

На правах рукописи



Игнатъева Ирина Олеговна

**Получение и исследование пленок оксида цинка, модифицированного
оксидами меди, кобальта, никеля или алюминия**

2.2.3. Технология и оборудование для производства материалов
и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Ростов-на-Дону – 2025

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: **Баян Екатерина Михайловна**
доктор технических наук, доцент, Южный федеральный университет, химический факультет

Официальные оппоненты: **Спивак Юлия Михайловна**, доктор технических наук, доцент, доцент кафедры микро- и наноэлектроники, 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина);

Конькова Татьяна Владимировна, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов», 05.17.01 – Технология неорганических веществ, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита диссертации состоится 04 сентября 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета ЮФУ801.02.05 в Южном федеральном университете по адресу: г. Таганрог, ул. Шевченко, д. 2, «Точка кипения» ИТА ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/>.

Автореферат разослан «___» июля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук

З.Е. Вакулов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время актуальной задачей является создание многофункциональных тонких пленок, обладающих улучшенными свойствами, что обеспечивает удобство использования и миниатюризацию приборов электронной техники. Для создания пленок перспективен оксид цинка, имеющий такие преимущества, как экологичность, нетоксичность, химическая стабильность и низкая себестоимость. ZnO нашел широкое применение для создания оптических и фотоэлектрических устройств, солнечных элементов, сенсоров и прочих приборов. Модифицирование оксида цинка изменяет строение, физико-химические свойства пленок и, как следствие, функциональные характеристики получаемых материалов, что позволяет расширять области их применения.

Существует большое количество методов синтеза пленок на основе ZnO. Однако ввиду ограничений и недостатков не каждый способ позволяет получать многофункциональные материалы с заданными физико-химическими свойствами, многие из них требуют дорогостоящего оборудования. Метод получения, химическая природа и концентрация модифицирующих агентов являются ключевыми факторами, влияющими на морфологию и физико-химические свойства пленочных материалов на основе ZnO, что в свою очередь определяет функциональные характеристики и области их применения. Поэтому выбор условий синтеза и исследование влияния природы и концентрации добавки являются актуальными, что способствует прогрессу в электронике и смежных областях.

Поиском эффективных, недорогих добавок для синтеза наноразмерных тонких пленок на основе ZnO активно занимаются зарубежные и российские ученые. Особый вклад в разработку темы внесли исследователи из СПбГЭТУ «ЛЭТИ», МГУ, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова и института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Национальном исследовательском университете ИТМО и др. Также над этой проблемой работают группы ученых из Китая, Индии, Северной Кореи, США и Ирана. В результате исследований показано, что наноматериалы на основе ZnO являются перспективными при создании газочувствительных сенсоров. Однако недостаточное внимание уделено оптическим свойствам и возможным применениям его в качестве оптоэлектронных устройств. Также отсутствуют системные исследования по влиянию вводимых модифицирующих добавок на физико-химические и функциональные свойства получаемых пленок. Показано, что составы, содержащие добавку алюминия, обладают высокой

прозрачностью и электрической проводимостью, поэтому используются при создании оптических и оптоэлектрических приложений, солнечных элементов и газочувствительных датчиков. Введение переходных d-элементов, таких как Co, Ni, Cu, позволяет изменять концентрацию собственных дефектов в кристаллической структуре, что широко применяется в оптоэлектронике и спинтронике. Отмечается, что тонкие пленки модифицированного ZnO были получены различными методами, но до сих пор не решена проблема создания оптически прозрачных тонких пленок модифицированного ZnO с заданными свойствами, которые можно регулировать условиями синтеза. Хорошо зарекомендовала себя методика синтеза пленок ZnO окислительным пиролизом для получения смешанных металлооксидных материалов, например, SnO₂-TiO₂, SnO₂-ZnO, разработанная на кафедре общей и неорганической химии химического факультета ЮФУ. Поэтому в данной работе предложено использовать метод окислительного пиролиза для получения пленок модифицированного ZnO.

Объект данного исследования: тонкие пленки ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu, полученные окислительным пиролизом.

Предмет исследования: физико-химические и функциональные свойства полученных пленок.

Цель данной работы заключалась в разработке технологических основ создания тонких пленок ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu, для производства оптических устройств, фото- и газочувствительных сенсоров.

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

1. Разработать способ получения тонких пленок ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu, методом окислительного пиролиза.
2. Исследовать физико-химические свойства пленок, полученных при разных условиях.
3. Изучить влияние химической природы и концентрации добавок на физико-химические, оптические свойства пленок.
4. Исследовать функциональные (газо- и фоточувствительные) свойства пленок, полученных на основе модифицированного ZnO.

Методы диссертационного исследования

Процесс термического превращения веществ контролировали методами дифференциальной сканирующей калориметрией и термогравиметрическим анализом (ДСК-ТГА). Фазовый состав определяли рентгенофазовым анализом (РФА). Для изучения электрофизических свойств проводили импедансные измерения. Для характеристики пленок использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМ ВР),

энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDX). Оптические свойства исследовали по спектрам оптического пропускания.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения пленок $ZnO-M_xO_y$, где $M = Al, Co, Ni, Cu$, с использованием окислительного пиролиза абиеатов металлов, позволяющий получать тонкие пленки толщиной 150–200 нм, обладающие высокой пропускающей способностью в диапазоне 400–1000 нм, фоточувствительными свойствами при воздействии излучения с длиной волны 400 нм и газочувствительными свойствами по отношению к NO_2 на уровне единиц ppm.

2. Результаты исследования физико-химических свойств пленок $ZnO-M_xO_y$, где $M = Al, Co, Ni, Cu$, которые показали, что при увеличении содержания добавки M_xO_y от 1 до 10 % размеры нанокристаллитов увеличиваются примерно в 2 раза.

3. Результаты исследования оптических свойств пленочных материалов $ZnO-M_xO_y$, где $M = Al, Co, Ni, Cu$, показывающие, что при введении добавки ширина запрещенной зоны уменьшается ($ZnO-Co_3O_4$, $ZnO-NiO$, $ZnO-CuO$) или увеличивается ($ZnO-Al$) по сравнению с пленками чистого ZnO .

4. Введение модифицирующих добавок разной химической природы позволяет уменьшить время фотоотклика в 2–24 раза по сравнению с пленками ZnO при воздействии излучения с длиной волны 400 нм, а также обеспечивает газочувствительные свойства к диоксиду азота до 0,77 ppm (для пленки $99ZnO-1Co_3O_4$).

Научная новизна. В диссертационной работе:

1. Разработаны технологические основы получения тонких прозрачных пленок $ZnO-M_xO_y$, где $M = Al, Co, Ni, Cu$ (концентрация добавки – 1–10 мол.%), сформированных кристаллитами размером 18–42 нм, с использованием окислительного пиролиза абиеатов металлов на твердых подложках. Доказан выбор 1,4-диоксана в качестве растворителя промежуточного продукта синтеза и температуры формирования пленочных материалов – 600 °С.

2. Установлены закономерности влияния концентрации модифицирующих добавок разной химической природы (M_xO_y , где $M = Al, Co, Ni, Cu$), а также температуры термической обработки (600, 700, 800 °С) на физико-химические и функциональные свойства пленок $ZnO-M_xO_y$, сформированных окислительным пиролизом абиеатов металлов.

3. Установлена возможность создания сенсоров NO_2 резистивного типа на основе пленок $99ZnO-1Co_3O_4$, $95ZnO-5NiO$, $99ZnO-1CuO$, полученных

разработанным способом синтеза, с пределом обнаружения диоксида азота до 0,77 ppm.

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении зависимостей «состав – структура – свойства» для пленочных материалов на основе ZnO, полученных окислительным пиролизом; получении данных о влиянии добавок (M_xO_y , где $M = Al, Co, Ni, Cu$) на оптические, электрофизические, фото- и газочувствительные свойства пленок.

