

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Mārtiņš Zubkins

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

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2018

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

Darbs sastāv no ievada, 5 nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta, 4 pielikumiem.

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

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 atstarošanos. 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. Ar 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 cm^{-1} , kas ir attiecināma uz O_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.

Saturs

1. Ievads	6
1.1 Motivācija	6
1.2 Darba mērķis	7
1.3 Zinātniskā novitāte	7
1.4 Autora ieguldījums	7
2. Caurspīdīgie un elektrovadošie oksīdi (TCO)	8
2.1 TCO pārskats un attīstības stadija	8
2.1.1 Elektriskā vadāmība	8
2.1.2 Gaismas caurlaidība	8
2.1.3 <i>p</i> -tipa TCO	9
2.2 Cinka oksīds (ZnO)	9
2.3 ZnM_2O_4 un <i>a-Zn-M-O</i>	9
3. Magnetronā izputināšanas metode	11
3.1 Darbības princips	11
3.2 Reaktīvs process	11
4. Eksperimentālās metodes	12
4.1 Plāno kārtiņu izgatavošana	12
4.2 Paraugu pētīšanas metodes	12
4.2.1 Plāno kārtiņu biezuma noteikšana – virsmas profilometrija	12
4.2.2 Rentgenstaru fluorescence (XRF)	12
4.2.3 Rentgenstaru difrakcija (XRD)	13
4.2.4 Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija (XAS)	13
4.2.5 Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)	13
4.2.6 Infrasarkanā Furjē un Ramana spektroskopija	13
4.2.7 Gaismas caurlaidības un atstarošanās mērījumi	13
4.2.8 Elektrisko īpašību mērījumi – Holla efekts	13
4.2.9 Termoelektrisko īpašību mērījumi – Zēbeka koeficienta noteikšana	13
5. ZnO:Al (AZO) plānās kārtiņas	14
5.1 Kārtiņu izgatavošanas parametri	14
5.2 Sastāva analīze	14
5.3 Struktūras pētījumi	15
5.4 Elektriskās īpašības	16
5.5 Optiskās īpašības	19
5.6 Kopsavilkums un secinājumi	21
6. ZnO:Ir un Zn-Ir-O plānās kārtiņas	22
6.1 Kārtiņu izgatavošanas parametri	22
6.2 Sastāva analīze	22
6.3 Strukturālie pētījumi	23
6.3.1 Rentgenstaru difrakcijas mērījumi (XRD)	23

6.3.2	Rentgenstaru absorbcijas mērījumi (XAS)	24
6.3.3	Virsmas morfoloģija	26
6.3.4	ZnO:Ir un Zn-Ir-O svārstību analīze (FTIR un Ramana mērījumi)	26
6.4	Elektriskās īpašības	30
6.5	Optiskās īpašības	31
6.6	Kopsavilkums un secinājumi	32
Aizstāvamās tēzes		34
Literatūra		35
Autora publikāciju saraksts		40
Dalība konferencēs		40
Dalība skolās		41
Pateicība		42

1. 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 – caurspīdīgajām un elektrovadošajām metāla oksīda (TCO) kārtiņām [2], plānām (≈ 10 nm) metāla kārtiņām, TCO/metāls/TCO struktūrām [3, 4, 5], periodiskiem metāla režģiem [6, 7, 8], neregulāriem metāla un oglekļa nanovadu tīkliem [9, 10, 11, 12], grafēnam [13, 14, 15, 16] un vadošām polimēru kārtiņām [17].

Arvien straujāk pieaug ierobežoto TCO īpašību loma uz šo materiālu balstītām 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 legēts 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, mudina ITO aizstāt ar indiju nesaturošu materiālu. Šim nolūkam ar alumīniju legēts cinka oksīds (ZnO: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 [19, 20].

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 [21]. Tas ir šķērslis ZnO pilnvērtīgai izmantošanai elektriskās ierīcēs. Ir atklāts, ka polikristāliskām ZnIr_2O_4 kārtiņām piemīt *p*-tipa vadāmība [22]. Turklāt šis materiāls saglabā savas īpašības arī amorfā stāvoklī [23, 24], 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.



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

1.2. 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.

Darba uzdevumi:

- izstrādāt plāno kārtiņu izgatavošanas procesu un izgatavot caurspīdīgus un elektrovadošus paraugus uz ZnO bāzes;
- veikt kārtiņu sastāva, struktūras, elektrisko un optisko īpašību pētījumus.

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 kārtiņā. 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 kārtiņu (ZnO, AZO, ZnO:Ir, Zn-Ir-O, IrO₂ un Al₂O₃) 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 5 vietējās un 9 starptautiskās konferencēs. Visām zinātniskajām publikācijām un prezentācijām šī promocijas darba autors ir galvenais autors. Darba izstrādes laikā autors ir apmeklējis 3 starptautiskās skolās.

2. 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. Īpatnējā elektriskā pretestība TCO kārtiņām ir ar kārtu $10^{-4} \Omega\text{cm}$, kas ir tikai vienu līdz divām kārtām augstāka nekā metāliem ($\rho_{Cu} = 1,7 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{Sn} = 11 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{Ti} = 42 \mu\Omega\text{cm}$). 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) [25]. TCO kārtiņas tiek izmantotas kā aktīvais slānis caurspīdīgos plāno kārtiņu tranzistoros, UV LED, detektoros un gāzu sensoros [26].

Gaismas caurlaidību un elektrovadītspēju vienlaicīgi metāla oksīdu kārtiņās iegūst, radot sekus donora vai akceptora tipa defektus platā aizliegtā zonā ($E_g > 3,1 \text{ eV}$). 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 (CuMO_2). 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

In_2O_3 , ZnO un 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 sekus donora tipa defektus, kas sekmē lādiņnesēju ģenerāciju vadītspējas zonā. Režģa defekti kā skābekļa vakances, starpmezgla protoni un noteiktu piemaisījumu aizvietošanās defekti efektīvi rada elektronu pārpalikumu defekta apkārtnē. Ja elektronu orbitāles pietiekami pārklājas, tad elektrons defekta apkārtnē delokalizējas un enerģijas līmeņi vadītspējas zonas apakšā tiek aizpildīti [27]. Pie noteiktas elektronu koncentrācijas Fermī līmenis novietojas vadītspējas zonā un pusvadītājs kļūst deģenerēts ar mētālisku vadāmību.

Elektrisko vadāmību papildus var uzlabot, ja tiek palielināts elektronu kustīgums. Tas ir apgriezti proporcionāls elektronu efektīvajai masai. Orbitāļu pārklāšanās starp metāla katjonu un skābekļa anjonu orbitālēm stipri ietekmē kustīgumu TCO kārtiņās. Metāla oksīdu struktūrās, kurās vadītspējas zonā dominē katjonu *s*-orbitāles, elektronu efektīvā masa ir mazāka.

Kristāla tilpumā pastāv lādiņnesēju izkliede uz režģa fononiem (optiskiem un akustiskiem), neitrāliem un jonizētiem piemaisījumiem, dislokācijām un elektronu-elektronu izkliede. Polikristāliskā vielā papildus norit izkliede uz graudu robežām. Katras izklijes ieguldījums var stipri manīties atkarībā no temperatūras un piemaisījumu koncentrācijas. Stipri deģenerētās polikristāliskās TCO kārtiņās galvenie izklijes mehānismi ir izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem, akustiskiem fononiem un graudu robežām [28].

2.1.2. Gaismas caurlaidība

Gaismas mijiedarbība ar materiālu norit trīs dažādos veidos – laiž cauri, atstaro un absorbē elektromagnētisko enerģiju. Iepriekš minētie procesi ir atkarīgi no materiāla kompleksajām optiskajām konstantēm, kuras ir atkarīgas no gaismas frekvences. Redzamās gaismas caurlaidība var tikt definēta kā krītošās un cauri izgājušās gaismas intensitāšu attiecība intervālā aptuveni no 400 līdz 700 nm. 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.

Garu viļņu apgabalā ($\lambda > \lambda_p$) gaisma tiek atstarota brīvo elektronu oscilāciju dēļ, ko apraksta Drudes brīvo elektronu modelis [29].

2.1.3. *p*-tipa TCO

Lielākā daļa no komerciāli pieejamajām TCO plānajām kārtiņām ir *n*-tipa. Vairāki potenciāli TCO pielietojumi joprojām ir ierobežoti, jo šos oksīdus ir grūti izgatavot ar *p*-tipa vadāmību [30, 31, 32]. Augstas kvalitātes *p*-TCO būtu iespējams izmantot caurspīdīgajā elektronikā, kombinējot tos ar *n*-TCO, lai izgatavotu *p-n* pāreju.

Problēmu iegūt *p*-tipa vadāmību rada metāla oksīdu elektroniskā struktūra. Valentās zonas augšu veido lokalizētas un anizotropas O $2p$ elektronu orbitāles [33]. Rezultātā caurumu vadītspēja ir lēcienveida ar zemu kustīgumu lielās caurumu efektīvās masas dēļ [34]. Enerģijas skalā dziļās O $2p$ orbitāles apgrūtina seklu akceptoru līmeņu radīšanu un *p*-tipa leģēšanu.

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

2.2. Cinka oksīds (ZnO)

Apkārtējas vides apstākļos ZnO kristalizējas termodinamiski stabilā vircīta tipa struktūrā $P6_3mc$ (nr. 186). Vircīta tipa struktūrai ir heksagonāla elementāršūna ar diviem režģa parametriem *a* un *c*. Cinks atrodas ZnO_4 tetraedros, kas savā starpā savienoti caur virsotnēm. Atomi tetraedrā ir savienoti ar sp^3 kovalentajām saitēm, tomēr tām piemīt arī izteikti jonisks raksturs. ZnO ir pusvadītājs ar platu ($\approx 3,4$ eV) un tiešu aizliegto zonu Briljuēna zonas centrā Γ ($k = 0$) [35]. Valentās zonas augšu pārsvarā veido O $2p$ orbitāles, bet vadītspējas zonas apakšu Zn $4s$ orbitāles [36].

ZnO kārtiņas bez pašvielas vai piemaisījuma tipa defektiem ir elektriski izolējošas. Ar kontrolētu leģēšanu ZnO 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. 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.

2.3. ZnM_2O_4 un *a-Zn-M-O*

Salīdzinoši jauna un atšķirīga *p*-tipa TCO klase ir špinelis ZnM_2O_4 ($M = Co, Rh, Ir$) [37]. ZnM_2O_4 kristalizējas kubiskā špineļa struktūrā ar telpas grupu $Fd-3m$ (nr. 227) [38]. Zn ir savienots ar četriem O atomiem tetraedriskā koordinācijā, bet *M* ar sešiem O atomiem oktaedriskā koordinācijā [39, 40]. 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 [37, 41]. 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.

Polikristāliskas $ZnIr_2O_4$ plānās kārtiņas, kuras uzklātas bez tīšas leģēšanas ir caurspīdīgi (60 % pie 550 nm) *p*-tipa pusvadītāji ($\sigma = 3,4$ Scm $^{-1}$, $E_g^{opt} = 2,97$ eV) [22]. $ZnIr_2O_4$ ir termodinamiski metastabila fāze un nesakārtotā špineļa struktūrā katjonu vakancēm (V_{Zn} un V_{Ir}) un aizvietošanās

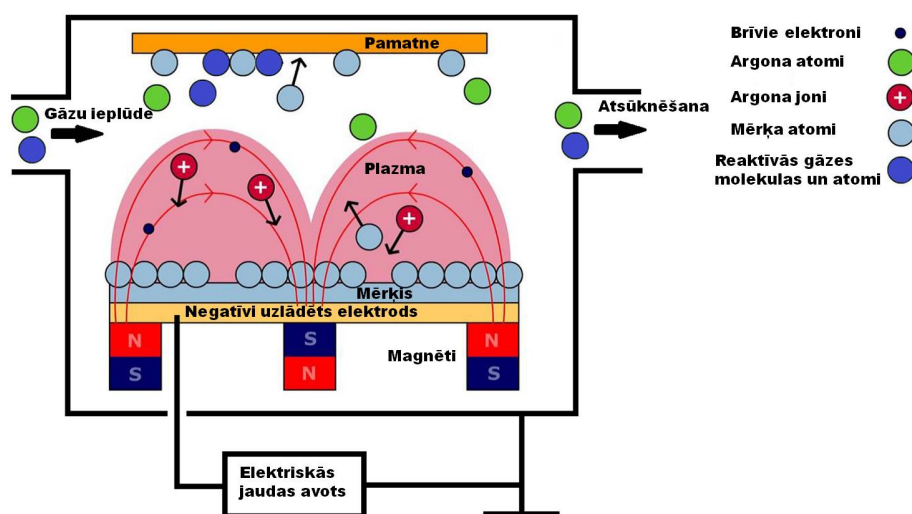
(Zn_{I_r}) defektiem ir viszemākās veidošanās enerģijas starp pašvielas defektiem [42]. Šie defekti darbojas kā sekli akseptori un varētu būt atbildīgi par spontānu p -tipa vadītspēju [40, 42]. ZnM_2O_4 struktūra ir izotropa un kristāliskās fāzes lokālā struktūra saglabājas un ir stabila arī amorfā stāvoklī.

