

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



**Mārtiņš Zubkins**

**CAURSPĪDĪGU UN ELEKTROVADOŠU  
PĀRKLĀJUMU UZ ZnO BĀZES IZGATAVOŠANAS  
PROCESA IZSTRĀDE UN ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI**

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē  
Apakšnozare: cietvielu fizika

Zinātniskais vadītājs: Dr. phys. **Juris Purāns**

Rīga, 2018

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā, EXAFS spektroskopijas laboratorijā laika posmā no 2013. gada oktobra līdz 2017. gada septembrim.

Darba forma: Disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. habil. phys.*, vadošais pētnieks **Juris Purāns**.

Darba recenzenti:

1. *Dr. habil. phys.*, **Māris Knite**, profesors, Rīgas Tehniskā universitāte;
2. *Dr. phys.*, **Aleksandrs Kaļinko**, pētnieks, *Universitat Paderborn*, Vācija;
3. *Dr. chem.*, **Donāts Erts**, asociētais profesors, Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūts.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2018. gada 10. maijā Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē pulksten 15:00 LU Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19, un Latvijas Universitātes Akadēmiskā bibliotēkā Rīgā, Rūpniecības ielā 10.

LU Fizikas, astronomijas un  
mehānikas zinātņu nozares  
promocijas  
padomes priekšsēdētājs

\_\_\_\_\_ *Dr. habil. phys.* **Linards Skuja**

promocijas padomes sekretāre

\_\_\_\_\_ **Laureta Buševica**

©Latvijas Universitāte, 2018

©Mārtiņš Zubkins, 2018

ISBN

*Veltījums tēvam*



## Pateicība

Vislielāko pateicību vēlos izteikt manam darba vadītājam Dr. **Jurim Purānam** par iespēju izstrādāt promocijas darbu EXAFS spektroskopijas laboratorijā. Paldies Jums par ilgstošo ieguldījumu manā zinātniskajā izaugsmē, sākot no Bakalaura darba izstrādes līdz pat Doktora disertācijai. Man ir liels prieks strādāt Jūsu vadītājā laboratorijā. Paldies Jums par uzticību un atbalstu.

Tāpat vēlos pateikties Dr. **Robertam Kalendarevam** par viņa ieguldījumu manā izaugsmē, strādājot kopā pie vakuuma iekārtām. Paldies Robertam par viņa sniegto pieredzi, diskusijām un darbu pie plāno kārtiņu izgatavošanas.

Paldies Dr. **Jevgēnijam Gabrusenokam** par Ramana un FTIR spektroskopijas mērījumiem, to interpretāciju, vērtīgām diskusijām un pacietību, skaidrojot man rezultātus. Paldies Dr. **Andrim Āzenam** par sniegto pieredzi plāno kārtiņu jomā, vērtīgām diskusijām un manu zinātnisko darbu pārskatīšanu. Paldies **Kasparam Vilnim** par vakuuma iekārtu tehnisko sagatavošanu. Paldies Mg. **Andrejam Kursītim** par promocijas darba valodas korekciju. Tāpat paldies citiem EXAFS spektroskopijas darbiniekiem Dr. **Andrim Anspokam**, Dr. **Aleksejam Kuzminam**, Dr. **Verai Skvorcovai**, Dr. **Ninai Mironovai-Ulmanei** un Dr. **Leonīdam Čugunovam**.

Paldies Dr. **Linardam Skujam** par apmācību darbā ar rentgenstaru fluorescences spektroskopu. Paldies Mg. **Ainai Plaudei** un Mg. **Reinim Ignatānam** par rentgenstaru difrakcijas mērījumiem un interpretāciju. Paldies Dr. **Georgijam Čikvaizem** par FTIR spektroskopijas mērījumiem. Paldies Mg. **Kasparam Pudžam** par termoelektrisko mērījumu veikšanu. Paldies Dr. **Guntim Mārčiņam** par apmācību Holla efekta mērījumos plānām kārtiņām. Paldies Dr. **Limai Trinklerei** un Dr. **Valdim Korsakam** par iespēju veikt redzamās gaismas caurlaidības un atstarošanās mērījumus. Paldies Mg. **Kārlim Kundziņam** un Dr. **Krišjānim Šmitam** par elektronu mikroskopijas attēliem.

Liels paldies **ģimenei** un **draugiem** par atbalstu un pacietību promocijas darba izstrādes laikā.

Pateicos par finansiālu atbalstu Vides, Bioenerģētikas un Biotehnoloģijas kompetences centra projektiem, LZP grantam 402/2012 un EUROfusion projektam CfP-WP15-ENR-01/UL-01.



## Anotācija

Caurspīdīgās un elektrovadošās oksīdu (TCO) plānās kārtiņas tiek plaši izmantotas plakanajos displejos, gaismu emitējošās diodēs un plāno kārtiņu saules baterijās. Lai attiecīgās tehnoloģijas kļūtu efektīvākas un lētākas, ir liels pieprasījums pēc jauniem TCO materiāliem ar uzlabotām īpašībām. Svarīgs uzdevums ir attīstīt un izgatavot indiju nesaturošas TCO kārtiņas, jo indijs ir dārgs un toksisks. Ar alumīniju legēts cinka oksīds (AZO) tiek uzskatīts par potenciālu alternatīvu visbiežāk izmantotajam indija alvas oksīdam (ITO). Lai gan AZO tiek plaši pētīts un izmantots kā TCO materiāls, joprojām nav pilnībā izprasta pašvielas un piemaisījumu tipa defektu un izgatavošanas parametru kopsakarība un ietekme uz optiskajām un elektriskajām īpašībām. Lai TCO kārtiņas izmantotu caurspīdīgajā elektronikā, ir nepieciešams izgatavot kvalitatīvus un stabilus *p*-tipa TCO materiālus, jo lielākā daļa TCO ir *n*-tipa. Turklāt TCO kārtiņu izgatavošanas tehnoloģijai jābūt piemērotai TCO integrēšanai daudzslāņu struktūrās un liela apjoma ražošanā.

Šajā darbā ir izgatavotas *n*-tipa AZO un *p*-tipa ZnO:Ir un Zn-Ir-O plānās kārtiņas ar reaktīvo līdzstrāvas (DC) magnetrono izputināšanas metodi, kas ir piemērota kārtiņu uzklāšanai uz liela laukuma pamatnēm. Kārtiņas tika raksturotas ar XRF, XRD, XAS, SEM, Ramana un FTIR spektroskopiju, elektrisko vadītspēju, Holla efektu, termoelektriskajiem mērījumiem un redzamās gaismas caurlaidību un atstarošanu. Kārtiņu īpašības tika analizētas atkarībā no izgatavošanas parametriem un sastāva.

Darba gaitā ir izstrādāts AZO kārtiņu izgatavošanas process. Ir novērtēta skābekļa plūsmas ietekme reaktīvā procesā uz AZO kārtiņu struktūru un īpašībām. Darbā ir nodemonstrēta un izskaidrota strauja cinka un alumīnija koncentrāciju attiecības izmaiņa pie zemas skābekļa plūsmas. Zema īpatnēja pretestība ( $10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) ir iegūta šaurā skābekļa plūsmas diapazonā. Al piemaisījumu elektriskā aktivācija un kārtiņas struktūra strauji mainās atkarībā no izmantotās skābekļa plūsmas vērtības. Šī efekta rezultātā strauji izmainās brīvo elektronu koncentrācija un kustīgums.

ZnO pievienojot irīdiju, norit kristāliskās struktūras degradācija līdz tā kļūst pilnībā amorfa Ir koncentrācijas diapazonā no 7 līdz 16 at.%. Līdz ar Ir koncentrācijas izmaiņu ir novērojama Ir jona lādiņa pāreja starp 5+ un 4+. ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu Ramana spektros ir detektēta jauna un intensīva josla ap  $720 \text{ cm}^{-1}$ , kas ir attiecināma uz  $\text{O}_2^{2-}$  peroksīda jonu stiepes svārstībām. Palielinot Ir koncentrāciju, strauji pieaug elektriskā vadāmība un redzamās gaismas absorbcija. Ir koncentrācijas diapazonā no 12,4 līdz 16,4 at.% norit pāreja no *n*-tipa uz *p*-tipa vadītspēju.





## Abstract

Transparent conducting oxide (TCO) thin films are widely used in flat panel displays, light emitting diodes and thin-film solar cells. In order to develop the technologies more efficient and less expensive, there is great demand for new improved TCO materials. An important task is to develop and produce indium free TCO films due to the high price and toxicity of indium. Aluminium doped zinc oxide (AZO) is considered as a potential alternative to the most commonly used indium tin oxide (ITO). Although AZO is extensively studied and used as a TCO material, there is still a lack of understanding of the relationship between native and impurity type of defects and deposition conditions and the effect on optical and electrical properties of the films. In order to be able to use TCO films in transparent electronics, it is necessary to produce a high quality and stable *p*-type TCO material, since the most TCOs are *n*-type. In addition, deposition process of the TCO films should be suitable for integrating TCO into multi-layer structures and large-scale production.

In this study, the *n*-type AZO and the *p*-type ZnO:Ir and Zn-Ir-O thin films have been deposited by reactive DC magnetron sputtering technique which is suitable for deposition on large-area substrates. The films were characterized by XRF, XRD, XAS, SEM, Raman and FTIR spectroscopy, electrical conductivity, Hall effect, thermoelectric measurements and visible light transmittance and reflectance. The properties of the films were analysed depending on the deposition parameters and composition.

During the study, the deposition process of AZO films has been developed. The influence of oxygen flow rate on the structure and properties of the AZO films has been established. The study demonstrates and explains the rapid change in the ratio of zinc and aluminium concentrations at low oxygen flow. Low resistivity ( $10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) is obtained in a narrow oxygen flow range. The electrical activation of Al impurities and the structure of the films rapidly changes depending on the oxygen flow used in the reactive process. Due to this effect a rapid change in free electron concentration and mobility occurs.

ZnO doping with iridium results in degradation of the crystalline structure until the structure becomes completely amorphous in the Ir concentration range between 7 and 16 at.%. As a result of the change in Ir concentration, Ir ion charge state transition between 5+ and 4+ is observed. A new and intense band around  $720 \text{ cm}^{-1}$  has been detected in the Raman spectra of the ZnO:Ir and Zn-Ir-O thin films and may be attributed to the stretching mode of the  $\text{O}_2^{2-}$  peroxide ions. By increasing the Ir concentration, there is a rapid increase in electrical conductivity and visible light absorption. In the Ir concentration range from 12.4 to 16.4 at.% there is a transition from the *n*-type to *p*-type conductivity.



# Saturs

Attēlu saraksts	xiii
Tabulu saraksts	xix
Apzīmējumu saraksts	xxi
Saīsinājumu saraksts	xxv
<b>1. Ievads</b>	<b>1</b>
1.1 Motivācija	1
1.2 Pētījuma objekts un darba mērķis	3
1.3 Zinātniskā novitāte	3
1.4 Autora ieguldījums	4
1.5 Darba saturs	4
Literatūra	6
<b>2. Caurspīdīgie un elektrovadošie oksīdi (TCO)</b>	<b>9</b>
2.1 TCO pārskats un attīstības stadija	9
2.1.1 Elektriskā vadāmība	10
2.1.2 Gaismas caurlaidība	17
2.1.3 Elektrisko un optisko īpašību korelācija	18
2.1.4 <i>p</i> -tipa TCO	20
2.2 Cinka oksīds (ZnO)	23
2.3 $ZnM_2O_4$ un <i>a-Zn-M-O</i>	26
Literatūra	29
<b>3. Magnetronā izputināšanas metode</b>	<b>37</b>
3.1 Darbības princips	37
3.2 Kārtnas augšana plazmas procesā	38
3.3 Reaktīvs process	40
Literatūra	42
<b>4. Eksperimentālās metodes</b>	<b>43</b>

4.1	Plāno kārtiņu izgatavošana . . . . .	43
4.2	Paraugu pētīšanas metodes . . . . .	45
4.2.1	Plāno kārtiņu biezuma noteikšana – virsmas profilometrija . . . . .	46
4.2.2	Rentgenstaru fluorescence (XRF) . . . . .	46
4.2.3	Rentgenstaru difrakcija (XRD) . . . . .	47
4.2.4	Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija (XAS) . . . . .	49
4.2.5	Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) . . . . .	50
4.2.6	Infrasarkanā Furjē un Ramana spektroskopija . . . . .	51
4.2.7	Gaismas caurlaidības un atstarošanās mērījumi . . . . .	52
4.2.8	Elektrisko īpašību mērījumi – Holla efekts . . . . .	53
4.2.9	Termoelektrisko īpašību mērījumi – Zēbeka koeficienta noteikšana . . . . .	56
	Literatūra . . . . .	58
<b>5.</b>	<b>ZnO:Al (AZO) plānās kārtiņas</b>	<b>61</b>
5.1	Kārtiņu izgatavošanas parametri . . . . .	61
5.2	Sastāva analīze . . . . .	62
5.3	Struktūras pētījumi . . . . .	65
5.4	Elektriskās īpašības . . . . .	69
5.5	Optiskās īpašības . . . . .	76
5.6	Kopsavilkums un secinājumi . . . . .	79
	Literatūra . . . . .	81
<b>6.</b>	<b>ZnO:Ir un Zn-Ir-O plānās kārtiņas</b>	<b>85</b>
6.1	Kārtiņu izgatavošanas parametri . . . . .	85
6.2	Sastāva analīze . . . . .	89
6.3	Strukturālie pētījumi . . . . .	90
6.3.1	Rentgenstaru difrakcijas mērījumi (XRD) . . . . .	91
6.3.2	Rentgenstaru absorbcijas mērījumi (XAS) . . . . .	95
6.3.3	Virsmas morfoloģija . . . . .	97
6.3.4	ZnO:Ir un Zn-Ir-O svārstību analīze (FTIR un Ramana mērījumi) . . . . .	100
6.4	Elektriskās īpašības . . . . .	107
6.5	Optiskās īpašības . . . . .	111
6.6	Kopsavilkums un secinājumi . . . . .	114
	Literatūra . . . . .	115
	<b>Aizstāvamās tēzes</b>	<b>119</b>
	<b>Autora publikāciju saraksts</b>	<b>121</b>
	<b>Dalība konferencēs</b>	<b>123</b>
	<b>Dalība skolās</b>	<b>125</b>

# Attēlu saraksts

1.1.1	Aprīkota automobiļa uzbūve ar potenciālām tehnoloģijām, kurās izmantoti caurspīdīgie un elektrovadošie materiāli [18]. . . . .	1
1.1.2	Dažādu caurspīdīgo elektrodu shematiskas struktūras uz plakanas stikla pamatnes. Atsevišķa TCO, metāla, grafēna vai polimēra kārtiņa (a), TCO/metāls/TCO kārtiņu struktūra (b), periodisks metāla režģis (c) un neregulārs metāla vai oglekļa nanovadu tīkls (d) [19]. . . . .	2
1.1.3	Vielu piegādes risks pret ekonomisko svarīgumu Eiropas Savienībā (ES). Vielas, kas atrodas pa labi no vertikālās pārtrauktās līnijas un virs horizontālās pārtrauktās līnijas, ir ekonomiski svarīgas, bet pastāv to piegādes risks [22]. . . . .	3
2.1.1	TCO un ASO klasifikācija pēc morfoloģijas un vadāmības tipa (modificēts no [9]). . . . .	10
2.1.2	Valento un vadītspējas zonu novietojums absolūtajā enerģijas skalā $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ un $\text{SnO}_2$ . Vakuuma līmenis novietots pie 0 eV (modificēts no [10]). . . . .	12
2.1.3	Shematiska zonu struktūra platzonas pusvadītājam bez defektiem (a) un stipri deģenerētām pusvadītājam ar sekliem donora tipa defektiem (b). Gaiši zili iesvītrotās zonas apzīmē aizņemtus stāvokļus (modificēts no [7]). . . . .	12
2.1.4	Zemākā elektronu efektīvā masa oksīdos katram katjonam no periodiskās elementu tabulas. Apskatīti ir binārie vai ternārie oksīdi, kuriem katjonu orbitāļu ieguldījums vadītspējas zonā ir dominējošs (virs 80 %) [19]. . . . .	13
2.1.5	Tipiskais optiskais spektrs $\text{ZnO}:\text{Al}$ plānajām kārtiņām. Shematiski atzīmētie $\lambda_{gap}$ un $\lambda_p$ ir raksturīgie viļņa garumi fundamentālajai un elektronu plazmas absorbcijai (modificēts no [35]). . . . .	18
2.1.6	Atstarošanās koeficients noteikts starp biezu ITO kārtiņu un vakuumu atkarībā no brīvo elektronu koncentrācijas pie dažādiem krītošā viļņa garumiem (modificēts no [20]). . . . .	18
2.1.7	Efektīvās masas izkliede elektroniem un caurumiem dažādos bināros un ternāros oksīdos (modificēts no [43]). . . . .	20

2.1.8	Ilustrācija vispārīgam procesam, kurā pozitīvi lādēts caurums valentajā zonā tiek aizstāts ar pozitīvi lādētu punktveida defektu (skābekļa vakanci) lādiņa kompensēšanai (modificēts no [45]). . . . .	21
2.1.9	Aprēķinātas defektu reakciju enerģijas ( $\Delta E_f$ ) ZnO, kurās elektroni un caurumi tiek aizstāti ar punktveida defektiem lādiņa kompensēšanai (modificēts no [45]). . . . .	22
2.1.10	Gaismas caurlaidības un inversās virsmas pretestības grafisks $p$ -TCO plānajām kārtiņām (kopsavilkums no literatūras) un komerciāli pieejamajam ITO (modificēts no [4]). . . . .	23
2.1.11	Efektīvā masa pret aizliegto zonu potenciāliem $p$ -TCO (modificēts no [43]). . . . .	23
2.2.1	Vurcīta ZnO kristāla struktūra ar norādītiem režģa parametriem $a$ un $c$ [64]. . . . .	24
2.2.2	Izrēķināta $w$ -ZnO (vurcīts) zonu struktūra (valentās zonas augša nofiksēta pie 0 eV). Labajā grafikā attēlots eksperimentāli noteikts un aprēķināts stāvokļu blīvums valentajai un vadītspējas zonai [65]. . . . .	24
2.2.3	Veidošanās enerģija atkarībā no Fermī enerģijas pie cinka bagāta un skābekļa bagāta nosacījumiem (a) un pārejas līmeņi (b) dažādiem pašvielas punktveida defektiem un diviem udeņraža defektiem ZnO: $V_O$ , $Zn_i$ , $O_i$ , $Zn_O$ , $V_{Zn}$ , $H_i$ un $H_O$ (c) (modificēts no [67–69]). . . . .	25
2.3.1	Špineļa $ZnM_2O_4$ kristāla struktūra (a). Shematiska $M d$ orbitāļu šķelšanās un hibridizācija tuvu valentās zonas augšai (b) [82]. . . . .	27
3.1.1	Magnetronā izputināšana. . . . .	38
3.2.1	Shematiska struktūras zonu diagramma kārtiņām, kas audzētas plazmas procesā. Pārejas starp zonām ir pakāpeniskas. Vērtības uz asīm ir tikai orientējošas, jo patiesās vērtības ir atkarīgas no uzklātā materiāla un citiem parametriem (modificēts no [3]). . . . .	39
3.3.1	Tipiskās reaktīvās izputināšanas procesa līknes. Reaktīvās gāzes daļējais spiediens (a) un izputināto metāla atomu optiskās emisijas spektra (OES) intensitāte, kas reprezentē izputināšanas ātrumu (b), atkarībā no reaktīvās gāzes plūsmas [6]. . . . .	40
4.1.1	Vakuuma iekārta G500M. . . . .	43
4.1.2	Vakuuma iekārtas G500M aprīkojuma shēma. . . . .	44
4.1.3	Plazmas optiskās emisijas spektrs, izputinot Zn mērķi Ar un $O_2$ atmosfērā (a). Zn emisijas līnijas (481,053 nm, $5^3S_1 \rightarrow 4^3P_0$ ) intensitātes atkarība no $Q(O_2)$ pievadīšanas virziena (b). . . . .	45
4.1.4	Zn mērķa potenciāla atkarība no $Q(O_2)$ pievadīšanas virziena pie konstantas jaudas. . . . .	45
4.2.1	Biezuma mērījums Zn-Ir-O (Ir 24,1 at.%) paraugam (a) un adatas kustība mērījumā (b). . . . .	46

4.2.2	Raksturīgā rentgenstarojuma rašanās piemērs (a) un XRF spektrs Zn-Ir-O (Ir 12,6 at.%) kārtiņai uz stikla (b). . . . .	47
4.2.3	Rentgenstaru difrakcijas principi (a) un difraktogrammas kristāliskam w-ZnO [12] un stiklam (b). . . . .	48
4.2.4	Dažādas rentgenabsorbcijas eksperimentālās shēmas [5] (a) un eksperimentālā Zn K-malas rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūra w-ZnO pulverim [14] (b). . . . .	49
4.2.5	Skenējošā elektronu mikroskopa darbības shēma [5] (a) un parauga virsmas SEM attēla piemērs (b) ZnO:Ir plānājam kārtiņai. . . . .	51
4.2.6	Infrasarkanā starojuma absorbcija (a) un Ramana izkliede (b). . . . .	52
4.2.7	Optiskās aizliegtās zonas (3,3 eV) noteikšana ZnO kārtiņai. . . . .	53
4.2.8	Holla efekts (a), elektriskās pretestības (b) un Holla sprieguma (c) mērījumi <i>Van der Pauw</i> konfigurācijā. . . . .	54
4.2.9	Zēbeka efekta shematisks attēlojums (a) un Zēbeka koeficienta noteikšana plānām kārtiņām plaknē (b). . . . .	56
5.1.1	AZO kārtiņu biežums un uzputināšanas ātrums atkarībā no $Q(O_2)$ . . . . .	62
5.2.1	Zn $K\alpha$ un Al $K\alpha$ integrētās intensitātes atkarība no ZnO un $Al_2O_3$ kārtiņu biežuma. . . . .	63
5.2.2	Normētas Zn K fluorescences līnijas AZO paraugu XRF spektros (a). Zn $K\alpha$ līnijas integrētās intensitātes atkarība no $Q(O_2)$ (b). . . . .	64
5.2.3	Normēta Al $K\alpha$ fluorescences līnija AZO paraugu XRF spektros (a). Al $K\alpha$ līnijas integrētās intensitātes un Al koncentrācijas atkarība no $Q(O_2)$ (b). . . . .	64
5.3.1	Rentgenstaru difraktogrammas izgatavotajiem AZO paraugiem un w-ZnO [10] salīdzināšanai (a). Pārsvara orientācijas <i>c</i> -ass virzienā (b), w-ZnO (002) difrakcijas pīķa intensitātes (c), kristālitu izmēra (d), režģa parametra <i>c</i> (e) un iekšējo spriegumu (f) atkarība no skābekļa plūsmas. . . . .	66
5.3.2	Virsmas morfoloģija paraugiem AZO1.5 (a), AZO2.5 (b) un AZO3.0 (c). . . . .	69
5.3.3	Paraugu AZO2.0 (a) un AZO4.5 (b) šķērsgriezumu SEM attēli. . . . .	69
5.4.1	Elektriskās pretestības (a), lādiņnesēju koncentrācijas (b) un kustīguma atkarība no skābekļa plūsmas 300 K temperatūrā. . . . .	70
5.4.2	Holla koeficienta atkarība no izmantotās $Q(O_2)$ AZO kārtiņām. . . . .	71
5.4.3	Procentuāla Al piemaisījumu elektriska aktivācija par donora tipa defektu atkarībā no izmantotās $Q(O_2)$ AZO kārtiņu izgatavošanas laikā. . . . .	72
5.4.4	Noteicošo izkliedes mehānismu (IGR – izkliede uz graudu robežām, IJP – izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem, IAF un IOF – izkliede uz akustiskajiem un optiskajiem fononiem) ieguldījums kopējā kustīgumā polikristāliskam AZO (modificēts no [31]). . . . .	72

5.4.5	Elektronu kustīguma atkarība no to koncentrācijas (modificēts no [34]). Sarkanā nepārtrauktā līnija (—) reprezentē pusempīrisko Masetti līkni izkliedei uz jonizētiem piemaisījumiem un kompleksiem (formula 2.11). Zaļā nepārtrauktā līnija (—) reprezentē analītisku funkciju izkliedei uz jonizētiem piemaisījumiem (formula 2.9). Violetā pārtrauktā līnija (- -) reprezentē izkliedi uz graudu robežām (formula 2.13). Pārtrauktās-punktotās līknes (---) reprezentē konstantas pretestības profilus. ● ir šajā darbā izgatavotie paraugi, bet ■ ☆ un □ ir AZO kārtiņas ar dažādu Al koncentrāciju no literatūras [34] salīdzināšanai. . . . .	73
5.4.6	Elektronu brīvā ceļa garums atkarībā no izmantotās Q(O <sub>2</sub> ) AZO kārtiņu izgatavošanas laikā. . . . .	74
5.4.7	AZO kārtiņu īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras pie dažādām skābekļa plūsmām. . . . .	75
5.4.8	Brīvo elektronu koncentrācija (a) un Holla kustīgums (b) temperatūras diapazonā no 90 līdz 330 K AZO kārtiņām. . . . .	75
5.5.1	AZO kārtiņu gaismas caurlaidība (a) un atstarošanās (b) diapazonā no 250 līdz 2500 nm. . . . .	76
5.5.2	Pamatnes temperatūras ietekme uz AZO kārtiņu gaismas caurlaidību (200 - 1100 nm). . . . .	77
5.5.3	AZO kārtiņu optiskā aizliegtā zona (a) un tās atkarība no elektronu koncentrācija (b). . . . .	77
5.5.4	Elektronu efektīvā masa vadītspējas zonā atkarībā no brīvo elektronu koncentrācijas. . . . .	78
6.1.1	Divu magnetronu kop-izputināšanas shēma (a). Sprieguma un strāvas impulsi, izputinot Ir mērķi zemas frekvences (100 Hz) impulsu režīmā pie dažādām jaudām (b). . . . .	85
6.1.2	Zn mērķis ar Ir daļiņām uz mērķa erozijas zonas. . . . .	87
6.2.1	Zn K $\alpha$ un Ir L $\alpha$ fluorescences līnijas ZnO:Ir paraugu XRF spektros (a). Ir koncentrācija atkarībā no jaudas uz Ir mērķa (b). ZnO:Ir kārtiņu biezums un uzputināšanas ātrums atkarībā no jaudas uz Ir mērķa (c). Ir koncentrācija atkarībā no irīdija daudzuma uz Zn mērķa erozijas zonas (d). . . . .	90
6.3.1	XRD difraktogrammas ZnO:Ir kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes 300 °C temperatūrā (b). . . . .	91
6.3.2	Difrakcijas maksimuma (002) intensitātes (a), kristalītu izmēra (b) un režģa parametra <i>c</i> atkarība no Ir koncentrācijas ZnO:Ir kārtiņās. . . . .	92
6.3.3	ZnO <sub>x</sub> kārtiņām XRD difraktogrammas atkarībā no magnetrona pozīcijas pret pamatni – centrā un paralēli (a), nobīdīts par 5 cm un 20 ° leņķī (b). . . . .	93



6.3.4	XRD difraktogrammas Zn-Ir-O kārtiņām plašā Ir koncentrācijas diapazonā, kas izgatavotas uz nesildītām stikla pamatnēm (a) un uz pamatnēm 300 °C temperatūrā (b). . . . .	94
6.3.5	XRD difraktogrammas Zn-Ir-O kārtiņai ar 61,5 Ir at.% pirms un pēc izkarsēšanas 500 °C (20 h, gaisā) un 750 °C (5 h, gaisā). . . . .	94
6.3.6	Zn K-malas (a) un Ir L <sub>3</sub> -malas (b) XANES spektri Zn-Ir-O plānajām kārtiņām ar dažādu Ir at.% koncentrāciju. Polikristāliska w-ZnO un amorfas IrO <sub>2-x</sub> kārtiņas XANES spektri tika izmantoti kā etaloni. . . . .	95
6.3.7	Ir L <sub>3</sub> absorbcijas malas (enerģijas) nobīde līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu (a). Ir L <sub>3</sub> absorbcijas malas nobīde atkarībā no Ir valences (b) [8]. . . . .	96
6.3.8	FT-EXAFS spektru moduļi pie Zn K-malas (a) and Ir L <sub>3</sub> -malas (b) Zn-Ir-O plānajām kārtiņām un etalona spektri polikristāliskiem c-ZnO un c-IrO <sub>2</sub> (Piezīme: starpatomu attālumi FT-EXAFS neatbilst reālajiem attālumiem signāla fāzes nobīdes dēļ). . . . .	96
6.3.9	Virsmas morfoloģija ZnO:Ir paraugiem, kas izgatavoti uz nesildītas pamatnes (0,0 (a), 3,0 (b), 5,1 (c), 9,5 (d), 24,1 (e) un 40,6 (f) Ir at.%). Parauga 9,5 Ir at.% šķērsriezuma SEM attēls (g). . . . .	98
6.3.10	Virsmas morfoloģija ZnO:Ir paraugiem, kas izgatavoti uz 300 °C uzsildītas pamatnes (0,0 (a), 2,3 (b), 3,2 (c), 6,0 (d) un 8,0 (e) Ir at.%). . . . .	99
6.3.11	IS gaismas absorbcijas spektri ZnO:Ir kārtiņām, kas uzklātas uz nesildītas pamatnes, apstarojot tās 90 ° (a) un 45 ° (b) leņķī. IS gaismas absorbcijas spektri kārtiņām, kas uzklātas uz pamatnes 300 °C temperatūrā, apstarojot tās 90 ° (c) un 45 (d) ° leņķī. . . . .	101
6.3.12	Nesildītas ZnO kārtiņas FTIR spektra (apstarojot 45 ° leņķī) aproksimācija ar Lorencas pīķa funkciju (a). Absorbcijas pīķis, kas atbilst E <sub>1</sub> <sup>TO</sup> svārstību modai, un tā transformācija platā pīķī: integrālā intensitāte (b), frekvence (c) un pusplatums (d) atkarībā no Ir koncentrācijas gan nesildītiem, gan pie 300 °C izgatavotiem paraugiem, apstarojot tos 90 ° leņķī. . . . .	102
6.3.13	FTIR spektri nesildītām Zn-Ir-O kārtiņām. . . . .	103
6.3.14	Ramana spektri ZnO:Ir plānajām kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes 300 °C temperatūrā (b). Pārtrauktās vertikāles ar apzīmējumiem norāda raksturīgās w-ZnO un papildus detektētās Ramana joslas. . . . .	104
6.3.15	Ramana joslas 720 cm <sup>-1</sup> un otrā kārtas modas 2 × 720 cm <sup>-1</sup> integrālā intensitāte (a), pusplatums (b) un frekvence (c) atkarībā no Ir koncentrācijas. . . . .	105

6.3.16	Trīs dažādas struktūras dioksīda izomēriem (a) [23]. Saites garuma un frekvences atkarība no O <sub>2</sub> molekulas lādiņa (b) [24]. Saites līdzsvara attālums (R, Å), leņķis (∠ (OMO), °), harmonisku svārstību frekvences (ω, cm <sup>-1</sup> ) un dipola moments (DM, D) Zn(O <sub>2</sub> ) molekulai (c) [23]. . . . .	106
6.3.17	Ramana spektri Zn-Ir-O plānajām kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes 300 °C temperatūrā (b). Pārtrauktās vertikāles ar apzīmējumiem norāda raksturīgās w-ZnO, r-IrO <sub>2</sub> un papildus detektētās Ramana joslas. . . . .	106
6.4.1	Nesildītu Zn-Ir-O kārtiņu īpatnējā elektriskā pretestība atkarībā no Ir koncentrācijas. Mērījumi veikti 300 K temperatūrā. . . . .	108
6.4.2	Grafiks ln(ρ) pret 1000/T (K <sup>-1</sup> ) nesildītām Zn-Ir-O kārtiņām ar dažādu Ir koncentrāciju (dati aproksimēti ar funkciju ln(ρ) = a + bT <sup>ξ</sup> ) (a). Lādiņnesēju aktivācijas enerģijas atkarība no Ir koncentrācijas (b). . . . .	109
6.4.3	Elektriskās vadāmības mehānisms atkarībā no Ir koncentrācijas. . . . .	110
6.4.4	Termoelektriskie mērījumi (a) un Zēbeka koeficients Zn-Ir-O plānajām kārtiņām ar dažādu Ir koncentrāciju. . . . .	110
6.5.1	Nesildītu ZnO <sub>x</sub> , ZnO:Ir, Zn-Ir-O un IrO <sub>2-x</sub> kārtiņu gaismas caurlaidība diapazonā no 200 līdz 1100 nm. . . . .	111
6.5.2	Pie 300 °C izgatavotu ZnO <sub>x</sub> , ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu gaismas caurlaidība diapazonā no 200 līdz 1100 nm. . . . .	112
6.5.3	Gaismas absorbcijas koeficients pie 550 nm atkarībā no Ir koncentrācijas. . . . .	112
6.5.4	Grafiks (αhν) <sup>2</sup> pret hν optiskās aizliegtās zonas noteikšanai gan nesildītām (a), gan pie 300 °C izgatavotām (b) ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņām. . . . .	113
6.5.5	Gaismas caurlaidība (a) un optiskā aizliegtā zona (b) ZnO <sub>x</sub> kārtiņām ar dažādu biezumu uz CaF <sub>2</sub> pamatnes. . . . .	113

# Tabulu saraksts

5.1	AZO plāno kārtiņu konstantie izgatavošanas parametri . . . . .	61
5.2	AZO plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri . . . . .	62
5.3	AZO plāno kārtiņu biezums, Al koncentrācija, kristalītu izmērs, režģa konstante $c$ un iekšējais spriegums . . . . .	79
5.4	AZO plāno kārtiņu īpatnējā pretestība, lādiņnesēju koncentrācija, kustīgums, Al elektriskā aktivācija, gaismas caurlaidība pie 550 nm un optiskās aizliegtās zonas platums . . . . .	80
6.1	ZnO:Ir plāno kārtiņu konstantie izgatavošanas parametri . . . . .	86
6.2	ZnO:Ir plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri . . . . .	86
6.2	ZnO:Ir plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri . . . . .	87
6.3	Zn-Ir-O plāno kārtiņu konstantie izgatavošanas parametri . . . . .	88
6.4	Zn-Ir-O plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri . . . . .	88

## TABULU SARAKSTS

---

# Apzīmējumu saraksts

- $\alpha$  – absorbcijas koeficients  
 $\beta$  – pīķa pusplatums  
 $\beta_{eksp}$  – eksperimentālais pusplatums  
 $\beta_{inst}$  – instrumentālais pusplatums  
 $\epsilon$  – deformācija  
 $\epsilon$  – kompleksā dielektriskā konstante  
 $\epsilon_0$  – vakuuma dielektriskā caurlaidība  
 $\epsilon_s$  – kristāla statiskā relatīvā dielektriskā caurlaidība  
 $\epsilon_\infty$  – augstfrekvences dielektriskā caurlaidība  
 $\theta$  – Brega leņķis  
 $\lambda$  – viļņa garums  
 $\lambda_{beg}$  – brīvā ceļa garums  
 $\lambda_p$  – elektronu plazmas rezonanses frekvences atbilstošais viļņa garums  
 $\lambda_{gap}$  – optiskās aizliegtās zonas atbilstošais viļņa garums  
 $\mu$  – lādiņnesēju kustīgums vai lineārais absorbcijas koeficients  
 $\mu_0$  – kustīgums grauda iekšienē  
 $\nu$  – frekvence  
 $\rho$  – īpatnējā elektriskā pretestība  
 $\rho_0$  – īpatnējā elektriskā pretestība pie 0 K  
 $\sigma$  – elektriskā vadāmība, absorbcijas šķērsgriezums vai iekšējie spriegumi  
 $\tau$  – vidējais relaksācijas laiks vai kristālītu izmērs  
 $\chi(k)$  – EXAFS spektrs  
 $\omega$  – cikliskā frekvence  
 $\omega_p$  – elektronu plazmas rezonanses frekvence  
 $\Phi_b$  – potenciāla barjeras augstums  
 $e$  – elementārlādiņš  
 $m_e$  – elektrona masa  
 $m^*$  – efektīvā masa  
 $m_{VC}^*$  – reducētā efektīvā masa  
 $m_C^*, m_e^*$  – elektronu efektīvā masa vadītspējas zonā  
 $m_V^*$  – caurumu efektīvā masa valentajā zonā

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

---

- $m_0^*$  – elektronu efektīvā masa vadītspējas zonas minimumā  
 $n_e$  – lādiņnesēju koncentrācija vai brīvo elektronu koncentrācija grauda tilpumā  
 $A$  – gaismas absorbcija vai konstante  
 $B$  – magnētiskā lauka intensitāte  
 $E$  – enerģija  
 $E_F$  – Fermī līmenis  
 $E_g$  – fundamentālā aizliegtā zona  
 $E_g^{\text{opt}}$  – optiskā aizliegtā zona  
 $E_{\text{CBM}}$  – enerģija vadītspējas zonas minimumā  
 $E_{\text{VBM}}$  – enerģija valentās zonas maksimumā  
 $E_g^{\text{MB}}$  – Burstein-Moss nobīde  
 $E_{\text{AK}}$  – vadītspējas zonas enerģijas nobīde (deformācijas potenciāls)  
 $E_A$  – aktivācijas enerģija  
 $F$  – struktūramplitūda  
 $I$  – intensitāte, caurizgājušās starojuma intensitāte vai strāva  
 $I_0$  – krītošā starojuma intensitāte  
 $L$  ir graudu izmērs  
 $N$  – kompleksais laušanas koeficients vai elementāršūnai piederošo atomu skaits  
 $N_i$  – jonizēto piemaisījumu koncentrācija  
 $N_t$  – vidējā ķērājcentru koncentrācija uz graudu robežas  
 $Q(\text{O}_2)$  – skābekļa plūsma  
 $R$  – gaismas atstarošanās, lineārs attālums vai pretestība  
 $R_H$  – Holla koeficients  
 $S$  – Zēbeka koeficients  
 $T$  – temperatūra vai gaismas caurlaidība  
 $T_m$  – vielas kušanas temperatūra  
 $T_0$  – konstante  
 $V$  – spriegums  
 $V_H$  – Holla spriegums  
 $V_D$  – dreifa ātrums  
 $Z$  – piemaisījuma lādiņš  
 $a$  – režģa parametrs  
 $a_0^*$  – Bora rādiuss  
 $c$  – gaismas ātrums vai režģa parametrs  
 $c_{ij}$  – elastiskās konstantes  
 $c_1$  – longitudinālā elastiskā konstante  
 $d$  – starpplakņu attālums vai kārtiņas (parauga) biezums  
 $f$  – atomamplitūda  
 $h$  – Planka konstante  
 $h\nu$  – fotona enerģija  
 $hkl$  – Millera indeksi  
 $k$  – viļņa vektors vai ekstinkcijas koeficients

---

$k_B$  – Bolcmaņa konstante  
 $k_F$  – Fermī līmeņa viļņa vektors  
 $n$  – gaismas laušanas koeficients vai interferences kārtā (vesels skaitlis)  
 $q$  – elektriskais lādiņš  
 $w\text{-ZnO}$  – ZnO ar vircīta tipa struktūru  
 $x$  – parauga biezums

## APZĪMĒJUMU SARAĶSTS

---



# Saīsinājumu saraksts

- ALD – atomu slāņu uzklāšana
- ASO – aktīvie pusvadītāju oksīdi
- AZO – ar alumīniju leģēts cinka oksīds ZnO:Al
- DC – līdzstrāva
- EA – elektronu afinitāte
- ELD – elektroluminiscences displejs
- EXAFS – XAS spektra izstieptā sīkstruktūra
- FT-EXAFS – eksperimentālā EXAFS signāla Furjē transformācija
- FTIR – infrasarkanā Furjē spektroskopija
- FTO – ar fluoru leģēts alvas oksīds SnO<sub>2</sub>:F
- FWHM – pīķa pusplatums
- IAF – izkliede uz akustiskiem fononiem
- IGR – izkliede uz graudu robežām
- IJP – izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem
- IOF – izkliede uz optiskajiem fononiem
- IS – infrasarkanais starojums
- ITO – indija alvas oksīds In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn
- JE – jonizācijas enerģija
- LA – longitudināli akustiskie fononi
- LCD – šķidro kristālu displejs
- LED – gaismu emitējošā diode
- LO – longitudināli optiskie fononi
- OES – optiskā emisijas spektroskopija
- OLED – organiskā gaismu emitējošā diode
- PLD – pulsējoša lāzera uzklāšana
- rf – radio frekvence
- RG – reaktīvā gāze
- SEM – skenējošā elektronu mikroskopija
- SZD – struktūras zonu diagramma
- TA – transversāli akustiskie fononi
- TCO – caurspīdīgie elektrovadošie oksīdi

## SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

---

TEY – kopējais elektronu iznākums  
TO – transversāli optiskie fononi  
UV – ultravioletais starojums  
XANES – XAS spektra piemalas struktūra  
XEOL – rentgenluminiscence  
XRF – rentgenstaru fluorescences  
XRD – rentgenstaru difrakcija  
XAS – rentgenstaru absorbcijas spektroskopija  
YAG – itrija alumīnija granāts

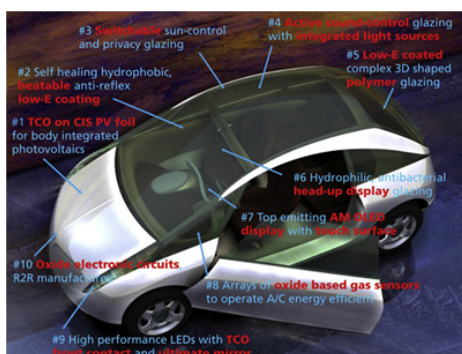
# 1. nodaļa

## Ievads

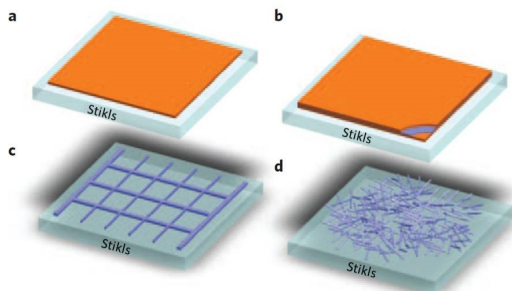
### 1.1 Motivācija

Caurspīdīgajiem un elektrovadošajiem materiāliem ir svarīga nozīme informācijas tehnoloģijās un enerģētikā [1]. 1.1.1 attēlā ir apkopotas tehnoloģijas, kurās ir nepieciešams izmantot caurspīdīgus un elektrovadošus materiālus un ar kurām būtu iespējams aprīkot, piemēram, automobili. Redzamās gaismas caurlaidība un elektriskā vadāmība vienlaicīgi ir iegūstama vairākām materiālu klasēm (1.1.2 attēls) – caurspīdīgajām un elektrovadošajām metāla oksīda (TCO) kārtiņām [2], plānām ( $\approx 10$  nm) metāla kārtiņām, TCO/metāls/TCO struktūrām [3–5], periodiskiem metāla režģiem [6–8], neregulāriem metāla un oglekļa nanovadu tīkliem [9–12], grafēnam [13–16] un vadošām polimēru kārtiņām [17].

Arvien straujāk pieaug ierobežoto TCO īpašību loma uz šo materiālu balstītām



**Att. 1.1.1.** Aprīkota automobiļa uzbūve ar potenciālām tehnoloģijām, kurās izmantoti caurspīdīgie un elektrovadošie materiāli [18].



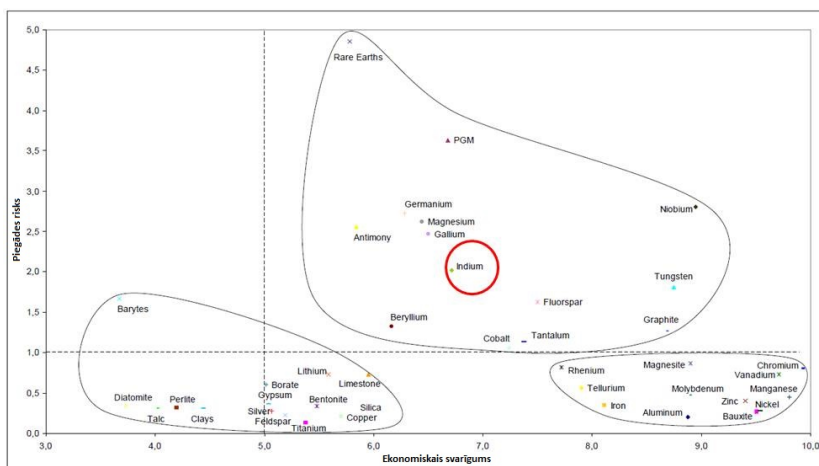
**Att. 1.1.2.** Dažādu caurspīdīgo elektrodu shematiskas struktūras uz plakanas stikla pamatnes. Atsevišķa TCO, metāla, grafēna vai polimēra kārtiņa (a), TCO/metāls/TCO kārtiņu struktūra (b), periodisks metāla režģis (c) un neregulārs metāla vai oglekļa nanovadu tīkls (d) [19].

ierīcēm, jo tās kļūst arvien sarežģītākas un ir nepieciešams, piemēram, paaugstināt ierīču ātrdarbību, palielinot caurspīdīgo elektrodu elektrisko vadāmību. Caurspīdīgās elektronikas attīstībai kritiski svarīgi ir kvalitatīvu *n*- un *p*-tipa TCO materiālu pieejamība, lai tos varētu izmantot kā aktīvos elementus. Lai uzlabotu jau esošo materiālu īpašības vai izveidotu jaunas TCO kārtiņas, ir nepieciešamas padziļinātas zināšanas par fundamentālajiem TCO darbības principiem.

Ar alvu leģēts indija oksīds ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  – ITO) ir visbiežāk lietotais TCO klases materiāls, jo tam piemīt unikālas elektriskās un optiskās īpašības [1, 2]. Tomēr tā toksiskums, augstā cena un indija relatīvais resursu trūkums (1.1.3 attēls), mudina ITO aizstāt ar indiju nesaturošu materiālu. Šim nolūkam ar alumīniju leģēts cinka oksīds ( $\text{ZnO}:\text{Al}$  – AZO) tiek plaši pētīts un izmantots kā caurspīdīgs elektrods. AZO ir perspektīvs TCO materiāls, bet joprojām nav aizstājis ITO. Nav pilnībā izprasta piejaukumu un izgatavošanas metožu kopsakarība un ietekme uz ZnO elektriskajām īpašībām [20, 21].

Lai gan ZnO ir daudzsološs *n*-tipa TCO materiāls, joprojām problemātiski ir izgatavot stabilu *p*-tipa caurspīdīgu kārtiņu un *p-n* pāreju uz ZnO bāzes [23]. Tas ir šķērslis ZnO pilnvērtīgai izmantošanai elektriskās ierīcēs. Ir atklāts, ka polikristāliskām  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  kārtiņām piemīt *p*-tipa vadāmība [24]. Turklāt šis materiāls saglabā savas īpašības arī amorfā stāvoklī [25, 26], kas no tehnoloģiskā viedokļa ir ieguvums, jo nav jāizmanto augstas izgatavošanas temperatūras. Tomēr šis materiāls nav pietiekami izpētīts. Joprojām nav precīzi zināma ne struktūra, ne *p*-tipa vadāmības mehānisms un avoti.