Практическая ценность заключается в следующем:

1. Разработаны технологические и физико-химические основы создания полупроводниковых тонких пленок ZnO– M_xO_y , где $M = Al, Co, Ni, Cu$, с использованием окислительного пиролиза. Способ позволяет получать сплошные прозрачные пленки толщиной 150–200 нм, сформированные нанокристаллитами оксидов металлов, размер которых составляет 18–42 нм, обладающие высокой пропускающей способностью в диапазоне 400–1000 нм (до 99,5 %), фоточувствительными свойствами при воздействии излучения с длиной волны 400 нм и газочувствительными свойствами по отношению к NO_2 на уровне единиц ppm.

2. Показано, что наличие модифицирующей добавки (M_xO_y , где $M = Al, Co, Ni, Cu$) в составе пленочного материала и температура термической обработки (600, 700 или 800 °C) оказывают влияние на размер нанокристаллитов, формирующих пленку, фазовый состав, оптические и электрофизические свойства.

3. Определены составы тонких пленок ZnO– M_xO_y , где $M = Al, Co, Ni, Cu$, обладающих наилучшими функциональными свойствами: пропускающей способностью (95ZnO–5Al, коэффициент пропускания – более 99 % в диапазоне 400–1000 нм), фоточувствительными свойствами (90ZnO–10CuO, время отклика – 10 с при воздействии излучения с длиной волны 400 нм), газочувствительностью (95ZnO–5NiO по отношению к NO_2 с концентрациями 7,7 и 3,85 ppm и 99ZnO–1Co₃O₄ по отношению к NO_2 с концентрацией 0,77 ppm), что позволяет определять содержание диоксида азота на уровне ПДК в воздухе рабочей зоны.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования и выводов основывается на использовании высокоточных физико-химических методов анализа, применении современных подходов обработки данных и использовании актуальных теоретических представлений при интерпретации. Функциональные свойства тонких пленок изучены на сериях образцов и характеризуются хорошей воспроизводимостью. Полученные экспериментальные результаты согласуются с данными, известными из литературы.

Апробация результатов

Полученные результаты доложены автором на конференциях разного уровня: 11-ой Международной молодежной научной конференции «Молодежь и XXI век – 2021» (г. Курск, 2021 г.); 7th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting «NanoOstrava» (Чехия, 2021); PHENMA Advanced Materials, International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (2022, 2023 г.); школе-конференции с международным участием по оптоэлектронике, фотонике и наноструктурам «Saint Petersburg OPEN» (г. Санкт-Петербург, 2022, 2024 г.); международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, 2023 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2022, 2023 г.); III Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования» (г. Махачкала, 2023 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Химия. Экология. Урбанистика» (г. Пермь, 2024 г.); 11th International Electronic Conference on Sensors and Applications (2024 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе пять статей в журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus, получен один объект ноу-хау (Приказ №590 от 27.03.2025 "О введении режима коммерческой тайны для объекта ноу-хау").

Внедрение результатов исследования

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс и научно-исследовательскую деятельность кафедры общей и неорганической химии химического факультета ЮФУ, научно-исследовательскую работу Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ при выполнении заданий Передовой инженерной школы Инженерия киберплатформ (№ 4L/22-04-ПИШ СТУД-03, 2023–2024 г.) и производственную деятельность ООО «ГалОмедТех» (г. Ростов-на-Дону).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников и трех приложений. Библиографический список составляют 202 литературных источника. Общий объем диссертационной работы составляет 177 страниц, 19 таблиц, 11 формул, проиллюстрирован 73 рисунками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована важность и степень разработанности проведенных исследований, на основании чего были выбраны объект и предмет исследования, обозначены цель и задачи диссертационной работы,

представлены методы исследования полученных пленочных материалов.

В главе 1 описаны кристаллические структуры, полиморфизм и свойства оксида цинка, методы получения и области применения пленочных материалов чистого и модифицированного ZnO. Отмечается существенное влияние условий синтеза на кристаллическую структуру, размер частиц, морфологию формируемых наноматериалов. Также выявлено, что химическая природа и концентрация вводимых в систему допантов оказывают значительное влияние на размер частиц и физико-химические свойства пленочных материалов оксида цинка, что в свою очередь определяет функциональные характеристики и области их использования. Актуальной остается проблема получения оптически прозрачных тонкопленочных материалов модифицированного оксида цинка с требуемыми свойствами, которые определяются условиями синтеза. Данные факты определили новизну, объект, цель и задачи работы.

Во главе 2 приведены реактивы и материалы, которые использовались в методе окислительного пиролиза для получения тонкие пленки модифицированного оксида цинка, а также методы (РФА, ДСК-ТГА, СЭМ, ПЭМ ВР, EDX и др.), использованные для исследования состава, морфологии, оптических, электрофизических, фото- и газочувствительных свойств пленочных материалов ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu. В качестве образца сравнения в данной работе были использованы пленки чистого ZnO, полученные тем же методом. Например, при измерении электрофизических свойств установлен тип проводимости, потенциал плоской зоны пленок и концентрация носителей заряда в них. Эти данные были использованы для сравнения с модифицированными материалами. Также исследованы фоточувствительные свойства и установлено время фотоотклика пленок чистого оксида цинка.

В главе 3 описаны технологические основы получения полупроводниковых пленок модифицированного ZnO, обоснован выбор компонентного состава для получения промежуточного продукта (ПП) синтеза, типа растворителя, материала подложек и способов их подготовки, а также условий получения целевых продуктов. Представлены результаты исследований промежуточных продуктов, что позволило определить условия синтеза пленочных материалов ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu. Приведен технологический маршрут получения ПП и тонких пленок.

Для формирования пленок аналитическим методом были выбраны следующие исходные вещества: Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, Cu(CH₃COO)₂·2H₂O. Выбор оптимального растворителя для растворения ПП осуществлялся

аналитическим методом на основе физико-химической теории растворов. Ввиду хорошей растворимости промежуточных продуктов в 1,4-диоксане, именно он выбран в качестве растворителя. Кварцевое и натриево-кальциево-силикатное стекло, монокристаллический кремний марки КЭФ, поликристаллический оксид алюминия (Al₂O₃) марки ВК, Ni-пластины использовались в качестве материала подложек. Подробно описан процесс подготовки подложек.

Получение пленочных материалов осуществлялось методом окислительного пиролиза, состоящего из 2 этапов. Вначале формировался ПП – смесь органических солей цинка и соответствующего металла. Далее раствор ПП в 1,4-диоксане наносили на подложки, прокаливали при заданной температуре, и получали тонкие пленки ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu. Метод синтеза схематично представлен на рисунке 1.

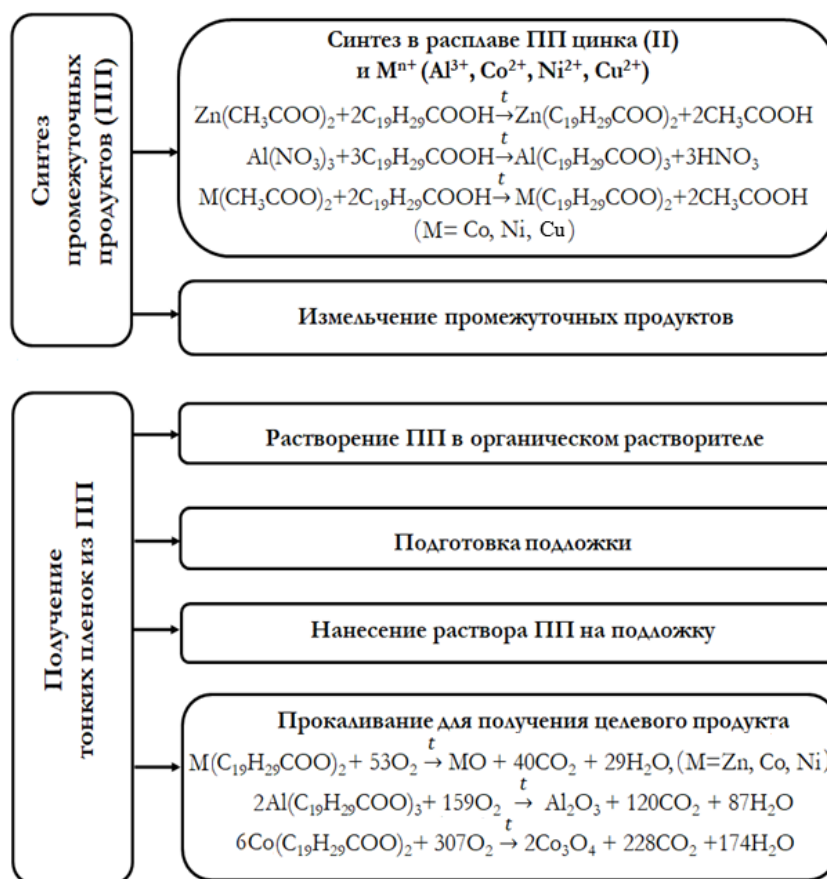


Рисунок 1 – Схема синтеза пленок модифицированного ZnO

Условно полный процесс получения тонких полупроводниковых пленок модифицированного оксида цинка можно разделить на два этапа. В связи с этим было предложено две схемы операций технологического маршрута (рис. 2).

