

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЦИНКУ(II) ОКСИДУ: ОГЛЯД

Гуцул Х.Р., Іваненко І.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ
khrystynahutsul@ukr.net, irinaivanenko@hotmail.com

Напівпровідники є невід'ємною частиною сучасного світу, вони становлять основу багатьох електронних пристроїв, таких як комп'ютери, стільникові телефони, світлодіоди та дисплеї. Численні технології та галузі промисловості, такі як електротехніка, фотоелектрика та оптоелектроніка, базуються на неорганічних напівпровідникових матеріалах.

Недорогий, поширений і нетоксичний оксид цинку (ZnO) відноситься до перспективних напівпровідникових матеріалів. Унікальні механічні та фізичні (п'єзоелектричні, сегнето-електричні, електрооптичні, акустико-оптичні, люмінесцентні) властивості цього матеріалу відкривають широкі можливості його застосування в мікро- й оптоелектроніці, електротехніці, біомедицині тощо.

Бувши матеріалом із широкою забороненою зоною, оксид цинку є перспективним кандидатом на застосування як джерела автоелектронної емісії завдяки своїй тепловій, хімічній та механічній стійкості, а також завдяки малій спорідненості до електрону (оціночна робота виходу становить 4,45–4,50 eV).

Оксид цинку в останні роки отримав велику комерційну, а також широку дослідницьку зацікавленість. Близько 45% щорічного світового виробництва оксиду цинку використовують як активатор для пришвидшення вулканізації. Також він широко використовується у фармацевтичній та косметичній промисловості. Через його здатність знижувати термічне розширення та температуру плавлення його використовують у процесі виробництва келихів та кераміти. Найбільш широко він використовується в хімічній промисловості не тільки як вихідний матеріал, а також як каталізатор.

У поданій статті розглянуто напівпровідникові властивості оксиду цинку. Основними характеристиками цього показника є ширина забороненої зони ~3,3 eV, та енергія зв'язку екситону – 60 мЕВ. Представлена кристалічна структура вюрциту оксиду цинку, з якої випливає наявність в оксиді цинку п'єзоелектричні властивості.

Також наведені можливі методи одержання монокристалів ZnO: гідротермальний синтез; транспортні реакції в газовій фазі або в розплавах. Представлені методи отримання тонких плівок ZnO. Надано види морфологій оксиду цинку, які залежать від методу синтезу: квітка, нанорамка, порожниста сфера. Обумовлено вплив структури пластівців оксиду цинку на процес адсорбції та вилучення різних забруднень. Також розглянуто вплив допування на пористу структуру оксиду, його оптичні властивості та на процес адсорбції. Обумовлено поєднання наноструктур та допування, що дає можливість виготовляти складні матеріали з новими властивостями. *Ключові слова:* оксид цинку, напівпровідник, монокристал, наноструктура, синтез, адсорбція.

Structure and properties of zinc (II) oxide: review. Hutsul K., Ivanenko I.

Semiconductors are an integral part of the modern world, forming the basis of many electronic devices such as computers, cell phones, LEDs and displays. Numerous technologies and industries, such as electrical engineering, photovoltaics, and optoelectronics, are based on inorganic semiconductor materials.

Inexpensive, common and non-toxic zinc oxide refers to promising semiconductor materials. The unique mechanical and physical (piezoelectric, ferroelectric, electro-optical, acoustic-optical, luminescent) properties of this material open up wide possibilities for its use in micro- and optoelectronics, electrical engineering, biomedicine, etc.

Being a material with a wide bandgap zinc oxide is a promising candidate for using as a field emission source due to its thermal, chemical, and mechanical stability, as well as due to its low electron affinity (estimated work function is 4.45–4.50 eV).

Zinc oxide has received a great deal of commercial and extensive research interest in recent years. About 45% of the world's annual production of zinc oxide is used as an activator to accelerate vulcanization. It is also widely used in the pharmaceutical and cosmetic industries. Due to its ability to reduce thermal expansion and reduce the melting point, it is used in the manufacture of glasses and ceramics. It is most widely used in the chemical industry not only as a starting material but also as a catalyst.