3. 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. 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 [43].

Plāno kārtiņu uzklāšana notiek mirdzizlādes (plazmas) procesa rezultātā. Darbības princips ir redzams 3.1.1 attēlā. Vakuuma kamera tiek atsūknēta līdz augstam vakuumam ($\sim 10^{-6}$ Torr), lai samazinātu piemaisījumu koncentrāciju plānajās kārtiņās. Pēc augsta vakuuma iegūšanas kamerā tiek nepārtraukti ievadīta un atsūknēta 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, izsitot 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. Izsistie atomi no mērķa materiāla kondensējas uz pamatnes virsmas, veidojot plānu kārtiņu. Izputināšanas efektivitāti raksturo vidējais no mērķa izsisto atomu skaits uz vienu jona triecienu (izputināšanas koeficients).



Att. 3.1.1. Magnetronā izputināšana.

3.2. Reaktīvs process

Reaktīvā izputināšana ir nepieciešama, lai izgatavotu dažādu savienojumu (piemēram, oksīdu vai nitrīdu) plānās kārtiņas. Šajā procesā metāla mērķis tiek izputināts argona un reaktīvas gāzes (RG), piemēram, skābekļa vai slāpekļa atmosfērā. RG reaģē ar izputinātajiem mērķa atomiem uz pamatnes, veidojot savienojumu. Ar RG parciālo spiedienu var kontrolēt kārtiņas ķīmisko sastāvu, tādējādi – kārtiņas īpašības. Reaktīvai izputināšanai ir nepieciešama precīza procesa kontrole, jo vēlamās īpašības bieži ir iegūstamas tikai šaurā RG parciālā spiediena diapazonā un RG pievienošana izraisa procesa stabilitātes problēmas, jo savienojums veidojas arī uz mērķa virsmas, to būtiski izmainot [43].

4. Eksperimentālās metodes

4.1. Plāno kārtiņu izgatavošana

Šajā darbā plānās kārtiņas tika izgatavotas ar vakuuma iekārtu Sidrabe G500M (4.1.1 attēls). Pirms procesa vakuuma kamera tika atsūknēta līdz spiedienam $p_{gala} < 1 \times 10^{-5}$ 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 mm × 92 mm × 3 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 nodrošināts ar droselēšanas vārsta VAT 64246–PE52 un vadības bloka VAT PM–5 palīdzību. Spriegums magnetroniem tika pievadīts ar divkanālu jaudas avotu Melec SIPP2000USB. Paaugstinātu pamatnes temperatūru līdz 300 °C iegūst ar iebūvētu krāsni virs parauga turētāja.

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, 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.

4.2.2. Rentgenstaru fluorescences (XRF)

Plāno kārtiņu sastāva analīze tika veikta ar XRF spektrometru Eagle III, kas izmanto Rh rentgenlampu 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.



Att. 4.1.1. Vakuuma iekārta G500M.

4.2.3. Rentgenstaru difrakcija (XRD)

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 [44].

4.2.4. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija (XAS)

Zn K-malas (9659 eV) un Ir L3-malas (11215 eV) XAS spektri tika nomērīti caurlaidības režīmā SOLEIL sinhrotronā ar eksperimentālo līniju Samba [45] 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, piepildītas 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)

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

4.2.6. Infrasarkanā Furjē un Ramana spektroskopija

Furjē transformācijas infrasarkanās (FTIR) absorbcijas spektri tika mērīti, izmantojot VERTEX 80v FTIR spektrometru. Eksperimenti tika veikti diapazonā no 60 līdz 8000 cm^{-1} ar izšķirtspēju 4 cm^{-1} , interferometram strādājot vakuumā.

Ramana izkliedes spektroskopijas mērījumi tika veikti istabas temperatūrā, izmantojot SPEX1403 monohromatoru ar daudzkanālu detektoriem un Via Renishaw Raman mikroskopu. Eksperimentālā izšķirtspēja bija 5 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

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

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

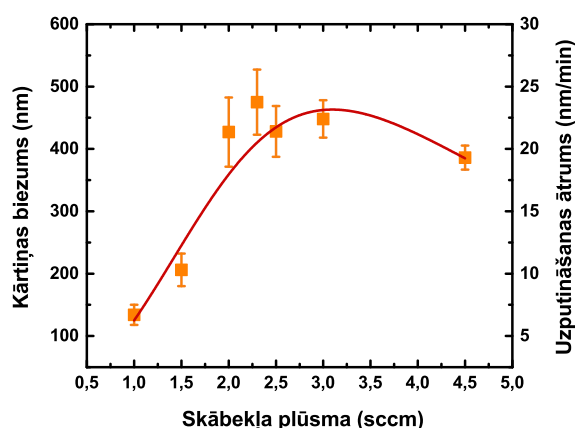
Uz plānajām kārtiņām tika termiski uztvaicēti paralēli Cu elektrodi, izmantojot masku. Attālums starp Cu līnijām bija 2 mm un to garums bija vismaz 8 mm. Temperatūras gradients tika vērsts perpendikulāri elektrodiem, jeb no viena elektroda uz otru. Elektrodu temperatūras starpība tika mērīta ar diviem K-tipa termopāriem, kas bija piespiesti pie Cu elektrodiem. Temperatūra tika kontrolēta ar 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, tika noteikts Zēbeka koeficients.

5. 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 %) ar 100 W jaudu. Kārtiņas tika izgatavotas pie dažādām skābekļa plūsmas vērtībām – 1,0 (AZO1.0), 1,5 (AZO1.5), 2,0 (AZO2.0), 2,3 (AZO2.3), 2,5 (AZO2.5), 3,0 (AZO3.0) un 4,5 sccm (AZO4.5). 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.

Kārtiņu biezums ir diapazonā starp 134 līdz 475 nm (5.1.1 attēls), lai gan uzklāšanas laiks visiem paraugiem bija vienāds. Virs $Q(O_2) = 3,0$ sccm uzputināšanas ātrums nedaudz samazinās, jo mērķa virsma tiek arvien stiprāk oksidēta, kā rezultātā izputināšanas koeficients samazinās. Strauja uzputināšanas ātruma samazināšanās novērojama zem 2,0 sccm $Q(O_2)$.



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

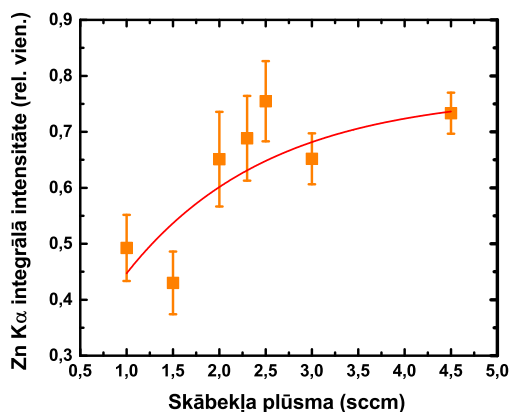
5.2. Sastāva analīze

AZO kārtiņu XRF spektros tika detektētas intensīvas Zn $K\alpha$ (8,6 keV) un Zn $K\beta$ (9,6 keV) fluorescences līnijas. Zn $K\alpha$ līnijas intensitāte strauji samazinās paraugiem, kas izgatavoti ar $Q(O_2)$ zem 2,0 sccm (5.2.1(a) attēls). To var skaidrot ar neoksidēto Zn atomu desorbciju no augošās kārtiņas virsmas izgatavošanas laikā [46]. Ja skābekļa daudzums procesā ir nepietiekams, tad Zn atomi uz pamatnes netiek pilnībā oksidēti. Pamatnes temperatūra šajā gadījumā bija pietiekami augsta (≈ 280 °C), lai noritētu pastiprināta neoksidētā Zn desorbcija. Tas arī izskaidro kārtiņu biezuma samazināšanos pie nelielām $Q(O_2)$ vērtībām.

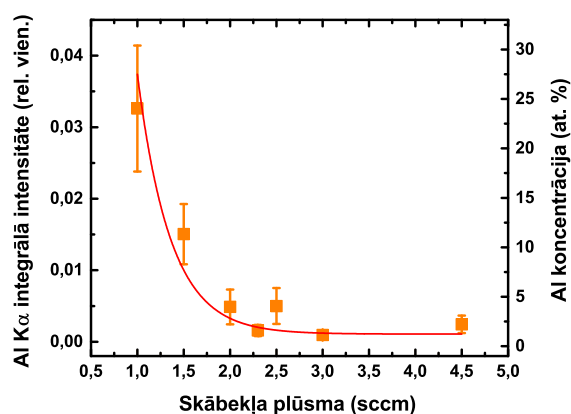
Al $K\alpha$ (1,5 keV) fluorescences līnijas intensitāte ir tuvu trokšņu līmenim, ja $Q(O_2)$ ir virs 2,0 sccm. Tā strauji palielinās paraugiem, kas izgatavoti ar $Q(O_2)$ zem 2,0 sccm (5.2.1(b) attēls), kā rezultātā Al koncentrācija kārtiņās strauji palielinās attiecībā pret Zn. Var secināt, ka attiecīgajā $Q(O_2)$ 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 [43].

Lai noteiktu Al koncentrāciju, papildus tika izgatavota Al_2O_3 kārtiņu sērija, variējot paraugu biezumu, un noteikta Al $K\alpha$ līnijas intensitātes lineārā atkarība no biezuma. Izmantojot šo sakarību, bija iespējams aprēķināt Al koncentrāciju AZO paraugos (5.2.1(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. Paraugiem, kas izgatavoti ar $Q(O_2)$ zem 2,0 sccm, Al koncentrācija strauji pieaug,

(a)



(b)



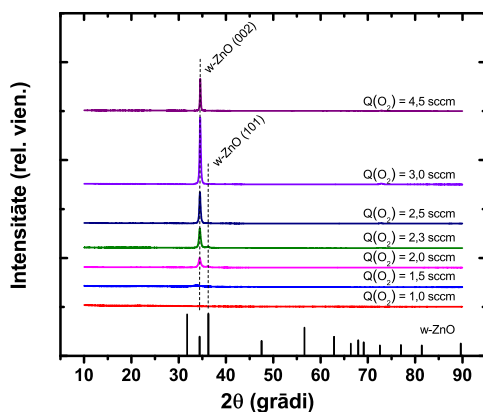
Att. 5.2.1. Zn K α līnijas integrētās intensitātes atkarība no $Q(O_2)$ (a). Al K α līnijas integrētās intensitātes un Al koncentrācijas atkarība no $Q(O_2)$ (b).

sasniedzot 24 at. %.

5.3. Struktūras pētījumi

Pie dažādas skābekļa plūsmas izgatavoto AZO pārklājumu XRD difraktogrammas, kas normētas pēc pārklājuma biezuma, ir redzamas 5.3.1 attēlā. 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 [47, 48], 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 kristāliem piemīt pārsvara orientācija c -ass virzienā, kas ir perpendikulāra pamatnes plaknei. Spontāna kristālitu sakārtošanās pārsvara orientācijā c -ass virzienā ir termodinamiski izdevīga un raksturīga w-ZnO kārtiņu struktūrai pat uz stikla pamatnēm [50, 51]. To var skaidrot ar to, ka (001) plaknei ir viszemākā virsmas brīvā enerģija [52]. Paraugiem, kas izgatavoti skābekļa plūsmas diapazonā no 2,0 līdz 2,5 sccm, ir novērojams arī (101) maksimums ar nelielu



Att. 5.3.1. Rentgenstaru difraktogrammas izgatavotajiem AZO paraugiem un w-ZnO [49] salīdzināšanai.

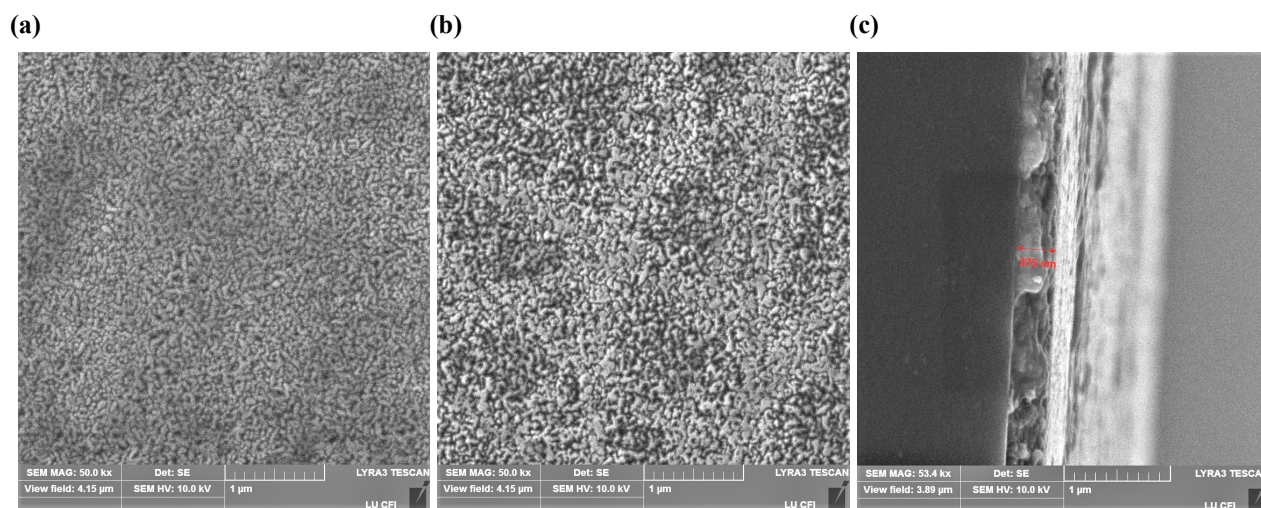
intensitāti. Palielinot skābekļa plūsmu, pārsvara orientācija *c*-ass virzienā palielinās. Nevienā no šiem paraugiem netika detektēta kristāliska Zn, Al, Al₂O₃ vai ZnAl₂O₄ fāze, kas varētu liecināt par efektīvu Zn²⁺ aizvietošanu ar Al³⁺ ZnO kristāliskajā struktūrā. Tomēr nevar izslēgt iepriekš minēto fāzu veidošanos amorfā vai nanokristāliskā struktūrā, ko nevar detektēt ar XRD.