## 1.2. Pētījuma objekts un darba mērķis



**Att. 1.1.3.** Vielu piegādes risks pret ekonomisko svarīgumu Eiropas Savienībā (ES). Vielas, kas atrodas pa labi no vertikālās pārtrauktās līnijas un virs horizontālās pārtrauktās līnijas, ir ekonomiski svarīgas, bet pastāv to piegādes risks [22].

## 1.2 Pētījuma objekts un darba mērķis

Šī darba pētījuma objekts ir  $n$ - un  $p$ -tipa caurspīdīgās un elektrovadošās plānās kārtiņas uz ZnO bāzes. Mērķis ir izstrādāt plāno kārtiņu izgatavošanas procesu un veikt kārtiņu fizikālo īpašību pētījumus, lai novērtētu iespēju šīs kārtiņas izmantot kā caurspīdīgus un elektrovadošus materiālus. Kārtiņu izgatavošanas tehnoloģija ir reaktīvā magnetronā izputināšanas metode. Par  $n$ -tipa vadošo materiālu tika izvēlēts AZO. ZnO ar Ir piemaisījumu plašā koncentrācijas diapazonā tika izvēlēts par  $p$ -tipa vadošo materiālu.

## 1.3 Zinātniskā novitāte

Pirmo reizi ir nodemonstrēta Al koncentrācijas izmaiņa līdz ar skābekļa plūsmas izmaiņu reaktīvās magnetronās izputināšanas laikā, kas saistīta ar neoksidētā Zn desorbciju no augošās kārtiņas virsmas un pamatnes temperatūru.

Pirmo reizi ir izgatavota ZnO kārtiņu sērija ar Ir piemaisījumiem plašā koncentrācijas diapazonā un izpētīta ZnO struktūras un īpašību izmaiņa līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu. Tāpat šī savienojuma kārtiņas nekad iepriekš nav izgatavotas ar reaktīvo magnetrono izputināšanu. Lokālā struktūra un atomu svārstības tika izpētītas ar rentgenstaru absorbciju, Furjē-transformācijas infrasarkanā spektroskopiju un Ramana spektroskopiju. Šīs metodes iepriekš nav izmantotas Zn-Ir-O izpētei un sniedza jaunu informāciju par šo savienojumu. Tāpat tika detektēta pāreja starp  $n$ - un  $p$ -tipa vadītspēju, izmainot Ir piemaisījuma koncentrāciju ZnO

kārtnā. ZnO struktūras amorfizācija līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu sniedza jaunu informāciju par amorfu ZnO fāzi, kas ir grūti iegūstama un maz izpētīta ZnO struktūra.

### 1.4 Autora ieguldījums

Šī promocijas darba autora tiešais ieguldījums darba izstrādē ir:

- plāno kārtni ( $\text{ZnO}$ , AZO,  $\text{ZnO:Ir}$ ,  $\text{Zn-Ir-O}$ ,  $\text{IrO}_2$  un  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) izgatavošana ar magnetrono izputināšanas metodi;
- rentgenstaru fluorescences (XRF) mērījumi;
- redzamās gaismas caurlaidības un atstarošanās mērījumi;
- elektriskās vadāmības un Holla efekta mērījumi;
- virsmas profilometrijas mērījumi;
- datu apstrāde un analīze.

Promocijas darbā iegūtie rezultāti ir publicēti 4 zinātniskās publikācijās un prezentēti mutiskos un stenda referātos vietējās un starptautiskās konferencēs. Visām zinātniskajām publikācijām un prezentācijām šī promocijas darba autors ir galvenais autors.

### 1.5 Darba saturs

Nodaļā 2 tiek aplūkoti TCO vispārīgie darbības principi. Ir aprakstītas elektriskās un optiskās īpašības, un to savstarpējā saistība, jo šīs īpašības galvenokārt nosaka TCO kvalitāti un pielietojumu. Lai gan šis apraksts ir derīgs lielākajai daļai TCO materiālu, tomēr  $p$ -tipa TCO ir veltīta atsevišķa apakšnodaļa, jo šiem materiāliem ir būtiskas atšķirības salīdzinot ar klasiskajiem  $n$ -tipa TCO. Uzsvars tiek likts uz ZnO, jo šajā darbā tika pētītas TCO kārtnas uz šī oksīda bāzes. Papildus ir apkopota šobrīd pieejamā informācija par  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  un  $a\text{-Zn-Ir-O}$ .

Nodaļā 3 ir apskatīti magnetronās izputināšanas darbības principi kopā ar reaktīvo procesu, jo šī tehnoloģija tika izmantota šajā darbā, lai izgatavotu oksīdu plānās kārtnas. Tāpat ir aplūkoti kārtnu augšanas pamatprincipi.

Nodaļā 4 detalizēti ir aprakstīta plāno kārtnu izgatavošanas iekārta un process, kā arī metodes kārtnu raksturošanai – virsmas profilometrija, rentgenstaru fluorescences (XRF), rentgenstaru difrakcija (XRD), rentgenstaru absorbcija (XAS), skenējošā elektronu mikroskopija (SEM), infrasarkanā un Ramana spektroskopija, redzamās gaismas caurlaidības mērījumi, Holla efekts *Van der Pauw* konfigurācijā un termoelektriskie mērījumi Zēbeka koeficienta noteikšanai.

Nodaļā 5 ir aprakstīts AZO kārtnu izgatavošanas process ar raksturojošajiem parametriem. Ir demonstrēti un apspriesti AZO kārtnu pētniecības rezultāti. Detalizēti

ir apskatīta kārtiņu sastāva, struktūras, elektrisko un optisko īpašību atkarība no izmantotās skābekļa plūsmas procesa laikā.

Nodaļā 6 ir aprakstīts ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu izgatavošanas process ar raksturojošajiem parametriem. Detalizēti ir apskatīta kārtiņu struktūras, svārstību, elektrisko un optisko īpašību atkarība no Ir koncentrācijas paraugos.

Katras nodaļas beigās ir atrodams izmantotās literatūras saraksts. Darba noslēgumā, balstoties uz pētniecības rezultātiem, ir noformulētas galvenās aizstāvamās tēzes. Pēc galvenajām tēzēm ir atrodams autora publikāciju saraksts un uzskaitīta dalība konferencēs un skolās.

### Literatūra

- [1] H. Hosono, D. C. Paine, Handbook of transparent conductors, Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, Semiconductor Science and Technology 20 (4) (2005) S35.
- [3] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO–metal–ITO multilayers, Thin Solid Films 326 (1) (1998) 67–71.
- [4] C. Guillén, J. Herrero, TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics, Thin Solid Films 520 (1) (2011) 1–17.
- [5] G. Torrisi, I. Crupi, S. Mirabella, A. Terrasi, Robustness and electrical reliability of AZO/Ag/AZO thin film after bending stress, Solar Energy Materials and Solar Cells 165 (2017) 88–93.
- [6] L. Hu, H. Wu, Y. Cui, Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes, MRS bulletin 36 (10) (2011) 760–765.
- [7] M.-G. Kang, L. J. Guo, Nanoimprinted semitransparent metal electrodes and their application in organic light-emitting diodes, Advanced Materials 19 (10) (2007) 1391–1396.
- [8] J. Van Deelen, L. Klerk, M. Barink, H. Rendering, P. Voorthuijzen, A. Hovestad, Improvement of transparent conducting materials by metallic grids on transparent conductive oxides, Thin Solid Films 555 (2014) 159–162.
- [9] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, J. N. Coleman, Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios, ACS nano 3 (7) (2009) 1767–1774.
- [10] Y.-H. Duan, Y. Duan, P. Chen, Y. Tao, Y.-Q. Yang, Y. Zhao, High-performance flexible Ag nanowire electrode with low-temperature atomic-layer-deposition fabrication of conductive-bridging ZnO film, Nanoscale research letters 10 (1) (2015) 90.
- [11] E. M. Doherty, S. De, P. E. Lyons, A. Shmeliov, P. N. Nirmalraj, V. Scardaci, J. Joimel, W. J. Blau, J. J. Boland, J. N. Coleman, The spatial uniformity and electromechanical stability of transparent, conductive films of single walled nanotubes, Carbon 47 (10) (2009) 2466–2473.



- [12] V. H. Souza, E. Flahaut, A. J. Zarbin, Conducting, transparent and flexible substrates obtained from interfacial thin films of double-walled carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science* 502 (2017) 146–152.
- [13] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, et al., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature nanotechnology* 5 (8) (2010) 574–578.
- [14] W. A. de Heer, Epitaxial graphene: A new electronic material for the 21st century, *Mrs Bulletin* 36 (8) (2011) 632–639.
- [15] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. Ferrari, Graphene photonics and optoelectronics, *Nature photonics* 4 (9) (2010) 611–622.
- [16] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Graphene based new energy materials, *Energy & Environmental Science* 4 (4) (2011) 1113–1132.
- [17] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, K. Leo, Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells, *Advanced Functional Materials* 21 (6) (2011) 1076–1081.
- [18] B. Szyszka, W. Dewald, S. K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittering, S. Ulrich, Recent developments in the field of transparent conductive oxide films for spectral selective coatings, electronics and photovoltaics, *Current Applied Physics* 12 (2012) S2–S11.
- [19] K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nature Photonics* 6 (12) (2012) 809–817.
- [20] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on progress in physics* 72 (12) (2009) 126501.
- [21] K. Ellmer, A. Bikowski, Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (41) (2016) 413002.
- [22] E.-E. Commission, et al., Critical raw materials for the EU, Report of the ad-hoc working group on defining critical raw materials. Brussels.
- [23] S. Fujita, Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom, *Japanese Journal of Applied Physics* 54 (3) (2015) 030101.
- [24] M. Dekkers, G. Rijnders, D. H. Blank,  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$ , a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-d<sup>6</sup>-transition metal oxide, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2) (2007) 21903–21903.

## LITERATŪRA

---

- [25] S. Narushima, H. Mizoguchi, K.-i. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, A p-Type Amorphous Oxide Semiconductor and Room Temperature Fabrication of Amorphous Oxide p–n Heterojunction Diodes, *Advanced Materials* 15 (17) (2003) 1409–1413.
- [26] J. M. Dekkers, *Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition*, University of Twente, 2007.

## 2. nodaļa

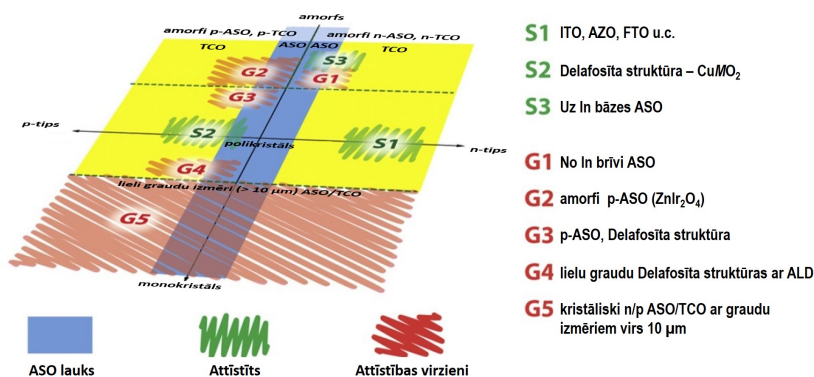
# Caurspīdīgie un elektrovadošie oksīdi (TCO)

### 2.1 TCO pārskats un attīstības stadija

Caurspīdīgās un elektrovadošās oksīdu (TCO) kārtiņas ir materiāli, kas ir piesaistījuši lielu uzmanību, jo tiem piemīt unikālas un ļoti noderīgas īpašības – augsta optiskā caurlaidība redzamās gaismas diapazonā un elektriskā vadītspēja vienlaicīgi. Pirmā atklātā TCO kārtiņa bija kadmija oksīds 1907. gadā [1]. Īpatnējā elektriskā pretestība TCO kārtiņām ir ar kārtu  $10^{-4} \Omega\text{cm}$ , kas ir tikai vienu līdz divām kārtām augstāka nekā metāliem ( $\rho_{Cu} = 1,7 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $\rho_{Sn} = 11 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $\rho_{Ti} = 42 \mu\Omega\text{cm}$ ). Maksimālā vadītspēja parasti šajos oksīdos tiek iegūta kristāliskā fāzē [2]. Optiskā caurlaidība redzamās gaismas diapazonā ir virs 80 %. Šo īpašību dēļ TCO kārtiņas efektīvi izmanto kā caurspīdīgus elektrodus gan informācijas tehnoloģijās (plakanajos displejos – LCD, plazmas displejos, ELD, OLED un skārienjūtīgajos displejos), gan enerģētikā (plāno kārtiņu saules baterijās, zemas emisijas logos, saules termiskās enerģijas kolektoros) [3]. TCO kārtiņas tiek izmantotas kā aktīvais slānis caurspīdīgos plāno kārtiņu tranzistoros, UV LED, detektoros un gāzu sensoros [4]. Tāpat šīs kārtiņas var izmantot lidmašīnu vai automašīnu aizsargstiklu un logu elektriskai apsildei un mikroviļņu krāšņu logos, lai ekranētu mikroviļņus, bet saglabātu redzamās gaismas caurlaidību [5]. Starp iepriekš nosauktajiem pielietojumiem plakano displeju tirgus ir vislielākais, kas 2014. gadā tika novērtēts ar 97 mljrd. USD ar izaugsmi līdz 135 mljrd. USD 2020. gadā [6]. Tikmēr lielākais izgatavoto TCO kārtiņu apjoms tiek izmantots zemas emisijas logu tehnoloģijā [7]. Tehnoloģiju un ekonomiku attīstība, kā, piemēram, atjaunojamās enerģijas avotu apgūšana un jaunattīstības valstu ekonomiku augšana norāda, ka pieprasījums pēc TCO kārtiņām pieaugs arvien straujāk [8].

Augsta optiskā caurlaidība redzamās gaismas diapazonā un elektriskā vadītspēja no vienkārša zonu teorijas skaidrojuma ir viena otru izslēdzošas īpašības

## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)



Att. 2.1.1. TCO un ASO klasifikācija pēc morfoloģijas un vadāmības tipa (modificēts no [9]).

[10]. Lai pusvadītājs vadītu strāvu, ir nepieciešams ierosināt elektronu vadītspējas zonā no valentās zonas. Šim procesam ir nepieciešama enerģija, kas ir lielāka par aizliegtās zonas platumu. Elektrons var tikt ierosināts vadītspējas zonā, piemēram, ar termisko enerģiju vai absorbējot fotonu. Lai pusvadītājs būtu caurspīdīgs redzamās gaismas diapazonā, aizliegtajai zonai jābūt platakai par 3,1 eV. Tik plata aizliegtā zona stipri apgrūtina elektrona ierosināšanu vadītspējas zonā. Gaismas caurlaidību un elektrovadītspēju vienlaicīgi metāla oksīdu kārtiņās iegūst, radot sekus donora vai akceptora tipa defektus platā aizliegtā zonā ( $E_g > 3,1$  eV).

Caurspīdīgo un elektrovadošo materiālu klasifikācija pēc to vadāmības tipa un struktūras, kā arī perspektīvi attīstības virzieni redzami 2.1.1 attēlā. Šobrīd pietiekami attīstīti un pieejami ir *n*-tipa polikristāliskie TCO pārklājumi ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  – ITO,  $\text{ZnO}:\text{Al}$  – AZO un  $\text{SnO}_2:\text{F}$  – FTO), *n*-tipa amorfie uz indija bāzes aktīvie pusvadītāju oksīdi (ASO) un *p*-tipa polikristāliskie varu saturošie oksīdi ar delafosīta struktūru ( $\text{CuMO}_2$ ). Tomēr  $\text{CuMO}_2$  plānajām kārtiņām īpatnējā elektriskā pretestība ir vismaz par trīs kārtām lielāka nekā *n*-TCO un to izgatavošana ir sarežģītāka. Attīstīt indiju nesaturošus TCO un ASO, izgatavot stabilus un augstvērtīgus *p*-TCO un epitaksiāli audzētas TCO kārtiņas ar augstu kristalizācijas pakāpi ir galvenie attīstības virzieni caurspīdīgo un elektrovadošo oksīdu jomā.

### 2.1.1 Elektriskā vadāmība

Deģenerētām TCO kārtiņām piemīt metāliska vadāmība, ko apraksta Drudes modelis [11]. Vadāmība ( $\text{Scm}^{-1}$ ) ir tieši proporcionāla lādiņnesēju koncentrācijai ( $\text{cm}^{-3}$ ) un to spējai pārvietoties kristālrežģī, t.i., kustīgumam ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Īpatnējā

elektriskā pretestība ( $\Omega\text{cm}$ ) tiek definēta kā apgrieztais lielums vadāmībai:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{n_e e^2 \lambda_{\text{bcg}}}{m^* V_D} = \frac{n_e e^2 \tau}{m^*} = e n_e \mu, \quad (2.1)$$

kur  $e$  ir elementārlādiņš,  $n_e$  ir lādiņnesēju koncentrācija,  $\mu$  ir lādiņnesēju kustīgums ( $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ ),  $\rho$  ir īpatnējā elektriskā pretestība,  $\tau$  ir vidējais relaksācijas laiks,  $m^*$  ir efektīvā masa,  $\lambda_{\text{bcg}}$  brīvā ceļa garums un  $V_D$  ir dreifa ātrums.

Pusvadītāju efektivitāte elektroniskos pielietojumos ir atkarīga no spējas tajos radīt brīvus lādiņnesējus ar punktveida defektiem, kas pilda donoru vai akceptoru funkciju. Atkarībā no pusvadītāja materiāla maksimālā iegūstamā lādiņnesēju koncentrācija var atšķirties par vairākām kārtām. Maksimālo lādiņnesēju koncentrāciju nosaka tas, cik efektīvi veidojas kompensējoši punktveida defekti. Lādiņnesēju koncentrācijas pieaugums nobīda Fermī līmeni vadītspējas vai valentās zonas virzienā, kas savukārt samazina kompensējošo punktveida defektu veidošanās enerģiju. Tāpat lādiņnesēju radīšana platzonu materiālos ir stipri asimetriska attiecībā pret lādiņnesēju tipu, t.i., elektroni vai caurumi. Ir pat tādi pusvadītāji, kuros var iegūt tikai  $n$ -tipa vai  $p$ -tipa vadāmību [12]. Šis asimetriskums ir atkarīgs ne tikai no aizliegtās zonas platuma, bet arī no vadītspējas un valentās zonas pozīcijas absolūtajā enerģijas skalā attiecībā pret vakuuma līmeni. Pastāv empīrisks lādiņnesēju ģenerēšanas likums – jo lielāka ir elektronu afinitāte, jo vieglāk ir ģenerēt elektronus vadītspējas zonā ( $n$ -tips), un otrādi, jo mazāka ir jonizācijas enerģija, jo vieglāk ir ģenerēt caurumus valentajā zonā ( $p$ -tips) [13, 14].

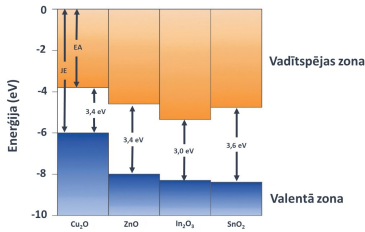
Caurspīdīgo elektrodu pielietojumos visplašāk izmantotie TCO ir  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  un  $\text{SnO}_2$  [15, 16]. Attēlā 2.1.2 redzams, ka šiem oksīdiem elektronu afinitāte (EA) un jonizācijas enerģija (JE) ir lielāka, salīdzinot ar  $\text{Cu}_2\text{O}$ , kam viegli iegūt  $p$ -tipa vadāmību. Tas norāda, ka šajos oksīdos ir relatīvi viegli iegūt  $n$ -tipa vadāmību, bet  $p$ -tipa vadāmība ir problemātiska. Šī iemesla dēļ tālāk tiks apskatīti  $n$ -tipa TCO darbības principi, bet ar  $p$ -tipa TCO saistītā problemātika un materiāli tiks apskatīti atsevišķā apakšnodaļā 2.1.4.

$\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  un  $\text{SnO}_2$  elektriskā pretestība ir ļoti augsta ( $\gtrsim 10^7 \Omega\text{cm}$ ), ja tie ir stehiometriski un bez piemaisījumiem. Augsta  $n$ -tipa vadāmība istabas temperatūrā ir iegūstama, radot seklus donora tipa defektus, kas sekmē lādiņnesēju ģenerāciju vadītspējas zonā. To var realizēt divos dažādos veidos:

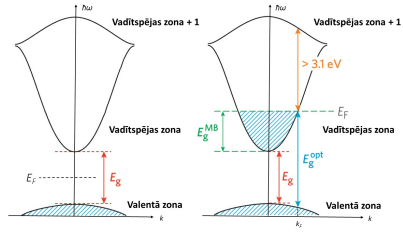
- radot pašvielas punktveida defektus. Piemēram, skābekļa vakances vai metāla atomus starpmezglā;
- ievadot piemaisījumus (lēģējot). Piemēram, piemaisījums ar augstāku valences stāvokli režģī aizvieto katjonu.

Lēģēt pusvadītājus ar vairāku elementu savienojumu (oksīdus) ir komplicētāk nekā viena elementa pusvadītājus (Si, Ge), jo piemaisījumi var aizvietot atomus dažādās režģa vietās vai veidot sekundāras fāzes. Režģa defekti  $n$ -tipa TCO kārtiņās kā

## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)



**Att. 2.1.2.** Valento un vadītspējas zonu novietojums absolūtajā enerģijas skalā  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  un  $\text{SnO}_2$ . Vakuuma līmenis novietots pie 0 eV (modificēts no [10]).



**Att. 2.1.3.** Shematiska zonu struktūra platzonas pusvadītājam bez defektiem (a) un stipri deģenerētam pusvadītājam ar sekliem donora tipa defektiem (b). Gaiši zili iesvītrotās zonas apzīmē aizņemtos stāvokļus (modificēts no [7]).

skābekļa vakances, starpmezgla protoni un noteiktu piemaisījumu aizvietošanās defekti efektīvi rada elektronu pārpalikumu defekta apkārtņē. Ja elektronu orbitāles pietiekami pārklājas, tad elektrons defekta apkārtņē delokalizējas un enerģijas līmeņi vadītspējas zonas apakšā tiek aizpildīti [7]. Pie noteiktas elektronu koncentrācijas Fermi līmenis novietojas vadītspējas zonā un pusvadītājs kļūst deģenerēts ar mētālisku vadāmību (2.1.3 attēls). Šo elektronu koncentrāciju nosaka Motta kritērijs [17]:

$$n_e^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0,25, \quad (2.2)$$

kur  $a_0^*$  ir Bora rādiuss:

$$a_0^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon_s}{\pi e^2 m_e^*}, \quad (2.3)$$

kur  $\hbar$  ir Planka konstante,  $\varepsilon_0$  ir vakuuma dielektriskā caurlaidība,  $\varepsilon_s$  ir kristāla statistiskā relatīvā dielektriskā caurlaidība un  $m_e^*$  ir elektronu efektīvā masa vadītspējas zonā. Deģenerētā pusvadītājā Fermi līmeni ( $E_F$ ) nosaka augstākais aizņemtais stāvoklis vadītspējas zonā:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}, \quad (2.4)$$

kur  $\hbar = h/2\pi$  un  $k_F$  ir viļņa vektors, kas atbilst Fermi enerģijai.

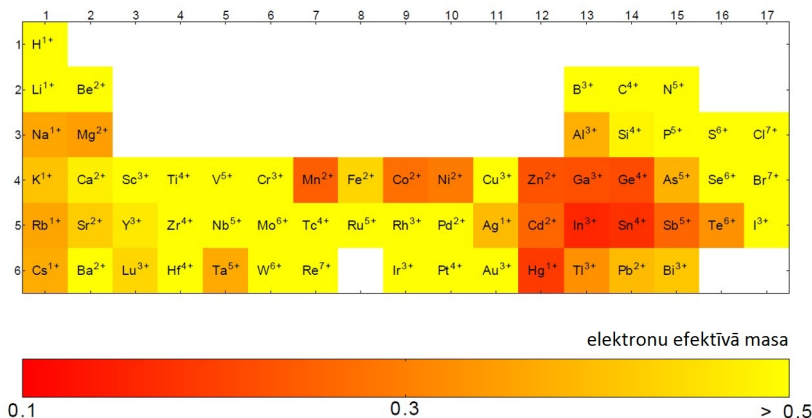
Izgatavošanas laikā ar magnetrono izputināšanas metodi pašvielas donora tipa defektu koncentrāciju var kontrolēt, regulējot skābekļa parciālo spiedienu vai izputināšanas jaudu. Cita iespēja ir oksīda reducēšanas process pēc izgatavošanas, piemēram, izkarsējot kārtiņu vakuumā vai ūdeņradī saturošā atmosfērā [18]. Oksīdu

## 2.1. TCO pārskats un attīstības stadija

kārtnās tikai ar pašvielas defektiem nav piemērotas caurspīdīgo elektrodu pielietojumiem, jo īpatnējā elektriskā pretestība ir tikai ar kārtu  $10^{-2} - 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Turklāt tās nav stabilas paaugstinātas temperatūras apstākļos atkārtotas oksidācijas dēļ. Šo iemeslu dēļ papildus tiek ievadīti atbilstoši piemaisījumi elektronu koncentrācijas palielināšanai. Leģētu oksīdu izgatavošanas laikā vienlaicīgi tiek radīti gan pašvielas, gan piemaisījuma defekti. Ja tiek izmantots pārlietu liels skābekļa parciālais spiediens, tad piemaisījumi metāla kristālrežģa pozīcijā tiek oksidēti un vairs nepilda donora tipa defekta funkciju. Papildus ar skābekļa parciālo spiedienu ir iespējams mainīt struktūru, fāzi un morfoloģiju.

Elektrisko vadāmību var uzlabot, ja tiek palielināts elektronu kustīgums. No formulas 2.1 izriet, ka elektronu kustīgums *n*-tipa TCO kārtnās ir tieši proporcionāls vidējam relaksācijas laikam un apgriezti proporcionāls elektronu efektīvajai masai. Tā ir šķietama elektronu masa, kas reaģē uz lokāliem spēkiem kristālā, ietekmējot kustīgumu elektroniem, kas pārvietojas periodiskā kristālā. Šo lielumu var izteikt relatīvi pret elektronu patieso masu ( $m_e$ ).

Orbitāļu pārklāšanās starp metāla katjonu un skābekļa anjonu orbitālēm stipri ietekmē kustīgumu TCO kārtnās. Teorētiski aprēķini rāda, ka metāla oksīdiem vadītspējas zonā ir novērojams arī skābekļa orbitāļu ieguldījums. Metāla oksīdu struktūrās, kurās vadītspējas zonā dominē katjonu *s*-orbitāles, elektronu efektīvā masa ir mazāka (2.1.4 attēls) [19]. Vadītspējas zona ar zemāku efektīvo masu ir vairāk dispersa, ko vizuāli var novērot kā lielāku zonas izliekumu tās apakšā [20]. Vadītspējas zonas enerģiju  $E(k)$  pie viļņa vektora tuvu Briljuēna zonas centram var tikt



**Att. 2.1.4.** Zemākā elektronu efektīvā masa oksīdā katram katjonam no periodiskās elementu tabulas. Apskatīti ir binārie vai ternārie oksīdi, kuriem katjonu orbitāļu ieguldījums vadītspējas zonā ir dominējošs (virs 80 %) [19].

## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)

---

izteikta šādi:

$$E(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.5)$$

kur  $E_g$  ir fundamentālā aizliegtā zona starp valentās zonas maksimumu ( $E_{\text{VBM}}$ ) un vadītspējas zonas minimumu ( $E_{\text{CBM}}$ ) zonas centrā (2.1.3 attēls). Tad vadītspējas zonas izliekums ir vienāds ar:

$$\frac{d^2 E(k)}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m^*}. \quad (2.6)$$

Tāpat lielāks vadītspējas zonas izliekums atbilst zemākai elektronu efektīvajai masai, kas sekmē elektronu kustīgumu. Teorētiski modulējot TCO zonu struktūru, ir iespējams paredzēt gan elektriskās, gan optiskās īpašības.

Vidējais relaksācijas laiks  $\tau$  un brīvā ceļa garums  $\lambda_{\text{bcg}}$  2.1 formulā ir tieši atkarīgi no iekšējiem izkliedes procesiem materiālā [21]. Brīvā ceļa garumu var aprēķināt no formulas [22]:

$$\lambda_{\text{bcg}} = \frac{h}{2e} \left( \frac{3n_e}{\pi} \right)^{1/3} \mu. \quad (2.7)$$

Kristāla tilpumā pastāv izkliede uz režģa fononiem (optiskiem un akustiskiem), neitrāliem un jonizētiem piemaisījumiem, dislokācijām un elektronu-elektronu izkliede. Polikristāliskā vielā papildus norit izkliede uz graudu robežām. Tādēļ kopējais kustīgums ir atkarīgs no iesaistītajiem izkliedes mehānismiem un ir vienāds ar:

$$\frac{1}{\mu_{kop}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i}, \quad (2.8)$$

kur  $\mu_i$  ir  $i$ -tā izkliedes mehānisma ieguldījums kopējā kustīgumā  $\mu_{kop}$ . Katras izkliedes ieguldījums var stipri manīties atkarībā no temperatūras un piemaisījumu koncentrācijas. Stipri deģenerētās polikristāliskās TCO kārtiņās galvenie izkliedes mehānismi ir izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem, akustiskiem fononiem un graudu robežām [21]. Ja no izkliedes uz jonizētiem piemaisījumiem nevar atbrīvoties, tad izkliedi uz graudu robežām var kontrolēt ar izgatavošanas parametriem un pamatnes izvēli (polikristāliska vai epitaksiāla audzēšana). Izkliedi uz neitrālajiem sekļajiem donoriem ZnO var neņemt vērā, jo tiem piemīt zema jonizācijas enerģija un to koncentrācija istabas temperatūrā ir ļoti zema [23]. Pie lielām piemaisījumu koncentrācijām var veidoties neitrāli piemaisījumu kompleksi [24], tomēr to ietekme uz kopējo kustīgumu ir neliela [25]. Ir pārbaudīts arī, ka elektronu-elektronu izkliedi ZnO var neņemt vērā relatīvi zemā kustīguma dēļ [26] un, ja tas ir stipri deģenerēts [27].



### Izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem (IJP)

Starp elektroniem un jonizētiem piemaisījumiem pastāv Kulona spēka mijiedarbība. Tā rada elektronu izkliedi uz jonizēto piemaisījumu (IJP) potenciāliem. Šī izkliede ir elastiska, jo piemaisījuma atoma masa ir daudzkārt lielāka par elektrona masu. Kustīguma samazināšanos IJP dēļ deģenerētos pusvadītājos var izteikt ar metodi, kas ņem vērā Kulona lauka ekranēšanu ar brīvajiem lādiņnesējiem [28, 29]:

$$\mu_{IJP} = \frac{3(\varepsilon_0\varepsilon_s)^2 h^3 n_e}{Z^2 m^{*2} e^3 N_i F_{JIP}(\xi_d)}, \quad \text{ar} \quad \xi_d = (3\pi^2)^{1/3} \frac{\varepsilon_0\varepsilon_s h^2 n_e^{1/3}}{m^* e^2}, \quad (2.9)$$

kur  $Z$  ir piemaisījuma lādiņš,  $N_i$  ir jonizēto piemaisījumu koncentrācija un  $F_{JIP}(\xi)$  ir ekranēšanas funkcija [30, 31]:

$$F_{JIP}(\xi_d) = \left[ 1 + \frac{4\xi_{np}}{\xi_d} \left( 1 - \frac{\xi_{np}}{8} \right) \right] \cdot \ln(1 + \xi_d) - \frac{\xi_d}{1 + \xi_d} - 2\xi_{np} \left( 1 - \frac{5\xi_{np}}{16} \right), \quad (2.10)$$

kur parametrs  $\xi_{np} = 1 - m_0^*/m^*$  apraksta neparabolisku vadītspējas zonu ( $m^*$  un  $m_0^*$  ir attiecīgi efektīvās masas vadītspējas zonā un vadītspējas zonas apakšā). Formula 2.9 rāda, ka IJP ieguldījums kustīgumā nav atkarīgs no temperatūras.

Elektronu kustīguma atkarību no brīvo elektronu koncentrācijas apraksta pusempīriskā Masetti izteiksme [32]:

$$\mu_{Ma} = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + \left( \frac{n}{n_{\text{ref1}}} \right)^{\alpha_1}} - \frac{\mu_1}{1 + \left( \frac{n_{\text{ref2}}}{n} \right)^{\alpha_2}}, \quad (2.11)$$

kur  $\mu_{\max}$  ir no kristālrežģa atkarīgs kustīgums pie zemas elektronu koncentrācijas,  $\mu_{\max}$  ir kustīgums, ko ierobežo jonizētie piemaisījumi pie augstām elektronu koncentrācijām un  $\mu_{\max} - \mu_1$  ir kustīgums, ko ierobežo jonizēto piemaisījumu kompleksi. Piemaisījumi TCO kārtiņā rada ar šiem piemaisījumiem saistītus defektus un elektronu izkliedi uz šiem defektiem. Palielinot piemaisījuma koncentrāciju, negatīvais ieguldījums elektriskajā vadāmībā no elektronu izklijes uz piemaisījumu defektiem pakāpeniski pārsniedz ieguvumu no elektronu koncentrācijas pieauguma. IJP nosaka vadāmības augšējo robežu. Tas nozīmē, lai minimizētu īpatnējo pretestību ir jāatrod kompromiss starp elektronu koncentrāciju un pieaugošo izkliedi uz piemaisījumu defektiem.

### Izkliede uz akustiskiem fononiem (IAF)

Kristāliskos pusvadītājos bez piemaisījumiem vai ar nelielu piemaisījumu koncentrāciju vislielāko ieguldījumu izklijes procesā sniedz izkliede uz longitudināliem akustiskajiem fononiem, ko aplūko kā elastisku izkliedi elektronu un svārstību enerģijas lielās starpības dēļ. Akustiskie fononi var izraisīt izkliedi divos dažādos veidos – deformācijas potenciāla izkliede (starpatomu distanču izmaiņa izraisa lokālu aizliegtās zonas izmaiņu) vai pjezoelektriskā izkliede (sprieguma

## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)

izraisīta mikroskopiska elektriskā lauka mainība) kristālos bez invēzijas simetrijas. Pēdējā ir novērojama III-V un II-VI pusvadītāju savienojumos ar "zincblende" un vircīta tipa kristālisko struktūru. Deformācijas potenciāla izkļedes ieguldījums nedeģenerēta pusvadītāja kopējā kustīgumā ir vienāds ar:

$$\mu_{IAF} = \frac{\sqrt{8\pi}\hbar^4 c_1 e}{3E_1^2 \sqrt{m^{*5}} (k_B T)^3}, \quad (2.12)$$

kur  $c_1$  ir longitudinālā elastiskā konstante,  $E_{AK}$  ir vadītspējas zonas enerģijas nobīde (deformācijas potenciāls),  $k_B$  ir Bolcmaņa konstante un  $T$  ir temperatūra. Formula 2.12 rāda, ka IAF ieguldījums kustīgumā ir atkarīgs no temperatūras ( $\sim 1/T^{3/2}$ ).

Izkliede gan uz polāriem, gan uz nepolāriem optiskajiem fononiem kļūst par dominējošo izkļedes mehānismu augstās temperatūrās un lielos elektriskos laukos, tādēļ šeit to detalizētāk neapskatīs.

### Izkliede uz graudu robežām (IGR)

Polikristālisks materiāls sastāv no nelieliem kristalītiem, kuri uzskatāmi par monokristāliem ar periodisku atomu struktūru un savā starpā tie ir savienoti ar graudu robežām. Šādā materiālā eksistē papildus izkļiede uz graudu robežām (IGR). Graudu robeža ir kompleksa dažu atomu slāņu struktūra ar sarautām saitēm, kas savukārt rada akceptoru centrus aizliegtajā zonā [33]. Ja šie centri saķer elektronus no vadītspējas zonas, tad uzkrātais lādiņš rada potenciālu barjeru uz graudu robežām, ko brīvajiem elektroniem ir jāpārvar. Šis efekts samazina elektronu kustīgumu, pārvietojoties no viena kristalīta uz citu. Elektronu transports pāri graudu barjerām var tikt aprakstīts ar termisko emisiju vai ar kvantu mehānisko tunelēšanu cauri barjerai, kas ir mazāk iespējama. Kustīgumu atkarībā no termiskās emisijas transporta apraksta formula:

$$\mu_{IGR} = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right), \quad (2.13)$$

kur  $\mu_0$  ir kustīgums grauda iekšienē un  $\Phi_b$  ir potenciāla barjeras augstums:

$$\Phi_b = \frac{e^2 L^2 n_e}{8\epsilon_s \epsilon_0}, \quad \text{jā } Ln_e < N_t, \quad (2.14)$$

vai

$$\Phi_b = \frac{e^2 N_t^2}{8\epsilon_s \epsilon_0 n_e}, \quad \text{jā } Ln_e > N_t, \quad (2.15)$$

kur  $n_e$  ir brīvo elektronu koncentrācija grauda tilpumā,  $N_t$  ir vidējā ķērājcentru koncentrācija uz graudu robežas un  $L$  ir graudu izmērs. Uz kopējo kustīgumu IGR ir ietekme, ja graudu izmērs ir ar to pašu izmēra kārtu kā brīvā ceļa garums  $\lambda$ . Formula 2.13 rāda, ka IGR ieguldījums kustīgumā ir atkarīgs no temperatūras ( $\sim \exp(-1/T)$ ).

Polikristāliskā vielā izkliede uz graudu robežām dominē pār izkliedi uz dislokācijā, tādēļ šeit tā netiek apskatīta sīkāk [34].

### 2.1.2 Gaismas caurlaidība

Gaismas mijiedarbība ar materiālu norit trīs dažādos veidos – laiž cauri, atstaro un absorbē elektromagnētisko enerģiju. Šie procesi pakļaujas enerģijas saglabāšanās likumam:

$$T(\omega) + R(\omega) + A(\omega) = 1, \quad (2.16)$$

kur  $T$ ,  $R$  un  $A$  ir caurlaidība, atstarošana un absorbcija pie noteiktas gaismas frekvences  $\omega$ . Iepriekš minētie procesi ir atkarīgi no materiāla kompleksajām optiskajām konstantēm, kuras ir atkarīgas no gaismas frekvences. Komplekso laušanas koeficientu definē kā:

$$N = n + ik, \quad (2.17)$$

kur  $n$  ir laušanas koeficients, kas atbild par materiālam cauri izejošās gaismas viļņa garuma, fāzes ātruma un virziena izmaiņu, saglabājot krītošās gaismas frekvenci (kvanta enerģiju).  $k$  ir ekstinkcijas koeficients, kas atbild par gaismas zudumiem materiālā. Komplekso laušanas koeficientu  $N$  ar komplekso dielektrisko konstanti  $\varepsilon$  saista formula:

$$\varepsilon = N^2, \quad (2.18)$$

no kuras izriet, ka

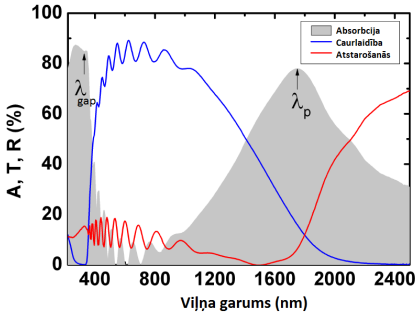
$$\varepsilon = (n + ik)^2. \quad (2.19)$$

Redzamās gaismas caurlaidība var tikt definēta kā krītošās un cauri izgājušās gaismas intensitāšu attiecība intervālā aptuveni no 400 līdz 700 nm. Tipiskais optiskais spektrs ZnO:Al plānajām kārtiņām ir redzams attēlā 2.1.5. Caurlaidības logu nosaka divi spektra apgabali, kuri ir gaismu necaurlaidīgi atšķirīgu mijiedarbību dēļ.

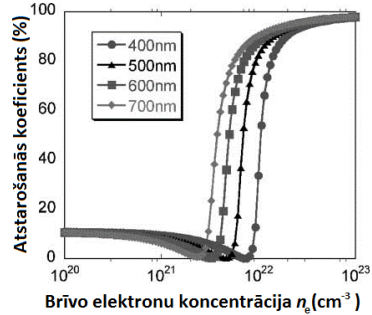
Pie īsiem viļņa garumiem ( $\lambda < \lambda_{gap}$ ) dominē fundamentālā absorbcija, jo fotona enerģija ir lielāka par aizliegtās zonas platumu un tiek absorbēta, transformējoties elektroniskajā pārejā starp zonām. Optiskā aizliegtā zona virs 3,1 eV nodrošina zemu absorbciju redzamās gaismas diapazonā. Optiskās aizliegtās zonas platums atbilst minimālajai atļautās optiskās pārejas enerģijai no valentās zonas augšas uz pirmo neaizņemto līmeni vadītspējas zonā. Daudzos metāla oksīdos pastāv plata aizliegtā zona, jo valentās zonas augšu galvenokārt veido enerģijas skalā dziļas skābekļa  $2p$  orbitāles.

Garā viļņu apgabalā ( $\lambda > \lambda_p$ ) gaisma tiek atstarota brīvo elektronu oscilāciju dēļ, ko apraksta Drudes brīvo elektronu modelis [11]. Elektronus var aprakstīt kā plazmu, kuras blīvums oscilē ar rezonanses frekvenci  $\omega_p$  ar atbilstošu viļņa garumu

## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)



**Att. 2.1.5.** Tipiskais optiskais spektrs ZnO:Al plānajām kārtiņām. Shematiski atzīmētie  $\lambda_{gap}$  un  $\lambda_p$  ir raksturīgie viļņa garumi fundamentālajai un elektronu plazmas absorbcijai (modificēts no [35]).



**Att. 2.1.6.** Atstarošanās koeficients noteikts starp biezu ITO kārtiņu un vakuumu atkarībā no brīvo elektronu koncentrācijas pie dažādiem krītošā viļņa garumiem (modificēts no [20]).

$\lambda_p$ . Mijiedarbība starp elektroniem un elektromagnētisko lauku ietekmē materiāla komplekso dielektrisko caurlaidību. Ja  $\omega < \omega_p$  vai  $\lambda > \lambda_p$  tad formulas 2.19 imaginārā daļa ir liela un gaismas viļņa iespiešanās dziļums materiālā krīt eksponenciāli. Reālā daļa ir negatīva un materiāls gandrīz pilnībā atstaro gaismu. Ja  $\omega > \omega_p$  vai  $\lambda < \lambda_p$ , tad imaginārā daļa tuvojas nullei un absorbcija ir neliela. Reālā daļa ir pozitīva un gandrīz neatkarīga no frekvences:

$$n = \varepsilon_\infty^{1/2} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \simeq \sqrt{\varepsilon_\infty}, \quad (2.20)$$

kur  $\varepsilon_\infty$  ir augstfrekvences dielektriskā caurlaidība.

### 2.1.3 Elektrisko un optisko īpašību korelācija

Materiāla elektriskās īpašības ietekmē TCO kārtiņu optiskos parametrus. Elektronu plazmas rezonanses frekvence mainās līdz ar brīvo elektronu koncentrācijas izmaiņu:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}}, \quad (2.21)$$

kur  $\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p}$  ir rezonanses frekvence,  $c$  ir gaismas ātrums, bet  $\lambda_p$  ir rezonanses frekvences atbilstošais viļņa garums. Pie šīs frekvences gaismas caurlaidība ir vienāda ar tās atstarošanu ( $T=R$ , 2.1.5 attēls). Attēlā 2.1.6 ir redzams, kā mainās gaismas

## 2.1. TCO pārskats un attīstības stadija

atstarošanās atkarībā no brīvo elektronu koncentrācijas. Līdzīgi arī laušanas koeficients ir atkarīgs no brīvo elektronu koncentrācijas [36]:

$$n^2 = \varepsilon_\infty - \frac{4\pi n_e e^2}{m^* \omega^2}, \quad (2.22)$$

kur  $\omega$  ir krītošās gaismas frekvence. No formulām 2.21 un 2.22 ir redzams, ka TCO kārtiņām iespējams regulēt optiskās īpašības infrasarkanajā spektra daļā. Lai iegūtu augstu elektrisko vadītspēju un saglabātu caurlaidību infrasarkanajā spektra daļā, ir nepieciešams liels elektronu kustīgums.

Kā iepriekš minēts, metāla oksīdos bez pašvielas vai piemaisījuma defektiem elektriskā vadāmība nav iegūstama. Donora tipa defektu enerģētiskie līmeņi izmaina elektronisko zonu struktūru. Elektronu koncentrācijai pieaugot vadītspējas zonā, optiskā aizliegtā zona:

$$E_g^{\text{opt}} = E_g = E_{\text{CBM}} - E_{\text{VBM}} \quad (2.23)$$

aplašinās līdz

$$E_g^{\text{opt}} = E_g^{\text{MB}} + E_g = E_F - E_{\text{VBM}}, \quad (2.24)$$

ko skaidro ar Burstein-Moss efektu (2.1.3 attēls) [37]. Tādā veidā donoru defekti TCO kārtiņās sekmē gan elektrisko vadāmību, gan gaismas caurlaidību. Burstein-Moss nobīde ( $E_g^{\text{MB}}$ ) ir vienāda ar:

$$E_g^{\text{MB}} = E_F - E_{\text{CBM}} \quad (2.25)$$

vai to var izteikt šādi:

$$E_g^{\text{MB}} = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{VC}}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3}, \quad (2.26)$$

kur  $m_{\text{VC}}^*$  ir reducētā efektīvā masa:

$$\frac{1}{m_{\text{VC}}^*} = \frac{1}{m_{\text{C}}^*} + \frac{1}{m_{\text{V}}^*}, \quad (2.27)$$

kur  $m_{\text{C}}^*$  un  $m_{\text{V}}^*$  ir lādiņnesēju efektīvās masas attiecīgi vadītspējas un valentajā zonā.

Donora līmeņu radišana tuvu vadītspējas zonas apakšai nodrošina platu optisko aizliegto zonu, bet optiskā absorbcija, kas saistīta ar elektronu ierosināšanu no vadītspējas zonas augstākos enerģijas līmeņos, nosaka elektronu koncentrācijas augšējo limitu. Lai izvairītos no papildus optiskās absorbcijas enerģētiskajam attālumam starp Fermī līmeni vadītspējas zonā un nākamo enerģijas zonu (2.1.3 attēls) jābūt pietiekoši lielam ( $> 3,1$  eV) [38]. TCO kārtiņu absorbcijas koeficients  $\alpha$  ir

proporcionāls brīvo elektronu koncentrācijai:

$$\alpha = \sigma n, \quad (2.28)$$

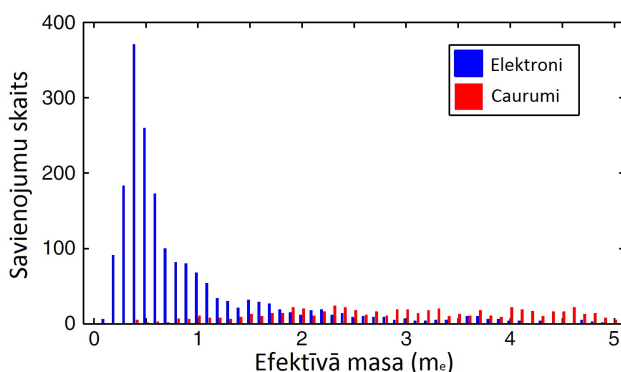
kur  $\sigma$  ir absorbcijas šķērsgriezums. Tādēļ biežām vai ar lielu brīvo elektronu koncentrāciju TCO kārtiņām ir izteiktāka optiskā absorbcija.

