

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.975

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

Структурные и оптические свойства пленок ZnO, легированного Mg, полученных методом спрей-пиролиза

Е. С. Рембеза¹✉, С. З. Зайнобиддинов², М. Б. Расурова^{2,3}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Андижанский государственный университет,
ул. Университетская, 129, Андижан 170100, Республика Узбекистан

³Андижанский машиностроительный институт,
ул. Бобур Шох, 56, Андижан 170119, Республика Узбекистан

Аннотация

Цель статьи: Тонкие пленки оксида цинка обладают важным для практического применения сочетанием свойств — прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения и небольшим электрическим сопротивлением, что обеспечивается большим значением ширины запрещенной зоны и получением нестехиометрических составов или путем введения соответствующих легирующих элементов. Возможность практического применения тонких пленок ZnO зависит также от их оптических и электрических свойств. Поэтому целью работы являлось определение оптимальных технологических условий получения пленок металлооксидов методом спрей-пиролиза, а также исследование их структурных и оптических параметров.

Экспериментальная часть: Тонкие пленки нелегированного оксида цинка, а также пленки ZnO, легированного магнием с различным процентным содержанием от 1 до 15 ат. %, были получены методом спрей-пиролиза. Исследованы структурные и оптические свойства тонких пленок оксида цинка, легированного магнием. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что все пленки являются поликристаллическими с гексагональной структурой вюрцита и кристаллографической ориентацией (002), выровнены или ориентированы вдоль этой конкретной плоскости относительно подложки.

Выводы: Исследования оптических свойств с помощью УФ-видимой спектрофотометрии показали, что пропускание тонких пленок оксида цинка, легированного магнием, увеличилось с 70 до примерно 85 %, а ширина запрещенной зоны увеличилась с 3.20 до 3.42 эВ. Такие свойства тонких пленок ZnO, легированного магнием, делают их перспективными материалами для эффективного использования во многих оптоэлектронных устройствах и приборах таких, как солнечные элементы, газовые сенсоры, позволяют использовать их в качестве фотокатализаторов и т. д.

Ключевые слова: тонкие пленки ZnO, легирование Mg, метод спрей-пиролиза, структурные свойства, оптические свойства

Для цитирования: Рембеза Е. С., Зайнобиддинов С. З., Расурова М. Б. Структурные и оптические свойства пленок ZnO, легированного Mg, полученных методом спрей-пиролиза. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(2): 302–307. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

For citation: Rembeza E. S., Zainobiddinov S. Z., Rasulova M. B. Structural and optical properties of Mg-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis. *Condensed Matter and Interfaces*. 2025;27(2): 302–307. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

✉ Рембеза Екатерина Станиславовна, e-mail: rembeza@phys.vsu.ru
© Рембеза Е. С., Зайнобиддинов С. З., Расурова М. Б., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее время неуклонно растет интерес к оксидам металлов, поскольку тонкопленочные покрытия из оксидов металлов являются группой наиболее востребованных материалов в современной микро- и наноэлектронике. Среди них оксид цинка (ZnO) представляет собой один из самых перспективных продуктов, применяемых для нанесения прозрачных электропроводящих контактов, изготовления газовых сенсоров и пьезообразователей.

ZnO является одним из наиболее важных полупроводниковых материалов и имеет структуру вюрцита, относящегося к гексагональной кристаллической решетке и пространственной группе $P\bar{6}_3mc$ (за счет попеременного размещения цинка и кислорода в элементарной ячейке кристаллической решетки). Применение тонких пленок ZnO в оптоэлектронных устройствах таких, как солнечные элементы, возможно благодаря большой энергии связи экситонов (60 мэВ) [1,2,3]. Оксид цинка ZnO , обладая хорошими оптоэлектронными свойствами, часто используется в качестве прозрачного проводящего оксидного (ППО) электрода в фотоэлектрических устройствах и в плоских дисплеях. ППО – это материалы, которые обладают высокой прозрачностью в видимом свете (> 80 %) и низким удельным электрическим сопротивлением (< 10^{-3} Ом·см) [4, 5].