Intensitāte (002) maksimumam pieaug līdz ar skābekļa plūsmas palielināšanu, norādot uz kristalizācijas uzlabošanu. Sasniedzot maksimumu pie 3,0 sccm, intensitāte sāk samazināties, palielinot skābekļa plūsmu. Ar Q(O₂) ir iespējams precīzi kontrolēt kārtiņas stehiometriju un iegūt ZnO ar Zn pārpalikumu vai iztrūkumu, ja izgatavošana norit metāliskā vai stipri oksidējošā izputināšanas režīmā [48]. Šajā darbā liels Zn pārpalikums pie zemas Q(O₂) ir maz ticams stiprās neoksidēto Zn desorbcijas dēļ. Intensīvs (002) maksimums norāda uz tuvi stehiometrisku ZnO kārtiņu [53]. Palielinot Q(O₂) līdz 3,0 sccm, AZO paraugu stehiometrija uzlabojas līdz ar efektīvu Zn²⁺ aizvietošanu ar Al³⁺. Tālāka Q(O₂) palielināšana rada stipri nestehiometrisku savienojumu ar nooksidētiem Al piemaisījumiem (Al₂O₃), kas traucē w-ZnO struktūras kristalizāciju.

Kārtiņu struktūru nosaka arī plazmā esošās enerģētiskās daļiņas, kas bombardē augošās kārtiņas virsmu un ietekmē kristalizācijas procesu [54]. 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 pātrināti pamatnes virzienā, aktīvi piedalās kārtiņas augšanas procesā [55]. O⁻ enerģija ir atkarīga no katoda sprieguma un Q(O₂) [56]. Pie lielākas Q(O₂) samazinās katoda potenciāls, līdz ar to arī O⁻ enerģija.

Palielinot skābekļa plūsmu no 1,5 līdz 4,5 sccm, kristalītu izmēri pieaug no 5,2 līdz 55,5 nm. Difrakcijas leņķis (2θ) maksimumam (002) ir nedaudz nobīdīts salīdzinājumā ar w-ZnO kristāla vērtību 34,42° [49]. To var skaidrot ar iekšējiem spriegumiem, kurus izraisa kārtiņas un pamatnes kontakta efekti, Al piemaisījumi, savienojuma stehiometrija un struktūras defekti. Režģa konstante *c* samazinās no 5,31 līdz 5,18 Å (w-ZnO - 5,21 Å [49]), palielinot skābekļa plūsmu no 1,5 līdz 4,5 sccm. Paraugam AZO1.5 konstante *c* ir ievērojami lielāka (5,31 Å) par w-ZnO kristāla vērtību, kas korelē ar literatūras datiem kārtiņām ar lielu Al koncentrāciju (19 – 48 at.%) [57].

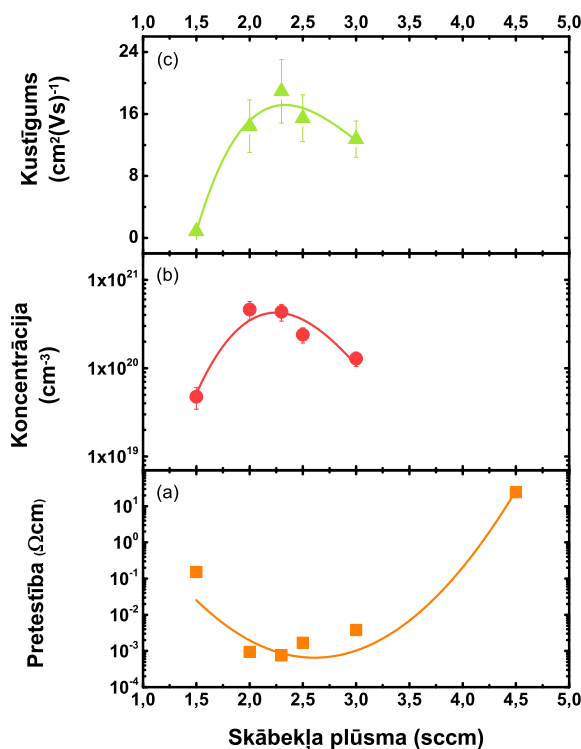
Attēlā 5.3.2(a,b,c) ir redzama virsmas morfoloģija paraugiem AZO2.5 un AZO3.0 un šķērsriezuma SEM attēls paraugam AZO4.5.



Att. 5.3.2. Virsmas morfoloģija paraugiem AZO2.5 (a) un AZO3.0 (b). Parauga AZO4.5 šķērsriezuma SEM attēls (c).

5.4. Elektriskās īpašības

Īpatnējās elektriskās pretestības, lādiņnesēju koncentrācijas un Holla kustīguma mērījumi 300 K temperatūrā un to atkarība no izmantotās Q(O₂) ir redzama 5.4.1 attēlā. Augsta elektriskā vadāmība AZO plānajām kārtiņām ir iegūstama šaurā Q(O₂) diapazonā ar īpatnējās elektriskās

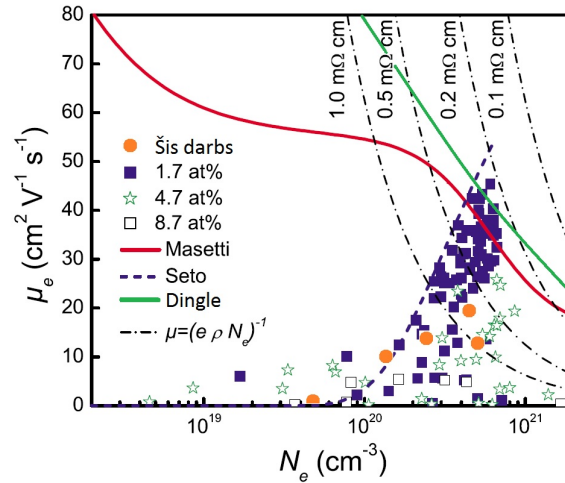


Att. 5.4.1. Elektriskās pretestības (a), lādiņnesēju koncentrācijas (b) un kustīguma atkarība no skābekļa plūsmas 300 K temperatūrā.

pretestības minimumu $7,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ paraugam AZO2.3 (5.4.1(a) attēls). Lielāka elektriskā vadāmība ir iegūta paraugiem, kam rezģa parametrs c ir tuvs $w\text{-ZnO}$ kristāla vērtībai, norādot uz efektīvu Al iebūvēšanos ZnO struktūrā. 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. 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, 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 Zn^{2+} jons ZnO kristālrežģī ar Al^{3+} , dodot vienu papildus elektronu vadītspējas zonā. Elektronu koncentrācijas samazināšanos AZO1.5 kārtiņā var skaidrot ar stipri palielinātu Al koncentrāciju paraugā (5.2.1(b) attēls). Augstas Al koncentrācijas gadījumā ir iespējama atsevišķu nevadošu Al_2O_3 vai ZnAl_2O_4 fāzu veidošanās, kas noved pie brīvo elektronu koncentrācijas samazināšanās [58]. Elektronu koncentrācijas samazināšanās pie lielākām $Q(\text{O}_2)$ vērtībām ir saistīta ar Al piemaisījuma oksidāciju. Oksidēts Al piemaisījums (Al_2O_3) vairs nepilda donora tipa defekta funkciju [59]. Papildus skābekļa pievienošana izputināšanas atmosfērai samazina arī starpmezgla cinka koncentrāciju pārklājumā, kas ir pašvielas donora tipa defekti ZnO. Pie lielākām $Q(\text{O}_2)$ ir iespējama cinka vakanču un starpmezgla skābekļu veidošanās pārklājumā, kur tie darbotos kā akceptora tipa defekti [60]. Zinot brīvo elektronu un Al piemaisījumu koncentrācijas, var procentuāli aprēķināt, cik no Al piemaisījumiem ir elektriski aktivēti un darbojas kā elektronu donori. Augstākā Al aktivācija ir $\approx 56\%$ paraugam AZO2.0, kas samazinās gan palielinot, gan samazinot $Q(\text{O}_2)$.

Lai interpretētu $Q(\text{O}_2)$ ietekmi uz elektronu kustīgumu, ir jāapskata tā ietekmējošie mehānismi. Elektronu koncentrācijas diapazonā aptuveni no 1×10^{18} līdz $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ polikristāliskā ZnO dominē izkliede uz graudu robežām [61]. Virs $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ izkliede uz graudu robežām pakāpeniski samazinās, jo samazinās potenciālu barjeru augstums uz graudu robežām. Virs $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pieaug izkliede uz jonizētiem piemaisījumiem, kā arī var tikt

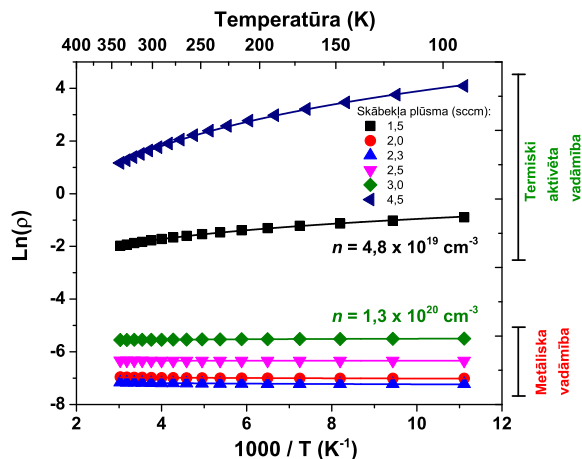


Att. 5.4.2. Elektronu kustīguma atkarība no to koncentrācijas (modificēts no [63]). Sarkanā nepārtrauktā līnija (—) reprezentē pusempīrisko Masetti līkni izkliedei uz jonizētiem piemaisījumiem un kompleksiem. Zaļā nepārtrauktā līnija (—) reprezentē analītisku funkciju izkliedei uz jonizētiem piemaisījumiem. Violetā pārtrauktā līnija (---) reprezentē izkliedi uz graudu robežām. Pārtrauktās-punktotās līknes (-.-) reprezentē konstantas pretestības profilus. ● ir šajā darbā izgatavotie paraugi, bet ■ ☆ un □ ir AZO kārtiņas ar dažādu Al koncentrāciju no literatūras [63] salīdzināšanai.

detektēta režģa fononu ietekme uz kopējo kustīgumu.

No šajā darbā izgatavoto AZO kārtiņu kustīguma vērtību diapazona 5.4.2 grafikā, kur redzama kustīguma atkarība no elektronu koncentrācijas, var secināt, ka galvenais izkliedes 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 [62]. Ir iespējama arī papildus izkliede pašos kristalītos uz punktveida defektiem un dislokācijām. Paraugam AZO2.0 Al koncentrācijas vērtība $4,1 \text{ at.}\%$ (5.2.1(b) attēls) ir virs $2,0 - 3,0 \text{ at.}\%$, kas ir limits Al šķīdībai ZnO struktūrā (Al_{Zn}), bez citu fāzu veidošanās [63, 64]. Pie paaugstinātas Al koncentrācijas ZnO ir novēroti dislokāciju tipa defekti ar lielu koncentrāciju [57]. Kustīguma vērtības sakrīt arī ar literatūras datiem pie Al koncentrācijas $4,7 \text{ at.}\%$ (5.4.2 attēls). Kustīguma minimums 5.4.1(c) attēlā ir saistīts ar elektronu koncentrācijas samazināšanos, palielinot vai samazinot $Q(\text{O}_2)$. Elektronu koncentrācijas samazināšanās palielina potenciāla barjeras augstumu uz graudu robežām.

