

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE  
FIZIKAS NODAĻA

**Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>O polikristālisko plāno kārtiņu iegūšana un  
īpašības**

MAĢISTRA DARBS

Autors: Antons Cvetkovs

Stud. apl. ac07005

Darba vadītājs: Dr.habil.phys. Uldis Rogulis

RĪGA 2015

## ANOTĀCIJA

Cinka oksīdu, kadmija oksīdu un to cietos šķīdumus mēģina plašāk pielietot elektronikā, pateicoties to fizikālajam īpašībām. Uz to bāzes ražo dažādas heterostruktūras un heteropārejas, kuras ir galvenās sastāvdaļas starojuma avotos un detektoros.

Šajā maģistra darbā ir apkopota informācija par cinka oksīda, kadmija oksīda un to cieto šķīdumu kārtiņu iegūšanas metodēm, aprakstītas šo materiālu galvenās īpašības.

Darba praktiskajā daļā parādītas jaunās ekstrakcijas-pirolītiskās metodes iespējas ZnO-CdO plāno kārtiņu iegūšanai uz stikla un kvarca pamatnēm. Paraugu raksturošanai izmanto rentgenstaru difrakcijas un skenējošo elektronu mikroskopiju. Daļai kārtiņu nosaka arī biezumu.

Iegūtās kārtiņas ir polikristāliskas, pie tam atkarībā no organiskā prekursora sastāva var veidoties vairākas fāzes ar atšķirīgo struktūru. Kārtiņu kvalitāte ir atkarīga no to iegūšanas metodikas.

Maģistra darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms ir 61 lpp. Darbs satur 17 attēlus, 2 tabulas un 13 pielikumus. Tajā ir izmantoti 63 literatūras avoti.

## **ABSTRACT**

Zinc oxide, cadmium oxide and their solid solutions due to their physical properties are promising materials for production of electronic devices such as heterostructures and heterojunctions, which are main elements in detectors and emitters of radiation.

In this Master's work the information about production methods of zinc oxide, cadmium oxide is presented, the main properties of the above mentioned materials are described.

In the practical part of this work the possibilities of the novel extraction-pyrolytic method for the production of ZnO-CdO thin films on ordinary glass support and quartz support are shown. The properties of produced thin films are investigated by XRD and TEM methods. The thickness of several produced thin films is also determined.

The produced films are mainly polycrystalline and the formation of several phases in the films is possible. The composition of organic precursor influences the formation process of thin films. The quality of the films depends on the methodology of thin films production.

The Master's degree paper is written in Latvian. It contains 61 pages including 17 illustrations, 2 tables, 13 appendixes and 63 references.

## АННОТАЦИЯ

Благодаря физическим свойствам оксида цинка, оксида кадмия и их твёрдым растворам, данные материалы находят широкое применение в электронике при производстве гетероструктур и гетеропереходов, являющихся основными компонентами в источниках и детекторах излучения.

В данной магистерской работе приведена информация по методам получения покрытий оксида цинка, оксида кадмия и их твёрдых растворов, описаны главные свойства данных материалов.

В практической части работы показаны возможности нового экстракционно-пиролитического метода получения тонких плёнок ZnO-CdO на стеклянной и кварцевой подложках. При исследовании образцов используют методы рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Части полученных плёнок определяют также и толщину.

Полученные плёнки являются поликристаллическими, при этом в зависимости от состава органического прекурсора могут образовываться несколько фаз с различной структурой. Качество покрытий зависит от методики их получения.

Магистерская работа написана на латышском языке, её объём составляет 61 страница. Работа содержит 17 рисунков, 2 таблицы и 13 приложений. В ней задействованы 63 литературных источника.

## SATURA RĀDĪTĀJS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI .....	7
IEVADS .....	8
LITERATŪRAS PĀRSKATS .....	10
1. CINKA UN KADMIJA OKSĪDU, TO CIETO ŠĶĪDUMU STRUKTŪRA UN IZMANTOŠANA.....	10
2. CINKA OKSĪDA, KADMIJA OKSĪDA UN TO CIETO ŠĶĪDUMU STRUKTŪRU TRADICIONĀLĀS IEGŪŠANAS METODES .....	14
2.1. <i>Sola-gēla metode</i> .....	14
2.2. <i>Magnetroniskā izputināšanas metode</i> .....	15
2.3. <i>Ultraskaņas izsmidzināšanas pirolīze</i> .....	15
2.4. <i>Hidrotermālā metode</i> .....	16
2.5. <i>Lāzera uzputināšana</i> .....	16
2.6. <i>Molekulārā kūļa epitaksija</i> .....	17
2.7. <i>Ķīmiskā tvaiku izgulsnēšana</i> .....	17
2.8. <i>Hibrīdā kūļa uzputināšana</i> .....	17
2.9. <i>Oksidēšanas metode</i> .....	17
2.10. <i>Katoda loka izputināšana ar filtru</i> .....	18
2.11. <i>Kārtiņu izgulsnēšana no šķīduma</i> .....	18
3. EKSTARKCIJAS-PIROLĪTISKĀ METODE .....	18
4. CINKA OKSĪDA, TO CIETO ŠĶĪDUMU AR KADMIJA OKSĪDU OPTISKĀS ĪPAŠĪBAS .....	21
5. XRD METODE MATERIĀLU KRISTALISKO STRUKTŪRU NOTEIKŠANAI .....	22
EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	25
6. KĀRTIŅU IEGŪŠANAS UN PĒTĪŠANAS METODIKAS APRAKSTS .....	25
6.1. <i>Izmantotās vielas kārtiņu iegūšanai</i> .....	25
6.2. <i>Cinka ekstrakta (prekursora) pagatavošana</i> .....	25
6.3. <i>Kadmija ekstrakta (kadmija oksīda prekursora) pagatavošana</i> .....	25
6.4. <i>0.048 M kadmija acetāta šķīduma etanolā pagatavošana</i> .....	26
6.5. <i>Organisko ekstraktu koncentrācijas noteikšana</i> .....	26
6.6. <i>Plāno kārtiņu iegūšanas procedūra no prekursoru šķīdumiem</i> .....	27
6.7. <i>Rentgenstaru difrakcijas iekārtas apraksts un rezultātu apstrāde</i> .....	29
6.8. <i>Iegūto kārtiņu mikroskopijas pētījumi</i> .....	31
6.9. <i>Plāno kārtiņu virsmas profila mērīšana</i> .....	31

7. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE.....	32
7.1. Iegūto paraugu rentgendifraktogrammu analīze.....	32
7.2. Iegūto paraugu SEM mikrofotogrāfiju analīze.....	36
7.3. Plāno kārtiņu virsmas profila analīze .....	38
7.4. Darbā neatrisinātās problēmas un priekšlikumi tālākajiem pētījumiem .....	39
8. SECINĀJUMI .....	41
9. NOBEIGUMS .....	42
LITERATŪRA .....	43
PIELIKUMI.....	48
1. pielikums. Parauga <b>1</b> rentgenfluorescences spektrs.....	48
2. pielikums. Parauga <b>2</b> rentgenfluorescences spektrs.....	49
3. pielikums. Parauga <b>A</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	50
4. pielikums. Parauga <b>B</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	51
5. pielikums. Parauga <b>C</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	52
6. pielikums. Parauga <b>D</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	53
7. pielikums. Parauga <b>E</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti .....	54
8. pielikums. Parauga <b>F</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti .....	55
9. pielikums. Parauga <b>G</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	56
10. pielikums. Parauga <b>H</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	57
11. pielikums. Parauga <b>I</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti .....	58
12. pielikums. Parauga <b>J</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	59
13. pielikums. Parauga <b>K</b> rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti.....	60
PATEICĪBA .....	61

## LIETOTIE SAISINĀJUMI

BSE	atpakaļ izkliedētie elektroni (backscattered electrons - <b>no angļu val.</b> )
$Zn_xCd_{1-x}O$ vai $Cd_xZn_{1-x}O$ $xCdO \cdot yZnO$ vai $ZnO-CdO$	cinka un kadmija jauktā oksīda (cietā šķīduma) apzīmējums  cinka un kadmija oksīdu maisījuma apzīmējums (maisījumā pastāv vairākas fāzes)
CVD	ķīmiskā tvaiku izgulsnēšana (chemical vapor deposition - <b>no angļu val.</b> )
DLE	dziļā līmeņa emisijas joslas (deep level emission band - <b>no angļu val.</b> )
EPM	ekstrakcijas-pirolītiskā metode
FCVA	katoda loka izputināšana ar filtru (filtered cathodic vacuum arc technique - <b>no angļu val.</b> )
FWHM	pilnais platums pie puses maksimuma (augstuma) (full width at half maximum - <b>no angļu val.</b> )
FE	brīvie eksitoni (free excitons - <b>no angļu val.</b> )
HBD	hibrīdā kūļa uzputināšana (hybrid beam deposition - <b>no angļu val.</b> )
i-	pamatpusvadītāja (pusvadītāja bez piejaukuma) apzīmējums
LED	gaismas diode (light-emitting diode - <b>no angļu val.</b> )
MBE	molekulārā kūļa epitaksija (molecular-beam epitaxy - <b>no angļu val.</b> )
PLD	lāzera uzputināšana (pulse laser deposition - <b>no angļu val.</b> )
SE	sekundārie elektroni
SEM	skenējošais elektronu mikroskops
USP	ultraskaņas izsmidzināšanas pirolīze (ultrasonic spray pyrolysis - <b>no angļu val.</b> )
XRD	rentgenstaru difrakcija (X-ray diffraction - <b>no angļu val.</b> )

## IEVADS

Dotais maģistra darbs attiecas uz aktuālo un perspektīvo pusvadītāju nozari. Pusvadītājus ar unikālām fizikālām īpašībām mūsdienās plaši izmanto elektronikā: diožu un tranzistoru ražošanā, saules baterijās, optiskā starojuma un dažāda veida radioaktīvā starojuma detektoros, termoledu skapjos, augsti jūtīgos termometros, tenzosensoros, magnētiskā lauka sensoros.

ZnO plaši izmanto pjezoelektriskajos pārveidotajos, optiskajos viļņvados, akustooptiskajās ierīcēs, gāzu sensoros. CdO izmanto fotodiodēs, fototranzistoros, fotoelementos, caurspīdīgajos elektrodos, šķidro kristālu displejos, infrasarkanā starojuma detektoros, antirefleksējošos pārklājumos, saules elementos, gāzu sensoros, plānslāņa rezistoros, plakanajos ekrānos, nodilumizturīgajās detaļās, zemās emisijas logos. Savukārt dažāda sastāva ZnO un CdO cietos šķīdumus, ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O heteropārejas un superrežģus var izmatot dažāda veida gaismas avotos un detektoros.

Pastāv virkne metožu, ar kurām var iegūt ZnO un CdO pārklājumus un pulverus. Dažas no tām ir lāzera uzputināšana, sola-gēla metode, katoda loka izputināšana ar filtru, magnetroniskā izputināšanas metode. Defektu koncentrācija kristāliskajā režģī, materiāla sastāva vienmērīgums ir atkarīgi no izvēlētas metodes un metodes parametriem, līdz ar to no izvēlētas iegūšanas metodes būs atkarīgas arī fizikālas īpašības. Materiāla ar noteiktām īpašībām iegūšanai jāizvēlas piemērotāka metode. Metožu realizācija prasa speciālu iekārtu izmantošanu, kā rezultātā iegūšanas process kļūst darbietilpīgs, palielinās iegūšanas izmaksas.

Pēdējā laikā literatūrā īpaša uzmanība tiek pievērsta pusvadītāju pārklājumu un nanodaļiņu iegūšanas metodēm, metožu uzlabošanas paņēmieniem, jauno metožu izstrādei. Ekstrakcijas-pirolītiskā metode, kuru pirmoreiz piedāvāja deviņdesmito gadu beigās funkcionālo oksīdu materiālu iegūšanai, attiecas pie tām jaunajām perspektīvajām metodēm.

Salīdzinot ar citām tradicionālajām kārtiņu iegūšanas metodēm ekstrakcijas-pirolītiskā metode ir ātrāka, vienkāršāka un lētāka par augstāk minētajām daudzstadiju metodēm. Metodes galvenā priekšrocība ir tāda, ka pārklājumu iegūšanai nav vajadzīgas īpaši tīras izejvielas, jo metāla atbrīvošana no piemaisījumiem notiek jau ekstrakcijas stadijā. Nav nepieciešams izmantot vakuumu, vai paaugstinātu spiedienu, stipru elektrisko un magnētisko lauku, stipri zemas vai stipri augstas temperatūras. Līdzīgi kā ar citām iegūšanas metodēm, gadījumā ar ekstrakcijas-pirolītiskās metodi var plašās robežās variēt materiāla sastāvu, struktūru un īpašības.

Šī darba mērķis bija pētīt ekstrakcijas-pirolītiskās metodes iespējas cinka un kadmija oksīdu plāno kārtiņu iegūšanai. Tam nolūkam izmantota ekstrakcijas sistēma ar katjonapmaiņas reaģentu - kapronskābi.

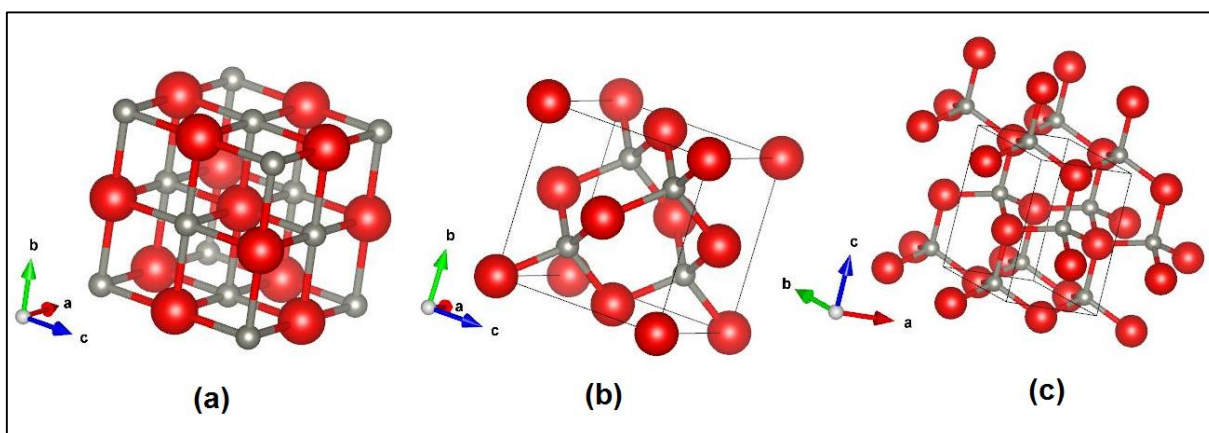
Maģistra darba izstrādei izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- 1) pamatojoties uz literatūras datiem, iegūt cinka un kadmija oksīdu prekursorus;
- 2) no cinka un kadmija oksīdu prekursoriem uz kvarca pamatnēm iegūt cinka oksīda, kadmija oksīda un jauktā sastāva plānas kārtiņas;
- 3) raksturot iegūtās plānās kārtiņa ar XRD un SEM metodēm.

## LITERATŪRAS PĀRSKATS

### 1. CINKA UN KADMIJA OKSĪDU, TO CIETO ŠĶĪDUMU STRUKTŪRA UN IZMANTOŠANA

Vairākumam bināro pusvadītāju, kurus veido II-VI grupu elementi, ir heksagonālais vūrcīta tipa vai kubiskais sfalerīta tipa režģis. Katram anjonam apkārt ir četri katjoni, kas izvietoti tetraedra virsotnēs, un otrādi. Šī tetraedriskā koordinācija parasti ir iespējama, ja notiek kovalento saišu veidošanās un atomi atrodas  $sp^3$  hibridizācijā. Cinka oksīdā (ZnO) saites starp skābekli un cinku var raksturot kā daļēji jonu, daļēji kovalentas. Cinka oksīda iespējamās struktūras var redzēt 1.1. attēlā. Pie normālā atmosfēras spiediena termodinamiski ir stabila vūrcīta fāze. Sfalerīta tipa ZnO struktūra var tikt stabilizēta gadījumā, ja cinka oksīda augšana notiek uz pamatnes ar kubisko režģi. NaCl tipa struktūru var iegūt pie relatīvi augstiem spiedieniem ( $9.1 \pm 0.2$  GPa) [1].



1.1. att. Datorprogrammā “VESTA” uzzīmētās ZnO kristāliskās struktūras (lielāka izmēra sfēras atbilst skābekļa atomiem, mazāka izmēra sfēras atbilst cinka atomiem): (a) kubiskais NaCl tipa režģis (telpiskā grupa:  $Fm\bar{3}m$ , No. 225), (b) kubiskais sfalerīta tipa režģis (telpiskā grupa:  $F\bar{4}3m$ , No. 216), (c) heksagonālais vūrcīta tipa režģis (telpiskā grupa:  $P6_3mc - C_{6v}^4$ , No. 186) [1-6]

Vūrcīta tipa struktūrai ir heksagonāla elementāršūna ar diviem režģa parametriem  $a$  un  $c$  ( $c/a = \sqrt{8/3} = 0.375$ ). Struktūru veido divi apakšrežģi ar heksagonālo blīvo pakojumu (hcp), kuri iespiežas viens otrajā. Katru no apakšrežģiem veido viena tipa atomi, kuri ir izvietoti gar trīskāršo simetrijas asi  $c$ , un attālums starp dažāda veida atomiem gar simetrijas asi  $c$  ir vienāds ar  $u = 3/8 = 0.375$  (ideālajā vūrcīta struktūra) frakcionālo koordināšu vienībās ( $u$  būtībā ir  $c$  asij paralēlās saites garums  $c$  ass vienībās). Katrs apakšrežģis vienā elementāršūnā ietver četrus

atomus. Cinka oksīda reālā struktūra nedaudz atšķiras no ideālās. Piemēram, attiecības  $c/a$  vērtība un  $u$  vērtība reālajā cinka oksīdā ir citas ( $a=3.290 \text{ \AA}$  un  $c=5.241 \text{ \AA}$ ). Starp  $c/a$  un  $u$  pastāv sekojošā korelācija [1, 2]:

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4}. \quad (1.1.)$$

Pretēji lādēti joni cinkā oksīdā veido pozitīvi lādētās Zn-(0001) un negatīvi lādētās O-(000 $\bar{1}$ ) virsmas, kā rezultātā veidojas normālais dipola moments un spontānā polarizācija gar asij  $c$ , kā arī virsmas enerģijas vērtību izkliede. Parasti, stabilizējoties šādām struktūrām, uz polārajām virsmām veidojas fasetes vai notiek citas virsmas izmaiņas, bet cinka oksīda  $\pm(0001)$  virsmas paliek nemainīgas – plakanas un stabilas. Citas bieži novērojamas cinka oksīda skaldnes ir  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$  un  $\{01\bar{1}0\}$ , no kurām neveidojas dipola moments un kuru enerģija ir mazāka nekā  $\{0001\}$  skaldnēm [6].

Ir zināms, ka pjezoelektrisko efektu var novērot tikai necentrosimetriskajās kristālu klasēs [7]. Tā, piemēram, raksta [8] autori demonstrē iespēju pārvērst mehānisko enerģiju elektriskajā izmantojot taisno cinka oksīda nanovadu. Ģenerators darbības mehānisms balstās uz cinka oksīda pjezoelektriskajām un pusvadītāju īpašībām, kā arī uz Šotki barjera veidošanos starp metāla un ZnO kontaktiem [8]. Darbā [9] veikti aprēķini parāda, ka palielinoties nanovada diametram pjezoelektriska konstante  $e_{33}$  palielinās un aizliegtās zonas platums samazinās.

Atkarībā no augšanas virziena un formas papildus izšķir sekojošās ZnO struktūras [9]:

- 1) nanostienīši (nanostienīti var izaudzēt virzienā  $[0001]$  uz alumīnija oksīda pamatnes zelta augšanas katalizatora klātienē);
- 2) nanojostas (var iegūt uz alumīnija oksīda pamatnes ar kondensāciju bez katalizatora no tvaika pēc ZnO pulvera sublimācijas; aug virzienā  $[01\bar{1}0]$ , augšā un apakšā ir  $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$  plakanas virsmas, sānos ir  $\pm(0001)$  virsmas; platums – 50-300 nm, biezums – 10-30 nm);
- 3) ultrašaurās nanojostas (aug virzienā  $[0001]$ , augšā un apakšā ir  $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$  plakanas virsmas, sānos ir  $\pm(0\bar{1}\bar{1}0)$  virsmas; nanojostu veidošanās notiek uz alvas plēves katalizatora);
- 4) hierarhiskās nanostruktūras (uz ZnO garā nanovada var izaudzēt atzarojumus, izmantojot alvas katalizatoru);
- 5) nanoķemmes un nanozāģīši (ķemmju zobiņi aug virzienā  $[0001]$ );
- 6) nanospirāles (elektrostatiskās enerģijas mazināšanai lokanas nanojostas ar biezumu 5-20 nm izveido nanospirāles ar radiusu 500-800 nm);
- 7) vienlaidu nanogredzeni (būtībā veidojas no jostām; cinka oksīds ir ar indija piejaukumu).

Salīdzinot ar GaN, kuru plaši izmanto diožu, pusvadītāju lāzeru un superaugsto frekvenču tranzistoru tranzistoru ražošanā, cinka oksīdam ir sekojošās priekšrocības:

- Cinka oksīda eksitona saites enerģija ir vienāda ar 60 meV un ir lielāka nekā GaN (24 meV). Rezultātā tiek sasniegta lielāka luminiscences efektivitāte, līdz ar to var radīt ierīces, kuru darbības pamatā ir eksitonu pārejas istabas temperatūrā un pie lielākām temperatūrām (istabas temperatūrā siltumenerģija ir vienāda ar 25 meV).
- Cinka oksīda aizliegtās zonas platumu ( $E_g=3.4$  eV) var mainīt apgabalā 3-4.5 eV, to dopējot ar kadmija un magnija oksīdiem.
- Lielā laukuma viendabīgās cinka oksīda kārtiņas var iegūt uz dažāda veida pamatnēm, kas ļauj paplašināt pielietošanas sfēru cinka oksīdam. Gallija nitrīda gadījumā pienācīgo pamatņu skaits ir krietni mazāks (SiC, safīrs, silīcijs).
- Augstās kvalitātes cinka oksīda kārtiņas (plēves) var iegūt pie 500 °C. Šī temperatūra ir zemāka nekā GaN gadījumā (>1000 °C).
- ZnO kristālu augšanas tehnoloģija ir krietni vienkāršāka; ZnO kodināšanai var izmantot dažādus ķīmiskus reaģentus. GaN kodināšanai izmanto fizikālo kodināšanu, tāpēc uz ZnO pamata balstīto ierīču cena ir potenciāli mazāka.
- Cinka oksīdam salīdzinot ar gallija nitrīdu ir lielākā izturība pret kosmiskā starojuma iedarbību, tāpēc to potenciāli var izmantot kosmiskajā telpā darbojošās ierīcēs [4].