This article deals with semiconductor properties of zinc oxide. The main characteristics of this indicator are the bandgap ~3.3 eV and the exciton binding energy is 60 mV. The crystalline structure of zinc oxide wurtzite from which the presence of zinc oxide has piezoelectronic properties is presented.

Possible methods for obtaining ZnO single crystals are also listed: hydrothermal synthesis; transport reactions in the gas phase or in melts. Methods of obtaining thin ZnO films are presented. Types of zinc oxide morphologies depending on the synthesis method are presented: flower, nanorrame, hollow sphere. The influence of the structure of zinc oxide flakes on the process of adsorption and removal of various kinds of contaminants is caused. The effect of doping on the porous structure of the oxide, its optical properties and on adsorption process is also considered. A combination of nanostructures and doping, which makes it possible to produce complex materials with new properties is described. *Key words:* zinc oxide, semiconductor, single crystal, nanostructure, syntesis, adsorption.

Постановка проблеми. *Напівпровідникові властивості оксиду цинку*

В останні десятиліття оксиду цинку приділяють багато уваги завдяки його напівпровідниковим властивостям: ширина його забороненої зони становить ~3,3 еВ, а енергія зв'язку екситону – 60 меВ [1].

Актуальність дослідження. Він характеризується високою рухливістю електронів, теплопровідністю та механічною стійкістю й має велике значення для оптоелектронних застосувань [2]. Є багато можливостей для застосування ZnO в електронних компонентах, таких як тонкоплівкові транзистори [3], фотоприймачі [4] або світлодіоди та лазерні діоди [5], які працюють в УФ-діапазоні. Ці компоненти можна виготовляти за допомогою процесів хімічного травлення, оскільки оксид цинку може розчинятись як у кислих, так і в лужних середовищах. Крім того, оксид цинку надзвичайно інертний до високоенергетичного випромінювання світла або іонів [6]. Монокристали ZnO високої чистоти можна отримувати гідротермальним синтезом [7], транспортними реакціями в газовій фазі [8] або в розплавах [9]. Тонкі плівки ZnO можуть бути осаджені за допомогою таких методів, як «магнетронне розпилювання» [10], «епітаксія молекулярного променя» [11], «імпульсне осадження лазером» [12], «хімічне осадження пари» [13], або «конденсація пари металоорганічних сполук» [14]. У стандартних умовах оксид цинку наявний у найбільш термодинамічно стійкій гексагональній кристалічній вюрцитовій структурі. Кожен аніон тетраедраально оточений чотирма катіонами й навпаки, як це показано на рис. 1.

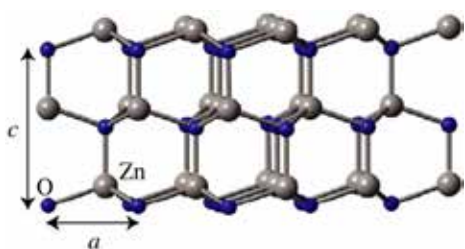


Рис. 1. Кристалічна структура вюрциту ZnO з константами решітки *a* і *c* [1]

Одинична комірка не містить інверсійного центру, це так званий клас полярних кристалів. Площини в напрямі [001] складаються або з катіонів (Zn), або з аніонів (O), і тому є полярними. Таким чином, ZnO має п'єзоелектричні властивості. Константи решітки ZnO у структурі вюрциту коливаються в межах 5,2042–5,2075 Å для *c* і 3,2475–3,2501 Å – для *a*. Вони можуть дещо відрізнитись залежно від концентрації вільних електронів, дефектів, наявності сторонніх атомів, а також від температури та дефектності кристалів [2].

Зв'язок авторського доробку з важливими науковими та практичними завданнями. *Наноструктуровані матеріали оксиду цинку*

Наноструктуровані оксиди цинку привертають увагу дослідників завдяки своїм унікальним оптичним, електронним та каталітичним властивостям [15]. Оксид цинку у процесі синтезу може набувати різної морфології, а саме: форму наночастинок [16], порожнистих сфер [17], нанопровідників [18], нанотрубок [19], нанопластинок [20] тощо. Поруваті агрегати ZnO, які складаються з невеликих будівельних блоків, займають особливе місце серед різних конструкцій.