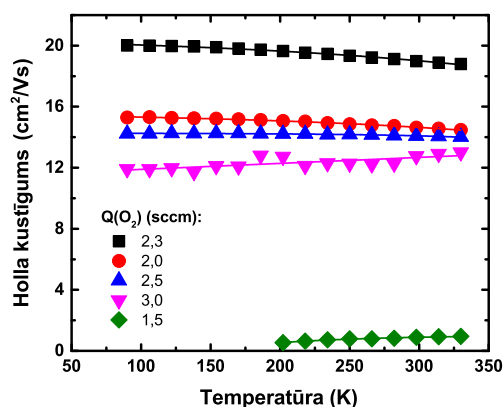
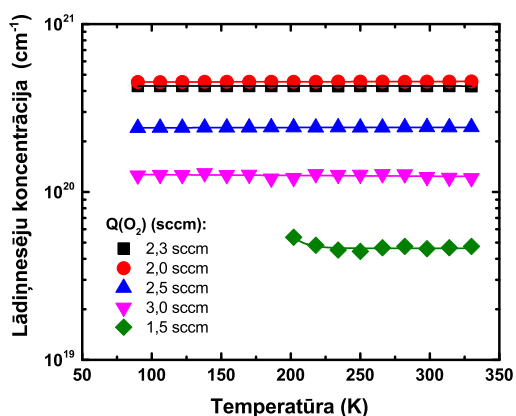
Īpatnējā elektriskā pretestība paraugiem ar elektronu koncentrāciju diapazonā no $1,3$ līdz $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (300 K) kļūdu robežās nav atkarīga no temperatūras un termiski ierosināms vadāmības mehānisms nav novērojams temperatūras diapazonā no 90 līdz 330 K (5.4.3 attēls). Paraugiem AZO1.5 un AZO4.5 vadāmības mehānisms ir termiski ierosināms iepriekš apskatītajā temperatūras diapazonā. 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 (5.4.4(a) attēls). AZO kārtiņām ar lielāku kustīgumu un elektronu koncentrāciju kustīgums samazinās, palielinot temperatūru (5.4.4(b) attēls). Šāda atkarība ir raksturīga metāliem. Tas ir stingrs indikators, ka šajās AZO kārtiņās nozīmīgs ieguldījums kustīgumā ir izkliedei uz režģa svārstībām. 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.



Att. 5.4.3. AZO kārtiņu īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras pie dažādām skābekļa plūsmām.

(a)

(b)



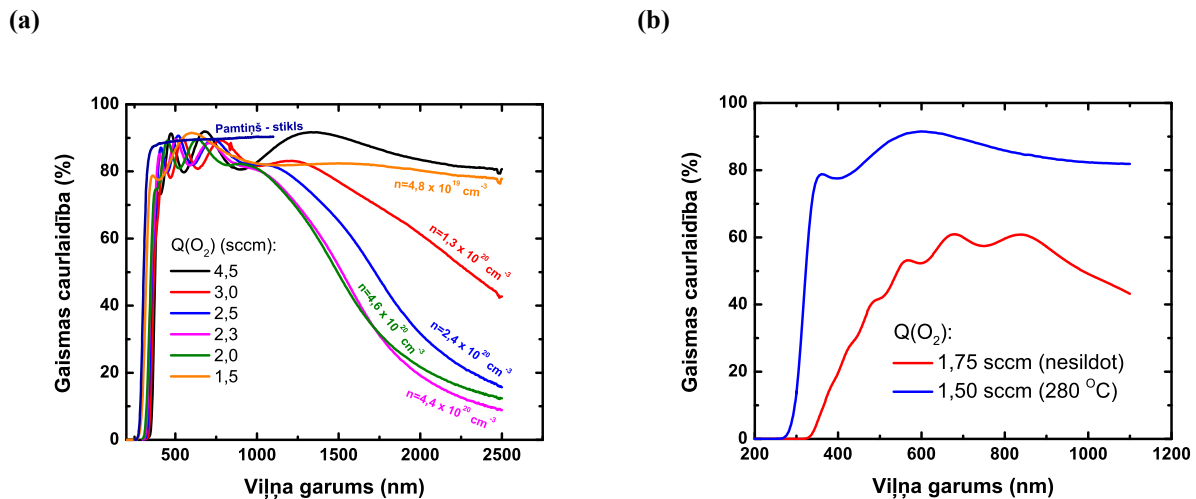
Att. 5.4.4. Brīvo elektronu koncentrācija (a) un Holla kustīgums (b) temperatūras diapazonā no 90 līdz 330 K AZO kārtiņām.

5.5. Optiskās īpašības

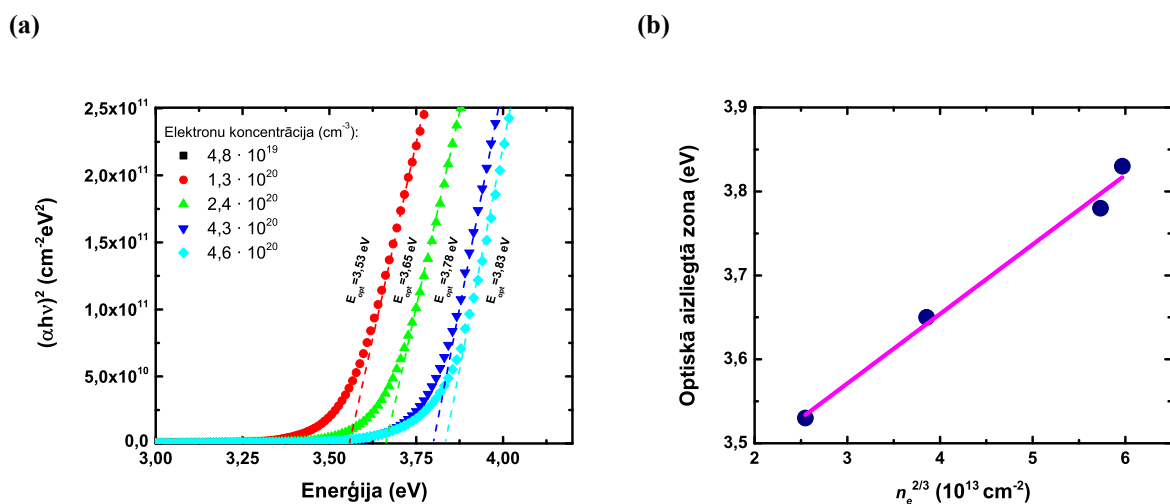
Gaismas caurlaidības spektru (250 – 2500 nm) atkarība no izmantotās $Q(O_2)$ AZO kārtiņām uz stikla ir redzama 5.5.1(a) attēlā. Caurlaidība ir aptuveni 85 % pie 550 nm visiem paraugiem. Attēlā 5.5.1(b) redzami caurlaidības spektri izgatavošanas laikā sildītai (280 °C) un nesildītai AZO kārtiņai ar $Q(O_2)$ 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 (5.5.1(a) attēls). Absorbcijas malas nobīdi var izskaidrot ar elektronu koncentrācijas izmaiņu. 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 $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (5.5.2(a) attēls). Tas saistīts ar Burstein-Moss efektu, ko apstiprina lineārā atkarība starp optisko aizliegto zonu E_g^{opt} un $n_e^{2/3}$, kas redzama 5.5.2(b) attēlā.

AZO kārtiņām, kas izgatavotas ar $Q(O_2)$ zem 2,0 sccm un paaugstinātu Al koncentrāciju,



Att. 5.5.1. AZO kārtiņu gaismas caurlaidība diapazonā no 250 līdz 2500 nm (a). Pamatnes temperatūras ietekme uz AZO kārtiņu gaismas caurlaidību diapazonā no 200 līdz 1100 nm (b).



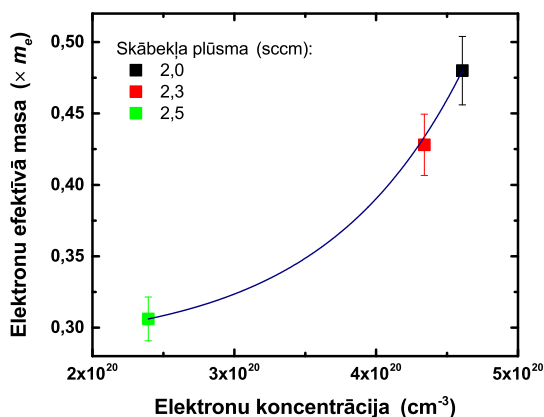
Att. 5.5.2. AZO kārtiņu optiskā aizliegtā zona (a) un tās atkarība no elektronu koncentrācija (b).

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 [65] un 3,8 – 3,9 eV [66]. Nesakārtotā ZnO ir iespējama zemas temperatūras fāze ZnO_2 [59], kurai aizliegtā zona ir vienāda ar 4,5 eV [67].

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 $Q(\text{O}_2)$) 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. 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). Elektronu efektīvā masa

vadītspējas zonā tika aprēķināta, 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 $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (5.5.3 attēls). Šis efekts ir izskaidrojams ar neparabolisku vadītspējas zonu [68].



Att. 5.5.3. Elektronu efektīvā masa vadītspējas zonā atkarībā no brīvo elektronu koncentrācijas.

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.

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 ierobežo izkliede uz kristalogrāfiskiem defektiem (graudu robežām, punktveida defektiem, dislokācijām) un sekundāras fāzes Al_2O_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 $3,83 \text{ eV}$.

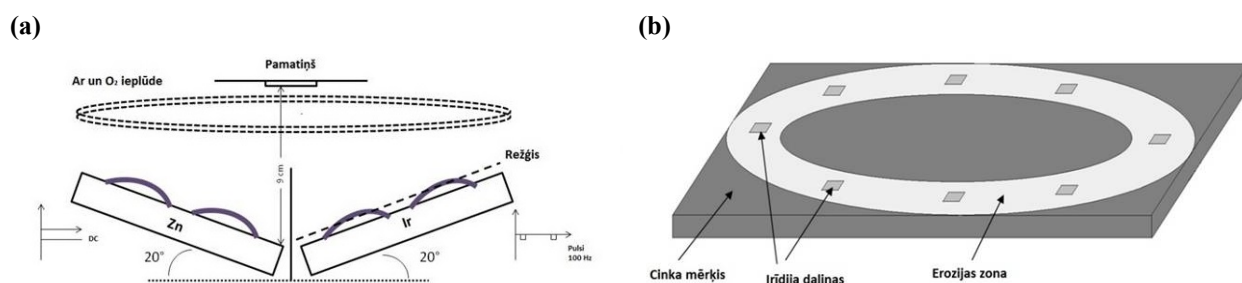
6. ZnO:Ir un Zn-Ir-O plānās kārtiņas

6.1. Kārtiņu 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 ZnIr_2O_4 savienojumam.

Plānās kārtiņas ar nelielu Ir koncentrāciju tika uzklātas uz stikla, Si un Ti pamatnēm ar reaktīvo magnetronu kop-izputināšanu no Zn (tīrība 99,95 svara %) un Ir (tīrība 99,6 svara %) metāla mērķiem Ar + O₂ 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. Ar un O₂ 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 O₂ pret Ar plūsmu attiecība tika izvēlēta relatīvi liela, lai ZnO struktūrā neveidotos pašvielas donora tipa defekti, piemēram, starpmezgla cinki.

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 (6.1.1(b) attēls). Atkarībā no daļiņu skaita, tika variēta laukuma attiecība $S_{\text{Ir}}/S_{\text{Er.z.}}$ diapazonā no 0,7 līdz 14,6 %, lai kontrolētu Ir koncentrāciju pārklājumos. Paraugi tika izgatavoti pie trīs dažādām Q(O₂)/Q(Ar) attiecībām – 5/20, 10/20 un 10/10. Lai izgatavotu tīru IrO_{2-x}, Zn mērķis tika nomainīts pret Ir.



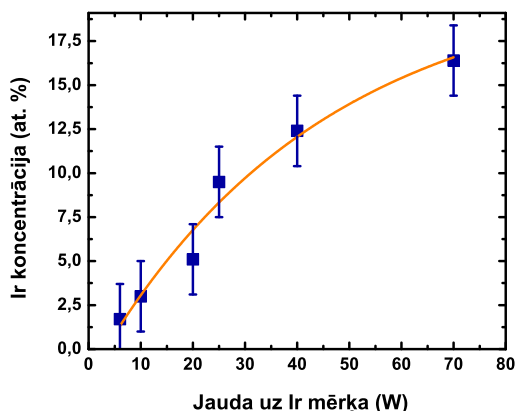
Att. 6.1.1. Divu magnetronu kop-izputināšanas shēma (a). Zn mērķis ar Ir daļiņām uz mērķa erozijas zonas (b).

6.2. Sastāva analīze

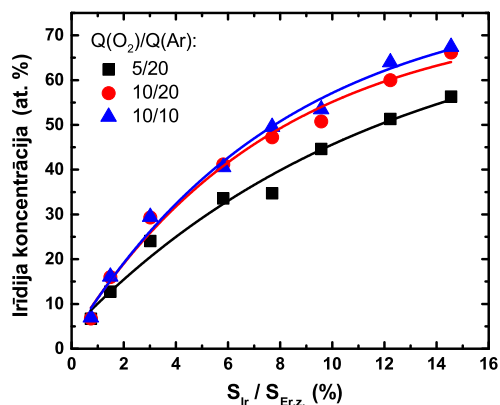
Paraugu XRF spektros tika detektētas labi izšķiramas Zn K un Ir L fluorescences līnijas, no kuru intensitātēm programmatūra aprēķināja Ir/Zn atomāro koncentrāciju attiecības. Nesildītiem ZnO:Ir paraugiem Ir koncentrācija pieauga no 0,0 līdz 16,4 at.%, palielinot jaudu uz Ir mērķa no 0 līdz 70 W (6.2.1(a) attēls). 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.