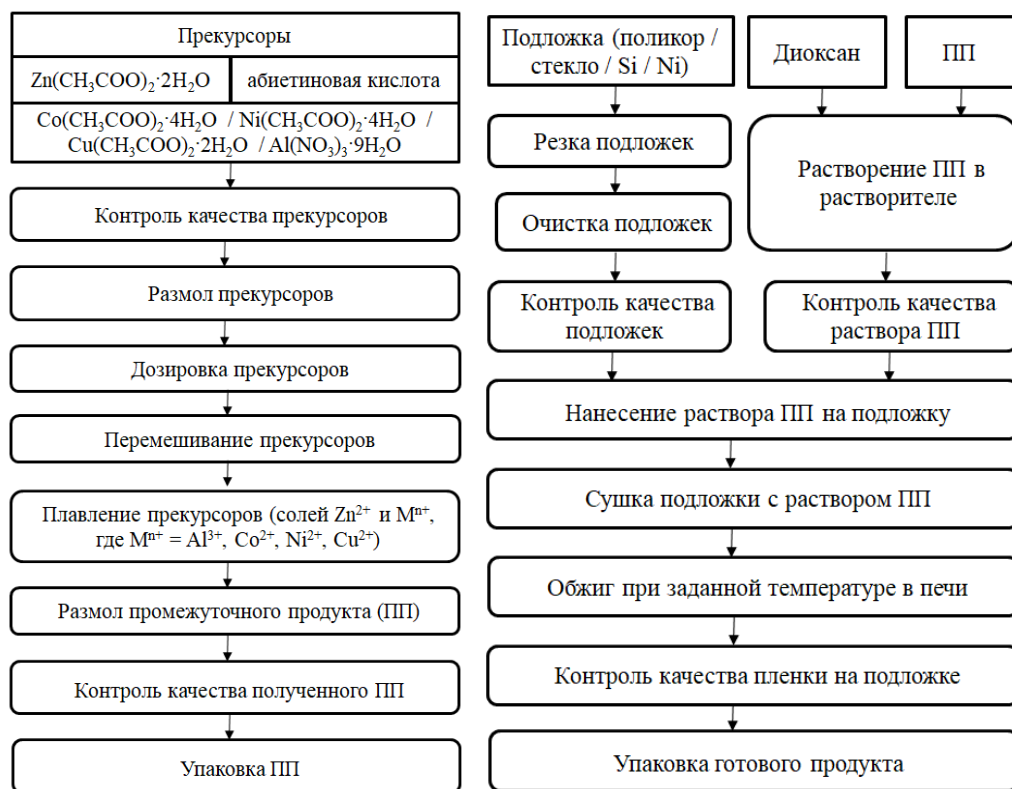


Рисунок 2 – Схемы операций технологических маршрутов получения промежуточного продукта (слева) и тонких пленок ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu, методом окислительного пиролиза (справа)

Для определения температур формирования пленок на основе оксида цинка проводили ДСК–ТГА органических солей цинка и соответствующего металла. В качестве примера приведены данные по ДСК–ТГА промежуточного продукта 90ZnO–10NiO (рис. 3).

Наличие трех этапов на кривой ТГА материала 90ZnO–10NiO связано с изменением массы полученного ПП (рис. 3). Первая потеря массы на 2 % обусловлена процессом испарения молекул воды, находящихся на поверхности промежуточного вещества. На втором этапе масса уменьшается на 64 % за счет разложения абиетатов цинка и никеля, при этом происходит экзотермическая реакция. На заключительном этапе потеря массы составляет 19 %. Наличие экзотермического пика при 553 °C указывает на появление новых связей в гексагональной структуре вюрцита ZnO. После 600 °C не происходит изменение массы образца. Потеря массы составляет 85 %, что согласуется с теоретическими расчетами, проведенными по уравнению реакции образования оксидов металлов из абиетатов. Для других систем промежуточных продуктов ZnO–M_xO_y, закономерности аналогичные. Таким образом, формирование материала завершается при 600 °C. Поэтому эта температура выбрана как минимальная для получения пленок ZnO–M_xO_y.

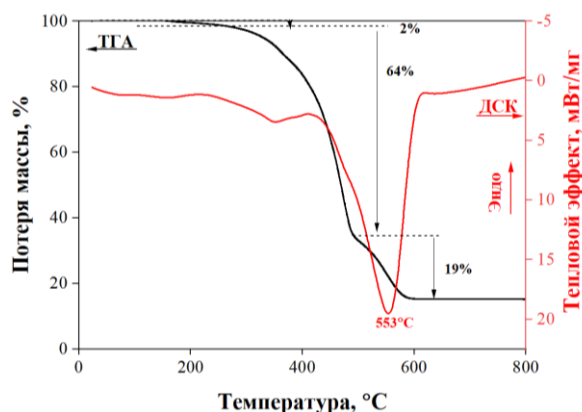


Рисунок 3 – ТГА–ДСК промежуточного продукта 90ZnO–10NiO

В главе 4 детально изучено влияние химической природы, концентрации добавок и условий синтеза на состав, морфологию, физико-химические и функциональные свойства тонких пленок $ZnO-M_xO_y$, где $M = Al, Co, Ni, Cu$, полученных методом окислительного пиролиза.

При исследовании РФА материалов $ZnO-Al$ установлено, что материалы являются поликристаллическими. Основной структурой является гексагональная структура вюрцита. Не обнаружены дифракционные пики других фаз, что указывает на факт замещения ионов Zn^{2+} на Al^{3+} в узлах кристаллической решетки вюрцита (рис. 4а).

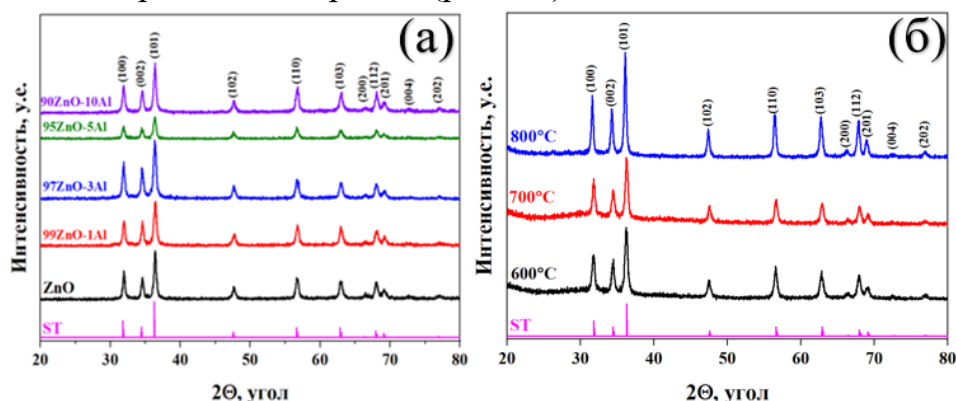


Рисунок 4 – Рентгенограммы $ZnO-Al$, прокаленных при 600 °С (а), и 99ZnO–1Al, прокаленного при 600, 700 и 800 °С (б)

Определено, что увеличение температуры синтеза приводит к росту интенсивности дифракционных максимумов (рис. 4б). Размер частиц, формирующих тонкую пленку $ZnO-Al$, температура прокаливания которых составляет 600, 700 и 800 °С, лежит в диапазоне 18–30 нм.

