

УДК 544.22; 538.915
PACS 61.72.-y, 73.63.-b

Дефектная структура и механизмы проводимости в наноструктурированных оксидных плёнках, полученных методом спрей-пиролиза

Т. О. Зинченко

Пензенский государственный университет, Пенза, Россия
scar0243@gmail.com

Исследована дефектная структура и механизмы электронной проводимости в наноструктурированных плёнках прозрачных проводящих оксидов ZnO и SnO₂, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза при температурах 450–550°C. Комплексными методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и температурных измерений электропроводности в диапазоне 77–400 К выполнена идентификация основных типов точечных дефектов и проведён детальный анализ их влияния на электронные транспортные свойства. Размер кристаллитов составил 15–35 нм для ZnO и 20–45 нм для SnO₂. Концентрация носителей заряда достигает $(2\text{--}8)\cdot10^{17}$ см⁻³ для ZnO и $(5\text{--}15)\cdot10^{17}$ см⁻³ для SnO₂, подвижность электронов при комнатной температуре составляет 15–25 см²/(В·с) и 8–18 см²/(В·с) соответственно. Установлено, что проводимость плёнок определяется совокупностью трех основных процессов: внутризёренным транспортом электронов по зоне проводимости, туннелированием через потенциальные барьеры высотой 80–120 мэВ на межзёренных границах и термически активированной прыжковой проводимостью по дефектным состояниям. Впервые предложена комплексная физическая модель проводимости, учитывающая морфологические особенности наноструктурированных плёнок, размерное распределение зёрен и энергетическое распределение дефектных состояний. Методами ЭПР- и ФЛ-спектроскопии показано, что кислородные вакансии V_O (*g*-фактор 1.959) и межузельные атомы цинка Zn_i (*g*-фактор 2.024) являются основными донорными центрами в ZnO, тогда как в SnO₂ доминируют кислородные вакансии (*g*-фактор 1.930) и дефектные комплексы. Квантово-химические расчеты в приближении DFT+U подтвердили энергию образования дефектов: 3.2 эВ для V_O и 2.8 эВ для Zn_i в ZnO. Разработанная модель успешно описывает экспериментальные температурные зависимости электропроводности и позволяет количественно предсказывать электрические свойства оксидных плёнок в зависимости от условий синтеза, что открывает возможности для целенаправленной оптимизации технологических параметров получения прозрачных проводящих покрытий с заданными функциональными характеристиками.

Ключевые слова: тонкие плёнки; оксиды металлов; спрей-пиролиз; дефектная структура; проводимость; точечные дефекты; межзёренные границы; электронная структура; оксид цинка; оксид олова; наноструктуры; прозрачные проводящие оксиды

Поступила в редакцию 24.07.2025; после рецензии 21.10.2025; принята к опубликованию 21.10.2025

Defect structure and conductivity mechanisms in nanostructured oxide films obtained by spray pyrolysis method

T. O. Zinchenko

Penza State University, Penza, Russia
scar0243@gmail.com

The defect structure and electronic conductivity mechanisms in nanostructured films of transparent conducting oxides ZnO and SnO₂ obtained by spray pyrolysis were investigated. Using electron paramagnetic resonance (EPR), photoluminescence (PL) spectroscopy, and temperature-dependent electrical conductivity measurements, the main types of defects were identified, and their influence on transport properties was analyzed. It has been established that the film conductivity is determined by a combination of processes: intragrain electron transport through the conduction band, tunneling through potential barriers at grain boundaries, and thermally activated conductivity through defect states. The paper proposes a new conductivity model that takes into account the morphological features of nanostructured films and the energy distribution of defect states. It is shown that oxygen vacancies V_O and interstitial zinc atoms Zn_i are the main donor centers in ZnO, while oxygen vacancies and impurity atoms dominate in SnO₂. The developed model allows predicting the electrical properties of oxide films depending on synthesis conditions and can be used to optimize technological parameters for obtaining transparent conducting coatings.