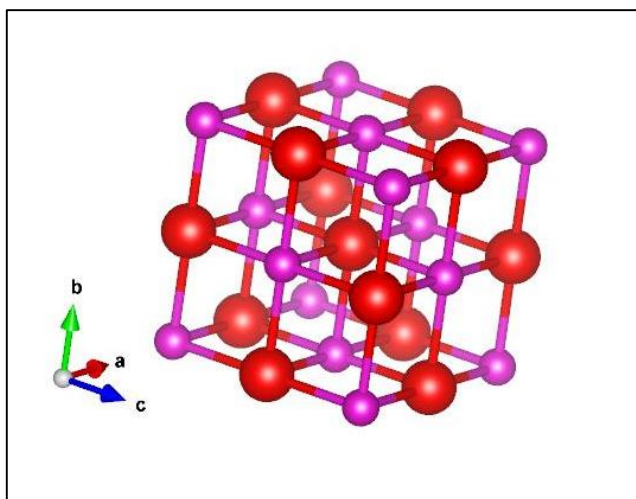
Būtiska loma ir defektiem, kas veidojas cinka oksīdā tā iegūšanas procesā. Tā, piemēram, defekti var ietekmēt luminiscences efektivitāti, tie piedalās difūzijas mehānismos, kas strādā materiāla augšanas, apstrādes vai novecošanas laikā. Cinka oksīdā var būt sekojoši pašvielas defekti: skābekļa vakance ( $V_O$ ), cinka vakance ( $V_{Zn}$ ), starpmezglu cinks ( $Zn_i$ ), starpmezglu skābeklis ( $O_i$ ) un antimezglu cinks ( $Zn_o$ ). Starpmezglu cinks un skābekļa vakances ir dominējošie jonu defektu tipi [4]. Būtisko lomu spēlē arī dažāda veida dislokācijas, kristāliska režģa pakojuma defekti, defekti graudu robežās [10].

Lai izmantotu ZnO optoelektroniskās ierīcēs, ir nepieciešams izveidot augstās kvalitātes p-n homopārejas, ir nepieciešama augstas kvalitātes n- u p-tipa cinka oksīda dopēšana. Parasti cinka oksīdā bieži novēro n-tipa vadāmību, kas rodas defektu esamības un/vai ūdeņraža inkorporēšanas dēļ. Ir relatīvi viegli iegūt augstās kvalitātes n-tipa ZnO, dopējot to ar III grupas elementiem, tādiem kā alumīnijs, gallijs un indijs. Bet ir relatīvi grūti iegūt p-tipa ZnO, jo notiek paškompensācija, kuru izsauc cinka oksīdā esošie defekti [1, 4]. Zināmie akseptori cinka oksīdā klāt pašvielas defektiem ir nātrijs, kālijs, varš, sudrabs, kā arī piektās grupas elementi – slāpekli, fosfors, antimons un arsēns [1]. Ir zināmas sekojošās ierīces, kur tiek izmantots p-tipa cinka oksīds [4]:

- Homopārejas LED. Struktūras pamatā ir vairāki ZnO slāņi, un viens no slāņiem ir ar slāpekli dopēts cinka oksīds. Izstaro violeto gaismu.

- Heteropārejas LED. Par piemēru var minēt struktūru p-ZnO:Sb/(InGaN/GaN) multikvantu bedre/n-GaN. Caurumu koncentrācija ar antimonu dopētajā p-ZnO ir  $1.18 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .
- Lāzeru diodes. Pateicoties lielai eksitona saites enerģijai ZnO ir materiāls augstās efektivitātes ultravioleto lāzeru izveidei. Ir iespējama ZnO nesakārtoto daļiņu, nanovadu, heksagonālo nanonaglu un plāno kārtiņu optiskā pumpēšana.
- Fotodetektori. Par piemēru var nosaukt homopārejas detektoru, kura sastāvā ir ar arsēnu dopētais p-tipa cinka oksīds.
- Lauktranzistori.
- Sensori. Piemēram, sensors ar struktūru p-ZnO:N/n-Si ir jūtīgs pret mitrumu.
- Jau minētie pjezoelektriskie nanoģeneratori.

Kadmija oksīda struktūru var redzēt 1.2. attēlā. Šī struktūra pārvēršas CsCl struktūrā pie spiediena  $\sim 83.1 \text{ GPa}$  [13]. Kadmija oksīdā ir sastopami tādi defekti, kā starpmezglu kadmijs un skābekļa vakances, kā rezultātā brīvo elektronu koncentrācija sasniedz  $10^{19}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [13, 14].



1.2. att. Datorprogrammā “VESTA” uzzīmētā kadmija oksīda kristāliskā struktūra (NaCl tipa režģis, telpiskā grupa:  $Fm\bar{3}m - O_h^5$ , No. 225). Lielāka izmēra sfēras atbilst skābekļa atomiem, mazāka izmēra sfēras atbilst kadmija atomiem. Režģa parametrs  $a$  ir vienāds ar  $4.694 \text{ \AA}$  [11, 12, 13]

Kadmija oksīda aizliegtās zonas platums sasniedz  $2.20 \text{ eV}$ , tāpēc tam ir salīdzinoši zema optiskā caurlaidība redzamās gaismas diapazonā. Dopējot to ar indiju, skandiju vai itriju, var samazināt izmainīt aizliegtās zonas platumu. Ja kadmiju aizvietojošā jona rādiuss ir mazāks par kadmija jona rādiusu, tad aizliegtās zonas platums arī ir mazāks. Ja aizvietojošā jona rādiuss ir lielāks, aizliegtās zonas platums pārsniedz  $2.20 \text{ eV}$ . Tādēļ no kadmija oksīda ražo caurspīdīgās elektrību vadošās kārtiņas [13].

Kadmija oksīdu mēģina izmantot sekojošās ierīcēs [13, 15-17]:

- 1) elektrolītiskajos kondensatoros;
- 2) optiskajās ierobežojošās, optiskās modulācijas un optiskās komutācijas ierīcēs;
- 3) infrasarkanā starojuma detektoros (šeit izmanto CdO nanovadus, nanojostas un nanoadatas);
- 4) gāzu sensoros (izmanto CdO plēves);
- 5) zemās emisijas logos;
- 6) nodilumizturīgajās detaļās;
- 7) antirefleksējošos pārklājumos;
- 8) šķidro kristālu displejos;
- 9) caurspīdīgajos elektrodos;
- 10) saules elementos;
- 11) fotoelementos;
- 12) termopāros (izmanto ar alumīniju dopēto kadmija oksīdu).

Kadmija oksīdam ir NaCl tipa režģis, bet ZnO ir vircīta tipa režģis, tāpēc abu vielu savstarpējā sajaucamība ir ierobežota; ir relatīvi grūti iegūt augstās kvalitātes  $Cd_xZn_{1-x}O$  plēvi. Atkarībā no kadmija un cinka attiecībās kārtiņā var pastāvēt  $Cd_xZn_{1-x}O$  fāze ar NaCl tipa struktūru vai ar vircīta tipa struktūru. Kārtiņas iegūšanas procesā var vienlaicīgi veidoties vairākas fāzes, kā rezultātā iegūtās kārtiņas kvalitāte pasliktinās [18-21].

Cietajam šķīdumam  $Cd_xZn_{1-x}O$  aizliegtās zonas platums atšķiras no ZnO aizliegtās zonas platuma un ir mazāks par 3.37 eV. Atkarībā no kadmija daudzuma cietajā šķīdumā luminiscences spektra josla, kas ir saistīta ar brīvo eksitonu rekombināciju, var nobīdīties zilajā vai pat zaļajā spektra apgabalā. Cieto šķīdumu  $Cd_xZn_{1-x}O$  var izmantot heteropāreju izveidei, kuras ir gaismas avotu un detektoru struktūras pamatā [22-25]. Tā, piemēram, gaismas diode ar p-ZnO/i-CdZnO/n-ZnO/n-Si izstaro zilo gaismu (par piedevu cinka oksīdam izmanto antimonu) [4].

## 2. CINKA OKSĪDA, KADMIJA OKSĪDA UN TO CIETO ŠĶĪDUMU STRUKTŪRU TRADICIONĀLĀS IEGŪŠANAS METODES

### 2.1. Sola-gēla metode

Kārtiņu un pulveru iegūšanai izmanto dažādus metālu oksīdu prekursorus. Var nosaukt sekojošus metodes posmus [4, 26-28]:

- 1) molekulārā prekursora hidrolīze šķīdumā, sola veidošanos;
- 2) polimerizācija un gēla veidošanās;

3) dehidratācija, kondensācija, kristalizācija un augšana pēc žāvēšanas un termiskās apstrādes.

Par prekursoriem var izmantot kadmija un cinka nitrātus, cinka acetātu, metālu alkoksīdus un citus savienojumus, kas ūdens šķīdumā hidrolizējas. Šķīdinātājiem, kas tiek izmantoti prekursoru izšķīdināšanai, jābūt ar lielu dielektrisko konstanti, lai tajos varētu izšķīdināt prekursorus. Sola stabilizācijai šķīdumiem pievieno dažādas vielas: pienskābi, alkanolamīnus. Termiskās apstrādes laikā notiek atbrīvošana no šķīdinātājiem un citām organiskām vielām, veidojas kristāliskais produkts. Ar sola-gēla metodi izdodas iegūt orientētas ZnO plēves, kaut arī precīzi jāpiemeklē iegūšanas parametri [29]. Ar šo metodi izgatavo heteropāreju p-ZnO/n-Si (cinka oksīds ir dopēts ar alumīniju). Apstarojot heteropāreju ar UV vai redzamo gaismu, var izmainīt ieslēgšanas spriegumu [4].

## **2.2. Magnetroniskā izputināšanas metode**

Magnetronās izputināšanas metodes realizācijai ir nepieciešams radīt mirdzplādes plazmu kamerā pie pazemināta spiediena. Pirms izputināšanas procesa sākšanas kamerā sasniedz vakuumu ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Pa), lai izvairītos no tām gāzēm (skābeklis, slāpeklis), kuras var mijiedarboties ar metāla atomiem. Tālāk kamerā ievada inerto gāzi un gāzi, kas var reaģēt ar metāla atomiem un veidot vajadzīgo savienojumu, līdz darba spiediena sasniegšanai. Starp anodu un katodu (metālu) ir liels spriegums (parasti 1-5 kV), kā rezultātā elektroni, virzoties no katoda uz anodu, jonizē inertās gāzes atomus. Inertās gāzes katjoni tālāk bombardē katodu un izsit no tā metāla atomus un sekundārus elektronus. Metāla atomi vēlāk kondensējas uz pamatnes, bet sekundārie elektroni, saduroties ar inertās gāzes atomiem, tos tālāk jonizē. Plazmai pieliek magnētisko lauku, kurš šo plazmu koncentrē uz katoda. Rezultātā uzlabojas jonizācijas efekts. Tas ļauj sasniegt relatīvi lielus izputināšanas ātrumus [4, 30].

Ar šo metodi var iegūt dopēto cinka oksīdu. Piemēram, darbā [4] tiek aprakstīts ar Li dopēto p-ZnO plāno kārtiņu iegūšanas process. Caurumu koncentrācija pārklājumā sasniedza koncentrāciju  $10^{15}$ - $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Par mērķi izmantoja litija un cinka sakausējumu.

Darba [31] tiek aprakstīts Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O kārtiņas iegūšanas process. Par mērķiem izmantoja dažāda sastāva cinka un kadmija sakausējumus. Skābekļa un argona summārais spiediens darba kamerā sasniedza ~10 Pa. Kārtiņu optiskās īpašības bija atkarīgas no cinka un kadmija attiecības [31].

## **2.3. Ultraskaņas izsmidzināšanas pirolīze**

USP metodes pamatā ir metālu vai metālu oksīdu prekursoru izsmidzināšanā kamerā caur noteiktā veida sprauslu. Katra sprausla ir iedarbināta ar ultraskaņu pie noteiktās rezonanses frekvences, kas ir atkarīga no sprauslas garuma. Ultraskaņas smidzinātājs ģenerē prekursoru

šķīdumu pilienus, kuras ar transportējošo gāzi nonāk uzkarstētajā kamerā. Par šķīdinātājiem plaši izmanto metanolu un ūdeni. Uz pamatnes, kura atrodas kamerā, notiek šķīdinātāja iztvaikošana, prekursoru adsorbēšana un sadalīšana uz virsmas [4, 32].

ZnO kārtiņu iegūšanai par prekursoriem var izmantot cinka nitrātus un cinka acetātu. Par nesējgāzēm var kalpot skābeklis, slāpekļis un gaiss. Par CdO prekursoru var izmantot kadmija acetātu. Ar šo metodi var iegūt dažāda sastāva ZnO-CdO plēves, pie noteiktās cinka un kadmija attiecības prekursoru šķīdumā var veidoties vairākas fāzes [4, 32].

#### **2.4. Hidrotermālā metode**

Ar hidrotermālo metodi pārsvarā iegūst pulverus, kārtiņas un nanostieņus uz pamatnes virsmas. Hidrotermālās metodes pamatā ir metālu sāļu, oksīdu un hidroksīdu šķīdumu vai suspensiju karsēšana pie augstām temperatūrām (parasti līdz 300 °C) un lieliem spiedieniem. Šķīduma vai koloidālā sistēmā notiek ķīmiskas pārvērtības, kuru rezultātā veidojas oksīdi, kurus pēc tam atdala un termiski apstrādā [4, 28, 33, 34].

Par cinka oksīda prekursoriem var izmantot cinka acetātu un cinka nitrātu, par kadmija oksīda prekursoru- kadmija nitrātu. Prekursoru šķīdumiem pievieno urīnvielu, heksametilēntetramīnu un citas vielas, kas piedalās oksīdu veidošanas procesos [33, 34].

Ar šo metodi var iegūt  $Cd_xZn_{1-x}O$  fāzi. Būtiska loma ir cinka un kadmija koncentrāciju attiecībai prekursoru šķīdumā [33].

#### **2.5. Lāzera uzputināšana**

PLD metodi plaši pielieto oksīdu kārtiņu iegūšanai. Sistēma sastāv no vakuumkameras, kura ir aprīkota ar sūkņiem. Kameras iekšpusē ir turētājs (rotors) ar mērķi (uzklājamo materiālu) un pamatne uz pamatnes sildītāja. Kamera ir aprīkota ar spiediena kontrolleriem un detektoriem uzklāšanas procesa regulēšanai. Uz mērķi suta pulsējošo lāzeru, kurš lokāli to uzkarstē; materiāls iztvaiko, veidojas atomu, jonu un molekulu strūkļa. Strūkļa sasniedz pamatni, uz kuras pārklājums arī veidojas kondensācijas procesā. Lāzera uzputināšanai ir vairākas priekšrocības, tādas kā mērķa materiāla stehiometriskā pārnese, reakciju realizēšana starp metālu katjoniem un molekulāro skābekli, iespēja plaša diapazonā pielāgot spiedienu (no ultraaugsta vakuuma līdz 100 Pa) [4, 22].

Orientēto  $Cd_xZn_{1-x}O$  kārtiņu iegūšanai (x atrodas intervālā no 0.06 līdz 0.15) par mērķi var izmantot cinka un kadmija oksīdu pulveru maisījumus [22].

## **2.6. Molekulārā kūļa epitaksija**

MBE metodes pamatā ir molekulārā avotā iztvaicētas vielas izgulsnēšana (kondensācija) uz pamatnes, kas atrodas uz rotējošā turētāja. Neskatoties uz idejas vienkāršumu, metodi ir ļoti grūti realizēt. Ir nepieciešams sasniegt ultraaugsto vakuumu, īpašas prasības attiecas uz iztvaicējamo vielu tīrību. Materiāla iztvaicēšana notiek speciālos tīģeļos, kuru karsē spirāle. Materiālu karsēšanai var izmantot arī elektronu kūli. Vakuumā uzlabošanai un to molekulu, kas novirzās no pamatnes, kondensācijai kameras sienīnām ir piestiprināti speciāli kriopaneli. Procesu kontrolei var izmantot ātro atstaroto elektronu difrakciju, termopārus, masspektrometru, vakuuma mērītājus. Visus parametrus var precīzi kontrolēt [4, 35].

Darbā [35] tiek aprakstīts  $Cd_xZn_{1-x}O$  kārtiņu iegūšanas process uz safīra pamatnes. Atomārā skābekļa strūkļas veidošanai izmanto radiofrekvences plazmas ģeneratoru. Cinku un kadmiju iztvaicē atsevišķos avotos. Pie lielākā kadmija daudzuma kārtiņā veidojas fāze ar NaCl tipa režģi [35].

## **2.7. Ķīmiskā tvaiku izgulsnēšana**

CVD metodes pamatā ir metāla gaistošā prekursora (viena vai vairāku) pievadīšana ar inertās gāzes plūsmu pie pamatnes, kuras temperatūra ir pietiekami augsta, lai notiktu prekursora sadalīšana uz tās. Oksīdu veidošanai kamerā pievada oksidējošās gāzes. Reakcijas produktus no virsmas aizvada inertās gāzes plūsma [4].

Par cinka oksīda prekursoru bieži izmanto dietilcinku; par kadmija oksīda prekursoru izmanto dimetilkadmiju. Par oksidējošiem reaģentiem lieto molekulāro skābekli un tercbutanolu. Ar CVD metodi arī var iegūt  $Cd_xZn_{1-x}O$  kārtiņas. Pie lielākā kadmija daudzuma kārtiņā šeit arī novēro vairāku fāžu veidošanu, kas ietekmē kārtiņu optiskās īpašības [4, 36].

## **2.8. Hibrīdā kūļa uzputināšana**

HBD ir jauna metode, kas izmanto dažas PLD, MBE un CVD metožu tehniskās detaļas. HBD metodes realizācijai izmanto lāzera ablāciju, radiofrekvences plazmas ģeneratoru un elektronu kūli (līdzīgi kā ar PLD un MBE). Lai neveidotos skābekļa vakances, var piemeklēt attiecīgo skābekļa spiedienu. Cinka atomizāciju var veikt vairākos dažāda veida avotos, kas paver lielākas iespējas kvalitatīvo cinka oksīda un tā cieto šķīdumu kārtiņu iegūšanai [4, 37].

## **2.9. Oksidēšanas metode**

Cinka oksīda kārtiņas var iegūt ar citu cinka savienojumu kārtiņu oksidēšanu. Piemēram, cinka nitrīda kārtiņas palielinātā skābekļa klātienē pārvērsās par cinkā oksīda kārtiņām. Arī metāliskas kārtiņas var oksidēt [4].

## 2.10. Katoda loka izputināšana ar filtru

Katoda loka izputināšana ar filtru ir fizikāla pārklājumu uznešanas metode. Notiekot izlādei vakuumā, uz katoda veidojas mazā izmēra plankumi, kas kalpo par jonu, neitrālo atomu un daļiņu avotiem. Vakuuma loka plazma veidojas pie tiem nestacionārajiem plankumiem, pie tam strāvas blīvums sasniedz  $10^6$ - $10^8$  A/cm<sup>2</sup>. Plazma koncentrējas blakus katodam. Uz pamatnes materiāls kondensējas no plazmas. Tiek izmantoti speciāli magnētiski filtri, lai novirzītu plazmu tuvāk pie pamatnes. Izmantojot šos filtrus, var izvietot pamatni tālāk no katoda, lai materiāla daļiņas, kas veidojas izlādes procesā, pamatni nesasniegtu [4, 38].

FCVA metodi plaši izmanto ZnO kārtiņu iegūšanai. Molekulārais skābeklis tiek padots caur speciāliem kanāliem. Skābeklis mijiedarbojas ar plazmā esošajiem cinka atomiem un joniem, kā rezultātā veidojas oksīds. Ar pieliktā sprieguma maiņu var variet kārtiņas sastāvu [38].

## 2.11. Kārtiņu izgulsnēšana no šķīduma

Kadmija un cinka oksīdu kārtiņas var iegūt ar elektroizgulsnēšanu no neūdens vides [39]. Par šķīdinātāju šajā gadījumā izmanto dimetilsulfoksīdu. Kadmija hlorīds, cinka hlorīds un cinka perhlorāts kalpo par prekursoriem. Caur šķīdumiem tiek burbuļots skābeklis, kurš iestājas reakcija ar cinku vai kadmiju. Kārtiņas izgulsnē galvanostātiskā un potenciostātiskā režīmā. Šādi iegūst polikristāliskās neorientētās kārtiņas [39].

Darbā [40] aprakstītas vairākas cinka un kadmija oksīdu kārtiņu iegūšanas metodes. Šeit būtisko lomu spēlē pamatnes un metālu oksīdu prekursoru ķīmiska daba. Izmantojot dažādus reaģentus, izdodas iegūt orientētas oksīdu kārtiņas [40].

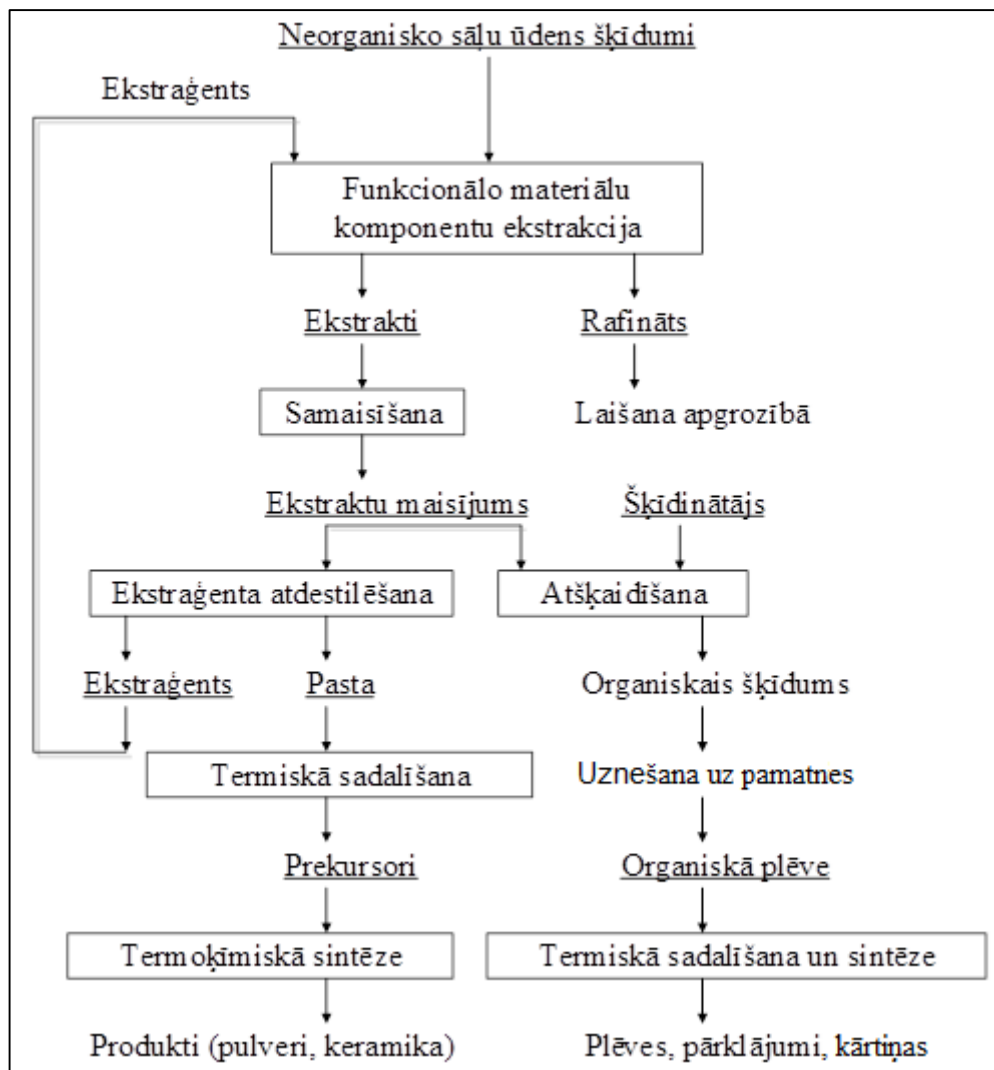
## 3. EKSTARKCIJAS-PIROLĪTISKĀ METODE

Ekstrakcijas-pirolītisko metodi pēdējā laikā aktīvi izmanto plāno kārtiņu un pulveru ar uzdoto sastāvu iegūšanai. Ekstrakcijas-pirolītiskās metodes pamatā ir komponentu ekstrakcija no ūdens šķīdumiem organiskajos šķīdumos un iegūto organisko ekstraktu sadalīšana augstās temperatūrās [41-43]. Attiecībā uz jaukto oksīdu iegūšanu ekstrakcijas-pirolītiskajai metodei ir sekojošās priekšrocības:

- Iegūto produktu un starpproduktu viendabīgums (tas nozīmē, ka pastāv stingra korelācija starp materiāla sastāvu un īpašībām).
- Salīdzinot ar cietfāzes sintēzi (piemēram, kad jaukto oksīdu iegūšanai par izejvielām izmanto metālu un nemetālu oksīdus, kurus tālāk sakausē), mērķa produktu sintēzes laiks un temperatūra ir parasti ir mazāki.