По ПЭМ изображений установлено, что полученные при трехкратном нанесении тонкие пленки $ZnO-Al$ образованы нанокристаллитами сферической формы. Статистической обработкой ПЭМ фотографий определено, что средний размер частиц составляет 15–20 нм. EDX анализом доказано равномерное распределение атомов Zn и Al в пленке (рис. 5).

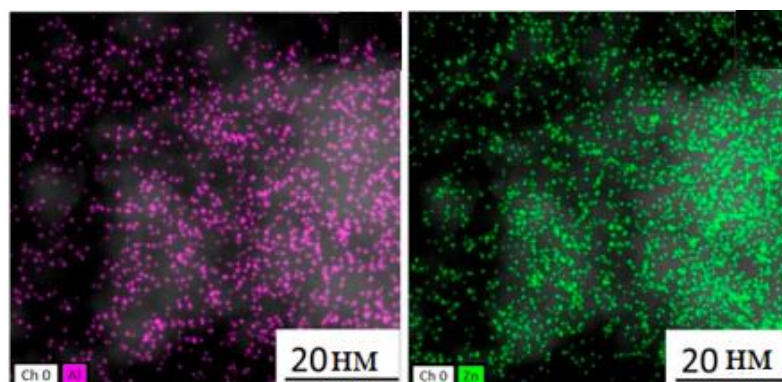


Рисунок 5 – EDX анализ пленок ZnO–Al

На основании спектров оптического пропускания в диапазоне длин волн 200–1000 нм установлено, что материалы являются оптически прозрачными в диапазоне от 400 до 1000 нм с коэффициентом пропускания более 94 % (рис. 6а). При увеличении температуры синтеза наблюдается уменьшение коэффициента пропускания в видимой области спектра (рис. 6б). Введение добавки приводит к увеличению ширины запрещенной зоны (ШЗЗ), а увеличение температуры синтеза – к уменьшению. ШЗЗ лежит в диапазоне 3,23–3,34 эВ. На основании графика Мотта–Шоттки определено, что тонкая пленка 90ZnO–10Al проявляет n-тип проводимости. Значение потенциала плоской зоны составляет -922 мВ, концентрация носителей заряда равна $3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

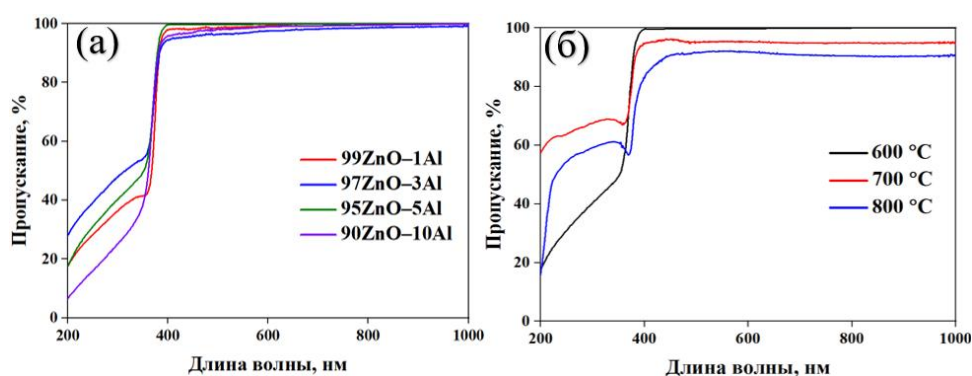


Рисунок 6 – Спектры оптического пропускания пленок ZnO–Al, прокаленных при 600 °С (а), и пленки 95ZnO–5Al, прокаленной при 600, 700 и 800 °С (б)

РФА подтверждено, что пленочные материалы ZnO–Co₃O₄ являются поликристаллическими, вюрцитоподобная фаза. Факт получения композитного материала доказывается появлением дифракционных максимумов, характерных для структуры кубической шпинели Co₃O₄, при увеличении концентрации оксида кобальта (рис. 7а).

Аналогичные результаты получены при исследовании фазового состава пленочных материалов ZnO–NiO и ZnO–CuO, которые являются

композитами и сформированы двумя фазами: вюрцита и кубической фазы бунзенита для ZnO–NiO, вюрцита и моноклинного тенорита для ZnO–CuO. В качестве примера приведены данные РФА материалов ZnO–Co₃O₄ (рис. 7а).

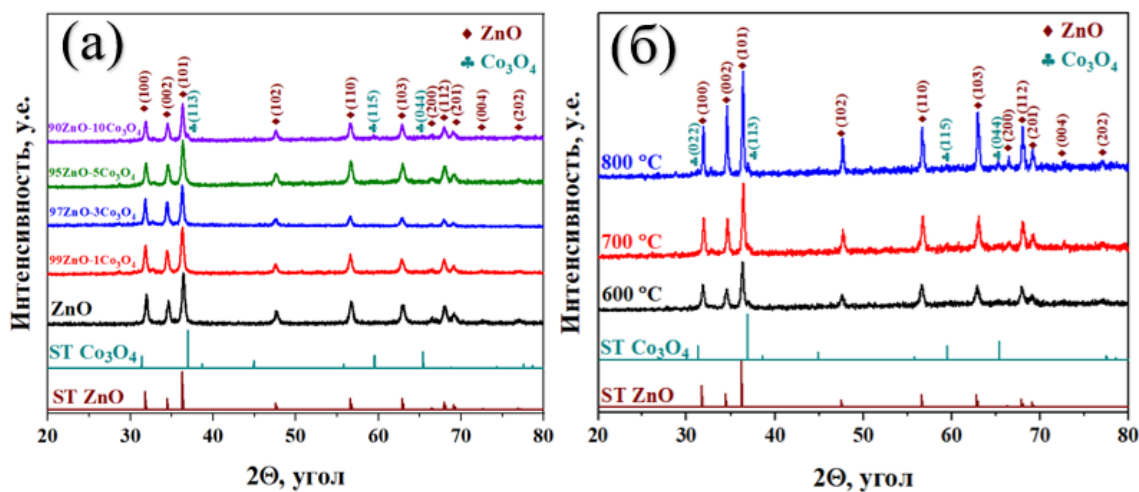


Рисунок 7 – Рентгенограммы материалов ZnO–Co₃O₄, прокаленных при 600 °C (а), и 90ZnO–10Co₃O₄, прокаленного при 600, 700 и 800 °C (б)

Рост температуры синтеза приводит к увеличению интенсивности дифракционных максимумов материалов ZnO–Co₃O₄, ZnO–NiO и ZnO–CuO (рис. 7б). Установлено, что увеличение концентрации добавки и температуры синтеза приводит к росту размера частиц, который лежит в диапазоне 19–42 нм для ZnO–Co₃O₄, 18–28 нм для ZnO–NiO и 22–39 нм для ZnO–CuO.