Морфологические, структурные, оптические, электрические и фотодетектирующие свойства ZnO достаточно хорошо исследованы, но влияние легирования различными примесями все еще изучено недостаточно. Параметры тонких пленок нелегированного ZnO часто нестабильны из-за изменения поверхностной проводимости при хемосорбции и адсорбции кислорода. Легирование – эффективный способ влияния на поверхностные состояния, электропроводность, образование энергетических уровней и на концентрацию носителей заряда в полупроводнике. Одной из важных характеристик является возможность изменения ширины запрещенной зоны ZnO путем ее легирования элементами II группы такими, как Be, Mg, Ca, Co, Cd и Sr. Исследования легированного ZnO показали, что их свойства часто зависят от метода синтеза. Тонкие пленки оксида цинка, легированного магнием (MZO), можно синтезировать такими методами, как высокочастотное распыление, молекулярно-лучевая эпитаксия, золь-гель метод, импульсное лазерное осаждение и химическое осаждение из па-

ровой фазы [6]. В данной работе использован метод спрей-пиролиза, поскольку он нетрудоемкий и позволяет получать необходимые материалы с требуемыми свойствами при минимальном количестве технологических операций.

Спрей-пиролиз – это метод, заключающийся в распылении аэрозоля на нагретую подложку. Аэрозоль получают из распыленного под давлением раствора солей металлов, который испаряется и после попадания на поверхность подложки в результате химической реакции образует необходимые свойства вещества. Возможность перемещения сопла распылителя над подложкой обеспечивает получение методом спрей-пиролиза однородных по толщине покрытий на всей поверхности. К основным недостаткам данного метода следует отнести относительно высокие температуры (400 °C для ZnO), что не позволяет использовать его для нанесения пленок на гибкие полимерные подложки [7,8].

Целью настоящей работы является определение оптимальных технологических условий (температура, давление, время) получения пленок ZnO , легированного Mg, с заранее заданными свойствами методом спрей-пиролиза, а также исследование структурных и оптических параметров полученных пленок MZO.

2. Экспериментальная часть

Для получения образцов методом спрей-пиролиза в качестве основного материала использовали дигидрат ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), а метанол и диэтаноламин (ДЭА) – в качестве растворителей и стабилизаторов. Сначала 5 г дигидрата ацетата цинка растворяли в 30 мл метанола, затем медленно добавляли диэтаноламин с помощью магнитной мешалки для получения раствора с молярной концентрацией 0.75 М. Легирование ZnO магнием осуществляли добавлением тетрагидрата ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ вместе с ацетатом цинка к метанолу. Соотношение $ZnO:Mg$ составило 1 ат. % для образца MZO, 1.3 ат. % для образца MZO, 3.5 ат. % для образца MZO, 5.7 ат. % для образца MZO7 и 15 ат. % для образца MZO15. К полученному раствору добавляли 0.047 г тетрагидрата ацетата магния для легирования 1 ат. % Mg, 0.141 г для легирования 3 ат. % Mg, 0.234 г для легирования 5 ат. % Mg, 0.328 г для легирования 7 ат. % Mg, и 0.705 г для легирования 15 ат. % Mg. Полученную смесь перемешивали при 65 °C в течение 1 часа, а затем при комнатной температуре в течение 3 часов до получения прозрачного и гомо-

генного раствора. Пленки $Zn_xMg_{1-x}O$ были нанесены методом спрей-пиролиза на стеклянные подложки, выдержаные при температуре 400 °C. Расстояние между распылителем и подложкой составляло 20 см. Напыление пленок MZO осуществлялось на поверхность предварительно разогретого стекла со скоростью 2.0 мл/мин при давлении воздуха 2 бар. Многослойное напыление пленки ZnO происходило по 1 мин с последующим перерывом в 30 секунд для восстановления температуры подложки. Таким образом, было получено 20 слоев.

Толщина полученных пленок определялась на интерференционном микроскопе МИИ4. Структурные исследования тонких пленок оксидов металлов MZO были проведены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-6100. Напряжение рентгеновского излучения было 40 кВ, ток 30 мА. Диапазон сканирования 8.0–70.0 градусов, скорость сканирования 2 град/мин, шаг сканирования 0.02 градуса. Спектры оптического пропускания исследуемых пленок в диапазоне от 200 до 800 нм были получены на спектрофотометре СПЭКС ССП-715 М.

3. Результаты и обсуждение

Толщина полученных пленок составляет 344.3 нм для ZnO и варьируется для разных легированных пленок: для MZO1 она составляет 348.4 нм, для MZO3 353.1 нм, для MZO5 357.6 нм, для MZO7 362.2 нм, а толщина MZO15 составляет 380 нм. Таким образом, толщина пленок колеблется от 344 до 380 нм.