Keywords: thin films; metal oxides; spray pyrolysis; defect structure; conductivity; point defects; grain boundaries; electronic structure; zinc oxide; tin oxide; nanostructures; transparent conducting oxides

Received 24 July 2025; revised 21 October 2025; accepted 21 October 2025

doi: 10.17072/1994-3598-2025-4-16-23

1. Введение

Прозрачные проводящие оксиды (ППО) находят широкое применение в современной наноэлектронике благодаря уникальному сочетанию высокой электропроводности и оптической прозрачности в видимом диапазоне спектра [1–3]. Среди различных оксидных материалов особое внимание привлекают плёнки ZnO и SnO₂, которые обладают широкой запрещённой зоной (~3.3–3.7 эВ), высокой подвижностью носителей заряда и стабильностью при повышенных температурах [4–6].

Технология спрей-пиролиза является одним из наиболее перспективных методов получения тонкоплёночных оксидных покрытий благодаря простоте реализации, возможности получения больших площадей покрытий и контролируемому составу плёнок [7–9]. Однако электрические свойства плёнок, синтезированных данным методом, существенно зависят от дефектной структуры, которая формируется в процессе высокотемпературного разложения прекурсоров [10–12].

Анализ современной литературы показывает, что механизмы проводимости в нанокристаллических оксидных плёнках изучены недостаточно полно. Большинство исследований [13–16] фокусируется на макроскопических электрических характеристиках, не учитывая влияние дефектной структуры на микроскопические механизмы переноса заряда. В работах [17–19] рассматриваются отдельные типы дефектов, однако отсутствует комплексный подход к моделированию проводимости с учетом всех значимых факторов.

Особую сложность представляет анализ транспортных свойств наноструктурированных плёнок, где размер кристаллитов сопоставим с длиной сво-

бодного пробега электронов [20–22]. В таких системах межзёренные границы играют определяющую роль в формировании электропроводности, создавая потенциальные барьеры для движения носителей заряда [23–25].

Несмотря на значительный прогресс в понимании физики дефектов в объёмных оксидных материалах [26–28], влияние наноразмерных эффектов на дефектообразование и электронные свойства тонких плёнок остаётся малоизученным вопросом. Это создает существенный пробел в теоретическом описании проводимости наноструктурированных оксидов и затрудняет оптимизацию их функциональных характеристик.

Целью настоящей работы является комплексное исследование дефектной структуры наноструктурированных плёнок ZnO и SnO₂, полученных методом спрей-пиролиза, и разработка физической модели проводимости, учитывающей влияние различных типов дефектов на транспортные свойства.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Идентификация основных типов дефектов в оксидных плёнках методами ЭПР- и ФЛ-спектроскопии.
2. Анализ температурных зависимостей электропроводности и определение механизмов переноса заряда.
3. Исследование влияния морфологии плёнок на их электрические свойства.
4. Разработка математической модели проводимости с учетом дефектных состояний и межзёренных границ.
5. Установление корреляций между условиями синтеза, дефектной структурой и электронными свойствами плёнок.

2. Материалы и методы

Плёнки ZnO и SnO₂ получали методом ультразвукового спрей-пиролиза на подложках из стекла и кварца при температуре 450–550°C. В качестве прекурсоров использовали водные растворы Zn(CH₃COO)₂·2H₂O и SnCl₄·5H₂O с концентрацией 0.1–0.3 М. Распыление осуществлялось ультразвуковым генератором частотой 1.7 МГц при скорости подачи раствора 2–5 мл/мин и расходе газоснителя (сжатый воздух) 10–15 л/мин. Схема процесса спрей-пиролиза представлена на рис. 1.

