

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

магістра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: «Дослідження оптичних та електричних властивостей плівок
оксиду цинку отриманих хімічними методами»

«Analysis of optical and electrical properties of zinc oxide thin films received by chemical methods»

Виконала: студентка денної форми навчання

Спеціальність: 105-прикладна фізика та
наноматеріали

Булига Юлія Ігорівна

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

Рецензент д.ф.-м.н., с.н.с. Малущин М. В. _____

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

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)

Одеса – 2019

Зміст

Вступ.....	3
1.МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКИ ОКСИДУ ЦИНКУ	5
1.1. Основні технології отримання напівпровідникових плівок	5
1.1.1. Фізичні методи	5
1.1.2.Хімічні методи	8
1.2. Температурні характеристики	10
1.3.Оптичні властивості	14
1.4. Електричні властивості тонких плівок оксиду цинку	19
1.5.Газочутливі властивості тонких плівок оксиду цинку.....	21
2. ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОСЛІДЖУВАНИХ ПЛІВОК ZnO	24
2.1. Схеми експериментальних установок і методика проведення вимірювань	24
2.2. Технологія отримання досліджуваних плівок оксиду цинку	27
2.3.Визначення оптичних та електрофізичних параметрів отриманих плівок.....	28
2.4. Вплив атмосфери повітря на електричні характеристики досліджуваних плівок ZnO.	33
2.5. Дослідження чутливості плівок оксиду цинку до пари етилового спирту.	37
Результати роботи та висновки.....	41
Список використаних джерел	42

ВСТУП

Останнім часом сильно зріс інтерес до окису цинку, що обумовлено можливістю його використання в якості ефективних п'єзо- і фотоелектричних перетворювачів, активних елементів лазерів та різних приладів мікро- і наноелектроніки [1-4]. Крім цього, оксид цинку є перспективним компонентом для виготовлення атмосферостійких покриттів із бактерицидними властивостями [1]. Також підвищений науковий і прикладний інтерес викликають структури на основі широкозонних оксидних напівпровідників і діелектриків з наночастинками благородних металів[4]. Відомо, що подібні наноконпозиційні матеріали виявляють лінійні та нелінійні оптичні ефекти, пов'язані з колективним збудженням електронів провідності та наночастинок металу електромагнітної хвилею, — поверхневий плазмонний резонанс (ППР)[5]. В умовах резонансу відбувається істотне збільшення коефіцієнта поглинання середовища, значне підсилення локальних полів поблизу наночастинок, що в свою чергу може стимулювати або підсилювати різні фізичні процеси, наприклад гігантське підсилення комбінаційного розсіяння[6], люмінесценції[7], тощо. З іншого боку, характеристики поглинання в умовах ППР багато в чому визначаються, хоча і нелінійно, розмірами металевих наночастинок[8]. Це дозволяє застосовувати відносно простий і доступний метод оптичної фотометрії при дослідженнях по синтезу і модифікації наночастинок благородних металів у різних матрицях [9,10]. На сьогодні для одержання плівок оксиду цинку найчастіше використовують методи золь-гель синтезу [4], магнетронного розпорошення [5], розкладання металоорганічних сполук [6] тощо. Традиційні технології епітаксії і літографії не можна застосувати для створення нанорозмірних елементів електронних схем, оскільки висока температура процесів заважає формуванню локальних областей. Використання високовакуумних установок призводить до збільшення дефектності плівок. "Холодні" технології осадження, типу золь-гель, через

одночасність осадження матеріалу на всю підкладку і ріст зерен осаджуваного матеріалу в різних місцях підкладки призводить до утворення дефектів і виникнення мікро тріщин при сушінні. Формування плівок і складних елементів електронних схем нанометрового діапазону при досить низьких температурах можна здійснювати за допомогою електролізу. Важливою перевагою цього методу є можливість контролю товщини оксидної плівки в процесі формування. Для фотоелектроніки часто потрібне створення структур, у яких підкладка є прозорим у видимій області спектру електропровідним електродом. Оксид цинку – один з перших оксидів металів, котрий було використано як тонкоплівковий матеріал для газових сенсорів завдяки зміні його провідності в середовищі водне- і кисневмісних газів. Газові сенсори на основі ZnO привертають до себе значну увагу через їхню високу чутливість, хімічну стійкість, нетоксичність та низьку собівартість. Газочутливі характеристики плівки оксиду цинку значно покращуються при введенні легуючих домішок, оскільки легування збільшує кількість адсорбційних центрів .