Zn-Ir-O kārtiņās Ir koncentrācija ir no 3 līdz 4 reizēm lielāka salīdzinājumā ar Ir daudzumu uz mērķa erozijas zonas ($S_{\text{Ir}}/S_{\text{Er.z.}}$), kas redzams 6.2.1(b) attēlā. Tas norāda, ka konkrētajos apstākļos Ir izputinās ātrāk, salīdzinot ar Zn.

(a)



(b)



Att. 6.2.1. Ir koncentrācijas atkarība no jaudas uz Ir mērķa (a) un Ir daudzuma uz Zn mērķa erozijas zonas (b).

6.3. Strukturālie pētījumi

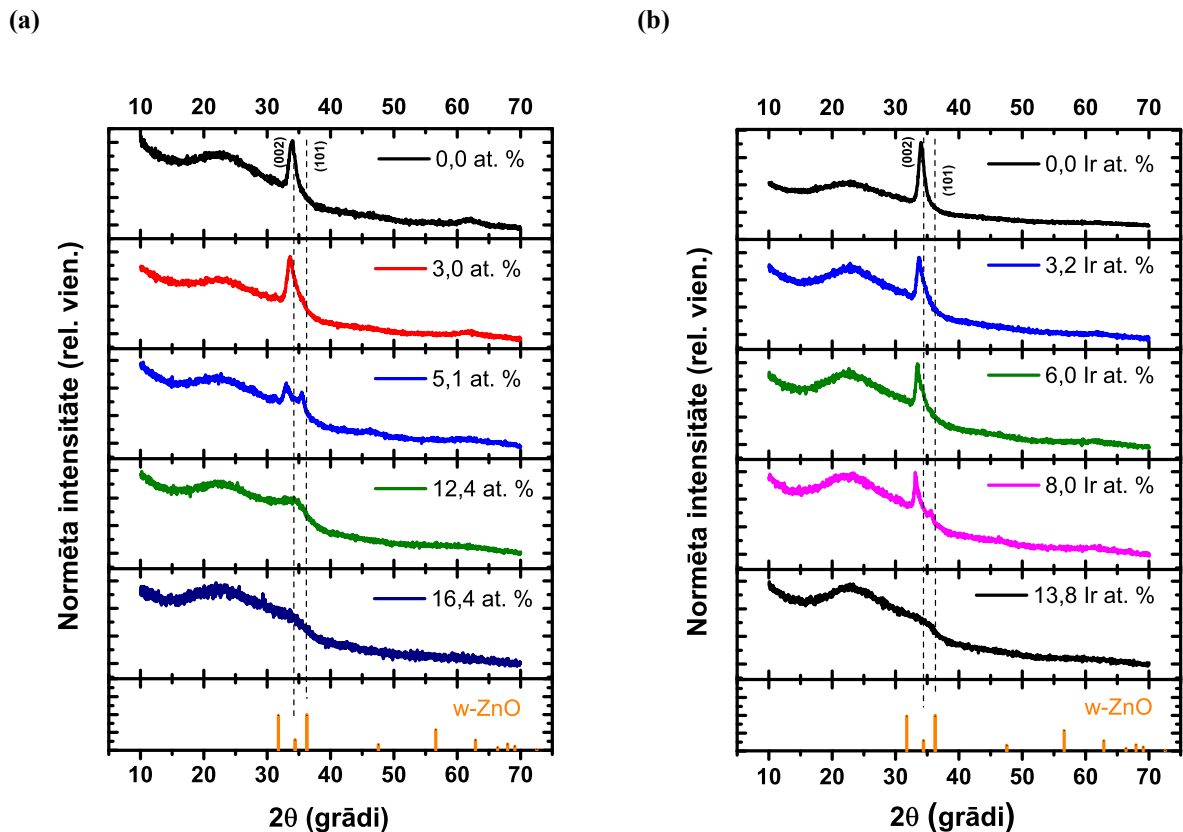
6.3.1. Rentgenstaru difrakcijas mērījumi (XRD)

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 vircīta tipa struktūras (002) plaknei un norāda uz to, ka kristalīti 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° . Tas norāda, ka šie paraugi satur arī amorfu un/vai nanokristālisku fāzi. Palielinot Ir koncentrāciju līdz 5,1 at.%, kristalītu 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°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).

Maksimuma (002) intensitāte samazinās līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu. Intensitāte ir lielāka kārtiņām, kas izgatavotas pie 300°C . Kristalītu izmēri nesildītiem paraugiem samazinās no 7,5 līdz 5,0 nm Ir koncentrācijas diapazonā no 0,0 līdz 5,1 at.%. 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.

Režģa 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.%. Parametrs *c* pie 300°C izgatavotajām kārtiņām ir tuvāks *w*-ZnO kristāla vērtībai pie jebkuras Ir koncentrācijas. Režģa parametra *a* vērtību ir iespējams aprēķināt, 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 $a = 3,25 \text{ \AA}$ un $c = 5,21 \text{ \AA}$ [35], kas norāda uz režģa elementāršūnas paplašināšanos Ir piemaisījumu dēļ.

No XRD iegūtie rezultāti norāda, ka pie 300°C izgatavotajām ZnO:Ir kārtiņām *w*-ZnO struktūra veidojas ar augstāku kristālizācijas 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



Att. 6.3.1. XRD difraktogrammas ZnO:Ir kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes 300 °C temperatūrā (b).

kristālrežģī. Šādā gadījumā kristalīti aug lielāki un kopējā kristalizācija uzlabojas.

Rentgenstariem amorfā struktūra saglabājas līdz aptuveni 65 at.% gan nesildītiem, gan sildītiem paraugiem. Nevienā no paraugiem netika novērotas kristāliskas Zn, Ir, IrO₂ vai ZnIr₂O₄ fāzes. Nesildīta IrO_{2-x} kārtiņa ir rentgenstariem amorfa, bet sildītas IrO_{2-x} kārtiņas difraktogrammā ir redzami 2 maksimumi pie aptuveni 27,5 ° un 39,0 °, kuri atbilst attiecīgi rutila (r-IrO₂) struktūras (110) un (200) plaknēm.

Paraugs ar 61,5 Ir at.% tika izkarsēts ar mērķi iegūt kristālisku ZnIr₂O₄ struktūru. No literatūras zināms [24], ka polikristālisku ZnIr₂O₄ kārtiņu var iegūt, sildot pamatni 700 °C temperatūrā izgatavošanas laikā. Paraugs (61,5 Ir at.%) uz stikla pamatnes tika izkarsēts 500 °C, 20 h, gaisā, bet uz Si pamatnes 750 °C, 5 h, gaisā. Izkarsētajiem paraugiem XRD difraktogrammās ir redzami IrO₂ rutila struktūras maksimumi, kas atbilst (110), (200) un (211) plaknēm. Maksimums pie 34,8 ° atbilst gan IrO₂ (101) plaknei, gan ZnO (002) plaknei. Pēc izkarsēšanas netika iegūta kristāliska spineļa tipa struktūra ZnIr₂O₄.

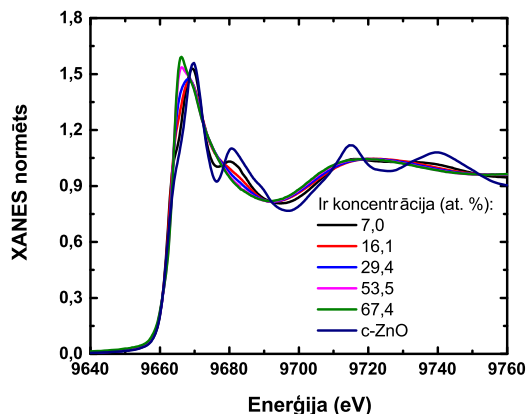
6.3.2. Rentgenstaru absorbcijas mērījumi (XAS)

Zn K-malas XANES spektri Zn-Ir-O kārtiņām redzami 6.3.2(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 (ZnO₄ tetraedri) [69]. 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 ZnO₄ tetraedru ģeometrijas izmaiņu. Tomēr Zn saglabā koordināciju četri visā Ir koncentrācijas diapazonā.

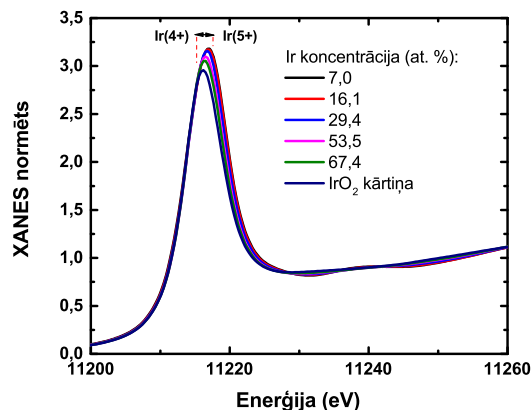
Ir L₃-malas XANES spektri Zn-Ir-O kārtiņām redzami 6.3.2(b) attēlā. Palielinot Ir koncentrāciju, absorbcijas pīķa pozīcija nobīdās zemāku enerģiju virzienā. Šāda atkarība norāda uz Ir valences samazināšanos [70]. Atsaucoties uz darbu [71], var secināt, ka Ir jona lādiņš mainās no 5+ uz 4+ Ir koncentrācijas diapazonā no 30 līdz 50 at.%, palielinot Ir koncentrāciju.

Attēlā 6.3.3 ir redzamas Zn K-malas un Ir L₃-malas eksperimentālo EXAFS signālu Furjē

(a)



(b)

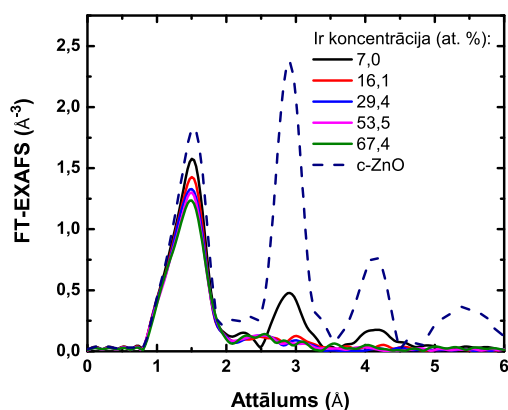


Att. 6.3.2. Zn K-malas (a) un Ir L_3 -malas (b) XANES spektri Zn-Ir-O plānajām kārtiņām ar dažādu Ir at.% koncentrāciju. Polikristāliska w-ZnO un amorfas IrO_{2-x} kārtiņas XANES spektri tika izmantoti kā etaloni.

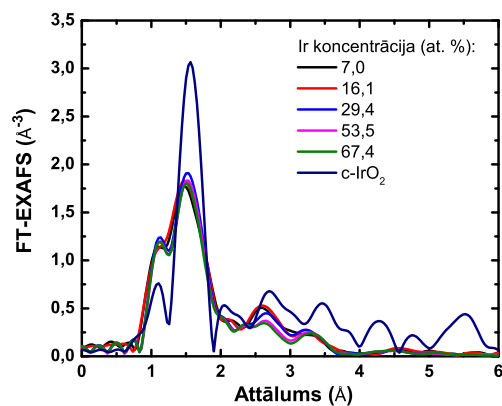
transformācijas (FT-EXAFS-Zn, Ir) un polikristālisku ZnO un IrO_2 etaloni. Maksimumi FT-EXAFS spektros atbilst dažādu atomu sadalījumu funkciju superpozīcijai ap Zn un Ir. Tikai jāņem vērā, ka amplitūda un attālumi ir izkropļoti ar fotoelektronu atpakaļizkliedes amplitūdām un fāzu nobīdēm [72].

FT-EXAFS-Zn signālā pirmais maksimums (6.3.3(a) attēls) pie aptuveni 1,5 Å atbilst Zn pirmajai koordinācijas sfērai – tuvākie skābekļa atomi (reālais attālums 2,0 Å [73]). Otrais maksimums pie aptuveni 3,0 Å galvenokārt atbilst otrajai koordinācijas sfērai – Zn-Zn (reālie attālumi 3,20 un 3,25 Å [73]). Maksimuma izcelsme pie aptuveni 4,3 Å ir tālākie Zn-Zn (reālais attālums 4,57 Å [73]). 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,

(a)



(b)



Att. 6.3.3. 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_2 (Piezīme: starpatomu attālumi FT-EXAFS neatbilst reālajiem attālumiem signāla fāzes nobīdes dēļ).

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 (6.3.3(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

Tīrām ZnO_x kārtiņām ir novērojama graudaina virsmas morfoloģija ar graudu izmēriem ne lielākiem par 25 nm (6.3.4(a)).

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.%) 6.3.4(c) attēlā virsmas morfoloģija vairs nav graudaina, bet satur nanoizmēra (150 – 250 nm) poras, kas redzamas parauga šķērsgrīzumā (6.3.4(f) attēls). Palielinot Ir koncentrāciju līdz 24,1 at.%, poru izmērs ir samazinājies un nepārsniedz 100 nm (6.3.4(d) 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.

