

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра експериментальної фізики

(повна назва кафедри)

Д и п л о м н а р о б о т а

бакалавра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: **«Дослідження впливу газових середовищ на електропровідність тонких плівок оксиду цинку»**

«Investigation of gas environmental influence on the electrical conductivity of Zinc oxide thin films»

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки б. 040203 Фізика

Арікова Яна Георгіївна

Керівник к.ф.-м.н., доц. Чебаненко А.П. _____

Рецензент к.ф.-м.н., доц. Скобеєва В.М.

Рекомендовано до захисту:
Протокол засідання кафедри
№ __ від __.__. 2019 р.
Завідувач кафедри

_____Сминтина В.А.
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № __
протокол № __ від __.__.2019 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)
Голова ЕК

_____Шевчук В.Г.
(підпис)

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. Технології отримання тонких плівок ZnO	5
2. Властивості оксиду цинку	10
2.1. Кристалічна структура	10
2.2. Електрофізичні властивості	12
2.3. Оптичні властивості	18
3. Схеми експериментальних установок та методика проведення вимірювань	20
4. Технологія отримання досліджуваних плівок оксиду цинку.....	24
5. Оптичне поглинання та вольт-амперні характеристики плівок ZnO, отриманих різними методами.....	25
6. Вплив атмосфери повітря на електричні характеристики досліджуваних плівок ZnO	27
7. Вплив водяної пари на електричні характеристики досліджуваних плівок ZnO.....	30
8. Дослідження чутливості плівок ZnO до водяної пари та парів етанолу .	33
РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ.....	37
СПИСОК ВИКОРАСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	38

ВСТУП

Оксид цинку – широкозонний напівпровідник, що має унікальні електрофізичні та оптичні властивості й належить до групи прозорих провідних оксидів. Матеріали на основі оксиду цинку можуть використовуватись як оптоелектронні перетворювачі, люмінесцентні матеріали, прозорі електроди, чутливі шари газових і біологічних сенсорів, каталізатори, детектори рентгенівського і гама-випромінювання. Оксид цинку характеризується високою чутливістю електрофізичних властивостей поверхні до зміни стану навколишнього середовища, при цьому проявляє стабільність на повітрі, у водяних і органічних середовищах. В останній час у зв'язку з розвитком нанотехнологій спостерігається підвищений інтерес до нанокристалів оксиду цинку різної розмірності: квазіодновимірних нитковидних кристалів, тонких і товстих плівок оксиду цинку. На їх основі створено мініатюрні оптоелектронні перетворювачі, хімічні і фізичні сенсори [1].

Для підвищення газочутливості плівок оксидних матеріалів в останній час активно використовуються технології наноструктурування поверхні: нанопрофілювання, створення нанопор і нанорозмірних зерен [2]. На даному етапі розвитку технологій актуальним завданням є формування наноструктурованих матеріалів з контрольованими властивостями. Розмір зерна і питомий опір є найважливішими параметрами елементів газових сенсорів і залежать від методу і режиму формування [3].

В даній роботі розглядаються три простих методи отримання плівок оксиду цинку, зокрема, хімічного осадження з розчинів ацетату цинку та термічного окислення плівок цинку. На основі характеристик, отриманих плівок, проводився порівняльний аналіз їх властивостей і в подальшому вивчався вплив парів води та етанолу на електропровідність плівок, отриманих з розчину ацетату цинку з додаванням 1%-го розчину полівінілового спирту (C_2H_4O) (ПВС).

Метою даної дипломної роботи є аналіз електричних характеристик тонких плівок оксиду цинку на повітрі, у вакуумі та встановлення їх чутливості до водяної пари та парів етилового спирту.

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

- Плівки оксиду цинку, отримані з розчину ацетату цинку з домішками полівінілового спирту мають значно більший опір, ніж аналогічні плівки, отримані без домішки ПВС. Це пояснюється тим, що в процесі високотемпературного відпалу ПВС який відіграє роль полімерної матриці, розпадається, а продукти розпаду випаровуються і плівки оксиду цинку стають поруватими з більш розвиненою поверхнею.
- Зростання сили струму на 2-3 порядки при нагріванні плівки у вакуумі, пов'язано з тим, що кисень десорбується з поверхні плівки і електропровідність контролюється лише мілкими донорними вакансіями кисню.
- Зменшення опору плівки в атмосфері водяної пари обумовлено дисоціативною адсорбцією води на її поверхні. Процеси відновлення опору плівки ZnO в атмосфері сухого повітря є інерційними, їх тривалість складає 6-8 хвилин.
- Релаксація струму в плівці ZnO при періодичному напусканні у камеру парів етанолу чи сухого повітря показує, що процеси збільшення її опору в парах етанолу та його відновлення в атмосфері сухого повітря менш інерційні (у порівнянні з водяною парою), а їх тривалість складає біля чотирьох хвилин.