Виклад основного матеріалу. Вони поєднують у собі позитивні властивості частинок ZnO нано- та мікромасштабів. Як і наночастинки, вони мають велику площу поверхні, але прості в обробці, як мікрочастинки, й можуть ефективніше поглинати видиме світло завдяки ефекту розсіювання. Тому ієрархічно структуровані частинки ZnO використовуються у клітинах Грецеля [21], газових датчиках [21], у фотокаталізі тощо [22]. Різноманітні ієрархічно структуровані матеріали з різною морфологією можуть бути виготовлені з використанням низки технік. Поруваті шари ZnO можуть бути приготувані, наприклад, з ацетату цинку за наявності етиленгліколю як структуруючого шаблону сольво-термальним методом [23]. Водночас утворюється гідроцинкіт ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$), який може бути перетворений у пористий ZnO за умови подальшого прожарювання. Поруваті наночастинки, виготовлені з ацетату цинку, також можуть бути отримані шляхом самозбірки проміжних продуктів-попередників [24].

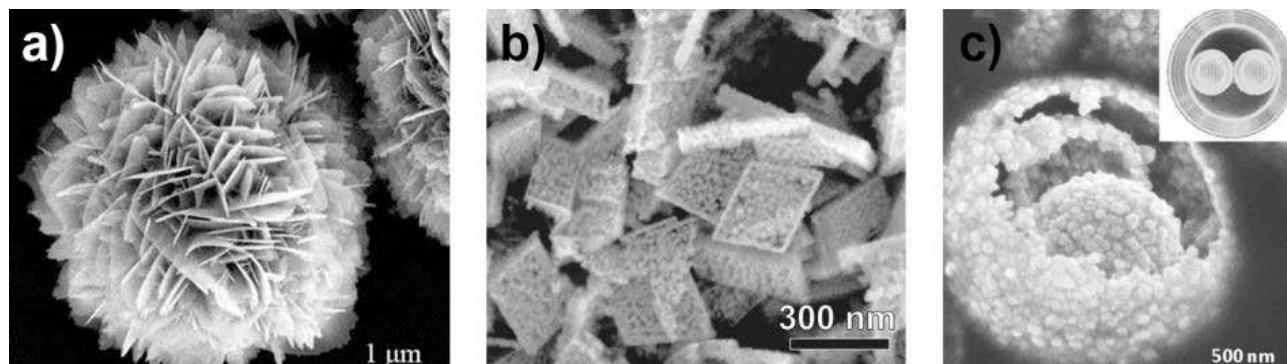


Рис. 2. ZnO у формі квітки (a) [27], нанорамки (b) [24] й порожнистої сфери (c) [25]

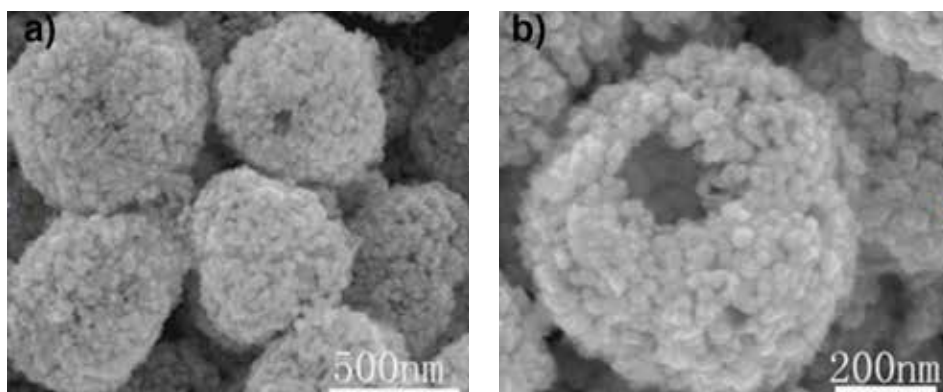


Рис. 3. Порожнисті сфери ZnO [21]

Навіть досить складні морфології, такі як порожнисті сфери, які містять ще дві ізольовані порожнисті сфери, можливо отримати модифікованим сольвотермальним методом [25]. Менш прогнозованим процесом є синтез ієрархічних структур у газовій фазі. Ділгер та інші продемонстрували синтез поруватих матеріалів із молекулярних попередників у газовій фазі. Різні морфології, такі як поруваті частинки, аерогелі та порожнисті сфери можуть бути отримані залежно від температури синтезу [26].

