

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Южный федеральный университет»

*На правах рукописи*



**Игнатъева Ирина Олеговна**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ МЕДИ, КОБАЛЬТА,  
НИКЕЛЯ ИЛИ АЛЮМИНИЯ**

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Баян Екатерина Михайловна

Ростов-на-Дону – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Оксид цинка: строение, свойства и применение .....</b>	<b>15</b>
1.1.1. Строение и полиморфизм ZnO .....	15
1.1.2. Физико-химические свойства оксида цинка .....	19
<b>1.2. Методы получения тонких пленок на основе оксида цинка.....</b>	<b>20</b>
1.2.1. Магнетронное распыление.....	21
1.2.2. Физическое осаждение из газовой фазы .....	22
1.2.3. Химическое осаждение из газовой фазы.....	23
1.2.4. Метод распылительного пиролиза.....	24
1.2.5. Золь-гель метод .....	24
1.2.6. Гидротермальный метод .....	26
1.2.7. Прочие методы .....	27
<b>1.3. Области применения пленочных материалов чистого и модифицированного ZnO .....</b>	<b>29</b>
<b>1.4. Влияние различных факторов на функциональные свойства пленочных материалов модифицированного ZnO .....</b>	<b>31</b>
<b>1.5 Выводы по главе 1 и постановка задач .....</b>	<b>46</b>
<b>ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ. 48</b>	<b>48</b>
<b>2.1. Реактивы и материалы, используемые для получения пленок ...</b>	<b>48</b>
<b>2.2. Методы исследования .....</b>	<b>48</b>
2.2.1. Термический и термогравиметрический анализ.....	48
2.2.2. Рентгенофазовый анализ.....	49

2.2.3. Микроскопические исследования .....	50
2.2.4. Измерение оптических свойств .....	51
2.2.5. Измерение электрофизических свойств .....	51
2.2.6. Измерение фоточувствительных свойств .....	53
2.2.7. Измерение газочувствительных свойств .....	55
<b>ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННОГО ZnO .....</b>	<b>56</b>
3.1. Выбор компонентного состава для синтеза пленок .....	56
3.2. Исследование промежуточных продуктов синтеза тонких пленок модифицированного ZnO .....	60
3.3. Выбор и подготовка подложек .....	65
3.4. Формирование пленок модифицированного ZnO .....	66
3.5. Разработка технологического маршрута получения пленочных материалов .....	69
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК...</b>	<b>75</b>
<b>4.1. Тонкие пленки оксида цинка, модифицированные Al(III) .....</b>	<b>75</b>
4.1.1. Морфология поверхности пленочных материалов .....	75
4.1.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок.....	79
4.1.3. Исследование оптических свойств пленок .....	85
4.1.4. Исследование электрофизических свойств пленок.....	92
4.1.5. Исследование фоточувствительных свойств пленок .....	92
<b>4.2. Тонкие пленки композитов ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.....</b>	<b>94</b>
4.2.1. Морфология поверхности пленочных материалов .....	94
4.2.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок.....	97
4.2.3. Исследование оптических свойств пленок .....	102

4.2.4. Исследование электрофизических свойств пленок.....	109
4.2.5. Исследование газочувствительных свойств пленок .....	111
<b>4.3. Тонкие пленки композитов ZnO–NiO .....</b>	<b>112</b>
4.3.1. Морфология поверхности пленочных материалов .....	112
4.3.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок.....	114
4.3.3. Исследование оптических свойств пленок .....	119
4.3.4. Исследование электрофизических свойств пленок.....	126
4.3.5. Исследование фото- и газочувствительных свойств пленок .....	128
<b>4.4. Тонкие пленки композитов ZnO–CuO .....</b>	<b>129</b>
4.4.1. Морфология поверхности пленок .....	129
4.4.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок.....	132
4.4.3. Исследование оптических свойств пленок .....	138
4.4.4. Исследование электрофизических свойств пленок.....	145
4.4.5. Исследование фото- и газочувствительных свойств пленок .....	146
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>149</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>152</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>175</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Современные приборы электронной техники требуют высококачественных материалов, обладающих улучшенными свойствами, для обеспечения высокой эффективности работы устройств. Поэтому одной из актуальных задач является создание многофункциональных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами в виде пленок, что обеспечивает удобство использования и миниатюризацию приборов. Для электронной техники часто используются кремний, германий и соединения 13–15 групп Периодической системы химических элементов, такие как арсенид галлия, диоксид кремния и графен. Однако в последнее время внимание привлекают металлооксидные полупроводники, в том числе оксид цинка, имеющий такие преимущества, как экологичность, нетоксичность, химическая стабильность и низкая себестоимость. Данные материалы позволяют создавать более надежные компоненты электронной техники. Так, оксид цинка нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, например, для создания оптических и фотоэлектрических устройств [1, 2], пьезоэлектронных и спинтронных приложений [3], варисторов [4], солнечных элементов [5] и газочувствительных сенсоров [6].

Модифицирование ZnO другими веществами изменяет строение, физико-химические свойства пленок и, как следствие, функциональные характеристики получаемых пленочных материалов. Это позволяет улучшать оптические, электрофизические, сенсорные и прочие свойства, а также расширять области применения пленок модифицированного оксида цинка.

Существует большое количество методов синтеза пленок на основе ZnO. Например, широко используются в производстве осаждение из газовой фазы, импульсное лазерное осаждение и магнетронное распыление. Однако ввиду ограничений и недостатков не каждый способ позволяет получать многофункциональные материалы с требуемыми физико-химическими и

функциональными свойствами. Так, для применения лазерного осаждения и магнетронного распыления необходимо дорогостоящее оборудование. Осаждение из газовой фазы не всегда позволяет получать пленки хорошего качества. В случае модифицированных материалов могут возникать трудности с дозированием и контролированием состава добавки.

Метод получения, химическая природа и концентрация модифицирующих агентов являются ключевыми факторами, влияющими на морфологию и физико-химические свойства пленок на основе оксида цинка, что в свою очередь определяет функциональные характеристики и потенциальные области их применения. Поэтому выбор условий синтеза и исследование влияния природы и концентрация добавки являются актуальными, что способствует прогрессу в электронике и смежных областях.

Тема диссертации соответствует важнейшей наукоемкой технологии (п. 23. Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками), утвержденной указом Президента РФ от 18.06.2024 г. № 529 и приоритетному направлению (п. 1.4.2. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов), входящему в Программу фундаментальных научных исследований в РФ на долгосрочный период (2021 - 2030 гг.), утвержденную распоряжением Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 3684-р.

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, работающие в МГУ, ИПТМ РАН [7, 8], Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» [9, 10], Национальном исследовательском университете ИТМО [11], НПИ [12] и др. Среди иностранных ученых, работающих над получением пленочных материалов на основе модифицированного оксида цинка, обладающего уникальными

оптическими и электрическими свойствами, следует отметить научные группы из Китая, Индии, Северной Кореи, Соединенных Штатов Америки 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 оксида цинка в качестве оптоэлектронных устройств. Кроме того, отсутствуют системные исследования по влиянию вводимых модифицирующих добавок на физико-химические и функциональные свойства получаемых пленок. Также 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 оксида цинка с заданными свойствами, которые можно регулировать условиями синтеза. Хорошо зарекомендовала себя методика синтеза пленок ZnO окислительным пиролизом для получения смешанных металлооксидных материалов, например,  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ , разработанная на кафедре общей и неорганической химии химического факультета ЮФУ [13]. Поэтому в данной работе предложено использовать метод окислительного пиролиза для получения пленок модифицированного ZnO.

**Объект данного исследования:** тонкие пленки  $\text{ZnO-M}_x\text{O}_y$ , где  $M = \text{Al}$ , 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**

Для изучения свойств получаемых материалов и контроля промежуточных продуктов были использованы следующие современные методы: дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ (ДСК-ТГА), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) и другие.

#### **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–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 обусловлена согласованием полученных экспериментальных данных с представленными ранее в различных

литературных источниках. Все данные являются воспроизводимыми и были получены с использованием комплекса физико-химических методов на высокотехнологическом оборудовании.

### **Апробация результатов работы**

Исследуемые материалы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 11-ой Международной молодежной научной конференции «Молодежь и XXI век – 2021» ( г. Курск, 2021 г.), 7-ой Международной виртуальной конференции «Nanomaterials and Nanotechnology Meeting NanoOstrava» (г. Острава, Чехия, 2021), Международной конференции «Физика и механика новых материалов и их применение PHENMA» (2022, 2023 г.), Международной школе-конференции по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям «Saint Petersburg OPEN» (г. Санкт-Петербург, 2022, 2024 г.), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, 2023 г.), VII, VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «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.), 11<sup>th</sup> International Electronic Conference on Sensors and Applications (2024 г.).

**Публикации.** По материалам диссертационного исследования опубликовано 16 научных работ, в том числе пять статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, 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 (г. Таганрог) 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).

**Объем и структура диссертации.** Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Материал изложен на 177 страницах печатного текста, содержит 73 рисунка, 19 таблиц, 11 формул, список литературы из 202 наименования.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, степень ее разработанности, выделены объект и предмет исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены методы исследования, положения, выносимые на защиту, отображены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень достоверности результатов, сведения о публикациях, апробации и внедрении полученных результатов, описаны структура и объем диссертации.

**В первой главе** приведен аналитический обзор литературы, описаны строение, полиморфизм и свойства оксида цинка, методы получения и области применения пленочных материалов чистого и модифицированного ZnO. Особое внимание уделено влиянию условий синтеза на строение, физико-химические и функциональные свойства пленок. Также рассмотрено влияние химической природы и концентрации вводимой добавки на оптические, электрофизические и прочие свойства пленочных материалов модифицированного ZnO. Выявлено, что химическая природа и концентрация модифицирующих агентов являются ключевыми факторами, влияющими на морфологию и физико-химические свойства пленок на основе оксида цинка, что в свою очередь определяет функциональные характеристики и потенциальные области их применения. Также не решена проблема создания оптически прозрачных тонких пленок на основе оксида цинка с заданными свойствами, которые можно регулировать условиями

синтеза. Данные факты определили новизну, цель и задачи работы.

**Во второй главе** описаны реактивы и материалы, используемые для получения тонких пленок модифицированного оксида цинка окислительным пиролизом, а также методы (ДСК-ТГА, РФА, СЭМ, ПЭМ, ПЭМ ВР, EDX и др.), позволившие исследовать состав, морфологию, оптические, электрофизические, фото- и газочувствительные свойства пленочных материалов  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ . Определены тип проводимости, потенциал плоской зоны и концентрация носителей заряда, изучены фоточувствительные свойства и установлено время фотоотклика пленок чистого  $ZnO$ , которые были использованы для сравнения свойств с пленками  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ .

**В третьей главе** описаны технологические основы получения полупроводниковых пленок модифицированного оксида цинка, обоснован выбор компонентного состава для получения промежуточного продукта синтеза, типа растворителя, материала подложек (кварцевое и натриево-кальциево-силикатное стекло, монокристаллический кремний марки КЭФ, поликристаллический оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) марки ВК, Ni-пластины). Подробно описан процесс подготовки подложек перед нанесением растворов промежуточных продуктов. Особое внимание уделено выбору условий получения тонких пленок на основе модифицированного оксида цинка. Представленные результаты исследований промежуточных продуктов позволили определить условия синтеза пленочных материалов  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ , установив оптимальные температуры прокаливания. Приведен технологический маршрут получения промежуточного продукта и пленочных материалов с детальным описанием основных технологических и контрольных операций.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований состава и морфологии тонких пленок  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ , а также оптических, электрофизических, фото- и газочувствительных свойств. Детально изучено влияние химической природы, концентрации добавок и

условий синтеза на состав, морфологию и оптические свойства пленок различными современными инструментальными методами. Определены размер частиц, плотность дислокаций, микродеформации и удельная площадь поверхности полученных пленочных материалов. Изучено влияние концентрации допирующего агента на ориентацию роста частиц, формирующих пленку. Объяснена взаимосвязь химической природы и концентрации модифицирующих агентов с функциональными свойствами. Определены тип проводимости, потенциал плоской зоны, концентрация носителей заряда и время фотоотклика пленок  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ . Проведено сравнение физико-химических и функциональных свойств как с пленками чистого оксида цинка, полученными тем же способом, так и с пленками модифицированного  $ZnO$ , синтезированного различными методами и другими научными группами.

**В заключении** представлены основные результаты диссертационной работы и выводы.

# ГЛАВА 1. ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

## 1.1. Оксид цинка: строение, свойства и применение

Оксид цинка можно назвать многофункциональным материалом благодаря его уникальным физико-химическим свойствам, а также химической стабильности, низкой токсичности и доступности. В последние годы с развитием электроники особое внимание привлекают такие свойства ZnO, как сенсорные, адсорбционные, оптические, электрические, каталитические и газочувствительные. Материалы на его основе используют в электронных и оптоэлектронных устройствах, таких как полупроводниковых лазерах и светодиодах в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, солнечных элементах, светоизлучающих устройствах, газочувствительных и биологических сенсорах. Значительный интерес представляет исполнение тонких пленок с наноразмерными частицами, так как именно такие материалы позволяют получать эффективные устройства.

Кристаллическая структура и физико-химические свойства оказывают существенное влияние на потенциальные области применения получаемых тонких пленок ZnO.

### 1.1.1. Строение и полиморфизм ZnO

Оксид цинка относится к классу оксидов переходного металла и входит в группу  $A^{II}B^{VI}$ . В природе ZnO существует в трех основных полиморфных модификациях – структура типа вюрцита, типа сфалерита (тип цинковая обманка) и типа галита (тип каменная соль). Наиболее термодинамически стабильной структурой является вюрцит. Для стабилизации сфалерита и галита используют различные методы, рассматриваемые далее. В таблице 1 приведено сравнение различных полиморфных модификаций оксида цинка.

Таблица 1– Сравнение полиморфных модификаций оксида цинка

Полиморфная модификация	Пространственная группа	Координационное число	Параметры элементарной ячейки, Å			Ссылка
			a	b	c	
Вюрцит	P63mc	4	3,183-3,292	3,183-3,292	5,124-5,309	14
Сфалерит	F43m	4	4,504-4,660	4,504-4,660	4,504-4,660	15
Галит	Fm3m	6	4,225-4,370	4,225-4,370	4,225-4,370	15

Структура типа вюрцита имеет гексагональную сингонию с пространственной группой симметрии P63mc, которая обуславливает пьезоэлектрические свойства в материале. Структура представляет собой гексагональные плотнейшие слои атомов кислорода, которые последовательно уложены по мотиву АВАВ, атомы цинка равномерно занимают половину тетраэдрических пустот. Таким образом, гексагональная плотноупакованная решетка состоит из двух взаимопроникающих гексагональных подрешеток Браве, в каждой из которых имеется четыре атома в элементарной ячейке, два аниона и два катиона. Координационные числа цинка и кислорода, соответственно, равны 4.

Известно, что на параметры кристаллической решетки влияют такие факторы, как концентрация свободных электронов, посторонних атомов и дефектов, а также разница между ионными радиусами собственного атома решетки и замещающего, внешние напряжения. Отклонение отношения параметров  $c/a$  от идеального значения для вюрцита ( $c/a \approx 1,633$ ) обусловлено стабилизацией образующейся искаженной кристаллической структуры или степенью ионности связи [16].

Структура типа сфалерита является термодинамически нестабильной. Она может быть стабилизирована путем формирования пленок ZnO на подложках с близкой кристаллической решеткой, например, ZnS, GaAs, ZnS/GaAs, Pt (111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100), 3C-SiC и 6H-SiC [17–20]. Структура

сфалерита представляет собой гранцентрированную кубическую кристаллическую структуру с пространственной группой  $F43m$ . Период укладки слоев состоит из трех плоскостей ABC. Кристаллическая структура похожа на структуру алмаза. Центры малых кубов заняты атомами кислорода, а в вершинах и центрах граней большого куба располагаются атомы цинка. Таким образом, катионы занимают половину тетраэдрических пустот между анионами. Отмечается, что все эти тетраэдры ориентированы одинаково, что приводит к симметрии тетраэдра, а не куба. Координационные числа цинка и кислорода в кристаллической решетке равны 4 [21].

Так же как и в вюрците, в сфалерите отсутствует центр симметрии, делая эти материалы потенциальными пьезоэлектриками. Сходство этих кристаллических структур обуславливает и близость ряда физических свойств материалов. В работе [22] сравнивались физические свойства  $ZnO$ , находящегося в разных полиморфных модификациях. Установлено, что начало поглощения, показатель преломления и его максимум, плазменная частота оксида цинка, окристаллизованного в структуру цинковой обманки, имеет близкое значение со значениями  $ZnO$ , имеющего структуру вюрцита. Диэлектрические постоянные и эффективные заряды этих двух фаз не имеют существенной разницы, так же как и термодинамические параметры, включая изотермический объемный модуль, коэффициенты теплового расширения, параметр Грюнайзена и теплоемкость в зависимости от температуры фазы. Оптические, термодинамические, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства оксида цинка, находящегося в кристаллической структуре типа галита, существенно отличаются по сравнению с вюрцитом и сфалеритом.

Кристаллическая структура типа галита характеризуется плотнейшей кубической упаковкой, в которой атомы цинка октаэдрически окружены атомами кислорода, и наоборот. Ионы  $Zn^{2+}$  и  $O^{2-}$  располагаются поочередно в углах малых кубов. Координационные числа для обоих ионов в данной

структуре равны 6 [21].

Kuang F. G. и др., оценив разницу химической связи Zn-O в трех полиморфных модификациях, установили, что при переходе вюрцит-сфалерит-галит ковалентная природа связи сменяется на ионную. Как правило, более ковалентная структура характеризуется термодинамической устойчивостью. Этим объясняется факт стабилизации структуры вюрцита при стандартных условиях. ZnO, имеющий ковалентные связи и низкую координацию, можно модифицировать в структуру галита, обладающую высокой координацией и ионной связью при высоких давлениях. Таким образом, ионность связи определяет фазовые переходы для оксида цинка [22]. На практике удалось получить полиморфный оксид цинка, окристаллизованный в структуру каменной соли из наноструктурированного вюрцита ZnO под действием высокого давления и температуры [23].

Известны другие методы, позволяющие стабилизировать структуру типа галита ZnO. Так, в работах [24–26] авторы предлагают легировать оксид цинка металлами Mg, Mn и Co. Введение двух последних добавок позволяет снизить давление фазового перехода из вюрцита в галит. В исследовании [27] предложен способ получения структуры галита оксида цинка на подложке MgO. Поверхность структуры вюрцита трансформируется в галит в результате сжатия вдоль с-оси из-за несоответствия параметров и распределения заряда на границе раздела вюрцита и подложки MgO.

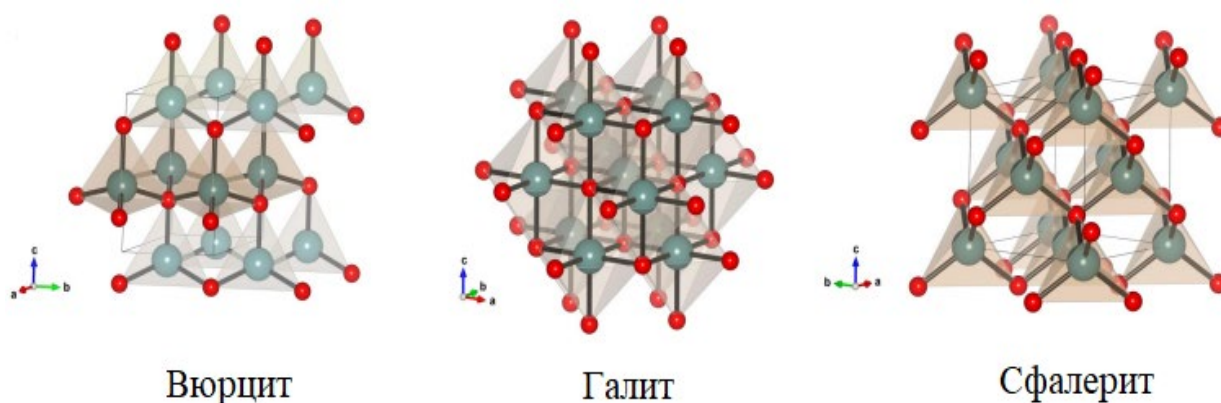


Рисунок 1– Кристаллические структуры вюрцита, галита, сфалерита  
(серым цветом обозначены атомы цинка)

### 1.1.2. Физико-химические свойства оксида цинка

Оксид цинка представляет собой бесцветный кристаллический порошок, желтеющий при нагревании. Это объясняется тем, что при воздействии высокой температуры происходит образование нестехиометрической фазы  $ZnO_{1-x}$  в результате потери части атомов кислорода. При температурах порядка 1800 °С происходит сублимация  $ZnO$ , что подтверждает наличие ковалентной природы связи в молекуле оксида цинка [28]. Скорость сублимации зависят от состава газовой среды, в которой она проводится [29]. В то же время легирование различными добавками существенно влияет на скорость испарения. В частности, введение ионов лития ускоряет сублимационный процесс [30].

Химически оксид цинка достаточно инертное и стабильное вещество. Однако при нагревании его активность увеличивается, что способствует участию в окислительно-восстановительных реакциях.  $ZnO$  не растворим в воде и этиловом спирте (96 %), зато, проявляя амфотерные свойства, хорошо растворим в растворах кислот и щелочей. В частности, легко растворим в растворе уксусной кислоты, аммиаке и карбонате аммония.

Оксид цинка является прямозонным полупроводником с достаточно большой шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) ( $E_g = 3,37$  эВ) [31], которая указывает на возможность использования его только в ультрафиолетовой области спектра.  $ZnO$  обладает n-типом проводимости, которая обусловлена наличием свободных электронов в кристалле. Благодаря значительной энергии экситона (~60 мэВ) у него наблюдается довольно интенсивное ультрафиолетовое поглощение. Особое внимание привлекают пьезоэлектрические и электрические свойства  $ZnO$ , позволяющие применять его в различных устройствах: в сенсорах, резонаторах акустических волн, акустооптических модуляторах, светодиодах и т. д.

В настоящее время наблюдается промышленный рост, который пагубно влияет на экологию и загрязняет окружающую среду. Поэтому разработка газочувствительных датчиков, способных обнаруживать вредные

летучие вещества, является перспективным направлением. Установлено, что благодаря уникальным физико-химическим свойствам оксид цинка широко применяется для мониторинга состояния воздуха. Улучшение чувствительности и селективности датчиков на основе ZnO можно добиться путем введения различных добавок, создания p-n гетеропереходов, изменения наноструктуры [32–34].

## **1.2. Методы получения тонких пленок на основе оксида цинка**

В настоящее время учеными предпринимаются попытки создания направленного синтеза наноразмерных пленочных материалов оксида цинка для улучшения его оптических, электрических, сенсорных и каталитических свойств. Следует отметить, что большинство из существующих методов не позволяют получать наноматериалы с необходимыми физико-химическими характеристиками. Также для усиления электрических и оптических свойств ZnO осуществляется допирование его различными веществами.

В зависимости от характера процесса осаждения, методы, используемые для получения пленок, разделяются на физические и химические. В основе физических методов лежит перенос материала пленки в атомарном виде от твердофазного источника или мишени к подложке с последующим процессом конденсации. В итоге получают тонкую пленку. К физическим методам относятся физическое осаждение из паровой фазы (PVD), лазерная абляция, молекулярно-лучевая эпитаксия, резистивное, индукционное и электронно-лучевое испарение, ионно-лучевое и ионно-плазменное распыление. Отличительной особенностью химических методов от физических заключается в том, что пленки формируются на поверхности подложки при осаждении газообразных или жидких веществ. Химические методы включают в себя методы газофазного осаждения и осаждение из жидких растворов субстратов, например, метод распылительного пиролиза, жидкостной эпитаксии, электролиз и золь-гель метод [35].

### 1.2.1. Магнетронное распыление

Метод магнетронного распыления представляет собой технологию получения тонкопленочных материалов с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда. Процесс кинетического выбивания атомов с поверхности мишени происходит за счет передачи импульсов от ионов плазмы в процессе бомбардировки. После этого распыленное вещество мишени осаждается на подложку, формируя плотную тонкую пленку. Основные достоинства метода заключаются в хорошей адгезии пленки к подложке, высокой скорости осаждения, получении однородных по толщине и высокоплотных покрытий, его доступности и т. д. Магнетронное распыление широко используется как в лаборатории, так и в промышленной деятельности. Материалы, полученные этой современной технологией, применяются в микроэлектронике, оптике, машиностроении и даже при строительстве зданий [36]. Однако стоит отметить, что метод является крайне дорогостоящим, требующим высокотехнологичного оборудования и соответствующей квалификации персонала.

Так, в статье [37] сообщается о получении наноструктурированных пленок ZnO методом магнетронного распыления. Из анализа дифракционных картин материалов оксида цинка, полученного при разных соотношениях кислорода и аргона, показано наличие пиков (100) и (002). С увеличением доли аргона увеличивается интенсивность пика (002), что связано с улучшением кристаллической структуры ZnO. Рассчитанные по формуле Шеррера значения размера частиц изменяются с 18 до 27 нм по мере увеличения аргона и уменьшения кислорода. При увеличении соотношения расхода газа аргон–кислород толщина пленок (751–1476 нм), показатель преломления (1,54–1,61) и ширина запрещенной зоны (3,33–3,48 эВ) растут. На снимках атомно-силовой микроскопии видно, что материалы, осажденные при высокой концентрации аргона, имеют большие значения шероховатости поверхности и угла контакта.

Известно, что на физические свойства получаемых пленочных

покрытий влияют такие факторы, как температура подложки, парциальное давление кислорода, мощность распыления и расстояние между подложкой и мишенью [38, 39].

### **1.2.2. Физическое осаждение из газовой фазы**

Другая широко используемая технология нанесения покрытий – физическое осаждение из паровой фазы (PVD). При физическом методе нанесения покрытия материал переходит из твердого состояния в газовую фазу в результате испарения под действием тепловой энергии или распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц. Процесс испарения проводят в вакуумной камере. PVD метод позволяет получать тонкие пленки на основе неорганических и некоторых органических материалов, используемых в солнечных элементах, оптических и микромеханических устройствах. Основными преимуществами метода является экологичность, возможность масштабировать от небольших лабораторных установок до крупных промышленных систем. К недостаткам относятся дорогостоящее высокотехнологичное оборудование, необходимость высоких температур и вакуума.

Так, в работе [40] представлен синтез и исследование свойств тонких пленок, выращенных методом PVD. Используя полевую эмиссионную сканирующую электронную микроскопию, установлено, что полученные пленки являются однородными, гомогенными, характеризуются высокой плотностью распределения и высоким качеством поверхности. На основании рентгенофазового анализа выявлено, что пленки имеют поликристаллическую гексагональную структуру типа вюрцита, что подтверждается сравнением со стандартом ZnO. Отсутствие пиков других фаз свидетельствует о получении чистой фазы вюрцита. Размер частиц составляет 13,33 нм, а плотность дислокации –  $5,63 \cdot 10^{-5}$  Å. В видимой области спектра коэффициент пропускания пленок составляет более 90 % и менее 50 % в ультрафиолетовой области. Исходя из спектра поглощения

установлено, что поглощение света пленочными материалами происходит в УФ области при длине волны ниже 400 нм. Ширина запрещенной зоны пленки ZnO составляет 3,24 эВ.

### **1.2.3. Химическое осаждение из газовой фазы**

Более простыми и менее энергоемкими являются методы химического осаждения, среди которых можно выделить наиболее востребованный – осаждение из газовой фазы (CVD). В процессе осаждения летучие компоненты газовой фазы путем взаимодействия формируют на поверхности подложки твердую пленку. Для подачи летучих веществ используется газ-носитель, например,  $H_2$  или  $N_2$ . Отмечается, что метод позволяет с легкостью осаждать многокомпонентные составы, а также осуществлять легирование пленочных материалов, контролируя количество вводимой добавки.

Температурный режим, давление, скорость откачки газообразных продуктов термораспада, концентрация паров исходного соединения и введение легирующих добавок существенно влияют не только на качество пленочных материалов, но и на физико-химические свойства [41, 42].

В исследовании [43] рассмотрено влияние температуры осаждения тонких пленок оксида цинка, выращенных методом CVD. На основании СЭМ изображений установлено, что пленки, полученные при 450 °С и выше, имеют структуру поверхности, состоящую из дискообразных кристаллов. Пленочные материалы, нанесенные при 500–550 °С, имеют добавочные кристаллические структуры, размер которых меньше, чем размер дискообразных. Отмечается, что при увеличении температуры осаждения кристалличность пленок увеличивается, так же как и размер частиц. Тонкие пленки обладают высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра. Коэффициент пропускания лежит в диапазоне 80–95 %.

Также рассматриваемый метод может быть использован для получения наностержней [44], нанотрубок [45] и нанопроволок [46].

#### **1.2.4. Метод распылительного пиролиза**

Одним из наиболее привлекательных методов получения тонких пленок и керамических покрытий является метод распылительного пиролиза. В основе лежит пиролитическое разложение раствора прекурсора в виде аэрозоля, который наносится на предварительно нагретую подложку. Получение высокооднородных пленочных покрытий большой площади при достаточно невысоких температурах является ключевым достоинством этого метода [47]. Кроме того, метод распылительного пиролиза прост и экономически выгоден с точки зрения необходимого оборудования и прекурсоров. Используя данную технологию, можно получить как пленки, так и порошки; как моно-, так и многослойные покрытия с плотной и пористой структурой [48].

Таким образом, методом распылительного пиролиза были получены поликристаллические тонкие пленки оксида цинка на стеклянных подложках [49]. В качестве исходных веществ использовали дигидрат ацетат цинка  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  и изопропиловый спирт. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученные материалы окристаллизованы в фазу вюрцита и имеет преимущественную ориентацию роста частиц вдоль с-оси. Размер кристаллитов составляет около 40 нм. Показано, что пленки являются прозрачными в видимой области спектра и имеют средний коэффициент пропускания более 95 %. Ширина запрещенной зоны равна 3,27 эВ.

#### **1.2.5. Золь-гель метод**

Золь-гель метод – это многостадийная технология получения наноматериалов, включающая приготовление раствора прекурсора, перевод его в золь, затем за счет реакций гидролиза и конденсации в гель, который подвергают старению, высушивают и обжигают для формирования конечного продукта. Он применим для получения наночастиц, тонких наноразмерных пленок, композитов, размер частиц которых составляет нанометры. Основными достоинствами золь-гель метода является простота,

экологичность, доступность оборудования и прекурсоров, кроме того, возможность получать наноматериалы различной формой частиц не только в лабораторных условиях, но и на производстве. К недостаткам можно отнести невозможность получать пространственно-упорядоченные структуры, частицы которых находятся на одинаковом расстоянии, и контролировать их форму и размер.

В работе [50] описан способ получения нанослоев оксида цинка золь-гель методом. Особое внимание в ходе исследования уделено влиянию процесса термической обработки на структуру и свойства материала, поэтому нанослои подвергались низкотемпературному обжигу, температура которого составляла 100–300 °С, и высокотемпературному нагреванию при 300, 400 и 500 °С. Термогравиметрическим анализом и дифференциально-сканирующей калориметрией установлено, что общая потеря массы образца составляет приблизительно 70 %. При 528 °С происходит процесс кристаллизации оксида цинка. На основании рентгенофазового анализа отмечено, что на рентгенограммах образцов, прокаленных при температурах ниже 100 °С, отсутствуют пики, что свидетельствует о наличии аморфной фазы. По мере роста температуры нагревания интенсивность пиков увеличивается. У образцов, подвергшихся высокотемпературной обработке, высота дифракционных максимумов уменьшается по мере увеличения температуры нагрева. Известно, что коэффициент пропускания всех нанослоев составляет более 80 % в видимой области спектра, что связано с малым размером частиц. Исходя из анализа спектров установлено, что отсутствует смещение края поглощения образцов, подвергшихся как низким, так и высоким температурам процесса термообработки.

Известно, что, контролируя такие параметры синтеза, как температура, время старения, концентрация и химический состав реагентов, среда, в которой проводится реакция, можно получить наноматериалы с необходимыми свойствами [51, 52]. В работе [53] показано влияние концентрации ацетата цинка и времени старения на структурные и

оптические свойства. Отмечается, что по мере увеличения времени выдержки коэффициент пропускания всех образцов уменьшается. Аналогичную закономерность имеют значения ширины запрещенной зоны.

### **1.2.6. Гидротермальный метод**

Гидротермальный метод, как и золь-гель метод, требует более низких затрат на энергию и оборудование по сравнению с физическими и химическими методами осаждения из газовой фазы, поскольку последние требуют плавления, испарения и образования плазмы. Данный метод основан на нагревании солей, оксидов или гидроксидов металлов при повышенной температуре и давлении. Для проведения синтеза используют специализированное оборудование (установки для гидротермального синтеза и/или гидротермальные ячейки). Высокое давление увеличивает температуру кипения, что позволяет проводить синтез при более высоких температурах. Гидротермальный синтез имеет такие преимущества, как универсальность, простота, экологичность из-за того, что испарение реагентов ограничено. Также можно получать наноструктуры различных форм и размеров. Метод наиболее применим для формирования нанопроволок и наностержней.

Условия синтеза, такие как температура и продолжительность синтеза, начальное значение pH среды, природа реагентов оказывают существенное влияние на форму и свойства наноматериалов. Так, в статье [54] показано, что, используя разные прекурсоры (нитрат, ацетат и хлорид цинка), можно получить пленки, состоящие из наностержней, нанопроволок и нанолистов.

Влияние температуры отжига на морфологические и оптические свойства тонких пленок ZnO, состоящих из наностержней, изучено в работе [55]. Затравочный слой, представляющий собой смесь дигидрата ацетата цинка и этанола, по каплям наносят на предварительно подготовленные стеклянные подложки. Для роста наностержней поверх затравочного слоя использовали смесь, состоящую из гексагидрата нитрата цинка и гексаметилентетрамина. Процесс автоклавирования протекал при 180 °C в

течение 6 часов. Полученные пленки отжигали на воздухе при температуре 200, 250 и 400 °С в течение 90 мин. Все материалы имеют предпочтительную ориентацию роста частиц вдоль с-оси. На СЭМ изображениях видна однородность по форме шестиугольных столбиков и отсутствие трещин. Диаметр наностержней составляет 46–66 нм. Наибольшим пропусканием обладает пленка, прокаленная при 200 °С. По мере увеличения температуры отжига ширина запрещенной зоны уменьшается от 3,28 до 3,22 эВ.

### 1.2.7. Прочие методы

*Метод электроосаждения* используется для получения пленочных покрытий на подложке, при котором происходит катодное восстановление катионов. В процессе осаждения предварительно подготовленные подложки помещают в электролитическую ванну на катод. В качестве анода используют металл, что и осаждаемая пленка. В состав электролита входит соль осаждаемого металла. В процессе осаждения происходит растворение анода, что препятствует обеднению электролита ионами металла. Метод характеризуется гибкостью и дешевизной, что позволяет при комнатной и пониженной температуре получать гладкие плотные слои, имеющие минимальное количество дефектов в кристаллической структуре [56].

В статье [57] сообщается о получении тонкой пленки ZnO на поверхности пластин, на которые нанесен оксид индия и олова, методом электроосаждения. В рамках метода использовалась трехэлектродная установка. Железная пластина является рабочим электродом, противэлектродом была цинковая фольга, и электрод сравнения – хлоридсеребрянный. Электролит состоял из смеси этилового спирта и дистиллированной воды, нитрата цинка, хлорида калия и поливинилпирролидона. Электроосажденные пленки промывались в дистиллированной воде и пропаноле, высушивались при 70 °С и отжигались на воздухе при 400 °С. Полученные пленки состоят из микропластинок ZnO, образованных из нанокристаллитов с размером 20–40 нм. Установлено, что

пленочные материалы обладают способностью накапливать фотоэлектроны, что существенно влияет на кинетику фотокаталитического восстановления.

Свойства электроосажденных пленок зависят от условий синтеза: материала и температуры подложки, скорости осаждения и потенциала. В работе [58] изучалось влияние УФ-излучения в процессе анодирования при получении тонких пористых пленок оксида цинка. На дифракционных картинах можно обнаружить пики ZnO и металлического Zn, причем интенсивность пиков пленок, выращенных в присутствии УФ излучения выше, чем при его отсутствии. При воздействии УФ излучения увеличивается размер частиц и пор, электрическое сопротивление. Наблюдается синее смещение в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции, что обусловлено эффектом квантового удержания.

*Метод SILAR* является перспективным для получения пленочных покрытий. Он сочетает в себе черты атомно-слоевого осаждения (ALD) и нанесения в химической ванне (CBD). В отличие от CBD в методе SILAR используется чередование ванн с химическими веществами и чистыми растворителями, применяемыми в промежутках между циклами осаждения с целью удаления избыточного количества прекурсора. Отличительной особенностью SILAR от CBD является возможность изменять толщину пленки, что аналогично ALD. Несмотря на то, что качество покрытий, выращенных SILAR, уступает аналогам, полученных методом ALD, метод SILAR нашел практическое применение ввиду таких достоинств, как простота, дешевизна, возможность использования при нормальном атмосферном давлении [59].

Газочувствительные свойства тонких пленок ZnO, полученных методом SILAR, исследовались в работе [60]. Материалы являются поликристаллическими и характеризуются гексагональной структурой вюрцита. В зависимости от количества повторяющихся циклов нанесения размер частиц лежит в диапазоне 38,09–52,45 нм. СЭМ фотографии подтвердили, что поверхность состоит из плотноупакованных сферических

частиц с порами. Коэффициент пропускания составляет более 75 %, и ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне 3,22–3,30 эВ. Пленки облают наибольшей чувствительностью к парам аммиака.

### **1.3. Области применения пленочных материалов чистого и модифицированного ZnO**

Быстрое развитие электроники способствовало поиску альтернативных методов и технологий создания приборов, позволяющих увеличить скорость передачи энергии и информации. На смену электронике, которая изучает взаимодействие электронов с электромагнитными полями, приходит иная область – фотоника, использующая вместо электронов квант электромагнитного поля – фотон. Создание первого лазера в 1960-х годах послужило толчком к дальнейшему развитию новой науки. В настоящее время перспективным направлением является создание оптоэлектронных и фотонных устройств, для получения которых используют наноматериалы в виде тонких пленок на основе полупроводника. Благодаря высокой прозрачности в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, большой ширине запрещенной зоны и энергии экситона, дешевизне и химической стабильности тонкие пленки оксида цинка нашли широкое применение при создании лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, прозрачных тонкопленочных транзисторов, оптических фильтров, прозрачных электродов, обратных отражателей в тонкопленочных солнечных элементах и космических приложений [61–63].

Практическая значимость заключается в получении наносенсоров ZnO, включая датчики давления и температуры, газовые и фотоэлектрические датчики, биосенсоры [6, 64–65]. Оксид цинка известен как хеморезистивный чувствительный материал. При взаимодействии молекул воздуха на его поверхности происходит изменение сопротивления датчика, что указывает на газочувствительные свойства. В настоящее время особенно остро стоит проблема повышенной рабочей температуры сенсоров на основе ZnO, на

которую влияют такие факторы, как кинетика реакции, электропроводность, концентрация и подвижность носителей заряда. Поэтому с целью решения этого вопроса проводятся исследования, показывающие влияние различных факторов на газочувствительные свойства оксида цинка [66].

Наиболее часто встречаемым способом, позволяющим изменять концентрацию носителей заряда и уменьшать энергию активации реакции, что напрямую влияет на сопротивление, является метод введения добавок в структуру чистого ZnO. В качестве легирующего агента могут выступать благородные и переходные металлы [67, 68], проводящие органические полимеры [69] и неорганические соединения [70, 71]. Так, в работе [72] сообщается о получении газового датчика на основании n-ZnO/p-NiO наноструктур, чувствительного к различным газам, таким как CH<sub>4</sub>, CO, NO<sub>2</sub>. Но наибольшую селективность он проявляет по отношению к H<sub>2</sub>. В статье [73] показано применение газочувствительного сенсора на основе ZnO, модифицированного Cu, к парам H<sub>2</sub>S при комнатной температуре. Это позволяет использовать его в полевых условиях.

Таким образом, благодаря небольшому размеру, высокой чувствительности и точности, возможности использовать в режиме реального времени наносенсоры используются во многих областях, таких как здравоохранение, военное дело, промышленный контроль и робототехника, создание сетей и коммуникаций, а также мониторинг окружающей среды.

Создание композитных материалов позволило расширить спектр практических применений тонких пленок ZnO. Так, обладая уникальными физико-химическими свойствами, оксид цинка нашел широкое применение не только в области электроники, но и в фармацевтической, химической, нефтеперерабатывающей и лакокрасочной промышленности. Его добавляют при создании кремов, зубных паст и керамики. Помимо этого, возможно использование его в текстиле в качестве поглотителя УФ-излучения [74].

#### **1.4. Влияние различных факторов на функциональные свойства пленочных материалов модифицированного ZnO**

Существует множество методов способных влиять на функциональные свойства тонких пленок на основе оксида цинка. Наиболее часто встречаемым является метод введения добавки. В настоящее время активно ведутся исследования в области поиска легирующих агентов, поскольку каждый из них имеет различное влияние на структуру и физико-химические свойства оксида цинка.

Так, наличие редкоземельных элементов в структуре ZnO снижает удельное сопротивление материалов, что позволяет использовать их в качестве фотовольтаических солнечных элементов [75]. Особенно подходящими в качестве легирующих добавок являются переходные d-элементы (Fe, Co, Ni, Mn и др.), которые обладают такими достоинствами, как изоморфность; переменная степень окисления, важная для каталитических процессов; изменение концентрации собственных дефектов при внедрении модификатора в кристаллическую решетку ZnO. Получаемые материалы широко используются в оптоэлектронике и оптических приборах [76, 77], газочувствительных сенсорах [78, 79], а также в спинтронике [80]. Элементы III главной группы Периодической таблицы химических элементов (B, Al, Ga, In) позволяют улучшать пропускающую способность и электропроводность материалов на основе оксида цинка. Наиболее предпочтительным является Al ввиду доступности, дешевизны и нетоксичности. Введение его в структуру приводит к увеличению электрической проводимости и газочувствительности материала [81].

Известно, что смешением полупроводников с различными типами проводимости удастся влиять на функциональные свойства получаемых материалов. Особенно перспективными являются гетеропереходы p-n типа, так как они способствуют процессу преобразования световой энергии в электрическую, что используется в солнечных элементах. Изменение концентрации носителей заряда позволяет получать электронные и

оптоэлектронные устройства, такие как чувствительные датчики, светоизлучающие диоды и солнечные элементы [62, 72]. Поэтому поиск таких материалов привлекает особое внимание.

Как отмечалось ранее, р-п гетеропереход реализуется при одновременном существовании двух полупроводников с р- и n-типами проводимости. Основными носителями заряда в n-полупроводнике являются электроны, а у р-полупроводника дырки. При соединении двух материалов с различными типами проводимости происходит диффузия дырок в n-область и электронов в р-область, в результате чего они рекомбинируются. На границе р-п гетероперехода возникает обедненный слой, который препятствует дальнейшему смещению носителей заряда из одной области в другую. При подключении дополнительного внешнего источника питания положительным полюсом к р-области и отрицательным к n-области электроны беспрепятственно преодолевают границу р-п гетероперехода и достигают плюса, аналогично дырки смещаются в сторону минуса. Электрическая цепь замыкается, и электрический ток начинает течь. Это называется прямым смещением р-п гетероперехода, что активно используется при создании светодиодов.

На формирование обедненного слоя на границе р-п перехода и характер переноса носителей заряда влияют такие факторы, как тип проводимости, величина уровня Ферми ( $E_F$ ) и потенциалы валентной зоны (ВЗ) ( $E_{ВЗ}$ ) и зоны проводимости (ЗП) ( $E_{ЗП}$ ) материала. Также немало важную роль играет наличие дефектов в кристаллической структуре и искажений на границе контакта двух полупроводников. Поэтому детальное изучение данного аспекта дает представление о механизме р-п гетероперехода композитного материала.

В таблице 2 представлены величины ( $E_{ВЗ}$ ) и ( $E_{ЗП}$ ), абсолютной электроотрицательности соединений ( $\chi$ ), рассчитанные по известным формулам [82]. Для определения  $\chi$  использовали абсолютные электроотрицательности элементов, входящих в состав вещества [83]. ZnO и

$\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуются n-типом проводимости и образуют n-n гетеропереход.  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – проводники с p-типом проводимости, поэтому при взаимодействии их с оксидом цинка образуется p-n гетеропереход.

Таблица 2 – Энергии запрещенной зоны, абсолютные электроотрицательности и энергии границ ВЗ и ЗП оксидов [84, 85]

Вещество	Тип проводимости	$E_g$ , эВ	$\chi$	$E_{вз}$ , эВ	$E_{зп}$ , эВ
ZnO	n	3,37	5,79	+2,97	-0,40
$\text{Al}_2\text{O}_3$	n	6,30	5,37	+4,02	-2,28
$\text{Co}_3\text{O}_4$	p	1,98	5,93	+2,42	+0,44
NiO	p	3,70	5,76	+3,11	-0,59
CuO	p	1,32	5,81	+1,97	+0,65

Отмечается, что уровень Ферми ( $E_f$ ) оксида цинка располагается по энергии выше половины ШЗЗ, а у оксидов кобальта, никеля и меди ниже. Это приводит к выводу об идентичности механизмов формирования p-n гетеропереходов в системах  $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO-NiO}$  и  $\text{ZnO-CuO}$ , что подробно рассмотрено в работах [86–88].

На рисунках 2а, 3а и 4а представлены энергетические диаграммы изолированных ZnO и  $\text{M}_x\text{O}_y$ , где  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ , соответственно, с указанием ШЗЗ каждого полупроводника. При фотовозбуждении электронам, находящимся в ВЗ, сообщается необходимое количество энергии для перемещения их в ЗП. В результате в ВЗ на их местах образуются дырки (рис. 2б, 3б, 4б). При соединении двух проводников с разными типами проводимости начинается проникновение электронов оксида цинка в область p-полупроводника, и наоборот, дырки  $\text{M}_x\text{O}_y$  перемещаются в n-область. В результате этого вблизи оксида цинка формируется положительный заряд, а у  $\text{M}_x\text{O}_y$  отрицательный. На границе p-n перехода появляется электрическое поле, под действием которого начинается движение неосновных носителей заряда. Так, электроны диффундируют из p- в n-область, а дырки в

противоположном направлении. По мере этого происходит изменение энергий ВЗ и ЗП ZnO и  $M_xO_y$ . Когда величины тока основных и неосновных носителей заряда будут равны, наступит равновесное состояние, которое обладает одинаковым положением уровня Ферми в системе ZnO– $M_xO_y$ . В данном случае происходит разделение электронов и дырок ZnO, что благоприятно влияет на функциональные свойства [89].

