

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

AR ALD TEHNOLOĢIJU UZKLĀTU ZNO
NANOSLĀŅU STRUKTŪRA UN OPTISKĀS
ĪPAŠĪBAS

BAKALaura DARBS

Autors: **Kristaps Kovaļevskis**

stud.apl. kk10148

Darba vadītāji:

Dr. Phys. Roman Viter,

Dr. Chem., Donāts Erts.

Rīga 2013

Saturs

Saīsinājumu un apzīmējumu skaidrojums.....	5
1. Ievads	7
2. Literatūras apskats.....	9
2.1. Vispārīga informācija par cinka oksīdu.	9
2.2. ZnO struktūra un tās īpašības.....	9
2.3. ZnO optiskās īpašības.	13
2.4. Plāno kārtiņu uzklāšanas metodes.	14
3. Eksperimentālo metožu apraksts.....	16
3.1. Paraugu izgatavošanas process.	16
3.2. Plāno kārtiņu biezuma mērīšana.	17
3.3. Struktūras raksturošanas metodes.	18
3.4. Optisko parametru raksturošanas metodes.....	20
4. nodaļa. Rezultātu analīze un diskusija.	21
4.1. ZnO plāno kārtiņu struktūras īpašības.	21
4.2. ZnO plāno kārtiņu optiskās īpašības.....	25
4.3. Saistība starp paraugu optiskajām un elektriskajām īpašībām.....	28
5. Secinājumi.....	31
6. Izmantotā literatūra un avoti.	32

Anotācija

Darbā tiek pētīta struktūra un optiskie parametri četriem cinka oksīda plāno kārtiņu paraugiem ar dažādiem biezumiem. Tie tika iegūti ar ALD (atomic layer deposition) metodi, kas ļauj iegūt konformālas plānās kārtiņas uz praktiski jebkuras pamatnes. Būtiskākie plāno kārtiņu parametri, kas tika noteikti ar dažādām metodēm ir biezums, ķīmiskais sastāvs, caurlaidība un fotoluminescence.

Galvenais darba uzdevums ir noteikt saistību starp struktūras un optiskajiem parametriem, kas ļauj turpmāk precīzi zināt, kāda struktūra jāizveido, lai iegūtu vajadzīgās optiskās īpašības.

Atslēgvārdi: cinka oksīds, plānās kārtiņas, ALD, kārtiņas biezums, disperso enerģiju rentgenstaru spektroskopija, maza leņķa rentgenstaru difraktometrija, caurlaidība, fotoluminescence.

Abstract

In this work the structure and optical properties of four samples of zinc oxide thin films with different thicknesses is studied. The thin films were deposited with ALD (atomic layer deposition) method, which allows creating conformal thin films on almost any substrate. The most noteworthy parameters of the thin films that were determined using different methods are thickness, chemical composition, transmittance and photoluminescence.

The main idea of this work is to find relation between structural and optical parameters that would give the knowledge what structure has to be created in order to get specific optical properties.

Key words: zinc oxide, thin films, ALD, thickness of the film, energy dispersive X-ray spectroscopy, grazing incidence X-ray diffractometry, transmittance, photoluminescence.

Saīsinājumu un apzīmējumu skaidrojums

Saīsinājumi:

ZnO – cinka oksīds

UV – ultravioletā gaisma

ASU – atomāro slāņu uzklāšana (angliski – ALD jeb atomic layer deposition)

SEM – skenējošo elektronu mikroskopija (angl. SEM jeb scanning electron microscope)

EDX – enerģijas dispersās izkliedes rentgenstaru spektroskopija (angliski – energy dispersive X-ray spectroscopy)

GIXRD – maza krišanas leņķa rentgendifraktometrija (angliski – grazing incidence X-ray diffractometry)

ASM – atomspēku mikroskopija (angl. AFM jeb atomic force microscopy)

DEZ – dietil cinks ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)

Zn – cinks

O - skābeklis

OH⁻ - hidroksil grupa

Apzīmējumi:

eV – elektronvolts (*meV*- milielektronvolts, *keV* - kiloelektronvolts)

nm – nanometrs

°C - Celsija grāds

a, c – kristālrežģa parametri

λ – gaismas avota viļņa garums

θ – difrakcijas leņķis

D – vidējais graudu izmērs

β – rentgendifraktometrijas maksimuma platums

ε – režģa spraigums

T_c – struktūras koeficients

$I(hkl)$ – nomērītā intensitāte

$I_0(hkl)$ – JCPDS standarta intensitāte

R_q – vidējais kvadrātiskais virsmas raupjums

ΔZ_i – virsmas nelīdzenumu augstuma novirzes no vidējā profila augstuma vērtības

α – absorbcijas koeficients

T – caurlaidība

$h\nu$ – fotona enerģija

E_g – aizliegtās zonas platums

α_0 – konstante, ko izmanto, lai raksturotu Urbaha enerģiju

E_0 – Urbaha enerģija

s – sekunde

d – kārtiņas biezums

j – kompleksā komponente

X – kvadrātvienādojuma atrisinājums, ko izmanto elipsometrijā plānās kārtiņas biezuma noteikšanai

\tilde{n}_1 - parauga kompleksais refrakcijas indekss (elipsometrijā)

θ_1 – laušanas leņķis (elipsometrijā)

kV – kilovolts

μm – mikrometrs

$p.v.$ – patvaļīgas bezdimensionālas vienības

Å - angstrēms ($1 \text{ Å} = 10 \text{ nm}$)

$V(O^{++})$ – divkārtīgi jonizēta skābekļa vakance

O_i - skābekļa starpmezgls

$V(Zn^0)$ – cinka vakance

1. IEVADS

Cinka oksīds (ZnO) ir n-tipa pusvadītājs, caurspīdīgs ar ļoti labām optoelektroniskām īpašībām, platu aizliegto zonu (3,37 eV), zemu dielektrisko konstanti, lielu eksitonu saites enerģiju (60 meV) un augstu termisko pretestību [1]. Šīs īpašības padara ZnO par svarīgu materiālu ar dažādiem pielietojumiem, piemēram, gāzu sensoros [2], biosensoros [3], devējos [4], saules baterijās [5], elektriskās un optoelektroniskās ierīcēs (piem., fotodetektoros) [6], gaismas diodēs [7] utt. Uzskaitītājiem pielietojumiem pašlaik jau ir ļoti liela nozīme mūsdienu tehnoloģijās un tā turpina pieaugt. Lai identificētu efektīvākos veidus, kā pielietot ZnO materiālu, pieaug arī nepieciešamība turpināt tā izpēti.

No ZnO iespējams izveidot dažādas nanostruktūras: nanodaļiņas [8], nanocaurulītes [9], nanovadus [5a, 5c] un plānās kārtiņas [10].

Zināms, ka, viena no raksturīgākajām plāno kārtiņu īpašībām ir absorbcija UV (ultravioletās gaismas) viļņu diapazonā līdz aptuveni 350 nm. Tām piemīt arī izteikta fotoluminescence ~385 nm un ~520 nm viļņa garumos, kas samazinās, uzlabojoties kristāliskajai struktūrai, jo tas izraisa kopējā virsmas laukuma pieaugumu [12]. Šī īpašība uzlabo arī materiāla fotoelektrisko un sensoro jutību [12]. Kārtiņas tiek sintezētas izmantojot dažādas uzklāšanas metodes, piemēram, sola-gela [12], ķīmisko tvaiku [13], elektrolītisko [5] un atomāro slāņu (ASU) uzklāšanu [14].

Atšķirībā no citām plāno kārtiņu uzklāšanas metodēm ASU (atomāro slāņu uzklāšanas) metodei piemīt vairākas priekšrocības, piemēram, pamatnes veida iespējamā dažādība, zema uzklāšanas temperatūra (65 - 120°C), mazas izmaksas, vienkāršs darbības mehānisms, plašs izejmateriālu loks (oksīdi, nitrīdi utt.) un laba paraugu struktūras veidošanas kontrolējamība.

