

Ministerul Educației al Republicii Moldova
Universitatea Tehnică a Moldovei
Programul de masterat „Microelectronica și Nanotehnologii”

Admis la susținere
Șef Departament MIB:
prof.univ.dr. Sontea Victor

„23” 01 2017

Obținerea și cercetarea proprietăților senzoriale ale peliculelor de CuO și ZnO

Teză de master

Masterand:  (Magariu Nicolae)

Conducător:  (Lupan Oleg)

Chișinău – 2017.

ADNOTARE

la teza de master cu tema “Obținerea și cercetarea proprietăților senzoriale ale peliculelor de CuO și ZnO”,

Teza cuprinde introducerea, trei capitole, concluzii, bibliografia din 26 titluri, 59 pagini text de bază, inclusiv 51 figuri și 5 tabele.

Cuvinte cheie: energie de activare, sensibilitate, timp de recuperare, timp de răspuns.

Domeniul de cercetare îl constituie cercetarea proprietăților senzoriale ale oxizilor de zinc și cupru. A fost testată sensibilitatea la ultraviolet.

Scopul lucrării constă în cercetarea sensibilității la ultraviolet și determinarea energiei de activare a oxizilor de zinc și cupru dopați cu diferite impurități și nedopați.

Metodologia cercetării științifice se bazează pe analiza literaturii din domeniu și compararea rezultatelor analizate cu scopul de a elabora noi metode în cercetare.

Noutatea și originalitatea. Este o lucrare în care s-a cercetat sensibilitatea la ultraviolet. În baza rezultatelor obținute se poate de venit cu noi idei de cercetare pentru îmbunătățirea rezultatelor.

Semnificația teoretică a lucrării o constituie studierea sensibilității la ultraviolet a oxizilor de zinc pentru ca pe viitor a putea fi elaborați anumiți senzori selectivi care vor duce la elaborarea unor dispozitive ușor de utilizat.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în determinarea energiei de activare a oxizilor de zinc și cupru cu compararea rezultatelor existente pentru a putea fi propuse noi metode mai eficiente pentru determinare. În urma rezultatelor obținute la studierea sensibilității la ultraviolet este necesar ca să fie de studiat mai aprofundat senzorii în structura, de încercat noi metode de dopare cu Al și Sn, de modificat timpul, temperatura, iar analizând acestea se va putea de obținut rezultate mai bune.

ANNOTATION

the master's thesis on " Obtaining and investigating sensory properties of CuO and ZnO films"

The thesis includes introduction, three chapters, bibliography of 26 titles, Bazile 59 pages of text, including 51 figures and 5 tables.

Keywords: activation energy, sensitivity, recovery time for response.

Field of research includes researching sensory properties of oxides of zinc and copper. Sensitivity to UV was tested.

The purpose of this paper is researching ultraviolet sensitivity and determine the activation energy of zinc oxide doped with different impurities and curpu and undoped.

Research scientific methodology is based on analysis of literature in the field and comparing the results analyzed in order to develop new methods in research.

Novelty. It is a work in which the ultraviolet sensitivity was investigated. Based on the outcomes can come up with new ideas for research to improve results.

Theoretical work is the study of sensitivity to ultraviolet oxides of zinc for the future can be developed some selective sensors that will lead to the development of easy to use devices.

Value of the work is to determine the activation energy of oxides of zinc and copper comparing the results to be available for the suggested new methods for more efficient determination. Following the results obtained from the study of sensitivity to ultraviolet needed to be studied in more depth sensors in the structure, to try new methods of doping Al and Sn, modified time, temperature, and analyzing them will be able to achieve better results .

CUPRINS

INTRODUCERE.....	4
I. PROPRIETĂȚILE PELICULELOR DE ZnO, CuO. SENZORI ÎN BAZĂ DE ZnO,CuO.....	9
1.1. Caracteristici fizice, chimice ale zincului, cuprului	11
1.2. Proprietățile peliculelor de ZnO,CuO. Domenii de aplicații.....	13
1.3. Caracterizarea senzorilor pe bază de ZnO, CuO.....	18
1.4. Mecanismul de sesizare a gazelor.....	21
1.5. Aplicațiile senzorilor pe bază de ZnO, CuO.....	26
II. DETERMINAREA ENERGIEI DE ACTIVARE A OXIZILOR DE CuO ȘI ZnO.....	30
2.1. Depunere chimică a nanostructurilor de oxid de cupru CuO.....	30
2.2. Creșterea peliculelor subțiri de ZnO nanostructurate prin metoda depunerii chimice din soluții apoase.....	34
2.3. Sinteza peliculelor nanostructurate de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ prin metoda sintezei chimice din soluții.....	37
2.4. Creșterea peliculelor nanostructurate de ZnO dopate cu Al prin metoda soluțiilor chimice successive.....	40
III. TESTAREA SENSIBILITĂȚII LA ULTRAVIOLET A OXIZILOR DE ZnO	50
3.1. Introducere.....	50
3.2. Analiza sensibilității folosind probele de ZnO.....	51
CONCLUZII.....	64
BIBLIOGRAFIE.....	65