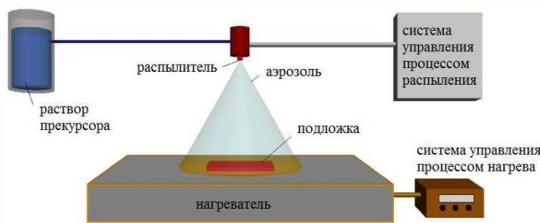


Рис. 1. Схема процесса спрей-пиролиза и формирования дефектной структуры

Морфологию и кристаллическую структуру плёнок исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JSM-6390LV и рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением Cu Kα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.1)$$

где β – полуширина дифракционного максимума на половине высоты.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker EMX при комнатной температуре в X-диапазоне частот (9.5 ГГц) с модуляцией магнитного поля 100 кГц. Спектры фотолюминесценции измеряли на установке Horiba Jobin Yvon FluoroLog-3 при возбуждении излучением с длиной волны 325 нм при температурах 77–300 К.

Электрические измерения проводили четырёхзондовым методом на установке Keithley 2400 в диапазоне температур 77–400 К в атмосфере сухого азота. Контакты формировали напылением серебряных электродов через теневые маски. Проводимость носителей заряда и их концентрацию определяли методом эффекта Холла на установке Lake Shore 7707A в магнитном поле до 1.5 Тл.

Оптические свойства исследовали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 в диапазоне 300–2500 нм. Толщину плёнок измеряли на профилометре Veeco Dektak 150 и методом эллипсометрии на приборе J.A. Woollam M-2000.

Квантово-химические расчёты электронной структуры дефектных состояний выполняли в приближении теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета VASP с

псевдопотенциалами PAW и функционалом PBE+U. Для ZnO использовали параметры Hubbard: U(Zn-3d) = 10.5 эВ, U(O-2p) = 7.0 эВ; для SnO₂: U(Sn-4d) = 2.5 эВ.

3. Результаты исследования

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что все исследуемые плёнки кристаллизуются в соответствующих стабильных фазах: ZnO – в структуре вюрцита (пр. гр. P6₃mc), SnO₂ – в структуре рутила (пр. гр. P4₂/mnm). Средний размер кристаллитов составляет 15–33 нм для ZnO и 22–41 нм для SnO₂ в зависимости от температуры синтеза (табл. 1).

Таблица 1. Структурные параметры оксидных плёнок

Материал	Температура синтеза, °C	Размер зёрен, нм	Микронапряжения, %
ZnO	450	15 ± 3	0.85
ZnO	500	23 ± 3	0.62
ZnO	550	33 ± 3	0.45
SnO ₂	450	22 ± 3	0.78
SnO ₂	500	32 ± 3	0.56
SnO ₂	550	41 ± 3	0.38