Iepazīstoties ar neseniem pētījumiem, kas ir saistīti ar darba tēmu, novērojams, ka ZnO plāno kārtiņu optoelektroniskās īpašības [15] ir ļoti atkarīgas no to struktūras īpašībām. Tas galvenokārt tiek skaidrots ar defektu, piemēram, cinka un skābekļa vakancu un starpmezglu [14a], koncentrāciju, kas mainās līdz ar kārtiņas biezumu.

Šī darba galvenais uzdevums ir veikt kompleksu ZnO plāno kārtiņu struktūras un optisko īpašību analīzi, noteikt saistību starp tām un piedāvāt ātras uz optiskiem mērījumiem balstītas nesagraujošas metodes plāno kārtiņu pētīšanai. Iegūtie rezultāti varētu arī veicināt arī jaunus ZnO plāno kārtiņu pielietojumu pētījumus.

Lai veiktu darba uzdevumu tika izgatavotas plānas ZnO kārtiņas ar dažādiem biezumiem. Struktūras parametri (režģa konstantes, ķīmiskā uzbūve, struktūras koeficients, graudu izmērs, režģa spraugums un raupjums) tika noteikti, pētot paraugus ar SEM

(skenējošo elektronu mikroskopu) un EDX (enerģijas dispersās izkliedes rentgenstaru spektroskopiju), GIXRD (maza krišanas leņķa rentgendifraktometriju) un elipsometriju. Optiskie parametri (caurlaidības un fotoluminescences spektri, Urbaha enerģija, aizliegtās zonas platums) tika atrasti, veicot fotoluminescences un caurlaidības mērījumus. Dati tika apstrādāti ar datorprogrammām Origin 7.0, WinFit, Gwyddion 2.0 un Winelli II.

Paraugu izgatavošana un minētie eksperimentālie mērījumi tika veikti sadarbojoties Odesas nacionālajai universitātei (Odessa National I.I. Mechnikov University) Ukrainā, Eiropas Membrānu institūtam (European institute of membranes) Francijā, LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtam un LU Ķīmiskās fizikas institūtam Latvijā.

Kā galvenie literatūras avoti tika izmantotas dažādas zinātniskās publikācijas, raksti un grāmatas, kurās pievērsta uzmanība ZnO īpašībām un iespējamajiem pielietojumiem, kā arī aprakstītas šī materiāla pētījumos izmantotās metodes.

Darbam ir 3 nodaļas. Pirmajā var iepazīties ar literatūras apskatu un informācijas apkopojumu par ZnO struktūras un optiskajām īpašībām un darbā izmantoto paraugu veidošanas metodi.

Otrajā nodaļā dotas darbā izmantotās eksperimentālās metodes: paraugu uzklāšanas tehnika, struktūras un optisko īpašību pētīšanai izmantotie paņēmieni.

Trešā nodaļa veltīta aprēķinu rezultātu raksturošanai un diskusijai par noteiktajiem struktūras un optiskajiem parametriem un to savstarpējo saistību.

Darbā iekļauta arī anotācija latviešu un angļu valodā, būtiskākie secinājumi un literatūras saraksts.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Vispārīga informācija par cinka oksīdu

ZnO ir pusvadītājs ar platu aizliegto zonu (3,37 eV), kas ļauj pielietot to zilās un UV optoelektroniskajās ierīcēs, caurspīdīgajā elektronikā un sensoros [15]. Tā eksitonu saites enerģija ir aptuveni 60 meV, kas paaugstina luminescences efektivitāti un padara to daudz intensīvāku, nekā līdzīgos materiālos.

ZnO parasti veido lielus monokristālus, kas ir būtiska priekšrocība, jo rezultātā uzklātajās ZnO plānajās kārtiņās ir samazināts defektu daudzums, salīdzinot ar citiem līdzīgiem materiāliem, piemēram, GaN (gallija nitrīdu), kas veicina efektīvāku elektronisko un gaismas ierīču darbību [16]. ZnO tā polikristālu formā tiek plaši pielietots tādās nozarēs kā kosmētika (pūderi, ziedes, sauļošanās krēmi), elektronika (pjezoelektriskie devēji, caurspīdīgie vadošie elektrodi), katalizatori, smērvielu piedevas, krāsu pigmenti utt.

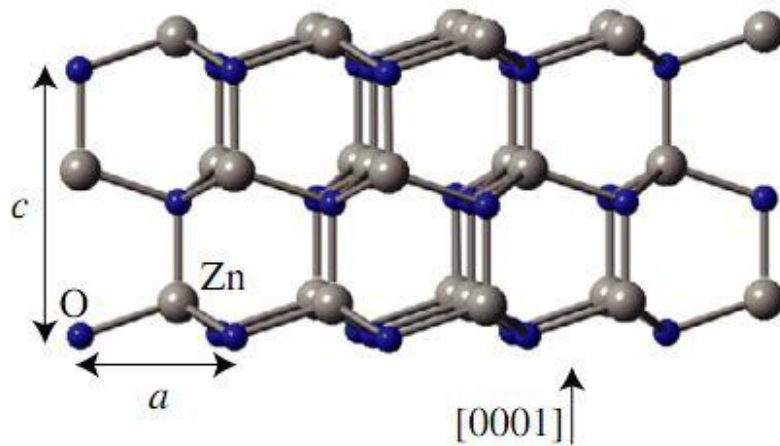
Cinka oksīdu var uzaudzēt uz salīdzinoši lētiem substrātiem, piemēram, stikla, turklāt to ir iespējams veikt jau pie samērā zemām temperatūrām. No tā var izveidot dažādas nanostruktūras, piemēram, nanovadus, nanostienītus un plānās kārtiņas, kas visas ir piemērotas lietošanai detektoru izgatavošanā, jo tām ir ļoti liela virsmas laukuma un tilpuma attiecība [15]. Jāpiebilst, ka plāno kārtiņu vadītspēja strauji mainās saskaroties ar dažādām gāzēm, tādējādi ir iespējams tās izmantot, piemēram, kā lētus sensorus pārtikas un dzērienu svaiguma noteikšanai, jo, tiem bojājoties, gaisā izdalās trimetilamīns [16]. Plāno kārtiņu audzēšanu iespējams veikt, piemēram, ar ķīmisko tvaiku uzklāšanas metodi, molekulārā kūļa epitaksiju, lāzer ablāciju, putināšanu un ASU.

ZnO piemīt arī augstāka noturība pret radiācijas iedarbību, tādēļ to var pielietot arī kosmosa tehnoloģijās un atomreaktoru būvniecībā.

2.2. ZnO struktūra un tās īpašības

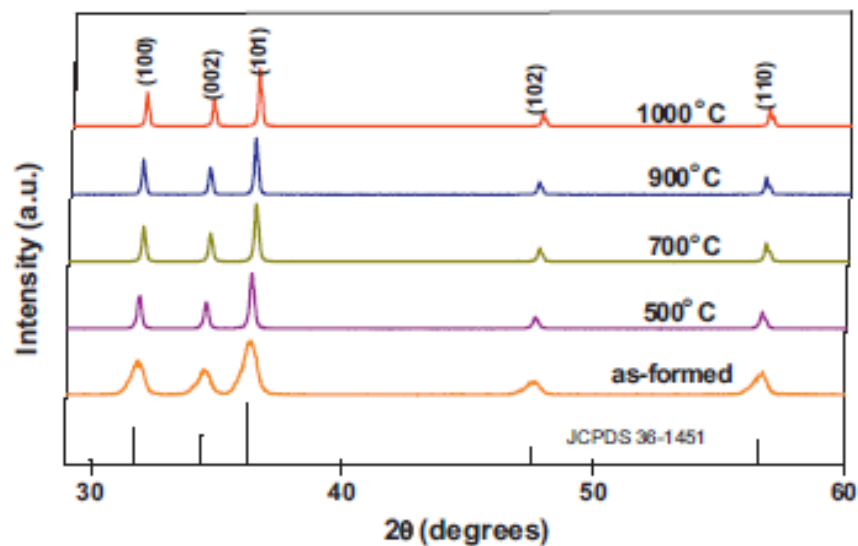
ZnO veselajiem kristāliem piemīt heksagonāla vurcīta sakārtojuma kristāliska struktūra, kurai atbilst režģa parametru vērtības $a = 3.25 \text{ \AA}$ un $c = 5.21 \text{ \AA}$ [16]. Cinka atomi ir izvietoti tetrahedrāli, katrs ir savienots ar četriem skābekļa atomiem, (2.1. att.). Cinka (Zn)

un skābekļa (O) atomu slāņi pārmaiņus sakārtojas viens virs otra, veidojot kristālisku struktūru.



