ат.%, размером кристаллитов  $6 \div 30$  нм и величиной удельной площади поверхности  $10 \div 90$  м<sup>2</sup>/г методом химического соосаждения из растворов.
2. Определены условия синтеза тонких плёнок допированного оксида цинка толщиной 250 – 370 нм из растворов нитратов методом накапывания на вращающуюся подложку (spin-coating).
3. Методом рентгеновской дифракции из зависимости параметров элементарной ячейки ZnO от состава нанокристаллических порошков ZnO(M) показано, что растворимость как галлия, так и индия в оксиде цинка, полученном отжигом при 250°C, составляет ~ 1 ат.%.  
$$\text{ZnO} \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot y\text{In}_2\text{O}_3$$
4. Характер изменения электрофизических и сенсорных характеристик нанокристаллических порошков ZnO(M) коррелирует с изменением параметров микроструктуры, кислотными свойствами поверхности и величинами растворимости Ga и In в ZnO.
5. Для плёнок ZnO(Ga,In) с ростом концентрации донорных примесей наблюдается неаддитивное понижение сопротивления, а также повышение максимальных и минимальных величин пропускания в области длин волн 400 – 800 нм.
6. Установлено, что преобладающей формой кислорода, хемосорбированного на поверхности ZnO и ZnO(Ga) при температуре 400°C, является атомарная форма  $\text{O}^-$ ; понижение температуры приводит к повышению концентрации молекулярной формы  $\text{O}_2^-$ , доля которой повышается при введении галлия.
7. Показано, что нанокристаллические порошки ZnO и ZnO(M) проявляют сенсорные свойства по отношению к  $\text{NO}_2$  (0.2 – 2.0 ppm),  $\text{H}_2\text{S}$  (0.2 – 2.0 ppm) и  $\text{NH}_3$  (5.5 – 18.0 ppm). Показано, что синтезированные материалы способны обнаруживать эти газы в воздухе в концентрациях на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.
8. Впервые обнаружен эффект инверсии сенсорного сигнала при детектировании  $\text{NH}_3$ . Методом ЭПР установлено, что наблюдаемое увеличение сопротивления ZnO в присутствии аммиака может происходить за счет уменьшения концентрации собственных донорных дефектов и увеличения количества N-акцепторов  $\text{N}_2^-$  в приповерхностном слое оксида цинка.

## 6. Список литературы

1. Ellmer K. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: Handbook of transparent conductors, edited by D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, New York: Springer, 2010, p. 193-263.
2. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. // *J. Appl. Phys.*, 2005, v. 98, p. 041301 (103 pages).
3. Wriedt H.A. The O-Zn (Oxygen-Zinc) System. // *J. Phase Equilib.*, 1987, v. 8, No. 2, p. 166-167.
4. Bayarjargal L., Winkler B. High (pressure, temperature) phase diagrams of ZnO and AlN from second harmonic generation measurements. // *Appl. Phys. Lett.*, 2012, v. 100, p. 021909 (3 pages).
5. Ellmer K., Klein A. ZnO and Its Applications, in: Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, edited by K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Springer Series in Materials Science, Berlin: Springer-Verlag, 2008, v. 104, p. 1-33.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. (Под общ. ред. Н.П. Лякишева). М.: Машиностроение, 2001, т. 3, кн. I, 872 с.
7. Hagemark K.I., Toren P.E. Determination of Excess Zn in ZnO. The Phase Boundary Zn-Zn<sub>1+x</sub>O. // *J. Electrochem. Soc.*, 1975, v. 122, p. 992-994.
8. Ziegler E., Heinrich A., Oppermann H., Stöver G. Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1981, v. 66, p. 635-648.
9. Bunting E.N. Phase equilibria in the system SiO<sub>2</sub>-ZnO. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1930, v. 13, p. 5-10.
10. Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L., Brewer L. High-Temperature Vaporization Behavior of Oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, v. 16, p. 419-443.
11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
12. Dart F.E. Evaporation of Zinc and Zinc Oxide under Electron Bombardment. // *Phys. Rev.*, 1950, v. 78, p. 761-764.
13. Anthrop D.F., Searcy A.W. Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide. // *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 2335-2342.
14. Yamashita T., Hansson R., Hayes P.C. The relationships between microstructure and crystal structure in zincite solid solutions. // *J. Mater. Sci.*, 2006, v.41, p. 5559-5568.



15. Hirschwald W., Bonasewicz P., Ernst L., Grade M., Hofmann D., Krebs S., Littbarski R., Neumann G., Grunze M., Kolb D., Schulz H.J. Zinc Oxide. Properties and Behaviour of the Bulk, the Solid/Vacuum and Solid/Gas Interface, in: Current Topics in Materials Science, v. 7, edited by E. Kaldis, Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1981, pp. 143-409.