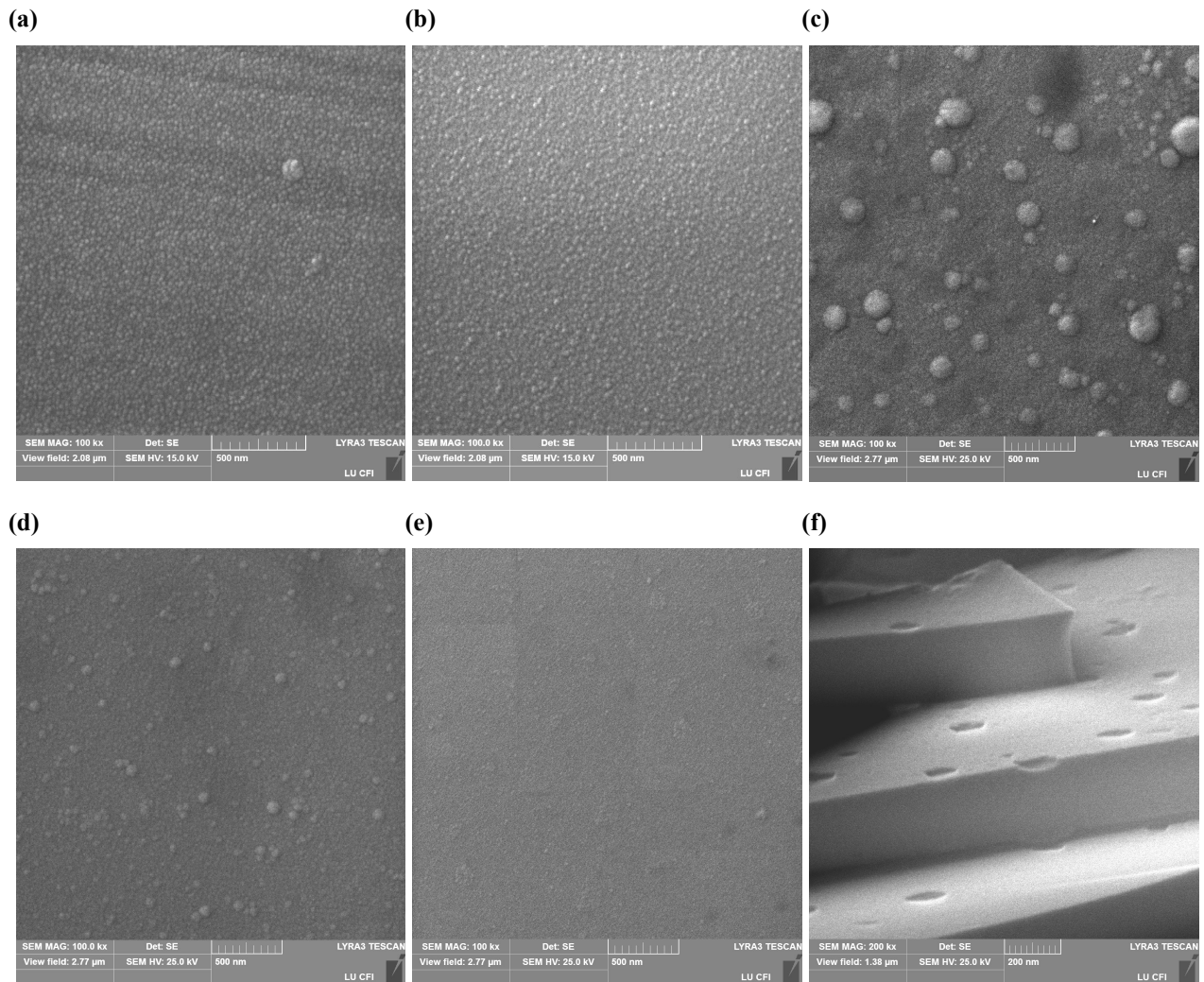
6.3.4. ZnO:Ir un Zn-Ir-O svārstību analīze (FTIR un Ramana mērījumi)

FTIR mērījumi. Paraugi ar nepolarizētu IS gaismu tika apstaroti gan perpendikulāri kārtiņas virsmai, gan 45° leņķī. Apstarojot perpendikulāri kārtiņas virsmai, tika novērota optiskā moda E₁^{TO} pie 410 cm⁻¹ (6.3.5(a) attēls). Tas ir tādēļ, ka E₁^{TO} modas dipola moments ir perpendikulārs kristāla c-asij un ZnO nano-kristalīti ir orientēti c-ass virzienā perpendikulāri pamatnei. Apstarojot paraugus 45° leņķī, papildus E₁^{TO} modai tika detektēta A₁^{LO} moda pie 575 cm⁻¹ (6.3.5(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 °C izgatavotiem paraugiem.

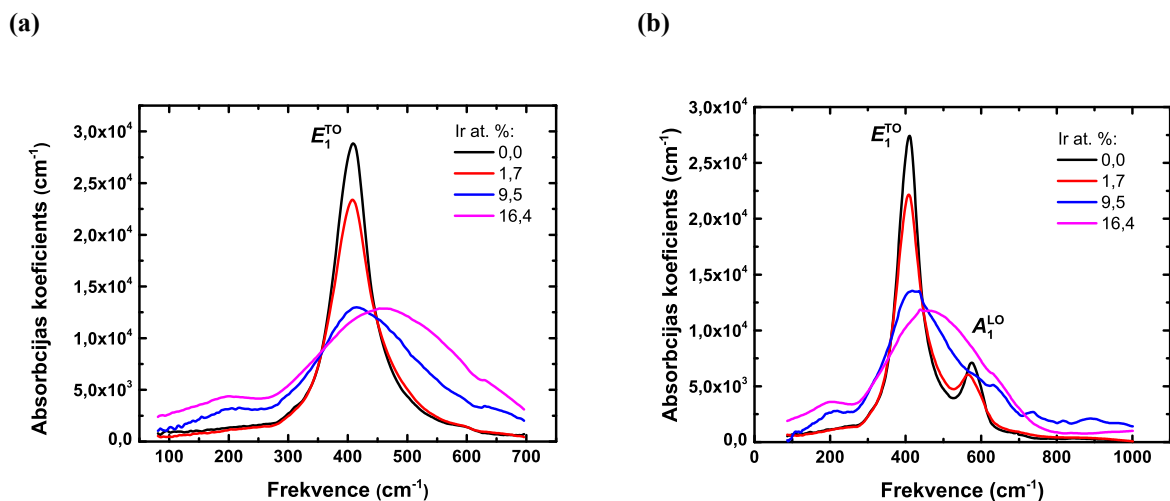
E₁^{TO} pīķa integrētā intensitāte samazinās gan nesildītiem, gan sildītiem paraugiem līdz ar Ir koncentrācijas pieaugumu, tomēr sildītiem paraugiem tā ir lielāka. Nesildītām kārtiņām ar relatīvi nelielu Ir koncentrāciju (< 5,1 at.%) E₁^{TO} modas frekvence kļūdu robežās sakrīt ar w-ZnO frekvenci 410 cm⁻¹. Virs 5,1 Ir at.% frekvence strauji pieaug un sasniedz 475 cm⁻¹ pie 16,4 Ir at.%. Pie 300 °C izgatavotajiem paraugiem straujā frekvences izmaiņa norit tikai virs 20,0 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.

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, nanokristalīti kļūst arvien mazāki un strukturālais atomu tīkls pakāpeniski kļūst atšķirīgs no kristāliskā w-ZnO līdz vurocīta fāze kļūst nenosakāma pie 12,4 Ir at.% nesildītiem paraugiem un pie 24,1 Ir at.% sildītiem paraugiem.

Ramana mērījumi. ZnO:Ir kārtiņām Ramana spektru atkarība no Ir koncentrācijas ir redzama 6.3.6(a) un 6.3.6(b) attēlos. Tīru ZnO_x kārtiņu Ramana spektros tika detektētas tikai



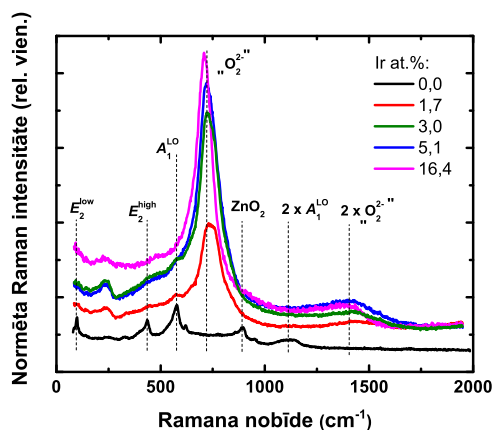
Att. 6.3.4. Virsmas morfoloģija ZnO:Ir paraugiem, kas izgatavoti uz nesildītas pamatnes (0,0 (a), 5,1 (b), 9,5 (c), 24,1 (d) un 40,6 (e) Ir at.%). Parauga 9,5 Ir at.% šķērsriezuma SEM attēls (f).



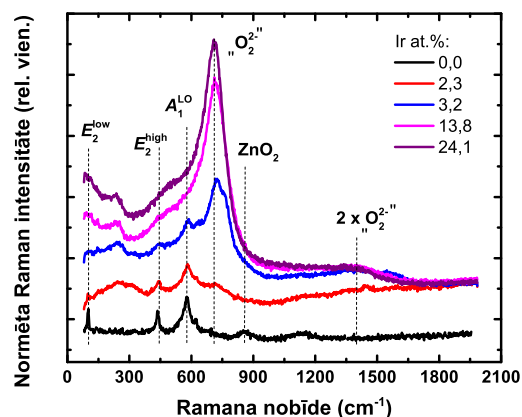
Att. 6.3.5. IS gaismas absorbcijas spektri ZnO:Ir kārtiņām, kas uzklātas uz nesildītas pamatnes, apstarojot tās 90 ° (a) un 45 ° (b) leņķī.

A_1^{LO} , E_2^{high} un E_2^{low} modas (573 , 437 un 97 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 cm^{-1} var skaidrot ar ZnO_2 fāzes veidošanos ZnO kārtiņās

(a)



(b)



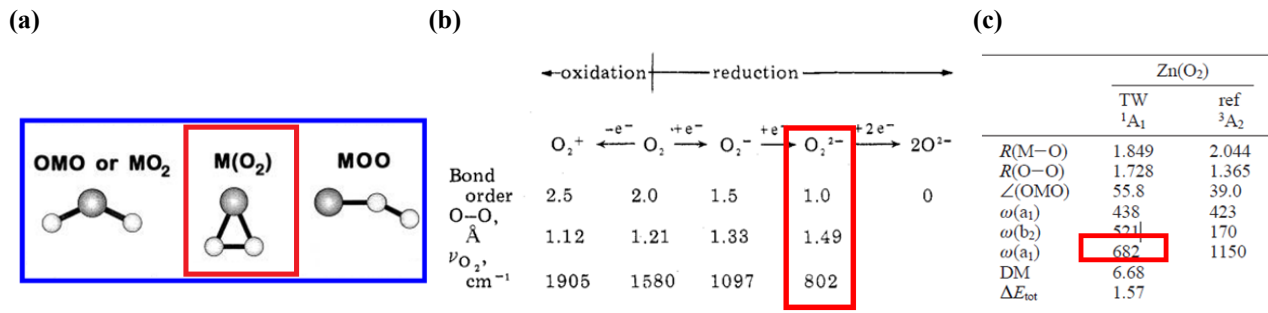
Att. 6.3.6. Ramana spektri ZnO:Ir plānajām kārtiņām, kas izgatavotas uz nesildītas pamatnes (a) un uz pamatnes 300 °C temperatūrā (b). Pārtrauktās vertikāles ar apzīmējumiem norāda raksturīgās w-ZnO un papildus detektētās Ramana joslas.

[74]. Pie lielas $Q(O_2)$ ir iespējama ZnO_2 fāzes veidošanās, kas ir zemas temperatūras fāze Zn-O sistēmā [59]. Plašā josla ap 1100 cm^{-1} ir otrās kārtas moda $2A_1^{LO}$.

Ramana intensitāte tīrām ZnO_x kārtiņām ir relatīvi zema, salīdzinot ar jauno svārstību joslu ap 720 cm^{-1} , kas parādās pēc Ir pievienošanas. Tomēr w-ZnO A_1^{LO} un E_2^{high} joslu pazīmes joprojām ir novērojamas līdz 3,0 Ir at.% nesildītiem paraugiem un 3,2 Ir at.% sildītiem. Nav viennozīmīgu pierādījumu par intensīvās 720 cm^{-1} joslas izcelsmi, tomēr pašreizējie rezultāti neapstiprina pieņēmumu, kas izvirzīts lit. [75], ka josla rodas no IrO_2 fāzes. Ja IrO_2 fāze būtu atbildīga par 720 cm^{-1} joslu, tad Ramana spektrā vajadzētu detektēt intensīvu r- IrO_2 E_g joslu ap 560 cm^{-1} [76, 77]. Teorētiski E_g josla ir aizliegta atpakaļizkliedes konfigurācijā, ja IrO_2 kristāli ir orientēti [001] virzienā [78], 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_2 kristāli ir atbildīgi par 720 cm^{-1} joslu, bet iegūtie spektri neuzrādīja izmaiņas. ZnO:Ir Ramana spektros novērojama plata josla ap 1400 cm^{-1} . Tā ir 720 cm^{-1} joslas otrās kārtas svārstību moda ($2 \times 720\text{ cm}^{-1}$), jo intensitātes, pusplatuma un frekvences izmaiņa šai joslai līdz ar Ir koncentrācijas palielināšanu korelē ar 720 cm^{-1} joslu.