Att. 2.1. Cinka oksīda kristāla struktūra ar norādītiem režģa parametru vrizieniem a un c (skābeklis – zilā krāsā, cinks – pelēkā krāsā) [16]

Cietu vielu plāno kārtiņu struktūras kristāliskuma noteikšanai var izmantot rentgendifraktometriju (2.2. attēls). No iegūtajiem datiem iespējams noteikt rentgendifraktometrijas maksimumus, kas atbilst konkrētām režģa plātnēm ar dažādiem Millera indeksiem h , k un l [17]. Jo augstāki un šaurāki ir maksimumi jo izteiktāka ir vielas kristalizācija.



Att. 2.2. Ar rentgendifraktometrijas palīdzību iegūtie grafiki ZnO pulverim pie dažādām temperatūrām. Katrs maksimums norāda strukturai raksturīgās režģa plātnes; maksimumu sašaurināšanās norāda uz kristāliskuma uzlabošanas [17]

Parasti novērojamas indeksu vērtības ZnO plānajām kārtiņām ir (100), (002) un (101), kas atbilst Brega leņķiem 31.8°, 34.5° un 36.4°.

Režģa parametru aprēķināšanu plātnēm (100) un (002) iespējams veikt pēc formulām [18]:

$$a = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (1.1.) \quad \text{un} \quad c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (1.2.),$$

kur a, c – kristālrežģa parametri, λ – gaismas avota viļņa garums, θ – puse no rentgendifraktometrijā novērotā atstarošanās leņķa.

Izmantojot ar rentgendifraktometriju iegūtos datus, iespējams aprēķināt arī tādus būtiskus lielumus, kā kristālu graudu izmērs un režģa spraugums. Vidējo graudu izmēru iespējams novērtēt, izmantojot Debaja-Šerera vienādojumu [17]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.3.),$$

kur β ir maksimuma platums radiānos, λ ir gaismas avota viļņa garums un θ ir difrakcijas leņķis. Tomēr (1.3.) neņem vērā spraugumu.

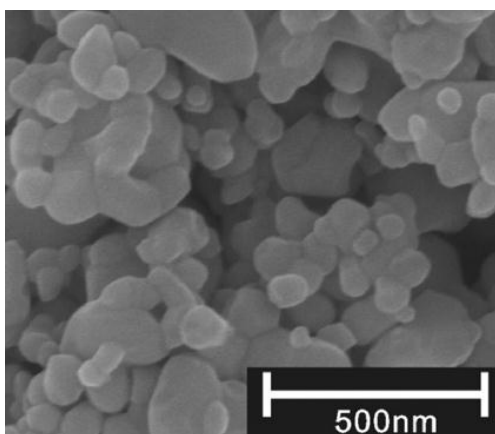
Režģa spraugums ir cieši saistīts ar faktu, ka nanomateriāliem ir raksturīgs liels skaits virsmas atomu, kam pastāv tikai daļa no saitēm, bet pārējās ir brīvas jeb tie nav piesātināti visās koordinātās. Režģa spraugumu iespējams aprēķināt, izmantojot Viljamsona-Halla vienādojumu [18]:

$$\beta \cos\theta = \frac{0,9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (1.4.),$$

kur ε ir režģa spraugums, savukārt pārējie lielumi jau aprakstīti pie izteiksmes 2.3.

Literatūras avotā [17] ar vienādojumiem 1.3. un 1.4. iegūtas graudu izmēra vērtības 14 – 50 nm un sprauguma vērtības 15.4 – 6.8 x 10⁻⁴.

ZnO nanostruktūra bieži tiek pētīta ar skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM). Tāpat kā rentgendifraktometrija, SEM ļauj noteikt vidējo graudu izmēru [18]. Piemēram, vidējais graudu izmērs attēlā 1.3. redzamajā nanostruktūrā sasniedz 80 nm vērtību.



Att.. 2.3. Ar SEM iegūts ZnO nanostruktūras attēls [19]

Vēl viens veids kā noteikt vidējā graudu izmēru un režģā spraugumu ir izmantot WinFit bezmaksas programmatūru, kas balstās uz *Warren-Averbach* aprēķinu metodi [20].

Struktūras parametrs ir lielums, kas nosaka kristālu audzēšanai vispiemērotāko orientāciju. To var aprēķināt, izmantojot ar rentgendifrakciju iegūtos datus un ievietojot tos formulā [21]:

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\left[\frac{1}{N} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl) \right]} \quad (1.5.),$$

kur $I(hkl)$ ir nomērītā intensitāte, $I_0(hkl)$ ir JCPDS standarta intensitāte, N – mērījumu skaits.

Plāno kārtiņu virsmas nelīdzenumus iespējams novērot, izmantojot ASM (atomspēku mikroskopiju) un tās kvantitatīvai raksturošanai tiek aprēķināts vidējais kvadrātiskais virsmas raupjums [22]:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \Delta Z_i^2} \quad (1.6.),$$

kur R_q – vidējais kvadrātiskais virsmas raupjums, ΔZ_i – virsmas nelīdzenumu augstuma novirzes no vidējā profila augstuma vērtības, N – mērījumu skaits.

ZnO struktūras satur vairākus pašvielas punktveida defektus, piemēram, skābekļa vakances vai cinka starpmezglus un atnīvietas [16]. Šo defektu nozīmība saistās ar to, ka tiem ir ļoti liela ietekme uz elektriskajām un optiskajām īpašībām - brīvo elektronu koncentrāciju un kustīgumu, lādiņnesēju dzīveslaiku, luminescences efektivitāti – un tie ir tieši iesaistīti difūzijas mehānismos, kas atbildīgi par kristālu augšanas procesu, apstrādi un izgatavoto ierīču degradāciju.

Skābekļa vakances un cinka starpmezgli bieži tiek saukti par n-tipa vadītspējas ierosinātājiem cinka oksīdā. Tomēr galvenie argumenti šajā jautājumā balstās uz netiešiem pierādījumiem, piemēram, ka elektriskā vadītspēja pieaug, ja skābekļa parciālais spiediens samazinās. Šie apgalvojumi par dabīgajiem pašvielas defektiem kā vadītspējas ierosinātājiem ir tikai hipotēzes, kas nav atbalstītas ar eksperimentāliem novērojumiem.