Рентгенограммы тонкой пленки ZnO:Mg с концентрацией Mg 1 ат. %; 3 ат. %; 5 ат. %; 7 ат. %; 15 ат. % представлены на рис.1. Исследования показали, что все дифракционные максимумы рентгенограммы пленки ZnO принадлежат структуре вюрцита. Как видно из рис. 1, интенсивность структурной линии (002) намного сильнее, чем других дифракционных линий. Это указывает на то, что тонкие пленки имеют поликристаллическую структуру с преобладающим индексом “c”. Из рис. 2 видно, что структурный рефлекс, принадлежащий кристаллографическому направлению (002), на рентгенограмме сдвигнут в сторону малых углов (от $2\theta = 34.56^\circ$ до $2\theta = 34.44^\circ$), т. е. к $\Delta\theta = 0.12^\circ$ с увеличением количества легирующих атомов Mg. Было установлено, что параметры кристаллической решетки при комнатной температуре легированных магнием пленок равны $a = b = 0.3265$ нм и $c = 0.5219$ нм, параметр c увеличивается незначительно ($\Delta c = 0.0009$ нм). Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что в кристаллической решетке пленки ионы Mg^{+2} замещены с Zn^{+2} . Кроме того, нами были определены полуширины (FWHM) этих рефлексов, и они сначала увеличивались (легирование атомами Mg до 7 ат. %), а затем уменьшались (легирование атомами Mg более 7 ат. %).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что структура ZnO не меняется при добавлении Mg. Размеры образовавшихся кристаллитов (D) в тонких пленках ZnO:Mg рассчитывали по формуле Шерпера [9]:

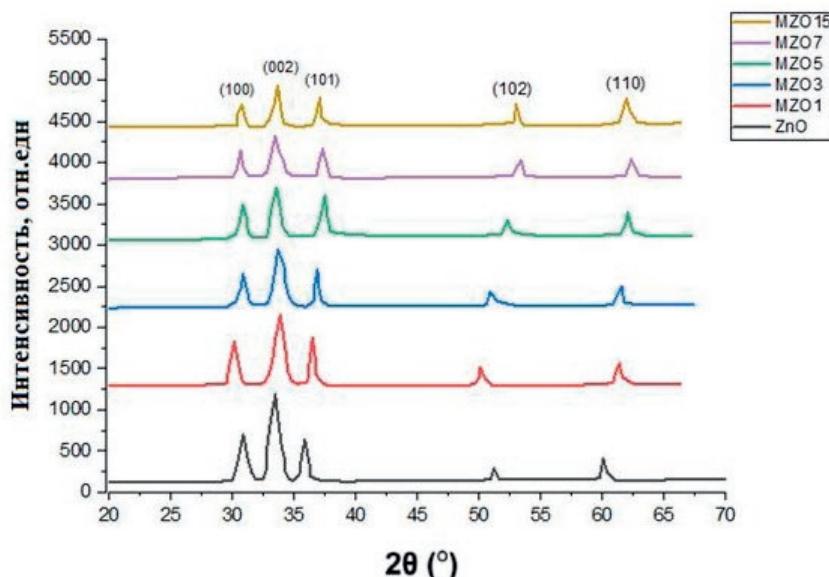


Рис. 1. Рентгенограммы тонких пленок ZnO и ZnO:Mg с содержанием Mg в количестве 1 ат. %; 3 ат. %; 5 ат. %; 7 ат. % и 15 ат. %

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где, λ – длина волны излучения, равная 0.154 нм, θ – угол рассеяния (половина угла дифракции 2θ), β – физическое уширение линии на дифрактограмме (ширина рефлекса на половине максимума интенсивности), коэффициент $k \approx 0.91$.

Величину деформации решетки ε тонких пленок ZnO, легированных Mg, можно получить из следующего выражения:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}. \quad (2)$$

Плотность дислокаций δ рассчитывается как:

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

Расчетные значения характеристик пленок MZO, полученные на основании данных рентгенодифракционного исследования, представлены в табл. 1. Результаты показали, что при увеличении содержания легирующей примеси Mg в пленках MZO от 1 до 7 ат. %, полная ширина на половине максимального значения пиков на рентгенограммах уменьшается, то есть размер кристаллитов в пленке уменьшается. Возможно, это связано с увеличением скорости осаждения пленок с ростом степени легирования Mg. Следовательно, размер кристаллитов можно регулировать, изменяя концентрацию Mg. Фактически более высокий уровень легирующей примеси создает большее количество центров зародышебразования вместе с дефектами решетки и, таким образом, приводит к уменьшению размера кристаллитов в тонких пленках. Результаты также показали, что плотность дислокаций увеличивается с увеличением легирования Mg, что способствует увеличению дефектов решетки вдоль границ зерен в тонких пленках MZO.

