

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра експериментальної фізики

(повна назва кафедри)

Дипломна робота

бакалавра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: «Дослідження газочутливих властивостей плівок ZnO,
отриманих хімічним методом»

«Investigation of gas-sensitive properties
of ZnO films obtained by chemical method»

Виконала: студентка денної форми навчання

Спеціальність 104- фізика та астрономія

Микуляк Іванна Василівна

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

Рецензент к.ф.-м.н., доц. Філевська Л.М.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ __ від __. __. 2022 р.

Завідувач кафедри

_____Сминтина В.А.

(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № __

протокол № __ від __. __. 2022 р.

Оцінка _____ / _____ / _____ (

за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ЕК

_____Ваксман Ю.Ф.

(підпис)

Одеса – 2022

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Властивості оксиду цинку	5
2. Використання ZnO в сенсориці	8
3. Методи синтезу плівок	13
3.1 Фізичні методи	14
3.2 Хімічні методи	18
4. Способи покращення газочутливості	27
5. Залежність структур та властивостей ZnO від методів синтезу	30
ВИСНОВКИ	33
ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА	34

ВСТУП

В останні роки було опубліковано чимало статей про датчики газу на основі оксиду металу. Особливу зацікавленість викликав оксид цинку (ZnO), оскільки він має такі властивості, як хімічна інертність, часова стабільність, висока чутливість до токсичних та вибухонебезпечних газів. В якості основи використовують різноманітні структури оксиду цинку: товсті та тонкі плівки, нанотрубки, наностержні.

На даний момент напівпровідникові датчики на основі оксиду металів є однією з найбільш досліджених груп датчиків газу. Вони привернули увагу своєю дешевизною, гнучкістю у виробництві, простотою використання та широким спектром застосування.

Оксид цинку є перспективним матеріалом в силу своїх багатих механічних та хімічних властивостей. Даний напівпровідниковий матеріал використовується в таких галузях як електротехніка, біомедицина, мікро- і оптоелектроніка. Також це контроль якості у харчовому виробництві, аналіз подиху людини, виявлення вибухових та наркотичних речовин.

Зміна електроопору чутливого шару напівпровідникового детектора при хемосорбції дозволяє ефективно використовувати ZnO в якості газових сенсорів.

Для отримання резистивних сенсорів найбільш перспективними є методи товсто- та тонкоплівкової технології.

Для плівок ZnO використовуються різноманітні технології наноструктурування поверхонь: нанопрофілювання, створення нанопор, нанорозмірних зерен. Модифікації поверхонь різними шляхами дозволяють впливати на електрофізичні, фізико-хімічні, механічні та структурні параметри плівок ZnO. Окрім модифікацій, на властивості плівок впливають також методи та умови отримання плівок.

Газочутливі властивості ZnO визначаються, насамперед, структурою поверхні, особливо, коли мова йде про нанорозмірні масштаби, оскільки

розмір зерен та питомий опір є визначальними параметрами для пристроїв газового зондування.

Властивості наноструктурованих матеріалів часто визначаються вже на етапі їх створення. Проблема контролю синтезу різноманітних структур, – наноплівки, нанопружин, нанокілець, нанострічок та ін., – досі залишається актуальною, незважаючи на доволі великий об'єм експериментальних робіт. Навіть незначні зміни в умовах синтезу і подальших обробках можуть суттєво вплинути на властивості поверхонь наночастинок.

Плівки оксиду цинку володіють хорошою чутливістю для детектування NH_3 , O_3 , CO , H_2 , парів етанолу та інших газів. Крім того, ZnO є екологічно безпечним та біосумісним матеріалом, що важливо для медичних застосувань.

Область застосування оксиду цинку не обмежується лише адсорбційними сенсорами. Це також різноманітні типи фото- і оптоелектронних пристроїв, люмінофори, електролюмінесцентні екрани, акустоелектронні підсилювачі та інші пристрої нано- та мікроелектроніки.

Метою роботи є порівняльний аналіз газочутливих властивостей плівок оксиду цинку в залежності від методів їх отримання.

1. Властивості оксиду цинку

ZnO – прямозонний напівпровідник, ширина його забороненої зони становить $\sim 3,3$ eВ, а енергія зв'язку екситону – 60 меВ; концентрація основних носіїв заряду складає $\sim 10^{16}$ см⁻³. Оксид цинку характеризується високою рухливістю електронів, теплопровідністю та механічною стійкістю [1]. Висока енергія зв'язку екситона дозволяє використовувати оксид цинку як матеріал для оптоелектроніки.

У стандартних умовах оксид цинку наявний у найбільш термодинамічно стійкій гексагональній кристалічній вюрцитовій структурі. Кожен аніон тетраedrально оточений чотирма катіонами й навпаки, як це показано на рис. 1.

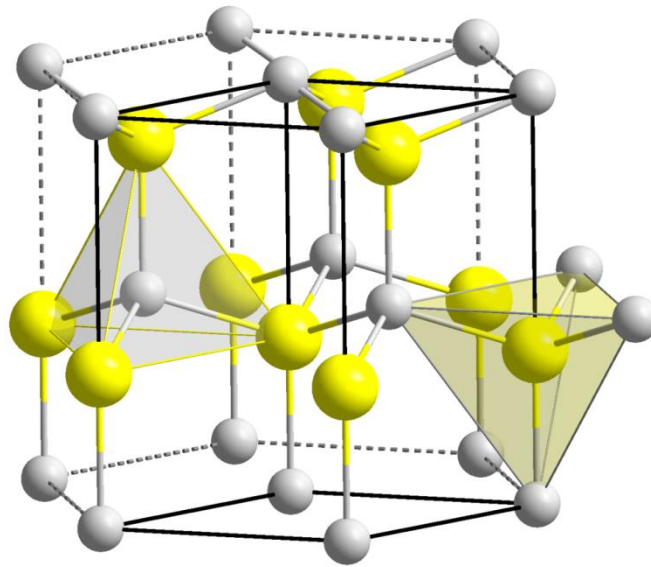


Рис. 1 Кристалічна структура вюрциту ZnO. Атоми кисню зображені кулями більшого розміру [2].

Оксид цинку містить в собі надлишковий цинк, внаслідок чого містить багато донорів. Це спостерігається навіть в чистих кристалах. Рухливі донори цинку спричиняють високу електропровідність [3].

В сенсорі на основі напівпровідника ZnO вихідний тип провідності — електронний. Тому при адсорбції плівкою ZnO акцепторного газу, її провідність зменшується, а донорного газу — зростає.

Електричні властивості ZnO істотно залежать від якості зразків. Схеми застосування оксиду цинку значною мірою визначаються домішками і дефектами. В чистому вигляді оксид цинку є високорезистивним матеріалом, тому через низьку провідність його важко застосувати в якості хімічних сенсорів. Підвищення провідності можна досягти шляхом введення донорних домішок. Власні дефекти впливають не лише на електричну провідність, а й також на фоточутливість, оптичне поглинання і люмінесценцію ZnO.

ZnO є також п'єзоелектриком, тому його використовують також в якості чутливого до сили елемента (чим більша сила, тим вища напруга на контактах), наприклад у силовимірвальних датчиках, датчиках тиску рідин та газів.

Структури оксиду цинку

З оксиду цинку отримують велику кількість різноманітних наноструктурованих матеріалів (рис. 2).

Морфологія поверхні плівок та інших наноструктур визначає подальші характеристики матеріалів, як наслідок, пристроїв на їх основі.

Наночастинки ZnO мають дуже малі розміри, великі площі поверхонь і незвичайну кристалічну морфологію – численні грані, кути і реакційно здатні ділянки поверхонь.

При переході від мікрокристалічних матеріалів до нанорозмірних структур механізм чутливості сенсорів ще більше ускладнюється, оскільки розмір зерен напівпровідникового матеріалу має суттєвий вплив на загальний електричний опір сенсорів і їхню чутливість.