720 cm^{-1} 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_2 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^{-1} , ja Ir koncentrācija pieaug no 1,7 līdz 16,4 at.%. Šajā Ir koncentrācijas diapazonā FWHM samazinās no 120 līdz 85 cm^{-1} . Frekvences un FWHM atkarība 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 cm^{-1} joslu, kura nav IS aktīva, rada peroksīda jonu klātbūtne un josla var tikt attiecināta uz O_2^{2-} stiepes svārstībām (6.3.7(a) attēls). Lai gan O_2 molekulas svārstību frekvence ir aptuveni divas reizes lielāka par frekvenci 720 cm^{-1} , jonizētai O_2 molekulai ar palielinātu O–O saites garumu frekvence samazinās (6.3.7(b) attēls). Tā kā tīras ZnO kārtiņas spektrā nav 720 cm^{-1} joslas, Ir klātbūtne rada labvēlīgas strukturālas izmaiņas, lai veidotos O_2^{2-} ar O–O attālumu, kas atbilst 720 cm^{-1} svārstību frekvencei. Kristāliskam ZnO_2 ar O–O saites garumu aptuveni $1,5\text{ Å}$ [79] raksturīgā Ramana josla ir ap 840 cm^{-1} [74]. Turpretim teorētiskie pētījumi par ZnO_2 molekulu rāda, ka O_2^{2-} stiepes svārstību frekvence var būt pat 682 cm^{-1} ar O–O saišu garumu $1,7\text{ Å}$ [80] (6.3.7(c) attēls). Svārstību frekvencei 720 cm^{-1}



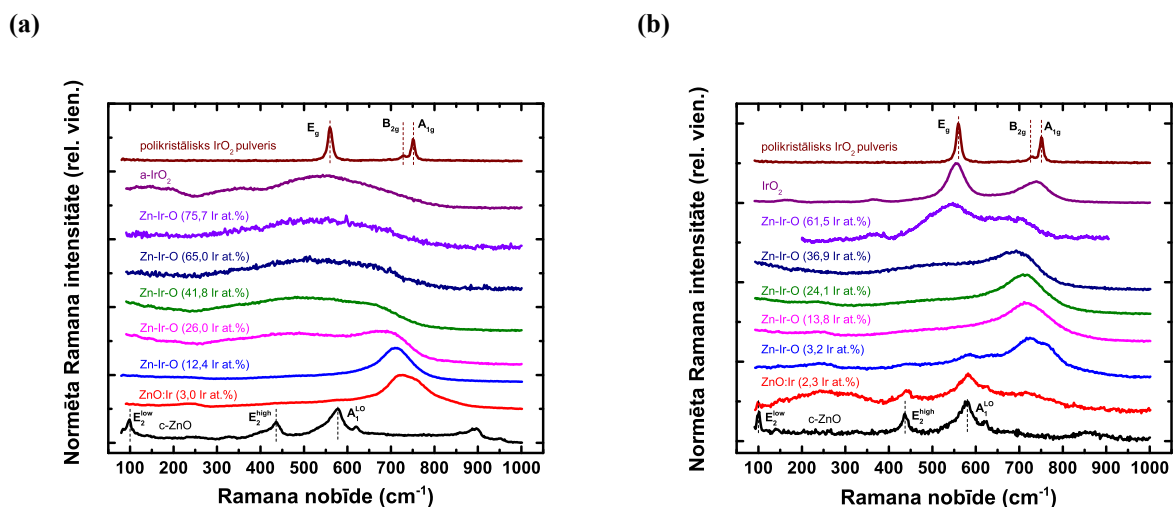
Att. 6.3.7. Trīs dažādas struktūras dioksīda izomēriem (a) [80]. Saītes garuma un frekvences atkarība no O₂ molekulas lādiņa (b) [81]. Saītes līdzsvara attālums (R, Å), leņķis (∠ (OMO), °), harmonisku svārstību frekvences (ω, cm⁻¹) un dipola moments (DM, D) Zn(O₂) molekulai (c) [80].

atbilstošajam O–O attālumam būtu jābūt starp 1,5 un 1,7 Å.

Peroksīda joni O₂²⁻ ir plaši pētīti nanoporainā oksīdā C12A7 (12CaO · 7Al₂O₃) ar svārstību frekvenci ap 770 cm⁻¹ [82, 83]. Augsts skābekļa parciālais spiediens veicina O₂²⁻ veidošanos. O₂ molekulas no atmosfēras difundē C12A7 nanoporās, kur tās reaģē ar O²⁻ radikāļiem. Sekojot šai pieejai, molekulārais skābeklis O₂, kuru izmanto ZnO:Ir kārtiņu uzklāšanas procesā, varētu tikt satverts nanoporās, kur veidotu peroksīda jonus O₂²⁻. 6.3.4 SEM attēlos redzama nanoporaina ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu virsmas morfoloģija.

Attēlā 6.3.8(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⁻¹ josla sāk pārklāties ar platu svārstību joslu, kas izveidojusies pie zemākām svārstību frekvencēm. Pie 41,8 Ir at.% 720 cm⁻¹ josla ir pilnībā izplūdusi un ir izveidojusies plata svārstību josla frekvences diapazonā no 300 līdz 700 cm⁻¹. Šāds spektrs saglabājas līdz pat tīrai a-IrO_{2-x} kārtiņai un Ir koncentrācijas diapazonā no 41,8 līdz 100,0 at.% netika detektēta neviena papildus svārstību josla.

Pie 300 °C izgatavoto paraugu Ramana spektros 720 cm⁻¹ josla ir labi izšķirama līdz 36,9 Ir at.% (6.3.8(b) attēls). Zn-Ir-O kārtiņai ar 61,5 Ir at.% Ramana spektrā novērojama plata svārstību josla ap 545 cm⁻¹, kas atbilst r-IrO₂ fāzes E_g svārstību modai. No tā var secināt, ka karsētas Zn-Ir-O kārtiņas virs 61,5 Ir at.% satur IrO₂ nanokristālitus. Tīrai IrO_{2-x} novērojama gan E_g, gan saplūdušas B_{2g} un A_{1g} svārstību modas. Salīdzinot ar polikristālisku IrO₂ etalonu, svārstību joslas ir platākas, norādot uz zemāku kristalizācijas pakāpi.



Att. 6.3.8. 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-IrO₂ un papildus detektētās Ramana joslas.

6.4. Elektriskās īpašības

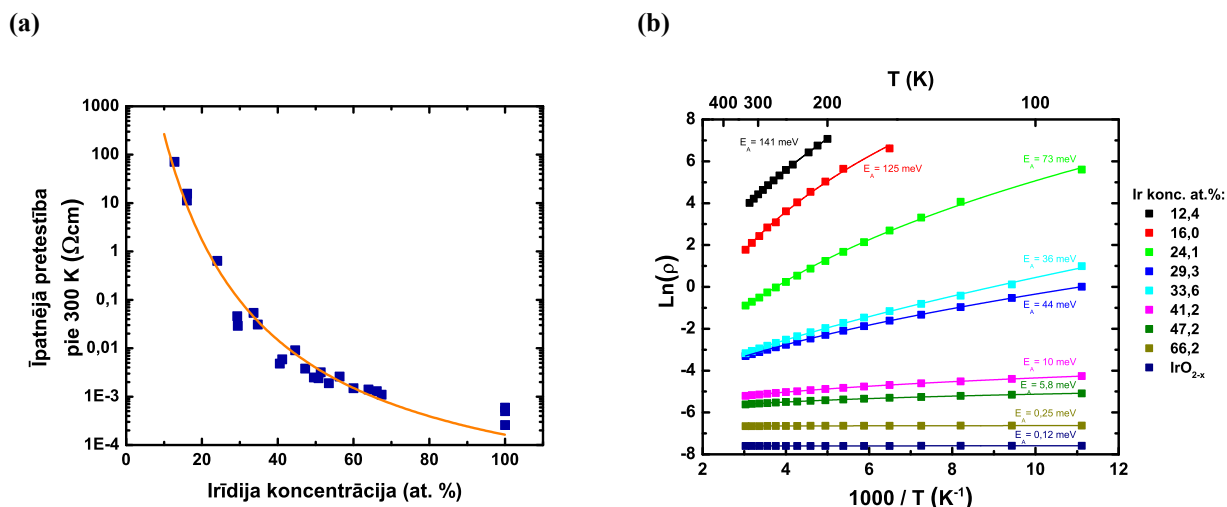
ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu elektriskās īpašības tika noteiktas, mērot DC elektrisko vadītspēju 300 K temperatūrā un kā funkciju no temperatūras diapazonā no 90 K līdz 330 K.

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 [84]. 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 izzušanu saskaņā ar struktūras un svārstību pētījumiem. ZnO:Ir kārtiņām, kuras tika izgatavotas 300 °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 nesildītām kārtiņām 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(a) attēls).

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 mA), lai palielinātu Holla spriegumu. Vienīgi tūrai pie 300 °C izgatavotai IrO_{2-x} kārtiņai tika detektēts Holla spriegums. Rezultāti norādīja uz p -tipa vadītspēju ar īpatnējo pretestību $2,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ pie 300 K. Lādiņnesēju koncentrācija un Holla kustīgums šim paraugam bija attiecīgi $4,8 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ un $0,51 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. 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^{-1}) ir parādīts 6.4.1(b) 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). E_A eksponenciāli samazinās no 141 līdz 0,12 meV, Ir koncentrāciju palielinot no 12,4 līdz 100,0 at.%. Tomēr 6.4.1(b) 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 [85] un tas tiek plaši izmantots literatūrā, lai interpretētu eksperimentālos datus. Šis



Att. 6.4.1. Nesildītu Zn-Ir-O kārtiņu īpatnējā elektriskā pretestība atkarībā no Ir koncentrācijas. Mērījumi veikti 300 K temperatūrā (a). Grafiks $\ln(\rho)$ pret $1000/T$ (K^{-1}) kārtiņām ar dažādu Ir koncentrāciju (dati aproksimēti ar funkciju $\ln(\rho) = a + bT^\zeta$) (b).

modelis apraksta lādiņnesēju pārvietošanos elektriskajā laukā, tunelējot starp lokalizētiem stāvokļiem Fermī līmeņa tuvumā, absorbējot vai emitējot fononus. Lēciņveida vadītspējas modelī īpatnējo pretestību atkarībā no temperatūras apraksta formula:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^\xi, \quad (6.1)$$

kur T_0 ir konstante, bet pakāpe ξ var pieņemt vērtības 0,25 (neņem vērā Kulona spēka mijiedarbību starp elektroniem [85]) vai 0,5 (ar Kulona spēka mijiedarbību starp elektroniem [86]). Ja ξ vērtība, aproksimējot eksperimentālos datus, ir tuva 1, tad vadītspējas mehānisms ir termiski aktivēti elektroni vadītspējas zonā (nedeģenerēta pusvadītāja vadītspēja). Ja ξ ir tuva 0, tad vadītspēja ir no temperatūras neatkarīga (deģenerēta pusvadītāja vadītspēja).

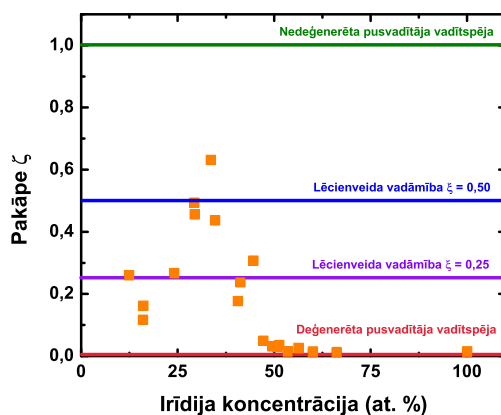
Lai noteiktu vadītspējas mehānismu, eksperimentālie dati tika aproksimēti ar funkciju $\ln(\rho) = a + bT^\xi$, kur a , b un ξ ir aproksimācijas parametri (6.4.1(b) attēls). Palielinot Ir koncentrāciju no 12,4 līdz 44,6 at.%, ξ vērtība ir diapazonā no 0,12 līdz 0,63 ar vidējo vērtību 0,33 (6.4.2 attēls). Šī vērtība norāda uz iespējamu Motta termiski aktivētu lēciņveida 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.

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 taisņu slīpuma koeficientiem (6.4.3(a) attēls). 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.% (6.4.3(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 vadāmības mehānismi. Ir koncentrācijas diapazonā no 16,4 līdz 44,6 at.% caurumi varētu lēciņveidīgi pārvietoties amorfā ZnO matricā ar Zn vakancēm [87, 88] vai starp Ir saturošiem kompleksiem. Virs 47,2 Ir at.% caurumi pārvietojas brīvi kā stipri deģenerētā pusvadītājā ar metālisku vadītspēju. IrO₂ kārtiņas ir zināmas kā p -tipa vadītāji [89]. Elektrisko īpašību pētījumu rezultāti liecina, ka vadītspējas mehānisms un Fermī līmeņa novietojums izmainās, ja Ir koncentrācija tiek palielināta.