### 2.1.4 *p*-tipa TCO

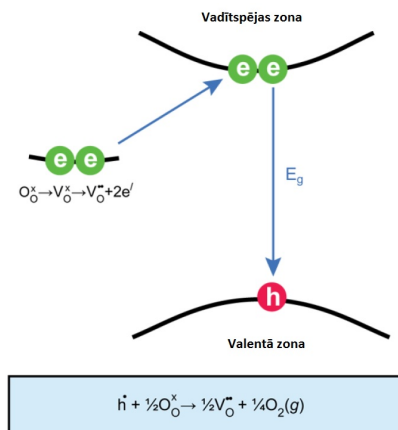
Lielākā daļa no komerciāli pieejamajām TCO plānajām kārtiņām, kā, piemēram, ITO, AZO un FTO ir *n*-tipa. Vairāki potenciāli TCO pielietojumi joprojām ir ierobežoti, jo šos oksīdus ir grūti izgatavot ar *p*-tipa vadāmību [39–41]. Augstas kvalitātes *p*-TCO būtu iespējams izmantot caurspīdīgajā elektronikā, kombinējot tos ar *n*-TCO, lai izgatavotu *p-n* pāreju. Caurspīdīgi *p*-tipa elektrodi ir nepieciešami arī fotoelektriskajos elementos un ūdens sadalīšanā ar gaismu, izmantojot foto-elektroķīmiskās šūnas [42].

Problēmu iegūt *p*-tipa vadāmību rada metāla oksīdu elektroniskā struktūra. Skābeklis ir relatīvi mazs atoms ar augstu elektronegativitāti. Lielākajai daļai no metāla oksīdiem valentās zonas augšu veido lokalizētas un anizotropas  $O\ 2p$  elektronu orbitāles [43]. Rezultātā caurumu vadītspēja ir lēcienvēida ar zemu kustīgumu lielās caurumu efektīvās masas dēļ [44]. Histogrammā, kas redzama 2.1.7 attēlā, ir attēlota no *ab initio* aprēķiniem iegūta efektīvās masas izkliede tūkstošiem oksīdu savienojumu. Tā demonstrē, ka lielākajai daļai oksīdu zema efektīvā masa iegūstama elektroniem vadītspējas zonā nevis caurumiem valentajā zonā. Zema caurumu efektīvā masa un plata aizliegta zona nav iegūstama vienlaicīgi vairāk kā 99 % no zināmajiem oksīdiem [43].

Enerģijas skalā dziļās  $O\ 2p$  orbitāles apgrūtina seklu akceptoru līmeņu radīšanu

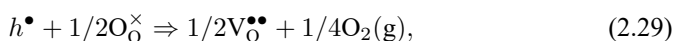


**Att. 2.1.7.** Efektīvās masas izkliede elektroniem un caurumiem dažādos bināros un ternāros oksīdos (modificēts no [43]).



**Att. 2.1.8.** Ilustrācija vispārīgam procesam, kurā pozitīvi lādēts caurums valentajā zonā tiek aizstāts ar pozitīvi lādētu punktveida defektu (skābekļa vakanci) lādiņa kompensēšanai (modificēts no [45]).

un *p*-tipa leģēšanu. Lādiņnesēju (elektronu vai caurumu) koncentrāciju var palielināt, radot pašvielas defektus vai ievadot piejaukumus pusvadītājā. Lai radītu caurumus valentajā zonā, piemēram, ZnO, jāaizvieto  $Zn^{2+}$  ar  $Li^+$  vai  $O^{2-}$  ar  $N^{3-}$ . Kompensējot  $Li^+$  vai  $N^{3-}$  negatīvo efektīvo lādiņu, tiks radīts pozitīvs caurums. Tomēr piemaisījumu negatīvais efektīvais lādiņš var tikt kompensēts arī ar punktveida defektu, piemēram, skābekļa vakanci  $V_O$  vai starpmezgla cinku  $Zn_i$ . Caurums var tikt aizstāts ar punktveida defekta kompensāciju pēc reakcijas [14]:



kuras process ir ilustrēts 2.1.8 attēlā. Reakcijas enerģija var tikt aprēķināta no ZnO jonizācijas potenciāla, jonizētas skābekļa vakances veidošanās enerģijas un no skābekļa molekulas kopējās enerģijas [45]. Ja reakcijas enerģija ir negatīva (eksotermiska reakcija), tad caurumi būs termodinamiski nestabili pret skābekļa vakancu veidošanos. 2.1.9 attēlā ir redzamas ZnO defektu reakcijas un to enerģijas. Lielākā daļa reakciju, kurās caurumi tiek aizstāti ar punktveida defektiem, ir eksotermiskas, bet visas reakcijas, kurās elektroni tiek aizstāti ar punktveida defektiem, ir endotermiskas. Var secināt, ka ZnO caurumi ir nestabili pret kompensējošu punktveida defektu veidošanos. Tāds pats rezultāts ir iegūts arī par  $SnO_2$  [12]. Tas demonstrē *p*-tipa leģēšanas problemātiku ar augstu caurumu koncentrāciju platzonu metāla oksīdos. Jāpiebilst, ka nepieciešamā caurumu koncentrācija ir atkarīga no *p*-TCO pielietojuma.

Plaši izmantota stratēģija *p*-tipa vadošu metāla oksīdu izgatavošanā ir izmantot

## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)

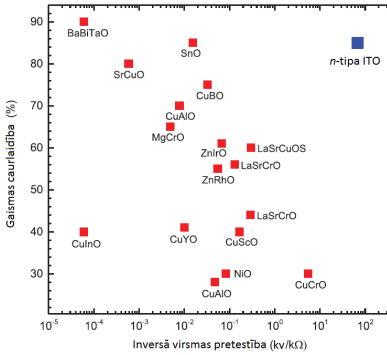
	ZnO defektu reakcijas	$\Delta E_f$ (eV)
(a) Caurumi		
Anjoniem bagāts	$h^\cdot + \frac{1}{2}O_O^\times \rightleftharpoons \frac{1}{2}V_O^\cdot + \frac{1}{4}O_2(g)$	-0.74
	$h^\cdot + \frac{1}{2}ZnO(s) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Zn_i^\cdot + \frac{1}{4}O_2(g)$	-0.50
	$h^\cdot + Zn_{Zn}^\times + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons V_{Zn}^\cdot + ZnO(s)$	1.64
Katjoniem bagāts	$h^\cdot + \frac{1}{2}O_O^\times + \frac{1}{2}Zn(s) \rightleftharpoons \frac{1}{2}V_O^\cdot + \frac{1}{2}ZnO(s)$	-2.59
	$h^\cdot + \frac{1}{2}Zn(s) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Zn_i^\cdot$	-2.35
	$h^\cdot + Zn_{Zn}^\times \rightleftharpoons V_{Zn}^\cdot + Zn(s)$	5.34
(b) Elektroni		
Anjoniem bagāts	$e' + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_i'$	1.73
	$e' + \frac{1}{2}Zn_{Zn}^\times + \frac{1}{4}O_2(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}V_{Zn}'' + \frac{1}{2}ZnO(s)$ $V_O'$ elektroniski nestabils	0.75
Katjoniem bagāts	$e' + \frac{1}{2}Zn_{Zn}^\times \rightleftharpoons \frac{1}{2}V_{Zn}'' + \frac{1}{2}Zn(s)$	2.60
	$e' + \frac{1}{2}ZnO(s) \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_i' + \frac{1}{2}Zn(s)$ $V_O'$ elektroniski nestabils	3.58

**Att. 2.1.9.** Aprēķinātas defektu reakciju enerģijas ( $\Delta E_f$ ) ZnO, kurās elektroni un caurumi tiek aizstāti ar punktveida defektiem lādiņa kompensēšanai (modificēts no [45]).

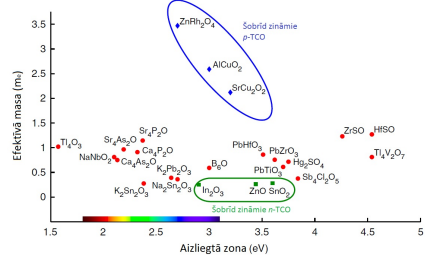
katjonus ar aizpildītām  $d$  vai  $s$  čaulām, kas enerģijas skalā ir tuvu valentās zonas augšai. Mijiedarbības rezultātā ar O  $2p$  orbitālēm notiek to hibridizācija un palielinās valentās zonas izliekums, kas samazina caurumu efektīvās masas. Lielāks valentās zonas izliekums rodas mijiedarbībā ar  $s$  orbitālēm nekā ar  $d$ , jo  $s$  orbitāles ir vairāk delokalizētas. Vēl viena stratēģija ir, saglabājot valentās zonas  $p$  orbitāļu raksturu, pievienot citu anjonu, piemēram, sēru, jo tam  $p$  orbitāles ir vairāk delokalizētas nekā skābeklim. Liels valentās zonas izliekums vien nenodrošina  $p$ -tipa vadītspēju, jo ir nepieciešams radīt caurumus valentajā zonā. Akceptora tipa defektiem, kas var būt gan pašvielas, gan piemaisījuma tipa, jābūt ar zemu veidošanās enerģiju, lai tos būtu viegli radīt. Akceptora defektu līmeņiem jābūt pietiekami sekliem, lai būtu viegli aktivēt brīvus caurumus valentajā zonā. Līdz ar Fermī līmeņa nobīdi valentās zonas virzienā nedrīkst spontāni veidoties kompensējošie donora tipa defekti.

Visvairāk pētītie  $p$ -tipa TCO materiāli ir uz Cu bāzētas plānās kārtiņas ar delafosīta kristālisko struktūru  $CuMO_2$ , kur  $M = B$  [46], Al [47, 48], Cr [49], In [50] u.c. Par pašvielas akceptora tipa defektiem kalpo, piemēram,  $V_{Cu}$ . Lai palielinātu caurumu koncentrāciju, bieži izmanto divvalentus piemaisījumus ( $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$  [51, 52],  $CuIn_{1-x}Ca_xO_2$  [50] u.c.). Šajos savienojumos norit hibridizācija starp O  $2p$  un Cu  $3d$  orbitālēm. Noslēgtās Cu  $3d^{10}$  orbitāles ir enerģētiski tuvu O  $2p^6$  orbitālēm un starp tām veidojas kovalentā saite. Noslēgtā  $d^{10}$  čaula nodrošina redzamās gaismas caurlaidību, jo nav iespējamas  $d-d$  pārejas. Tomēr šo kārtiņu trūkums ir zemā vadītspēja gan nelielās caurumu koncentrācijās, gan zemā kustīguma dēļ [5] un netiešā aizliegtā zona [53], kas nav piemērota optiskajām ierīcēm. Bez tam,  $p$ -tipa vadītspēja





**Att. 2.1.10.** Gaismas caurlaidības un inversās virsmas pretestības grafisks *p*-TCO plānajām kārtiņām (kopsavilkums no literatūras) un komerciāli pieejamajam ITO (modificēts no [4]).



**Att. 2.1.11.** Efektīvā masa pret aizliegtu zonu potenciāliem *p*-TCO (modificēts no [43]).

nesaglabājas amorfā fāzē. Lai uzklātu kristāliskas plānās kārtiņas, ir nepieciešama paaugstināta pamatnes temperatūra, kas nav piemērota uzklāšanai uz polimēru pamatnēm vai organisko saules bateriju tehnoloģijās.

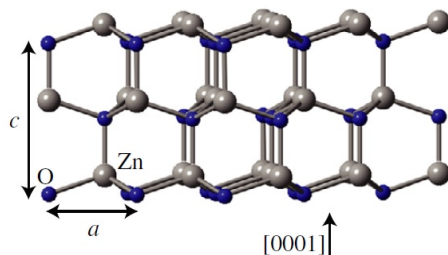
Citi pētītie *p*-TCO ir SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [54], LaCuOS [55], LaCuOSe [56], ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [57], ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [57], LaCrO<sub>3</sub> [58], SnO [59], NiO [60] u.c. Tomēr visiem no šobrīd zināmajiem *p*-TCO elektriskā vadāmība kombinācijā ar redzamās gaismas caurlaidību atpauk no *n*-tipa ITO (2.1.10 attēls). Plašs *ab initio* aprēķinu darbs lit. [43] demonstrē potenciālus *p*-TCO materiālus, piemēram, K<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>O u.c., kuri iepriekš nav apskatīti kā *p*-TCO kandidāti (2.1.11 attēls).

## 2.2 Cinka oksīds (ZnO)

Cinka oksīds (ZnO) pieder pie caurspīdīgo un elektrovadošo oksīdu klases. Leģēts ZnO tiek uzskatīts par perspektīvu alternatīvu dārgajam ITO. Zemes garozā Zn ir apmēram 1000 reižu vairāk nekā In [26]. Papildus ZnO priekšrocība ir tā stabilitāte ūdeņradī saturošā atmosfērā, piemēram, SiH<sub>4</sub> plazmas izlādē, ko izmanto a-Si:H plāno kārtiņu saules bateriju ražošanā. Tāpat ūdeņražā plazmā iespējams palielināt ZnO elektrisko vadāmību [61].

Apkārtējas vides apstākļos ZnO kristalizējas termodinamiski stabilā vūrcīta tipa struktūrā *P*<sub>63</sub>*mc* (nr. 186), kas redzama 2.2.1 attēlā. Vūrcīta tipa struktūrai ir heksagonāla elementāršūna ar diviem režģa parametriem *a* un *c*. Cinks atrodas ZnO<sub>4</sub> tetraedros, kas savā starpā savienoti caur virsotnēm. Atomi tetraedrā ir savienoti ar *sp*<sup>3</sup> kovalentajām saitēm, tomēr tām piemīt arī izteikti jonisks raksturs. Arī skābekļi

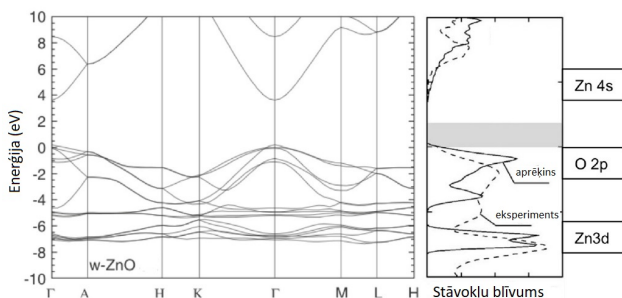
## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)



Att. 2.2.1. Vurcīta ZnO kristāla struktūra ar norādītiem režģa parametriem  $a$  un  $c$  [64].

atrodas tetraedros, kas savā starpā savienoti caur virsotnēm. ZnO ir pusvadītājs ar platu ( $\approx 3,4$  eV) un tiešu aizliegto zonu Briljuēna zonas centrā  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) [62]. 2.2.2 attēlā redzamā ZnO zonu struktūra norāda, ka vadītspējas zona ir daudz vairāk dispersa nekā valentā zona punktā  $\Gamma$ . Valentās zonas augšu pārsvarā veido O  $2p$  orbitāles, bet vadītspējas zonas apakšu Zn  $4s$  orbitāles [63].

Teksturētām ZnO kārtiņām  $c$ -ass virzienā bez pašvielas un piemaisījuma tipa defektiem īpatnējā elektriskā pretestība ir ap  $1500 \Omega\text{cm}$  perpendikulāri pamatnei un  $> 10^9 \Omega\text{cm}$  paralēli pamatnei [66]. Augstā pretestība paralēli pamatnei ir saistīta ar izkliedi uz graudu robežām. Ar kontrolētu legēšanu izolējošu ZnO kārtiņu ir iespējams pārveidot par pusvadītāju vai pat par oksīdu ar metālisku vadāmību, saglabājot redzamās gaismas caurlaidību, kas ir nepieciešama caurspīdīgo elektrodu pielietojumam. ZnO ir stipra tendence dabiski veidoties par  $n$ -tipa pusvadītāju.

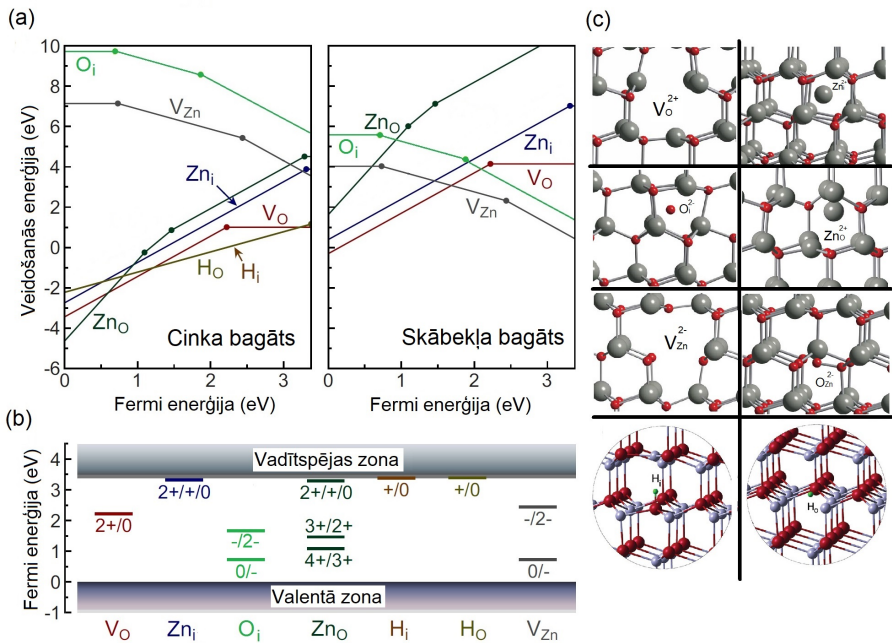


Att. 2.2.2. Izrēķināta w-ZnO (vurcīts) zonu struktūra (valentās zonas augša nofiksēta pie 0 eV). Labajā grafikā attēlots eksperimentāli noteikts un aprēķināts stāvokļu blīvums valentajai un vadītspējas zonai [65].

Leģējot ZnO plānās kārtiņas ar citiem elementiem, ir grūtības izšķirt pašvielas un piemaisījuma tipa defektu ieguldījumu. Lai gan ZnO ir plaši pētīts un daudzsološs pusvadītājs, grūtības iegūt *p*-tipa vadāmību un *p-n* pāreju uz ZnO bāzes traucē to plaši izmantot elektroniskās ierīcēs. *p*-tipa leģēšanas problemātika ir saistīta ar kompensējošo punktveida defektu veidošanos un grūtību iegūt sekus akceptora tipa defektus.

Pašvielas punktveida defekti ZnO ir plaši pētīti ar dažādām aprēķinu metodēm [67–70]. Aprēķinus apgrūtina bagātīgais defektu klāsts vairāku elementu savienojumos. Iegūtās defektu veidošanās enerģijas un pāreju līmeņi atšķiras no darba uz darbu, bet kopējā tendence saglabājas. Ar cinku bagātā ZnO pašvielas punktveida defektu veidošanās enerģijas kopumā ir zemākas nekā ar skābekli bagātā ZnO (2.2.3(a) attēls). Var secināt, ka, palielinot skābekļa daudzumu izgatavošanas procesā, pašvielas defektu koncentrācija ZnO samazinātos.

Ar cinku bagātā ZnO zemākās pašvielas defektu veidošanās enerģijas ir skābekļa vakancēm  $V_O$ , starpmezgla cinkiem  $Zn_i$  un aizvietošanās  $Zn_O$  defektiem. Ar



**Att. 2.2.3.** Veidošanās enerģija atkarībā no Fermi enerģijas pie cinka bagāta un skābekļa bagāta nosacījumiem (a) un pārejas līmeņi (b) dažādiem pašvielas punktveida defektiem un diviem udeņraža defektiem ZnO:  $V_O$ ,  $Zn_i$ ,  $O_i$ ,  $Zn_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $H_i$  un  $H_O$  (c) (modificēts no [67–69]).

skābekli bagātā ZnO šo defektu veidošanās enerģijas pieaug, it īpaši ZnO, bet cinka vakancēm  $V_{Zn}$  un starpmezgla skābekļiem  $O_i$  samazinās. Aizvietošanās defektam  $O_{Zn}$  veidošanās enerģija ir ļoti augsta. Defektu veidošanās enerģijas ir stipri atkarīgas no Fermī līmeņa (2.2.3(a,b) attēls). Donora tipa defektiem  $V_O$ ,  $Zn_i$  un  $Zn_O$  veidošanās enerģija samazinās, bet akceptora tipa defektiem  $V_{Zn}$  un  $O_i$  palielinās līdz ar Fermī līmeņa samazināšanos. Donori  $V_O$ ,  $Zn_i$  un  $Zn_O$  varētu darboties kā kompensējoši defekti gan ar cinku, gan skābekli bagātā  $p$ -tipa ZnO, kur Fermī līmenis būtu tuvu valentās zonas augšai. Ar skābekli bagātā  $n$ -tipa ZnO, kur Fermī līmenis būtu tuvu vadītspējas zonas apakšai, akceptori  $V_{Zn}$  un  $O_i$  varētu darboties kā kompensējoši defekti.

Spontānā  $n$ -tipa vadītspēja ZnO nav pilnībā izskaidrojama no aprēķinu rezultātiem. Skābekļa vakances  $V_O$  ir dziļi donori, bet sekļajiem donoriem  $Zn_i$  un  $Zn_O$  veidošanās enerģijas ir relatīvi augstas  $n$ -tipa ZnO. Turklāt starpmezgla cinki  $Zn_i$ , iespējams, ir nestabili defekti ar migrācijas barjeru tikai 0,57 eV [69]. Spontānās  $n$ -tipa vadītspējas avots varētu būt ūdeņraža piejaukumi  $H_i$  un  $H_O$ , no kuriem ir grūti pilnībā atbrīvoties ZnO izgatavošanas procesā. Šādi defekti būtu seklī donori ar relatīvi zemām veidošanās enerģijām ar cinku bagātā  $n$ -tipa ZnO.

Gan ar cinku, gan skābekli bagātā ZnO akceptoru  $V_{Zn}$  un  $O_i$  veidošanās enerģijas ir augstas, ja Fermī līmenis ir tuvu valentās zonas augšai. No aprēķinu darbiem var secināt, ka ar pašvielas punktveida defektiem ZnO nav iespējams iegūt  $p$ -tipa vadītspēju. Tomēr eksperimentāli ir iegūts ar cinka vakancēm  $V_{Zn}$  bagāts (7,5 mol %) ZnO, kam piemīt stabila  $p$ -tipa vadāmība [71, 72].

Lai iegūtu augstu  $n$ -tipa vadītspēju, ZnO visbiežāk leģē ar IIIB grupas elementiem (Al, Ga, In), kuri režģī galvenokārt aizvieto Zn (katjona) pozīciju. IIIB grupas elementa ārējās čaulas  $p$  elektronam nav jāveido saite un to var termiski ierosināt vadītspējas zonā. Tomēr joprojām nav skaidrs, kādēļ šo piejaukumu aktivācijas enerģijas būtiski atšķiras un kuri materiāla raksturlielumi vai izgatavošanas parametri ietekmē to [65]. Deģenerētā ZnO piejaukumiem ir tendence veidot klasterus, nosprīgojot kristālrežģi un veidojot sekundāras fāzes. Šāds efekts var novest pie piejaukumu deaktivizācijas un palielināt izkliedi uz lādētām daļiņām. Stipri deģenerētā ZnO piejaukumu elektriskā aktivācija ir robežās no 10 līdz 50 % [73, 74].

Literatūrā ir atrodami darbi [75], kas apstiprina, ka ne vienmēr ir nepieciešams metāla piemaisījums ar papildus valences elektroniem, lai sasniegtu īpatnējo elektrisko pretestību ar kārtu  $10^{-4}$   $\Omega$ cm. Ja šie piemaisījumi veido saites ar skābekļa atomiem no ZnO režģa, tad ir iespējama pašvielas defektu, piemēram, starpmezgla cinku veidošanās, kas palielinātu elektronu koncentrāciju.

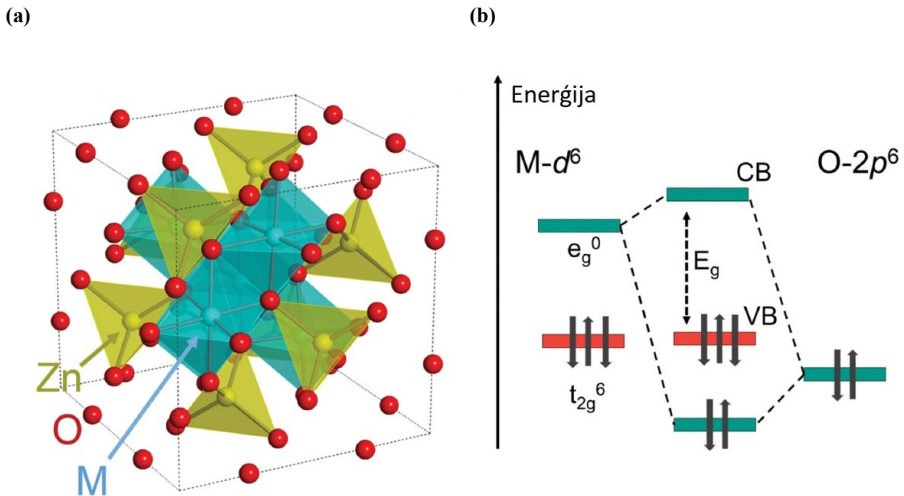
### 2.3 $ZnM_2O_4$ un $a$ -Zn-M-O

Salīdzinoši jauna un atšķirīga  $p$ -tipa TCO klase ir špinelis  $ZnM_2O_4$  ( $M = Co, Rh, Ir$ ) [76].  $ZnM_2O_4$  kristalizējas kubiskā špineļa struktūrā ar telpas grupu  $Fd-3m$  (nr. 227) [77]. Zn ir savienots ar četriem O atomiem tetraedriskā koordinācijā, bet  $M$  ar sešiem O atomiem oktaedriskā koordinācijā (2.3.1(a) attēls) [78, 79].  $ZnM_2O_4$

elektroniskai struktūrai ir raksturīga plaša  $M$   $d$ -līmeņu šķelšanās stiprā oktaedriskā ligandu laukā. Stiprā lauka dēļ  $d$ -līmeņi sašķeļas ar elektroniem pilnīgi aizpildītos  $t_{2g}^6$  līmeņos ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  un  $d_{zx}$ ) un pilnīgi tukšos  $e_g^0$  ( $d_z^2$  un  $d_{x^2-y^2}$ ) līmeņos (2.3.1(b) attēls) [76, 80]. Tādēļ pārejas metāla jonu ( $Co^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$  un  $Ir^{3+}$ )  $d^6$  čaulu var uzskatīt par kvazi-aizpildītu un tā mijiedarbojas ar O  $2p$  orbitālēm līdzīgi kā Cu  $3d^{10}$ .  $ZnRh_2O_4$  plānajām kārtiņām piemīt  $p$ -tipa vadītspēja  $0,7 \text{ Scm}^{-1}$  [76]. Aizliegtās zonas platumu nosaka ne tikai ligandu lauka stiprums, bet arī  $MO_6$  oktaedru savstarpējais savienošāns veids. Piemēram,  $ZnRh_2O_4$  ar aizliegto zonu  $2,1 \text{ eV}$  [76] oktaedri ir savienoti ar šķautnēm, bet  $LaRh_2O_3$  ar virsotnēm un aizliegtā zona ir tikai  $1,2 \text{ eV}$  [81]. Neraugoties uz to, ka  $ZnRh_2O_4$  aizliegtā zona ir relatīvi neliela, redzamās gaismas caurlaidība tiek detektēta, jo aizliegtās zonas  $d-d$  pāreja ir aizliegta.

$ZnIr_2O_4$  savienojumā valento zonas augšu veido hibridizētas Ir ( $t_{2g}^6$ ) un O  $p$  orbitāles, bet vadītspējas zonas apakšu Ir ( $e_g^0$ ), O  $p$ , O  $s$  un Zn  $s$  orbitāles [78, 83]. Fundamentālā aizliegtā zona ir netieša ( $X \rightarrow \Gamma$ ). Polikrīstāliskas  $ZnIr_2O_4$  plānās kārtiņas, kuras uzklātas bez tīšas leģēšanas ir caurspīdīgi ( $60 \%$  pie  $550 \text{ nm}$ )  $p$ -tipa pusvadītāji ( $\sigma = 3,4 \text{ Scm}^{-1}$ ,  $E_g^{opt} = 2,97 \text{ eV}$ ) [57].  $ZnIr_2O_4$  ir termodinamiski metastabila fāze un nesakārtotā špīneļa struktūrā katjonu vakancēm ( $V_{Zn}$  un  $V_{Ir}$ ) un aizvietošanās ( $Zn_{Ir}$ ) defektiem ir viszemākās veidošanās enerģijas starp pašvielas defektiem [83]. Šie defekti darbojas kā seklī akceptorī un varētu būt atbildīgi par spontānu  $p$ -tipa vadītspēju [79, 83].

Atšķirībā no vara bāzētiem  $CuMO_2$ , kur O-Cu-O elementi ir savienoti



Att. 2.3.1. Špīneļa  $ZnM_2O_4$  kristāla struktūra (a). Shematiska  $M$   $d$  orbitāļu šķelšanās un hibridizācija tuvu valentās zonas augšai (b) [82].

## NODAĻA 2. CAURSPĪDĪGIE UN ELEKTROVADOŠIE OKSĪDI (TCO)

---

divdimensionālā struktūrā,  $MO_6$  oktaedri  $ZnM_2O_4$  ir cieši savienoti caur šķautnēm 3D struktūrā. Tas palielina katjona  $d$  un O  $2p$  orbitāļu hibridizāciju un caurumu pārvietošanos 3 dimensijās.  $ZnM_2O_4$  struktūra ir izotropa un kristāliskās fāzes lokālā struktūra saglabājas un ir stabila arī amorfā stāvoklī. Ar to var skaidrot  $p$ -tipa vadītspējas saglabāšanos amorfā fāzē [25].  $\alpha$ - $ZnO \cdot Rh_2O_3$  ir pirmais atklātais  $p$ -tipa TCO ar amorfu struktūru, kam aizliegtā zona ir 2,1 eV un vadītspēja  $2 \text{ Scm}^{-1}$  pie 300 K [84]. Izmantojot šo materiālu kopā ar  $n$ - $InGaZnO_4$ , ir iespējams izgatavot arī caurspīdīgu  $p$ - $n$  pāreju gan uz stikla, gan plastiskas pamatnes istabas temperatūrā ar izputināšanas metodi. Amorfā  $ZnIr_2O_4$  fāzē Ir jona valences stāvoklis visdrīzāk ir  $4+$ , nevis  $3+$  [85]. Salīdzinot ar klasiskajiem TCO materiāliem, pārejas metālu oksīdu trūkumi ir zemāka redzamās gaismas caurlaidība un zemāks lādiņnesēju kustīgums [86].

ZnO legēšana ar Ir nelielā koncentrācijā ir pētīta ar pirmo principu DFT aprēķiniem [87] un tikai ar vienu eksperimentālu darbu [88]. Teorētiskie pētījumi rāda, ka  $Ir_{Zn}^{2+}$  un  $Ir_{Zn}^{3+}$  aizvietošanās defekti rada zonā virkni lokalizētu stāvokļu un pārejas starp tiem samazinātu kārtiņas caurlaidību. Abu defektu veidošanās enerģijas ir relatīvi lielas un šādu defektu radīšana ir maz ticama [87]. Tomēr iespēja iegūt  $p$ -tipa vadītspēju, izmantojot legēšanu ar Ir, joprojām ir neskaidra.

## Literatūra

- [1] K. Badeker, Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds, *Ann. Phys* 22 (1907) 749.
- [2] J. Robertson, Physics of amorphous conducting oxides, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (19) (2008) 2791–2795.
- [3] K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nature Photonics* 6 (12) (2012) 809–817.
- [4] K. H. Zhang, K. Xi, M. G. Blamire, R. G. Egdell, P-type transparent conducting oxides, *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (38) (2016) 383002.
- [5] L. Castañeda, Present status of the development and application of transparent conductors oxide thin solid films, *Materials Sciences and Applications* 2 (9) (2011) 1233–1242.
- [6] Future Market Insights, Flat Panel Display Market: Global Industry Analysis and Opportunity Assessment 2014 - 2020, <http://www.futuremarketinsights.com/reports/global-flat-panel-display-market> (May 2015).
- [7] S. C. Dixon, D. O. Scanlon, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview, *Journal of Materials Chemistry C* 4 (29) (2016) 6946–6961.
- [8] R. Moss, E. Tzimas, H. Kara, P. Willis, J. Kooroshy, Critical metals in strategic energy technologies, JRC-scientific and strategic reports, European Commission Joint Research Centre Institute for Energy and Transport.
- [9] B. Szyszka, W. Dewald, S. K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittinger, S. Ulrich, Recent developments in the field of transparent conductive oxide films for spectral selective coatings, electronics and photovoltaics, *Current Applied Physics* 12 (2012) S2–S11.
- [10] A. M. Ganose, D. O. Scanlon, Band gap and work function tailoring of SnO<sub>2</sub> for improved transparent conducting ability in photovoltaics, *Journal of Materials Chemistry C* 4 (7) (2016) 1467–1475.
- [11] P. Drude, Zur elektronentheorie der metalle, *Annalen der Physik* 306 (3) (1900) 566–613.
- [12] D. O. Scanlon, G. W. Watson, On the possibility of p-type SnO<sub>2</sub>, *Journal of Materials Chemistry* 22 (48) (2012) 25236–25245.
- [13] S. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II–VI and I–III–VI<sub>2</sub> compounds, *Journal of Applied Physics* 83 (6) (1998) 3192–3196.

## LITERATŪRA

---

- [14] A. Walsh, J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, A. J. Jackson, T. W. Keal, M. Miskufova, P. Sherwood, S. A. Shevlin, M. B. Watkins, S. M. Woodley, et al., Limits to doping of wide band gap semiconductors, *Chemistry of Materials* 25 (15) (2013) 2924–2926.
- [15] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor Science and Technology* 20 (4) (2005) S35.
- [16] I. Hamberg, C. G. Granqvist, Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *Journal of Applied Physics* 60 (11) (1986) R123–R160.
- [17] N. Mott, The transition to the metallic state, *Philosophical Magazine* 6 (62) (1961) 287–309.
- [18] O. Caporaletti, Electrical and optical properties of bias sputtered ZnO thin films, *Solar Energy Materials* 7 (1) (1982) 65–73.
- [19] G. Hautier, A. Miglio, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, X. Gonze, How does chemistry influence electron effective mass in oxides? A high-throughput computational analysis, *Chemistry of Materials* 26 (19) (2014) 5447–5458.
- [20] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, R. M. Perks, Basic materials physics of transparent conducting oxides, *Dalton Transactions* (19) (2004) 2995–3002.
- [21] M. Chen, Z. Pei, X. Wang, Y. Yu, X. Liu, C. Sun, L. Wen, Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (20) (2000) 2538.
- [22] S. Noguchi, H. Sakata, Electrical properties of undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films prepared by reactive evaporation, *Journal of Physics D: Applied Physics* 13 (6) (1980) 1129.
- [23] K. Ellmer, A. Klein, ZnO and its applications, *Transparent conductive zinc oxide* (2008) 1–33.
- [24] G. Frank, H. Köstlin, Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 27 (4) (1982) 197–206.
- [25] J. M. Dekkers, *Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition*, University of Twente, 2007.
- [26] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (21) (2001) 3097.
- [27] D. Chattopadhyay, H. Queisser, Electron scattering by ionized impurities in semiconductors, *Reviews of Modern Physics* 53 (4) (1981) 745.



- [28] H. Brooks, Scattering by ionized impurities in semiconductors, in: *Physical Review*, Vol. 83, AMERICAN PHYSICAL SOC ONE PHYSICS ELLIPSE, COLLEGE PK, MD 20740-3844 USA, 1951, pp. 879–879.
- [29] R. Dingle, XCIV. Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 46 (379) (1955) 831–840.
- [30] T. Moss, *Band Theory and Transport Properties*, Vol. 1 of *Handbook on Semiconductors* (1982).
- [31] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, E. Leja, Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band, *Thin Solid Films* 174 (1989) 217–223.
- [32] G. Masetti, M. Severi, S. Solmi, Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon, *IEEE Transactions on electron devices* 30 (7) (1983) 764–769.
- [33] J. Y. Seto, The electrical properties of polycrystalline silicon films, *Journal of Applied Physics* 46 (12) (1975) 5247–5254.
- [34] A. Bikowski, K. Ellmer, Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films, *Journal of Applied Physics* 116 (14) (2014) 143704.
- [35] C. Charpentier, Investigation of deposition conditions and annealing treatments on sputtered ZnO: Al thin films: Material properties and application to microcrystalline silicon solar cells, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique X (2012).
- [36] R. Chen, D. Robinson, Electro-optic and all-optical phase modulator on an indium tin oxide single-mode waveguide, *Applied physics letters* 60 (13) (1992) 1541–1543.
- [37] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Physical Review* 93 (3) (1954) 632.
- [38] A. Freeman, K. Poeppelmeier, T. Mason, R. Chang, T. Marks, Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides, *MRS bulletin* 25 (8) (2000) 45–51.
- [39] H. Ohta, H. Hosono, Transparent oxide optoelectronics, *Materials Today* 7 (6) (2004) 42–51.
- [40] A. Banerjee, K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 50 (1) (2005) 52–105.

- [41] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Transparent *p*-type conducting oxides: design and fabrication of *p-n* heterojunctions, *Mrs Bulletin* 25 (8) (2000) 28–36.
- [42] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine, Transparent conducting oxides for photovoltaics, *MRS Bulletin* 32 (03) (2007) 242–247.
- [43] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, X. Gonze, Identification and design principles of low hole effective mass *p*-type transparent conducting oxides, *Nature communications* 4 (2013) 2292.
- [44] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances, *Advanced materials* 24 (22) (2012) 2945–2986.
- [45] A. Walsh, C. R. A. Catlow, M. Miskufova, A. A. Sokol, Electron and hole stability in GaN and ZnO, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (33) (2011) 334217.
- [46] M. Snure, A. Tiwari, CuBO<sub>2</sub>: A *p*-type transparent oxide, *Applied physics letters* 91 (9) (2007) 092123.
- [47] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *p*-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>, *Nature* 389 (6654) (1997) 939–942.
- [48] H. Yanagi, S.-i. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, Electronic structure and optoelectronic properties of transparent *p*-type conducting CuAlO<sub>2</sub>, *Journal of Applied Physics* 88 (7) (2000) 4159–4163.
- [49] D. O. Scanlon, G. W. Watson, Understanding the *p*-type defect chemistry of CuCrO<sub>2</sub>, *Journal of Materials Chemistry* 21 (11) (2011) 3655–3663.
- [50] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO<sub>2</sub> with delafossite structure, *Applied Physics Letters* 78 (11) (2001) 1583–1585.
- [51] R. Nagarajan, A. Draeseke, A. Sleight, J. Tate, *p*-type conductivity in CuCr<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films and powders, *Journal of Applied Physics* 89 (12) (2001) 8022–8025.
- [52] A. Barnabé, Y. Thimont, M. Lalanne, L. Presmanes, P. Tailhades, *p*-Type conducting transparent characteristics of delafossite Mg-doped CuCrO<sub>2</sub> thin films prepared by RF-sputtering, *Journal of Materials Chemistry C* 3 (23) (2015) 6012–6024.
- [53] D. O. Scanlon, K. G. Godinho, B. J. Morgan, G. W. Watson, Understanding conductivity anomalies in Cu<sup>I</sup>-based delafossite transparent conducting oxides: Theoretical insights, *J. Chem. Phys.* 132 (2) (2010) 024707.

- [54] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: a *p*-type conductive oxide with wide band gap, Applied Physics Letters 73 (2) (1998) 220–222.
- [55] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, Preparation of transparent *p*-type (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O)CuS thin films by rf sputtering technique, Thin Solid Films 411 (1) (2002) 125–128.
- [56] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, M. Kikuchi, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, Heavy hole doping of epitaxial thin films of a wide gap *p*-type semiconductor, LaCuOSe, and analysis of the effective mass, Applied physics letters 91 (1) (2007) 012104.
- [57] M. Dekkers, G. Rijnders, D. H. Blank, ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a *p*-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-d<sup>6</sup>-transition metal oxide, Appl. Phys. Lett. 90 (2) (2007) 21903–21903.
- [58] K. H. Zhang, Y. Du, A. Papadogianni, O. Bierwagen, S. Sallis, L. F. Piper, M. E. Bowden, V. Shutthanandan, P. V. Sushko, S. A. Chambers, Perovskite Sr-Doped LaCrO<sub>3</sub> as a New *p*-Type Transparent Conducting Oxide, Advanced Materials 27 (35) (2015) 5191–5195.
- [59] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *p*-channel thin-film transistor using *p*-type oxide semiconductor, SnO, Applied Physics Letters 93 (3) (2008) 032113.
- [60] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting *p*-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, Thin solid films 236 (1) (1993) 27–31.
- [61] A. Lyubchyk, A. Vicente, P. U. Alves, B. Catela, B. Soule, T. Mateus, M. J. Mendes, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, Influence of post-deposition annealing on electrical and optical properties of ZnO-based TCOs deposited at room temperature, physica status solidi (a) 213 (9) (2016) 2317–2328.
- [62] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98 (4) (2005) 041301.
- [63] J. R. Chelikowsky, An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO, Solid State Communications 22 (6) (1977) 351–354.
- [64] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Reports on progress in physics 72 (12) (2009) 126501.
- [65] K. Ellmer, A. Bikowski, Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys, Journal of Physics D: Applied Physics 49 (41) (2016) 413002.

- [66] F. Blom, F. Van de Pol, G. Bauhuis, T. J. Popma, RF planar magnetron sputtered ZnO films II: Electrical properties, *Thin Solid Films* 204 (2) (1991) 365–376.
- [67] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, G. Kresse, Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study, *Physical Review B* 77 (24) (2008) 245202.
- [68] F. Gallino, G. Pacchioni, C. Di Valentin, Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach, *The Journal of chemical physics* 133 (14) (2010) 144512.
- [69] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO, *Physical Review B* 76 (16) (2007) 165202.
- [70] S. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Physical Review B* 63 (7) (2001) 075205.
- [71] L. Pan, S. Wang, W. Mi, J. Song, J.-J. Zou, L. Wang, X. Zhang, Undoped ZnO abundant with metal vacancies, *Nano Energy* 9 (2014) 71–79.
- [72] A. Renaud, L. Cario, X. Rocquelfelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, T. Das, F. Cheviré, F. Tessier, S. Jobic, Unravelling the origin of the giant Zn deficiency in wurtzite type ZnO nanoparticles, *Scientific reports* 5.
- [73] A. Bikowski, T. Welzel, K. Ellmer, The impact of negative oxygen ion bombardment on electronic and structural properties of magnetron sputtered ZnO:Al films, *Applied Physics Letters* 102 (24) (2013) 242106.
- [74] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, W. Möller, Achieving high free electron mobility in ZnO: Al thin films grown by reactive pulsed magnetron sputtering, *Applied Physics Letters* 94 (4) (2009) 042103.
- [75] T. Minami, New *n*-type transparent conducting oxides, *MRS bulletin* 25 (8) (2000) 38–44.
- [76] H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, H. Hosono, ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A *p*-type semiconducting oxide with a valence band composed of a low spin state of Rh<sup>3+</sup> in a 4d<sup>6</sup> configuration, *Appl. Phys. Lett.* 80 (7) (2002) 1207–1209.
- [77] S. Samanta, Study of systematic trends in electronic and optical properties within ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Rh, Ir) family by FPLAPW method with PBE and TB-mBJ potentials, *Optical Materials* 45 (2015) 141–147.
- [78] D. O. Scanlon, G. W. Watson, Band gap anomalies of the ZnM<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>4</sub> (M<sup>III</sup> = Co, Rh, Ir) spinels, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (20) (2011) 9667–9675.
- [79] D. M. Ramo, P. D. Bristowe, The effect of defects and disorder on the electronic properties of ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Chem. Phys.* 141 (8) (2014) 084704.

- [80] H. Jarrett, A. W. Sleight, H. H. Kung, J. Gillson, Photoelectrochemical and solid-state properties of LuRhO<sub>3</sub>, *Journal of Applied Physics* 51 (7) (1980) 3916–3925.
- [81] R. Asokamani, C. U. Trinadh, G. Pari, S. Natarajan, INSULATOR-TO-METAL TRANSITION IN LaRhO<sub>3</sub> UNDER HIGH PRESSURE, *Modern Physics Letters B* 9 (11n12) (1995) 701–709.
- [82] Z. Wang, P. K. Nayak, J. A. Caraveo-Frescas, H. N. Alshareef, Recent Developments in *p*-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices, *Advanced Materials* 28 (20) (2016) 3831–3892.
- [83] M. Amini, H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, The origin of p-type conductivity in ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Rh, Ir) spinels, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (6) (2014) 2588–2596.
- [84] S. Narushima, H. Mizoguchi, K.-i. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, A *p*-Type Amorphous Oxide Semiconductor and Room Temperature Fabrication of Amorphous Oxide *p*-*n* Heterojunction Diodes, *Advanced Materials* 15 (17) (2003) 1409–1413.
- [85] D. M. Ramo, P. D. Bristowe, Impact of amorphization on the electronic properties of Zn–Ir–O systems, *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (34) (2016) 345502.
- [86] S. Narushima, H. Hosono, J. Jisun, T. Yoko, K. Shimakawa, Electronic transport and optical properties of proton-implanted amorphous 2CdO·GeO<sub>2</sub> films, *Journal of non-crystalline solids* 274 (1) (2000) 313–318.
- [87] D. M. Ramo, P. D. Bristowe, Hybrid density functional calculations of the defect properties of ZnO:Rh and ZnO:Ir, *Thin Solid Films* 555 (2014) 112–116.
- [88] G. Michail, V. Kambylafka, I. Kortidis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, G. Kiriakidis, V. Binas, M. Modreanu, E. Aperathitis, On the growth of transparent conductive oxide ternary alloys Zn–Ir–O (ZIRO) by the means of rf magnetron co-sputtering, *Thin Solid Films*.

## LITERATŪRA

---

## 3. nodaļa

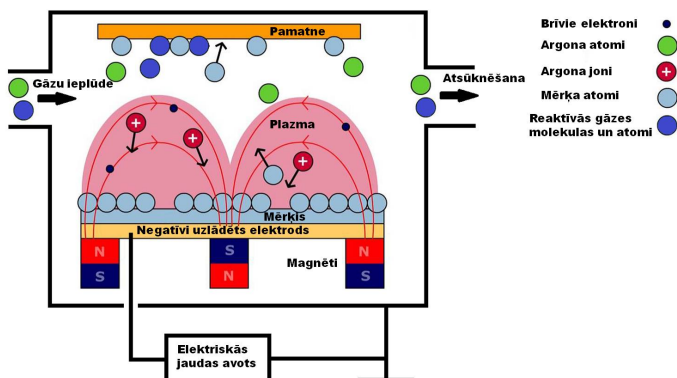
# Magnetronā izputināšanas metode

### 3.1 Darbības princips

Magnetronā izputināšana ir fizikālo tvaiku uzklāšanas metode, ko plaši izmanto gan plāno kārtiņu iegūšanā zinātniskās laboratorijās, gan industriālu pārklājumu ražošanā. Daudzo izgatavošanas parametru skaits magnetronās izputināšanas laikā ļauj kontrolēt kārtiņu īpašības plašā diapazonā. Šī metode ir piemērota plāno kārtiņu ražošanai, jo ar to ir iespējams uzklāt augstas kvalitātes homogēnas kārtiņas uz liela laukuma pamatnēm ar relatīvi augstu uzklāšanas ātrumu. Magnetronā izputināšana ir visbiežāk lietotā metode TCO kārtiņu uzklāšanai caurspīdīgo elektrodu pielietojumos [1].

