

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.03+548.4

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

© 2013 г. И. А. Каурова, Г. М. Кузьмичева*, В. Б. Рыбаков**

Московский государственный открытый университет, Александров
*E-mail: kaurova_irina@mail.ru** *Московский государственный университет тонких химических технологий*** *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Поступила в редакцию 03.11.2011 г.

Проведенное рентгеноструктурное изучение кристаллов ZnO, выращенных гидротермальным методом, показало присутствие дифракционных отражений, позволяющих отнести их к пр. гр. $R\bar{3}m$, а не $R\bar{6}3m$. Найденное распределение Zn1 и Zn2, O1 и O2 по позициям структуры совместно с вакансиями и внедренными атомами цинка позволило объяснить найденную дисимметризацию кинетическим (ростовым) фазовым переходом типа порядок–беспорядок, вызванным упорядочением атомов Zn и O по позициям структуры. Окраска кристаллов уточненных составов $(Zn_{0.975}\square_{0.025})Zn_{i(0.015)}(O_{0.990}\square_{0.010})$ (зеленый) и $(Zn_{0.965}\square_{0.035})Zn_{i(0.035)}O$ (светло-зеленый) связана с разным содержанием кислорода, что подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа и спектрами поглощения. С кислородными вакансиями также связана степень структурного совершенства кристаллов, удельное сопротивление и энергия активации.

DOI: 10.7868/S0023476113020112

ВВЕДЕНИЕ

Цинкит – ZnO (пр. гр. $R\bar{6}3m$, $Z = 2$) является прямозонным, широкозонным полупроводником ($E_g = 3.37$ эВ), обладающим высокой температурой плавления ($T_{пл} = 1975^\circ\text{C}$), плотностью ($\rho = 5.64$ г/см³) и энергией связи экситонов (60 мэВ) [1].

Ввиду активного использования широкозонных кристаллов ZnO в различных областях пьезо-, опто-, микро- и акустоэлектроники, в частности в устройствах на объемных и поверхностных акустических волнах (фильтры, резонаторы, линии задержки), в светоизлучательных приборах и акустоэлектронных усилителях [1–3], особого внимания заслуживает изучение их физических свойств, в частности оптических и электрофизических, и нахождение взаимосвязи характеристик свойств со структурными особенностями кристаллов и их дефектами. Именно они характеризуют материал и возможность его применения. В свою очередь дефекты кристаллической структуры напрямую зависят от методов получения кристаллов и условий их дальнейшей обработки.

В настоящее время основным методом получения крупногабаритных промышленных монокристаллов ZnO является гидротермальный метод, основанный на кристаллизации вещества из перегретых водных растворов при повышенных температурах и давлениях [4–6]. Полученные кристаллы часто содержат металлические примеси, захватываемые из раствора [4], а также соб-

ственные точечные дефекты, которые могут влиять на изменение их физических свойств, в том числе и на окраску. При использовании щелочных сред в процессе выращивания изменяется состав раствора и происходит образование вакансий кислорода и сверхстехиометрических атомов цинка (Zn_i), располагающихся в междоузлиях, координаты которых не определены [5]. Кроме того, в гидротермально выращенных нелегированных кристаллах ZnO экспериментально обнаружены примесные ионы Pb^{3+} , Co^{2+} , Ni^+ , Fe^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Li^{1+} [7–10].

Собственные точечные дефекты изучены в основном на кристаллах ZnO, облученных частицами высоких энергий. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в кристалле цинкита выявлены однозарядные вакансии кислорода (V_O^\bullet) [7]. Методом оптического детектирования магнитного резонанса найдены однозарядные вакансии цинка (V_{Zn}^\bullet) [11], а после облучения электронами при 4.2 К методом оптического детектирования ЭПР – вакансии цинка (V_{Zn}'') [12].

Выращенные кристаллы ZnO практически всегда имеют n -тип проводимости. “Непреднамеренную” проводимость n -типа часто связывают с собственными дефектами, но роль отдельных дефектов остается спорной [13–21]. В частности, кислородные вакансии и междоузельный цинк упоминались как причины n -типа проводимости в ZnO. Однако большинство доказательств влия-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные рентгенографического эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов ZnO

Сингония, пр. гр., Z	тригональная, $P3, 2$	
Образец	$ZnO3$	$ZnO8$
$a, c, \text{Å}$	3.2468(6); 5.2019(9)	3.2444(4); 5.1998(6)
$V, \text{Å}^3$	47.49(3)	47.40(2)
$D_x, \text{г/см}^3$	5.691	5.701
$\mu, \text{мм}^{-1}$	13.01	13.03
$T, \text{К}$	293(2)	
Размер образца, мм	$\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.2$	
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	39.82	39.84
Пределы h, k, l	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7, -11 \leq l \leq 11$	
Число отражений: измеренные/независимые ($I > 2\sigma(I)$)	2355/259	2361/259
Число параметров	19	
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0396P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0822P)^2 + 0.05P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0283	0.0477
wR_2	0.0663	0.1326
S	1.135	1.133

ния собственных точечных дефектов на проводимость основаны на теоретических расчетах, а не на экспериментальных наблюдениях. Так, одно- и двухзарядные вакансии в позициях цинка и кислорода и междоузельные точечные дефекты в кристаллах ZnO теоретически рассчитаны как наиболее вероятные собственные точечные дефекты с помощью метода функционала плотности в приближении локальной плотности [22, 23].