INTRODUCERE

Peliculele de semiconductori oxizi în ultimii ani au atras o atenție tot mai mare datorită aplicațiilor largi în știință și tehnică. Întrebuintarea acestor materiale ca pelicule subțiri în loc de monocristale rezultă în reducerea substanțial a costului de producție a dispozitivelor și face tehnologia peliculelor subțiri mai mult atractivă. Diferite metode sînt utilizate pentru prepararea peliculelor subțiri, însă depunerea din baia chimică este cea mai eficientă tehnică disponibilă în prezent. Depunerile chimice și electrochimice apar ca metode importante de sinteză a peliculelor subțiri compuse nu doar prin efectivitatea costului, dar și prin obținerea materialelor de calitate semiconductori oxizi. Aceste metode de creștere din soluții apoase la temperaturi joase apar ca alternative posibile a depunerilor din faza de vapori și a celor cu precursor chimic. Temperaturile mai mici ale procesului permit depunerea peliculelor chiar și pe substraturi ce nu sunt stabile chimic sau mecanic la temperaturi ridicate. Spre deosebire de procesele cu faza de vapori, metodele care folosesc lichide ca mediu de depunere nu se bazează pe creșterea pe linie, ceea ce permite ca să fie acoperite și substraturi nonpolare. Aici echipamentul este simplu și costă cu mult mai puțin decît sistemele cu vid sau boxele cu mănuși. Aplicînd metodele cu soluții apoase și a reagenților disponibili pe larg se reduce sprijinul pe precursori organometalici senzitivi și apare un potențial de a reduce influența asupra mediului ambian, comparativ cu metodele chimice. Datorită că peliculele de ZnO, Cu₂O sunt în atenția cercetărilor îndeplinite în diferite părți ale lumii, datorită posibilităților de aplicare practică acestea au servit ca obiect de studiu și în laboratorul de cercetări științifice al Catedrei Microelectronica și Ingineria Biomedicală a Universității Tehnice a Moldovei, unde a fost realizată teza dată de masterat. [1].

Oxidul de zinc este un material multifuncțional important cu aplicații în senzori de gaze, varistoare, dispozitive cu unde acustice de suprafață, electrozi transparentți, etc. Aplicațiile variate ale oxidului de zinc se datorează proprietăților chimice de suprafață și microstructurale specifice ale acestui material. Proprietățile fizice și microstructurale ale oxidului de zinc pot fi modificate prin introducerea schimbărilor în procedura de sinteză chimică. Oxidul de zinc în ultimii ani a fost recunoscut ca un material nou pentru fonică, pentru a fi utilizat în dispozitivele emițătoare de lumină ultravioletă, iar în viitorul apropiat se așteaptă ca oxidul de zinc să urmeze succesele semiconductoriilor nitridi. Fiindcă oxidul de zinc are o lărgime a benzii interzise de 3.4 eV la temperatura camerei, a atras atenția cercetătorilor datorită energiilor de legătură excitonice și biexcitonice mai mari. Energiile excitonice și biexcitonice a oxidului de zinc sunt aproximativ de două ori mai mari decît la GaN și sunt cele mai mari din familia materialelor II-VI. Aceste proprietăți asigură emisie excitonică îmbunătățită și eficiența chiar la temperatura camerei. În prezent depunerea din baia chimică ca o posibilă alternativă a tehnologiilor cu faza de vapori și cu precursor chimic se utilizează la producerea peliculelor de