2.3. ZnO optiskās īpašības

Aizliegtās zonas platuma vērtība cinka oksīdam istabas temperatūrā ir 3.37 eV [18]. Tās vērtību ir iespējams aprēķināt, izmantojot plānas kārtiņas caurlaidības spektru. Vispirms no iegūtā spektra jāaprēķina absorbcijas koeficients [23]:

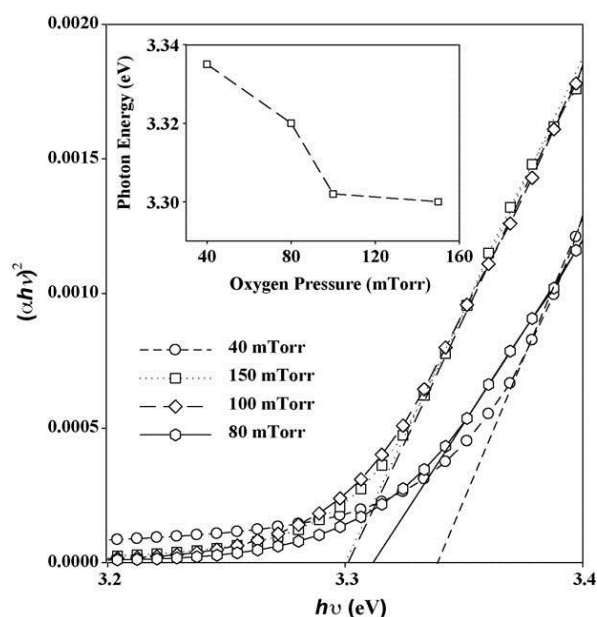
$$\alpha = \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1.7.),$$

kur α – absorbcijas koeficients, T - caurlaidība.

Absorbcijas malā starp absorbcijas koeficientu un aizliegtās zonas platumu pastāv sakarība [17]:

$$(\alpha \cdot hv)^2 \sim (hv - E_g) \quad (1.8.),$$

kur hv ir fotonu enerģija un E_g ir aizliegtās zonas platums. Veicot ekstrapolāciju grafika lineārajā daļā (attēls 2.4.) iespējams vienkārši noteikt aizliegtās zonas platuma vērtības.



Att. 2.4. Aizliegtās zonas platuma vērtību noteikšana pēc absorbcijas grafika. Šajā gadījumā paraugi veidoti pie dažādiem skābekļa spiedieniem un iekšējā grafikā ir attēlota aizliegtās zonas platuma atkarība no skābekļa spiediena [23]

Daudziem materiāliem optiskais blīvums jeb absorbcijas koeficients absorbcijas malā uzrāda eksponenciālu atkarību no fotonu enerģijas. Šo sakarību 1953. gadā ir uzdevis F. Urbahs [18]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_0}\right) \quad (1.9.),$$

kur α_0 ir konstantes, savukārt E_0 ir Urbaha enerģija, kas interpretējama kā amorfā vielā lokalizēto stāvokļu “astes” platums, kas atrodas aizliegtajā zonā [18].

Brīvo eksitonu saites enerģija cinka oksīdam ir 60 meV. Tā uzskatāma par ievērojamu vērtību, salīdzinot ar citiem materiāliem un nodrošina to, ka efektīva eksitonu emisija ZnO var notikt jau istabas temperatūrā. Tas ļauj pozicionēt ZnO kā daudzsološu materiālu optiskajās ierīcēs, kurās izmanto eksitonu efektus [16].

Zaļās gaismas luminescence visizteiktāk notiek zaļās gaismas diapazonā pie viļņa garuma 495 nm. Luminescences centrus izraisošie faktori un mehānisms nav līdz galam izprasti, taču tos visbiežāk saista ar cinka vakancēm. [16]

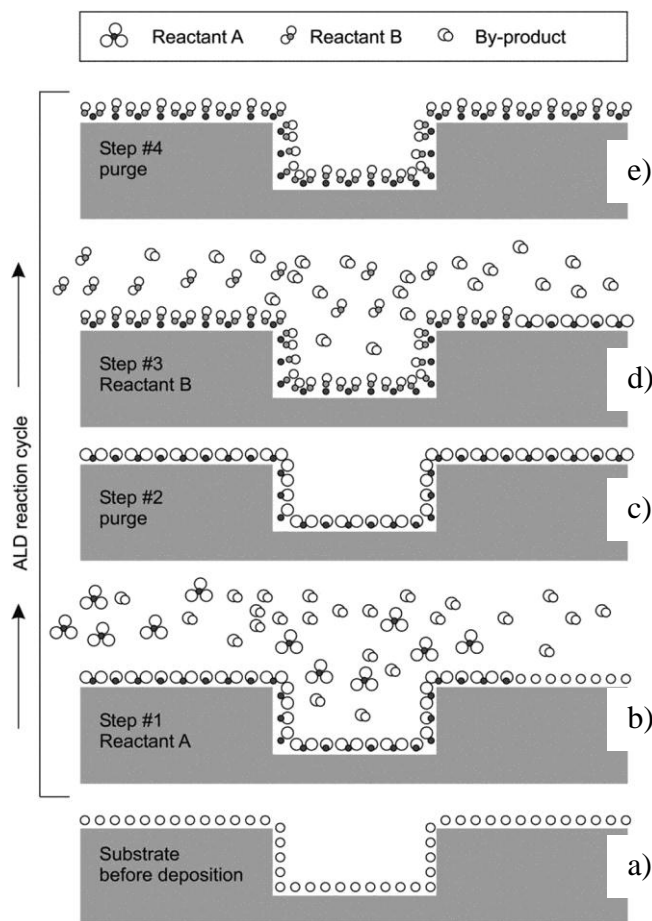
2.4. Plāno kārtiņu uzklāšanas metodes

Līdz mūsdienām ir attīstītas vairākas metodes, ar kurām iespējams uz izveidot ārkārtīgi plānas kārtiņas. Tāda, piemēram, ir sola-gela metode [12], kurā izejvielas tiek sākotnēji izšķīdinātas kādā šķīdinātājā, veidojot „solu”, kas tiek uzklāts uz pamatnes, kur pamazām sabiezē un rodas „gels”. Pēc tam tiek iztvaicēts atlikušais šķīdums un pāri paliek ciets materiāls. Rezultātā materiālā veidojas poras, kas izraisa saraušanos.

Cita metode, ķīmisko tvaiku uzklāšana [13], ļauj ar gāzes fāzē notiekošu ķīmisko reakciju palīdzību aplāt pamatnes ar lielu laukumu, taču tās rezultātu praktiski nav iespējams precīzi paredzēt. Uzklāšanai nepieciešamas arī ļoti augsta temperatūra.

Pastāv vēl arī dažādi citi veidi uzklāšanas metožu, tomēr šajā darbā tika izmantota atomāro slāņu uzklāšana (ASU), kas ļauj uzklāt konformālas un homogēnas plānās kārtiņas pie salīdzinoši zemām temperatūrām un uz praktiski jebkura veida pamatnes. Tās procesu iespējams kontrolēt un iegūstot tieši tādu kārtiņas biezumu, kāds ir nepieciešams [24].

ASU princips balstās uz ķīmiskām reakcijām starp izejvielām, kas notiek atsevišķos virsmas reakciju etapos. Reāģenti tiek glabāti atsevišķi un reakcijas notiek uz virsmas, tas ir, tās nenotiek gāzes fāzē. Katra virsmas reakcija tiek atdalīta ar attīrīšanas posmu, kurā tiek aizvadītas pāri palikušās neizreaģējušās vielas un blakus produkti. Daži ierobežoto reakciju un attīrīšanas posmi, noritot pārmaiņus, veido vienu slāņa uzklāšanas ciklu (attēls 2.5.). Kārtiņas biezumu, kas iegūts viena cikla laikā sauc par cikla pieaugumu. Ja ir zināma šī lieluma vērtība, iespējams viegli iegūt nepieciešamo plānās kārtiņas biezumu, izmantojot atbilstošu ciklu skaitu.



Att. 2.5. Viena ASU cikla vispārīgs piemērs: a) pamatne pirms uzklāšanas sākšanas; b) pirmās izejvielas A pievadīšana; c) pirmā pārpalikumu un blakusproduktu attīrīšana; d) otrās izejvielas B pievadīšana; e) otrā pārpalikumu un blakusproduktu attīrīšana [24]

ASU procesā kā iespējams iegūt plānās kārtiņas no dažādiem materiāliem, piemēram, metāliem, to oksīdiem, nitrīdiem, sulfīdiem un fosfātiem. Galvenokārt metode tiek izmantota metālu oksīdu kārtiņu veidošanā un to uzklāšanas procesā kā reaģentus izmanto metālu savienojumus (halīdus, alkoksīdus utt.) un skābekļa avotu. Visizplatītākais ASU skābekļa avots ir ūdens. Tomēr ir gadījumi, kad tiek izmantots arī skābeklis pats par sevi vai ozons [24].