Plāno kārtiņu uzklāšana notiek mirdzizlādes (plazmas) procesa rezultātā. Darbības princips ir redzams 3.1.1 attēlā. Vakuuma kamera tiek atsūkņēta līdz augstam vakuumam ( $\sim 10^{-6}$  Torr), lai samazinātu piemaisījumu koncentrāciju plānajās kārtiņās. Pēc augsta vakuuma iegūšanas kamerā tiek nepārtraukti ievadīta un atsūkņēta inerta gāze (darba gāze), nodrošinot konstantu spiedienu. Plazma tiek iegūta, pieliekot negatīvu spriegumu katodam (mērķim) un jonizējot inertās gāzes atomus. Pozitīvie gāzes joni paātrinās mērķa virzienā un bombardē to, izsītot no mērķa atomus (lielākoties neitrālus) un sekundāros elektronus, kuri ir svarīgi plazmas uzturēšanā. Zem mērķa ir izvietoti magnēti, radot elektriskajam laukam perpendikulāru magnētisko lauku, kas saķer elektronus ap magnētiskajām lauka līnijām un nodrošina efektīvu inertās gāzes jonizāciju mērķa virsmas tuvumā. Magnētiskā lauka intensitāte ir pielāgotā tā, lai magnētiskais lauks stipri ietekmētu tikai elektronu trajektorijas, bet ne jonu [1]. Magnētiskais lauks ierobežo elektronus mērķa virsmas tuvumā, radot tora formas plazmu, kas izraisa nevienmērīgu mērķa eroziju.

Izsistie atomi no mērķa materiāla kondensējas uz pamatnes virsmas, veidojot



Att. 3.1.1. Magnetronā izputināšana.

plānu kārtiņu. Inerto gāzi izmanto, jo tā neveido saites ar citiem atomiem un pilda tikai darba gāzes funkcijas. Par inerto gāzi visbiežāk izmanto argonu (Ar), jo tam piemīt efektīvam izputināšanas procesam pietiekami liela atommasa un relatīvi zema cena. Izputināšanas efektivitāti raksturo vidējais no mērķa izsisto atomu skaits uz vienu jona triecienu (izputināšanas koeficients). Izolējošu mērķu izputināšanai ir jāizmanto radio frekvences (rf) sprieguma avots, bet metālu izputināšanai var izmantot arī līdzstrāvu (DC).

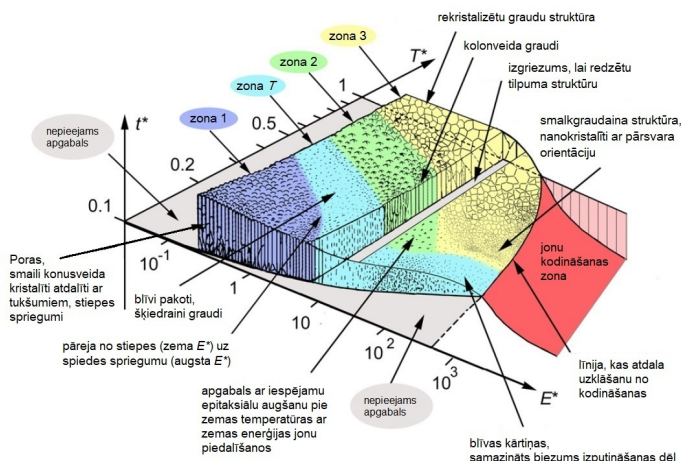
### 3.2 Kārtiņas augšana plazmas procesā

Galvenā atšķirība starp magnetrono izputināšanu kā plazmas procesu un termiski aktivētām kārtiņu audzēšanas metodēm (iztvaicēšana, ķīmiskā uzklāšana) ir daudz lielākas enerģijas pievadīšana augošajai kārtiņai [2]. Lai iegūtu nepieciešamās kārtiņu īpašības, ir nepieciešams pielāgot šo pievadīto enerģiju.

Attēlā 3.2.1 ir redzama struktūras zonu diagramma (SZD) relatīvi biežām (> 100 nm) kārtiņām, t.i. tālu pēc kārtiņu nukleācijas fāzes. SZD shematiski ilustrē paredzamo kārtiņu mikrostruktūru atkarībā no kārtiņas temperatūras  $T^* = T/T_m$ , kur  $T_m$  ir vielas kušanas temperatūra, un kārtiņai pievadītās enerģijas  $E^*$  no plazmas daļiņām [3].  $E^*$  ir normēta pret kārtiņas rašanās siltumu (entalpiju). Uz z-axi diagrammā ir atlikts relatīvais kārtiņas biežums  $d^*$ , kas samazinās, palielinoties struktūras blīvumam vai kārtiņas izputināšanas efektam pie lielākas pievadītās enerģijas  $E^*$ .

SZD zonā 1 ( $T^* < 0,2$ ) kārtiņu veidojošo atomu kustīgums ir zems, kā rezultātā nepārtraukti rodas jauni graudu nukleācijas centri. Rezultātā izveidojas poraina struktūra ar nelieliem konusveida graudiem, kurus atdala tukšumi. Graudi ir orientēti pienākošās atomu plūsmas virzienā [4]. Graudos ir liela kristalogrāfisko defektu koncentrācija. Zonā  $T$  ( $0,2 < T^* < 0,4$ ) palielinās atomu difūzija uz virsmas, bet uz





**Att. 3.2.1.** Shematiska struktūras zonu diagramma kārtnām, kas audzētas plazmas procesā. Pārejas starp zonām ir pakāpeniskas. Vērtības uz asīm ir tikai orientējošas, jo patiesās vērtības ir atkarīgas no uzklātā materiāla un citiem parametriem (modificēts no [3]).

graudu robežām tā joprojām ir stipri ierobežota. Rezultātā rodas "V" formas graudu struktūra, kas nav homogēna viscaur kārtnī [5]. Zonā 2 ( $0,4 < T^* < 0,6$ ) veidojas lielāki kolonveida graudi viscaur kārtnī un gluda kārtnes virsma. Zonā 3 ( $T^* > 0,6$ ) norit stipra atomu difūzija graudu tilpumā un graudu rekristalizācija, kā rezultātā veidojas blīva kārtna ar liela izmēra graudiem.

Ja augošo kārtni bombardē plazmas daļiņas ar enerģiju virs 100 eV, kārtnes struktūra tiek bojāta, radot strukturālus defektus. Veicinoša struktūras augšana norit, ja jonu un neitrālu atomu attiecība ir liela un kārtnes augšanas procesā piedalās joni ar enerģiju zem 50 eV. Izlādes elektriskais potenciāls starp mērķi un pamatni nosaka jonu un neitrālo daļiņu enerģiju, kas piedalās kārtnes augšanas procesā. Izlādes parametri, kā darba spiediens, izlādes jauda, magnētiskā lauka tips (balancēts vai nebalancēts magnetrons) un ierosmes veids (DC, pulsējoša DC vai rf), ietekmē šo potenciālu. Vēlamās kārtni īpašības dažkārt ir iespējams iegūt arī pie zemām temperatūrām, ja enerģētiskās daļiņas no plazmas un putināmā mērķa, bombardējot augošās kārtnes virsmu, pievada nepieciešamo enerģiju.

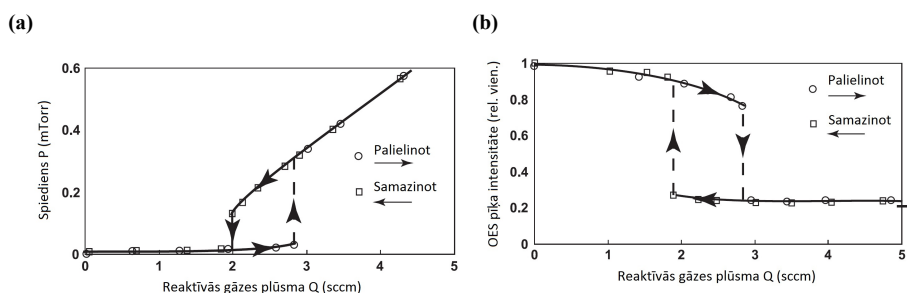
No SZD var secināt, ka atkarībā no izgatavošanas nosacījumiem viena un tā paša ķīmiskā sastāva TCO kārtnī var piemist ļoti atšķirīgas īpašības.

### 3.3 Reaktīvs process

Līdz šim tika aprakstīta magnetronā izputināšana tikai argona atmosfērā. Tādā gadījumā, lai izgatavotu dažādu savienojumu (oksīdu vai nitrīdu) plānās kārtiņas, ir nepieciešams attiecīgā savienojuma keramisks mērķis. Lai gan šāda metode ir vienkārša, tomēr tā nav piemērota komercializēšanai, jo keramiskie mērķi ir dārgi un mehāniski trausli. Cita iespēja izgatavot savienojumu kārtiņas ir reaktīvā izputināšana, kur lētāks viena elementa mērķis (visbiežāk metāls) tiek izputināts argona un reaktīvas gāzes (RG), piemēram, skābekļa vai slāpekļa atmosfērā. RG reaģē ar izputinājamiem mērķa atomiem uz pamatnes, veidojot savienojumu. Šī metode tiek izmantota, lai izgatavotu dažādu ķīmisko savienojumu plānās kārtiņas.

Reaktīvās izputināšanas process ir ļoti efektīva metode, jo ar RG daļējo spiedienu var kontrolēt kārtiņas ķīmisko sastāvu, tādējādi – kārtiņas īpašības. Turklāt uzklāšanas ātrums parasti ir lielāks salīdzinot ar izputināšanu no keramiska mērķa. Vēl viena priekšrocība ir iespēja izmantot DC jaudas avotu, jo keramisko mērķu elektriskā pretestība bieži ir par augstu, lai izmantotu DC. DC jaudas bloki ir lētāki par RF avotiem. Tomēr reaktīvai izputināšanai ir nepieciešama precīza procesa kontrole, jo vēlamās īpašības bieži ir iegūstamas tikai šaurā RG daļējā spiediena diapazonā [1].

RG pievienošana izraisa procesa stabilitātes problēmas, jo savienojums veidojas arī uz mērķa virsmas, to būtiski izmainot. Lielākoties gadījumos šī savienojuma izputināšanas koeficients ir mazāks nekā mērķa materiālam, kas izraisa uzputināšanas ātruma samazināšanos. Tipiskās reaktīvā procesa līknes, kas raksturo RG daļējā spiediena un izputināšanas ātruma atkarību no pievienotās RG plūsmas, ir attēlotas 3.3.1 attēlā. Šīm līknēm ir raksturīga histerēzes cilpa, kas apgrūtina procesa kontroli. Daļa no RG tiek patērēta savienojuma veidošanai. Šo gāzes patēriņu var uzskatīt par RG sūkni kameras iekšienē. Histerēzes efekts tiek novērots, ja šī sūkņa pumpēšanas ātrums ir salīdzināms ar ārējā sūkņa ātrumu. Pie vienas un tās pašas RG



**Att. 3.3.1.** Tipiskās reaktīvās izputināšanas procesa līknes. Reaktīvās gāzes daļējais spiediens (a) un izputināto metāla atomu optiskās emisijas spektra (OES) intensitāte, kas reprezentē izputināšanas ātrumu (b), atkarībā no reaktīvās gāzes plūsmas [6].

plūsmas vērtības process var atrasties dažādās uzputināšanas modās atkarībā no RG pievadīšanas virziena – palielinot vai samazinot. Zemo plūsmu rajonā pirms histerēzes cilpas process atrodas metāla modā, bet lielo plūsmu gadījumā virs histerēzes cilpas tas atrodas savienojuma modā. Histerēzes cilpas rajonu sauc par pārejas modu. RG parcālais spiediens saglabājas zems pārejas modā, ja RG plūsma tiek palielināta. Samazinot RG plūsmu, parcālais spiediens pārejas modā ir ievērojami lielāks **3.3.1(a)**. Tas norāda uz to, ka pārejas modā RG tiek patērēta savienojuma veidošanai vairāk, ja plūsma tiek palielināta nevis samazināta. Tas saskan ar **3.3.1(b)** attēla līkni, jo efektīvākas izputināšanas gadījumā RG ir nepieciešama vairāk, lai izveidotu savienojumu [6]. Izgatavot kārtiņas pārejas modā ir izdevīgi liela apjoma ražošanā, jo šajā modā saglabājas augsts uzklāšanas ātrums.

### Literatūra

- [1] K. Ellmer, Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (4) (2000) R17.
- [2] S. Schiller, U. Heisig, K. Goedicke, Electron-beam evaporation and high-rate sputtering with plasmatron-magnetron systems-comparison, *Vakuum-Technik* 27 (2) (1978) 51–55.
- [3] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518 (15) (2010) 4087–4090.
- [4] L. Hultman, J. E. Sundgren, *Structure/property relationships for hard coatings*, Noyes Publications, 2001.
- [5] P. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin solid films* 317 (1) (1998) 27–33.
- [6] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films* 476 (2) (2005) 215–230.

## 4. nodaļa

# Eksperimentālās metodes

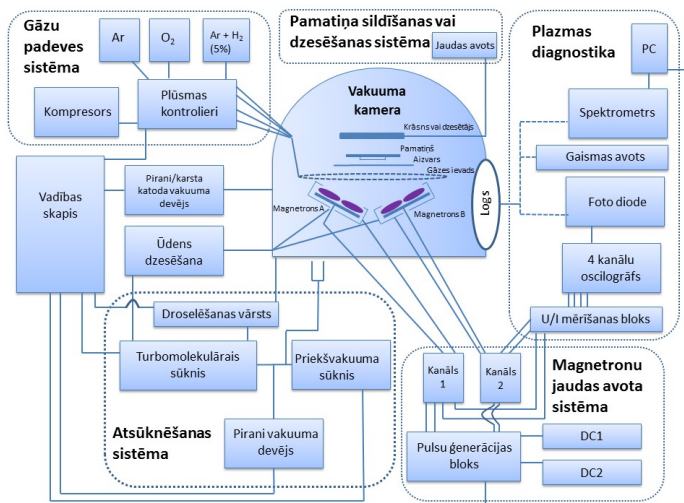
### 4.1 Plāno kārtiņu izgatavošana

Šajā darbā plānās kārtiņas tika izgatavotas ar vakuuma iekārtu Sidrabe G500M (4.1.1 attēls). Pamatnes pirms kārtiņas uzklāšanas tika notīrītas ar propanolu un dejonizētu ūdeni. Vakuuma kameras tilpums ir aptuveni  $0,1 \text{ m}^3$ . Pirms procesa vakuuma kamera tika atsūkņēta līdz spiedienam  $p_{gala} < 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ , izmantojot turbomolekulāro augstvakuumu sūkni Pfeiffer Vacuum HiPace 1800 un rotācijas priekšvakuuma sūkni Pfeiffer Vacuum DUO 65M. Iekārta ir aprīkota ar diviem taisnstūrveida magnetroniem, kas tiek dzesēti ar ūdeni. Magnetroniem atbilstošais mērķa izmērs ir  $145 \text{ mm} \times 92 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ . Oksīdu plāno kārtiņu izgatavošanā par darba gāzi tika izmantots argons (99,99 %), bet par reaktīvo gāzi kalpoja skābeklis (99,5 %). Gāzu dozācija tika nodrošināta ar plūsmas kontrolieriem MKS 2179B un daudzkanālu vadības bloku MKS 647C. Nepieciešamais darba spiediens tika



Att. 4.1.1. Vakuuma iekārta G500M.

## NODAĻA 4. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

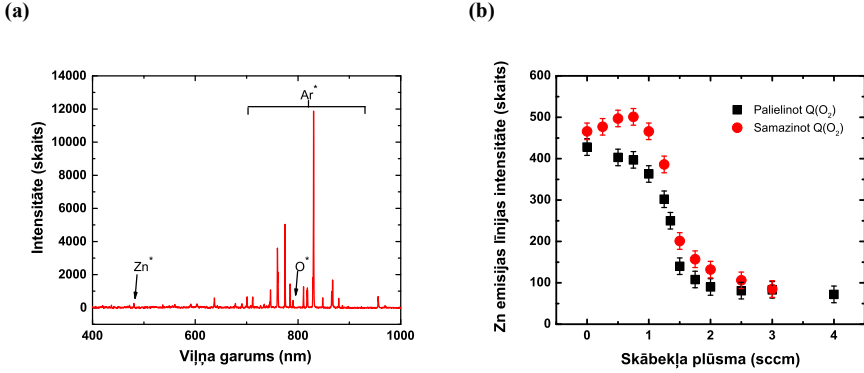


Att. 4.1.2. Vakuuma iekārtas G500M aprīkojuma shēma.

nodrošināts ar droselēšanas vārsta VAT 64246-PE52 un vadības bloka VAT PM-5 palīdzību. Spriegums magnetroniem tika pievadīts ar divkanālu jaudas avotu Melec SIPP2000USB. Iekārtas G500M tehniskā aprīkojuma shēma redzama 4.1.2 attēlā. Pirms reaktīvā procesa mērķa virsma tika notīrīta argona plazmā līdz tika sasniegtas konstantas strāvas un sprieguma vērtības. Pirms aizvara atvēršanas kamerā tika ievadīts skābeklis ar atbilstošu plūsmas vērtību un atkal tika sagaidītas nemainīgas strāvas un sprieguma vērtības. Paaugstinātu pamatnes temperatūru līdz 300 °C iegūst ar iebūvētu krāsni virs parauga turētāja. Plazmas optiskās emisijas spektrs (OES) tika uzņemts caur kameras logu ar spektrometru Ocean Optics HR4000.

Plazmas OES, kas uzņemts, izputinot cinka mērķi (99,99 svara %) Ar un O<sub>2</sub> atmosfērā, redzams 4.1.3(a) attēlā. Ierosināta Zn atoma optiskās emisijas līnijas (481,053 nm, 5<sup>3</sup>S<sub>1</sub> → 4<sup>3</sup>P<sub>0</sub>) intensitāte neveido histerēzes cilpu atkarībā no skābekļa plūsmas Q(O<sub>2</sub>) pievadīšanas virziena (4.1.3(b) attēls). Histerēzes cilpas platums un forma reaktīvā procesā ir atkarīga no mērķa materiāla, reaktīvās gāzes, atpumpēšanas ātruma, attāluma starp mērķi un pamatni, izmantotās jaudas, magnetrona tipa un mērķa izmēra [1]. Pie noteiktiem apstākļiem histerēzes cilpa var netikt novērota. Šajā gadījumā, iespējams, relatīvi lielais kameras atsūknēšanas ātrums salīdzinājumā ar pievadīto skābekļa daudzumu ir iemesls, kādēļ netiek novērots histerēzes efekts.

Plazmas elektriskie parametri sniedz tiešu informāciju par skābekļa ietekmi uz izputināšanas procesu. Mērķa potenciāls ir atkarīgs no izmantotā materiāla sekundāro elektronu emisijas koeficienta [2]. Attēlā 4.1.4 ir redzams, ka spriegums samazinās palielinot skābekļa plūsmu, ja mērķa materiāls ir cinks. Skābekļa klātbūtnes dēļ uz metāla mērķa virsmas veidojas oksīda pārklājums, kam sekundāro elektronu emisijas

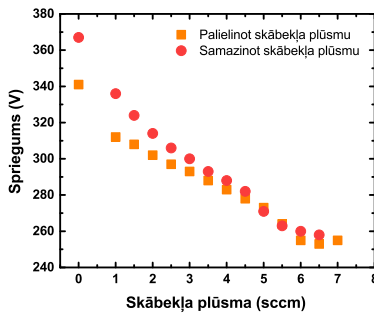


**Att. 4.1.3.** Plazmas optiskās emisijas spektrs, izputinot Zn mērķi Ar un O<sub>2</sub> atmosfērā (a). Zn emisijas līnijas (481,053 nm,  $5^3S_1 \rightarrow 4^3P_0$ ) intensitātes atkarība no Q(O<sub>2</sub>) pievadīšanas virziena (b).

koeficients ir lielāks nekā metālam – cinkam [3]. Šī iemesla dēļ palielinās kopējais elektronu skaits, kā arī notiek efektīvāka jonizācija, kas noved pie samazināta sprieguma un palielinātas strāvas pie konstantas jaudas [4].

## 4.2 Paraugu pētīšanas metodes

Plāno kārtiņu sastāvs, struktūra, optiskās un elektriskās īpašības tika pētītas ar rentgenstaru fluorescenci (XRF), rentgenstaru difrakciju (XRD), rentgenstaru absorbciju (XAS), infrasarkanā Furjē (FTIR) spektroskopiju, Ramana spektroskopiju,

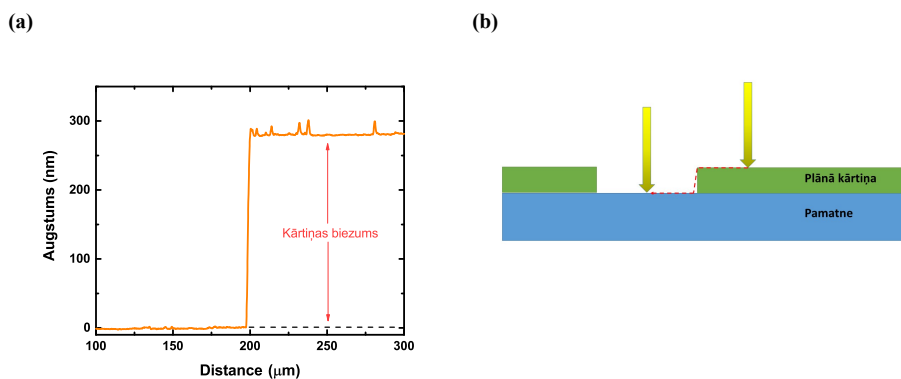


**Att. 4.1.4.** Zn mērķa potenciāla atkarība no Q(O<sub>2</sub>) pievadīšanas virziena pie konstantas jaudas.

divstaru optisko spektrofotometriju, profilometriju, elektriskās vadāmības mērījumiem, Holla efektu un termoelektriskajiem mērījumiem.

### 4.2.1 Plāno kārtiņu biezuma noteikšana – virsmas profilometrija

Plāno kārtiņu biezums tika noteikts ar adatas profilometru Dektak 150. Biezums tiek nomērīts pārvietojot profilometra adatu pāri pakāpiena robežai starp pārklāto un nepārklāto pamatni (4.2.1 attēls). Lai izveidotu stāvu pakāpienu, pirms procesa ar marķieri uz pamtnes tika novilkta līnija, kas pēc procesa tika nošķīdināta ar propanolu, izveidojot bedri viscaur paraugam līdz pamatnei. Biezums katram paraugam tika nomērīts vairākās vietās un vidējots.



Att. 4.2.1. Biezuma mērījums Zn-Ir-O (Ir 24,1 at.%) paraugam (a) un adatas kustība mērījumā (b).

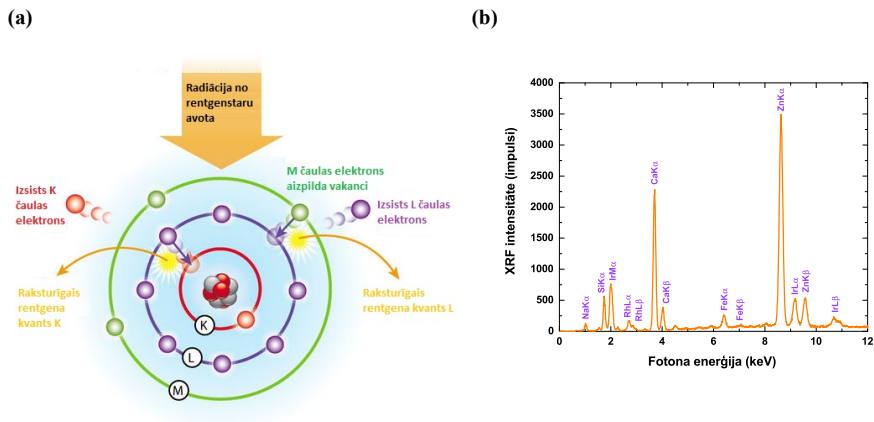
### 4.2.2 Rentgenstaru fluorescence (XRF)

Rentgenstaru mijiedarbība ar vielu ir stipri atkarīga no krītošo rentgenstaru enerģijas un var notikt piecos dažādos veidos [5]:

- absorbcija;
- koherentā Tomsona izkliede (elastīga);
- nekoherentā Komptona izkliede (neelastīga);
- elektrona-pozitrona pāru veidošanās;
- absorbcija kodolā.

Rentgenstaru fluorescence (XRF) ir sekundāro rentgenstaru emisija no materiāla, kas tiek ierosināta ar augstas enerģijas rentgenstariem pēc to absorbcijas materiālā. Ja





**Att. 4.2.2.** Raksturīgā rentģenstarojuma rašanās piemērs (a) un XRF spektrs Zn-Ir-O (Ir 12,6 at.%) kārtiņai uz stikla (b).

atomus pakļauj radiācijas starojumam, kas ir enerģētiskāks par jonizācijas potenciālu, tad iespējama viena vai vairāku elektronu izsišana no atoma iekšējām čaulām. Elektroni no augstākiem enerģijas līmeņiem pāriet uz zemākiem līmeņiem, lai aizpildītu caurumus iekšējā čaulā. Pāreju rezultātā tiek izstarots fotons, atbrīvojot enerģiju, kas ir vienāda ar enerģijas starpību starp diviem pārejas līmeņiem un unikāla katram elementam (4.2.2(a) attēls). Tādā veidā materiāls emitē starojumu, kas raksturo materiālā esošos elementus. Fluorescences starojumu analizē pēc fotonu enerģiju izkliedes (4.2.2(b) attēls). Lai gan intensitāte pie raksturīgās enerģijas tieši norāda uz elementa koncentrāciju materiālā, tomēr tā ir atkarīga arī no pārejo elementu sastāva (matricas efekts), parauga tipa (ciets, šķidrums vai pulveris), izgatavošanas metodes, parauga biezuma un mērīšanas nosacījumiem, kā, piemēram, ģeometrijas, detektēšanas efektivitātes, primārās radiācijas intensitātes, spektra un fokusēšanas [6].

Plāno kārtiņu sastāva analīze tika veikta ar XRF spektrometru Eagle III, kas izmanto Rh rentģenlampu un ar slāpekli atdzesētu Si detektoru. Sakarā ar to, ka ar XRF ir grūti detektēt elementus, kas vieglāki par nātriju, tad oksīdu kārtiņu sastāvs tiek uzrādīts bez skābekļa komponentes.

### 4.2.3 Rentģenstaru difrakcija (XRD)

Perfektā kristālā atomi ir izvietoti regulārā trīsdimensionālā režģī, veidojot paralēlu atomu plakņu sistēmas ar noteiktu starpplakņu attālumu  $d$ . Ja starpplakņu attālums  $d$  ir samērojams ar rentģenstaru viļņa garumu  $\lambda$ , tad tie difragē (koherentā izkliede) paralēlo atomu plakņu sistēmā (att. 4.2.3(a)). Ja divu difragēto rentģenstaru gājumu starpība,  $2d \cdot \sin\theta$ , ir vienāda ar veselu skaitu rentģenstaru viļņu garumu, tad tie

## NODAĻA 4. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

interferē konstruktīvi. Šo sakarību apraksta Brega likums [7]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta, \quad (4.1)$$

kur  $n$  – interferences kārtā (vesels skaitlis) un  $hkl$  – Millera indeksi. Tomēr difrakcijas ainu kvalitāte un maksimumu intensitāte ir atkarīga arī no atomu izkļiedes īpašībām (atomamplitūda  $f = f(\theta, \lambda)$ ), kristālrežģa ģeometrijas ( $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ ,  $I_{hkl}$  – intensitāte un  $F_{hkl}$  – struktūramplitūda) un citiem faktoriem [5]. Informāciju par struktūru, fāzu sastāvu, kristalizācijas pakāpi, kristālītu orientāciju un izmēru var iegūt no difrakcijas maksimumu novietojuma, pusplatuma un intensitātes.

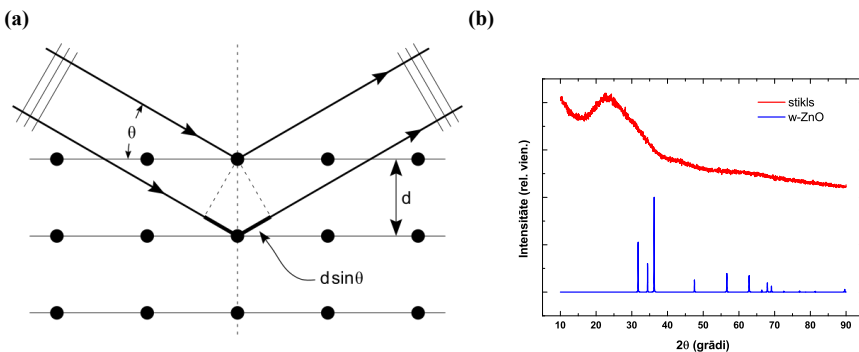
Režģa parametri tika izrēķināti, izmantojot Brega formulu 4.1 un izteiksmi, kas nosaka attiecīgās struktūras starplakņu attālumus [8]. Kristālītu izmēri tika noteikti, izmantojot Šērera formulu [9]:

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (4.2)$$

kur  $\tau$  – kristālītu izmērs,  $\lambda$  – rentgenstaru viļņa garums,  $\beta$  – pīķa pusplatums un  $\theta$  – Brega leņķis. Lai precizētu pīķa pusplatuma vērtību, tika ņemts vērā instrumentālais pusplatums pēc formulas, kas piemērota Gausa profiliem [10]:

$$\beta^2 = \beta_{eksp}^2 - \beta_{intr}^2, \quad (4.3)$$

kur  $\beta_{eksp}$  – eksperimentālais pusplatums, bet  $\beta_{inst}$  – instrumentālais pusplatums. Kristāliem ar tālo kārtību difraktogrammās ir redzami intensīvi un šauri difrakcijas maksimumi (4.2.3(b) attēls – w-ZnO). Amorfos materiālos nepastāv tālā kārtība un difrakcijas maksimumi ir izplūduši haotiskās struktūras dēļ (4.2.3(b) attēls – stikls). Ja



**Att. 4.2.3.** Rentgenstaru difrakcijas principi (a) un difraktogrammas kristāliskam w-ZnO [12] un stiklam (b).

kristalītu izmēri ir mazāki par aptuveni 50 Å, tad difrakcijas maksimumi paplašinās tik stipri, ka nav iespējams no difraktogrammas noteikt pusplatumus un kristalītu izmērus. Šādā gadījumā uzskata, ka materiāls ir rentgenstariem amorfs.

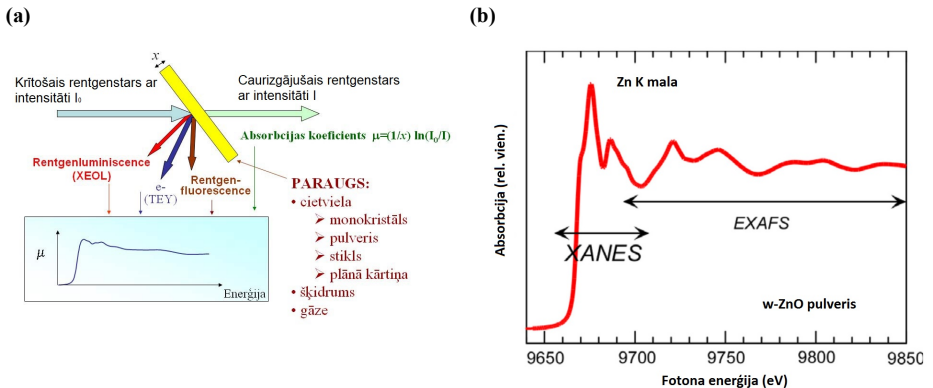
Šajā darbā tika izmantots rentgenstaru difraktometrs PANalytical XPert Pro ar Cu K $\alpha$  starojumu – 0.154 nm un detektoru „PIX cel”. Maksimālā jauda 2.2 kW, spriegums 60 kV, precizitāte 0.1 ° un instrumentālais pusplatums 0.06 °. Fāzu identifikācijai tika izmantota datu bāze – Crystallography Open Database [11].

#### 4.2.4 Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija (XAS)

Rentgenstaru absorbcija (XAS) ir neelastīga mijiedarbība starp krītošajiem rentgena kvantiem un atoma elektroniem. Šo metodi izmanto savienojumu lokālās elektroniskās un atomārās struktūras noteikšanai. Nepārtrauktā XAS spektrā ir novērojamas stāvas absorbcijas malas, kas atbilst minimālajai starojuma enerģijai, kas nepieciešama, lai izsistu elektronu no atbilstošās elektronu čaulas, radot delokalizētu elektronu kā sfērisku vilni. Absorbcijas malas enerģija ir atkarīga no elementa un tā elektroniskās struktūras. Praktiski XAS spektru var noteikt, nomērot rentgenstaru intensitāti pirms un pēc parauga (4.2.4(a)). Intensitātes samazināšanos nosaka Lamberta-Bera likums:

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad (4.4)$$

kur  $I_0$  – krītošo rentgenstaru intensitāte,  $I$  – paraugam caurizgājušo rentgenstaru intensitāte,  $x$  – parauga biezums un  $\mu$  – lineārais absorbcijas koeficients. XAS spektrā aiz absorbcijas malas ir redzama oscilējoša sīkstruktūra 4.2.4(b), kas ir no absorbējošā



**Att. 4.2.4.** Dažādas rentgenabsorbcijas eksperimentālās shēmas [5] (a) un eksperimentālā Zn K-malas rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūra w-ZnO pulverim [14] (b).

## NODAĻA 4. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

---

atoma izejošo un uz tuvāko atomu potenciāliem izkļiedēto elektronu sfērisko viļņu interferences rezultāts. Parauga homogenitāte, biežums un absorbējošo atomu koncentrācija nosaka signāla kvalitāti. Nosacīti izšķir divus XAS spektra apgabalus [5]:

- XANES – XAS spektra piemalas struktūra (50 – 100 eV aiz absorbcijas malas), kas satur informāciju par elektronu stāvokli absorbējošā atomā (tā valenci, brīvo stāvokļu blīvumu);
- EXAFS – XAS spektra izstieptā sīkstruktūra (400 – 2000 eV aiz absorbcijas malas), kas satur informāciju par lokālo atomāro struktūru ap absorbējošo atomu.

EXAFS spektru  $\chi(k)$  iegūst no eksperimentāli noteiktā XAS spektra  $\mu(E)$ . Pēc definīcijas EXAFS funkcija  $\chi(k)$  ir

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_b(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}, \quad (4.5)$$

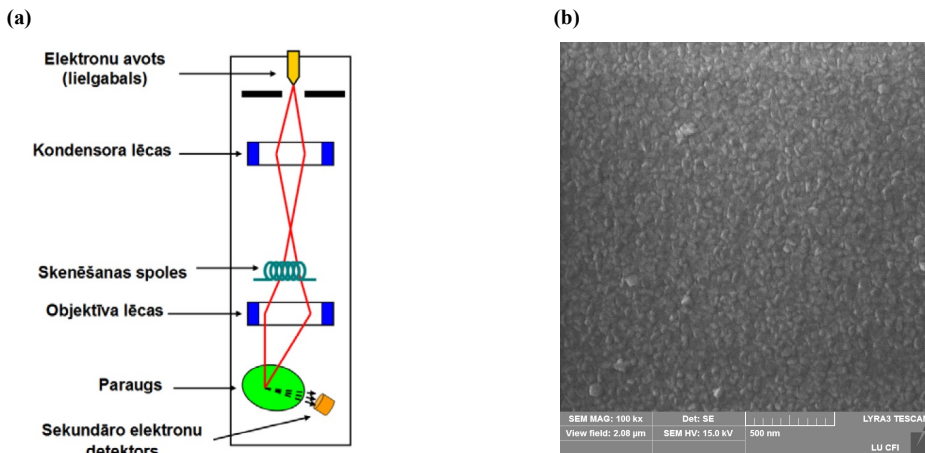
kur  $\mu_b(E)$  – fona līnija, kas rodas no ārējiem čaulas elektroniem,  $\mu_0(E)$  – izolēta atoma absorbcijas koeficients un  $\Delta\mu_0(E)$  – absorbcijas malas lielums [5, 13]. Atomu blīvuma sadalījums reālajā telpā tiek iegūts, izmantojot EXAFS funkcijas  $\chi(k)$  Furjē transformācijas.

Zn K-malas (9659 eV) un Ir L3-malas (11215 eV) XAS spektri tika nomērīti caurlaidības režīmā SOLEIL sinhrotronā ar eksperimentālo līniju Samba [15] apkārtējās vides apstākļos. Eksperimentālā līnija ir aprīkota ar fokusējošu Si(220) monohromatoru un diviem kolimējošiem ar pallādiju apklātiem spoguļiem. Stara intensitāte tika mērīta, izmantojot trīs jonizācijas kameras, papildītas ar argona un kriptonu gāzēm. Lai sasniegtu vislabāko paraugu viendabīgumu un biežumu, uz poliimīda plēves uzklātās plānās kārtiņas tika optimizētas, sagriežot tās vienādos taisnstūros un saliekot vienu virs otra kaudzītē, fiksējot ar poliimīda līmplēvi.

### 4.2.5 Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)

Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) ir bieži izmantota metode, lai noteiktu parauga morfoloģiju. Parauga virsmas attēli tiek iegūti pēc tā skenēšanas ar fokusētu elektronu kūli. Elektronu mijiedarbības rezultātā ar atomiem paraugā tiek radīts signāls, piemēram, sekundārie elektroni, kas satur informāciju par parauga topogrāfiju un sastāvu. Detektējot sekundāros elektronus, ir iespējams rekonstruēt parauga virsmu.

Šajā darbā plāno kārtiņu virsmas un šķērsriezuma SEM attēli ar palielinājumu no 50 līdz 200 tūkstoš reizes tika iegūti ar Lyra Tescan aparatūru, izmantojot elektronu paātrināšanas spriegumu 10 – 25 kV.

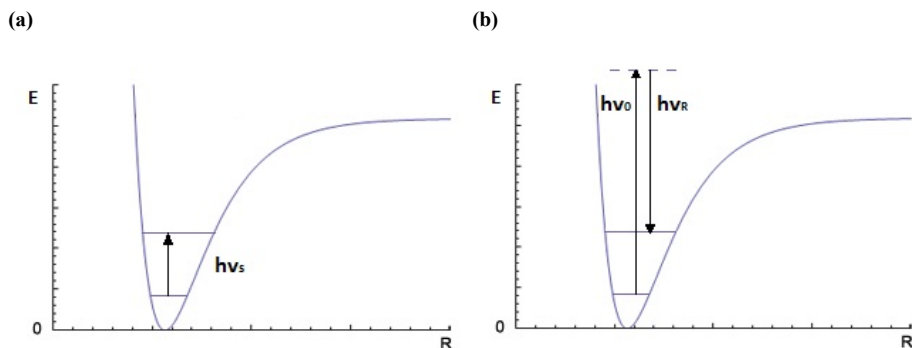


Att. 4.2.5. Skenējošā elektronu mikroskopa darbības shēma [5] (a) un parauga virsmas SEM attēla piemērs (b) ZnO:Ir plānajai kārtīņai.

#### 4.2.6 Infrasarkanā Furjē un Ramana spektroskopija

Reālā cietā vielā atomi neatrodas fiksētās pozīcijās, bet gan nepārtraukti svārstās ap tā līdzsvara stāvokli. Svārstības var aprakstīt ar harmoniskiem viļņiem, kas izplatās caur vielu, jo atomi savā starpā ir saistīti ar saitēm. Šādiem harmoniskiem klasiskiem viļņiem atbilst kvantumehāniski ierosinājumi, kurus sauc par fononiem. Svārstības klasificē pēc svārstību viļņa vektora. Atbilstoši kristāliskā režģa dinamikas teorijai ar fiksētu viļņa vektoru kristālā eksistē vairākas svārstības ar dažādām frekvencēm. Šo svārstību skaits ir  $3N$ , kur  $N$  ir atomu skaits kristāliskā režģa primitīvajā šūnā. Kristāliskā režģa dinamiku parasti raksturo ar grafikiem, kuros attēlo svārstību frekvences atkarību no viļņa vektora dažādos simetriskos vektora virzienos Brilljuēna zonā. Šie grafiki veido tā saucamās fononu dispersijas līknes. Katrā no viļņa vektora virzieniem eksistē  $3N$  līknes, tā saucamie fononu zari. Viļņa vektora virzieniem, kuri sākas Brilljuēna zonas centrā, ir trīs akustiskie zari. Akustisko svārstību frekvence Brilljuēna zonas centrā ir vienāda ar nulli. Atlikušie  $3N-3$  ir optiskie zari. Atkarībā no režģa tipa un saišu dabas svārstību modas var būt gan deģenerētas, gan nedeģenerētas [16].

Infrasarkanā (IS) un Ramana spektroskopija ir viena otru papildinošas metodes, lai pētītu režģa dinamiku, jo ir tādas svārstību modas, kas var tikt novērotas tikai ar vienu no šīm metodēm. Svārstību moda ir IS aktīva, ja svārstību laikā mainās kristāla elektriskais dipola moments, bet Ramana aktīva, ja svārstību laikā mainās kristāla polarizējamība. Režģa dinamika satur informāciju par ķīmisko sastāvu, orientāciju un kristāla kvalitāti. Svārstību spektru galvenie parametri ir joslu skaits, to intensitāte un



Att. 4.2.6. Infrasarkanā starojuma absorbcija (a) un Ramana izkļiede (b).

novietojums, joslu pusplatumi un formas. Infrasarkanā starojuma absorbcija ir iespējama, ja tiek ierosināts augstāks svārstību līmenis ar noteiktu enerģiju (4.2.6(a) attēls). Tāda pati svārstība var tikt ierosināta ar pavisam citu mehānismu – gaismas kvantu neelastīgu izkļiedi. Šajā gadījumā gaismas kvants ierosina pāreju uz virtuālu līmeni, bet atgriežoties nenonāk sākumstāvoklī, bet gan ierosinātā svārstību stāvoklī (4.2.6(b) attēls).

Furjē spektroskopijā vispirms tiek reģistrēta pētāmā starojuma interferogramma un, izmantojot Furjē transformāciju, tiek iegūts pētāmā starojuma spektrs. Furjē transformācijas infrasarkanās (FTIR) absorbcijas spektri tika mērīti, izmantojot VERTEX 80v FTIR spektrometru. Eksperimenti tika veikti diapazonā no 60 līdz 8000  $\text{cm}^{-1}$  ar izšķirtspēju 4  $\text{cm}^{-1}$ , interferometram strādājot vakuumā.

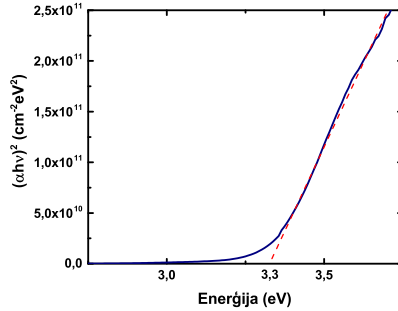
Ramana izkļiedes spektroskopijas mērījumi tika veikti istabas temperatūrā, izmantojot SPEX1403 monohromatoru ar daudzkanālu detektoriem un Via Renishaw Raman mikroskopu. Eksperimentālā izšķirtspēja bija 5  $\text{cm}^{-1}$ . Argona lāzers (514,5 nm) un YAG otrās harmonikas lāzers (532 nm) tika izmantoti kā ierosmes avoti. Krītošā staru kūļa jauda eksperimentos bija no 0,5 līdz 5 mW.

### 4.2.7 Gaismas caurlaidības un atstarošanās mērījumi

Gaismas caurlaidības diapazonā ( $k^2 \ll n^2$ ) kārtiņas vāji absorbē gaismu un caurlaidību var izteikt šādi [17]:

$$T \cong (1 - R)^2 \exp(-\alpha d), \quad (4.6)$$

kur  $R$  ir nulles leņķī krītošās gaismas atstarošanās,  $d$  ir kārtiņas biezums un  $\alpha$  ir



Att. 4.2.7. Optiskās aizliegtās zonas (3,3 eV) noteikšana ZnO kārtiņai.

absorbcijas koeficients, kurš ir atkarīgs no gaismas viļņa garuma:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (4.7)$$

Absorbcijas koeficientu var izteikt no formulas 4.6:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right), \quad (4.8)$$

Optiskās aizliegtās zonas platumu var noteikt no [18]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g^{\text{opt}}), \quad (4.9)$$

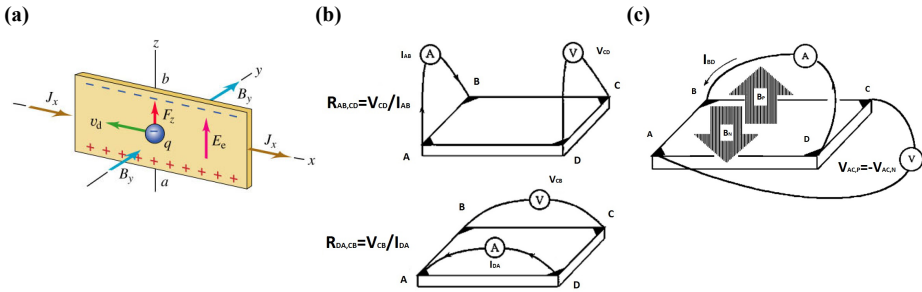
kur  $h\nu$  ir fotona enerģija,  $A$  ir konstante un  $m$  ir kāpinātājs, kas atkarīgs no optisko pāreju dabas un var pieņemt vērtības  $-1/2$  (netieša atļauta pāreja),  $1/3$  (netieša aizliegta pāreja),  $2$  (tieša atļauta pāreja) vai  $2/3$  (tieša aizliegta pāreja) [19]. Atliekot grafiski  $(\alpha h\nu)^m$  kā funkciju no  $h\nu$  (4.2.7 attēls), fotona enerģijas vērtība krustpunktā starp asi  $\alpha h\nu = 0$  un funkcijas lineārās daļas ekstrapolāciju absorbcijas malas tuvumā ir vienāda ar optiskās aizliegtās zonas platumu.

Kārtiņu caurlaidības un atstarošanās mērījumi diapazonā no 200 līdz 1100 nm tika veikti ar divstaru spektrofotometru Analytik Jena AG Specord 210, bet diapazonā no 300 līdz 2500 nm mērījumi tika pasūtīti uzņēmumā SIA „GroGlass”.

#### 4.2.8 Elektrisko īpašību mērījumi – Holla efekts

Ja caur vadītāju plūst elektriskā strāva un strāvas virzienam perpendikulāri ir pielikts magnētiskais lauks, tad lādiņnesēju trajektorijas Lorenca spēka iedarbībā noliecas, radot sprieguma starpību (Holla spriegumu) perpendikulāru pieliktajam elektriskajam laukam (4.2.8(a) attēls). Šo parādību sauc par Holla efektu [20]. Holla

## NODAĻA 4. EKSPERIMENTĀLĀS METODES



**Att. 4.2.8.** Holla efekts (a), elektriskās pretestības (b) un Holla sprieguma (c) mērījumi *Van der Pauw* konfigurācijā.

spriegumu un Holla koeficientu var izteikt ar formulām:

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (4.10)$$

un

$$R_H = -\frac{1}{nq} \quad (4.11)$$

kur  $I$  ir strāva,  $B$  ir magnētiskā lauka intensitāte,  $q$  ir elektriskais lādiņš un  $d$  ir parauga biezums.