Ввиду активного использования широкозонных кристаллов ZnO в оптоэлектронике особого внимания требует изучение их оптических свойств. Оптическое пропускание цинкита начинается с 26000 см^{-1} (385 нм) и продолжается до 1050 см^{-1} (9500 нм) [1]. Авторы [24] на спектрах пропускания монокристаллов цинкита наблюдали поглощение в области 22500 см^{-1} (~445 нм), придающее кристаллу желтоватую окраску и связанное, по их мнению, с избытком цинка в кристалле ZnO. Присутствие в кристаллах ZnO неконтролируемых примесей также может смещать оптическое пропускание и вызывать образование на оптических спектрах полос поглощения. Так, специально вводимые добавки марганца вызывают интенсивную красную окраску, и оптическое пропускание смещается на 18000 см^{-1} (555 нм); вхождение примеси никеля вызывает образование полос 12400 (~805 нм), 13500 (~840 нм), 15280 (~655 нм), 16400 (~610 нм), 17700 (~565 нм), 22500 см^{-1} (~445 нм), и кристаллы приобретают зеленую окраску, как и ионы кобальта с интенсивной полосой 16000 см^{-1} (~625 нм) [5].

Цель работы – определение вида и концентрации точечных дефектов и нахождение связи между структурными, оптическими и электрофизическими свойствами кристаллов ZnO, выращенных гидротермальным методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы цинкита получены гидротермальным методом в платиновых вкладышах в концентрированных растворах щелочей $4M(\text{KOH}) + 1M(\text{LiOH}) + 0.1M(\text{NH}_4\text{OH})$ на моноэдрических затравках [0001] при температурах кристаллизации $330\text{--}350^\circ\text{C}$, давлении $30\text{--}50 \text{ МПа}$ и прямом перепаде температур $8\text{--}15^\circ\text{C}$ между камерами роста и растворения автоклава (ВНИИСИМС, г. Александров). Раствор щелочи заполнял футеровочный вкладыш в соответствии с рассчитанным коэффициентом заполнения ~70–90% свободного объема вкладыша. В качестве шихты использованы таблетки, спрессованные из порошкообразного реактива оксида цинка марки “ОСЧ”, отожженного при температуре $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Длительность цикла выращивания кристаллов $130\text{--}150$ сут.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) микрофаз кристаллов размером $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ мм}^3$ проведен при комнатной температуре на четырехкружном монокристалльном дифрактометре CAD-4 [25] ($\text{AgK}\alpha$, графитовый монохроматор, ω -сканирование) (табл. 1). Первичная обработка дифракционных данных проводилась по комплексу программ WinGX [26] с введением эмпири-

Таблица 2. Координаты атомов, эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв}} \times 10^2$ (Å²), заселенности позиций μ в исследованных кристаллах ZnO по данным PCA

Параметр	Образцы	
	ZnO3	ZnO8
Zn1 x	2/3	1/3
y	1/3	2/3
z	0.5002(2)	0.39000(7)
μ	1.0	0.93(1)
$U_{\text{экв}}$	0.50(2)	0.250(3)
Zn2 x	1/3	2/3
y	2/3	1/3
z	0.0002(1)	0.88976(4)
μ	0.95(1)	1.0
$U_{\text{экв}}$	0.37(1)	0.150(2)
Zn _i x	0	0
y	0	0
z	0.998(6)	0.3990(6)
μ	0.015(5)	0.035(6)
$U_{\text{экв}}$	0.18	0.089
O1 x	2/3	1/3
y	1/3	2/3
z	0.1189(10)	0.0075(2)
μ	1.0	1.0
$U_{\text{экв}}$	0.39(2)	0.130(3)
O2 x	1/3	2/3
y	2/3	1/3
z	0.6192(10)	0.5067(2)
μ	0.98(1)	1.0
$U_{\text{экв}}$	0.23(3)	0.120(2)

Примечание. Структура ZnO8 – “правая форма”, структура ZnO3 – “левая форма”.

ческой поправки на поглощение. Кристаллическая структура уточнена полноматричным МНК в изотропном и анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ SHELXL97 [27] при учете атомных кривых рассеяния для нейтральных атомов (табл. 2, 3). Фриделевские пары рефлексов не усреднялись. Параметры ячейки определены автоиндексированием по 25 отражениям в интервале углов $18^\circ < \theta < 21^\circ$.

