ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. Е. Ю. Кедрук¹, А. А. Бобков², Л. В. Гриценко^{1, *}, В. А. Мошников²

¹Satbayev University, ул. Сатпаева, 22, г. Алматы, 050013 Казахстан ²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия *e-mail: gritsenko lv@mail.ru

> Поступила в редакцию 08.10.2021 г. После доработки 18.10.2021 г. Принята к публикации 06.12.2021 г.

Диэлектрический анализ наноструктурированных слоев полупроводниковых материалов важен для понимания характеристик и конструкции нанокомпозитов с перспективой их дальнейшего применения в солнечных элементах, пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава газов. Спектроскопия импеданса твердого тела позволяет охарактеризовать различные вклады в резистивные и емкостные свойства электронно-неоднородного конденсированного вещества и отдельно охарактеризовать их. В данной работе исследованы спектры импеданса для наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных гидротермальным методом на чипе, в основе которого Al₂O₃ с предварительно напыленными встречно-штыревыми золотыми электродами, исследована зависимость спектров импеданса от температуры измерения и концентрации подаваемого газа.

Ключевые слова: оксид цинка, наноматериалы, газочувствительные свойства, спектр импеданса

DOI: 10.31857/S0132665122020044

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наноматериалы на основе оксидов металлов привлекают большое внимание исследователей ввиду их структурных и электрических свойств, зависящих от размера и примеси, а также благодаря перспективам их применения в качестве газовых сенсоров [1–5], светоизлучающих диодов (LED) [6], варисторов [7], прозрачных электродов для гибкой электроники [8], фотокатализаторов [9, 10], электродных и электролитных нанокомпозитов для суперконденсаторов [11]. Среди наноструктурированных полупроводниковых соединений II–VI оксид цинка (ZnO) является одним из адаптируемых материалов *n*-типа, обладающий такими уникальными свойствами, как широкая запрещенная зона (3.37 эВ), высокая энергия связи экситона (60 МэВ) при комнатной температуре и естественная электропроводность *n*-типа [12]. ZnO имеет ряд существенных преимуществ, таких как дешевизна, распространенность в природе, простота синтеза, нетоксичность, высокая химическая и механическая стабильность [13]. Он обладает пьезоэлектрическими свойствами, высоким коэффициентом фотоэлектрической связи, что приводит к отличным фотоэлектрическим свойствам, низкой диэлектрической проницаемости [14].

Традиционный физико-химический подход к получению полупроводниковых материалов с управляемыми свойствами заключался в задании термодинамических и кинетических условий получения и обработки материалов [15]. С развитием нанотехнологий этот подход дополнился необходимостью управления размерами нанообъектов ввиду влияния физических и химических размерных эффектов. При переходе к изучению гибридных наноструктур и нанокомпозитов, особенно в случаях с развитой поверхностью границ между нанообъектами или между нанообъектом и материалом матрицы, важнейшей составляющей для управления свойствами материалов становится энергетическая характеристика адсорбционных центров, перераспределение носителей заряда и ионный транспорт.

В монографии [16] систематически рассмотрены различные методы оценки кислотно-основных свойств поверхности твердого тела (pH-метрии, адсорбции индикаторов Гаммета, ИК спектроскопии). Продемонстрирована возможность управления свойствами функциональных материалов и композитов путем направленного регулирования кислотно-основного состояния поверхности твердых тел различными методами. На основе теоретических положений монографии [16] в работе [17] было показано, что закономерное изменение кислотно-основных свойств при термообработке, размоле, химическом модифицировании и облучении позволяет использовать их в качестве контролируемого параметра. Изменение энергетики адсорбционных поверхностных центров сопровождается перераспределением зарядов, что может контролироваться методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [18].

Для анализа изменения распределенных резистивных, емкостных и индуктивных свойств нанокомпозитов, а также возникающего ионного транспорта при приложении электрических полей, исключительное значение приобретают методы спектроскопии импеданса [19–21]. При этом необходимо понимать, что эквивалентные электрические схемы с дискретными элементами отражают свойства материалов в ограниченном диапазоне частот. Для исследования нанокомпозитов с фрактальной структурой полезно ознакомление с работой [22].