Izmantojot ASU, plānās kārtiņas iespējams uzklāt gan uz plakanām, gan uz kompleksām struktūrām, tāpēc tai ir ļoti liela nozīme jaunu funkcionālo nanomateriālu attīstībā, kuriem ir būtiski nodrošināt absolūtu saderību starp substrātu un uzklājamo materiālu [24].

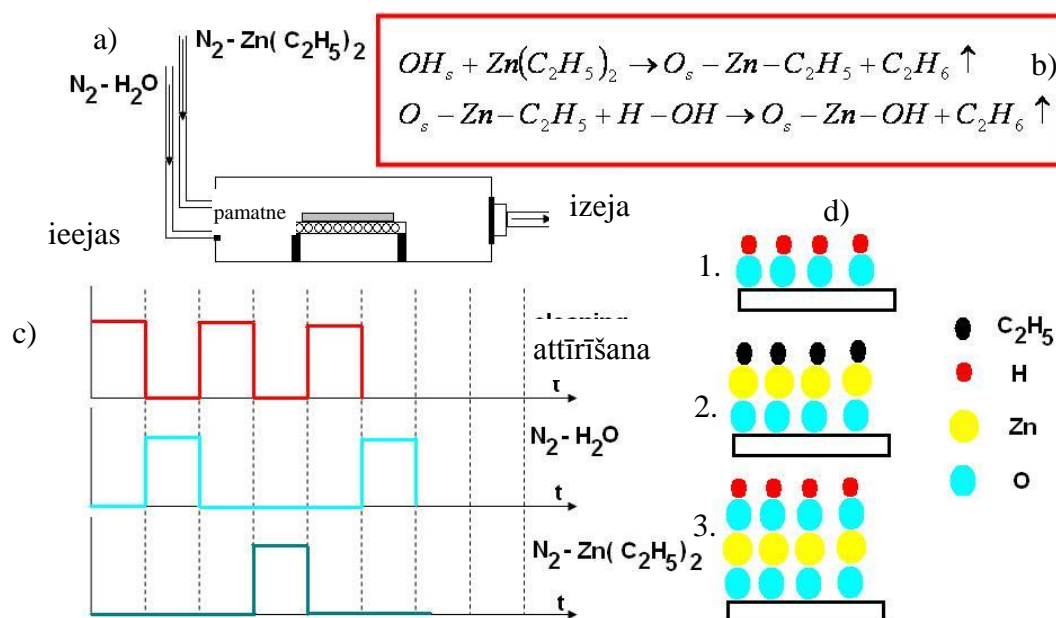
3. EKSPERIMENTĀLO METOŽU APRAKSTS

3.1. Paraugu izgatavošanas process

Šajā darbā pētītie ZnO plāno kārtiņu paraugi tika izgatavoti izmantojot ASU metodi. Uzklāšanas iekārta sastāvēja no divām izejvielu tvertnēm, divām ieplūdēm, katru vienai izejvielai, reakcijas kameras, parauga turētāja, izejas un vakumsūkņa (attēls 3.1.a).

Kā galvenā izejviela tika izmantots dietil cinks (DEZ, $Zn(CH_2CH_3)_2$) ar 95% tīrību, savukārt kā skābekļa avots tika izmantots ūdens. Izejvielu pievades kontrole tika veikta ar katru ieplūdi pievienotu vārstu. Kārtiņas uzklāšana notika uz silīcija pamatnēm, kas uzklāšanas laikā atradās uz parauga turētāja un tika sildītas, lai uzturētu 100 °C temperatūru.

ZnO plānās kārtiņas uzklāšana notika reakcijas kamerā secīgi ievadot DEZ un ūdeni, starpposmos veicot attīrīšanu ar slāpekļa plūsmu. Arī izejvielu pievadīšana notika ar slāpekļa palīdzību, izmantojot to kā nesējgāzi. Vienu depoziācijas ciklu veidoja 0,2 s garš ūdens pievadīšanas impulss, 20 s noritoša adsorbēcija uz pamatnes (uz pamatnes veidojas OH grupas), 40 s attīrīšanas impulss, kam sekoja 2 s DEZ pievadīšanas impulss, 30 s ilgs reakcijas posms un 60 s attīrīšanas impulss (attēls 3.1.b,c). Rezultātā viena uzklāšanas cikla laikā, kas sastāv no šiem soļiem, izveidojās 0.25 nm biezs cinka un skābekļa atomu slānis (attēls 3.1.d). Atkārtojot šo ciklu 100, 200, 500 un 1000 reizes, tika iegūti četri dažādi uz Si pamatnes uzklāti paraugi.



Att. 3.1. a) ASU iekārtas shēma; b) depoziācijas procesā notiekošās ķīmiskās reakcijas; c) depoziācijas soļu laika diagramma; d) viena slāņa atomārās struktūras veidošanās: 1. – uz pamatnes adsorbētas OH grupas, 2. – notikusi reakcija ar DEZ, 3. – izveidojies viens ZnO atomu slānis, virs tā OH grupas, kas nodrošina nākamo reakciju.

3.2. Plāno kārtiņu biezuma mērīšana

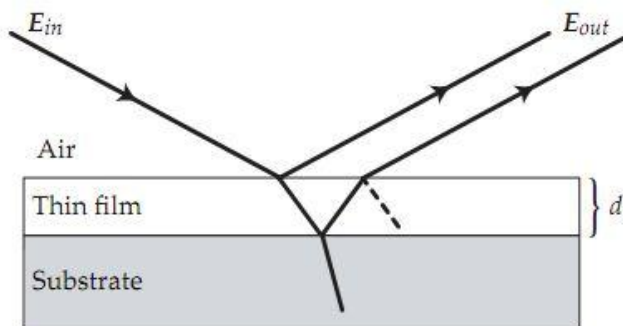
ZnO plāno kārtiņu biezums tika merīts ar divām metodēm: elipsometriju un skenējošu elektronu kūli (SEM).

Elipsometrija ir neinvazīva un nesagraujoša mērījumu metode, kas ļauj iegūt parauga optiskos parametrus, pētot atstarotos gaismas viļņus [25]. Tā balstās uz gaismas polarizācijas relatīvo izmaiņu, tādēļ nav novērojama būtiska atkarība no gaismas intensitātes, vienīgi tai ir jābūt pietiekami lielai, lai nodrošinātu gaismas iedarbību uz paraugu. Parasti tiek izmantots lineāri polarizēts slīpi krītošs gaismas stars, kas atstarojoties maina polarizāciju uz eliptisku, tādēļ šo metodi sauc par elipsometriju. Vienkāršots metodes modelis apskatāms attēlā 3.2., kurā redzamais krītošais gaismas stars E_{in} , gan atstarojas no plānās kārtiņas, gan iziet tai cauri un atstarojas no pamatnes, veidojot starus E_{out} . Zinot plānās kārtiņas un pamatnes refrakcijas koeficientus un nosakot polarizācijas izmaiņu, ir iespējams aprēķināt plānās kārtiņas biezumu d [25]:

$$d = \frac{j \ln(X) \lambda}{4\pi \tilde{n}_1 \cos(\theta_1)} \quad (2.1.),$$

kur d – plānās kārtiņas biezums, j - kompleksā komponente, X – kompleksa kvadrātviendrojuma atrisinājums, kurā savstarpēji sasaistīti 11 parametri, no kuriem divi ir elipsometriskie parametri Ψ un Δ un deviņi ir reāli parametri (reālās un imaginārās triju komplekso refrakcijas indeksu daļas, krišanas leņķis, krītošās gaismas viļņa garums, kārtiņas biezums), λ – krītošās gaismas viļņa garums, \tilde{n}_1 – parauga kompleksais refrakcijas indekss, θ_1 – laušanas leņķis.