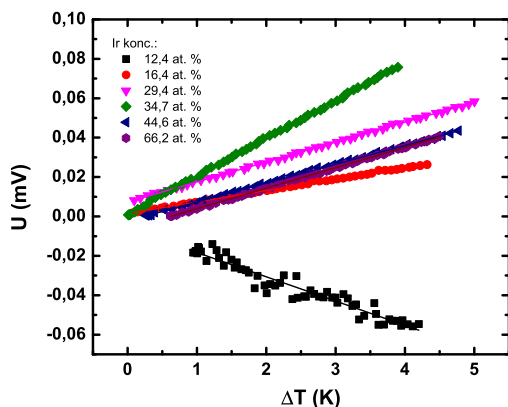
6.5. Optiskās īpašības

Gaismas caurlaidība samazinās strauji visā apskatāmajā gaismas diapazonā gan nesildītām, gan pie 300 °C izgatavotām kārtiņām, ja Ir koncentrācija tiek palielināta (6.5.1 attēls). Absorbcijas koeficients pie 550 nm (2,25 eV) palielinās lineāri no $5,1 \times 10^2$ līdz $2,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,

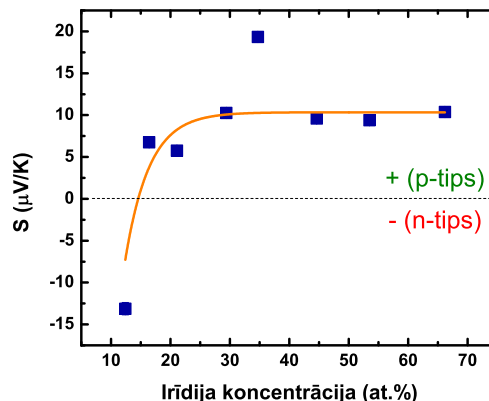


Att. 6.4.2. Elektriskās vadāmības mehānisms atkarībā no Ir koncentrācijas.

(a)



(b)



Att. 6.4.3. Termoelektriskie mērījumi (a) un Zēbeka koeficients Zn-Ir-O plānajām kārtiņām ar dažādu Ir koncentrāciju.

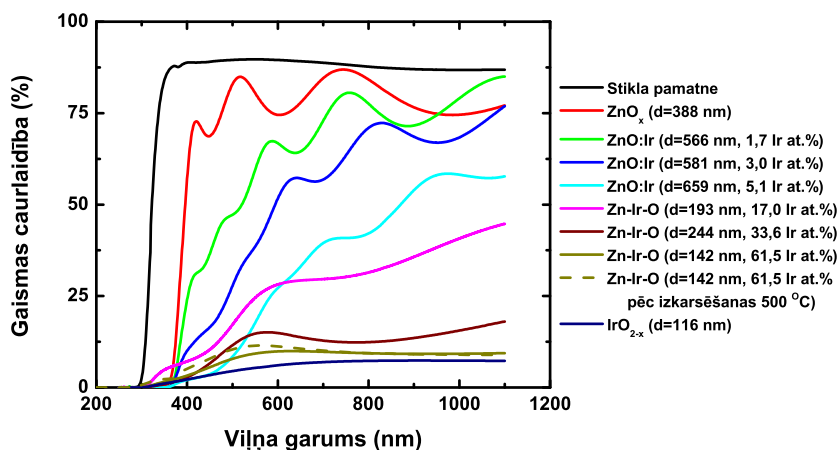
Ir koncentrāciju palielinot no 0,0 līdz 100,0 at.% (6.5.2(a) attēls). Tas norāda, ka Ir piemaisījumu saturošā fāze ir tieši atbildīga par gaismas caurlaidības samazināšanos. Ir (4+) oksīda (IrO_2) gadījumā absorbcija zem 2,5 eV palielinās Ir $d-d$ optisko pāreju un brīvo elektronu absorbcijas dēļ, bet virs 3,0 eV O p -Ir d pāreju dēļ [90].

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 (6.5.2(b) 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 vienāda, salīdzinot ar nesildītām kārtiņām. Ir vērts pieminēt, ka netika detektēta optiskās aizliegtās zonas paplašināšanās līdz ar ZnO struktūras amorfizāciju, kura ir novērota lit. [91, 92]. Kā arī, ZnO_2 fāze, kas tika konstatēta tīru ZnO_x Ramana spektros, ir nelielā daudzumā, jo ZnO_2 fāzei optiskā aizliegtā zona ir lielāka nekā w-ZnO [67].

6.6. Kopsavilkums un secinājumi

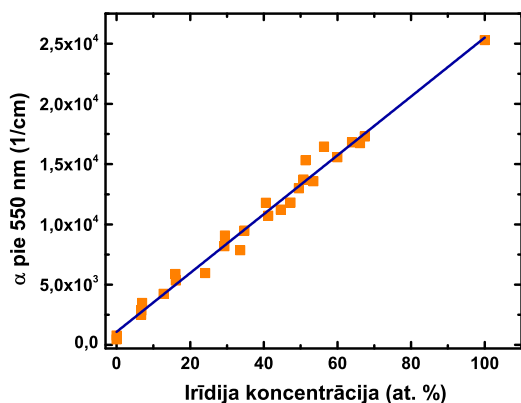
Reaktīvā magnetronā kop-izputināšana no diviem mērķiem ir piemērota, lai iegūtu plānās kārtiņas ļoti precīzi, izmantojot izputināšanas jaudu kā sastāva kontroles parametru.

Tika izpētīta ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņu struktūras, elektrisko un optisko īpašību atkarība

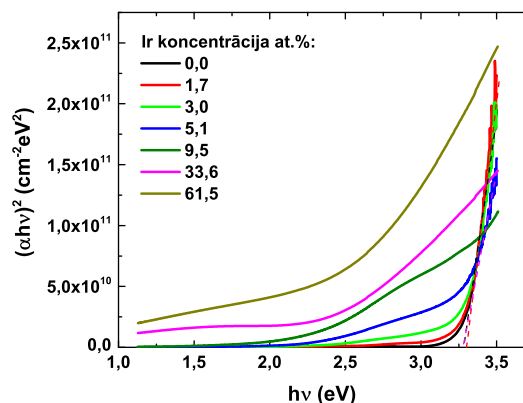


Att. 6.5.1. Nesildītu ZnO_x , ZnO:Ir, Zn-Ir-O un IrO_{2-x} kārtiņu gaismas caurlaidība diapazonā no 200 līdz 1100 nm.

(a)



(b)



Att. 6.5.2. Gaismas absorbcijas koeficients pie 550 nm atkarībā no Ir koncentrācijas (a). Grafiks $(\alpha hv)^2$ pret $h\nu$ optiskās aizliegtās zonas noteikšanai nesildītām ZnO:Ir un Zn-Ir-O kārtiņām (b).

no Ir koncentrācijas. Ir pievienošana ZnO_x 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_x 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 ZnO₄ tetraedros, bet Ir – IrO₆ oktaedros.
- Pēc Ir pievienošanas ZnO struktūrā, parādās intensīva Ramana josla pie 720 cm⁻¹, ko var interpretēt ar peroksīda O₂²⁻ 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.

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-kristālitus saturošas ZnO plānās kārtiņas, kas izgatavotas ar magnetrono izputināšanu reaktīvā Ar un O₂ 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 apgabalā 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 apgabalā 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 ZnO₄ tetraedriem. Pēc Ir pievienošanas ZnO struktūrā Ramana spektrā parādās intensīva josla pie 720 cm⁻¹, ko rada O₂²⁻ 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 × 10⁻⁴ 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 apgabalā no 12,4 līdz 16,4 at.%.

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. 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.
- [19] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on progress in physics* 72 (12) (2009) 126501.

- [20] K. Ellmer, A. Bikowski, Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (41) (2016) 413002.
- [21] S. Fujita, Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom, *Japanese Journal of Applied Physics* 54 (3) (2015) 030101.
- [22] M. Dekkers, G. Rijnders, D. H. Blank, ZnIr_2O_4 , a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc- d^6 -transition metal oxide, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2) (2007) 21903–21903.
- [23] 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.
- [24] J. M. Dekkers, Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition, University of Twente, 2007.
- [25] K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nature Photonics* 6 (12) (2012) 809–817.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] P. Drude, Zur elektronentheorie der metalle, *Annalen der Physik* 306 (3) (1900) 566–613.
- [30] H. Ohta, H. Hosono, Transparent oxide optoelectronics, *Materials Today* 7 (6) (2004) 42–51.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances, *Advanced materials* 24 (22) (2012) 2945–2986.
- [35] 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.
- [36] J. R. Chelikowsky, An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO, *Solid State Communications* 22 (6) (1977) 351–354.
- [37] H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, H. Hosono, ZnRh_2O_4 : A p-type semiconducting oxide with a valence band composed of a low spin state of Rh^{3+} in a $4d^6$ configuration, *Appl. Phys. Lett.* 80 (7) (2002) 1207–1209.
- [38] S. Samanta, Study of systematic trends in electronic and optical properties within ZnM_2O_4 (M = Co, Rh, Ir) family by FPLAPW method with PBE and TB-mBJ potentials, *Optical Materials* 45 (2015) 141–147.
- [39] D. O. Scanlon, G. W. Watson, Band gap anomalies of the $\text{ZnM}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ (M^{III} = Co, Rh, Ir) spinels, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (20) (2011) 9667–9675.
- [40] D. M. Ramo, P. D. Bristowe, The effect of defects and disorder on the electronic properties of ZnIr_2O_4 , *J. Chem. Phys.* 141 (8) (2014) 084704.
- [41] H. Jarrett, A. W. Sleight, H. H. Kung, J. Gillson, Photoelectrochemical and solid-state properties of LuRhO_3 , *Journal of Applied Physics* 51 (7) (1980) 3916–3925.

- [42] M. Amini, H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, The origin of p-type conductivity in ZnM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) spinels, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (6) (2014) 2588–2596.
- [43] 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.
- [44] Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/> (2016).
- [45] 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, in: *UVX 2010-10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X; Applications et Développements Récents*, EDP Sciences, 2011, pp. 41–47.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] Y.-N. Xu, W. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals, *Physical Review B* 48 (7) (1993) 4335.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture, *Journal of Crystal Growth* 130 (1-2) (1993) 269–279.
- [53] M. Brett, R. Parsons, Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films, *Journal of Materials Science* 22 (10) (1987) 3611–3614.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] S. Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, Atomic structures of supersaturated ZnO–Al₂O₃ solid solutions, *Journal of Applied Physics* 103 (1) (2008) 014309.
- [58] 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.
- [59] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (21) (2001) 3097.
- [60] 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.

- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] E. O. Filatova, A. S. Konashuk, Interpretation of the changing the band gap of Al₂O₃ depending on its crystalline form: connection with different local symmetries, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (35) (2015) 20755–20761.
- [66] 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: ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄, *New Journal of Physics* 13 (6) (2011) 063002.
- [67] 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.
- [68] 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 BaSnO₃, *Physical Review B* 95 (16) (2017) 161202.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] H. Bai, X. Liu, Green hydrothermal synthesis and photoluminescence property of ZnO 2 nanoparticles, *Materials Letters* 64 (3) (2010) 341–343.
- [75] 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*.
- [76] A. V. Korotcov, Y.-S. Huang, K.-K. Tiong, D.-S. Tsai, Raman scattering characterization of well-aligned RuO₂ and IrO₂ nanocrystals, *Journal of Raman spectroscopy* 38 (6) (2007) 737–749.
- [77] P. Liao, C. Chen, W. Ho, Y. Huang, K. Tiong, Characterization of IrO₂ thin films by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films* 301 (1) (1997) 7–11.
- [78] R.-S. Chen, A. Korotcov, Y.-S. Huang, D.-S. Tsai, One-dimensional conductive IrO₂ nanocrystals, *Nanotechnology* 17 (9) (2006) R67.

- [79] 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.
- [80] G. Gutsev, B. Rao, P. Jena, Systematic study of oxo, peroxy, and superoxy isomers of 3d-metal dioxides and their anions, *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (51) (2000) 11961–11971.
- [81] L. Vaska, Dioxygen-metal complexes: toward a unified view, *Accounts of Chemical Research* 9 (5) (1976) 175–183.
- [82] S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Hosono, Formation and Desorption of Oxygen Species in Nanoporous Crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, *Chemistry of materials* 16 (1) (2004) 104–110.
- [83] 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}O Labeling and Micro-Raman Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (40) (2007) 14855–14861.
- [84] 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.
- [85] N. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (1) (1968) 1–17.
- [86] A. Efros, B. Shklovskii, Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 8 (4) (1975) L49.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] A. K. Goel, G. Skorinko, F. H. Pollak, Optical properties of single-crystal rutile RuO_2 and IrO_2 in the range 0.5 to 9.5 eV, *Physical Review B* 24 (12) (1981) 7342.
- [91] 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.
- [92] 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.

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).

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*;
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.

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 vadītajā 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. **Ņinai 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 Mārciņam** 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.