



УДК 621.793.14  
doi: 10.21685/2587-7704-2023-8-1-15



Open  
Access

RESEARCH  
ARTICLE

## Новые прозрачные и электропроводящие материалы или прозрачные оксиды р-типа

**Тимур Олегович Зинченко**

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40  
scar0243@gmail.com

**Екатерина Анатольевна Печерская**

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40  
peal@list.ru

**Олег Валентинович Карпанин**

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40  
karpanino@mail.ru

**Павел Евгеньевич Голубков**

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40  
golpavpnz@yandex.ru

**Диана Евгеньевна Тузова**

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40  
diana.tuzova.02@bk.ru

**Аннотация.** Описываются новые прозрачные и электропроводящие материалы или прозрачные оксиды р-типа. В основном легированный оксид Галлия, а также другие прозрачные оксидные тонкопленочные р-типа, применяются в транзисторной электронике либо фотонике.

**Ключевые слова:** электропроводящие материалы,  $Ga_2O_3$ ,  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ , прозрачные оксиды

**Финансирование:** работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 23-29-00343).

**Для цитирования:** Зинченко Т. О., Печерская Е. А., Карпанин О. В., Голубков П. Е., Тузова Д. Е. Новые прозрачные и электропроводящие материалы или прозрачные оксиды р-типа // Инжиниринг и технологии. 2023. Т. 8 (1). С. 1–4. doi: 10.21685/2587-7704-2023-8-1-15

## New transparent and electrically conductive materials or transparent p-type oxides

**Timur O. Zinchenko**

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia  
scar0243@gmail.com

**Ekaterina A. Pecherskaya**

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia  
peal@list.ru

**Oleg V. Karpanin**

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia  
karpanino@mail.ru

**Pavel E. Golubkov**

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia  
golpavpnz@yandex.ru

**Diana E. Tuzova**

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia  
diana.tuzova.02@bk.ru



**Abstract.** The article describes new transparent and electrically conductive materials or transparent p-type oxides. The main application of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , electron-doped  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  and transparent p-type oxides is not in transparent contact, but in new fields such as transistor electronics or photonics.

**Keywords:** electrically conductive materials,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , transparent oxides

**Financing:** the work was supported by the Russian Science Foundation (grant RSF 23-29-00343).

**For citation:** Zinchenko T.O., Pecherskaya E.A., Karpanin O.V., Golubkov P.E., Tuzova D.E. New transparent and electrically conductive materials or transparent p-type oxides. *Inzhiniring i tekhnologii = Engineering and Technology*. 2023;8(1):1–4. (In Russ.). doi: 10.21685/2587-7704-2023-8-1-15

Глубокое ультрафиолетовое излучение становится важным источником света в различных технологических устройствах. Типичными примерами являются литография на полупроводниках, УФ-сенсоры, антибактериостатическая активность и оптическое обнаружение ДНК и нуклеотидов. Ожидается, что материалы прозрачных проводящих оксидов (ППО) имеют уникальные потенциальные области применения. Поэтому для этих устройств необходимы прозрачные в ультрафиолетовой области ППО. Обычные ППО, такие как ITO, ZnO и  $\text{SnO}_2$ , непрозрачны для ультрафиолетового излучения (<300 нм) из-за ширины запрещенной зоны (3 эВ).  $b\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с большой шириной запрещенной зоны 4,8 эВ станет перспективным материалом ППО для этой цели.

Хотя известно о существовании нескольких полиморфов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $b$ -фаза стабильна в обычных условиях. На рис. 1 показана кристаллическая структура, а кристаллографические данные представлены в работе [1].