Рентгеновская съемка измельченных в порошок образцов на отражение проведена при комнатной температуре на порошковых дифрактометрах HZG-4 (Ni-фильтр) и ДРОН-3 (графитовый плоский монохроматор, CuK_α) на дифрагированном пучке (пошаговый режим: время набора им-

Таблица 3. Основные межатомные расстояния d (Å) в исследованных кристаллах ZnO по данным PCA

Межатомные расстояния, Å	Образцы	
	ZnO3	ZnO8
Zn1–3 × O2	1.9741(7)	1.9690(4)
–1 × O1	1.9836(21)	1.9888(11)
$\langle \text{Zn1–O} \rangle$	1.9765	1.9740
Zn2–3 × O1	1.9737(7)	1.9707(4)
–1 × O2	1.9817(21)	1.9917(11)
$\langle \text{Zn2–O} \rangle$	1.9757	1.9760
Zn _i –3 × O1	1.9778(42)	
Zn _i –3 × O2		1.9551(9)

пульсов 15 с и величина шага 0.02°) в интервале углов 2θ 10° – 115° . Для предотвращения проявления преимущественной ориентации образцы при съемке вращались. Первичная обработка дифракционных порошковых данных проведена по комплексу программ FullProf-2007 [28, 29]. Параметры элементарной ячейки образцов рассчитаны с помощью программы Dicom 04 [30]. Качественный фазовый анализ образцов, выполненный с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN PDF-2, свидетельствует о получении однофазных образцов.

Рентгенодифракционные исследования плоскополированных пластин ZnO размером $\sim 10 \times 10 \times 1$ мм³ выполнены на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker AXS) (съемка на отражение; CuK_α , $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, отражение [0002]). Измерения выполняли в двухкristальной схеме. Для монохроматизации пучка использовали четырехкратный монохроматор Бартеля (два двухкратных отражений Ge [002] в положении $(n, -n, -n, n)$), полностью убирающий $K_{\alpha 2}$ -линию. Величина дисперсии длины волны CuK_α составляла $\Delta\lambda/\lambda = 5.5 \times 10^{-5}$.

Количественный рентгеноспектральный микроанализ выполнен на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе INCA Penta FETx 3 (OXFORD INSTRUMENTS). С целью исключения эффектов зарядки на объекты наносили тонкую металлическую пленку толщиной 10 нм методом магнетронного распыления. Визуализацию участков, выбранных для измерения химического состава исследуемых объектов, проводили в растровом электронном микроскопе высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500F (JEOL). Разрешение по углероду составляло не менее 30 эВ. Анализ химического состава объектов проводили на пяти участках каждого образца.

Спектры оптического пропускания образцов в виде плоскопараллельных полированных с двух сторон пластин толщиной около 1 мм, изготов-

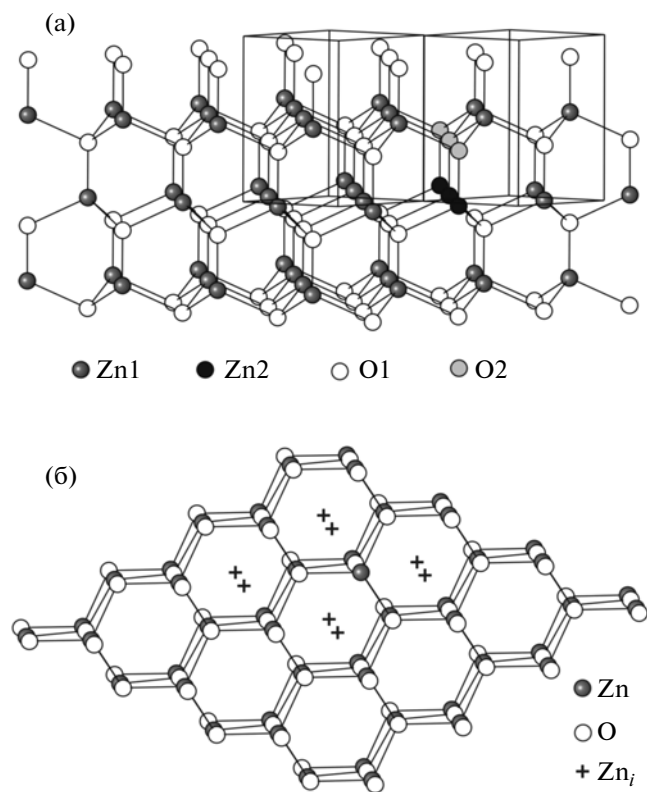


Рис. 1. Кристаллическая структура ZnO: проекция *ac* (а), *ab* (б).

