

**MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII AL REPUBLICII
MOLDOVA**

**Universitatea Tehnică a Moldovei
Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală**

**Admis la susținere
Șef interimar departament MIB:
conf.univ., dr. Serghei RAILEAN**

_____ 2023
” _____ ”

Micro dispozitiv pe baza peliculei de ZnO:Al

Teză de master

Student:

Erimicioi Alexei MN211M

Conducător:

**Lupan Oleg. Pprof. Univ.
dr. hab.**

Chișinău, 2023

REZUMAT

La teza de master cu tema: "micro dispozitiv pe baza peliculei de ZnO:Al"

Teza cuprinde introducerea, trei capitole, concluzii, bibliografie din 22 titluri 0 anexe, 62 pagini de text inclusiv 39 figuri.

Cuvinte cheie: pelicula subțire, sensor de gaz, adsorbție, selectivitate, sensibilitate, oxid de zinc, dopare, semiconductor, SCS, SILAR, chemosorbție.

Domeniul de cercetare îl constituie aspectele teoretice și practice ale cercetării sensorilor de gaze bazate pe pelicule subțiri de ZnO:Al.

Scopul lucrării constă în cercetarea proprietăților gazosensibile și fotoelectrice ale peliculelor subțiri de ZnO:Al.

Metodologia cercetării științifice se bazează pe adsorbția gazelor pe suprafața peliculelor subțiri de oxid de metal, ceea ce duce la modificări ale conductivității acestora.

Noutate și originalitate studiul reacției peliculilor subțiri de oxid de zinc dopat cu aluminiu la radiația ultravioletă va dezvălui posibilitatea utilizării peliculilor din acest material pentru a crea detectoare de radiații ultraviolete. În plus, vor fi efectuate studii de sensibilitate la gaz pentru a determina potențialul utilizării unor pelicule subțiri de oxid de zinc dopat cu aluminiu pentru detectoare de gaze cu concentrație scăzută. Se vor efectua studii privind selectivitatea straturilor subțiri ZnO:Al la diferite gaze.

Semnificația teoretică a lucrării o constituie cercetarea proprietăților gazosensibile ale peliculilor subțiri de ZnO:Al și reacția peliculilor la radiația ultravioletă.

Valoare aplicativă a lucrării cercetările privind proprietățile sensibile la gaz ale peliculelor subțiri de oxid de zinc dopate cu aluminiu vizează producția în continuare de senzori ieftini, compacti, sensibili la gaz, cu un consum redus de energie, care ar putea fi utilizați în laboratoare și în producție și ca dispozitive portabile la prețuri accesibile.

АННОТАЦИЯ

К магистерской диссертации на тему: “micro dispozitiv pe baza peliculei de ZnO:Al”

Работа включает в себя введение, три главы, выводы, библиографию с 22 источниками, 62 страницы текста, и 39 изображений.

Ключевые слова: тонкая плёнка, газочувствительный сенсор, адсорбция, селективность, чувствительность, оксид цинка, легирование, полупроводник, SCS, SILAR, хемосорбция.

Область исследования: представляет собой теоретические и практические изучения газочувствительных сенсоров на базе оксида цинка, легированного алюминием.

Цель работы заключается в исследовании газочувствительных и фотоэлектрических свойств тонких плёнок оксида цинка, легированного алюминием.

Новизна и оригинальность исследование реакции тонких плёнок оксида цинка легированного алюминием на ультрафиолетовое излучение позволит выявить возможность создания детектора ультрафиолетового излучения на базе данного материала. Также будут проведены исследования газочувствительных свойств, для определения потенциала использования тонких плёнок оксида цинка легированного алюминием в качестве газочувствительных сенсоров. Будет проведён анализ селективности плёнок ZnO:Al к различным газам.

Теоретическая значимость работы заключается в исследовании газочувствительных свойств тонких пленок ZnO:Al и реакции пленок на ультрафиолетовое излучение.

Прикладное значение работы исследование газочувствительных свойств тонких плёнок оксида цинка легированного алюминием направлено на дальнейшее производство дешевых и доступных датчиков с низким энергопотреблением и высокой чувствительностью, которые будут использоваться не только в лабораториях и на производстве но и в качестве доступных портативных устройств.

ANNOTATION

To the master's thesis on the topic: “micro dispozitiv pe baza peliculei de ZnO:Al”

The work includes an introduction, three chapters, conclusions, a bibliography with 22 sources, 62 pages of text, and 39 images.

Keywords: thin film, gas sensor, adsorption, selectivity, sensitivity, zinc oxide, doping, semiconductor, SCS, SILAR, chemisorption.

Research area: represents theoretical and practical studies of gas-sensitive sensors based on aluminum-doped zinc oxide.

The purpose of this work is to study the gas-sensitive and photoelectric properties of thin films of zinc oxide doped with aluminum.