Таблица 2. Морфологические параметры оксидных плёнок

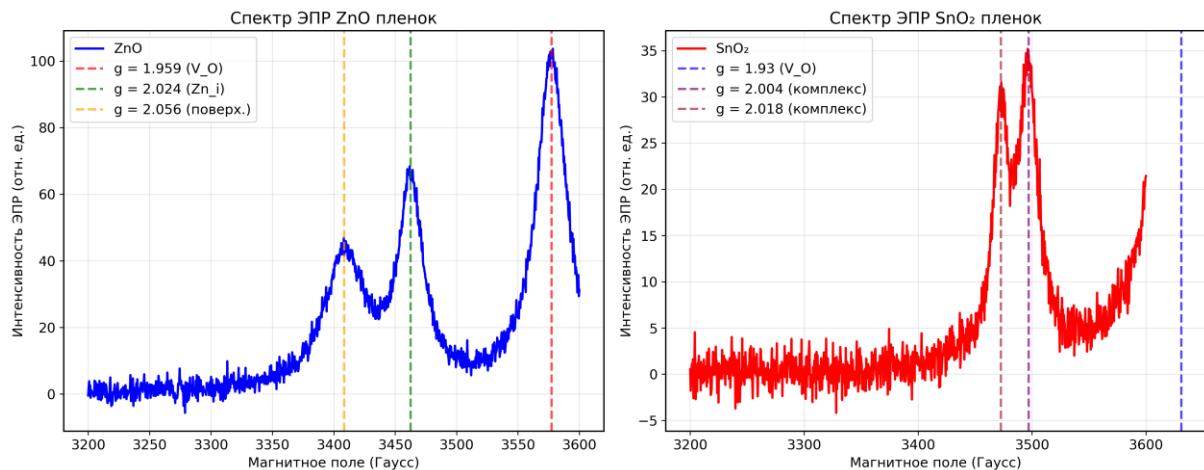
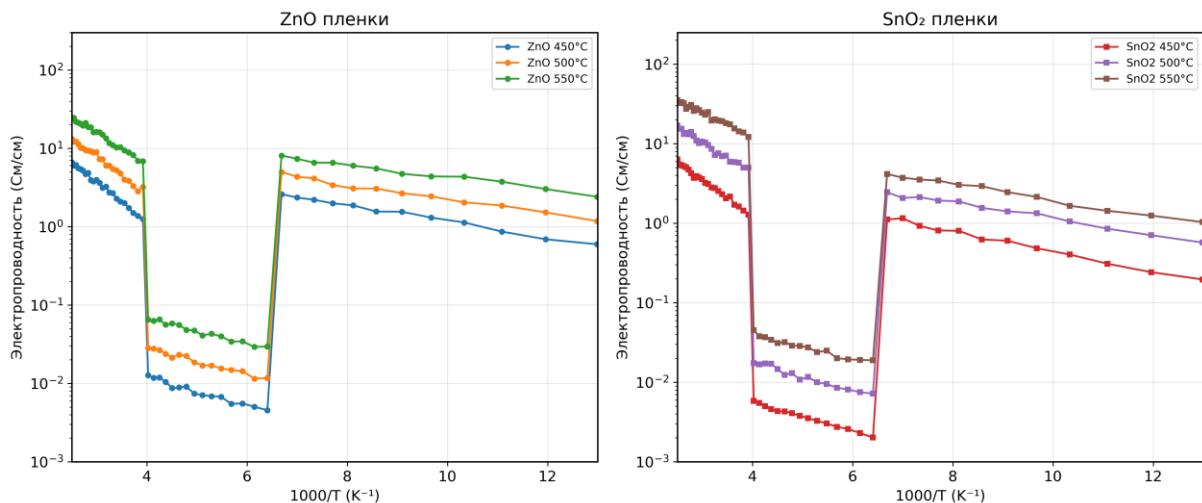
Материал	Температура синтеза, °C	Ra, нм	Пористость, %
ZnO	450	2.8	12.5
ZnO	500	3.6	8.3
ZnO	550	4.5	5.2
SnO ₂	450	3.4	15.8
SnO ₂	500	4.8	11.2
SnO ₂	550	6.0	7.6

Морфологические исследования (табл. 2) методом растровой электронной микроскопии показали, что плёнки ZnO и SnO₂ имеют развитую наноструктурированную поверхность с характерными морфологическими особенностями, зависящими от условий синтеза.

Расчёт размера кристаллитов по формуле Шеррера показал хорошее согласие с данными электронной микроскопии. Микронапряжения в плёнках, рассчитанные по уширению дифракционных максимумов, уменьшаются с ростом температуры синтеза от 0.85% до 0.45% для ZnO и от 0.78% до 0.38% для SnO₂.

Степень текстурированности плёнок, определённая как отношение интенсивностей преимущественных рефлексов к сумме всех пиков, составляет 0.65–0.82 для направления [002] в ZnO и 0.58–0.74 для направления [110] в SnO₂.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии выявили, что шероховатость поверхности

Рис. 2. Спектры ЭПР ZnO и SnO₂ тонких пленокРис. 3. Температурные зависимости электропроводности ZnO и SnO₂ тонких пленок

пленок составляет $R_a = 2.5\text{--}4.8$ нм для ZnO и $R_a = 3.2\text{--}6.1$ нм для SnO₂ в зависимости от температуры синтеза. Увеличение температуры приводит к росту шероховатости вследствие укрупнения зёрен.