Оскільки оксид цинку є токсикологічно безпечним, його використовують для дезактивації забруднюючих речовин під час очищення стічних вод. Завдяки хорошим каталітичним властивостям за допомогою оксиду цинку можна відновлювати іони важких металів у водних розчинах під дією УФ-випромінювання. Наприклад, автори роботи показали, що наночастинки ZnO можуть фотокаталітично відновлювати іони Cr(IV) до Cr(III), які кількісно адсорбуються на поверхні ZnO й можуть бути видалені з розчину [28]. Органічні забруднювачі, такі як пентахлорфенол, також можуть фотокаталітично розкладатись під дією ультрафіолетового випромінювання за наявності ZnO [29]. Незважаючи на велику площу поверхні, наночастинки оксиду цинку невеликого розміру не підходять для цих застосувань, оскільки важко відокремлюються від очищуваних розчинів [30]. Ієрархічно структуровані в більші агрегати, частинки мають перевагу в тому, що в них також є висока площа поверхні, але вони

можуть бути легко відокремлені від водного розчину.

Чжао та інші повідомили про отримання поруватих ієрархічно структурованих порожнистих сфер ZnO мікрохвильовим сольвотермальним методом [21]. Порожнисті сфери синтезованого в такий спосіб оксиду цинку мали середній розмір – 580 нм і складались із невеликих наночастинок, розміром приблизно 30 нм, які самостійно агрегувались.

Завдяки ієрархічній структурі частинки мають мезопорувату структуру з порами діаметром ~23 нм і площею поверхні за BET ~33,6 м²/г. Властивості поруватих порожнистих сфер тестували у процесах адсорбції важких металів на прикладі Cr(VI) та експериментально довели, що їх адсорбційна здатність значно залежить від питомої площі поверхні [23].

Через порувату структуру пластівці мають значно високу BET поверхню – 147 м²/г та можуть адсорбувати велику кількість Cu(II). Адсорбційна здатність збільшується зі збільшенням концентрації іонів Cu(II) у розчині; поведінки насичення не спостерігалось. Пористі пластівці показали величезну адсорбційну здатність – понад 1 600 мг/г. Це було пояснено за допомогою багат шарового механізму адсорбції. Гідратовані іони Cu(II) можуть частково гідролізуватись та утворювати зв'язки Cu-O-Cu. У процесі подальшого дослідження Ван та інші показали, що пористі порожнисті сфери ZnO, поверхня яких складається з невеликих нанопластинок, також адсорбують велику кількість токсичних важких металів, таких як Pb(II), Cd(II) та Ni(II) [31]. Шляхом гід-

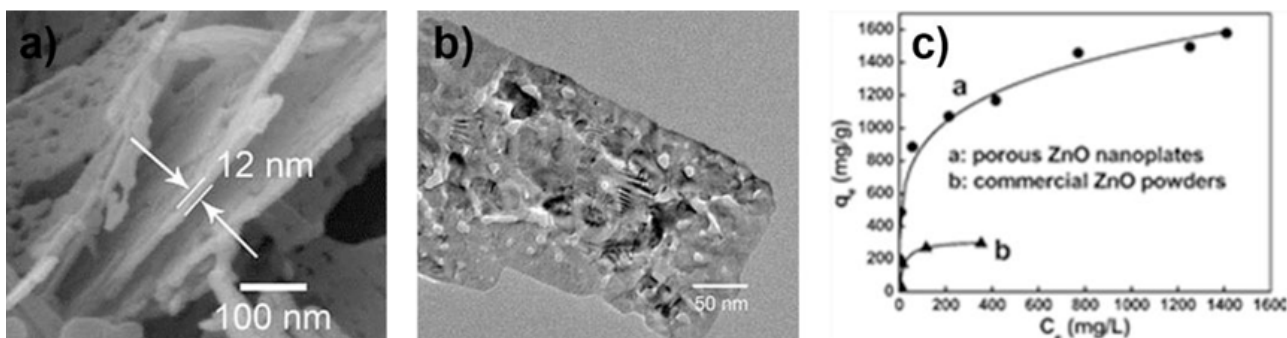


Рис. 4. Поруваті нанопластинки ZnO та їх адсорбційна ємність Cu(II) [23]

