

На правах рукописи



Воробьева Наталия Андреевна

**НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ZnO(M) (M = Ga, In) ДЛЯ ГАЗОВЫХ
СЕНСОРОВ И ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Румянцева Марина Николаевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Новодворский Олег Алексеевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем лазерных и информационных технологий
РАН, заведующий лабораторией наноструктур и тонких пленок

доктор химических наук, профессор
Смирнов Владимир Михайлович
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, профессор
кафедры химии твердого тела

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН**

Защита состоится 4 декабря 2015 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, ауд. 446.

С текстом диссертации можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27, Фундаментальная библиотека, сектор А, комн. 812) и на сайте химического факультета www.chem.msu.ru. Автореферат размещён на сайте ВАК vak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан « » октября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.51
кандидат химических наук

Хасанова Нелли Ракиповна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оксид цинка – широкозонный полупроводник, относящийся к группе прозрачных проводящих оксидов (англ. TCO, *transparent conducting oxide*) [1, 2]. Материалы на основе ZnO могут быть использованы как оптоэлектронные преобразователи, люминесцентные материалы, прозрачные электроды, чувствительные слои газовых и биологических сенсоров, катализаторы. Оксид цинка характеризуется высокой чувствительностью электрофизических свойств поверхности к изменению состояния окружающей среды и при этом проявляет стабильность на воздухе. В последнее время в связи с развитием нанотехнологии наблюдается повышенный интерес к нанокристаллам ZnO разной размерности: квазиодномерным кристаллам, тонким и толстым плёнкам.

Недопированный ZnO является полупроводником *n*-типа проводимости, однако низкая проводимость затрудняет его применение в качестве прозрачных электродов и химических сенсоров. Одним из способов увеличения проводимости ZnO является его допирование трёхвалентными катионами элементов 13 группы. Катионы M^{3+} являются донорными примесями, их встраивание в структуру ZnO в катионные позиции Zn^{2+} приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда. Из элементов 13 группы близкими значениями эффективных ионных радиусов к радиусу Zn^{2+} обладают Ga^{3+} и In^{3+} , которые наиболее часто используются на практике.

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

Основные исследования в этой области носят технологический характер и направлены на подбор оптимального состава или условий обработки для получения необходимых значений проводимости. Однако исследованию влияния донорных примесей на взаимосвязь «состав – структура – свойство» материала практически не уделяется внимания.

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

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

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

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

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

Научная новизна определяется тем, что в работе впервые проведено систематическое сопоставление влияния двух донорных добавок – галлия и индия – на свойства оксида цинка, полученного растворными методами, в форме нанокристаллических порошков и тонких плёнок. После оптимизации условий синтеза нанокристаллических порошков и тонких плёнок варьировали единственный параметр – содержание Ga^{3+} и In^{3+} , что позволило корректно сопоставить влияние допирующих добавок на свойства материалов и выявить преимущества совместного допирования ZnO галлием и индием. Впервые проведено систематическое исследование влияния Ga и In на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические и сенсорные свойства нанокристаллического ZnO ; определена зависимость преобладающей формы кислорода, хемосорбированного на поверхности ZnO , от содержания галлия и температуры исследования; обнаружена инверсия сенсорного сигнала при детектировании NH_3 и предложена модель, объясняющая экспериментальные результаты. Для тонких плёнок на основе ZnO показано, что совместное введение Ga и In позволяет значительно улучшить электрофизические и оптические характеристики.

Практическая значимость работы. Методы синтеза, использованные в настоящей работе, позволяют получать нанокристаллические порошки на основе ZnO , допированного галлием и индием, с заданными концентрациями допирующей добавки, величинами электропроводности и кислотно-основными свойствами поверхности. Это даёт возможность использовать нанокристаллические порошки в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа, направленных на детектирование токсичных газов различной химической природы (H_2S , NO_2 , NH_3) на уровне ПДК_{р.з.}. Определены оптимальные концентрации допирующих добавок и рабочие температуры сенсоров для повышения чувствительности материалов при детектировании каждого из указанных газов.

Практическую ценность представляет разработанный простой способ синтеза плёнок на основе ZnO , допированного Ga и In , с использованием предварительно нанесённого подслоя оксида цинка. Подход, основанный на одновременном введении в оксид цинка Ga и In , может быть использован для улучшения электрофизических и оптических характеристик плёнок,

использующихся в качестве прозрачных проводящих покрытий и являющихся потенциальной заменой дорогостоящим плёнкам на основе ITO.

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методики воспроизводимого синтеза порошков нанокристаллического ZnO с содержанием галлия и индия 0 – 13 ат.%, размером кристаллитов $6 \div 30$ нм и величиной удельной площади поверхности $10 \div 90$ м²/г, а также плёнок толщиной 250 - 370 нм растворными методами.
2. Результаты комплексного исследования влияния донорных добавок – галлия и индия – на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические свойства материалов на основе ZnO.
3. Результаты исследования влияния донорных добавок на сенсорные свойства нанокристаллического ZnO при детектировании NO₂, H₂S и NH₃ на уровне ПДК_{р.з.}.

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

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 12-03-00481-а, 12-03-31446-мол_а, 12-03-12001-офи_м, 15-03-03015-а; РНФ № 14-19-00120; ГК № 11.519.11.6047 и № 11.519.11.1009 Министерства образования и науки России, совместного проекта № 305 с LG Electronics.

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы, поставлена цель, сформулированы научная новизна и практическая значимость исследования.

1. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из двух разделов. Первый раздел содержит информацию о фазовом составе, структуре, свойствах поверхности, электрофизических и оптических свойствах ZnO. Второй раздел включает в себя анализ литературных данных о влиянии галлия и индия на свойства ZnO. Рассмотрены фазовые равновесия в системах Zn – Ga – O, Zn – In – O, систематизированы данные о растворимости Ga³⁺ и In³⁺ в ZnO, природе примесных центров, влиянии допирующих добавок на структуру и свойства материалов.

2. Экспериментальная часть

Получены образцы ZnO, ZnO(Ga), ZnO(In) и ZnO(Ga,In) в форме нанокристаллических порошков и тонких плёнок. Содержание добавок выражено в атомных процентах $[M]/([Ga]+[In]+[Zn])\cdot 100\%$, где M = Ga, In. В случае ZnO(Ga,In) фиксировали отношение $[Ga]/([Ga]+[Zn])$ (1 ат.% для порошков, 0.7 ат.% для плёнок) и варьировали содержание In.

Синтез нанокристаллических порошков на основе ZnO

Синтез порошков на основе ZnO проводили методом соосаждения из водных растворов нитратов цинка, галлия и индия с использованием NH₄HCO₃. Осадок отделяли центрифугированием, промывали деионизованной водой, сушили при 50°C и перетирали в агатовой ступке. Отжиг проводили на воздухе при температурах 200 – 800°C в течение 24 ч.

Синтез тонких плёнок на основе ZnO

Для получения тонких плёнок из раствора использовали метод напыливания на вращающуюся подложку (spin-coating). Для получения равномерных покрытий ZnO(M) на стеклянные подложки предварительно наносили подслои ZnO. Концентрация M^{3+} в растворе составляла 0 ÷ 5 ат.%. После нанесения каждого слоя подложку с плёнкой сушили при 200°C. Процесс нанесения слоя и сушки повторяли несколько раз для получения плёнок с разным числом слоёв. После нанесения всех слоёв плёнки сушили при 200°C, затем нагревали (1.3°C/мин) до 500°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч.