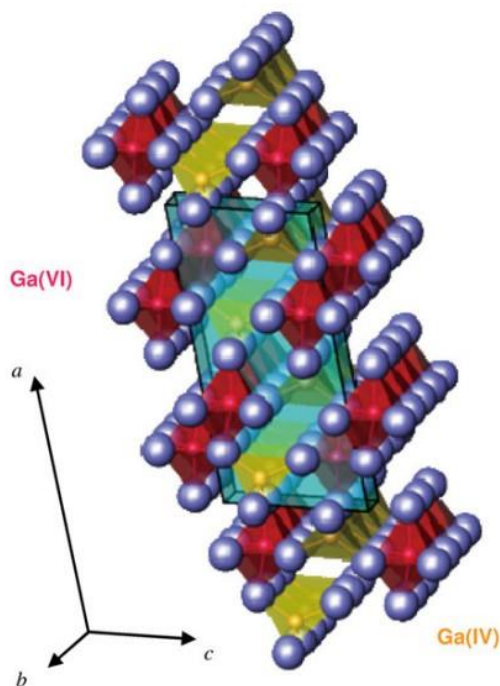


Рис. 1. Кристаллическая структура  $b\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Элементарная ячейка показана линиями. Существуют октаэдрические и тетраэдрические ионы  $\text{Ga}^{3+}$ .

Этот кристалл обладает моноклинной симметрией, а ионы  $\text{Ga}^{3+}$  имеют октаэдрическую и тетраэдрическую координаты. Двусвязные прямые цепочки общего октаэдра  $\text{GaO}_6$  проходят вдоль  $b$ , и эти цепочки соединены тетраэдрами  $\text{GaO}_4$  друг с другом. Ожидается анизотропия электрических и оптических свойств между параллельными ( $\parallel b$ ) и перпендикулярными ( $\parallel c$ ) направлениями цепей.

Прозрачные проводящие оксиды на основе легкого металла:  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  со встроенной нанопористой структурой.

Широкое разнообразие материалов и кристаллической структуры является уникальной особенностью оксидов. Электропроводящие оксиды, однако, ограничены материалами, содержащими переходные металлы или катионы тяжелых металлов. Типичные оксиды легких металлов, которые



наиболее распространены в нашей земной коре и безвредны для окружающей среды, классифицируются как типичные прозрачные диэлектрики. Они являются основными составляющими традиционной керамики, такой как фарфор, цемент и стекло, но не считаются платформой для реализации электроактивной функциональности. Фактически никому не удавалось преобразовать их в стойкий электронный проводник до появления в 2002 году отчета [2] с использованием наноструктур, встроенных в кристаллическую структуру  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). Поиск подхода к превращению оксидов легких металлов в электроактивные материалы – это грандиозная задача в материаловедении для решения проблем природных ресурсов и охраны окружающей среды.

Это соединение может быть легко получено обычной реакцией в твердом состоянии на воздухе, но не образуется в  $\text{O}_2$  или атмосфере, свободной от влаги [3]. Кристаллическая решетка  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) с микропористой структурой имеет постоянную кубической решетки 1,199 нм, а элементарная ячейка включает две молекулы [4].  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуется положительно заряженным каркасом решетки  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ , имеющим 12 кристаллографических ячеек по одной на элементарную ячейку, как показано на рис. 2.

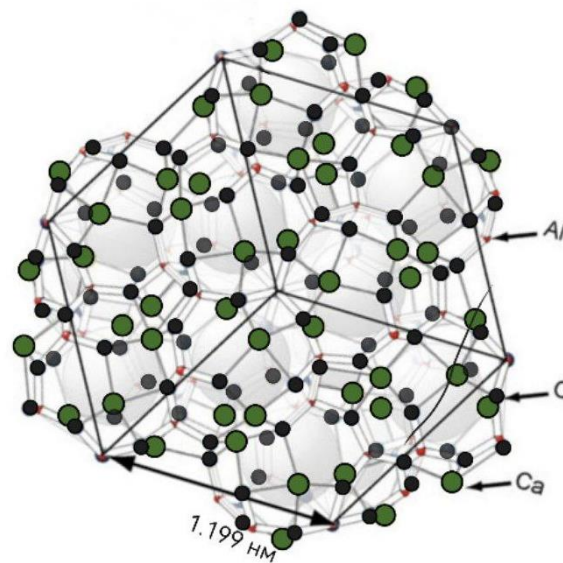


Рис. 2. Кристаллическая структура  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