16. Duffy J.A. Ionic-Covalent Character of Metal and Nonmetal Oxides. // *J. Phys. Chem. A*, 2006, v. 110, p. 13245-13248.
17. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
18. Ashrafi A., Jagadish C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. // *J. Appl. Phys.*, 2007, v. 102, p. 071101 (12 pages).
19. Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Sokolov P.S., Baranov A.N. Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transformation in ZnO at High Pressure. // *J. Phys. Chem. A*, 2011, v. 115, p. 4354-4358.
20. Kröger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, in: Solid State Physics, edited by F. Seitz, D. Trunbull, New York: Academic Press Inc., 1956, v. 3, p. 307-435.
21. Brett M.J., Parsons R.R. Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films. // *J. Mater. Sci.*, 1987, v. 22, p. 3611-3614.
22. Tainoff D., Masenelli B., Boisson O., Guiraud G., Mélinon P. Crystallinity, Stoichiometry, and Luminescence of High Quality ZnO Nanoclusters. // *J. Phys. Chem. C*, 2008, v. 112, p. 12623-12627.
23. Morazzoni F., Scotti R., Volontè S. Electron paramagnetic resonance investigation of paramagnetic point defects in ZnO and ZnO-supported ruthenium. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, v. 86, p. 1587-1591.
24. Runge F., Göpel W. Comparative Study on the Reactivity of Polycrystalline and Single Crystal ZnO Surfaces: O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Interaction. // *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1980, v. 123, p. 173-192.
25. Sancier K.M. ESR investigation of photodamage to zinc oxide powders. // *Surf. Sci.*, 1970, v. 21, p. 1-11.
26. Drouilly C., Krafft J.-M., Averseng F., Lauron-Pernot H., Bazer-Bachi D., Chizallet C., Lecocq V., Costentin G. Role of oxygen vacancies in the basicity of ZnO: From the model methylbutynol conversion to the ethanol transformation application. // *Appl. Catal. A*, 2013, v. 453, p. 121-129.
27. Drouilly C., Krafft J.-M., Averseng F., Casale S., Bazer-Bachi D., Chizallet C., Lecocq V., Vezin H., Lauron-Pernot H., Costentin G. ZnO Oxygen Vacancies Formation and Filling Followed by in Situ Photoluminescence and in Situ EPR. // *J. Phys. Chem. C*, 2012, v. 116, p. 21297-21307.

28. Morazzoni F., Scotti R., Di Nola P., Milani C., Narducci D. Electron Paramagnetic Resonance Study of the Interaction of the ZnO Surface with Air and Air-Reducing Gas Mixtures. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, v. 88, p. 1691-1694.
29. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Cryst.*, 1976, v. A32, p. 751–767.
30. Kohan A.F., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO. // *Phys. Rev. B*, 2000, v. 61, p. 15019–15027.
31. Han J., Mantas P.Q., Senos A.M.R. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO. // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, v. 22, p. 49–59.
32. Van de Walle C.G. Defect analysis and engineering in ZnO. // *Physica B*, 2001; v. 308–310, p. 899–903.
33. Look D.C., Hemsley J.W., Sizelove J.R. Residual Native Shallow Donor in ZnO. // *Phys. Rev. Lett.*, 1999, v. 82, p. 2552-2555.
34. Cox S.F.J., Davis E.A., Cottrell S.P., King P.J.C., Lord J.S., Gil J.M., Alberto H.V., Vilão R.C., Duarte J.P., de Campos N.A., Weidinger A., Lichti R.L., Irvine S.J.C. Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide. // *Phys. Rev. Lett.*, 2001, v. 86, p. 2601-2604.
35. Strzhemechny Y.M., Mosbacher H.L., Look D.C., Reynolds D.C., Litton C.W., Garces N.Y., Giles N.C., Halliburton L.E., Niki S., Brillson L.J. Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, v. 84, p. 2545-2547.
36. Van de Walle C.G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. // *Phys. Rev. Lett.*, 2000, v. 85, p. 1012-1015.
37. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. Review ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. // *Prog. Quant. Electron.*, 2010, v. 34, p. 191–259.
38. Wöll C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. // *Prog. Surf. Sci.*, 2007, v. 82, p. 55-120.
39. Klein A., Säuberlich F. Surfaces and Interfaces of Sputter-Deposited ZnO Films, in: *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, edited by K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Springer Series in Materials Science, Berlin: Springer-Verlag, 2008, v. 104, p. 125-185.
40. Wang Y., Meyer B., Yin X., Kunat M., Langenberg D., Traeger F., Birkner A., Wöll Ch. Hydrogen Induced Metallicity on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) Surface. // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, v. 95, p. 266104 (4 pages).