Цель настоящей работы — применение метода импедансной спектроскопии для получения информации о механизмах процессов, протекающих в наноструктурированных слоях оксида цинка, полученных гидротермальным методом, в диапазоне частот 1 Гц–500 кГц.

Импедансная спектроскопия активно используется для изучения проводимости наноматериалов [23–26]. Большое отношение объема к поверхности наночастиц приводит к эффектам поверхностного и межзеренного барьера, которые играют важную роль в свойствах частиц. Эти эффекты могут быть изучены с помощью импедансной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе наноструктурированные слои оксида цинка были синтезированы гидротермальным методом. На первом этапе на очищенный чип золь-гель методом наносили затравочный слой для дальнейшего равномерного ориентированного роста пленок в ходе роста. Раствор золя был приготовлен путем растворения ацетата цинка $(Zn(CH_3COO)_2)$ в изопропиловом спирте при тщательном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре. Равномерное распределение золя на поверхности подложек достигали путем нанесения нескольких капель раствора на чип, закрепленный на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~3000 об./мин в течение 30 с и сушкой при 150°C. Данную процедуру проводили трижды с последующим финишным отжигом при температуре 450°C в течение 60 мин в муфельной печи, что способствовало формированию однородного затравочного слоя на всей поверхности подложки.



Рис. 1. Зависимость газочувствительности исследуемых образцов от концентрации подаваемого газа.

Синтез проводили в термостате при температуре 90°С в течение 90 мин. Рост стержней ZnO осуществляли в водном растворе, содержащем 75 мМ нитрата цинка $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ и 75 мМ гексаметилентетрамина $(C_6H_{12}N_4 \text{ HMTA})$. По окончании синтеза образцы были промыты дистиллированной водой и затем высушены в сушильном шкафу при температуре 65–70°С.

Полученные образцы были исследованы медом спектроскопии импеданса с помощью измерителя иммитанса Z500P. Измерение импеданса пленок ZnO проводили в диапазоне частот 1 Гц—500 кГц с помощью импедансметра Z500P в атмосфере и при подаче в ячейку паров изопропилового спирта (C_3H_8O). Потенциостатический режим 100 мВ. Для измерения концентрационных зависимостей была выбрана температура 190°С, при которой наблюдался максимальный отклик к изопропиловому спирту.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование газочувствительности. Измерение газочувствительных свойств полученных образцов оксида цинка по отношению к изопропиловому спирту (C_3H_8O) проводили следующим образом: сначала подавали пары спирта заданной концентрации (от 250 до 1000 ppm), после чего осуществляли продувку воздухом. Концентрацию паров устанавливали разбавлением насыщенных паров газа потоком воздуха, заданным при помощи контроля потока. Температура чипа поддерживалась при 190°С.

На рис. 1 показана чувствительность наноструктурированных слоев оксида цинка к этанолу при различных концентрациях от 250 до 1000 ppm. Как видно из рис. 1, газоанализирующие характеристики наноструктур увеличиваются с увеличением концентрации паров изопропилового спирта.

Для численной оценки газочувствительных свойств наноструктурированного ZnO был проведен расчет коэффициента газочувствительности.

В табл. 1 показана зависимость коэффициента газочувствительности исследуемой структуры от концентрации молекул C_3H_8O : $S = (R_0 - R_g)/R_0$, где R_g – сопротивление структуры при воздействии газа, R_0 – начальное сопротивление структуры [23].

Графически зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа представлена на рис. 2. Видно, что коэффициент газочувствительности возрастает практически линейно с увеличением концентрации подаваемых паров

| | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
|--------|---------------------------------------|
| C, ppm | <i>S</i> , % |
| 250 | 36.07 |
| 500 | 56.21 |
| 1000 | 79.91 |

Таблица 1. Зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа

изопропилового спирта. Данные, представленные в табл. 1 и на рис. 2, показывают, что максимальный коэффициент газочувствительности соответствует концентрации C = 1000 ppm.