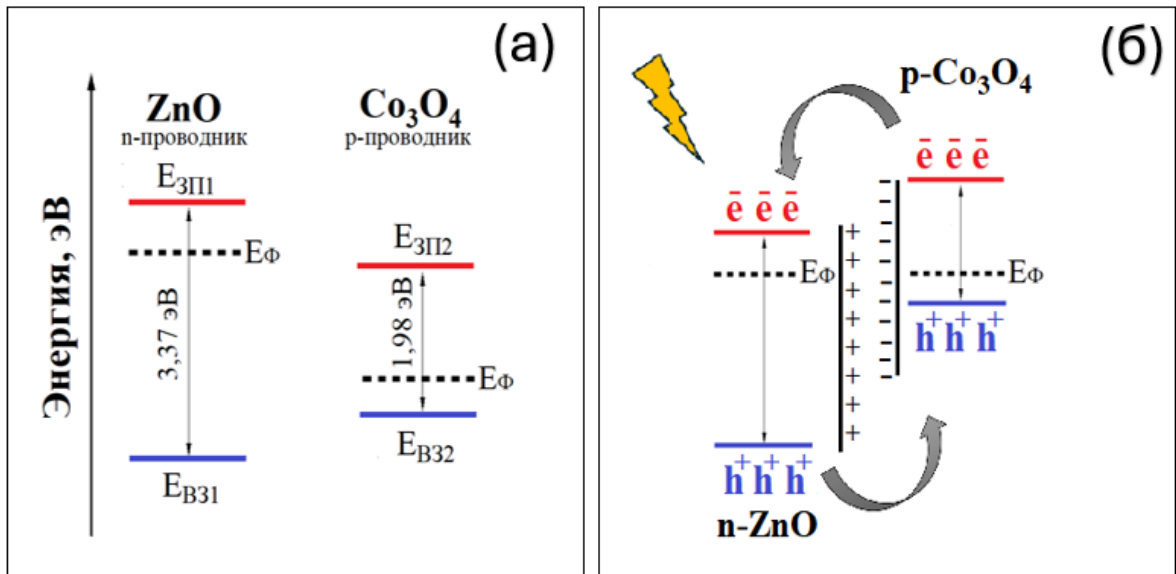


Рисунок 2 – Энергетическая диаграмма изолированных ZnO и  $Co_3O_4$  (а) и механизм p-n гетероперехода в системе ZnO– $Co_3O_4$  (б)

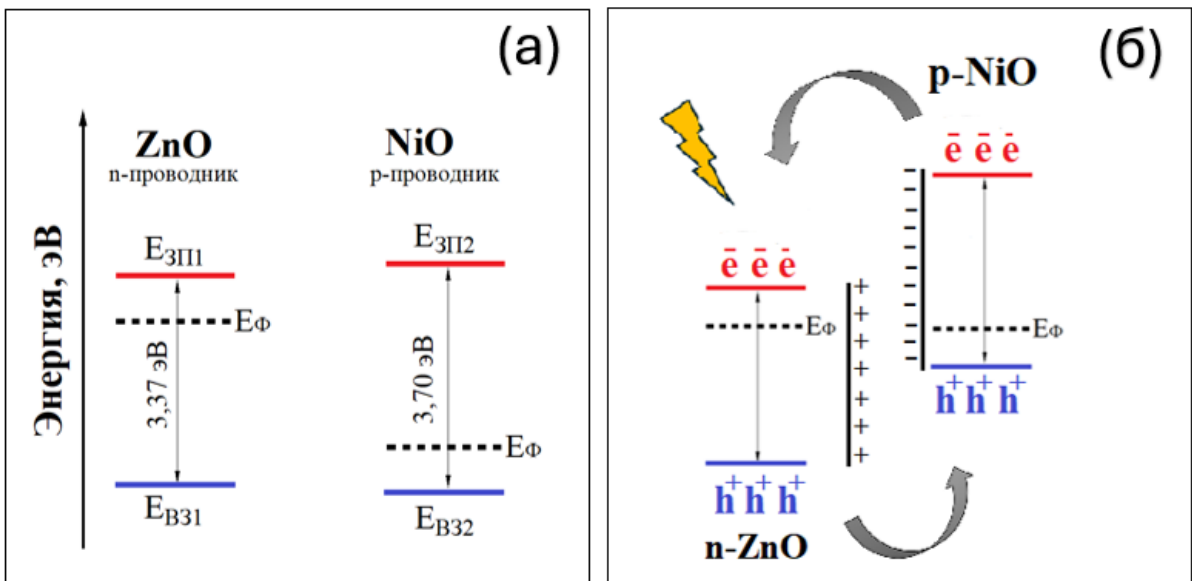


Рисунок 3 – Энергетическая диаграмма изолированных ZnO и NiO (а) и механизм p-n гетероперехода в системе ZnO–NiO (б)

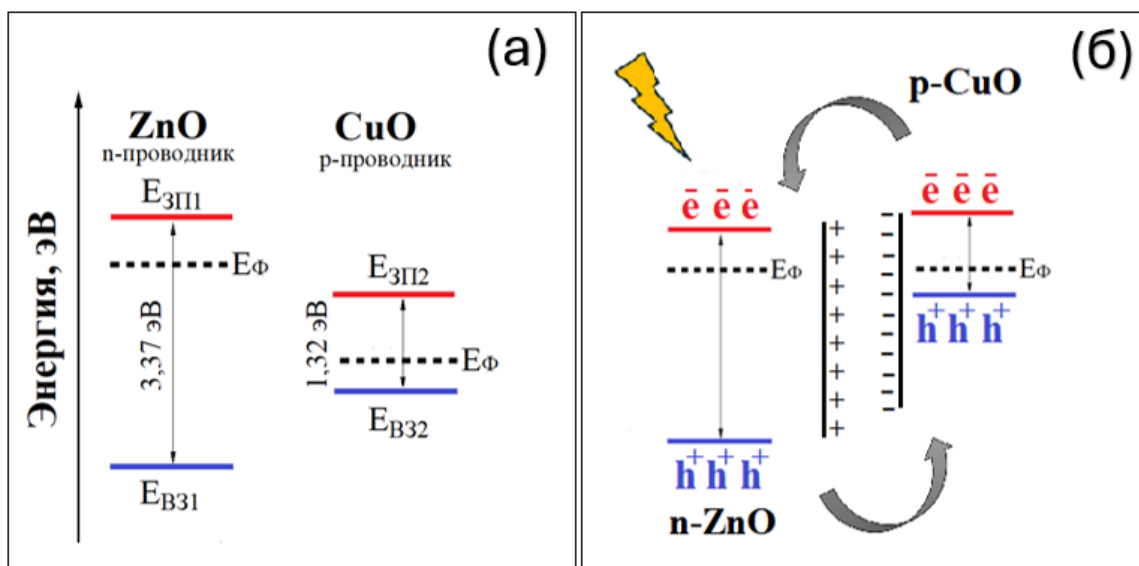


Рисунок 4 – Энергетическая диаграмма изолированных ZnO и CuO (а) и механизм p-n гетероперехода в системе ZnO–CuO (б)

Соединение двух n-полупроводников ZnO и  $Al_2O_3$  приводит к образованию изотипного n-n гетероперехода, который позволяет улучшать фоточувствительные свойства материалов [90]. На рисунке 5а представлена диаграмма энергетических зон оксидов цинка и алюминия. Установлено, что ШЗЗ и  $E_F$   $Al_2O_3$  существенно больше, чем у ZnO. Поэтому при их совместном введении произойдет перемещение валентных электронов из оксида алюминия в оксид цинка, что приводит к появлению положительного объемного заряда в области  $Al_2O_3$  (рис. 5б). По мере увеличения концентрации электронов на границе ZnO формируется отрицательный заряд. Процесс диффузии электронов подавляется образовавшимся обедненным слоем в области n-n перехода, чем достигается равновесное состояние ( $E_{F1}=E_{F2}$ ). Под влиянием излучения фотовозбужденные дырки ВЗ  $Al_2O_3$  инжектируются в ВЗ ZnO под действием встроенного электрического поля, которое препятствует перемещению электронов из ЗП  $Al_2O_3$  в ZnO. В данном случае n-n гетеропереход способствует разделению электронно-дырочных пар, сформированных в  $Al_2O_3$ , но не играет существенной роли в разделении генерируемых носителей заряда в ZnO [84].

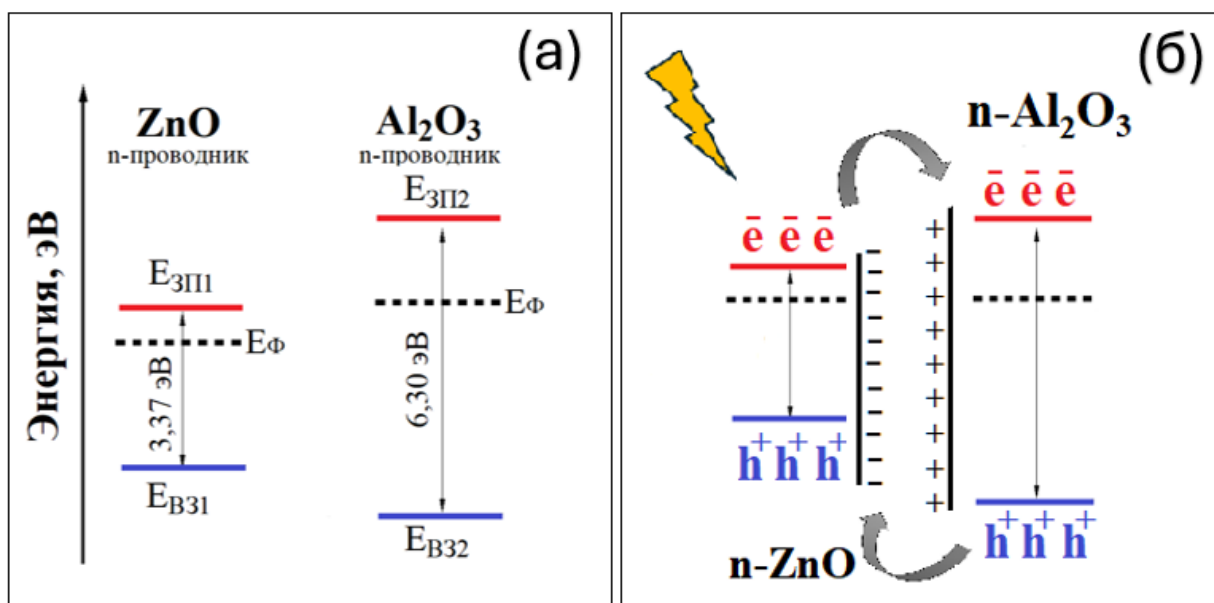


Рисунок 5 – Энергетическая диаграмма изолированных ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и механизм p-n гетероперехода в системе ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

Итак, понимание механизма n-n гетероперехода в системе ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и p-n гетероперехода в системах ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO–NiO и ZnO–CuO позволяет контролировать свойства композитных материалов, такие как ширина запрещенной зоны, концентрация и подвижность носителей заряда.

Как известно, метод синтеза оказывает существенное влияние на физические и химические свойства получаемых материалов. Используя ранее упомянутые методы получения ZnO, на практике можно синтезировать нанопленки модифицированного оксида цинка.

Рассмотрим влияние различных параметров синтеза на функциональные свойства пленок. На основании литературных данных по получению пленок ZnO, модифицированных Al<sup>3+</sup>, установлено, что вне зависимости от метода получения материала основной фазой является гексагональная структура типа вюрцита, характерная для оксида цинка. Наличие вторичных фаз не наблюдается. Это объясняется замещением Zn<sup>2+</sup> на Al<sup>3+</sup> в узлах кристаллической решетки или внедрением последнего в междоузлие [91]. Однако, если температура отжига недостаточна, то на рентгенограммах можно увидеть пики гидрата цинка и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [92].

Преимущественной ориентацией роста пленки является с-ось, т.е. вдоль поверхности подложки. В то же время введение алюминия приводит к уменьшению интенсивности пика (002), что говорит об отклонении от с-ориентации и формировании пленки в произвольном порядке [93]. Уменьшение интенсивности пиков связывают с возникновением дефектов в кристаллической структуре и напряжений при внедрении добавки, поскольку ионный радиус алюминия (0,039 нм) меньше ионного радиуса цинка (0,060 нм) [94]. В результате этого на дифрактограммах наблюдается сдвиг пиков в сторону меньших углов [95]. В литературе найдена общая тенденция, что введение алюминия в структуру ZnO приводит к уменьшению размера частиц и кристалличности материалов, что обусловлено разницей ионных радиусов [96–97]. В статье [93] отмечается, что выделение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе зерен препятствует росту кристаллитов. Однако методом электроосаждения удалось получить тонкие пленки ZnO–Al, размер частиц которых увеличивается с увеличением концентрации алюминия [98].

Метод синтеза и количество легирующего вещества существенно влияют на процесс роста зерен и формирование микроструктуры пленки. В работе [91] сообщается, что методом распылительного пиролиза получили пленки, обладающие веревкообразной структурой и структурой типа нанотрубок. Эти нити соединены друг с другом и не имеют определенного направления роста. Золь-гель методом получены пленочные материалы ZnO–Al, имеющие морщинистую структуру микростержней. Причем микростержни в чистом оксиде цинка больше связаны с поверхностью, чем у легированного [99]. В других исследованиях золь-гель методом синтезированы пленки с однородной и гладкой поверхностью, наличие трещин не зафиксировано. Увеличение концентрации алюминия приводит к увеличению гладкости, что говорит о хорошей адгезии пленки к подложке [96]. Шероховатость покрытия увеличивается с ростом концентрации алюминия в пленках, полученных методом электроосаждения [98].

Влияние добавки алюминия на оптические свойства играет ключевую

роль ввиду широкого спектра применений таких материалов. Пленки ZnO–Al характеризуются высокой прозрачностью в видимой области спектра. Однако часто в статьях говорится о том, что коэффициент прозрачности легированных пленок ниже, чем у чистого ZnO. Это связано с наличием примесей  $Al^{3+}$  в структуре оксида цинка, которые увеличивают ширину запрещенной зоны и приводят к большему поглощению [100]. Смещение границы поглощения в область с меньшей длиной волны при увеличении ширины запрещенной зоны объяснено эффектом Бурштейна-Мосса, на основании которого увеличение содержания алюминия в структуре ZnO приводит к росту концентрации носителей заряда, которые заполняют область уровня Ферми [101].

Также электрические свойства напрямую связаны с количеством легирующей добавки алюминия. В работах [95, 99, 100] сообщается об уменьшении удельного сопротивления и увеличении электропроводности получаемых материалов на основе оксида цинка. С одной стороны, это связано с наличием дефектов в кристаллической структуре, с другой стороны, с увеличением кислородных вакансий и концентрации электронов проводимости, которые выделяются в процессе замещения ионов цинка на ионы алюминия.

Помимо влияния концентрации вводимой добавки, температура подложки играет важную роль при формировании тонких пленок на основе оксида цинка, легированного ионами алюминия [102]. Так, методом высокочастотного магнетронного распыления на подложках, температура которых составляет 20, 200, 300 и 400 °С, были получены пленки ZnO–Al. Отмечается, что интенсивность пиков увеличивается с ростом температуры подложки, что обусловлено кристаллизацией образцов. Поверхность пленок, нанесенных при комнатной температуре, состоит из равномерно распределенных зерен. Увеличение температуры приводит к образованию более компактных и сплошных пленок. Но при 400 °С структура поверхности материалов становится шероховатой. Это указывает на разрушение текстуры

пленки. Уменьшение удельного сопротивления и увеличение ширины запрещенной зоны объясняется увеличением концентрации носителей при повышении температуры подложки.

При анализе работ, посвященных созданию **нанопленок ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, установлено, что в большинстве случаев получают пленки с гексагональной структурой вюрцита. Методом рентгенофазового анализа не удалось установить наличие вторичных фаз. Однако в работе [103] бесконтактным гидротермально–электрохимическим выращиванием синтезированы пленки ZnO:Co, в которых рентгенофазовым и спектроскопическим анализом доказано наличие кобальта, а также смеси оксидов кобальта (II) и кобальта(III). Также в статье [104] рамановской спектроскопией установлено наличие Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что подтверждает гетеропереходы между ZnO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Установлено, что большие концентрации добавки соли кобальта могут привести к осаждению металлического Co [105]. Отмечается, что основным направлением роста пленок является с-ось. На дифракционных картинах видно смещение пиков как в сторону больших [105–108], так и в сторону меньших углов [109–111]. Этот факт объясняется замещением иона цинка с радиусом (0,060 нм) на ион кобальта с радиусом (0,056 нм) в узлах кристаллической решетки, в результате чего изменяются ее параметры [94]. Уменьшение интенсивности пиков свидетельствует об ухудшении кристалличности материала и возникновении деформаций и напряжений, вызванных разницей ионных радиусов [112]. По этой же причине размер частиц, формирующих пленочный материал, уменьшается.

Добавка кобальта приводит к изменению процесса зарождения и роста кристаллитов. В работе [107] сообщается о морфологии пленок, напоминающей цветок и состоящей из большого количества агломерированных частиц. С увеличением содержания кобальта процесс агломерации снижается, поверхность покрытия становится более однородной и компактной. Аналогичные наблюдения зафиксированы в статье [104].

Введение ионов кобальта в структуру оксида цинка способствует изменению формы наноструктур с наногранул на нанострежни, уменьшая пористость поверхности пленки [113].

Создание гетеропереходов существенно влияет на оптические свойства получаемых материалов  $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ . Коэффициент пропускания имеет достаточно большое значение, однако, введение добавки кобальта снижает пропускающую способность. Связано это с тем, что пленки на основе чистого  $\text{ZnO}$  прозрачные, а легированные имеют зеленоватый оттенок. Причем цвет пленки может усиливаться до темно-зеленого [106]. На оптических спектрах можно видеть сдвиг края поглощения как в область низких [107, 108, 112, 114], так и в область высоких длин волн [106, 115]. Синий сдвиг обусловлен эффектом Бурштейна-Мосса, т.е. увеличение уровня Ферми в зоне проводимости полупроводника вследствие чего ширина запрещенной зоны увеличивается [114]. Красное смещение указывает на  $s-d$  и  $p-d$  обменные взаимодействия между локализованными  $d$ -электронами ионов кобальта и электронами зоны  $\text{ZnO}$ , что способствует уменьшению ширины запрещенной зоны [115].

В настоящее время создание оптических и оптоэлектронных устройств является перспективным направлением. В работе [116] сообщается о получении  $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$  фотодетектора в широкополосном диапазоне длин волн. На стеклянные подложки, покрытые  $\text{F}-\text{SnO}_2$ , сначала наносили методом радиочастотного распыления  $\text{ZnO}$ , затем поверх него методом реактивного распыления  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Согласно рентгенофазовому анализу, полученный материал является двухфазным, об этом свидетельствует наличие пиков фазы вюрцита и шпинели. В видимой области спектра коэффициент пропускания составляет 76 %, в УФ области наблюдается сильное поглощение  $\text{ZnO}$ . Создание  $p-n$  гетеропереходов обеспечивает высокую скорость отклика полученного фотодетектора.

Стремясь улучшить электрическую проводимость и пропускающую способность пленочных материалов, исследователи проводят содопирование,

т.е. вводят в состав основного вещества одновременно несколько разных добавок. Так, методом пневматического распыления были получены пленки ZnO:Co, ZnO:Ni и содопированные ZnO:Ni:Co [117]. Пленочные материалы имеют поликристаллическую природу с гексагональной структурой вюрцита, вторичные фазы такие как NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CoO отсутствуют, что говорит об успешном замещении ионов цинка на соответствующие ионы переходных металлов в кристаллической решетке. Размер кристаллитов содопированного материала больше, чем монодопированных. Шероховатость поверхности пленки, солегированной ионами кобальта и никеля увеличивается, и структура типа нанопроволоки становится тоньше. Коэффициент пропускания материала ZnO:Ni:Co составляет около 85 % в видимой области спектра, ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне 3,28–3,30 эВ. Отмечается, что солегированные образцы имеют значение электрической проводимости большее по сравнению с чистым оксидом цинка и ZnO, легированным только ионами кобальта или ионами никеля. Полученные материалы могут использоваться при создании солнечных элементов.

В настоящее время разработка способов синтеза наноструктурированных пленок **ZnO–NiO** является актуальной ввиду востребованности материалов в качестве транзисторов, солнечных элементов, газочувствительных датчиков и др.

Во многих работах методом рентгенофазового анализа установлено, что основной фазой является структура вюрцита, характерная для ZnO. Легирование находится в пределах растворимости, поэтому наличие вторичных фаз, таких как NiO, NiO<sub>2</sub>, NiO<sub>3</sub> или металлического никеля, не обнаружено [118–126]. Однако в статьях [127–130] сообщается, что по мере увеличения процентного содержания никеля в структуре оксида цинка появляются пики, которые доказывают формирование оксида никеля, имеющего гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру. Легирование приводит к увеличению [119, 123, 129] и уменьшению [120, 124] интенсивности пиков, что указывает на изменение кристалличности

материалов. При детальном анализе дифракционных картин выявлено смещение пиков в сторону большего [120, 121, 123, 130] и меньшего [124–126] угла. Этот сдвиг обусловлен замещением иона  $Zn^{2+}$  большего размера (0,060 нм) на ион  $Ni^{2+}$  меньшего размера (0,055 нм) в кристаллической решетке вюрцита [94]. При этом параметры решетки могут увеличиваться [119, 126] или уменьшаться [122, 130]. Увеличение параметра  $a$  и  $c$  объясняют возникновением растягивающего напряжения вдоль  $c$ -оси, которая является преимущественным направлением роста тонкой пленки [126]. При исследовании влияния добавки никеля особое внимание уделяют появлению микродеформаций и напряжений в структуре. Микродеформации в материале порождают дислокации, и чем больше их плотность, тем больше дефектов в кристаллической решетке. Напряжения возникают вследствие кислородных вакансий или появления ионов цинка в междоузлии и напрямую влияют на оптические и электрические свойства пленочных материалов. В работе [123] показано уменьшение, а в работе [120] увеличение величин микронапряжений и плотности дислокаций материала. По мере легирования оксида цинка ионами никеля размер кристаллитов как увеличивается [119, 121, 123, 129], так и уменьшается [118, 120, 122, 124–126, 128].

Очевидно, что разница в ионных радиусах цинка и никеля может существенно повлиять на формирование и морфологию материала. Авторами статей [125, 126, 128, 131] сообщается о получении однородных плотных тонких пленок  $NiO-ZnO$  с равномерным распределением сферических частиц, размер которых уменьшается при увеличении концентрации добавки. Наличие дефектов, пустот и трещин не обнаружено. В работе [118] преобладает трубчатая форма частиц, а в [129] пирамидальная.

Как уже отмечалось ранее, морфология, качество пленочного покрытия, размер кристаллитов являются ключевыми факторами, определяющими оптические свойства материалов  $ZnO-NiO$ . На основании литературного обзора установлено, что пленки, полученные различными

методами, характеризуются достаточно большим коэффициентом пропускания. Зачастую, введение добавки никеля уменьшает пропускающую способность [119–122, 124, 127], что связывают с возникновением дефектов в кристаллической решетке. Красный сдвиг края поглощения связан с обменными взаимодействиями между d-электронами Ni и s-электронами и p-дырами Zn вблизи краев зоны [118, 120–124, 126, 131]. Ширина запрещенной зоны имеет тенденцию к уменьшению, что можно объяснить изменением радиуса, возникновением напряжений или эффектом Бурштейна-Мосса.

Экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды, наиболее остро стоят в настоящее время. Учеными предприняты попытки создать газочувствительные датчики на основе оксида цинка, селективного к различным газам. Легирование различными добавками существенно влияет на каталитические и газочувствительные свойства ZnO. На практике удается получать сенсоры для определения таких газов как NH<sub>3</sub> [119], C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [129], C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O [132].

Стремясь создать прозрачные проводящие оксидные тонкие пленки, которые бы имели широкое применение в оптоэлектронике и магнетоэлектронике, авторы статьи [133] получили Al–Ni содопированный ZnO золь-гель методом. Основной фазой является структура вюрцита, при этом происходит замещение крупного иона цинка на более мелкие ионы никеля и алюминия. Тонкие пленки являются оптически прозрачными, с коэффициентом пропускания более 70 % в видимой области спектра. Ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне 3,30–3,55 эВ. Удельное сопротивление составило  $1,05 \cdot 10^{-3}$  Ом·см.

На основании анализа результатов работ других исследователей установлено, что вне зависимости от метода синтеза основной фазой тонких пленок ZnO–CuO является вюрцит. Малые добавки ионов Cu<sup>2+</sup> идеально встраиваются в кристаллическую решетку ZnO. При избытке добавки могут образовываться кластеры и фаза CuO. В некоторых работах сообщается, что

при большой концентрации добавки ионов меди (более 10 мол.%) на дифрактограммах появляются пики, характерные для тенорита  $\text{CuO}$ , имеющего моноклинную кристаллическую структуру [134–137]. Смещение дифракционного пика в сторону больших углов [134, 138–142] указывает на замещение ионов цинка, имеющих ионный радиус (0,060 нм), на ионы меди с ионным радиусом (0,057 нм) [94]. Разница в ионных радиусах приводит к уменьшению параметров гексагональной кристаллической решетки [134, 138, 140, 141]. В то же время в работе [144] отмечается сдвиг пика (002) в сторону меньших углов по сравнению с пиком чистого оксида цинка, что подтверждает увеличение параметров решетки. Интенсивность пиков может как уменьшаться [134, 138–140, 143, 144], указывая на ухудшение кристалличности и возникновение напряжений и деформаций в процессе замещения одного иона на другой, так и увеличиваться [141, 145], свидетельствуя о положительном влиянии добавки на структурные свойства. Размер частиц полученных материалов имеет тенденцию к уменьшению, что объясняется разницей ионных радиусов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Присутствие ионов меди в кристаллической решетке вюрцита оказывает существенное влияние на морфологию пленочных материалов. В работе [104] золь-гель методом получены пленки, на поверхности которых сформированы наностержни, в [144, 146] наблюдается морщинистая структура, а в [138] гомогенная гладкая поверхность, причем увеличение концентрации добавки приводит к росту количества центров зарождения зерен. Гидротермальный метод позволяет синтезировать наноструктурные композитные пленки  $\text{ZnO-CuO}$  с кораллоподобными структурами на поверхности [147]. Каждая такая структура состоит из множества плотно упакованных нанощупалец. По мере увеличения времени осаждения  $\text{CuO}$  размер и плотность кораллоподобных наноструктур растет. В статьях [142, 143] отмечается увеличение шероховатости поверхности пленок  $\text{ZnO-CuO}$ , что связано с образованием кластеров в процессе агрегации более мелких частиц.

Изучение оптических свойств тонких пленок ZnO–CuO требует особого внимания ввиду потенциальных областей применения. Полученные материалы характеризуются высокой прозрачностью в видимой области спектра. Однако введение добавки меди приводит к уменьшению коэффициента пропускания, что обусловлено наличием дефектов, возникающих в процессе внедрения Cu и замещения Zn в узлах решетки, кислородных вакансий [140]. Цвет полученных пленочных материалов изменяется с прозрачного (чистый оксид цинка) на коричневый [134] или зеленый [142]. На оптических спектрах можно видеть смещение края поглощения в сторону как в область низких [146], так и высоких длин волн [134, 141, 143]. Установлено, что ширина запрещенной зоны уменьшается по мере введения добавки меди. Это обусловлено близостью 3d энергетического уровня Cu и 2p уровня O, что приводит к обменному взаимодействию между ними, вызывая уменьшение  $E_g$  [139].

Помимо этого, гетеропереходы влияют на газочувствительные свойства. Созданы перспективные сенсоры на основе пленок ZnO–CuO для определения паров аммиака [139], этанола [138] и диоксида азота [148], чувствительность и селективность которых значительно выше по сравнению с чистым ZnO. Отмечается, что введение p-полупроводника CuO в структуру вюрцита благотворно влияет на процесс каталитического окисления молекул CO на поверхности материала. Тонкие пленки ZnO–CuO, полученные гидротермальным методом, являются газочувствительными по отношению к монооксиду углерода в диапазоне температур 250–300 °C [149]. Однако Lin Y. S. удалось снизить рабочую температуру газочувствительного сенсора по отношению к газу CO на основе нанопленок ZnO, поверх которых формировались наностержни CuO, до 100 °C [150].

В исследовании [151] ставилась цель получить оптически прозрачные проводящие материалы на основе оксида цинка, которые широко используются при создании оптоэлектрических устройств. Для этого методом радиочастотного распыления были получены тонкие пленки ZnO,

допированного отдельно Al и Cu, а также содопированные материалы Cu–Al–ZnO. Установлено, что наибольшей электрической проводимостью характеризуется оксид цинка, модифицированный алюминием. При получении тонкой пленки Cu–Al–ZnO проводимость значительно снижается по сравнению с Al–ZnO, и тип проводимости изменяется с n на p. Коэффициент пропускания содопированного материала составляет более 80 %, что больше чем у монодопированного ZnO. Это обусловлено пористостью кристаллической решетки, которую формируют локализованные носители заряда. ШЗЗ Cu–Al–ZnO составляет 3,75 эВ, что занимает промежуточное значение между Al–ZnO ( $E_g=3,90$  эВ) и Cu–ZnO ( $E_g=3,09$  эВ). Таким образом, полученные тонкие пленки оксида цинка, одновременно допированного алюминием и медью, могут применяться в различных оптических приложениях.

### **1.5 Выводы по главе 1 и постановка задач**

Проведенный литературный обзор показал, что тонкопленочные материалы оксида цинка являются объектом многочисленных исследований. ZnO широко применяется в оптических и оптоэлектронных приложениях. Однако до сих пор поиск легирующих добавок, позволяющих получать прозрачные проводящие пленки ZnO, является перспективным направлением современного материаловедения. В литературе можно встретить ряд противоречивых данных по влиянию модифицирующих агентов на размер частиц [96, 98], параметры кристаллической решетки [119, 130], коэффициент пропускания [114, 115] и ширину запрещенной зоны [122, 123]. Таким образом, изучение влияния различных добавок на свойства ZnO представляется одной из важных задач. Выявлено, что метод и условия синтеза, химическая природа и концентрация модифицирующих агентов определяют морфологию, физико-химические и функциональные свойства пленок модифицированного ZnO. Установлено, что для синтеза прозрачных тонких металлооксидных пленок хорошо зарекомендовал себя метод

окислительного пиролиза абиеатов металлов. При этом проблема создания оптически прозрачных тонких пленок на основе оксида цинка, модифицированного оксидами кобальта, меди, никеля или алюминия, с заданными свойствами, которые можно регулировать условиями синтеза, не решена.

В связи с этим в данной работе были поставлены 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  $ZnO$ .

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ

### 2.1. Реактивы и материалы, используемые для получения пленок

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ , были использованы цинка ацетат дигидрат  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , алюминия нитрат нонагидрат  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , кобальта (II) ацетат тетрагидрат  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , никеля ацетат тетрагидрат  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , меди ацетат дигидрат  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , квалификации х.ч., абиетиновая кислота 1,4-диоксан, квалификации ч.д.а.

Для отработки технологии синтеза и проведения исследований пленочных материалов использовали разные подложки: кварцевое и натриево-кальциево-силикатное стекло (Levenhuk), монокристаллический кремний марки КЭФ, поликристаллический оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) марки ВК, Ni-пластины.

Получение тонких пленок проводили окислительным пиролизом, который отлично себя зарекомендовал для синтеза пленок чистого  $ZnO$  и композита  $SnO_2-ZnO$  [13]. Ввиду ряда достоинств самого способа синтеза, а также сплошности и однородности получаемых пленочных покрытий, данный метод был применен для создания пленок оксида цинка, модифицированного оксидами меди, кобальта, никеля или алюминия.

### 2.2. Методы исследования

#### 2.2.1. Термический и термогравиметрический анализ

На начальном этапе синтеза методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрическим анализом (ТГА) промежуточных продуктов устанавливались оптимальные условия прокаливания. Исследование выполняли с использованием устройства синхронного термического анализа TG-DTA/DSC STA 449 °C/4 G Jupiter Jupiter. Нагревание осуществляли на воздухе до 800 °C со скоростью 10 °/мин.

### 2.2.2. Рентгенофазовый анализ

Изучение фазового состава полученных материалов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре (ARLX'TRA, Thermo ARL (Швейцария),  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение (1,5406 Å)) при 35 кВ и 30 мА. Съемку выполняли в диапазоне 20–80°. Размер частиц (D) был оценен по областям когерентного рассеяния и рассчитан по формуле Шеррера (2.1) [93]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны медного рентгеновского излучения (1,5406 Å),  $\beta$  – ширина дифракционного пика на полувысоте,  $\theta$  – угол отражения,  $k$  – безразмерный коэффициент формы частиц (для сферических частиц  $k=0,9$ ). Погрешность исследования составляла не более 10%.

Микронапряжения ( $\varepsilon$ ) и плотность дислокаций ( $\delta$ ), указывающие на наличие дефектов, возникающих в процессе формирования и роста пленки, рассчитывали по формулам (2.2–2.3) [117] и [96]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta} \quad (2.3)$$

Удельная площадь поверхности (A) тонких пленок определялась по формуле (2.4) [139]:

$$A = \frac{6}{D \cdot \rho} \quad (2.4)$$

где  $\rho$  – плотность ZnO (5,606 г/см<sup>3</sup>).

Текстурный коэффициент (ТК) определялся по формуле (2.5) [152]:

$$\text{ТК}(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \cdot \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (2.5)$$

где  $hkl$  – кристаллографические индексы Миллера,  $I(hkl)$  – экспериментально полученное значение относительной интенсивности пика,  $I_0(hkl)$  – относительная интенсивность пика, соответствующая данной плоскости и взятая из [153],  $N$  – количество плоскостей.

Параметры ячейки  $a$  и  $c$  определялись по формуле (2.6) [91]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left( \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

где  $d$ -межплоскостное расстояние.

### **2.2.3. Микроскопические исследования**

#### **Сканирующая электронная микроскопия**

Определение морфологии поверхности тонких пленок проводилось методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с использованием микроскопа Nova Nanolab 600. Образец пленки помещался на держатель и закреплялся на нем с помощью двустороннего электропроводящего скотча. Далее образец располагался в шлюз между внешней средой и камерой измерений. Затем контролировались показания вакуума, давление которого должно достигать  $\sim 10^{-5}$  Торр. Также с целью получения высокого разрешения для установления одинаковой температуры и прекращения теплового дрейфа необходимо выждать от 30 до 60 минут. Производилась настройка на исследуемое место на образце. Путем выбора оптимального режима измерения и варьирования фокуса и интенсивности удалось добиться четкой картины. При изучении морфологии поверхности проводилась съемка в разных масштабах от 100 мкм до 200 нм. По результатам электронно–микроскопических исследований производилась статистическая оценка размеров наночастиц/нанокристаллитов в программе Digimizer. Погрешность измерения составляла не более 2 нм.

Исследования проведены в ЦКП «Нанотехнологии» ЮФУ.

#### **Просвечивающая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с EDX**

Определение формы и размеров кристаллитов, а также элементарного состава проводили методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с использованием многоцелевого электронного микроскопа JEM-F200 (JEOL, Акишима, Токио, Япония), работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ.

ПЭМ изображения были записаны при увеличении от 12 000 до 1 000 000 с выдержкой от 500 до 2000 мс на CMOS АМТ камеру с высоким разрешением. Разрешающая способность метода по точкам составляет 0,19 нм, разрешающая способность по решетке равна 0,1 нм. По результатам электронно–микроскопических исследований производилась статистическая оценка размеров наночастиц/нанокристаллитов в программе Digimizer.

EDX осуществлялся с использованием системы Bruker Xflash 6T/60 Quantax 400–STEM. Погрешность измерения содержания атомов элементов методом EDX – не более 4 %.

Исследования проведены в центре коллективного пользования (ЦКП) «Высокоразрешенная электронная микроскопия» ЮФУ.

#### **2.2.4. Измерение оптических свойств**

Оптические свойства изучались по спектрам оптического пропускания, полученным на спектрофотометре УФ-1100 ECOVIEW в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в интервале длин волн 200–1000 нм. На основании спектров оптического поглощения были получены графики Таука для прямых  $\alpha^2 = f(h\nu)$  и непрямых межзонных переходов  $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ , что позволило определить ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ). Так как  $\alpha^2$  и  $\alpha^{1/2}$  линейно зависят от  $h\nu$  в некотором интервале, то путем экстраполяции прямой части до пересечения с осью абсцисс была определена  $E_g$  [89].

#### **2.2.5. Измерение электрофизических свойств**

Для измерения электрофизических свойств поверх получаемых пленок на основе модифицированного оксида цинка методом термовакuumной печати наносились контактные площадки из V–Ni толщиной 200 нм. Используя кривые зависимости  $G(T)$  и уравнение Аррениуса (2.7), удалось определить энергию активации ( $E_a$ ) [13]:

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad (2.7)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $G_0$  – коэффициент, учитывающий электропроводность объемного материала,  $T$  – абсолютная температура.

Исследования были проведены в НОЦ Микросистемной техники и мультисенсорных мониторинговых систем Института нанотехнологий, электроники и приборостроения (ИНЭП) ЮФУ.

Тип проводимости, потенциал плоской зоны и концентрация носителей заряда пленочных материалов  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ , полученных на Ni-пластине, оценивались с применением анализа графиков Мотта-Шоттки в координатах  $1/C^2$  в зависимости от приложенного потенциала. Импедансные измерения проводили на импульсном потенциостате-гальваностате «Р-40Х» (Electrochemical Instruments, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 0,1 М растворе  $Na_2SO_4$  в диапазоне потенциалов от -0,5 до 0,5 В. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противозэлектродом служил стеклоуглерод. На основании литературных данных [154] и предварительно проведенных экспериментов в интервале частот от 100 Гц до 500 кГц при построении зависимостей Мотта–Шоттки для пленок на основе ZnO была выбрана фиксированная частота 100 Гц.

Уравнение Мотта–Шоттки для полупроводников n- и p-типов (2.8–2.9) [155]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_D} \cdot \left[ (V - V_{FB}) - \frac{k \cdot T}{e} \right] \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_A} \cdot \left[ (-V + V_{FB}) - \frac{k \cdot T}{e} \right] \quad (2.9)$$

где  $C$  – емкость ( $\Phi \cdot \text{см}^{-2}$ );  $e$  – заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость ZnO (10);  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума ( $8,85 \cdot 10^{-14}$   $\Phi \cdot \text{м}^{-1}$ );  $V_{FB}$  – потенциал плоской зоны;  $N_D$  и  $N_A$  – концентрация носителей заряда для n-полупроводников (электронов) и p-полупроводников (дырок);  $V$  – приложенный потенциал;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

На основании зависимости  $1/C^2 - V$  был определен потенциал плоской

зоны ( $V_{FB}$ ) путем нахождения точки пересечения оси абсцисс и касательной линейной области графика. Концентрация носителей заряда, в данном случае электронов, найдена по уравнению (2.10) [156]:

$$\text{Наклон} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot e \cdot A^2 \cdot N_D} \quad (2.10)$$

где  $A$  – площадь электрода.

Для анализа типа проводимости тонких пленок  $\text{ZnO}-\text{M}_x\text{O}_y$ , где  $M = \text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ , сначала были проведены импедансные измерения чистого  $\text{ZnO}$ , на основании которых был построен график Мотта-Шоттки и определены  $V_{FB}$  и  $N_D$  (рис. 6).

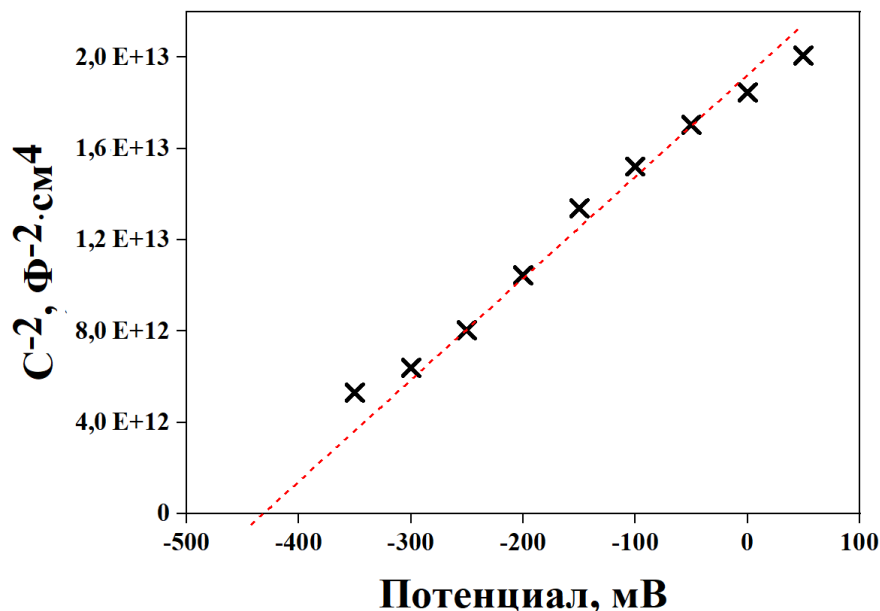


Рисунок 6 – График Мотта-Шоттки пленки  $\text{ZnO}$

Тонкая пленка оксида цинка демонстрирует положительный наклон, что указывает на полупроводниковую характеристику n-типа. Потенциал плоской зоны равен  $-430$  мВ, что хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [157]. Концентрация основных носителей заряда (электронов) составляет  $3,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что близко к значению для пленок, полученных электрохимическим методом [155].

### 2.2.6. Измерение фоточувствительных свойств

Исследования фоточувствительных свойств материалов при

импульсном облучении проводились путем измерения временных зависимостей фототока, следующих за импульсами света. В качестве источников света для экспериментов были выбраны светодиоды с длиной волны 400 нм. Исследования проводились при постоянном питании от источника питания АКТАКОМ APS-7303. Измерения тока осуществлялись с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Исследования проведены в НОЦ Микросистемной техники и мультисенсорных мониторинговых систем ИНЭП ЮФУ.

Время фототклика ( $t_{0,9}$ ) было рассчитано на уровне 90 % от максимального изменения фоточувствительности при излучении. Затем было определено среднее время жизни носителей заряда ( $\tau$ ), которое достигается при  $0,632\Delta R$  с начала воздействия светодиода.

На начальном этапе исследования фоточувствительных свойств тонких пленок модифицированного ZnO изучали чувствительность чистого оксида цинка, полученного при 600 °С, при воздействии излучения с длиной волны 400 нм. Установлено, что время отклика составляет 238 с, а время жизни носителей заряда равно 53 с.

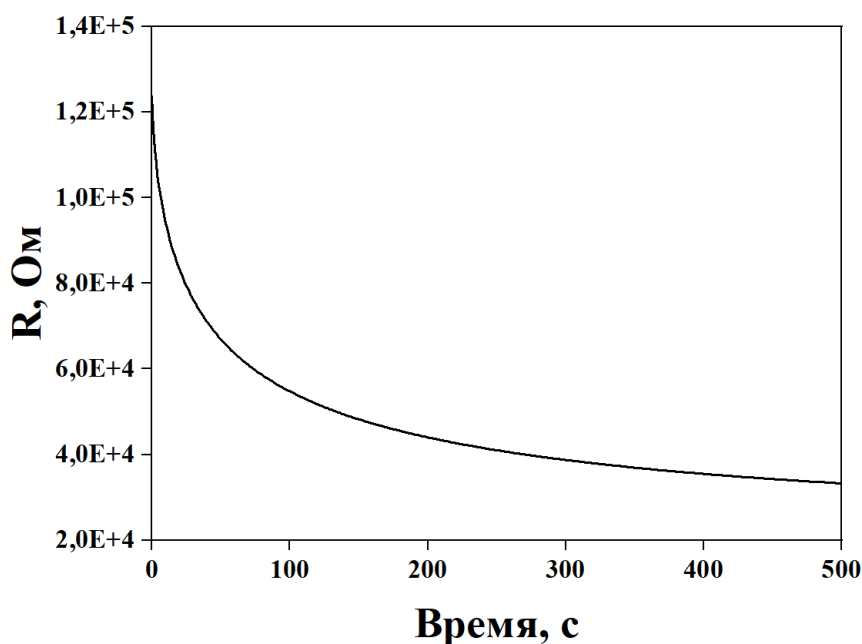


Рисунок 7 – Временная зависимость сопротивления чистого ZnO при воздействии излучения с длиной волны 400 нм

### 2.2.7. Измерение газочувствительных свойств

Измерение газочувствительных свойств тонких пленок проводилось по отношению к диоксиду азота с концентрацией от 0,77 до 7,7 ppm в синтетическом воздухе при рабочих температурах 150–200 °С, которые обеспечивались нагревателем. Поочередно происходила подача воздуха без газа и воздуха с газом известной концентрации.

Отклик газочувствительных элементов ( $S$ ) на основе пленок модифицированного оксида цинка определялся по формуле (2.11) [13]:

$$S = \frac{R_g}{R_0} \quad (2.11)$$

где  $R_0$  – сопротивление газочувствительного элемента при подаче воздуха без детектируемого газа;  $R_g$  – сопротивление элемента при подаче воздуха с детектируемым газом.

Погрешность измерения составляла не более 10 %.

Исследования проведены в НОЦ Микросистемной техники и мультисенсорных мониторинговых систем ИНЭП ЮФУ.

## ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННОГО ZnO

### 3.1. Выбор компонентного состава для синтеза пленок

*Выбор соли металла* для стадии синтеза абиекатов металлов определялся рядом факторов: способностью химического взаимодействия с образованием чистого целевого продукта, качеством (чистотой) реактива, доступностью, экологичностью и стоимостью.

Для организации оптимальной технологии получения промежуточного продукта при создании пленок важно, чтобы соль металла могла вступать во взаимодействие с абиегиновой кислотой (АК) с образованием легкоразлагающихся побочных продуктов. Так, например, при взаимодействии ацетатов металлов с АК будет образовываться легколетучая этановая (уксусная) кислота, которая легко удаляется из системы при невысокой температуре (120 °С). В связи с этим не подходят такие соли металлов, как сульфаты, силикаты, фосфаты и пр. Из неорганических солей наиболее подходящими являются нитраты, а также карбонаты, взаимодействующие с АК с образованием газообразных побочных продуктов, покидающих систему и не влияющих на дальнейшее течение процесса. Это позволяет избежать стадии очистки промежуточного продукта от побочных продуктов. Другие органические соли, например оксалаты, цитраты и другие, как правило, более дорогие по стоимости, продукты их взаимодействия не всегда летучи.

Существенное значение при выборе исходных веществ для получения промежуточного продукта при создании пленок играл производитель реактива. Предпочтение отдавалось отечественным производителям для обеспечения доступности, стабильности поставок и снижения рисков на производстве пленочных материалов.

Исходя из вышеописанных подходов для получения промежуточного продукта, при создании пленок были выбраны следующие реактивы: цинка

ацетат дигидрат  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , алюминия нитрат нонагидрат  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , кобальта (II) ацетат тетрагидрат  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , никеля ацетат тетрагидрат  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , меди ацетат дигидрат  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . Квалификация реактивов должна быть не ниже х.ч. для обеспечения высокого качества промежуточного продукта и, как следствие, синтезируемого из него целевого материала – тонких пленок модифицированного оксида цинка.

*Влияние типа растворителя* также является важным вопросом при получении тонких пленок. Как известно, под растворителем понимается вещество, которое, растворяя различные соединения, не меняет их химические свойства. Растворители бывают органические и неорганические, летучие и нелетучие, однокомпонентные и многокомпонентные. Но для всех предъявляются общие требования:

- 1) Высокая растворяющая способность.
- 2) Химическая инертность по отношению к растворяемому веществу и приборам.
- 3) Термодинамическая устойчивость.
- 4) Биологическая безопасность и доступность.

Как установлено на практике, растворитель играет ключевую роль при протекании химических процессов, также существенное влияние оказывает при формировании пленочных материалов. В первую очередь тип растворителя определяет качество покрытия пленки, ее морфологию и размер частиц [158–159]. Как известно, морфология обуславливает физико-химические свойства пленки, поэтому, меняя тип растворителя, можно получить материал под конкретные практические применения. Например, при производстве солнечных элементов необходимы пленки, обладающие достаточной шероховатостью поверхности. А наличие крупных частиц позволяет уменьшить рассеяние на границе зерен, что важно при создании оптических приложений [160].

Первоначально была поставлена задача, которая заключалась в выборе

оптимального растворителя для растворения промежуточных продуктов. При этом выбор растворителей осуществлялся аналитическим методом на основе физико-химической теории растворов с учетом влияния химической природы растворяемых веществ. Также были приняты во внимание ранее проведенные исследования [161].

Ввиду того, что необходимо растворять органические соли металлов, очевидно, что хорошую растворимость следует ожидать в органических веществах, поэтому предпочтения в выборе отдавалось органическим растворителям. При этом также учитывалась доступность, относительная безопасность и экологичность растворителя. Так как наиболее универсальным и «зеленым» растворителем является вода, то она также была выбрана в качестве потенциального растворителя.

В итоге анализа данных для дальнейшего экспериментального исследования были выбраны следующие растворители: вода, ацетон, этилацетат, толуол, этиленгликоль, изопропиловый спирт, этиловый спирт, 1,4-диоксан.

Также для решения поставленной задачи после аналитического выбора ряда растворителей был проведен физико-химический эксперимент по следующему алгоритму:

1. Подготовлен штатив с 8 чистыми пробирками.
2. Во все пробирки помещали 0,10 г абietата цинка.
3. В каждую пробирку наливали по 1 мл растворителя (пробирка 1 – вода, пробирка 2 – ацетон, пробирка 3 – этилацетат, пробирка 4 – толуол, пробирка 5 – этиленгликоль, пробирка 6 – изопропиловый спирт, пробирка 7 – этиловый спирт, пробирка 8 – 1,4-диоксан), отмеряя его мерной пипеткой. Для каждого растворителя использовали отдельную пипетку.
4. Содержимое пробирок перемешивали в течение 30 минут при температуре 20 °С.
5. Отстаивали пробирки до образования осадка (при его наличии) и проводили оценку растворимости солей в растворителе. Данные записывали

в таблицу.

Данный эксперимент проводили отдельно для каждой исследуемой соли металла: абиетат цинка, абиетат алюминия, абиетат кобальта, абиетат никеля и абиетат меди.

Помимо этого, проводили эксперимент с нагреванием пробирки с растворителем и солью до 50 °С для ускорения растворения абиетата металла. В этом случае после завершения нагревания и перемешивания пробирки с содержимым охлаждали до температуры 20 °С, оставляли до образования осадка (при его наличии) и проводили оценку растворимости солей в растворителе.

В таблице 3 приведены растворимости абиетатов цинка, алюминия, кобальта, никеля и меди в различных растворителях.