Elektriskās vadāmības un Holla koeficienta mērījumi *Van der Pauw* konfigurācijā ir 4-zondu metode [21], ko plaši izmanto pusvadītāju elektrisko īpašību noteikšanai. Šī metode ļauj mērīt elektrisko pretestību patvaļīgas formas paraugiem un nav nepieciešams zināt visas parauga dimensijas [22]. Paraugam jābūt plakanam ar nemainīgu biezumu, kas ir daudzkārt mazāks par platumu un garumu. Tāpat ir vēlams, lai paraugs būtu homogēns, izotrops un nedrīkst saturēt izolējošus apgabalus (poras). Mērījumu veikšanai ir nepieciešams pa parauga perimetru izgatavot 4 omiskus kontaktus, kuriem pēc izmēra jābūt vismaz par kārtu mazākiem nekā parauga virsma. Elektriskās pretestības noteikšanai strāva  $I_{AB}$  plūst no punkta A uz B, bet potenciāla starpība  $V_{CD} = V_C - V_D$  tiek nomērīta starp C un D (4.2.8(b) attēls). Pretestība  $R_{AB,CD}$  tiek aprēķināta pēc Oma likuma:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}. \quad (4.12)$$

Līdzīgi tiek nomērīta pretestība  $R_{DA,CB}$ . Lai iegūtu precīzākas pretestību vērtības, tiek



veikti papildus mērījumi un vidējošana. Pirmkārt, izmanto sekojošu formulu [21]:

$$R_{AB,CD} = R_{CD,AB}. \quad (4.13)$$

Līdz ar to tiek nomērītas arī  $R_{CD,AB}$  un  $R_{CB,DA}$ . Otrkārt, izmanto arī pretējas polaritātes mērījumus un faktu, ka:

$$R_{AB,CD} = R_{BA,DC}. \quad (4.14)$$

Pēc vidējošanas tiek iegūtas divas pretestības:

$$R_1 = \frac{R_{AB,CD} + R_{CD,AB} + R_{BA,DC} + R_{DC,BA}}{4} \quad (4.15)$$

un

$$R_2 = \frac{R_{CB,DA} + R_{DA,CB} + R_{BC,AD} + R_{AD,BC}}{4}. \quad (4.16)$$

Izmantojot Van der Pauw formulu, ir iespējams aprēķināt īpatnējo elektrisko pretestību ( $\rho$ ):

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{-\pi R_1 d}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_2 d}{\rho}\right) &= 1 \\ \Rightarrow \rho &= \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right), \end{aligned} \quad (4.17)$$

kur  $\rho/d=R_S$  ir virsmas pretestība un  $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$  ir funkcija, kas atkarīga no  $R_1/R_2$  attiecības [21].

Holla sprieguma mērīšanai *Van der Pauw* konfigurācijā izmanto perpendikulāru magnētisko lauku  $B$  gan pozitīvā ( $P$ ), gan negatīvā ( $N$ ) virzienā (4.2.8(c) attēls). Mērījumu rezultātā tiek iegūti 4 Holla spriegumi, kuri tiek vidējojami:

$$\begin{aligned} V_{H,AC} &= V_{AC} - \frac{V_{AC,P} - V_{AC,N}}{2} \\ V_{H,BD} &= V_{BD} - \frac{V_{BD,P} - V_{BD,N}}{2} \\ V_{H,CA} &= V_{CA} - \frac{V_{CA,P} - V_{CA,N}}{2} \\ V_{H,DB} &= V_{DB} - \frac{V_{DB,P} - V_{DB,N}}{2} \\ V_H &= \frac{V_{H,AC} + V_{H,BD} + V_{H,CA} + V_{H,DB}}{4} \end{aligned} \quad (4.18)$$

## NODAĻA 4. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

Holla spriegumu un koeficientu aprēķina no formulām 4.10 un 4.11. Ja Holla koeficienta zīme ir negatīva, tad tas nozīmē, ka pusvadītājs ir  $n$ -tipa, un otrādi, ja pozitīva, tad pusvadītājs ir  $p$ -tipa.

Šajā darbā plāno kārtiņu elektriskās īpašības tika mērītas, izmantojot Holla mērīšanas sistēmu HMS5000. Mērījumi tika veikti gan istabas temperatūrā, gan atkarībā no temperatūras (90 – 330 K), atdzesējot paraugu ar šķidro slāpekli. Kvadrātiskas formas paraugiem stūros pievienoja omiskus In/Sn (90/10 %) kontaktus.

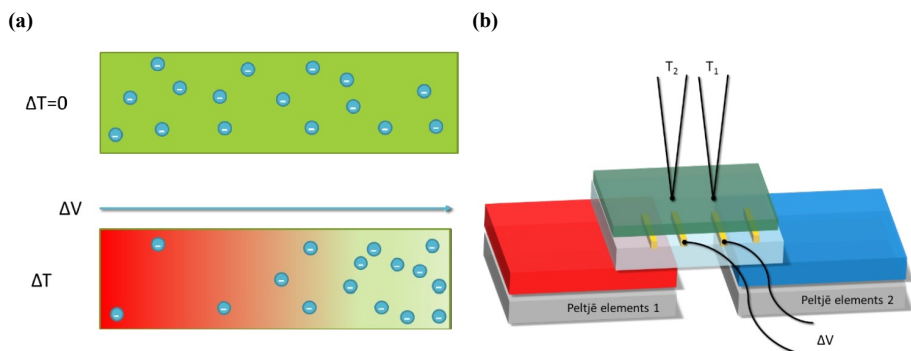
### 4.2.9 Termoelektrisko īpašību mērījumi – Zēbeka koeficienta noteikšana

Termoelektriskais efekts ir temperatūras diferences pārvēršana elektriskā spriegumā un otrādi. Temperatūras gradients rada vairākuma lādiņnesēju difūziju pusvadītājā no karstā gala uz auksto (4.2.9(a) attēls):

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (4.19)$$

kur  $\Delta V$  ir sprieguma starpība, bet  $\Delta T$  temperatūras starpība starp karsto un auksto galu. Negatīvs Zēbeka koeficients  $S$  norāda, ka vairākuma lādiņnesēji ir elektroni, bet pozitīvs, ka vairākuma lādiņnesēji ir caurumi.

Zēbeka koeficienta mērīšanas shēma plānajām kārtiņām plaknē ir redzama 4.2.9(b) attēlā. Uz plānajām kārtiņām tika termiski uztvaicēti paralēli Cu elektrodi, izmantojot masku. Attālums starp Cu līnijām bija 2 mm un to garums bija vismaz 8 mm. Temperatūras gradients tika vērsts perpendikulāri elektrodiem, jeb no viena elektroda uz otru. Elektrodu temperatūras starpība tika mērīta ar diviem K-tipa termopāriem, kas bija piespiesti pie Cu elektrodiem. Temperatūra tika kontrolēta ar



**Att. 4.2.9.** Zēbeka efekta shematiskais attēlojums (a) un Zēbeka koeficienta noteikšana plānajām kārtiņām plaknē (b).

diviem Peltjē elementiem un Stanford Research Systems Temperature PTC10 temperatūras kontrolieri. Elektrisko spriegumu uz elektrodiem mērīja ar Keithley 2128 nanovoltmetru. Nomērot elektriskā potenciāla starpību starp elektrodiem un temperatūras gradientu, Zēbeka koeficientu aprēķināja pēc formulas 4.19.

### Literatūra

- [1] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films* 476 (2) (2005) 215–230.
- [2] Z. Ahmad, B. Abdallah, Controllability Analysis of Reactive Magnetron Sputtering Process, *Acta Physica Polonica A* 123 (1) (2013) 3.
- [3] T. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Characterisation of DC reactive magnetron sputtered ZnO films prepared at different oxygen pressures, *Phys. Stat. Sol. (a)* 173 (2) (1999) 425–436.
- [4] G. M. Rao, S. Mohan, Studies on glow-discharge characteristics during dc reactive magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 69 (9) (1991) 6652–6655.
- [5] A. Kuzmins, Struktūra un nanofāzu raksturojums, Latvijas Universitāte, Fizikas un matemātikas fakultāte, Fizikas nodala, 2007.
- [6] R. Sitko, B. Zawisza, Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Spectroscopy, InTech, 2012.
- [7] W. H. Bragg, W. L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88 (605) (1913) 428–438.
- [8] M. A. Wahab, Solid state physics: structure and properties of materials, Alpha Science Int'l Ltd., 2005.
- [9] A. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical review* 56 (10) (1939) 978.
- [10] C. Charpentier, P. Prod'homme, I. Maurin, M. Chaigneau, P. R. i Cabarrocas, X-Ray diffraction and Raman spectroscopy for a better understanding of ZnO: Al growth process, *EPJ Photovoltaics* 2 (2011) 25002.
- [11] Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/> (2016).
- [12] Y.-N. Xu, W. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals, *Physical Review B* 48 (7) (1993) 4335.
- [13] A. Anspoks, Studies of local structure relaxation in nanomaterials, Ph.D. thesis, University of Latvia (2014).
- [14] I. Tanaka, T. Mizoguchi, First-principles calculations of x-ray absorption near edge structure and energy loss near edge structure: present and future, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (10) (2009) 104201.

- 
- [15] V. Briois, E. Fonda, S. Belin, L. Barthe, C. La Fontaine, F. Langlois, M. Ribbens, F. Villain, SAMBA: The 4–40 keV X-ray absorption spectroscopy beamline at SOLEIL, EDP Sciences, 2011, pp. 41–47.
- [16] D. Bougeard, *Crystals, Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*, John Wiley & Sons, 2008.
- [17] A. Hassanien, A. A. Akl, Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd 50 S 50- x Se x thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 648 (2015) 280–290.
- [18] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)* 15 (2) (1966) 627–637.
- [19] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic, New York, 1972), Chap 2 (1935) 152.
- [20] E. H. Hall, On a new action of the magnet on electric currents, *American Journal of Mathematics* 2 (3) (1879) 287–292.
- [21] L. van der PAUYV, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Rep* 13 (1958) 1–9.
- [22] J. G. Webster, H. Eren, *Measurement, instrumentation, and sensors handbook: electromagnetic, optical, radiation, chemical, and biomedical measurement*, CRC press, 2014.

## LITERATŪRA

---

## 5. nodaļa

# ZnO:Al (AZO) plānās kārtiņas

### 5.1 Kārtiņu izgatavošanas parametri

AZO plānās kārtiņas tika uzklātas uz stikla pamatnēm, izmantojot reaktīvo līdzstrāvas (DC) magnetrono izputināšanu no metāla mērķa ZnAl (98:2 svara %, Cathay Advanced Materials limited, tīrība 99,99 svara %) ar 100 W jaudu. Kārtiņas tika izgatavotas pie dažādām skābekļa plūsmas vērtībām, variējot to no 1,0 līdz 4,5 sccm, kamēr argona plūsma 50 sccm tika turēta konstanta. Nemainīgs spiediens 20 mTorr tika nodrošināts ar droselēšanas vārsta palīdzību. Pamatne tika papildus sildīta, lai iegūtu aptuveni 280 °C temperatūru. Uzklāšanas laiks bija 20 min un distance starp mērķa virsmu un pamatni 5 cm. AZO kārtiņu konstantie un mainīgie izgatavošanas parametri ir apkopoti 5.1 un 5.2 tabulās.

AZO kārtiņu biezuma un uzklāšanas ātruma atkarība no  $Q(O_2)$  ir redzama attēlā 5.1.1. Kārtiņu biezums ir diapazonā starp 134 līdz 475 nm, lai gan uzklāšanas laiks visiem paraugiem bija vienāds. Virs  $Q(O_2) = 3,0$  sccm uzputināšanas ātrums nedaudz

**Tabula 5.1.** AZO plāno kārtiņu konstantie izgatavošanas parametri

izgatavošanas metode	reaktīva DC magnetronā izputināšana
pamatne	stikls
mērķis	tīrība 99,99 svara % ZnAl (98:2 svara %) 145 mm × 92 mm × 3 mm
izputināšanas jauda	100 W
darba spiediens	20 mTorr
argona plūsma	50 sccm
uzklāšanas laiks	20 min
distance starp mērķa virsmu un pamatni	5 cm

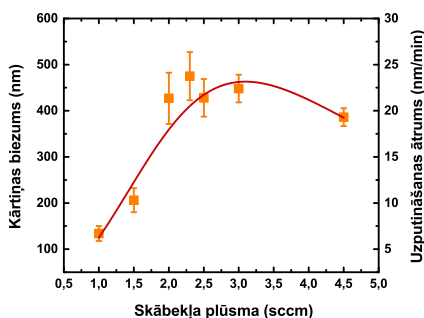
## NODAĻA 5. ZNO:AL (AZO) PLĀNĀS KĀRTIŅAS

Tabula 5.2. AZO plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri

Paraugs	Skābekļa plūsma (sccm)	O <sub>2</sub> parcālais spiediens (mTorr) *	Ar parcālais spiediens (mTorr)	Katoda potenciāls (V)	Temperatūra (°C)
AZO1.0	<b>1,0 ± 0,1</b>	0,37 ± 0,02	19,63 ± 0,02	290 ± 3	274 ± 10
AZO1.5	<b>1,5</b>	0,48	19,52	270	277
AZO2.0	<b>2,0</b>	0,59	19,41	263	273
AZO2.3	<b>2,3</b>	0,66	19,34	255	290
AZO2.5	<b>2,5</b>	0,70	19,30	245	290
AZO3.0	<b>3,0</b>	0,81	19,19	242	281
AZO4.5	<b>4,5</b>	1,13	18,87	244	261

\* Skābekļa parcālais spiediens tika nomērīts pirms procesa. Procesā laikā tas var nedaudz mainīties.

samazinās, jo mērķa virsma tiek arvien stiprāk oksidēta, kā rezultātā izputināšanas koeficients samazinās.  $Q(O_2)$  diapazonā starp 2,0 un 3,0 sccm uzputināšanas ātrums ir gandrīz konstants. Strauja uzputināšanas ātruma samazināšanās novērojama zem 2,0 sccm  $Q(O_2)$ . Tas ir negaidīts rezultāts, jo pie zemas  $Q(O_2)$  reaktīvam procesam vajadzētu pāriet metāla modā ar paātrinātu izputināšanas ātrumu (3.3.1(b) attēls).

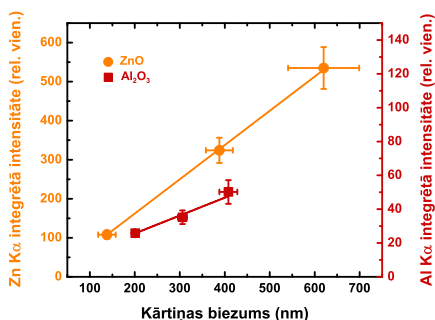


Att. 5.1.1. AZO kārtiņu biezums un uzputināšanas ātrums atkarībā no  $Q(O_2)$ .

## 5.2 Sastāva analīze

Atkarībā no izgatavošanas nosacījumiem Al/Zn koncentrāciju attiecība AZO kārtiņās var atšķirties salīdzinājumā ar attiecīgā mērķa sastāvu [1]. AZO kārtiņu





**Att. 5.2.1.** Zn K $\alpha$  un Al K $\alpha$  integrētās intensitātes atkarība no ZnO un Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kārtiņu biezuma.

sastāva noteikšanai tika izmantota rentgenstaru fluorescences (XRF) spektroskopija. Lai analizētu un korekti salīdzinātu XRF spektrus dažādām AZO kārtiņām, tika ņemts vērā, ka plāni paraugi vāji absorbē rentgena starojumu. Tādā gadījumā var neņemt vērā matricas efektu (4.2.2 nodaļa) un fluorescences līniju intensitāte ir tieši proporcionāla parauga biezumam un atomu koncentrācijai [2]. Tā kā ZnO ir pamata fāze AZO paraugos, tad tika izgatavota tīru ZnO paraugu sērija, variējot kārtiņas biezumu, un nomērīti XRF spektri, lai apstiprinātu iepriekš minētos pieņēmumus. Attēlā 5.2.1 ir redzams, ka Zn K $\alpha$  fluorescences līnijas intensitāte ZnO kārtiņām tiešām ir lineāri atkarīga no kārtiņas biezuma. Šī iemesla dēļ AZO XRF spektri tika normēti pēc parauga biezuma, lai tos varētu salīdzināt savā starpā.

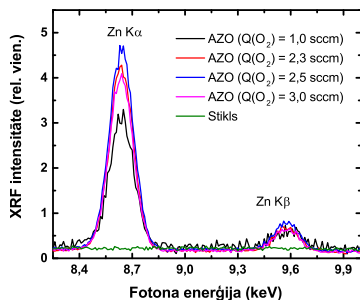
AZO kārtiņu XRF spektros tika detektētas intensīvas Zn K $\alpha$  (8,6 keV) un Zn K $\beta$  (9,6 keV) fluorescences līnijas (5.2.2(a) attēls). Zn K $\alpha$  līnijas intensitāte strauji samazinās paraugiem, kas izgatavoti ar Q(O<sub>2</sub>) zem 2,0 sccm (5.2.2(b) attēls). To var skaidrot ar neoksidēto Zn atomu desorbciju no augošās kārtiņas virsmas izgatavošanas laikā [3]. Ja skābekļa daudzums procesā ir nepietiekams, tad Zn atomi uz pamatnes netiek pilnībā oksidēti. Pamatnes temperatūra šajā gadījumā bija pietiekami augsta ( $\approx$  280 °C), lai noritētu pastiprināta neoksidētā Zn desorbcija. Tas arī izskaidro kārtiņu biezuma samazināšanos pie nelielām Q(O<sub>2</sub>) vērtībām.

Al K $\alpha$  (1,5 keV) fluorescences līnijas intensitāte ir tuvu trokšņu līmenim, ja Q(O<sub>2</sub>) ir virs 2,0 sccm (5.2.3(a) attēls). Tā strauji palielinās paraugiem, kas izgatavoti ar Q(O<sub>2</sub>) zem 2,0 sccm (5.2.3(b) attēls), kā rezultātā Al koncentrācija kārtiņās strauji palielinās attiecībā pret Zn. Var secināt, ka attiecīgajā Q(O<sub>2</sub>) diapazonā un pie 280 °C pamatnes temperatūras Al desorbcija nenotiek. To var skaidrot ar to, ka Al vieglāk oksidējas, bet neoksidēta Al tvaika spiediens ir zemāks nekā Zn pie attiecīgās temperatūras [4].

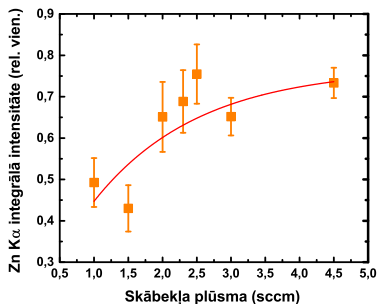
XRF spektrometra Eagle III programmatūra ļauj veikt elementu kvantitatīvu analīzi ar fundamentālo parametru modeli, neņemot vērā parauga biezumu. Plānām

## NODAĻA 5. ZNO:AL (AZO) PLĀNĀS KĀRTIŅAS

(a)

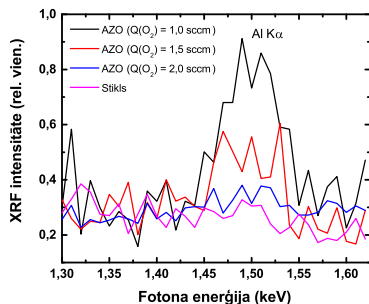


(b)

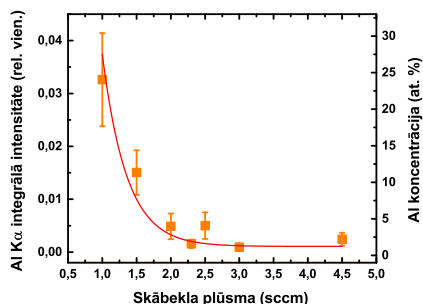


**Att. 5.2.2.** Normētas Zn K fluorescences līnijas AZO paraugu XRF spektros (a). Zn K $\alpha$  līnijas integrētās intensitātes atkarība no Q(O<sub>2</sub>) (b).

(a)



(b)



**Att. 5.2.3.** Normēta Al K $\alpha$  fluorescences līnija AZO paraugu XRF spektros (a). Al K $\alpha$  līnijas integrētās intensitātes un Al koncentrācijas atkarība no Q(O<sub>2</sub>) (b).

kārtiņām pēc būtības šī metode nav piemērota. Papildus kļūdu rada grūti detektējamie vieglie elementi, kā, piemēram, Al. Programmas aprēķinātā Al koncentrācija AZO kārtiņās atkarībā no parauga variēja diapazonā no 60 līdz 90 at.%, kas ir acīmredzami kļūdaini rezultāti.

Lai precīzāk noteiktu Al koncentrāciju, papildus tika izgatavota Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kārtiņu sērija, variējot paraugu biežumu, un noteikta Al K $\alpha$  līnijas intensitātes lineārā atkarība no biežuma (5.2.1 attēls). Izmantojot šo sakarību, bija iespējams aprēķināt Al koncentrāciju AZO paraugos (5.2.3(b) attēls). Iegūtās Al koncentrācijas AZO

kārtiņām, kas izgatavotas ar  $Q(O_2)$  virs 2,0 sccm, ir diapazonā no 1,0 līdz 4,0 at.% atkarībā no parauga. Iegūtie rezultāti tomēr neļauj spriest, vai Al koncentrācija paraugos ir lielāka vai mazāka nekā attiecīgajā mērķī, jo augsta rezultātu precizitāte ir apšaubāma. Aprēķinu precizitāti ietekmē tas, ka šajā  $Q(O_2)$  diapazonā Al  $K\alpha$  līnijas intensitāte ir tuvu trokšņu līmenim. Paraugiem, kas izgatavoti ar  $Q(O_2)$  zem 2,0 sccm, Al koncentrācija strauji pieaug, sasniedzot 24 at.%.

## 5.3 Struktūras pētījumi

Materiāla struktūras izpēte ir svarīgs posms jaunu materiālu izgatavošanā, jo struktūra lielā mērā nosaka materiāla īpašības. ZnO plānās kārtiņas, kas izgatavotas ar magnetrono uzputināšanas metodi, pamatā kristalizējas vircīta tipa struktūrā [5–7]. Tomēr ar izgatavošanas parametriem un piemaisījumu ievadīšanu ir iespējams stipri ietekmēt un modificēt ZnO struktūru.

Pie dažādas skābekļa plūsmas izgatavoto AZO pārklājumu XRD difraktogrammas, kas normētas pēc pārklājuma biezuma, ir redzamas 5.3.1(a) attēlā. No XRD difraktogrammām var secināt, ka pārklājumu struktūra ir stipri atkarīga no izgatavošanas procesā izmantotās skābekļa plūsmas vērtības.

Ja tiek izmantota skābekļa plūsma zem 2,0 sccm, tad pārklājumu struktūra ir rentgenstariem amorfa. Tas ir izskaidrojams ar nepietiekamu skābekļa daudzumu stehiometriskā ZnO savienojuma veidošanā un Al koncentrācijas pieaugumu ar iespējamu  $Al_2O_3$  vai  $ZnAl_2O_4$  fāzu veidošanos šajā skābekļa plūsmas diapazonā. Neoksidēto Zn atomu desorbcijas dēļ kristāliska Zn metāla struktūra, kas tiek sagaidīta pie zemas skābekļa plūsmas [8, 9], netiek detektēta.

Izmantojot skābekļa plūsmu virs 2,0 sccm, pārklājumi kristalizējas heksagonālā vircīta tipa struktūrā (w-ZnO). Difrakcijas maksimums, kas atbilst (002) plaknei, ir vienīgais intensīvais, norādot, ka kristālītiem piemīt pārsvara orientācija  $c$ -ass virzienā, kas ir perpendikulāra pamatnes plaknei. Nevienā no šiem paraugiem netika detektēta kristāliska Zn, Al,  $Al_2O_3$  vai  $ZnAl_2O_4$  fāze, kas varētu liecināt par efektīvu  $Zn^{2+}$  aizvietošanu ar  $Al^{3+}$  ZnO kristāliskajā struktūrā. Tomēr nevar izslēgt iepriekš minēto fāzu veidošanos amorfā vai nanokristāliskā struktūrā, ko nevar detektēt ar XRD.

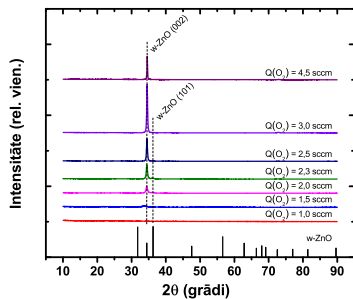
Paraugiem, kas izgatavoti skābekļa plūsmas diapazonā no 2,0 līdz 2,5 sccm, ir novērojams arī (101) maksimums ar nelielu intensitāti. Pārsvara orientācijas pakāpe  $c$ -ass virzienā var tik nodefinēta šādi [11]:

$$\frac{I_{002}}{I_{002} + I_{101}} \times 100\%, \quad (5.1)$$

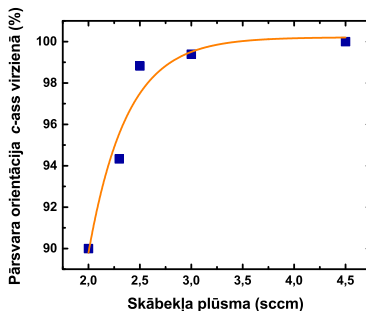
kur  $I$  ir atbilstošā maksimuma intensitāte. Palielinot skābekļa plūsmu, pārsvara orientācija palielinās (5.3.1(b) attēls). Spontāna kristalītu sakārtošanās pārsvara orientācijā  $c$ -ass virzienā ir termodinamiski izdevīga un raksturīga w-ZnO kārtiņu struktūrai pat uz stikla pamatnēm [12, 13]. To var skaidrot ar to, ka (001) plaknei ir viszemākā virsmas brīvā enerģija [14]. Ir attīstīti vairāki modeļi, izmantojot dažādus

## NODAĻA 5. ZNO:AL (AZO) PLĀNĀS KĀRTIŅAS

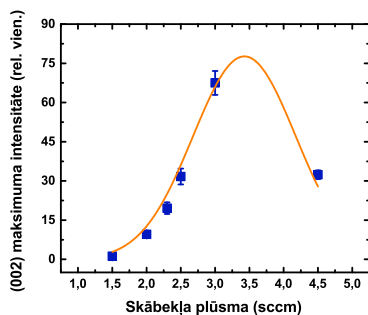
(a)



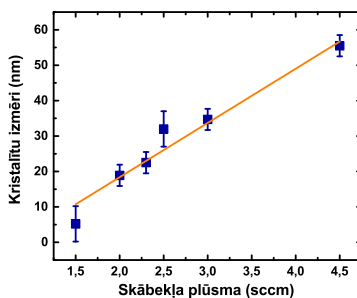
(b)



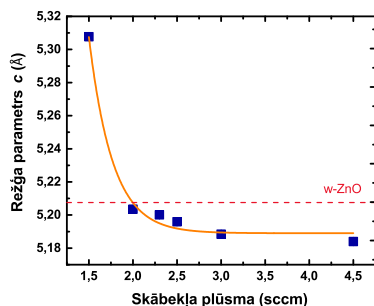
(c)



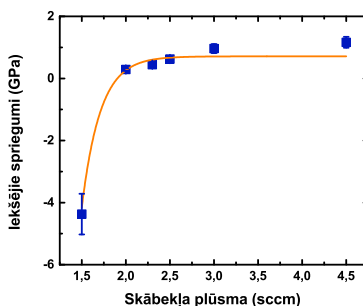
(d)



(e)



(f)



**Att. 5.3.1.** Rentgenstaru difraktogrammas izgatavotajiem AZO paraugiem un w-ZnO [10] salīdzināšanai (a). Pārsvara orientācijas *c*-ass virzienā (b), w-ZnO (002) difrakcijas pīķa intensitātes (c), kristalītu izmēra (d), režģa parametra *c* (e) un iekšējo spriegumu (f) atkarība no skābekļa plūsmas.

pārsvara orientācijas veidošanās mehānismus, lai paredzētu un kontrolētu kristalizācijas orientāciju atkarībā no izgatavošanas parametriem, tomēr visaptverošs skaidrojums nav izveidots [15, 16].

Intensitāte (002) maksimumam pieaug līdz ar skābekļa plūsmas palielināšanu (5.3.1(c) attēls), norādot uz kristalizācijas uzlabošanu. Sasniedzot maksimumu pie 3,0 sccm, intensitāte sāk samazināties, palielinot skābekļa plūsmu. Citos darbos ir atrodama šī maksimuma intensitātes gan palielināšanās [17–19], gan samazināšanās [4, 9, 20] līdz ar skābekļa parciālā spiediena pieaugumu. Tas ir atkarīgs no pētāmā  $Q(O_2)$  diapazona, kā arī no citiem izgatavošanas parametriem. Tāpat ir jāņem vērā kārtiņu biezuma izmaiņa. Ar  $Q(O_2)$  ir iespējams precīzi kontrolēt kārtiņas stehiometriju un iegūt ZnO ar Zn pārpalikumu vai iztrūkumu, ja izgatavošana norit metāliskā vai stipri oksidējošā izputināšanas režīmā [9]. Šajā darbā liels Zn pārpalikums pie zemas  $Q(O_2)$  ir maz ticams stiprās neoksidēto Zn desorbcijas dēļ. Pētījumos par stehiometrijas ietekmi uz (002) maksimumu ZnO kārtiņās [18] secina, ka intensīvs maksimums norāda uz tuvu stehiometrisku kārtiņu. No rezultātiem 5.3.1(c) attēlā var secināt, ka, palielinot  $Q(O_2)$  līdz 3,0 sccm, AZO paraugu stehiometrija uzlabojas līdz ar efektīvu  $Zn^{2+}$  aizvietošanu ar  $Al^{3+}$ . Tālāka  $Q(O_2)$  palielināšana rada stipri nestehiometrisku savienojumu ar nooksidētiem Al piemaisījumiem ( $Al_2O_3$ ), kas traucē w-ZnO struktūras kristalizāciju. Jāņem vērā arī tas, ka pamatnes temperatūra paraugam AZO4.5 bija nedaudz zemāka nekā citiem (5.2 tabula), kas varētu ietekmēt kristalizāciju.

Kārtiņu struktūru nosaka arī plazmā esošās enerģētiskās daļiņas, kas bombardē augošās kārtiņas virsmu un ietekmē kristalizācijas procesu [21]. Atkarībā no šo daļiņu enerģijas struktūras kristalizācija var tikt stimulēta vai traucēta, radot struktūras defektus. Ir zināms, ka reaktīvā procesā negatīvie joni (šajā gadījumā  $O^-$ ), kas radīti uz mērķa virsmas un paātrināti pamatnes virzienā, aktīvi piedalās kārtiņas augšanas procesā [22].  $O^-$  enerģija ir atkarīga no katoda sprieguma un  $Q(O_2)$  [23]. Pie lielākas  $Q(O_2)$  samazinās katoda potenciāls (5.2 tabula), līdz ar to arī  $O^-$  enerģija.

Pusplatums (002) maksimumam samazinās, pieaugot skābekļa plūsmai, kas norāda uz kristalītu izmēru palielināšanos. No formulas (4.2) izrēķināto kristalītu izmēru atkarība no skābekļa plūsmas ir redzama 5.3.1(d) attēlā. Palielinot skābekļa plūsmu no 1,5 līdz 4,5 sccm, kristalītu izmēri pieaug no 5,2 līdz 55,5 nm. Lai gan kristalītu palielināšanos var skaidrot ar kristalizācijas uzlabošanu līdz  $Q(O_2) = 3,0$  sccm, tomēr to izmēri turpina pieaugt arī virs 3,0 sccm  $Q(O_2)$ .

Difrakcijas leņķis ( $2\theta$ ) maksimumam (002) ir nedaudz nobīdīts salīdzinājumā ar w-ZnO kristāla vērtību  $34,42^\circ$  [10]. To var skaidrot ar iekšējiem spriegumiem, kurus izraisa kārtiņas un pamatnes kontakta efekti, Al piemaisījumi, savienojuma stehiometrija un struktūras defekti. (002) pīķa novietojums nobīdās garāko leņķu virzienā no  $33,75^\circ$  līdz  $34,58^\circ$ , skābekļa plūsmu palielinot no 1,5 līdz 4,5 sccm. Režģa parametrs  $c$  tika izrēķināts, izmantojot Brega formulu 4.1 un izteiksmi, kas nosaka

## NODAĻA 5. ZNO:AL (AZO) PLĀNĀS KĀRTIŅAS

heksagonālā režģa starpplakņu attālumus:

$$d_{hkl}^2 = \left( \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1} \Rightarrow d_{002} = \frac{c}{2}, \quad (5.2)$$

kur  $a$  un  $c$  ir režģa parametri, bet  $hkl$  ir Millera indeksi. No formulas 5.2 aprēķinātā režģa konstante  $c$  samazinās no 5,31 līdz 5,18 Å (w-ZnO - 5,21 Å [10]), palielinot skābekļa plūsmu no 1,5 līdz 4,5 sccm (5.3.1(e) attēls). Paraugam AZO1.5 konstante  $c$  ir ievērojami lielāka par w-ZnO kristāla vērtību, kas korelē ar literatūras datiem kārtiņām ar lielu Al koncentrāciju (19 – 48 at.%) [24].

Iekšējie spriegumi ir svarīgs parametrs, kas nosaka kārtiņas adhēziju un elastību, ja kārtiņas uzklātas uz lokanām pamatnēm. Iekšējo spriegumu aprēķināšanai plānajās kārtiņās tika izmantots divasu sprieguma modelis [8, 25]. Deformācija  $c$ -ass virzienā perpendikulāri pamatnes virsmai tika aprēķināta šādi:

$$\epsilon = \frac{c - c_0}{c_0}, \quad (5.3)$$

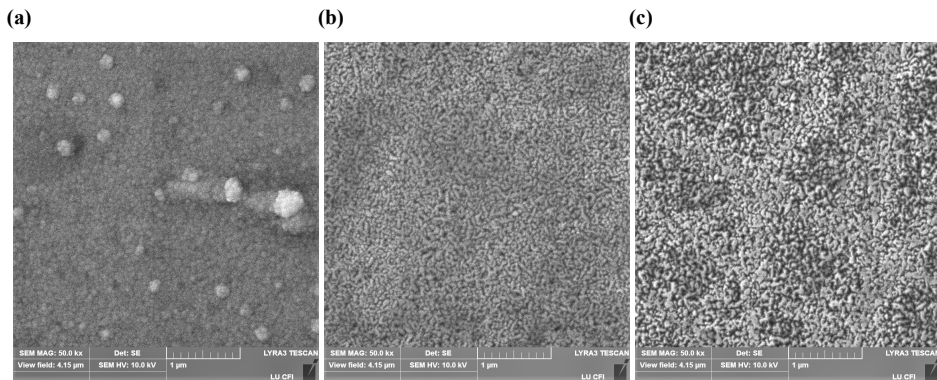
kur  $c_0$  ir w-ZnO kristāla konstante [10]. Iekšējie spriegumi paralēli kārtiņas virsmai tika iegūti, izmantojot formulu, kas ir derīga heksagonālam režģim:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \epsilon \Rightarrow -233 \times \epsilon \text{ [GPa]}, \quad (5.4)$$

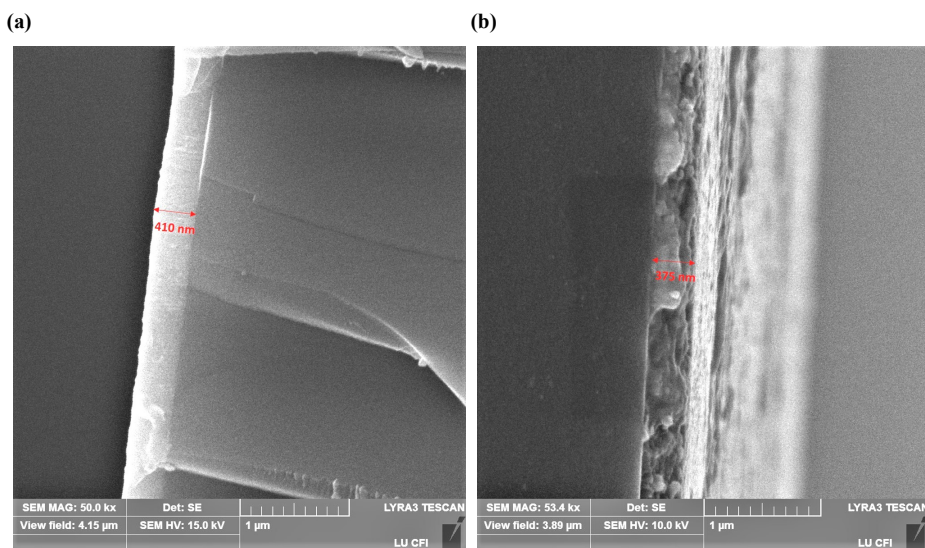
kur  $c_{ij}$  ir w-ZnO kristāla elastiskās konstantes ( $c_{11} = 208,8$  GPa,  $c_{33} = 213,8$  GPa,  $c_{12} = 119,7$  GPa un  $c_{13} = 104,2$  GPa). Izrēķinātie iekšējie spriegumi no formulām 5.3 un 5.4 ir redzami 5.3.1(f) attēlā. AZO paraugiem virs 2,0 sccm Q(O<sub>2</sub>) iekšējie stiepes ( $\sigma > 0$ ) spriegumi palielinās no 0,3 līdz 1,2 GPa, palielinot skābekļa plūsmu. Iekšējie spriegumi ir salīdzinoši nelieli, salīdzinot ar citiem darbiem [9, 25, 26]. Nano-kristāliskajam AZO paraugam (Q(O<sub>2</sub>) = 1,5 sccm) iekšējais spriegums ir 4 reizes lielāks un negatīvs, kas norāda uz spiedes deformācijām ( $\sigma < 0$ ). Tas skaidrojams ar stipri nesakārtotu struktūru un pārklājumu biežumu, kas mazāks nekā kristāliskajiem paraugiem.

Literatūrā plaši izpētīta ir pārklājuma biežuma stiprā ietekme uz ZnO un AZO īpašībām [9, 26]. Šajā darbā tiek uzskatīts, ka biežuma ietekme uz pārklājumu īpašībām, kas izgatavoti virs 2,0 sccm Q(O<sub>2</sub>), ir neliela, jo biežumi ir relatīvi šaurā diapazonā starp 386 un 475 nm, kurā, saskaņā ar literatūru, straujas īpašību izmaiņas nenotiek. Tomēr, salīdzinot rezultātus ar literatūras datiem, pārklājuma biežumam ir jāpievērš liela uzmanība.

Attēlā 5.3.2 ir redzama AZO pārklājumu virsmas morfoloģija. Ir novērojama graudu formas un izmēra izmaiņa pie dažādām Q(O<sub>2</sub>) vērtībām. Šķērsgriezuma SEM attēli 5.3.3 liecina, ka pārklājumi ir blīvāki pie mazākām Q(O<sub>2</sub>) vērtībām. Šķērsgriezuma attēlos nomērītais pārklājuma biežums sakrīt ar vērtību, kas iegūta ar virsmas profilometru.



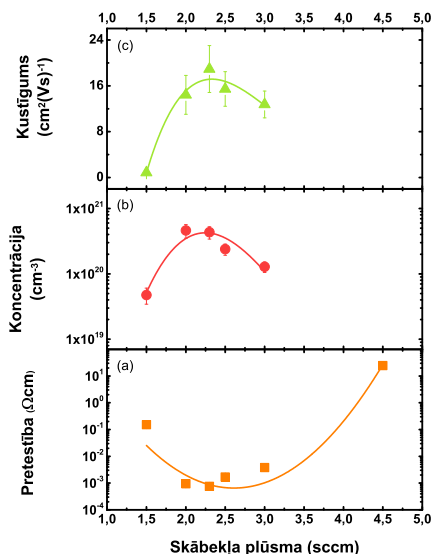
Att. 5.3.2. Virsmas morfoloģija paraugiem AZO1.5 (a), AZO2.5 (b) un AZO3.0 (c).



Att. 5.3.3. Paraugu AZO2.0 (a) un AZO4.5 (b) šķērsriezumu SEM attēli.

## 5.4 Elektriskās īpašības

Īpatnējās elektriskās pretestības, lādiņnesēju koncentrācijas un Holla kustīguma mērījumi 300 K temperatūrā un to atkarība no izmantotās  $Q(O_2)$  ir redzama 5.4.1 attēlā. Augsta elektriskā vadāmība AZO plānajām kārtiņām ir iegūstama šaurā  $Q(O_2)$  diapazonā ar īpatnējās elektriskās pretestības minimumu  $7,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  paraugam

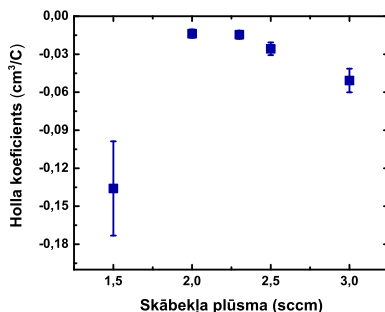


**Att. 5.4.1.** Elektriskās pretestības (a), lādiņnesēju koncentrācijas (b) un kustīguma atkarība no skābekļa plūsmas 300 K temperatūrā.

AZO2.3 (5.4.1(a) attēls). Lielāka elektriskā vadāmība ir iegūta paraugiem, kam rezģa parametrs  $c$  ir tuvs  $w$ -ZnO kristāla vērtībai (5.3.1(e) attēls), norādot uz efektīvu Al iebūvēšanos ZnO struktūrā. Īpatnējā elektriskā pretestība ir apgriezti proporcionāla lādiņnesēju koncentrācijai un kustīgumam (2.1 formula). Paraugam AZO2.3 lādiņnesēju koncentrācija ir  $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  un Holla kustīgums  $18,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (5.4.1(b,c) attēls). Lādiņnesēju koncentrācija un kustīgums samazinās, ja tiek izmantota lielāka vai mazāka  $Q(\text{O}_2)$  par 2,3 sccm. Paraugiem AZO1.5 un AZO3.0 attiecīgās pretestības, lādiņnesēju koncentrācijas un kustīguma vērtības ir  $1,5 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ ,  $4,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $8,6 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  un  $3,8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ,  $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $12,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Paraugam AZO4.5 nav Holla efekta mērījumu, jo Holla spriegums nebija pietiekami liels, lai to varētu precīzi detektēt. Paraugam AZO1.0 elektriskā pretestība bija par augstu, lai to varētu nomērīt. Visiem nomērītajiem paraugiem Holla koeficienta zīme bija negatīva (5.4.2 attēls), norādot uz to, ka tie ir  $n$ -tipa vadītāji un lādiņnesēji ir brīvie elektroni vadītspējas zonā.

Lai Al piemaisījums būtu efektīvs elektronu donors, tam jāaizvieto  $\text{Zn}^{2+}$  jons ZnO kristālrežģī ar  $\text{Al}^{3+}$ , dodot vienu papildus elektronu vadītspējas zonā. Elektronu koncentrācijas samazināšanos AZO1.5 kārtiņā var skaidrot ar stipri palielinātu Al koncentrāciju paraugā (5.2.3(b) attēls). Augstas Al koncentrācijas gadījumā ir iespējama atsevišķu nevadošu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vai  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  fāzu veidošanās, kas noved pie brīvo elektronu koncentrācijas samazināšanās [27]. Iepriekš minētās fāzes var netikt





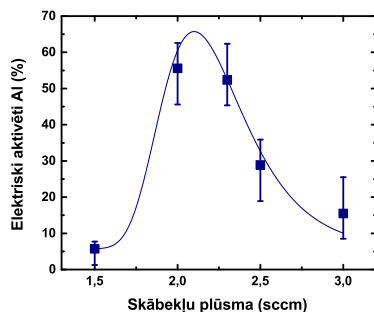
**Att. 5.4.2.** Holla koeficienta atkarība no izmantotās  $Q(O_2)$  AZO kārtiņām.

detektētas XRD difraktogrammās (5.3.1(a) attēls), ja to kristalītu izmēri ir pietiekami mazi un tie ir nelielā koncentrācijā.

Elektronu koncentrācijas samazināšanās pie lielākām  $Q(O_2)$  vērtībām ir saistīta ar Al piemaisījuma oksidāciju. Oksidēts Al piemaisījums ( $Al_2O_3$ ) vairs nepilda donora tipa defekta funkciju [28]. Papildus skābekļa pievienošana izputināšanas atmosfērai samazina arī starpmezgla cinku koncentrāciju pārklājumā, kas ir pašvielas donora tipa defekti ZnO. Pie lielākām  $Q(O_2)$  ir iespējama cinka vakanču un starpmezgla skābekļu veidošanās pārklājumā, kur tie darbotos kā akceptora tipa defekti [29]. Rezultātā reaktīvā procesā izmantojamās  $Q(O_2)$  diapazons ir šaurs, lai iegūtu augstu brīvo elektronu koncentrāciju.

Zinot brīvo elektronu un Al piemaisījumu koncentrācijas, var procentuāli aprēķināt, cik no Al piemaisījumiem ir elektriski aktivēti un darbojas kā elektronu donori (5.4.3 attēls). Augstākā Al aktivācija ir  $\approx 56\%$  paraugam AZO2.0, kas samazinās gan palielinot, gan samazinot  $Q(O_2)$ . Rezultātiem ir samērā liela kļūda, jo Al koncentrācija variē līdz ar  $Q(O_2)$  izmaiņu (5.2.3(b) attēls). Aprēķinos tika izmantota mērķa sastāva Al koncentrācija 2 svara %, jo XRF aprēķinos iegūtajām koncentrāciju vērtībām ir liela kļūda, kas saistīta ar nelielo Al  $K\alpha$  līnijas intensitāti. Tomēr šie rezultāti tika ņemti vērā 5.4.3 grafikā, atliekot asimetriskus kļūdu nogriežņus. Papildus kļūdu rada pašvielas donoru ieguldījums kopējā elektronu koncentrācijā. Tomēr ir sagaidāms, ka tas ir vismaz par kārtu mazāks nekā no Al piemaisījumiem, jo ZnO kārtiņās bez piemaisījumiem elektronu koncentrācijas parasti nepārsniedz  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [30].