Исследование спектра импеданса. Сущность исследования спектра импеданса состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе. Если в качестве воздействующего импульса на входе использовать напряжение $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, накладываемое на систему, а сигнал на выходе фиксировать как ток $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, протекающий через систему, где U_0 и I_0 – амплитуда напряжения и тока соответственно, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, θ – фазовый сдвиг, то импеданс $Z^*(\omega)$ определяется соотношением [24]:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)}.$$
(1)

Поскольку отклик системы обусловлен совокупностью многих факторов, то весьма полезным оказывается представление импедансных данных в разных координатах, чтобы выделить интересующие исследователя детали. Для полного понимания процессов, протекающих под влиянием электрического поля, комплексные импедансные данные должны быть проанализированы на уровне комплексных величин импеданса $(Z = I_m + R_e)$ [25].

Наноструктурированные слои оксида цинка, синтезированные гидротермальным методом, были исследованы медом спектроскопии импеданса. Измерения проводили посредством измерителя иммитанса Z500P при различных температурах и газовых ат-



Рис. 2. Зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа.



Рис. 3. Годографы импеданса и эквивалентная схема для образца ZnO при температуре190°С и различных концентрациях паров C = 600, 1000, 2500 ppm: при подаче воздуха в ячейку (*a*), при подаче газа в ячейку (*б*), эквивалентная схема (*в*).

мосферах. Для этого, образец помещали в газочувствительную ячейку проточного типа. Внутри ячейки находится микронагреватель, позволяющий нагревать образец до 400°С, и головка с прижимными контактами для измерения электрических характеристик образца.

В результате измерений были получены годографы импеданса при различных температурах измерений, а также для различных концентраций подаваемого в ячейку газа. Используя программу EIS Spectrum Analyser, были подобраны эквивалентные схемы для образца, измеренного посредством спектроскопии импеданса.

На рис. 3 приведены результаты измерения спектра импеданса для образца ZnO при подаче в ячейку воздуха и паров изопропилового спирта при температуре 190° C и различных концентрациях паров C = 600, 1000, 2500 ppm. Концентрации паров выбирались, исходя из доступного диапазона установления потоков газа и воздуха.

При интерпретации полученных данных использовали графический метод представления импеданса (рис. 3). Годографы импеданса для всех исследованных концентраций имеют общие характерные черты: они представляют собой элементы окружностей, центры которых лежат ниже действительной оси. Увеличение концентрации паров изопропилового спирта приводит к уменьшению диаметров окружностей.

Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы (рис. 3*в*) позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов на электроде.

Зависимость составляющих комплексного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при различных концентрациях подачи пара изопропилового спирта (600, 1000, 2500 ppm) приведена на рис. 4. При этом измерения проводили при подаче в ячейку воздуха и газа попеременно.

Как видно из рис. 4, при подаче воздуха в ячейку максимальное реактивное и активные составляющие импеданса можно наблюдать при минимальной концентрации



Рис. 4. Зависимости составляющих полного сопротивления от частоты, подаваемого сигнала, при температуре 190°С и различных концентрациях паров C = 600, 1000, 2500 ppm: при подаче воздуха в ячейку (*a*), при подаче газа в ячейку (*b*).

C = 2500 ppm. При подаче паров изопропилового спирта максимальные координаты Найквиста (реактивное и активные составляющие импеданса) соответствуют C = 600 ppm.

Был проведен сравнительный анализ откликов образцов оксида цинка при постоянной концентрации C = 1000 ppm и при различных температурах нагревания образца (190, 170, 150°C) при подаче в ячейку воздуха и паров изопропилового спирта. Результаты данных исследований приведены на рис. 5.

Полные импедансы наноструктурированных образцов ZnO, исследованных при различных температурах (190, 170, 150°С), представляют собой полуокружности, центры которых с повышением температуры смещаются ниже оси R_e . Исходя из вышесказанного, можно предположить, что каждому участку в реальном образце соответствует группа однотипных кристаллов, имеющих близкий друг к другу состав и геометрические размеры [25].

При подаче в ячейку паров изопропилового спирта появляется элемент Варбурга, отвечающий за диффузию ионов и проявляющийся в виде низкочастотного луча. Для более детального анализа ионных процессов (элемент Варбурга) требуется использовать специализированное оборудование [26].