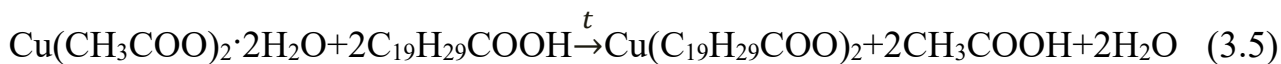
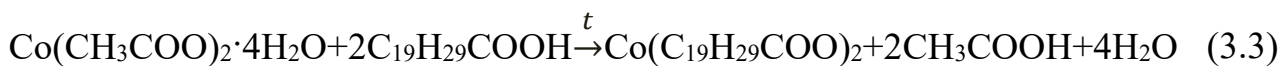
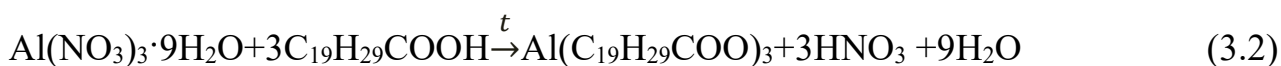
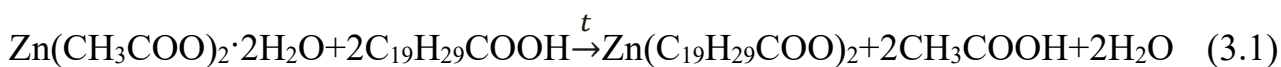
Таблица 3 – Растворимость абиетатов  $MR_n$  в различных растворителях,  $R = C_{19}H_{29}COO^-$ ,  $n = 2, 3$

Растворитель	$ZnR_2$	$AlR_3$	$CoR_2$	$NiR_2$	$CuR_2$
Вода	Н	Н	Н	Н	Н
Ацетон	Н	Р	Н	Н	М
Этилацетат	М	Р	Н	Р	М
Толуол	Р	Р	Н	М	М
Этиленгликоль	М	Р	М	Н	М
Изопропиловый спирт	Н	Р	М	Н	М
Этиловый спирт	Н	М	Н	Н	М
1,4-Диоксан	Р	Р	Р	Р	Р

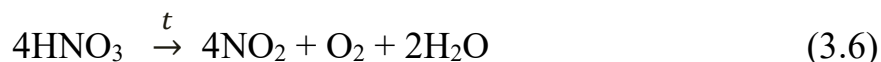
Ввиду хорошей растворимости всех изученных абиетатов металлов (абиетата цинка, абиетата алюминия, абиетата кобальта, абиетата никеля абиетата меди) в 1,4-диоксане при 20 °С, именно он выбран в качестве растворителя.

### 3.2. Исследование промежуточных продуктов синтеза тонких пленок модифицированного ZnO

В ходе первого этапа синтеза был получен промежуточный продукт (ПП), представляющий собой смесь органических солей цинка и соответствующего металла. Для этого в расплав абиетиновой кислоты ( $C_{19}H_{29}COOH$ ) помещали соли цинка (3.1) и соответствующего металла (3.2–3.5). Содержание добавки лежит в диапазоне от 0 до 10 мол.%. Количество органической кислоты рассчитывали по уравнениям реакции и добавляли с 20 % избытком.



Также возможно разложение азотной кислоты с образованием оксидов азота, которое схематично можно представить реакцией (3.6):



На начальном этапе для определения оптимальных температур синтеза тонких пленок проводили дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) промежуточных продуктов на основе оксида цинка, модифицированного 10 мол.% добавки соответствующего оксида (рис. 8–11).

На кривой ТГА ПП 90ZnO–10Al можно обнаружить 3 стадии, связанные с изменением массы материала [162] (рис. 8). На первой стадии при температуре 25–245 °С происходит потеря массы в размере 4 %, что может быть связано с испарением адсорбированной воды. На втором температурном этапе 245–491 °С масса уменьшается на 61 %. Это можно объяснить процессом горения органических солей цинка и алюминия, в ходе

которого выделяется значительное количество энергии, что соответствует экзотермическому пику при 484 °С на кривой ДСК. На последней стадии, в диапазоне температур 491–600 °С, потеря массы составляет 23 %. Экзотермический пик в области 533 °С на кривой ДСК обусловлен образованием новых связей в кристаллической решетке фазы вюрцита ZnO. Общая потеря массы образца составляет 88 %, что согласуется с теоретическими расчетами. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что синтез пленок ZnO–Al может осуществляться при температуре более 600 °С. При исследовании материалов ZnO, легированных ионами Al<sup>3+</sup>, авторы показали, что образование кристаллического ZnO происходит при температуре 400 °С (пик на кривой ДСК), однако, по мнению авторов, оптимальная температура для формирования материалов с наиболее перспективными свойствами составляет 600 °С [163].

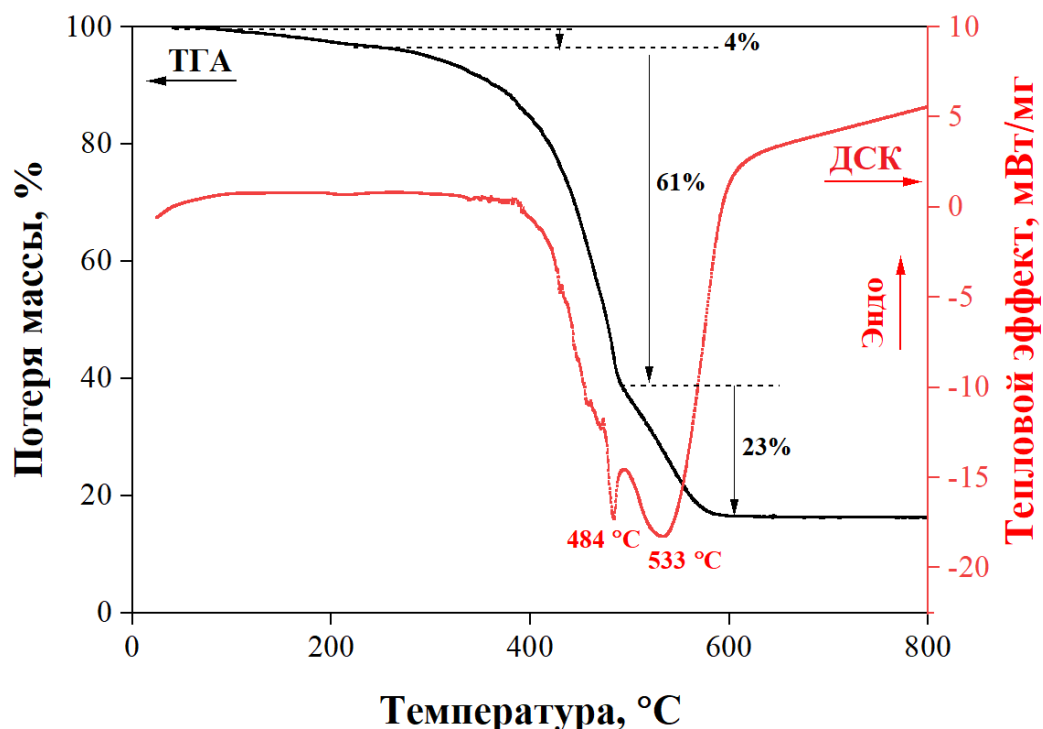


Рисунок 8 – ТГА–ДСК промежуточного продукта 90ZnO–10Al

Аналогично, на кривой ТГА промежуточного продукта 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно увидеть 3 этапа, которые обусловлены изменением массы промежуточного продукта (рис. 9). Так, на первом этапе в диапазоне от комнатной температуры до 200 °С потеря массы составляет

5 %. На этом этапе происходит испарение адсорбционной  $H_2O$ . В диапазоне от 200–495 °С масса продукта уменьшается еще на 69 %, что обусловлено термическим разложением органических соединений цинка и кобальта. На последнем этапе в диапазоне от 495–590 °С потеря массы составляет 14 %. При этом выделяется большое количество теплоты, что подтверждается экзотермическим пиком при 525 °С на кривой ДСК. На этом этапе происходит формирование новых связей в кристаллической решетке вюрцита. После 600 °С масса ПП не изменяется и тепловые эффекты не наблюдаются. Общая потеря массы составляет 88 %, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами (87 %). На основании полученных данных можно утверждать, что температура синтеза 600 °С является необходимой и достаточной для образования тонких пленок  $ZnO-Co_3O_4$  [164]. Однако в работе [165] сообщается, что оптимальной температурой прокаливания для кристаллизации материала  $Co-ZnO$  является 450 °С.

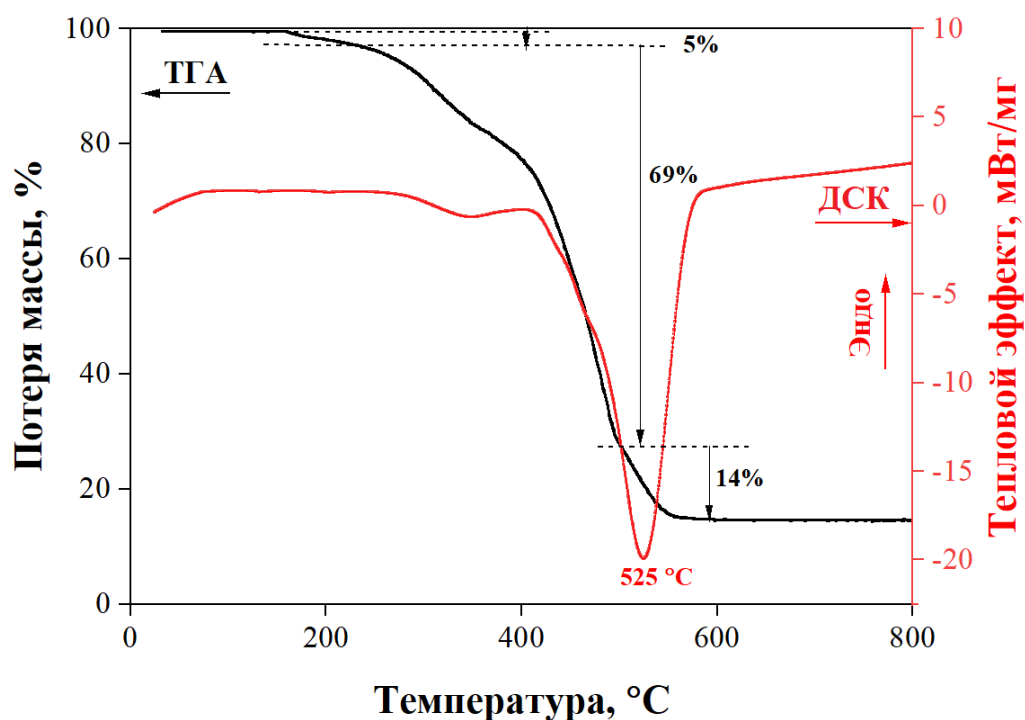


Рисунок 9 – ТГА–ДСК промежуточного продукта  $90ZnO-10Co_3O_4$

Наличие трех этапов на кривой ТГА материала  $90ZnO-10NiO$  связано с изменением массы полученного ПП (рис. 10). Первая потеря массы на 2 % наблюдается в диапазоне от комнатной температуры до 252 °С. Эта стадия

обусловлена процессом испарения молекул воды, находящихся на поверхности промежуточного вещества. На втором этапе масса уменьшается на 64 %. При температурах 252–551 °С протекает разложение абиеатов цинка и никеля, при этом происходит экзотермическая реакция. На заключительном этапе от 551 до 600 °С потеря массы составляет 19 %, что обусловлено образованием новых связей в кристаллической структуре ZnO. Об этом свидетельствует экзотермический пик на кривой ДСК при температуре 553 °С. Нагревание материала выше 600 °С не приводит к изменению массы. Общая потеря массы составляет 85 %, что согласуется с теоретическими расчетами (88 %). На основании полученных результатов можно утверждать, что термическая стабильность промежуточного продукта 90ZnO–10NiO достигается при 600 °С. Эту температуру можно считать необходимой для реализации синтеза тонкопленочных материалов ZnO–NiO. В работе [166] показано, что масса смеси дигидрата ацетата цинка с тетрагидратом ацетата никеля, необходимой для получения наностержней, стабилизируется после 400 °С.

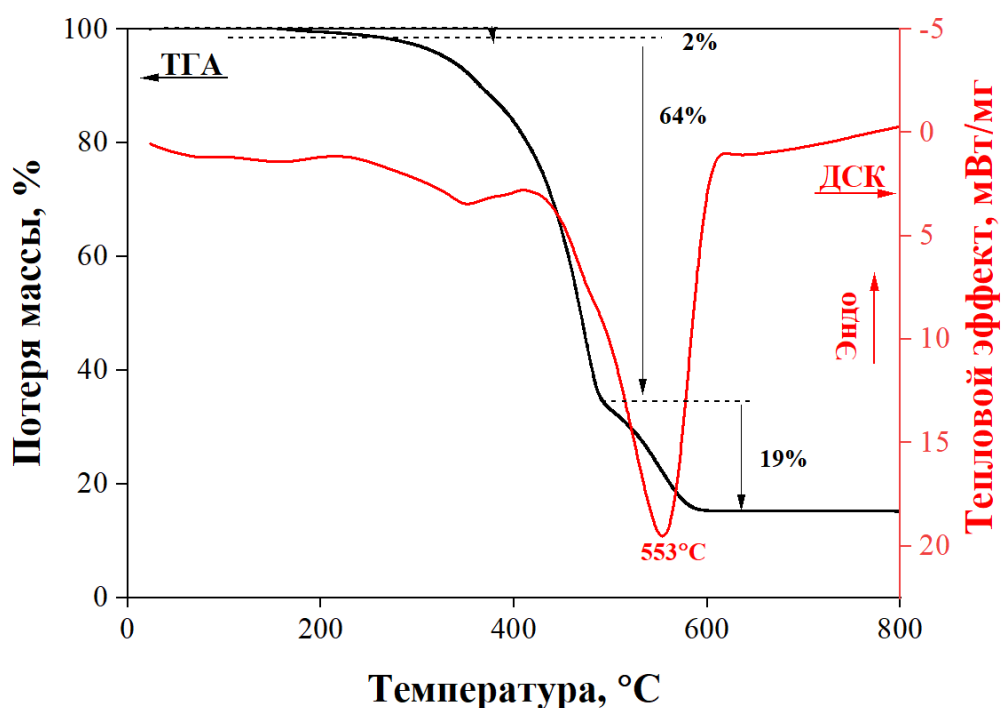


Рисунок 10 – ТГА–ДСК промежуточного продукта 90ZnO–10NiO

На рисунке 11 можно видеть на кривой ТГА промежуточного продукта  $90\text{ZnO}-10\text{CuO}$  три этапа, связанных с изменением массы изучаемого образца. Первая потеря массы на 2 % наблюдается в диапазоне от комнатной температуры до  $267^\circ\text{C}$ . Это связано с испарением молекул воды. На втором этапе масса уменьшается на 67 %. При температурах  $267-500^\circ\text{C}$  протекает разложение абиекатов цинка и меди, при этом происходит экзотермическая реакция. На заключительном этапе от  $500$  до  $600^\circ\text{C}$  потеря массы составляет 18 %, что обусловлено образованием связей в кристаллической решетке вюрцита  $\text{ZnO}$ . Об этом свидетельствует экзотермический пик на кривой ДСК при температуре  $568^\circ\text{C}$ . Дальнейшее нагревание материала выше  $600^\circ\text{C}$  не приводит к изменению массы. Общая потеря массы составляет 87 %, что отлично согласуется с теоретическими расчетами (88 %).

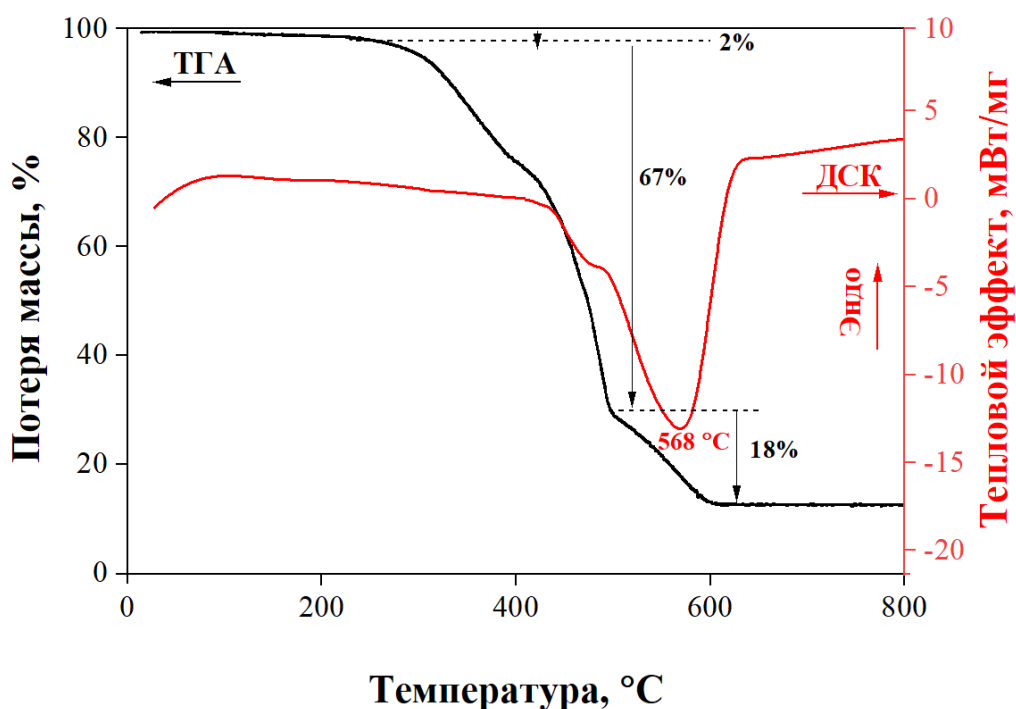


Рисунок 11 – ТГА–ДСК промежуточного продукта  $90\text{ZnO}-10\text{CuO}$

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что термическая стабильность промежуточного продукта достигается при  $600^\circ\text{C}$ . Поэтому можно считать эту температуру оптимальной для проведения синтеза тонкопленочных материалов состава  $\text{ZnO}-\text{CuO}$ . В исследованиях [167, 168] показано, что для получения окристаллизованной фазы  $\text{ZnO}-\text{CuO}$

необходима температура более 400 °С. Отмечается, что существенное влияние на начало процесса кристаллизации оксида оказывает окружающие условия, природа прекурсора, размер частиц и скорость температурного сканирования.

### **3.3. Выбор и подготовка подложек**

Подложка – это элемент, на котором происходит формирование и рост пленочного материала. Качество и состояние ее поверхности играют ключевую роль в формировании тонких пленок, а также существенно влияют на физико-химические свойства получаемых объектов [169]. Основными требованиями, предъявляемыми к подложкам, являются:

1. Шероховатость поверхности и отсутствие пор, трещин, впадин и углублений, которые приводят к изменению электрофизических свойств пленочных материалов.

2. Химическая инертность, что позволяет избежать взаимодействия материала подложки и целевой пленки.

3. Термическая стабильность и механическая стойкость, так как в процессе синтеза используются температуры термообработки до 800 °С.

4. Хорошая адгезия к наносимым материалам, что позволяет получать сплошные пленки по всей поверхности подложки.

5. Близость значений коэффициентов термического расширения пленки и подложки.

6. Низкая стоимость и доступность.

Основываясь на этих подходах, для отработки технологии синтеза и проведения исследований пленочных материалов модифицированного оксида цинка использовали разные подложки:

- кварцевое стекло,
- натриево-кальциево-силикатное стекло (Levenhuk),
- монокристаллический кремний марки КЭФ,

- поликристаллический оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) марки ВК,
- Ni-пластина.

При выборе материала подложки нужно исходить из ограничений и потребностей. Натриево-кальциево-силикатное стекло может применяться только для создания пленок при температуре менее  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , так как при более высокой температуре оно начинает переходить в мягкое состояние, теряя свою форму. Поэтому его заменяют на кварцевое, которое является термически более стабильным.

Подготовка поверхности подложки является обязательным этапом при формировании тонких пленок. Правильное удаление различных загрязнений способствует отличной адгезии пленочного слоя с подложкой. Для подготовки стеклянных подложек применялась химическая очистка, которая включала в себя обработку горячей смесью бихромата калия и концентрированной азотной кислоты в течение 10 мин, трехкратную промывку дистиллированной водой и обработку спиртом. Для удаления остатков последней подложки дважды промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе. При очистке поликорковых подложек использовали обработку ацетоном, затем дистиллированной водой с завершающей термической обработкой на воздухе в течение 5 минут при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . При очистке кремниевых подложек использовали обработку разбавленной плавиковой кислотой ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$ ) и дистиллированной водой. Ni-пластины обрабатывали спиртом, промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе.

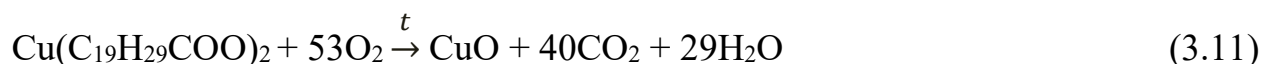
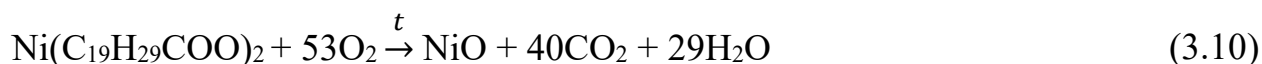
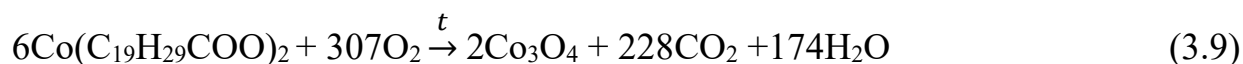
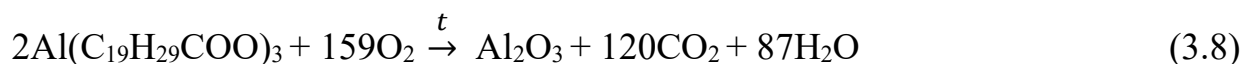
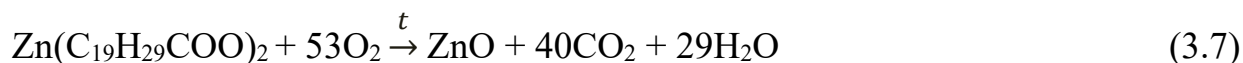
### **3.4. Формирование пленок модифицированного ZnO**

Полученные на предыдущей стадии промежуточные продукты растворяли в неполярном растворителе 1,4-диоксане, и растворы наносили на предварительно подготовленные подложки методом налива, послойно высушивая на воздухе. Интересной особенностью данного способа получения пленочных материалов является то, что толщину получаемой

пленки можно варьировать путем количества наносимых слоев раствора промежуточного продукта.

Затем проводили термическую обработку подложки с нанесенным промежуточным продуктом в муфельной печи при ее нагревании со скоростью 10 °/мин с термической выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре (600, 700, 800 °С) на воздухе.

Схематично химические процессы, протекающие с промежуточными продуктами, формирующими пленки при нагревании в атмосфере воздуха, могут быть представлены в виде суммарных уравнений реакций, отражающих начальные вещества и конечные продукты получения оксидов (3.7–3.11):



Схематично синтез тонких пленок модифицированного оксида цинка можно представить следующим образом (рис. 12):

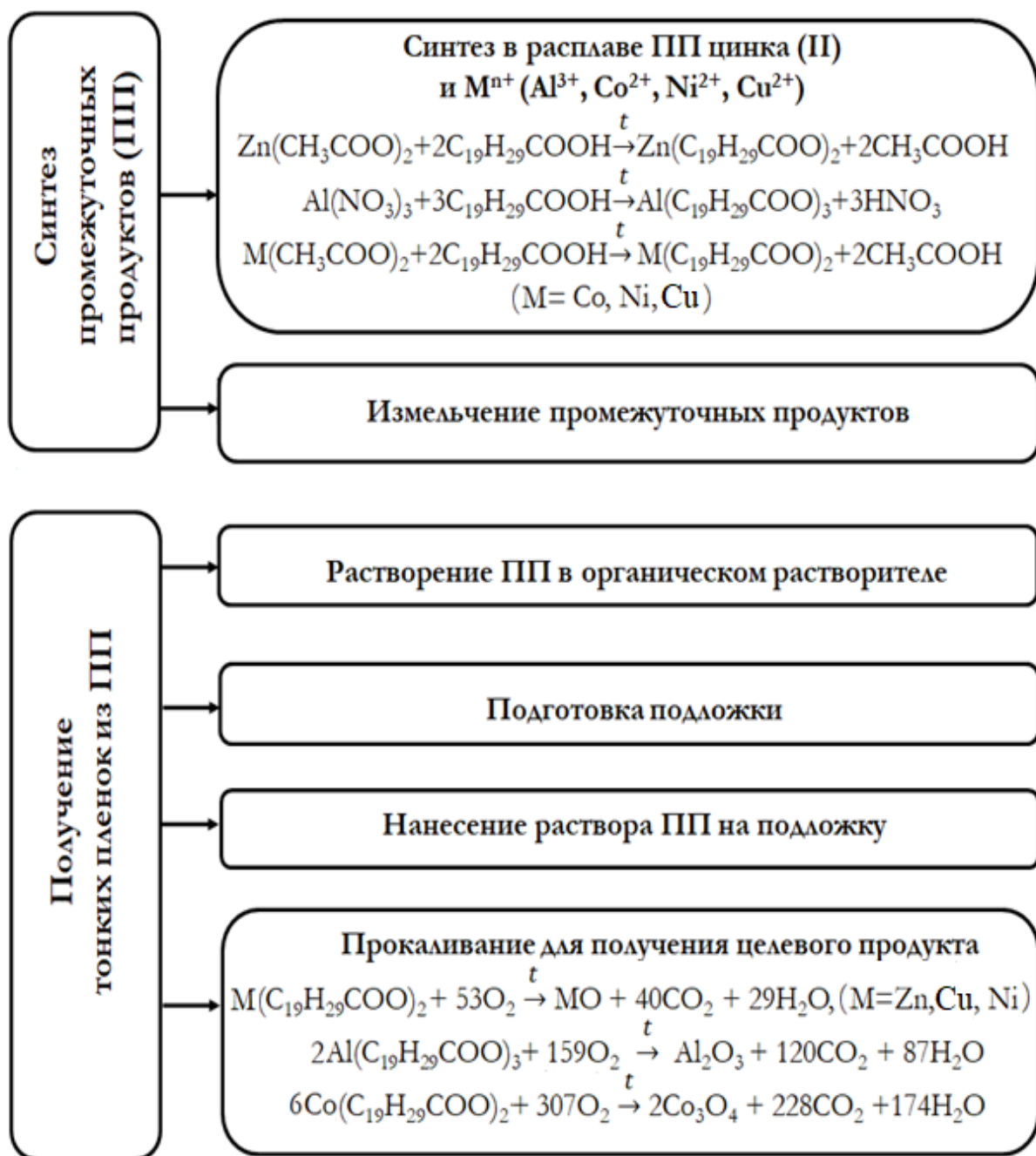


Рисунок 12 – Схема синтеза пленок модифицированного ZnO

Помимо реакций, приведенных на схеме, возможно разложение азотной кислоты с образованием оксидов азота и паров воды. Летучие оксиды, уксусная кислота и пары воды легко удаляются из системы при нагревании.

### **3.5. Разработка технологического маршрута получения пленочных материалов**

На основании проведенных исследований в области физико-химических основ формирования новых наноматериалов модифицированного оксида цинка были разработаны технологические маршруты создания тонких пленок  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ .

Исходя из предложенной выше схемы синтеза, условно полный процесс получения тонких полупроводниковых пленок модифицированного оксида цинка можно разделить на два этапа:

Этап 1. Синтез промежуточного продукта

Этап 2. Получение пленок из промежуточного продукта, синтезированного на первой стадии.

Данные этапы могут быть разделены как в пространстве (отдельные лаборатории, цеха и пр.), так и во времени.

В связи с этим было предложено две схемы операций технологического маршрута:

- схема операций технологического маршрута получения промежуточного продукта, которая приведена на рисунке 13;

- схема операций технологического маршрута получения тонких пленок  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ , окислительным пиролизом, которая приведена на рисунке 14.

На каждом этапе были выделены основные технологические операции (ТО), направленные на формирование промежуточного продукта (этап 1) или целевого продукта (этап 2). Также были учтены контрольные операции, необходимые для получения качественных пленок.

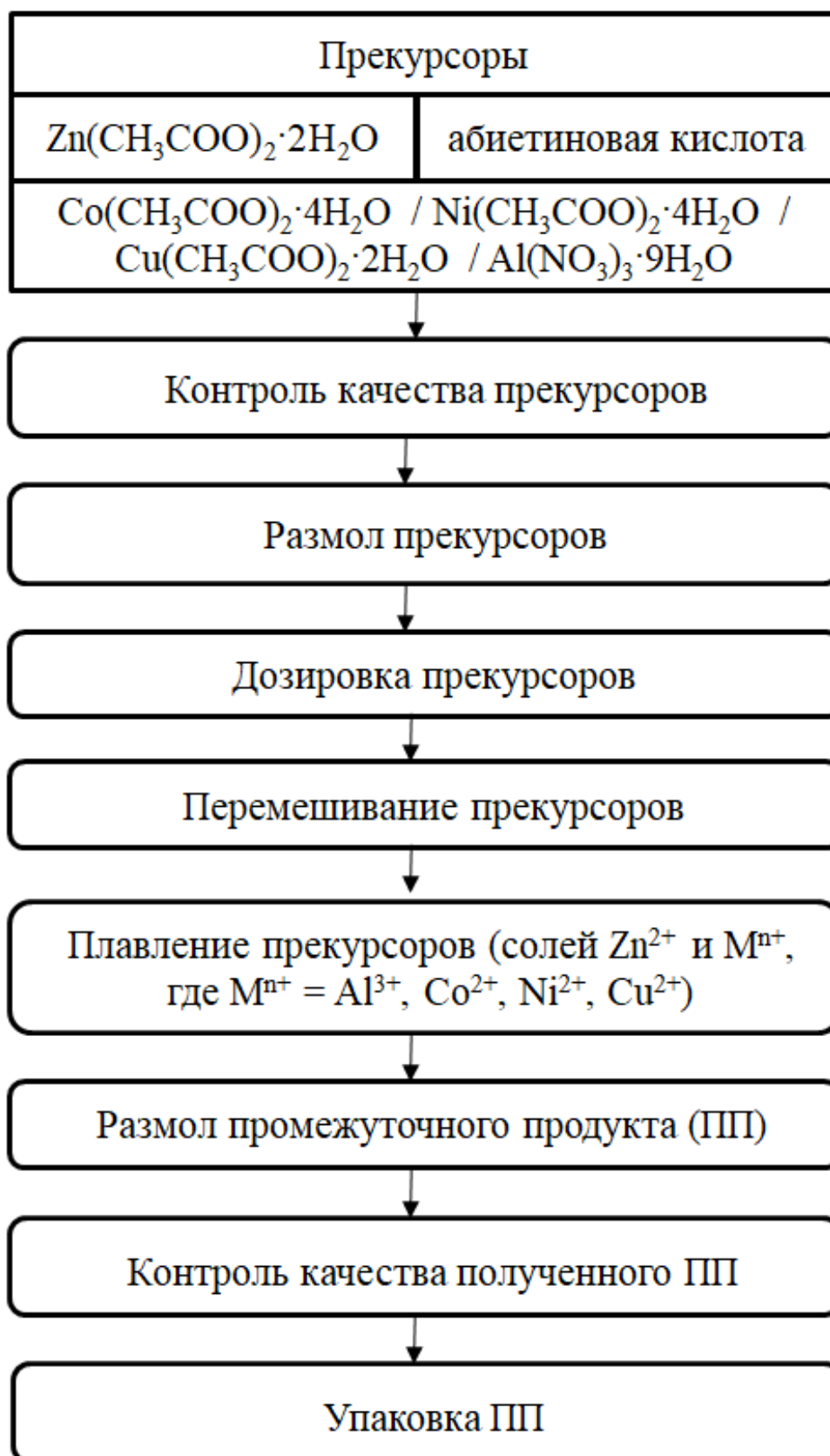


Рисунок 13 – Схема операций технологического маршрута получения промежуточного продукта

Для первого этапа выделены следующие технологические операции:

КО 1. Контроль качества прекурсоров проводится аналитически и визуально. Рекомендуется проводить документальный контроль сырья, визуальный контроль целостности упаковки и чистоты прекурсоров.

ТО 1. Размол органической кислоты и необходимых солей  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , или  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , или  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , или  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  проводят в шаровой мельнице до получения порошка с размером зерна не более 100 мкм.

ТО 2. Дозировка органической кислоты и необходимых солей  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , или  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , или  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , или  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Ведется расчет массы прекурсоров, дозирование в соответствии с технологическим регламентом.

ТО 3. Плавление органической кислоты и солей  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (или  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , или  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , или  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) проводят при температуре 180 °С в реакционном реакторе. При выполнении данной ТО проводится синтез промежуточного продукта, необходимого для создания пленок.

ТО 4. Размол промежуточного продукта проводят в шаровой мельнице до получения порошка с размером зерна не более 100 мкм.

КО 2. Контроль качества промежуточного продукта проводится визуально и ситовым анализом.

ТО 5. Упаковка ПП включает расфасовку полученного ПП в тару и ее маркировку. В качестве рекомендуемой тары можно использовать мешки трехслойные или другую тару из полиэтилена. Упаковка должна выдерживать механические воздействия, давление и удары, которые могут возникать при перемещении и хранении промежуточного продукта.



Рисунок 14 – Схема операций технологического маршрута получения тонких пленок  $ZnO-M_xO_y$ , где  $M = Al, Co, Ni, Cu$ , окислительным пиролизом

Для второго этапа выделены следующие технологические операции:

ТО 1. Резка подложек. Данная технологическая операция зависит от типа выбранной подложки и осуществляется традиционными способами, рекомендованными для кварцевого стекла, натриево-кальциево-силикатного стекла, монокристаллического кремния, поликора (поликристаллического оксид алюминия), никелевых пластин.

ТО 2. Очистка подложек. Данная технологическая операция зависит от типа выбранной подложки и подробно описана в разделе 3.3.

КО 1. Контроль качества подложек проводится документально (сверка документации на продукцию на соответствие требованиям по составу и качеству поверхности), визуально, микроскопически на оптическом микроскопе на отсутствие механических повреждений, пятен и неоднородностей поверхности.

ТО 3. Растворение промежуточного продукта в растворителе. Полученный на 1 этапе промежуточный продукт растворяют в неполярном растворителе 1,4-диоксане марки ч.д.а. Количество необходимых абиегатов металлов определяют так, чтобы их концентрация в растворителе составляла 0,1 г/мл.

КО 2. Контроль качества приготовленного раствора промежуточного продукта включает визуальный контроль его однородности и прозрачности.

ТО 4. Процесс нанесения ПП на предварительно подготовленные подложки проводят на установке, позволяющей наносить покрытие методом налива.

ТО 5. Сушка пленки, нанесенной на подложку, происходит в сушильном шкафу при температуре  $80 \pm 5$  °С в течение 20 мин.

Следует отметить, что при получении многослойных пленок ТО 4 и ТО 5 повторяются поочередно столько раз, сколько слоев нужно нанести.

ТО 6. Обжиг подложки с нанесенным раствором проводят в муфельной печи при температуре 600, 700 или 800 °С и нормальном атмосферном давлении в течение 2 часов на воздухе. Нагрев печи проводится вместе с

нагреваемыми образцами со скоростью 10 °/мин. Термическая выдержка образцов в печи осуществляется в течение 2 ч при заданной температуре (600, 700 или 800 °С). Далее печь медленно охлаждается до комнатной температуры и только после этого подложки с полученным целевым продуктом – тонкой пленкой – извлекаются из нее.

КО 3. Полученные пленки визуально проверяют на целостность, отсутствие дефектов. При визуальном контроле оценивают прозрачность пленок. При необходимости проводят контроль целевых характеристик в зависимости от функционального назначения готовой продукции.

ТО 7. Упаковка готового продукта. На заключительной стадии готовый продукт упаковывается, маркируется и перемещается на склад готовой продукции. В качестве рекомендуемой тары можно использовать лотки из твердого материала с разделителями. Упаковка должна обеспечивать целостность готовой продукции, выдерживать механические воздействия, давление и удары, которые могут возникать при перемещении и хранении продукта.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

В данной главе приводится изучение свойств пленочных материалов ZnO–Al, ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO–NiO, ZnO–CuO, синтезированных методом окислительного пиролиза абиеатов металлов, методика которого описана в главе 3.

### 4.1. Тонкие пленки оксида цинка, модифицированные Al(III)

#### 4.1.1. Морфология поверхности пленочных материалов

Качество полученных пленочных материалов ZnO–Al, а также размеры кристаллитов изучались сканирующей электронной микроскопией [162]. На СЭМ микрофотографиях представлены трехслойные пленки, полученные на кремниевых подложках и прокаленные при 600 °С (рис. 15а, в, д, ж). На основании изображений можно сделать вывод, что поверхность пленок является гомогенной и однородной. Кроме того, отмечается отсутствие трещин и границ между слоями. Это говорит о преимуществе выбранного метода синтеза, который позволяет получать качественные сплошные твердые покрытия различной толщины.

Поверхность тонких пленок имеет равномерное распределение пористых кристаллитов сферической формы. На фотографии СЭМ в поперечном сечении видно, что средняя толщина пленок лежит в диапазоне 150–200 нм. На основании статистической обработки изображений (рис. 15б, г, е, з) определены средние размеры частиц полученных пленок ZnO–Al. Согласно результатам, средний размер кристаллитов материалов 99ZnO–1Al, 97ZnO–3Al и 10ZnO–10Al лежит в диапазоне 16–20 нм, и 21–25 нм пленки 95ZnO–5Al. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчета размера частиц по областям когерентного рассеяния (п. 4.1.2.).

Таким образом, методом окислительного пиролиза получены однородные наноструктурные тонкие пленки ZnO–Al, сформированные из сферических частиц.

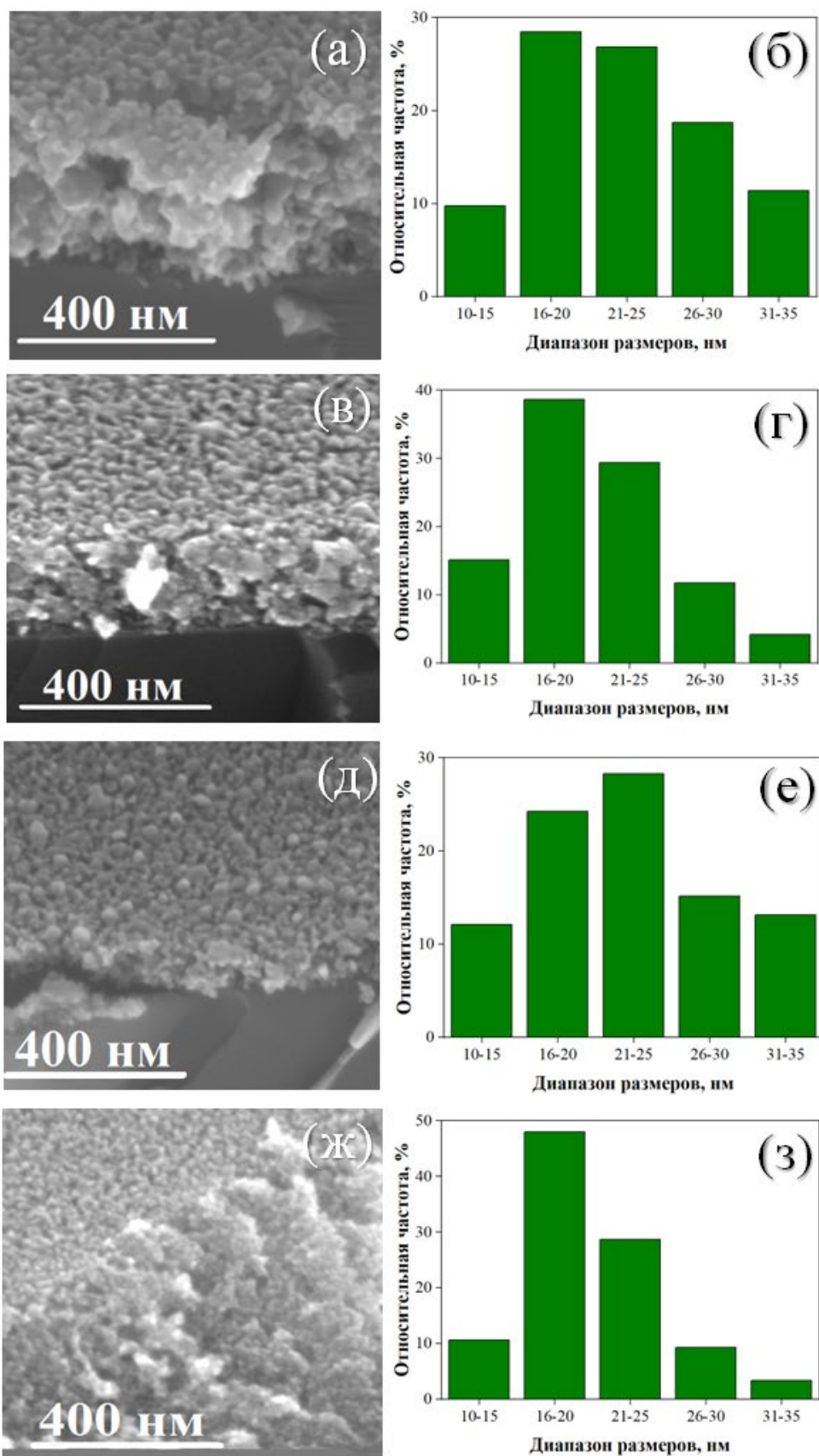


Рисунок 15 – СЭМ изображения (а, в, д, ж) и распределение нанокристаллитов (б, г, е, з) в материалах 99ZnO–1Al (а, б), 97ZnO–3Al (в, г), 95ZnO–5Al (д, е) и 90ZnO–10Al (ж, з)

На рисунке 16а представлено ПЭМ изображение тонкой пленки ZnO–Al, содержащей 10 мол.% Al<sup>3+</sup>, с разрешением в 50 нм. Аналогично, получены снимки с большим разрешением, которое составляет 20 и 1 нм (рис. 16б, в). Установлено, что пленочный материал состоит из нанокристаллитов с формой, близкой к сферической симметрии.

На основании ПЭМ изображений определено, что средний размер частиц, формирующих тонкую пленку, составляет 15–20 нм, что отлично согласуется с данными, полученными путем расчета областей когерентного рассеяния по результатам РФА (п. 4.1.2) и при статистической обработке изображений сканирующей электронной микроскопии.

Элементный анализ пленки был определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и представлен на рисунках 16г–е. Отмечается, что в синтезированном пленочном наноматериале 90ZnO–10Al содержится 5 мас.% Al, 82 мас. % Zn и 13 мас.% O. Это соответствует мольному соотношению Al:Zn = 12:88. Полученные данные хорошо согласуются с количеством солей металлов, использованных в синтезе. На основании изображений 16г-е можно прийти к выводу, что атомы алюминия, цинка и кислорода равномерно распределены в тонкой пленке. Это подтверждает ее однородность по химическому составу.

Съемка просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением была проведена для определения фазового состава пленочного материала 90ZnO–10Al. На рисунке 16в представлено ПЭМ изображение с разрешением 1 нм, и на вставке показана электронно-дифракционная картина вюрцита. Обнаружены межплоскостные расстояния, которые характерны для вюрцита: 0,264 нм (плоскость (002)) и 0,283 нм (плоскость (100)). Межплоскостных расстояний, характерных для иных фаз, таких как Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др., обнаружено не было. На основании полученных результатов установлен факт легирования оксида цинка ионами алюминия.

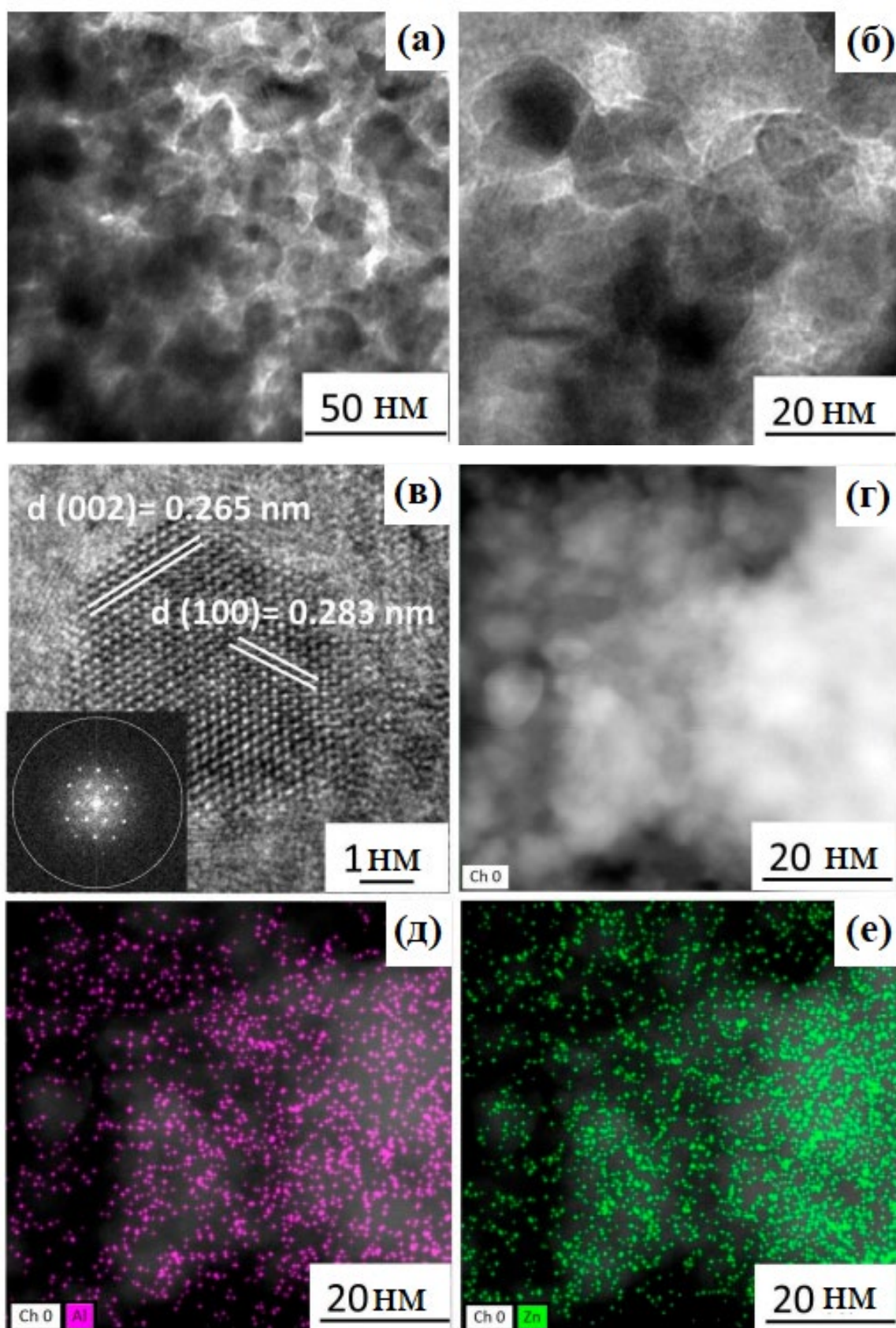


Рисунок 16 – ПЭМ фотографии пленок 90ZnO–10Al с различным увеличением (а, б), электронно-дифракционная картина ZnO (в) и результаты EDX анализа (г-е)

#### 4.1.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок

Фазовый состав тонких пленок ZnO–Al исследовался рентгенофазовым анализом. На рисунках 17–19 представлены дифракционные картины материалов ZnO–Al, прокаленных при 600, 700 и 800 °С. Рентгенограмма чистого оксида цинка добавлена для сравнения. Установлено, что пленки являются поликристаллическими и окристаллизованы в гексагональную структуру вюрцита ZnO, что подтверждается сравнением со стандартом. Наличие дифракционных максимумов других фаз не обнаружено, что свидетельствует о чистоте полученных материалов. Отсутствие вторичных фаз металлического Al или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно объяснить тем, что ионный радиус алюминия (0,54 Å) меньше ионного радиуса цинка (0,74 Å) [94], поэтому происходит замещение Zn<sup>2+</sup> на Al<sup>3+</sup> в узлах кристаллической решетки вюрцита. К аналогичным выводам пришли авторы статьи [91].

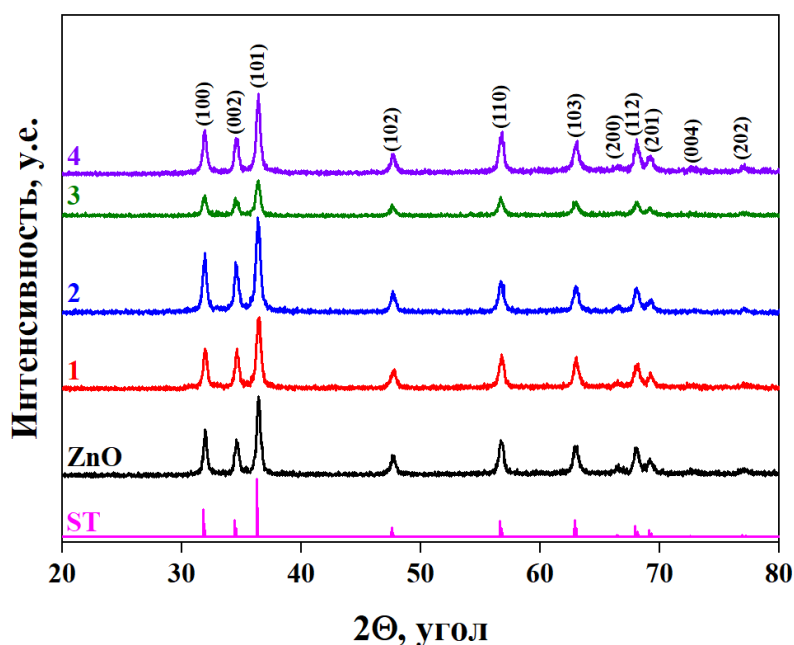


Рисунок 17 – Рентгенограммы пленок чистого ZnO, 99ZnO–1Al (1), 97ZnO–3Al (2), 95ZnO–5Al (3), 90ZnO–10Al (4), прокаленных при 600 °С, и стандартного образца ZnO из базы данных (кривая ST)

Отмечается, что интенсивность пиков материалов ZnO–Al, прокаленных при 700 °С, уменьшается по мере увеличения концентрации Al<sup>3+</sup>. Это связано с уменьшением кристалличности, что согласуется с

данными работы [93]. Однако аналогичная тенденция не наблюдается для пленок, температура синтеза которых составляет 600 и 800 °С.