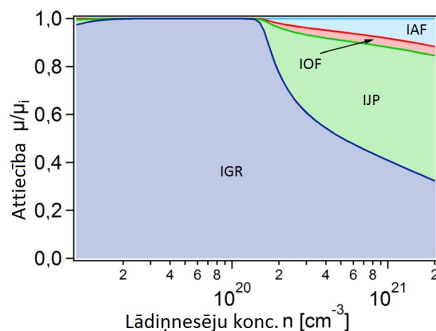
Lai interpretētu  $Q(O_2)$  ietekmi uz elektronu kustīgumu, ir jāapskata tā ietekmējošie mehānismi. Galvenie pašvielas izkliedes mehānismi kristāliskā ZnO, kas dominē elektronu koncentrācijas diapazonā  $n \lesssim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , ir izkliede uz optiskajiem un akustiskajiem fononiem. Diapazonā  $n \gtrsim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  kustīgumu ierobežo izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem [31]. Jāpiemin, ka pie ļoti augstas elektronu koncentrācijas ( $n \gtrsim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) veidojas jonizētu piemaisījumu kompleksi, kas



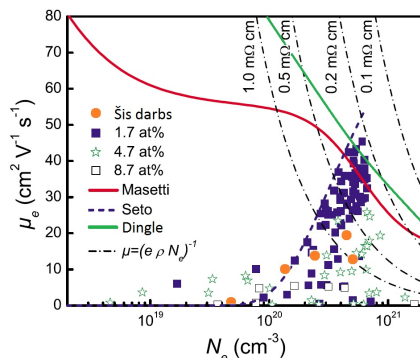
**Att. 5.4.3.** Procentuāla Al piemaisījumu elektriska aktivācija par donora tipa defektu atkarībā no izmantotās  $Q(O_2)$  AZO kārtiņu izgatavošanas laikā.

stiprāk izkliedē elektronus. Savukārt polikristāliskā ZnO kustīgumu ievērojami ietekmē izkliede uz graudu robežām. Elektronu koncentrācijas diapazonā aptuveni no  $1 \times 10^{18}$  līdz  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  polikristāliskā ZnO dominē izkliede uz graudu robežām [32]. Virs  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  izkliede uz graudu robežām pakāpeniski samazinās, jo samazinās potenciāla barjeras augstums, kas seko no formulām 2.14 un 2.15. Visu noteicošo izkliešanas mehānismu ieguldījums kopējā kustīgumā elektronu koncentrācijas diapazonā no  $1 \times 10^{19}$  līdz  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ir redzams attēlā 5.4.4.

No šajā darbā izgatavoto AZO kārtiņu kustīguma vērtību diapazona 5.4.5 grafikā, kur redzama kustīguma atkarība no elektronu koncentrācijas, var secināt, ka



**Att. 5.4.4.** Noteicošo izkliešanas mehānismu (IGR – izkliede uz graudu robežām, IJP – izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem, IAF un IOF – izkliede uz akustiskajiem un optiskajiem fononiem) ieguldījums kopējā kustīgumā polikristāliskam AZO (modificēts no [31]).



**Att. 5.4.5.** Elektronu kustīguma atkarība no to koncentrācijas (modificēts no [34]). Sarkanā nepārtrauktā līnija (—) reprezentē pusempīrisko Masetti līkni izkliedei uz jonizētiem piemaisījumiem un kompleksiem (formula 2.11). Zaļā nepārtrauktā līnija (—) reprezentē analītisku funkciju izkliedei uz jonizētiem piemaisījumiem (formula 2.9). Violetā pārtrauktā līnija (- -) reprezentē izkliedi uz graudu robežām (formula 2.13). Pārtrauktās-punktotās līknes (-·-) reprezentē konstantas pretestības profilus. ● ir šajā darbā izgatavotie paraugi, bet ■ ☆ un □ ir AZO kārtiņas ar dažādu Al koncentrāciju no literatūras [34] salīdzināšanai.

galvenais izkļedes mehānisms ir izkliede uz graudu robežām. Tomēr paraugiem AZO2.0 un AZO2.3 ar elektronu koncentrāciju  $4,6$  un  $4,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  kustīguma vērtības  $14,4$  un  $18,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ir aptuveni 2 reizes mazākas par teorētiski iegūstamajām, kas norāda uz lielu ķērājcentru koncentrāciju uz graudu robežām, jo tur ir lielākā struktūras defektu koncentrācija [33]. Ir iespējama arī papildus izkliede pašos kristālos uz punktveida defektiem un dislokācijām.

Paraugam AZO2.0 Al koncentrācijas vērtība  $4,1 \text{ at.}\%$  (5.2.3(b) attēls) ir virs  $2,0 - 3,0 \text{ at.}\%$ , kas ir limits Al šķīdībai ZnO struktūrā ( $\text{Al}_{\text{Zn}}$ ), bez citu fāzu veidošanās [34, 35]. Pie paaugstinātas Al koncentrācijas ZnO ir novēroti dislokāciju tipa defekti ar lielu koncentrāciju [24]. Kustīguma vērtības sakrīt arī ar literatūras datiem pie Al koncentrācijas  $4,7 \text{ at.}\%$  (5.4.5 attēls). Līdzīgu paraugu izkarsēšana vakuumā aptuveni  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā samazina dislokāciju un punktveida defektu koncentrāciju bez struktūras rekristalizācijas, kas noved pie kustīguma palielināšanās par  $30 - 50 \%$  [32, 36].

AZO kustīguma vērtības 5.4.5 grafikā ir atkarīgas arī no izgatavošanas metodes. Ar pulsējošo lāzera metodi (PLD) ir iespējams iegūt kārtiņas ar augstu kristalizācijas pakāpi un nelielu ķērājcentru koncentrāciju [32]. Ja salīdzina magnetronās metodes ar dažādiem plazmas ierosmes avotiem, tad DC izputināšanas gadījumā AZO kārtiņās ķērājcentru koncentrācija ir lielāka nekā, ja izmanto radio frekvences (rf) jaudas avotu. DC gadījumā ir lielāki katoda spriegumi [4], kas rada

## NODAĻA 5. ZNO:AL (AZO) PLĀNĀS KĀRTIŅAS

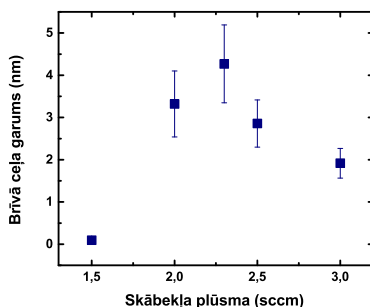
enerģiskus  $O^-$  jonus, kurus paātrina pamatnes virzienā. Stiprāka augošās kārtiņas bombardēšana rada papildus struktūras defektus.

Netika novērota korelācija starp kustīgumu un kristālītu izmēriem (5.3.1(d) attēls), jo varētu domāt, ka kustīgums būs lielāks paraugos ar lielākiem kristālītiem. Tomēr jāpiebilst, ka kristālītu izmēri atbilst izmēram  $c$ -ass virzienā perpendikulāri pamatnei, jo tika izrēķināti no (002) XRD maksimuma, bet vadāmība tika mērīta paralēli pamatnei. Elektronu brīvā ceļa garums, kas tika aprēķināts no formulas 2.7, ir zem 5 nm, norādot uz izkliedēti kristālītu tilpumā (5.4.6 attēls).

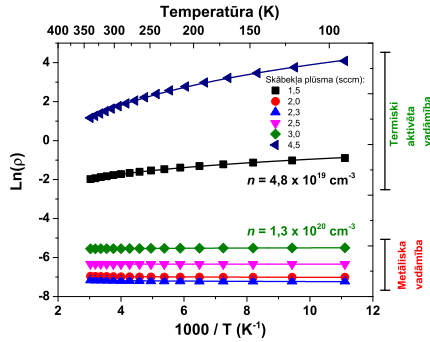
Kustīguma minimums 5.4.1(c) attēlā ir saistīts ar elektronu koncentrācijas samazināšanos, palielinot vai samazinot  $Q(O_2)$ . Elektronu koncentrācijas samazināšanās palielina potenciāla barjeras augstumu uz graudu robežām (2.14 un 2.15 formula). Šāda kustīguma atkarība no  $Q(O_2)$  ir novērota arī citos darbos ar ZnO [37, 38],  $SnO_2$  [39] un  $In_2O_3$  [40].

Lai iegūtu papildus informāciju par elektriskās vadāmības mehānismiem, tika veikti Holla efekta mērījumi atkarībā no temperatūras. Īpatnējā elektriskā pretestība paraugiem ar elektronu koncentrāciju diapazonā no  $1,3$  līdz  $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (300 K) kļūdu robežās nav atkarīga no temperatūras un termiski ierosināms vadāmības mehānisms nav novērojams temperatūras diapazonā no 90 līdz 330 K (5.4.7 attēls). Tas norāda, ka šiem paraugiem ir metāliska vadāmība. Paraugiem AZO1.5 un AZO4.5 vadāmības mehānisms ir termiski ierosināms iepriekš apskatītajā temperatūras diapazonā, jo pretestība samazinās līdz ar temperatūras pieaugumu. Pāreja starp termiski ierosināmu un metālisku vadāmību notiek elektronu koncentrācijas diapazonā starp  $4,7 \times 10^{19}$  un  $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Brīvo elektronu koncentrācija ir no temperatūras neatkarīga paraugiem ar elektronu koncentrāciju virs  $4,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , kas norāda, ka AZO kārtiņas ir pilnībā deģenerētas ar donoru aktivācijas enerģiju tuvu nullei (5.4.8(a) attēls). Paraugam AZO1.5 novērojams neliels koncentrācijas pieaugums diapazonā no 200 līdz 225 K,



**Att. 5.4.6.** Elektronu brīvā ceļa garums atkarībā no izmantotās  $Q(O_2)$  AZO kārtiņu izgatavošanas laikā.

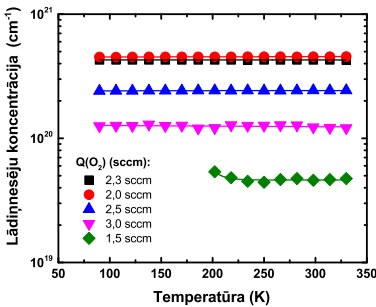


Att. 5.4.7. AZO kārtiņu īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras pie dažādām skābekļa plūsmām.

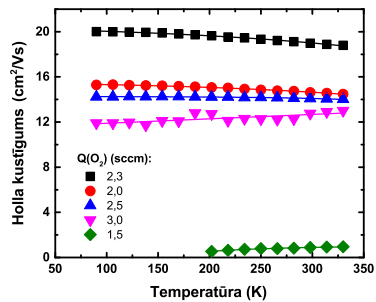
kas ir grūti interpretējams. Visdrīzāk tas ir saistīts ar mērījumu precizitāti, jo Holla spriegums attiecīgajā temperatūras diapazonā bija tuvu detektēšanas robežai. Šim paraugam zem 200 K neizdevās detektēt stabilu Holla spriegumu, līdz ar to nevarēja noteikt elektronu koncentrāciju un kustīgumu.

Kustīguma atkarība no temperatūras mainās atkarībā no elektronu koncentrācijas (5.4.8(b)) attēls). AZO kārtiņām ar lielāku kustīgumu un elektronu koncentrāciju kustīgums samazinās, palielinot temperatūru. Šāda atkarība ir raksturīga metāliem. Tas ir stingrs indikators, ka šajās AZO kārtiņās nozīmīgs ieguldījums kustīgumā ir izkliedei uz režģa svārstībām. Šis izkliedes mehānisms ir vienīgais no

(a)



(b)



Att. 5.4.8. Brīvo elektronu koncentrācija (a) un Holla kustīgums (b) temperatūras diapazonā no 90 līdz 330 K AZO kārtiņām.

noteicošajiem mehānismiem (5.4.4 attēls) deģenerētos pusvadītājos, kura ieguldījums pieaug līdz ar temperatūras palielināšanu (2.12 formula). Paraugiem AZO 3.0 un AZO1.5 kustīgums pieaug, ja temperatūra tiek palielināta. Tas liecina par ieguldījumu no izkliedes uz graudu robežām, jo tā samazinās pie lielākām temperatūrām (2.13 formula).

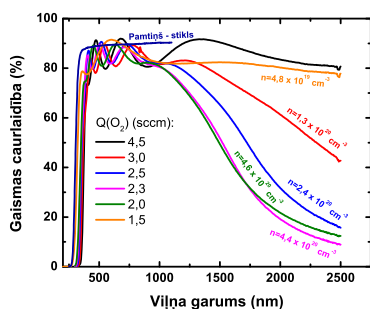
## 5.5 Optiskās īpašības

Gaismas caurlaidības un atstarošanās spektru (250 – 2500 nm) atkarība no izmantotās  $Q(O_2)$  AZO kārtiņām uz stikla ir redzama 5.5.1 attēlā. Spektros ir redzams izteikts interferences efekts, kas liecina par gludu un homogēnu kārtiņas virsmu. Caurlaidība ir aptuveni 85 % pie 550 nm visiem paraugiem. Vidējā atstarošanās redzamās gaismas diapazonā (390 – 750 nm) visiem paraugiem ir aptuveni 10 %. Gan gaismas caurlaidības, gan atstarošanās vērtības labi sakrīt ar literatūrā atrodamiem datiem [41].

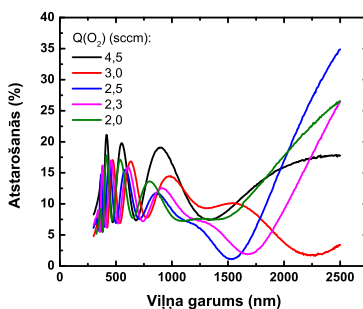
Attēlā 5.5.2 redzami caurlaidības spektri izgatavošanas laikā sildītai (280 °C) un nesildītai AZO kārtiņai ar  $Q(O_2)$  attiecīgi 1,50 un 1,75 sccm. Nesildītai AZO kārtiņai caurlaidība ir ievērojami zemāka pat pie augstākas izmantotās  $Q(O_2)$ . Tas nozīmē, pirmkārt, ka izputināšanas process pie  $Q(O_2) = 1,75$  sccm un zemākām vērtībām ir metāla modā. Otrkārt, neoksidēto Zn atomu desorbcija nenotiek, kārtiņai augot uz nesildītas pamatnes. Caurlaidības samazināšanās redzamās gaismas diapazonā ir skaidrojama ar skābekļa deficītu un Zn fāzes veidošanos AZO kārtiņā. Šis fakts apstiprina to, ka, sildot pamatiņu 280 °C temperatūrā, norit stipra neoksidēto Zn atomu desorbcija no augošās kārtiņas virsmas.

Stāvā absorbcijas mala ultravioletajā daļā ir ZnO fundamentālā absorbcija

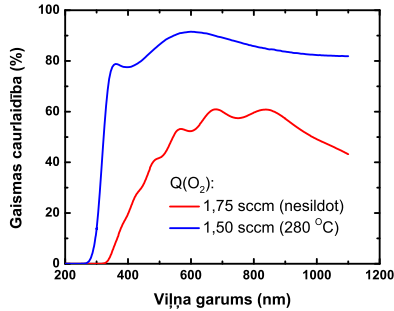
(a)



(b)



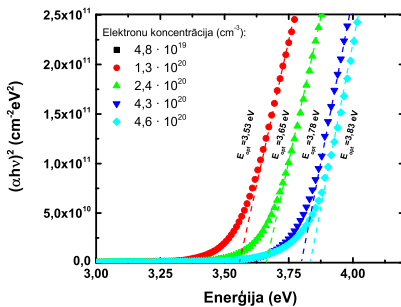
Att. 5.5.1. AZO kārtiņu gaismas caurlaidība (a) un atstarošanās (b) diapazonā no 250 līdz 2500 nm.



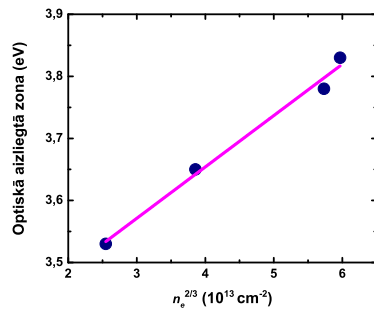
Att. 5.5.2. Pamatnes temperatūras ietekme uz AZO kārtiņu gaismas caurlaidību (200 - 1100 nm).

(5.5.1(a) attēls). Absorbcijas malas nobīdi var izskaidrot ar elektronu koncentrācijas izmaiņu. Absorbcijas koeficients un optiskā aizliegtā zona tika aprēķināta pēc formulām 4.8 un 4.9, izmantojot kāpinātājam  $m$  vērtību 2, jo w-ZnO ir tieša optiskā aizliegtā zona 3,3 – 3,4 eV. Kārtiņām, kas izgatavotas ar  $Q(O_2)$  virs 2,0 sccm, optiskā aizliegtā zona palielinās no 3,53 līdz 3,83 eV, ja elektronu koncentrācija pieaug no  $1,3 \times 10^{20}$  līdz  $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (5.5.3(a) attēls). Tas saistīts ar Burstein-Moss efektu (2.24 formula), ko apstiprina lineārā atkarība starp optisko aizliegto zonu  $E_g^{\text{opt}}$  un  $n_e^{2/3}$ , kas redzama 5.5.3(b) attēlā un seko no formulas 2.26. No šīs taisnes slīpuma koeficienta tika aprēķināta reducētā elektronu efektīvā masa  $m_{VC}^* = 0,47m_e$ .

(a)



(b)



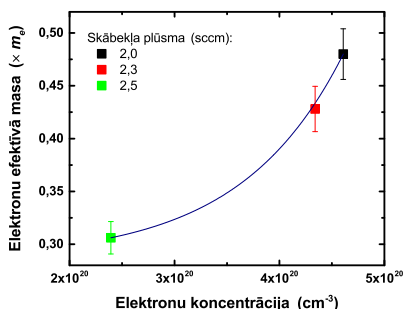
Att. 5.5.3. AZO kārtiņu optiskā aizliegtā zona (a) un tās atkarība no elektronu koncentrācija (b).

## NODAĻA 5. ZNO:AL (AZO) PLĀNĀS KĀRTIŅAS

AZO kārtiņām, kas izgatavotas ar  $Q(O_2)$  zem 2,0 sccm un paaugstinātu Al koncentrāciju, optiskās aizliegtās zonas nobīde īsāko viļņu virzienā nav skaidrojama ar elektronu koncentrācijas izmaiņu un Burstein-Moss efektu. Paraugam AZO1.5 optiskā aizliegtā zona ir palielinājusies līdz 4,22 eV, bet elektronu koncentrācija samazinājusies līdz  $4,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Paraugam AZO1.0 tā ir vēl lielāka – 4,35 eV. Aizliegtās zonas izplešanos var skaidrot ar valentās un vadītspējas zonu nobīdīšanos, veidojoties nesakārtotai ZnO struktūrai. Pie paaugstinātas Al koncentrācijas ZnO struktūra pāriet rentgenstariem amorfā struktūrā un ir iespējama  $Al_2O_3$  vai  $ZnAl_2O_4$  fāzu veidošanās ar aizliegto zonu vērtībām attiecīgi 7,0 – 8,8 eV [42] un 3,8 – 3,9 eV [43]. Nesakārtotā ZnO ir iespējama zemas temperatūras fāze  $ZnO_2$  [28], kurai aizliegtā zona ir vienāda ar 4,5 eV [44].

Infrasakanajā spektra daļā novērojama gaismas caurlaidības samazināšanās un atstarošanās palielināšanās. Tas ir saistīts ar gaismas atstarošanos no brīvo elektronu oscilācijām. Gaismas caurlaidība sāk samazināties pie īsākiem viļņa garumiem paraugiem ar lielāku elektronu koncentrāciju. Rentgenamorfiem AZO pārklājumiem (zem 2,0 sccm  $Q(O_2)$ ) caurspīdība IS reģionā ir aptuveni 80 %, kas liecina par zemu elektronu koncentrāciju.

Elektronu plazmas rezonanses frekvenci var noteikt pie viļņa garuma, kur gaismas caurlaidība un atstarošanās ir ar vienādu vērtību (2.1.5 attēls). Attiecīgajā spektra daļā rezonanses frekvenci un atbilstošo viļņa garumu varēja noteikt paraugiem AZO2.0, AZO2.3 un AZO2.5 –  $9,04 \times 10^{14} \text{ Hz}$  (2085 nm),  $9,29 \times 10^{14} \text{ Hz}$  (2030 nm) un  $8,16 \times 10^{14} \text{ Hz}$  (2315 nm). No formulas 2.21 attiecīgajos paraugos tika aprēķināta elektronu efektīvā masa vadītspējas zonā, izmantojot elektronu koncentrāciju no Holla efekta mērījumiem. Elektronu efektīvā masa strauji palielinās no  $0,31m_e$  līdz  $0,48m_e$ , ja elektronu koncentrācija pieaug no  $2,4$  līdz  $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (5.5.4 attēls). Šis efekts ir izskaidrojams ar neparabolisku vadītspējas zonu [45]. ZnO kristālam elektronu efektīvā masa ir  $0,26m_e$  [46], bet stipri deģenerētām AZO kārtiņām literatūrā



**Att. 5.5.4.** Elektronu efektīvā masa vadītspējas zonā atkarībā no brīvo elektronu koncentrācijas.



**Tabula 5.3.** AZO plāno kārtiņu biezums, Al koncentrācija, kristalītu izmērs, režģa konstante  $c$  un iekšējais spriegums

Paraugs	Biezums (nm)	Al koncentrācija (at.%)	Kristalītu izmērs (nm)	Režģa konstante $c$ (Å)	Iekšējais spriegums (GPa)
AZO1.0	$134 \pm 10$ %	$24 \pm 6$	–	–	–
AZO1.5	206	$12 \pm 3$	$5,2 \pm 4$	5,31	$-4,4 \pm 15$ %
AZO2.0	427	$4 \pm 2$	18,9	5,20	0,3
AZO2.3	475	$1 \pm 2$	22,5	5,20	0,4
AZO2.5	428	$4 \pm 2$	32,0	5,20	0,6
AZO3.0	448	$1 \pm 2$	34,7	5,19	1,0
AZO4.5	386	$2 \pm 2$	55,5	5,18	1,2

atrodamā vērtība ir divas reizes lielāka  $-0,50m_e$  [38], kas saskan ar šajā darbā iegūto pie elektronu koncentrācijas  $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

## 5.6 Kopsavilkums un secinājumi

Tika izpētīta AZO pārklājumu sastāva, struktūras, elektrisko un optisko īpašību atkarība no skābekļa plūsmas vērtības reaktīvās magnetronās izputināšanas atmosfērā. Skābekļa plūsma stipri ietekmē gan AZO kārtiņu sastāvu, gan struktūru. Elektriskās un optiskās īpašības tika skaidrotas ar sastāva un struktūras izmaiņu. Izgatavoto kārtiņu raksturojošie parametri ir apkopoti 5.3 un 5.4 tabulās.

Izgatavošanas process ir piemērots, lai izgatavotu elektrovadošas un gaismu caurlaidīgas AZO kārtiņas. Lai uzlabotu AZO raksturojošās īpašības, būtu jāoptimizē arī citi procesa parametri, kā, piemēram, darba spiediens, pamatnes temperatūra, pamatnes un magnetrona novietojums u.c.

Galvenie secinājumi:

- Zemas skābekļa plūsmas gadījumā AZO kārtiņu struktūra ir rentgenstariem amorfa, jo ir pieaugusi Al/Zn koncentrāciju attiecība, salīdzinot ar mērķa sastāvu (ZnAl 98:2 svara %).
- Ja skābekļa plūsmas palielināšanas rezultātā izputināšanas process pāriet no reaktīvas modas oksīda modā, tad kristalītu pārsvara orientācija  $c$ -ass virzienā palielinās, režģa parametrs  $c$  samazinās un kristalītu izmēri pieaug.
- Zema elektriskā pretestība ( $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ )  $n$ -tipa AZO kārtiņās ir sasniedzama šaurā skābekļa plūsmas diapazonā. Paraugos elektronu kustīgumu galvenokārt

## NODAĻA 5. ZNO:AL (AZO) PLĀNĀS KĀRTIŅAS

ierobežo izkliede uz kristalogrāfiskiem defektiem (graudu robežām, punktveida defektiem, dislokācijām) un sekundāras fāzes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veidošanās. Pāreja starp termiski aktivētu un metālisku vadāmību AZO kārtiņās notiek elektronu koncentrācijas diapazonā starp  $4,7 \times 10^{19}$  un  $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

- AZO kārtiņu gaismas caurlaidība ir aptuveni 85 % redzamās gaismas diapazonā. Elektronu koncentrācijai vadāmības zonā palielinoties no 1,3 līdz  $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , optiskā aizliegtā zona palielinās no 3,53 līdz 3,83 eV.

**Tabula 5.4.** AZO plāno kārtiņu īpatnējā pretestība, lādiņnesēju koncentrācija, kustīgums, Al elektriskā aktivācija, gaismas caurlaidība pie 550 nm un optiskās aizliegtās zonas platums

Paraugs	Īpatnējā pretestība $\times 10^{-3}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Lādiņnesēju konc. $\times 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Kustīgums ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Al elektriskā aktivācija (%)	Gaismas caurlaidība pie 550 nm (%)	Optiskā aizliegtā zona (eV)
AZO1.0	–	–	–	–	$90 \pm 3$	$4,35 \pm 0,05$
AZO1.5	$153 \pm 20 \%$	$0,48 \pm 20 \%$	$0,86 \pm 20 \%$	$6 \pm 10$	85	4,22
AZO2.0	0,94	4,61	14,43	56	86	3,38
AZO2.3	0,76	4,34	18,93	52	88	3,83
AZO2.5	1,69	2,39	15,45	29	89	3,78
AZO3.0	3,81	1,29	12,75	16	89	3,65
AZO4.5	24659	–	–	–	84	3,53

## Literatūra

- [1] V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, B. Szyszka, B. Rech, J. Hüpkes, G. Schöpe, H. Stiebig, ZnO: Al films deposited by in-line reactive AC magnetron sputtering for a-Si: H thin film solar cells, *Thin Solid Films* 496 (1) (2006) 16–25.
- [2] R. Sitko, B. Zawisza, *Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Spectroscopy*, InTech, 2012.
- [3] R. Wendt, K. Ellmer, Desorption of Zn from a growing ZnO: Al-film deposited by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 93 (1) (1997) 27–31.
- [4] K. Ellmer, Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (4) (2000) R17.
- [5] S. Mandal, R. K. Singha, A. Dhar, S. K. Ray, Optical and structural characteristics of ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering, *Materials Research Bulletin* 43 (2) (2008) 244–250.
- [6] S. Singh, R. S. Srinivasa, S. S. Major, Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 515 (24) (2007) 8718–8722.
- [7] E. Arakelova, A. Khachatryan, A. Kteyan, K. Avjyan, S. Grigoryan, ZnO film deposition by DC magnetron sputtering: Effect of target configuration on the film properties, *Thin Solid Films* 612 (2016) 407–413.
- [8] R. Hong, H. Qi, J. Huang, H. He, Z. Fan, J. Shao, Influence of oxygen partial pressure on the structure and photoluminescence of direct current reactive magnetron sputtering ZnO thin films, *Thin Solid Films* 473 (1) (2005) 58–62.
- [9] M. Yuste, R. E. Galindo, I. Caretti, R. Torres, O. Sánchez, Influence of the oxygen partial pressure and post-deposition annealing on the structure and optical properties of ZnO films grown by dc magnetron sputtering at room temperature, *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2) (2011) 025303.
- [10] Y.-N. Xu, W. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals, *Physical Review B* 48 (7) (1993) 4335.
- [11] G. Fang, D. Li, B. L. Yao, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum* 68 (4) (2002) 363–372.
- [12] S. Youssef, P. Combette, J. Podlecki, R. A. Asmar, A. Foucaran, Structural and optical characterization of ZnO thin films deposited by reactive RF magnetron sputtering, *Crystal Growth and Design* 9 (2) (2008) 1088–1094.

## LITERATŪRA

---

- [13] C.-H. Chao, P.-W. Chi, D.-H. Wei, Investigations on the Crystallographic Orientation Induced Surface Morphology Evolution of ZnO Thin Films and Their Wettability and Conductivity, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (15) (2016) 8210–8219.
- [14] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, Control of preferred orientation for ZnO films: control of self-texture, *Journal of Crystal Growth* 130 (1-2) (1993) 269–279.
- [15] Y. Kajikawa, Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films, *Journal of Crystal Growth* 289 (1) (2006) 387–394.
- [16] M. Wang, L. Jiang, Y. Wang, E. J. Kim, S. H. Hahn, Growth Mechanism of Preferred Crystallite Orientation in Transparent Conducting ZnO: In Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (10) (2015) 3022–3028.
- [17] T. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Characterisation of DC reactive magnetron sputtered ZnO films prepared at different oxygen pressures, *Phys. Stat. Sol. (a)* 173 (2) (1999) 425–436.
- [18] M. Brett, R. Parsons, Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films, *Journal of Materials Science* 22 (10) (1987) 3611–3614.
- [19] L. Li, Y. Zhao, X. Chen, J. Sun, X. Zhang, Effects of oxygen flux on the Aluminum doped Zinc Oxide thin films by direct current magnetron sputtering, *Physics Procedia* 32 (2012) 687–695.
- [20] L.-J. Meng, M. Dos Santos, Characterization of ZnO films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different oxygen partial pressures, *Vacuum* 46 (8-10) (1995) 1001–1004.
- [21] K. Ellmer, T. Welzel, Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment, *Journal of Materials Research* 27 (5) (2012) 765–779.
- [22] J. Cuomo, R. Gambino, J. Harper, J. Kuptsis, Origin and effects of negative ions in the sputtering of intermetallic compounds, *IBM Journal of Research and Development* 21 (6) (1977) 580–583.
- [23] P. Pokorný, J. Bulíř, J. Lančok, J. Musil, M. Novotný, Generation of positive and negative oxygen ions in magnetron discharge during reactive sputtering of alumina, *Plasma Processes and Polymers* 7 (11) (2010) 910–914.
- [24] S. Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, Atomic structures of supersaturated Zn O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions, *Journal of Applied Physics* 103 (1) (2008) 014309.

- [25] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties, *J. Appl. Phys.* 83 (2) (1998) 1087–1095.
- [26] G.-X. Liang, P. Fan, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, Z.-H. Zheng, The influence of film thickness on the transparency and conductivity of Al-doped ZnO thin films fabricated by ion-beam sputtering, *Journal of Electronic Materials* 40 (3) (2011) 267–273.
- [27] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schieck, S. Fiechter, Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO: Al films, *Thin Solid Films* 247 (1) (1994) 15–23.
- [28] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (21) (2001) 3097.
- [29] K. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G. Farlow, B. Svensson, A. Y. Kuznetsov, Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation, *Physical Review B* 86 (12) (2012) 121203.
- [30] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on progress in physics* 72 (12) (2009) 126501.
- [31] A. Bikowski, K. Ellmer, Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films, *Journal of Applied Physics* 116 (14) (2014) 143704.
- [32] K. Ellmer, R. Mientus, Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide, *Thin solid films* 516 (14) (2008) 4620–4627.
- [33] F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors, *Journal of Applied Physics* 94 (12) (2003) 7768–7777.
- [34] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, W. Möller, Achieving high free electron mobility in ZnO: Al thin films grown by reactive pulsed magnetron sputtering, *Applied Physics Letters* 94 (4) (2009) 042103.
- [35] S. Cornelius, M. Vinnichenko, Al in ZnO—From doping to alloying: An investigation of Al electrical activation in relation to structure and charge transport limits, *Thin Solid Films* 605 (2016) 20–29.

- [36] K. Ellmer, G. Vollweiler, Electrical transport parameters of heavily-doped zinc oxide and zinc magnesium oxide single and multilayer films heteroepitaxially grown on oxide single crystals, *Thin Solid Films* 496 (1) (2006) 104–111.
- [37] Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. Granqvist, Optical properties of sputter-deposited ZnO: Al thin films, *Journal of applied physics* 64 (10) (1988) 5117–5131.
- [38] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, I. Sieber, Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO: Al films, *Thin Solid Films* 342 (1) (1999) 167–173.
- [39] B. Stjerna, C. Granqvist, Optical and electrical properties of SnOx thin films made by reactive RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 193 (1990) 704–711.
- [40] K. Tominaga, T. Ueda, T. Ao, M. Kataoka, I. Mori, ITO films prepared by facing target sputtering system, *Thin Solid Films* 281 (1996) 194–197.
- [41] Y. Okuhara, H. Matsubara, M. Takata, Near-infrared reflection from Al-doped ZnO films prepared by multi-target reactive sputtering, in: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 18, IOP Publishing, 2011, p. 092018.
- [42] E. O. Filatova, A. S. Konashuk, Interpretation of the changing the band gap of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depending on its crystalline form: connection with different local symmetries, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (35) (2015) 20755–20761.
- [43] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *New Journal of Physics* 13 (6) (2011) 063002.
- [44] W. Chen, Y. Lu, M. Wang, L. Kroner, H. Paul, H.-J. Fecht, J. Bednarcik, K. Stahl, Z. Zhang, U. Wiedwald, et al., Synthesis, thermal stability and properties of ZnO nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (4) (2009) 1320–1324.
- [45] C. A. Niedermeier, S. Rhode, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, M. A. Moram, Electron effective mass and mobility limits in degenerate perovskite stannate BaSnO<sub>3</sub>, *Physical Review B* 95 (16) (2017) 161202.
- [46] B. Meyer, H. Alves, D. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, et al., Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO, *physica status solidi (b)* 241 (2) (2004) 231–260.

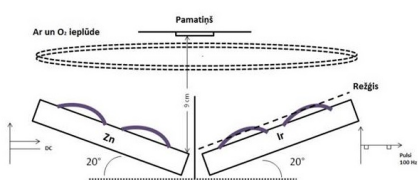
## 6. nodaļa

# ZnO:Ir un Zn-Ir-O plānās kārtnas

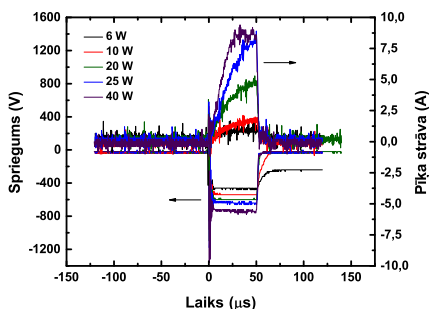
### 6.1 Kārtnu izgatavošanas parametri

Darbā tika izgatavotas divas paraugu sērijas, kuras atšķirās gan ar Ir koncentrācijas diapazonu, gan ar izgatavošanas parametriem un ģeometriju. Pirmā paraugu sērija (ZnO:Ir) tika izgatavota ar relatīvi nelielu Ir koncentrāciju, to palielinot ar mazu soli, lai precīzi izpētītu ZnO struktūras un īpašību izmaiņu. Otrā sērija (Zn-Ir-O) tika izgatavota plašā Ir koncentrācijas diapazonā līdz aptuveni 66 at.%, lai Zn/Ir koncentrāciju attiecība atbilstu  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  savienojumam.

(a)



(b)



**Att. 6.1.1.** Divu magnetronu kop-izputināšanas shēma (a). Sprieguma un strāvas impulsi, izputinot Ir mērķi zemas frekvences (100 Hz) impulsa režīmā pie dažādām jaudām (b).

## NODAĻA 6. ZNO:IR UN ZN-IR-O PLĀNĀS KĀRTIŅAS

**Tabula 6.1.** ZnO:Ir plāno kārtiņu konstantie izgatavošanas parametri

izgatavošanas metode	reaktīva magnetronā kop-izputināšana
pamatnes	stikls, Si, Ti
mērķi	Zn, tīrība 99,95 svara % Ir, tīrība 99,6 svara % (145 mm × 92 mm × 3 mm)
Zn mērķa izputināšanas jauda	200 W
darba spiediens	10 mTorr
Q(Ar) un parciālais spiediens	20 sccm, 8,45 mTorr
Q(O <sub>2</sub> ) un parciālais spiediens*	10 sccm, 1,55 mTorr
distance starp mērķa virsmām un pamatni	9 cm

\* Skābekļa parciālais spiediens tika nomērīts pirms procesa. Procesā laikā tas var nedaudz mainīties.

Plānās kārtiņas ar nelielu Ir koncentrāciju tika uzklātas uz stikla, Si un Ti pamatnēm ar reaktīvo magnetrono kop-izputināšanu no Zn (tīrība 99,95 svara %, American Elements) un Ir (tīrība 99,6 svara %) metāla mērķiem (145 mm × 92 mm × 3 mm) Ar + O<sub>2</sub> atmosfērā (6.1.1(a) attēls). Paraugi tika izgatavoti gan uz nesildītām, gan uz 300 °C uzsildītām pamatnēm. Uzputināšana noritēja 10 mTorr spiedienā un attālums no mērķu virsmām līdz pamatnēm bija aptuveni 9 cm. Zn mērķis tika putināts ar 200 W jaudu nemainīgā DC režīmā. Lai variētu Zn un Ir koncentrāciju attiecību kārtiņās, Ir mērķis tika putināts ar jaudu, kura svārstījās no 6 līdz 70 W zemas frekvences (100 Hz) impulsu režīmā (6.1.1(b) attēls). Ar un O<sub>2</sub> gāzu plūsmas tika uzturētas nemainīgas, attiecīgi 20 sccm un 10 sccm. Tā kā ZnO:Ir paraugu izgatavošanas mērķis bija iegūt *p*-tipa vadošas kārtiņas, tad O<sub>2</sub> pret Ar plūsmu attiecība tika izvēlēta relatīvi liela, lai ZnO struktūrā neveidotos pašvielas donora tipa defekti, piemēram, starpmezgla cinki. Daļēji caurspīdīgs metāla režģis tika novietots virs Ir mērķa, lai sasniegtu zemas Ir koncentrācijas un samazinātu izputināto Ir atomu skaitu, kas nokļūst līdz pamatnei, jo attiecīgajos procesa apstākļos Ir mērķa izputināšanas ātrums bija ievērojami lielāks salīdzinot ar Zn. Konstantie un mainīgie izgatavošanas parametri ir apkopoti 6.1 un 6.2 tabulās kārtiņām ar nelielu Ir koncentrāciju.

**Tabula 6.2.** ZnO:Ir plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri

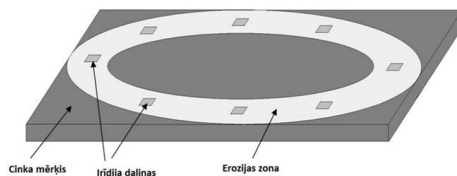
Paraugs	Ir mērķa jauda (W)	Ir mērķa potenciāls (V)	Zn mērķa potenciāls (V)	Temperatūra (°C)	Uzklāšanas laiks (min)
ZnO <sub>x</sub>	0	0	467 ± 15	nesildot	120
ZnO:Ir6	6 ± 3	471 ± 5	472	nesildot	120
ZnO:Ir10	10	534	481	nesildot	120



Tabula 6.2. ZnO:Ir plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri

Paraugs	Ir mērķa jauda (W)	Ir mērķa potenciāls (V)	Zn mērķa potenciāls (V)	Temperatūra (°C)	Uzklāšanas laiks (min)
ZnO:Ir20	20	603	478	nesildot	120
ZnO:Ir25	25	656	418	nesildot	30
ZnO:Ir40	40	727	483	nesildot	120
ZnO:Ir70	70	879	461	nesildot	120
ZnO <sub>x</sub> (300)	0	0	435	296 ± 10	30
ZnO:Ir6(300)	6	470	437	291	30
ZnO:Ir10(300)	10	535	432	298	30
ZnO:Ir20(300)	20	606	432	286	30
ZnO:Ir25(300)	25	660	436	296	30
ZnO:Ir40(300)	40	747	433	304	30
ZnO:Ir50(300)	50	791	434	288	30
ZnO:Ir70(300)	70	874	478	296	30

Kārtiņu sērija plašā Ir koncentrācijas diapazonā tika izgatavota ar vienu magnetronu un par mērķi tika izmantots Zn (tīrība 99,95 svara %), uz kura virsmas tika novietotas plakanas Ir (tīrība 99,6 svara %) daļiņas (6.1.2 attēls). Irīdija daļiņas izvietoja simetriski pa mērķa erozijas zonu. Atkarībā no daļiņu skaita, tika variēta laukuma attiecība  $S_{Ir}/S_{Er.z.}$  diapazonā no 0,7 līdz 14,6 %, lai kontrolētu Ir koncentrāciju pārklājumos. Paraugi tika izgatavoti pie trīs dažādām  $Q(O_2)/Q(Ar)$  attiecībām – 5/20, 10/20 un 10/10. Lai izgatavotu tīru IrO<sub>2-x</sub>, Zn mērķis tika nomainīts pret Ir. Konstantie un mainīgie izgatavošanas parametri ir apkopoti 6.3 un 6.4 tabulās kārtiņām ar plašu Ir koncentrācijas diapazonu.



Att. 6.1.2. Zn mērķis ar Ir daļiņām uz mērķa erozijas zonas.

## NODAĻA 6. ZNO:IR UN ZN-IR-O PLĀNĀS KĀRTIŅAS

**Tabula 6.3.** Zn-Ir-O plāno kārtiņu konstantie izgatavošanas parametri

izgatavošanas metode	reaktīva DC magnetronā uzputināšana
pamatnes	stikls, Si, Ti, poliimīda plēve
mērķis	Zn, tīrība 99,95 svara %, ar Ir daļiņām, tīrība 99,6 svara %, uz erozijas zonas (145 mm × 92 mm × 3 mm)
mērķa izputināšanas jauda	100 W
darba spiediens	10 mTorr
distance starp mērķa virsmām un pamatni	5 cm

**Tabula 6.4.** Zn-Ir-O plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri

Paraugs	$S_{Ir}/S_{Er.z.}$	$Q(O_2)/Q(Ar)$	Mērķa potenciāls (V)	Temperatūra (°C)	Uzklāšanas laiks (min)
ZnO <sub>x</sub>	0	10/20	306 ± 10	nesildot	20
ZnO <sub>x</sub> (300)	0	10/20	314	298 ± 10	20
ZnIrO0.7(1/2)	0,7 ± 1,0	10/20	377	nesildot	20
ZnIrO0.7(1/4)	0,7	5/20	384	nesildot	20
ZnIrO0.7(1/1)	0,7	10/10	364	nesildot	20
ZnIrO1,5(1/4)	1,5	5/20	389	nesildot	20
ZnIrO1,5(1/2)	1,5	10/20	388	nesildot	20
ZnIrO1,5(1/1)	1,5	10/10	373	nesildot	20
ZnIrO3,0(1/4)	3,0	5/20	397	nesildot	20
ZnIrO3,0(1/2)	3,0	10/20	397	nesildot	20
ZnIrO3,0(1/1)	3,0	10/10	383	nesildot	20
ZnIrO5,8(1/4)	5,8	5/20	399	nesildot	10
ZnIrO5,8(1/2)	5,8	10/20	398	nesildot	10
ZnIrO5,8(1/1)	5,8	10/10	385	nesildot	10
ZnIrO7,7(1/4)	7,7	5/20	403	nesildot	5
ZnIrO7,7(1/2)	7,7	10/20	405	nesildot	5
ZnIrO7,7(1/1)	7,7	10/10	390	nesildot	5
ZnIrO9.6(1/4)	9,6	5/20	406	nesildot	5
ZnIrO9.6(1/2)	9,6	10/20	408	nesildot	5
ZnIrO9.6(1/1)	9,6	10/10	397	nesildot	5
ZnIrO12.2(1/4)	12,2	5/20	416	nesildot	5
ZnIrO12.2(1/2)	12,2	10/20	416	nesildot	5
ZnIrO12.2(1/1)	12,2	10/10	405	nesildot	5
ZnIrO14.6(1/4)	14,6	5/20	419	nesildot	3
ZnIrO14.6(1/2)	14,6	10/20	420	nesildot	3
ZnIrO14.6(1/1)	14,6	10/10	411	nesildot	3

Tabula 6.4. Zn-Ir-O plāno kārtiņu mainīgie izgatavošanas parametri

Paraugs	$S_{Ir}/S_{Er.z.}$	$Q(O_2)/Q(Ar)$	Mērķa potenciāls (V)	Temperatūra ( $^{\circ}C$ )	Uzklāšanas laiks (min)
ZnIrO <sub>5.8</sub> (300)	5,8	10/20	417	301	5
ZnIrO <sub>12.2</sub> (300)	12,2	10/20	415	308	5
IrO <sub>2-x</sub>	100	10/20	472	nesildot	3
IrO <sub>2-x</sub> (300)	100	10/20	472	300	5

## 6.2 Sastāva analīze

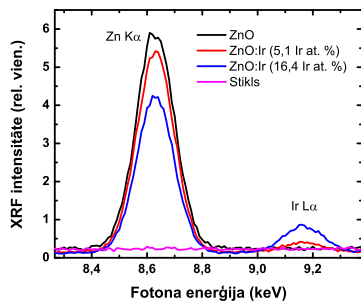
Paraugu XRF spektros tika detektētas labi izšķiramas Zn K un Ir L fluorescences līnijas (6.2.1(a) attēls), no kuru intensitātēm programmatūra aprēķināja Ir/Zn atomāro koncentrāciju attiecības.

Nesildītiem ZnO:Ir paraugiem Ir koncentrācija pieauga no 0,0 līdz 16,4 at.%, palielinot jaudu uz Ir mērķa no 0 līdz 70 W (6.2.1(b) attēls). Ir koncentrācija ir jutīga pret izmantoto jaudu uz Ir mērķa, kas ļauj precīzi to kontrolēt. Kļūdu nogriežņi 6.2.1(b) grafikā atspoguļo Ir koncentrācijas variāciju attiecīgajā paraugā, ko var skaidrot ar divu magnetrona konfigurāciju. Šo koncentrācijas nevienmērīgumu varētu atrisināt rotējošs vai horizontāli kustīgs paraugu turētājs. Pie 300 °C izgatavotiem paraugiem Ir koncentrācija ir diapazonā no 0,0 līdz 24,1 at. %, ja Ir mērķa jaudu palielina no 0 līdz 70 W. Ir koncentrācijas diapazona atšķirība no nesildītajiem paraugiem ir skaidrojama ar to, ka tika nedaudz izmainīta magnetronu ģeometrija starp paraugu sēriju izgatavošanām.

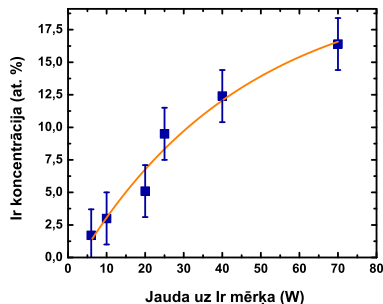
Kārtiņu biezums un uzputināšanas ātrums strauji pieaug līdz ar nelielu Ir pievienošanu, ko visdrīzāk var skaidrot ar kārtiņas strauju blīvuma izmaiņu. Uzputināšanas ātrums sasniedz konstantu vērtību pie lielākām Ir mērķa jaudām (6.2.1(c) attēls).

Zn-Ir-O kārtiņās Ir koncentrācija ir no 3 līdz 4 reizēm lielāka salīdzinājumā ar Ir daudzumu uz mērķa erozijas zonas ( $S_{Ir}/S_{Er.z.}$ ), kas redzams 6.2.1(d) attēlā. Tas norāda, ka konkrētajos apstākļos Ir izputinās ātrāk, salīdzinot ar Zn. No literatūras zināms, ka Zn izputināšanas koeficients ir aptuveni 4,5 reizes lielāks par Ir pie vienas un tās pašas Ar jonu enerģijas. Tas nesaskan ar eksperimenta rezultātiem 6.2.1(d) attēlā. To var izskaidrot ar to, ka Ir ir vājāks reducētājs par Zn un uz mērķa virsmas oksidējas mazākā mērā. Šādā gadījumā Ir izputinās no metāla fāzes, bet Zn no oksidētas. Oksīdiem izputināšanās ātrumi ir krietni mazāki nekā metāliem, jo kovalentā un jonu saite ir stiprākas par metālisko saiti. Ir koncentrācijas atkarība no  $Q(O_2)/Q(Ar)$  (6.2.1(d) attēls) arī apstiprina to, ka Zn mērķis oksidējas stiprāk. Pie lielākas  $Q(O_2)/Q(Ar)$  attiecības Ir koncentrācija pie nemainīgas Ir mērķa jaudas ir lielāka.