Зависимость составляющих реактивного и активного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при различных температурах нагревания образца (190, 170, 150°C) приведена на рис. 6. Измерения проводили при подаче в ячейку воздуха и газа попеременно. На рис. 6 видно, что максимальное реактивное и активное сопротивления наблюдаются при 150°C при подаче воздуха в ячейку и при подаче паров изопропилового спирта.



Рис. 5. Годографы импеданса и эквивалентные схемы для образца ZnO при C = 1000 ppm и при различных температурах нагревания образца T = 190, 170, 150°C: при подаче воздуха в ячейку (*a*), при подаче газа в ячейку (*b*).

При подаче газа в ячейку в момент, когда температура нагревания образца составляет 150°С, концентрация подачи газа составляла C = 1000 ppm, на полученном годографе (рис. 7) наблюдался элемент Варбурга, когда кинетика переноса заряда полностью контролируется диффузией частиц к межфазной границе; при этом импеданс можно записать в следующем виде $Z_w = (1 - j)W/\omega^{0.5}$, где W – постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии, что относится к значительно более сложным эквивалентным схемам, которые необходимы для описания систем, где электроды хотя бы частично не являются блокирующими.

Под воздействием переменного тока в приэлектродном пространстве образуется зависящий от времени (от частоты смены направления тока) диффузионный слой. В этом случае дополнительно возникает так называемый импеданс Варбурга, обозначаемый специальным символом W, который подразумевает последовательное соединение сопротивления *RD* и емкости *CD*, зависящих от частоты ω [24].

При анализе поведения годографов импеданса при температуре нагревания образца 190°С и при концентрации подаваемого в ячейку газа 1000 ppm отмечено ответвление при относительно низких частотах (рис. 8).

Цепь (R1C2) отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных зерен (кристаллов) поликристаллического образца, а цепь (R2C3) — сопротивлению и (двуслойной) емкости границ зерен; при этом емкость C1 соответствует емкости двойного слоя на границе электрод/образец. Добавление двухфазной поликристаллической пленки в межэлектродное пространство пустой ячейки способствует появлению на годографе второй полуокружности, которая может являться следствием наличия в пленке двух групп кристаллитов, имеющих различный фазовый состав [25].



Рис. 6. Зависимости составляющих полного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при C = 1000 ppm и при различных температурах нагревания образца T = 190, 170, 150°C: при подаче воздуха в ячейку (*a*), при подаче газа в ячейку (*b*).



Рис. 7. Годограф импеданса и эквивалентная схема для наноструктурированного образца ZnO при температуре 150°C, *C* = 1000 ppm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сопоставлены результаты измерения газочувствительности наноструктурированных образцов ZnO, полученных гидротермальным методом, и данные по анализу свойств структур методами спектроскопии импеданса.



Рис. 8. Годограф импеданса и эквивалентная схема для наноструктурированного образца ZnO при температуре 190°C, *C* = 1000 ppm.

Исследования позволили выявить технологические особенности для получения материалов с хорошим откликом при температуре 190°С с концентрацией 1000 ppm, когда коэффициент газочувствительности составляет 79.9%. Эти данные позволяют применять синтезируемые образцы ZnO для сенсорных приложений. Годографы образцов наноструктурированного оксида цинка представляют собой полуокружности с центрами ниже оси или на оси активного сопротивления (R_e), что свидетельствует о том, что полученные образцы обладают достаточно однородной кристаллической структурой зерен близкого размера. В то же время при температуре 190°С и концентрации 1000 ppm наблюдается второй релаксант, на что указывает начало второй полуокружности, центр которой находится ниже оси первой полуокружности.

Это свидетельствует о более сложной структуре с возможным образование второй группы нанокристаллов, отличающихся по составу. Эти исследования будут продолжены, особенно для низких частот, что требует специального оборудования.