ленных из тех областей кристалла, которые использовались для рентгенографических исследований, регистрировались на спектрофотометре UV-VIS Specord-M40 (Carl Zeiss) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 385–833 нм.

Температурные зависимости удельной проводимости измерены на образцах в виде плоскопараллельных пластин размером $\sim 10 \times 10$ мм² и толщиной ~ 1 –3 мм в интервале температур 20–550°C с помощью тераомметра Е6-13А. Измерение проводилось в течение 1 мин после установления температуры, при переменном токе и низком напряжении ($U = 90$ В). На измеряемые образцы наносились Ni-электроды методом магнетронного напыления. Для контроля температуры (скорость нагрева 3°C/мин) использовалась Pt-термопара (точность измерения $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Температурная зависимость удельной проводимости в диапазоне 20–550°C соответствует соотношению $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/KT}$, по которому определяли значение энергии активации E_a . Значение удельного электрического сопротивления определяли при 400°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ZnO кристаллизуется в структурном типе вюрцита (пр. гр. $P6_3mc$, $Z = 2$), не имеющем центра

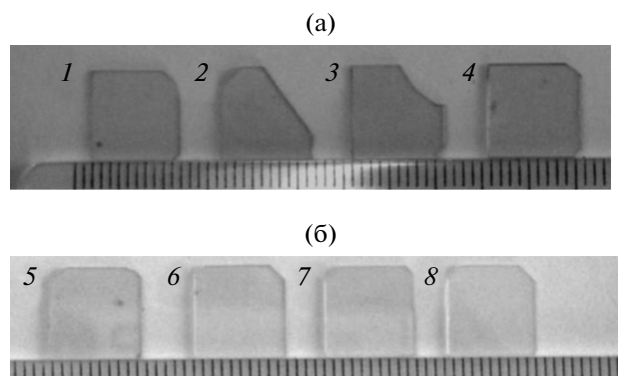


Рис. 2. Внешний вид образцов серий I (а) и II (б), где номера 1–8 соответствуют номерам образцов ZnO1–ZnO8.

симметрии и обладающем полярной осью, параллельной направлению $[0001]$ (рис. 1). Атомы кислорода в структуре ZnO образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы цинка занимают половину тетраэдрических пустот (точнее, атомы Zn и O находятся в тригональных пирамидах вследствие симметрии позиций $3m$) с координатами $1/3 \ 2/3 \ 0$ и $1/3 \ 2/3 \ z$ с $z = 0.3819$ соответственно.

Объекты исследования – восемь образцов ZnO, разделенные по цвету на две серии: серия I – зеленые (образцы ZnO1–ZnO4); серия II – светло-зеленые (образцы ZnO5–ZnO8) кристаллы (рис. 2).

Полученные параметры элементарных ячеек образцов серий I и II отличаются друг от друга, причем для образцов серии I выявлено большее различие параметров между собой ($a = 3.2453(4)$ – $3.2612(3)$ Å, $\Delta \sim 0.016$ Å; $c = 5.170(2)$ – $5.208(2)$ Å, $\Delta \sim 0.04$ Å), чем для образцов серии II ($a = 3.2542(3)$ – $3.2598(2)$ Å, $\Delta \sim 0.006$ Å; $c = 5.190(2)$ – $5.201(1)$ Å, $\Delta \sim 0.01$ Å). В связи с тем что параметры ячейки и цвет образцов являются своеобразными индикаторами состава, можно ожидать, что составы у этих образцов разные, причем в первом случае вариация составов больше.

На порошковых дифрактограммах образцов обеих серий (рис. 3а) выявлен дополнительный пик в области $2\theta = 17.20^\circ$ – 17.40° (рис. 3б) с межплоскостным расстоянием $d \sim 5.19$ Å, соответствующим отражению $[0001]$, которое не подчиняется законам погасания пр. гр. $P6_3mc$. Интенсивность данного пика в ~ 400 раз меньше интенсивности самого сильного отражения $[0002]$. Необходимо отметить, что данный пик не может относиться ни к CuK_β -линии, ни к какой-либо примесной фазе. В результате РСА микрочастей образцов ZnO3 (серия I) и ZnO8 (серия II) также обнаружены дополнительные отражения ($\sim 9\%$), не принадлежащие пр. гр. $P6_3mc$. Эти отражения были успешно проиндексированы в пр. гр. $P3$.