41. Meyer B., Dominik Marx D., Dulub O., Diebold U., Kunat M., Langenberg D., Wöll C. Partial Dissociation of Water Leads to Stable Superstructures on the Surface of Zinc Oxide. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, v. 43, p. 6642-6645.

42. Meyer B., Rabaa H., Marx D. Water adsorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0): from single molecules to partially dissociated monolayers. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, v. 8, p. 1513-1520.
43. Yan Y., Al-Jassim M.M. Structure and energetics of water adsorbed on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface. // *Phys. Rev. B*, 2005, v. 72, p. 235406 (6 pages).
44. Noei H., Qiu H., Wang Y., Löffler E., Wöll C., Muhler M. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, v. 10, p. 7092–7097.
45. Qin N., Xiang Q., Zhao H., Zhang J., Xu J. Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties. // *Cryst. Eng. Comm.*, 2014, v. 16, p. 7062-7073.
46. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
47. Tanabe K. Solid Acids and Bases: their catalytic properties. Tokyo: Kodansha Ltd., 1970. 175 p.
48. Sugunan S., Varghese B. Acidity, basicity and catalytic activity of La – Zn mixed oxides. // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1997, v. 62, No. 1, p. 157-162.
49. Khodakov Yu.S., Lobachev V.V., Minachev Kh.M. Thermodesorption study of chemisorbed forms of CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on oxides. // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1975, v. 24, No 10, p 2054-2057.
50. Belokopytov Yu.V., Kholovenko K.M., Gerei S.V. An infrared study of the surface properties of metal oxides: 2. The interaction of ammonia with the surface of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MoO<sub>3</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. // *J. Catal.*, 1979, v. 60, p. 1-7.
51. Ballerini G., Ogle K., Barthés-Labrousse M.-G. The acid–base properties of the surface of native zinc oxide layers: An XPS study of adsorption of 1,2-diaminoethane. // *Appl. Surf. Sci.*, 2007, v. 253, p. 6860-6867.
52. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров. // *Успехи химии*, 2013, т. 82, № 10, с. 917-941.
53. Duffy J.A., Ingram M.D. Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts, and Glasses. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 6448-6454.
54. Duffy J.A. Chemical Bonding in the Oxides of the Elements: A New Appraisal. // *J. Solid State Chem.*, 1986, v. 62, p. 145-157.
55. Portier J., Campet G., Etourneau J., Tanguy B. A simple model for the estimation of electronegativities of cations in different electronic states and coordinations. // *J. Alloys Compd.*, 1994, v. 209, p. 285-289.
56. Metal Oxides. Chemistry and Applications. (Ed. J.L.G. Fierro). Boca Raton: CRC Taylor & Francis Group, 2006, 783 p.

57. Hirschwald W.H. Zinc Oxide: An Outstanding Example of a Binary Compound Semiconductor. // *Acc. Chem. Res.*, 1985, v. 18, p. 228-234.
58. Gurlo A., Bârsan N., Oprea A., Sahn M., Sahn T., Weimar U. An n- to p-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, v. 85, p. 2280-2282.
59. Chon H., Pajares J. Hall Effect Studies of Oxygen Chemisorption on Zinc Oxide. // *J. Catal.*, 1969, v. 14, p. 257-260.
60. Carotta M.C., Cervi A., di Natale V., Gherardi S., Giberti A., Guidi V., Puzzovio D., Vendemiati B., Martinelli G., Sacerdoti M., Calestani D., Zappettini A., Zha M., Zanotti L. ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films. // *Sens. Actuators B*, 2009, v. 137, p. 164-169.
61. Patil D.R., Patil L.A., Patil P.P. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-activated ZnO thick film resistors for ammonia gas sensing operable at room temperature. // *Sens. Actuators B*, 2007, v. 126, p. 368–374.
62. Sahay P.P., Nath R.K. Al-doped ZnO thin films as methanol sensors. // *Sens. Actuators B*, 2008, v. 134, p. 654-659.
63. Nakagawa M., Mitsudo H. Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films. // *Surf. Sci.*, 1986, v. 175, p. 157-176.
64. Ilican S., Caglar Y., Caglar M., Yakuphanoglu F. Electrical conductivity, optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method. // *Physica E*, 2006, v. 35, p. 131–138.
65. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. // *Physica B*, 2009, v. 404, p. 1316-1320.
66. Ilican S., Caglar M., Caglar Y. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films. // *Appl. Surf. Sci.*, 2010, v. 256, p. 7204-7210.
67. Caglar M., Ilican S., Caglar Y., Yakuphanoglu F. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. // *Appl. Surf. Sci.*, 2009, v. 255, p. 4491-4496.
68. Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Botev A.N., Burova L.I. MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO. // *Superlattices Microstruct.*, 2005, v. 38, p. 272-282.