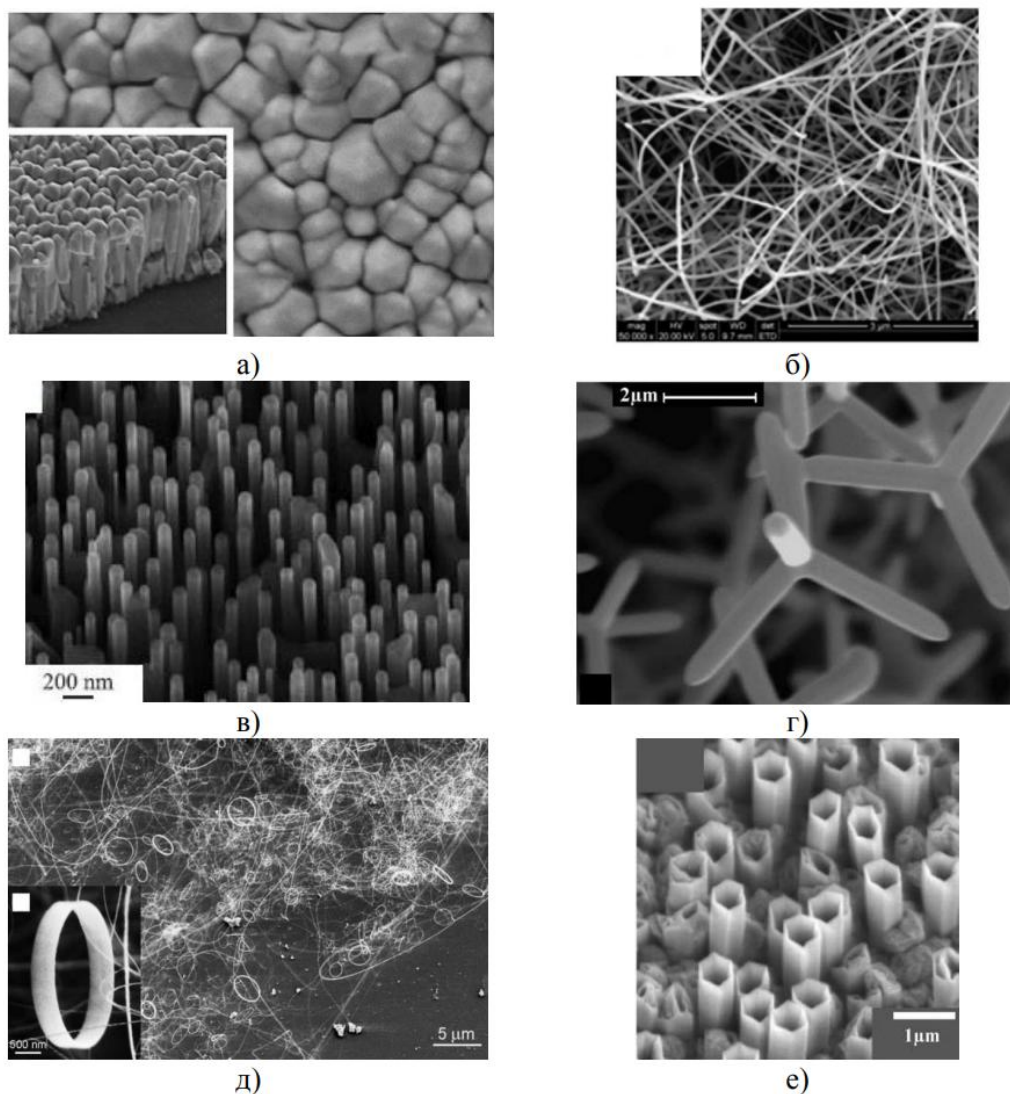


Рис. 2. Наноструктуровані матеріали з ZnO: нанокристалічна плівка (а), нанодоти (б), наностержні (в), тетраподи (г), нанокільця (д), нанотрубки (е) [4].

Проте слід зазначити, що менший розмір зерен нанокристалів не завжди означає посилення газової реакції. Нанокристали, які мають менший розмір, мають тенденцію до агломерації у великі утворення. Надмірне зменшення розміру зерна може призвести до втрати структурної стабільності. Наприклад, деякі отримані структури руйнуються при високій температурі, тому важливо зберігати баланс між зменшенням розміру зерна та стабільністю.

2. Використання ZnO в сенсориці

Однією з найбільш розповсюджених та перспективних систем моніторингу газового складу атмосфери є напівпровідникові резистивні сенсори. До їх переваг відносяться: компактність – окремий чутливий елемент займає площу всього близько 1 см²; висока чутливість – в залежності від робочого матеріалу можна виявити речовини, які мають концентрацію порядку 10⁻⁷ мг/см³; низьке енергоспоживання; можливість досягнення селективності – здатності відрізнити одне від одного різноманітні цільові речовини, які знаходяться в досліджуваній атмосфері.

Оксид цинку використовується в газових датчиках, оскільки це стабільний матеріал, слабку селективність якого по відношенню до певних газів можна покращити додаванням інших елементів. Робоча температура ZnO є відносно високою (400–500 °C), але при використанні нанометричних частинок її можна знизити приблизно до 300 °C. Чутливість таких приладів залежить від пористості і зернистості матеріалу; чутливість зростає зі зменшенням розміру частинок оксиду цинку. Найчастіше він використовується для виявлення CO та CO₂ (у шахтах та в охоронному обладнанні), але також може використовуватися для виявлення інших газів (H₂, SF₆, C₄H₁₀, C₂H₅O). Оксид цинку, який використовується у виробництві такого обладнання, отримують різними методами (хімічне осадження з пари, аерозольний піроліз або окислення металевого цинку); важливо контролювати температуру процесу, оскільки це визначає властивості продукту.

Незважаючи на те, що перші результати щодо можливостей виявлення газу ZnO були отримані Сейямою в 1962 році [5], з появою сучасних нанотехнологій оксид цинку був заново відкритий як матеріал для сенсорів, що знову став центром багатьох досліджень.

Механізмом взаємодії напівпровідникового матеріалу та газу виступає поверхнева хемосорбція – поглинання речовини з газового чи рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла з протіканням хімічних

процесів (відбувається перерозподіл електронів з утворенням хімічних зв'язків). При цьому напівпровідник набуває додаткові донорні чи акцепторні рівні в забороненій зоні (це залежить від того, які саме гази потрапляють на поверхню чутливого елемента).

Електрохімічні сенсори реагують на газ зміною своїх електрохімічних властивостей (величин електричного струму або потенціалу електродів) внаслідок перебігу окисно-відновних реакцій за участю газу, що аналізується, на електродах електрохімічних комірок.

Взаємодія з відновним газом призводить до збільшення провідності, тоді як газ-окислювач служить для виснаження чутливого шару електронів, що несуть заряд, що призводить до зниження провідності.

Питома електропровідність оксиду цинку, як це притаманно напівпровідникам, значною мірою залежить від зовнішніх умов (наприклад, температура), концентрації домішок, дефектів тощо.

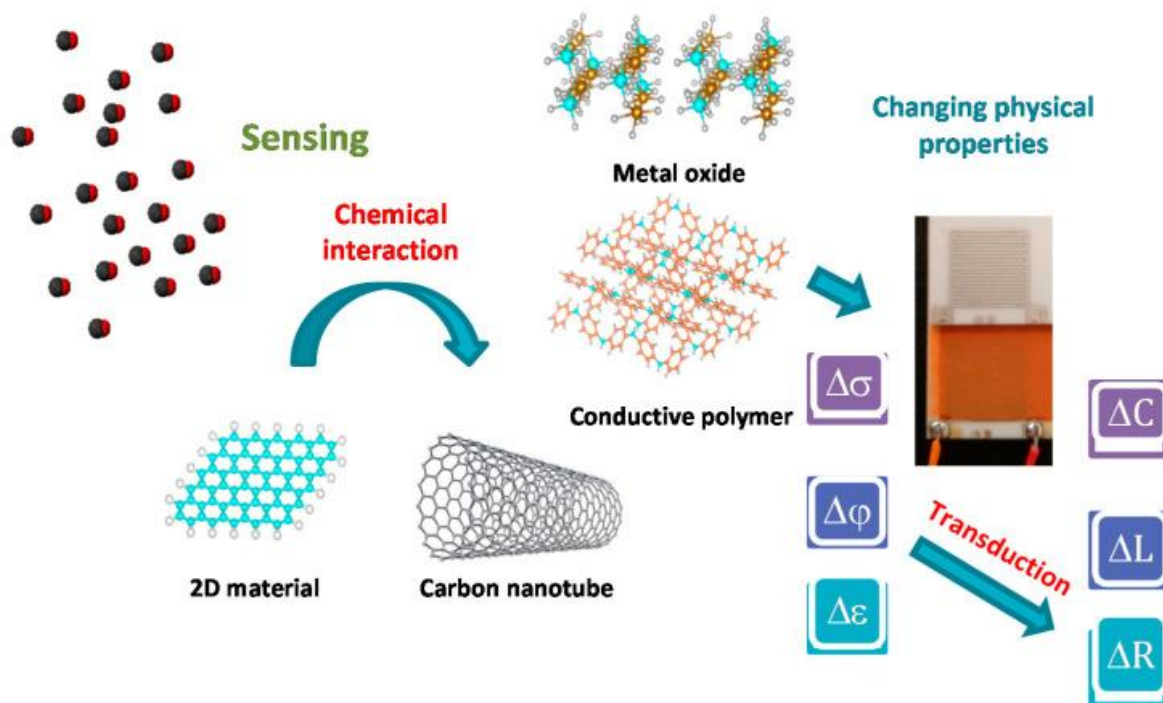


Рис. 3 Метод виявлення напівпровідникових газочутливих матеріалів [6].