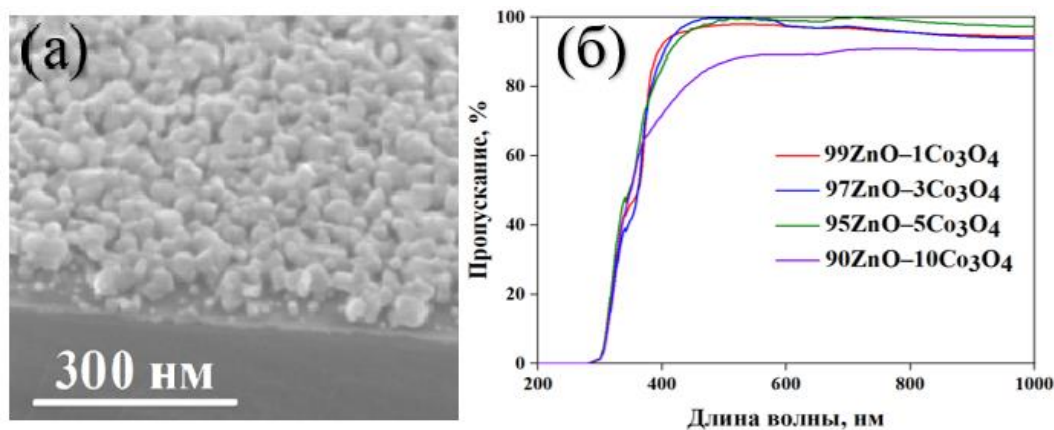


Рисунок 8 – СЭМ изображение пленки 90ZnO–10Co₃O₄ (а), спектры оптического пропускания материалов ZnO–Co₃O₄ (б)

На рисунке 8 приведено СЭМ изображение материала 90ZnO–10Co₃O₄. Видно, что пленка является однородной и сплошной, толщина которой равна 150–200 нм. Средний размер нанокристаллитов, образующих пленочный материал, составляет 21–25 нм.

На основании спектров пропускания выявлено, что тонкопленочные материалы обладают высокой оптической прозрачностью с коэффициентом пропускания более 72 % для всех материалов в видимой области спектра

(рис. 8б). По мере увеличения концентрации оксида кобальта ШЗЗ прямых переходов увеличивается и составляет 3,94–3,98 эВ.

График Мотта–Шоттки тонкой пленки $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$ позволил определить тип проводимости. Наличие положительного наклона прямой на графике указывает на n-тип проводимости, присущий ZnO, а отрицательный наклон прямой обусловлен р-типом проводимости, который проявляет Co_3O_4 . Полученные результаты подтверждают факт образования р-n гетеропереходов в составе композита $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$ (рис. 9а). Значения потенциала плоской зоны равны -445 и 480 мВ. Концентрация носителей заряда, электронов (N_D) и дырок (N_A), составляет $2,0 \cdot 10^{17}$ и $3,36 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, соответственно.

Газочувствительные свойства тонких пленок $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ исследовались по отношению к диоксиду азота при рабочей температуре 150 °С. Наилучшие результаты показал материал $99\text{ZnO}-1\text{Co}_3\text{O}_4$ (рис. 9б). Установлено, что материал является газочувствительным к NO_2 с концентрациями 0,77 и 3,85 ppm, отклики равны 1,7 (2 на рис. 9б) и 3,9 (1 на рис. 9б), соответственно.

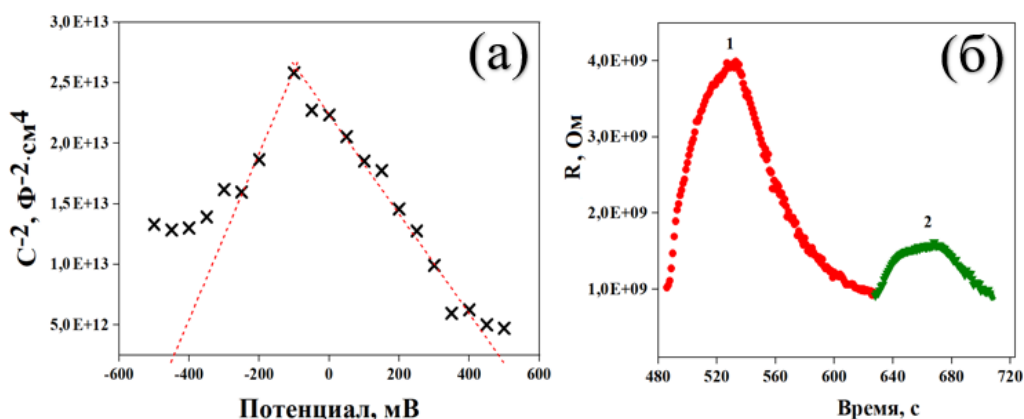


Рисунок 9 – График Мотта–Шоттки пленки $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$ (а) и газочувствительные свойства пленки $99\text{ZnO}-1\text{Co}_3\text{O}_4$ (б)

На рисунке 10а, б представлены ПЭМ изображения с различным разрешением тонкой пленки $90\text{ZnO}-10\text{NiO}$. Отмечается, что пленочный материал состоит из нанокристаллитов преимущественно сферической формы разного размера. На основании статистической обработки снимков установлено, что средний размер частиц составляет 35 нм.

На ПЭМ ВР изображениях (рис. 10б) обнаружены плоскости вюрцита (102) (0,190 нм) и оксида никеля (002) (0,209 нм), что доказывает факт получения пленочного композитного материала, сформированного из нанокристаллических частиц оксидов цинка и никеля. На основании EDX анализа установлено, что атомы никеля и цинка однородно распределены во всем объеме пленки (рис. 10в, г).

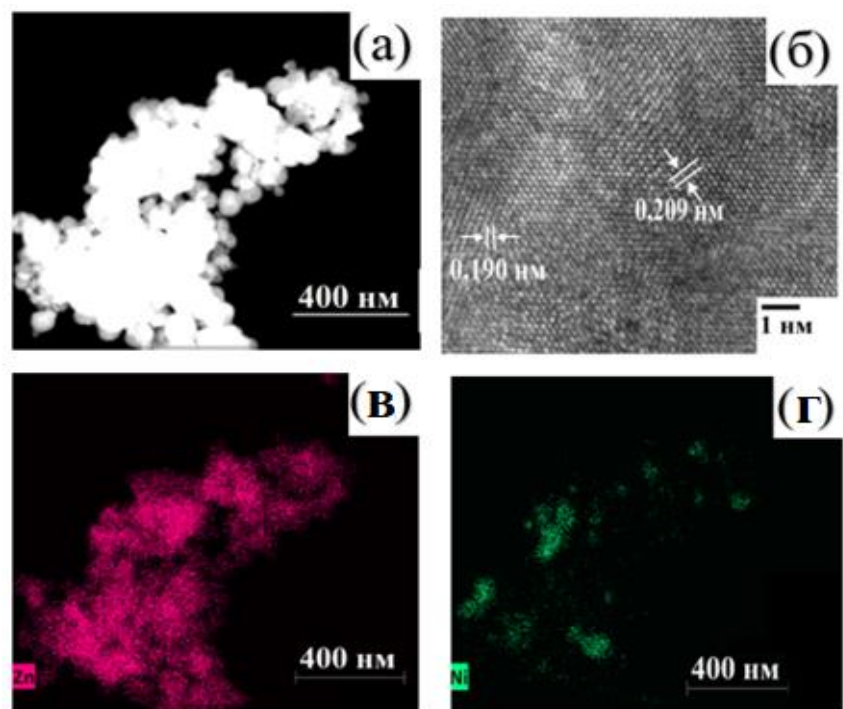


Рисунок 10 – ПЭМ фотографии пленок 90ZnO–10NiO с различным увеличением (а, б) и результаты EDX анализа (в, г)

На основании спектров оптического пропускания тонких пленок ZnO–NiO установлено, что полученные материалы являются оптически прозрачными в диапазоне от 400 до 1000 нм с коэффициентом пропускания более 80 % для всех материалов (рис. 11а). ШЗЗ прямых переходов составляет 3,23–3,26 эВ.