Методы исследования

В работе использован набор инструментальных методов, направленных на:

1. определение условий получения оксидных материалов: рентгеновская дифракция (РД), термогравиметрия (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА), профилометрия;
2. определение состава и параметров микроструктуры материалов: РД, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ) и электронная дифракция (ЭД), масс-спектрометрия и эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, ICP-OES), рентгеноспектральный микроанализ (EDX), атомно-силовая микроскопия (АСМ), низкотемпературная адсорбция азота;
3. исследование активных центров на поверхности и донорных центров в объёме материалов: термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-NH₃), спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-Фурье спектроскопия поглощения;
4. изучение электрофизических свойств материалов: для нанокристаллических порошков – методом *in situ* измерения электропроводности толстых плёнок на постоянном токе, для тонких плёнок – измерение сопротивления слоя четырёхзондовым методом при комнатной температуре;
5. определение оптических свойств материалов: оптическая спектроскопия в видимой области;
6. исследование взаимодействия нанокристаллических порошков с газовой фазой: *in situ* измерение электропроводности толстых плёнок при взаимодействии с O₂, а также токсичными газами H₂S, NO₂ и NH₃ на уровне ПДК_{р.з.}, *ex situ* исследование методом ЭПР.

3. Результаты и их обсуждение

Определение условий получения нанокристаллических порошков оксидных материалов

При взаимодействии Zn(NO₃)₂ с NH₄HCO₃ образуется Zn_x(OH)_y(CO₃)_z·nH₂O. По данным ТГ, ДТА и РД была выбрана температура отжига (250°C), которая, с одной стороны, позволяет полностью провести разложение полученных осадков до оксидов и, с другой стороны, не приводит к существенному увеличению размера кристаллитов.

Определение условий получения тонких плёнок

В качестве растворителя при синтезе плёнок выбран 2-метоксиэтанол. На основании зависимостей толщины и сопротивления плёнок от числа наносимых слоёв для дальнейших исследований были синтезированы образцы, содержащие 10 нанесённых слоёв.

Катионный состав

Катионный состав нанокристаллических порошков совпадает с заданным при синтезе. Отклонения наблюдаются при содержании Ga и In > 5 ат.%.

Содержание Ga и In в плёнках, сформированных в результате отжига при 500°C , превышает заданное при синтезе (рис. 1). В наибольшей степени этот эффект проявляется для плёнок с высоким содержанием Ga. Отклонение катионного состава плёнок от заданного при синтезе с одной стороны может быть обусловлено частичным испарением ZnO в условиях отжига плёнок. С другой стороны, возможно частичное растворение и удаление ZnO при нанесении каждого последующего слоя.

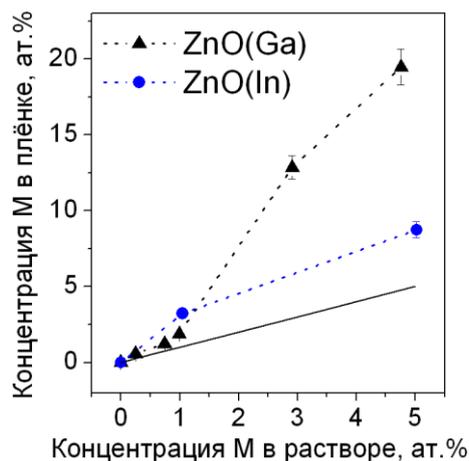


Рис. 1. Зависимость содержания Ga и In в плёнках от состава раствора. Сплошная линия отвечает совпадению составов раствора и плёнки.

Фазовый состав и микроструктура нанокристаллических порошков ZnO(M)

По данным РД все порошки ZnO(M), полученные в результате отжига при 250°C , являются однофазными (фаза ZnO, вюрцит) (рис. 2). Изображения ПЭМ высокого разрешения и ЭД свидетельствуют о том, что образцы состоят из кристаллических частиц со структурой вюрцита (рис. 3). Рефлексы фазы ZnGa_2O_4 обнаружены только для образцов с содержанием Ga ≥ 7.5 ат.%, полученных при 800°C .

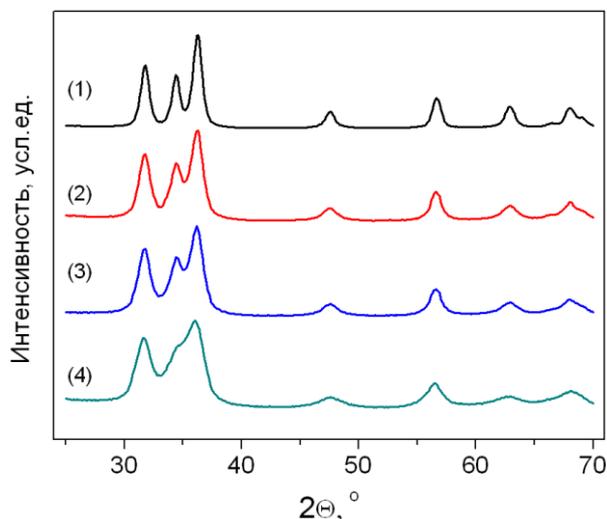


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ZnO(Ga): (1) – 0, (2) – 3.0, (3) – 4.3, (4) – 9.5 ат.% Ga.

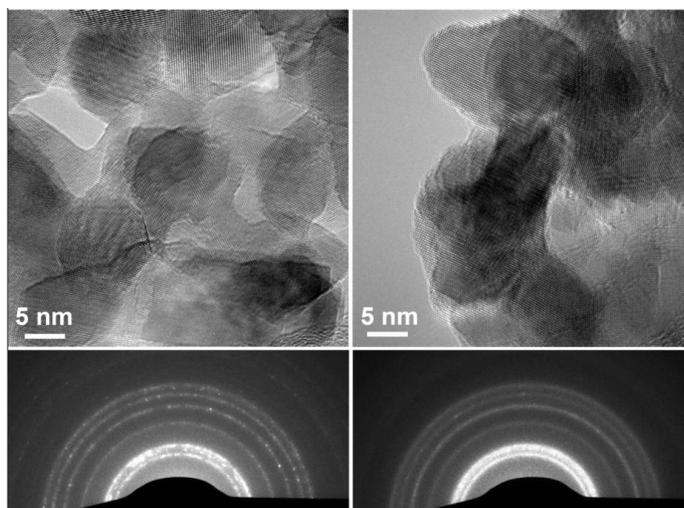


Рис. 3. Данные ПЭМ и ЭД для нанокристаллических порошков ZnO (слева) и ZnO(Ga) (4.0 ат.% Ga) (справа).

Растворимость Ga и In в ZnO, оцененная из зависимости параметров элементарной ячейки ZnO от концентрации M^{3+} (рис. 4), составляет ~ 1 ат.%. Увеличение концентрации Ga и In приводит к уменьшению размера кристаллитов $d_{\text{XRD}}(\text{ZnO})$ (рис. 5). По данным ПЭМ (рис. 6) для ZnO основная доля частиц приходится на фракцию с размером кристаллов 10 – 12 нм. Данные РД и ПЭМ об уменьшении размера частиц согласуются с исследованиями удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$): так, с увеличением содержания Ga от 0 до 9.5 ат.% $S_{\text{уд}}$ монотонно увеличивается от $43 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $93 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$.