69. Muth J.F., Kolbas R.M., Sharma A.K., Oktyabrsky S., Narayan J. Excitonic structure and adsorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition. // *J. Appl. Phys.*, 1999, v. 85, p. 7884-7887.
70. Yamamoto T. Codoping for the fabrication of p-type ZnO. // *Thin Solid Films*, 2002, v. 420-421, p. 100-106.
71. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. М.: Наука, 1968, 256 с.
72. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия. Т. 2. Химия непереходных элементов. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Изд. центр “Академия”, 2004. 368 с.

73. Palmer G.B., Poeppelmeier K.R. Phase relations, transparency and conductivity in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub>–ZnO. // *Solid State Sci.*, 2002, v. 4, p. 317–322.
74. Kimizuka N., Isobe M., Nakamura M. Syntheses and single-crystal data of homologous compounds, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m = 3, 4, and 5), InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>3</sub>, and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m = 7, 8, 9, and 16) in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–ZnO system. // *J. Solid State Chem.*, 1995, v. 116, p. 170–178.
75. Isomäki I., Hämäläinen M., Gierlotka W., Onderka B., Fitzner K. Thermodynamic evaluation of the In–Sn–O system. // *J. Alloys Compd.*, 2006, v. 422, p. 173–177.
76. Moriga T., Edwards D.D., Mason T.O., Palmer G.B., Poeppelmeier K.R., Schindler J.L., Kannewurf C.R., Nakabayashi I. Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide–Indium Oxide System. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, v. 81, No 5, p. 1310–1316.
77. Kurz A., Aegerter M.A. Novel transparent conducting sol–gel oxide coatings. // *Thin Solid Films*, 2008, v. 516, p. 4513–4518.
78. Nakamura M., Kimizuka N., Mohri T. The phase relations in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>ZnO<sub>4</sub>–ZnO system at 1350°C. // *J. Solid State Chem.*, 1990, v. 86, p. 16–40.
79. Thomas O. Mason, Steven P. Harvey, and Kenneth R. Poeppelmeier. Ternary and Multinary Materials: Crystal/Defect Structure–Property Relationships, in: Handbook of transparent conductors, edited by D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, New York: Springer, 2010, p. 265–293.
80. Cannard P.J., Tilley R.J.D. New intergrowth phases in the ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. // *J. Solid State Chem.*, 1988, v. 73, p. 418–426.
81. Moriga T., Kammler D.R., Mason T.O., Palmer G.B., Poeppelmeier K.R. Electrical and Optical Properties of Transparent Conducting Homologous Compounds in the Indium–Gallium–Zinc Oxide System. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, v. 82, No 10, p. 2705–2710.
82. Nomura K., Kamiya T., Ohta H., Uruga T., Hirano M., Hosono H. Local coordination structure and electronic structure of the large electron mobility amorphous oxide semiconductor In–Ga–Zn–O: Experiment and *ab initio* calculations. // *Phys. Rev. B*, 2007, v. 75, p. 035212 (5 pages).
83. Wang Z., Huang B., Dai Y., Qin X., Zhang X., Wang P., Liu H., Yu J. Highly Photocatalytic ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heteronanostructures Synthesized by a Coprecipitation Method. // *J. Phys. Chem. C*, 2009, v. 113, p. 4612–4617.
84. Khranovskyy V., Grossner U., Lazorenko V., Lashkarev G., Svensson B.G., Yakimova R. Conductivity increase of ZnO:Ga films by rapid thermal annealing. // *Superlattices Microstruct.*, 2007, v. 42, p. 379–386.
85. Muñoz Ramo D., Chroneos A., Rushton M.J.D., Bristowe P.D. Effect of trivalent dopants on local coordination and electronic structure in crystalline and amorphous ZnO. // *Thin Solid Films*, 2014, v. 555, p. 117–121.

86. Serier H., Demourgues A., Gaudon M. Investigation of Ga Substitution in ZnO Powder and Opto-Electronic Properties. // *Inorg. Chem.*, 2010, v. 49, p. 6853-6858.
87. Roberts N., Wang R.-P., Sleight A.W., Warren W.W., Jr. <sup>27</sup>Al and <sup>69</sup>Ga impurity nuclear magnetic resonance in ZnO:Al and ZnO:Ga. // *Phys. Rev. B*, 1998, v. 57, p. 5734-5741.
88. Castañeda L., Maldonado A., Vega Pérez J., de la L. Olvera M., Torres-Torres C. Electrical and optical properties of nanostructured indium doped zinc oxide thin films deposited by ultrasonic chemical spray technique, starting from zinc acetylacetonate and indium chloride. // *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2014, v. 26, p. 288–293.
89. Wang R., Sleight A.W., Cleary D. High Conductivity in Gallium-Doped Zinc Oxide Powders. // *Chem. Mater.*, 1996, v. 8, p. 433-439.