Каждая клетка с внутренним диаметром 0,44 нм и формальным зарядом  $\approx 1/3$  координируется 8 клетками для формирования трехмерной структуры. Эта структура похожа на цеолит, но избыточный заряд стенки меняется на противоположный. Свободный ион кислорода  $\text{O}_2$  размещен в 1/6 из 12 ячеек элементарной ячейки для сохранения электронейтральности в стехиометрическом состоянии. Оставшиеся 2 иона кислорода ( $\text{O}_2$ ) захвачены в качестве противоанионов стехиометрического состава и называются ионами свободного кислорода. Этот факт связан с быстрой проводимостью ионов кислорода в этом материале [5]. Одновалентные анионы, такие как гидроксильные ионы (ОН) или анионы галогенов, X ( $X \frac{1}{4} \text{F}$  и  $\text{Cl}$ ), как известно, замещают часть или все свободные ионы кислорода с образованием производных  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]$ . Замена свободного иона  $\text{O}_2$  на два одновалентных аниона, вероятно, стабилизирует структуру за счет делокализации заряда [6]. Кристаллы  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  могут быть легко синтезированы обычными реакциями в твердом состоянии с использованием  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Монокристаллы могут быть выращены из расплава с использованием метода плавающей зоны [7] или метода Чохральского [8].

### Список литературы

1. Geller S. Crystal structure of b- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  // The Journal of Chemical Physics. 1960. № 33. P. 676.
2. Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T. [et al.]. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor // Nature. 2002. № 419. P. 462.
3. Nurse W., Welch J. H., Majumdar A. J. The  $12\text{CaO}/7\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  System // Transactions and Journal of the British Ceramic Society. 1965. № 64. P. 323.
4. Bartl H., Scheller T. On the Structure of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. 1970. № 35. P. 547.



5. Lacerda M., Irvine J. T. S., Glasser F. P., West A. R. High oxide ion conductivity in  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // *Nature*. 1988. № 332. P. 525.
6. Jeevaratnam J., Glasser F. P., Dent L. S. Glasser Anion Substitution and Structure of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Journal of the American Ceramic Society*. 1964. № 47. P. 105.
7. Watauchi S., Tanaka I., Hayashi K. [et al.]. Crystal growth of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  by the floating zone method // *Journal of Crystal. Growth*. 2002. № 237. P. 801.
8. Kurashige K., Toda Y., Matsuishi S. [et. al.]. Growth of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  Crystals // *Crystal Growth & Design*. 2006. № 6. P. 1602.

### References

1. Geller S. Crystal structure of b-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Physics*. 1960;(33):676.
2. Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T. et al. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor. *Nature*. 2002;(419):462.
3. Nurse W., Welch J.H., Majumdar A.J. The  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*. 1965;(64):323.
4. Bartl H., Scheller T. On the Structure of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 1970;(35):547.
5. Lacerda M., Irvine J.T.S., Glasser F.P., West A.R. High oxide ion conductivity in  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . *Nature*. 1988;(332):525.
6. Jeevaratnam J., Glasser F.P., Dent L.S. Glasser Anion Substitution and Structure of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1964;(47):105.
7. Watauchi S., Tanaka I., Hayashi K. et al. Crystal growth of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  by the floating zone method. *Journal of Crystal. Growth*. 2002;(237):801.
8. Kurashige K., Toda Y., Matsuishi S. et. al. Growth of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  Crystals. *Crystal Growth & Design*. 2006;(6):1602.

Поступила в редакцию / Received 15.04.2023

Поступила после рецензирования и доработки / Revised 19.05.2023

Принята к публикации / Accepted 01.06.2023