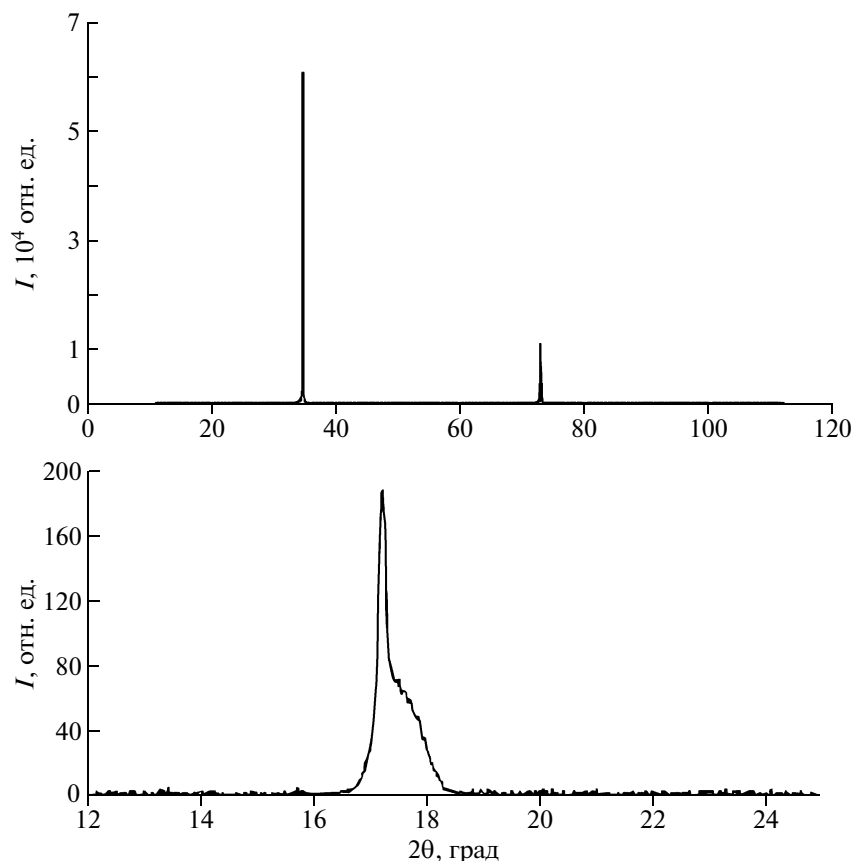


Рис. 3. Дифрактограмма образца в интервалах углов 2θ 10° – 120° (а) и 12° – 25° (б).

В табл. 1–4 приведены результаты РСА кристаллов ZnO_3 (серия I) и ZnO_8 (серия II) в рамках пр. гр. $R\bar{3}$. Уточненный состав ZnO_3 может быть записан в виде $Zn_{0.975}\square_{0.025}Zn_{0.015(i)}(O_{0.990}\square_{0.010})$ или $[(Zn1_{0.500})(Zn2_{0.475(5)}\square_{0.025})]Zn_{0.015(5)(i)}[(O1_{0.500}O2_{0.490(6)}\square_{0.010})]$, т.е. с вакансиями в позициях $Zn2$ (V_{Zn}'') и $O2$ (V_O^\bullet) и междуузельными атомами цинка – Zn_i . Микрочасть образца ZnO_8 имеет состав $(Zn_{0.965}\square_{0.035})Zn_{0.035(i)}O[(Zn1_{0.465(6)}\square_{0.035})(Zn2_{0.500})]Zn_{0.035(6)(i)}[(O1_{0.500})(O2_{0.500})]$ с вакансиями только в позиции $Zn1$ (V_{Zn}'') и междуузельными атомами

цинка – Zn_i^\bullet . Таким образом, составы этих кристаллов различаются содержанием кислорода (в ZnO_3 присутствуют кислородные вакансии, а в ZnO_8 их нет) и цинка в основных (концентрация V_{Zn}'' в ZnO_3 меньше) и междуузельных (концентрация Zn_i^\bullet в ZnO_3 меньше) позициях структуры (табл. 2, 4).

Полученные результаты согласуются с результатами рентгеноспектрального микроанализа: в данных кристаллах отсутствуют примесные атомы (с учетом точности определения) и в составе кристалла серии II содержится больше кислорода

Таблица 4. Уточненные составы образцов, определенные методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (стехиометрия: Zn – 73.27 мас. %; O – 26.73 мас. %) и рентгеноструктурного анализа (РСА)

РСМА, мас. %		РСА
ZnO_3	O – 26.36(2) Zn – 73.64(2)	$[Zn1_{0.500}(Zn2_{0.475(5)}\square_{0.025})]Zn_{0.015(5)(i)}[(O1_{0.500}O2_{0.490(6)}\square_{0.010})]$
ZnO_8	$Zn_{1.0050(3)}O_{0.986(1)}$ O – 26.50(17) Zn – 73.50(17) $Zn_{1.003(2)}O_{0.991(7)}$	$[(Zn1_{0.465(6)}\square_{0.035})Zn2_{0.500}]Zn_{0.035(6)(i)}(O1_{0.500})(O2_{0.500})$

Таблица 5. Теоретические (b_1), экспериментальные интегральные (b) и физические (b_2) значения полуширины дифракционных отражений кристаллов ZnO

Образец	Направление роста	Срез	θ°	hkl	$b_1, \text{с}$	$b, \text{с}$	$b_2, \text{с}$
ZnO3	$\langle 0001 \rangle$	Z	34.43	0002	19.9	35.0	28.8
ZnO8						30.0	22.4

по сравнению с кристаллом серии I (табл. 4). Кроме того, уточненные составы позиций коррелируют и с межатомными расстояниями катион–анион: $d_{\text{Zn1-O}}(\text{ZnO3}) > d_{\text{Zn1-O}}(\text{ZnO8})$ и $d_{\text{Zn2-O}}(\text{ZnO3}) < d_{\text{Zn2-O}}(\text{ZnO8})$ (табл. 4).