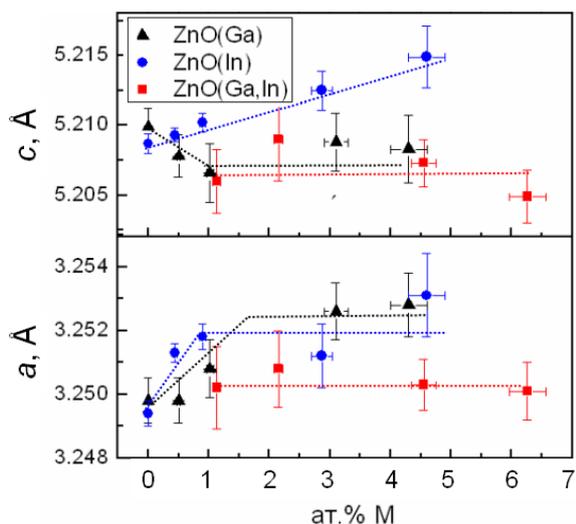


Рис. 4. Зависимости параметров a и c элементарной ячейки ZnO от концентрации M .

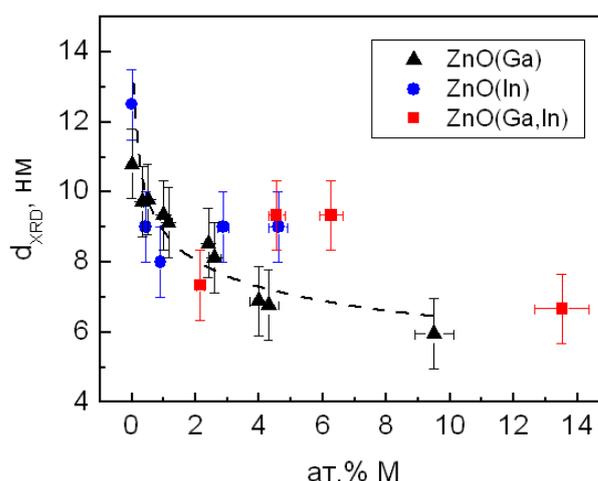
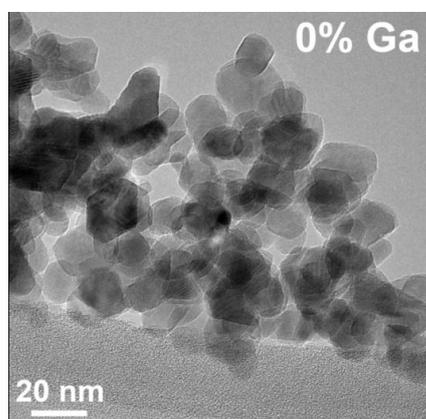
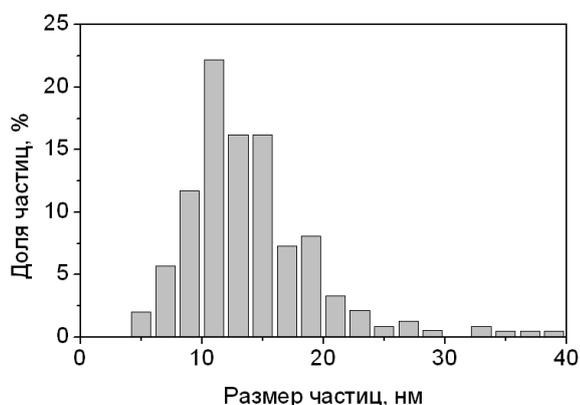


Рис. 5. Зависимость $d_{XRD}(ZnO)$ от содержания M .



(а)



(б)

Рис. 6. Микрофотография (а) и распределение частиц по размерам (б) для недопированного ZnO .

Фазовый состав и микроструктура тонких плёнок $ZnO(M)$

После отжига при $500^{\circ}C$ для всех плёнок детектируется фаза вюрцита. Наблюдается увеличение относительной интенсивности рефлекса (002), что соответствует преимущественному росту кристаллов вдоль оси c . Увеличение концентрации Ga и In приводит к уменьшению $d_{XRD}(ZnO)$ (рис. 7), что можно объяснить сегрегацией Ga- и In-содержащих фаз на поверхности зёрен ZnO .

По данным СЭМ и АСМ плёнки $ZnO(M)$ являются пористыми и состоят из агломерированных и спёкшихся зёрен, размер которых уменьшается с увеличением концентрации M^{3+} . Введение Ga и In приводит к уменьшению шероховатости плёнок.

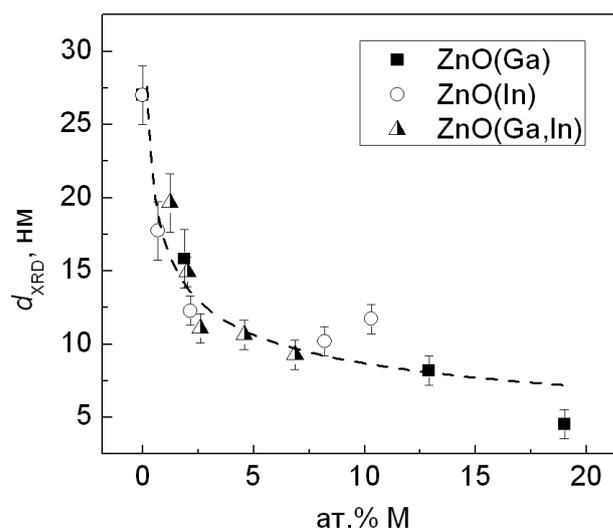


Рис. 7. Зависимость d_{XRD} от суммарного содержания допирующих добавок. Пунктирная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных степенной зависимостью.

Кислотные свойства поверхности нанокристаллических порошков ZnO(M)

В спектре ТПД-NH₃ ZnO (рис. 8) присутствуют три основных пика. Первый из них ($T_{\max} = 125^{\circ}\text{C}$) может быть отнесён к десорбции NH₃, связанного со слабыми брэнстедовскими кислотными центрами (поверхностные гидроксильные группы). Пик с максимумом при 310 – 350°C можно отнести к десорбции NH₃ с льюисовских кислотных центров (координационно ненасыщенные катионы цинка на поверхности зёрен ZnO). При температуре 480 – 500°C наблюдается третий пик, который можно отнести к десорбции продуктов диссоциативной адсорбции NH₃ на поверхности ZnO (образование поверхностных NH₂- и OH-групп).

При введении в ZnO 0.5 ат.% донорной примеси (Ga, In) спектр ТПД-NH₃ практически не изменяется, что свидетельствует о том, что в такой концентрации примесь не оказывает существенного влияния на свойства поверхности материала и, по-видимому, входит в кристаллическую структуру ZnO. При увеличении содержания добавок до 4 – 5 ат.% полностью исчезает пик десорбции с максимумом при 480 – 500°C. Значительно увеличивается интенсивность пика, относящегося к десорбции NH₃ с брэнстедовских кислотных центров, что объясняется увеличением числа поверхностных OH-групп.

Образование гидроксильных групп на поверхности подтверждается данными ИК-спектроскопии: с ростом содержания Ga и In увеличивается интенсивность пика при 2400 – 3700 см⁻¹ по отношению к решёточным колебаниям Zn – O. Это может быть обусловлено как увеличением $S_{\text{уд}}$, так и увеличением интенсивности процесса диссоциативной адсорбции воды на поверхности материала при замещении части катионов цинка катионами M³⁺.