ротермального вирощування за наявності джерела сірки нанопластинки, доповані іонами Pb(II), можуть бути перетворені в композиційні матеріали ZnO/PbS. Функціональність ієрархічно структурованих частинок додатково збільшується за допомогою допінгу. Пористі наночастинки, леговані перехідними металами, можуть бути отримані сольвотермальними синтезами і проявляють феромагнетизм за кімнатної температури [32].

Допування також впливає на пористу структуру синтезованого оксиду цинку. Якщо вбудувати сторонні елементи, у кристалічній решітці ZnO виникає напруга, а зростання його кристалів таким чином гальмується [33]. Із цієї причини леговані частинки складаються з менших кристалітів і, як наслідок, площа поверхні за ВЕТ збільшується, порівняно з не модифікованим ZnO. Властивості викидів можна змінити, легуючи рідкісними елементами, такими як Eu(III) [34]. Матеріали ZnO з такою червоною емісією ϵ , наприклад, цікавими як добавка в біомаркери [35]. Електро-дірокові пари в легованій Ag, ієрархічно структуровані частинки ZnO відокремлюються більш ефективно, саме тому ці матеріали виявляють більшу активність у фотокаталітичному розпаді барвника родаміну В [36].

Контроль за складом матеріалу

Оптичні властивості напівпровідникових матеріалів здебільшого залежать від складу матеріалу. Термін «інженерія зазорів» означає цільову модифікацію розміру ширини забороненої зони напівпро-

відників через зміну складу [37]. У ситуації з оксидом цинку розмір зазору може бути змінений ізовалентно-електронною заміною аніона або катіона. У процесі легування катіонами, такими як, наприклад, Mg^{2+} , ширина забороненої зони розширюється, так що матеріали можуть використовуватись як фотодетектори з визначеною довжиною хвилі «відсікання» [38]. Ширина забороненої зони може змінюватись від $\sim 3,3$ eV (ZnO) до $\sim 4,0$ eV ($Zn_{0,67}Mg_{0,33}O$), окрема фаза MgO формується від $x \geq 0,36$ [39]. Допування Cd^{2+} зміщує діапазон у видимій області.^[40] Кубічний CdO має розрив у смугі – лише 2,2 eV. І в цьому разі кристалічна структура CdO відповідає за те, що однофазні матеріали $Zn_{1-x}Cd_xO$ можуть бути синтезовані лише в обмеженому діапазоні змішування $0 < x < 0,32$ [40].

Що стосується аніонної частини, то ширина забороненої зони ZnO зменшується у процесі легування Se^{2-} або S^{2-} [41]. Тонкі плівки $ZnO_{1-x}S_x$ отримують із використанням методів осадження, таких як «імпульсне лазерне осадження» [42], «реактивне розпилення» [43], «хімічний розпилювальний піроліз» [44] або «осадження атомного шару» [45]. Маєру вперше вдалось виготовити однофазні плівки $ZnO_{1-x}S_x$ у повному діапазоні складу $0 \leq x \leq 1$, використовуючи реактивне розпилення із ZnS (мішень) та O_2 (реактивний газ). Методом РФА було показано, що всі отримані плівки перебувають у вюрцитовій модифікації, причому константи решітки збільшуються зі збільшенням умісту сірки. Було