Таблица 1. Характеристики пленок ZnO:Mg, полученные на основании данных рентгенодифракционного исследования

Образец	Положение пика (002) (2θ), град	Размер кристаллитов D , нм	Деформация решетки ε , град	Плотность дислокаций δ , (нм^{-1})
MZO	34.56	92.9	$-1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$
MZO1	34.54	87.6	$-1.72 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$
MZO3	34.50	78.5	$-2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$
MZO5	34.46	73.05	$-3.46 \cdot 10^{-3}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$
MZO7	34.44	69.07	$-4.19 \cdot 10^{-3}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$
MZO15	34.59	93.02	$-1.154 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-4}$

Известно, что пик (002) связан с деформацией пленки. Как видно из рис. 1, 2 при легировании Mg в концентрациях 1 ат. %, 3 ат. %, 5 ат. % и 7 ат. % дифракционный пик (002) находится при 2θ : 34.54, 34.50, 34.46 и 34.44 градусах соответственно. Следовательно, по мере увеличения концентрации легирующей примеси Mg пик (002) постепенно смещается в сторону большего угла, что указывает на возрастание деформации в пленках. Легирование магнием влияет и на интенсивность дифракционного пика (002). Увеличение степени легирования приводит к уменьшению интенсивности пика (002) по сравнению с аналогичным пиком в нелегированной пленке ZnO (см. рис. 1, 2).

На рис. 3 представлены спектры оптического пропускания пленок MZO при различных концентрациях Mg. Очевидно, что с увеличением концентрации Mg^{2+} оптическое пропускание в видимом диапазоне увеличивалось. Выращенные пленки ZnO, легированные атомами Mg (от 1 до 15 ат. %), обладают высоким коэффициентом пропускания от 70 до 85 % в видимой и ближней

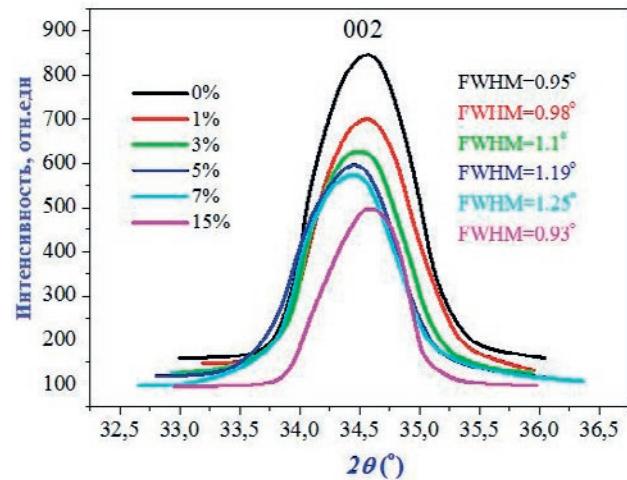


Рис. 2. Форма рефлексов (002) рентгенограммы нелегированных и легированных Mg (от 1 до 15 ат. %) пленок ZnO

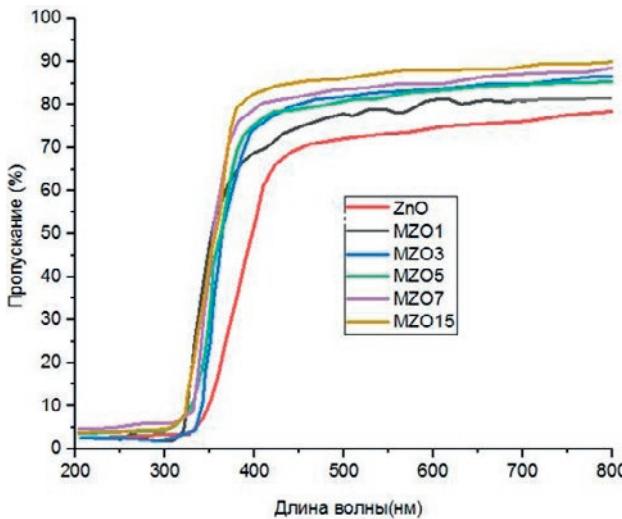


Рис. 3. Спектры оптического пропускания чистых пленок ZnO и пленок ZnO с различным содержанием легирующей примеси Mg