На рис. 3 зображено схему виявлення напівпровідникових газочутливих матеріалів. Коли поверхня напівпровідника (оксиду металу, вуглецевої нанотрубки, що проводить полімер, 2D-матеріалу) газового

датчика піддається впливу навколишнього середовища, газ взаємодіє з зондуєчим матеріалом і змінює основні фізичні параметри останнього, такі як провідність, діелектрична проникність, робота виходу.

Тонкі плівки ZnO демонструють високий ступінь чутливості до газу через високе відношення поверхні до об'єму, одновимірне вертикальне вирівнювання та зниження енергії активації для хемосорбції. Вертикально орієнтовані наноструктури ZnO, як повідомлялося, виготовляються переважно методом парофазного транспорту при вищій температурі (зазвичай > 600 °C), золь-гель метод вимагає високої температури відпалу (як правило, > 400 °C) [7], а низькотемпературна CBD-технологія все ще потребує затравочного шару ZnO, отриманого золь-гель-технологією, для підвищення чутливості.

Напівпровідникові резистивні сенсори мають масу переваг, серед яких: висока швидкодія, широкий діапазон робочих температур, низька собівартість. Серед недоліків можна виділити низьку селективність, вплив вологи, старіння та деградацію газочутливого шару.

Дані недоліки коригують посередництвом модифікацій готового матеріалу або ж безпосередньо на етапі синтезу робочого матеріалу.

Залежність властивостей ZnO від способів отримання, а також від інших умов та процесів особливо суттєва у випадку тонкоплівкового матеріалу. Тонкі плівки оксиду цинку володіють важливим поєднанням властивостей – прозорістю у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання та невеликим електричним опором, що забезпечується великим значенням ширини забороненої зони.

Газочутливість ZnO

Газочутливість є однією з основних характеристик газових сенсорів. Її можна визначити як відношення опору датчика після адсорбції газу до опору датчика без аналізованого газу. Зазвичай газочутливість визначають наступними способами:

$$\Delta R = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \quad (1)$$

$$\Delta R = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} = \frac{R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} - 1 \quad (2)$$

$$\Delta R = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \times 100 = \frac{R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} \times 100 - 100 \quad (3)$$

де R_{air} – опір датчика в присутності навколишнього сухого повітря і R_{gas} – опір датчика в присутності цільового газу [8]. Відношення (1) зазвичай використовується з метою порівняння різних сенсорів за однакових умов. [9].

Чутливість сенсорів визначає зміна провідності/опору після взаємодії матеріалу плівки з аналізованим газом. Провідність, в свою чергу, виникає за рахунок прямого перенесення електронної густини між адсорбованими молекулами газу і поверхнею напівпровідника. Висока реакційна здатність напівпровідникових оксидів зумовлена поверхневими та об'ємними вакансіями, дефектами і активним хемосорбованим киснем.

Газочутливість (як і інші параметри) залежать від природи, розміру часток та морфології чутливого матеріалу, типу взаємодій та реакцій, що відбуваються між газом та матеріалом датчика, умов роботи датчика тощо. Для їх контролю необхідно знати фізику самого процесу.

Газочутливість також залежить від зовнішніх чинників, наприклад, від температури. В якості прикладу ми можемо побачити це на графікові, наведеному нижче. При температурі 22 °C спостерігається більша чутливість отриманої плівки до газу, однак час її відновлення є довшим в порівнянні з результатами, отриманими при температурі 50 °C.

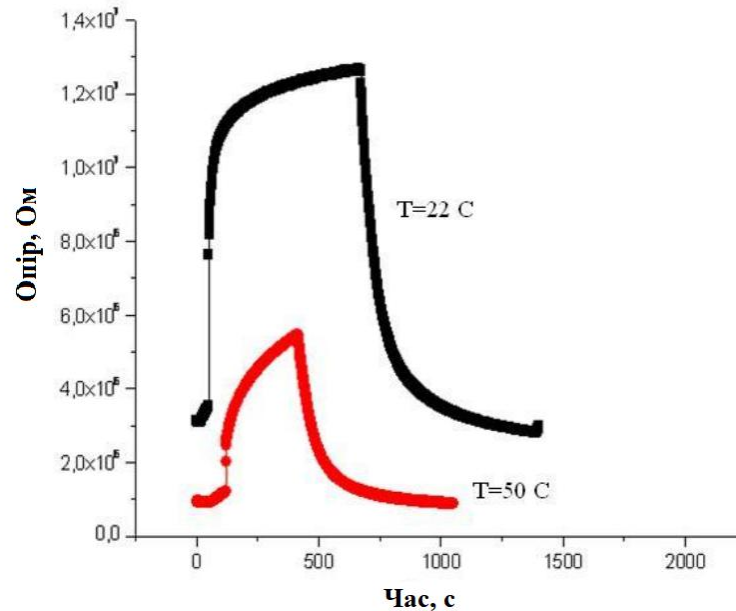


Рис. 4 Залежність опору нанокристалічної плівки ZnO в середовищі 500 ppm CO₂ [10].

Напівпровідникові оксиди мають ще більш цікаві властивості, якщо мова йде про наноматеріали, оскільки останні проявили нові властивості в адсорбційних та каталітичних процесах. Тому нанорозмірність є перевагою, яка дозволяє отримати більш чутливі газові сенсори з ліпшими характеристиками, ні у об'ємних зразках.

Не раз було сказано, що робоча температура напівпровідникових металооксидних сенсорів є високою, що часто є недоліком. Через це досі актуальною є розробка таких газових сенсорів з нижчою робочою температурою. Проте ця властивість може бути й перевагою також, а саме: стабільність при підвищених температурах робить такі сенсори чудовими для роботи в високотемпературних середовищах, наприклад, для контролю горіння в автомобільних двигунах.

Створення наноматеріалів

Для виготовлення наноматеріалів використовуються підходи “згорі-вниз” і “знизу-вгору”. Перший варіант передбачає розбиття більших

матеріалів для створення нанорозмірних структур. Прості методи, такі як твердотільний синтез або високоенергетичне кульове подрібнення, все ще застосовуються для синтезу оксидів металів для визначення газу. Для плівок це може бути літографія або травлення. Однак даний метод має свої обмежені можливості та існують межі того, де такий підхід може використовуватись.

Інша технологія (“знизу-вгору”) передбачає побудову матеріалу атом за атомом. У формі тонких плівок оксиди металів для визначення газу зазвичай синтезуються за допомогою такої технології.

В залежності від перебігу методу отримуються різноманітні результати: атоми приймають різноманітні форми, що в подальшому впливає на властивості плівок.

3. Методи синтезу плівок

Існують численні спеціалізовані методи для отримання оксиду цинку для наукових досліджень і застосування в нішевих областях.

Для виготовлення наноструктурованого шару ZnO було продемонстровано різні підходи, засновані на хімічних реакціях, такі як хімічне осадження з пари, розпилювальний піроліз, золь-гель метод, гідротермальний синтез тощо, тоді як за допомогою фізичного методу виготовлення було продемонстровано менше наноструктур ZnO.

Методи синтезу можна класифікувати за різними критеріями:

1. отримана форма ZnO (об’ємна, тонка плівка, нанодріт);
2. температура («низька», близька до кімнатної температури або «високою», тобто $T \sim 1000^\circ \text{C}$);
3. тип процесу (осадження з парової фази або зростання з розчину) та інші параметри.

За сучасною класифікацією методи синтезу функціональних матеріалів з газової фази можна поділити на *фізичні* та *хімічні*. Різниця між

тисках робочого газу робота магнетронних систем спричиняє переважно спрямований рух електронів та іонів у плазмі.

Типова МРС зазвичай містить один або декілька магнетронів, джерело живлення пристрою автоматичної підтримки тиску робочого газу й керування технологічним процесом.

Для формування плазми використовується магнітне поле, лінії якого перпендикулярні до ліній електричного поля, мають значну кривизну й проходять через поверхню катода мішені. Зона тліючого розряду щільної плазми низького тиску має замкнуту конфігурацію й локалізована над певною ділянкою поверхні катода-мішені, в області дії магнітного поля, де й відбувається активне розпилення матеріалу.

Перевагами методу магнетронного розпорошення є:

- висока швидкість осадження (до сотень нм/хв);
- низька напруга розряду (200-600 В);
- низький робочий тиск (1 Па);
- простота обслуговування;
- низька ступінь забруднення.