Elipsometrijas dati šajā darbā tika iegūti izmantojot elipsometru Semilab GES5E (1.23 – 5eV). Gaismas krišanas leņķis bija 75° , kas ir tuvu silīcija substrāta Brjūstera leņķim, savukārt viļņa garuma vērtība bija no 300 nm līdz 1 μm . Eksperimentā iegūtie dati tika pielāgoti, izmantojot vienslāņa ZnO modeli un Winelli II programmatūru, lai iegūtu kārtiņas biezuma vērtību ar precizitāti augstāku par 0,999 visā viļņu garumu diapazonā.



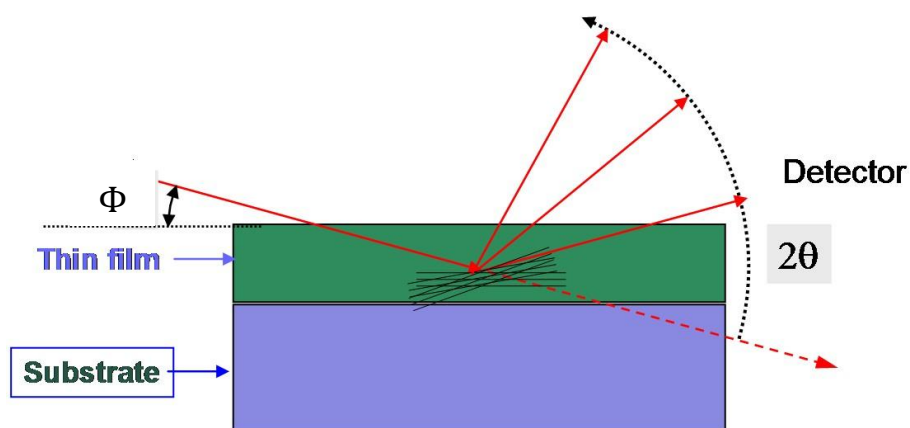
Att. 3.2. Vienkāršots elipsometrijas principa attēlojums [25]

3.3. Struktūras raksturošanas metodes

Maza leņķa rentgendifraktometrijas metode jeb GIXRD izmanto iedarbošanos uz paraugu ar rentgena staru plaknē, kas ir gandrīz paralēla tā virsmai. Tādā veidā stars pārāk nepaplašinās un ir iespējams nodrošināt augstu atstarotā stara detektora leņķisko izšķirtspēju [26].

GIXRD metode ir izstrādāta tieši plāno kārtiņu analīzei un ļauj iegūt informāciju par to iekšējo struktūru (sk. 2.2. nodaļu). Primārais stars ieiet paraugā, krītot ar ļoti nelielu fiksētu leņķi Φ , un no parauga struktūras iegūtā difrakcijas aina tiek ierakstīta ar kustīgu detektoru (attēls 3.3.). Nelielais leņķis liek staram iziet cauri tikpat kā visam paraugam, tādējādi iegūtā difraktogramma satur informāciju tikai par plānās kārtiņas struktūru un tiek novērsta substrāta ietekme uz mērījumu rezultātiem.

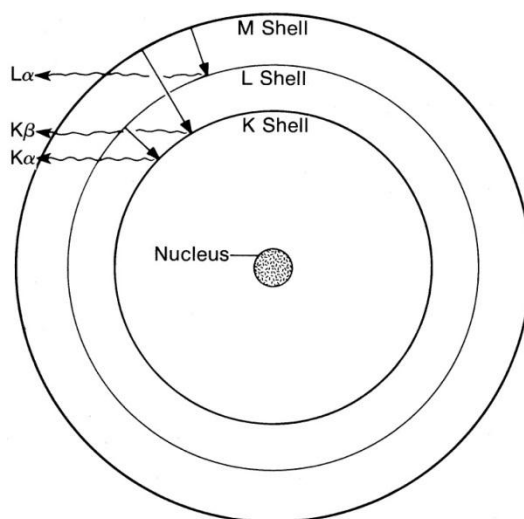
Šajā darbā analizētie dati tika iegūti ar Bruker D5000 difraktometru, izmantojot rentgenstarus ar krišanas leņķi $\Phi = 0,5^\circ$. Detektora skenēšanas diapazons bija $25 - 50^\circ$, bet skenēšanas ātrums - $0.25^\circ/\text{min}$.



Att. 3.3.: Rentgendifraktometrijas princips [27]

Paraugu ķīmisko sastāvu iespējams noteikt analizējot informāciju par raksturīgo rentgenstaru emisiju elektronu staram skenējot paraugu. Emitēto rentgenstarojumu fiksē un identificē ar SEM pievienotu detektoru. Šo metodi sauc par disperso enerģiju rentgenstaru spektroskopiju un tās princips aplūkojams attēlā 3.4. [28].

Plāno kārtiņu virsmas attēli un disperso enerģiju dati tika iegūti ar Hitachi S-4800 skenējošo elektronu mikroskopu (paātrinājuma spriegums – 1kV, izšķirtspēja – 1.4/2.0 nm), kuram bija pievienots EDX detektors.



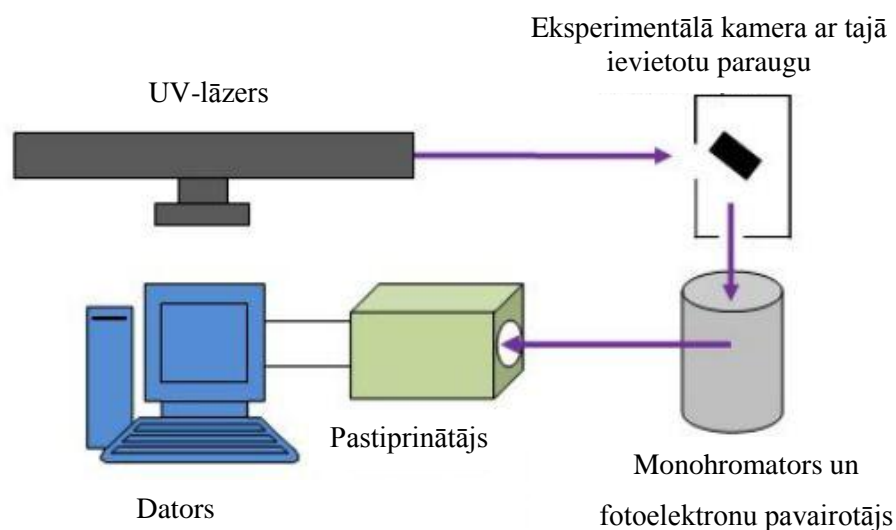
Att. 3.4.: Elektronu pārejas atomā, kas ļauj veikt EDX analīzi [29]

ASM jeb atomspēku mikroskopija ir būtiska metode materiālu izpētē nanomērogā, jo tā ļauj iegūt datus par struktūru virsmu ar ļoti augstu izšķirtspēju [22]. Darbā ar Asylum Research MFP-3D atomspēku mikroskopu iegūtie dati tika izmantoti virsmas raupjuma aprēķināšanai (1.6.). Mikroskops darbojās punktēšanas metodes režīmā un mērījumu veikšanā tika izmantota silīcija svira. Iegūto attēlu izmērs ir $3 \times 3 \mu m$.

3.4. Optisko parametru raksturošanas metodes

Caurlaidības spektrs tika uzņemts ar UV – redzamās gaismas spektrofotometru Shimadzu UV-1700 spektrālajā rajonā no 300 – 1100 nm, lietojot 1 nm soli.