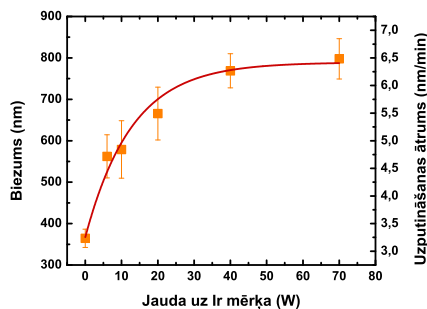
(a)



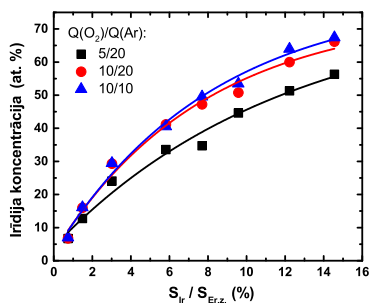
(b)



(c)



(d)



**Att. 6.2.1.** Zn Kα un Ir Lα fluorescences līnijas ZnO:Ir paraugu XRF spektros (a). Ir koncentrācija atkarībā no jaudas uz Ir mērķa (b). ZnO:Ir kārtiņu biezums un uzputināšanas ātrums atkarībā no jaudas uz Ir mērķa (c). Ir koncentrācija atkarībā no irīdija daudzuma uz Zn mērķa erozijas zonas (d).

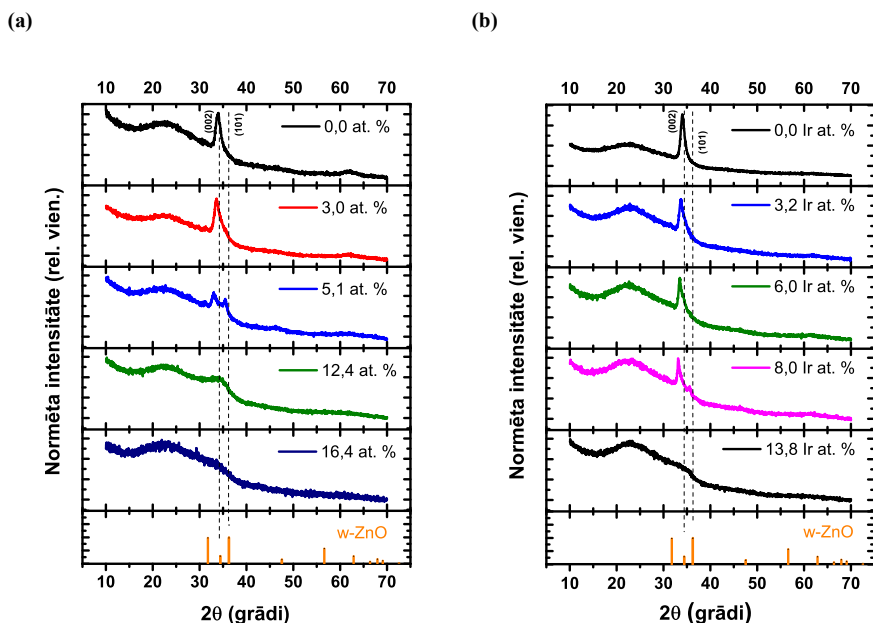
### 6.3 Strukturālie pētījumi

Pēc Ir ievadišanas ZnO kārtiņu struktūrā var paredzēt, ka kristāliskas fāzes veidošanās tiks traucēta, jo Ir un Zn nesakrīt dabiskā valence un jonu rādiusi ir atšķirīgi. Ja precīzi izvēlēta Ir koncentrācija, ir iespējams izgatavot polikristālisku ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> plāno kārtiņu ar pulsējošā lāzera uzklāšanas (PLD) metodi pie 973 K [1], bet nesildot pamatni plānā kārtiņa ir amorfs vai nanokristālisks divu fāžu maisījums ZnO:IrO<sub>2</sub> [2].

### 6.3.1 Rentgenstaru difrakcijas mērījumi (XRD)

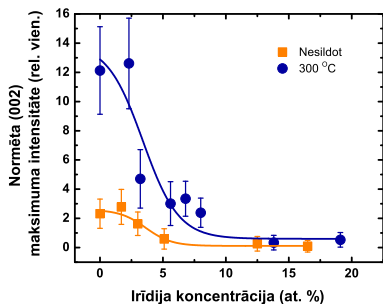
Uz stikla izgatavoto ZnO:Ir plāno kārtiņu struktūra tika pētīta ar XRD metodi un difraktogrammas diapazonā  $10 - 70^\circ$  ir redzamas 6.3.1 attēlā. Nesildītos paraugos ar nelielām Ir koncentrācijām (0,0 – 3,0 at.%) pastāv kristāliska fāze un difraktogrammās ir redzams difrakcijas maksimums pie  $34,1^\circ$ , kas atbilst vurcīta tipa struktūras (002) plaknei un norāda uz to, ka kristālitī ir orientēti  $c$ -ass virzienā perpendikulāri pamatnes plaknei (6.3.1(a) attēls). Tomēr (002) maksimuma intensitāte ir neliela un salīdzināma ar stikla pamatnes plato maksimumu pie  $23^\circ$ . Tas norāda, ka šie paraugi satur arī amorfu un/vai nanokristālisku fāzi. Palielinot Ir koncentrāciju līdz 5,1 at.%, kristālitu pārsvara orientācija  $c$ -ass virzienā samazinās, jo parādās papildus maksimums pie  $35,4^\circ$ , kas atbilst  $w$ -ZnO (101) plaknei. Turpinot palielināt Ir koncentrāciju, plānās kārtiņas kļūst rentgenstariem amorfas. Pie  $300^\circ\text{C}$  izgatavotajām ZnO:Ir kārtiņām gan difraktogrammas, gan to izmaiņas, palielinot Ir koncentrāciju, ir kvalitatīvi vienādas, salīdzinot ar nesildītām kārtiņām (6.3.1(b) attēls).

Ar mērķi precīzi noteikt difrakcijas maksimuma (002) intensitāti, pozīciju un pusplatumu, asimetriskie (002) maksimuma profili tika aproksimēti ar asimetrisku Gausa funkciju [3]. Maksimuma (002) intensitāte samazinās līdz ar Ir koncentrācijas

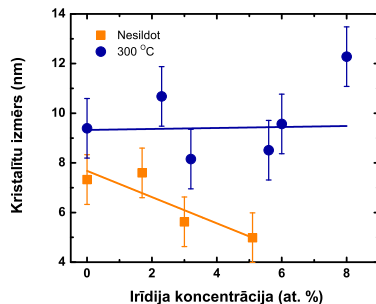


**Att. 6.3.1.** XRD difraktogrammas ZnO:Ir kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes  $300^\circ\text{C}$  temperatūrā (b).

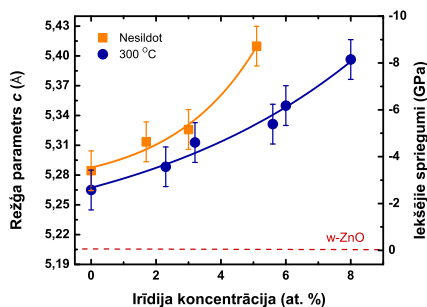
(a)



(b)



(c)



**Att. 6.3.2.** Difrakcijas maksimuma (002) intensitātes (a), kristalītu izmēra (b) un režģa parametra  $c$  atkarība no Ir koncentrācijas ZnO:Ir kārtiņās.

palielināšanu. Intensitāte ir lielāka kārtiņām, kas izgatavotas pie 300 °C (6.3.2(a) attēls).

Nesildītiem paraugiem maksimuma pusplatums palielinās, bet pie 300 °C izgatavotajiem kļūdu robežās nemainās, ja Ir koncentrācija palielinās. Kristalītu izmēri [002] virzienā tika aprēķināti izmantojot Šerera formulu 4.2. Kristalītu izmēri nesildītiem paraugiem samazinās no 7,5 līdz 5,0 nm Ir koncentrācijas diapazonā no 0,0 līdz 5,1 at.% (6.3.2(b) attēls). Pie 300 °C izgatavotajām kārtiņām kristalītu izmēri vidēji ir 9 nm Ir koncentrācijas diapazonā no 0,0 līdz 8,0 at.%. Rezultāti, kas iegūti no Šerera formulas, norāda, ka ZnO:Ir kārtiņās (nesildītām zem 5,1 Ir at.% un zem 8,0 Ir at.% pie 300 °C izgatavotām) ir nanokristāli ar w-ZnO struktūru.

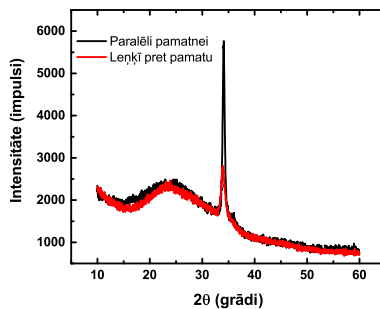
Maksimuma (002) pozīcija nobīdās zemāko leņķu virzienā gan nesildītiem, gan pie 300 °C izgatavotajiem paraugiem, ja Ir koncentrācija tiek palielināta. Režģā

parametrs  $c$  nesildītiem paraugiem palielinās no 5,28 līdz 5,41 Å, ja Ir koncentrācija palielinās no 0,0 līdz 5,1 at.%, bet pie 300 °C izgatavotajiem paraugiem no 5,26 līdz 5,40 Å, ja Ir koncentrācija palielinās no 0,0 līdz 8,0 at.% (6.3.2(c) attēls). Tomēr no grafika redzams, ka parametrs  $c$  pie 300 °C izgatavotajām kārtiņām ir tuvāks w-ZnO kristāla vērtībai pie jebkuras Ir koncentrācijas. Režģa parametra  $a$  vērtību ir iespējams aprēķināt ar formulu 5.2, izmantojot nesildītā parauga (5,1 Ir at.%) un sildītā parauga (8,0 Ir at.%) difraktogrammas ar papildus (101) maksimumu. Aprēķinātais parametrs  $a$  abiem paraugiem ir 3,30 Å. Parametri  $a$  un  $c$  visiem paraugiem ir lielāki par w-ZnO kristāla režģa parametriem  $a = 3,25$  Å un  $c = 5,21$  Å [4], kas norāda uz režģa elementāršūnas paplašināšanos Ir piemaisījumu dēļ. Iekšējie spriegumi plānajās kārtiņās tika aprēķināti no divasu deformācijas modeļa (5.3 un 5.4 formulas) un to atkarība no Ir koncentrācijas ir redzama 6.3.2(c) attēlā.

Attēlā 6.3.2 iegūtie rezultāti norāda, ka pie 300 °C izgatavotajām ZnO:Ir kārtiņām w-ZnO struktūra veidojas ar augstāku kristalizācijas pakāpi un saglabājas platākā Ir koncentrācijas diapazonā. Tas ir tādēļ, ka, palielinot pamatnes temperatūru, uzklātajiem atomiem uz kārtiņas virsmas piemīt papildus kustīgums, kas ļauj sasniegt termodinamiski izdevīgāko pozīciju atomu režģī. Šādā gadījumā kristālīti aug lielāki un kopējā kristalizācija uzlabojas.

Nelielais kristalītu izmērs ( $\approx 7$  nm) un zemā (002) maksimuma intensitāte fīrai, nesildītai ZnO<sub>x</sub> kārtiņai ir saistīta ar magnetrona novietojumu pret pamatni (6.1.1(a) attēls). Grafikā 6.3.3 redzams, ja magnetrons tiek novietots centrā paralēli pamatnei, tad (002) maksimuma pusplatums samazinās un intensitāte palielinās salīdzinot ar pozīciju, kas tika izmantota ZnO:Ir sērijas izgatavošanā, kur magnetrons ir nobīdīts par 5 cm sāpus un 20 ° leņķī pret pamatni. Šāds efekts ir novērots arī citā darbā [5], kur tika izmantota reaktīvā izpušināšana magnetronam atrodoties leņķī pret pamatni.

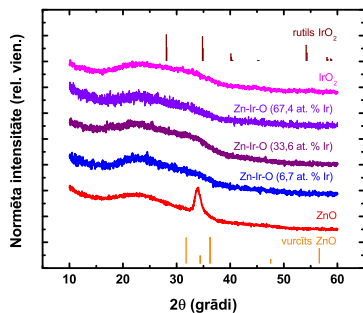
Zn-Ir-O paraugiem XRD difraktogrammas plašā Ir koncentrācijas diapazonā ir redzamas 6.3.4 attēlā. Rentgenstariem amorfā struktūra saglabājas līdz aptuveni 65



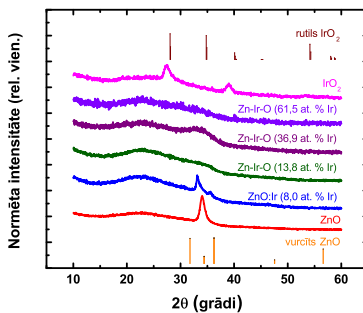
**Att. 6.3.3.** ZnO<sub>x</sub> kārtiņām XRD difraktogrammas atkarībā no magnetrona pozīcijas pret pamatni – centrā un paralēli (a), nobīdīts par 5 cm un 20 ° leņķī (b).

## NODAĻA 6. ZNO:IR UN ZN-IR-O PLĀNĀS KĀRTIŅAS

(a)



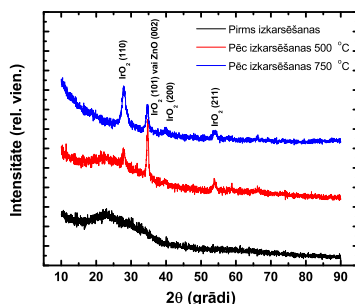
(b)



**Att. 6.3.4.** XRD difraktogrammas Zn-Ir-O kārtiņām plašā Ir koncentrācijas diapazonā, kas izgatavotas uz nesildītām stikla pamatnēm (a) un uz pamatnēm 300 °C temperatūrā (b).

at.% gan nesildītiem, gan sildītiem paraugiem. Nevienā no paraugiem netika novērotas kristāliskas Zn, Ir, IrO<sub>2</sub> vai ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fāzes. Nesildīta IrO<sub>2-x</sub> kārtiņa ir rengenstariem amorfā, bet sildītas IrO<sub>2-x</sub> kārtiņas difraktogrammā ir redzami 2 maksimumi pie aptuveni 27,5 ° un 39,0 °, kuri atbilst attiecīgi rutila (r-IrO<sub>2</sub>) struktūras (110) un (200) plaknēm.

Paraugs ar 61,5 Ir at.% tika izkarsēts ar mērķi iegūt kristālisku ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> struktūru. No literatūras zināms [2], ka polikristālisku ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kārtiņu var iegūt, sildot pamatni 700 °C temperatūrā izgatavošanas laikā. Paraugs (61,5 Ir at.%) uz stikla



**Att. 6.3.5.** XRD difraktogrammas Zn-Ir-O kārtiņai ar 61,5 Ir at.% pirms un pēc izkarsēšanas 500 °C (20 h, gaisā) un 750 °C (5 h, gaisā).



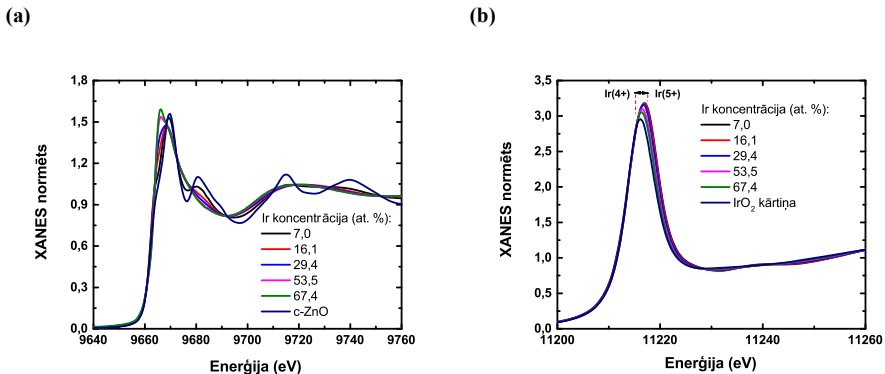
pamatnes tika izkarsēts 500 °C, 20 h, gaisā, bet uz Si pamatnes 750 °C, 5 h, gaisā. Izkarsētajiem paraugiem XRD difraktogrammās ir redzami IrO<sub>2</sub> rutila struktūras maksimumi, kas atbilst (110), (200) un (211) plaknēm (6.3.5 attēls). Maksimums pie 34,8 ° atbilst gan IrO<sub>2</sub> (101) plaknei, gan ZnO (002) plaknei. Pēc izkarsēšanas netika iegūta kristāliska spineļa tipa struktūra ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 6.3.2 Rentgenstaru absorbcijas mērījumi (XAS)

Zn K-malas XANES spektri Zn-Ir-O kārtiņām redzami 6.3.6(a) attēlā. Zn-Ir-O (7,0 Ir at.%) parauga XANES spektrs ar pīķa pozīcijām pie 9670 un 9680 eV atbilst polikristāliska w-ZnO spektram un norāda uz četri koordinētu Zn (ZnO<sub>4</sub> tetraedri) [6]. Ir koncentrācijai pieaugot, pīķis pie 9670 eV paplašinās ar papildus ieguldījumu pie mazākām enerģijām, bet pīķis pie 9680 eV izzūd. Tas norāda uz nesakārtotības palielināšanos ap Zn jonu un ZnO<sub>4</sub> tetraedru ģeometrijas izmaiņu. Tomēr Zn saglabā koordināciju četri visā Ir koncentrācijas diapazonā.

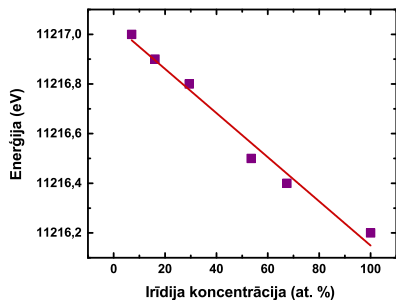
Ir L<sub>3</sub>-malas XANES spektri Zn-Ir-O kārtiņām redzami 6.3.6(b) attēlā. Palielinot Ir koncentrāciju, absorbcijas pīķa pozīcija nobīdās zemāku enerģiju virzienā (6.3.7(a) attēls). Šāda atkarība norāda uz Ir valences samazināšanos [7]. Atsaucoties uz darbu [8] (6.3.7(b) attēls), var secināt, ka Ir jona lādiņš mainās no 5+ uz 4+ Ir koncentrācijas diapazonā no 30 līdz 50 at.%, palielinot Ir koncentrāciju.

Attēlā 6.3.8 ir redzamas Zn K-malas un Ir L<sub>3</sub>-malas eksperimentālo EXAFS signālu Furjē transformācijas (FT-EXAFS-Zn, Ir) un polikristālisku ZnO un IrO<sub>2</sub> etaloni. Maksimumi FT-EXAFS spektros atbilst dažādu atomu sadalījumu funkciju superpozīcijai ap Zn un Ir. Tikai jāņem vērā, ka amplitūda un attālumi ir izkropļoti ar fotoelektronu atpakaļizkliedes amplitūdām un fāzu nobīdēm [9].

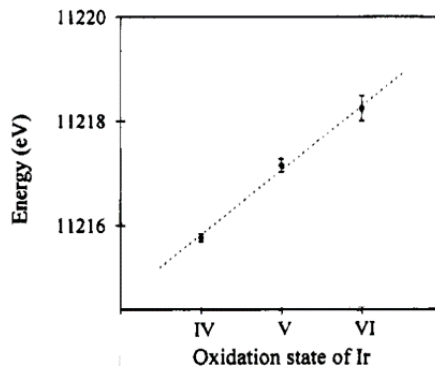


**Att. 6.3.6.** Zn K-malas (a) un Ir L<sub>3</sub>-malas (b) XANES spektri Zn-Ir-O plānajām kārtiņām ar dažādu Ir at.% koncentrāciju. Polikristāliska w-ZnO un amorfas IrO<sub>2-x</sub> kārtiņas XANES spektri tika izmantoti kā etaloni.

(a)



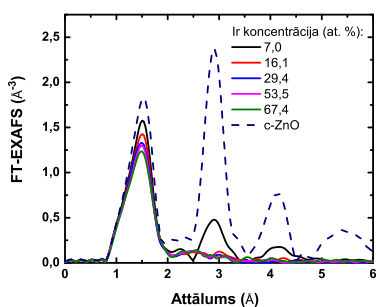
(b)



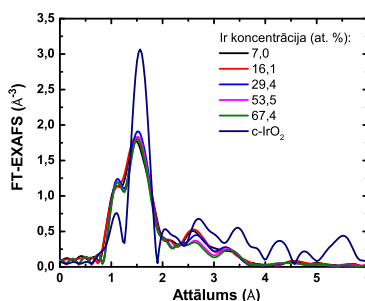
**Att. 6.3.7.** Ir  $L_3$  absorbcijas malas (enerģijas) nobīde līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu (a). Ir  $L_3$  absorbcijas malas nobīde atkarībā no Ir valences (b) [8].

FT-EXAFS-Zn signālā pirmais maksimums (6.3.8(a) attēls) pie aptuveni 1,5 Å atbilst Zn pirmajai koordinācijas sfērai – tuvākie skābekļa atomi (reālais attālums 2,0 Å [10]). Otrais maksimums pie aptuveni 3,0 Å galvenokārt atbilst otrajai koordinācijas sfērai – Zn-Zn (reālie attālumi 3,20 un 3,25 Å [10]). Maksimuma izcelsme pie aptuveni

(a)



(b)



**Att. 6.3.8.** FT-EXAFS spektru moduļi pie Zn K-malas (a) and Ir  $L_3$ -malas (b) Zn-Ir-O plānajām kārtiņām un etalona spektri polikristāliskiem c-ZnO un c-IrO<sub>2</sub> (Piezīme: starpatomu attālumi FT-EXAFS neatbilst reālajiem attālumiem signāla fāzes nobīdes dēļ).

4,3 Å ir tālākie Zn-Zn (reālais attālums 4,57 Å [10]).

Zn-Ir-O plāno kārtiņu FT-EXAFS-Zn spektri ir atšķirīgi, salīdzinot ar polikristāliska w-ZnO etalona spektru. Pirmais maksimums Zn-Ir-O paraugu FT-EXAFS-Zn spektros kvalitatīvi ir tāds pats kā w-ZnO etalonam, vienīgi amplitūda samazinās līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanos, ko izraisa pieaugošs Zn-O attālumu nevienmērīgums.

Ir dažas līdzības starp Zn-Ir-O (7,0 Ir at.%) un w-ZnO etalonu FT-EXAFS-Zn signāliem līdz pat trešajai koordinācijas sfērai ap Zn. Tomēr maksimumi, kas atbilst otrajai un trešajai koordinācijas sfērai, ir ar ievērojami zemāku intensitāti, norādot uz pieaugošu nesakārtotību. Visi maksimumi virs 4,5 Å ir zuduši saistībā ar būtiskiem strukturāliem traucējumiem.

Zn-Ir-O (16,1 Ir at.%) FT-EXAFS-Zn signālā pat maksimums pie 3,0 Å, kurš atbilst otrajai koordinācijas sfērai, pazūd, tādējādi norādot, ka struktūra kļūst pilnīgi amorfa pie augstākām Ir koncentrācijām.

Arī FT-EXAFS-Ir signālos (6.3.8(b) attēls) maksimumu virs 4,0 Å nav. Maksimumi starp 2,0 un 3,5 Å atbilst daudzkārtējās izkliedes signālam no pirmās koordinācijas sfēras Ir-O-O trijstūriem ar papildus signālu no otrās koordinācijas sfēras Ir-M (M var būt Zn vai Ir). Tas atšķiras, salīdzinot ar Zn, kur nebija iespējams detektēt jebkādu nozīmīgu signālu no otrās koordinācijas sfēras pie augstākām Ir koncentrācijām.

Tātad no EXAFS mērījumiem mēs varam secināt, ka pie mazām Ir koncentrācijām (līdz 7,0 Ir at.%) struktūra ir nanokristāliska, bet pie augstākām Ir koncentrācijām (virs 16,1 Ir at.%) struktūra kļūst pilnīgi amorfa.

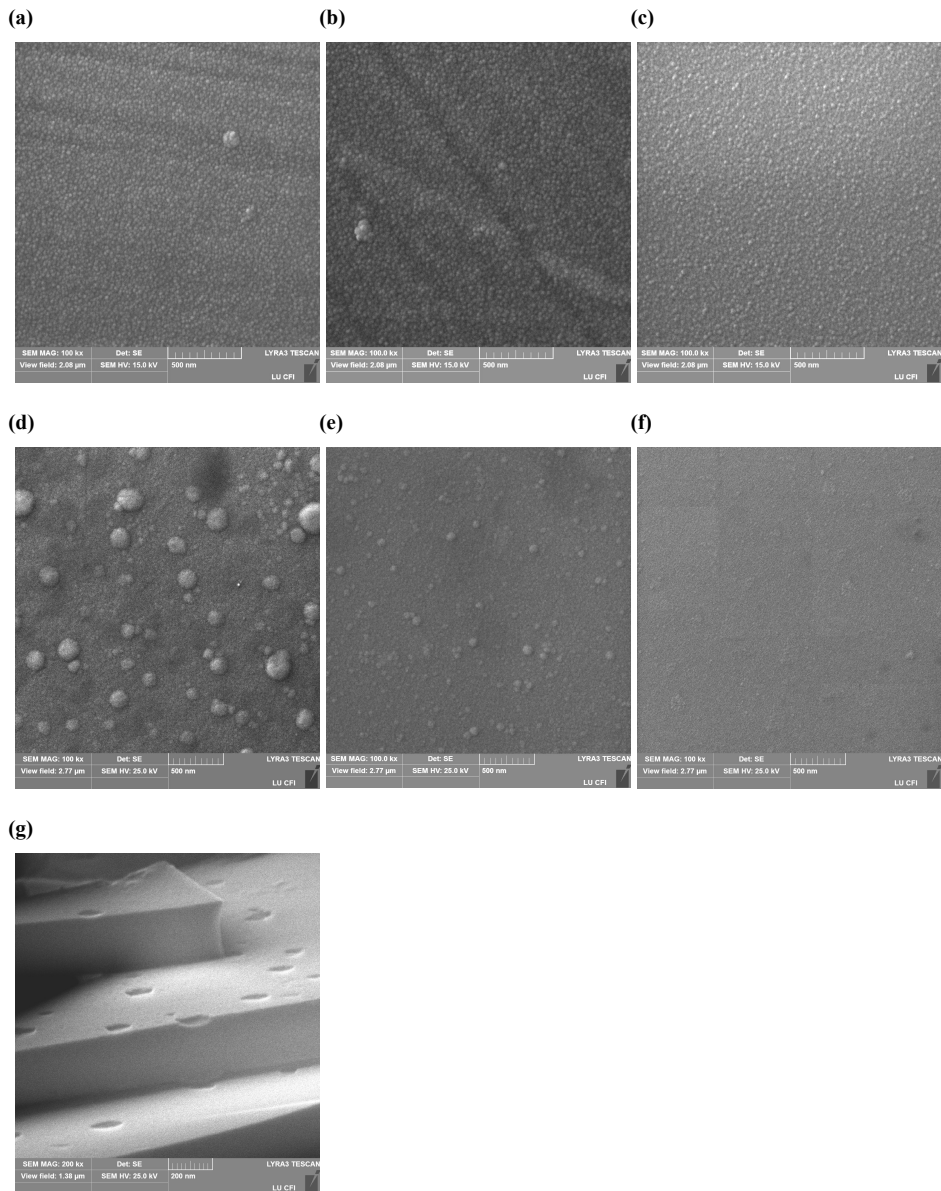
### 6.3.3 Virsmas morfoloģija

ZnO:Ir plāno kārtiņu virsmas morfoloģija pie dažādām Ir koncentrācijām ir redzama 6.3.9 un 6.3.10 attēlos. Tīrām ZnO<sub>x</sub> kārtiņām ir novērojama graudaina virsmas morfoloģija ar graudu izmēriem ne lielākiem par 25 nm (6.3.9(a) un 6.3.10(a) attēli).

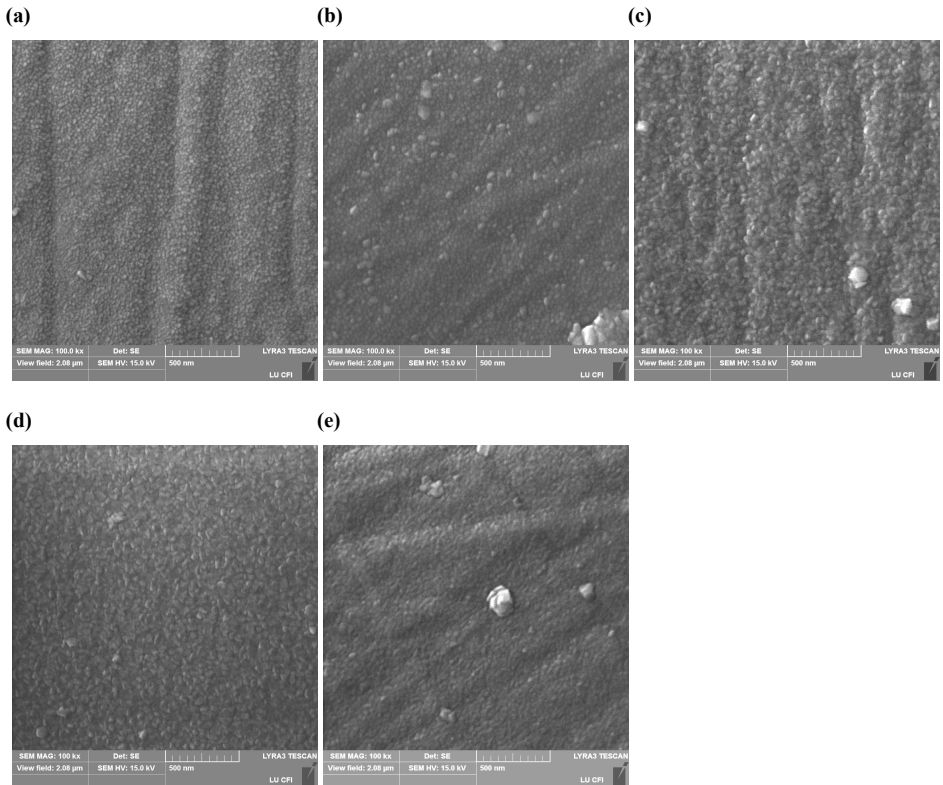
Nesildītiem paraugiem virsmas morfoloģija strauji izmainās Ir koncentrācijas diapazonā no 5,1 līdz 9,5 at.%. Tas korelē ar nanokristāliskās struktūras pāreju uz amorfu stāvokli. Paraugam ZnO:Ir (9,5 Ir at.%) 6.3.9(d) attēlā virsmas morfoloģija vairs nav graudaina, bet satur nanoizmēra (150 – 250 nm) poras, kas redzamas parauga šķērsgriezumā (6.3.9(g) attēls). Palielinot Ir koncentrāciju līdz 24,1 at.%, poru izmērs ir samazinājies un nepārsniedz 100 nm (6.3.9(e) attēls). Paraugam ar Ir koncentrāciju 40,6 at.% poras ir pilnībā izzudušas un ir izveidojusies gluda virsma.

Pie 300 °C izgatavotajām kārtiņām graudainā virsmas morfoloģija saglabājas līdz 8,0 Ir at.%, bet ir novērojama graudu formas izmaiņa. Palielinot Ir koncentrāciju, graudi veidojas ar izteiktākām šķautnēm.

## NODAĻA 6. ZNO:IR UN ZN-IR-O PLĀNĀS KĀRTIŅAS



**Att. 6.3.9.** Virsmas morfoloģija ZnO:Ir paraugiem, kas izgatavoti uz nesildītas pamatnes (0,0 (a), 3,0 (b), 5,1 (c), 9,5 (d), 24,1 (e) un 40,6 (f) Ir at.%). Parauga 9,5 Ir at.% šķērsgriezuma SEM attēls (g).



**Att. 6.3.10.** Virsmas morfoloģija ZnO:Ir paraugiem, kas izgatavoti uz 300 °C uzsildītas pamatnes (0,0 (a), 2,3 (b), 3,2 (c), 6,0 (d) un 8,0 (e) Ir at.%).

### 6.3.4 ZnO:Ir un Zn-Ir-O svārstību analīze (FTIR un Ramana mērījumi)

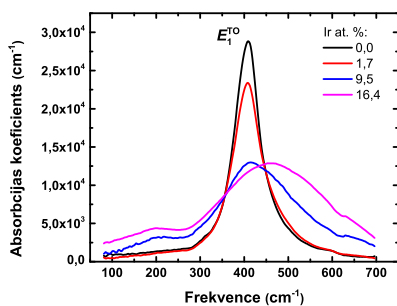
w-ZnO kristālrežģa primitīvajā šūnā ir 4 atomi (divas ZnO stehiometriskās vienības). Kopējais fundamentālo svārstību skaits ir  $3n = 12$ , kur  $n$  ir atomu skaits kristāliskā režģa primitīvajā šūnā. No tām 3 ir akustiskie fononi ( $1 \times LA, 2 \times TA$ ) un  $3n - 3 = 9$  optiskie fononi ( $3 \times LO, 6 \times TO$ ). Tādējādi Brilljuēna zonas  $\Gamma$  punktā optisko fononu simetrija aprakstās ar ZnO režģa simetrijas grupas nereducējamu reprezentāciju  $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ , kur E modas ir divkārti deģenerētas [11]. Polārās svārstību modas  $A_1$  (gar  $c$  asi) un  $E_1$  ( $a$ - $b$  plaknē) ir IS un Ramana aktīvas un sašķeltas TO un LO makroskopisko elektrisko lauku dēļ. TO-LO šķelšanās ir stiprāka par  $A_1$ - $E_1$ , jo elektriskie lauki ZnO gadījumā svārstību frekvenci ietekmē vairāk nekā saišu anizotropija [12].  $E_2$  modas ir tikai Ramana aktīvas, bet  $B_1$  modas – IS un Ramana neaktīvas. Gan Furjē transformācijas-infrasarkanā (FTIR) spektroskopija, gan Ramana spektroskopija tika izmantota, lai izpētītu ZnO:Ir un Zn-Ir-O svārstību īpašības.

*FTIR mērījumi.* IS absorbcijas mērījumos tika izmantotas kārtiņas uz Si pamatnēm un absorbcija tika normēta pēc biezuma. Paraugi ar nepolarizētu gaismu tika apstaroti gan perpendikulāri kārtiņas virsmai, gan  $45^\circ$  leņķī. Apstarojot perpendikulāri kārtiņas virsmai, tika novērota optiskā moda  $E_1^{\text{TO}}$  pie  $410 \text{ cm}^{-1}$  (6.3.11(a) attēls). Tas ir tādēļ, ka  $E_1^{\text{TO}}$  modas dipola moments ir perpendikulārs kristāla  $c$ -asij un ZnO nano-kristalīti ir orientēti  $c$ -ass virzienā perpendikulāri pamatnei. Apstarojot paraugus  $45^\circ$  leņķī, papildus  $E_1^{\text{TO}}$  modai tika detektēta  $A_1^{\text{LO}}$  moda pie  $575 \text{ cm}^{-1}$  (6.3.11(b) attēls). Šādā ģeometrijā pastāv elektromagnētiskā lauka komponente, kas ir paralēla  $c$ -asij un mijiedarbojas arī ar LO svārstībām, kuru viļņu vektors perpendikulārs kārtiņas plaknei. IR spektros LO modas ir iespējams novērot svārstībām, kuru dipola moments ir perpendikulārs kārtiņas plaknei, ja eksperimentā krītošais stars ir vērsts slīpi pret kārtiņas plakni. Kvalitatīvi tādi paši spektri tika iegūti arī pie  $300^\circ\text{C}$  izgatavotiem paraugiem (6.3.11(c) un 6.3.11(d) attēli).

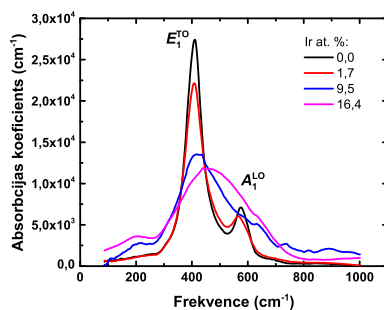
Lorenca pīķa funkcija tika izmantota, lai aproksimētu eksperimentālos spektrus (6.3.12(a) attēls) un noteiktu pīķu intensitāti, pozīciju (modas frekvenci) un pusplatumu (FWHM).  $E_1^{\text{TO}}$  pīķa normētās integrētās intensitātes (pīķa laukuma), frekvences un pusplatuma atkarība no Ir koncentrācijas, apstarojot paraugus  $90^\circ$  leņķī, ir redzama 6.3.12 attēlā.

Integrētā intensitāte samazinās gan nesildītiem, gan sildītiem paraugiem līdz ar Ir koncentrācijas pieaugumu, tomēr sildītiem paraugiem tā ir lielāka (6.3.12(b) attēls). Nesildītām kārtiņām ar relatīvi nelielu Ir koncentrāciju ( $< 5,1 \text{ at.}\%$ )  $E_1^{\text{TO}}$  modas frekvence kļuva robežās sakrīt ar w-ZnO frekvenci  $410 \text{ cm}^{-1}$  (6.3.12(c) attēls). Virs  $5,1 \text{ Ir at.}\%$  frekvence strauji pieaug un sasniedz  $475 \text{ cm}^{-1}$  pie  $16,4 \text{ Ir at.}\%$ . Pie  $300^\circ\text{C}$  izgatavotajiem paraugiem straujā frekvences izmaiņa norit tikai virs  $20,0 \text{ Ir at.}\%$ . Pīķa pusplatums palielinās gan nesildītām, gan sildītām kārtiņām, palielinot Ir koncentrāciju. Sildītām kārtiņām šis pīķa pusplatums ir mazāks visā apskatāmajā Ir koncentrācijas diapazonā.

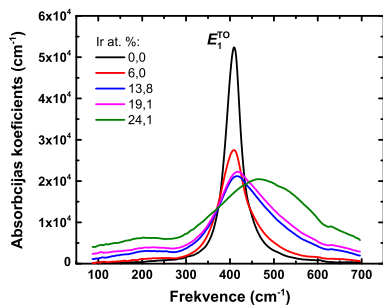
(a)



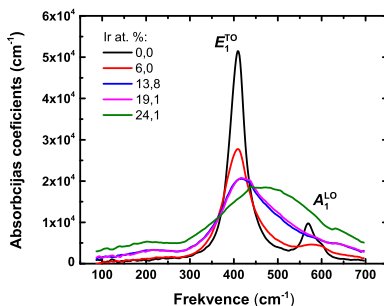
(b)



(c)

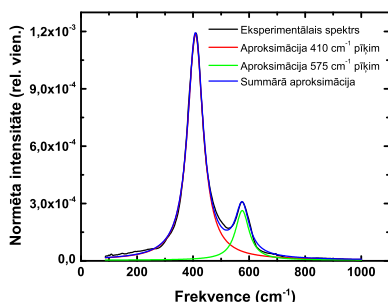


(d)

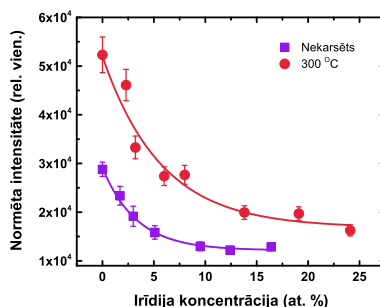


**Att. 6.3.11.** IS gaismas absorbcijas spektri ZnO:Ir kārtiņām, kas uzklātas uz nesildītas pamatnes, apstarojot tās 90 ° (a) un 45 ° (b) leņķī. IS gaismas absorbcijas spektri kārtiņām, kas uzklātas uz pamatnes 300 °C temperatūrā, apstarojot tās 90 ° (c) un 45 ° (d) leņķī.

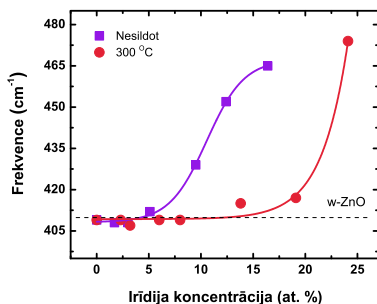
(a)



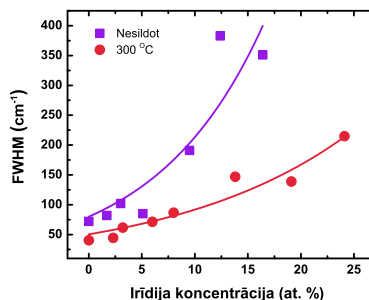
(b)



(c)



(d)

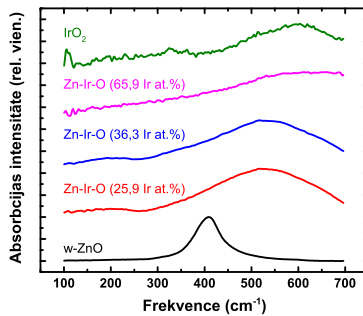


**Att. 6.3.12.** Nesildītas ZnO kārtiņas FTIR spektra (apstarojot  $45^\circ$  leņķī) aproksimācija ar Lorenca pīķa funkciju (a). Absorbcijas pīķis, kas atbilst  $E_{1}^{TO}$  svārstību modai, un tā transformācija platā pīķī: integrālā intensitāte (b), frekvence (c) un pusplatums (d) atkarībā no Ir koncentrācijas gan nesildītiem, gan pie  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  izgatavotiem paraugiem, apstarojot tos  $90^\circ$  leņķī.



FTIR spektroskopijas rezultāti norāda, ka sildītām ZnO:Ir kārtiņām w-ZnO struktūras kristalizācijas pakāpe ir augstāka un tā saglabājas plašākā Ir koncentrācijas diapazonā. Šie rezultāti korelē ar XRD mērījumiem. Palielinot Ir koncentrāciju, nanokristāli kļūst arvien mazāki un strukturālais atomu tīkls pakāpeniski kļūst atšķirīgs no kristāliskā w-ZnO līdz vircīta fāze kļūst nenosakāma pie 12,4 Ir at.% nesildītiem paraugiem un pie 24,1 Ir at.% sildītiem paraugiem. Papildus absorbcijas maksimums ap  $200\text{ cm}^{-1}$  pie augstākām Ir koncentrācijām 6.3.11 attēlā arī norāda uz jaunu strukturālu fāzi.

Nesildītu Zn-Ir-O paraugu FTIR spektri redzami 6.3.13 attēlā. Pakāpeniski palielinot Ir koncentrāciju līdz tīram  $\text{IrO}_2$ , svārstību absorbcijas pīķis turpina nobīdīties augstāku frekvenču virzienā un paplašināties. Ir koncentrācijas diapazonā no 65,9 līdz 100,0 at.% infrasarkanā gaisma tiek stipri absorbēta (absorbēcija uz elektroniskajām pārejām), kas traucē detektēt svārstību modas, un spektrs satur arvien izteiktāku trokšņu signālu.

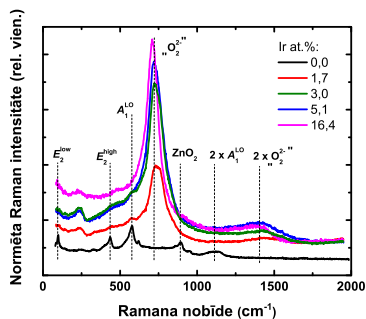


Att. 6.3.13. FTIR spektri nesildītām Zn-Ir-O kārtiņām.

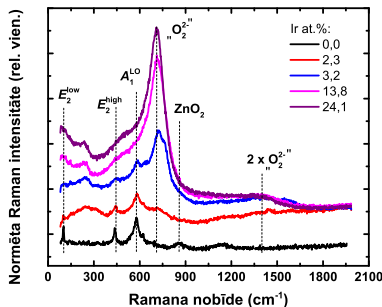
*Ramana mērījumi.* Ramana spektroskopijas mērījumi tika veikti kārtiņām, kuras bija uzklātas uz Ti pamatnēm. Ramana spektru intensitāte tika pārrēķināta, ņemot vērā kārtiņas biežumu un absorbcijas koeficientu. ZnO:Ir kārtiņām Ramana spektru atkarība no Ir koncentrācijas ir redzama 6.3.14(a) un 6.3.14(b) attēlos. Tīru  $\text{ZnO}_x$  kārtiņu Ramana spektros tika detektētas tikai  $A_1^{LO}$ ,  $E_2^{\text{high}}$  un  $E_2^{\text{low}}$  modas ( $573$ ,  $437$  un  $97\text{ cm}^{-1}$ , attiecīgi). Tas skaidrojams ar attiecīgo eksperimentālo konfigurāciju un kārtiņu orientāciju, kas atbilst eksperimenta ģeometrijai ( $z(x+y, x+y)\bar{z}$ ). Joslas izcelsmi pie  $860\text{ cm}^{-1}$  var skaidrot ar  $\text{ZnO}_2$  fāzes veidošanos ZnO kārtiņās [13]. Pie lielas  $Q(\text{O}_2)$  ir iespējama  $\text{ZnO}_2$  fāzes veidošanās, kas ir zemas temperatūras fāze Zn-O sistēmā [14]. Plašā josla ap  $1100\text{ cm}^{-1}$  ir otrās kārtas moda  $2A_1^{LO}$ .

Ramana intensitāte tīrām  $\text{ZnO}_x$  kārtiņām ir relatīvi zema, salīdzinot ar jauno svārstību joslu ap  $720\text{ cm}^{-1}$ , kas parādās pēc Ir pievienošanas. Tomēr w-ZnO  $A_1^{LO}$  un  $E_2^{\text{high}}$  joslu pazīmes joprojām ir novērojamas līdz 3,0 Ir at.% nesildītiem paraugiem un 3,2 Ir at.% sildītiem. Krasa Ramana intensitātes samazināšanās w-ZnO aktīvajām

(a)



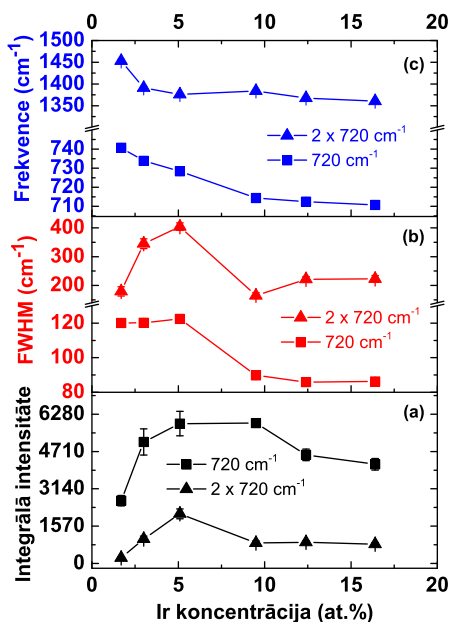
(b)



**Att. 6.3.14.** Ramana spektri ZnO:Ir plānajām kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes 300 °C temperatūrā (b). Pārtrauktās vertikāles ar apzīmējumiem norāda raksturīgās w-ZnO un papildus detektētās Ramana joslas.

modām ir novērota arī citos darbos pēc legēšanas ar pārejas metāliem [15–17]. Nav viennozīmīgu pierādījumu par intensīvās 720 cm<sup>-1</sup> joslas izcelsmi, tomēr pašreizējie rezultāti neapstiprina pieņēmumu, kas izvirzīts lit. [18], ka josla rodas no IrO<sub>2</sub> fāzes. Ja IrO<sub>2</sub> fāze būtu atbildīga par 720 cm<sup>-1</sup> joslu, tad Ramana spektrā vajadzētu detektēt intensīvu r-IrO<sub>2</sub> E<sub>g</sub> joslu ap 560 cm<sup>-1</sup> [19, 20]. Teorētiski E<sub>g</sub> josla ir aizliegta atpakaļizkliedes konfigurācijā, ja IrO<sub>2</sub> kristalīti ir orientēti [001] virzienā [21], kas šajā gadījumā ir maz ticams sakarā ar nesakārtoto struktūru. Tika veikti Ramana mērījumi, ierosmes starojumu vēršot slīpā leņķī pret parauga virsmu, lai pārbaudītu, vai orientēti IrO<sub>2</sub> kristalīti ir atbildīgi par 720 cm<sup>-1</sup> joslu, bet iegūtie spektri (kuri nav šeit parādīti) neuzrādīja izmaiņas. ZnO:Ir Ramana spektros novērojama plata josla ap 1400 cm<sup>-1</sup>. Tā ir 720 cm<sup>-1</sup> joslas otrās kārtas svārstību moda (2 × 720 cm<sup>-1</sup>), jo intensitātes, pusplatuma un frekvences izmaiņa šai joslai līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu korelē ar 720 cm<sup>-1</sup> joslu. Bez tam, pēc Ir pievienošanas ZnO parādās zemas intensitātes josla ap 230 cm<sup>-1</sup>.