инфракрасной областях излучения. Видно, что пленка ZnO обладает высоким коэффициентом пропускания, начиная с длины волны 387 нм. Легированная пленка MZO (15 ат. % Mg) имеет высокий коэффициент пропускания 85 %, начиная с длины волны ~ 358 нм. При легировании Mg прозрачность пленки MZO увеличивалась на 15 % по сравнению с нелегированной пленкой ZnO, и достигала своего наибольшего значения при добавке Mg 15 ат. %. Спектры пропускания тонких пленок MZO имеют прозрачность более 80 % в видимой и инфракрасной областях спектра. Предел прозрачности находится в ультрафиолетовом диапазоне [10]. Влияние легирования

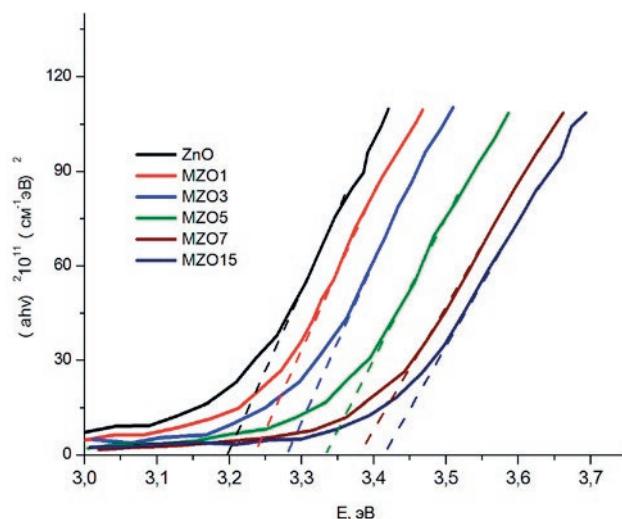


Рис. 4. Спектры оптического поглощения чистых пленок ZnO и пленок ZnO с различным содержанием легирующей примеси Mg

Mg на ширину запрещенной зоны тонких пленок MZO исследовалось по спектрам поглощения, представленным на рис. 4. Ширина запрещенной зоны тонких нелегированных пленок ZnO и пленок ZnO, легированного Mg, определялась по методу Тауца, [11], величину которой можно рассчитать с помощью следующего выражения:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2. \quad (4)$$

Здесь α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, рассчитываемая на основе экспериментальных результатов оптического пропускания (B); E_g – ширина запрещенной зоны. Также коэффициент поглощения (α) можно рассчитать по коэффициенту пропускания (B) по следующему выражению:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{B}, \quad (5)$$

где d – толщина слоев. Ширина запрещенной зоны исследуемой пленки ZnO была равна 3.20 эВ, что совпадает со значениями для пленок ZnO, полученными другими авторами [12]. Из рис. 4 видно, что после легирования Mg ширина запрещенной зоны ZnO постепенно увеличивалась с 3.20 эВ (нелегированная пленка ZnO) до 3.42 эВ (пленка MZO15 с содержанием Mg 15 ат. %). Причиной этого являются дефекты, возникающие, вероятно, в результате замены ионов Mg^{2+} на ионы Zn^{2+} в кристаллической решетке пленки MZO. Известно, что величина радиуса иона Mg^{2+} (0.57 Å) близка к величине радиуса иона Zn^{2+} (0.60 Å), поэтому при легировании пленок ZnO магнием вероятно включение иона Mg^{2+} в решетку ZnO [13]. По шкале Полинга их электроотрицательность составляет 1.65 для Zn и 1.31 для Mg. Из-за разницы величин электроотрицательностей атомов Zn и Mg и ионного радиуса образование новых точечных дефектов в структуре может вызвать увеличение ширины запрещенной зоны. Кроме того, разница в электроотрицательностях атомов Zn и Mg увеличивает ширину запрещенной зоны за счет взаимодействия ионов Mg^{2+} и O^{2-} . Следует отметить также, что соединение MgO ($E_g = 7.8$ эВ) имеет большую ширину запрещенной зоны, чем ZnO ($E_g = 3.20$ эВ) [14].

4. Выводы

В данной работе методом спрей-пиролиза были получены тонкие пленки ZnO, легированного Mg в различных концентрациях от 1 до 15 ат. %. На основе анализа дифракционных рен-

тгенограмм установлен очевидный рост пленок ZnO вдоль плоскости (002) с гексагональной структурой вюрцита. С увеличением концентрации Mg пропускание света пленок ZnO увеличивается с 70 % и достигает 85 % в видимой области спектра. Ширина запрещенной зоны пленок ZnO увеличивалась с увеличением содержания Mg в структуре ZnO с 3.20 до 3.42 эВ.