Спектры ЭПР (рис. 2) пленок ZnO демонстрируют наличие нескольких типов парамагнитных центров. Сигнал с g -фактором 1.959 соответствует мелким донорным состояниям, связанным с кислородными вакансиями V_O. Линия с $g = 2.024$ относится к междузельным атомам цинка Zn_i, а сигнал при $g = 2.056$ – к поверхностным дефектам на границах зёрен.

Для пленок SnO₂ основной сигнал ЭПР (рис. 2) наблюдается при $g = 1.930$, что характерно для электронов, захваченных на кислородные ваканси. Дополнительные линии при $g = 2.004$ и $g = 2.018$ связываются с различными конфигурациями дефектных комплексов.

Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ для всех исследуемых пленок демонстрируют немонотонное поведение (рис. 3). В области низких температур ($T < 150$ К) наблюдается активационный характер проводимости с энергией ак-

тивации $E_{a1} = 15\text{--}25$ мэВ, что соответствует ионизации мелких донорных уровней.

Спектры фотолюминесценции ZnO содержат УФ полосу при 380 нм (экситонное излучение) и широкую видимую полосу в области 500–700 нм, обусловленную дефектными состояниями. Деконволюция видимой полосы выявляет компоненты при 520 нм (V_O), 580 нм (Zn_i) и 630 нм (кислородные ваканси в комплексах).

Спектры ФЛ пленок SnO₂ характеризуются более сложной структурой с максимумами при 440, 480, 525 и 590 нм, что указывает на присутствие различных дефектных центров и их комплексов.

При промежуточных температурах (150–250 К) проводимость описывается моделью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right), \quad (3.1)$$

где T_0 – характеристическая температура.

В высокотемпературной области ($T > 250$ К) доминирует термически активированная проводи-

мость через барьеры на межзёренных границах с энергией активации $E_{a2} = 80\text{--}120$ мэВ для ZnO и $60\text{--}90$ мэВ для SnO₂.

Концентрация носителей заряда составляет $(2\text{--}8)\cdot10^{17}$ см⁻³ для ZnO и $(5\text{--}15)\cdot10^{17}$ см⁻³ для SnO₂. Подвижность электронов при комнатной температуре достигает $15\text{--}25$ см²/(В·с) для ZnO и $8\text{--}18$ см²/(В·с) для SnO₂.

Квантово-химические расчёты показывают, что энергии образования основных дефектов в ZnO составляют: $E_f(V_0) = 3.2$ эВ, $E_f(Zn_i) = 2.8$ эВ, $E_f(V_{Zn}) = 3.8$ эВ. Для SnO₂: $E_f(V_0) = 4.1$ эВ, $E_f(Sn_i) = 4.5$ эВ, $E_f(V_{Sn}) = 5.2$ эВ.

Оптические исследования, представленные в табл. 3, показали, что все плёнки обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне спектра. Коэффициент пропускания составляет 80–95% для ZnO и 75–90% для SnO₂ в области 400–800 нм. Край поглощения для ZnO находится при 370–380 нм, для SnO₂ – при 320–330 нм.

Ширина запрещённой зоны, определённая методом Таука по спектрам поглощения, составляет $E_g = 3.28\text{--}3.35$ эВ для ZnO и $E_g = 3.65\text{--}3.72$ эВ для SnO₂. Наблюдается небольшое увеличение ширины запрещённой зоны с ростом температуры синтеза, что связано с уменьшением концентрации дефектов и улучшением кристалличности.

Таблица 3. Оптические параметры оксидных плёнок

Материал	Температура синтеза, °C	Пропускание, %	E_g , эВ	n (550 нм)
ZnO	450	82	3.28	1.98
ZnO	500	88	3.31	2.01
ZnO	550	92	3.35	2.04
SnO ₂	450	78	3.65	1.92
SnO ₂	500	84	3.68	1.95
SnO ₂	550	89	3.72	1.98

Показатель преломления, измеренный методом эллипсометрии при длине волны 550 нм, возрастает с увеличением температуры синтеза от 1.98 до 2.04 для ZnO и от 1.92 до 1.98 для SnO₂, что коррелирует с увеличением плотности плёнок.