В роботі [16] наноструктуровані тонкі плівки ZnO були нанесені на скляні підкладки за допомогою методу реактивного магнетронного розпилення постійного струму. Були виготовлені тонкі плівки трьох різних товщин, а саме 40, 100 і 300 нм, які потім відпалили при 450 °С. Структурні, топографічні та оптичні характеристики всіх трьох відпалених плівок досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра (XRD), атомно-силового мікроскопа (АСМ), УФ-видимого та фотолюмінесцентного спектрофотометрів. Характеристика цих плівок на вуглекислий газ (CO₂) була детально досліджена в діапазоні концентрацій 500 – 10000 ppm. Ефективність сприйняття була оптимізована щодо товщини плівки ZnO, а також робочої температури. Плівка ZnO товщиною 40 нм показала кращі характеристики відгуку при робочій температурі 300

°C, ніж у більш товстих плівок ZnO. Максимальна чутливість (%) 1,13 з реакцією та часом відновлення 20 с спостерігалася до 1000 ppm CO₂.

Фізичне осадження з пари (PVD)

Фізичні, або як ще їх називають у світовій літературі PVD (physical vapor deposition) методи, засновані на випаровуванні матеріалу за контрольованої температури в інертній атмосфері або у вакуумі з наступною конденсацією біля або на холодній поверхні. Цей спосіб вважається найпростішим за рахунок його високої продуктивності. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, що випаровуються у інертній атмосфері, швидше втрачають свою кінетичну енергію за рахунок зіткнень з атомами інертного газу та утворюють кластери.

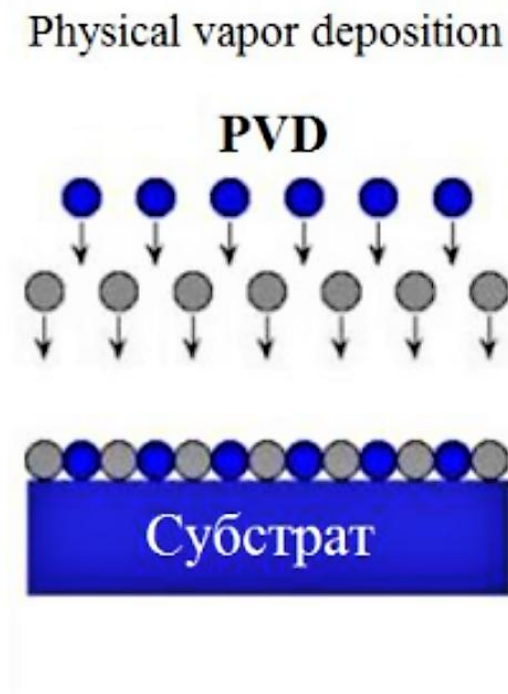


Рис. 6 Схема осадження з газової фази за допомогою фізичного методу [17].

PVD є класом методів, який має загальний принцип утворення плівок. PVD багато в чому подібний до CVD (хімічного осадження з пари). Для всіх підметодів даного класу відбувається однакова послідовність.

Основні етапи нанесення плівки фізичними методами:

- генерація газової фази;
- перенесення частинок речовини від джерела до підкладки;
- створення плівкового покриття шляхом конденсації.

Для фізичного осадження з пари необхідний низький тиск, внаслідок чого виключається взаємодія частинок з газовою фазою та створюється їх транспортування до підкладки. Вакуум суттєво впливає на кінетику процесу: у низькому вакуумі траєкторія руху кожного атома має вигляд ламаної лінії внаслідок багатократного зіткнення з молекулами довколишнього газу. Потік пари переміщується, що дає змогу наносити в такому паровому середовищі покриття, рівномірні за товщиною. У високому вакуумі рух атомів здійснюється практично по прямих лініях, незалежно один від одного і без зіткнень до конденсації і утворення покриття. Це забезпечує збільшення довжини вільного пробігу атомів, що, в свою чергу, дозволяє отримувати більш чисті плівки. В середньому вакуумі протікають явища, характерні для низького і високого вакуумів.

Форма і товщина покриття визначаються формою і густиною потоку випаровуваних атомів [18].

Техніка для створення високого вакууму дорога, як наслідок, вартість таких плівок доволі висока.

Методи, засновані на випаровуванні мішені

Випаровувати джерело матеріалу плівки можна різними способами (резистивно термічне, індукційне, електронно-променеве, електродугове, лазерне випаровування). Розглянемо деякі з них.

Резистивно термічне випаровування

Цей спосіб полягає у використанні електричної енергії для нагрівання матеріалу. Нагрівання може бути *прямим* та *дотичним*. Дотичне нагрівання завдяки теплопередачі є більш універсальним, оскільки пряме нагрівання не дозволяє випаровувати діелектрики та більшість металів.

Проте даний спосіб випаровування має ряд недоліків:

- слабка адгезія отримуваних плівок;
- складність в отриманні багатокомпонентних плівок;
- висока температура випаровування оксидів.

Індукційне випаровування

Утворення парів зумовлено нагрівом внаслідок проходження через резистивний елемент/метал індукційних струмів, які створені високочастотним магнітним полем.

Даний схожий на попередній, проте є більш зручним з технологічної точки зору.

Електронно-променеве випаровування

Матеріал випаровується завдяки потокові електронів, які емітують з катода. В зоні дії електронів може розвиватись температура до 10000 С. Особливістю методу є те, що підкладки не нагріваються, оскільки знаходяться далеко від випаровувача.

Даний електронно-променевого випаровування застосовується для отримання плівок твердооксидних електролітів. Змінюючи режим наплення, можна контролювати морфологію плівки.

3.2 Хімічні методи

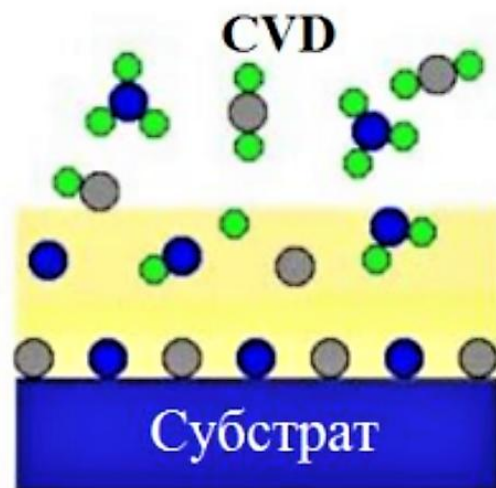
В основі цієї технології лежить утворення матеріалів у результаті хімічної окислювально-відновної реакції підкладки із середовищем. Для отримання плівок перевага віддається саме хімічним методам. За допомогою цього методу зручно одержувати товсті плівки на предметах складної геометрії або форми, а також великих розмірів. Хімічні методи є найбільш економічно вигідними, тому що тривалість процесу є мінімальною. Крім того, для газу відсутнє таке поняття як змочуваність, що уможливорює наплення матеріалів різноманітного складу.

Хімічне осадження з пари (CVD)

CVD (chemical vapor deposition) методи засновані на термічному розкладанні різних солей при заданій температурі з утворенням цільових продуктів.

Це розповсюджений та один з найбільш простих методів отримання однорідних наноплівоч високої якості. Хімічне осадження з пари є класом методів, оскільки існує широкий спектр способів осадження атомів. Тобто основною відмінністю є лише те, яким чином відкладаються самі атоми. Спільними для всіх способів даного методу є також те, що всі процеси проходять у вакуумному середовищі та для всіх них використовується матеріал-попередник – прекурсор.

Chemical vapor deposition



На поверхні проходить повний піроліз (розкладання)

Рис. 7 Схеми осадження з газової фази за допомогою хімічного способу осадження [19].

CVD метод використовують для отримання функціональних покриттів, плівок і порошків шляхом хімічного розкладання прекурсорів з наступним осадженням продуктів на поверхню або в об'ємі.

Матеріали-попередники (прекурсори) використовуються при високих температурах в реакційній камері, а потім випаровуються атоми, які

можуть приймати різноманітні форми в залежності від способу перенесення.

Головними перевагами CVD методу у порівнянні з PVD є можливість отримання функціональних матеріалів у менших енергетично-витратних режимах, що не потребують спеціальних умов (високого вакууму, розчинів електролітів, розплавів та ін.), а також можливість використання великої кількості різноманітних вихідних реагентів (прекурсорів), що дозволяє отримувати одні й ті самі речовини з різними функціональними характеристиками і таким чином оптимізувати матеріали з заданими властивостями.