oxizi singulari. Această metodă este eficientă din punct de vedere al costului comparativ cu alte metode, nu este nevoie de instrumente sofisticate și permit obținerea peliculelor de calitate pentru diferite aplicații. În afară de avantajele obținute prin utilizarea metodei chimice, astfel ca prețul de cost mic al peliculelor de ZnO, apar și unele probleme similare cu ale straturilor obținute prin alte tehnologii, astfel ca instabilitatea proprietăților în atmosferă și schimbarea largă a conductibilității electrice cu temperaturi. Cele mai convinabile elemente pentru doparea peliculelor de ZnO sunt Al și Ga, fiindcă au razele ionice similar cu cele ale Zn^{2+} . ZnO este transparent în spectrul vizibil, chimic este mai stabil ca Si și Ge și este capabil la temperaturi de operare mult mai mari [23]. Pentru activarea impurităților și stabilizarea caracteristicilor peliculelor de ZnO dopate se folosește tratamentul post-depunere, iar procesarea termică la temperaturi de până la 4000C demonstrează că conductibilitatea datorită defectelor intrinseci este termic instabilă. O stabilizare termică mai bună este observată la peliculele de ZnO dopate extrensec cu Al, conductibilitatea cărora a fost îmbunătățit prin tratament în N₂ satisfacînd cerințele multor aplicații în microelectronică.

După datele analizate mai sus peliculele de semiconductori oxizi pot fi obținute prin diferite tehnologii de la cele mai sofisticate pînă la cele mai simple, însă în toate cazurile se conține partea a doua a procesului de formare a proprietăților fizico-chimice ale materialelor - tratamentul termic. Tratamentul termic, fiind o etapă obligatorie pentru obținerea peliculelor de semiconductori oxizi, permite dirijarea nu numai a morfologiei și structurii suprafeței, dar și a proprietăților fizicochimice ale volumului materialului. Conform literaturii, toate tehnologiile din micronanoelectronica se modernizează în baza tratamentului termic rapid și procesării fototermice rapide ca fiind cele mai eficiente și economice. În scopul dat se utilizează instalații ce permit majoarea temperaturii substratului cu viteza de ordinul a 50-150°C și durate de 1-600 secunde. Acestea regimuri fiind asigurate de instalații speciale cu reactoare izometrice și pe bază de lămpi de tungsten cu halogen. Metodele date au fost propuse încă la începutul anilor 1980 pentru realizarea tehnologiilor microelectronice în producerea circuitelor integrate cu dimensiunile componentelor mai mici de 0.3μm. În prezent în calitate de element sensibil la senzorii de gaz sunt utilizate numeroase materiale ca ZnO, In₂O₃, SnO₂, [25] etc. Printre multiplele tipuri de senzori, senzorii de gaz pe bază de pelicule de ZnO pure și dopate cu impurități au fost introduse pentru a îmbunătăți sensibilitatea și selectivitatea față de gazul respectiv. Prin doparea peliculelor depuse chimic este posibilă obținerea senzorilor cu răspunsuri mai mari și temperaturi de funcționare mai joase. Optimizarea metodei de fabricare permite obținerea simultană a stabilității și reproductibilității peliculelor subțiri cu parametri avansați, ca sensibilitatea, selectivitatea, timpul de răspuns rapid și temperaturi de operare adecvată pentru confecționarea senzorilor și altor dispozitive.

BIBLIOGRAFIE

1. LUPAN, O., Tehnologia obținerii oxizilor ZnO, Cu₂O, cu încălzirea fonică pentru dispozitive cu semiconductori, Chișinău 2005. p.10.
2. KING, D., LYONS W.B., FLANAGAN C., LEWIS E., “Toward A Multipoint Optical Fibre Sensor System For Use In Process Water Systems Based on Artificial Neural Network Pattern Recognition” Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 3, June 2005, p. 1339 - 1344.
3. KEIGO. ICHINOSE and TSUKASA YOSHIDA, Epitaxial electrodeposition of ZnO thin film on GaN(0001) bulk single crystal, Physica Status Solidi a, 2008, 205, 10, 2376-2381
4. YONGKI MIN-, Properties and Sensor Performance of Zinc Oxide Thin Films”, septembrie 2003
5. NOUSHIN, N., RENHENG, B. , FAN, W. , LAN, F. , ANTONIO T., Ultraporous Electron-Depleted ZnO Nanoparticle Networks for Highly Sensitive Portable Visible-Blind UV Photodetectors, Advacend. Material. 2015, 27, 4336–4343
6. J. MATER; CHEM. A Journal of Materials Chemistry A, 2015,3 , p. 1174-1181
7. Manual de chimie
8. ȘTEFAN, N.,-, Studii asupra straturilor subtiri obtinute si modificate prin tehnici laser pentru aplicatii medicale si metalurgice”, 2009
9. LUPAN, O.; CHOW, L.; PAUPOURTE, Th.; ONO, L.K., ROIDAN CUENYA, B., CHAI, G. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor. In: Sensors and Actuators B, 173, 2012, p. 772– 780.
10. RATISH K. BEDI and IQBAI SINGH. Room-Temperature Ammonia Sensor Based on Cationic Surfactant-Assisted Nanocrystalline CuO.
11. https://www.google.com/search?q=%D1%82%D0%B8%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%80%D0%BD%D1%8B%D0%B9+%D1%80%D0%B5%D0%B3%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%82%D0%BE%D1%80+%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D1%8B&biw=1366&bih=643&source=1nms&tbn=isch&sa=X&ei=1Z11VaGsNPRywOJtoGoAQ&ved=0CAcQ_AUoAQ#imgdii=dX5bFZroQ4X2BM%3A%3BdX5bFZroQ4X2BM%3A%3BCEHhyTuDVUqXM%3A&imgcr=dX5bFZroQ4X2BM%253A%3BtxPvBrrlip1pQM%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.rlocman.ru%252Fimage%252F2009%252F08%252F11%252FB1ue0.gif%3B