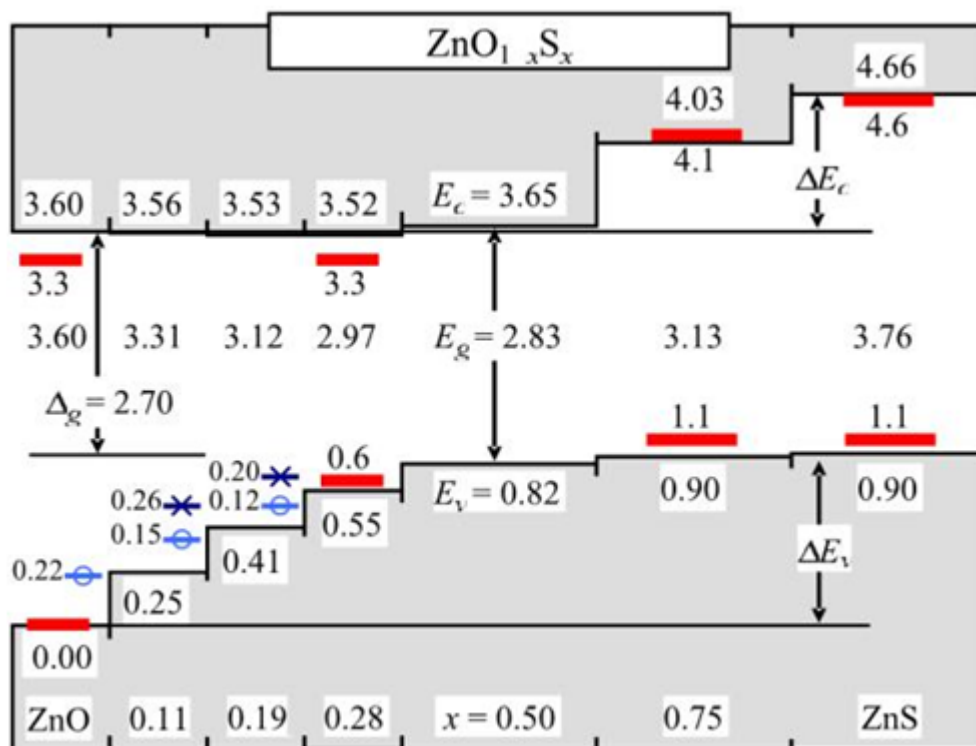


Рис. 5. Теоретично розраховані енергетичні положення валентної та провідної зони в ZnO_{1-x}S_x, залежно від концентрації сірки [48]

встановлено, що константи решітки плівок $ZnO_{1-x}S_x$ лінійно зростають під час збільшення x , тому їх можна інтерполювати для будь-яких співвідношень ZnO до ZnS . Унаслідок цього виконується «правило Вергара», яке описує лінійну залежність константи решітки потрійного змішаного кристала від умісту бінарних компонентів [46]. Необхідною умовою для цього є те, що обидва вихідні компоненти мають однакову кристалічну структуру й тому немає змішаних фаз. У подальшому дослідженні Мейєра було вивчено вплив заміщення кисню на теплопровідність [47]. Це головним чином впливає з вібраційних властивостей матеріалу. Включення сірки в сітку ZnO створює локалізовані режими вібрації. Вони служать центрами розсіювання для фонових режимів ZnO та запобігають їх поширенню. Коли $x < 0,04$, теплопровідність знижується на порядок величини порівняно із ZnO . Отже, матеріали $ZnO_{1-x}S_x$ є потенційними термоелектриками [48].

Взаємозв'язок між складом матеріалу та розміром смуги $ZnO_{1-x}S_x$ теоретично досліджувалось Перссон та іншими [44] з використанням методу DFT. Результати цього дослідження показали, що на збільшення енергетичного положення валентних та провідних смуг по-різному впливає збільшення вмісту сірки. За малих концентрацій сірки ($x < 0,3$) валентна смуга значно зміщується до вищих енергій, тоді як енергетичне положення зони провідності майже не змінюється. Це пояснюється дефектами, подібними до ZnS , як валентна смуга ZnS приблизно на 1 eV вище, ніж у ZnO . Отриманий зазор смуги, який визначається енергетичним зазором між валентними та провідними смугами, стає меншим. Локальні зв'язки ZnS спочатку не впливають на мінімум смуги провідності, оскільки найнижчі стани

ZnS приблизно на 1 eV вище, ніж у ZnO . Однак для $x > 0,5$ ці стани домінують в енергетичному положенні зони провідності і, таким чином, в розмірі зазору смуги. Діапазон провідності зміщується до вищих енергій, саме тоді, як положення валентної зони майже не змінюється, розрив смуги внаслідок цього збільшується [44].