Схему методу CVD можна представити, як це зображено нижче:

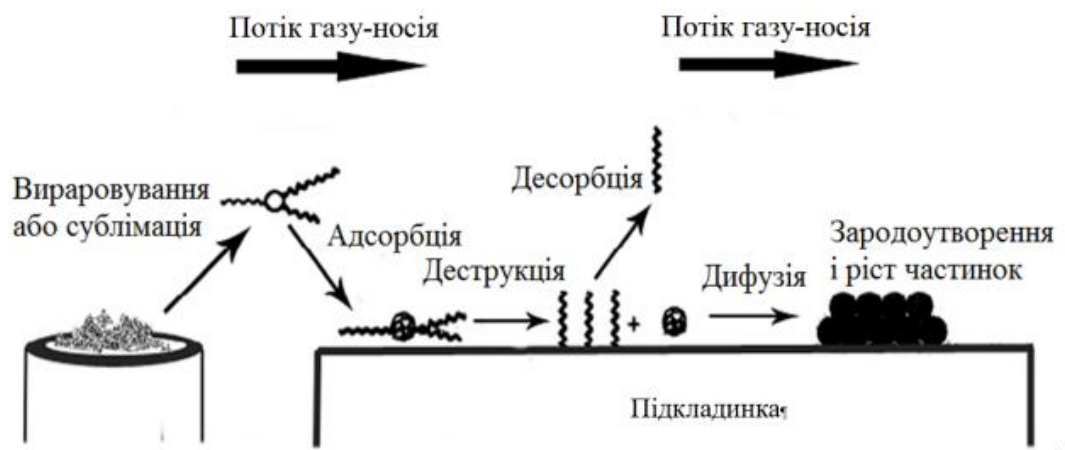


Рис. 8 Схема хімічного парофазного осадження (CVD метод).

Спочатку хімічний синтез використовували для одержання покриттів із тугоплавких металів шляхом розкладання йодидів, гідридів, карбонілів. Це і визначило «класичну» схему методу CVD, який містить у собі такі компоненти і процеси:

1. В якості прекурсорів використовують переважно координаційні сполуки металів, що складаються з центрального атому металу й одного або декількох лігандів, що спроможні переходити і стійко існувати в газовій фазі в умовах реакційного середовища на шляху до підкладки-субстрату.

2. Реакційне середовище – це простір, у якому транспортуються пари реагенту в ділянку, де відбувається розкладання вихідних реагентів.

3. Речовина-носії – це інертна речовина до прекурсора і продуктів розкладання. Вона забезпечує транспорт прекурсору в реакційне середовище і відвід продуктів розкладання із реакційного середовища.

4. Підкладка (субстрат) – речовина, на якій відбувається розкладання і ріст продуктів із реакційного середовища.

Найбільш поширеним є метод CVD, що використовує металоорганічні прекурсори. Схема даного методу наведена нижче на рис. 9.

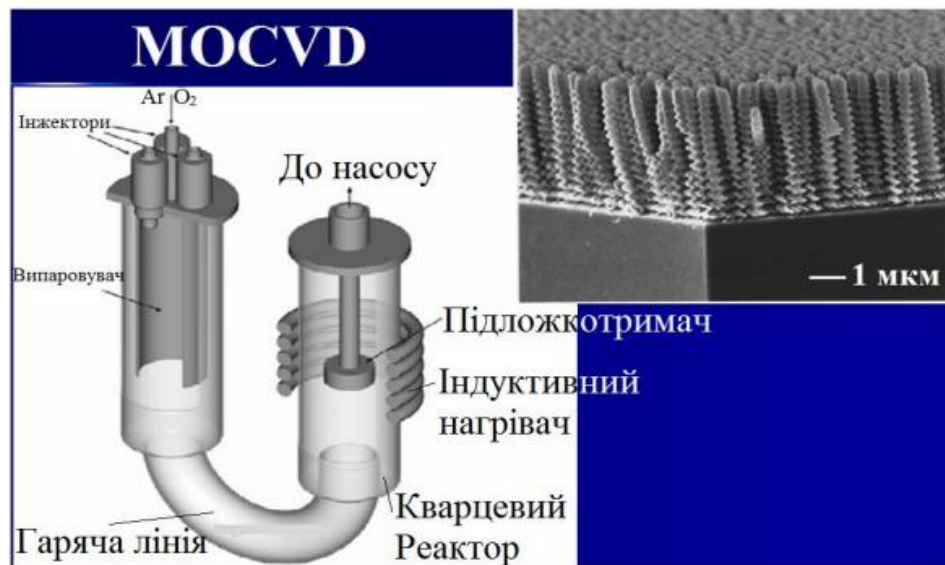


Рис. 9 Металоорганічний CVD метод.

Синтез проводять у спеціально сконструйованому реакторі (рис. 3), який складається з випаровувача, у який вводять вихідні реагенти (через інжектор) та кисень з газом-носієм. Реагенти транспортуються через гарячу зону до кварцового реактору, де відбувається реакція та осадження отриманих продуктів на підкладку. Непрореагований продукт та газ-носії видаляються з реактора за допомогою насоса.

Наведу огляд на роботу, у якій використовувався метод парового осадження. Оксид цинку був отриманий у вигляді чистих кристалів командою Граси К. [20]. Кристали ZnO вирощували з газової фази (повітря, азот, кисень атмосфери, газоподібний цинк та миш'як).

Використовували широкий діапазон значень часу і температури нагріву. Особливий акцент був зроблений на аналізі поверхні під час її взаємодії з повітрям, киснем і газоподібним цинком. Різноманітність морфології та чистоту поверхні кристала аналізували за допомогою АСМ та XRD. Було виявлено, що термічний нагрів у різних газах призводить до подібних змін на поверхні кристала, хоча спостерігаються відмінності в швидкості цих змін. Граса з командою показали, що нагрівання в газоподібному цинкі призводить до шорсткості поверхні менше 1 нм, на відміну від нагрівання в газоподібному миш'яку, яке викликає деградацію поверхні кристала. Випробування показали, що пористість поверхні кристала збільшується зі збільшенням температури та часу нагрівання.

Осадження атомним шаром (ALD)

ALD по факту є одним із методів CVD, однак має багато переваг. Його ще називають *епітаксією*. ALD дозволяє покрити нанотонкою плівкою навіть наночастинку безпосередньо. Це зростаючий метод виробництва дуже однорідних і конформних нанотонких плівок, які можна використовувати на широкому діапазоні складних геометрій і криволінійних поверхонь (якщо воно безпосередньо наноситься як наноплівкове покриття), а також на матеріалах підкладки. Кристалічна структура епітаксіальних шарів відтворює структуру підкладки.

На відміну від CVD-методу, в даному методі не використовуються декілька попередників одночасно. Послідовність в нанесенні шарів у методі ALD дозволяє створювати багатошарові наноплівки.

Після того, як один із попередників вже нанесений на всю поверхню, наступний прекурсор шарується зверху, де він реагує з попереднім матеріалом, створюючи хімічно зв'язану багатошарову плівку. Цей процес повторюється до тих пір, поки не буде досягнута бажана товщина. Ще одна ключова відмінність від CVD полягає в тому, що реакція

здійснюється в контрольованому діапазоні температур, тоді як CVD використовує високі температури для випаровування атомів [21].

В залежності від наявності чи відсутності взаємодії між шарами, розрізняють 3 види епітаксії: *гетероепітаксія* (немає хімічної взаємодії між шарами або плівкою і підкладкою), *гомоепітаксія* (підкладка і плівка практично не відрізняються за хімічним складом) і *хемоепітаксія* (орієнтоване нарощування шарів плівки, яка вступає в хімічну взаємодію з речовиною підкладки).

Способи генерації газової фази

Direct Liquid Injection CVD

Даний спосіб передбачає введення в реакційну камеру рідких розчинів через інжектор. При нагріванні розчини утворюють леткі сполуки і осаджуються на поверхні підкладки. Цей метод дозволяє генерувати пари з високою концентрацією прекурсорів, що сприяє більш швидкому зростанню плівки. Метод привабливий під час використання прекурсорів з низьким тиском парів.

Aerosol Assisted CVD, Spray Pyrolysis

Це розпилення аерозолу на розігріті підкладки. Такі аерозолі містять в собі солі складних чи простих оксидів, які можуть термічно розкладатись. Нанесення відбувається за допомогою спеціальних розпилювачів, а транспортування здійснюється шляхом потоків інертного або реактивного газу. Розчинник випаровується на поверхні, а пари прекурсору осаджуються на підкладці. Метод не вимагає високих температур в реакційній камері та дозволяє використовувати нелеткі сполуки теж.