Paraugu fotoluminescence tika analizēta vadoties pēc eksperimentālās shēmas, kas redzama attēlā 3.5. Tā tika novērota 370 – 800 nm viļņu garuma diapazonā. Luminescences ierosināšana tika veikta ar cietvielas lāzera avotu (Nd:YAG, LCS-DTL-374-QT, Krievija, 355 nm, 19mW/cm²). Lāzera stars tika fokusēts uz paraugu, kas ievietots eksperimentālajā kamerā. Fotoluminescences signāls tika virzīts caur monohromatoru un pastiprināts ar fotoelektronu pavairotāju. Rezultējošais starojums tika pēc vajadzības pastiprināts un reģistrēts datorā.



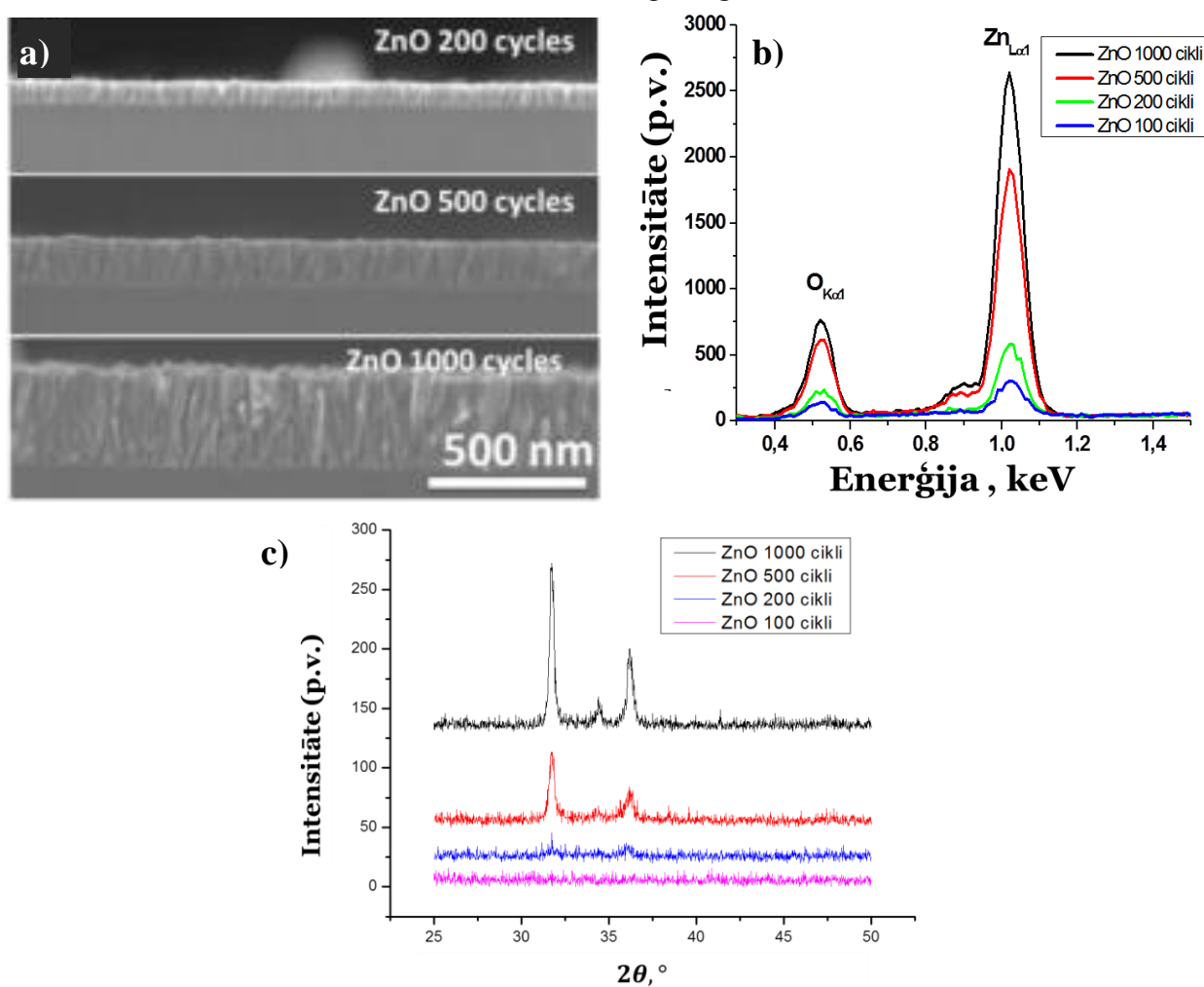
Att. 3.5.: Fotoluminescences mērījumu eksperimentālā shēma [30]

4. NODAĻA. REZULTĀTU ANALĪZE UN DISKUSIJA

4.1. ZnO plāno kārtiņu struktūras īpašības

Morfoloģiskās un struktūras īpašības ar ASU tehnoloģiju uzklātajām plānajām kārtiņām tika pētīta ar SEM, EDX, elipsometrijas un GIXRD metodēm (sk. 2. nodaļu).

Attēlā 4.1. a. ir redzami ar SEM iegūtie šajā darbā pētīto uz Si pamatnēm uzklāto ZnO plāno kārtiņu šķērsgrīzumu attēli. Tajos ir novērojams, ka substrātus izdevies pārklāt ar konformālām plānajām kārtiņām, kuru virsma kļūst arvien rupjāka un ar izteiktākiem nelīdzenumiem līdz ar ciklu skaita un biezuma pieaugumu.



Att. 4.1.: a) Uz Si substrātiem ar dažādu ciklu skaitu (200, 500, 1000) iegūto plāno kārtiņu SEM šķērsgrīzumu attēli; b) EDX un c) GIXRD dati

Ar elipsometriju un SEM iegūtās ZnO plāno kārtiņu biezumu vērtības ir aplūkojamas tabulā 3.1. Redzams, ka ticamāki rezultāti ir iegūti ar elipsometriju, jo to pēc mērījumu standartnovirzes noteiktās kļūdas ir mazākas. Turklāt uzrādītie plāno kārtiņu biezumi (25, 49.8, 124 un 250 nm) ļoti precīzi atbilst nodaļā 2.1 norādītajam cikla pieaugumam 2.5 Å.

4.1. tabula.

Plāno kārtiņu paraugu biezumi, kas iegūti ar SEM un elipsometriju, un Zn un O koncentrācijas paraugā, mērītas ar EDX metodi

Uzklāšanas ciklu skaits	Kārtiņu biezums (nm), mērot ar elipsometriju	Kārtiņu biezums (nm), mērot ar SEM	O koncentrācija (%)	Zn koncentrācija (%)	O/Zn attiecība
100	25.0 ± 1.5	23.0 ± 2.6	66	33	2
200	49.8 ± 1.9	45.0 ± 3.1	63	37	1.7
500	124.0 ± 2.1	120.0 ± 4.2	58	42	1.38
1000	250.0 ± 2.4	241.0 ± 4.6	56	44	1.27

EDX mērījumi (attēls 4.1.b) tika veikti, lai noteiktu paraugu ķīmisko sastāvu. Ir redzams, ka skābekļa un cinka attiecība O/Zn ir lielāka par 1. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka uz virsmas ir palikušas OH⁻ grupas un to, ka cinks ir tikai daļēji hidroksilējies, atstājot ZnO(OH) savienojumus. Tam par iemeslu var uzskatīt nepietiekamu attīrīšanas posma garumu pēc ūdens pievadīšanas pie attiecīgās temperatūras, šāda problēma ir novērota arī iepriekš [31]. Lai vai kā, ir novērojams arī tas, ka O/Zn attiecība samazinās, pieaugot kārtiņas biezumam (tabula 4.1.).