Парамагнитные центры в нанокристаллическом ZnO(Ga)

Спектр ЭПР недопированного ZnO состоит из большого количества сигналов относительно слабой интенсивности. Увеличение концентрации Ga от 0 до 1.0 ат.% приводит к росту интенсивности сигнал ЭПР с $g_{\text{eff}} = 1.956$, соответствующего собственным донорным дефектам или мелким донорным состояниям (рис. 9). В предположении, что донорные дефекты, отвечающие парамагнитным центрам с $g_{\text{eff}} = 1.956$, образуются при встраивании Ga³⁺ в кристаллическую структуру ZnO, максимум на зависимости концентрации донорных центров при 1 ат.% Ga соответствует растворимости галлия в

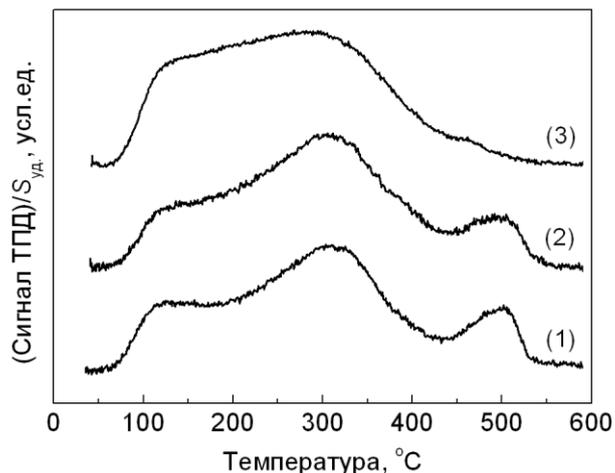


Рис. 8. Профили NH₃-ТПД для образцов ZnO(Ga), содержащих (1) – 0, (2) – 0.5, (3) – 4.3 ат.% Ga.

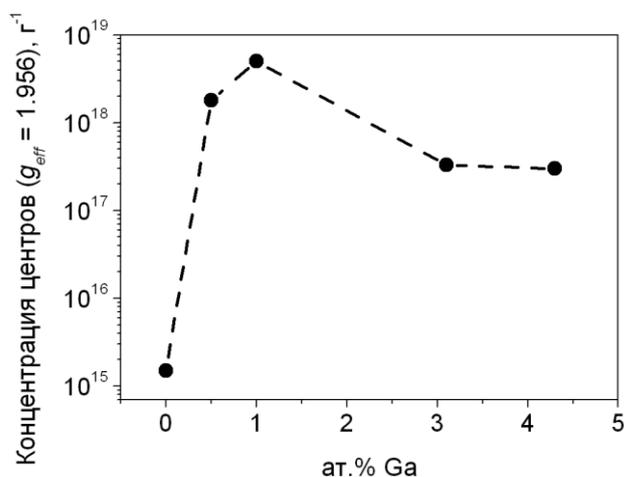
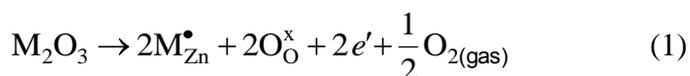


Рис. 9. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР с $g_{\text{eff}} = 1.956$ от концентрации Ga.

ZnO. При концентрации более 1 ат.% образование донорных центров не наблюдается, что косвенным образом свидетельствует о том, что Ga³⁺ занимает другие позиции в материале, либо происходит рекомбинация дефектов.

Электрофизические свойства нанокристаллических порошков ZnO(M)

Зависимости проводимости G нанокристаллических порошков ZnO(M) от содержания допирующих примесей представлены на рис. 10. Рост проводимости при введении до 1.0 ат.% Ga и 3 ат.% In обусловлен увеличением концентрации свободных носителей заряда, поскольку Ga³⁺ и In³⁺ способны замещать Zn²⁺ в кристаллической структуре ZnO в соответствии с квазихимическим уравнением (обозначения точечных дефектов приведены по Крёгеру-Винку):



и являются донорными примесями. Дальнейшее увеличение концентрации Ga (> 1.0 ат.%) приводит к превышению его растворимости в ZnO и сегрегации высокорезистивных рентгеноаморфных Ga-содержащих фаз (Ga₂O₃, ZnGa₂O₄) на поверхности зёрен оксида цинка. Введение более 3 ат.% In в оксид цинка также приводит к некоторому уменьшению G . Это может быть связано с тем, что фазы, которые могут образовываться в виде сегрегации на поверхности зёрен ZnO(In), такие как In₂O₃, Zn₅In₂O₈ и Zn₃In₂O₆, в отличие от Ga-содержащих фаз, обладают более высокой проводимостью по сравнению с ZnO, и их присутствие не приводит к росту сопротивления. В случае ZnO(Ga,In) в целом G образцов выше, чем проводимость ZnO(In) с таким же содержанием In. Полученная зависимость может быть объяснена сложным распределением Ga и In в структуре ZnO при превышении предела растворимости (1 ат.%).

Из температурных зависимостей в области $T = 30 - 140^\circ\text{C}$, где проводимость имеет активационный характер, по уравнению Аррениуса рассчитаны величины энергии активации E_a . Для недопированного ZnO $E_a = 0.48$ эВ, что меньше половины ширины запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ (300 К). При введении 0.33 ат.% Ga значение E_a резко уменьшается до 0.14 эВ и сохраняется близким (0.16 – 0.19 эВ) вплоть до концентрации 1.0 ат.% Ga (рис. 11). При дальнейшем увеличении содержания Ga наблюдается рост E_a . Объяснение полученных значений возможно на основании модели неоднородного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала, в котором под действием потенциала заряженных примесей происходит плавное искривление зон с образованием случайного потенциального рельефа. Величина E_a определяется положением уровня Ферми и уровня протекания. Для исследования потенциальных барьеров в системе ZnO(Ga) использовали метод термостимулированных

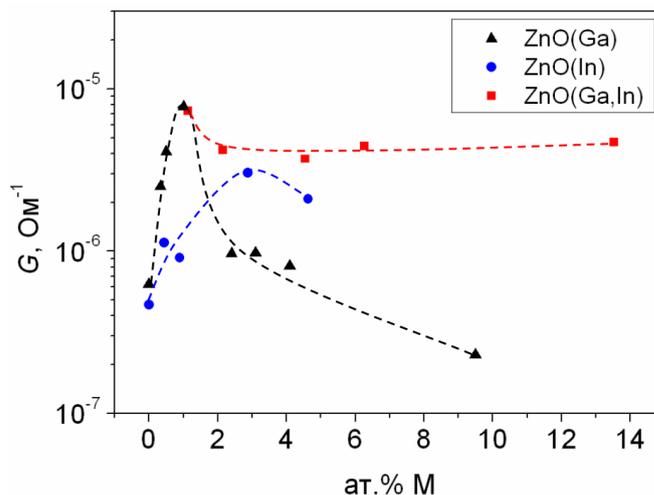


Рис. 10. Зависимость G ($T = 450^\circ\text{C}$) от содержания M^{3+} в нанокристаллических порошках ZnO(M).

измерений проводимости («*temperature-stimulated conductance measurements*»), позволяющий определить «эффективную» величину энергетического барьера eV_s между зёрнами материала. При введении 0.33 ат.% Ga наблюдается резкое уменьшение eV_s по сравнению с ZnO (рис. 11), затем с ростом содержания Ga наблюдается увеличение eV_s . Симбатное изменение величин E_a и eV_s указывает на то, что эффективная энергия активации проводимости отвечает модуляции потенциального рельефа вследствие изменения вклада и состава границ зёрен нанокристаллического ZnO(Ga).