- Metodes lētums un vienkāršība, jo nav nepieciešams izmantot dārgus sūkņus, kameras, avotus.
- Iespējamība izmantot izejvielas ar piemaisījumiem, jo ekstrakcijas stadijā no tiem piemaisījumiem var atbrīvoties (ja tie neekstrahējas organiskā šķīdumā) [41].

Principiālā oksīdu materiālu iegūšanas shēma redzama 3.1. attēlā.



3.1. att. Principiālā tehnoloģiskā iegūšanas shēma funkcionālajiem oksīdu materiāliem ar ekstrakcijas-pirilītisko metodi [41-43]

Termiskās sadalīšanas laikā var veidoties metāli vai metālu oksīdi atkarībā no to metālu īpašībām un termiskās sadalīšanas apstākļiem, tāpēc uzdotā sastāva kompozītu materiālu iegūšanai no lielā ekstaģentu klāsta ir nepieciešams izvēlēties piemēroto. Ekstrakcijas sistēmām tiek izvirzītas sekojošās prasības [41]:

- 1) metālam labi jāatdalās no piemaisījumiem;
- 2) termiskās apstrādes procesā jāveidojas tikai noteiktā sastāva produktiem;

3) organisko reaģentu un ekstragējamo savienojumu pilnīgā šķīdība organiskajā fāzē un to zemā šķīdība ūdens fāzē.

Ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi tika iegūti sekojošie funkcionālie oksīdu materiāli: magnētiskās un magnetoptiskās plēves ar ultradisperso struktūru, augsttemperatūras supravadītāji, segnetoelektriķi, aktīvie materiāli ķīmiskajiem strāvas avotiem, materiāli gāzu sensoriem [41-43].

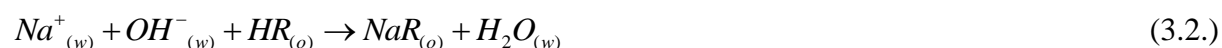
Oksīdu materiālu kārtiņu iegūšanai pirms ekstraktu maisījuma uznešanas uz pamatnes ekstraktam pievieno šķīdinātāju vai šķīstošo polimēru, pamatnes slapināšanas uzlabošanai. Ekstraktus parasti uznes uz pamatnes ar izsmidzināšanu, vai ar slapināšanas un centrifugēšanas metodēm. Organiskās kārtiņas, kuras iegūst pēc žāvēšanas, tālāk termiski apstrādā, kā rezultātā veidojas amorfi vai sīkkristaliskie sadalīšanas produkti [41].

Cinka un kadmija ekstrakcijas sistēmas ir detalizēti aprakstītas literatūrā [44-45]. Lai oksīdu kārtiņās pēc termiskās apstrādes nepaliktu piejaukumi (piemēram, hlors, sērs, fosfors), jāizvelējas pēc iespējas vienkāršākas ekstrakcijas sistēmas, kas nesatur organiskus savienojumus, kas pāriet organiskajā fāzē, ar piejaukuma atomiem.

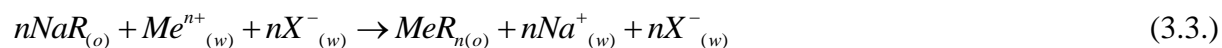
Oksīdu materiālu iegūšanai ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi plaši izmanto karbonskābes [41-43]. Metālu ekstrakcija ar karbonskābēm notiek pēc katjonapmaiņas mehānisma pēc reakcijas (ar *w* apzīmē ūdens fāzi, ar *o* – organisko fāzi) [46-49]:



Būtiskā loma ir ūdens šķīduma pH vērtībai. Metāli pie zemām pH vērtībām sliktāk ekstrahējas vai praktiski neekstrahējās ar karbonskābēm. Ūdens šķīduma pH vērtība, ja tajā ir tikai matāla sāls, stipri pazeminās ekstrakcijas laikā. Tāpēc sakumā organisko fāzi var kratīt ar nātrija hidroksīda šķīdumu, lai izveidotos nātrija ziepes:



Nātrija organisko ekstraktu atdala un pievieno metāla sāls šķīdumu. Kratīšanas laikā notiek sekojošā reakcija:



Šajā gadījumā pH pazeminājumu nenovēro, līdz ar to var iegūt koncentrētākus metālu ekstraktus [46, 47].

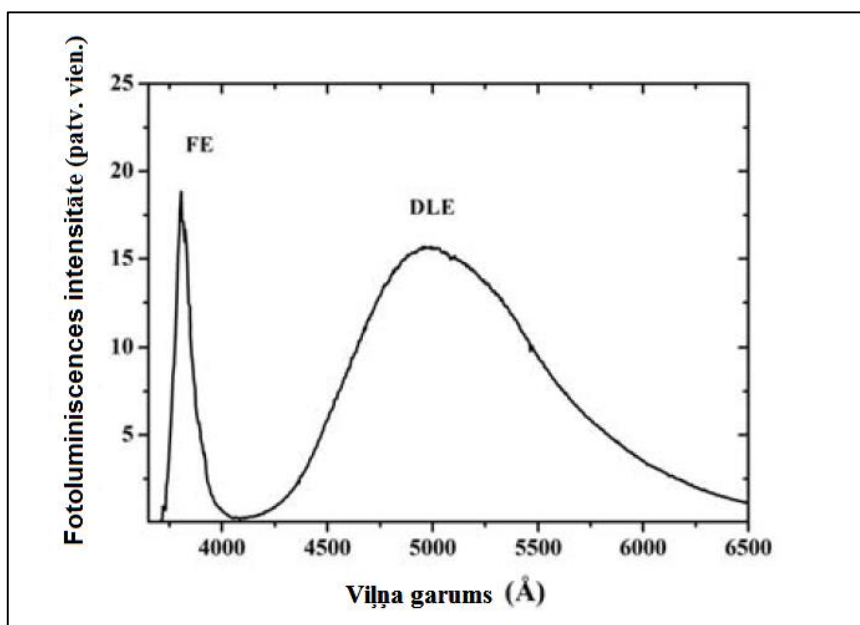
Darbā [50] ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi iegūst ZnTiO<sub>3</sub>-RuO-In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> plēvi, kuru var izmantot saules baterijās. Fotostrāvas stiprums ir atkarīgs no termiskās apstrādes temperatūras un TiO<sub>2</sub> slāņa biezuma. Par ekstrahētiem izmanto monokarbonskābes.

Darbā [51] ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi iegūst Y<sub>1.74</sub>Eu<sub>0.16</sub>Bi<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> luminiscētās kārtiņas. Kārtiņu luminiscence ir atkarīga no termiskās apstrādes temperatūras.

#### 4. CINKA OKSĪDA, TO CIETO ŠĶĪDUMU AR KADMIJA OKSĪDU OPTISKĀS ĪPAŠĪBAS

Šajā nodaļā ir aprakstītas ZnO, CdO un  $Cd_xZn_{1-x}O$  optiskas īpašības. Tās vielas var saturēt arī piemaisījumus, kas ietekmē to optiskās īpašības, jo parādās papildus elektronu stāvokļi, starp kurām var notikt pārejas. Par piemaisījumu ietekmi uz ZnO, CdO un  $Cd_xZn_{1-x}O$  optiskajām īpašībām liels informācijas daudzums atrodams literatūrā [4].

Istabas temperatūrā uz cinka oksīda fotoluminiscences spektriem var redzēt divas joslas (sk. 4.1. att.). Josla UV staru diapazonā ir saistīta ar brīvo eksitonu rekombināciju. Plato emisijas joslu diapazonā no 420 nm līdz 700 nm sauc par dziļā līmeņa emisijas joslu (DLE) [52].



4.1. att. ZnO nanostienīšu fotoluminiscences spektrs. Nanostienīši ir izaudzēti uz 1.7 nm biezā zelta slāņa, kurš atrodas uz silīcija pamatnes, pie 890 °C (ierosināšanas jauda ir 5 mW, ierosmes viļņa garums ir 350 nm) [52]

DLE josla spektrā ir saistās ar vairākiem defektiem ZnO struktūrā: skābekļa vakancēm, cinka vakancēm, starpmezglu skābekli, starpmezglu cinku un dažādiem aizvietošanas defektiem [52-54].

Pie zemām kriogēnām temperatūrām saistīto eksitonu emisija ir galvenais starojuma avots. Paraugu spektros tad novēro šauras joslas, kas saistās ar saistīto eksitonu rekombināciju. Spektros var redzēt arī fononu replikas [52, 54].

ZnO var notikt arī dažādas bezizstarojuma rekombinācijas, kuras ir aprakstītas literatūrā [52].

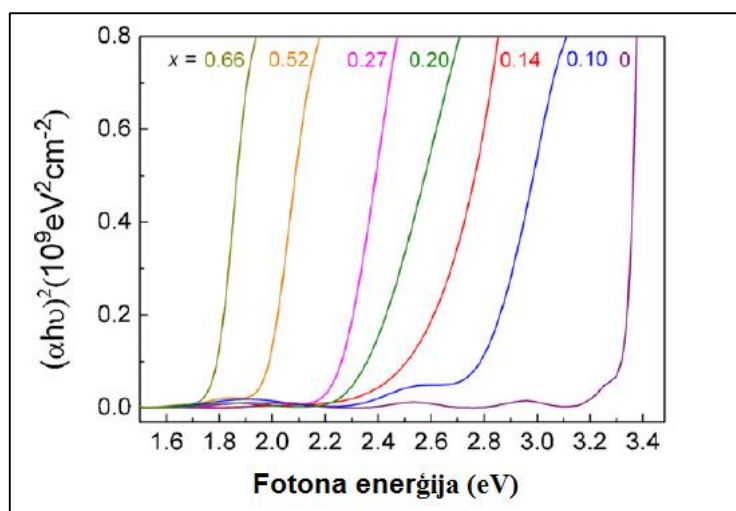
Kadmija oksīda gadījumā skābekļa vakances ir galvenie luminiscences centri zaļo staru emisijai [13].

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  cietā šķīduma aptuveno aizliegtās zonas platumu vērtību  $E_g$  var aprēķināt pēc formulas [31]:

$$E_g(x) = 3.3 - 5.3 \cdot x + 4.7 \cdot x^2. \quad (4.1)$$

Formulā (4.1.)  $x$  ir kadmija un skābekļa molu attiecība cietajā šķīdumā. Var redzēt, ka pie lielāka kadmija daudzuma cietajā šķīdumā aizliegtās zonas platums ir šaurāks.

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  cietajām šķīdumam aizliegtās zonas platums ir šaurāks, tāpēc uz cietā šķīduma fotoluminiscences spektriem novēro joslas, kas ir saistīta ar brīvo eksitonu rekombināciju, nobīdi uz sarkano spektra daļu, ja salīdzina ar tīrā ZnO spektru. Palielinoties kadmija daudzumam, materiāla nobīde kļūst ievērojamāka [22, 31].



4.2. att. Lieluma  $(\alpha h\nu)^2$  atkarība no fotona enerģijas uznestajām  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  kārtiņām ( $\alpha$ -absorbcijas koeficients) [31]

Palielinoties kadmija daudzumam, izmainās arī transmisijas spektri (4.2. att.). Izmantojot dotus spektrus, arī aprēķina aizliegtās zonas platumu cietajām šķīdumam [31].

## 5. XRD METODE MATERIĀLU KRISTALISKO STRUKTŪRU NOTEIKŠANAI

Kristālisko vielu struktūranalizē izmanto radiācijas elastīgo izkliedi, lai noteiktu to atomāro struktūru. Pastāv sekojošās metožu grupas kristālisko struktūru pētīšanai:

- 1) metodes, ar kurām pēta monokristālus, piemēram, Laues metode un rotējošā kristāla metode;

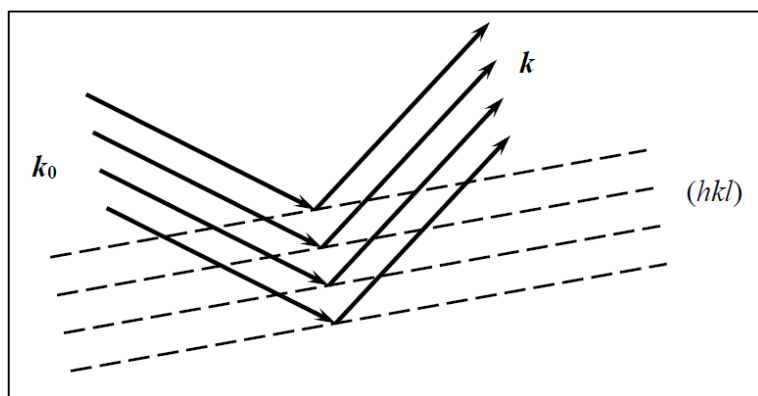
2) metodes, ar kurām pēta polikristālus vai monokristāliskas vielas pulverus, piemēram, Debaja metode.

Šajā nodaļā nedaudz apskatīsim metodes, ar kurām pēta polikristāliskās kārtiņas. Radiācijas intensitāte, kuru reģistrē pēc mijiedarbības ar vielu, ir atkarīga no gājumu diferences starp uz paraugu krītošo un parauga izkliedēto kūļiem (Bregga-Vulfa nosacījums), atomu izkliedes īpašībām un kristālrežģa ģeometrijas.

Šeit ir vērts pieminēt Vulfa-Brega formulu:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = m\lambda. \quad (5.1)$$

Ar šo formulu apraksta rentgenstaru izkliedi kristālā. Šeit  $d_{hkl}$  ir starpplakņu attālums,  $\theta$  ir leņķis starp rentgenstaru kūli, kas krīt uz kristālu, un kristāla plaknēm,  $m$  ir interferences kārtā (vesels skaitlis) un  $\lambda$  ir viļņa garums. Formulas izvedumu var atrast literatūrā [55, 56]. Interferences efektu novēro, ja gājienu starpība starp izkliedēto un krītošo kūļiem ir vienāda ar rengenstaru viļņa garumu  $\lambda$  veselu skaitli. Rentgenstaru kūļa atstarošanas shēmu var redzēt 5.1. attēlā.

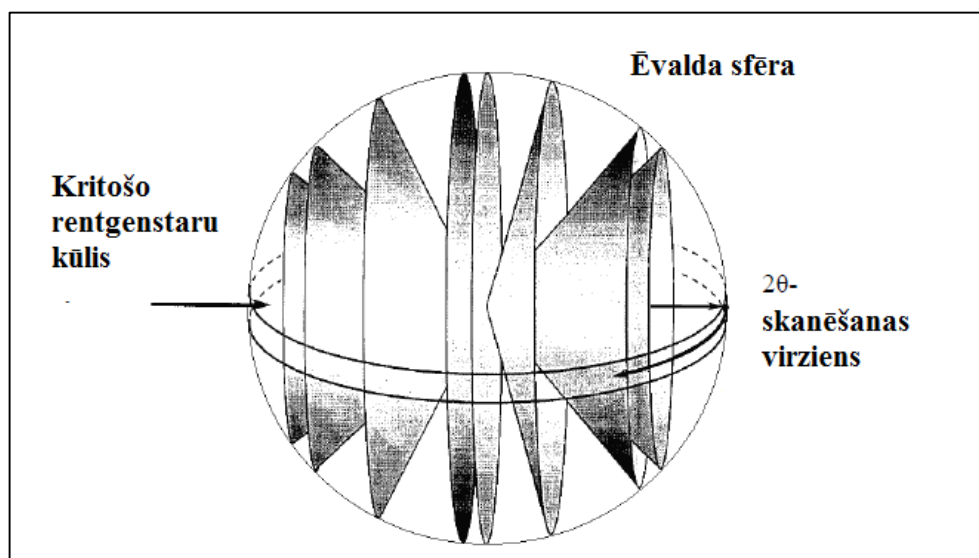


5.1. att. Rentgenstaru kūļa atstarošanas shēma no mezglu plaknēm ar indeksiem  $(hkl)$ .

Atstarošanas plakne sakrīt ar zīmējumā plakni. Leņķis starp diviem viļņa vektoriem  $k_0$  un  $k$  ir vienāds ar  $2\theta$  [55]

Reālos kristālos ir novirzes no ideālā kristālā periodiskās struktūras, un tās novirzes ir saistītas ar atomu nobīdēm un defektiem, kā arī ar termisko kustību. Tāpēc paradās arī difūzā izkliede, kuras rezultātā ārpus difrakcijas maksimumiem starojums arī tiek reģistrēts. Ir svarīga arī mijiedarbība starp primāro staru kūli un daudzkārt izkliedēto starojumu, kuras rezultātā primāro staru kūlis, kas izplatās kristālā, strauji pavājinās. Primārā ekstinkcija izpaužas tikai tad, ja krītošajam staram ir spēkā difrakcijas maksimumu nosacījumi. Tiek samazināta difrakcijas intensitāte maksimumiem, kas atrodas pie mazākiem izkliedes leņķiem. Par atkārtotības, absorbcijas un temperatūrfaktoriem plaša informācija ir pieejama literatūrā [58].

Ja atomu atomāro plakņu sistēma ( $hkl$ ) atbilst nosacījumam (5.1.), tad veidojas šaurs difrakcijas kūlis. Dažādām atomāro plakņu sistēmām dod dažādus šaurus difrakcijas kūļus. Polikristāla gadījumā kūļi, kurus veido dažādi kristalīti, kad uz tiem iedarbojas krītošais rentgenstaru kūlis, summējas, kā rezultātā veidojas koniskās formas refleksi (5.2. att.). Veicot  $2\theta$  – skanēšanu, iegūst sakarību starp difragētā rentgenstaru kūļa intensitāti un leņķi  $2\theta$ .



5.2. att. Polikristāliskā parauga atstarotā rentgenstarojuma reģistrācijas shēma [56]

Pastāv vairākas rentgendifraktogrammu uzņemšanas shēmas:

- 1) Brega-Brentāno shēma;
- 2) paralēlā kūļa metode (metode ļauj noteikt polikristālisko kārtiņu biezumu);
- 3) trīskristālu spektrometra režīms;
- 4) Brega-Laue ģeometrija (īpaši plāno kārtiņu analīze, deformācijas profila noteikšana).

Plašāku informāciju par šo metožu iespējām var atrast literatūrā [59, 60]. Brega-Brentāno shēmas gadījumā paraugs ir izvietots tādā veidā, lai parauga virsma atrastos uz goniometra ass. Attālums no rentgenlampas fokusa līdz goniometra asij ir vienāds ar attālumu no goniometra ass līdz uztvērējspraugas. Polikristālisko paraugu rentgendifraktogrammu uzņemšanas laikā paraugus var griezt, lai pieaugtu līniju intensitāte [56].

## EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 6. KĀRTIŅU IEGŪŠANAS UN PĒTĪŠANAS METODIKAS APRAKSTS

#### 6.1. *Izmantotās vielas kārtiņu iegūšanai*

- 1) 1,2-Dihloretāns,  $\geq 99.8\%$ , SIGMA-ALDRICH.
- 2) Kadmija hlorīds, 99.99%, SIGMA-ALDRICH.
- 3) Cinka hlorīds, 99.99%, SIGMA-ALDRICH.
- 4) Etanols,  $\geq 99.8\%$ , SIGMA-ALDRICH.
- 5) Kadmija acetāta dihidrāts,  $\geq 98.0\%$ , SIGMA-ALDRICH.
- 6) Kapronskābe,  $\geq 99.5\%$ , SIGMA-ALDRICH.
- 7) Nātrija hidroksīds,  $\geq 98\%$ , SIGMA-ALDRICH.
- 8) Destilēts ūdens (iegūts, izmantojot destilatoru GFL 2001/4).
- 9) 1-Heksanols,  $\geq 99.9\%$ , SIGMA-ALDRICH.

Piezīme: vielu svēršana darbā izmanto analītiskus svarus Kern 770-60.

#### 6.2. *Cinka ekstrakta (prekursora) pagatavošana*

Pagatavo cinka hlorīda un nātrija hidroksīda ūdens šķīdumus. Nātrija hidroksīda šķīdumu noteikto laiku krata ar kapronskābi. Tālāk organisko fāzi atdala (homogēns maisījums neveidojas) un pievieno tai cinka hlorīda šķīdumu. Iegūto sistēmu krata un no jauna atdala organisko fāzi. Kratīšanas-atsdalīšanas procedūru atkārto vēl divas reizes. Atdalīto organisko fāzi izmanto par kadmija oksīda prekursoru. Ja kapronskābi krata ar nātrija hidroksīda šķīdumu, notiek sekojošā reakcija (ar *w* apzīmē ūdens fāzi, ar *o* – organisko fāzi):



Ja nātrija ekstraktu krata ar cinka hlorīda šķīdumu, notiek sekojošā reakcija:



#### 6.3. *Kadmija ekstrakta (kadmija oksīda prekursora) pagatavošana*

Pagatavo kadmija hlorīda un nātrija hidroksīda ūdens šķīdumus. Nātrija hidroksīda šķīdumu noteikto laiku krata ar kapronskābi. Tālāk organisko fāzi atdala (homogēns maisījums neveidojas) un pievieno tai kadmija hlorīda šķīdumu. Iegūto sistēmu krata un no jauna atdala organisko fāzi. Kratīšanas-atsdalīšanas procedūru atkārto vēl divas reizes. Atdalīto organisko fāzi izmanto par kadmija oksīda prekursoru.