Таким образом, показано, что метод спектроскопии импеданса в диапазоне частот 1 Гц-500 кГц является эффективным способом для контроля технологии получения газочувствительных наноструктурированных слоев оксида цинка для разрабатываемых сенсоров нового поколения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные исследования были профинансированы Комитетом науки МОН РК (ИРН проекта AP08856173).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. Лучинина В.В., Таирова Ю.М. М.: Физматлит. 2006. 552 с.
- Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов / Под ред. Шиловой О.А. СПб: Лань, 2021. 304 с.
- 3. Бобков А.А., Пронин И.А., Мошников В.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Аверин И.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. Формирование литографических рисунков ограненными микрочастицами оксида цинка на кремниевой подложке // Письма в Журн. технической физики. 2018. Т. 44. № 15. С. 87–92.
- Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A., Bobkov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I. Synthesis of ZnO-based nanostructures for heterostructure photovoltaic cells // Semiconductors. 2016. V. 50. № 9. P. 1254–1260.
- 5. Аверин И.А., Бобков А.А., Карманов А.А., Мошников В.С., Пронин И.А., Якушова Н.Д. Способ изготовления газового сенсора с наноструктурой со сверхразвитой поверхностью и газовый

сенсор на его основе // Патент на изобретение RU 2687869 C1, 16.05.2019. Заявка № 2018135479 от 09.10.2018.

- Madhu C., Kaur I., Kaur N. Design and synthesis of imine linked ZnO nanoparticles functionalized with Al(III), candidate for application in light emitting diodes // J. Materials Science: Materials in Electronics. 2018. V. 29.9. P. 7785–7791.
- Meng P., Zhao X., Fu Z., Wu J., Hu J., He J. Novel zinc-oxide varistor with superior performance in voltage gradient and aging stability for surge arrester // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 789.7. P. 948–952.
- 8. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажоков З.К. Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журн. технической физики. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132–1135.
- 9. Гриценко Л.В., Калхозова Ж. К., Кедрук Е.Ю., Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А. Гидротермальный синтез наночастиц ZnO и их фотокаталитические свойств // Вестник ЕНУ. 2019. № 3(128). С. 49–56.
- 10. *Уалиханов Р.Е., Гриценко Л.В., Кедрук Е.Ю., Абдуллин Х.А.* Фотокаталитические свойства наноструктурированного оксида цинка // Вестник КазНИТУ. 2019. № 3(133). С. 542–548
- Арсентьев М.Ю., Тиханов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокомпозитов для суперконденсаторов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 653–664.
- 12. Suo X., Zhao Sh., Ran Yu., Liu H. Effects of oxygen/argon pressure ratio on the structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by magnetron pulsed co-sputtering // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 357. № 7. P. 84.
- Ulyankina A., Leontuev I., Avramenko M., Zhigunov D. Large-scale synthesis of ZnO nanostructures by pulse electrochemical method and their photocatalytic properties // Materials Science in Semiconductor Processing. 2018. V. 76. P. 7–13.
- Norouzzadeh P., Naderali R., Mabhouti Kh., Golzan M. Comparative study on dielectric and structural properties of undoped, Mn-doped, and Ni-doped ZnO nanoparticles by impedance spectroscopy analysis // J. Materials Science: Materials in Electronics. 2019. V. 31. P. 7335–734711.
- 15. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. 3-е издание. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.
- 16. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов композитов. Санкт-Петербург: Химиздат., 2016. 276 с.
- 17. Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. Исследование влияние кислотно – основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 8. С. 1022–1026.
- 18. Налимова С.С., Бобков А.А., Мошников В.А., Шомахов З.В. Исследование формирования слоев станнат цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журн. технической физики. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132–1135.
- Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N.Y.: Wiley, 2005. 616 p.
- 20. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
- Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование лабораторный практикум // Под ред. Мошникова В.А., Александровой О.А. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2015. 248 с.
- 22. Потапов А.А., Гильмутдинов А.Х., Ушаков П.А. Фрактальные элементы и радиосистемы: Физические аспекты. М.: Радиотехника, 2009. 200 с.
- 23. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
- 24. Васильев Р.Б., Вохмянина Д.В. Исследование электрохимических характеристик ультрадисперсной керамики на основе оксида олова методом спектроскопии импеданса. Методическая разработка. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 2011. 15 с.
- 25. Castro R., Spivak Yu., Shevchenko S., Moshnikov V. Low-frequency dielectric relaxation in structures based on macroporous silicon with meso-macroporous skin-layer // Materials. 2021. V. 14. № 10. P. 2471.
- 26. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Moshnikov V.A. Fractal structure and electrical properties of percolation sensor layers // Smart Nanocomposites. 2016. V. 7. № 1. P. 21–26.