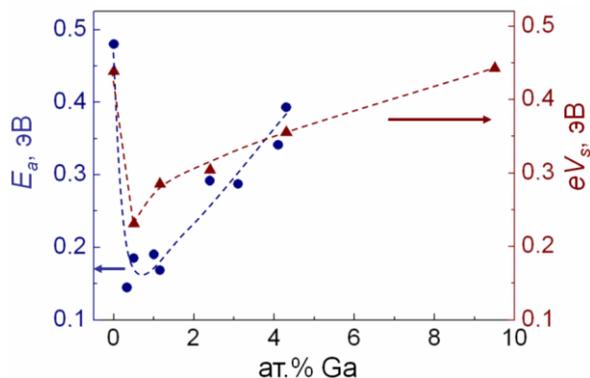


Рис. 11. Зависимость энергии активации проводимости E_a и «эффективной» величины барьера eV_s при $T = 500^\circ\text{C}$ от содержания Ga.

Электрофизические свойства плёнок ZnO(M)

Зависимость удельного сопротивления $R_{y.d.}$ тонких плёнок ZnO(M) от концентрации допирующих добавок представлена на рис. 12. Введение Ga в концентрации 1.24 ат.% приводит к уменьшению $R_{y.d.}$ на два порядка. Дальнейший рост $R_{y.d.}$ с увеличением концентрации Ga можно объяснить теми же факторами, что и для нанокристаллических порошков ZnO(Ga). Электрическое сопротивление образцов ZnO(In) монотонно уменьшается при увеличении содержания In (рис. 12). Для плёнок, допированных одновременно Ga и In, наблюдается наибольшее понижение $R_{y.d.}$ с ростом концентрации донорной примеси. Одновременное встраивание обоих элементов в структуру ZnO может приводить к компенсации разницы в размерах M^{3+} и Zn^{2+} , что позволяет достичь больших величин растворимости допирующих примесей в кристалле при сохранении структуры вюрцита.

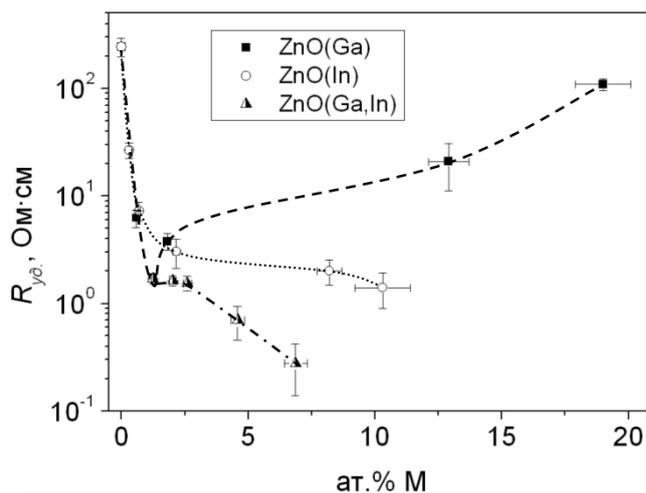


Рис. 12. Зависимость $R_{y.d.}$ плёнок ZnO(M) от содержания M^{3+}

Оптические свойства тонких плёнок ZnO(M)

Оптические спектры поглощения плёнок представлены на рис. 13(a). Наличие хорошо различимого пика при энергии 3.42 эВ в спектре поглощения плёнки ZnO может быть связано с образованием экситонной полосы поглощения. С увеличением концентрации M^{3+} экситонный пик становится более широким, а при высоких концентрациях примесей не наблюдается, поскольку введение донорной добавки и, соответственно, увеличение концентрации электронов, приводят к экранированию кулоновского взаимодействия электрона и дырки в экситоне. С увеличением концентрации M^{3+} экситонный пик сдвигается в сторону больших энергий. Плёнки прозрачны в видимом диапазоне, оптическое пропускание T составляет более 80% для длин волн > 400 нм. Для недопированного ZnO средняя величина T в диапазоне 400 – 800 нм составляет 89%. Введение 0.5 – 2 ат.% Ga приводит к увеличению средней величины T до 95%, дальнейшее увеличение

концентрации примеси сопровождается уменьшением пропускания. Аналогичная тенденция наблюдается для плёнок ZnO(In), однако величины пропускания в целом ниже, чем соответствующие значения для плёнок ZnO(Ga). Сопоставление данных для плёнок ZnO(Ga,In) (рис. 13(б)) с данными для ZnO(In) позволяет заключить, что введение небольшого количества Ga в систему ZnO(In) приводит к увеличению пропускания плёнок. Это может быть связано с образованием более совершенной структуры из-за уменьшения напряжений кристаллической решётки при одновременном введении примесей, радиус которых меньше (Ga^{3+}) и больше (In^{3+}) радиуса Zn^{2+} . Необходимо учитывать, что увеличение шероховатости при высоких содержаниях M^{3+} приводит к рассеянию света, наличие рентгеноаморфных примесных фаз на границах зёрен плёнок (> 1.5 ат.% M^{3+}) также может приводить к увеличению рассеяния света.

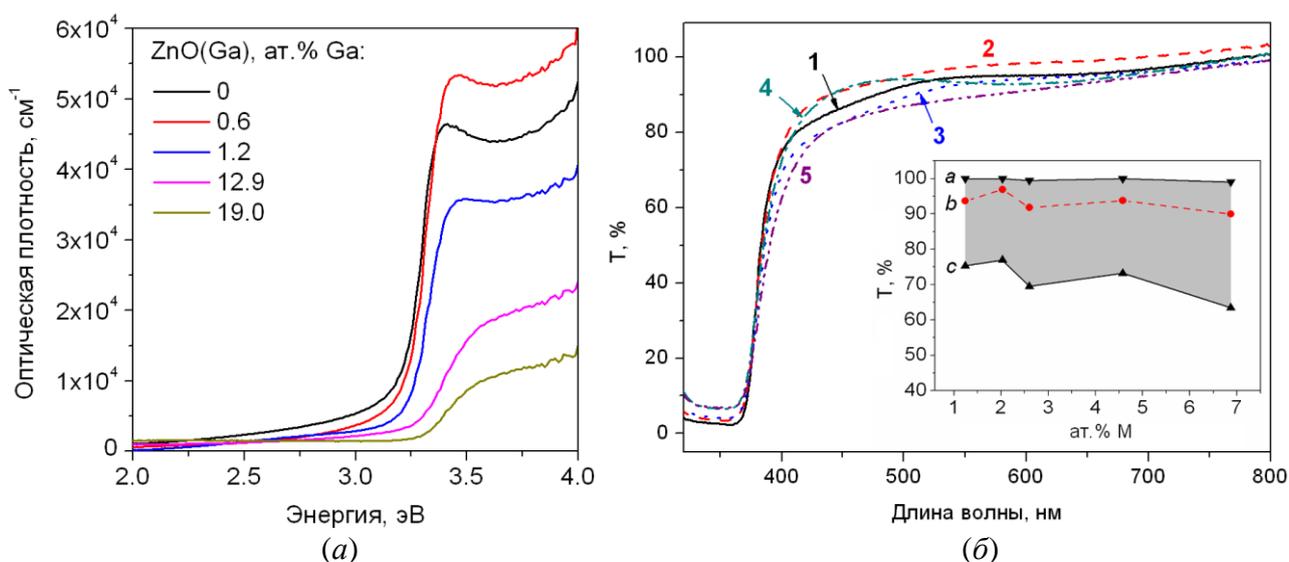


Рис. 13. (а) Спектры оптического поглощения плёнок ZnO(Ga); (б) зависимость коэффициента пропускания T от длины волны для плёнок ZnO(Ga,In), содержащих 1.0 – 1.3 ат.% Ga и (1) – 0, (2) – 0.7, (3) – 1.3, (4) – 3.4, (5) – 5.9 ат.% In. На вставке представлены величины максимальной (а), средней (б) и минимальной (с) величин пропускания в интервале длин волн 400 – 800 нм в зависимости от концентрации допирующих примесей.