Ja nātrija ekstraktu krata ar kadmija hlorīda šķīdumu, notiek sekojošā reakcija:



#### **6.4. 0.048 M kadmija acetāta šķīduma etanolā pagatavošana**

25 mL mērkolbā etanolā izšķīdina 0.3175 g kadmija acetāta dihidrāta un atšķaida ar etanolu līdz mērzīmei.

#### **6.5. Organisko ekstraktu koncentrācijas noteikšana**

Ar mērķi novērtēt kadmija koncentrāciju kadmija ekstraktā, noteikto ekstrakta tilpumu platīna tīgelī sakarsē līdz 600 °C un iztur pie tās temperatūras 30 minūtes. Tīgeļa masa ar paraugu, kad ir sasniegti 600 °C, praktiski nemainās. Kadmija oksīda prekursora sadalīšana notiek jau pie zemākām temperatūrām, tīgelī paliek kadmija oksīds (to apliecina iegūto paraugu rentgendifraktogrammas). Zinot tīgeļa ar kadmija oksīdu masu un tukšā tīgeļa masu, aprēķina iegūtā kadmija oksīda masu un prekursora aptuveno koncentrāciju. Atrastā kadmija oksīda organiskā prekursora koncentrācija ir vienādā ar 0.31 mol/L.

Cinka organiskā koncentrāciju novērtē ar diviem līdzīgiem paņēmieniem:

##### *1. paņēmieni:*

Cinka oksīda prekursora koncentrāciju noskaidro, sajaucot kopā cinka un kadmija ekstraktu zināmos tilpumos. Iegūto maisījumu sakarsē līdz 600 °C un iztur pie 600 °C 30 minūtes. Atdzesēto paraugu sasmalcina piestā (paraugš 1).

##### *2. paņēmieni:*

Paralēli atkārtoto procedūru ar zināmās koncentrācijas kadmija acetāta šķīdumu un cinka organisko ekstraktu (kadmija acetāta šķīdums etanolā un cinka organiskais ekstrakts veido šķīdumu). Iegūto maisījumu arī sakarsē līdz 600 °C un iztur pie 600 °C 30 minūtes. Atdzesēto paraugu sasmalcina piestā (paraugš 2).

Cinka un kadmija attiecību paraugos 1 un 2 noteic ar rentgena fluorescences mikroanalizatoru EDAX Eagle III ar multikapilāru optiku. Paraugu ierosina ar rentgenstariem no lampas ar *Rh* antikatodu, kurus ar multikapilāru lēcu fokusē punktā ar efektīvo diametru 50 μm (rentgenfluorescences spektrus sk 1. un 2. pielikumos). Pēc kadmija un cinka attiecības noskaidrošanas vairākos tādos punktos aprēķina cinka un kadmija attiecību vidējās vērtības paraugos. Divi neatkarīgi koncentrācijas noteikšanas paņēmieni dod līdzīgus rezultātus: aprēķināta cinka oksīda prekursora koncentrācija ir vienāda ar 0.048 mol/L. Citi elementi (hlors un nātrijs) paraugos 1 un 2 neatrod.

## 6.6. Plāno kārtiņu iegūšanas procedūra no prekursoru šķīdumiem

Dažāda sastāva kārtiņu iegūšanai pagatavotos prekursoru šķīdumus un kadmija acetāta šķīdumu etanolā sajauc dažādas attiecībās. Ekstraktus un maisījumus arī papildus atšķaida ar kapronskābi vai metanolu. Iegūto organisko šķīdumu noteiktos tilpumus ar mikropipeti uznes (nepieskaroties virsmai) uz parasta stikla vai kvarca pamatnēm, kuras attīrīšanai un slāpīšanas uzlabošanai pirms uznešanas apstrādā 10% nātrija hidroksīda šķīdumā, mazgā karstajā ūdenī, žāvē, iztur 1,2-dihloretānā ultraskaņas vannā (BRANSON 2510), vēlreiz mazgā ar karsto destilēto ūdeni un žāvē. Pēc uznešanas paraugus horizontāli izvieto mufeļkrāsnī (SNOL 8,2/1100 L, "UMEGA"), lai pēc iespējas viss uznestā organiskā šķīduma tilpums paliktu uz virsmas. Paraugus iepriekš žāvē pie istabas temperatūras vai pie 100-120 °C. Tālāk paraugus karsē ar noteiktu karsēšanas ātrumu  $\left(v_{kar.} = \frac{dT}{dt}\right)$  no istabas līdz termiskās apstrādes temperatūrai ( $T_{apst.}$ ) un iztur pie tās noteiktu laiku ( $t_{apst.}$ ). Pēc termiskās apstrādes veidojas metālu oksīdu plēves. Virsu iegūtajām oksīdu plēvēm vēl uznes tā paša sastāva oksīdu plēves, no jauna atkārtotot uznešanas un termiskās apstrādes procedūras. Tādā veidā iegūst biežākas oksīdu kārtiņas. Paraugu iegūšanas apstākļi ir apkopoti 6.1. tabulā.

6.1. tabula. Pārklājumu iegūšanas apstākļi (I- cinka ekstrakts, II- kadmija ekstrakts, III- kadmija acetāts etanolā)

Kārtiņas apzīmējums (sagaidāmais ķīmiskais sastāvs)	Pamatnes veids un pārklātās virsmas laukums, cm <sup>2</sup>	Kopējais uznesto slāņu skaits	Uznestā organiskā šķīduma sastāvs	Uznestā organiskā šķīduma tilpumi, mL	Termiskās apstrādes apstākļi
1	2	3	4	5	6
A* (ZnO)	Stikls (19.5)	1	Prekursors I	0.82	1. $v_{kar.}=7\text{ °C}$ , $T_{apst.}=300\text{ °C}$ , $t_{apst.}=0\text{ min}$ 2. $T_{apst.}=350\text{ °C}$ , $t_{apst.}=30\text{ min}$
B (CdO·75ZnO)	Stikls (19.5)	5	Prekursora I, prekursora III un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.0133:1	0.15 (1. un 2. slāņi) 0.30 (3.-5. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-5. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-4. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (5. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-5. slāņi)

tabulas turpinājumu sk. 28. lpp.

## 6.1. tabulas turpinājums no 27. lpp.

1	2	3	4	5	6
<b>C</b> (CdO·7ZnO)	Stikls (19.5)	5	Prekursora I, prekursora III un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.147:1	0.16 (1. un 2. slāņi) 0.32 (3.-5. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-5. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-4. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (5. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-5. slāņi)
<b>D</b> (CdO·7ZnO)	Kvarca pamatne (19.6)	5	Prekursora I, prekursora III un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.147:1	0.16 (1. un 2. slāņi) 0.32 (3.-5. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-5. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-4. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (5. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-5. slāņi)
<b>E</b> (CdO·7ZnO)	Kvarca pamatne (8.6)	8	Prekursora I, prekursora III un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.147:1	0.12 (1.-8. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-8. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-7. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (8. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-7. slāņi) $t_{apst.}=30\text{ min}$ (8. slānis)
<b>F</b> (CdO·7.5ZnO)	Kvarca pamatne (19.6)	8	Prekursora I, prekursora III un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.0133:1	0.15 (1.-8. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-8. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-7. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (8. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-7. slāņi) $t_{apst.}=30\text{ min}$ (8. slānis)
<b>G</b> (CdO·7ZnO)	Kvarca pamatne (19.6)	8	Prekursora I, prekursora III un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.147:1	0.16 (1.-8. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-8. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-7. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (8. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-7. slāņi) $t_{apst.}=60\text{ min}$ (8. slānis)
<b>H</b> (4CdO·7ZnO)	Kvarca pamatne (19.6)	8	Prekursora I, prekursora III un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.57:1	0.19 (1.-8. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-8. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-7. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (8. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-7. slāņi) $t_{apst.}=60\text{ min}$ (8. slānis)

tabulas turpinājumu sk. 29. lpp.

## 6.1. tabulas turpinājums no 28. lpp.

1	2	3	4	5	6
I (CdO)	Kvarca pamatne (13.4)	8	Prekursora II un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:5.25	0.10 (1.-8. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-8. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-7. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (8. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-7. slāņi) $t_{apst.}=30\text{ min}$ (8. slānis)
J (CdO·7ZnO)	Kvarca pamatne (13.4)	8	Prekursora I, prekursora II un kapronskābes maisījums tilpumu attiecībā 1:0.022:1.12	0.10 (1.-8. slāņi)	$v_{kar.}=15\text{ °C/min}$ (1.-8. slāņi), $T_{apst.}=350\text{ °C}$ (1.-7. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (8. slānis), $t_{apst.}=5\text{ min}$ (1.-7. slāņi) $t_{apst.}=30\text{ min}$ (8. slānis)
K** (CdO·7ZnO)	Kvarca pamatne (13.4)	27	Prekursora I, prekursora II un heksanola maisījums tilpumu attiecībā 3.0:0.065:1	0.02 (1.-21. slāņi) 0.04 (22. slāņi) 0.03 (23. slānis) 0.02 (24. slānis) 0.08 (25.- 27. slāņi)	$v_{kar.}=10\text{ °C/min}$ (1.- 27. slāņi), $T_{apst.}=400\text{ °C}$ (1.- 23., 25.-26. slāņi), $T_{apst.}=500\text{ °C}$ (24. slānis), $T_{apst.}=600\text{ °C}$ (27. slānis), $t_{apst.}=15\text{ min}$ (1.-23., 25.- 26. slāņi), $t_{apst.}=60\text{ min}$ (24. slānis), $t_{apst.}=100\text{ min}$ (27. slānis)

\*termisko apstrādi veic atkārtoti, paraugu ieliekot sakarsētajā kamerā

\*\*šo paraugu pirms termiskās apstrādes žāvē pie 100-120 °C 5 minūtes

### 6.7. Rentgenstaru difrakcijas iekārtas apraksts un rezultātu apstrāde

Paraugu rentgendifraktogrammu iegūšanai darbā izmanto iekārtu PANalytical X'Pert Pro. Paraugu apstarošanai izmanto starojumu ( $\text{CuK}\alpha$ ) ar viļņa garumu 1.542 Å. Darbā tika izmantota Brega-Brentāno shēma (6.1. att.). Vielu struktūru identificēšanai iegūto kārtiņu rentgendifraktogrammas salīdzina ar datu bāzē esošajiem vielu rentgendifraktogrammām.

Lai noteiktu kārtiņu fāžu kristalītu izmēru, rentgendifraktogrammas apstrādā programmā Origin Pro 9.1. Apstrādes posmi:

- Veic līknes optimālāko izlīdzināšanu, lai mazāk intensīvi difrakcijas maksimumi būtu skaidri redzami. Tam nolūkam programmas izmanto funkciju *Smooth – Adjacent-Averaging*.

- Izmantojot izlīdzināto rentgendifraktogrammu, tālāk veic fona noņemšanu, izmantojot funkciju *Peak Analyser-Fit Peaks (Pro)*. Fona noņemšanai līknei pievieno pēc iespējas vairāk punktu, lai precīzāk noņemtu fonu un nepazaudētu difrakcijas maksimumus.
- Tālāk izmanto maksimumu un minimumu meklēšanas rīku, lai atrastu vajadzīgus difrakcijas maksimumus apstrādātajā rentgendifraktogrammā. Attiecīgi variē meklēšanas parametrus, lai neapstrādātu liekus maksimumus.
- Veic iegūtās difrakcijas maksimuma līnijas aproksimāciju ar *Pseudo-Voigt1* profilu. *Pseudo-Voigt1* profilu var izteikt sekojoši:

$$y = y_0 + A \left[ m_u \frac{2}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1-m_u) \cdot \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2}(x-x_c)^2} \right], \quad (6.4.)$$

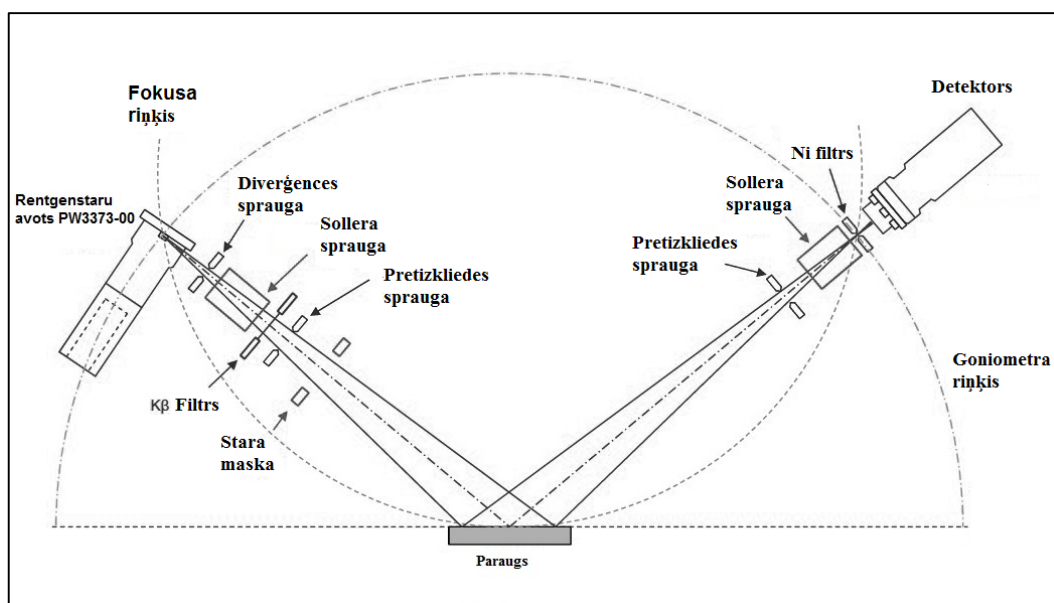
kur ar  $y$  apzīmē difrakcijas maksimuma intensitāti, ar  $x$ - lielumu  $2\theta$ ;  $m_u$ ,  $x_c$ ,  $w$ ,  $y_0$  un  $A$  ir piemēklējami lielumi. Iegūtajai *Pseudo-Voigt1* līknei tālāk aprēķina pilnu platumu pie puses augstuma (FWHM).

- Lielumu FWHM tālāk izmanto kristalītu izmēra  $d$  (nm) noteikšanai. Šim nolūkam pielieto Šērera formulu:

$$d = \frac{0.94 \cdot \lambda}{(\beta - \beta_{STD}) \cdot \cos \theta}, \quad (6.5.)$$

kur  $\lambda$ - izmantotā rentgenstarojuma viļņa garums (0.154 nm);  $\theta$ - difrakcijas leņķis radiānos;  $\beta$ - difrakcijas maksimuma platumu pie puses augstuma (radiānos);  $\beta_{STD}$ - instrumentālais platumu (~0.001 rad); 0.94- bezdimensionālais kristalītu formas koeficients.

Paraugu rentgendifraktogrammu apstrādes rezultātus var atrast pielikumos.



6.1. att. Eksperimentālā XRD iekārtas shēma

### ***6.8. Iegūto kārtiņu mikroskopijas pētījumi***

ZnO-CdO kārtiņu SEM mikrofotogrāfiju iegūšanai izmanto skenējošo elektronu mikroskopu TESCAN LYRA 3 XMU ar fokusētu jonu staru un gāzu injekcijas sistēmu. Elektronu paātrinātais spriegums mikrofotogrāfiju iegūšanas laikā ir vienāds ar 10.0 vai 25.0 kV. Bilde ir uzņemta SE un BSE režīmos.

### ***6.9. Plāno kārtiņu virsmas profila mērīšana***

Ir zināms, ka izmantojamās plānās kārtiņas virsmas kvalitāte ir ļoti svarīga dažādu heterostruktūru izgatavošanā. Plāno kārtiņu virsmas profila iegūšanai un biezuma noteikšanai darbā izmanto adatas profilometru Veeco „Dektak 150”. Izmantotās adatas rādiuss ir vienāds 12.5 μm; adatai pieliktais svars (uzspiediena svars) ir no 0.03 līdz 3 mg.

## 7. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

### 7.1. Iegūto paraugu rentgendifraktogrammu analīze

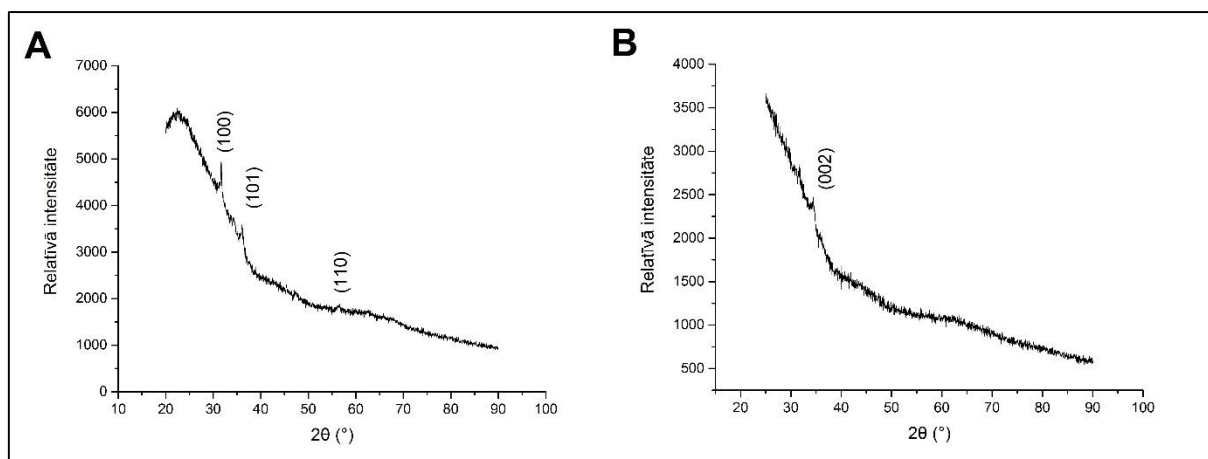
7.1. tabula. Aprēķinātais fāžu kristalītu izmērs iegūtajās kārtiņās

Difrakcijas maksimumi (hkl)	Kārtiņas apzīmējums (sagaidāmais ķīmiskais sastāvs)										
	A (ZnO)	B (CdO·75ZnO)	C (CdO·7ZnO)	D (CdO·7ZnO)	E (CdO·7ZnO)	F (CdO·75ZnO)	G (CdO·7ZnO)	H (4CdO·7ZnO)	I (CdO)	J (CdO·7ZnO)	K (CdO·7ZnO)
	Kārtiņu maksimālā termiskās apstrādes temperatūra, °C										
	350	400	400	400	400	400	400	400	400	400	600
<b>ZnO vai Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O fāzes ar vircīta tipa režģi kristalītu izmērs (nm), kurš ir aprēķināts, izmantojot norādīto difrakcijas maksimumu. Iekāvās ir norādītas difrakcijas maksimumu virsotņu koordinātes (aprēķina pēc datu apstrādes)</b>											
<b>(100)</b>	39 (31.66)	-	19 (31.18)	14 (31.58)	23 (31.41)	16 (31.71)	35 (31.65)	-		175 (31.60)	36 (31.77)
<b>(002)</b>	10 (34.25)	13 (34.44)	15 (34.35)	11 (34.08)	7 (34.05)	8 (34.36)	51 (34.14)	-		-	-
<b>(101)</b>	14 (36.09)	-	-	8 (35.71)	9 (35.72)	12 (36.18)	12 (36.14)	8 (36.17)		9 (36.17)	-
<b>(012)</b>	14 (47.43)	-	-	-	-	-	-	-		-	-
<b>(110)</b>	8 (56.32)	-	-	-	-	-	8 (56.19)	-		-	-
<b>CdO vai Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O fāzes ar NaCl tipa režģi kristalītu izmērs (nm), kurš ir aprēķināts, izmantojot norādīto difrakcijas maksimumu. Iekāvās ir norādītas difrakcijas maksimumu virsotņu koordinātes (nosaka pēc datu apstrādes)</b>											
<b>(111)</b>		-	-	42 (32.97)	-	-	-	33 (33.04)	34 (32.99)	43 (33.03)	-
<b>(200)</b>		-	-	27 (38.32)	-	-	-	27 (38.35)	33 (38.29)	36 (38.33)	-
<b>(202)</b>		-	-	-	-	-	-	17 (55.36)	27 (55.29)	18 (55.39)	-
<b>(311)</b>		-	-	8 (65.8)	-	-	-	14 (66.00)	25 (65.93)	21 (65.97)	-
<b>(222)</b>		-	-	-	-	-	-	-	24 (69.27)	-	-
<b>(400)</b>		-	-	-	-	-	-	-	20 (82.02)	-	-

tabulas turpinājumu sk. 33. lpp.

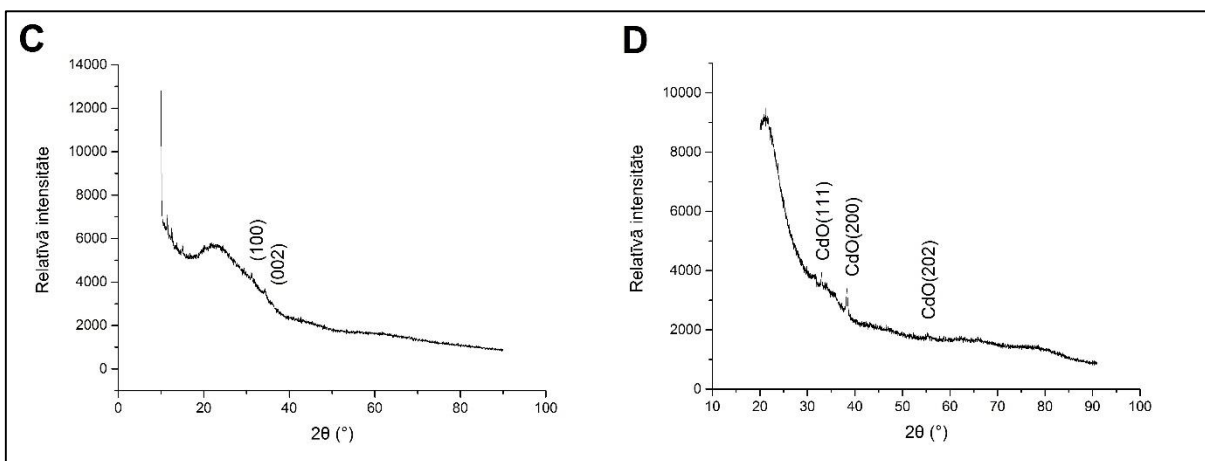
<i>CdO vai Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O fāzes ar NaCl tipa režģi kristalītu izmērs (nm), kurš ir aprēķināts, izmantojot norādīto difrakcijas maksimumu. Iekāvēs ir norādītas difrakcijas maksimumu virsotņu koordinātes (nosaka pēc datu apstrādes)</i>											
<b>(012)</b>		-	-	-	-	-	-	26 (23.53)	17 (23.43)	14 (23.56)	-
<b>(104)</b>		-	-	-	-	-	(30.26)	23 (30.34)	21 (30.21)	12 (30.29)	-
<b>(202)</b>		-	-	-	-	-	-	-	11 (43.79)	-	-
<b>(018)</b> vai <b>(118)</b>		-	-	-	-	-	-	15 (49.88)	15 (49.76)	9 (49.58)	-

7.1. tabulā var redzēt ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi iegūto kārtiņu fāžu raksturojumus, kuri iegūti pēc paraugu rentgendifraktogrammu apstrādes. Kārtiņu rentgendifraktogrammas var redzēt 7.1.-7.6. attēlos.