Метою дипломної роботи є дослідження електрофізичних і оптичних характеристик тонких плівок оксиду цинку, а також встановлення їх чутливості до парів етанолу, отриманих простими методами, зокрема, хімічного осадження з розчинів ацетату цинку та термічного окислення плівок цинку.

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Ширина забороненої зони плівок ZnO, отриманих з домішкою ПВС, більша, ніж у аналогічних плівок, отриманих без домішки ПВС. Причина полягає у тому, що полімерна матриця з ПВС обмежує розміри реакційних об'ємів, де відбувається синтез кристалітів оксиду цинку, а значить, стримує ріст кристалітів ZnO.
2. Плівки, отримані з розчину ацетату цинку з домішками полівінілового спирту, мають значно більший опір ніж плівки, отримані без домішки ПВС. Це пояснюється тим, що в процесі високотемпературного відпалу ПВС розпадається, а продукти розпаду випаровуються і плівки оксиду цинку стають поруватими з більш розвиненою поверхнею.
3. Поруватість плівок ZnO, отриманих з домішкою ПВС, сприяє абсорбції кисню та його дифузії вздовж міжкристалітних границь. Абсорбований кисень, не тільки збільшує поверхневий запірний вигин енергетичних зон, але й приводить до зростання висоти міжкристалітних потенціальних бар'єрів для електронів, що в свою чергу, призводить до підвищення електричного опору плівки
4. Присутність парів етилового збільшує опір плівки. Тобто, пари етанолу впливають на електропровідність плівки ZnO як газ-окиснювач. З кожним наступним циклом досліджувані плівки виявляють своєрідну "стомлюваність", яка полягає у погіршенні їх сенсорних властивостей, зокрема збільшення часу відгуку, часу відновлення та зменшення чутливості. Відновлення першопочаткових параметрів можна досягти прогріванням плівки до 160-180⁰C.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Горбик П.П. , Дубровін І.В., Філоненко М.М., ЧуйкоО.О. . Властивості Тонких Плівки Оксиду Цинку, Одержаних Електрохімічним Методом// Хімія, фізика та технологія поверхні. 2004. Вип. 10. С.105-108
2. Степанов А.Л. , Хайбуллин Р.И., Кан Н., Ганеев Р.А.,Ряснянский А.И. , Бухал К., Уюсал С. Применение ионной имплантации для синтеза наночастиц меди в оксиде цинка с целью создания новых нелинейно-оптических материалов //ПЖТФ, 2004, том 30 вып.20, с.8-16.
3. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул// УФН, 1988, том3,вып 154, с.459 — 467.
4. Климов В.В. Наноплазмоника//Физматлит, 2009, с 35-40.
5. Klingshirn C.F. , Meyer V.K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. ZincOxide// N. Y., Springer, 2010, p 254-263.
6. Arnold G.W., Borders J.A. Preparation and femtosecond non-linear optical properties of Ag/SiO₂ composite thin films//Appl. Phys., 1977, vol. 48, p.1488.
7. Файзрахманов И.А., Базаров В.В., Хайбуллин И.Б.,Степанов А.Л.. Влияние имплантации ионов меди на оптические свойства и низкотемпературную проводимость углеродных пленок.//ФТП, 2006, том 40 вып.4, с. 419-424.
8. Степанов А.Л., Чичков Б.Н., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Файзрахманов И.А.// Модификация ионно-синтезированных наночастиц серебра в стекле мощными импульсами эксимерного лазера // Письма в журнал технической физики, 2008, том 34, стр. 714.
9. Аль Тамеми Васфи Мохаммед Кадим. Фотоэлектрические и газосенсорные свойства плёнок SnO₂. - Канд. дисс., Воронеж, 2014,

157с.

10. Shukur M.M. Optical properties of sprayed tin oxide films / M.M. Shukur, F.M. Hasson, M.M. Ali // The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, Vol. 11, No.1, 2011 – pp. 152 - 159.
11. Brinker C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / Brinker C.J., Scherer G.W. // Academic Press Inc., 1990 – 908. 155p.
12. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD). Principles, Technology, and Applications // New York: William Andrew Publishing LLC, 1999 – 505p.
13. Pushpalatha H.L. Deposition of Cadmium Sulphide Thin Films by Photochemical Deposition and Characterization / H.L Pushpalatha, R.Ganesha // Journal of nano- and electronic physics, Vol. 7, No. 1, 2015 – p.1-3.
14. Акопян В. Сверхпроводимость: методы получения высокотемпературных сверхпроводников / Паринов И., Chang S. // Наука техника. – 2010. – № 2 (200) с. 156.
15. Лотин А.А., Новодворский О.А., Хайдуков Е.В., Рочева В.В., Храмова О.Д., Панченко В.Я., Венцель К., Трумпайска Н., Щербачев К.Д. Эпитаксиальный рост и свойства пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, получаемых методом лазерно-плазменного осаждения // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Вып. 2. – Т. 44.– С. 260.
16. Рогальский А. ИК детекторы: Пер. с английского / Под ред. А.В. Войцеховского. – Новосибирск: Наука, 2003 с. 65.
17. Тутов Е.А., Тума Ф.А., Кукуев В.И. Механизмы токопереноса в структуре Al/ZnO/Si. Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – № 4 (8). – С. 334.
18. Агеев О.А., Замбург Е.Г. Выращивание наноструктурированных пленок оксида цинка в модуле импульсного лазерного осаждения нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (тезисы) // Сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной

- школысеминара Нанотехнологии и инновации . – 2009, С. 20.
19. Агеев О.А., Замбург Е.Г., Михайличенко А.В., Пташник В.В. Исследование влияния режимов импульсного лазерного осаждения на электрофизические свойства пленок ZnO (тезисы) // Сборник трудов международной научно-технической конференции и молодежной школы-семинара Нанотехнологии - 2010. – Ч. 2. – С. 31.
 20. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.
 21. Замбург Е.Г., Михайличенко А.В., Пташник В.В. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZnO И VOX, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ// Известия ЮФУ. Технические науки// Тематический выпуск. с. 134-141
 22. Luka G., Godlewski M., Guziewicz E., Stahira P., Cherpak V. and Volonyuk D. ZnO films grown by atomic layer deposition for organic electronics. *Semicond. Sci. Technol.* 2012. 27. P. 074006–074013.
 23. Gieraltowska S., Wachnicki L., Witkowski B.S., Godlewski M. and Guziewicz E. Atomic layer deposition grown composite dielectric oxides and ZnO for transparent electronic applications. *Thin Solid Films.* 2012. 520. P. 4694–4697.
 24. Semikina T.V., Mamykin S.V., Godlewski M. et al. ZnO as a conductive layer prepared by ALD for solar cells based on n-CdS/n-CdTe/p-Cu_{1.8}S heterostructure. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2013. 16, No. 2. P. 111–116.
 25. Krajewski T.A., Luka G., Wachnicki L. et al. Electrical parameters of ZnO films and ZnO-based junctions obtained by atomic layer deposition. *Semicond. Sci. Technol.* 2011. 26. P. 085013–085018.
 26. Лядов Н.М., Гумаров А.И., Кашапов Р.Н. Структура и оптические свойства ZnO с наночастицами серебра// Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 1 с.44-50.

27. Достанко А.П., Агеев О.А., Голосов Д.А. Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени// Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 9 с.1274-1279.
28. Грузинцев А.Н., Волков В.Т. Модификация электрических и оптических свойств пленок ZnO под действием ультрафиолетового излучения// Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 11, с.1474-1480
29. В.Б. Капустяник, Б.І. Турко, М.Р. Панасюк, М.В. Партика, Б.Я. Кулик. Інженерія Чутливих Елементів Сенсорів Пари Етанолу, Аміаку Та Ацетону На Основі Тонких Плівки ZnO:Cu// Sensor Electronics and Microsystem Technologies// 2012, том 3, выпуск 9, с.48-52
30. Воробьева Н.А. Нанокристаллический ZnO(M) (M= Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов.- Канд. Дисс. Москва, 2015, 180с.
31. Исмаилов Д.И. Наноструктурированные слои и тонкие пленки на основе оксида цинка. - Канд. Дисс., Томск, 2018, 156с.
32. Верещагин И.К. Электролюминисценция кристаллов.- М., Наука, 1957, 376 с.
33. Бонч-Бруевич В.Л., Звякин И.П., Кайпер Р., Миронова А.Г., Эверлайн Р., Эссер Б. - Электронная теория неупорядоченных полупроводников. = М., Наука, 1981, 383 с.
34. Liewhizan C., Phanichplant. - Improvement of Flame-made ZnO nanoparticulate thick film morphology for ethanol sensing. - Sensor, №7(5), 2007, p. 650-675.
35. Замбург Е.Г. Разработка и исследование технологических основ формирования наноструктурированных пленок оксида цинка методом импульсного лазерного осаждения для чувствительных элементов газовых сенсоров. - Канд. Дисс., Таганрог, 2015, 161 с.

36.Дорожкин Л.М. Химические газовые сенсоры в диагностике окружающей среды. - Сенсор, №2, 2001, с. 2-9.