Взаимодействие нанокристаллических порошков ZnO(Ga) с газовой фазой

Взаимодействие с кислородом

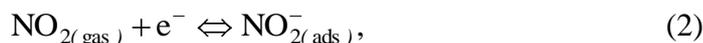
Взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью полупроводниковых оксидов n -типа проводимости приводит к образованию молекулярных и атомарных форм хемосорбированного кислорода: O_2^- , O^- , O^{2-} (общая формула $\text{O}_{\beta(ads)}^{-\alpha}$). Из зависимостей G нанокристаллических порошков от парциального давления кислорода (0.005 – 0.2 атм) в температурном интервале 250 – 400°C были определены преобладающие формы хемосорбированного кислорода [3]. При температуре 400°C такой формой кислорода является O^- , содержание Ga практически не влияет на соотношение форм кислорода. Понижение температуры приводит к повышению концентрации молекулярной формы O_2^- , доля которой повышается при введении Ga.

Исследование сенсорных свойств

Измерения сенсорных свойств по отношению NO_2 и H_2S в диапазоне концентраций 0.2 – 2.0 ppm проводили при температурах 100 – 450°C.

Взаимодействие с диоксидом азота

В присутствии NO_2 в воздухе электрическое сопротивление R всех образцов $\text{ZnO}(\text{M})$ повышается (рис. 14(1)). Повышение R в присутствии NO_2 (R_{NO_2}) согласуется с акцепторным действием диоксида азота при адсорбции на поверхности полупроводникового оксида n -типа проводимости:

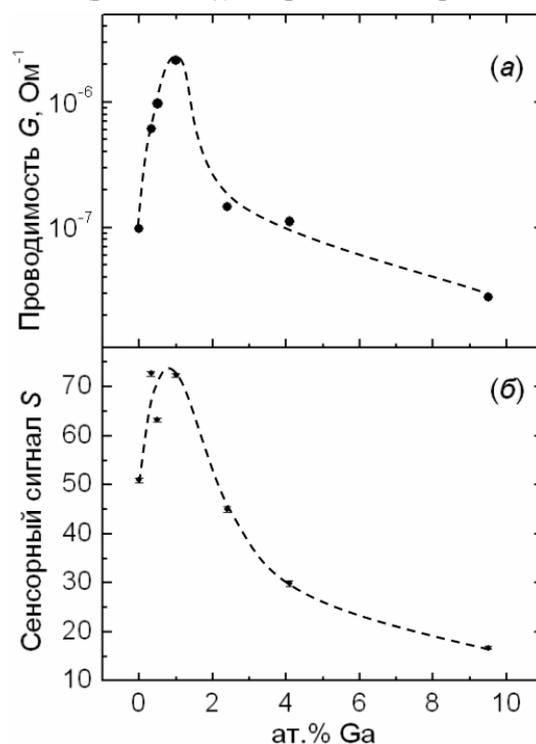
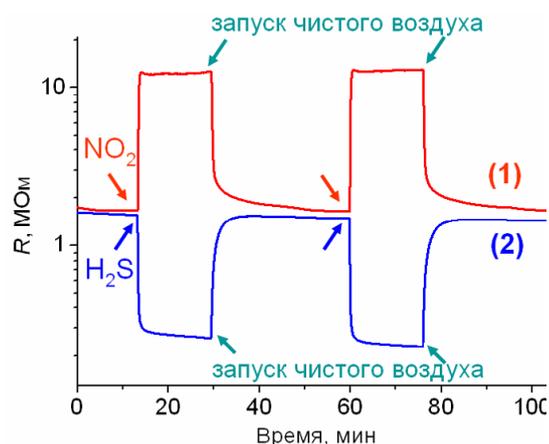


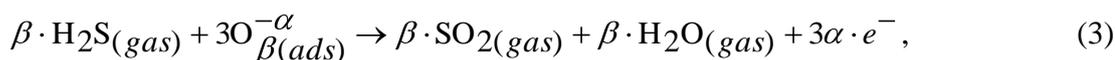
где $\text{NO}_{2(\text{gas})}$ – молекула NO_2 в газовой фазе, e^- – электрон, который может достичь поверхности, т.е. обладающий достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью, $\text{NO}_{2(\text{ads})}^-$ – поверхностный нитрит-ион.

Температурные зависимости сенсорного сигнала $S = (R_{\text{NO}_2} - R_{\text{возд.}})/R_{\text{возд.}}$ для всех образцов имеют максимум при 250°C . Зависимость S от содержания Ga при $T = 250^\circ\text{C}$ (рис. 15(а)) коррелирует с изменением проводимости G соответствующих образцов (рис. 15(б)): при концентрации 0 – 1.2 ат.% Ga с увеличением содержания Ga наблюдается рост S и G , при больших концентрациях Ga (2 – 9.5 ат.%) величины S и G уменьшаются. Наибольшие величины сенсорного сигнала наблюдаются для образцов с наибольшей проводимостью. Полученные зависимости согласуются с изменением концентрации донорных дефектов от содержания Ga. Это указывает на роль электронного фактора в сенсорной чувствительности. Введение в оксид цинка In^{3+} позволяет уменьшить температуру работы сенсора при детектировании NO_2 . В случае системы $\text{ZnO}(\text{Ga}, \text{In})$ температурные зависимости S имеют сложный характер, который определяется тем, что возможные In-содержащие фазы на поверхности нанокристаллического материала обладают сенсорной чувствительностью по отношению к NO_2 в исследуемом интервале температур.

Взаимодействие с сероводородом

Сероводород является газом-восстановителем, в его присутствии сопротивление полупроводников n -типа уменьшается, и возвращается к исходному значению в атмосфере чистого воздуха (рис. 14(2)). Окисление H_2S кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокристаллического полупроводникового оксида, может быть описано уравнением:





где $\text{H}_2\text{S}(\text{gas})$ – молекула H_2S в газовой фазе, e^{-} – электрон, который инжектируется в зону проводимости, $\text{SO}_2(\text{gas})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ – молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Температурные зависимости $S = (G_{\text{H}_2\text{S}} - G_{\text{возд.}})/G_{\text{возд.}}$ имеют максимум при 250 – 350°C (рис. 16(а)). При увеличении содержания Ga и In сенсорный сигнал уменьшается (рис. 16(б)). Для $\text{ZnO}(\text{Ga})$ это можно объяснить уменьшением количества атомарной формы хемосорбированного кислорода O^{-} . Участие такой формы хемосорбированного кислорода в окислении H_2S по реакции (3) должно приводить к высвобождению бóльшего количества электронов, и уменьшение доли O^{-} на поверхности приводит к уменьшению S . Другим возможным объяснением монотонного уменьшения S по отношению к H_2S с ростом содержания Ga и In является увеличение брэнстедовской кислотности поверхности материала.