The novelty and originality of the study of the reaction of thin films of zinc oxide doped with aluminum to ultraviolet radiation will reveal the possibility of creating an ultraviolet radiation detector based on this material. Gas sensing properties will also be investigated to determine the potential of using aluminum doped zinc oxide thin films as gas sensing sensors. An analysis of the selectivity of ZnO:Al films to various gases will be carried out.

The theoretical significance of the work lies in the study of the gas sensitive properties of ZnO:Al thin films and the reaction of the films to ultraviolet radiation.

The applied value of the work is the study of the gas-sensitive properties of thin films of zinc oxide doped with aluminum aimed at further production of cheap and affordable sensors with low power consumption and high sensitivity, which will be used not only in laboratories and in production, but also as affordable portable devices.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ, КАСАТЕЛЬНО ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ НА БАЗЕ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК.	9
1.1. Области применения газочувствительных сенсоров и требования к ним.....	9
1.2. Разновидности и типы газочувствительных датчиков.	10
1.3. Механизм адсорбции газов на поверхности металло-оксидных плёнок в полупроводниковых сенсорах газа.	13
1.4. Методы изготовления металло-оксидных плёнок для газочувствительных сенсоров.	16
1.4.1. Технологии SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) и SCS (Sintez din Solutii Chimice).....	17
1.4.2. Atomic Layer Deposition (ALD).	19
1.4.3. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) тонких плёнок оксидов металлов.....	22
1.4.4. Золь-гель метод.....	24
1.5. Свойства оксида цинка ZnO.....	26
1.6. Плёнки оксида цинка, легированного алюминием ZnO:Al.....	28
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЁНОК ZnO:Al.....	32
2.1. Методика проведения эксперимента	32
2.2. Результаты исследования.	33
2.2.1. Образец ZnO:Al-E1 и механика процессов, возникающих при облучении образца.	33
2.2.2. Образец ZnO:Al-T5.....	37
2.2.3. Образец ZnO:Al-E1-A.....	39
2.2.4. Образец ZnO:Al-T5-B.....	41
2.3. Сравнительный анализ результатов исследования всех образцов.....	42
3. АНАЛИЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ.	45
3.1. Методика проведения эксперимента.	45
3.2. Результаты исследования.	46
3.2.1. Образец ZnO:Al-E1 и механизм чувствительности к газам.....	46
3.2.2. Образец ZnO:Al-E1-A.....	52
3.2.3. Образцы ZnO:Al-T5-B и ZnO:Al-T5.	54
3.2.4. Образцы 2а и 2.....	57
3.3. Сравнительный анализ показателей исследованных образцов.....	59
ВЫВОДЫ.....	61
БИБЛИОГРАФИЯ	63

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день наблюдается острая необходимость в высокочувствительных сенсорах газа, имеющих малые габариты и низкое энергопотребление. Особое внимание уделяется проектированию портативных устройств, позволяющих, например, вовремя фиксировать превышение предельно допустимых концентраций газов в лабораториях и на производстве, а также обнаруживать очаги утечек взрывоопасных газов в шахтах.

Эти параметры в себе совмещают газочувствительные сенсоры на базе тонких металлооксидных плёнок. Многочисленные исследования показывают, что датчики такого типа обладают высокой чувствительностью к малым концентрациям газов, что делает их весьма перспективными.

В данной работе будет проведено исследование газочувствительных свойств плёнок ZnO:Al, зависимости чувствительности и селективности сенсоров на базе плёнок ZnO:Al от температуры, а также будет рассмотрено влияние ультрафиолетового излучения на показатели проводимости исследуемых образцов. Также будет рассмотрено влияние структурных и морфологических параметров плёнок на чувствительность, селективность и быстродействие сенсоров на основе плёнок ZnO:Al.

Результаты, полученные в ходе исследований помогут выявить наиболее рациональную область применения для датчиков с чувствительными элементами на базе тонких плёнок ZnO:Al и покажут возможность использования тонких плёнок ZnO:Al в качестве чувствительных элементов в датчиках ультрафиолетового излучения.