4. Обсуждение и заключения

Полученные экспериментальные данные позволяют построить комплексную картину дефектной структуры и механизмов проводимости в наноструктурированных оксидных плёнках.

Основными донорными дефектами в ZnO являются кислородные вакансии V_O и межузельные атомы цинка Zn_i, что подтверждается результатами ЭПР и ФЛ спектроскопии. Концентрация этих дефектов напрямую коррелирует с электропроводностью плёнок и зависит от условий синтеза. Увеличение температуры осаждения с 450 до 550 °C

приводит к снижению концентрации дефектов за счёт улучшения кристалличности плёнок.

Для плёнок SnO₂ доминирующую роль играют кислородные вакансии, энергия образования которых выше, чем в ZnO, что объясняет меньшую концентрацию носителей заряда при аналогичных условиях синтеза.

Предложенная модель проводимости учитывает три основных механизма переноса заряда:

1. Внутризёрненная проводимость по зоне проводимости:

$$\sigma_{grain} = en\mu_{grain}, \quad (4.1)$$

где n – концентрация электронов, μ_{grain} – внутризёрненная подвижность.

2. Межзёрненная проводимость через потенциальные барьеры:

$$\sigma_{gb} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{gb}}{kT}\right), \quad (4.2)$$

где E_{gb} – высота барьера на границе зерна.

3. Прыжковая проводимость по дефектным состояниям:

$$\sigma_{hop} = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right). \quad (4.3)$$

Общая проводимость определяется параллельным включением этих каналов:

$$\sigma_{total} = \sigma_{grain} + \sigma_{gb} + \sigma_{hop}. \quad (4.4)$$

Разработанная модель успешно описывает экспериментальные температурные зависимости во всем исследуемом диапазоне и позволяет количественно оценить вклад каждого механизма в общую проводимость.

Установлено, что при комнатной температуре основной вклад в проводимость вносит внутризёрненный транспорт (~60–70%), тогда как при низких температурах доминирует прыжковая проводимость (~80–90%). Межзёрные барьеры играют существенную роль только при повышенных температурах ($T > 300$ K).

Практическая значимость работы заключается в возможности предсказания электрических свойств оксидных плёнок на основе их структурных характеристик и условий синтеза. Это открывает перспективы для целенаправленного синтеза прозрачных проводящих покрытий с заданными функциональными свойствами.

Основные выводы:

1. В наноструктурированных плёнках ZnO и SnO₂, полученных спрей-пиролизом, идентифицированы основные типы дефектов: кислородные вакансии, межузельные атомы металлов и дефектные комплексы.

2. Разработана новая модель проводимости, учитывающая три механизма переноса заряда и морфологические особенности наноструктурированных плёнок.

3. Установлены количественные корреляции между условиями синтеза, дефектной структурой и электронными свойствами плёнок.

4. Показано, что оптимальные электрические характеристики достигаются при температуре синтеза 500–520°C, обеспечивающей баланс между концентрацией дефектов и кристалличностью плёнок.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния легирующих примесей на дефектную структуру и разработку методов контролируемого введения дефектов для оптимизации функциональных свойств оксидных плёнок.