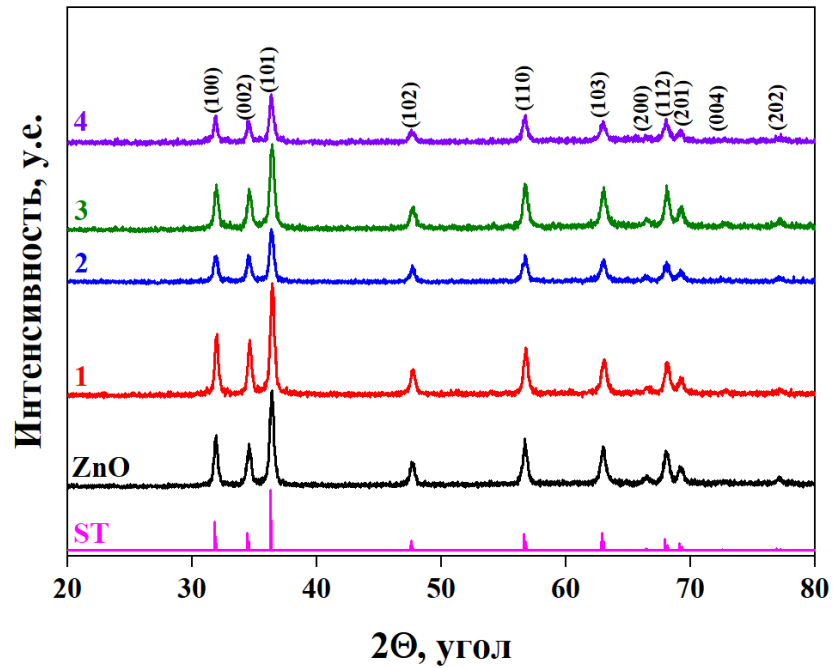


Рисунок 18 – Рентгенограммы пленок чистого ZnO, 99ZnO–1Al (1), 97ZnO–3Al (2), 95ZnO–5Al (3), 90ZnO–10Al (4), прокаленных при 700 °С, и стандартного образца ZnO из базы данных (кривая ST)

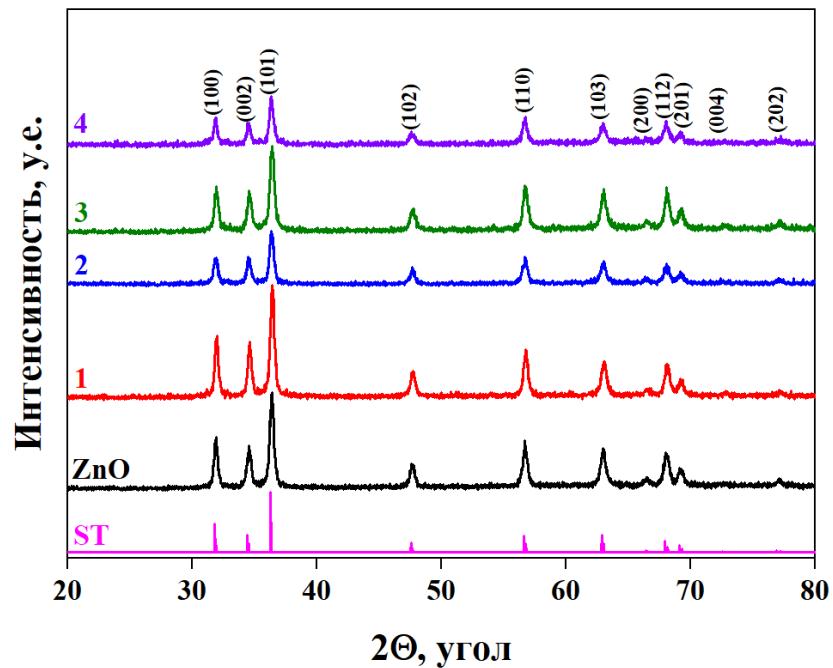


Рисунок 19 – Рентгенограммы пленок чистого ZnO, 99ZnO–1Al (1), 97ZnO–3Al (2), 95ZnO–5Al (3), 90ZnO–10Al (4), прокаленных при 800 °С, и стандартного образца ZnO из базы данных (кривая ST)

Для определения параметров ячейки и установления факта влияния добавки на структуру вюрцита проводили рентгенофазовый анализ полученных материалов на основе оксида цинка с добавлением стандарта. В качестве стандарта был выбран хлорид натрия, у которого дифракционные пики не совпадают с пиками ZnO.

На основании полученных рентгенограмм (рис. 20) наблюдается сдвиг в сторону больших углов у материала 90ZnO–10Al. Параметры  $a$  и  $c$  составляют 3,2406 и 5,2023, 3,2347 и 5,2018, 3,2352 и 5,1977 Å для чистого ZnO, 95ZnO–5Al и 90ZnO–10Al, соответственно. В соответствии с проведенными расчетами установлено, что введение добавки в структуру оксида цинка приводит к уменьшению параметров ячейки. Объясняется это тем, что алюминий, обладая меньшим ионным радиусом по сравнению с цинком, внедряется в структуру.

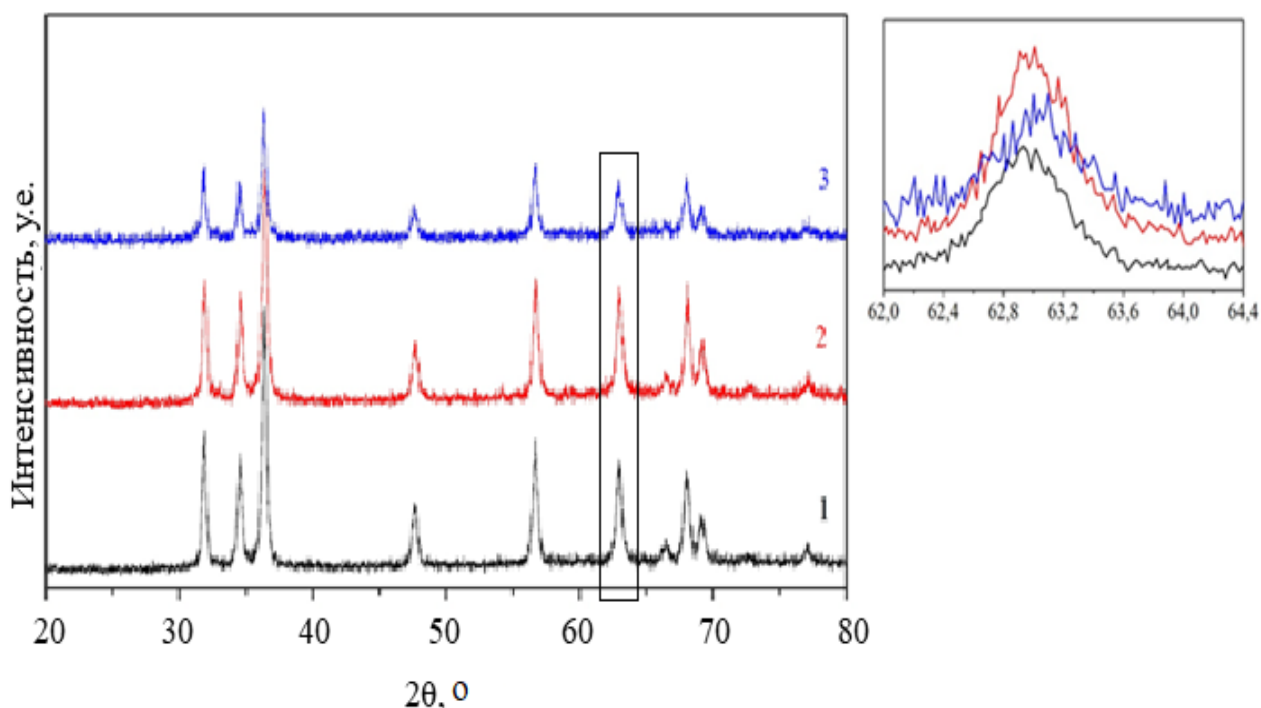


Рисунок 20 – Рентгенограммы образцов со стандартом ZnO (1), 95ZnO–5Al (2) и 90ZnO–10Al (3)

В таблице 4 представлены значения размеров частиц, микронапряжений, плотности дислокаций и удельной площади поверхности тонких пленок ZnO–Al, рассчитанные по известным формулам (2.1–2.4).

Установлено, что по мере увеличения концентрации добавки происходит уменьшение размера частиц, что обусловлено разницей в ионных радиусах ионов цинка и алюминия [96, 97]. Рассчитанные значения размеров частиц по формуле Шеррера согласуются с результатами, полученными при статистической обработке СЭМ изображений (п. 4.1.1.). Возникновение дефектов и искажений в кристаллической структуре приводит к увеличению напряжения в пленке. Появление деформации связано с образованием дислокаций на границе зерен [170]. Как видно из результатов, увеличение концентрации ионов алюминия в тонких пленках приводит к росту плотности дислокаций, что говорит о формировании большего количества дефектов в процессе получения пленочного материала.

Таблица 4 – Свойства пленок ZnO–Al, прокаленных при 600, 700, 800 °С

Состав	D, нм	$\delta \cdot 10^{-3}$ (нм <sup>2</sup> )	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	A · 10 <sup>4</sup> , м <sup>2</sup> /кг
99ZnO–1Al 600 °С	21	2,27	6,58	5,10
99ZnO–1Al 700 °С	24	1,81	5,63	4,46
99ZnO–1Al 800 °С	30	1,11	5,23	3,56
97ZnO–3Al 600 °С	20	2,50	6,88	5,35
97ZnO–3Al 700 °С	23	1,89	5,99	4,65
97ZnO–3Al 800 °С	29	1,19	4,91	3,69
95ZnO–5Al 600 °С	19	2,77	6,76	5,63
95ZnO–5Al 700 °С	21	2,27	6,35	5,10
95ZnO–5Al 800 °С	24	1,81	5,40	4,46
90ZnO–10Al 600 °С	18	3,10	6,47	5,95
90ZnO–10Al 700 °С	20	2,50	5,80	5,35
90ZnO–10Al 800 °С	23	1,89	5,79	4,65

На рисунке 21 представлена зависимость текстурных коэффициентов (ТК) от концентрации ионов алюминия в составе тонких пленок ZnO–Al. Ориентация роста пленки только вдоль с-оси осуществляется в материале

99ZnO–1Al. ТК (002) и (100) пленок 97ZnO–3Al и 95ZnO–5Al имеют близкие значения, следовательно, рост частиц происходит случайным образом. Особенно это видно на основании ТК материала 90ZnO–10Al, значения которых близки.

Таким образом, установлено, что добавка ионов алюминия приводит к изменению ориентации роста частиц, формирующих пленку, что может вызывать деформации и напряжения в кристаллической решетке. Это подтверждается рассчитанными значениями плотности дислокаций и микронапряжений.

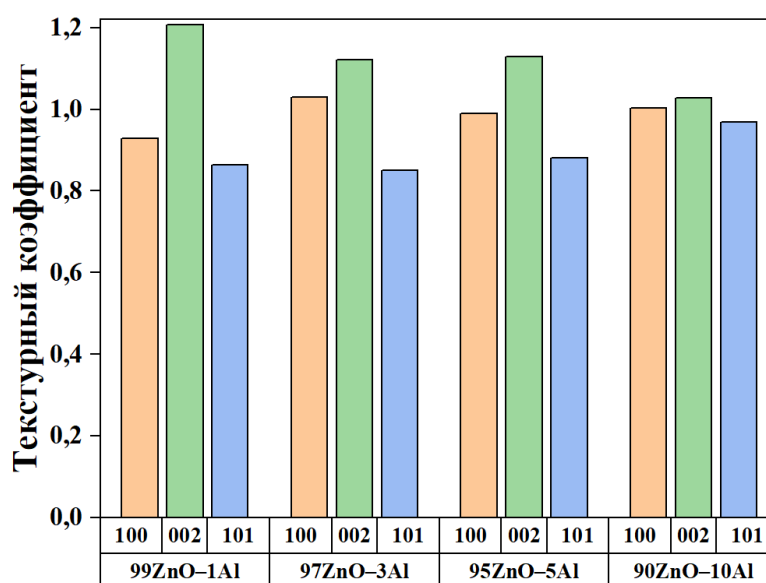


Рисунок 21 – Зависимость текстурного коэффициента от состава пленки ZnO–Al

Помимо влияния добавки, важным параметром синтеза, определяющим фазовый состав, а также размеры кристаллитов, является температура прокаливания [171, 172]. Для изучения влияния этого фактора проводили рентгенофазовый анализ полученных материалов. На рисунках 22, 23 представлены рентгенограммы материалов 99ZnO–1Al и 97ZnO–3Al, прокаленных при 600, 700 и 800 °С. Аналогичные закономерности характерны для 95ZnO–5Al и 90ZnO–10Al. Было обнаружено, что с повышением температуры отжига плотность дислокаций и напряжение в пленках уменьшается (табл. 4). Этот факт можно объяснить тем, что при

увеличении температуры синтеза уменьшается концентрация дефектов за счет уменьшения доли поверхностных атомов [173]. Интенсивность пиков на рентгенограммах увеличивается, что говорит об улучшении степени кристаллизации. Исходя из результатов, приведенных в таблицы 4, видно, что размер кристаллитов увеличивается, что согласуется с другими исследованиями [174].

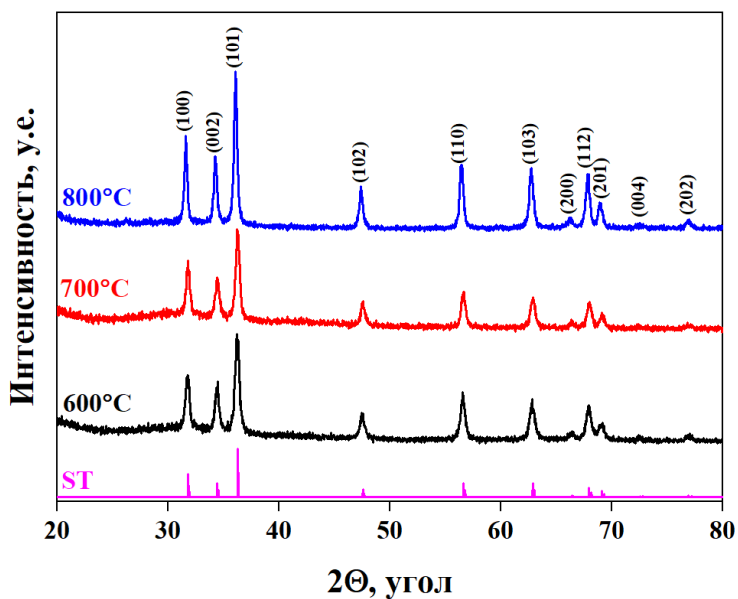


Рисунок 22 – Рентгенограммы материалов 99ZnO–1Al, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартного образца из базы данных (кривая ST)

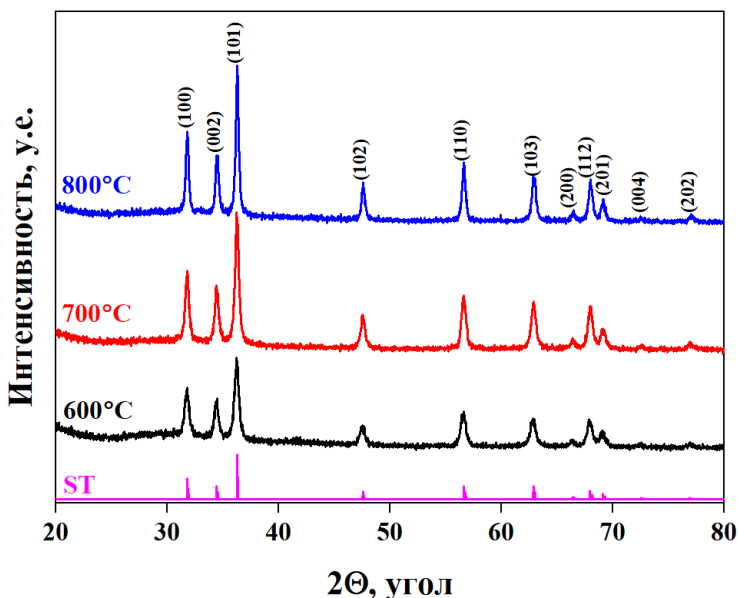


Рисунок 23 – Рентгенограммы материалов 97ZnO–3Al, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартного образца из базы данных (кривая ST)

### 4.1.3. Исследование оптических свойств пленок

Оптические свойства трехслойных пленок ZnO–Al, прокаленных при 600 и 700 °С, изучались по спектрам оптического пропускания в диапазоне длин волн 200–1000 нм (рис. 24а, б). Установлено, что материалы, температура синтеза которых составляет 600 °С, являются оптически прозрачными в диапазоне от 400 до 1000 нм. Коэффициент пропускания имеет значение более 94 % для всех материалов (рис. 24а). Тонкая пленка 97ZnO–3Al характеризуется наименьшим оптическим пропусканием в видимой области спектра (> 94 %). Наибольшей прозрачностью обладает пленочный материал 95ZnO–5Al, коэффициент пропускания которого составляет более 99 %. В области видимого света коэффициент пропускания для всех материалов имеет близкие значения.

В диапазоне ультрафиолетового излучения самым высоким коэффициентом пропускания обладает материал 97ZnO–3Al, а самым низким – 90ZnO–10Al.

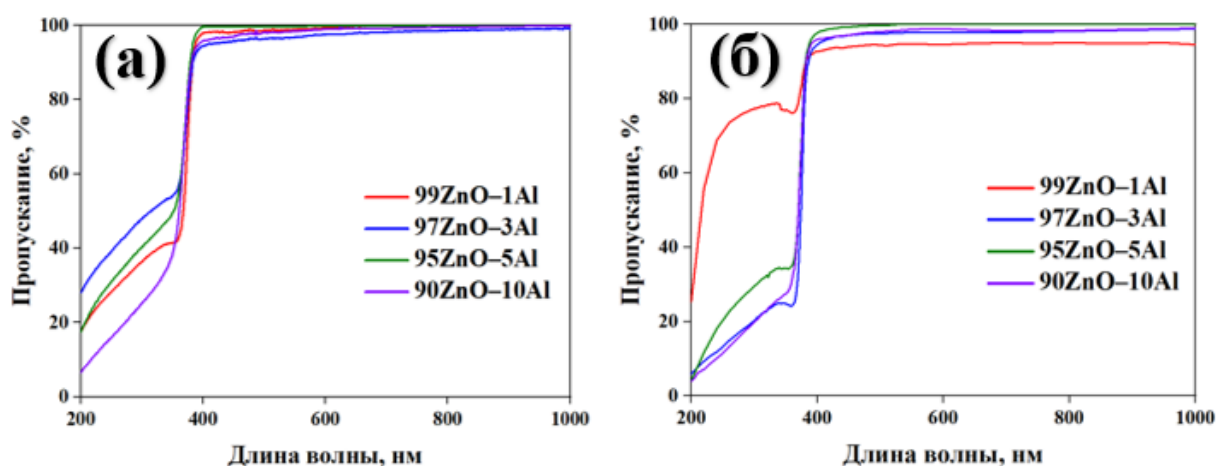


Рисунок 24 – Спектры оптического пропускания материалов ZnO–Al, прокаленных при 600 (а) и 700 °С (б)

Из оптических спектров материалов ZnO–Al, прокаленных при 700 °С, видно, что они также характеризуются высокой прозрачностью в видимой области спектра (более 92 %) (рис. 24б). В УФ области наиболее прозрачным является материал 99ZnO–1Al. Однако после 400 нм коэффициент пропускания этого материала имеет меньшее значение, по сравнению с

97ZnO–3Al, 95ZnO–5Al и 90ZnO–10Al. Наибольшей прозрачностью обладает тонкая пленка 95ZnO–5Al с коэффициентом пропускания более 98 %.

На основании полученных спектров была рассчитана ШЗЗ прямых переходов тонких пленок ZnO–Al. На рисунках 25, 26 представлены графики Таука пленочных материалов ZnO–Al, прокаленных при 600 и 700 °С. Представленные в таблице 5 результаты указывают, что ШЗЗ материалов ZnO–Al несколько больше, чем у чистого оксида цинка ( $E_g = 3,30$  эВ) [13]. Из полученных значений видно, что введение ионов алюминия в структуру ZnO приводит к увеличению ширины энергетического зазора [175]. Это можно объяснить эффектом Бурштейна-Мосса, на основании которого увеличение содержания  $Al^{3+}$  в структуре вюрцита приводит к увеличению носителей заряда, они заполняют область уровня Ферми. Дальнейший рост количества электронов вызывает увеличение уровня Ферми в зоне проводимости вырожденных полупроводников. Вследствие этого происходит уширение энергетической зоны [176].

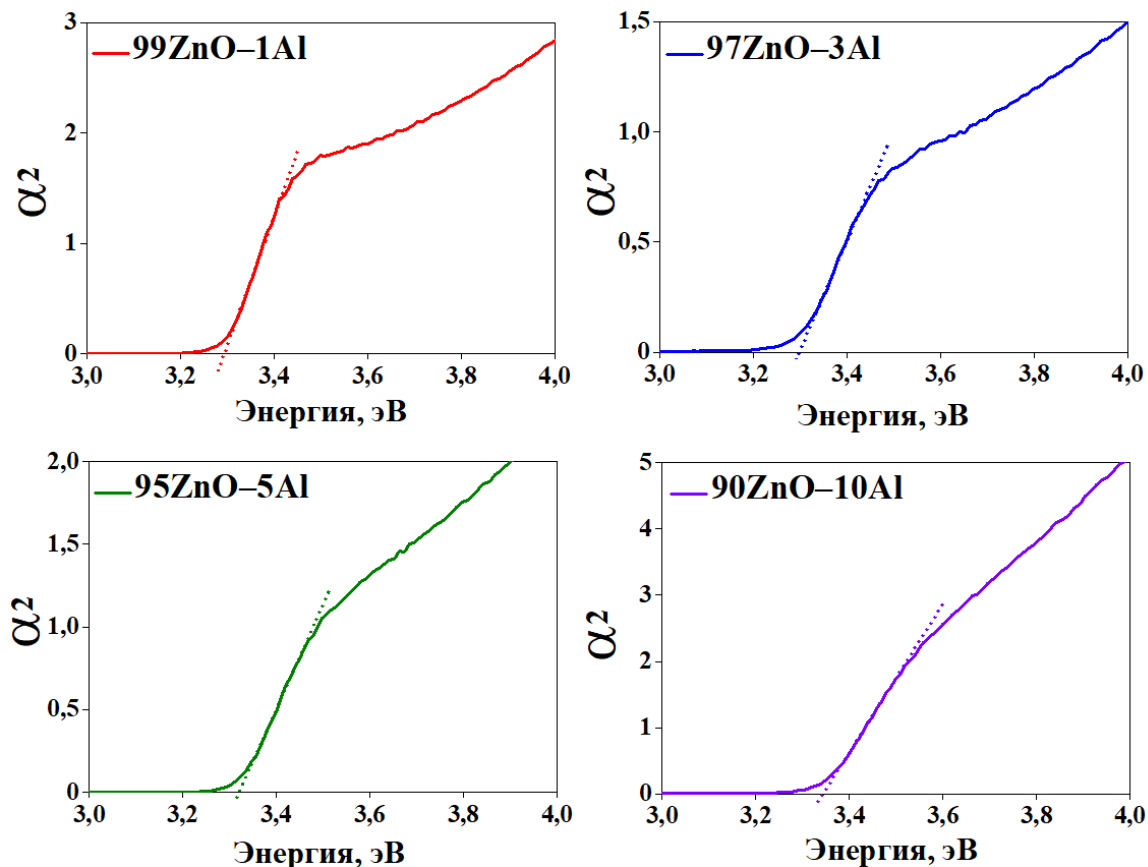


Рисунок 25 – Графики Таука пленок ZnO–Al, прокаленных при 600 °С

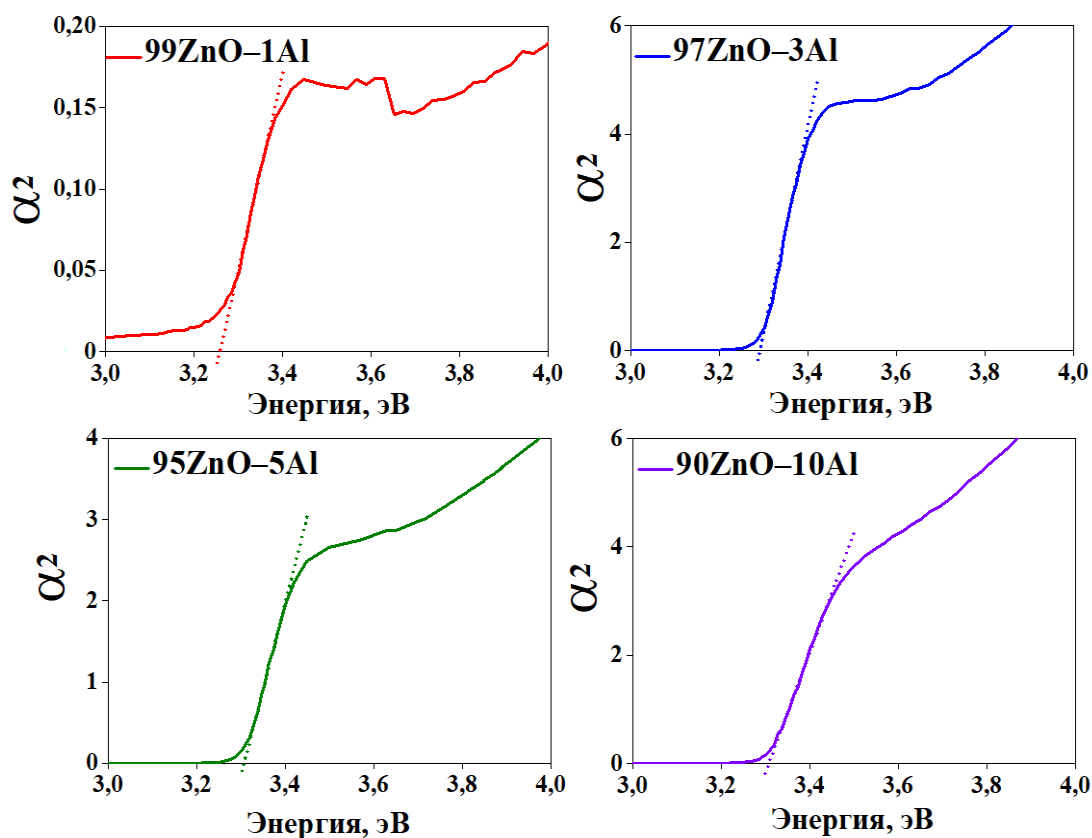


Рисунок 26 – Графики Таука пленок ZnO–Al, прокаленных при 700 °С

Таблица 5 – Ширина запрещенной зоны пленочных материалов ZnO–Al, прокаленных при 600, 700 и 800 °С

Состав пленки	99ZnO–1Al			97ZnO–3Al		95ZnO–5Al			90ZnO–10Al	
	600	700	800	600	700	600	700	800	600	700
Т обжига, °С	600	700	800	600	700	600	700	800	600	700
Ширина ЗЗ, эВ	3,30	3,26	3,20	3,30	3,29	3,32	3,30	3,23	3,34	3,31

Известно, что температура прокаливания оказывает существенное влияние на оптические свойства пленочных материалов ZnO–Al [171, 177]. На рисунке 27 представлены спектры пропускания тонких пленок 95ZnO–5Al, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм. Установлено, что по мере увеличения температуры отжига наблюдается уменьшение коэффициента пропускания. В УФ области спектра

пленки пропускают менее 70 % света. Наименее оптически прозрачной является пленка, прокаленная при 600 °С. В диапазоне волн выше 400 нм коэффициент пропускания пленки 95ZnO–5Al составляет более 90 %. Максимальным пропусканием (более 99,7 %) характеризуется пленка, прокаленная при 600 °С. Пленочный материал 95ZnO–5Al, температура синтеза которого составляет 800 °С, является наименее оптически прозрачным в диапазоне видимого света. На основании температурной зависимости оптического пропускания можно утверждать, что оптимальной температурой, позволяющей получать оптически прозрачные покрытия, является 600 °С, это также подтверждено в п. 3.2.

ШЗЗ материалов 99ZnO–1Al и 95ZnO–5Al, прокаленных при разных температурах, определена с помощью графиков Таука. На основании результатов, приведенных в таблице 5, видно, что при увеличении температуры синтеза ШЗЗ уменьшается. Это может быть связано с увеличением размера частиц, формирующих тонкую пленку [102].

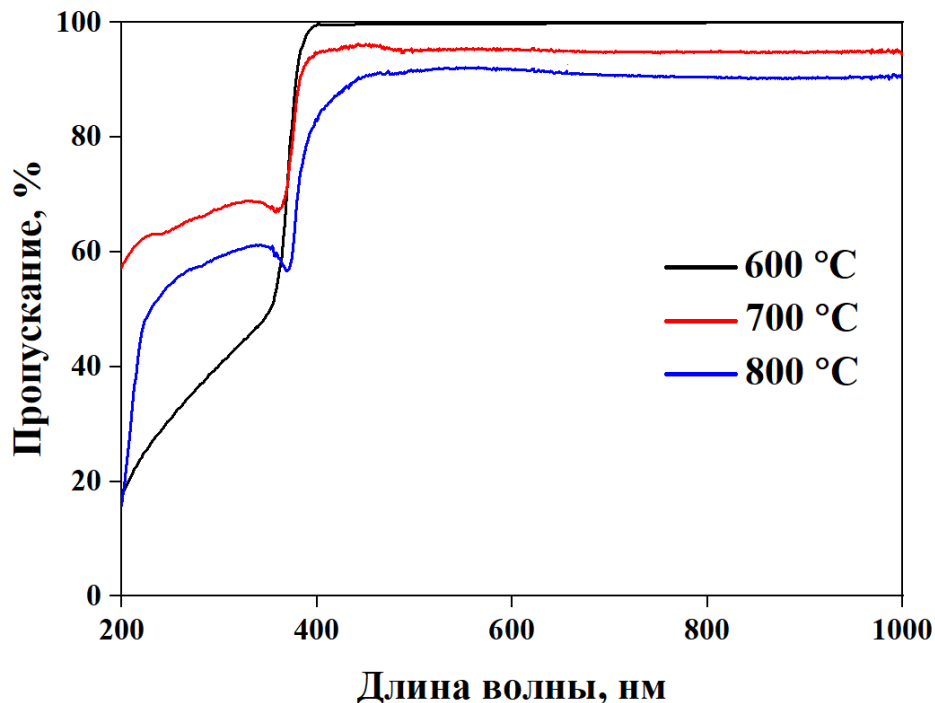


Рисунок 27 – Спектры оптического пропускания пленок 95ZnO–5Al, прокаленных при 600, 700 и 800 °С

В таблице 6 представлено сравнение свойств пленочных наноматериалов ZnO–Al, полученных разными методами синтеза. Отмечается, что в литературе встречаются противоречивые результаты влияния добавки алюминия на структуру оксида цинка. Так, изменяя метод синтеза, можно получить частицы, размер которых составляет не более 30 нм [91, 177] и более 100 нм [95, 96, 99]. Это в свою очередь существенно влияет на пропускающую способность тонких пленок. В общем, пленки ZnO–Al характеризуются большим коэффициентом оптического пропускания в видимой области, что обусловлено эффектом Бурштейна-Мосса, при котором перекрываются состояния в зоне проводимости, имеющие низкие энергии, и реализуются переходы к энергиям, превышающим уровень Ферми [98].

Помимо природы и концентрации допирующего агента оказывает влияние на ШЗЗ, а значит и на функциональные свойства и практическое применение получаемых пленок, температура синтеза, по мере увеличения которой происходит увеличение размера частиц, связанное с процессом агломерации.

Следует отметить преимущества метода окислительного пиролиза, благодаря которому были получены тонкие пленки ZnO–Al, размер частиц которых не превышает 30 нм, являющиеся оптически прозрачными в видимой области спектра с коэффициентом пропускания более 85 %.

Таблица 6 – Сравнение свойств пленочных материалов ZnO–Al, полученных разными методами синтеза

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол.%	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
1	Спрей пиролиз	420	0-10	20–42 ↓	-	≥ 85 ↓	3,18–3,35 ↑	[93]
2	Спрей пиролиз	350	0-4	12-25 ↓	-	≤85 ↓	3,30-3,36 ↑	[178]
3	Спрей пиролиз	350	0-5	13-17	210	≤83 ↓	3,09-3,19 ↓	[91]
4	Золь-гель	500	0-8	97-117 ↓	200	≥97 ↓	3,30-3,37 ↑	[96]
5	Золь-гель	500	0-4	20-32 ↓	265-320	≥95 ↓	3,24-3,27 ↑	[97]
6	Золь-гель	500	0-3,5	71–234 ↓	292-502	≥95	3,25–3,30 ↑	[99]
7	Магнетронное распыление	20 200-400	2	24 27-43	400	≥ 85	3,32 3,35-3,51	[102]
8	Магнетронное распыление	20	0-4	41-160 ↓	130-211	≥ 85	3,4	[95]
9	Электроосаждение	70	0-5	33–54 ↑	-	≥ 80 ↑	3,22-3,47	[98]

продолжение таблицы 6

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол.%	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
10	Импульсное лазерное напыление	1000	1-6	28–45 ↓	200	85-90	3,41 -3,45 ↑	[101]
11	Атомно-слоевое осаждение	60-250	1-12	-	40-45	≈ 85	3,2–3,55 ↑	[179]
12	Гидротермальный метод	90	5-20	-	300	55-90 ↓	3,78-3,91 ↓	[92]
13	Ультразвуковой CVD с распылением	450	0-8	30-56 ↓	-	75-90 ↓	3,22-3,92	[100]
14	Радиочастотное распыление	20	10	-	230	≈ 60	3,90	[151]
14	Окислительный пиролиз	600 700 800	1-10	18–21 20–24 23–30 ↓	150-200	≥94 ≥92 ≥85	3,30–3,34 3,26–3,31 3,20–3,23 ↑	Данная работа [162, 171, 177]

\* - обозначения: стрелки показывают увеличение (↑) или уменьшение (↓) размеров частиц, оптического пропускания или ШЗЗ при увеличении концентрации вводимой добавки.

#### 4.1.4. Исследование электрофизических свойств пленок

Полупроводниковые свойства полученных пленок модифицированного оксида цинка оценивали с применением анализа кривых Мотта-Шоттки, который позволяет оценить тип проводимости, концентрацию носителей заряда и потенциал плоской зоны. На рисунке 28 представлен график Мотта-Шоттки тонкой пленки 90ZnO-10Al, прокаленной при 600 °С.

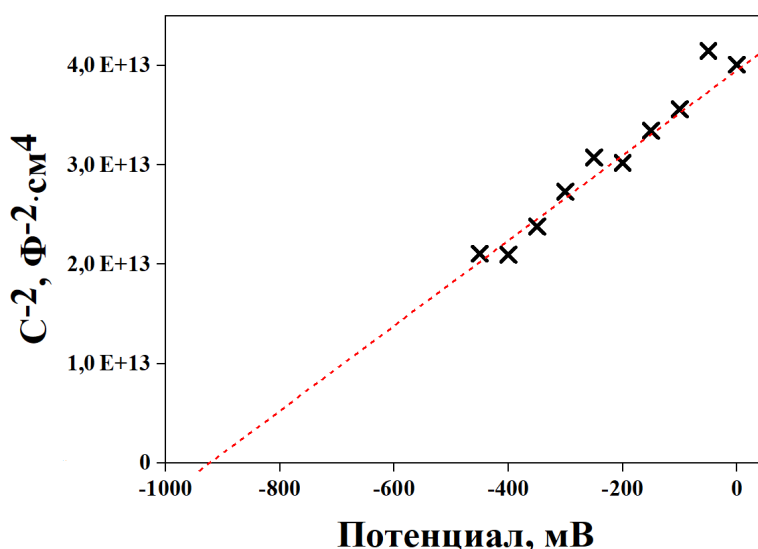


Рисунок 28 – График Мотта-Шоттки пленки 90ZnO-10Al

Как отмечалось ранее, ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются полупроводниками, проявляющими n-тип проводимости. Для полученного пленочного материала также наблюдается n-тип проводимости, что экспериментально подтверждается положительным наклоном прямой на графике зависимости  $1/C^2 - V$ . Значение потенциала плоской зоны составляет -922 мВ, что меньше, чем у чистого ZnO. Аналогичные закономерности наблюдаются в работе [180]. Концентрация носителей заряда равна  $3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что больше по сравнению с чистым оксидом цинка ( $N_D = 3,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Это можно объяснить увеличением количества основных носителей заряда – электронов – по мере введения допирующего агента.

#### 4.1.5. Исследование фоточувствительных свойств пленок

Исследование фоточувствительных свойств тонких пленок ZnO-Al, прокаленных при 600 °С, проводилось под действием излучения светодиода с

длиной волны 400 нм. На рисунке 29 представлена зависимость сопротивления пленок от времени воздействия излучения.

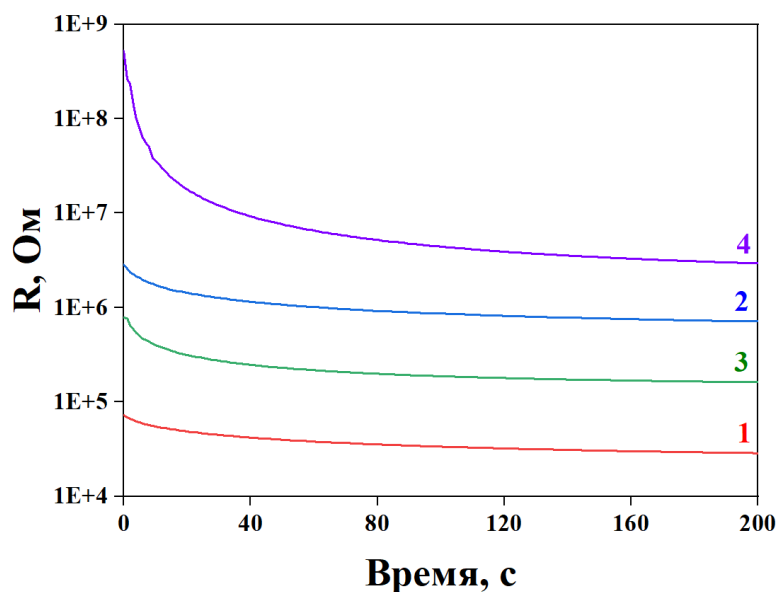


Рисунок 29 – Временная зависимость сопротивления материалов 99ZnO–1Al (1), 97ZnO–3Al (2), 95ZnO–5Al (3) и 90ZnO–10Al (4) при воздействии излучения с длиной волны 400 нм

На основании полученных результатов установлено, что увеличение концентрации добавки в структуре вюрцита существенно повышает сопротивление материалов. В таблице 7 представлено время фотоотклика и среднего времени жизни носителей заряда. Отмечается, что значения  $t_{0,9}$  и  $\tau$  меньше по сравнению с аналогичными величинами чистого ZnO (п. 2.2.6.), и уменьшаются по мере увеличения концентрации допирующего агента. Это может быть связано с увеличением концентрации носителей заряда, возникающим в процессе допирования ZnO. Это согласуется с рассчитанными значениями (п. 4.1.4.).

Таблица 7 – Время фотоотклика и среднее время жизни носителей заряда пленок ZnO–Al

Состав	99ZnO–1Al	97ZnO–3Al	95ZnO–5Al	90ZnO–10Al
$t_{0,9}$ , с	132	87	61	7
$\tau$ , с	34	17	12	2

## 4.2. Тонкие пленки композитов ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 4.2.1. Морфология поверхности пленочных материалов

Сканирующей электронной микроскопией исследовалась морфология пленочных материалов ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, также были оценены размеры кристаллитов. На СЭМ микрофотографиях (рис. 30а, в, д, ж) представлены трехслойные пленки ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученные на кремниевых подложках и прокаленные при 600 °С. Можно увидеть, что более мелкие частицы оксида цинка образуют покрытие, в котором хорошо различимы крупные кристаллиты Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Установлено, что введение добавки оксида кобальта в структуру вюрцита способствует слипанию более мелких частиц и образованию агломератов. Особенно процесс агломерации характерен для материалов, содержащих максимальную концентрацию добавки, а именно 95ZnO–5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

По данным СЭМ, толщина пленочных материалов составляет 150–200 нм. Расчет размеров частиц, составляющих пленки, был проведен с использованием статистического анализа СЭМ изображений (рис. 30б, г, е, з). Было обнаружено, что размер частиц увеличивается с ростом концентрации оксида кобальта. Согласно результатам, размер кристаллитов лежит в диапазоне 16–20 нм для 99ZnO–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и 21–25 нм для 97ZnO–3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 95ZnO–5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями размера частиц, определенными по формуле Шеррера (п. 4.2.2.).

Отмечается, что кристаллиты, формирующие пленочный материал, имеют преимущественно сферическую форму вне зависимости от концентрации допирующего агента. Кроме того, на поверхности пленки отсутствуют дефекты и трещины. Это подтверждает то, что методом окислительного пиролиза удастся получить наноструктурные сплошные пленочные материалы ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

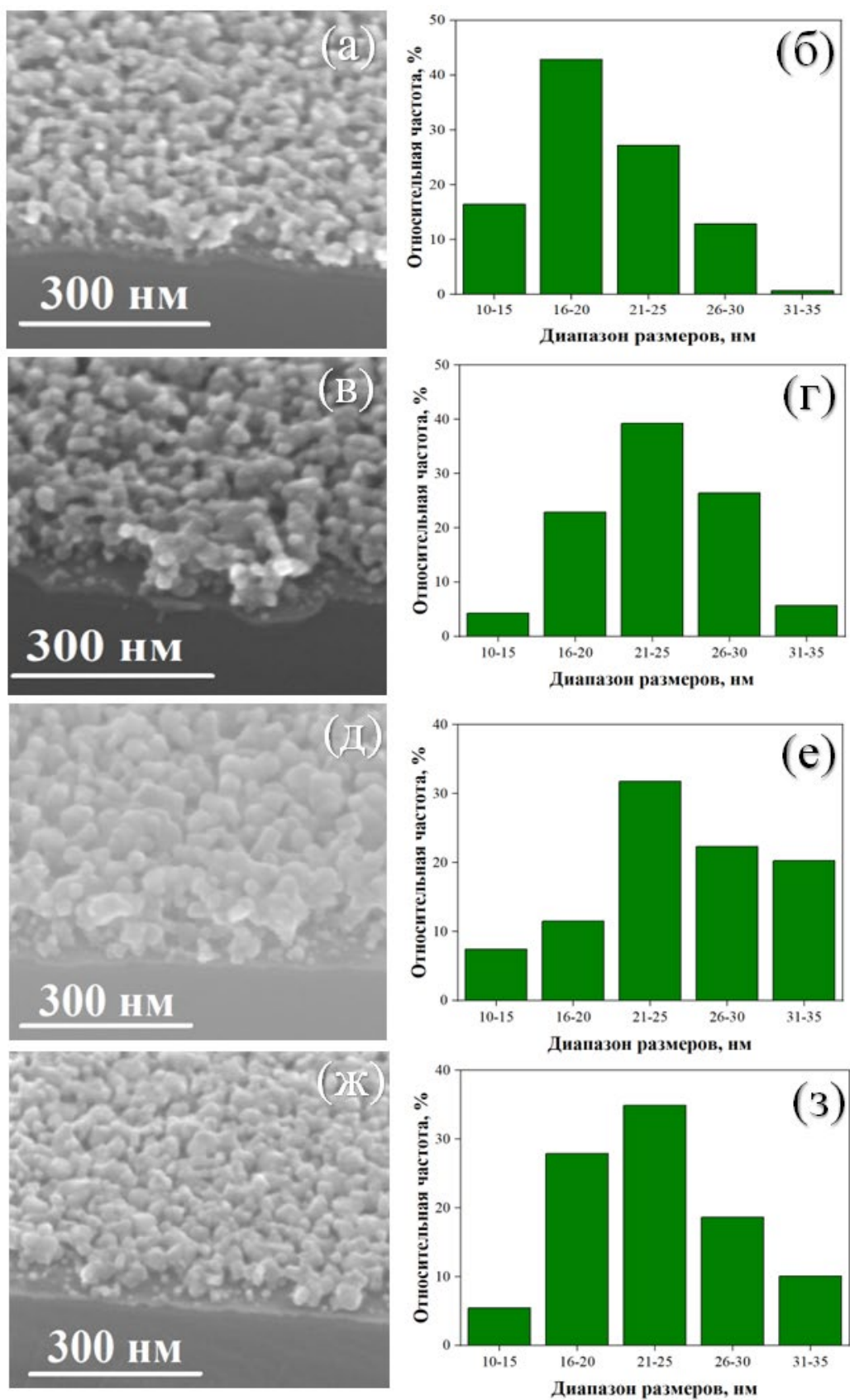


Рисунок 30 – СЭМ изображения (а, в, д, ж) и распределение нанокристаллитов (б, г, е, з) в материалах 99ZnO-1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а, б), 97ZnO-3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (в, г), 95ZnO-5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (д, е) и 90ZnO-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ж, з)

Отмечается, что увеличение температуры синтеза приводит к изменению структуры тонких пленок  $ZnO-Co_3O_4$ . На рисунке 31 показаны СЭМ изображения пленочных материалов  $95ZnO-5Co_3O_4$ , прокаленных при 700 и 800 °С. Видно, что поверхность пленок стала неоднородной, частицы расположены менее плотно относительно друг друга, по сравнению с кристаллитами, формирующими пленку  $95ZnO-5Co_3O_4$ , прокаленную при 600 °С. Установлено, что по мере роста температуры прокаливания увеличивается размер частиц, формирующих пленочный материал. Так, большая часть кристаллитов материала, отожженного при 700 °С, имеет средний размер в диапазоне 31–40 и 41–50 нм, и 36–55 нм для пленки  $95ZnO-5Co_3O_4$ , прокаленной при 800 °С. Результаты, полученные статистической обработкой СЭМ фотографий, совпадают с рассчитанными ранее значениями (п. 4.2.2).

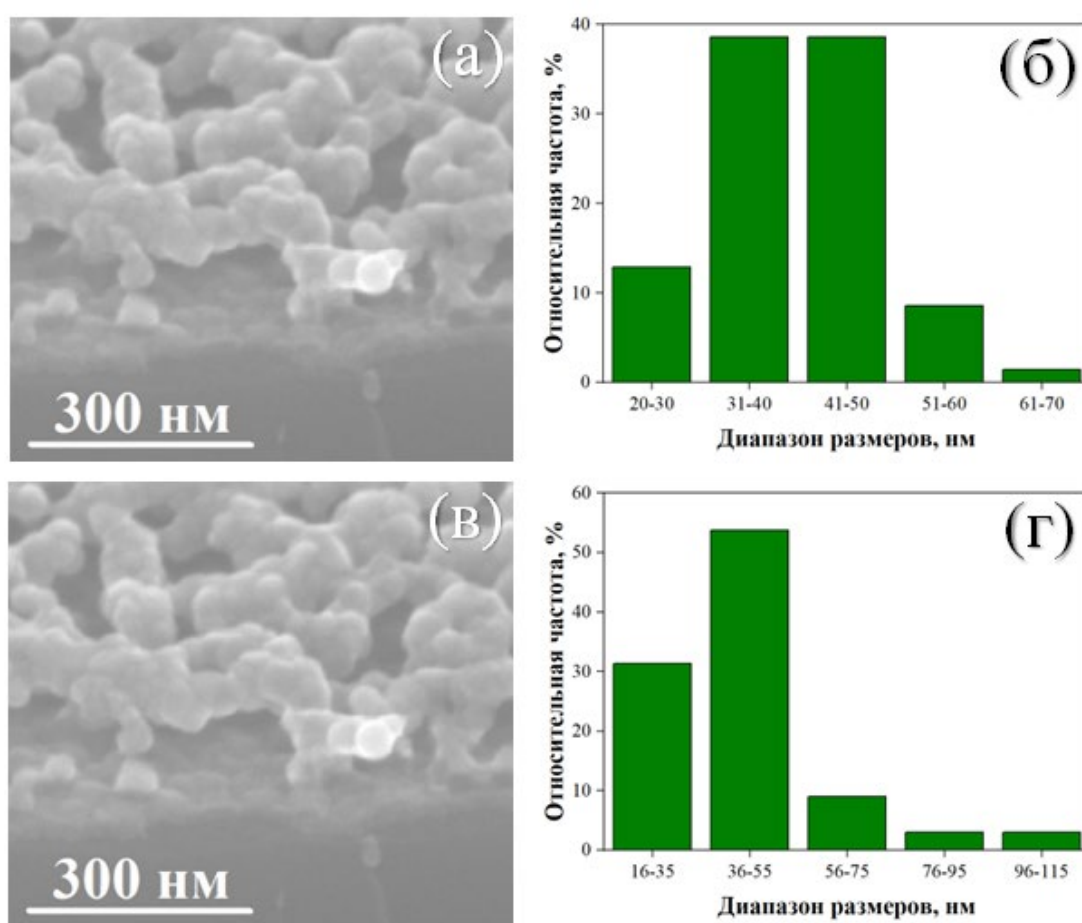


Рисунок 31 – СЭМ изображения (а, в) и распределение нанокристаллитов (б, г) в материалах  $95ZnO-5Co_3O_4$ , прокаленных при 700 (а, б) и 800 °С (в, г)

#### 4.2.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок

Фазовый состав пленочных материалов  $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученных при температуре синтеза 600, 700 и 800 °С, исследовался рентгенофазовым анализом (рис. 32–34). Для сравнения представлены дифракционные картины чистых  $\text{ZnO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Установлено, что основной фазой является гексагональная структура вюрцита оксида цинка, это обосновано совпадением дифракционных максимумов со стандартом. По мере увеличения содержания оксида кобальта, в материалах  $95\text{ZnO}-5\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$  обнаружены пики, характеризующие структуру кубической шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Причем пики вюрцита более выражены по сравнению с пиками шпинели. Таким образом, полученные результаты подтверждают формирование поликристаллического композитного материала  $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$  [181]. Подобные результаты, указывающие на формирование композита, были получены в работе [104].