_____ Арікова Я.Г.
(Підпис автора роботи)

СПИСОК ВИКОРАСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ellmer K. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: Handbook of transparent conductors, edited by D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, New York: Springer, 2010, p. 193-263.
2. Moos R. Solid State Gas Sensor Research in Germany– a Status Report, Sensors, 2009, Vol. 9, P. 4323—4365
3. Pandis C. Role of low O₂ pressure and growth temperature on electrical transport of PLD grown ZnO thin films on Si substrates, Solid–State Electronics, 2006, vol. 50, p. 1119—1123.
4. Замбург Е.Г. Разработка и исследование технологических основ формирования наноструктурированных пленок ZnO методом импульсного лазерного осаждения для чувствительных элементов газовых сенсоров.- Канд. дисс., Таганрог, 2015, 165 ст.
5. Sun S. Metal organic chemical vapor deposition and investigation of ZnO thin films grown on sapphire - Thin Solid Films, 2008, №516, p. 5571–5576.
6. Kariyadan R.Enhancement–Mode Metal Organic Chemical Vapor Deposition–Grown ZnO Thin–Film Transistors on Glass Substrates Using N₂O Plasma Treatment - Jpn. J. Appl. Phys, 2010, №49, p. 3433-3448.
7. Bahadur H. Nano–structured ZnO films by sol–gel process - Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2007, vol. 45, p. 395—399.
8. Znaidi, L. Sol–gel–deposited ZnO thin films: A review - Materials Science and Engineering: B, 2010, vol. 174, Issues 1—3, p. 18–30.
9. Ивановская М. И., Котиков Д. А., Орлик Д. Р. Влияние структурно-химического состояния металлоксидных нанокомпозитов на ихгазочувствительные свойства – Тез. Докл. Первой международной конференции «Сенсорная электроника и микросистемные технологии», Одесса, 2004, с. 193.

10. Foo K.L. Fabrication and Characterization of ZnO Thin Films by Sol–Gel Spin Coating Method for the Determination of Phosphate Buffer Saline Concentration - *Current Nanoscience*, 2013, №9, p. 1—5.
11. Yilmaz M. Electrochemical Deposition of ZnO Thin Films on to Tin(IV) oxide:Fluorine - *Asian Journal of Chemistry*.— 2012. — Vol. 24 Issue 8, p. 3371— 3380.
12. Dalchiele E.A. Electrodeposition of ZnO thin films on n–Si (100) - *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, №70, p. 245—254.
13. Novotný M. Structural characterization of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition - *J. Phys. D: Appl. Phys*, 2012, №45, p.1285—1292.
14. May–Smith, T. C. Pulsed laser deposition of thick multilayer garnet crystal films for waveguide laser devices.— PhD dissertation.— University of Southampton, 2005, p.170.
15. Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel, Fresenius W.J. Anal. Structural Characterization of Nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ Thick Films for H_2S Gas Sensors - *Journal of Sensor Technology.*, 2012, v. 365, p.287—304.
16. Asomoza R., Malodonado H., Olvera M.D. Characteristics of aluminium – doped zinc oxide films prepared by chemical spray pyrolysis. - *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2000, vol.11, № 5, p. 383—387.
17. Мукаш Ж.О. Синтез наноматериалов и структур на основе оксидных полупроводников и исследование их свойств – Канд. дисс., Алматы, 2017, 102 стр.
18. Liu, J., Huang X., Li Y., Sulieman K.M., Sun F., He X. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures -*Scr. Mater*, 2006, №55, p. 795–798.
19. Lv Jinpeng, Chundong Li. Evidence of VO, VZn, and Oi Defects as the Green Luminescence Origins in ZnO - *Ap. Physics Letters*, 2013, vol. 103, №23, p. 2314—2413.

20. Ton That C., Weston L., Phillips M. R.. Characteristics of Point Defects in the Green Luminescence from Zn – and O – rich ZnO - Physical Review B Phys. Rev. B, 2012, Vol. 86, №11, p. 115205 – 115205.
21. Bloom S., Ortenburger I. Pseudopotential band structure of ZnO - Phys. Stat. Sol. (b), 1973, №58, p. 561 – 566.
22. Hirschwald W.H. Zinc Oxide: An Outstanding Example of a Binary Compound Semiconductor. - Acc. Chem. Res., 1985, v. 18, p. 228-234.
23. Gurlo A., Bârsan N., Oprea A., Sahn M., Sahn T., Weimar U. An n- to p-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on α -Fe₂O₃. - Appl. Phys. Lett., 2004, v. 85, p. 2280-2282.
24. Chon H., Pajares J. Hall Effect Studies of Oxygen Chemisorption on Zinc Oxide. - J. Catal., 1969, v. 14, p. 257-260.
25. Morazzoni F., Scotti R., Volontè S. Electron paramagnetic resonance investigation of paramagnetic point defects in ZnO and ZnO-supported ruthenium. - J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1990, v. 86, p. 1587-1591.
26. Nakagawa M., Mitsudo H. Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films. - Surf. Sci., 1986, v. 175, p. 157-176.
27. Ilican S., Caglar M., Caglar Y. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films. - Appl. Surf. Sci., 2010, v. 256, p. 7204-7210.
28. Caglar M., Ilican S., Caglar Y., Yakuphanoglu F. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. - Appl. Surf. Sci., 2009, v. 255, p. 4491-4496.
29. Sahay P.P., Nath R.K. Al-doped ZnO thin films as methanol sensors. - Sens. Actuators B, 2008, v. 134, p. 654-659.
30. Muth J.F., Kolbas R.M., Sharma A.K., Oktyabrsky S., Narayan J. Excitonic structure and adsorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition. - J. Appl. Phys., 1999, v. 85, p. 7884-7887.

31. Bhavsar K., Ros D. LED – controlled Tuning of ZnO Nanowires Wettability for Biosensing Application. – Nano Reviews, 2015, Vol.6, P 26711-26717.
32. Meyer B., Rabaa H., Marx D. Water absorption on ZnO (1010): from single molecules to partially dissociated monolayers. – Phys.Chem., 2006, vol.8, p. 1513 -1520.
33. Шейкман М.К., Шик А. Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках (обзор). – Физика и техника полупроводников, 1976, т.10(2), с. 209-233.
34. Harriston P.G., Willett M.I. Tin oxide surfaces: electrical properties of tin oxide del. – J.Chem. Soc. Faraday Trans., vol.85, №8, 1989, p.1921-1932.