Внедренные катионы цинка занимают позицию 00x, т.е. расположены в каналах (рис. 16) с треугольной координацией (табл. 3). Вероятно, чередование заполненных и незаполненных “слоев” Zn и O в структуре ZnO приводит к понижению симметрии в локальной области кристалла (рис. 16). В данном случае имеет место кинетический (ростовой) фазовый переход типа порядок–беспорядок без изменения параметра элементарной ячейки и структурного типа, но с изменением симметрии [31].

Параметры ячейки микрочасти образца ZnO3 ($a = 3.2468(6)$, $c = 5.2019(9)$ Å) больше по сравнению с микрочастью образца ZnO8 ($a = 3.2444(4)$, $c = 5.1998(6)$ Å). Это можно объяснить или подав-

ляющим влиянием V_{Zn}'' на параметры ячейки по сравнению с другими точечными дефектами, или найденным упорядочением атомов цинка и кислорода по кристаллографическим позициям структуры ZnO3 в отличие от упорядочения только атомов цинка в структуре ZnO8, что, как известно, вызывает не связанное с составом увеличение параметров элементарной ячейки. Параметры ячейки измельченного в порошок кристалла ZnO3 ($a = 3.2489(1)$, $c = 5.201(2)$ Å), наоборот, меньше по сравнению с параметрами измельченного в порошок кристалла ZnO8 ($a = 3.2542(2)$, $c = 5.201(1)$ Å), что объясняется неравномерностью состава по образцу, с одной стороны, и некорректностью сопоставления параметров ячейки, определенных при разных условиях эксперимента [32], с другой.

Полуширины кривых дифракционных отражений (КДО) кристалл-монокроматора (b_1) и исследуемого кристалла (b_2) связаны с экспериментальной интегральной полушириной КДО (b) соотношением

$$b^2 = b_1^2 + b_2^2 + b_{\text{инстр}}^2 + b_{\text{дисп}}^2,$$

где $b_{\text{дисп}}$ (дисперсионное уширение) = $5.9''$, $b_{\text{инстр}}$ (инструментальное уширение) = $b_1 = 11''$.

Сравнение теоретических (b_1) и физических (b_2) значений полуширины дифракционных отражений ZnO показало, что среди изученных кристаллов более совершенным является образец ZnO8 с наименьшей разницей между приведенными выше значениями (табл. 5, рис. 4). Именно этот образец характеризуется отсутствием кислородных вакансий (в пределах точности расчета).

Оптическое пропускание изученных кристаллов цинкита начинается в области ~ 385 нм (26000 см^{-1}), что связано с прямым межзонным переходом, который обусловлен шириной запрещенной зоны (рис. 5). На спектрах оптического пропускания образцов серии I присутствуют две полосы поглощения в области ~ 445 нм ($\sim 22500 \text{ см}^{-1}$) и ~ 625 нм ($\sim 16000 \text{ см}^{-1}$) (рис. 5а), тогда как на спектрах пропускания образцов серии II есть лишь небольшое поглощение в области ~ 445 нм (рис. 5б). Сопоставление результатов структурного анализа (табл. 4) и спектров оптического пропускания (рис. 5) позволило установить, что полоса поглощения в области ~ 445 нм связана с наличием в структуре кислородных вакансий (по данным [24] – с избытком цинка, что, в принципе, одно и то же). Полоса поглощения в области ~ 625 нм, вероятно, отвечает за окраску кристаллов, т.е. с этой полосой связан центр окраски (V_{O}'' , ne') $^\times$ – вакансия кислорода и локализованный электрон – подобно сильным пьезоэлектрикам семейства лангсита [33, 34]. Яркую окраску кристаллам цинкита могут придавать ионы кобальта и никеля [5], которые по данным