90. Bae S.Y., Na C.W., Kang J.H., Park J. Comparative Structure and Optical Properties of Ga-, In-, and Sn-Doped ZnO Nanowires Synthesized via Thermal Evaporation. // *J. Phys. Chem. B*, 2005, v. 109, p. 2526-2531.
91. Gaspera E.D., Bersani M., Cittadini M., Guglielmi M., Pagani D., Noriega R., Mehra S., Salleo A., Martucci A. Low-Temperature Processed Ga-Doped ZnO Coatings from Colloidal Inks. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, v. 135, p. 3439–3448.
92. Jood P., Mehta R.J., Zhang Y., Borca-Tasciuc T., Dou S.X., Singh D.J., Ramanath G. Heavy element doping for enhancing thermoelectric properties of nanostructured zinc oxide. // *RSC Adv.*, 2014, v. 4, p. 6363-6368.
93. Cimitan S., Albonetti S., Forni L., Peri F., Lazzari D. Solvothermal synthesis and properties control of doped ZnO nanoparticles. // *J. Colloid Interf. Sci.*, 2009, v. 329, p. 73-80.
94. Badadhe S.S., Mulla I.S. H<sub>2</sub>S gas sensitive indium-doped ZnO thin films: Preparation and characterization. // *Sens. Actuators B*, 2009, v. 143, p. 164–170.
95. Benouis C.E., Benhaliliba M., Sanchez Juarez A., Aida M.S., Chami F., Yakuphanoglu F. The effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films. // *J. Alloys Compd.*, 2010, v. 490, p. 62–67.
96. Miki-Yoshida M., Paraguay-Delgado F., Estrada-López W., Andrade E. Structure and morphology of high quality indium-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis. // *Thin Solid Films*, 2000, v. 376, p. 99-109.
97. Quang L.H., Kuan L.S., Liang G.G.K. Structural and electrical properties of single crystal indium doped ZnO films synthesized by low temperature solution method. // *J. Cryst. Growth*, 2010, v. 312, p. 437-442.
98. Ahmad M., Sun H., Zhu J. Enhanced Photoluminescence and Field-Emission Behavior of Vertically Well Aligned Arrays of In-Doped ZnO Nanowires. // *Appl. Mater. Interfaces*, 2011, v. 3, p. 1299–1305.

99. Tubtimtae A., Lee M.-W. ZnO nanorods on undoped and indium-doped ZnO thin films as a TCO layer on nonconductive glass for dye-sensitized solar cells. // *Superlattices Microstruct.*, 2012, v. 52, p. 987–996.
100. Gonçalves A.D.S., Davolos M.R., Masaki N., Yanagida S., Morandeira A., Durrant J.R., Freitas J.N., Nogueira A.F. Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Ga films and their application in dye-sensitized solar cells. // *Dalton Trans.*, 2008, p. 1487–1491.
101. Yoon M.H., Lee S.H., Park H.L., Kim H.K., Jang M.S. Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO. // *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, v. 21, p. 1703–1704.
102. Cheong K.Y., Muti N., Ramanan S.R. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol–gel technique. // *Thin Solid Films*, 2002, v. 410, p. 142–146.
103. Li Y.-Q., Yong K., Xiao H.-M., Ma W.-J., Zhang G.-L., Fu S.-Y. Preparation and electrical properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by a polymer pyrolysis method. // *Mater. Lett.*, 2010, v. 64, p. 1735–1737.
104. Jang M.S., Ryu M.K., Yoon M.H., Lee S.H., Kim H.K., Onodera A., Kojima S. A study on the Raman spectra of Al-doped and Ga-doped ZnO ceramics. // *Curr. Appl. Phys.*, 2009, v. 9, p. 651–657.
105. Kim S., Seo J., Jang H.W., Bang J., Lee W., Lee T., Myoung J.-M. Effects of H<sub>2</sub> ambient annealing in fully 002-textured ZnO:Ga thin films grown on glass substrates using RF magnetron co-sputter deposition. // *Appl. Surf. Sci.*, 2009, v. 255, p. 4616–4622.
106. Rao T.P., Kumar M.C.S. Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis. // *J. Alloys Compd.*, 2010, v. 506, p. 788–793.
107. Shelke V., Bhole M.P., Patil D.S. Opto-electrical characterization of transparent conducting sand dune shaped indium doped ZnO nanostructures. // *J. Alloys Compd.*, 2013, v. 560, p. 147–150.
108. Gómez H., Maldonado A., Asomoza R., Zironi E.P., Cañetas-Ortega J., Palacios-Gómez J. Characterization of indium-doped zinc oxide films deposited by pyrolytic spray with different indium compounds as dopants. // *Thin Solid Films*, 1997, v. 293, p. 117–123.
109. Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическое модифицирование нанокристаллических оксидов металлов: влияние реальной структуры и химии поверхности на сенсорные свойства. // *Известия РАН. Серия химическая*, 2008, т. 57, № 6, с. 1086–1105.
110. Zhang Y. Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 2. A Scale for Strengths of Lewis Acids. // *Inorg. Chem.*, 1982, v. 21, p. 3889–3893.
111. Saad L., Riad M. Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration–dehydrogenation of isobutanol. // *J. Serb. Chem. Soc.*, 2008, v. 73, p. 997–1009.

112. Kim Y.H., Jeong J., Lee K.S., Cheong B., Seong T.-Y., Kim W.M. Effect of composition and deposition temperature on the characteristics of Ga doped ZnO thin films. // *Appl. Surf. Sci.*, 2010, v. 257, p. 109–115.
113. Nunes P., Fortunato E., Tonello P., Fernandes F.B., Vilarinho P., Martins R. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. // *Vacuum*, 2002, v. 64, p. 281–285.
114. Tsay C.-Y., Wu C.-W., Lei C.-M., Chen F.-S., Lin C.-K. Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol–gel process. // *Thin Solid Films*, 2010, v. 519(5), p. 1516–1520.
115. Wagh M.S., Jain G.H., Patil D.R., Patil S.A., Patil L.A. Modified zinc oxide thick film resistors as NH<sub>3</sub> gas sensor. // *Sens. Actuators B*, 2006, v. 115, p. 128–133.
116. Lu Z.-L., Zou W.-Q., Xu M.-X., Zhang F.-M., Du Y.-W. Structural and Electrical Properties of Single Crystalline Ga-Doped ZnO Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy. // *Chin. Phys. Lett.*, 2009, v. 26, p. 116102 (4 pages).
117. Robbins J.J., Fry C., Wolden C.A. An interrogation of the zinc oxide–gallium oxide phase space by plasma enhanced chemical vapor deposition. // *J. Cryst. Growth*, 2004, v. 263, p. 283–290.
118. Винокурова М.В., Винокуров А.А., Дерлюкова Л.Е. Влияние добавки галлия на электрофизические и сорбционные свойства ZnO. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 1999, № 2, с. 266–270.
119. Винокурова М.В., Винокуров А.А., Дерлюкова Л.Е. Использование ZnO, модифицированного оксидами галлия и индия, для определения хлора в воздухе. // *Георг. материалы*, 2009, т. 45, № 12, с. 1496–1500.
120. Sans J.A., Sánchez-Royo J. F., Segura A., Tobias G., Canadell E. Chemical effects on the optical band-gap of heavily doped ZnO :M<sub>III</sub> (M=Al,Ga, In): An investigation by means of photoelectron spectroscopy, optical measurements under pressure, and band structure calculations. // *Phys. Rev. B*, 2009, v. 79, p. 195105 (9 pages).
121. Schleife A., Rödl C., Fuchs F., Hannewald K., Bechstedt F. Optical Absorption in Degenerately Doped Semiconductors: Mott Transition or Mahan Excitons? // *Phys. Rev. Lett.*, 2011, v. 107, p. 236405 (5 pages).
122. Sans J.A., Segura A., Sánchez-Royo J.F., Barber V., Hernández-Fenollosa M.A., Marí B. Correlation between optical and transport properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. // *Superlattices Microstruct.*, 2006, v. 39, p. 282–290.
123. Ye J.D., Gu S.L., Zhu S.M., Liu S.M., Zheng Y.D., Zhang R., Shi Y. Fermi-level band filling and band-gap renormalization in Ga-doped ZnO. // *Appl. Phys. Lett.*, 2005, v. 86, p. 192111 (3 pages).
124. Kirby S.D., van Dover R.B. Improved conductivity of ZnO through codoping with In and Al. // *Thin Solid Films*, 2009, v. 517, p. 1958–1960.



125. Hosono H. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application. // *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, v. 352, p. 851–858.
126. Vorobyeva N., Rumyantseva M., Filatova D., Konstantinova E., Grishina D., Abakumov A., Turner S., Gaskov A. Nanocrystalline ZnO(Ga): Paramagnetic Centers, Surface Acidity and Gas Sensor Properties // *Sens. Actuators B*, 2013, v. 182, p. 555-564.
127. Воробьева Н.А., Румянцева М.Н., Форш П.А., Гаськов А.М. Проводимость нанокристаллического ZnO(Ga) // *ФТП*, 2013, т. 47, вып. 5, с. 637-641.
128. Vorobyeva N., Rumyantseva M., Konstantinova E., Grishina D., Gaskov A. Inversion of NH<sub>3</sub> sensor signal and paramagnetic centers of nanocrystalline ZnO(Ga) // *Procedia Engineering*, 2011, v. 25, p. 296-299.