Список литературы

1. *Ginley D. S., Bright C.* Transparent conducting oxides // MRS Bull. 2000. Vol. 25. P. 15–18.
2. *Ellmer K.* Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes // Nat. Photonics. 2012. Vol. 6. P. 809–817. DOI:10.1038/nphoton.2012.282
3. *Minami T.* Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes // Semicond. Sci. Technol. 2005. Vol. 20. P. S35–S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004
4. *Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98, 041301. DOI: 10.1063/1.1992666
5. *Batzill M., Diebold U.* The surface and materials science of tin oxide // Prog. Surf. Sci. 2005. Vol. 79. P. 47–154. DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
6. *Kolodziejczak-Radzimska A., Jasionowski T.* Zinc oxide – from synthesis to application: a review // Materials. 2014. Vol. 7. P. 2833–2881.
7. *Chamberlin R. R., Skarman J. S.* Chemical spray deposition process for inorganic films // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. P. 86–89. DOI: 10.1149/1.2423871
8. *Perednis D., Gauckler L. J.* Thin film deposition using spray pyrolysis // J. Electroceramics. 2005. Vol. 14. P. 103–111. DOI:10.1007/s10832-005-0870-x
9. *Patil P. S.* Versatility of chemical spray pyrolysis technique // Mater. Chem. Phys. 1999. Vol. 59. P. 185–198. DOI:10.1016/S0254-0584(99)00049-8
10. *Koao L. F., Dejene F. B., Swart H. C.* Properties of flower-like ZnO nanostructures synthesized using the chemical bath deposition // Materials Science in Semiconductor Processing. 2014. Vol. 27. P. 33–40. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.06.009
11. *Ma Q. B., Ye Z. Z., He H. P. et al.* Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Ga thin films // Scripta Materialia. 2008. Vol. 58. P. 21–24. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.009
12. *Kim H., Horwitz J. S., Kushto G. P., et al.* Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 6021–6025. DOI: 10.1063/1.1318368
13. *Look D. C., Hemsky J. W., Sizelove J. R.* Residual native shallow donor in ZnO // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 2552–2555. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2552
14. *Janotti A., Van de Walle C. G.* Native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, 165202. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202
15. *Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C. G.* First-principles study of native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 15019–15027. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019
16. *Oba F., Togo A., Tanaka I. et al.* Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, 245202. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.245202
17. *Erhart P., Albe K., Klein A.* First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. 205203. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.205203
18. *Clark S. J., Segall M. D., Pickard C. J. et al.* First principles methods using CASTEP // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2005. Vol. 220. P. 567–570. DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075
19. *Kröger F. A., Vink H. J.* Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids // Solid State Phys. 1956. Vol. 3. P. 307–435. DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60135-6
20. *Seto J. Y. W.* The electrical properties of polycrystalline silicon films // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P. 5247–5254. DOI: 10.1063/1.321593
21. *Baccarani G., Ricco B., Spadini G.* Transport properties of polycrystalline silicon films // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. P. 5565–5570. DOI: 10.1063/1.324477.
22. *Fortunato E., Ginley D., Hosono H., Paine D. C.* Transparent conducting oxides for photovoltaics // MRS Bull. 2007. Vol. 32. P. 242–247.
23. *Ellmer K., Klein A., Rech B. (eds.)* Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Berlin: Springer, 2008. 432 p.
24. *Pearson S. J., Norton D. P., Ip K. et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO // Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 293–340. DOI: 10.1016/S0749-6036(03)00093-4
25. *Morkoç H., Özgür Ü.* Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. New York: Wiley, 2009. 488 p.

26. Van de Walle C. G. Defect analysis and engineering in ZnO // *Phys. B.* 2001. Vol. 308. P. 899–903. DOI: 10.1016/S0921-4526(01)00830-4
27. Zhang S. B., Wei S. H., Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, 075205. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.075205
28. Lany S., Zunger A. Many-body GW calculation of the oxygen vacancy in ZnO // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81, 113201. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.113201