<http://www.rlocman.ru/shem/schematics.html%253Fdi%253D56323%3B2158%3B1038>. [Accesat la 24.10.2016].

12. S.H. JEONG; B.N. PARK, S.B. LEE, J.-H. Boo*. Structural and optical properties of silver-doped zinc oxide sputtered films. *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 340–344

13. ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Ya. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.-J., and MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98, 041301 2005, 103 p.

14. LUPAN, O., CHOW, L., SHISHIYANU, S., MONAICO, E., SHISHIYANU, T., SONTEA, V., ROLDAN CUENYA, B., NAITABDI, A., PARK, S., SCHULTE, A. Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications. *Materials Research Bulletin*, 44, 2009, p. 63–69.

15. POSTICA, V., ABABII, N., CREȚU, V. Synthesis of Al-doped ZnO nanostructured films by SCS method. *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM*, ediția 2013, p. 202-206.

16. QIANQIA JIA; HUIMING JI; YING ZHANG; YA1U CHEN; XIAOHONG SUN; ZHENG GUO JIN. Rapid and selective detection of acetone using hierarchical ZnO gas sensor for hazardous odor markers application. *Journal of Hazardous Materials Volume 276*, 15 July 2014, p.262–270.

17. WANG S Q; ZHANG J Y and CHEN C H 2007 Dandelion-like hollow microspheres of CuO as anode material for lithium-ion batteries.

18. LIU Y L; LIAO L, LI J C and PAN C X 2007 From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array: synthesis, growth mechanism, and properties.

19. ZHU Y W; YU T, CHEONG F C; XUI X J; LIM C T; TAN V B C; THONG J T 1 and SOW C H 2005 large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films.

20. MANISH KUMAR VERMA; VINAY GUPTA A highly sensitive SnO₂–CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas. *Sensors and Actuators B: Chemical Volumes 166–167*, 20 May 2012, Pages 378–385.

21. L. CHOW; O. LUPAN,; G. CHAI; H. KHALLAF; L.K. ONO; B. ROLDAN CUENYA; I.M. TIGINYANU; V.V. URSAKI; V. SONTEA; A. SCHULTE, *Sensors and Actuators A: Physical*, 189 (2013) 399-408.

22. L. XU, Q. YANG, X. LIU, J. LIU, X. SUN, *RSC Advances*, 4 (2014) 1449-1455

23. CHAI, G.Y., CHOW, L., LUPAN, O., RUSU, E., STRATAN, G.I., HEINRICH, H., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Fabrication and characterization of an individual ZnO microwire-based UV Photodetector. In: Solid State Sciences, 13, 2011, p. 1205 -1210

24. ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Ya. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.-J., and MORKOÇ, H. A comprehensive review of zno materials and devices. Journal of applied physics, 98, 041301 2005, 103 p

25. BARSAN, N., WEIMAR, U., Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. Journal of Electroceramics, 7, 2011, p.143–167

26. LUPAN, O., CHOW, L., ONO, L. K., ROLDAN CUENYA, B., CHAI, G., KHALLAF, H., PARK, S., SCHULTE, A. Synthesis and Characterization of Ag- or Sb-Doped ZnO Nanorods by a Facile Hydrothermal Route. In: J. Phys. Chem. C, 2010, 114, p. 12401–12408.