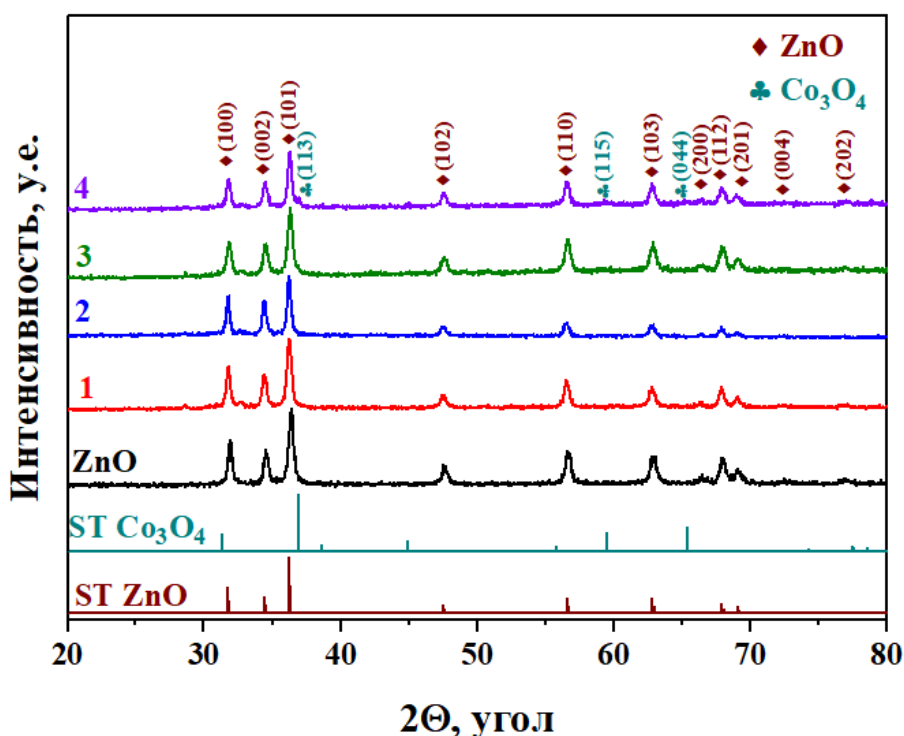


Рисунок 32 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого  $\text{ZnO}$ ,  $99\text{ZnO}-1\text{Co}_3\text{O}_4$  (1),  $97\text{ZnO}-3\text{Co}_3\text{O}_4$  (2),  $95\text{ZnO}-5\text{Co}_3\text{O}_4$  (3),  $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$  (4), прокаленных при 600 °С, и стандартных образцов  $\text{ZnO}$  (кривая ST  $\text{ZnO}$ ) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (кривая ST  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) из базы данных

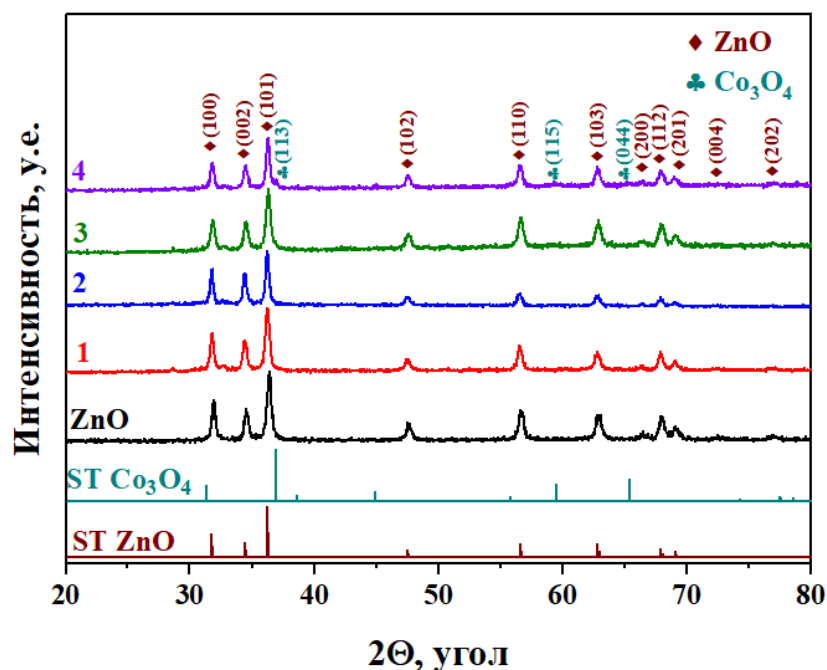


Рисунок 33 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), 97ZnO–3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2), 95ZnO–5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3), 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4), прокаленных при 700 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кривая ST Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) из базы данных

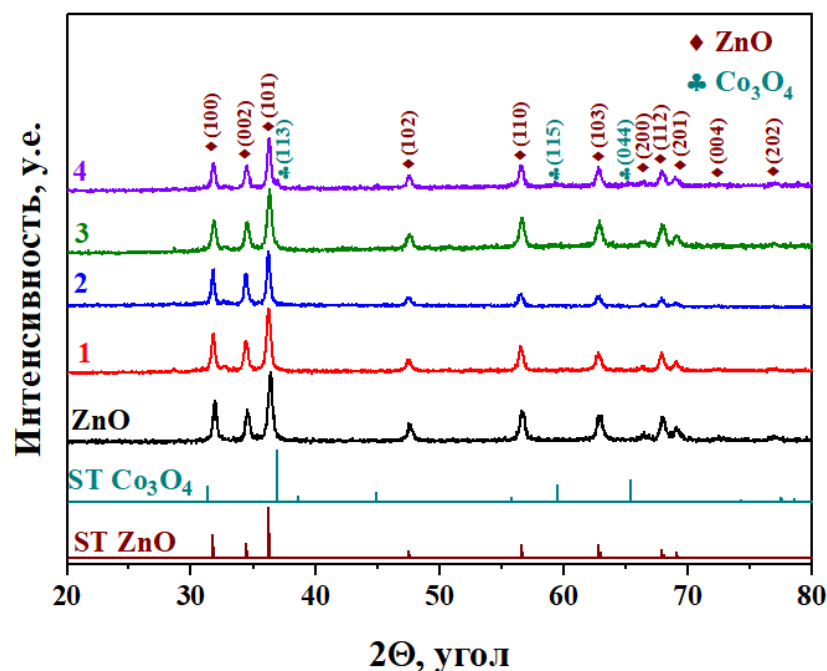


Рисунок 34 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), 97ZnO–3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2), 95ZnO–5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3), 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4), прокаленных при 800 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кривая ST Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) из базы данных

В таблице 8 представлены значения размеров частиц, плотности дислокаций, микродеформаций и удельной площади поверхности полученных пленочных материалов ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Видно, что при увеличении содержания оксида кобальта в составе композита размер частиц увеличивается, что сопоставимо с результатами анализа СЭМ изображений. Аналогичная тенденция наблюдается в исследованиях [164, 182]. Несмотря на то, что ионный радиус кобальта меньше, чем у иона цинка [94], не происходит ожидаемого замещения одних атомов на другие, а формируется композитный материал. Уменьшение значений плотности дислокаций, микронапряжений и удельной площади поверхности указывает на положительное влияние добавки оксида кобальта на тонкие пленки, что связано с улучшением кристалличности материалов и уменьшением дефектов.

Таблица 8 – Свойства тонких пленок ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, прокаленных при 600, 700 и 800 °С

Состав	D, нм	$\delta \cdot 10^{-3}$ (нм <sup>-2</sup> )	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	A · 10 <sup>4</sup> , м <sup>2</sup> /кг
99ZnO–1Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 600 °С	19	2,77	5,95	5,63
99ZnO–1Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 700 °С	22	2,09	4,90	4,86
99ZnO–1Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 800 °С	32	0,98	3,10	3,34
97ZnO–3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 600 °С	20	2,50	5,05	5,35
97ZnO–3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 700 °С	23	1,89	4,44	4,65
97ZnO–3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 800 °С	36	0,77	2,84	2,97
95ZnO–5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 600 °С	22	2,09	5,10	4,86
95ZnO–5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 700 °С	28	1,27	3,94	3,82
95ZnO–5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 800 °С	41	0,60	2,68	2,61
90ZnO–10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 600 °С	23	1,89	4,30	4,65
90ZnO–10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 700 °С	31	1,04	3,84	3,45
90ZnO–10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 800 °С	42	0,57	2,67	2,55

Зависимость текстурных коэффициентов от концентрации вводимой добавки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в структуру вюрцита представлена на рисунке 35. Преимущественная ориентация роста пленки вдоль с-оси наблюдается только для материала  $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$ . ТК (002), (100) и (101) материалов  $99\text{ZnO}-1\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $95\text{ZnO}-5\text{Co}_3\text{O}_4$  имеют близкие значения, поэтому в данном случае имеет место случайное направление роста кристаллитов, формирующих пленку. Ориентация роста пленочного материала  $97\text{ZnO}-3\text{Co}_3\text{O}_4$  направлена вдоль плоскости (101). Отмечается, что с увеличением концентрации допирующего агента рост пленки приобретает направленность, и как следствие, происходит уменьшение дефектов в структуре, что согласуется с уменьшением величин плотности дислокаций и микронапряжений (табл. 8).

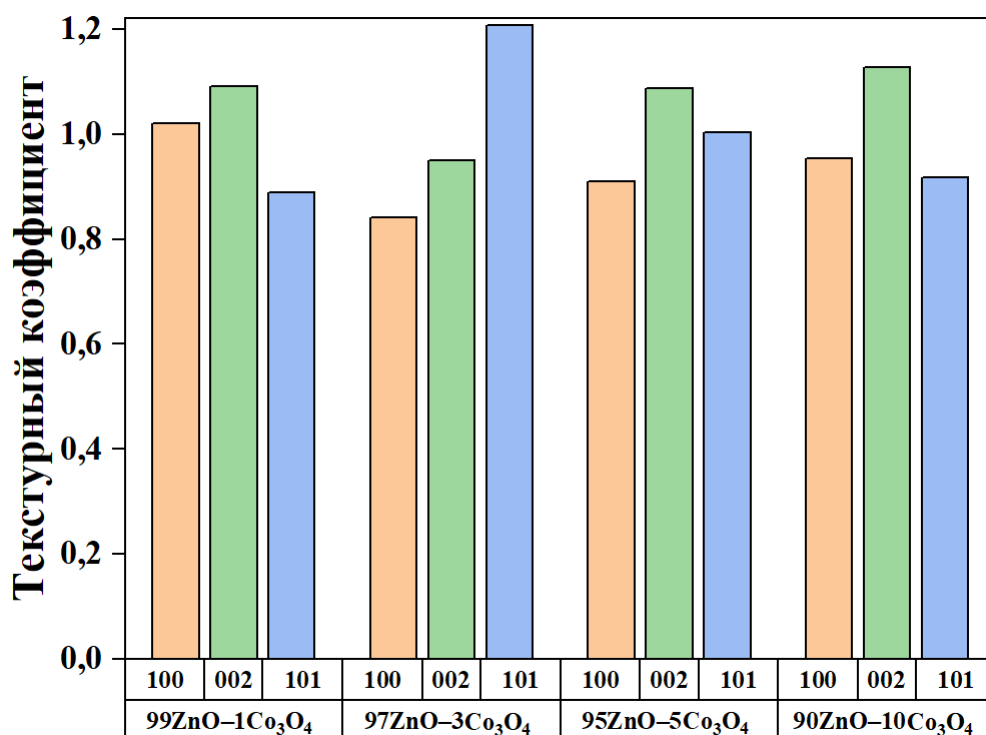


Рисунок 35 – Зависимость текстурного коэффициента от состава композита  $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$

Температура прокаливания оказывает существенное влияние на фазовый состав и размеры кристаллитов полученных материалов. Путем варьирования температуры синтеза возможно добиться получения тонких пленок с необходимыми параметрами. На рисунках 36, 37 представлены

рентгенограммы материалов  $95\text{ZnO}-5\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$ , прокаленных при 600, 700 и 800 °С. Аналогичные дифракционные картины получены для  $99\text{ZnO}-1\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $97\text{ZnO}-3\text{Co}_3\text{O}_4$ . Установлено, что при повышении температуры синтеза интенсивность пиков увеличивается. Это обусловлено тем, что кристалличность материалов улучшается. При повышении температуры от 600 до 800 °С пики становятся более узкими. Этот факт можно объяснить увеличением размера кристаллитов [183, 184], что подтверждается полученными значениями (D) в таблице 8. При этом уменьшаются значения плотности дислокаций и деформаций, что указывает на снижение количества дефектов в структуре тонких пленок. Полученные результаты хорошо согласуются с опубликованными данными [185].

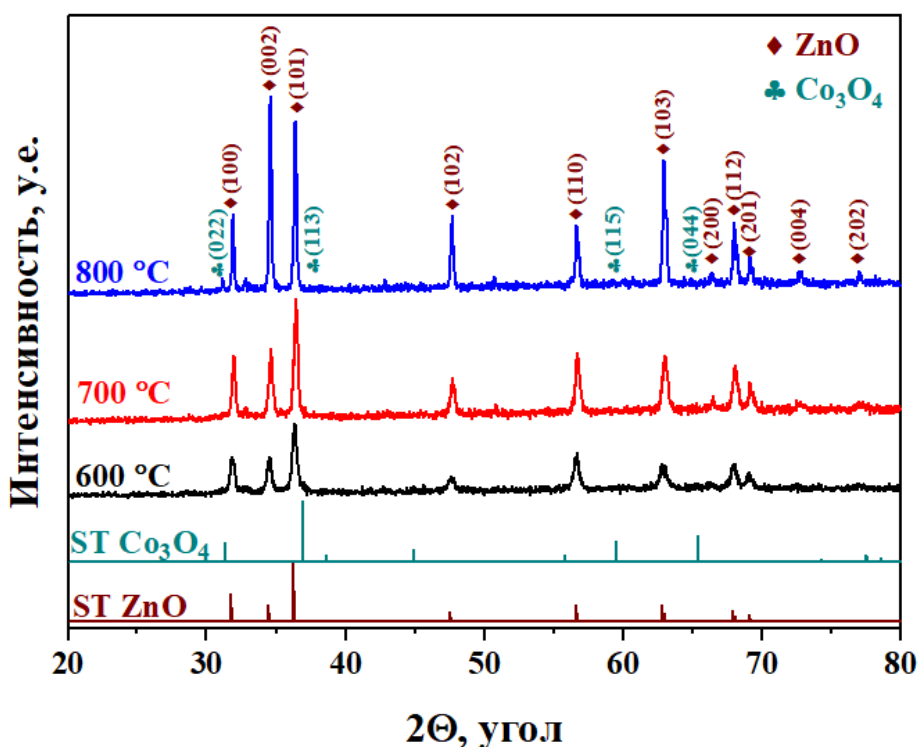


Рисунок 36 – Рентгенограммы материалов  $95\text{ZnO}-5\text{Co}_3\text{O}_4$ , прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (кривая ST  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) из базы данных

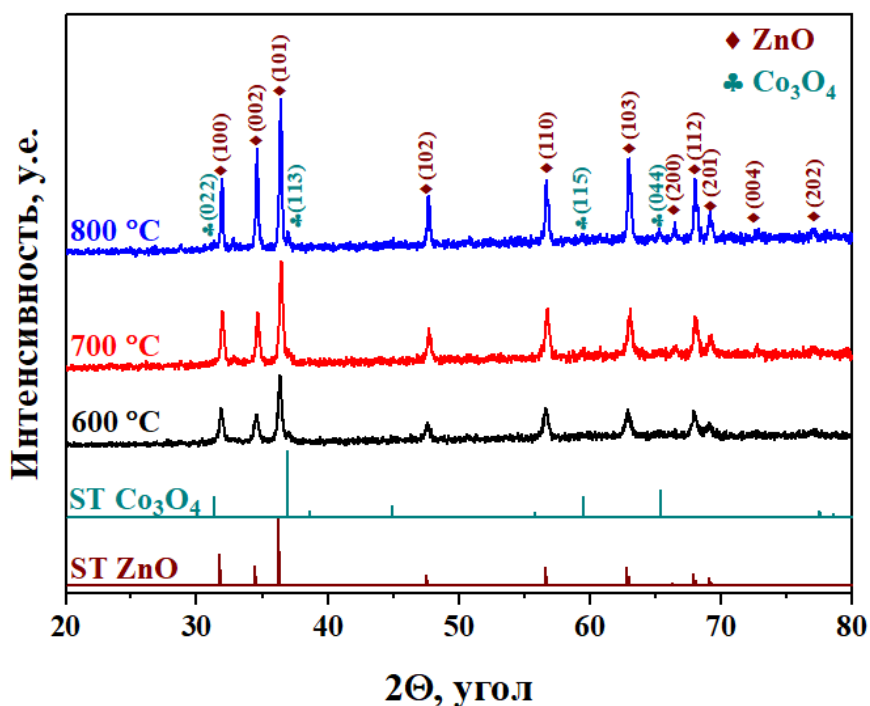


Рисунок 37– Рентгенограммы материалов 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кривая ST Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) из базы данных

#### 4.2.3. Исследование оптических свойств пленок

Оптические свойства пленок ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных при трехслойном нанесении раствора промежуточного продукта, прокаленных при 600 °С, изучались по спектрам оптического пропускания в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Спектры пропускания представлены на рисунке 38. На основании полученных результатов установлено, что пленочные материалы являются оптически прозрачными в диапазоне от 400 до 1000 нм с коэффициентом пропускания более 72 % для всех материалов [186, 187]. В диапазоне видимого света по мере введения оксида кобальта светопропускание снижается и достигает 72 % для образца 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Максимальное пропускание составляет более 94 % в диапазоне длин волн 550–1000 нм для тонких пленок 99ZnO–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 97ZnO–3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и 95ZnO–5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Уменьшение коэффициента пропускания пленочных материалов состава ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по мере увеличения концентрации

допирующего агента от 1 до 10 мол.% обусловлено сегрегацией нанокристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что приводит к неоднородному распределению частиц по размерам и снижению пропускающей способности.

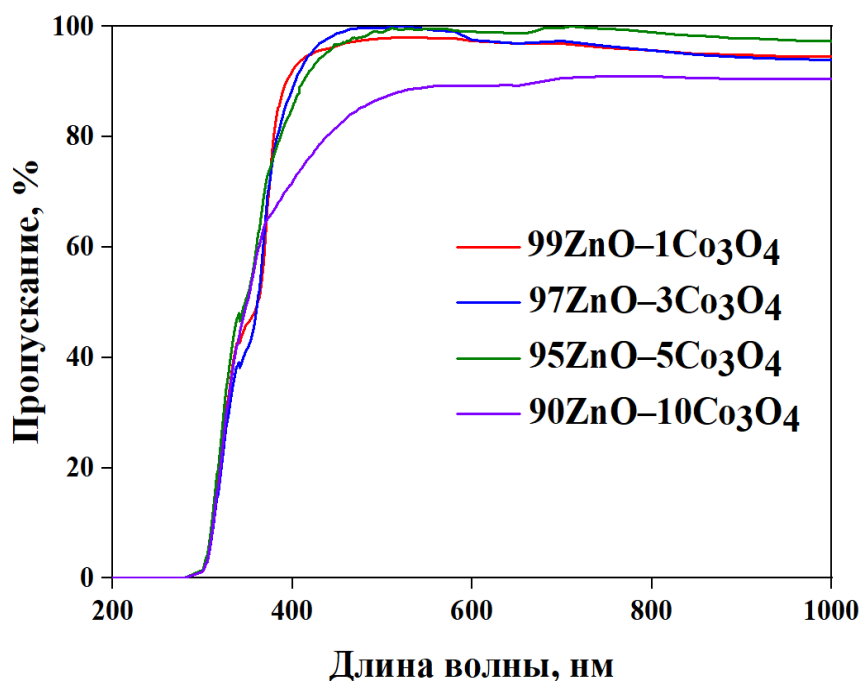


Рисунок 38 – Спектры оптического пропускания материалов  $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ , прокаленных при  $600\text{ }^\circ\text{C}$

Используя полученные спектры, были построены графики Таука для прямых и непрямых переходов тонких пленок  $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ , прокаленных при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 39, 40). Путем экстраполяции линейной части  $\alpha^2$  и  $\alpha^{1/2}$  на ось абсцисс найдена ШЗЗ материалов. Значения представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Ширина запрещенной зоны прямых и непрямых переходов материалов  $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$

Состав пленки	$E_g(\alpha^2)$ , эВ	$E_{g1}(\alpha^{1/2})$ , эВ	$E_{g2}(\alpha^{1/2})$ , эВ	$E_{g3}(\alpha^{1/2})$ , эВ
99ZnO-1Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,94	2,67	2,94	3,45
97ZnO-3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,96	2,63	2,90	3,42
95ZnO-5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,97	2,42	2,72	3,38
90ZnO-10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,98	1,65	2,54	3,30

Установлено, что введение добавки оксида кобальта приводит к увеличению ШЗЗ прямых переходов пленочных материалов  $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ , что можно объяснить эффектом Бурштейна-Мосса [114]. Также на графиках Таука видны хвосты Урбаха, наличие которых обусловлено поверхностными электрическими полями. Они образуются при совмещении полупроводников  $\text{ZnO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , характеризующихся разными типами проводимости [164].

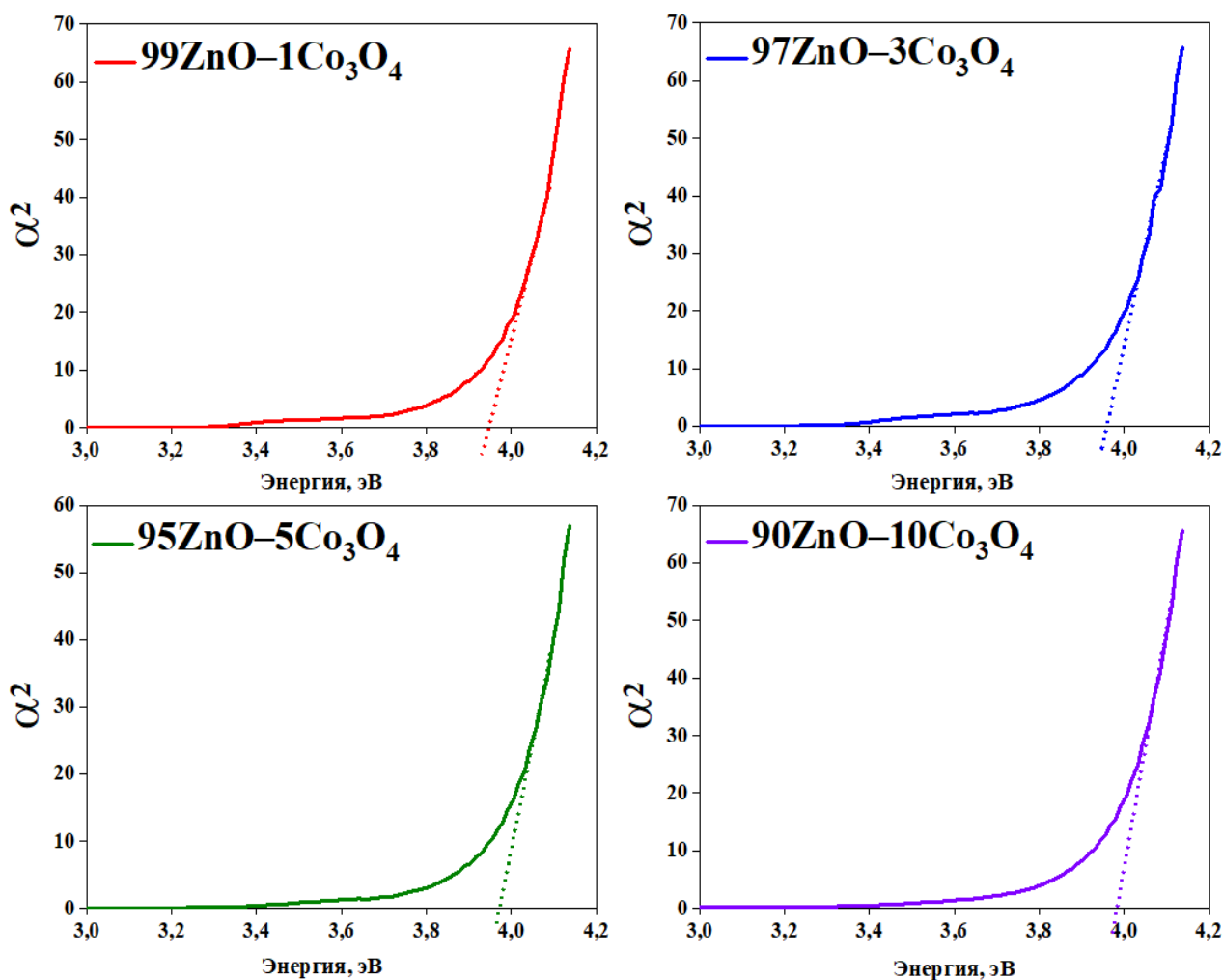


Рисунок 39 – Графики Таука прямых переходов пленочных материалов  $99\text{ZnO}-1\text{Co}_3\text{O}_4$  (а),  $97\text{ZnO}-3\text{Co}_3\text{O}_4$  (б),  $95\text{ZnO}-5\text{Co}_3\text{O}_4$  (в),  $90\text{ZnO}-10\text{Co}_3\text{O}_4$  (г)

На графиках Таука можно увидеть дополнительные энергетические уровни, которые связаны с непрямymi переходами с энергиями значительно меньшими, чем ширина запрещенной зоны, найденная по графику зависимости  $(ah\nu)^2$  от энергии фотона. Для анализа непрямых переходов

используют зависимость  $(\alpha h\nu)^{0,5}$  от энергии фотона, и путем экстраполяции в точку 0, находят требуемое значение (рис. 40). Кроме того, по мере увеличения концентрации  $\text{Co}_3\text{O}_4$  происходит уменьшение запрещенной зоны не прямых переходов.

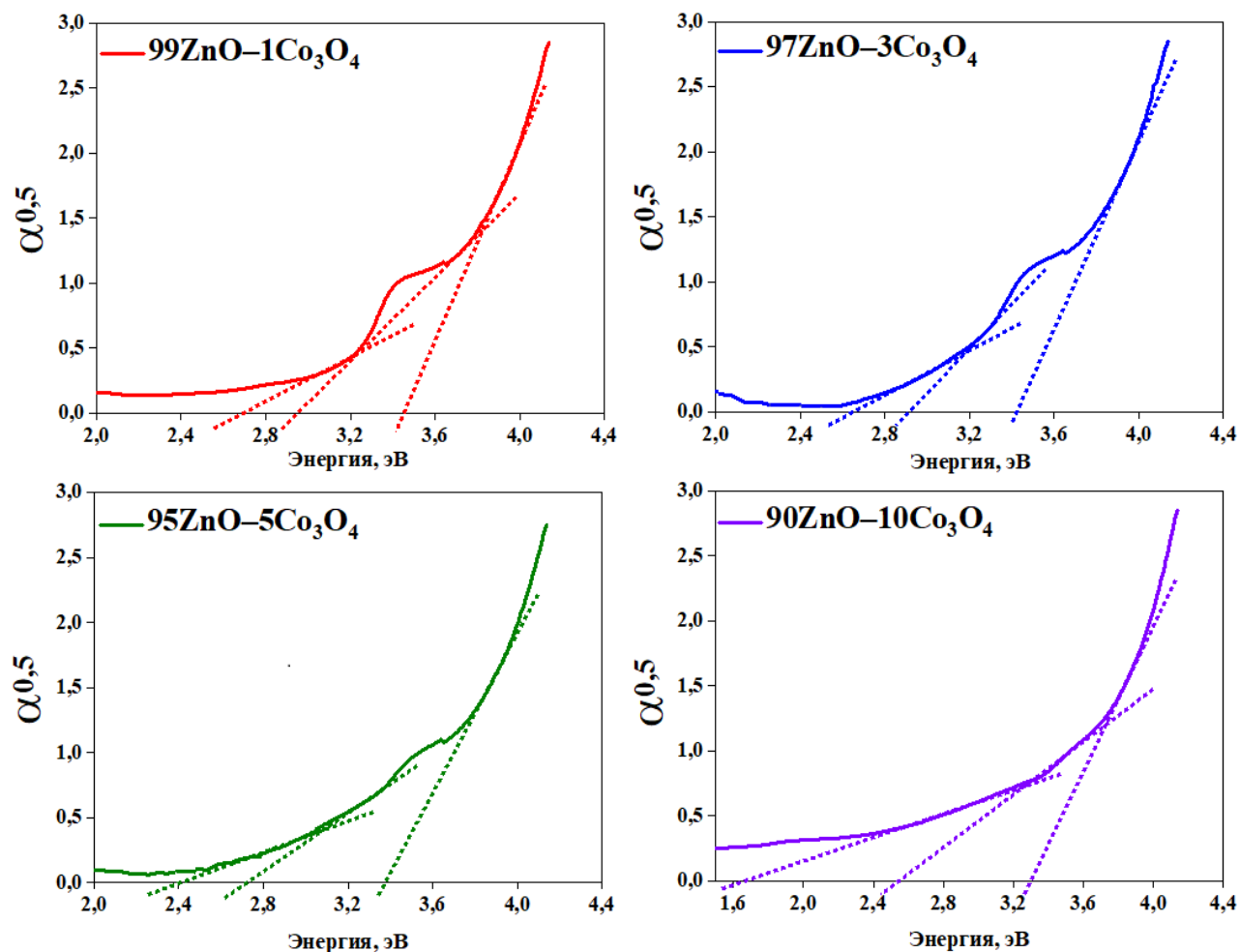


Рисунок 40 – Графики Таука не прямых переходов пленочных материалов 99ZnO-1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а), 97ZnO-3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (б), 95ZnO-5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (в), 90ZnO-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (г)

В таблице 10 представлено сравнение характеристик пленочных материалов ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных разными методами синтеза. Показано, что влияние добавки оксида кобальта на размер частиц и оптические свойства материалов на основе оксида цинка имеет различный характер. В зависимости от метода получения размер кристаллитов может как уменьшаться [114], так и увеличиваться [164]. Это в свою очередь существенно влияет на ШЗЗ, которая также может увеличиваться [108] и

уменьшаться [115]. Эти факторы оказывают значительное влияние на функциональные свойства полученных тонких пленок.

Основным преимуществом метода окислительного пиролиза является то, что размер частиц, формирующих пленку  $ZnO-Co_3O_4$ , достаточно мал, по сравнению с материалами, полученными другими способами (золь-гель метод, импульсное лазерное напыление, высокочастотное магнетронное распыление, химическое осаждение из паровой фазы с использованием аэрозоля и пр.). Качество пленок достаточно высокое: пленки однородные, сплошные, с хорошей адгезией к материалу подложек (кварцевое стекло, натриево-кальциево-силикатное стекло, монокристаллический кремний, поликор). При этом коэффициент пропускания пленок, полученных окислительным пиролизом, составляет более 72 % в видимой области, что указывает на то, что пленочные материалы оптически прозрачны и могут быть широко использованы при производстве оптических и оптоэлектрических устройств.

Таблица 10 – Сравнение характеристик пленок ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных разными методами синтеза

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол. %	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
1	Импульсное лазерное напыление	450	0-5	31-37 ↓	366-443	68-83 ↑	3,23-3,37 ↑	[114]
2	Импульсное лазерное напыление	200-400	20	110-140	-	-	2,65	[105]
3	Золь-гель	450	0-10	-	-	80-90 ↓	3,0–3,2 ↓	[115]
4	Золь-гель	550	0-5	-	-	75 ↓	3,06-3,34 ↓	[106]
5	Золь-гель	500	0-5	32,4–34,9 ↓	6000	-	2,39-3,22 ↓	[104]
6	Спрей пиролиз	450	0-10	10,8–21,2	550-600	≤80 ↓	3,33–4,15 2,72–2,89 ↑	[112]
7	Спрей пиролиз	450	0-20	31–44 ↓	860-9104	45-85 ↓	2,76-3,22 ↓	[107]
8	Высокочастотное магнетронное распыление	350	0-7	15–25 ↓	587	65–85 ↓	-	[109]

продолжение таблицы 10

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол.%	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
9	Химическое осаждение из паровой фазы с использованием аэрозоля	450	0-20	-	1300	38–75	2,79–3,17 ↓	[113]
10	Электроосаждение	70	0-8	33,4-53,0 ↓	-	≈80	3,36-3,51 ↑	[108]
11	Электронно-лучевое осаждение	-	0-15	41,32– 65,36 ↓	206-213	-	2,93-3,25 ↓	[110]
12	Окислительный пиролиз	600 700 800	1-10	19-23 22-31 32-42 ↑	150-200	>72	1,7-3,9	Данная работа [164]

\* - обозначения: стрелки показывают увеличение (↑) или уменьшение (↓) размеров частиц, оптического пропускания или ШЗЗ при увеличении концентрации вводимой добавки.

#### 4.2.4. Исследование электрофизических свойств пленок

При исследовании электрофизических свойств была изучена зависимость сопротивления тонких пленок  $ZnO-Co_3O_4$  от температуры в диапазоне от комнатной до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 41). Значение энергии активации проводимости рассчитывали по формуле Аррениуса. Данные приведены в таблице 11.

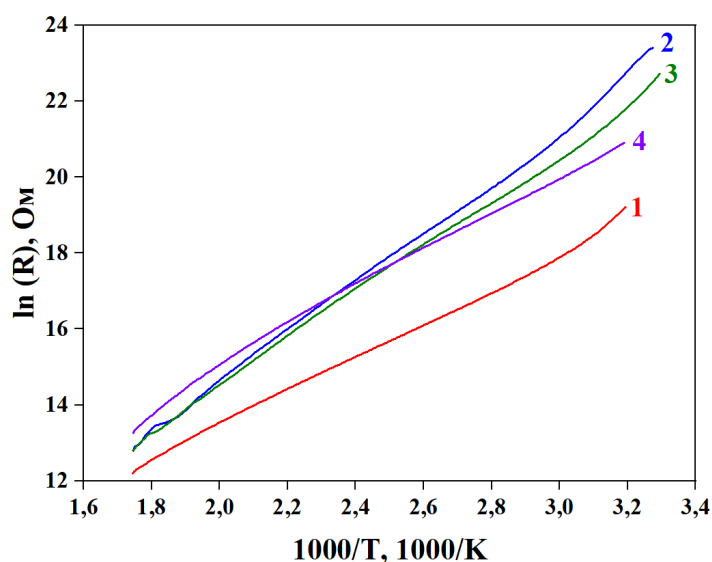


Рисунок 41 – Температурная зависимость сопротивления тонких пленок  $99ZnO-1Co_3O_4$  (1),  $97ZnO-3Co_3O_4$  (2),  $95ZnO-5Co_3O_4$  (3),  $90ZnO-10Co_3O_4$  (4)

Отмечается, что при увеличении температуры сопротивление пленочных материалов  $ZnO-Co_3O_4$  уменьшается на 3–5 порядков [188]. Максимальное изменение сопротивления от температуры характерно для пленки  $97ZnO-3Co_3O_4$ . Чувствительность остальных составов имеет близкие значения. Энергия активации проводимости пленок  $ZnO-Co_3O_4$  увеличивается при увеличении концентрации добавки до 3 %, а затем монотонно уменьшается для материалов  $95ZnO-5Co_3O_4$  и  $90ZnO-10Co_3O_4$ . Это может быть связано со снижением концентрации носителей заряда, так как при сочетании n-полупроводника  $ZnO$  и p-полупроводника  $Co_3O_4$  происходит рекомбинация электронов и дырок. Это подтверждается рассчитанным значением концентраций носителей заряда, используя график Мотта-Шоттки.

Таблица 11 – Энергия активации тонких пленок ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Состав пленки	99ZnO–1Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97ZnO–3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	95ZnO–5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	90ZnO–10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
E <sub>a</sub> , эВ	0,38	0,57	0,52	0,44

Для определения типа проводимости нанокompозита ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> был построен график Мотта-Шоттки в координатах  $1/C^2$  от приложенного потенциала (рис. 42). Также были определены концентрация носителей заряда и потенциал плоских зон.

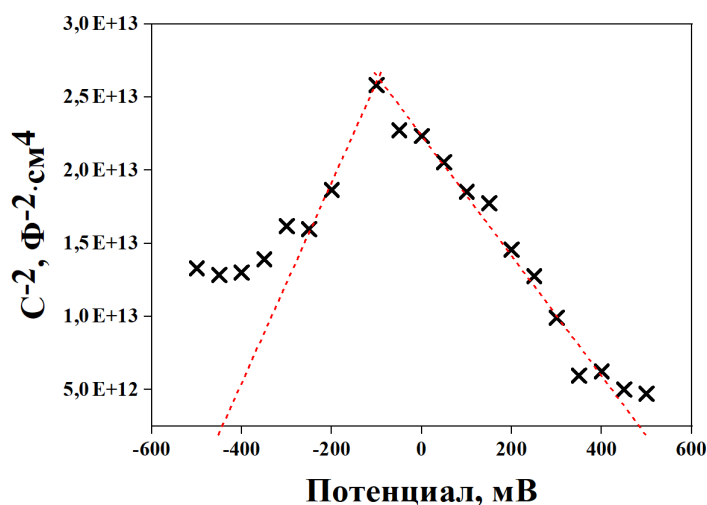


Рисунок 42 – График Мотта-Шоттки 90ZnO–10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Кривая Мотта-Шоттки имеет перевернутую V-образную форму, что подтверждает образование p-n гетеропереходов между двумя оксидами ZnO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это согласуется с данными других исследований [189, 190]. Поскольку оксиды цинка и кобальта имеют разные типы проводимости, как отмечалось ранее, полученная зависимость имеет сложную форму с несколькими линейными участками в катодной и анодной области. Наличие положительного наклона прямой на графике указывает на n-тип проводимости, присущий ZnO, а отрицательный наклон прямой обусловлен r-типом проводимости, который проявляет Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Эксперимент Мотта-Шоттки подтвердил наличие p-n гетеропереходов в составе композита, образованного ZnO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Определенные по пересечению с осью абсцисс значения потенциала плоской зоны равны -445 и 480 мВ.

Потенциал плоской зоны в катодной области имеет близкое значение к потенциалу плоской зоны ZnO ( $V_{FB} = -430$  мВ) (п. 2.2.5.). В статье [189] значение потенциала плоской зоны композитного материала лежит в диапазоне 400–700 мВ. Концентрация носителей заряда, электронов ( $N_D$ ) и дырок ( $N_A$ ), составляет  $2,0 \cdot 10^{17}$  и  $3,36 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Видно, что введение добавки оксида кобальта снижает концентрацию электронов, что обусловлено их рекомбинацией с дырками.

#### 4.2.5. Исследование газочувствительных свойств пленок

Газочувствительные свойства пленок ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> изучались по отношению к NO<sub>2</sub> при рабочей температуре 150 °С. Наилучшие результаты показал материал 99ZnO–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: отклик к 0,77 ppm NO<sub>2</sub> составил 1,7, отклик к 3,85 ppm NO<sub>2</sub>, – 3,9 (рис. 43). Это обусловлено тем, что пленка 99ZnO–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> образована частицами, имеющими наименьший размер. При этом образуются локальные p-n гетропереходы, на границе которых формируется высокий поверхностный потенциал (до 487 эВ) [164], который приводит к формированию сильного поверхностного электрического поля способствующего более эффективному протеканию поверхностных газочувствительных реакций.

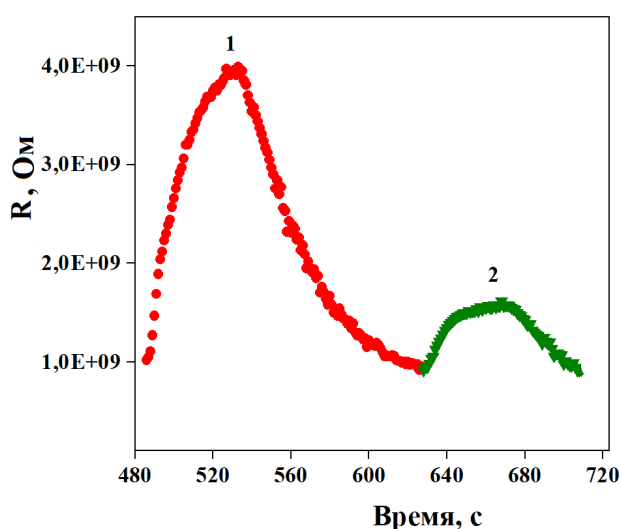


Рисунок 43 – Газочувствительные свойства 99ZnO–1Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по отношению к диоксиду азота с концентрацией 3,85 (1), 0,77 ppm (2)

### 4.3. Тонкие пленки композитов ZnO–NiO

#### 4.3.1. Морфология поверхности пленочных материалов

ПЭМ изображения с различным разрешением тонкой пленки 90ZnO–10NiO представлены на рисунке 44. Отмечается, что пленочный материал состоит из нанокристаллитов преимущественно сферической формы разного размера.

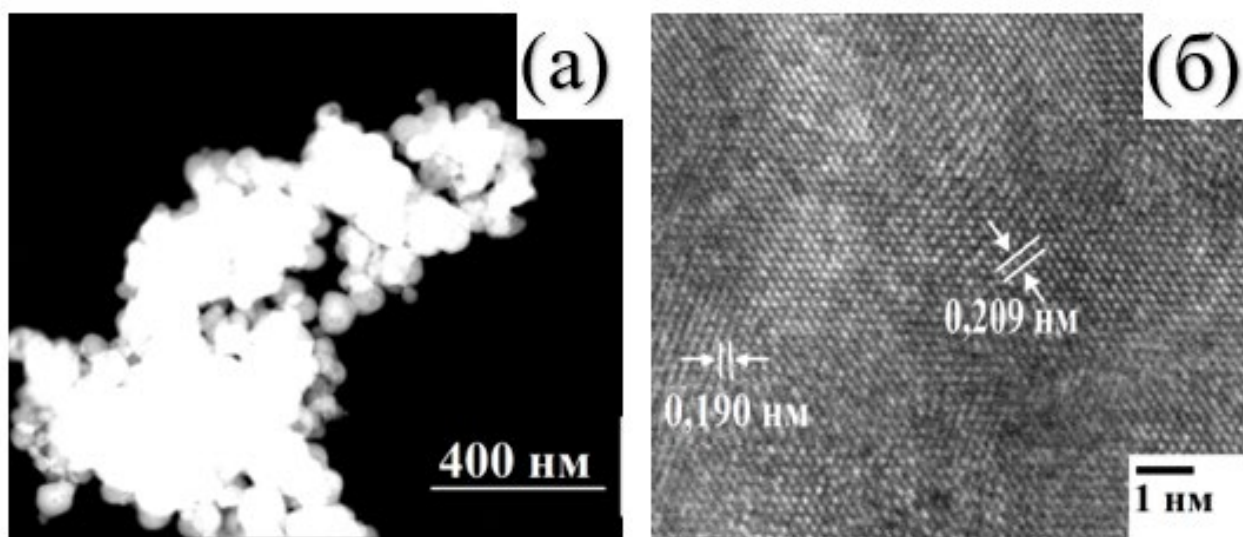


Рисунок 44 – ПЭМ фотографии пленки 90ZnO–10NiO с различным увеличением (а, б)

При определении размеров нанокристаллитов, формирующих пленку, с использованием программы Digimizer, установлено, что средний размер частиц составляет 35 нм. Полученное значение несколько отличается от рассчитанного по областям когерентного рассеяния (п. 4.3.2.). Это может быть связано как с различными подходами, используемыми в методах оценки размеров нанокристаллитов, так и с агломерацией более мелких частиц.

На ПЭМ снимках с высоким разрешением (рис. 44б) обнаружены плоскости вюрцита (102) (0,190 нм) и оксида никеля (002) (0,209 нм). Это подтверждает формирование пленочного композитного материала, сформированного из нанокристаллических частиц ZnO и NiO.

Электронно-дифракционная картина пленки 90ZnO–10NiO и результаты EDX анализа представлены на рисунке 45.

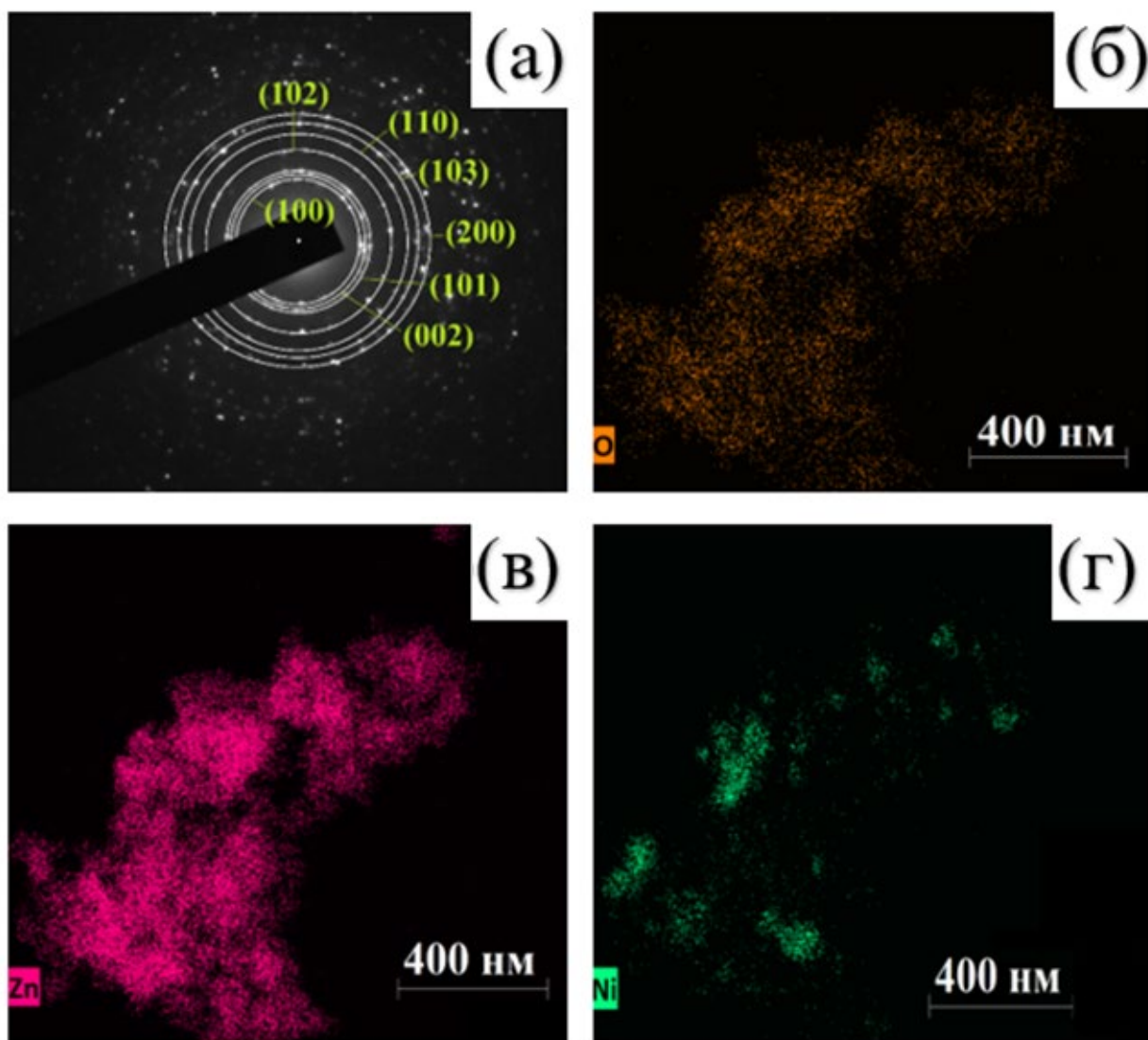


Рисунок 45 – ПЭМ фотографии пленки  $90\text{ZnO}-10\text{NiO}$ : электронно-дифракционная картина  $\text{ZnO}$  (а) и результаты EDX анализа (б–г)

На электронно-дифракционной картине изображены межплоскостные расстояния (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) характерные для вюрцита (рис. 45а).