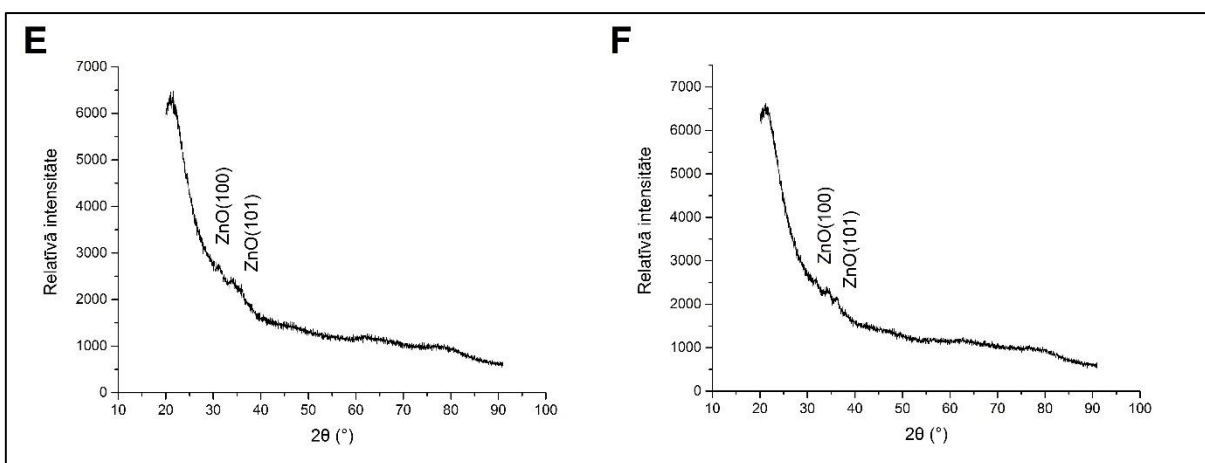
7.1. att. Paraugu **A** un **B** rentgendifraktogrammas

Parauga **A** rentgendifraktogrammā ir redzami vairāki difrakcijas maksimumi pie dažādām kristalogrāfisko plakņu orientācijām, kuri atbilst cinka oksīda difrakcijas maksimumiem saskaņā ar datu bāzes sniegtajiem datiem. Šajā gadījumā difrakcijas maksimumu intensitāte ir pietiekoši liela, lai varētu novērtēt kristalītu vidējo izmēru. Paraugā **A** kristalītu vidējais izmērs atrodas intervāla no 8 līdz 39 nm (svarīgs ir difrakcijas maksimuma pie (100) kristalogrāfiskās plaknes apstrādes pareizums). Parauga **B** rentgendifraktogrammā ir redzams tikai viens difrakcijas maksimums pie (002) kristalogrāfiskās plaknes orientācijas (kas atbilst ZnO fāzei).



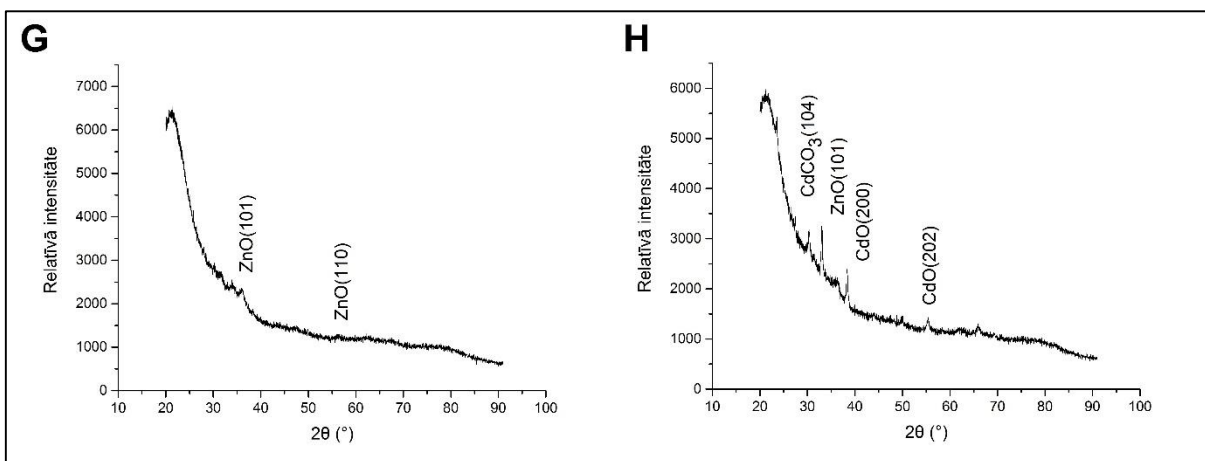
7.2. att. Paraugu **C** un **D** rentgendifraktogrammas

Palielinoties kadmija mola daļas attiecībai pret cinka mola daļu prekursoru maisījumā, kļūst varbūtīgāka vairāku fāžu veidošanas iespējamība termiskās apstrādes procesā. Tā, piemēram, parauga **D** rentgendifraktogrammā novēro difrakcijas maksimumus, kas atbilst CdO. CdO fāzes kristalītu izmērs sasniedz 42 nm. Parauga **C** rentgendifraktogrammā CdO atbilstošos difrakcijas maksimumus nenovēro, bet toties var pamanīt difrakcijas maksimuma pie (100) kristalogrāfiskās plaknes orientācijas nobīdi uz mazāko leņķu pusi. Tas varētu liecināt par jauktā sastāva fāzes  $Cd_xZn_{1-x}O$  izveidošanos ar vircīta tipa režģi [31, 61, 62].



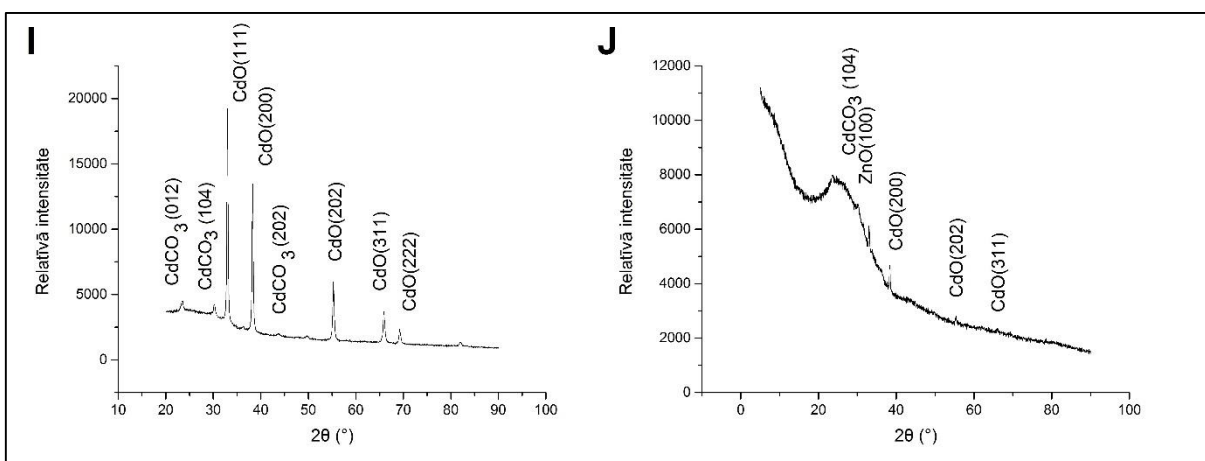
7.3. att. Paraugu **E** un **F** rentgendifraktogrammas

Palielinot uznesto slāņu daudzumu, vidējais kristalītu izmērs būtiski nemainās. Tā, piemēram, paraugā **E** ZnO fāzes kristalītu izmērs atrodas intervālā no 9 līdz 23 nm, bet paraugā **F**- no 8 līdz 16 nm. Kārtiņas **E** rentgendifraktogrammā var atrast difrakcijas maksimumu pie (311) kristalogrāfiskās plaknes orientācijas, kas norāda uz CdO fāzes veidošanos, bet to apstrādāt precīzi neizdevās.



7.4. att. Paraugu **G** un **H** rentgendifraktogrammas

Paraugu **G** un **H** termiskās apstrādes apstākļi ir identiski, tikai atšķiras to sastāvs (arī sagaidāmais kārtiņu biežums, jo atšķiras prekursoru uznestais tilpums). Daži kadmija un cinka oksīdu fāzēm raksturīgie difrakcijas maksimumi var pārklāties, tāpēc kristālitu izmēru no tādiem difrakcijas maksimumiem nenosaka. Parauga **H** rentgendifraktogrammā ir izteikti CdO fāzes difrakcijas maksimumi, bet parauga **G** rentgendifraktogrammā novēro mazintensīvo kadmija karbonāta maksimumu pie (104) kristalogrāfiskās plaknes orientācijas (sk. arī pielikumos). Kadmija karbonāts var veidoties, protams, no kadmija oksīda organiskā prekursora, notiekot komplicētajām sadalīšanas reakcijām, bet ar lielāku varbūtību tas veidojas, kadmija oksīdam mijiedarbojoties ar gaisā esošo ogļskābes gāzi saskaņā ar reakciju [63]:



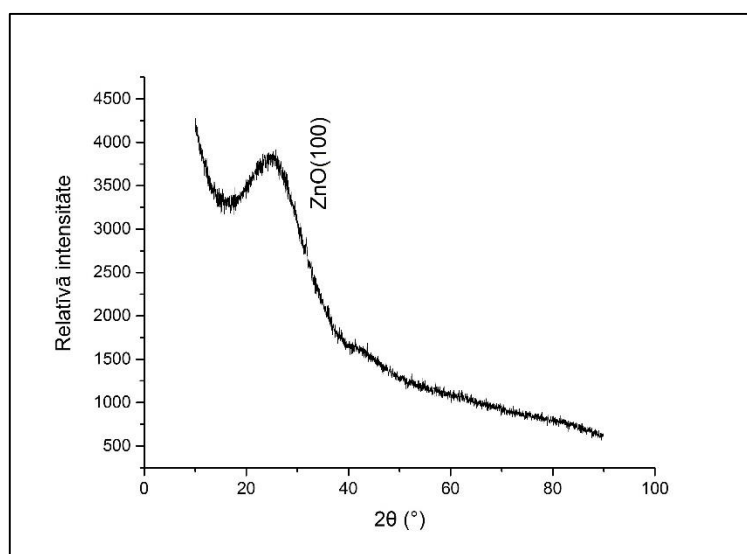
7.5. att. Paraugu **I** un **J** rentgendifraktogrammas

Paraugu **I**, **J** un **K** organisko prekursoru pagatavošanai izmanto kadmija ekstraktu kapronskābē. Paraugos **I** un **J** var atrast kadmija karbonātu, kurš, visticamāk, veidojas saskaņā

ar reakciju (7.1.). Parauga **J** rentgendifraktogrammā var redzēt arī cinka oksīda difrakcijas maksimumus. Difrakcijas maksimumu pie (100) kristalogrāfiskās plaknes orientācijas ir grūti apstrādāt tā mazās intensitātes dēļ, tāpēc aprēķinātais kristalītu izmērs šajā gadījumā nebūs īsti pareizs.

Ja salīdzina paraugu **D**, **H**, **I** un **J** kadmija oksīda fāzei atbilstošos difrakcijas maksimumus, tad var secināt, ka fāzes  $Cd_xZn_{1-x}O$  ar NaCl tipa režģi veidošanas varbūtība ir zema, jo attiecīgo difrakcijas maksimumu nobīdi nenovēro.

Parauga **K** rentgendifraktogrammā novēro tikai vienu ZnO atbilstošo mazintensīvo difrakcijas maksimumu. Parauga **K** iegūšanas tehnoloģija krietni atšķiras (tiek izmantots heksanols organiskā prekursoru šķīduma pagatavošanai; ir palielinājies uznesto slāņu skaits), pie tam termiskās apstrādes temperatūra ir 600 °C. Būtisko ZnO kristalītu izmēra pieaugumu nenovēro, kaut arī pie lielākas termiskās apstrādes temperatūras jāveidojas fāzei ar lielākiem kristalītu izmēriem [25]. Parauga **K** difrakcijas maksimuma būtisko nobīdi nenovēro, ja salīdzina ar tīrā cinka oksīda difrakcijas maksimumu (paraugs **A**). Protams,  $Cd_xZn_{1-x}O$  fāzes esamība kārtiņā paliek varbūtīga, vienkārši difrakcijas maksimuma intensitāte ir pārāk zema, lai precīzi novērtētu tā izvietojumu.

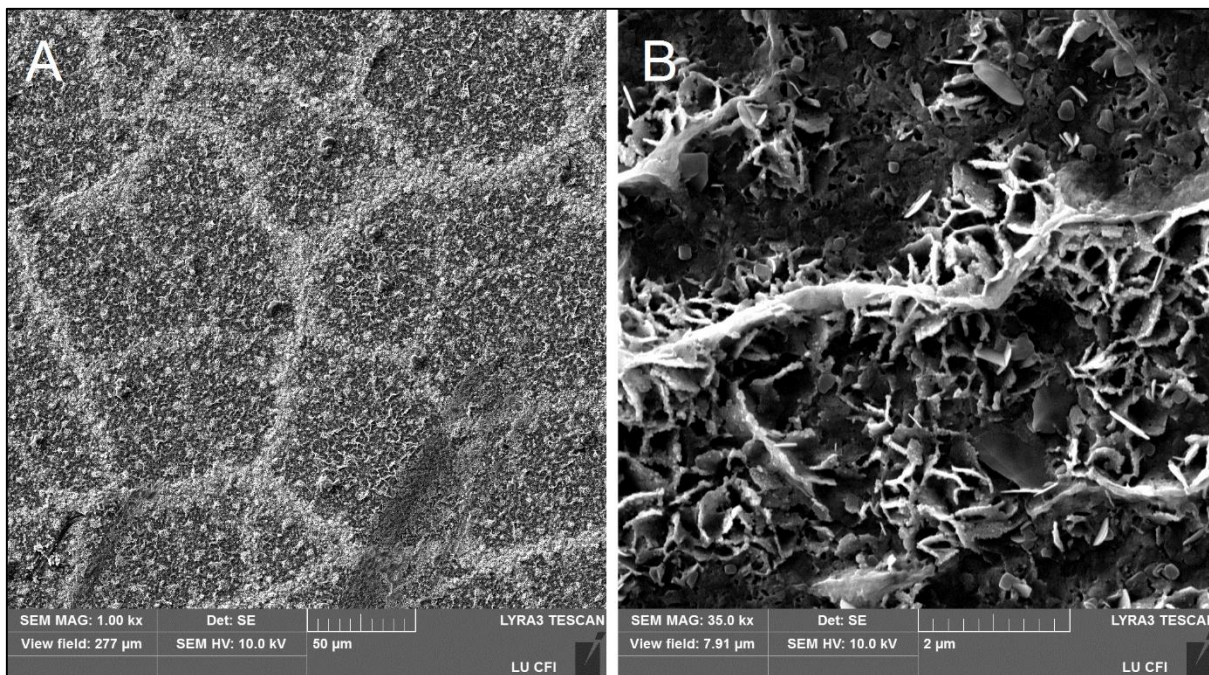


7.6. att. Parauga **K** rentgendifraktogramma

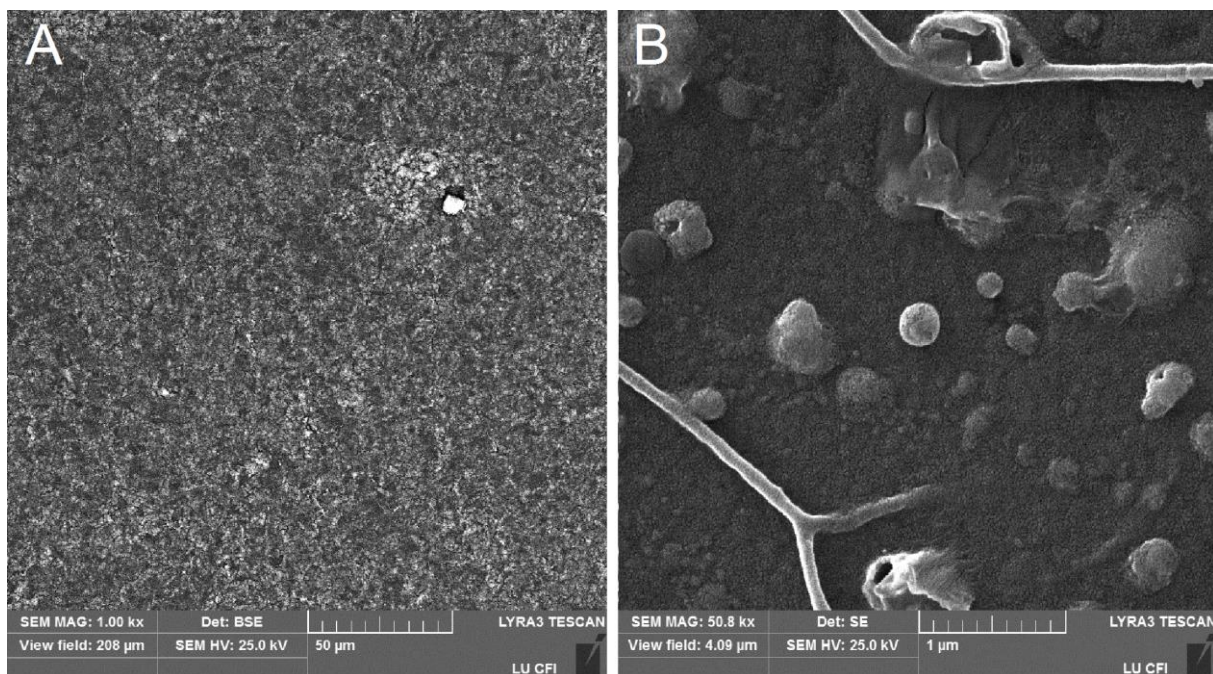
## 7.2. Iegūto paraugu SEM mikrofotogrāfiju analīze

Parauga **A** SEM mikrofotogrāfijas var redzēt 7.7. attēlā. Mikrofotogrāfiju iegūšanas režīms (SE vai BSE) praktiski neiespaido SEM mikrofotogrāfiju sniegto informāciju: ja kārtiņa ir nekvalitatīva, to var redzēt abos gadījumos, un otrādi. Parauga **D** mikrofotogrāfijas var redzēt

7.8. attēlā. Var domāt, ka paraugs **D** ir kvalitatīvāks, jo tā virsma ir gludāka, ja salīdzina ar paraugu **A**.



7.7. att. Parauga **A** SEM mikrofotogrāfijas (A- pie mazākā palielinājuma; B- pie lielāka palielinājuma)

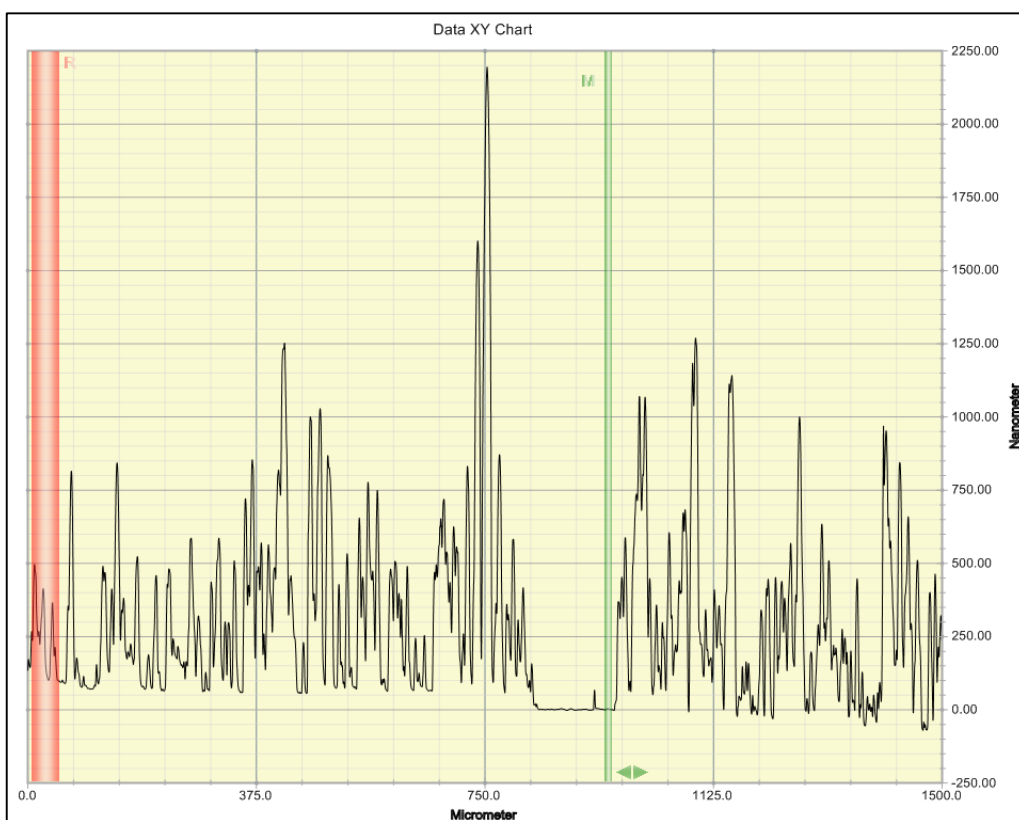


7.8. att. Parauga **D** SEM mikrofotogrāfijas (A- pie mazākā palielinājuma; B- pie lielāka palielinājuma)

Parauga **A** zemāko kvalitāti var izskaidrot ar to, ka tā iegūšanai uznes tikai vienu prekursora šķīduma slāni, pie tam tā slāņa iegūšanai izmanto relatīvi lielo prekursora šķīduma tilpumu. Tas nozīmē, ka pie lielākas temperatūras daļa prekursora šķīduma vienkārši notek nost no stikla pamatnes, tādā veidā kopējā kārtiņas kvalitāte pasliktinās. 350 °C arī var būt pārāk zema prekursora pilnīgai sadalīšanai, tāpēc kopa ar ZnO fāzi kārtiņā var pastāvēt amorfas fāzes. Ar to var izskaidrot kārtiņas **A** sliktāko kvalitāti.