129. Воробьева Н.А., Румянцева М.Н., Васильев Р.Б., Козловский В.Ф., Сошникова Ю.М., Филатова Д.Г., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Гаськов А.М. Влияние гетеровалентного замещения на электрические и оптические свойства тонких пленок ZnO(M), M = Ga, In // *Журнал неорганической химии*, 2014, т. 59, № 5, с. 567-576.
130. Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Kozlovskiy V.F., Soshnikova Yu.M., Filatova D.G., Zaytsev V.B., Zaytseva A.V., Gaskov A.M. Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films // *Vacuum*, 2015, v. 114, p. 198-204.
131. Ющенко В.В. Расчёт спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака. // *Журн. физической химии*, 1997, т. 71, с. 628-632.
132. Du S., Tian Y., Liu H., Liu J., Chen Y. Calcination Effects on the Properties of Gallium-Doped Zinc Oxide Powders. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, v. 89, p. 2440–2443.
133. Han N., Wu X., Chai L., Liu H., Chen Y. Counterintuitive sensing mechanism of ZnO nanoparticle based gas sensors. // *Sens. Actuators B*, 2010, v. 150, p. 230–238.
134. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. (Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха). М.: Мир, 1987. 600 с.
135. Wulfsberg G. Principles of Descriptive Inorganic Chemistry. Sausalito: University Science Books; 1991.
136. Rumyantseva M.N., Safonova O.V., Boulova M.N., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Dopants in nanocrystalline tin dioxide. // *Russ. Chem. Bull., Int. Edition*, 2003, v. 52, p. 1217-1238.
137. Miodownik M., Holm E.A., Hassold G.N. Highly parallel computer simulation of particle pinning: Zener vindicated. // *Scripta Mater.*, 2000, v. 42, p. 1173–1177.
138. Liu Z.-J., Shen Y.G. Effects of amorphous matrix on the grain growth kinetics in two-phase nanostructured films: a Monte Carlo study. // *Acta Mater.*, 2004, v. 52, p. 729–736.
139. Ariosa D., Elhordoy F., Dalchiele E.A., Marotti R.E., Stari C. Texture vs morphology in ZnO nano-rods: On the x-ray diffraction characterization of electrochemically grown samples. // *J. Appl. Phys.*, 2011, v. 110, p. 124901 (9 pages).

140. Znaidi L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. // *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, v. 174, p. 18-30.
141. Martins J.B.L., Longo E., Salmon O.D.R., Espinoza V.A.A., Taft C.A. The interaction of H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> on ZnO surfaces: an Oniom Study. // *Chem. Phys. Lett.*, 2004, v. 400, p. 481-486.
142. Yuan Q., Zhao Y.-P., Li L., Wang T. Ab Initio Study of ZnO-Based Gas-Sensing Mechanisms: Surface Reconstruction and Charge Transfer. // *J. Phys. Chem. C*, 2009, v. 113, p. 6107-6113.
143. Davydov A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003, 641 p.
144. Ozawa K., Edamoto K. Photoelectron spectroscopy study of ammonia adsorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0). // *Surf. Rev. Lett.*, 2002, v. 9, p. 717-722.
145. Boccuzzi F., Morterra C., Scala R., Zecchina A. Infrared Spectrum of Microcrystalline Zinc Oxide. Electronic and Vibrational Contributions under Different Temperature and Environmental Conditions. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, v. 77, p. 2059-2066.
146. Boccuzzi F., Borello E., Zecchina A., Bossi A., Camia M. Infrared Study of ZnO Surface Properties. I. Hydrogen and Deuterium Chemisorption at Room Temperature. // *J. Catal.*, 1978, v. 51, p. 150-159.
147. Boccuzzi F., Borello E., Chiorino A., Zecchina A. IR detection of surface microscopic modes of microcrystalline ZnO. // *Chem. Phys. Lett.*, 1979, v. 61, p. 617-619.
148. Saussey J., Lavalley J.-C., Bovet C. Infrared Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on ZnO. Adsorption Sites. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1982, v. 78, p. 1457-1463.
149. Keyes B.M., Gedvilas L.M., Li X., Coutts T.J. Infrared spectroscopy of polycrystalline ZnO and ZnO:N thin films. // *J. Cryst. Growth*, 2005, v. 281, p. 297-302.
150. Atherton K., Newbold G., Hockey J.A. Infra-red spectroscopic studies of zinc oxide surfaces. // *Discuss. Faraday Soc.*, 1971, v. 52, p. 33-43.
151. Noei H., Qiu H., Wang Y., Löffler E., Wöll C., Muhler M. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, v. 10, p. 7092-7097.
152. Hou Y., Zhang J., Ding Z., Wu L. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures. // *Powder Technol.*, 2010, v. 203, p. 440-446.