Золь-гель метод

Будь-який золь-гель метод включає в себе 3 основні етапи: *гідроліз*, *конденсація* та *висихання*. Принцип золь-гель методу полягає у введенні гідролітичних агентів до розчину прекурсорів. Це зумовлює утворення нанорозмірних частинок золю з подальшим утворенням гелю. При синтезі золь-гель методом відбувається неперервне перетворення розчину прекурсорів у тверді продукти – гідрогель, алкогель. Заміна розчинника повітрям перетворює гідрогель у гель – готовий пористий матеріал.

Особливості даного методу заключаються в можливості контролю синтезу, оскільки хімічні реакції відбуваються з порівняно малими швидкостями. Контроль можна здійснювати шляхом зміни температури, складом прекурсора та/або розчинника.

У золь-гель синтезі використовуються речовини, що за певних умов можуть утворювати полімолекули, полісольватовані групи та міцели, із яких у подальшому формуються зародки наночастинок. Колоїдні частинки можуть з'єднуватися як за рахунок утворення ковалентних зв'язків між ними в ході конденсації, так і за рахунок міжмолекулярної взаємодії, утворюючи тривимірну сітку. Саме після утворення тривимірної сітки настає перехід золю в гель.

Останнім етапом є сушіння, яке може суттєво вплинути на структуру одержаного продукту, оскільки реакції конденсації все ще продовжуються.

Основні чинники, які впливають на контроль золь-гель методу:

1. Склад і концентрація прекурсорів (впливають на швидкість реакції та механізми утворення будови полімерної сітки);
2. Тип розчинника (визначає характер процесу гелеутворення, процеси, пов'язані з фазовими рівновагами, старінням та дозріванням гелю);
3. Тип каталізатора (ключовий у визначенні властивостей матеріалу);
4. рН (впливає на структуру полімерної сітки);

5. Температура (впливає на морфологію)

Розглянемо, як впливає температура відпалу на властивості готових плівок. В роботі [22] після осадження тонких плівок ZnO за допомогою золь-гель методу та попередньої температурної обробки в 200 °C (для повного випаровування органіки та початку утворення та кристалізації ZnO-плівки) їх потім відпалювали при 0 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C і 600 °C на повітрі протягом 2 год. Таким чином було визначено залежність властивостей ZnO від температури відпалу.

Плівки, відпалені при вищих температурах, мали вищі піки дифракції на рентгеноструктурних спектрах. Це свідчить про їх більшу кристалічність. Також при високих температурах відпалу поліпшились оптичні та електричні властивості плівок ZnO.

Застосування золь-гель методу для синтезу нанорозмірних і мезопористих матеріалів є дуже поширеним і перспективним напрямом у сучасній сенсорній технології.

Гідротермальний синтез

Даний метод моделює процес вирощування кристалів у природі. В основі методу – здатність води та водних розчинів при високих температурах (>100 °C) та тисках (зазвичай 10–80 МПа) розчинити речовини, практично нерозчинні за нормальних умов. (оксиди, силікати, германати, фосфати, сульфід).

В роботі [23] за допомогою гідротермального методу було отримано різні структури: наночастинки, нанопластили та наноквіти ZnO. При дослідженні їх мікроструктур та газочутливих властивостей до етанолу було встановлено, що серед усіх наноструктур наноквіти, зібрані з нанопластин, демонстрували значно вищі характеристики газочутливості, ніж інші. що може бути пов'язано з їх ієрархічною архітектурою з великою питомою площею та великим простором для дифузії газу.

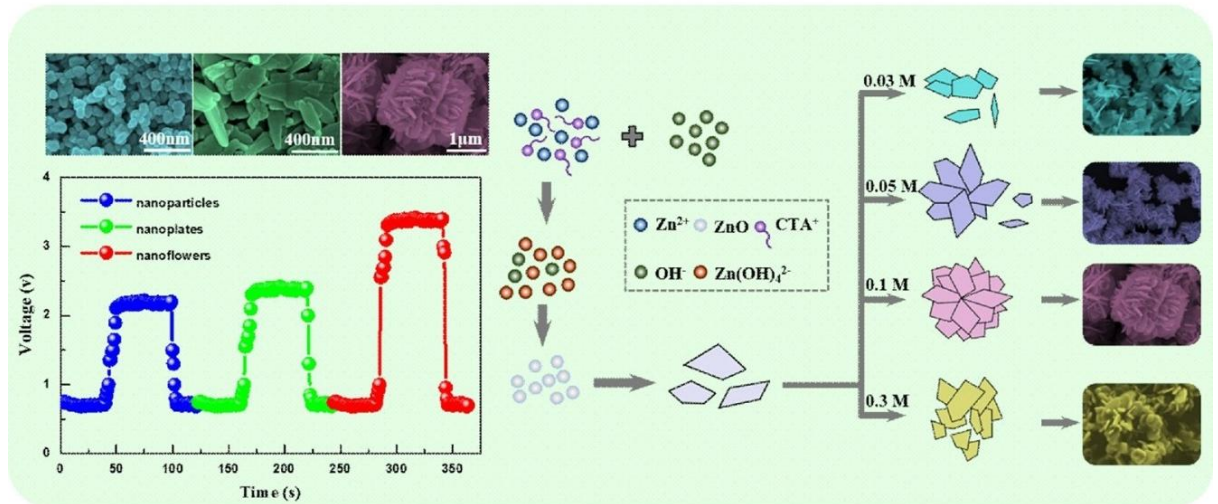


Рис. 6. Залежність зміни напруги від часу для частинок різних форм та розміру [24].

Дані результати ще раз підтверджують той факт, що морфологія матеріалу є ключовим чинником, від якого залежить газочутливість.

Використання мікрохвильового випромінювання

Також в гідротермальном методі синтезу використовують опромінення частинок мікрохвилями [25]. Змінюючи потужність випромінювання, було встановлено, що можна отримати різні розміри та форму частинок. Водний розчин, який містив іони цинку, опромінювали мікрохвильовою піччю протягом 15 хв. На рисунку нижче зображено результати використання двох однакових розчинів A1 і A2 при різних потужностях (540 W та 680 W відповідно)

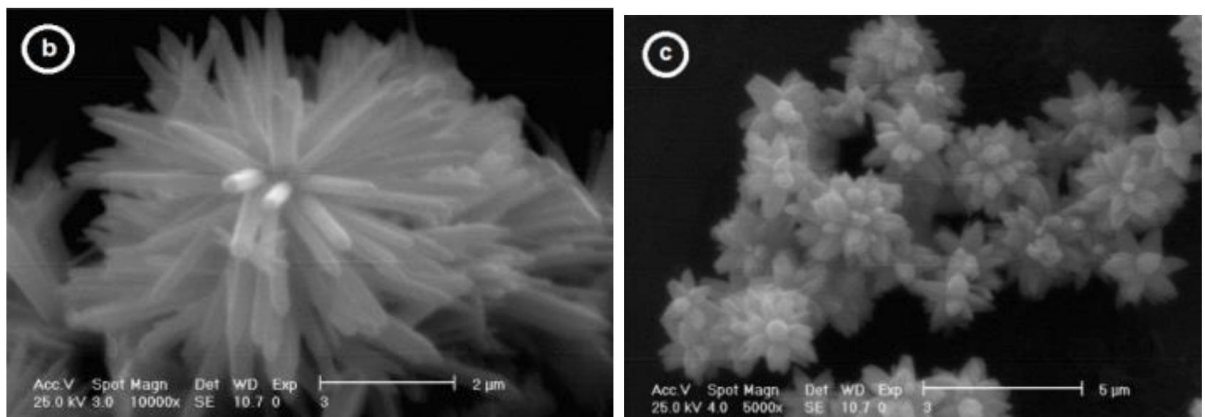


Рис. 7. (b) опромінення протягом 15 хвилин при потужності мікрохвиль 540 Вт для попередника А1; (с) опромінення протягом 10 хвилин при потужності мікрохвиль 680 Вт для попередника А2.

Після синтезу відбулась подальша обробка ультразвуком протягом 30 хвилин, центрифугування та проминання деіонізованою водою. Далі частинки висушували в сушарці протягом 2 годин. Обробка ультразвуком здійснюється з метою зменшення густини дислокацій, оскільки останні погіршують властивості кристалу. Завдяки обробці УЗ відбувається відхід донорів вглиб кристалу. Доказом цього факту є також зростання електричної провідності після обробки, зміна спектрів пропускання і люмінесценції після відпалу з різким охолодженням.

Отже, використання мікрохвильових реакторів у процесах гідротермального синтезу приносить значні переваги. Мікрохвилі дають можливість нагрівати розчини, з яких отримують продукти синтезу, уникаючи при цьому втрат енергії на нагрівання всієї посудини.