### 7.3. Plāno kārtiņu virsmas profila analīze

7.9. attēlā var redzēt kārtiņas **C** virsmas profilu. Tās kārtiņas vidējais biezums ir vienāds ar 100 nm. Kārtiņas profils ir stipri nelīdzens, kas norāda uz to, ka organiskais kārtiņas prekursors vienmērīgi nepārklāj pamatnes virsmu. Kārtiņas **D** vidējais biezums arī ir vienāds ar 100 nm. Kārtiņu **C** iegūst uz stikla pamatnes, kārtiņu **D** iegūst uz kvarca pamatnes. Abu pamatņu virsmas laukums ir apmēram vienāds, tāpat ir vienādi uznesto metālu oksīdu prekursoru daudzumi (sk. 6.1. tab.). Kārtiņas **A** vidējais biezums ir vienāds ar 150 nm, jo cinka organiskā savienojuma uznestais daudzums ir lielāks. Tas nozīmē, ka ir relatīvi viegli kontrolēt kārtiņas biezumu, mainot uznestā organiskā prekursora daudzumu (pie prekursora palikšanas nosacījuma uz virsmas).



7.9. att. Plānās kārtiņas **C** profils

#### **7.4. Darbā neatrisinātās problēmas un priekšlikumi tālākajiem pētījumiem**

1) Kārtnu iegūšanai izmanto atšķaidītus metālu oksīdu prekursorus.

Darbā izmantotie prekursori ir pārāk atšķaidīti. Ir loģiski izmantot koncentrētākus prekursorus kārtnu iegūšanai, jo termiskās apstrādes laikā tik un tā notiek šķīdinātāja (ja tas ir sistēmā) un kapronskābes aizvadīšana (iztvaikošana); rezultātā metālu oksīdu prekursoru koncentrācija organiskajā slāni palielinās. Ar ekstrakciju neizdodas iegūt organiskos prekursoru šķīdumus ar lielāku koncentrāciju, jo pie noteiktiem ekstrakcijas apstākļiem pastāv tikai noteiktais metāla koncentrāciju līdzsvars ūdens un organiskajā fāzē. Būtiska loma ir metāla organiskā savienojuma šķīdība kapronskābē un citos organiskos šķīdinātājos. Tā, piemēram, pievienojot kadmija organiskajam prekursora šķīdumam citu šķīdinātāju, kurš jauca ar kapronskābi, kadmija organiskais savienojums izgulsnējas. Tādas organiskās suspensijas vai emulsijas kārtnu iegūšanai izmantot nedrīkst, jo oksīdu kārtnu sagaidāma kvalitāte ir sliktāka (lielām daļiņām sadaloties rodas lielāka izmēra oksīdu daļiņas). Koncentrētāku prekursoru šķīdumu iegūšanai tālākajos pētījumos var izmantot destilāciju. Vajadzētu piemeklēt arī labāku šķīdinātāju prekursoriem, kurš ātrāk iztvaiko un veicina prekursora labāku izplatīšanu uz pamatnes virsmas.

2) Kopā ar kadmiju oksīdu veidojas kadmija karbonāts.

Kadmija oksīds izmaina kārtnas īpašības, tāpēc arī jāpanāk, lai tas pēc termiskās apstrādes neveidotos. Tālākajos pētījumos ir lietderīgi veikt kadmija oksīda prekursora sadalīšanu un iegūtās plānās kārtnas atdzesēšanu inertajā atmosfērā, lai kārtna nevarētu piesaistīt ogļskābes gāzi.

3) Jaukto prekursoru sadalīšanas gadījumā var veidoties vairākas fāzes.

Kārtnas īpašības ir atkarīgas no tās fāžu sastāva. Tas nozīmē, ka fāžu attiecībai arī ir ietekme uz kārtnu fizikālajām īpašībām. Tālākajos pētījumos ir nepieciešams uzņemt iegūto kārtnu rentgenfluorescences spektrus, lai iegūtu informāciju par to sastāva viendabīgumu. Lai novirzītu procesu uz jauktās fāzes  $Cd_xZn_{1-x}O$  veidošanos, var piemeklēt citas karbonskābes kadmija un cinka ekstrakcijai.

4) Iegūto kārtnu kvalitāte ir neapmierinoša; kārtnu virsma nav līdzena.

Nelīdzena virsma var liecināt arī par lielo defektu koncentrāciju kārtnā. Pie tam nelīdzena virsma var būt ķīmiski aktīvākā (aktīvāk reaģē ar atmosfērā esošajām gāzēm). Kārtnu morfoloģijas uzlabošanai var izmantot 1., 2. un 3. punktus piedāvātus variantus. Ir vērts arī pamēģināt citus prekursoru šķīdumu uznešanas veidus, piemēram, izmidzināšanu, iegremdēšanu prekursoru šķīdumā, rotējošā diska metodi.

- 5) Izmantojot citas kārtiņu pētīšanas metodes (piemēram, rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju, masspektrometrijas metodes) var precizēt to sastāvu. Ir vērts uzņemt paraugu luminiscences spektrus, lai iegūtu informāciju par tajās esošajiem defektiem (mūsu gadījumā kārtiņas ir ļoti plānas, tāpēc spektra līniju intensitāte, ja salīdzina ar pamatnes līnijām, ir niecīga; nevar iegūt kvalitatīvo informāciju).
- 6) Prekursoru sadalīšanas procesa izpētei vajadzētu veikt termogravimetrisko analīzi. Iegūtā informācija ļaus pamatot termiskās apstrādes temperatūru izvēli.
- 7) Ir svarīgi uzņemt arī izmantoto pamatņu virsmas profilus, un atrast to optimālās sagatavošanas metodes.

## 8. SECINĀJUMI

- Šajā maģistra darbā ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi pirmoreiz tika iegūtas dažāda sastāva ZnO-CdO plānās kārtiņas.
- Parādīts, ka mainot uznesto metālu oksīdu prekursoru daudzumus, var kontrolēt kārtiņu vidējo biezumu.
- Kadmija un cinka oksīdu prekursoru attiecība organiskajā šķīdumā stipri ietekmē iegūto kārtiņu fāžu sastāvu. Jauktā sastāva oksīdu kārtiņās var būt ZnO un  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  fāzes ar vurcīta tipa režģi un CdO fāze ar NaCl tipa režģi.
- Kopā ar CdO fāzi kārtiņās ir atrodama kadmija karbonāta fāze. Pie tam karbonāta fāzes izveidošana nav atkarīga no izvēlēta kadmija oksīda prekursora.
- Kārtiņu difrakcijas maksimumi tika novēroti pie vairākām kristalogrāfisko plakņu orientācijām; no tā var secināt, ka pētāmās plānās kārtiņas ir polikristāliskas (difrakcijas maksimumu intensitāte **B** un **K** kārtiņu gadījumā ir zema, tāpēc nevar viennozīmīgi apgalvot, ka kārtiņas ir orientētas).
- Mainot kārtiņu iegūšanas tehnoloģiju, var būtiski ietekmēt pārklājumu kvalitāti. Par to liecina iegūtās kārtiņu SEM mikrofotogrāfijas.

## 9. NOBEIGUMS

Darbā izvirzītie uzdevumi ir izpildīti. Šajā maģistra darbā ar ekstrakcijas-pirolītisko metodi pirmoreiz ieguva ZnO-CdO paraugus.

Darba autora ieguldījums:

1. literatūras pārskats veikts patstāvīgi;
2. oksīdu kārtiņas tika iegūtas patstāvīgi;
3. paraugu rentgenfluorescences spektri iegūti sadarbībā ar Linardu Skuju;
4. paraugu XRD spektri iegūti sadarbībā ar Reini Ignatānu;
5. paraugu XRD spektru apstrāde veikta patstāvīgi;
6. kārtiņu biezuma noteikšana veikta sadarbībā ar Olgu Kiseļovu;
7. paraugu SEM mikrofotogrāfijas tika iegūtas sadarbībā ar Kārli Kundziņu.

Par darba rezultātiem ir referāti un tēzes konferencēs:

- *LU Cietvielu fizikas institūta 31. zinātniskā konference* Rīgā 2015. gada 24. - 26. februārī (stenda referāts un tēzes): “Zinka oksīdu plāno kārtiņu sintēze ar ekstrakcijas – pirolītisko metodi”.
- *LU Cietvielu fizikas institūta 30. zinātniskā konference* Rīgā 2014. gada 19. - 21. februārī (tēzes): “ $Zn_xCd_{1-x}$  plāno kārtiņu pētījumi”.
- *International Young Scientist conference “Developments in Optics and Communications”, DOC 2015* (tēzes): “Studies of zinc oxide thin films synthesized by extraction – pyrolytic method”.

## LITERATŪRA

- [1] **Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reschikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç**, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 2005, 98, 041301, doi: 10.1063/1.1992666.
- [2] **O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz**, Zinc oxide (ZnO) crystal structure, lattice parameters, *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Volume 41B, 1999, Chapter DOI: 10.1007/10681719\_286.
- [3] **Н.С. Зефирова**, *Химическая энциклопедия. Том 5*, Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия», Москва, 1998, с. 380.
- [4] **J.C. Fan, K.M. Streekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K.V. Rao**, p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices, *Progress in Materials Science*, 2013, 58, pp. 874-985.
- [5] **C. Klingshirn**, ZnO: Material, Physics and Applications, *ChemPhysChem*, 2007, 8, pp. 782-803.
- [6] **Z.L. Wang**, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16, R829-R858.
- [7] **R.E. Newnham**, *Properties of materials*, Oxford University Press, 2005, pp. 20, 55, 56, 94, 98, 318.
- [8] **Z.L. Wang, J. Song**, Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, *SCIENCE*, 2006, 312, pp. 242-246.
- [9] **L. Kou, W. Guo, C. Li**, Piezoelectricity of ZnO and its nanostructures, *SPAWDA*, 2008, pp. 354-359, DOI: 10.1109/SPAWDA.2008.4775808.
- [10] **M.D. McCluskey, S.J. Jokela**, Defects in ZnO, *Journal of Applied Physics*, 2009, 106, 071101, doi: 10.1063/1.3216464.
- [11] **O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz**, Cadmium oxide (CdO) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion, *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Volume 41B, 1999, Chapter DOI: 10.1007/10681719\_512.
- [12] **И.Л. Кнунянц**, *Химическая энциклопедия. Том 2*, Издательство «Советская Энциклопедия», Москва, 1990, с. 282.
- [13] **R. Chandiramouli, B.G. Jeyaprakash**, Review of CdO thin films, *Solid State Sciences*, 2013, 16, pp. 102-110.
- [14] **M.N. Amini, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens**, Hydrogen impurities and native defects in CdO, *Journal of Applied Physics*, 2011, 110, 063521, doi: 10.1063/1.3641971.

- [15] **F.Z. Henarl, A.A. Dakhel**, Linear and Nonlinear Optical Properties of Hydrogenated CdO Thin Films, *Laser Physics*, 2008, 18 (12), pp. 1557-1561.
- [16] **T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio, D. Golberg**, A Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors, *Sensors*, 2009, 9, 6504-6529, doi:10.3390/s90806504.
- [17] **K. Usharani, A.R. Balu, G. Shanmugavel, M. Suganya, V.S. Nagarethinam**, Transparent Conducting CdO Thin Films Fabricated by Low Cost Simplified Spray Technique Using Perfume Atomizer, *International Journal of Scientific Research and Reviews*, 2013, 2(3), pp. 53-68.
- [18] **S.-Y. Ting, Y. F. Yao, W.-L. Chung, W.-M. Chang, C.-Y. Chen, H.-T. Chen, C.-H. Liao, H.-S. Chen, C. Hsieh, C. C. Yang**, Comparison of emission characteristics between the CdZnO/ZnO quantum wells on ZnO and GaN templates, *Optics Express*, 2012, 20 (20), 21860-74, doi: 10.1364/OE.20.021860.
- [19] **Y.Z. Zhu, G.D. Chen, H. Ye, A. Walsh, C.Y. Moon, S.-H. Wei**, Electronic structure and phase stability of MgO, ZnO, CdO, and related ternary alloys, *Physical Review B*, 2008, 77, 245209.
- [20] **J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, J. Temmyo**, Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O systems with visible band gaps, *Applied physics*, 2006, 89, 091914.
- [21] **K. Sakurai, T. Takagi, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, S. Fujita, S. Fujita**, Spatial composition fluctuations in blue-luminescent ZnCdO semiconductor films grown by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237-239, pp. 514-517.
- [22] **J. Jiang, L. Zhu, Y. Li, Y. Guo, W. Zhou, L. Cao, H. He, Z. Ye**, Band gap modulation of ZnCdO alloy thin films with different Cd contents grown by pulsed laser deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 547, pp. 59-62.
- [23] **C. Jagadish, S.J. Pearton**, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Processing, Properties and Applications*, Elsevier Science, 2006, 600 p.
- [24] **K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu**, *Wide Bandgap Semiconductors. Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, Springer, Berlin and Heidelberg, pp. 34-433.
- [25] **A. Singh, D. Kumar, P.K. Khanna, B.C. Joshi, M. Kumar, P.K. Khanna, B.C. Joshi, M. Kumar**, Effect of post annealing temperature on structural and optical properties of ZnCdO thin films deposited by sol-gel method, *Applied Surface Science*, 2011, 258, pp. 1881-1887.
- [26] **H. Karami**, Investigation of sol-gel Synthesized CdO-ZnO Nanocomposite for CO Gas Sensing, *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, 5, pp.720-730.

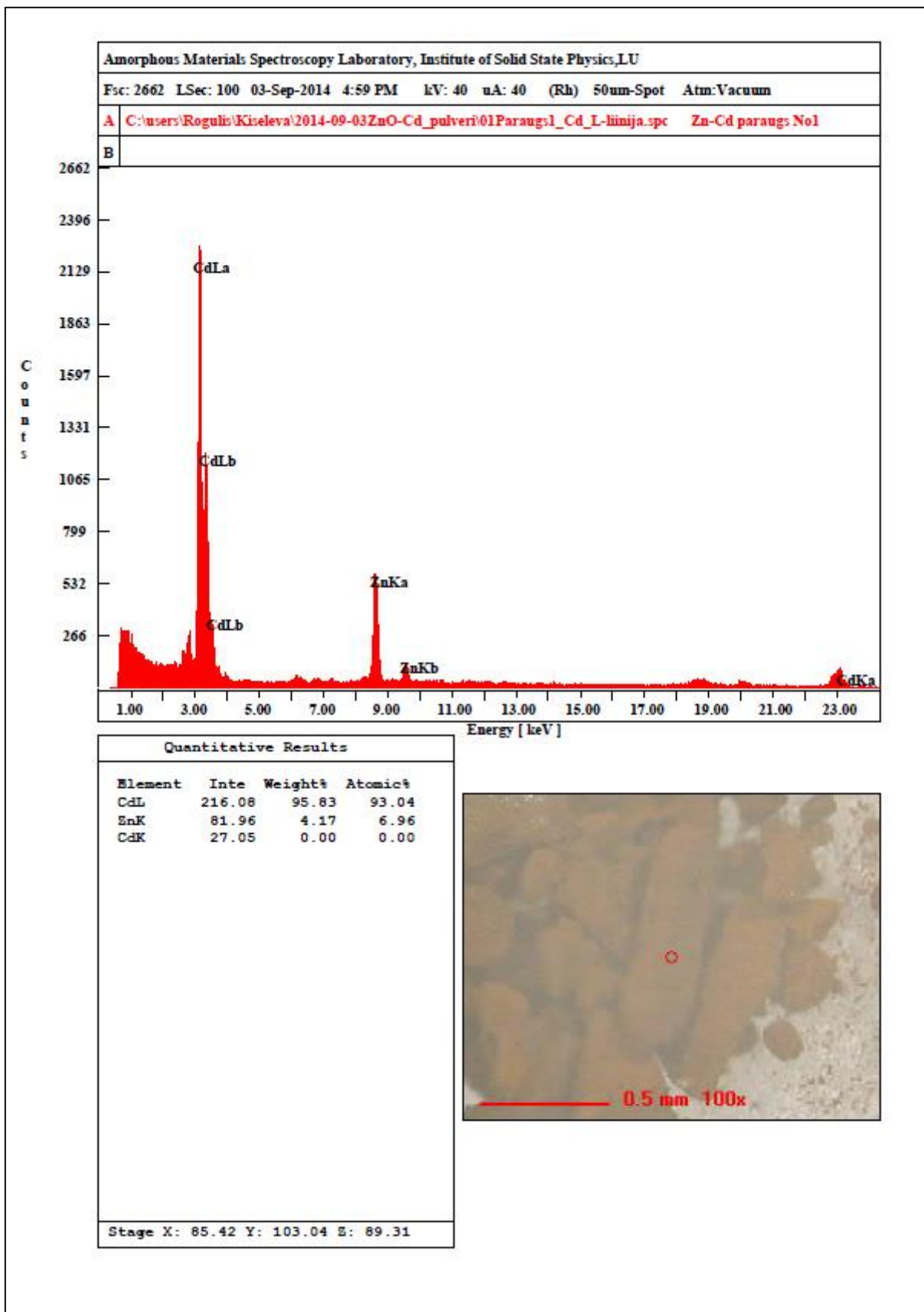
- [27] **В.В. Петров, Н.К. Плуготаренко, А.Н. Королев, Т. Н. Назарова**, *Технология формирования нанокompозитных материалов золь-гель методом*, ГТИ ЮФУ, 2011, 156 с.
- [28] **А.Ф. Гусева, А.Я. Нейман, С.С. Нохрин**, *Методы получения наноразмерных материалов. Курс лекций*, Уральский государственный университет им. А.М. Горького: Екатеринбург, 2007, 79 с.
- [29] **L. Znaidi**, Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*, 2010, 174, pp.18-30.
- [30] **Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов**, *Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения*, Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша»: Москва, 28-77 с.
- [31] **X. Ma, P. Chen, R. Zhang, D. Yang**, Optical properties of sputtered hexagonal CdZnO films with band gap energies from 1.8 to 3.3 eV, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509, pp. 6599-6602.
- [32] **G. Alarcón-Flores, B. Vásquez-Pérez, A. Peláez-Rodríguez, M. Villa-Garcia, S. Carmona-Téllez, J.A. Luna-Guzmán, C. Falcony, M. Aguilar-Frutis**, Electrical and structural characteristics of spray deposited  $(\text{ZnO})_x\text{-(CdO)}_{1-x}$  thin films, *Revista Mexicana de Física*, 2013, 59, pp. 403-411.
- [33] **Y.R. Sui, Y. Cao, X.F. Li, Y.G. Yue, B. Yao, X.Y. Li, J.H. Lang, J.H. Yang**, Structural and optical analysis of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  nanopowder synthesized by Hydrothermal method, *Ceramics International*, 2015, 41(1), Part A, pp. 587-593.
- [34] **K. Sun, W. Wei, Y. Ding, Y. Jing, Z.L. Wang, D. Wang**, Crystalline ZnO thin film by hydrothermal growth, *Chemical Communications*, 2011, 47, pp. 7776-7778.
- [35] **L. Li, Z. Yang, Z. Zuo, J. H. Lim, J. L. Liu**, Thermal stability of CdZnO thin films grown by molecular-beam epitaxy, *Applied Surface Science*, 2010, 256, pp. 4734-4737.
- [36] **V. Venkatachalapathy, A. Galeckas, R. Sellappan, D. Chakarov, A.Y. Kuznetsov**, Tuning light absorption by band gap engineering in ZnCdO as a function of MOVPE-synthesis conditions and annealing, *Journal of Crystal Growth*, 2011, 315, pp. 301-304.
- [37] **Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White**, A technique of hybrid beam deposition for synthesis of ZnO and other metal oxides, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 261, pp. 502–507.
- [38] **B.K. Tay, Z.W. Zhao, D.H.C. Chua**, Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique, *Materials Science and Engineering R*, 2006, 52, pp. 1-48.

- [39] **R. Jayakrishnan, G. Hodes**, Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films, *Thin Solid Films*, 2003, 440, pp. 19-25.
- [40] **T.P. Niesen, M.R. de Guire**, Review: Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions, *Journal of Electroceramics*, 2001, 6, pp. 169–207.
- [41] **А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева**, *Экстракционно-пиролитический метод: Получение функциональных оксидных материалов*, КомКнига, Москва, 2006, 288 с.
- [42] **А.И. Холькин, Т.Н. Адрианова, К.П. Полякова**, Экстракционно-пиролитический метод получения неорганических материалов, *Химическая технология*, 2001, 4, с. 3-8.
- [43] **Г.И. Сухова, Т.Н. Патрушева, Е.А. Чудинов, В.В. Патрушев**, Разработка функциональных материалов, полученных экстракционно-пиролитическим методом для электродов литий-ионных аккумуляторов, *Электрохимическая энергетика*, 2005, т. 5, № 1, с. 51-56.
- [44] **В.П. Живописцев, Е.А. Селезнёва**, *Аналитическая химия цинка*, Издательство «Наука», Москва, 1975, с. 46-49.
- [45] **Д.П. Щербов, М.А. Матвеев**, *Аналитическая химия кадмия*, Издательство «Наука», Москва, 1973, с. 143-153.
- [46] **Э.Н. Меркин**, *Экстракция металлов некоторыми органическими катионообменными реагентами*, Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, Москва, 1968, 33 с.
- [47] **J.M. Singh, S.K. Gogia, S.N. Tandon**, Study of the extraction of zinc (II), cadmium (II) and mercury (II) with caprylic acid, *Hydrometallurgy*, 1982, 9, pp. 97-102.
- [48] **F. Miller**, Carboxylic acids as metal extractants, *Talanta*, 1974, Vol. 21, pp. 685-703.
- [49] **R. Pietsch, H. Sinic**, Untersuchungen über die extrahierbarkeit von metallionen mit homologen aliphatischen carbonsäuren, *Analytica Chimica Acta*, 1970, 49 (1), pp. 51–56.
- [50] **T.N. Patrusheva, A.V. Kindal', K.A. Kalenistov, G.N. Bondarenko, S.I. Tsyganov, A.I. Khol'kin**, Oxide Films for Solar Cells Obtained by the Extraction Pyrolytic Method, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2009, 43 (4), pp. 473–477.
- [51] **T.N. Patrusheva, A.S. Aleksandrovskii, A.A. Khval'ko, Yu.V. Kolovski, A.V. Polyushkevich, A.I.Khol'kin**, Luminiscent Oxide Materials Obtained by the Extraction Pyrolytic Method, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2012, 46 (4), pp. 379–383.