153. Zhang Y., Yang J., Li Q., Cao X. Preparation of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoribbons and tubes by electrospinning. // *J. Cryst. Growth*, 2007, v. 308, p. 180-184.
154. Ristić M., Popović S., Musić S. Application of sol-gel method in the synthesis of gallium(III)-oxide. // *Mater. Lett.*, 2005, v. 59, p. 1227-1233.
155. Nikitenko V.A. Luminescence and EPR of zinc oxide (review). // *J. Appl. Spectrosc.*, 1992, v. 57, p. 783-798.

156. Hofmann D.M., Hofstaetter A., Leiter F., Zhou H., Henecker F., Meyer B.K., Orlinskii S.B., Schmidt J., Baranov P.G. Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide. // *Phys. Rev. Lett.*, 2002, v. 88, p. 045504 (4 pages).
157. Smith J.M., Vehse W.E. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F<sup>+</sup> center. // *Phys. Lett. A*, 1970, v. 31, p. 147-148.
158. Kappers L.A., Gilliam O.R., Evans S.M., Halliburton L.E., Giles N.C. EPR and optical study of oxygen and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2008, v. 266, p. 2953–2957.
159. Schallenberger B., Hausmann A. Eigenstörungen in elektronenbestrahltem Zinkoxid. // *Z. Phys. B*, 1976, v. 23, p. 177-181.
160. Galland D., Herve A. Temperature dependence of the ESR spectrum of the zinc vacancy in ZnO. // *Solid State Commun.*, 1974, v. 14, p. 953-956.
161. Hu J., Gordon R.G. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of gallium doped zinc oxide thin films from diethyl zinc, water, and triethyl gallium. // *J. Appl. Phys.*, 1992, v. 72, p. 5381-5392.
162. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках (Обзор). // *ФТП*, 1976, т. 10(2), с. 209-233.
163. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кайпер Р., Миронов А.Г., Эндерлайн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М.: Наука, 1981, 383 с.
164. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 416 с.
165. Clifford P.K., Tuma D.T. Characteristics of semiconductor gas sensors II. Transient response to temperature change. // *Sens. Actuators B*, 1982/83, v. 3, p. 255-281.
166. Lantto V., Romppainen P., Leppävuori S. A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide. // *Sens. Actuators B*, 1988, v. 14, p. 149-163.
167. Kim D., Koo C.Y., Song K., Jeong Y., Moon J. Compositional influence on sol-gel-derived amorphous oxide semiconductor thin film transistors. // *Appl. Phys. Lett.*, 2009, v. 95, p. 103501 (3 pages).
168. Rumyantseva M.N., Makeeva E.A., Badalyan S.M., Zhukova A.A., Gaskov A.M. Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as materials for gas sensors: The relationship between microstructure and oxygen chemisorption. // *Thin Solid Films*, 2009, v. 518, p. 1283-1288.
169. Bârsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors. // *J. Electroceram.*, 2001, v. 7, p. 143-167.
170. Clifford P.K., Tuma D.T. Characteristics of semiconductor gas sensors. I. Steady state gas response. // *Sens. Actuators*, 1982/1983, v. 3, p. 233-254.

171. Badalyan S.M., Rumyantseva M.N., Nikolaev S.A., Marikutsa A.V., Smirnov V.V., Alikhanian A.S., Gaskov A.M. Effect of Au and NiO catalysts on the NO<sub>2</sub> sensing properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub>. // *Inorg. Mater.*, 2010, v. 46, p. 232–236.
172. Rout C.S., Hegde M., Rao C.N.R. Ammonia sensors based on metal oxide nanostructures. // *Nanotechnology*, 2007, v. 18, p. 205504 (9 pages).
173. Gurlo A., Sahm M., Oprea N., Barsan N., Weimar U. A p- to n-transition on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements. // *Sens. Actuators B*, 2004, v. 102, p. 291-298.
174. Kokorin A.I. Electron Spin Resonance of Nanostructured Oxide Semiconductors. In: *Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors*, edited by A.I. Kokorin, D.W. Bahnemann, Utrecht: VSP, 2003, p. 203-263.
175. Moribe S., Ikoma T., Akiyama K., Zhang Q., Saito F., Tero-Kubota S. EPR study on paramagnetic species in nitrogen-doped ZnO powders prepared by a mechanochemical method. // *Chem. Phys. Lett.*, 2007, v. 436, p. 373–377.
176. Lee E.-C., Kim Y.-S., Jin Y.-G., Chang K.J. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. // *Phys. Rev. B*, 2001, v. 64, p. 085120 (5 pages).
177. Li-dan T., Bing W., Yue Z. The effect of NH<sub>3</sub> concentration on the electrical properties of N-doped ZnO and study on mechanism. // *J. Alloys Compd.*, 2011, v. 509, p. 384–386.