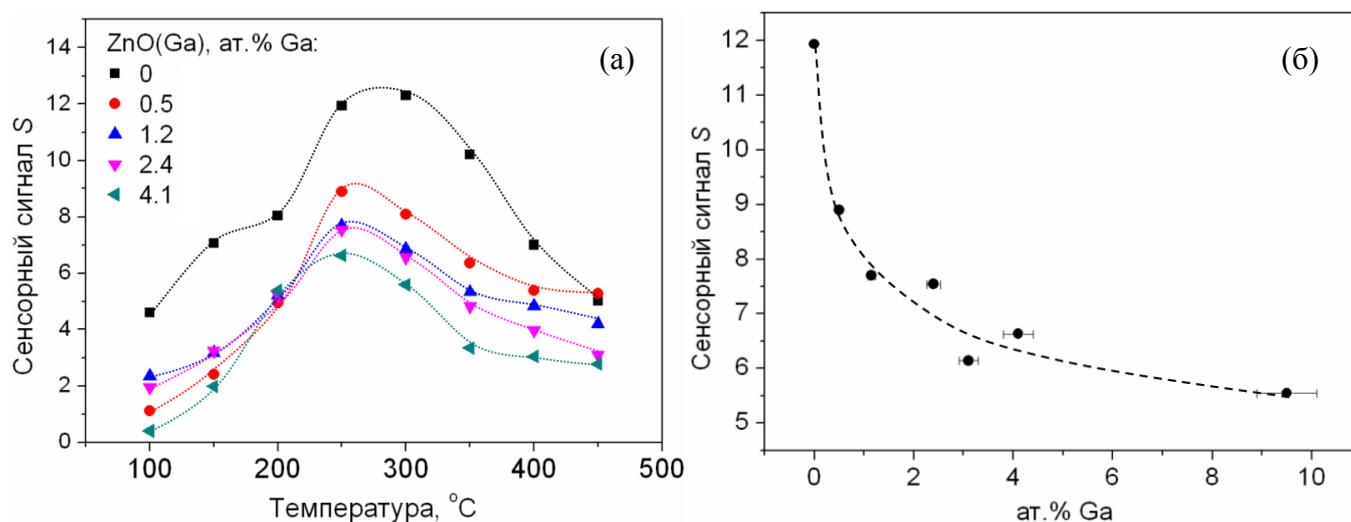
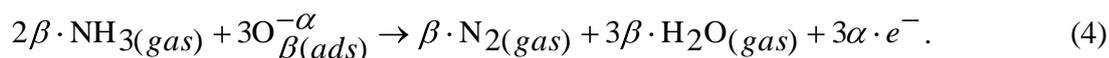


Рис. 16. Зависимости S при детектировании 2.0 ppm H_2S в воздухе: (а) – температурные зависимости, (б) – зависимость от содержания Ga при $T = 250^\circ\text{C}$.

Взаимодействие с аммиаком

Взаимодействие материалов с NH_3 (5.5 – 18.0 ppm в воздухе) исследовали при температурах 80 – 450°C. Изменение R при циклическом изменении состава газовой фазы при разных температурах измерения представлено на рис. 17(а). При низких (80 – 150°C) и высоких (400 – 450°C) температурах в присутствии NH_3 сопротивление образцов уменьшается, что согласуется с моделью взаимодействия NH_3 (газа-восстановителя) с поверхностью полупроводника n -типа проводимости:



В среднем интервале температур 250 – 300°C в присутствии NH_3 R образцов увеличивается. Температурная зависимость сенсорного сигнала $S = (G_{\text{NH}_3} - G_{\text{возд.}})/G_{\text{возд.}}$ представлена на рис. 17(б). Для исследования причины инверсии сигнала были проведены измерения методом ЭПР образцов до и после отжига в NH_3 . В спектре ЭПР исходного образца (рис. 18) обнаружены парамагнитные центры с $g_1 = 2.022$, $g_2 = 2.013$, $g_3 = 2.0026$, которые наиболее близки к O_2^- радикалам. Отжиг в NH_3 при $T = 300^\circ\text{C}$ приводит к появлению нового сигнала ($g_1 = 2.0024$, $g_2 = 1.99$), который, согласно

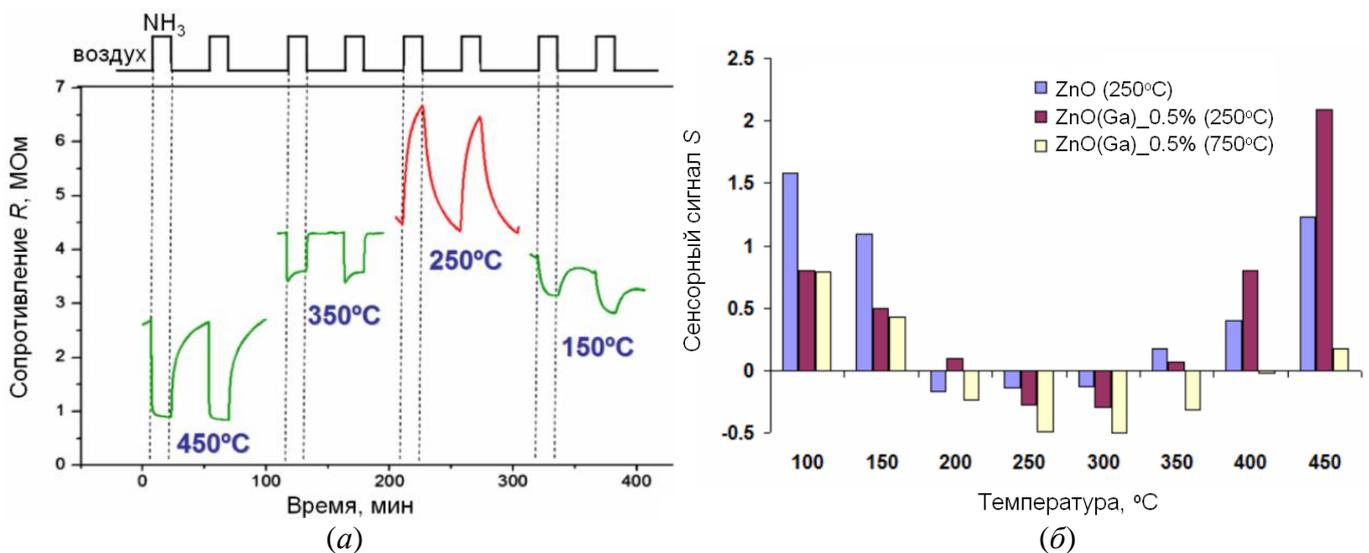


Рис. 17. (а) Изменение R образца $ZnO(Ga)$ (1.2 ат.% Ga) при циклическом изменении состава газовой фазы (воздух – 18.0 ppm NH_3 в воздухе) при разных температурах измерения; (б) температурная зависимость S при детектировании 18.0 ppm NH_3 в воздухе.

литературным данным, относится к N_2^- -центрам. Это является косвенным доказательством присутствия азота в кристаллической структуре ZnO . Известно, что N, замещая O в кристаллической решётке ZnO , является акцепторной примесью, и оксид цинка, допированный азотом, $ZnO(N)$ – полупроводник p -типа проводимости. Можно предположить, что в данном случае произошло заполнение части кислородных вакансий азотом. Инверсия сенсорного сигнала может происходить за счёт уменьшения концентрации собственных донорных дефектов и увеличения количества N-акцепторов (N_O) в приповерхностном слое ZnO . Это изменение является обратимым, состояние поверхности с p -типом проводимости нестабильно и при изменении температуры переходит в n -тип проводимости.