Той факт, що тонкі плівки $ZnO_{1-x}S_x$ можуть бути отримані за допомогою методів розпилення, не означає автоматично, що вони є термодинамічно стійкими або доступними через термодинамічно керовані сипучі синтези [49].

Сипучі матеріали $ZnO_{1-x}S_x$ зі зменшенням зазорів особливо цікаві для застосування в каталізі та захисті від УФ-променів. Для того, щоб можна було виготовляти ці матеріали в широкому діапазоні композицій, необхідно вибирати кінетично керовані синтетичні шляхи. Твердофазні синтези, які через обмежену дифузію відбуваються лише за досить високих температур, не є доцільними. Відсутність наночастинок $ZnO_{1-x}S_x$ із визначеною морфологією також гальмує розвиток нових областей застосування. Тому є велика цікавість до розробки нових синтетичних методів матеріалів $ZnO_{1-x}S_x$.

Головні висновки. Про представлений огляд можна сказати, що властивості ZnO значно залежать від його будови, яка зі свого боку формується під час синтезу. А також залежить від наявності у складі синтезованого матеріалу добавок.

Перспективи використання результатів дослідження. Синтезований матеріал на основі ZnO має високу перспективу застосування в різних сферах діяльності: гумова промисловість; фармацевтична та косметична промисловість; виробництво келихів та кераміки; добрив тощо.

Література

1. Janotti A., C.G. Van de Walle, Rep. Prog. Phys., 2009. P. 72, P. 29.
2. Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoc H., J. Appl. Phys., 2005. P. 98, P. 103.
3. Hoffman R. L., Norris B. J., Wager J. F. Appl. Phys. Lett., 2003. P. 82, P. 733–735.
4. Soci C., Zhang A., Xiang B., Dayeh S. A., Aplin D. P. R., Park J., Bao X. Y., Lo Y.H., Wang D., Nano Lett. 2007. № 7, 1003–1009 p.
5. Huang M.H., Mao S., Feick H., Yan H.Q., Wu Y.Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P.D., Science. 2001. № 292, 1897–1899 p.
6. Kucheyev S.O., Williams J.S., Jagadish C., Zou J., Evans C., Nelson A.J., Hamza A.V. Phys. Rev. B. 2003. P. 67, P. 11.
7. Ohshima E., H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 2004. 260 p., 166–170 p.
8. D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Solid State Commun., 1998. 105 p., 399–401 p.
9. J. E. Nause, III-Vs Review., 1999. 12 p., 28–31 p.
10. P. F. Garcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes, Appl. Phys. Lett., 2003. 82 p., 1117–1119 p.
11. Y. F. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Q. Zhu, T. Yao, J. Appl. Phys., 1998. 84 p., 3912–3918 p.
12. B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, Thin Solid Films, 2000. 366 p., 107–110 p.
13. J. J. Wu, S. C. Liu, Adv. Mater., 2002. 14 p., 215 p.
14. C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, J. Appl. Phys., 1999. 85 p., 2595–2602 p.
15. A. B. Djurišić, Y. H. Leung, Small, 2006. 2 p., 944–961 p.
16. E. A. Meulenkaamp, J. Phys. Chem. B., 1998. 102 p., 5566–5572 p.
17. Z. Deng, M. Chen, G. Gu, L. Wu, J. Phys. Chem. B., 2008. 112 p., 16–22 p.
18. D. P. Singh, Sci. Adv. Mater., 2010. 2 p., 245–272 p.
19. G.-C. Yi, C. Wang, W. I. Park, Semicond. Sci. Technol., 2005. 20 p., S22.
20. Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, Nat. Mater., 2003. 2 p., 821–826 p.
21. X. W. Zhao, L. M. Qi, Nanotechnology., 2012. 23 p.