4.Способи покращення газочутливості

Також існує маса способів подальших обробок з метою зміни та досягнення бажаних властивостей.

Чутливість матеріалів на основі виключно ZnO залишається доволі низькою, особливо до хімічно стабільних газів (CH₄, H₂, CO та ін.). Для покращення газочутливості модифікують властивості поверхонь, змінюючи таким чином енергетику поверхневих станів. Це можна здійснити за допомогою енергетичних впливів, легування або модифікації процесу виготовлення.

В попередніх параграфах ми вже розглянули фактори, які можна регулювати під час процесів виготовлення – температуру, тиск, концентрації розчинів, час протікання процесів тощо.

Розміри зерен

Відомо, що рельєф поверхні є визначальним фактором газочутливості матеріалу. Розміри частинок зерен ZnO сильно залежать від часу термічного окислення, а саме – ступінь кристалічності та середній розмір зерен тонких плівок нанесених частинок оксиду цинку збільшується зі збільшенням часу термічного окислення. Результати роботи [26] показали, що чутливість до газу етанолу у зразків ZnO покращується зі зменшенням розміру зерен. Крім того, дрібнозернисті плівки мають вищу регулярність у розташування зерен.

На рисунку нижче зображено результати досліджень нанокристалічної плівки ZnO, легованої Al. Як бачимо, газочутливість, крім температури, залежить також і від товщини плівки:

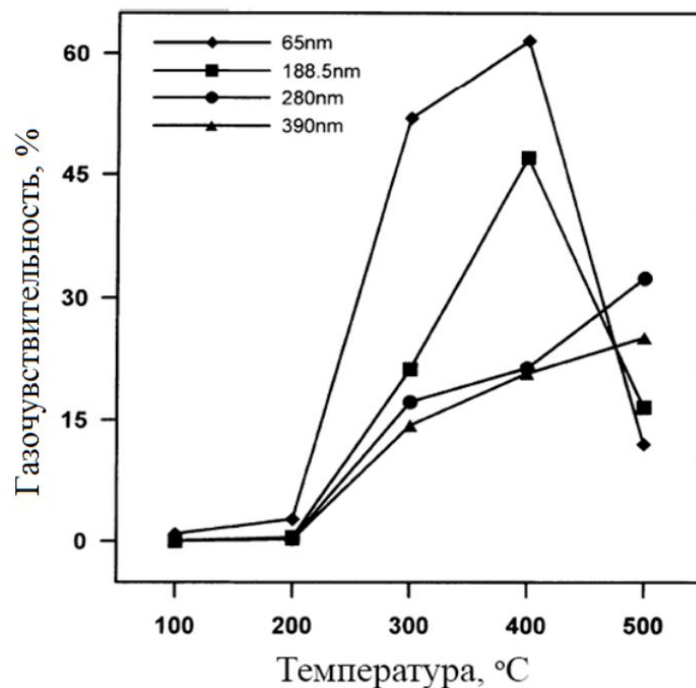


Рис. 12 Залежність газочутливості плівки на 1000 ppm CO від робочої температури та товщини плівки [25].

Легування

Одним із шляхів покращення чутливих властивостей оксидів металів є легування. Плівки ZnO без легуючих домішок використовуються дуже

рідко, оскільки мають низьку чутливість. Способи легування обумовлюються технологією нанесення плівок.

В залежності від домішок, якими легують оксид цинку, можна зменшити або збільшити його ширину забороненої зони. Також введення легуючих елементів забезпечує контроль структурного стану (аморфного або кристалічного). Використання благородних металів сприяють активації реакцій між оксидним металом і специфічними леткими органічними сполуками [26]. Поєднання різних матеріалів у композитних сенсорних структурах може відкрити нові можливості для покращення її функціональності. Як приклад, композитний ZnO-SnO₂ датчики демонстрували значно більшу чутливість, ніж датчики, побудовані виключно з діоксиду олова або оксиду цинку при тестуванні в однакових експериментальних умовах. [27]

Підкладки

Природа підкладки значною мірою впливає на структуру плівки. Так наприклад, коли плівки ZnO наносять на сапфір і кварц, дослідження структури цих плівок методом рентгенівської дифрактометрії показує, що плівка ZnO, нанесена на сапфір, майже монокристалічна, а плівка на кварцевій підкладці — полікристалічна [28].

Процес утворення плівок оксиду цинку, як і всіх інших, передбачає наявність підкладок. Для кращого контакту підкладки попередньо можна обробити, наприклад, шляхом травлення. Для ефективної хімічної взаємодії необхідне забезпечення щільного контакту на атомному рівні між матеріалами покриття та підкладки

Наприклад, в роботі [29] досліджувались властивості оксиду цинку, нанесеного на кремнієві підкладки шляхом магнетронного розпилення. Попередньо кремнієві підкладки були оброблені щавленням для утворення мезопор.

Поруваті підкладки також використовуються в гетероструктурах для зменшення механічних напруг, які виникають внаслідок різниць параметрів ґраток матеріалів (наприклад, цинк оксид і кремній).

Пористість також дозволяє полегшити способи модифікації матеріалу. Нанопоруваті фази мають більшу гнучкість і пружність у порівнянні з кристалічними фазами об'ємного кристалу ZnO [30]. Нанопоруватість структур має можливість (за успішної синтези), наприклад, легувати їх різного роду домішками, що, в свою чергу, забезпечить можливість керованої зміни їхньої електронної структури.

5. Залежність структур та властивостей ZnO від методів синтезу

Різноманітність методів отримання ZnO, таких як осадження з пари, осадження у водному розчині, гідротермальний синтез, золь-гель процес, осадження з мікроемульсій і механохімічні процеси, дає можливість отримувати продукти з частинками, що відрізняються за формою, розміром і просторовою структурою. Деякі результати наведені в таблиці нижче:

Таблиця 1. Зведення методів отримання оксиду цинку.

Метод	Механічно-хімічний процес				
Попередники	ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaCl				
Умови синтезу	2 год, 600 °C	400–800 °C	400 °C	0,5 год	300–450 °C
Властивості та застосування	шестикутна структура; d = 21–25 нм	шестикутна структура; d = 18–35 нм	правильна форма частинок; d ~27 нм, BET : 47 м ² /г	d = 27–56 нм	d ~ 51 нм, BET: 23 м ² /г
Метод	Процес осадження				

Попередники	Zn(CH ₃ COO) ₂ і KOH у вигляді водних розчинів	Zn(CH ₃ COO) ₂ , (NH ₄) ₂ CO ₃ PEG10000 у вигляді водних розчинів	Zn(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂ , NaOH	ZnSO ₄ , NH ₄ HCO ₃ , етанол
Умови синтезу	температура: 20–80 °С; сушіння: 120 °С	сушіння: 12 год, 100 °С; прожарка: 3 год, 450 °С	прожарка: 2 год, 600 °С; витримка: 240 год, 320 °С	синтез: 2 год; сушіння: 2 год, 100 °С	сушіння: на ніч, 100 °С; прожарка: 300–500 °С
Властивості та застосування	D: 160–500 нм, BET: 4–16 м ² /г	структура цинку: сферичні частинки (D ~ 30 нм); застосування: як фотокаталізатор при фотокаталітичній деградації	вюртізована структура; D: 50 нм; застосування: як датчик газу	частинки сферичного розміру близько 40 нм	гексагональна структура, форма стрижнів, квіткові частинки: L: 150 нм, D: 200 нм
Метод	Золь гель				
Попередники	Zn(CH ₃ COO) ₂ , щавлева кислота, етанол і метанол	Zn(CH ₃ COO) ₂ , щавлева кислота, етанол	2-етилгексаноат цинку, ТМАН, етанол і 2-пропанол	Zn(CH ₃ COO) ₂ , діетаноламіни, етанол	
Умови синтезу	t реакції: 60 °С; сушіння: 24 год, 80 °С; прожарювання: 500 °С	реакція: 50 °С, 60 хв; висихання гелю: 80 °С, 20 год; прожарювання: під струменем повітря протягом 4 год при 650 °С	реакція: кімнатна t; сушка: 60 °С	реакція: кімнатна t; відпал золю: 2 год, 500 °С	
Властивості та застосування	частинки агрегату: ~100 нм; форма стержня; частинки L: ~500 нм, D: ~100 нм; СТАВКА: 53 м ² /г; застосування: знезараження зарином	шестикутна структура вюртіза; однорідні частинки сферичної форми	циліндро подібні кристали, D: 25–30 нм; L: 35–45 нм	шестикутна структура вюртіза; частинки: нанотрубки 70 нм	
Метод	Сольотермальна гідротермальна та мікрохвильова техніка				