Intensīvās 720 cm<sup>-1</sup> joslas un otrās kārtas modas 2 × 720 cm<sup>-1</sup> integrētās intensitātes, FWHM un frekvences atkarība no Ir koncentrācijas nesildītiem paraugiem ir parādīta 6.3.15 attēlā. 720 cm<sup>-1</sup> svārstību joslas integrētā intensitāte strauji palielinās līdz 5,1 Ir at.%. Turpinot palielināt Ir koncentrāciju, joslas intensitāte sāk samazināties. Tas ir vēl viens pierādījums tam, ka šī nav IrO<sub>2</sub> fāzes svārstību moda, jo, palielinot Ir koncentrāciju un ņemot vērā arī to, ka Ramana intensitāte ir tieši proporcionāla Ramana aktīvo struktūras elementu koncentrācijai, intensitātei vajadzētu turpināt palielināties. Joslas frekvence samazinās no 735 līdz 710 cm<sup>-1</sup>, ja Ir koncentrācija pieaug no 1,7 līdz 16,4 at.%. Šajā Ir koncentrācijas diapazonā FWHM samazinās no 120 līdz 85 cm<sup>-1</sup>. Frekvences un FWHM atkarība no Ir koncentrācijas



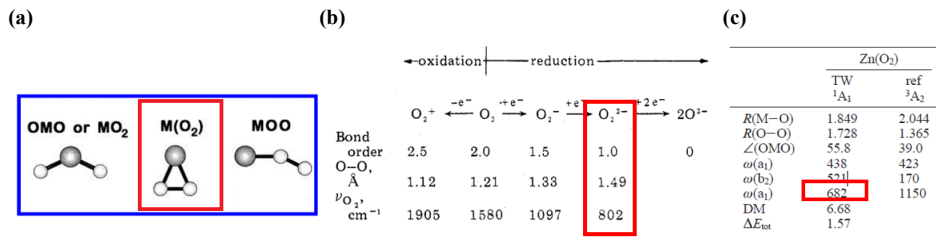
**Att. 6.3.15.** Ramana joslas  $720\text{ cm}^{-1}$  un otrā kārtas modas  $2 \times 720\text{ cm}^{-1}$  integrālā intensitāte (a), pusplatums (b) un frekvence (c) atkarībā no Ir koncentrācijas.

norāda uz to, ka struktūras izmaiņa līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu līdz 16,4 at.% izraisa attiecīgās svārstību modas relaksāciju.

Var izteikt pieņēmumu, ka  $720\text{ cm}^{-1}$  joslu, kura nav IS aktīva, rada peroksīda jonu klātbūtne un josla var tikt attiecināta uz  $\text{O}_2^{2-}$  stiepes svārstībām (6.3.16(a) attēls). Lai gan  $\text{O}_2$  molekulas svārstību frekvence ir aptuveni divas reizes lielāka par frekvenci  $720\text{ cm}^{-1}$ , jonizētai  $\text{O}_2$  molekulai ar palielinātu O–O saites garumu frekvence samazinās (6.3.16(b) attēls). Tā kā tīras ZnO kārtiņas spektrā nav  $720\text{ cm}^{-1}$  joslas, Ir klātbūtne rada labvēlīgas strukturālas izmaiņas, lai veidotos  $\text{O}_2^{2-}$  ar O–O attālumu, kas atbilst  $720\text{ cm}^{-1}$  svārstību frekvencei. Kristāliskam  $\text{ZnO}_2$  ar O–O saites garumu aptuveni  $1,5\text{ \AA}$  [22] raksturīgā Ramana josla ir ap  $840\text{ cm}^{-1}$  [13]. Turpretim teorētiskie pētījumi par  $\text{ZnO}_2$  molekulu rāda, ka  $\text{O}_2^{2-}$  stiepes svārstību frekvence var būt pat  $682\text{ cm}^{-1}$  ar O–O saišu garumu  $1,7\text{ \AA}$  [23] (6.3.16(c) attēls). Svārstību frekvencei  $720\text{ cm}^{-1}$  atbilstošajam O–O attālumam būtu jābūt starp  $1,5$  un  $1,7\text{ \AA}$ . Jāpiebilst, ka citos darbos par ZnO ar  $\text{Ce}^{3+}$  un  $\text{Tb}^{3+}$  piejaukumiem arī ir novērota anomāla Ramana josla ap  $670\text{ cm}^{-1}$  [15, 17], bez jebkādas interpretācijas par joslas izcelsmi.

Peroksīda joni  $\text{O}_2^{2-}$  ir plaši pētīti nanoporainā oksīdā C12A7 ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ )

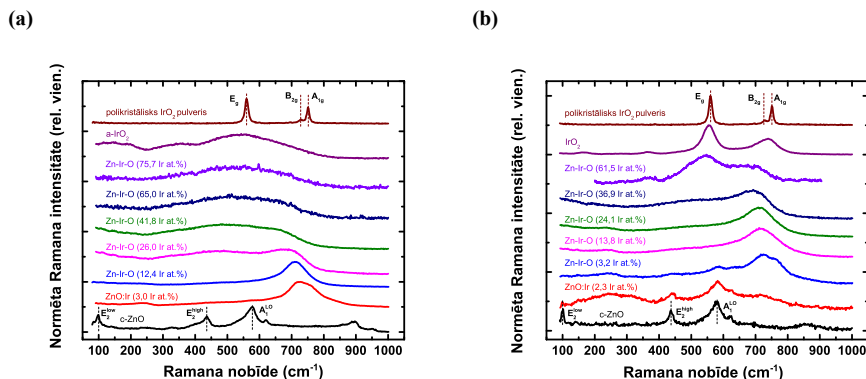
## NODAĻA 6. ZNO:IR UN ZN-IR-O PLĀNĀS KĀRTIŅAS



**Att. 6.3.16.** Trīs dažādas struktūras dioksīda izomēriem (a) [23]. Saietes garuma un frekvences atkarība no O<sub>2</sub> molekulas lādiņa (b) [24]. Saietes līdzsvara attālus (R, Å), leņķis (∠(OMO), °), harmonisku svārstību frekvences (ω, cm<sup>-1</sup>) un dipola moments (DM, D) Zn(O<sub>2</sub>) molekulai (c) [23].

ar svārstību frekvenci ap 770 cm<sup>-1</sup> [25, 26]. Augsts skābekļa parciālais spiediens veicina O<sub>2</sub><sup>2-</sup> veidošanos. O<sub>2</sub> molekulas no atmosfēras difundē C12A7 nanoporās, kur tās reaģē ar O<sup>2-</sup> radikāļiem. Sekojot šai pieejai, molekulārais skābeklis O<sub>2</sub>, kuru izmanto ZnO:Ir kārtiņu uzklāšanas procesā, varētu tikt satverts nanoporās, kur veidotu peroksīda jonus O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. 6.3.9 SEM attēlos redzama nanoporaina ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu virsmas morfoloģija.

Attēlā 6.3.17(a) ir redzami Ramana spektri nesildītām Zn-Ir-O kārtiņām plašā Ir koncentrācijas diapazonā. Zn-Ir-O kārtiņai ar 26,0 Ir at.% 720 cm<sup>-1</sup> josla sāk pārklāties ar platu svārstību joslu, kas izveidojusies pie zemākām svārstību



**Att. 6.3.17.** Ramana spektri Zn-Ir-O plānajām kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes 300 °C temperatūrā (b). Pārtrauktās vertikāles ar apzīmējumiem norāda raksturīgās w-ZnO, r-IrO<sub>2</sub> un papildus detektētās Ramana joslas.

frekvencēm. Pie 41,8 Ir at.%  $720\text{ cm}^{-1}$  josla ir pilnībā izplūdusi un ir izveidojusies plata svārstību josla frekvences diapazonā no  $300$  līdz  $700\text{ cm}^{-1}$ . Šāds spektrs saglabājas līdz pat tīrai a- $\text{IrO}_{2-x}$  kārtiņai un Ir koncentrācijas diapazonā no 41,8 līdz  $100,0$  at.% netika detektēta neviena papildus svārstību josla.

Pie  $300\text{ }^\circ\text{C}$  izgatavoto paraugu Ramana spektros  $720\text{ cm}^{-1}$  josla ir labi izšķirama līdz 36,9 Ir at.% (6.3.17(b) attēls). Zn-Ir-O kārtiņai ar 61,5 Ir at.% Ramana spektrā novērojama plata svārstību josla ap  $545\text{ cm}^{-1}$ , kas atbilst r- $\text{IrO}_2$  fāzes  $E_g$  svārstību modai. No tā var secināt, ka karsētas Zn-Ir-O kārtiņas virs 61,5 Ir at.% satur  $\text{IrO}_2$  nanokristālitus. Tīrai  $\text{IrO}_{2-x}$  novērojama gan  $E_g$ , gan saplūdušas  $B_{2g}$  un  $A_{1g}$  svārstību modas. Salīdzinot ar polikristālisku  $\text{IrO}_2$  etalonu, svārstību joslas ir platākas, norādot uz zemāku kristalizācijas pakāpi.

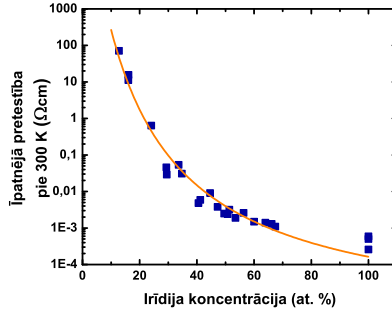
## 6.4 Elektriskās īpašības

ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu elektriskās īpašības tika noteiktas, mērot DC elektrisko vadītspēju  $300\text{ K}$  temperatūrā un kā funkciju no temperatūras diapazonā no  $90\text{ K}$  līdz  $330\text{ K}$ .

ZnO:Ir kārtiņām ar relatīvi zemu Ir atomu koncentrāciju ( $0,0 - 9,5$  at.%) nebija iespējams nomērīt elektrisko pretestību, jo tā bija ļoti augsta un pārsniedza iekārtas uztveršanas diapazonu ( $> 10^7\ \Omega\text{cm}$ ). Skābekļa parciālais spiediens kārtiņu izgatavošanas laikā acīmredzami bija pietiekams, lai novērstu starpmezgla cinku veidošanos, kas ir ZnO pašvielas donora tipa defekti, kuri rada spontāno  $n$ -tipa vadītspēju [27]. Ir piemaisījumi zemās koncentrācijās ZnO nerada defektu līmeņus, kas būtiski palielinātu elektrisko vadītspēju. Īpatnējā pretestība  $8,3 \times 10^1\ \Omega\text{cm}$  tika nomērīta paraugam ar 12,4 Ir at.%, kas korelē ar w-ZnO struktūras pilnīgu izžušanu saskaņā ar struktūras un svārstību pētījumiem. ZnO:Ir kārtiņām, kuras tika izgatavotas  $300\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā, izmērāma pretestība  $1,2 \times 10^{-1}\ \Omega\text{cm}$  tika nomērīta pie 19,1 Ir at.%, kas atkal korelē ar faktu, ka w-ZnO struktūra šajā gadījumā kļūst nenosakāma virs  $20,0$  Ir at.%.

Īpatnējā elektriskā pretestība samazinās eksponenciāli no  $8,3 \times 10^1$  līdz  $2,6 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ , Ir koncentrācijai pārklājumā palielinoties no 12,4 līdz  $100,0$  at.% (6.4.1 attēls). Tīram  $\text{IrO}_2$  pārklājumam ar augstu kristalizācijas pakāpi, uzklātam paaugstinātā temperatūrā ( $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ), īpatnējā pretestība var būt gandrīz par kārtu zemāka [28]. Elektriskā pretestība kļūdu robežās neizmainījās Zn-Ir-O paraugam (61,5 Ir at.%) pēc izkarsēšanas  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , kaut gan XRD norādīja uz struktūras kristalizēšanos. Šis rezultāts korelē ar izdarīto secinājumu lit. [2], ka amorfa divu fāzu ZnO: $\text{IrO}_2$  plānā kārtiņa saglabā polikristāliskas  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  kārtiņas elektriskās īpašības.

Holla efekta mērījumus Zn-Ir-O kārtiņām nebija iespējams veikt. Ievietojot kārtiņas magnētiskā laukā, netika detektēta stabila papildus sprieguma starpība (Holla spriegums) starp kontaktiem, lai gan tika izmantota maksimālā strāvas vērtība ( $20\text{ mA}$ ), lai palielinātu Holla spriegumu (4.10 formula). Veicot atkārtotus mērījumus vienam un tam pašam paraugam, tika detektēta gan  $p$ -, gan  $n$ -tipa vadītspēja ar Holla sprieguma vērtību trokšņu līmeni. Ir zināms, ka Holla efekta mērījumi nesakārtotiem



**Att. 6.4.1.** Nesildītu Zn-Ir-O kārtiņu īpatnējā elektriskā pretestība atkarībā no Ir koncentrācijas. Mērījumi veikti 300 K temperatūrā.

un nevienmērīgiem pusvadītājiem ir problemātiski un joprojām tiek pētīti [29, 30].

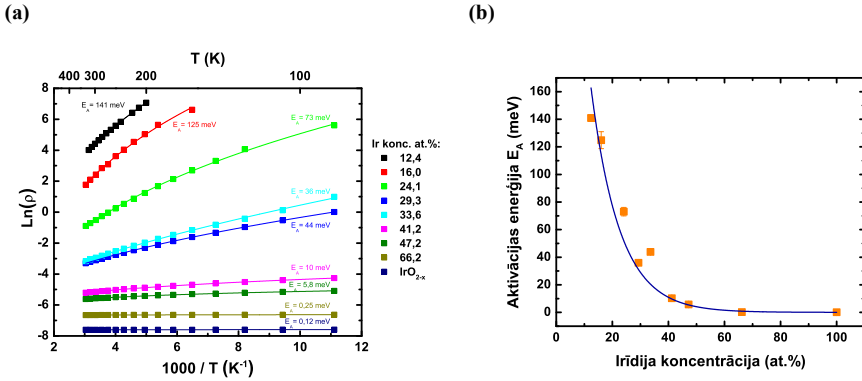
Vienīgi tīrai pie 300 °C izgatavotai IrO<sub>2-x</sub> kārtiņai tika detektēts Holla spriegums. Rezultāti norādīja uz *p*-tipa vadītspēju ar īpatnējo pretestību  $2,5 \times 10^{-4}$  Ωcm pie 300 K. Lādiņnesēju koncentrācija un Holla kustīgums šim paraugam bija attiecīgi  $4,8 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> un  $0,51$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Kustīguma vērtība ir zem norādītā iekārtas uztveršanas diapazona ( $< 1$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). Tomēr rezultāti ir ticami, jo paraugs vairākkārt tika pārmērīts un Holla spriegums vienmēr tika viennozīmīgi detektēts. Zemā kustīguma vērtība norāda uz to, ka Zn-Ir-O kārtiņu gadījumā visdrīzāk lādiņnesēju kustīgums ir par mazu, lai iekārta detektētu Holla spriegumu.

Zn-Ir-O kārtiņu īpatnējās elektriskās pretestības atkarība no temperatūras un grafiks  $\ln(\rho)$  pret  $1000/T$  (K<sup>-1</sup>) ir parādīts 6.4.2(a) attēlā. Ir koncentrācijas diapazonā no 12,4 līdz 47,2 at.% elektriskā pretestība samazinās līdz ar temperatūras palielināšanu, kas ir tipiska pusvadītāju pazīme. Dati tika aproksimēti ar taisnes funkciju, lai no slīpuma koeficienta izrēķinātu lādiņnesēju aktivācijas enerģiju ( $E_A$ ):

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \Rightarrow \ln(\rho) = \ln(\rho_0) - \frac{E_A}{k_B T}, \quad (6.1)$$

kur  $\rho_0$  ir īpatnējā pretestība pie 0 K.  $E_A$  eksponenciāli samazinās no 141 līdz 0,12 meV, Ir koncentrāciju palielinot no 12,4 līdz 100,0 at.% (6.4.2(b) attēls). Tomēr 6.4.2(a) attēlā redzams, ka funkcija  $\ln(\rho)$  no  $1000/T$  nav pilnībā lineāra Ir koncentrācijas diapazonā no 12,4 līdz 47,2 at.%.

Pusvadītājos ar stipri nesakārtotu struktūru ir iespējams Motta lēcienveida vadītspējas mehānisms [31] un tas tiek plaši izmantots literatūrā, lai interpretētu eksperimentālos datus. Šis modelis apraksta lādiņnesēju pārvietošanos elektriskajā laukā, tunelējot starp lokalizētiem stāvokļiem Fermī līmeņa tuvumā, absorbējot vai emitējot fononus. Lēcienveida vadītspējas modeli īpatnējo pretestību atkarībā no



**Att. 6.4.2.** Grafiks  $\ln(\rho)$  pret  $1000/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ) nesildītām Zn-Ir-O kārtiņām ar dažādu Ir koncentrāciju (dati aproksimēti ar funkciju  $\ln(\rho) = a + bT^\xi$ ) (a). Lādiņnesēju aktivācijas enerģijas atkarība no Ir koncentrācijas (b).

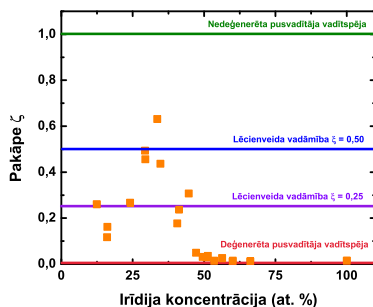
temperatūras apraksta formula:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^\xi, \quad (6.2)$$

kur  $T_0$  ir konstante, bet pakāpe  $\xi$  var pieņemt vērtības 0,25 (neņem vērā Kulona spēka mijiedarbību starp elektroniem [31]) vai 0,5 (ar Kulona spēka mijiedarbību starp elektroniem [32]). Ja  $\xi$  vērtība, aproksimējot eksperimentālos datus, ir tuva 1, tad vadītspējas mehānisms ir termiski aktivēti elektroni vadītspējas zonā (nedeģenerēta pusvadītāja vadītspēja). Ja  $\xi$  ir tuva 0, tad vadītspēja ir no temperatūras neatkarīga (deģenerēta pusvadītāja vadītspēja).

Lai noteiktu vadītspējas mehānismu, eksperimentālie dati tika aproksimēti ar funkciju  $\ln(\rho) = a + bT^\xi$ , kur  $a$ ,  $b$  un  $\xi$  ir aproksimācijas parametri (6.4.2(a) attēls). Palielinot Ir koncentrāciju no 12,4 līdz 44,6 at.%,  $\xi$  vērtība ir diapazonā no 0,12 līdz 0,63 ar vidējo vērtību 0,33 (6.4.3 attēls). Šī vērtība norāda uz iespējamu Motta termiski aktivētu lēcienveida vadāmības mehānismu pētītajās kārtiņās. Virs 47,2 Ir at.% elektriskā pretestība gandrīz nemainās atkarībā no temperatūras, proti, nav termiski aktivētas vadītspējas uz ko norāda arī nelielās aktivācijas enerģijas šajā Ir koncentrācijas diapazonā. Ramana spektroskopijas rezultāti uzrādīja  $\text{IrO}_2$  fāzes veidošanos virs aptuveni 40 Ir at.%.

Pie 300 °C izgatavotai  $\text{IrO}_{2-x}$  kārtiņai īpatnējā elektriskā pretestība nedaudz pieaug no 2,2 līdz  $2,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  temperatūras diapazonā no 90 līdz 330 K. Lādiņnesēju koncentrācija attiecīgi palielinās no 4,2 līdz  $4,9 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ , bet Holla kustīgums samazinās no 0,65 līdz  $0,50 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Tīrā  $\text{IrO}_2$  lādiņnesēju pieaugums līdz ar temperatūras palielināšanu tiek iegūts arī no teorētiskiem aprēķiniem [33].



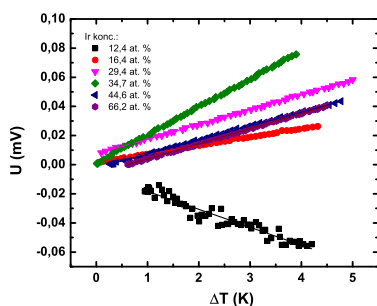
Att. 6.4.3. Elektriskās vadāmības mehānisms atkarībā no Ir koncentrācijas.

Kustīguma samazināšanos izraisa pieaugošās atomu termiskās svārstības [34].

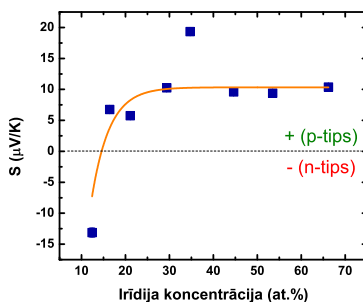
Zēbeka sprieguma atkarība no temperatūras tika mērīta, mainot temperatūras starpību aptuveni no 0 līdz 5 K. Vidējā temperatūra tika uzturēta nemainīga 308 K. Zēbeka koeficienti tika aprēķināti no iegūto taišņu slīpuma koeficientiem (6.4.4(a) attēls). Lielāka datu izkliede paraugam ar 12,4 Ir at.% ir saistīta ar zemāku vadītspēju. Zēbeka koeficienta zīme mainās no negatīvas uz pozitīvu (no -13,1 uz +6,8  $\mu\text{V}/\text{K}$ ), ja irīdija koncentrācija pieaug no 12,4 līdz 16,4 at.%(6.4.4(b) attēls).

Nav skaidras interpretācijas, kas izraisa pāreju no *n*- uz *p*-tipa vadītspēju, tomēr var secināt, ka pie zemām Ir koncentrācijām vadītspējas nodrošināšanā piedalās gan elektroni, gan caurumi. Vadītspējas tipa maiņa norāda, ka pastāv vairāki konkurējoši

(a)



(b)



Att. 6.4.4. Termoelektriskie mērījumi (a) un Zēbeka koeficients Zn-Ir-O plānajām kārtiņām ar dažādu Ir koncentrāciju.

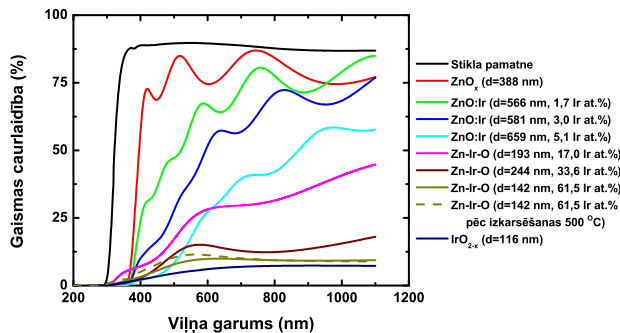


vadāmības mehānismi. Ir koncentrācijas diapazonā no 16,4 līdz 44,6 at.% caurumi varētu lēcienvēidīgi pārvietoties amorfā ZnO matricā ar Zn vakancēm [35, 36] vai starp Ir saturošiem kompleksiem. Virs 47,2 Ir at.% caurumi pārvietojas brīvi kā stipri deģenerētā pusvadītājā ar metālisku vadītspēju. IrO<sub>2</sub> kārtiņas ir zināmas kā *p*-tipa vadītāji [37]. Elektrisko īpašību pētījumu rezultāti liecina, ka vadītspējas mehānisms un Fermī līmeņa novietojums izmainās, ja Ir koncentrācija tiek palielināta.

## 6.5 Optiskās īpašības

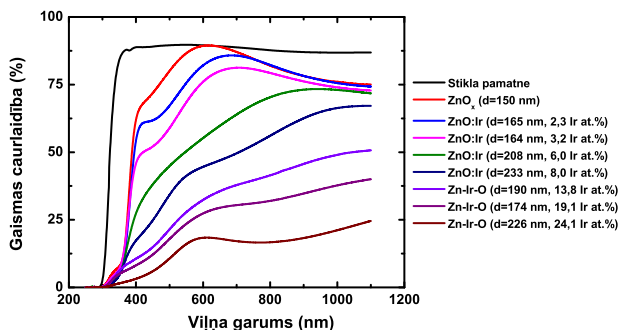
Gaismas caurlaidība ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņām uz stikla tika mērīta diapazonā no 200 līdz 1100 nm un tā ir stipri atkarīga no Ir koncentrācijas. Gaismas caurlaidība samazinās strauji visā apskatāmajā gaismas diapazonā gan nesildītām, gan pie 300 °C izgatavotām kārtiņām, ja Ir koncentrācija tiek palielināta (6.5.1 un 6.5.2 attēli). Absorbcijas koeficients pie 550 nm (2,25 eV) palielinās lineāri no  $5,1 \times 10^2$  līdz  $2,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , Ir koncentrāciju palielinot no 0,0 līdz 100,0 at.% (6.5.3 attēls). Tas norāda, ka Ir piemaisījumu saturošā fāze ir tieši atbildīga par gaismas caurlaidības samazināšanos. Ir (4+) oksīda (IrO<sub>2</sub>) gadījumā absorbcija zem 2,5 eV palielinās Ir *d*-*d* optisko pāreju un brīvo elektronu absorbcijas dēļ, bet virs 3,0 eV *O p*-*Ir d* pāreju dēļ [38]. Gaismas caurlaidība pie 550 nm Zn-Ir-O paraugam (61,5 Ir at.%) pēc izkarsēšanas 500 °C palielinājās 1,3 reizes (6.5.1 attēls). To varētu skaidrot ar mazāku gaismas izkliedi gludākas virsmas morfoloģijas dēļ, ko novēroja ar virsmas profilometru pēc parauga izkarsēšanas.

Nesildītām ZnO:Ir kārtiņām līdz 5,1 Ir at.% optiskā aizliegtā zona nenobīdās un saglabājas aptuveni 3,3 eV, kas ir standarta vērtība w-ZnO kārtiņām (6.5.4(a) attēls). Paraugiem virs 5,1 Ir at.% vairs nav novērojama stāva absorbcijas mala. Pie 300 °C izgatavotām kārtiņām absorbcijas malas atkarība no Ir koncentrācijas ir kvalitatīvi

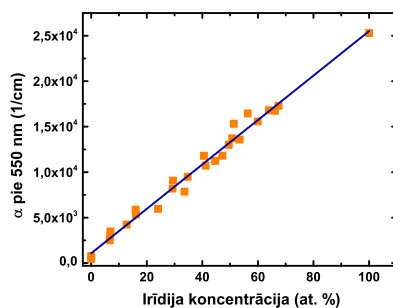


**Att. 6.5.1.** Nesildītu ZnO<sub>x</sub>, ZnO:Ir, Zn-Ir-O un IrO<sub>2-x</sub> kārtiņu gaismas caurlaidība diapazonā no 200 līdz 1100 nm.

## NODAĻA 6. ZNO:IR UN ZN-IR-O PLĀNĀS KĀRTIŅAS



Att. 6.5.2. Pie 300 °C izgatavotu ZnO<sub>x</sub>, ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu gaismas caurlaidība diapazonā no 200 līdz 1100 nm.



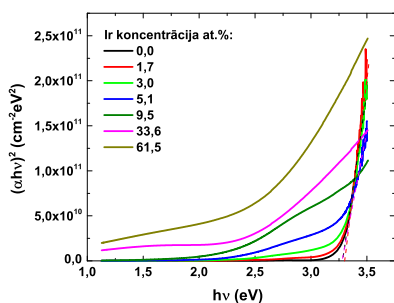
Att. 6.5.3. Gaismas absorbcijas koeficients pie 550 nm atkarībā no Ir koncentrācijas.

vienāda, salīdzinot ar nesildītām kārtiņām (6.5.4(b) attēls). Ir vērts pieminēt, ka netika detektēta optiskās aizliegtās zonas paplašināšanās līdz ar ZnO struktūras amorfizāciju, kura ir novērota lit. [39, 40]. Kā arī, ZnO<sub>2</sub> fāze, kas tika konstatēta tīru ZnO<sub>x</sub> Ramana spektros, ir nelielā daudzumā, jo ZnO<sub>2</sub> fāzei optiskā aizliegtā zona ir lielāka nekā w-ZnO [41].

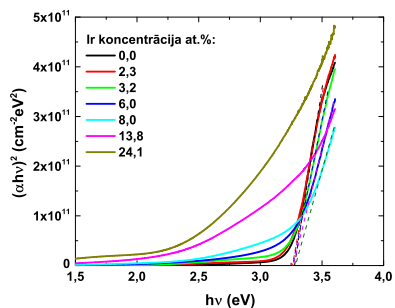
Attēlā 6.5.2 ir novērojama neliela gaismas caurlaidība aiz w-ZnO absorbcijas malas diapazonā no 300 līdz 350 nm. Caurlaidība šajā gaismas diapazonā ir atkarīga no kārtiņas biezuma un palielinās, ja biezums tiek samazināts. 6.5.5(a) attēlā ir redzama gaismas caurlaidība ZnO<sub>x</sub> plānajām kārtiņām ar dažādiem biezumiem uz CaF<sub>2</sub> pamatnēm. Ja ZnO<sub>x</sub> kārtiņas biezumu palielina no 135 nm līdz 324 nm, tad caurlaidība gaismas diapazonā no 200 līdz 350 nm nokrītas līdz 0 %, bet optiskā aizliegtā zona saglabājas ap 3,36 eV. CaF<sub>2</sub> tika izmantots stikla pamatnes vietā, jo

stiklam attiecīgajā gaismas diapazonā ir stāva absorbcijas mala.

(a)

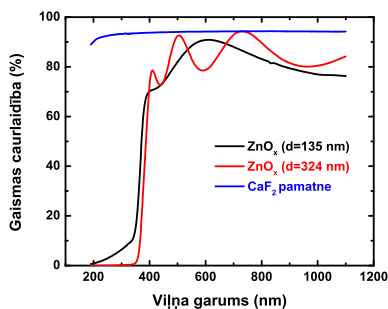


(b)

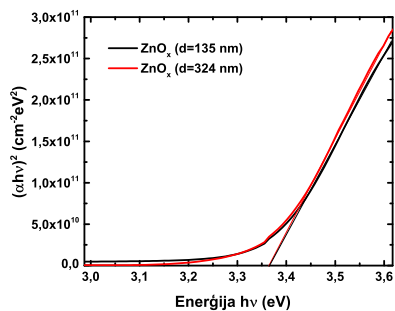


**Att. 6.5.4.** Grafiks  $(\alpha hv)^2$  pret  $hv$  optiskās aizliegtās zonas noteikšanai gan nesildītām (a), gan pie 300 °C izgatavotām (b) ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņām.

(a)



(b)



**Att. 6.5.5.** Gaismas caurlaidība (a) un optiskā aizliegtā zona (b) ZnO<sub>x</sub> kārtiņām ar dažādu biezumu uz CaF<sub>2</sub> pamatnes.

### 6.6 Kopsavilkums un secinājumi

Reaktīvā magnetronā kop-izputināšana no diviem mērķiem ir piemērota, lai leģētu plānās kārtiņas ļoti precīzi, izmantojot izputināšanas jaudu kā sastāva kontroles parametru.

Tika izpētīta ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu struktūras, elektrisko un optisko īpašību atkarība no Ir koncentrācijas. Ir pievienošana ZnO<sub>x</sub> kārtiņai samazina kristalizācijas pakāpi un palielina elektrisko vadāmību un gaismas absorbciju redzamās gaismas spektrā.

Iegūtie rezultāti ir principiāli jauni, jo šāds savienojums ir maz pētīts. Pētījumi par *p*-tipa TCO pārklājumiem uz ZnO bāzes ir ar lielu perspektīvu un milzīgu praktisku nozīmi.

Galvenie secinājumi:

- Palielinot Ir koncentrāciju nano-kristalītu saturošā ZnO<sub>x</sub> kārtiņā, tās struktūra pāriet amorfā fāzē. Ja kārtiņas pamats uzklāšanas laikā tiek papildus sildīts 300 °C temperatūrā, tad nano-kristalīti ZnO struktūrā saglabājas plašākā Ir koncentrācijas diapazonā. Amorfā Zn-Ir-O struktūrā Zn galvenokārt atrodas ZnO<sub>4</sub> tetraedros, bet Ir – IrO<sub>6</sub> oktaedros.
- Pēc Ir pievienošanas ZnO struktūrā, parādās intensīva Ramana josla pie 720 cm<sup>-1</sup>, ko var interpretēt ar peroksīda O<sub>2</sub><sup>-</sup> jonu svārstībām.
- Ir valence Zn-Ir-O kārtiņās mainās no 5+ uz 4+ Ir koncentrācijas apgabalā no 30,0 līdz 50,0 at. %.
- Elektriskā vadāmība Zn-Ir-O paraugos strauji palielinās līdz ar w-ZnO struktūras izzušanu un Ir koncentrācijas palielināšanu. Palielinot Ir koncentrāciju no 12,4 līdz 16,4 at. %, vadītspēja mainās no *n*- uz *p*-tipu. Pāreja no termiski ierosināmas uz metālisku vadītspēju norit pie 50 Ir at. %.
- Absorbcijas koeficients redzamās gaismas diapazonā palielinās lineāri līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu.

## Literatūra

- [1] M. Dekkers, G. Rijnders, D. H. Blank, ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-d<sup>6</sup>-transition metal oxide, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2) (2007) 21903–21903.
- [2] J. M. Dekkers, Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition, University of Twente, 2007.
- [3] A. L. Stancik, E. B. Brauns, A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra, *Vibrational Spectroscopy* 47 (1) (2008) 66–69.
- [4] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (4) (2005) 041301.
- [5] Y. E. Lee, S. G. Kim, Y. J. Kim, H. J. Kim, Effect of oblique sputtering on microstructural modification of ZnO thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15 (3) (1997) 1194–1199.
- [6] A. Kuzmin, S. Larcheri, F. Rocca, Zn K-edge XANES in nanocrystalline ZnO, in: *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 93, IOP Publishing, 2007, p. 012045.
- [7] A. Cruz, L. Abad, N. Carretero, J. Moral-Vico, J. Fraxedas, P. Lozano, G. Subías, V. Padial, M. Carballo, J. Collazos-Castro, et al., Iridium oxohydroxide, a significant member in the family of iridium oxides. Stoichiometry, characterization, and implications in bioelectrodes, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (8) (2012) 5155–5168.
- [8] J.-H. Choy, D.-K. Kim, S.-H. Hwang, G. Demazeau, D.-Y. Jung, XANES and EXAFS Studies on the Ir-O Bond Covalency in Ionic Iridium Perovskites, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (33) (1995) 8557–8566.
- [9] V. Aksenov, M. Koval'chuk, A. Y. Kuz'min, Y. Purans, S. Tyutyunnikov, Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review, *Crystallography Reports* 51 (6) (2006) 908–935.
- [10] J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, Local structure and dynamics of wurtzite-type ZnO from simulation-based EXAFS analysis, *physica status solidi (c)* 11 (9-10) (2014) 1472–1475.
- [11] T. C. Damen, S. Porto, B. Tell, Raman effect in zinc oxide, *Physical Review* 142 (2) (1966) 570.
- [12] M. Schumm, et al., ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping and nanostructures, Suedwestdeutscher Verlag fuer Hochschulschriften, 2010.

## LITERATŪRA

---

- [13] H. Bai, X. Liu, Green hydrothermal synthesis and photoluminescence property of ZnO 2 nanoparticles, *Materials Letters* 64 (3) (2010) 341–343.
- [14] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (21) (2001) 3097.
- [15] B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu, L. Zhang, The vibrational properties of one-dimensional ZnO: Ce nanostructures, *Applied physics letters* 84 (3) (2004) 416–418.
- [16] J. Wang, G. Huang, X. Zhong, L. Sun, Y. Zhou, E. Liu, Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles, *Applied Physics Letters* 88 (25) (2006) 252502.
- [17] L. Yang, Y. Tang, A. Hu, X. Chen, K. Liang, L. Zhang, Raman scattering and luminescence study on arrays of ZnO doped with Tb 3+, *Physica B: Condensed Matter* 403 (13) (2008) 2230–2234.
- [18] G. Michail, V. Kambylafka, I. Kortidis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, G. Kiriakidis, V. Binas, M. Modreanu, E. Aperathitis, On the growth of transparent conductive oxide ternary alloys Zn–Ir–O (ZIRO) by the means of rf magnetron co-sputtering, *Thin Solid Films*.
- [19] A. V. Korotcov, Y.-S. Huang, K.-K. Tiong, D.-S. Tsai, Raman scattering characterization of well-aligned RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of Raman spectroscopy* 38 (6) (2007) 737–749.
- [20] P. Liao, C. Chen, W. Ho, Y. Huang, K. Tiong, Characterization of IrO<sub>2</sub> thin films by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films* 301 (1) (1997) 7–11.
- [21] R.-S. Chen, A. Korotcov, Y.-S. Huang, D.-S. Tsai, One-dimensional conductive IrO<sub>2</sub> nanocrystals, *Nanotechnology* 17 (9) (2006) R67.
- [22] R. Thapa, S. Ghosh, S. Sinthika, E. M. Kumar, N. Park, Magnetic, elastic and optical properties of zinc peroxide (ZnO 2): First principles study, *Journal of Alloys and Compounds* 620 (2015) 156–163.
- [23] G. Gutsev, B. Rao, P. Jena, Systematic study of oxo, peroxo, and superoxo isomers of 3d-metal dioxides and their anions, *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (51) (2000) 11961–11971.
- [24] L. Vaska, Dioxygen-metal complexes: toward a unified view, *Accounts of Chemical Research* 9 (5) (1976) 175–183.
- [25] S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Hosono, Formation and Desorption of Oxygen Species in Nanoporous Crystal 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chemistry of materials* 16 (1) (2004) 104–110.

- [26] K. Kajihara, S. Matsuishi, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, Vibrational Dynamics and Oxygen Diffusion in a Nanoporous Oxide Ion Conductor  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  Studied by  $^{18}\text{O}$  Labeling and Micro-Raman Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (40) (2007) 14855–14861.
- [27] J. C. Fan, K. Sreekanth, Z. Xie, S. Chang, K. V. Rao, p-Type ZnO materials: theory, growth, properties and devices, *Progress in Materials Science* 58 (6) (2013) 874–985.
- [28] C. Wang, Y. Gong, Q. Shen, L. Zhang, Effect of substrate temperature on structure and electrical resistivity of laser-ablated  $\text{IrO}_2$  thin films, *Applied Surface Science* 253 (5) (2006) 2911–2914.
- [29] L. Friedman, I. The Hall effect in ordered and disordered systems, *Philosophical Magazine B* 38 (5) (1978) 467–476.
- [30] C. Sellmer, T. Bronger, W. Beyer, R. Carius, Anomalous Hall effect in microcrystalline Si: H films, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (17) (2012) 2044–2047.
- [31] N. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (1) (1968) 1–17.
- [32] A. Efros, B. Shklovskii, Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 8 (4) (1975) L49.
- [33] S. H. Brewer, D. Wicaksana, J.-P. Maria, A. I. Kingon, S. Franzen, Investigation of the electrical and optical properties of iridium oxide by reflectance FTIR spectroscopy and density functional theory calculations, *Chemical physics* 313 (1) (2005) 25–31.
- [34] Y. Gong, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang, Microstructure and properties of annealed  $\text{IrO}_2$  thin films prepared by pulsed laser deposition, *Materials Chemistry and Physics* 116 (2) (2009) 573–577.
- [35] L. Pan, S. Wang, W. Mi, J. Song, J.-J. Zou, L. Wang, X. Zhang, Undoped ZnO abundant with metal vacancies, *Nano Energy* 9 (2014) 71–79.
- [36] A. Renaud, L. Cario, X. Rocquelfelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, T. Das, F. Cheviré, F. Tessier, S. Jobic, Unravelling the origin of the giant Zn deficiency in wurtzite type ZnO nanoparticles, *Scientific reports* 5.
- [37] P. Patil, P. Chigare, S. Sadale, T. Seth, D. Amalnerkar, R. Kawar, Thickness-dependent properties of sprayed iridium oxide thin films, *Materials chemistry and physics* 80 (3) (2003) 667–675.

## LITERATŪRA

---

- [38] A. K. Goel, G. Skorinko, F. H. Pollak, Optical properties of single-crystal rutile Ru O 2 and Ir O 2 in the range 0.5 to 9.5 eV, *Physical Review B* 24 (12) (1981) 7342.
- [39] S. Tan, B. Chen, X. Sun, W. Fan, H. S. Kwok, X. Zhang, S. Chua, Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 98 (1) (2005) 13505–13505.
- [40] J. Bruncko, A. Vincze, M. Netrvalova, P. Šutta, D. Hasko, M. Michalka, Annealing and recrystallization of amorphous ZnO thin films deposited under cryogenic conditions by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 520 (2) (2011) 866–870.
- [41] W. Chen, Y. Lu, M. Wang, L. Kroner, H. Paul, H.-J. Fecht, J. Bednarcik, K. Stahl, Z. Zhang, U. Wiedwald, et al., Synthesis, thermal stability and properties of ZnO2 nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (4) (2009) 1320–1324.



# Aizstāvamās tēzes

1. Al pret Zn koncentrāciju attiecība strauji pieaug un ZnO:Al (AZO) kārtiņu struktūra pāriet no kristāliski orientēta vircīta uz rengenstariem amorfu struktūru, ja reaktīvās magnetronās izputināšanas process, samazinot skābekļa plūsmu, pāriet no reaktīvas modas metāla modā, un pamatiņa temperatūra ir virs 250 °C. Tas ir izskaidrojams ar neoksidētā Zn desorbciju no augošās kārtiņas virsmas.
2. Nano-kristalītus saturošas ZnO plānās kārtiņas, kas izgatavotas ar magnetrono izputināšanu reaktīvā Ar un O<sub>2</sub> atmosfērā, pakāpeniski pāriet amorfā fāzē, tām pievienojot Ir. Ir piejaukumi traucē kristāliskas ZnO struktūras augšanu. Pāreja no nano-kristāliskas uz pilnīgi amorfu fāzi notiek Ir koncentrācijas apgalā no 7 līdz 16 at.%, ja izgatavošanas laikā parauga pamatne netiek papildus sildīta (< 50 °C). Pie 300 °C pamatnes temperatūras izgatavoto kārtiņu struktūra pāriet pilnīgi amorfā fāzē Ir koncentrācijas apgalā no 20 līdz 24 at.%. Amorfa struktūra saglabājas līdz 100 Ir at.%.
3. Bez sildīšanas izgatavoto amorfo Zn-Ir-O (7,0 – 30,0 Ir at.%) plāno kārtiņu atomārā tīkla struktūras motīvs galvenokārt sastāv no ZnO<sub>4</sub> tetraedriem. Pēc Ir pievienošanas ZnO struktūrā Ramana spektrā parādās intensīva josla pie 720 cm<sup>-1</sup>, ko rada O<sub>2</sub><sup>2-</sup> peroksīda jonu svārstības.
4. ZnO:Ir plānajām kārtiņām, pārejot no nano-kristāliskas fāzes amorfā, strauji palielinās elektriskā vadāmība. Īpatnējā elektriskā pretestība samazinās eksponenciāli (no 83 Ωcm līdz 2,6 × 10<sup>-4</sup> Ωcm) līdz ar Ir koncentrācijas pieaugumu (no 12,4 līdz 100 at.%). Tas izskaidrojams ar Ir saturošas, elektriski vadošas fāzes veidošanos. Elektrovadītspējas tips mainās no *n*-tipa uz *p*-tipu Ir koncentrācijas apgalā no 12,4 līdz 16,4 at.%.



# Autora publikāciju saraksts

1. M. Zubkins, R. Kalendarev, J. Gabrusenoks, A. Plaude, A. Zitolo, A. Anspoks, K. Pudzs, K. Vilnis, A. Azens and J. Purans, Changes in structure and conduction type upon addition of Ir to ZnO thin films, *Thin Solid Films* 636 (2017) 694-701.
2. M. Zubkins, R. Kalendarev, J. Gabrusenoks, K. Smits, K. Kundzins, K. Vilnis, A. Azens, J. Purans, Raman, electron microscopy and electrical transport studies of x-ray amorphous Zn-Ir-O thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 77 (2015) 012035:1-5.
3. M. Zubkins, R. Kalendarev, J. Gabrusenoks, K. Vilnis, A. Azens, J. Purans, Structural, electrical and optical properties of zinc-iridium oxide thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Phys. Status Solidi (c)* 11 (2014) 1493-1496.
4. M. Zubkins, R. Kalendarev, K. Vilnis, A. Azens, J. Purans, Structural, electrical and optical characteristics of Al-doped zinc oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 49 (2013) 012057 (4pp).

## AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

---

# Dalība konferencēs

## Starptautiskās konferences (mutiski referāti):

1. FMNT–2015, Viļņa, Lietuva, 05.10.2015–08.10.2015, *Structural, optical and electrical properties of ZnO:Ir thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering*;
2. E–MRS Fall Meeting 2015, Varšava, Polija, 15.09.2015–18.09.2015, *Structural, electrical and optical properties of ZnO:Ir thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering*;
3. 5th International Conference on HIPIMS, Šefilda, Lielbritānija, 02.07.2014–03.07.2014, *Structural, electrical and optical properties of Zn-Ir-O thin films*;
4. Developments in Optics and Communications 2014, Rīga, Latvija, 09.04.2014–12.04.2014, *Structural, electrical and optical properties of Zn-Ir-O thin films*;
5. E–MRS Fall Meeting 2013, Varšava, Polija, 16.09.2013–20.09.2013, *Structural, electrical and optical properties of zinc-iridium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering*.

## Starptautiskās konferences (stenda referāti):

1. FMNT–2017, Tartu, Igaunija, 24.04.2017–27.04.2017, *Structure, vibration properties and p-type conductivity of the Zn-Ir-O thin films deposited by reactive dc magnetron sputtering*;
2. EuroNanoForum 2015, Rīga, Latvija, 10.06.2015–12.06.2015, *Structural and optical properties of ZnO:Ir thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering*;
3. Reactive Sputter Deposition 2014, Gente, Beļģija, 11.12.2014–12.12.2014, *Amorphous Zn-Ir-O thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering*;

## DALĪBA KONFERENCĒS

---

4. FMNT–2014, Rīga, Latvija, 29.09.2014–02.10.2014, *Raman, electron microscopy and electrical transport studies of x-ray amorphous Zn-Ir-O thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering.*

**LU CFI gadskārtējās konferences: trīs mutiski referāti un četri stenda referāti.**

# Dalība skolās

1. IFF Spring School 2016, Vācija, Jūliha;
2. Advanced materials and technologies 2015, Lietuva, Palanga;
3. Baltic Neutron School 2014, Igaunija, Tartu.