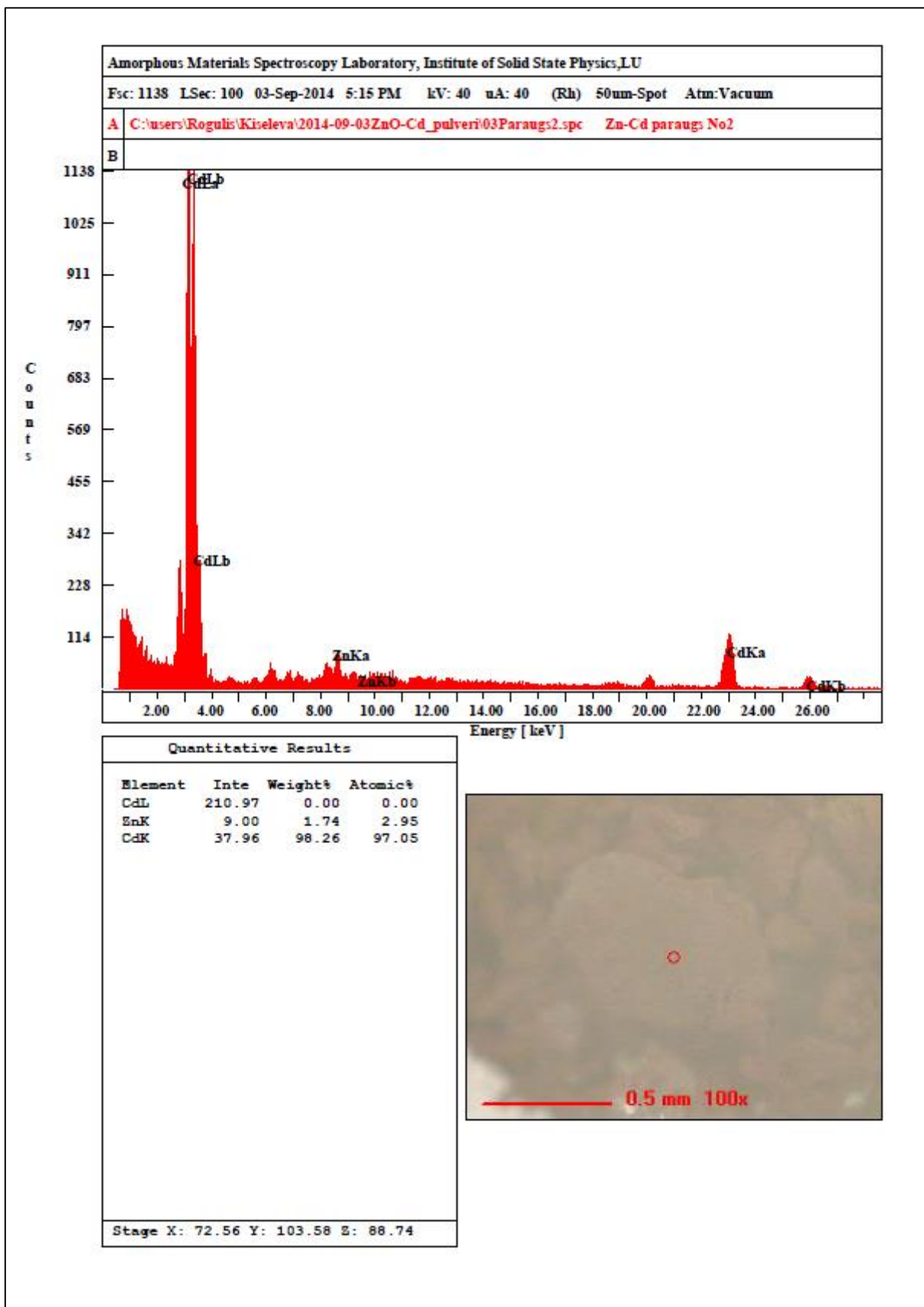
- [52] **L.L. Yang**, *Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures. Dissertation No.1327*, Linköping: Linköping University Electronic Press, 2010, 107 p.
- [53] **N.H. Nickel, E. Terukov**, *Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, NATO Science Series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 194, Springer, 2005, pp. 59-82.
- [54] **B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, A.V. Rodina**, Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO, *Physica status solidi (b)*, 2004, 241 (2), pp. 231-260, DOI: 10.1002/pssb.200301962.
- [55] **В.Н. Трушин, П.В. Андреев, М.А. Фадеев**, *Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов. Электронное учебно-методическое пособие*, Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012, 89 с.
- [56] **R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge**, *Powder Diffraction. Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, 2008, 582 p.
- [57] **P.F. Fewster**, X-ray analysis of thin films and multilayers, *Reports on Progress of Physics*, 1996, 59, pp. 1339-1407.
- [58] **R. Jenkins, R.L. Snyder**, *Introduction to x-ray powder diffractometry*, John Wiley and Sons, New York, 1996, 432 p.
- [59] **M. Birkholz**, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006, 356 p.
- [60] **H. Bubert, H. Jenett**, *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, pp. 208-220.
- [61] **J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, J. Temmyo**, Growth and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O films using remote plasma MOCVD, *Applied Surface Science*, 2005, 244, pp. 381-384.
- [62] **R. Vinodkumar, K.J. Lethy, P.R. Arunkumar, R.R. Krishnan, N.V. Pillai, V.P.M. Pillai, R. Philip**, Effect of Cadmium Oxide Incorporation on the Microstructural and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited Nanostructured Zinc Oxide Thin Films, *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121, pp. 406-413.
- [63] **Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева**, *Химические свойства неорганических веществ*, «Химия», Москва, 2000, с. 306.

# PIELIKUMI

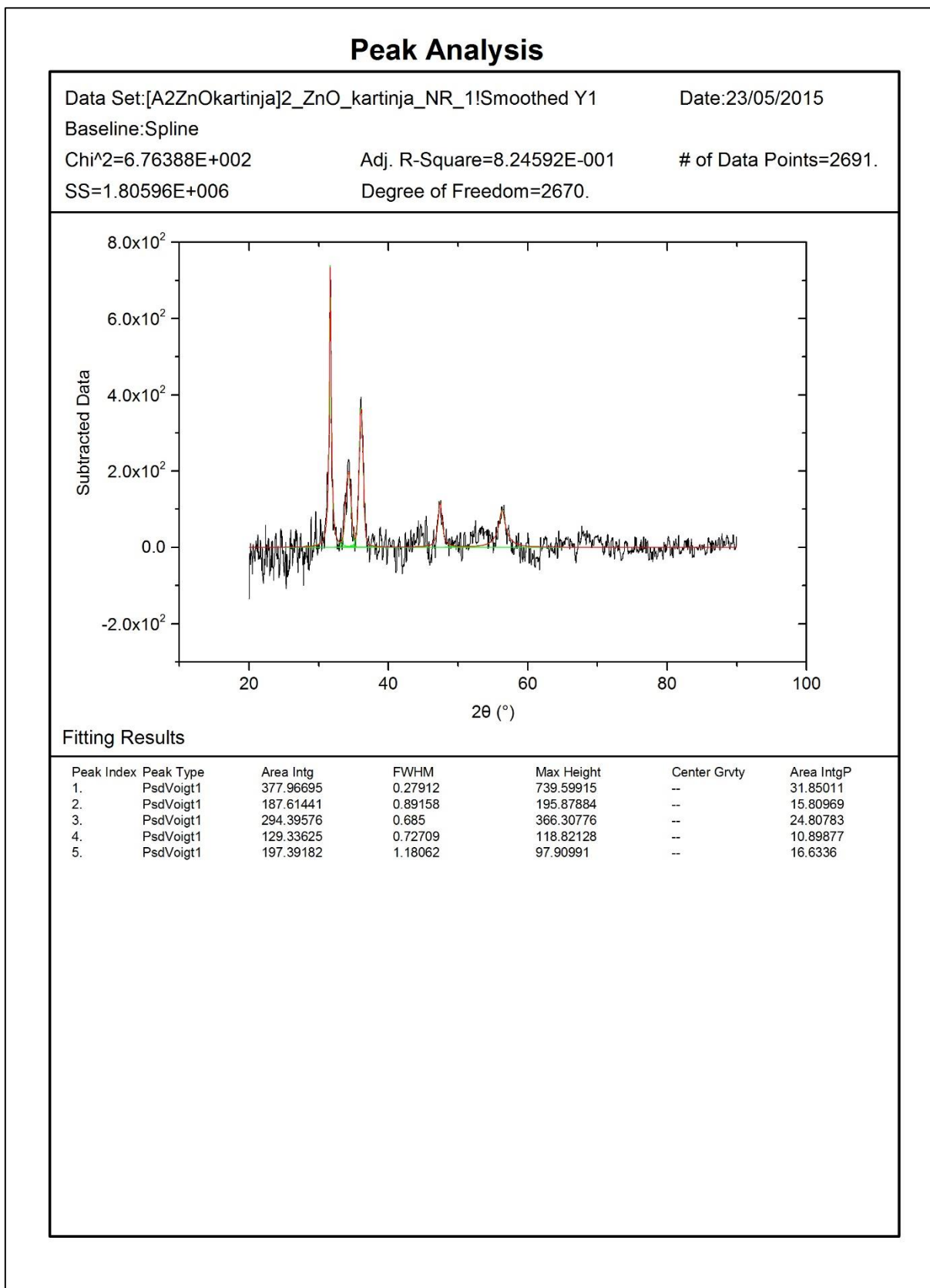
## 1. pielikums. Parauga 1 rentgenfluorescences spektrs



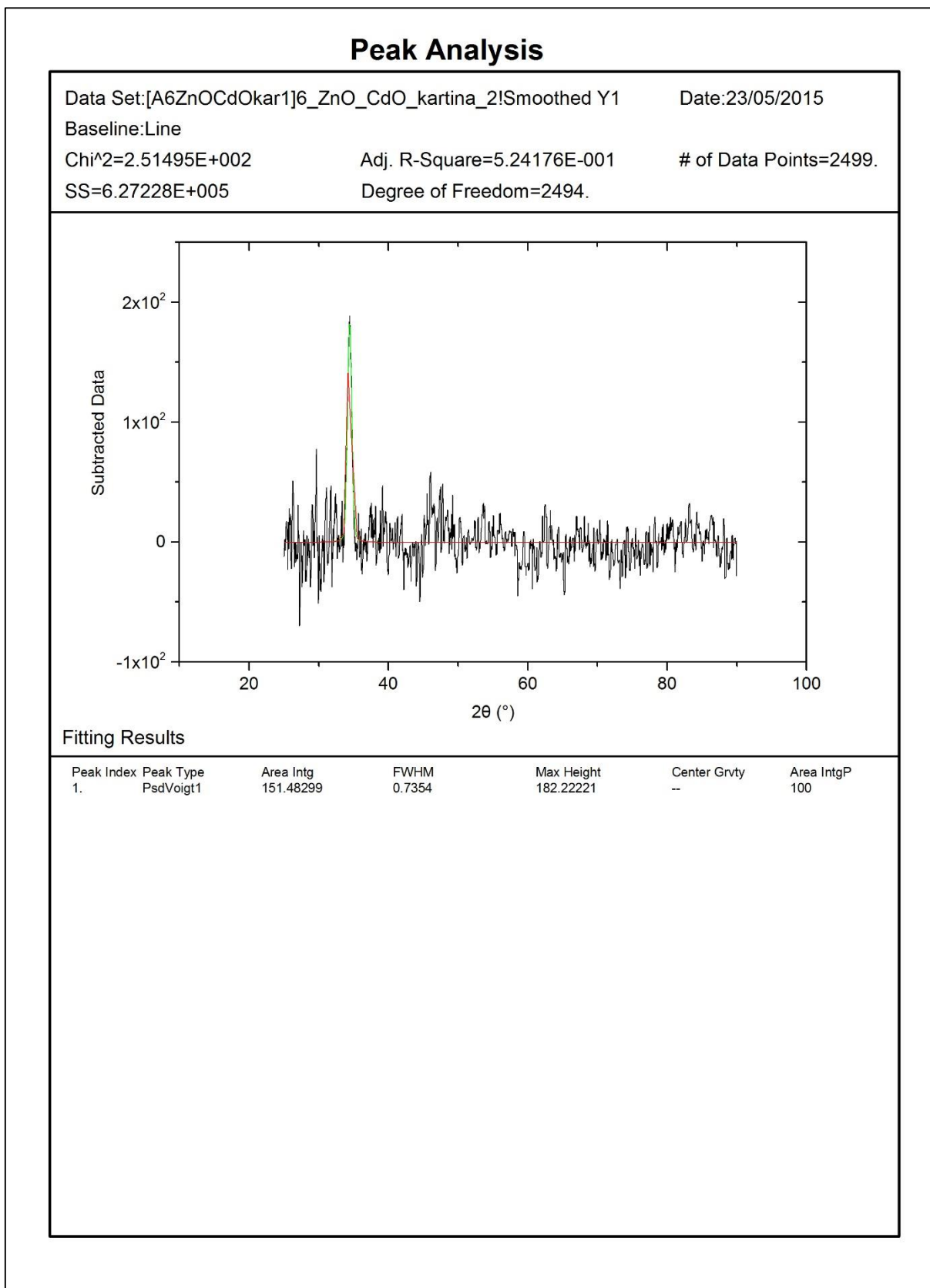
2. pielikums. Parauga 2 rentgenfluorescences spektrs



3. pielikums. Parauga A rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti



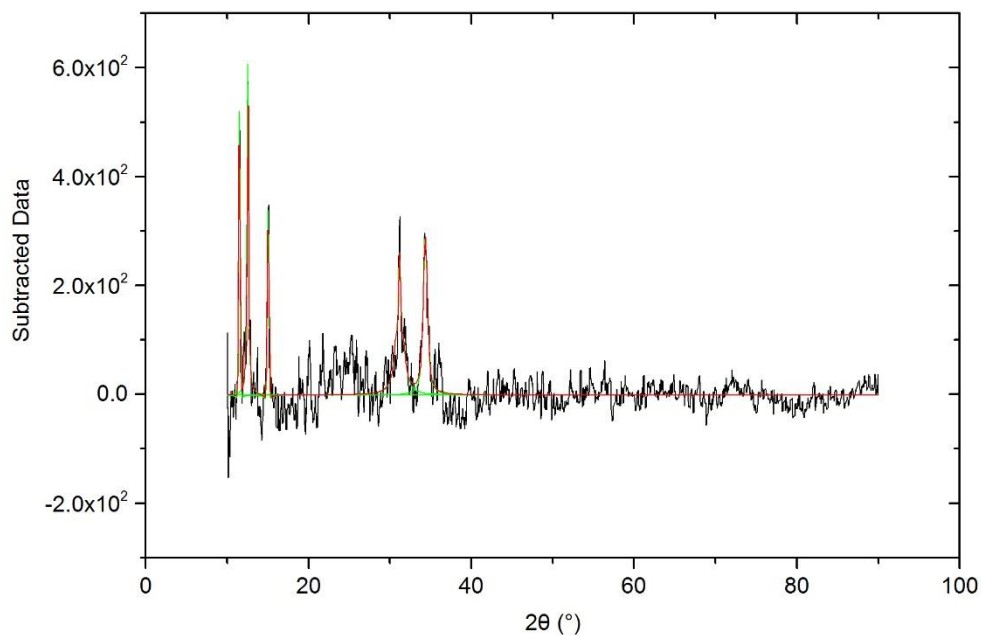
4. pielikums. Parauga B rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti



5. pielikums. Parauga C rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti

### Peak Analysis

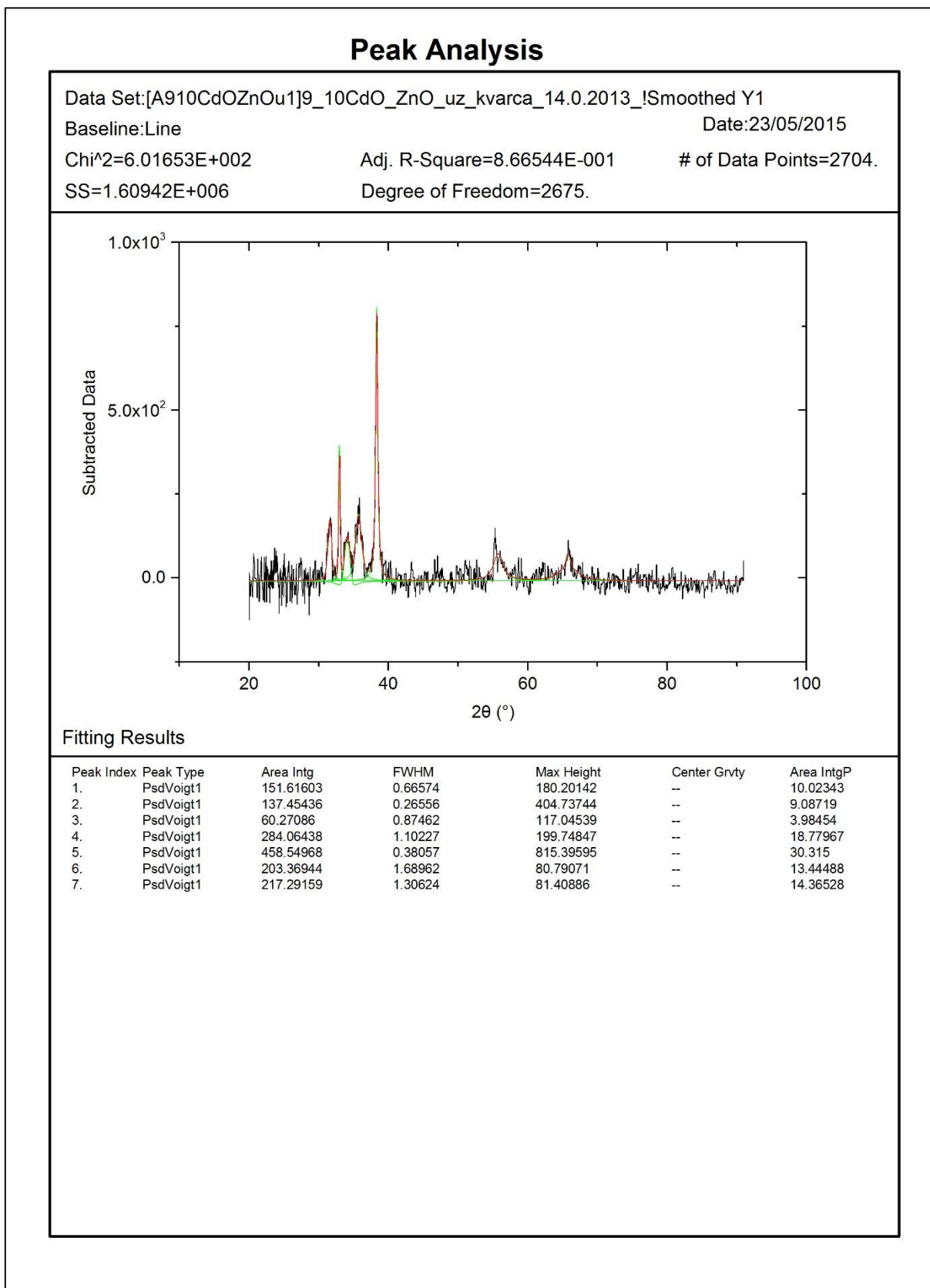
Data Set:[A710CdOZnO]7\_10\_\_CdO\_ZnO!Smoothed Y1 Date:23/05/2015  
 Baseline:Line  
 Chi<sup>2</sup>=8.31576E+002 Adj. R-Square=7.40050E-001 # of Data Points=3077.  
 SS=2.54130E+006 Degree of Freedom=3056.



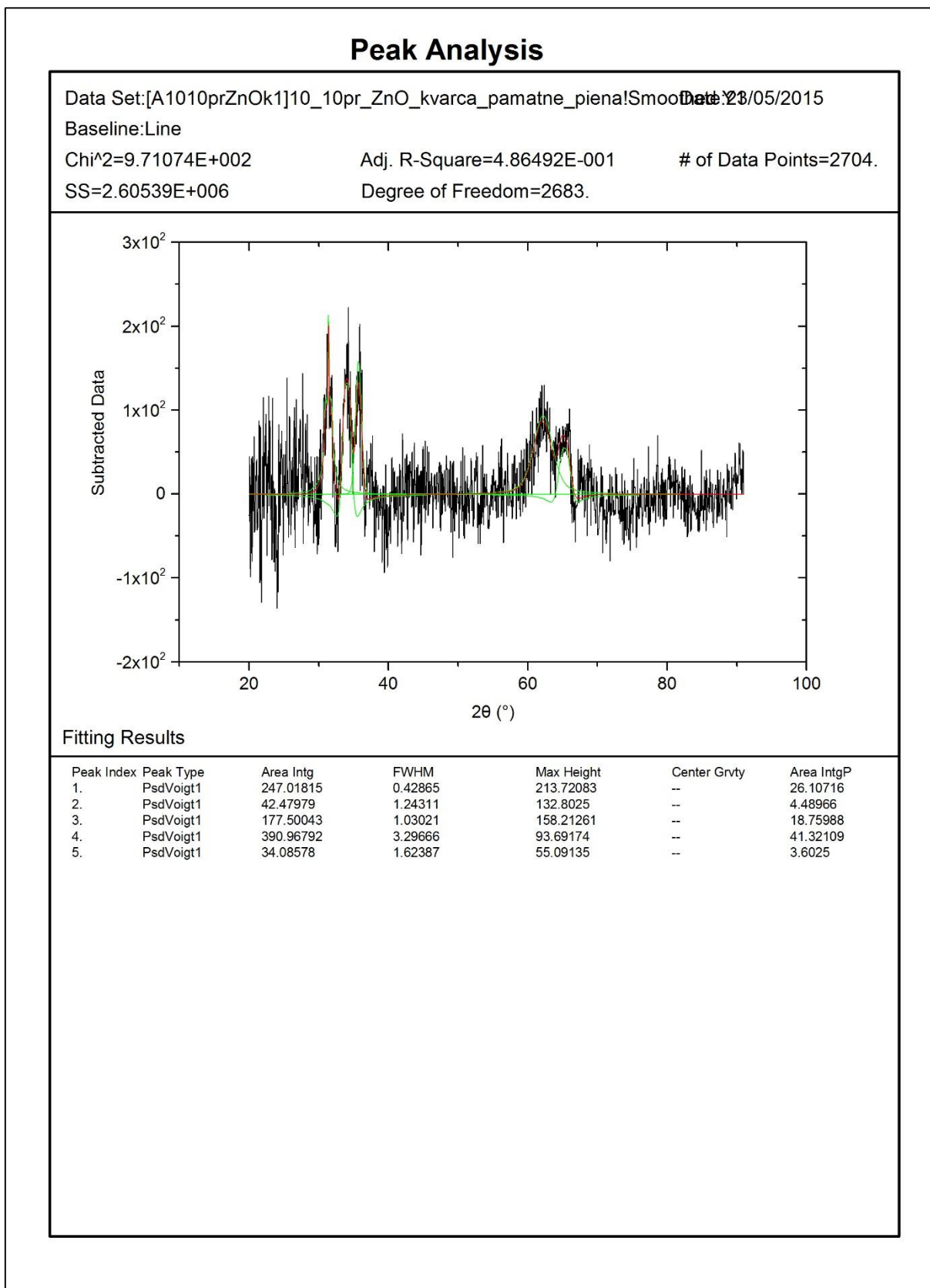
#### Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	PsdVoigt1	113.42795	0.21435	522.02615	--	12.0995
2.	PsdVoigt1	191.61393	0.19901	608.98954	--	20.43969
3.	PsdVoigt1	83.79781	0.25434	340.20063	--	8.93882
4.	PsdVoigt1	291.93847	0.50266	261.4416	--	31.14144
5.	PsdVoigt1	252.83543	0.62733	287.92392	--	26.97027