Попередники	Zn(CH ₃ COO) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , LiOH, KOH, NH ₄ OH	Zn(CH ₃ COO) ₂ , NH ₃ , цинк 2-етилгексаноат, ТМАН, етанол, 2-пропанол	N-оксид триметиламіну, N-оксид 4-піколін, HCl, толуол, етилендіамін (EDA), N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін (TMEDA)	Zn(CH ₃ COO) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , етанол, імідазолін тетрафторборат іонна рідина	ацетилацетонат цинку, метокси-етокси- та н-бутоксietанол, оксимат цинку
Умови синтезу	реакція: 10–48 год, 120–250 °С	час автоклавування: 15 хв, 2–72 год; кінцевий рН: 7–10	реакція: 24–100 год, 180 °С	реакція: 150–180 °С; сушіння: 80 °С у вакуумній печі; прожарювання: 500 °С	концентрація попередника: 2,5–10 мас.%; мікрохвильове нагрівання: 800 Вт, 4 хв; сушіння: 75 °С на повітрі
Властивості та застосування	гексагональна (вюртизова) структура, розмір мікрокристалітів: 100 нм–20 мкм	частинки з неправильними кінцями і отворами; агрегати складаються з частинок розміром 20–60 нм, ВЕТ : 0,49–6,02 м ² /г	вюртизована структура; морфологія частинок: наностержні (40–185 нм), наночастинки (24–60 нм)	гексагональна (вюртизова) структура, порожнисті мікросфери (2–5 мкм) з каналами (10 нм); порожнисті мікросфери з наностержнями (~20 нм); квіткові мікросфери (2,5 мкм)	структура цинку; середній розмір кристалітів: 9–31 нм; діаметр частинок: 40–200 нм; СТАВКА: 10–70 м ² /г

ВИСНОВКИ

1. На газочутливість плівкового чутливого елемента впливають товщина і розмір зерна, структура плівки, якісний і кількісний склад. Тому для розробки перспективних газових сенсорів на основі ZnO необхідно використовувати наноструктуровані плівки, товщина і розмір яких не перевищує товщину збідненого шару при адсорбції газу.

2. Покращення характеристик оксиду цинку реалізується різноманітними способами: легування чистого матеріалу, використання композитних структур, контроль синтезу наноструктур, варіація методів отримання наноструктур ZnO.

3. Для отримання тонкоплівкового матеріалу оксиду цинку найкращими є хімічні методи, оскільки вони мають ряд переваг: гнучкість процесу, можливість нанесення плівок на поверхні складної форми, простота установки, можливість досягнення високих швидкостей, здатність контролю зростання плівок.

4. Змінюючи параметри в процесі синтезу плівок (температура, тиск, концентрація прекурсорів, час відпалу тощо), можна отримувати різні за електрофізичними властивостями матеріали.

Микуляк І.В.
(Підпис автора роботи)

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Anderson Janotti and Chris G Van de Walle Reports on Progress in Physics Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Reports on Progress in Physics. – 2009. – Volume 72, Number 12.
2. Lv Jinpeng, Chundong Li. Evidences of VO, VZn, and Oi Defects as the Green Luminescence Origins in ZnO - *Ap. Physics Letters*, 2013, vol. 103, №23, p. 2314—2413.
3. Н.О. Корсунська, І.В. Маркевич, Л.В. Борковська, Л.Ю. Хоменкова, Є.Ф. Венгер, Л.Ю. Мельничук, О.В. Мельничук Структурні, оптичні та електрон-фононні властивості легованих широкозонних оксидів // – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2018. – 160 с.
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 - 167 с.
5. Seyuama T., Kato A. A new detector for gaseous components using a semiconductor thin film. *Anal. chem.* 1962; 34: 1502–1503.
6. Maria Vesna Nikolic, Vladimir Milovanovic, Zorka Z. Vasiljevic and Zoran Stamenkovic. *Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application // Sensors*. – 2020. – vol. 20(22).
7. П. П. Горбик, И. В. Дубровин, Г. Н. Кашин Получение и исследование нанотрубок оксида цинка // *Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2016, т. 38, № 3, сс. 341—351
8. Kumar, R., Al-Dossary, O., Kumar, G. et al. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas–Sensor Applications: A Review. *Nano-Micro Lett.* 7, 97–120 (2015)

9. Газові сенсори та застосування наноматеріалів у сенсоріці : навч. посіб. / Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко, Г.В. Федоренко. – К. : ВПЦ “Київський університет”, 2019. – 143 с.
10. О.А. Агеев, Е.Г. Замбург, Д.Е. Вакулов, З.Е. Вакулов Разработка газочувствительного сенсора на основе нанокристаллических пленок ZnO для систем обеспечения пожарной безопасности // Известия ЮФУ. Технические науки // с. 129 – 135.
11. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Л.А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015. – 126 с.
12. Holland L. The Vacuum Deposition of Thin Films. John Wiley and Sons. Inc. New York. – 1956.
13. Kay E. // Advan. Electron. Phys. – 1962. – Vol. 17. P. 245.
14. Francombe M.H. Basic Problems Thin Film Physics. Vandenhoeck and Ruprecht. Goettingen. – 1966. – P. 52.
15. Системи осадження магнетронного розпилення. Електронний ресурс. Режим доступу URL: <https://www.dentonvacuum.com/products/discovery/>
16. Padmanathan Karthick Kannan Ramiah Saraswathi John Bosco Balaguru Rayappan CO₂ gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film // Ceramics International Volume 40, Issue 8, Part B, September 2014, Pages 13115-13122
17. Калинушкін Є.П. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання : навч. посіб./ Є.П. Калинушкін, Н.М. Федоркова, Ю.П. Синиціна - Дніпро: НМетАУ, 2009. - 175с.
18. К.А. Ющенко, Ю.С. Борисов, В.Д. Кузнецов, В.М. Корж Інженерія поверхні : підручник // К. – 2007. – 559 с.

19. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska and Teofil Jesionowski Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review // *Materials* (Basel). 2014 Apr; 7(4): 2833–2881.
20. Graszka K., Łusakowska E., Skupiński P., Kopałko K., Bąk-Misiuk J., Mycielski A. Effect of annealing atmosphere on the quality of ZnO crystal surface. *Phys. Status Solidi*. 2007;244:1468–1472.
21. Осадження нанотонкою плівкою . Електронний ресурс. Режим доступу URL: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5243>
22. Ling Zhu Yanqiong Li Wen Zeng Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties // *Applied Surface Science* Volume 427, Part B, 1 January 2018, Pages 281-287.
23. M.Hasanpoor M.Aliofkhazraei H.Delavari Microwave-assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles // *Procedia Materials Science* Volume 11, 2015, Pages 320-325.
24. Mohammad Taghi Hosseinejad, Marzieh Shirazi, Mahmood Ghoranneviss, Mohammad Reza Hantehzadeh & Elham Darabi Preparation of Nanostructured ZnO Thin Films Using Magnetron Sputtering for the Gas Sensors Applications // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* volume 26, pages 405–412.
25. The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor / J.F. Chang [et al.] // *Sensors and Actuators B.*— 2002.— № 84.— P. 258–264.
26. Vardan Galstyan, Annalisa D’Arco, Marta Di Fabrizio, Nicola Poli, Stefano Lupi and Elisabetta Comini. Detection of volatile organic compounds: From chemical gas sensors to terahertz spectroscopy // *Reviews in Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 40 Iss. – P. 33-57.
27. Qiang Ren, Yan-Qiang Cao, Daniel Arulraj, Chang Liu, Di Wu, Wei-Ming Li and Ai-Dong Li. Review—Resistive-Type Hydrogen Sensors

Based on Zinc Oxide Nanostructures // Journal of The Electrochemical Society. – 2020. –vol. 167, numb. 6.

28. Shigenori Matsushima, Daisuke Ikeda, Kenkichi Kobayashi, Genji Okada. NO₂ gas- sensing properties of Ga-doped ZnO thin film //Sensors and actuators. — 1993. — №13. — P. 621 - 622.
29. В.В. Кідалов, А.Ф. Дяденчук, Ю.Ю. Бачеріков, А.Г. Жук, В.А. Батурин, І.В. Рогозін, О.Ю. Карпенко, В.В. Кідалов Властивості плівок ZnO, одержаних на мезопоруватих підкладках Si методом магнетронного напорошення // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології Nanosystems, Nanomaterials, Nanotehnologii 2019, т. 17, № 1, с. 111–122
30. M. V. Kovalenko, O. V. Bovgyra, V. Ye. Dzikovskyi, R. V. Bovhyra «Electronic Structure of Nanoporous Zinc Oxide» 727–741 (2020)