На основании EDX анализа установлено, что содержание атомов кислорода, цинка и никеля совпадает с тем количеством солей цинка и никеля, которое использовалось в процессе синтеза тонких пленок. На рисунках 45б–г видно, что атомы однородно распределены в объеме пленки. Это подтверждает гомогенность полученного пленочного материала  $90\text{ZnO}-10\text{NiO}$ .

### 4.3.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок

Рентгенофазовым анализом исследовался фазовый состав тонкопленочных материалов ZnO–NiO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С (рис. 46–48). Дифракционные максимумы на представленных картинах свидетельствуют о получении гексагональной структуры типа вюрцита, характерной для оксида цинка, что подтверждается сравнением со стандартными рентгенограммами. Отмечается, что увеличение содержания оксида никеля приводит к появлению пиков, которые доказывают формирование бунзенита NiO, имеющего кубическую сингонию. Пики оксида цинка значительно интенсивнее по сравнению с оксидом никеля. Особенно интенсивные пики кубической сингонии видны на рентгенограммах материалов 90ZnO–10NiO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С. Полученные результаты доказывают факт образования композитных наноструктурных пленок ZnO–NiO. Интенсивность дифракционных пиков материалов, прокаленных при 600 и 700 °С, увеличивается по мере роста концентрации оксида никеля, что указывает на улучшение кристалличности.

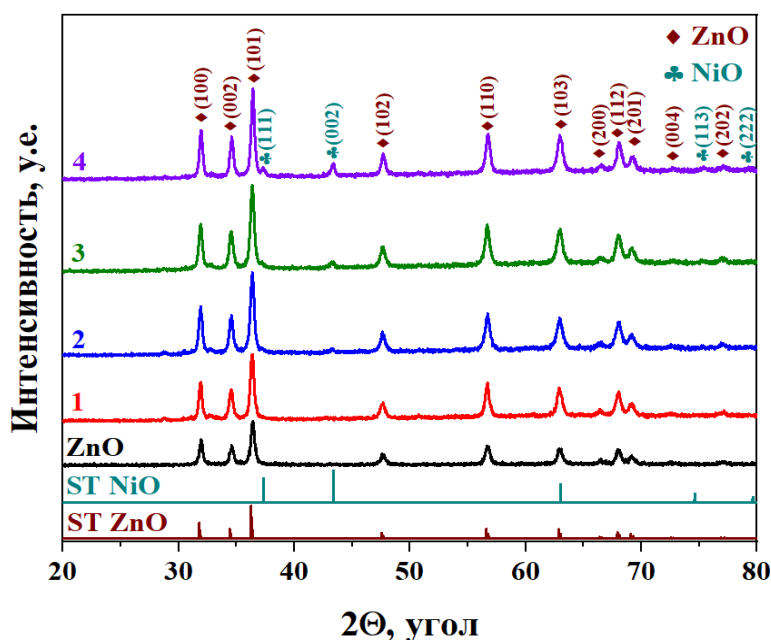


Рисунок 46 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1NiO (1), 97ZnO–3NiO (2), 95ZnO–5NiO (3), 90ZnO–10NiO (4), прокаленных при 600 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и NiO (кривая ST NiO) из базы данных

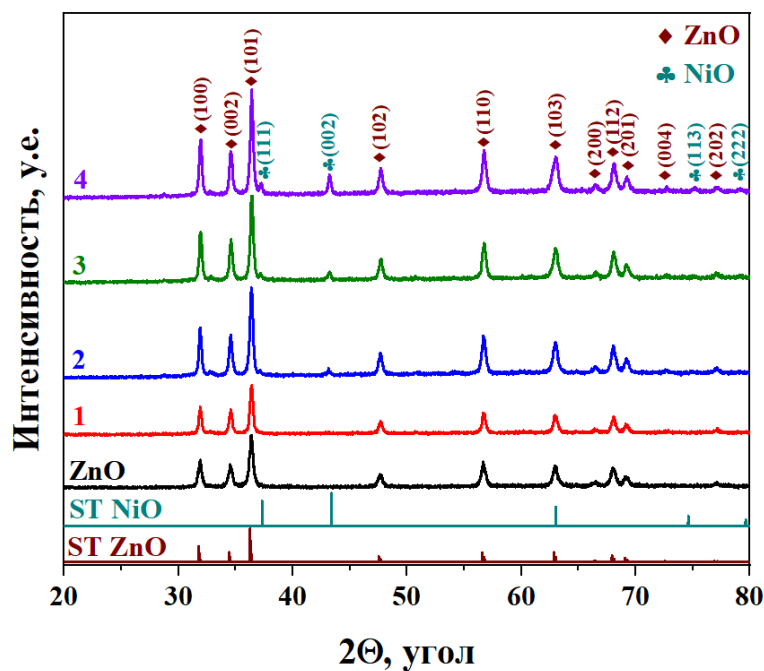


Рисунок 47 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1NiO (1), 97ZnO–3NiO (2), 95ZnO–5NiO (3), 90ZnO–10NiO (4), прокаленных при 700 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и NiO (кривая ST NiO) из базы данных

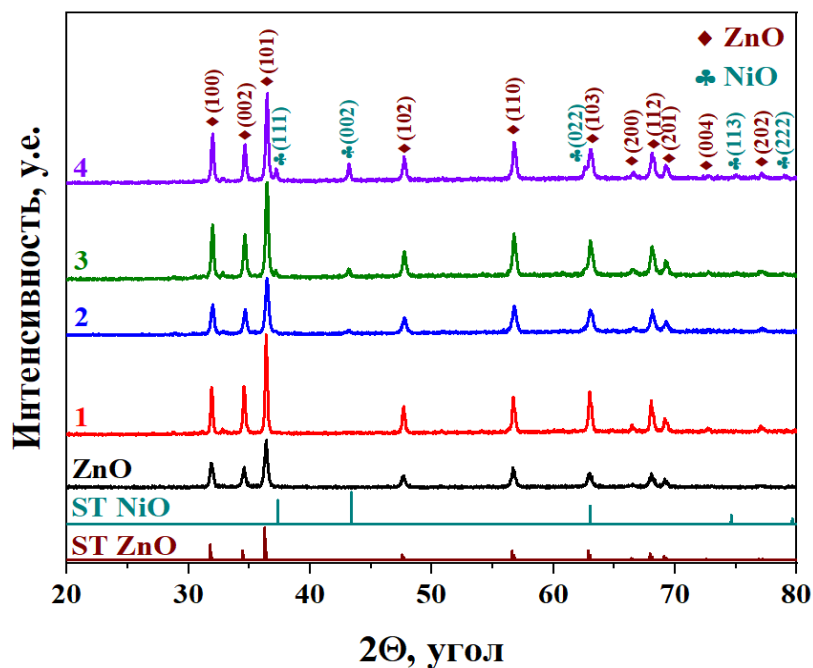


Рисунок 48 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1NiO (1), 97ZnO–3NiO (2), 95ZnO–5NiO (3), 90ZnO–10NiO (4), прокаленных при 800 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и NiO (кривая ST NiO) из базы данных

Размеры частиц, плотность дислокаций, микродеформации и удельная площадь поверхности были рассчитаны по формулам (2.1–2.4) и представлены в таблице 12. Установлено, что увеличение концентрации оксида никеля в составе пленочного композитного материала ZnO–NiO приводит к увеличению размера частиц, несмотря на то, что ионный радиус никеля (0,69 Å) немного меньше ионного радиуса цинка (0,74 Å) [94]. Это увеличение можно объяснить сегрегацией Ni по границам зерен. Аналогичные результаты получены и приведены в работах [119, 121, 129]. Значения плотности дислокаций, микродеформаций и удельной площади поверхности снижаются при увеличении концентрации добавки, что указывает на уменьшение количества несовершенств в кристаллической структуре и улучшение стехиометрии пленки.

Таблица 12 – Свойства тонких пленок ZnO–NiO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С

Состав	D, нм	$\delta \cdot 10^{-3}$ , нм <sup>-2</sup>	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	A · 10 <sup>4</sup> , м <sup>2</sup> /кг
99ZnO–1NiO 600 °С	18	3,10	5,66	5,95
99ZnO–1NiO 700 °С	22	2,09	4,67	4,86
99ZnO–1NiO 800 °С	23	1,89	4,65	4,65
97ZnO–3NiO 600 °С	18	3,10	6,02	5,95
97ZnO–3NiO 700 °С	23	1,89	4,67	4,65
97ZnO–3NiO 800 °С	24	1,81	4,66	4,46
95ZnO–5NiO 600 °С	19	2,77	5,87	5,63
95ZnO–5NiO 700 °С	24	1,81	4,60	4,46
95ZnO–5NiO 800 °С	27	1,37	3,86	3,96
90ZnO–10NiO 600 °С	20	2,50	5,33	5,35
90ZnO–10NiO 700 °С	25	1,60	4,55	4,28
90ZnO–10NiO 800 °С	28	1,27	3,74	3,82

Зависимость текстурного коэффициента от состава пленок ZnO–NiO изображена на рисунке 49. Для материалов 99ZnO–1NiO и 97ZnO–3NiO значения ТК (100) и (002) близки, поэтому можно сделать вывод об отсутствии четкой направленности роста кристаллитов. Для пленочных материалов 95ZnO–5NiO и 90ZnO–10NiO очевидно, что основной ориентацией роста частиц, формирующих пленочный материал, является плоскость (002). Представленная зависимость согласуется с тенденцией уменьшения рассчитанных величин микронапряжений и плотности дислокаций (табл. 12). Это указывает на положительное влияние добавки оксида никеля на формирование тонкой пленки на основе модифицированного оксида цинка.

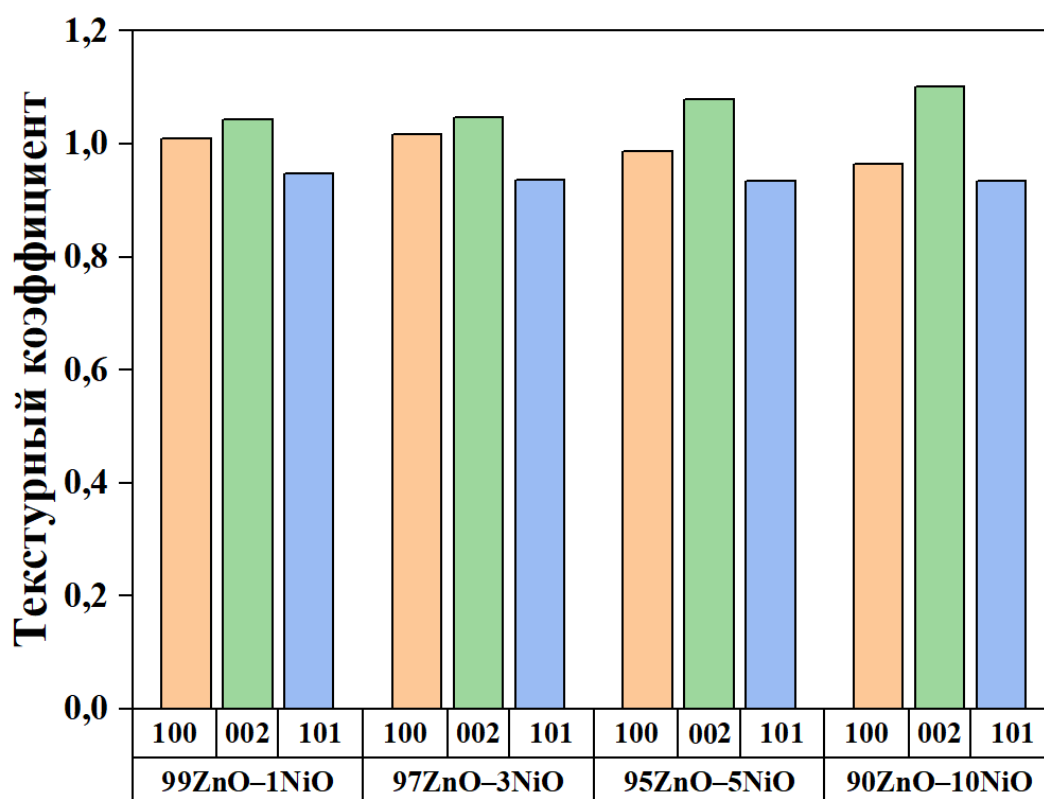


Рисунок 49 – Зависимость текстурного коэффициента от состава композита ZnO–NiO

Температурный режим синтеза оказывает существенное влияние на формирование пленок, размер кристаллитов и наличие дефектов и искажений. На рисунках 50, 51 представлены рентгенограммы материалов 95ZnO–5NiO и 90ZnO–10NiO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С.

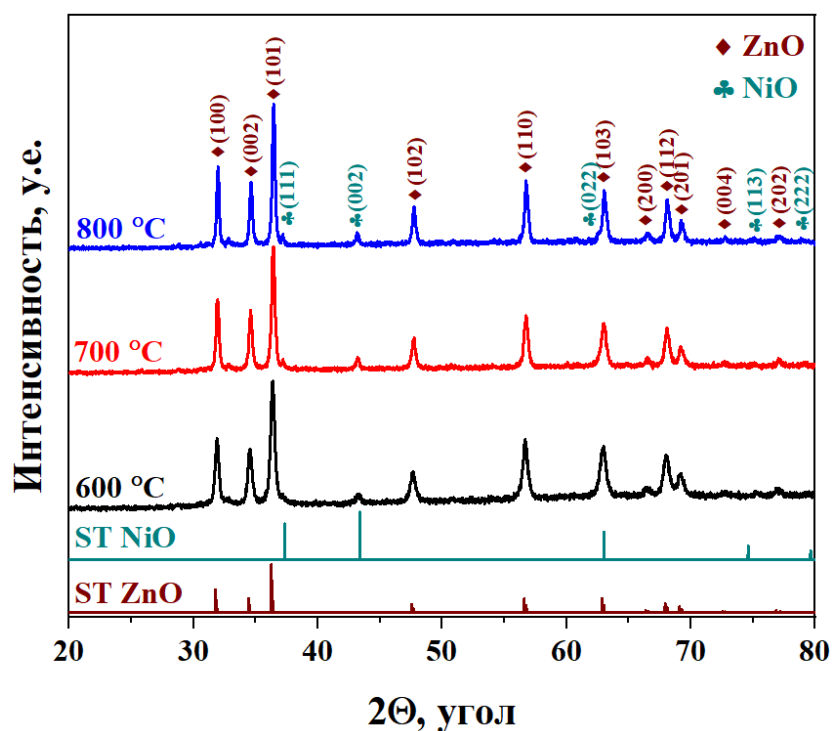


Рисунок 50 – Рентгенограммы материалов 95ZnO–5NiO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартного образца ZnO (кривая ST ZnO) и NiO (кривая ST NiO) из базы данных

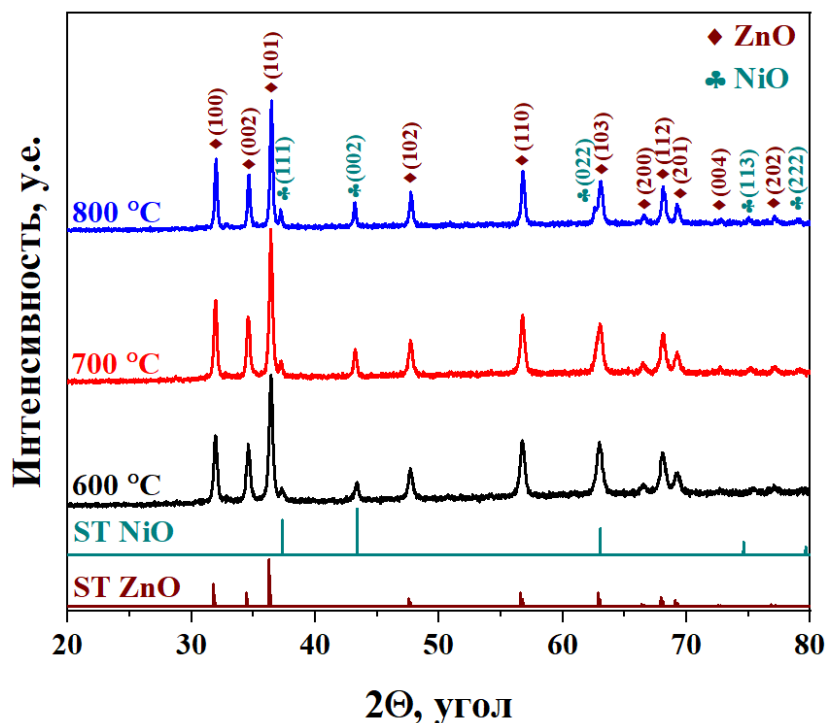


Рисунок 51 – Рентгенограммы материалов 90ZnO–10NiO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартного образца ZnO (кривая ST ZnO) и NiO (кривая ST NiO) из базы данных

Интенсивность пиков материалов  $95\text{ZnO}-5\text{NiO}$  с ростом температуры отжига увеличивается. Это говорит о том, что кристалличность полученных материалов растет. На это же указывает уменьшение плотности дислокаций и микронапряжения (табл. 12). Кроме того, ширина пиков уменьшается, что обусловлено увеличением размера кристаллитов. С ростом температуры прокаливания наблюдается склонность частиц к агломерации. Качественный анализ дифракционных картин полностью совпадает с рассчитанными по формулам (2.1–2.3) значениями размера частиц, плотности дислокаций и микронапряжений. В статьях [191, 192] подтверждается, что увеличение температуры отжига приводит к нарушению границ зерен, в результате чего происходит коагуляция частиц.

#### **4.3.3. Исследование оптических свойств пленок**

Оптические свойства пленок  $\text{ZnO}-\text{NiO}$ , полученных методом окислительного пиролиза и прокаленных при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , изучались по спектрам оптического пропускания в диапазоне длин волн  $200-1000\text{ нм}$  (рис. 52). Согласно представленным результатам установлено, что полученные материалы являются оптически прозрачными в диапазоне от  $400$  до  $1000\text{ нм}$  с коэффициентом пропускания более  $80\%$  для всех материалов [193]. Минимальное значение коэффициента пропускания в видимой области спектра обнаружено у материала  $97\text{ZnO}-3\text{NiO}$  ( $80\%$ ). Максимальным коэффициентом пропускания обладает пленка оксида цинка, модифицированная  $1\text{ мол.}\%$  добавки. Коэффициенты пропускания остальных материалов имеют близкое значение и составляют примерно  $92\%$ . В ультрафиолетовой области спектра наибольший коэффициент пропускания характерен для пленочного материала  $99\text{ZnO}-1\text{NiO}$ , а наименьшим пропусканием обладает тонкая пленка состава  $97\text{ZnO}-3\text{NiO}$ .

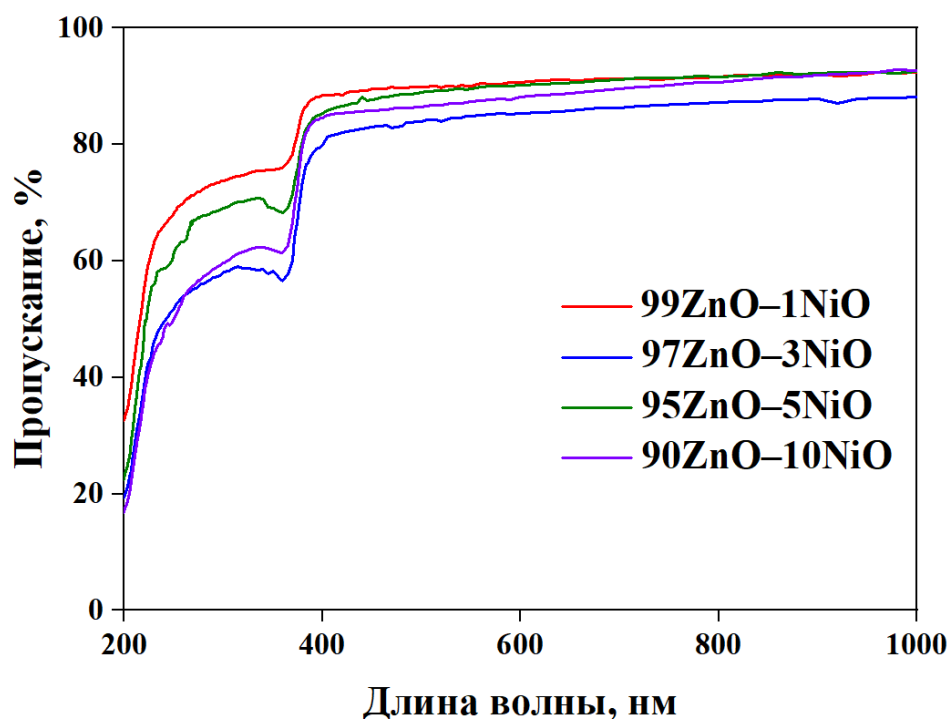


Рисунок 52 – Спектры оптического пропускания материалов ZnO–NiO, прокаленных при 600 °С

На основании полученных графиков Таука была определена ШЗЗ прямых и непрямых оптических переходов тонких пленок ZnO–NiO (рис. 53, 54).

В таблице 13 представлены найденные значения. Установлено, что  $E_g$  прямых переходов композитных материалов ZnO–NiO несколько меньше по сравнению с чистым ZnO [13]. Как видно, по мере увеличения концентрации добавки ширина запрещенной зоны имеет тенденцию к росту. Аналогичные результаты получены в работе [194], в которой установили, что плотность дислокаций и  $E_g$  имеют одинаковые закономерности в зависимости от концентрации оксида никеля. Увеличение концентрации добавки до 3 % приводит к росту ШЗЗ. Однако дальнейшее введение оксида никеля в структуру вюрцита приводит к существенному уменьшению  $E_g$ , что обусловлено  $sp-d$  обменными взаимодействиями между  $sp$ -электронами и локализованными  $d$ -электронами [195]. При детальном анализе графиков Таука прямых переходов можно обнаружить наличие более низких энергий переходов, поэтому были построены графики  $\alpha^{0,5} = f(h\nu)$ . Ширина

запрещенной зоны не прямых оптических переходов существенно ниже, чем прямых. Наличие не прямых переходов обусловлено взаимодействием электронов не только с фотонами, но и с квантами колебаний кристаллической решетки [89].

Таблица 13 – Ширина запрещенной зоны прямых и не прямых переходов материалов ZnO–NiO

Состав	$E_g(\alpha^2)$ , эВ	$E_{g1}(\alpha^{1/2})$ , эВ	$E_{g2}(\alpha^{1/2})$ , эВ
99ZnO–1NiO	3,24	3,15	3,02
97ZnO–3NiO	3,26	3,16	3,06
95ZnO–5NiO	3,23	3,12	2,99
90ZnO–10NiO	3,25	3,16	3,05

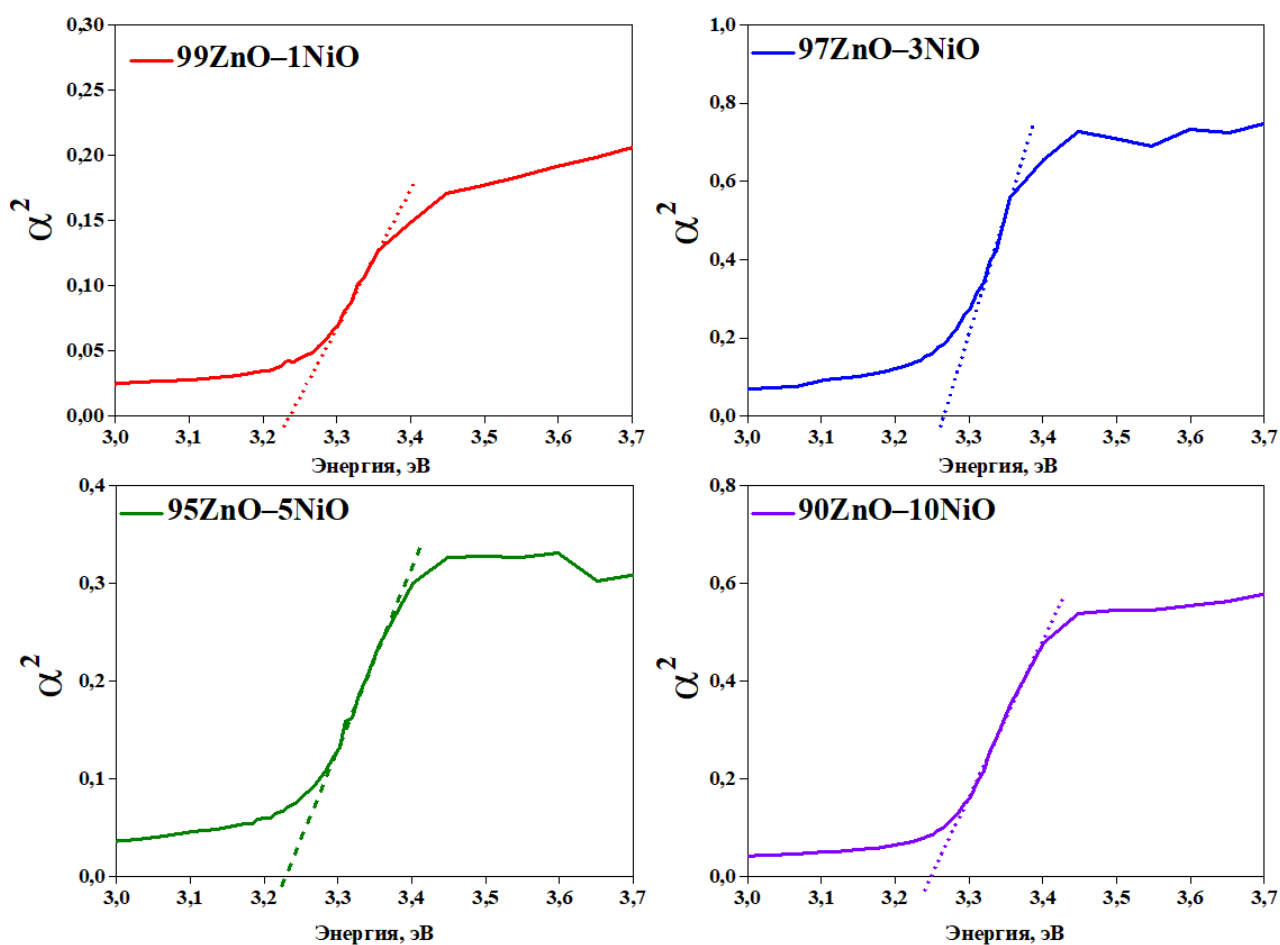


Рисунок 53 – Графики Таука прямых переходов материалов ZnO–NiO

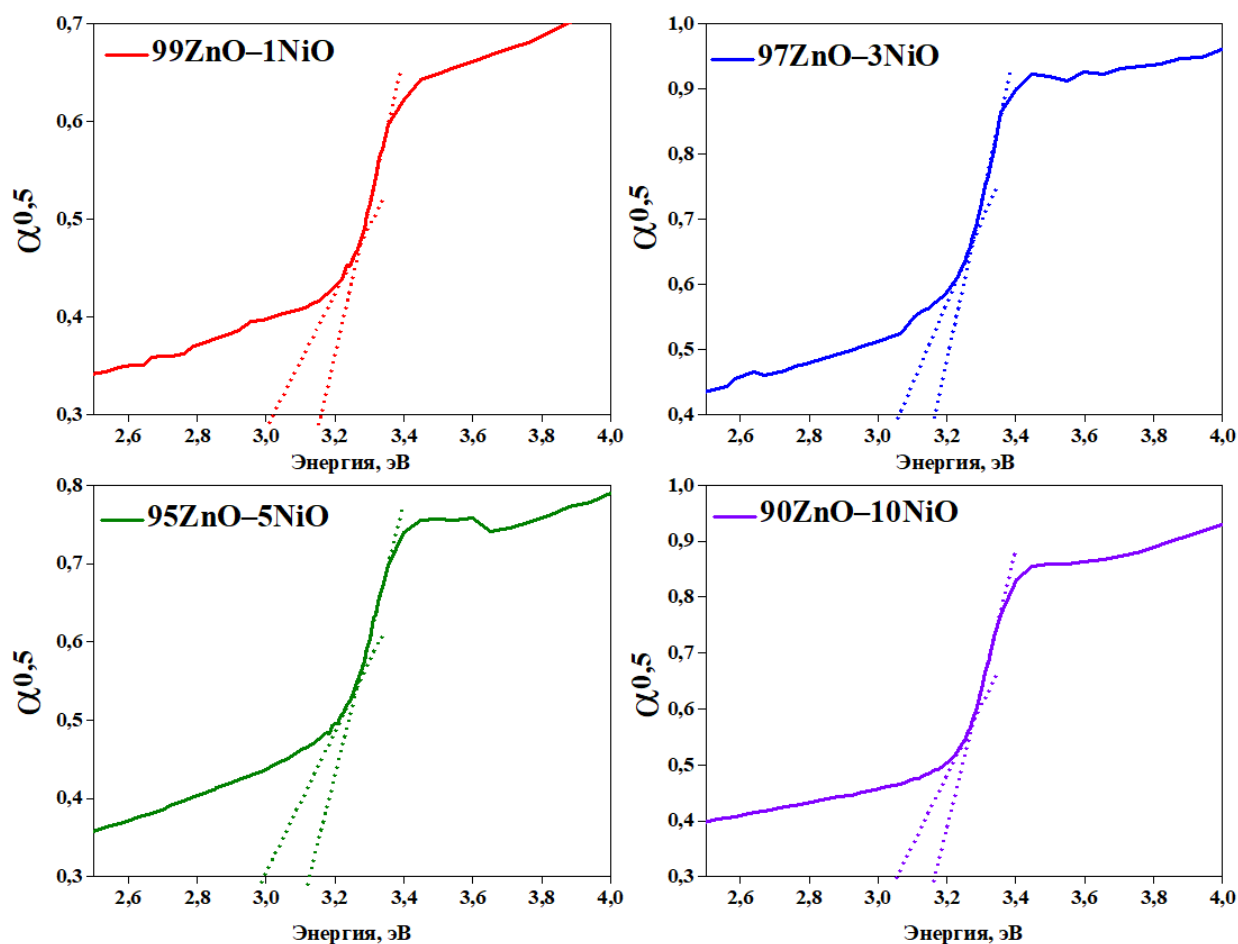


Рисунок 54 – Графики Таука не прямых переходов материалов ZnO–NiO

В таблице 14 представлено сравнение свойств тонких пленок ZnO–NiO, полученных различными методами. Отмечается, что изменяя способ и параметры синтеза пленочных материалов, можно добиться формирования как очень мелких частиц, размер которых не более 30 нм [118, 121, 126], так и более крупных кристаллитов [124, 129]. При этом размер частиц, формирующих пленку, как увеличивается, так и уменьшается при введении оксида никеля.

Согласно приведенным литературным данным, большинство пленочных материалов ZnO–NiO обладает высокой прозрачностью в видимой области спектра [120]. Однако методами последовательной адсорбции и магнетронным распылением [123, 125] получены пленки, коэффициент пропускания которых составляет 50–60 %. Отметим, что при

добавлении оксида никеля прозрачность пленок, как правило, снижается, что отмечается и в нашем исследовании. Основной причиной является возникновение дефектов и деформаций в кристаллической решетке ZnO. В большинстве работ установлено, что ширина запрещенной зоны пленочных материалов уменьшается при введении добавки оксида никеля, что может быть связано с изменением радиуса, возникновением напряжений или эффектом Бурштейна-Мосса. При этом в работе [123] сообщается о росте ШЗЗ при увеличении содержания NiO.

Достоинствами пленок ZnO–NiO, полученных методом окислительного пиролиза, по сравнению с материалами, полученными другими методами (золь-гель метод, химическое распыление, спрей пиролиз, атомно-лучевое напыление, магнетронное распыление, лазерная абляция и пр.), являются малый размер нанокристаллитов, формирующих пленки ZnO–NiO, и высокий коэффициент пропускания полученных материалов.

Таблица 14 – Сравнение свойств пленочных материалов ZnO–NiO, полученных различными методами синтеза

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол.%	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
1	Атомно-лучевое напыление	20	0-12	-	100	≤87 ↓	3,02-3,35 ↓	[127]
2	Спрей пиролиз	300	0-10	-	87-123	≥80 ↑	3,18–3,28 ↓	[131]
3	Спрей пиролиз	470	0-10	19-22 ↓	280	80-85	3,28-3,30 ↓	[118]
4	Спрей пиролиз	250	0-5	28–33 ↑	450	≤80 ↓	3,30–3,25 ↓	[119]
5	Спрей пиролиз	440	0-10	2,88- 12,30 ↓	-	≈80	3,18-3,27 ↓	[128]
6	Золь-гель	450	0-10	24–32 ↓	-	80–95 ↓	3,19–3,27 ↓	[120]
7	Золь-гель	250	2-10	18–26 ↑	700	≥80 ↓	3,03–3,12 ↓	[121]
8	Радиочастотное распыление	350	3,6-23,7	48-79 ↑	172-202	-	-	[129]

продолжение таблицы 14

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол. %	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
9	SILAR	400	0-9	45,2-54 ↓	600	≥75 ↓	3,11–3,23 ↓	[122]
10	SILAR	90	5-15	29,5-45,2 ↑	-	≥50	3,21-3,39 ↑	[123]
11	Химическое распыление	460	0-3	49–69 ↓	-	70–80 ↓	3,25–3,28 ↓	[124]
12	Магнетронное распыление	400	3,5-6	20–80 ↓	580-650	≥60	2,79–2,95 ↓	[125]
13	Лазерная абляция	300	0-7	18–27 ↓	-	-	3,11–3,25 ↓	[126]
14	Окислительный пиролиз	600 700 800	1-10	18-20 22-25 23-28 ↑	-	>80	3,0-3,3	Данная работа [193]

\* - обозначения: ↓ показывает уменьшение размеров частиц при увеличении концентрации вводимой добавки,  
↑ показывает увеличение размеров частиц при увеличении концентрации вводимой добавки.

#### 4.3.4. Исследование электрофизических свойств пленок

Температурная зависимость сопротивления тонких пленок ZnO–NiO позволила исследовать электрофизические свойства (рис. 55). Диапазон температур составляет от 50–300 °С. На основании полученных зависимостей были определены энергии активации проводимости полученных материалов.

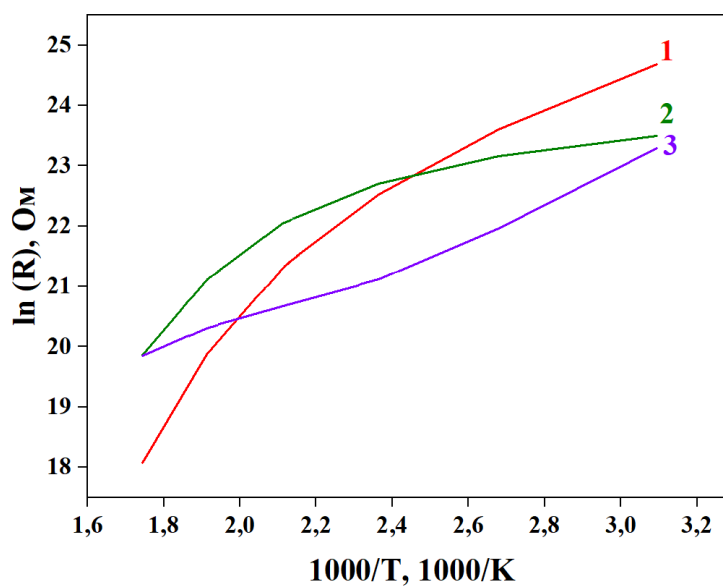


Рисунок 55 – Температурная зависимость сопротивления тонких пленок 99ZnO–1NiO (1), 95ZnO–5NiO (2), 90ZnO–10NiO (3)

По мере увеличения температуры сопротивление пленочных материалов ZnO–NiO уменьшается на 2–4 порядка. При этом максимальные изменения сопротивления наблюдаются для состава 99ZnO–1NiO. При температуре более 200 °С резко увеличивается температурная чувствительность. Аналогичная закономерность характерна для пленок 95ZnO–5NiO и 90ZnO–10NiO, но изменение сопротивления от температуры носит менее интенсивный характер. Энергия активации проводимости материалов 99ZnO–1NiO, 95ZnO–5NiO и 90ZnO–10NiO была рассчитана в трех диапазонах температур 50–100, 150–200 и 200–300 °С и составляет 0,20–0,32; 0,05–0,13 и 0,25–0,89 эВ.

Тип проводимости тонких пленок ZnO–NiO оценивался на основании импедансной спектроскопии и графика Мотта-Шоттки (рис. 56). Были

определены значения потенциала плоской зоны и рассчитана концентрация носителей заряда.

График зависимости  $1/C^2$  от приложенного потенциала для тонкой пленки ZnO–NiO имеет участки как с положительным, так и с отрицательным наклоном прямой. Это подтверждает формирование материала, имеющего разные типы проводимости. Положительный наклон прямой указывают на n-тип проводимости, что характерно для ZnO, отрицательный присущ для NiO – полупроводника p-типа. Потенциал плоской зоны катодной области равен -380 мВ, что имеет близкое значение к  $V_{FB}$  чистого оксида цинка. Потенциал плоской зоны анодной области составляет 378 мВ, что близко к величине полученной в статье [196]. Концентрация электронов, основных носителей заряда полупроводника n-типа проводимости, составляет  $2,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что немного меньше по сравнению с чистым ZnO (п. 2.2.5.). А концентрация дырок, основных носителей заряда полупроводника p-типа проводимости, равна  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Отмечается, что введение оксида никеля в структуру вюрцита приводит к незначительному уменьшению  $N_D$ , что может быть связано с процессом электронно-дырочной рекомбинации.

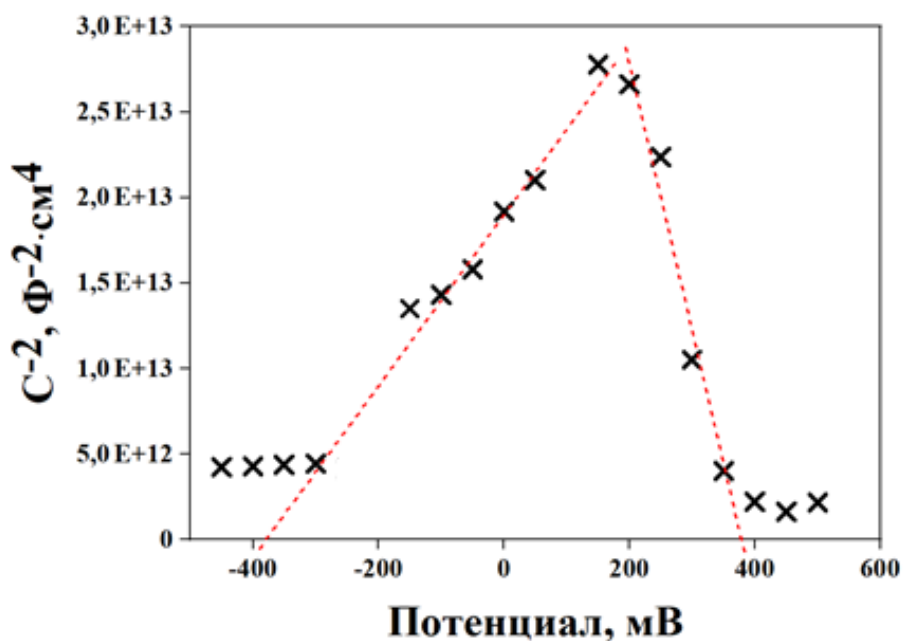


Рисунок 56 – График Мотта-Шоттки 90ZnO–10NiO

#### 4.3.5. Исследование фото- и газочувствительных свойств пленок

Исследование фоточувствительных свойств тонких пленок ZnO–NiO проводилось под действием излучения с длиной волны 400 нм (рис. 57). На основании представленных зависимостей определено время фотоотклика и среднее время жизни носителей заряда (табл. 15).

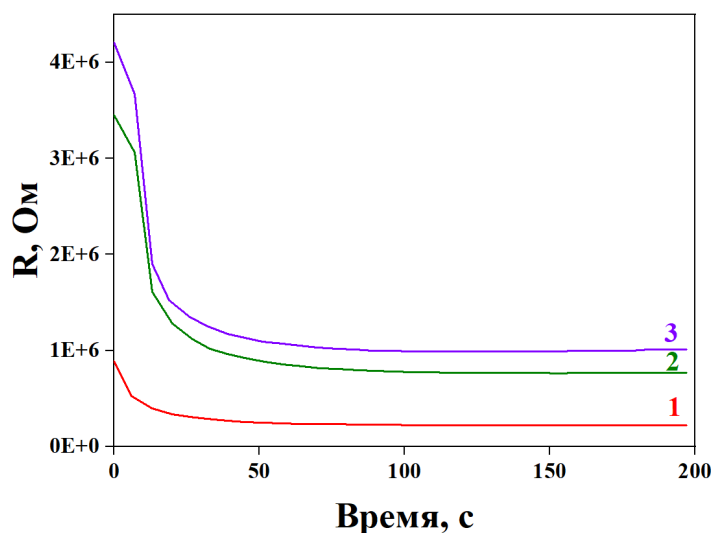


Рисунок 57 – Временная зависимость фоточувствительности времени отклика материалов 99ZnO–1NiO (1), 95ZnO–5NiO (2), 90ZnO–10NiO (3) при воздействии излучения

Установлено, что по мере увеличения концентрации оксида никеля в структуре вюрцита сопротивление пленочных материалов ZnO–NiO и время жизни носителей заряда увеличивается, а время отклика уменьшается. Это может быть обусловлено ростом концентрации неосновных носителей заряда при фотовозбуждении. Наименьшее значение времени фотоотклика характерно для пленки 90ZnO–10NiO, что в 9 раз меньше по сравнению с чистым ZnO.

Таблица 15 – Время фотоотклика и среднего времени жизни носителей заряда материалов ZnO–NiO

Состав	99ZnO–1NiO	95ZnO–5NiO	90ZnO–10NiO
$t_{0,9}$ , с	31	32	27
$\tau$ , с	9	12	12

Газочувствительные свойства пленочных материалов ZnO–NiO исследовались по отношению к NO<sub>2</sub> при рабочей температуре 200 °С. Наибольшей газочувствительностью обладает пленка 95ZnO–5NiO (рис. 58). Установлено, что материал проявляет максимальную чувствительность к диоксиду азота с концентрациями 7,7 и 3,85 ppm, которые равны 25,7 (отклик 1) и 13,5 (отклик 2), соответственно. Отклик в 3 раза больше, чем для пленки чистого ZnO (отклик равен 8 при воздействии 50 ppm NO<sub>2</sub> [197]).

Таким образом, полученные пленочные материалы ZnO–NiO можно рекомендовать для производства газочувствительных сенсоров к диоксиду азота.

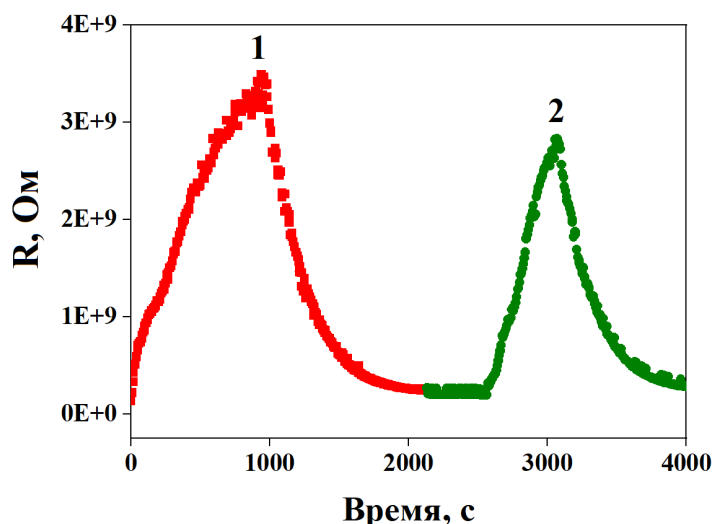


Рисунок 58 – Газочувствительные свойства 95ZnO–5NiO по отношению к диоксиду азота с концентрацией 7,7 (1), 3,85 ppm (2)

#### 4.4. Тонкие пленки композитов ZnO–CuO

##### 4.4.1. Морфология поверхности пленок

Сканирующей электронной микроскопией исследовалась морфология трехслойных тонких пленок ZnO–CuO, прокаленных при 600 °С (рис. 59а, в). По данным СЭМ, толщина пленок составляет 150–200 нм. Установлено, что пленочный материал сформирован сферическими частицами. При этом по мере увеличения концентрации добавки CuO наблюдается процесс

агломерации, приводящий к увеличению размеров кристаллитов.

На основании статистического анализа СЭМ микрофотографий определено, что средний размер частиц пленочных материалов  $99\text{ZnO}-1\text{CuO}$  и  $95\text{ZnO}-5\text{CuO}$  лежит в диапазоне 16–20 нм (рис. 59б, г). При этом количество частиц, размер которых составляет 21–25 нм, тонкой пленки  $95\text{ZnO}-5\text{CuO}$  увеличивается, что подтверждает тенденцию к слипанию мелких частиц и образованию агломератов.

Отмечается, что поверхность пленок  $\text{ZnO}-\text{CuO}$  является однородной и сплошной, отсутствуют дефекты и трещины. Это доказывает то, что метод окислительного пиролиза позволяет получать тонкие сплошные наноструктурные пленки  $\text{ZnO}-\text{CuO}$ .

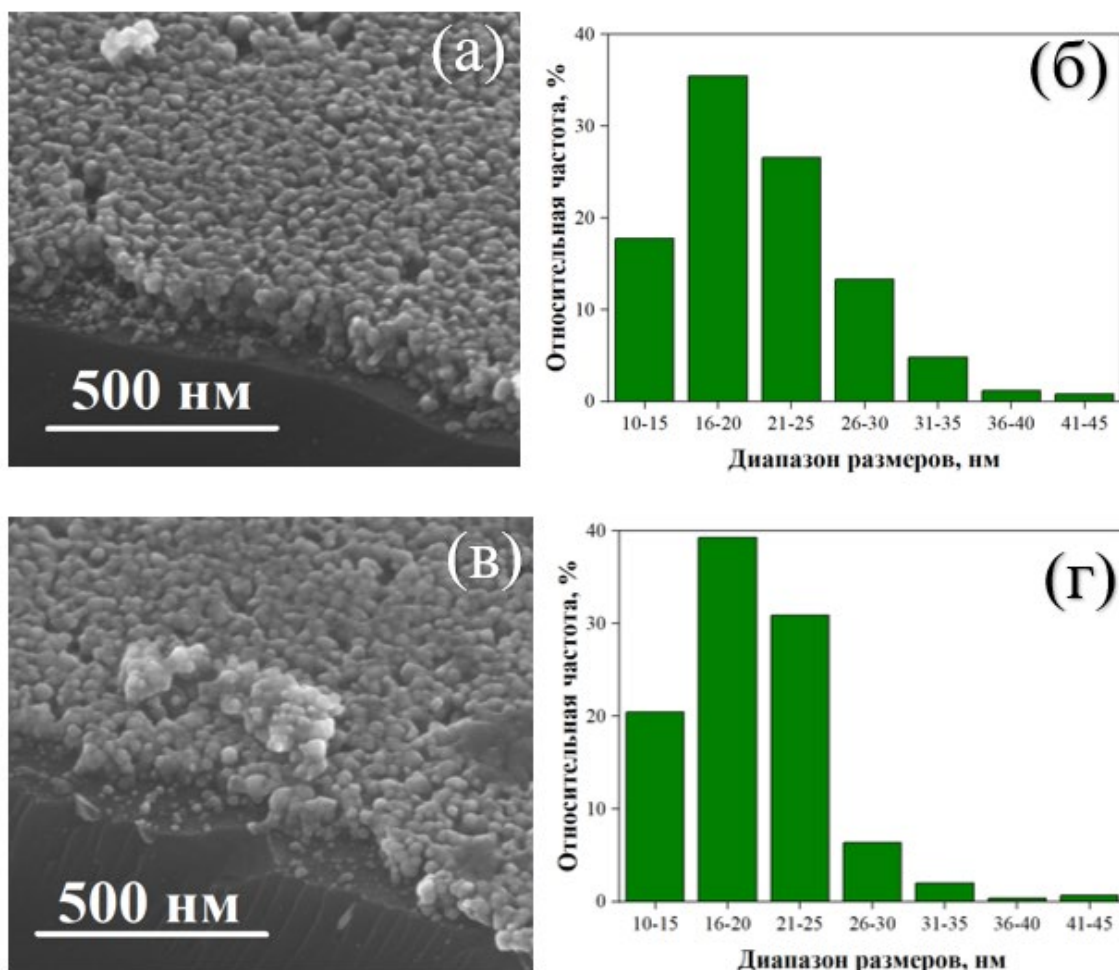


Рисунок 59 – СЭМ изображения (а, в) и распределение нанокристаллитов (б, г) в материалах  $99\text{ZnO}-1\text{CuO}$  (а, б) и  $95\text{ZnO}-5\text{CuO}$  (д, е)

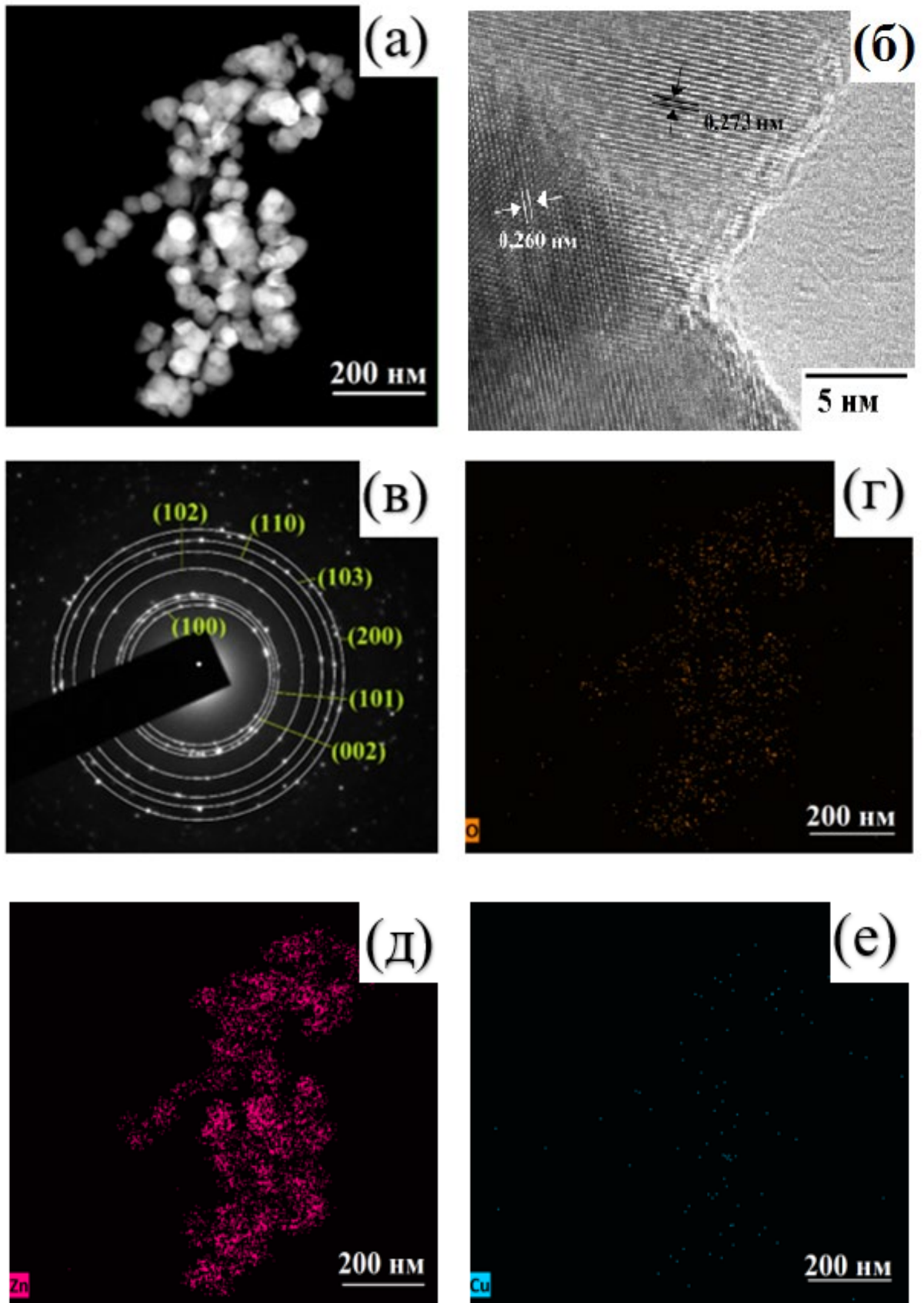


Рисунок 60 – ПЭМ фотографии пленок 90ZnO–10CuO с различным увеличением (а, б), электронно-дифракционная картина ZnO (в) и результаты EDX анализа (г-е)

На рисунке 60а, б представлены ПЭМ изображения с различным разрешением тонкой пленки  $90\text{ZnO}-10\text{CuO}$ , прокаленной при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Установлено, что частицы, формирующие пленочный материал  $90\text{ZnO}-10\text{CuO}$ , имеют преимущественно сферическую форму. Статистической обработкой с использованием программы Digimizer установлено, что средний размер кристаллитов составляет  $40\text{ нм}$ . Полученное значение несколько отличается от рассчитанного по областям когерентного рассеяния, это связано с агломерацией (п. 4.4.2.).