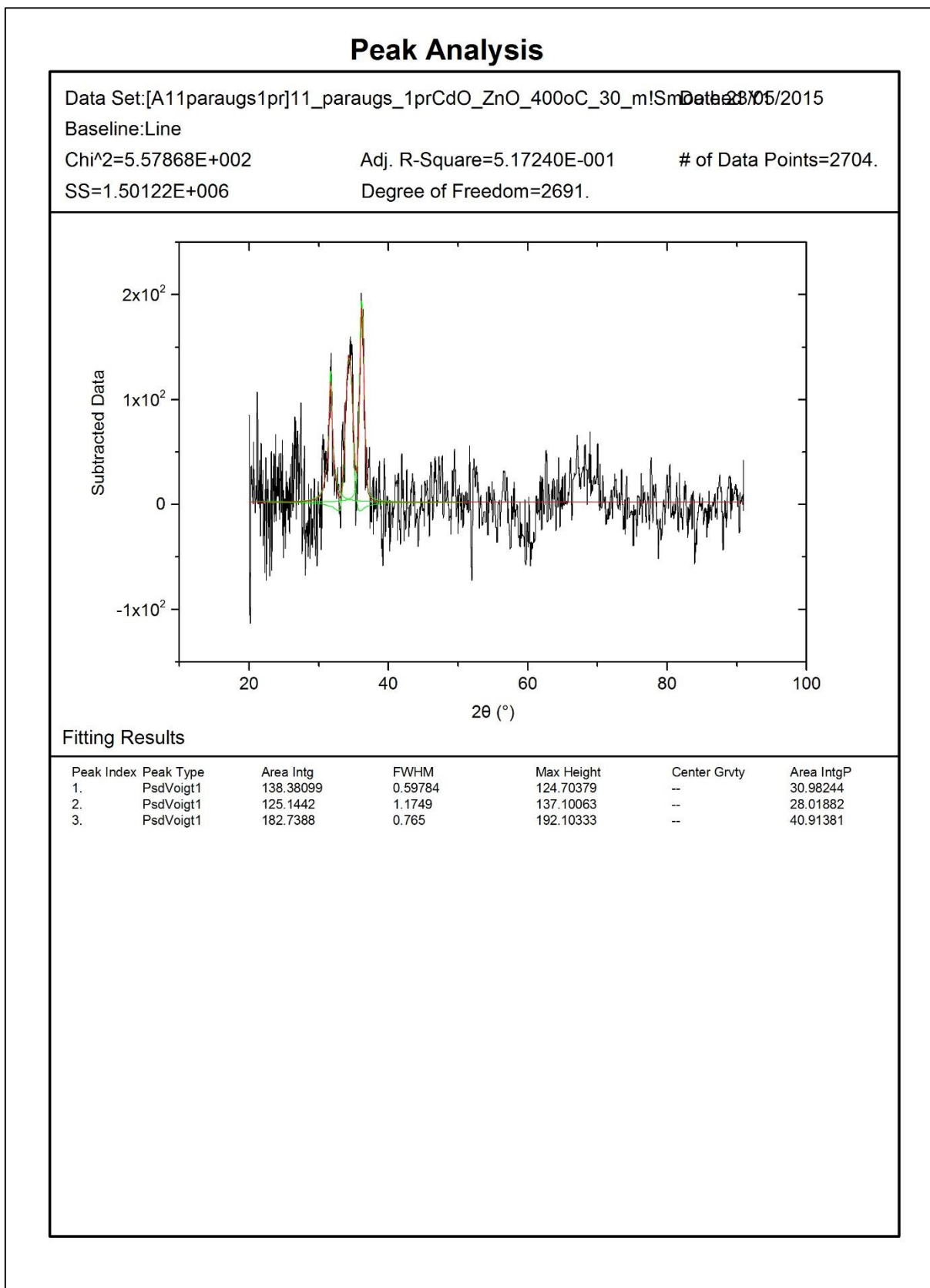
6. pielikums. Parauga D rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti



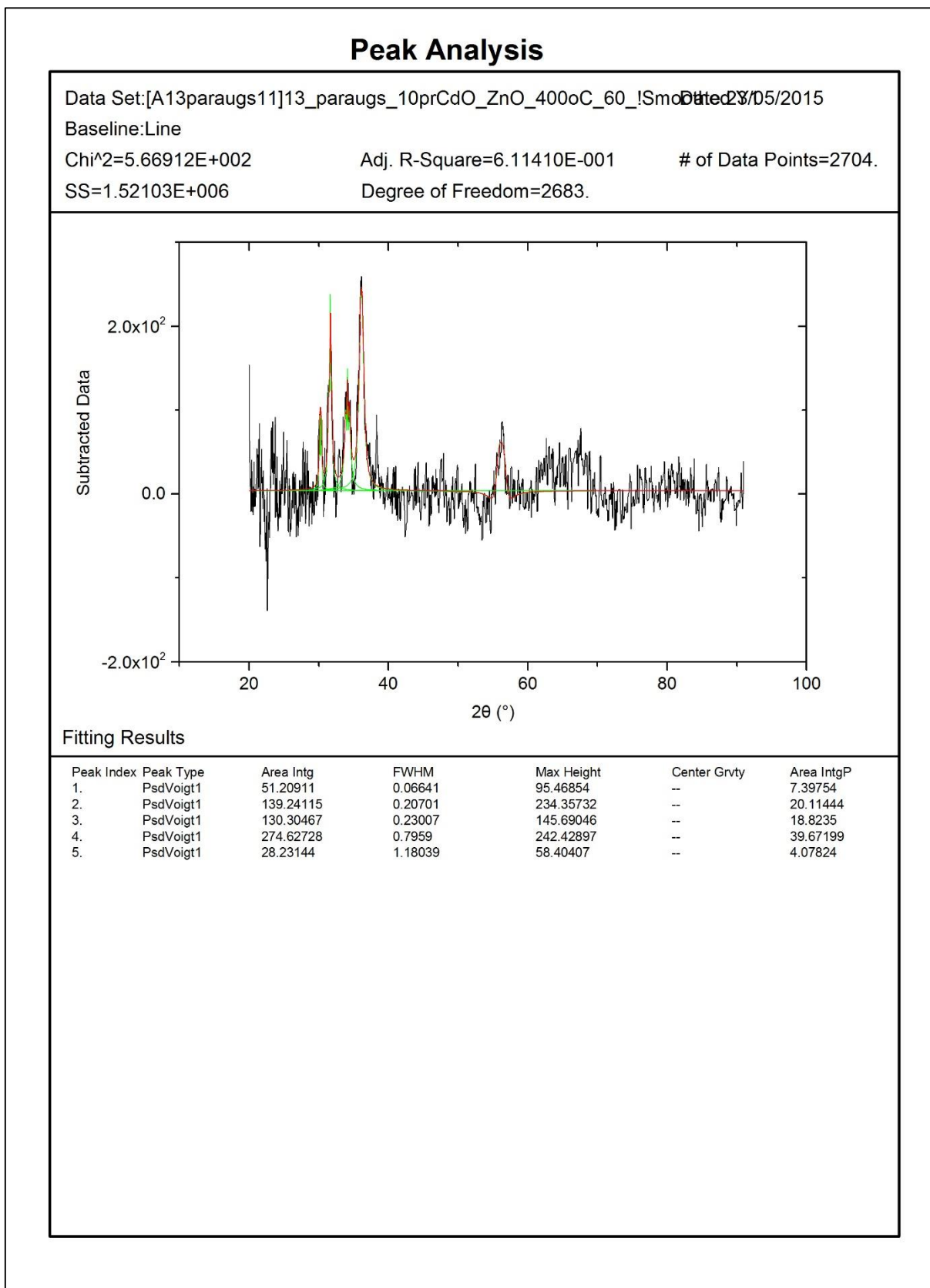
7. pielikums. Parauga E rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti



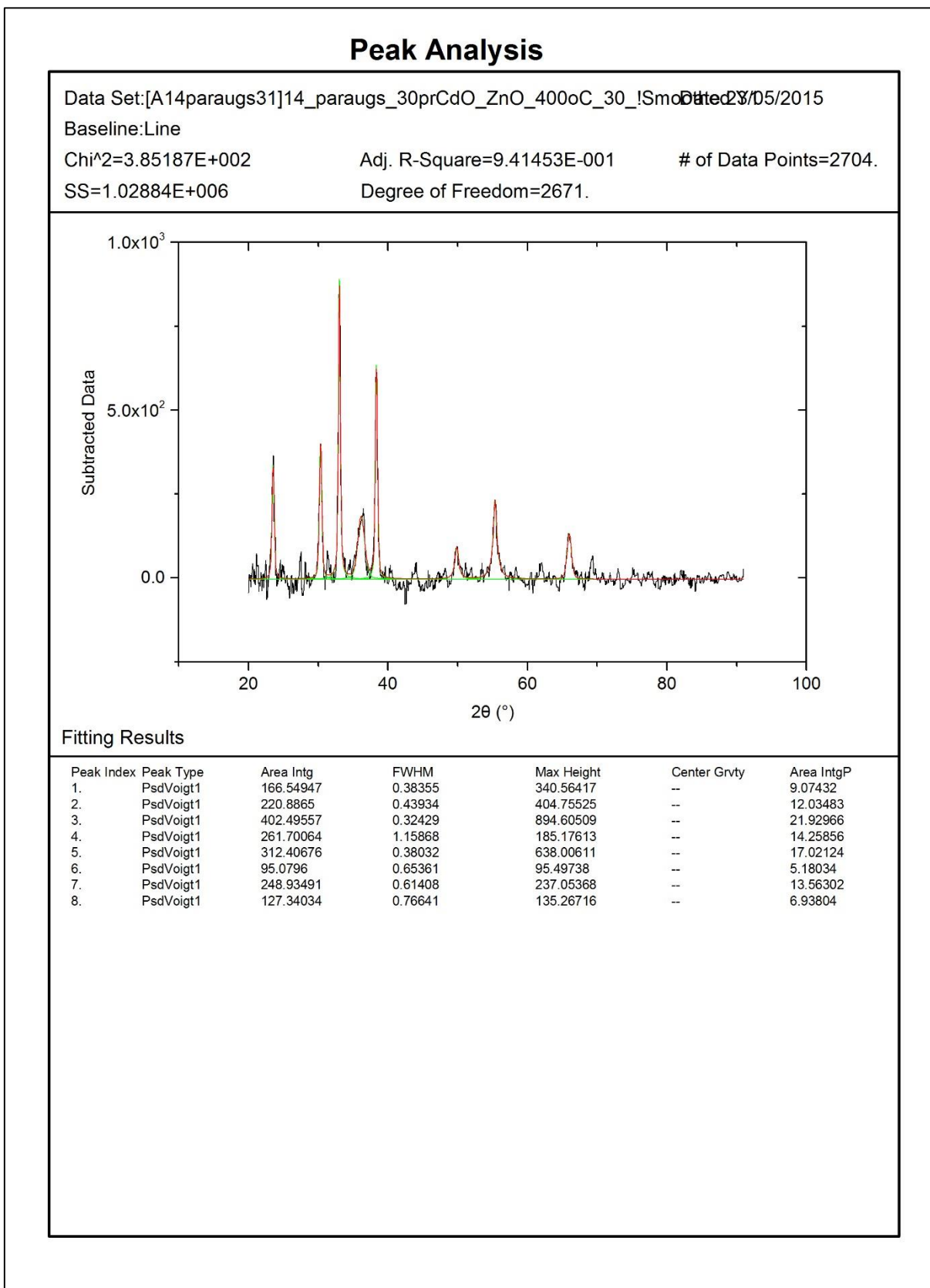
8. pielikums. Parauga F rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti



9. pielikums. Parauga G rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti



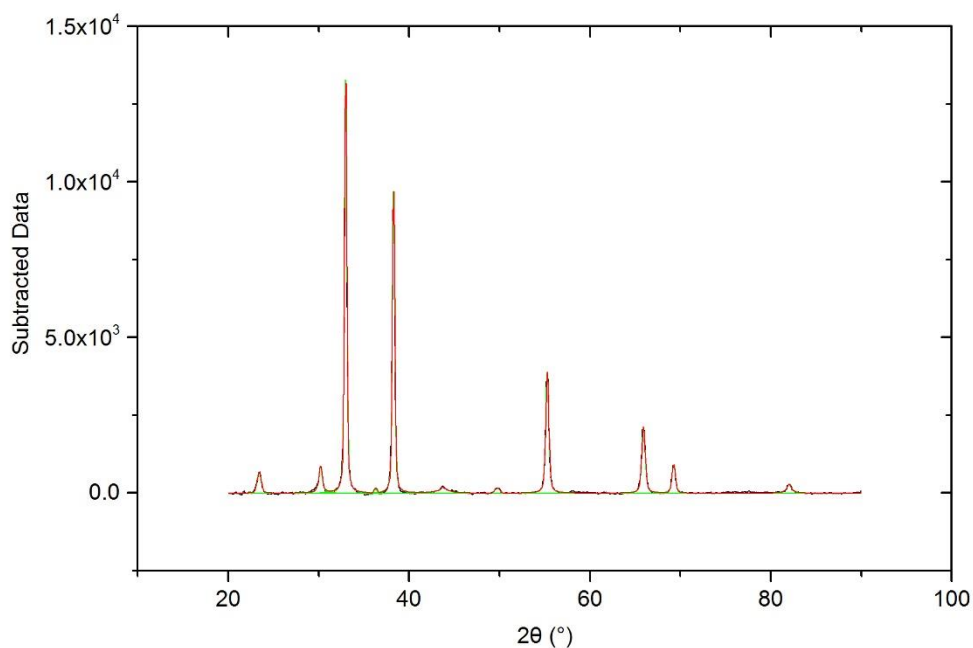
10. pielikums. Parauga H rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti



11. pielikums. Parauga I rentgendifraktoqrammas apstrādes rezultāti

### Peak Analysis

Data Set:[A15CdOtirskar]15\_CdO\_tirs\_karsets\_400oCISmoothed Y1 Date:23/05/2015  
 Baseline:Spline  
 Chi<sup>2</sup>=4.61737E+003 Adj. R-Square=9.95347E-001 # of Data Points=2692.  
 SS=1.22222E+007 Degree of Freedom=2647.



#### Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	PsdVoigt1	437.41266	0.54496	680.72418	--	2.9642
2.	PsdVoigt1	568.82125	0.47311	852.5098	--	3.85472
3.	PsdVoigt1	5209.09866	0.31123	13300.97089	--	35.30038
4.	PsdVoigt1	1.16389	34.98235	125.49826	--	0.00789
5.	PsdVoigt1	3953.20367	0.32638	9699.0696	--	26.78958
6.	PsdVoigt1	344.86687	0.84829	208.74794	--	2.33705
7.	PsdVoigt1	88.43217	0.67265	161.38768	--	0.59928
8.	PsdVoigt1	2062.23869	0.40983	3900.53609	--	13.97512
9.	PsdVoigt1	1271.76945	0.46182	2128.17637	--	8.61837
10.	PsdVoigt1	526.82977	0.47818	911.5172	--	3.57015
11.	PsdVoigt1	290.5986	0.6214	293.0691	--	1.96929

12. pielikums. Parauga J rentgenifraktoqrammas apstrādes rezultāti

### Peak Analysis

Data Set:[A18paraugs10C]18\_paraugs\_10\_\_CdO\_ZnO!Smoothed Y1 Date:23/05/2015

Baseline:Spline

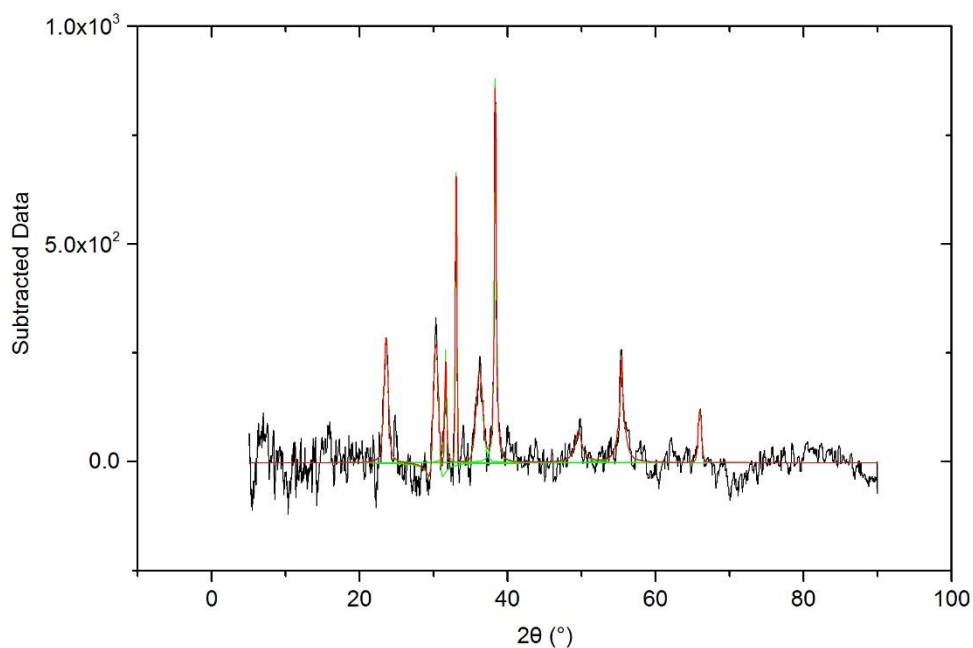
Chi<sup>2</sup>=9.65959E+002

Adj. R-Square=8.32838E-001

# of Data Points=3268.

SS=3.12101E+006

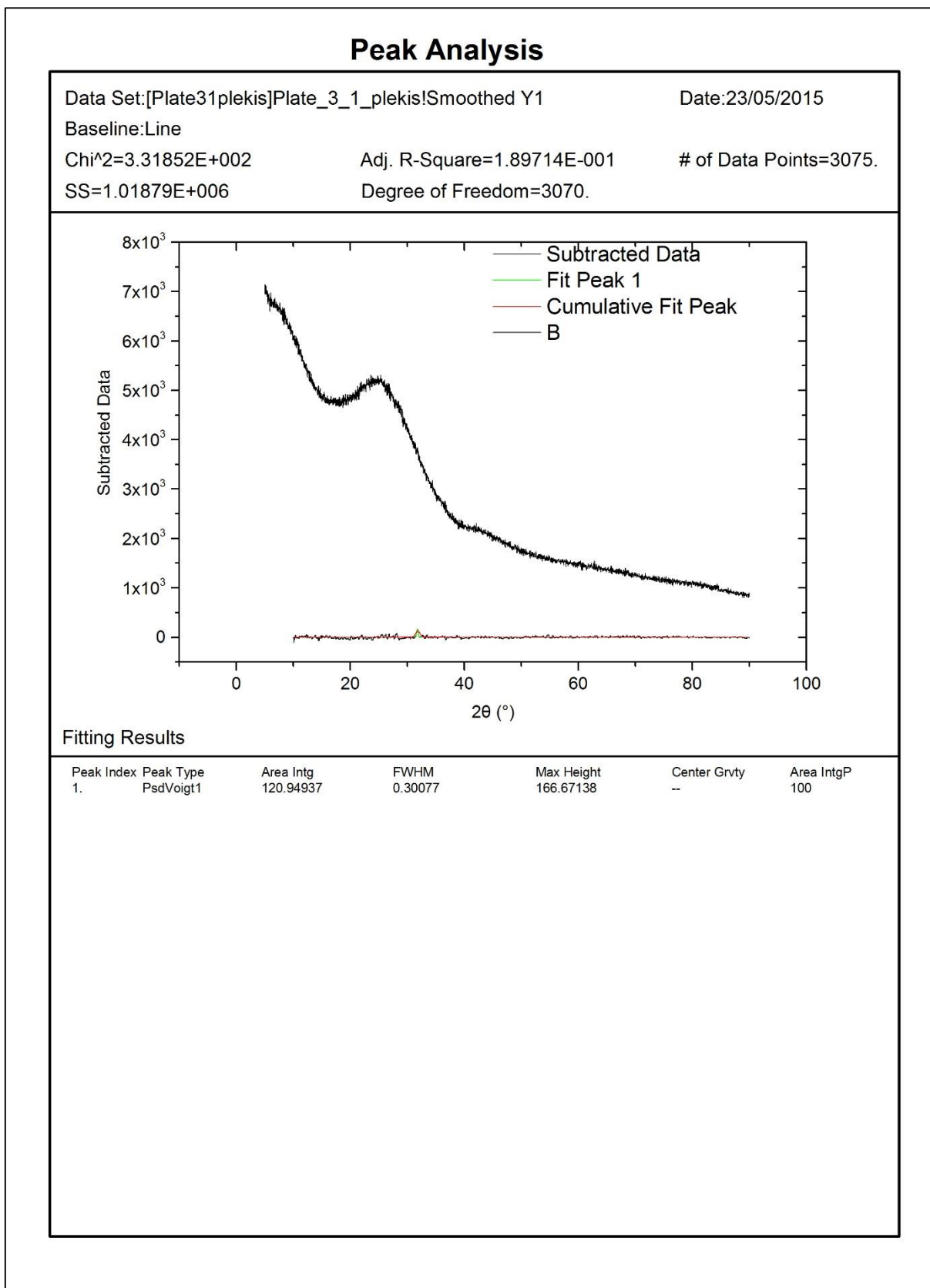
Degree of Freedom=3231.



#### Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	PsdVoigt1	253.71121	0.68576	286.39518	--	13.57055
2.	PsdVoigt1	111.10839	0.76389	267.67547	--	5.94298
3.	PsdVoigt1	113.57793	0.10921	259.50014	--	6.07508
4.	PsdVoigt1	192.31382	0.26275	667.08707	--	10.28651
5.	PsdVoigt1	262.00497	1.04487	207.7326	--	14.01417
6.	PsdVoigt1	404.46996	0.30602	883.14379	--	21.63436
7.	PsdVoigt1	130.38079	1.06284	74.63153	--	6.97383
8.	PsdVoigt1	263.40145	0.57153	245.58898	--	14.08886
9.	PsdVoigt1	76.64564	0.5345	121.75245	--	4.09963

13. pielikums. Parauga **K** rentgendifraktogrammas apstrādes rezultāti



## **PATECĪBA**

Izsaku lielu pateicību Olgai Kiseļovai un Reinim Ignatānam par mērījumu veikšanu un dalīšanos pieredzē! Izsaku arī lielu pateicību RTU Neorganiskās ķīmijas institūta vadošajai pētniecei Verai Sergai par palīdzību prekursoru organisko šķīdumu iegūšanā! Paldies profesoram Uldim Rogulim par atbalstu darba tapšanā!

Maģistra darbs “ $Zn_xCd_{1-x}O$  polikristālisko plāno kārtiņu iegūšana un īpašības” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Antons Cvetkovs \_\_\_\_\_  
paraksts

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: LU profesors Dr.h.phys. Uldis Rogulis \_\_\_\_\_  
paraksts

Recenzents: \_\_\_\_\_  
paraksts

Darbs iesniegts Fizikas un matemātikas fakultātē \_\_\_\_\_  
datums

Dekāna pilnvarotā persona: \_\_\_\_\_  
paraksts

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē

\_\_\_\_\_ prot. Nr. \_\_\_\_\_, vērtējums \_\_\_\_\_

Komisijas sekretāre: \_\_\_\_\_