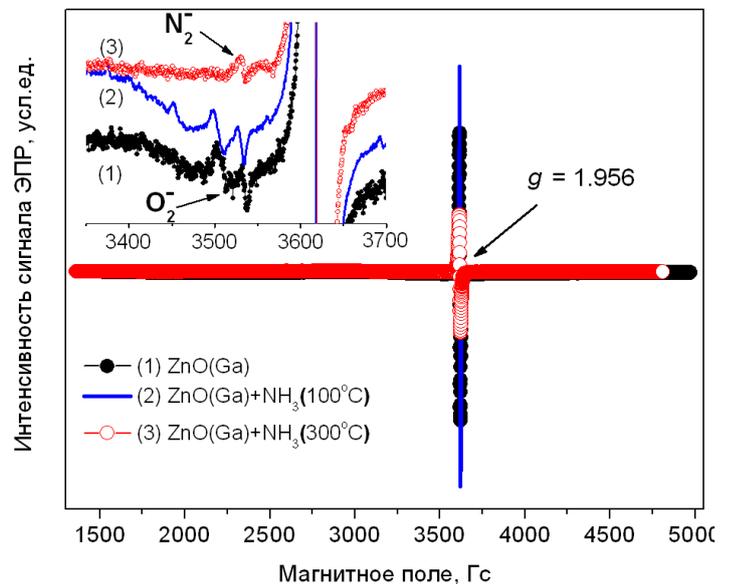


Рис. 18. Спектры ЭПР $ZnO(Ga)$ (0.5 ат.% Ga, $T_{отжига} = 750^\circ C$) до обработки (1), после обработки в NH_3 при 100°C (2) и при 300°C (3).

4. Выводы

1. Определены условия синтеза порошков нанокристаллического оксида цинка с содержанием галлия и индия 0 – 13 ат.%, размером кристаллитов $6 \div 30$ нм и величиной удельной площади поверхности $10 \div 90$ m^2/g методом химического соосаждения из растворов.

2. Определены условия синтеза тонких плёнок допированного оксида цинка толщиной 250 – 370 нм из растворов методом напыливания на вращающуюся подложку (spin-coating).

3. Методом рентгеновской дифракции из зависимости параметров элементарной ячейки ZnO от состава нанокристаллических порошков ZnO(M) показано, что растворимость как галлия, так и индия в оксиде цинка, полученном отжигом при 250°C, составляет ~ 1 ат. %.

4. Характер изменения электрофизических и сенсорных характеристик нанокристаллических порошков ZnO(M) коррелирует с изменением параметров микроструктуры, кислотными свойствами поверхности и величинами растворимости Ga и In в ZnO.

5. Для плёнок ZnO(Ga,In) с ростом концентрации донорных примесей наблюдается неаддитивное понижение сопротивления, а также повышение максимальных и минимальных величин пропускания в области длин волн 400 – 800 нм.

6. Установлено, что преобладающей формой кислорода, хемосорбированного на поверхности ZnO и ZnO(Ga) при температуре 400°C, является атомарная форма O⁻; понижение температуры приводит к повышению концентрации молекулярной формы O₂⁻, доля которой повышается при введении галлия.

7. Показано, что нанокристаллические порошки ZnO и ZnO(M) проявляют сенсорные свойства по отношению к NO₂ (0.2 – 2.0 ppm), H₂S (0.2 – 2.0 ppm) и NH₃ (5.5 – 18.0 ppm). Показано, что синтезированные материалы способны обнаруживать эти газы в воздухе в концентрациях на уровне ПДК_{р.з.}

8. Впервые обнаружен эффект инверсии сенсорного сигнала при детектировании NH₃. Методом ЭПР установлено, что наблюдаемое увеличение сопротивления ZnO в присутствии аммиака может происходить за счет уменьшения концентрации собственных донорных дефектов и увеличения количества N-акцепторов N₂⁻ в приповерхностном слое оксида цинка.

Список цитируемой литературы

1. Ellmer K. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: Handbook of transparent conductors, ed. by D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, New York: Springer, 2010, p. 193-263.
2. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. // *J. Appl. Phys.*, 2005, v. 98, p. 041301 (103 pages).
3. Bârsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors. // *J. Electroceram.*, 2001, v. 7, p. 143-167.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Kozlovskiy V.F., Soshnikova Yu.M., Filatova D.G., Zaytsev V.B., Zaytseva A.V., Gaskov A.M. Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films // *Vacuum*, 2015, v. 114, p. 198-204.
2. Воробьева Н.А., Румянцева М.Н., Васильев Р.Б., Козловский В.Ф., Сошникова Ю.М., Филатова Д.Г., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Гаськов А.М. Влияние гетеровалентного замещения на электрические и оптические свойства тонких пленок ZnO(M), M = Ga, In // *Журнал неорганической химии*, 2014, т. 59, с. 567-576.

3. Vorobyeva N., Rumyantseva M., Filatova D., Konstantinova E., Grishina D., Abakumov A., Turner S., Gaskov A. Nanocrystalline ZnO(Ga): Paramagnetic Centers, Surface Acidity and Gas Sensor Properties // *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2013, v. 182, p. 555-564.
4. Воробьева Н.А., Румянцева М.Н., Форш П.А., Гаськов А.М. Проводимость нанокристаллического ZnO(Ga) // *Физика и техника полупроводников*, 2013, т. 47, с. 637-641.
5. Vorobyeva N., Rumyantseva M., Konstantinova E., Grishina D., Gaskov A. Inversion of NH₃ sensor signal and paramagnetic centers of nanocrystalline ZnO(Ga) // *Procedia Engineering Proceedings of the XXV Eurosensors conference*, 2011, v. 25, p. 296-299.
6. Гаськов А.М., Румянцева М.Н., Петухов И.А., Воробьева Н.А. Материалы для прозрачных электродов на основе полупроводниковых оксидов. // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» 29 июня – 5 июля 2015 г., г. Улан-Удэ. Ч. 2. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. С. 29-30.
7. Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Kozlovskiy V.F., Soshnikova Yu.M., Filatova D.G., Gaskov A.M. Structural, electrical and optical characteristics of spin-coated ZnO-based transparent thin films // Abstracts of 13th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC), 6th Forum on new materials. Montecatini Terme, Italy, 2014. Symposium FN-2, L13.
8. Воробьева Н.А. Нанокристаллический ZnO(Ga) // Тезисы докладов Второго Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии и Первой Всероссийской конференции молодых ученых «Современная неорганическая химия в ВУЗах России» – М.: ФГБОУ ВПО МГУ имени М.В. Ломоносова, 2013. С. 52.
9. Воробьева Н.А. Влияние галлия на электрофизические и сенсорные свойства нанокристаллического ZnO. // Материалы XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" – М.: МАКС Пресс, 2012. С. 271.
10. Воробьева Н.А. Синтез и исследование нанокристаллического ZnO(Ga) для газовых сенсоров. // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" – М.: МАКС Пресс, 2011.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю Марине Николаевне Румянцевой и заведующему лабораторией Александру Михайловичу Гаськову за оказанную поддержку и постоянную помощь в выполнении и обсуждении результатов работы.

Автор искренне благодарит А.М. Абакумова, М.Г. Розову, В.Ф. Козловского, Д.Г. Филатову, Е.А. Константинову, В.К. Иванова, А.Е. Баранчикова, В.Б. Зайцева и А.В. Зайцеву за помощь в проведении физико-химических исследований, Л.И. Рябову, Р.Б. Васильева, П.А. Форша за интерес к работе и ценные рекомендации. Отдельную благодарность автор выражает А.Н. Баранову и А.Р. Каулю за внимательное отношение и замечания при работе над текстом диссертации. Автор признательна коллективу лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, сотрудникам кафедры неорганической химии, своим учителям и всем, способствовавшим выполнению данной работы.