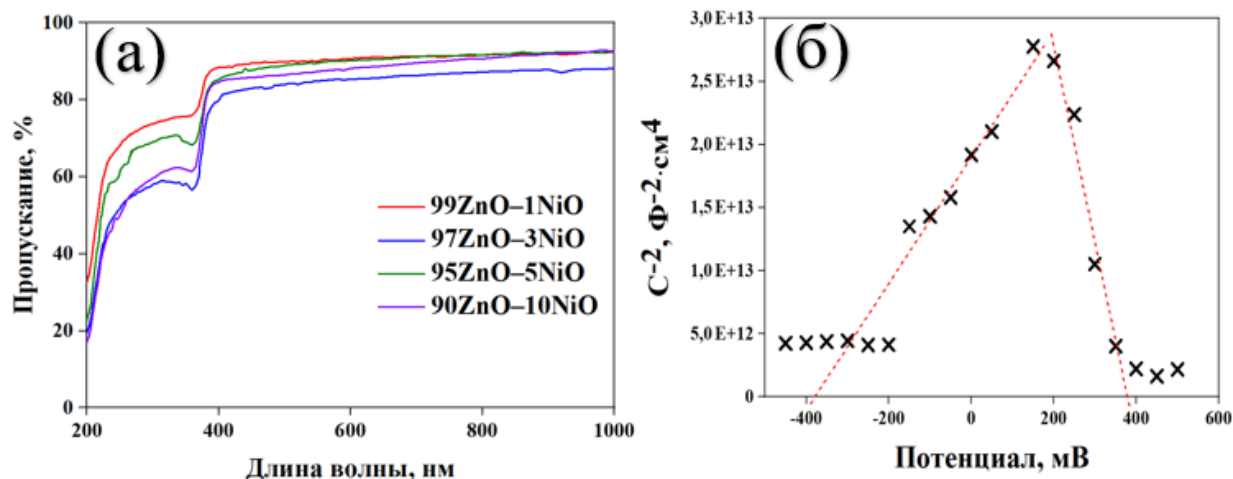


Рисунок 11 – Спектры оптического пропускания пленок ZnO–NiO (а) и график Мотта–Шоттки пленки 90ZnO–10NiO (б)

График Мотта-Шоттки имеет участки как с положительным, так и с отрицательным наклоном прямой. Это подтверждает формирование р-п гетеропереходов в составе композита, образованного двумя оксидами, имеющими n- и р-типы проводимости (рис. 11б). Положительный наклон

прямой указывают на n-тип проводимости, что характерно для ZnO, отрицательный присущ NiO – полупроводника p-типа. Значения потенциала плоской зоны составляют -380 и 378 мВ. Концентрация носителей заряда, электронов (N_D) и дырок (N_A), равна $2,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Исследование фоточувствительных свойств тонких пленок ZnO–NiO проводилось под действием излучения с длиной волны 400 нм (рис. 12а). На основании представленных зависимостей определено время фотоотклика, которое по мере увеличения концентрации оксида никеля уменьшается от 31 до 27 с. Наименьшее значение времени фотоотклика характерно для пленки 90ZnO–10NiO, что в 9 раз меньше по сравнению с чистым оксидом цинка.

Газочувствительные свойства тонких пленок ZnO–NiO изучались по отношению к диоксиду азота при рабочей температуре 200 °С. Пленочный материал 95ZnO–5NiO характеризуется наибольшей чувствительность к NO₂ с концентрациями 7,7 и 3,85 ppm отклик 1 и 2, соответственно, (рис. 12б). Таким образом, полученные пленочные материалы ZnO–NiO можно рекомендовать для производства газочувствительных сенсоров к NO₂.

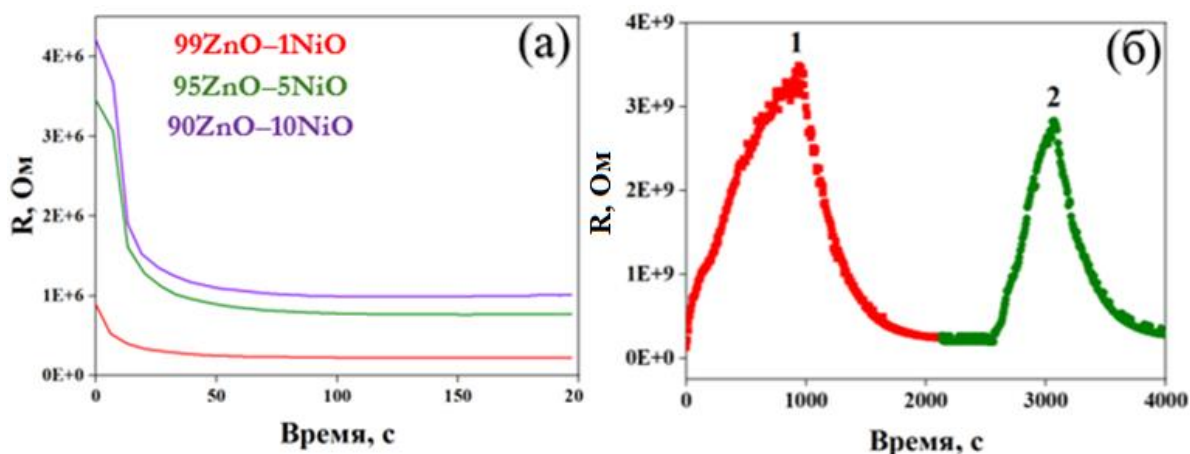


Рисунок 12 – Фоточувствительные свойства пленок ZnO–NiO (а) и газочувствительные свойства 95ZnO–5NiO (б)

На рисунке 13а, б представлены ПЭМ изображения с различным разрешением тонкой пленки 90ZnO–10CuO, прокаленной при 600 °С. Установлено, что частицы, формирующие пленочный материал, имеют преимущественно сферическую форму. Средний размер кристаллитов составляет 40 нм.

На ПЭМ снимках с высоким разрешением (рис. 13б) обнаружены плоскости вюрцита оксида цинка (002) (0,260 нм) и оксида меди (110) (0,273 нм), что обусловлено формированием композитного материала, состоящего из двух оксидов ZnO и CuO. Анализ EDX показал равномерное распределение атомов Zn и Cu, что подтверждает однородность пленок по химическому составу (рис. 13в, г).

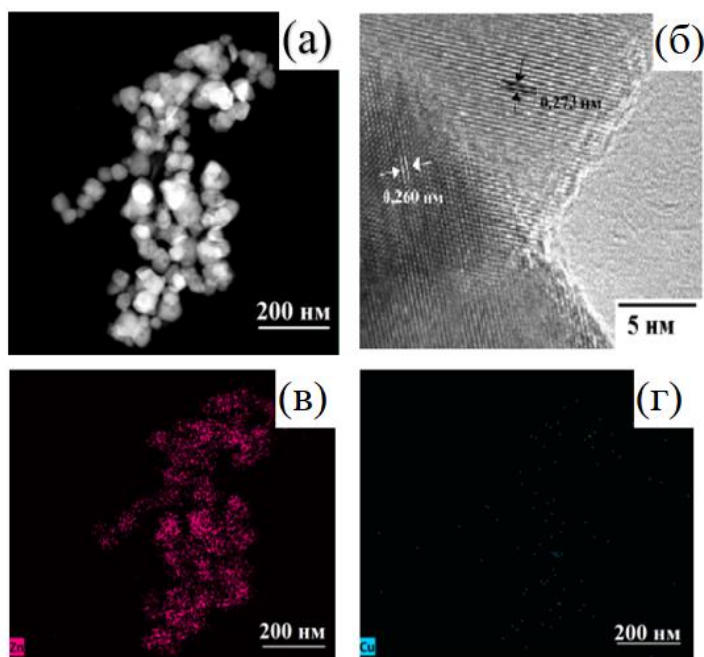


Рисунок 13 – ПЭМ фотографии пленок 90ZnO–10CuO с различным увеличением (а, б) и данные EDX (в, г)

По спектрам пропускания в диапазоне длин волн 200–1000 нм выявлено, что пленки ZnO–CuO оптически прозрачны, коэффициент пропускания более 84 % для всех материалов (рис. 14а). Рост концентрации добавки приводит к уменьшению ШЗЗ, которая равна 3,86–3,90 эВ.