На ПЭМ снимках с высоким разрешением (рис. 60б) обнаружены плоскости вюрцита оксида цинка (002) ( $0,260\text{ нм}$ ) и оксида меди (110) ( $0,273\text{ нм}$ ), что обусловлено формированием композитного материала, состоящего из двух оксидов  $\text{ZnO}$  и  $\text{CuO}$ . На рисунке 60в изображена электронно-дифракционная картина с указанием межплоскостных расстояний: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), характерных для вюрцита.

Анализ EDX показал, что содержание атомов кислорода, цинка и меди совпадает с тем количеством солей, которое использовалось в процессе синтеза пленок  $\text{ZnO}-\text{CuO}$ . На рисунке 60г-е видно, что атомы кислорода, цинка и меди равномерно распределены, что подтверждает однородность полученного пленочного материала.

#### **4.4.2. Влияние условий синтеза на состав и морфологию пленок**

Фазовый состав тонких пленок  $\text{ZnO}-\text{CuO}$ , прокаленных при  $600, 700$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , исследовался рентгенофазовым анализом (рис. 61–63). На всех дифракционных картинах видны узкие, четкие и хорошо окристаллизованные пики, свидетельствующие о формировании гексагональной фазы вюрцита, что нашло подтверждение путем сравнения с эталоном оксида цинка (кривая ST  $\text{ZnO}$  на рисунках 61–63). По мере увеличения концентрации оксида меди в структуре  $\text{ZnO}-\text{CuO}$  на рентгенограммах наблюдается появление максимумов, характерных для фазы

оксида меди (II), имеющего моноклинную кристаллическую структуру, и рост их интенсивности. При этом интенсивность пиков оксида цинка значительно более выражена по сравнению с CuO. Результаты также изложены в работах [197, 198]. Отмечается, что растворимость меди ограничена в твердом состоянии ZnO [199].

Таким образом, полученные рентгенофазовым анализом данные подтверждают факт образования композитного материала ZnO–CuO. Эти выводы хорошо согласуются с результатами исследований просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, изложенными в предыдущем подразделе.

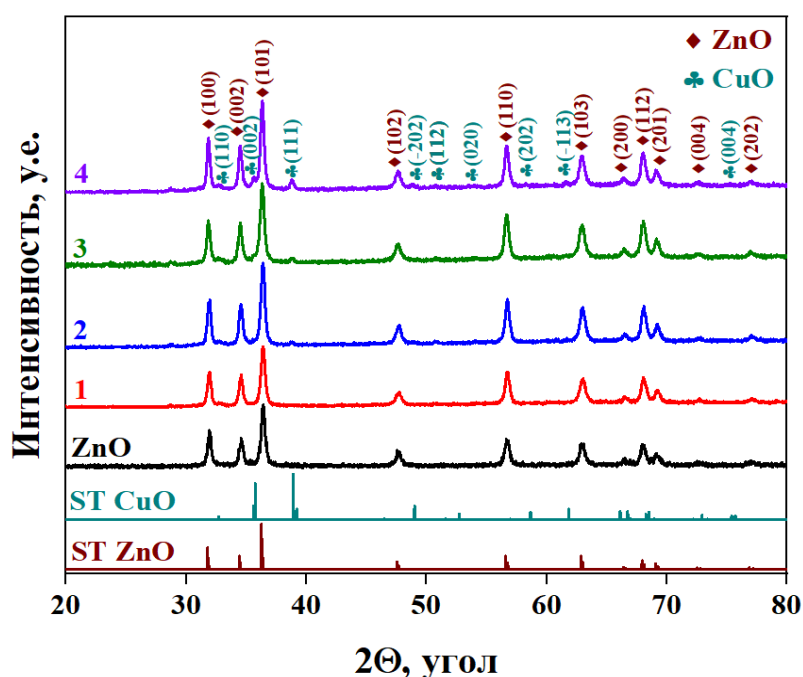


Рисунок 61 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1CuO (1), 97ZnO–3CuO (2), 95ZnO–5CuO (3), 90ZnO–10CuO (4), прокаленных при 600 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и CuO (кривая ST CuO) из базы данных

Интенсивность дифракционных пиков материалов, прокаленных при более высокой температуре 600 и 700 °С, существенно увеличивается по мере роста концентрации CuO, что указывает на улучшение кристалличности материалов.

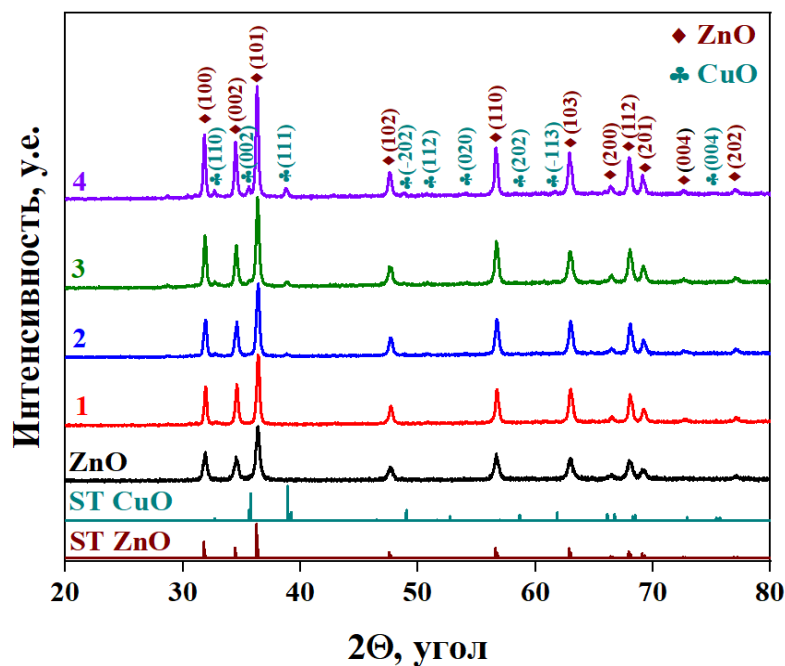


Рисунок 62 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1CuO (1), 97ZnO–3CuO (2), 95ZnO–5CuO (3), 90ZnO–10CuO (4), прокаленных при 700 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и CuO (кривая ST CuO) из базы данных

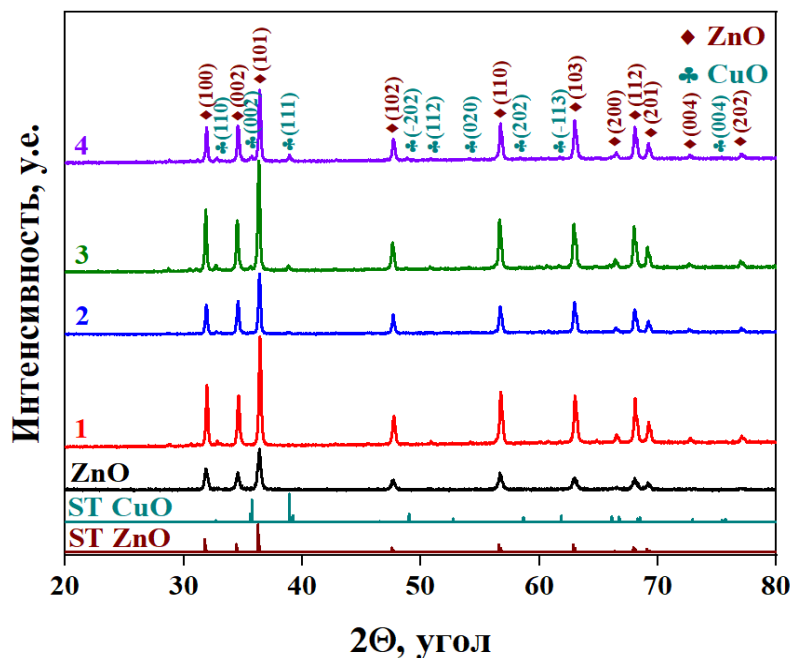


Рисунок 63 – Рентгенограммы синтезированных материалов чистого ZnO, 99ZnO–1CuO (1), 97ZnO–3CuO (2), 95ZnO–5CuO (3), 90ZnO–10CuO (4), прокаленных при 800 °С, и стандартных образцов ZnO (кривая ST ZnO) и CuO (кривая ST CuO) из базы данных

Размеры частиц, плотность дислокаций, микронапряжения и удельная площадь поверхности материалов ZnO–CuO представлены в таблице 16. Как видно из приведенных результатов, увеличение концентрации оксида меди в составе композита ZnO–CuO приводит к увеличению размера частиц. Аналогичные тенденции наблюдаются в работах [144, 200, 201]. Это обусловлено скоростью роста и переориентацией частиц в процессе формирования тонкой пленки. Уменьшение плотности дислокаций и микронапряжений связано со снижением количества дефектов на поверхности пленочных материалов [141, 145].

Таблица 16 – Свойства тонких пленок ZnO–CuO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С

Состав	D, нм	$\delta \cdot 10^{-3}$ (нм <sup>2</sup> )	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	A · 10 <sup>4</sup> , м <sup>2</sup> /кг
99ZnO–1CuO 600 °С	22	2,09	5,27	4,86
99ZnO–1CuO 700 °С	28	1,27	4,86	3,82
99ZnO–1CuO 800 °С	34	0,86	3,06	3,15
97ZnO–3CuO 600 °С	23	1,89	4,93	4,65
97ZnO–3CuO 700 °С	28	1,27	4,10	3,82
97ZnO–3CuO 800 °С	35	0,82	2,89	3,06
95ZnO–5CuO 600 °С	24	1,81	4,90	4,46
95ZnO–5CuO 700 °С	29	1,19	3,95	3,69
95ZnO–5CuO 800 °С	38	0,70	2,86	2,81
90ZnO–10CuO 600 °С	25	1,60	4,34	4,28
90ZnO–10CuO 700 °С	32	0,98	3,38	3,34
90ZnO–10CuO 800 °С	39	0,66	2,87	2,74

На рисунке 64 представлена зависимость текстурного коэффициента от состава материалов ZnO–CuO. Очевидно, что ТК (002) всех материалов имеет значение более единицы, это указывает на то, что в основном рост зерна ориентирован вдоль плоскости (002). Однако отмечается

незначительное изменение значения ТК (100) и (101) в зависимости от концентрации CuO в составе композита, что может быть обусловлено увеличением размера частиц.

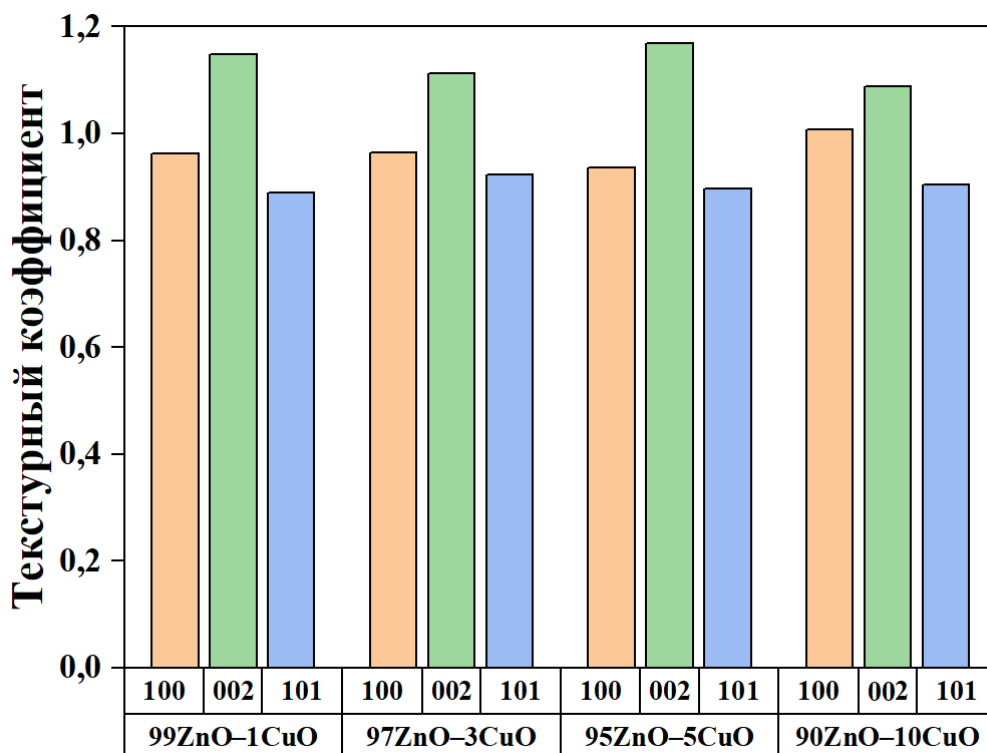


Рисунок 64 – Зависимость текстурного коэффициента от состава композита ZnO–CuO

Для оценки влияния температуры отжига проводили рентгенофазовый анализ материалов 97ZnO–3CuO и 90ZnO–10CuO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С (рис. 65, 66). Аналогичные дифракционные картины получены для пленок 99ZnO–1CuO и 95ZnO–5CuO. Как видно из представленных рентгенограмм, при повышении температуры отжига интенсивность пиков пленки 97ZnO–3CuO увеличивается. Это обусловлено тем, что кристалличность материалов растет. При повышении температуры от 600 до 800 °С пики становятся более узкими. Этот факт можно объяснить увеличением размера кристаллитов, что подтверждается расчетами (табл. 16). При этом уменьшаются значения плотности дислокаций и деформаций, что указывает на снижение количества дефектов в структуре тонких пленок.

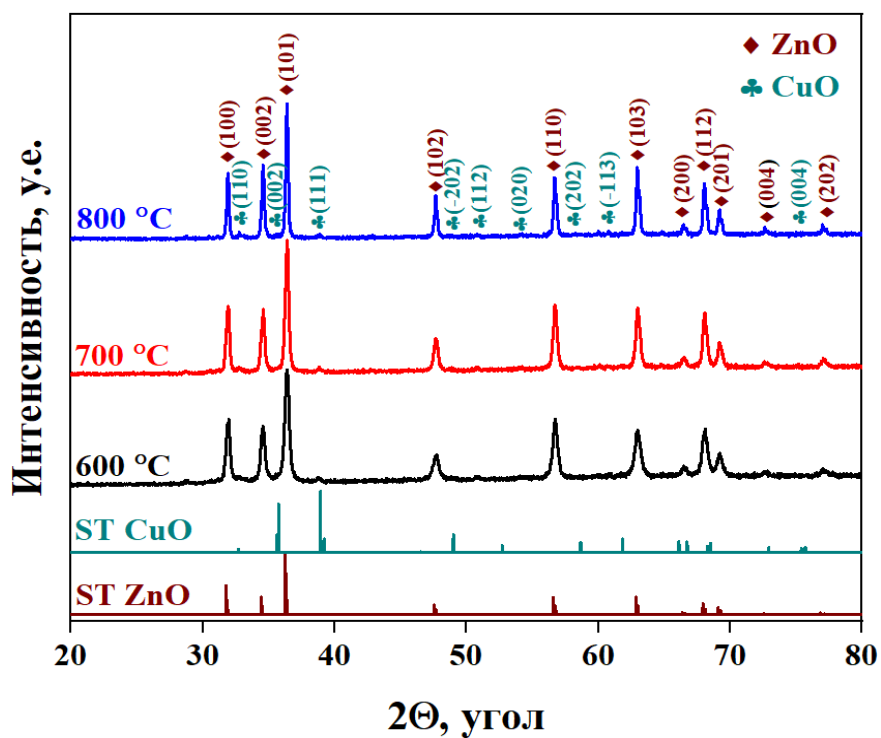


Рисунок 65 – Рентгенограммы материалов 97ZnO–3CuO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартного образца ZnO (кривая ST ZnO) и CuO (кривая ST CuO) из базы данных

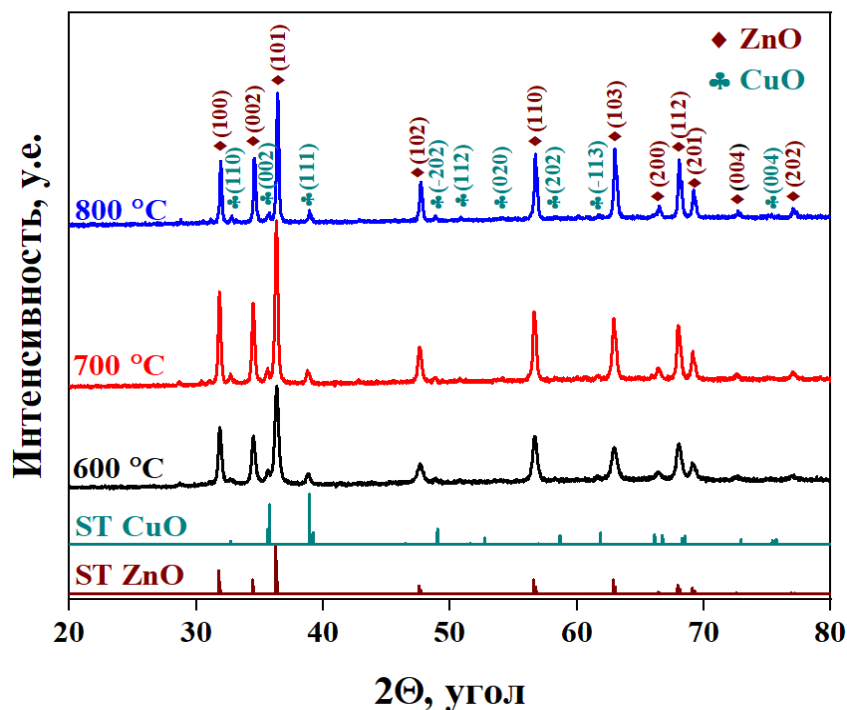


Рисунок 66 – Рентгенограммы материалов 90ZnO–10CuO, прокаленных при 600, 700 и 800 °С, и стандартного образца ZnO (кривая ST ZnO) и CuO (кривая ST CuO) из базы данных

#### 4.4.3. Исследование оптических свойств пленок

Оптические свойства трехслойных пленок ZnO–CuO, полученных методом окислительного пиролиза и прокаленных при 600 °С, изучались по спектрам оптического пропускания в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Спектры пропускания представлены на рисунке 67. На основании полученных спектров оптического пропускания видно, что данные пленки являются оптически прозрачными в диапазоне от 400 до 1000 нм с коэффициентом пропускания более 84 % для всех материалов. Максимальной пропускающей способностью характеризуется тонкая пленка 97ZnO–3CuO с коэффициентом пропускания 94 %. В УФ области наибольший коэффициент пропускания присущ пленочному материалу 99ZnO–1CuO, а наименьшим пропусканием обладает тонкая пленка 97ZnO–3CuO.

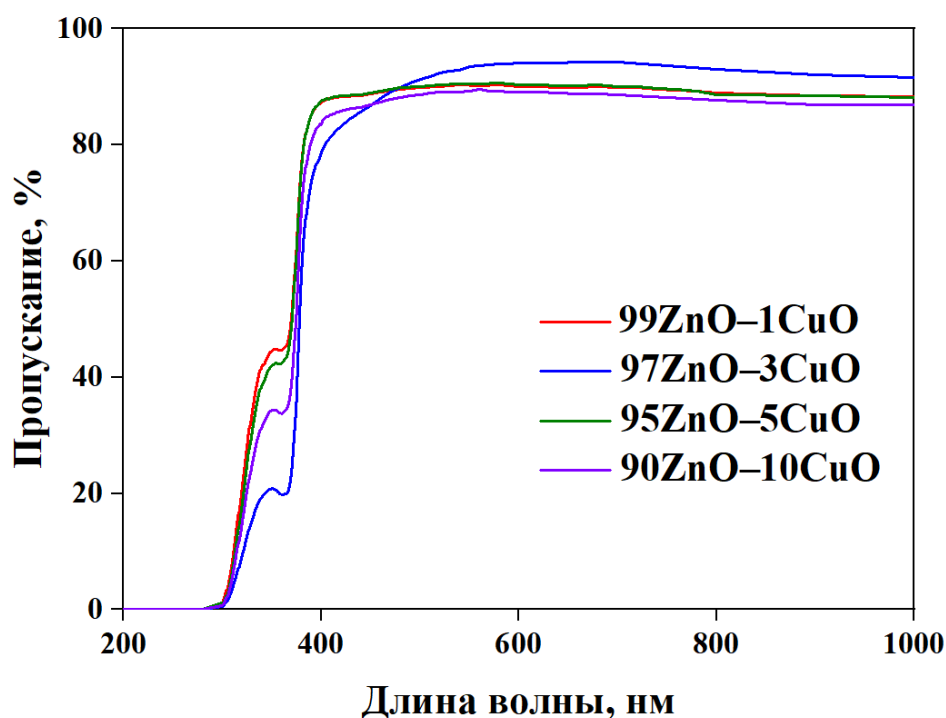


Рисунок 67 – Спектры оптического пропускания материалов ZnO–CuO, прокаленных при 600 °С

На основании оптических спектров были получены графики Таука (рис. 68, 69), позволяющие определить ширину запрещенной зоны прямых и непрямых переходов тонких пленок ZnO–CuO (табл. 17).

Таблица 17 – Ширина запрещенной зоны пленочных материалов ZnO–CuO

Состав пленок	$E_g(\alpha^2)$ , эВ	$E_{g1}(\alpha^{1/2})$ , эВ	$E_{g2}(\alpha^{1/2})$ , эВ	$E_{g3}(\alpha^{1/2})$ , эВ
99ZnO–1CuO	3,90	3,65	3,13	2,78
97ZnO–3CuO	3,89	3,55	3,17	2,83
95ZnO–5CuO	3,87	3,58	3,13	2,87
90ZnO–10CuO	3,86	3,57	3,12	2,80

Значения  $E_g(\alpha^2)$  выше ШЗЗ пленок чистого оксида цинка, полученных данным методом ( $E_g=3,30$  эВ) [13]. Также отметим, что при увеличении содержания оксида меди в пленочном композите ШЗЗ, определенная для прямых переходов, уменьшается. Между наночастицами оксида цинка и оксида меди, которые находятся в контакте, возникают гетеропереходы n-p типа.

При детальном рассмотрении графиков  $\alpha^2 = f(h\nu)$  можно увидеть, что существуют более низкие энергии электронных переходов, связанные с наличием дефектов тонких пленках (рис. 68).

С помощью графиков зависимости  $\alpha^{0,5} = f(h\nu)$  была определена ширина запрещенной зоны непрямых переходов (рис. 69). В соответствии с рисунками 68, 69 можно сделать вывод о существовании нескольких энергетических переходов. Это объясняется сложным строением сформированного композитного материала, наличием p-n гетеропереходов, а также развитыми дефектами пленки. В работе [145] детально изучено поведение материалов ZnO:Cu и представлена диаграмма электронных энергетических уровней с учетом дефектов. Показано, что дефекты включают вакансии и межузельные атомы Zn и O, а также могут в малом количестве замещать цинк медью в решетке вюрцита. Эти дефекты генерируют богатые делокализованные и локализованные донорные и

акцепторные состояния в запрещенной зоне ZnO. По данным работы [145], максимальная из определенных энергий для непрямых переходов ( $E_{g1}(\alpha^{1/2})$ ), равная 3,65 эВ для 99ZnO–1CuO, 3,55 эВ для 97ZnO–3CuO, 3,58 эВ для 95ZnO–5CuO и 3,57 эВ для 90ZnO–10CuO, близка к ширине запрещенной зоны оксида цинка, модифицированного медью ( $E_g=3,3-3,5$  эВ). При этом также присутствуют переходы электронов, характеризующиеся меньшей энергией. Определенные значения  $E_{g3}(\alpha^{1/2})$ , лежащие в диапазоне 2,78–2,87 эВ, связаны с перескоком электронов между донорным уровнем  $\text{Cu}^{2+}$  и акцепторным уровнем  $\text{Cu}^+$ . Величина  $E_{g2}(\alpha^{1/2})$ , лежащая в диапазоне значений 3,12–3,17 эВ может быть обусловлена переходами электронов между акцепторным уровнем  $\text{Cu}^+$  и нижней частью зоны проводимости [145].

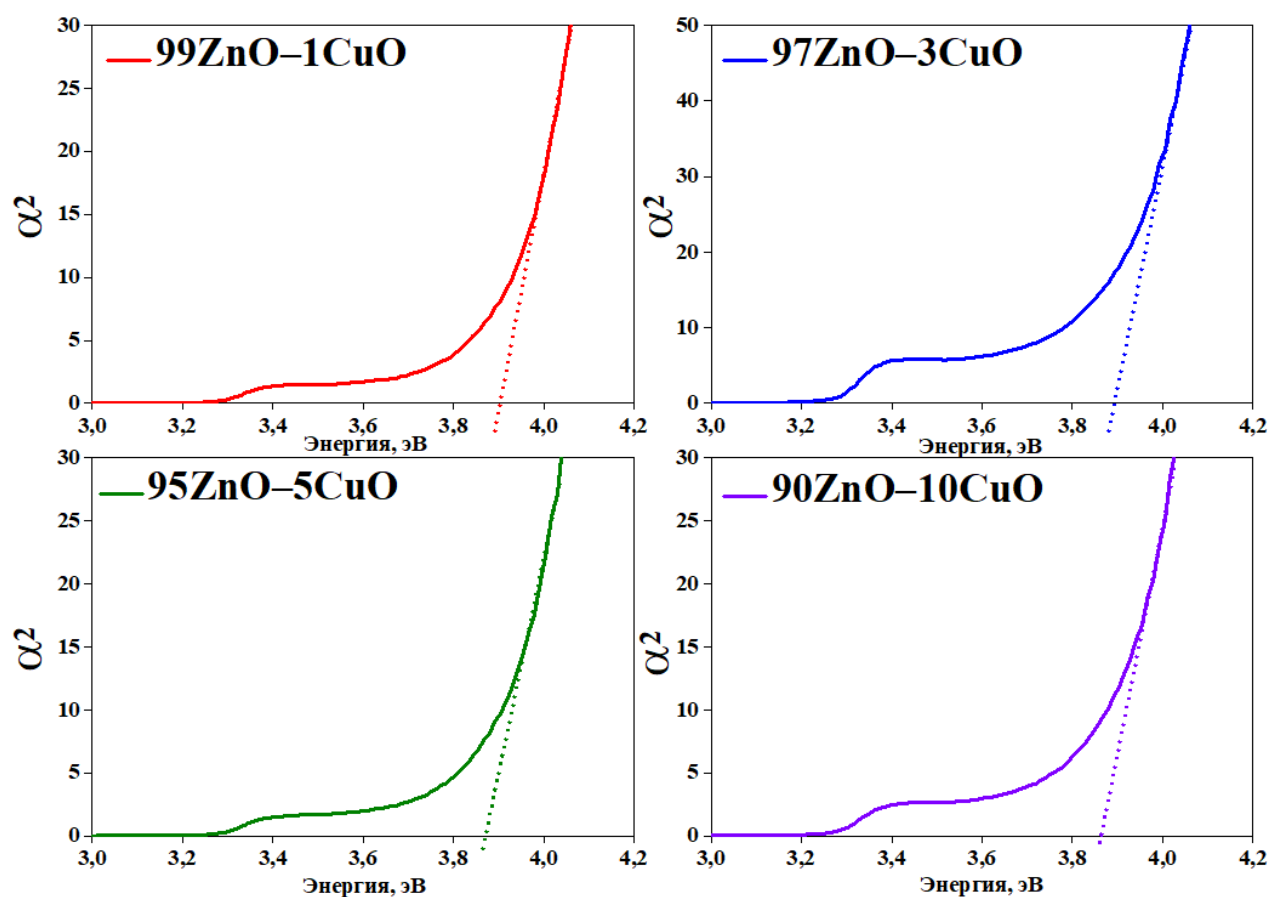


Рисунок 68 – Графики Таука прямых переходов материалов пленок ZnO–CuO, прокаленных при 600 °С

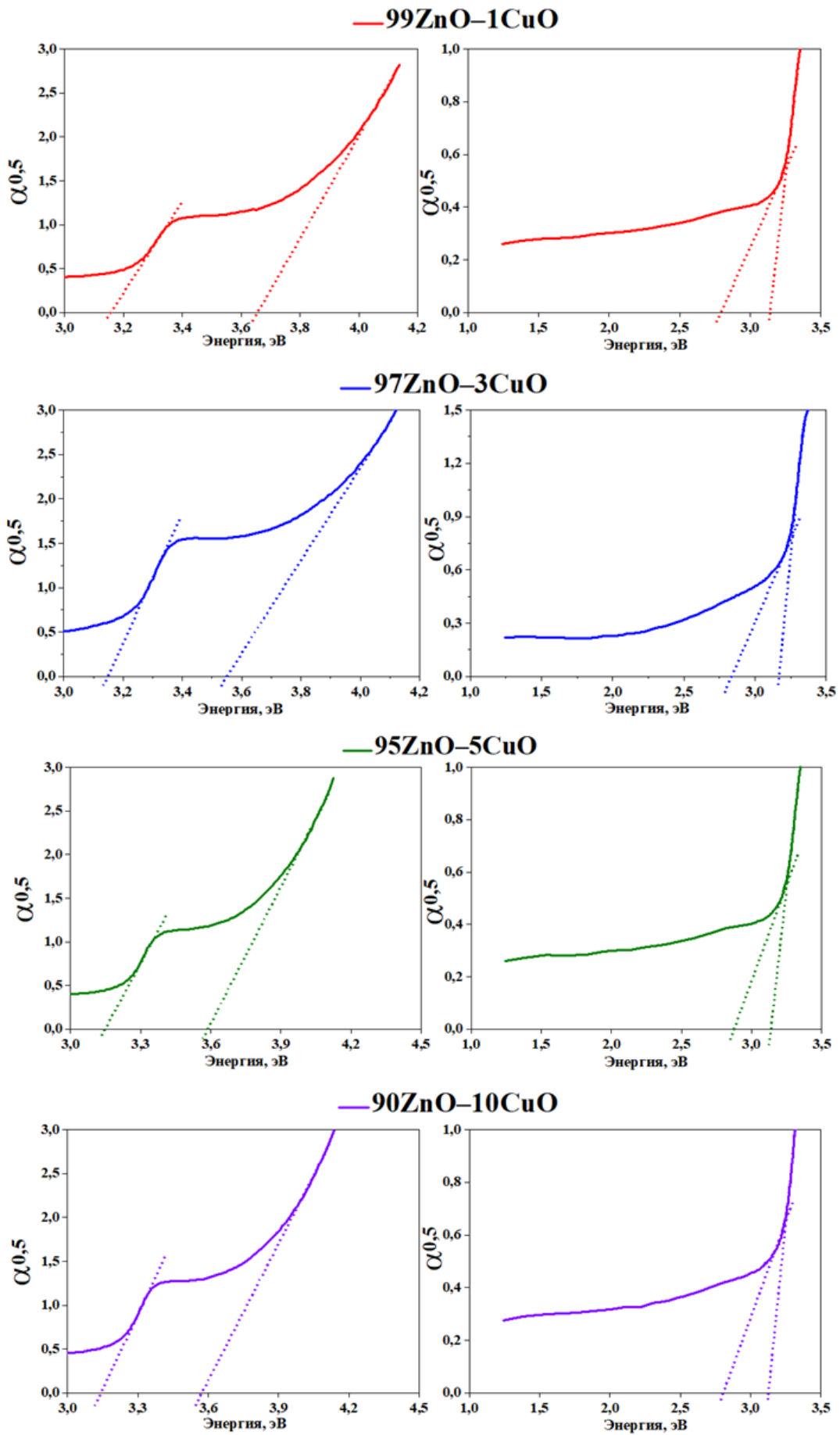


Рисунок 69 – Графики Таука неярмых переходов пленок ZnO–CuO

В таблице 18 приведено сравнение свойств пленочных материалов ZnO–CuO, полученных различными методами. Установлено, что метод синтеза оказывает существенное влияние на размер частиц и функциональные свойства тонких пленок. Так, методом радиочастотного распыления [151] были получены пленки, сформированные частицами, размер которых 80–106 нм. Другими методами удалось получать частицы, размер которых гораздо меньше [138, 139]. Коэффициент пропускания также зависит от метода получения тонких пленок. Могут быть получены материалы с низким коэффициентом пропускания [134, 145], и оптически прозрачные пленки. Согласно приведенным литературным данным найдено, что ШЗЗ пленочных материалов ZnO–CuO уменьшается.

Таким образом, предложенным способом можно получать тонкие пленки ZnO–CuO, сформированные нанокристаллитами с малым размером частиц и характеризующиеся высокой оптической прозрачностью. Отмечается, что метод окислительного пиролиза имеет такие преимущества, как простота и доступность оборудования и реактивов, возможность получения сплошных покрытий оксида цинка, модифицированного различными добавками.

При сравнении оптических свойств тонких пленок ZnO–M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, где M = Al, Co, Ni, Cu, прокаленных при 600 °С, установлено, что наибольшей пропускающей способностью характеризуются материалы ZnO–Al (более 94 %). Коэффициент оптического пропускания пленочных материалов ZnO–CuO и ZnO–NiO имеет близкое значение (более 84 и 80 %, соответственно). Наименьшее количество света в видимой области спектра пропускают пленки ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (более 72 %). Ухудшение коэффициента пропускания пленок ZnO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO–NiO и ZnO–CuO по сравнению с ZnO–Al связано с образованием p-n гетеропереходов в составе композитного материала, образованного двумя оксидами.

Таблица 18 – Сравнение свойств пленочных материалов ZnO–CuO, полученных различными методами синтеза

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол.%	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
1	Золь-гель	450	0-5	27,2-34,9 ↓	6000	-	3,01-3,22 ↓	[104]
2	Золь-гель	500	0-5	-	-	≈80	3,27–3,85	[146]
3	Золь-гель	600	0-5	26,9–31,73 ↑	-	51–82 ↓	3,24–3,28 ↓	[144]
4	Золь-гель	500	0-5	9,25–13,88 ↓	-	≤80 ↓	3,28–3,36 ↓	[138]
5	Спрей пиролиз	400	0-20	16–20 ↓	500	≤70 ↓	2,72–3,12 ↓	[139]
6	Спрей пиролиз	450	0-20	18,9–33,8	178-573	5–75 ↓	1,91–3,25	[134]
7	Радиочастотное распыление	500	0-7	-	120	≥85 ↓	3,15–3,24 ↓	[140]
8	Радиочастотное распыление	200	2-10	20-50	200	70-90 ↓	2,85-3,18 ↓	[141]
9	Импульсное лазерное напыление	450	0-15	-	220	≥85 ↓	2,7-3,2 ↓	[142]

продолжение таблицы 18

№	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	Концентрация добавки, мол. %	Размер частиц*, нм	Толщина пленки, нм	Оптическое пропускание*, %	ШЗЗ*, эВ	Ссылка
10	Одновременное радиочастотное напыление при постоянном токе	20	0-7,5	20–40	60-330	≤80 ↓	3,01–3,2 ↓	[143]
11	Термическое испарение	400	0-4	14–17 ↑	300±15	≥80 ↑	3,15–3,25 ↓	[200]
12	CVD	400	0-5	-	1000	9-65 ↓	2,98-3,3 ↓	[145]
13	Радиочастотное распыление	20	10	80-106	230	≥60	3,09	[151]
14	Окислительный пиролиз	600 700 800	1-10	22–25 28–32 34–39 ↑	150-200	≥ 84%	2,8–3,9	Данная работа [201], [202]

\* - обозначения: ↓ показывает уменьшение размеров частиц при увеличении концентрации вводимой добавки,

↑ показывает увеличение размеров частиц при увеличении концентрации вводимой добавки.

#### 4.4.4. Исследование электрофизических свойств пленок

Изучение электрофизических свойств было основано на выявлении зависимости сопротивления тонких пленок ZnO–CuO от температуры в диапазоне от комнатной до 500 °С (рис. 70). Значение энергии активации проводимости рассчитывали по формуле Аррениуса.

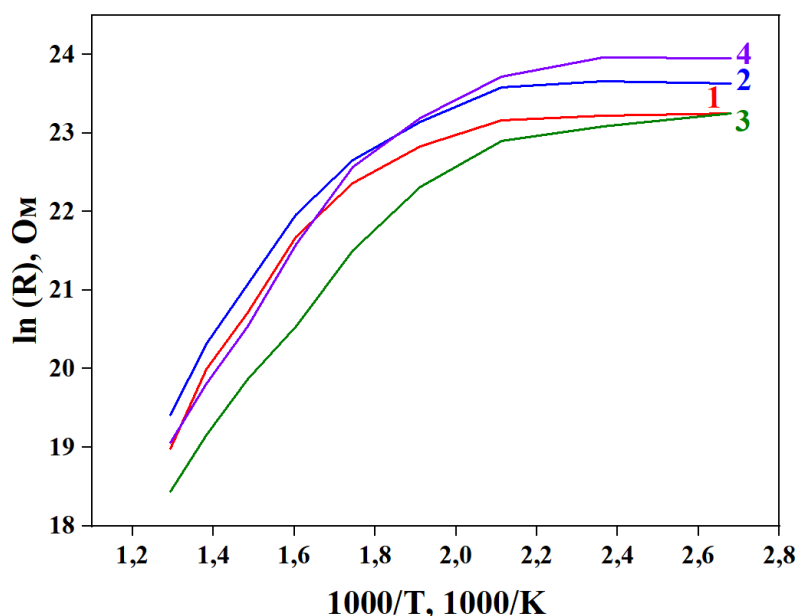


Рисунок 70 – Температурная зависимость сопротивления тонких пленок 99ZnO–1CuO (1), 97ZnO–3CuO (2), 95ZnO–5CuO (3), 90ZnO–10CuO (4)

При увеличении температуры сопротивление пленок ZnO–CuO вне зависимости от концентрации добавки уменьшается на 2 порядка. Особенно резкое уменьшение характерно при температуре 250 °С для всех пленочных материалов. Энергия активации проводимости лежит в диапазонах 0,10–0,33 и 0,32–0,45 эВ при температурах 100–250 и 250–350 °С, соответственно. Отмечено влияние содержания CuO на энергию активации: наименьшей энергией активации обладает состав 99ZnO–1CuO (0,10 эВ).

График Мотта-Шоттки позволил определить тип проводимости, а также концентрацию носителей заряда и потенциал плоской зоны тонкой пленки ZnO–CuO (рис. 71).

Полученная зависимость  $1/C^2-V$  материала ZnO–CuO имеет сложный характер, на это указывает наличие нескольких линейных участков в катодной и анодной областях. Наличие положительного наклона прямой

обусловлено n-типом проводимости, характерного для оксида цинка, а два отрицательных наклона р-типом проводимости, которую проявляет оксид меди. Результаты подтверждают факт получения нанокompозитной тонкой пленки ZnO–CuO.

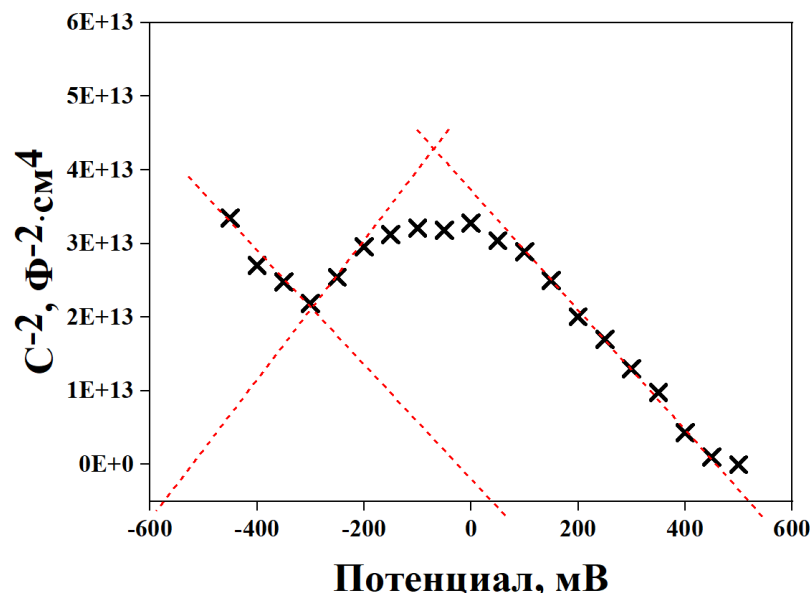


Рисунок 71 – График Мотта-Шоттки 90ZnO–10CuO

Значение потенциала плоской зоны катодной области составляет -575 мВ, что немного больше по сравнению с чистым оксидом цинка. Это может быть связано с влиянием добавки оксида меди. Значения  $V_{FB}$  анодной области равны 40 и 520 мВ. В статье [155] также получены значение потенциала плоской зоны равное 520 мВ. Концентрация электронов, которые переносят заряд в n-проводнике, составляет  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что значительно меньше по сравнению с чистым ZnO. Это уменьшение обусловлено рекомбинацией электронов и дырок, которые являются носителями заряда в CuO полупроводнике р-типа.  $N_A$  равно  $8 \cdot 10^{17}$  и  $1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

#### 4.4.5. Исследование фото- и газочувствительных свойств пленок

Изучение фоточувствительных свойств тонких пленок ZnO–CuO проводилось под действием излучения с длиной волны 400 нм (рис. 72). На основании представленных зависимостей определено время фотоотклика и среднее время жизни носителей заряда (табл. 19).

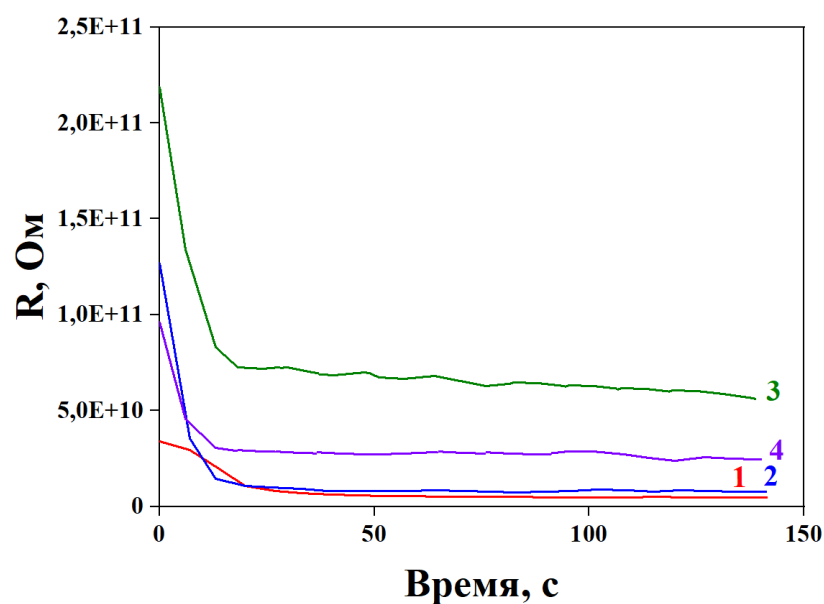


Рисунок 72 – Временная зависимость сопротивления пленочных материалов  $99\text{ZnO}-1\text{CuO}$  (1),  $97\text{ZnO}-3\text{CuO}$  (2),  $95\text{ZnO}-5\text{CuO}$  (3) и  $90\text{ZnO}-10\text{CuO}$  (4) при воздействии излучения

Установлено, что увеличение концентрации  $\text{CuO}$  в составе пленочных материалов  $\text{ZnO}-\text{CuO}$  приводит к тому, что в первые минуты сопротивление материалов при воздействии излучения резко уменьшается. Время отклика и среднее время жизни носителей заряда уменьшается по мере увеличения содержания допирующего агента (табл.19). Это может быть обусловлено увеличением концентрации неосновных носителей заряда, которые образуются в полупроводнике при фотовозбуждении излучением с длиной волны 400 нм. Наименьшим значением времени фотоотклика характеризуется пленка  $90\text{ZnO}-10\text{CuO}$ , которое меньше в 24 раза по сравнению с чистым  $\text{ZnO}$ .

Таблица 19 – Время фотоотклика и среднего времени жизни носителей заряда материалов  $\text{ZnO}-\text{CuO}$

Состав	$99\text{ZnO}-1\text{CuO}$	$97\text{ZnO}-3\text{CuO}$	$95\text{ZnO}-5\text{CuO}$	$90\text{ZnO}-10\text{CuO}$
$t_{0,9}$ , с	29	11	12	10
$\tau$ , с	17	5	5	4

По отношению к  $\text{NO}_2$  исследовались газочувствительные свойства пленочных материалов  $\text{ZnO-CuO}$  при рабочей температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Наибольшей газочувствительностью обладает  $99\text{ZnO-1CuO}$  (рис. 73). Установлено, что материал проявляет максимальную чувствительность к диоксиду азота с концентрациями 7,7 и 3,85 ppm, которые равны 4,07 (отклик 1) и 2,40 (отклик 2), соответственно. Это связано с тем, что пленка  $99\text{ZnO-1CuO}$  сформирована кристаллитами, имеющими минимальный размер зерна, по сравнению с  $97\text{ZnO-3CuO}$ ,  $95\text{ZnO-5CuO}$  и  $90\text{ZnO-10CuO}$ . По мере роста количества добавки и температуры синтеза размер кристаллитов увеличивается, площадь поверхности, микронапряжения и плотность дислокаций уменьшаются, что приводит к снижению химической активности пленок.