22. F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, M. Halasa, B. L. Su, *Chem.Mater.*, 2007. 19 p., 5680-5686 p..
23. X. B. Wang, W. P. Cai, Y. X. Lin, G. Z. Wang, C. H. Liang, *J. Mater. Chem.*, 2010. 20 p., 8582-8590 p.
24. Q. Liu, L. Jiang, L. Guo, *Small.*, 2014. 10 p., 48-51 p.
25. X. Wang, M. Y. Liao, Y. T. Zhong, J. Y. Zheng, W. Tian, T. Y. Zhai, C. Y. Zhi, Y. Ma, J. N. A. Yao, Y. Bando, D. Golberg, *Adv. Mater.*, 2012. 24 p., 3421-3425 p.
26. a) S. Dilger, C. Lizandara-Pueyo, M. Krumm, S. Polarz, *Adv Mater.*, 2012. 24 p., 543-548 p.; b) S. Dilger, M. Wessig, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, C. M. Sotomayor Torres, L. Qijun, T. Dekorsy, S. Polarz, *Cryst. GrowthDes.*, 2014.
27. Y. Sun, L. Wang, X. Yu, K. Chen, *CrystEngComm.*, 2012. 14 p, 3199-3204 p.
28. E. Selli, A. DeGiorgi, G. Bidoglio, *Environ. Sci. Technol.*, 1996. 30 p., 598-604 p.
29. J. Villasenor, P. Reyes, G. Pecchi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1998. 72 p., 105-110 p.
30. M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, *EnergyEnviron. Sci.*, 2012. 5 p, 8075-8109 p.
31. X. Wang, W. Cai, S. Liu, G. Wang, Z. Wu, H. Zhao, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. 422 p., 199-205 p.
32. K. C. Barick, M. Aslam, V. P. Dravid, D. Bahadur, *J. Phys. Chem. C.*, 2008. 112 p., 15163-15170 p.
33. K. C. Barick, S. Singh, M. Aslam, D. Bahadur, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2010. 134 p., 195-202 p.
34. X. Y. Zeng, J. L. Yuan, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C.*, 2008. 112 p., 3503-3508 p.
35. X. Zeng, J. Yuan, Z. Wang, L. Zhang, *Adv. Mater.*, 2007. 19 p., 4510-4514 p.
36. L. Wang, Q. Hu, Z. Li, J. Guo, Y. Li, *Mater. Lett.*, 2012. 79 p., 277-280 p.
37. H. Chen, K. Y. Chen, D. A. Drabold, M. E. Kordesch, *Appl. Phys. Lett.*, 2000. 77 p., 1117-1119 p.
38. K. W. Liu, M. Sakurai, M. Aono, *Sensors.*, 2010. 10 p., 8604-8634 p.
39. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 1998. 72 p., 2466-2468 p.
40. S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schafer, F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.*, 2006. 89 p., 3 p.
41. A. Polity, B. K. Meyer, T. Kramer, C. Z. Wang, U. Haboeck, A. Hoffmann, *phys.stat. sol.*, 2006. 203 p., 2867-2872 p.
42. Y. Z. Yoo, Z. W. Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Appl.Phys. Lett.*, 2002. 81 p., 3798-3800 p.
43. B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Kramer, C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2004. 85 p., 4929-4931 p.
44. R. R. Thankalekshmi, A. C. Rastogi, *J. Appl. Phys.*, 2012. 112 p., 10 p.
45. B. W. Sanders, A. Kitai, *Chem. Mater.*, 1992. 4 p., 1005-1011 p.
46. L. Vegard, *Z. Phys.*, 1921. 5 p., 17 p.
47. F. Gather, A. Kronenberger, D. Hartung, M. Becker, A. Polity, P. J. Klar, B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, 2013. 103 p., 4 p.
48. C. Persson, C. Platzer-Bjorkman, J. Malmstrom, T. Torndahl, M. Edoff, *Phys.Rev. Lett.*, 2006. 97 p., 4 p.
49. S. Locmelis, C. Brunig, M. Binnewies, A. Borger, K. D. Becker, T. Homann, T. Bredow, *J. Mater. Sci.*, 2007. 42 p., 1965-1971 p.