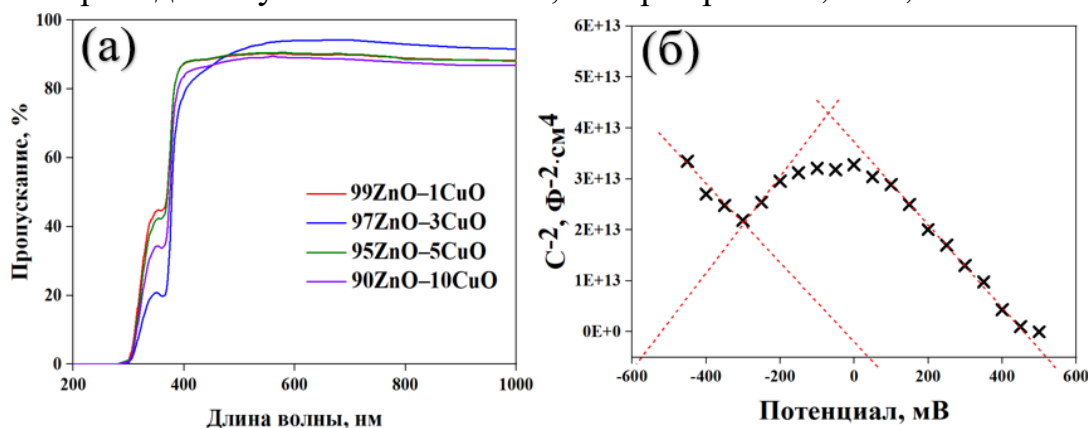


Рисунок 14 – Спектры оптического пропускания пленок ZnO–CuO (а) и график Мотта–Шоттки пленки 90ZnO–10CuO (б)

График Мотта-Шоттки пленки ZnO–CuO имеет участки как с положительным, так и с отрицательными наклонами прямой, что подтверждает формирование р-п гетеропереходов в составе композита, образованного оксидами цинка и меди, обладающими п- и р-типами проводимости (рис. 14б). Значения потенциала плоской зоны составляют -575, 40 и 520 мВ. Концентрация носителей заряда (N_D) равна $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, (N_A) $8 \cdot 10^{17}$ и $1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Фоточувствительность материалов оксида цинка, модифицированного оксидом меди, проводилось под действием излучения с длиной волны 400 нм (рис. 15а). Установлено, что увеличение концентрации оксида меди приводит к тому, что в первые минуты сопротивление материалов при воздействии излучения резко уменьшается. Время отклика уменьшается с 29 до 10 с по мере увеличения содержания модифицирующего агента. Наименьшим значением времени фотоотклика характеризуется пленка 90ZnO–10CuO, которое меньше в 24 раза по сравнению с чистым ZnO.

Наилучшие газочувствительные свойства по отношению к диоксиду азота с концентрацией 7,7 и 3,85 ppm (отклик 1 и 2), проявляет тонкая пленка 90ZnO–10CuO при рабочей температуре 200 °С (рис. 15б). Таким образом, полученные пленочные материалы ZnO–CuO можно рекомендовать для производства сенсоров, чувствительных к газу NO₂.

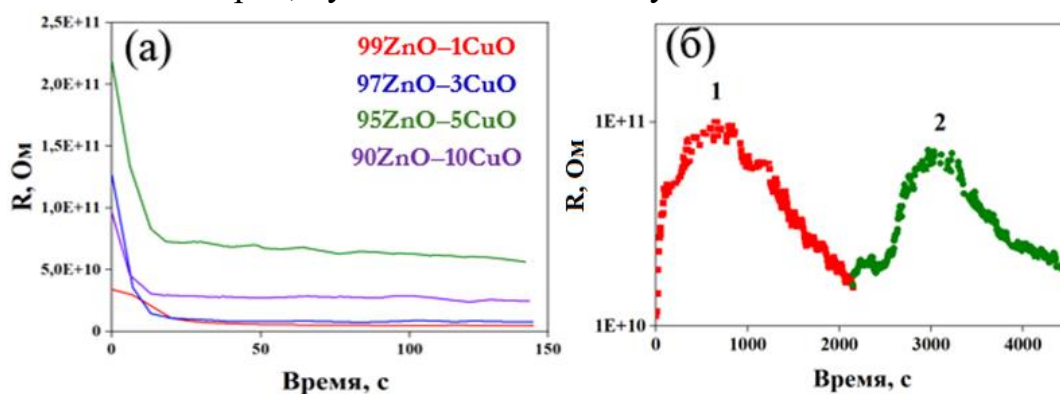


Рисунок 15 – Фоточувствительные свойства пленок ZnO–CuO (а) и газочувствительные свойства 99ZnO–1CuO (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны физико-химические и технологические основы создания тонких пленок ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu (концентрация добавки – 1–10 мол.%) с использованием окислительного пиролиза абиеатов, которые могут быть использованы для производства оптических устройств, фото- и газочувствительных сенсоров.

2. Установлены условия создания прозрачных тонких пленок ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu, на различных твердых подложках. Обоснован выбор исходных веществ для получения тонких пленок модифицированного ZnO. Показано, что наиболее подходящим растворителем для растворения промежуточного продукта синтеза является 1,4–диоксан, минимальная температура термической обработки для формирования пленок составляет 600 °С.

3. По разработанной технологии получены тонкие пленки ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu, содержащие от 1 до 10 мол.% добавки,

сформированные нанокристаллитами с размером частиц 18–42 нм, зависящим от химической природы, концентрации модифицирующих добавок и температуры термической обработки. Толщина полученных пленок составляет 150–200 нм в зависимости от условий получения. Поверхность пленок сплошная с равномерным распределением кристаллитов, имеющих форму, близкую к сферической.

4. Установлено, что фазовый состав пленок зависит от химической природы вводимой добавки и температуры прокаливания. Так, пленки ZnO, модифицированные ионами Al^{3+} , кристаллизуются в гексагональную сингонию типа вюрцита и являются однофазными, что подтверждено РФА. Других фаз обнаружено не было. Пленки ZnO– Co_3O_4 , ZnO–NiO и ZnO–CuO являются композитами и сформированы двумя фазами: структурами типа вюрцита и кубической шпинели для ZnO– Co_3O_4 , вюрцита и кубической фазы бунзенита для ZnO–NiO, вюрцита и моноклинного тенорита для ZnO–CuO. Фазы прочих материалов отсутствовали. Показано, что при увеличении температуры термической обработки от 600 до 800 °С увеличивается доля кристалличности, и уменьшаются значения плотности дислокаций и микронапряжений, что связано с уменьшением дефектов в структуре пленки. Образование композитной структуры подтверждается РФА, ПЭМ и образованием p-n гетеропереходов для пленок ZnO– Co_3O_4 , ZnO–NiO и ZnO–CuO.

5. Показано влияние химической природы и концентрации добавки на морфологию пленок. При увеличении концентрации алюминия до 10 мол.% наблюдается уменьшение размеров частиц, формирующих пленку, что связано с изменением структуры типа вюрцита за счет введения ионов Al^{3+} . Увеличение концентрации Al^{3+} в пленках приводит к росту плотности дислокаций, что свидетельствует о формировании большего количества дефектов в процессе получения пленочного материала. При увеличении концентрации Co_3O_4 , NiO, CuO до 10 мол.% наблюдается увеличение размеров частиц, что обусловлено композитной структурой тонкой пленки. Уменьшение значений плотности дислокаций и микронапряжений по сравнению с чистым оксидом цинка указывает на положительное влияние добавок оксидов Co_3O_4 , NiO и CuO на тонкие пленки ZnO– M_xO_y , где $M = Al, Co, Ni, Cu$.

6. Установлены закономерности влияния химической природы модифицирующих добавок на оптические и электрофизические свойства пленок. Доказано, что пленки, полученные окислительным пиролизом, прозрачны в диапазоне 400–1000 нм. Коэффициент пропускания зависит от вводимой добавки, температуры прокаливания и составляет не менее 72 %

для всех материалов. Максимальный коэффициент пропускания (более 99 %) характерен для пленки 95ZnO-5Al. Методом Мотта–Шоттки показано, что пленки ZnO–Co₃O₄, ZnO–NiO и ZnO–CuO обладают n- и p-типом проводимости. Для пленок ZnO, модифицированного ионами Al³⁺, характерен n-тип проводимости.