Свойства полученных в работе тонких пленок ZnO, легированного магнием, позволяют использовать их во многих оптоэлектронных устройствах и приборах таких, как солнечные элементы, газовые сенсоры, в качестве фотокатализаторов и т. д.

Заявленный вклад авторов

Рембеза Е. С. – научное руководство, обсуждение итоговых выводов, научное редактирование текста. Зайнабидинов С. З. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, обсуждение итоговых выводов. Расулова М. Б. – проведение исследования, обсуждение итоговых выводов, написание обзора и текста статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Рембеза С. И., Рембеза Е. С., Свистова Т. В., Кошелева Н. Н. *Синтез и свойства металлооксидных пленок*. Воронеж: Воронежский государственный технический университет; 2017. с. 34–55.
2. Зайнабидинов С. З., Юлдашев Ш. У., Бобоев А. Ю., Юнусалиев Н. Ю. Рентгенодифракционные и электронно-микроскопические исследования металлооксидных пленок ZnO(S), полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза. *Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия Естественные науки*. 2024;1(112): 78–92. EDN: GFUKHQ. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2024-1-78-92>
3. Зайнабидинов С. З., Бобоев А. Й., Махмудов Х. А. Синтез, структура и фотоэлектрические свойства тонких пленок ZnO. *Доклады Академии наук Республики Узбекистан*. 2021;3: 15–18.
4. Зинченко Т. О., Печерская Е. А. Анализ материалов, используемых для производства прозрачных проводящих покрытий. *Информационные технологии в науке и образовании. Проблемы и перспективы: Сборник научных статей V Всероссийской межвузовской научно-практической конференции, 14 марта 2018, Пенза*. Пенза: Издательство Пензенского государственного университета; 2018. с. 256–258.

5. Кытин В. Г., Кульбачинский В. А., Глебов Д. С., Бурова Л. И., Кауль А. Р., Реукова О. В. Электропроводность и магнитные свойства тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом. *Физика и техника полупроводников*. 2010;44(2): 164–169. Режим доступа: <https://elibrary.ru/rcqawh>

6. Rouchdi M., Salmani E., Fares B., Hassanai N., Mzerd A. Synthesis and characteristics of Mg doped ZnO thin films: Experimental and ab-initio study. *Results in Physics*. 2017;7: 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.023>

7. Юлдашев Ш., Зайнабидинов С., Юнусалиев Н. Ультразвуковая технология получения и свойства плёнок ZnO<S>. *Scientific Bulletin Physical and Mathematical Research*. 2022;2: 60–64.

8. Рембеза Е. С., Йулчиев Ш. Х., Расулова М. Б. Структура, свойства и применения металлооксидных пленок ZnO. *Scientific Bulletin Physical and Mathematical Research*. 2022;2(4): 5–11.

9. Advanced X-ray Techniques in Research And Industries. A. K. Singh (ed.). IOS Press Inc., 2005. 594 p.

10. Рабаданов М. Р., Рабаданов Р. А. Способ получения монокристаллического оксида цинка с быстрым излучением в ультрафиолетовой области спектра. Патент РФ: № 2202010. Опубл. 10.04.2003, бюл. № 10 – 2 с. Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2202010C1_20030410.pdf

11. Tauc J. *The Optical Properties of Solids*. NewYork: Academic Press; 1966. 448 p.

12. Srikant V., Clarke D. R. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*. 1998;83(10): 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>

13. Çağlar M., Wu J., Li K., Caglar Y., Ilican S., Xue D. F. Mg_xZn_{1-x}O films fabricated by sol-gel spin coating. *Materials Research Bulletin*. 2010;45: 284–287. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.025>

14. Heo S., Cho E., Hyung-Ik L., ... Choi B. D. Band gap and defect states of MgO thin films investigated using reflection electron energy loss spectroscopy. *AIP Advances*. 2015;5(7): 077167. <https://doi.org/10.1063/1.4927547>

Информация об авторах

Рембеза Екатерина Станиславовна, д. ф.-м. н., профессор кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0811-0979>
rembeza@phys.vsu.ru

Зайнабиддинов Сирожиддин Зайнабиддинович, д. ф.-м. н., профессор, академик Академии наук Республики Узбекистан (Андижан, Республика Узбекистан).

<https://orcid.org/0000-0003-2943-5844>
prof_sirojiddin@mail.ru

Расулова Мархабо Ботировна, докторант Андижанского машиностроительного института (Андижан, Республика Узбекистан).

marhaborasulova91@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 16.12.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.