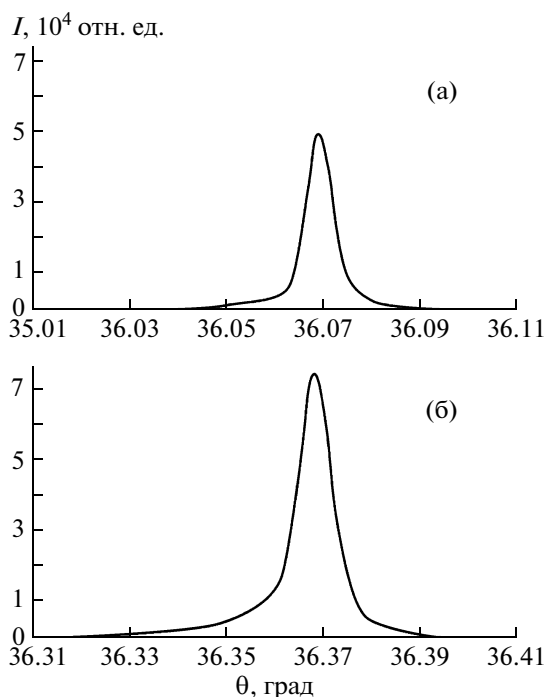


Рис. 4. Кривые дифракционных отражений (отражение 0002): образцы ZnO3 (а) и ZnO8 (б).

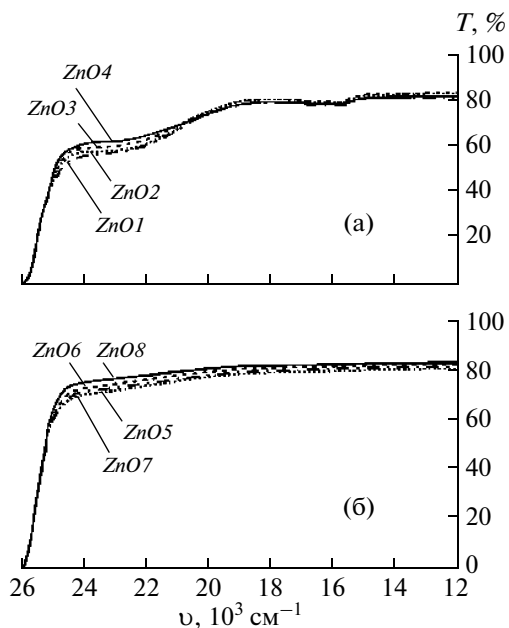


Рис. 5. Спектры оптического пропускания кристаллов серий I (а) и II (б).

рентгеноспектрального микроанализа в составе исследуемых кристаллов отсутствуют.

На основе температурных зависимостей удельной электропроводности (рис. 6) для кристаллов цинкита серий I и II рассчитаны значения удельного сопротивления (ρ) и энергии активации (табл. 6). Из табл. 6 видно, что значения удельного сопротивления достаточно сильно различаются для образцов разных серий: для образцов ZnO5–ZnO8 серии II значения ρ имеют большие значения по сравнению с образцами ZnO1–ZnO4 серии I, так же как и значения энергии активации, причем в пределах каждой серии эти величины различаются незначительно.

Таким образом, в результате соотнесения данных РСА для образцов I и II серий (табл. 4) с результатами исследований температурных зависимостей удельной электропроводности (рис. 6, табл. 6), вероятно, на электрофизические свойства ZnO, на их окраску и общее структурное совершенство преимущественно оказывают влияние кислородные вакансии. Аналогичные результаты получены для нецентросимметричных кристаллов семейства лангсита [35, 36], в структуре которых аналогично цинкиту имеются тригонально-пирамидальные позиции, они обладают схожими с кристаллами цинкита величинами плотности и температурной устойчивости, а также оптическими и пьезоэлектрическими характеристиками.

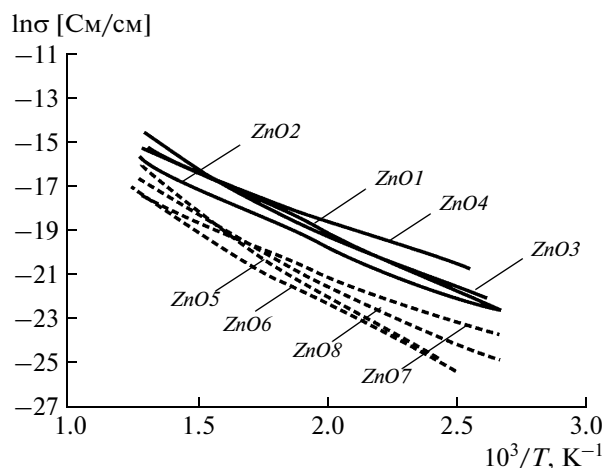


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности для кристаллов серий I и II.

ВЫВОДЫ

В результате рентгенографических исследований в структуре кристаллов ZnO найдены вакансии в позиции цинка (V_{Zn}'') и кислорода ($V_O^{\cdot\cdot}$) и междуузельные атомы цинка ($Zn_i^{\cdot\cdot}$), причем содержание кислородных вакансий в кристаллах I серии больше по сравнению с кристаллами II серии. В структуре дефектных кристаллов ZnO выявлено чередование заполненных и незаполненных “слоев” Zn и O, приводящих к понижению симметрии в локальной области кристалла (переход от пр. гр. $R\bar{6}_3mc$ к $P3$).