References

1. Ginley D. S., Bright C. Transparent conducting oxides. *MRS Bull.*, 2000, vol. 25, pp. 15–18.
2. Ellmer K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nat. Photonics*, 2012, vol. 6, pp. 809–817. DOI: 10.1038/nphoton.2012.282
3. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, vol. 20, pp. S35–S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004
4. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, 041301. DOI: 10.1063/1.1992666
5. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.*, 2005, vol. 79, pp. 47–154. DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
6. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 2833–2881.
7. Chamberlin R. R., Skarman J. S. Chemical spray deposition process for inorganic films. *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, pp. 86–89. DOI: 10.1149/1.2423871
8. Perednis D., Gauckler L. J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *J. Electroceramics*, 2005, vol. 14, pp. 103–111. DOI: 10.1007/s10832-005-0870-x
9. Patil P. S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, vol. 59, pp. 185–198. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00049-8
10. Koao L. F., Dejene F. B., Swart H. C. Properties of flower-like ZnO nanostructures synthesized using the chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, vol. 27, pp. 33–40. DOI: 10.1016/j.msssp.2014.06.009
11. Ma Q. B., Ye Z. Z., He H. P., et al. Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Ga thin films. *Scripta Materialia*. 2008, vol. 58, pp. 21–24. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.009
12. Kim H., Horwitz J. S., Kushto G. P., et al. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, pp. 6021–6025. DOI: 10.1063/1.1318368
13. Look D. C., Hemsky J. W., Sizelove J. R. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, pp. 2552–2555. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2552
14. Janotti A., Van de Walle C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B.* 2007, vol. 76, 165202. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202
15. Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B.* 2000, vol. 61, pp. 15019–15027. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019
16. Oba F., Togo A., Tanaka I., et al. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study. *Phys. Rev. B.* 2008, vol. 77, 245202. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.245202
17. Erhart P., Albe K., Klein A. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Phys. Rev. B.* 2006, vol. 73, 205203. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.205203
18. Clark S. J., Segall M. D., Pickard C. J. et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 2005, vol. 220, pp. 567–570. DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075
19. Kröger F. A., Vink H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Phys.*, 1956, vol. 3, pp. 307–435. DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60135-6
20. Seto J.Y.W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.* 1975, vol. 46, pp. 5247–5254. DOI: 10.1063/1.321593
21. Baccarani G., Ricco B., Spadini G. Transport properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, pp. 5565–5570. DOI: 10.1063/1.324477.
22. Fortunato E., Ginley D., Hosono H., Paine D. C. Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS Bull.*, 2007, vol. 32, pp. 242–247.
23. Ellmer K., Klein A., Rech B. (eds.) *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Berlin: Springer, 2008. 432 p.
24. Pearton S. J., Norton D. P., Ip K., et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog. Mater. Sci.*, 2005, vol. 50, pp. 293–340. DOI: 10.1016/S0749-6036(03)00093-4
25. Morkoç H., Özgür Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. New York: Wiley, 2009. 488 p.
26. Van de Walle C. G. Defect analysis and engineering in ZnO. *Phys. B.*, 2001, vol. 308, pp. 899–903. DOI: 10.1016/S0921-4526(01)00830-4

27. Zhang S. B., Wei S. H., Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys. Rev. B.*, 2001, vol. 63, 075205. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.075205
28. Lany S., Zunger A. Many-body GW calculation of the oxygen vacancy in ZnO. *Phys. Rev. B.*, 2010. vol. 81, 113201.
DOI: 10.1103/PhysRevB.81.113201

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Зинченко Т. О. Дефектная структура и механизмы проводимости вnanoструктурированных оксидных плёнках, полученных методом спрей-пиролиза // Вестник Пермского университета. Физика. 2025. № 4. С. 16–23. doi: 10.17072/1994-3598-2025-4-16-23

Please cite this article in English as:

Zinchenko T. O. Defect structure and conductivity mechanisms in nanostructured oxide films obtained by spray pyrolysis method. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2025, no. 4, pp. 16–23. doi: 10.17072/1994-3598-2025-4-16-23

Сведения об авторе

Тимур Олегович Зинченко, канд. тех. наук, ст. преподаватель кафедры информационно-измерительной техники и метрологии, Пензенский государственный университет, ул. Красная, 40, Пенза, 440026

Author information

Timur O. Zinchenko, Candidate of Engineering Sciences, Senior Lecturer, Department of Information and Measurement Technology and Metrology, Penza State University; 40, Krasnaya st., Penza, 440026, Russia