7. Определена взаимосвязь между составом материалов, морфологией, фото- и газочувствительными свойствами пленок ZnO–M_xO_y, где M = Al, Co, Ni, Cu, что позволило установить составы, обладающие лучшими функциональными свойствами:

- пленка 95ZnO–5NiO с размером кристаллитов 19 нм обладает лучшими газочувствительными свойствами (отклик – 25,7) по отношению к NO₂ с концентрацией 7,7 ppm при рабочей температуре 200 °С;

- пленка 99ZnO–1Co₃O₄ с размером кристаллитов 19 нм обладает лучшими газочувствительными свойствами (отклик – 1,7) по отношению к NO₂ с концентрацией 0,77 ppm при рабочей температуре 150 °С, что позволяет определять содержание диоксида азота на уровне ПДК в воздухе рабочей зоны;

- пленка 90ZnO–10CuO с размером кристаллитов 25 нм характеризуется лучшей фоточувствительностью, время фотоотклика имеет минимальное значение и составляет 10 с при воздействии излучения с длиной волны 400 нм, что меньше в 24 раза по сравнению с чистым ZnO.

Таким образом, разработанный способ получения позволяет формировать пленки, которые обладают высокой пропускающей способностью в видимой области спектра, проявляют фото- и газочувствительные свойства и могут быть использованы в электронных приборах (сенсорах), преобразующих концентрацию анализируемого газатоксиканта в электрический сигнал под действием излучения.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI

1. Study of structural properties and photoconductivity of Co₃O₄-ZnO thin films / I. A. Gulyaeva, I. O. Ignatieva, E. M. Bayan, V. V. Petrov // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2022. – Vol. 15, No. S3.3. – P. 271-275. – DOI 10.18721/JPM.153.353.

2. Optical properties of the CuO-ZnO thin films / I. O. Ignatieva, A. P. Starnikova, V. V. Petrov, E. M. Bayan // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2024. – Vol. 17, No. S3.1. – P. 293-296. – DOI 10.18721/JPM.173.159.

3. Polycrystalline Transparent Al-Doped ZnO Thin Films for Photosensitivity and Optoelectronic Applications / V. V. Petrov, I. O. Ignatieva, M. G. Volkova [et al.] // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, No. 16. – P. 2348. – DOI 10.3390/nano13162348.

4. Effect of calcination temperature on phase composition and optical properties of Al-ZnO nanocrystalline films / E. M. Bayan, V. V. Petrov, I. O. Ignatieva [et al.] // *Physica Scripta*. – 2023. – Vol. 98, No. 8. – P. 085008. – DOI 10.1088/1402-4896/ace5ec.

5. Nanocomposite Co_3O_4 -ZnO Thin Films for Photoconductivity Sensors / V. V. Petrov, V. V. Sysoev, I. O. Ignatieva [et al.] // *Sensors*. – 2023. – Vol. 23, No. 12. – P. 5617. – DOI 10.3390/s23125617.

Публикации в сборниках трудов конференций

6. Ignatieva, I. O. Synthesis of nanocrystalline composite CuO-ZnO thin films for photovoltaic sensors / I. O. Ignatieva, V. V. Petrov, E. M. Bayan // *Engineering Proceedings : Proceedings of The 11th International Electronic Conference on Sensors and Applications, ECSA-11*. – 2025. – Vol. 82, No 1. – P. 110. – DOI: 10.3390/ecsa-11-22210.

7. Игнатъева, И. О. Влияние температуры прокаливания на фазовый состав тонких пленок оксида цинка, легированного ионами алюминия / И. О. Игнатъева // *Молодежь и XXI век - 2021 : материалы XI Международной молодежной научной конференции, 18-19 февраля 2021 года : в 6 т. Т. 5 : Технологии продуктов питания Строительство. Градостроительство и архитектура Безопасность жизнедеятельности и охрана окружающей среды Фундаментальные и прикладные исследования в области физики, химии, математики, механики. / ответственный редактор Разумов М. С. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2021. – С. 346-349.*

8. The optical and electrophysical properties of Al-ZnO thin films / I. O. Ignatieva, M. G. Volkova, E. M. Bayan [et al.] // *Materials Today: Proceedings : NANOOSTRAVA 2021 – 7th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, Ostrava, Czech Republic, 17–20 May 2021*. – 2022. – Vol. 52, № 2. – P. 191-194. – DOI 10.1016/j.matpr.2021.09.028.

9. Влияние температуры термической обработки на оптические свойства тонких пленок на основе оксида цинка / И. О. Игнатъева, И. А. Гуляева, В. В. Петров, Е. М. Баян // *Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В. В. Лукова, [Ростов-на-Дону, 19–21 мая 2022 г.]*. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 672-673.

10. Effect of Annealing Temperature on the Formation of Thin Nanocomposite Films of Co_3O_4 -ZnO / I. O. Ignatieva, I. A. Gulyaeva, V. V. Petrov, E. M. Bayan // *10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021-2022), Divnomorsk, Russia, May 23–27, 2022 : Abstracts and Schedule / Don State Technical University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology ; I. A. Parinov, A. N. Soloviev, S.-H. Chang (Eds.)*. – Rostov-on-Don; Taganrog : Southern Federal University Press, 2022. – P. 135-136.

11. Игнатъева, И. О. Оптические свойства тонких пленок Ni-ZnO / И. О. Игнатъева, Е. М. Баян // *Сборник материалов III Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования» с международным участием, посвящается 55-летию химического факультета Дагестанского государственного университета, (13–14 декабря 2023 г.)*. – Махачкала: ДГУ, 2023. – С. 61-62.

12. Игнатъева, И. О. Оптические свойства тонких пленок на основе Co_3O_4 -ZnO / И. О. Игнатъева, Е. М. Баян, В. В. Петров // *Химия: достижения и перспективы :*

сборник научных статей по материалам VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых [18-20 мая 2023 года] / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" ; под редакцией Левченкова С.И.. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2023. – С. 264-266.

13. Волкова, М. Г. Электрофизические свойства тонких пленок смешанных оксидов кобальта-цинка / М. Г. Волкова, И. О. Игнатьева, И. А. Гуляева // Инновационные материалы и технологии : материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, г. Минск, Республика Беларусь, 21-23 марта 2023 г. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 208-209.

14. The Optical Properties of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ Thin Films / I. O. Ignatieva, M. G. Volkova, E. M. Bayan, V. V. Petrov // 2023 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2023), Surabaya, Indonesia, October 3–8, 2023 : Abstracts & Schedule / Universitas 17 Agustus 1945 Surabaya, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology ; I. A. Parinov, E. P. Putri, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-onDon; Taganrog: Southern Federal University Press, 2023. – P. 140.

15. Игнатьева, И. О. Влияние температуры прокаливания на фазовый состав тонких пленок $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ / И. О. Игнатьева, Е. М. Баян // Химия. Экология. Урбанистика : материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием), г. Пермь, 17-19 апреля 2024 г. : в четырех томах. Т. 2 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" ; ответственные редакторы: А. Е. Жуланова [и др.]. – Пермь: ПНИПУ, 2024. – С. 50-53.

16. Optical properties of the CuO-ZnO thin films / I. O. Ignatieva, A. P. Starnikova, V. V. Petrov, E. M. Bayan // 11th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, May, 14-17, 2024, Saint Petersburg, Russia : Book Of Abstracts. – Saint Petersburg: National Research University Higher School of Economics, 2024. – P. 59-60. – URL: <https://spb.hse.ru/mirror/pubs/share/994730826> (дата обращения 21.06.2025)

Личный вклад автора в опубликованных работах

в [1, 6, 9] – получение пленочных материалов и исследование их рентгенофазовым анализом, анализ и представление результатов, формулировка выводов;

в [2-5, 7] – получение пленочных материалов, исследование фазового состава и оптических свойств, анализ и представление результатов, формулировка выводов;

в [8] – получение пленочных материалов, исследование оптических свойств, анализ и представление результатов, формулировка выводов;

в [12] – получение пленочных материалов, анализ и представление результатов;

в [10-11, 13-16] – постановка целей и задач, получение пленочных материалов, исследование оптических свойств, представление результатов, формулировка выводов.