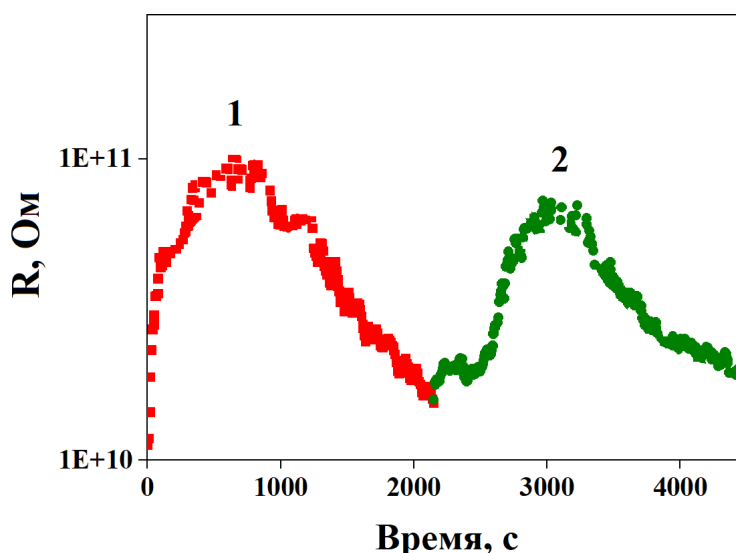


Рисунок 73 – Газочувствительные свойства тонкой пленки  $99\text{ZnO-1CuO}$  по отношению к диоксиду азота с концентрацией 7,7 (1), 3,85 ppm (2)

Таким образом, полученные пленочные материалы  $\text{ZnO-CuO}$  можно рекомендовать для производства сенсоров, чувствительных к газу  $\text{NO}_2$ .

## 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 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<sup>3+</sup>. Увеличение концентрации Al<sup>3+</sup> в пленках приводит к росту плотности дислокаций, что свидетельствует о формировании большего количества дефектов в процессе получения пленочного материала. При увеличении концентрации Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO и CuO на тонкие пленки ZnO–M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, 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–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO–NiO и ZnO–CuO обладают n- и p-типом проводимости. Для пленок ZnO, модифицированного ионами Al<sup>3+</sup>, 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  $NO_2$  с концентрацией 7,7 ppm при рабочей температуре 200 °C;

- пленка  $99ZnO-1Co_3O_4$  с размером кристаллитов 19 нм обладает лучшими газочувствительными свойствами (отклик – 1,7) по отношению к  $NO_2$  с концентрацией 0,77 ppm при рабочей температуре 150 °C, 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 газотоксиканта в электрический сигнал под действием излучения.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Özgür, Ü. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects [Text] / Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoc // Proceedings of the IEEE. – 2010. – V. 98(7). – P. 1255–1268.
2. Otalora, C. ZnO compact layers used in third-generation photovoltaic devices: a review [Text] / C. Otalora, M. A. Botero, and G. Ordonez // J. of Materials Science. – 2021. – V. 56(28). – P. 15538-15571.
3. Borysiewicz, M. A. ZnO as a functional material, a review [Text] / M. A. Borysiewicz // Crystals. – 2019. – V. 9(10). – P. 505.
4. Pillai, S. C. Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices [Text] / S. C. Pillai, J. M. Kelly [et al.] // J. of Materials Chemistry C. – 2013. – V. 1(20). – P. 3268-3281.
5. Wibowo, A. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications [Text] / A. Wibowo, M. A. Marsudi [et al.] // RSC advances. – 2020. – V. 10(70). – P. 42838-42859.
6. Franco, M. A. A review on chemiresistive ZnO gas sensors [Text] / M. A. Franco [et al.] // Sensors and Actuators Reports. – 2022. – V. 4. – P. 100100.
7. Баранов, А. Н. Синтез и свойства наностержней ZnO, легированных сурьмой [Текст] / А. Н. Баранов, А.А. Коваленко [и др.] // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49(2). – С. 118.
8. Воробьева, Н. А. Влияние гетеровалентного замещения на электрические и оптические свойства тонких пленок ZnO (M) (M= Ga, In) [Текст] / Н. А. Воробьева, М. Н. Румянцева [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59(5). – С. 567–567.
9. Рябко, А. А. Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации [Текст] / А. А. Рябко, А. А. Бобков, С. С. Налимова [и др.] // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92(5). – С. 758.
10. Абрашова, Е. В. Исследование оптических и электрических

характеристик функциональных нанокompозитов на основе диоксида олова ZnO-SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, легированных Cu [Текст] / Е. В. Абрашова, В. А. Мошников, Л. Б. Матюшкин // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Т. 14(3). – С. 25.

11. Шелеманов, А. А. Влияние поливинилпирролидона на структуру и оптические свойства ZnO–MgO нанокompозитов, полученных полимерно-солевым методом [Текст] / А. А. Шелеманов, Р. К. Нурыев [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129(9). – С. 1176–1181.

12. Ульянкина, А. А. Нанокompозиты ZnO/ZnWO<sub>4</sub> для фотоэлектрохимических приложений: синтез и свойства [Текст] / А. А. Ульянкина, А. Д. Царенко [и др.] // *Èlektrohimiâ*. – 2023. – Т. 59(12). – С. 790–797.

13. Баян, Е. М. Физико-химические и технологические основы низкотемпературного получения полифункциональных металлооксидных наноматериалов : дис. ... док. техн. наук: 2.6.7. – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Ростов-на-Дону, 2023–320 с.

14. Wu, H. Y. The structure and thermodynamic properties of zinc oxide with wurtzite and rocksalt structure under high pressures [Text] / H. Y. Wu, X. L. Cheng [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – V. 405(2). – P. 606-612.

15. Saib, S. Structural parameters and transition pressures of ZnO: ab-initio calculations [Text] / S. Saib, N. Bouarissa // *Physica status solidi (b)*. – 2007. – V. 244(3). – P. 1063-1069.

16. Ozgur, U. A comprehensive review of ZnO materials and devices [Text] / U. Ozgur // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98(41301). – P. 1-103.

17. Ashrafi, A. A. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers [Text] / A.A. Ashrafi, A. Ueta [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 76(5). – P. 550-552.

18. Ashrafi, A. A. Role of ZnS buffer layers in growth of zincblende ZnO on GaAs substrates by metalorganic molecular-beam epitaxy [Text] / A. A. Ashrafi,

- A. Ueta [et al.] // *J. of crystal growth*. – 2000. – V. 221(1-4). – P. 435-439.
19. Kim, S. K. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by annealing [Text] / S. K. Kim, S. Y. Jeong, C. R. Cho // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82(4). – P. 562-564.
20. Ashrafi, A. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases [Text] / A. Ashrafi, C. Jagadish // *J. of Applied Physics*. – 2007. – V. 102(7).
21. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии [Текст] / А.Г. Бетехтин. – М.; Государственное издательство геологической литературы, 1951–543 с.
22. Kuang, F. G. Ab initio study on physical properties of wurtzite, zincblende, and rocksalt structures of zinc oxide using revised functionals [Text] / F. G. Kuang [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – V. 31. – P. 700-708.
23. Sokolov, P. S. Nanostructuring and stabilization of metastable rock-salt ZnO: impact of high-pressure media and compression geometry [Text] / P. S. Sokolov, A. Courac, V. L. Solozhenko // *CrystEngComm*. – 2023. – V. 25(40). – P. 5740–5747.
24. Gao, Z. First-principles studies on the structural transition of ZnO nanowires at high pressure [Text] / Z. Gao, Y. Gu, Y. Zhang // *J. of Nanomaterials*. – 2010. – V. 2010(1). – P. 462032.
25. Wang, Y. Influence of doping effect on zinc oxide by first-principles studies [Text] / Y. Wang [et al.] // *The J. of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115(15). – P. 7706-7716.
26. Koster, R. S. Stabilization of rock salt ZnO nanocrystals by low-energy surfaces and Mg additions: A first-principles study [Text] / R. S. Koster, C. M. Fang [et al.] // *The J. of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119(10). – P. 5648-5656.
27. Bobade, S. M. A reconstruction of cubic rs-ZnO on MgO (200) substrate through (100) plane of w-ZnO: rs-ZnO for transparent electronic application [Text] / S. M. Bobade // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100(7).
28. Неорганическая химия: в 3 т.: т. 3 Книга 2. Химия переходных

элементов. Ю.Д. Третьяков // М.: «Академия», 2007. - 400 с.

29. Anthrop, D. F. Sublimation and thermodynamic properties of zinc oxide [Text] / D. F. Anthrop, A. W. Searcy // The j. of physical chemistry. – 1964. – V. 68(8). – P. 2335–2342.

30. McVicker, J. E. The sublimation of basal surfaces of zinc oxide [Text] / J. E. McVicker, R. A. Rapp, J. P. Hirth // The J. of Chemical Physics. – 1975. – V. 63(6). – P. 2646-2658.

31. Li, S.Q. Synthesis, electrical and ultrafast nonlinear optical properties of Sn–ZnO composite film [Text] / S.Q. Li, C.B. Yao [et al.] // Optical Materials. – 2019. – V. 96. – P. 109329.

32. Alam, M. W. VOC Detection with Zinc Oxide Gas Sensors: A Review of Fabrication, Performance, and Emerging Applications [Text] / M. W. Alam [et al.] // Electroanalysis. – 2024. – P. e202400246.

33. Krishna, K. G. Zinc oxide based gas sensors and their derivatives: a critical review [Text] / K. G. Krishna, G. Umadevi [et al.] // J. of Materials Chemistry C. – 2023. – V. 11(12). – P. 3906-3925.

34. Wang, X. Preparation of porous  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$  nanosheet composites and study of their gas-sensitive properties [Text] / X. Wang, B. Yang [et al.] // J. of Porous Materials. – 2023. – V. 30(6). – P. 1925-1936.

35. Дунюшкина, Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография [Текст] / Л.А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015. – 126 с.

36. Ellmer, K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties [Text] / K. Ellmer // J. of Physics D: Applied Physics. – 2000. – V. 33(4). – P. R17.

37. Dave, P. Y. Examination of zinc oxide films prepared by magnetron sputtering [Text] / P. Y. Dave, K. H. Patel [et al.] // Procedia Technology. – 2016. – V. 23. – P. 328-335.

38. Moustaghfir, A. Structural and optical studies of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: influence of annealing [Text] / A. Moustaghfir [et al.]

// Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 174. – P. 193-196.

39. Abdallah, B. Oxygen effect on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering [Text] / B. Abdallah, A. K. Jazmati, R. Refaai // Materials Research. – 2017. – V. 20. – P. 607-612.

40. Mohammed, R. Synthesis and characterizations of ZnO thin films grown by physical vapor deposition technique [Text] / R. Mohammed, S. Ahmed [et al.] // J. of Applied Science and Technology Trends. – 2020. – V. 1(4). – P. 135-139.

41. Mohammed, Y. H. Effect of deposition Conditions on Electrical Conductivity of ZnO Deposits by chemical vapor deposition (CVD) [Text] / Y. H. Mohammed // J. of Education and Science. – 2009. – V. 22(4). – P. 108-115.

42. Mohanta, A. Effect of pressure and Al doping on structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition [Text] / A. Mohanta [et al.] // J. of Luminescence. – 2014. – V. 146. – P. 470-474.

43. Waugh, M. R. Zinc oxide thin films grown by aerosol assisted CVD [Text] / M. R. Waugh, G. Hyett, I. P. Parkin // Chemical Vapor Depositions. – 2008. – V. 14(11-12). – P. 366-372.

44. Kumar, S. Optimization of the CVD parameters for ZnO nanorods growth: Its photoluminescence and field emission properties [Text] / S. Kumar, P. D. Sahare, [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2018. – V. 105. – P. 237-245.

45. Park, J. B. Scalable ZnO nanotube arrays grown on CVD-graphene films [Text] / J. B. Park, H. Oh [et al.] // Apl Materials. – 2016. – V. 4(10).

46. Chang, P. C. ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method [Text] / P. C. Chang, Z. Fan [et al.] // Chemistry of materials. – 2004. – V. 16(24). – P. 5133-5137.

47. Печерская, Е. А. Разработка технологии спрей-пиролиза для синтеза прозрачных проводящих покрытий на основе диоксида олова [Текст] / Е. А. Печерская, Т. О. Зинченко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2020. – Т. 4 (56). – С. 92-103.

48. Perednis, D. Thin film deposition using spray pyrolysis [Text] / D. Perednis,

L. J. Gauckler // J. of electroceramics. – 2005. – V. 14. – P. 103-111.

49. Gumus, C. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method [Text] / C. Gumus [et al.] // J. of optoelectronics and advanced materials. – 2006. – V. 8(1). – P. 299.

50. Hejazi, S. M. H. The effect of heat treatment process on structure and properties of ZnO nano layer produced by sol–gel method [Text] / S. M. H. Hejazi, F. Majidi F [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2010. – V. 13. – P. 267-271.

51. Wang, M. Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel method [Text] / M. Wang [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – V. 97(2-3). – P. 219-225.

52. Addonizio, M. L. Sol–gel synthesis of ZnO transparent conductive films: the role of pH [Text] / M. L. Addonizio, A. Aronne [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – V. 305. – P. 194-202.

53. Speaks, D. T. Effect of concentration, aging, and annealing on sol gel ZnO and Al-doped ZnO thin films [Text] / D. T. Speaks // International Journal of Mechanical and Materials Engineering. – 2020. – V. 15(1). – P. 2.

54. Yu, J. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO films with different nanostructures [Text] / J. Yu, B. Huang [et al.] // Applied surface science. – 2011. – V. 257(13). – P. 5563-5565.

55. Kareem, M. M. Effect of annealing temperature on Structural, morphological and optical properties of ZnO nanorod thin films prepared by hydrothermal method [Text] / M. M. Kareem, Z. T. Khodair, F. Y. Mohammed // J. Ovonic Res. – 2020. – V. 16(1). – P. 53-61.

56. Янъян, С. М. Механизм электроосаждения пленок никеля на поликристаллическую медь из разбавленных растворов простых сульфатов [Текст] / С. М. Янъян, Ф. Назирпоури, М. Г. Хоссейни // Электрохимия. – 2011. – Т. 47(7). – С. 839–844.

57. Kozytskiy, A. V. Morphology, photochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline zinc oxide films [Text] / A.V. Kozytskiy, A. L. Stroyuk [et al.] //

Theoretical and experimental chemistry. – 2012. – V. 48. – P. 331-337.

58. Basu, P. K. Nanoporous ZnO thin films deposited by electrochemical anodization: effect of UV light [Text] / P. K. Basu, N. Saha [et al.] // J. of Materials Science: Materials in Electronics. – 2008. – V. 19. – P. 493-499.

59. Ratnayake, S. P. SILAR deposition of metal oxide nanostructured films [Text] / S. P. Ratnayake, J. Ren [et al.] // Small. – 2021. – V. 17(49). – P. 2101666.

60. Fairose, S. Nanostructured ZnO sensor fabricated by successive ionic layer adsorption and reaction method for ammonia sensing application [Text] / S. Fairose [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2019. – V. 557. – P. 63-73.

61. Panda, S. K. Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices [Text] / S. K. Panda, C. Jacob // Solid-State Electronics. – 2012. – V. 73. – P. 44-50.

62. Kato, N. Proton irradiation effects on NiO/ZnO visible-light-transparent solar cells for space applications [Text] / N. Kato, M. Sugiyama // Japanese J. of Applied Physics. – 2021. – V. 60(4). – P. 048001.

63. Pauporté, T. Low-temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays, DFT study, and application to light-emitting diode [Text] / T. Pauporté, O. Lupan [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – V. 7(22). – P. 11871-11880.

64. Que, M. Progress in ZnO nanosensors [Text] / M. Que, C. Lin [et al.] // Sensors. – 2021. – V. 21(16). – P. 5502.

65. Zhu, X. Electrochemical study of the effect of nano-zinc oxide on microperoxidase and its application to more sensitive hydrogen peroxide biosensor preparation [Text] / X. Zhu, I. Yuri [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. – 2007. – V. 22. – P. 1600-1604.

66. Zhu, L. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review [Text] / L. Zhu, W. Zeng // Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. – V. 267. – P. 242-261.

67. Tsai, Y. T. High sensitivity of NO gas sensors based on novel Ag-doped ZnO nanoflowers enhanced with a UV light-emitting diode [Text] / Y. T. Tsai,

S. J. Chang [et al.] // ACS omega. – 2018. – V. 3(10). – P. 13798-13807.

68. Mani, G. K. ZnO nanoarchitectures: Ultrahigh sensitive room temperature acetaldehyde sensor [Text] / G. K. Mani, J. B. B. Rayappan // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 223. – P. 343-351.

69. Ramesan, M. T. Structural, electrical, thermal, and gas sensing properties of new conductive blend nanocomposites based on polypyrrole/phenothiazine/silver-doped zinc oxide [Text] / M. T. Ramesan, K. P. Greeshma [et al.] // J. of Vinyl and Additive Technology. – 2020. – V. 26(2). – P. 187-195.

70. Li, B. Hierarchical porous NiO doped ZnO nanocomposite for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity [Text] / B. Li, H. Liu [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2023. – V. 26. – P. 102502.

71. Nie, S. Gas-sensing selectivity of n-ZnO/p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sensors for homogeneous reducing gas [Text] / S. Nie, D. Dastan [et al.] // J. of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – V. 150. – P. 109864.

72. Nakate, U. T. Improved selectivity and low concentration hydrogen gas sensor application of Pd sensitized heterojunction n-ZnO/p-NiO nanostructures [Text] / U. T. Nakate, R. Ahmad [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 797. – P. 456-464.

73. Shewale, P. S. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO/RGO nanocomposites for room-temperature H<sub>2</sub>S gas sensor [Text] / P. S. Shewale, K. S. Yun // J. of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 837. – P. 155527.

74. Becheri, A. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers [Text] / A. Becheri, M. Dürr [et al.] // J. of Nanoparticle Research. – 2008. – V. 10. – P. 679–689.

75. Elfakir, A. Preparation and characterization of rare-earth doped zinc oxide thin films [Text] / A. Elfakir, A. T. Silver [et al.] // Energy and Environment Focus. – 2013. – V. 2(4). – P. 277–279.

76. Badawi, A. A comparative study of the structural and optical properties of

transition metals (M= Fe, Co, Mn, Ni) doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis technique for optoelectronic applications [Text] / A. Badawi, M. G. Althobaiti [et al.] // *Optical Materials*. – 2013. – V. 124. – P. 112055.

77. Akkaya, A. Solution-processed nanostructured ZnO/CuO composite films and improvement its physical properties by lustrous transition metal silver doping [Text] / A. Akkaya, B. Şahin [et al.] // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – V. 31(17). – P. 14400-14410.

78. Deng, X. ZnO enhanced NiO-based gas sensors towards ethanol [Text] / X. Deng, L. Zhang [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 90. – P. 170-174.

79. Mokrushin, A. S. Gas sensing properties of AACVD-derived ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bilayer thin film nanocomposites [Text] / A. S. Mokrushin, Y. M. Gorban [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50(6). – P. 8777-8789.

80. Pan, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films [Text] / F. Pan, C. Song [et al.] // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2008. – V. 62(1). – P. 1-35.

81. Hjiri, M. Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors [Text] / M. Hjiri [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – V. 196. – P. 413-420.

82. Wang, S. Experimental study of structural, surface morphology, optical and luminescence properties of MA<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Co, Ni) composites [Text] / S. Wang, D. Li, Y. Xiao // *Optik*. – 2018. – V. 162. – P. 172-181.

83. Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry [Text] / R. G. Pearson // *Inorganic chemistry*. – 1988. – V. 27(4). – P. 734-740.

84. Yang, H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms [Text] / H. Yang // *Materials Research Bulletin*. – 2021. – V. 142. – P. 111406.

85. Spencer, J. A. A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO,

SnO<sub>2</sub>, CdO, NiO, CuO, and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Text] / J. A. Spencer, A. L. Mock [et al.] // *Applied Physics Reviews*. – 2022. – V. 9(1).

86. Nguyen, K. Q. Straightforward electrochemical synthesis of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopetal/ZnO nanoplate p–n junction for photoelectrochemical water splitting [Text] / K. Q. Nguyen, H. T. Nguyen [et al.] // *Nanoscale Advances*. – 2024. – V. 6(16). – P. 4167-4179.

87. Kumar, P. S. CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient pn heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants [Text] / P. S. Kumar, M. Selvakumar [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 701. – P. 562-573.

88. Saeed, M. Synthesis of pn NiO-ZnO heterojunction for photodegradation of crystal violet dye [Text] / M. Saeed, K. Albalawi [et al.] // *Alexandria Engineering J.* – 2023. – V. 65. – P. 561-574.

89. Шалимова, К. В. Физика полупроводников: учебник для вузов / К. В. Шалимова // – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат. – 1985. – 392 с.

90. Wang, S. Recent progress on visible light responsive heterojunctions for photocatalytic applications [Text] / S. Wang, J. H. Yun [et al.] // *J. of Materials Science & Technology*. – 2017. – V. 33(1). – P. 1-22.

91. Kabir, M. H. Influence of Al doping on microstructure, morphology, optical and photoluminescence properties of pyrolytic ZnO thin films prepared in an ambient atmosphere [Text] / M. H. Kabir, M. S. Rahman, M. K. R. Khan // *Chinese j. of physics*. – 2018. – V. 56(5). – P. 2275-2284.

92. Pepe, Y. The effect of doping and annealing on the nonlinear absorption characteristics in hydrothermally grown Al doped ZnO thin films [Text] / Y. Pepe, M. A. Yildirim [et al.] // *Optical Materials*. – 2019. – V. 98. – P. 109495.

93. Muiva, C. M. Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications [Text] / C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, K. Maabong // *Ceramics International*. – 2011. – V. 37(2). – P. 555-560.

94. Shannon, R. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides [Text] /

R. T. Shannon, C. T. Prewitt // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1969. – V. 25(5). – P. 925-946.

95. Bai, S. N. Effect of alumina doping on structural, electrical, and optical properties of sputtered ZnO thin films [Text] / S. N. Bai, T. Y. Tseng // *Thin solid films*. – 2006. – V. 515(3). – P. 872-875.

96. Mia, M. N. H. Investigation of aluminum doping on structural and optical characteristics of sol–gel assisted spin-coated nano-structured zinc oxide thin films [Text] / M. N. H. Mia, U. Habiba [et al.] // *Applied Physics A*. – 2020. – V. 126. – P. 1-12.

97. Layoul, H. Structural and optical characterization of sol–gel processed Al-doped ZnO waveguide films for integrated optical devices [Text] / H. Layoul, F. Meriche [et al.] // *Applied Physics A*. – 2021. – V. 127(8). – P. 625.

98. Baka, O. Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films [Text] / O. Baka, A. Azizi [et al.] // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2014. – V. 25. – P. 1761-1769.

99. Amri, A. Effect of aluminum doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films processed under thermal shock conditions [Text] / A. Amri, L. Arab [et al.] // *Results in Optics*. – 2023. – V. 11. – P. 100426.

100. Khaaissa, Y. Ultrasonic spray-assisted CVD growth of highly transparent and conductive aluminum-doped ZnO [Text] / Y. Khaaissa, K. Fathi [et al.] // *Surface Review and Letters*. – 2020. – V. 27(12). – P. 2050024.

101. Venkatachalam, S. Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD [Text] / S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno // *Superlattices and Microstructures*. – 2008. – V. 44(1). – P. 127-135.

102. Wen, R. Influence of substrate temperature on mechanical, optical and electrical properties of ZnO: Al films [Text] / R. Wen, L. Wang [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 508(2). – P. 370-374.

103. Yilmaz, C. Hydrothermal–electrochemical growth of heterogeneous ZnO: Co films [Text] / C. Yilmaz, U. Unal // *Applied Nanoscience*. – 2017. – V. 7(7). – P. 343–354.

104. Vallejo, W. Comparative study of ZnO thin films doped with transition metals (Cu and Co) for methylene blue photodegradation under visible irradiation [Text] / W. Vallejo, A. Cantillo [et al.] // Catalysts. – 2020. – V. 10(5). – P. 528.

105. Potera, P. Structure and optical properties of transparent cobalt-doped ZnO thin layers [Text] / P. Potera, I. S. Virt, B. Cieniek // Applied Sciences. – 2023. – V. 13(4). – P. 2701.

106. Yildirim, O. A. Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts [Text] / O. A. Yildirim, H. Arslan [et al.] // Applied Surface Science. – 2016. – V. 390. – P. 111-121.

107. Tarwal, N. L. Structure, X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence investigations of the spray deposited cobalt doped ZnO thin films [Text] / N. L. Tarwal, K. V. Gurav Arslan [et al.] // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2014. – V. 106. – P. 26-32.

108. Lghazi, Y. Nucleation/growth and optical proprieties of Co-doped ZnO electrodeposited on ITO substrate [Text] / Y. Lghazi, J. Bahar [et al.] // Biointerface Res. Appl. Chem. – 2022. – V. 12. – P. 6776-6787.

109. Siddheswaran, R. Structural, morphological, optical and magnetic properties of RF sputtered Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor for spintronic applications [Text] / R. Siddheswaran, R. Medlín [et al.] // Applied Physics A. – 2019. – V. 125. – P. 1-9.

110. AL Naim, A. F. Structural, optical, and magnetic properties of Co-doped ZnO nanocrystalline thin films for spintronic devices [Text] / A. F. AL Naim, A. Solieman, E. R. Shaaban // J. of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – V. 31. – P. 3613-3621.

111. Belamri, Z. Structural and Hydrophobic Properties of Cobalt Doped ZnO Thin Films Prepared by Electrodeposition Method [Text] / Z. Belamri // International Conference of Nanotechnology for Environmental Protection and Clean Energy Production. – Singapore: Springer Nature Singapore. – 2023. – P. 125-131.

112. Kulkarni, S. D. Influence of cobalt doping on structure, optical and

magnetic properties of spray pyrolysed nano structured ZnO films [Text] / S. D. Kulkarni, R. J. Choudhary [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – V. 572. – P. 18-26.

113. Basit, M. Cobalt doping effects on zinc oxide transparent conducting thin films [Text] / M. Basit, N. Shah [et al.] // *World Applied Sciences J.* – 2014. – V. 32(8). – P. 1664-1670.

114. Taabouche, A. Properties of cobalt-doped zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates [Text] / A. Taabouche, A. Bouabellou [et al.] // *Materials science in semiconductor processing*. – 2014. – V. 28. – P. 54-58.

115. Sutanto, H. Photocatalytic activity of cobalt-doped zinc oxide thin film prepared using the spray coating technique [Text] / H. Sutanto, S. Wibowo [et al.] // *Materials Research Express*. – 2017. – V. 4(7). – P. 076409.

116. Rana, A. K. Transparent  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  photovoltaic broadband photodetector [Text] / A. K. Rana, M. Patel [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2020. – V. 117. – P. 105192.

117. Guermat, N. Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films [Text] / N. Guermat, W. Daranféd [et al.] // *J. of Molecular Structure*. – 2021. – V. 1225. – P. 129134.

118. Ali, H. Influence of nickel doping on the energy band gap, luminescence, and magnetic order of spray deposited nanostructured ZnO thin films [Text] / H. Ali, A. M. Alsmadi [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 816. – P. 152538.

119. Mani, G. K. Selective detection of ammonia using spray pyrolysis deposited pure and nickel doped ZnO thin films [Text] / G. K. Mani, J. B. B. Rayappan // *Applied surface science*. – 2014. – V. 311. – P. 405-412.

120. Yilmaz, M. Characteristic properties of spin coated ZnO thin films: the effect of Ni doping [Text] / M. Yilmaz // *Physica Scripta*. – 2014. – V. 89(9). – P. 095802.

121. Mathew, J. P. Structural and optical properties of Ni: ZnO thin films-effect

of annealing and doping concentration [Text] / J. P. Mathew, G. Varghese, J. Mathew // *Sop Trans. Appl. Phys.* – 2014. – V. 1. – P. 27-36.

122. Benaicha, I. Effect of Ni doping on optical, structural, and morphological properties of ZnO thin films synthesized by MSILAR: Experimental and DFT study [Text] / I. Benaicha, J. Mhalla [et al.] // *Materialia*. – 2021. – V. 15. – P. 101015.

123. Karunakaran, M. Structural and optical prosperities of nickel doped zinc oxide thin films grown by low cost modified SILAR method [Text] / M. Karunakaran, R. Chandramohan [et al.] // *J. of Thin Films Science and Technology*. – 2014. – V. 3(2). – P. 61.

124. Mhamdi, A. Study of nickel doping effects on structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers [Text] / A. Mhamdi, B. Ouni [et al.] // *J. of alloys and compounds*. – 2014. – V. 582. – P. 810-822.

125. Siddheswaran, R. Reactive magnetron sputtering of Ni doped ZnO thin film: Investigation of optical, structural, mechanical and magnetic properties [Text] / R. Siddheswaran, M. Netrvalová [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 636. – P. 85-92.

126. Gupta, P. Effect of Ni incorporation on structural, optical, morphological properties of ZnO thin films deposited by laser ablation [Text] / P. Gupta, B. C. Joshi // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2023. – V. 34(20). – P. 1559.

127. Pandey, B. Synthesis of nanodimensional ZnO and Ni-doped ZnO thin films by atom beam sputtering and study of their physical properties [Text] / B. Pandey, S. Ghosh [et al.] // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2009. – V. 41(7). – P. 1164-1168.

128. İskenderoğlu, D. Synthesis and characterization of ZnO: Ni thin films grown by spray-deposition [Text] / D. İskenderoğlu, H. Güney // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43(18). – P. 16593-16599.

129. Liang, Y. C. The effect of Ni content on gas-sensing behaviors of ZnO–NiO p–n composite thin films grown through radio-frequency cosputtering of

ceramic ZnO and NiO targets [Text] / Y. C. Liang, Y. C. Chang // *CrystEngComm*. – 2020. – V. 22(13). – P. 2315-2326.

130. Srinet, G. Effects of Ni Ni doping on structural, optical and dielectric properties of ZnO [Text] / G. Srinet, R. Kumar, V. Sajal // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39(7). – P. 7557-7561.

131. Owoeye, V. A. Microstructural and optical properties of Ni-doped ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique [Text] / V. A. Owoeye, E. Ajenifuja [et al.] // *Materials Research Express*. – 2019. – V. 6(8). – P. 086455.

132. Lokhande, S. D. Effect of Ni doping on structural, optical and gas sensing properties of ZnO films for the development of acetone sensor devices [Text] / S. D. Lokhande, M. B. Awale [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 301. – P. 127667.

133. Zhang, X. L. Effect of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of Al–Ni co-doped ZnO thin films prepared using a sol–gel method [Text] / X. L. Zhang, K. S. Hui [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V. 261. – P. 149-155.

134. Roguai, S. A structural and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis [Text] / S. Roguai, A. Djelloul // *Applied Physics A*. – 2020. – V. 126(2). – P. 122.

135. Sudakar, C. Ferromagnetism induced by planar nanoscale CuO inclusions in Cu-doped ZnO thin films [Text] / C. Sudakar, J. S. Thakur [et al.] // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – V. 75(5). – P. 054423.

136. Joshi, K. Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films [Text] / K. Joshi, M. Rawat [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 680. – P. 252-258.

137. Lee, H. J. A study of magnetic and optical properties of Cu-doped ZnO [Text] / H. J. Lee, B. S. Kim [et al.] // *Physica status solidi (b)*. – 2004. – V. 241(7). – P. 1533-1536.

138. Boukaous, C. Effect of copper doping sol-gel ZnO thin films: physical

properties and sensitivity to ethanol vapor [Text] / C. Boukaous, B. Benhaoua [et al.] // Materials Research Express. – 2017. – V. 4(10). – P. 105024.

139. Mani, G. K. Influence of copper doping on structural, optical and sensing properties of spray deposited zinc oxide thin films [Text] / G. K. Mani, J. B. B. Rayappan // J. of alloys and compounds. – 2014. – V. 582. – P. 414-419.

140. Sung, N. E. Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering [Text] / N. E. Sung, S. W. Kang [et al.] // Thin Solid Films. – 2013. – V. 547. – P. 285-288.

141. Chen, G. J. Surface analysis and optical properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering [Text] / G. J. Chen, S. R. Jian, J. Y. Juang // Coatings. – 2018. – V. 8(8). – P. 266.

142. Aravind, A. Optical properties of Cu-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [Text] / A. Aravind, M. K. Jayaraj // Phys. Exp. – 2013. – V. 3(7). – P. 1-4.

143. Sreedhar, A. Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering [Text] / A. Sreedhar, J. H. Kwon [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2016. – V. 49. – P. 8-14.

144. Asikuzun, E. Preparation, growth and characterization of nonvacuum Cu-doped ZnO thin films [Text] / E. Asikuzun, O. Ozturk [et al.] // J. of Molecular Structure. – 2018. – V. 1165. – P. 1-7.

145. Najim, S. A. Structural and optical properties of copper-doped ZnO thin films at different weight percentage [Text] / S. A. Najim, M. M. Alyas, A. A. Sulaiman // Digest J. of Nanomaterials & Biostructures (DJNB). – 2022. – V. 17(2).

146. Caglar, M. Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol-gel [Text] / M. Caglar, F. Yakuphanoglu // Applied Surface Science. – 2012. – V. 258(7). – P. 3039-3044.

147. Huang, J. H. Preparation and photocatalytic activity of CuO/ZnO composite nanostructured films [Text] / J. H. Huang, J. X. Chen [et al.] // Materials

Research Express. – 2018. – V. 6(1). – P. 015035.

148. Pakdel, H. Enhanced Gas Sensing Performance of CuO-ZnO Composite Nanostructures for Low-Concentration NO<sub>2</sub> Detection [Text] / H. Pakdel, M. Borsi [et al.] // Chemosensors. – 2024. – V. 12(4). – P. 54.

149. Wang, J. X. Free-standing ZnO–CuO composite nanowire array films and their gas sensing properties [Text] / J. X. Wang, X. W. Sun [et al.] // Nanotechnology. – 2011. – V. 22(32). – P. 325704.

150. Lin, Y. S. Improving ZnO Thin Film with CuO Nanorods to Enhance the Application in Lower-Work-Temperature Carbon Monoxide Gas Sensing [Text] / Y. S. Lin, Y. Z. Zhang // J. of Electronic Materials. – 2024. – P. 1-11.

151. Dejam, L. ZnO, Cu-doped ZnO, Al-doped ZnO and Cu-Al doped ZnO thin films: Advanced micro-morphology, crystalline structures and optical properties [Text] / L. Dejam, S. Kulesza [et al.] // Results in Physics. – 2023. – V. 44. – P. 106209.

152. Здоровец, М. В. Структура цинковых нанотрубок [Текст] / М. В. Здоровец, А. Л. Козловский // Кристаллография. – 2019. – Т. 64(4). – С. 590–595.

153. Sowa, H. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape [Text] / H. Sowa, H. Ahsbahs // J. of applied crystallography. – 2006. – V. 39(2). – P. 169-175.

154. Kumar, G. M. Electrical property studies on chemically processed polypyrrolle/aluminum doped ZnO based hybrid heterostructures [Text] / G. M. Kumar, P. Ilanchezhiyan [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2016. – V. 649. – P. 130-134.

155. Sığırcık, G. ZnO/CuO hybrid films synthesized by sequential application of electrochemical and spin coating technique [Text] / G. Sığırcık, T. Tüken // J. of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – V. 31(20). – P. 17855-17871.

156. Gelderman, K. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation [Text] / K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne // J. of

chemical education. – 2007. – V. 84(4). – P. 685.

157. Karyaooui, M. Characterization of Ag-doped ZnO thin films by spray pyrolysis and its using in enhanced photoelectrochemical performances [Text] / M. Karyaooui, D. B. Jemia [et al.] // Inorganic Chemistry Communications. – 2020. – V. 119. – P. 108114.

158. Айвазян, Г. Е. Совместное использование слоя черного кремния и пленки ZnO в солнечных элементах [Текст] / Г. Е. Айвазян, С. Х. Худавердян [и др.] // Вестник Национального политехнического университета Армении. Информационные технологии, электроника, радиотехника. – 2016. – Т. 2. – С. 83–89.

159. Малютина-Бронская, В. В. Свойства пленок ZnO: Er<sup>3+</sup>, полученных золь-гель методом [Текст] / В. В. Малютина-Бронская, А. В. Семченко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51(3). – С. 409–413.

160. Potter, D. B. The effect of solvent on Al-doped ZnO thin films deposited via aerosol assisted CVD [Text] / D. B. Potter, I. P. Parkin, C. J. Carmalt // RSC advances. – 2018. – V. 8(58). – P. 33164–33173.

161. Чернышева, Т. В. Получение, свойства и строение абитатов различных металлов [Текст] / Т. В. Чернышева, А. И. Ламоткин, Р. Я. Мельникова. – 2005.

162. Petrov, V. V. Polycrystalline transparent Al-doped ZnO thin films for photosensitivity and optoelectronic applications [Text] / V. V. Petrov, I. O. Ignatieva [et al.] // Nanomaterials. – 2023. – V. 13(16). – P. 2348.

163. Nakrela, A. Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO: Al thin films [Text] / A. Nakrela, N. Benramdane [et al.] // Results Phys. – 2016. – V. 6. – P. 133–138.

164. Petrov, V. V. Nanocomposite Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO thin films for photoconductivity sensors [Text] / V. V. Petrov, V. V. Sysoev, I. O. Ignatieva [et al.] // Sensors. – 2023. – V. 23(12). – P. 5617.

165. Aljawf, R. N. Defects/vacancies engineering and ferromagnetic behavior in pure ZnO and ZnO doped with Co nanoparticles [Text] / R. N. Aljawf,

- F. Rahman, S. Kumar // *Materials research bulletin*. – 2016. – V. 83. – P. 108–115.
166. Saravanan, R. Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics application [Text] / R. Saravanan, K. Santhi [et al.] // *Materials Characterization*. – 2012. – V. 67. – P. 10–16.
167. Tarwal, N. L. Photoluminescence and photoelectrochemical properties of the spray deposited copper doped zinc oxide thin films [Text] / N. L. Tarwal, K. V. Gurav [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40(6). – P. 7669–7677.
168. Handago, D. T. Effects of Azadirachta indica leaf extract, capping agents, on the synthesis of pure and Cu doped ZnO-nanoparticles: a green approach and microbial activity [Text] / D. T. Handago, E. A. Zereffa, B. A. Gonfa // *Open Chemistry*. – 2019. – V. 17(1). – P. 246–253.
169. Маскаева, Л. Н. Технология тонких пленок и покрытий : учеб. Пособие / Л. Н. Маскаева, Е. А. Федорова, В. Ф. Марков // Под общ. ред. Л. Н. Маскаевой. – Изд-во Урал. ун-та. – 2019. – 236 с.
170. Kayani, Z.N. Transparent boron-doped zinc oxide films for antibacterial and magnetic applications [Text] / Z.N. Kayani, Z. Bashir [et al.] // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. – 2020. – V. 31. – P. 11911–11926.
171. Bayan, E. M. Effect of calcination temperature on phase composition and optical properties of Al-ZnO nanocrystalline films [Text] / E. M. Bayan, V. V. Petrov, I. O. Ignatieva [et al.] // *Physica Scripta*. – 2023. – V. 98(8). – P. 085008.
172. Игнатъева, И. О. Влияние температуры прокаливания на фазовый состав тонких пленок оксида цинка, легированного ионами алюминия [Текст] / И. О. Игнатъева // В сборнике: *Молодежь и XXI век-2021*. – 2021. – С. 246–249.
173. Gaber, A. Influence of calcination temperature on the structure and porosity of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> synthesized by a conventional precipitation method [Text] / A. Gaber, M. A. Abdel-Rahim [et al.] // *International J. of Electrochemical Science*. – 2014. – V. 9(1). – P. 81-95.

174. Li, W. Effect of temperature on the properties of Al: ZnO films deposited by magnetron sputtering with inborn surface texture [Text] / W. Li, H. Hao // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V. 47. – P. 3516-3521.

175. Ignatieva, I. O. The optical and electrophysical properties of Al-ZnO thin films [Text] / I. O. Ignatieva, M. G. Volkova [et al.] // *Materials Today: Proceedings.* – 2022. – V. 52. – P. 191-194.

176. Jeong, S. H. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties [Text] / S. H. Jeong, J. W. Lee [et al.] // *Thin solid films.* – 2003. – V. 435(1-2). – P. 78-82.

177. Игнатъева, И. О. Влияние температуры термической обработки на оптические свойства тонких пленок на основе оксида цинка [Текст] / И. О. Игнатъева, И. А. Гуляева [и др.] // В сборнике: Химия: достижения и перспективы, материалы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – 2022. – С. 672–673.

178. Hafdallah, A. Structural and optical properties of ZnO thin films deposited by pyrolysis spray method: effect of Al doping [Text] / A. Hafdallah, I. Herissi [et al.] // *Optics.* – 2018. – V. 7. – P. 68-73.

179. Maeng, W. J. Studies on optical, structural and electrical properties of atomic layer deposited Al-doped ZnO thin films with various Al concentrations and deposition temperatures [Text] / W. J. Maeng, J. W. Lee [et al.] // *J. of Physics D: Applied Physics.* – 2011. – V. 44(44). – P. 445305.

180. Aragonès, A. C. Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages [Text] / A. C. Aragonès, A. Palacios-Padrós [et al.] // *Electrochimica acta.* – 2013. – V. 109. – P. 117-124.

181. Gulyaeva, I. A. Study of structural properties and photoconductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -ZnO thin films [Text] / I. A. Gulyaeva, I. O. Ignatieva [et al.] // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические наук. – 2022. – V. 15(S3. 3). – P. 271–275.

182. Yildiz, A. Electrical conduction properties of Co-doped ZnO nanocrystalline thin films [Text] / A. Yildiz, B. Yurduguzel [et al.] // J. of Materials Science: Materials in Electronics. – 2012. – V. 23. – P. 425-430.

183. Ignatieva, I. O. Effect of annealing temperature on the formation of thin nanocomposite films of  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$  [Text] / I. O. Ignatieva, I. A. Gulyaeva [et al.] // 10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021-2022). – 2022. – С. 135-136.

184. Игнатъева, И. О. Влияние температуры прокаливания на фазовый состав тонких пленок  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$  [Text] / И. О. Игнатъева, Е. М. Баян // В сборнике: Химия. Экология. Урбанистика. – 2024. – Т. 2. – С. 50–53.

185. El-Molla, S. A. Effect of preparation method, loading of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and calcination temperature on the physicochemical and catalytic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  nanomaterials [Text] / S. A. El-Molla, L. I. Ali [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 185. – P. 44-54.

186. Ignatieva, I.O. The optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$  thin films [Text] / I. O. Ignatieva, M. G. Volkova, E. M. Bayan, V. V. Petrov // Abstracts & Schedule 2023 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2023), International Conference. Rostov-on-Don, Taganrog. 2023. – P. 140.

187. Игнатъева, И. О. Оптические свойства тонких пленок на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$  [Текст] / И. О. Игнатъева, Е. М. Баян, В. В. Петров // В сборнике: Химия: достижения и перспективы, материалы VIII всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – 2023. – С. 264–266.

188. Волкова, М. Г. Электрофизические свойства тонких пленок смешанных оксидов кобальта-цинка [Текст] / М. Г. Волкова, И. О. Игнатъева, И. А. Гуляева // Инновационные материалы и технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. – 2023. – С. 208–209.

189. Zheng, J. A visible-light active pn heterojunction  $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  composites supported on Ni foam as photoanode for enhanced photoelectrocatalytic removal

of methylene blue [Text] / J. Zheng, Y. Zhang [et al.] // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2022. – V. 5(3). – P. 2406–2420.

190. Simanaitienė, A. Mixed zinc–cobalt oxide coatings for photocatalytic applications [Text] / A. Simanaitienė, I. Barauskienė [et al.] // *Applied Physics A*. – 2020. – V. 126. – P. 1-14.

191. Ilkhani, M. Structural and optical properties of ZnO and Ni: ZnO thin films: the trace of post-annealing [Text] / M. Ilkhani, L. Dejam // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – V. 32. – P. 3460-3474.

192. Ramesh, J. Structural and optical properties of Ni doped ZnO thin films using sol–gel dip coating technique [Text] / J. Ramesh, G. Pasupathi [et al.] // *Optik*. – 2013. – V. 124(15). – P. 2023–2027.

193. Игнатъева, И.О. Оптические свойства тонких пленок Ni-ZnO [Текст] / И. О. Игнатъева, Е. М. Баян // в сборнике материалов III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования. – 2023. – С. 61–62.

194. Chattopadhyay, S. Dislocations and particle size governed band gap and ferromagnetic ordering in Ni doped ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation [Text] / S. Chattopadhyay, K. P. Misra [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45(17). – P. 23341-23354.

195. Poliukhova, V. ZnO-NiO Composites for Photocatalysis of Methylene Blue [Text] / V. Poliukhova, S. H. Cho [et al.] // In 2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2018. – P. 191-196.

196. Aziz, F. Facile synthesis of NiO/ZnO nano-composite by Co-precipitation, characterization and photocatalytic study of colored and colorless organic pollutants by solar irradiation [Text] / F. Aziz, H. M. Abo-Dief [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – V. 640. – P. 413858.

197. Petrov, V. V. Synthesis, characterization and gas sensing study of ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite thin films [Text] / V. V. Petrov, V. V. Sysoev [et al.] // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9(6). – P. 124.

198. Ignatieva, I. O. Optical properties of the CuO–ZnO thin films [Text] / I. O. Ignatieva, A. P. Starnikova [et al.] // BOOK of ABSTRACTS 11<sup>th</sup> International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. –2024. – P. 59-60.
199. Gao, D. Q. Synthesis and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanowire arrays [Text] / D. Q. Gao, D. S. Xue [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54(8). – P. 2392–2395.
200. Deam, A. R. Effect of copper doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation method [Text] / A. R. Deam, S. K. Muhammad // *J. of Applied Physical Science International*. – 2016. – V. 7(1). – P. 35-41.
201. Ignatieva, I. O. Optical properties of the CuO-ZnO thin films [Text] / I. O. Ignatieva, A. P. Starnikova, V. V. Petrov, E. M. Bayan // *St. Petersburg Polytechnic University J. Physics and Mathematics*. – 2024. – V. 17. – N 3.1. – P. 293–296.
202. Ignatieva, I. O. Synthesis of nanocrystalline composite CuO-ZnO thin films for photovoltaic sensors [Text] / I. O. Ignatieva, V. V. Petrov, E. M. Bayan // *Engineering Proceedings*. – 2025. – V. 82(1). – P. 110.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

**«ГалОмедТех»**

ИНН 6168025623 КПП 616101001

Адрес: 344114, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, Орбитальная ул, дом № 66/2, кв.11,

## АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук  
Игнатъевой Ирины Олеговны

Предприятие внедрения: ООО «ГалОмедТех».

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Игнатъевой Ирины Олеговны «Получение и исследование пленок оксида цинка, модифицированного оксидами меди, кобальта, никеля или алюминия» были внедрены в период 20.01.2025 – 31.01.2025 г. в ООО «ГалОмедТех» при производстве опытных партий образцов пленок оксида цинка, модифицированного  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в количестве 100 штук, используемых для изготовления приборов электронной техники.

За счет использования пленочных наноразмерных материалов оксида цинка, модифицированного  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтез протекал при температуре на 200 °С ниже, чем при использовании традиционной технологии, применяемой в ООО «ГалОмедТех». При этом качество полученных образцов не ухудшилось. Разработанные технологические решения по производству тонких пленок оксида цинка, модифицированного  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , позволят снизить себестоимость выпускаемой продукции за счет снижения энергоемкости производства на 10 %.


Генеральный директор  
ООО «ГалОмедТех»



А.Н. Рыбьянец

«31» января 2025 г.

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Директор Передовой инженерной школы  
 Южного федерального университета  
 \_\_\_\_\_ А.А.Федотов  
 «14» 03 2025 г.




АКТ

о включении результатов, полученных при выполнении научно-исследовательского проекта Передовой инженерной школы ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» на тему «Разработка сенсоров углекислого и угарного газа для его контроля на карбоновых полигонах», № 4L/22-04-ПИШ СТУД-03 в диссертационную работу Игнатъевой Ирины Олеговны на соискание ученой степени кандидата технических наук

Мы, нижеподписавшиеся, руководитель дивизиона «Электроника» ПИШ ЮФУ Коломийцев А.С. и руководитель студенческого научно-исследовательского проекта №4L/22-04-ПИШ СТУД-03 Старникова А.П. составили настоящий акт в том, что в диссертационную работу аспирантки химического факультета Южного федерального университета Игнатъевой И.О. по теме «Получение и исследование пленок оксида цинка, модифицированного оксидами меди, кобальта, никеля или алюминия» включены следующие результаты, полученные при выполнении студенческого научно-исследовательского проекта Передовой инженерной школы ЮФУ на тему «Разработка сенсоров углекислого и угарного газа для его контроля на карбоновых полигонах», № 4L/22-04-ПИШ СТУД-03:

- методом окислительного пиролиза получены тонкие пленки на основе оксида цинка, модифицированного ионами алюминия (Al-ZnO), обладающие высокой оптической прозрачностью в видимой области спектра с коэффициентом пропускания более 80%, что позволяет их использовать в функциональных элементах прозрачной электроники, таких как сенсоры газов и фоточувствительные элементы.

Руководитель дивизиона  
 «Электроника» ПИШ ЮФУ  
 «14» 03 2025 г.

  
 \_\_\_\_\_  
 (подпись) А.С. Коломийцев

Руководитель студенческого научно-исследовательского проекта  
 № 4L/22-04-ПИШ СТУД-03  
 «14» 03 2025 г.

  
 \_\_\_\_\_  
 (подпись) А.П. Старникова