Найдено влияние состава кристаллов на характер спектров оптического пропускания: полоса поглощения в области ~445 нм связана с кислородными вакансиями, а полоса поглощения в области ~625 нм отвечает за окраску кристаллов. Эти данные могут быть использованы для первичной характеристики дефектности кристаллов по данным спектрофотометрии.

Установлена связь структурного совершенства кристаллов цинкита, их удельного сопротивле-

Таблица 6. Электрофизические свойства кристаллов ZnO

Образец		ρ , Ом см (400°C)	E_a , эВ
Серия I	ZnO1	$1.3(1) \times 10^7$	0.38(9)
	ZnO2	$4.9(1) \times 10^7$	0.36(8)
	ZnO3	$1.6(1) \times 10^7$	0.38(9)
	ZnO4	$1.2(1) \times 10^7$	0.34(8)
Серия II	ZnO5	$1.1(1) \times 10^8$	0.6(1)
	ZnO6	$2.5(1) \times 10^8$	0.6(1)
	ZnO7	$1.0(1) \times 10^8$	0.44(9)
	ZnO8	$1.5(1) \times 10^8$	0.51(9)

ния и энергии активации с кислородными вакансиями.

Авторы выражают благодарность М.И. Вороновой (НИТУ “МИСиС”, Москва) за проведение рентгенодифракционных экспериментов и Н.В. Садовской (ФГУП “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”) за рентгеноспектральные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 163 с.
2. Brown E.H. Zinc oxide: Properties and applications. New York: Pergamon press, 1976. 112 p.
3. Синтез минералов. Александров: ВНИИСИМС, 2000. 662 с.
4. Кортунова Е.В., Лютин В.И. // Тр. ВНИИСИМС. 1997. Т. XIV. С. 31.
5. Дубовский А.Б., Кортунова Е.В. // Новые промышленные технологии. 2007. № 1. С. 38.
6. Dem'yanets L.N., Lyutin V.I. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310 P. 993.
7. Vlasenko L.S. // Physica B. 2009. V. 404. P. 4774.
8. Walsh W.M., Rupp L.W. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 952.
9. Holton W.C., Schneider J., Estle T.L. // Phys. Rev. A. 1964. V. 133. P. 1638.
10. Jiang Y., Giles N.C., Halliburton L.E. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 093706.
11. Son N.T., Ivanov I.G., Kuznetsov A. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 1006.
12. Vlasenko L.S., Watkins G.D. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 035203.
13. Hutson A.R. // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 222.
14. Thomas D.G. // J. Phys. Chem. Solid. 1957. V. 3. P. 229.
15. Mohanty G.P., Azaroff L.V. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1268.
16. Hausmann A., Tuerle W. // J. Phys. 1973. V. 259. P. 189.
17. Hoffmann K., Hahn D. // Phys. Status Solidi. A. 1974. V. 24. P. 637.
18. Utsch B., Hausmann A. // J. Phys. B. 1975. V. 21. P. 27.
19. Hausmann A., Utsch B. // J. Phys. B. 1975. V. 21. P. 217.
20. Hagemark K.I. // J. Solid State Chem. 1976. V. 16. P. 293.
21. Neumann G. Current Topics in Materials Science. V. 7. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1981. 152 p.
22. Janotti A., Van de Walle C.G. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. P. 58.
23. Van de Walle C.G. // Physica B. 2001. V. 308–310. P. 899.
24. Лобачев А.Н., Кузьмина И.П., Шалдин Ю.В. и др. Рост кристаллов из высокотемпературных растворов. М.: Наука, 1977. 158 с.
25. Enraf-Nonius. CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius. Delft. The Netherlands. 1989.
26. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
27. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
28. Филонова Е.А., Пирогов А.Н. Элементы структурного анализа. Метод FULLPROF как один из методов обработки дифракционных данных. Метод. указания для студентов хим. фак. Екатеринбург: УрГУ, 2005. 35с.
29. Филонова Е.А. Элементы структурного анализа. Ч. 2. Рекомендации к использованию метода Ритвельда для обработки дифракционных данных. Метод. указания для студентов хим. фак. Екатеринбург: УрГУ, 2006. 32 с.
30. Boulif A., Louer D. // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 724.
31. Чернов А.А. // УФН. 1970. Т. 100. С. 277.
32. Тюнина Е.А., Каурова И.А., Кузьмичева Г.М. и др. // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5. № 1. С. 57.
33. Кузьмичева Г.М., Захарко О., Тюнина Е.А. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 989.
34. Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1100.
35. Доморощина Е.Н., Дубовский А.Б., Кузьмичева Г.М. и др. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 11. С. 1378.
36. Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Дубовский А.Б. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1251.