БИБЛИОГРАФИЯ

- 1 ТД “ЭСКО”, типы сенсоров, применяемые в газоанализаторах,. Доступно: <https://www.eskomp.ru/biblioteka/stati/typy-sensorov-primenyayemyh-v-gazoanalizatorah>. [посетил сайт: 08 09 2022].
- 2 Принцип работы датчиков в газоанализаторах. Доступно: <https://rikenkeiki.ru/for-clients/useful/printsip-raboty-datchikov-v-gazoanalizatore/> . [Посетил сайт: 09 09 2022].
- 3 Механизмы сорбционной чувствительности полупроводниковых материалов. Доступно: https://studme.org/388590/tehnika/mehanizmy_sorbtsionnoy_chuvstvitelnosti_poluprovodnikovyh_materialov_struktur . [Посетил сайт: 10 09 2022].
- 4 Механизмы сорбционной чувствительности полупроводниковых материалов Доступно: https://studme.org/388590/tehnika/mehanizmy_sorbtsionnoy_chuvstvitelnosti_poluprovodnikovyh_materialov_struktur . [Посетил сайт: 11 09 2022].
- 5 Методы получения газочувствительных материалов. Доступно: https://studwood.net/1676089/matematika_himiya_fizika/metody_polucheniya_gazochuvstvitelnyh_materialov_sensorov_gazov. [Посетил сайт: 11 09 2022].
- 6 Thin film deposition techniques. Доступно: https://www.researchgate.net/figure/The-schematic-of-brief-classification-of-thin-film-deposition-techniques_fig1_341486143. [Посетил сайт: 11 09 2022].
- 7 SILAR метод изготовления тонких плёнок Доступно: Available: https://www.researchgate.net/figure/A-Schematic-diagram-of-SILAR-technique_fig1_317174575 [Посетил сайт: 11 09 2022].
- 8 SILAR метод. Доступно: https://www.researchgate.net/figure/A-Schematic-diagram-of-SILAR-technique_fig1_317174575 . [Посетил сайт: 11 09 2022].
- 9 Atomic Layer Deposition. Доступно: https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_layer_deposition. [Посетил сайт: 12 09 2022].
- 10 Atomic layer deposition of Al(2)O(3) and ZnO at atmospheric pressure in a flow tube reactor. Доступно: [https://www.semanticscholar.org/paper/Atomic-layer-deposition-of-Al\(2\)O\(3\)-and-ZnO-at-in-Jur-Parsons/842e8db9720d5426cf5497440e769bf3859b8cb4](https://www.semanticscholar.org/paper/Atomic-layer-deposition-of-Al(2)O(3)-and-ZnO-at-in-Jur-Parsons/842e8db9720d5426cf5497440e769bf3859b8cb4). [Посетил сайт: 12 09 2022].
- 11 Пашаян С.Т.; Авджян К.Е; Анищик В.М; Институт физических исследований НАН РА, *импульсное лазерное осаждение наноразмерных плёнок из мишени SiO: морфология и оптические свойства*. Минск БГУ 2019.
- 12 Булаев С. А. *Сущность импульсного лазерного напыления в вакууме как способа получения плёнок нанометровых толщин*. Журнал Вестник Казанского Технического Университета 2014.
- 13 Процесс золь-гель в жидкостной среде Доступно: Процесс золь-гел https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D1%86%D0%B5%D1%81%D1%81_%D0%B7%D0%BE%D0%BB%D1%8C-%D0%B3%D0%B5%D0%BB%D1%8C . [Посетил сайт: 14 09 2022].
- 14 Почему золь-гель метод настолько популярен. Доступно: http://www.nanometer.ru/2010/10/17/zol_gel_219461.html . [Посетил сайт: 14 09 2022].
- 15 Золь-гель процессы. Available: <https://bigenc.ru/chemistry/text/1995350> . [Посетил сайт: 14 09 2022].
- 16 Золь-гель процесс Доступно: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1299.html. [Посетил сайт: 14 09 2022].

- 17 Валерьевич И. Д. *Наноструктурированные слои и тонкие плёнки на основе оксида цинка*. Томский Политехнический Университет 2018.
- 18 Замбург Е. Г. *Разработка и исследование технологических основ формирования наноструктурированных плёнок ZnO методом импульсного лазерного осаждения для Чувствительных элементов газовых сенсоров*. Южный Федеральный Университет 2015.
- 19 Mathias Hoppea; Nicolai Ababii; Vasile Postica; Oleg Lupan; Oleksandr Polonskyi; Fabian Schütt; Sören Kaps; Leonid F. Sukhodubc; Victor Sontea; Thomas Strunskus; Franz Faupel Rainer; *(CuO-Cu₂O)/ZnO:Al heterojunctions for volatile organic compound detection*. Журнал Sensors And Actuators B: Chemical 2018.
- 20 Евстафьева. М. В. *Перспективные материалы на основе наностержней оксида цинка: газофазный синтез, легирование и УФ сенсорные свойства*. Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук 2017.
- 21 Ронасси А.А.; Федотов А.К *замороженная фотопроводимость в монокристаллическом теллуриде кадмия* Журнал Вестник БГУ сер.1. 2010. №2.
- 22 Shih Min Chou; Lay Gaik Teoh; Wei Hao Lai; Yen Hsun Su; Min Hsiung Hon. *ZnO:Al Thin Film Gas Sensor for Detection of Ethanol Vapor* Журнал Nacional Library of Medicine. Sensors. 2006.