Paraugu GIXRD spektri ir redzami attēlā 4.1.c. Tiek novērots, ka plānākajos paraugos (25 nm) rentgenstaru difrakcija nenotiek. Tā iemesls var būt tikai zema rentgenstaru jutība, ko savukārt var izraisīt tas, ka kārtiņai piemīt amorfa struktūra vai graudi ir pārāk mazi (< 4 nm). Biezumam palielinoties līdz 49.8 nm, var novērot nelielu rentgendifrakcijas maksimumu parādīšanos pie $2\theta = 31.74$ un 36.22° , kas atbilst (100) un (101) plaknēm. Biezākajām kārtiņām (124 un 250 nm) pie šīm pašām vērtībām novērojami īpaši izteikti maksimumi. No šiem spektriem tika aprēķinātas vidējās režģa parametru vērtības: $a=0.325$ nm un $c=0.52$ nm. Būtiskas izmaiņas pie dažādiem biezumiem netika novērotas.

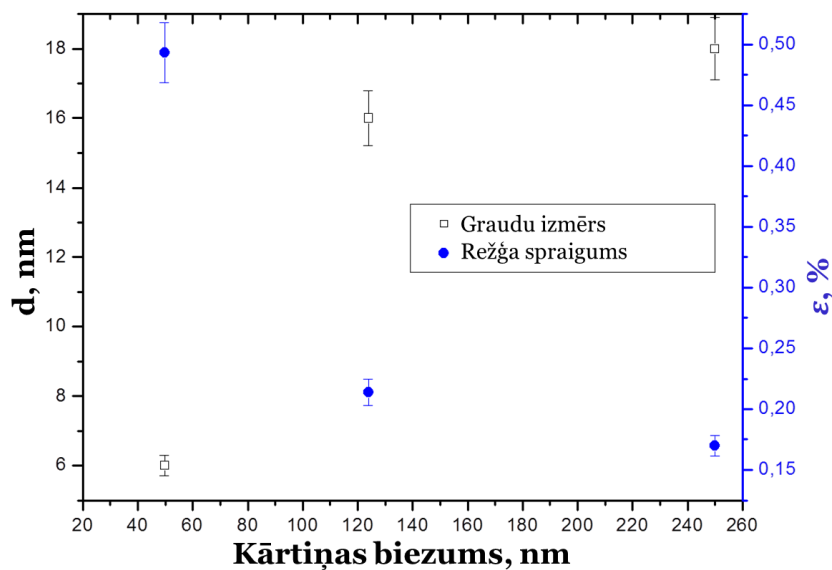
Struktūras koeficienti tika aprēķināti paraugiem ar biežumu 49.8, 124 un 250 nm, saskaņā ar (1.5.), un kā kristālu audzēšanai piemērotākais virziens tika noteikts (100) ar attiecīgajām vērtībām 1.34, 1.66 un 2.13 (tabula 4.2.).

4.2. tabula.

Struktūras koeficientu vērtības

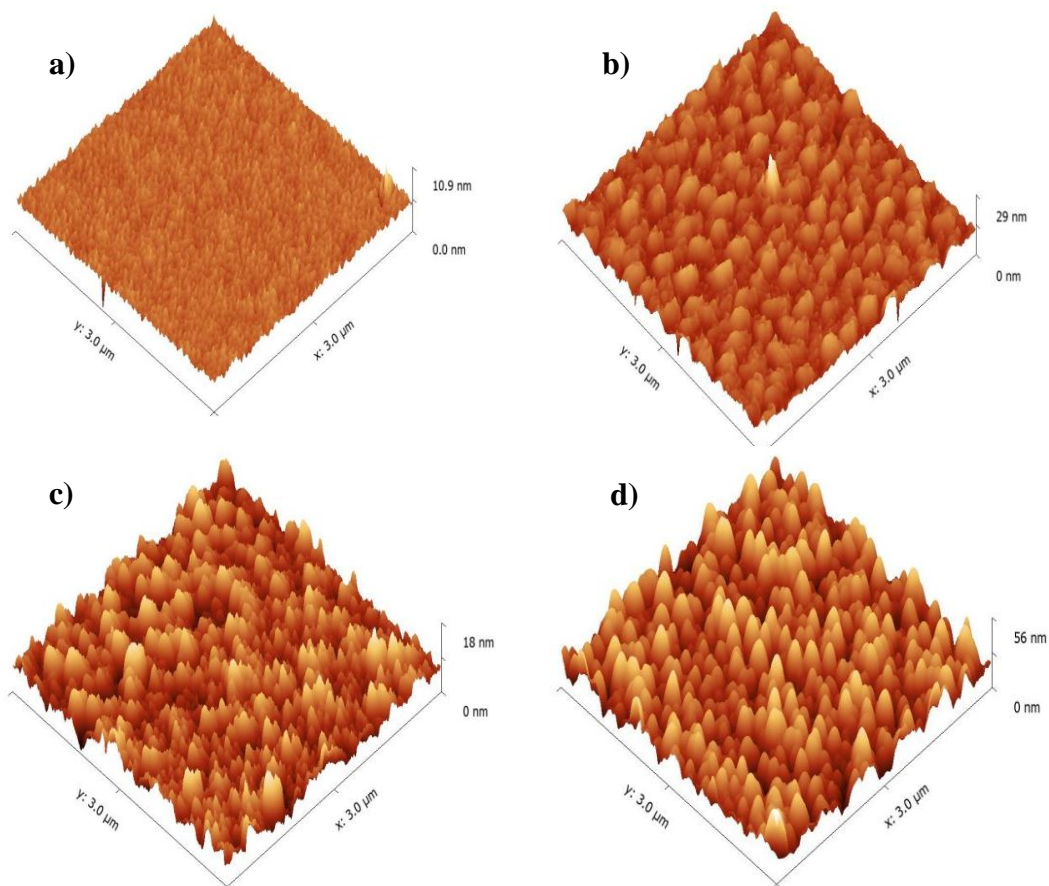
Ciklu skaits	h	k	l	Struktūras koeficients
200	1	0	0	1.34
	0	0	2	0.74
	1	0	1	0.92
500	1	0	0	1.66
	0	0	2	0.24
	1	0	1	0.49
1000	1	0	0	2.13
	0	0	2	0.35
	1	0	1	0.52

Ar programmu WinFit iegūtās graudu izmēru un režģa sprauguma vērtības ZnO plānajām kārtiņām attēlotas attēlā 4.2. un ir redzams, ka, pieaugot kārtiņas biežumam pieaug arī graudu izmērs, savukārt spraugums samazinās.



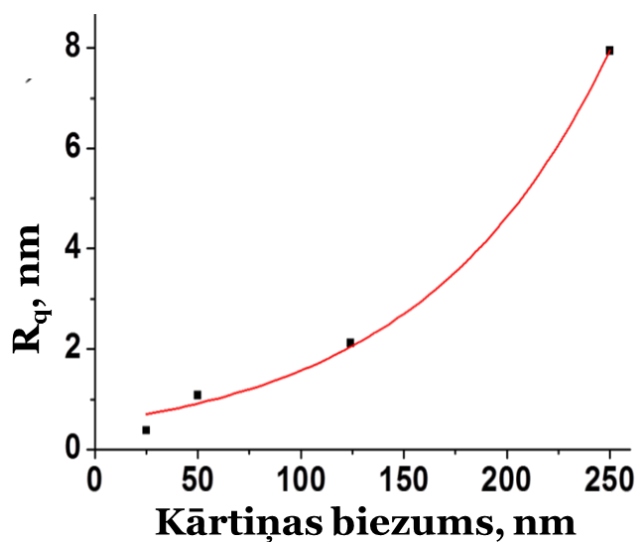
Att. 4.2.: Režģa sprauguma un graudu izmēra atkarība no plānās kārtiņas biežuma

Virsmas morfoloģija tika pētīta izmantojot atomspēku mikroskopiju (attēls 4.3.).



Att. 4.3.: Paraugu ASM attēli – a) 25 nm; b) 49.8 nm; c) 124 nm; d) 250 nm

Vidējā kvadrātiskā virsmas raupjuma vērtība, kas aprēķināta no ASM datiem (1.6.), norāda uz nelineāru virsmas raupjuma pieaugumu, palielinoties kārtiņas biežumam (attēls 4.4.).

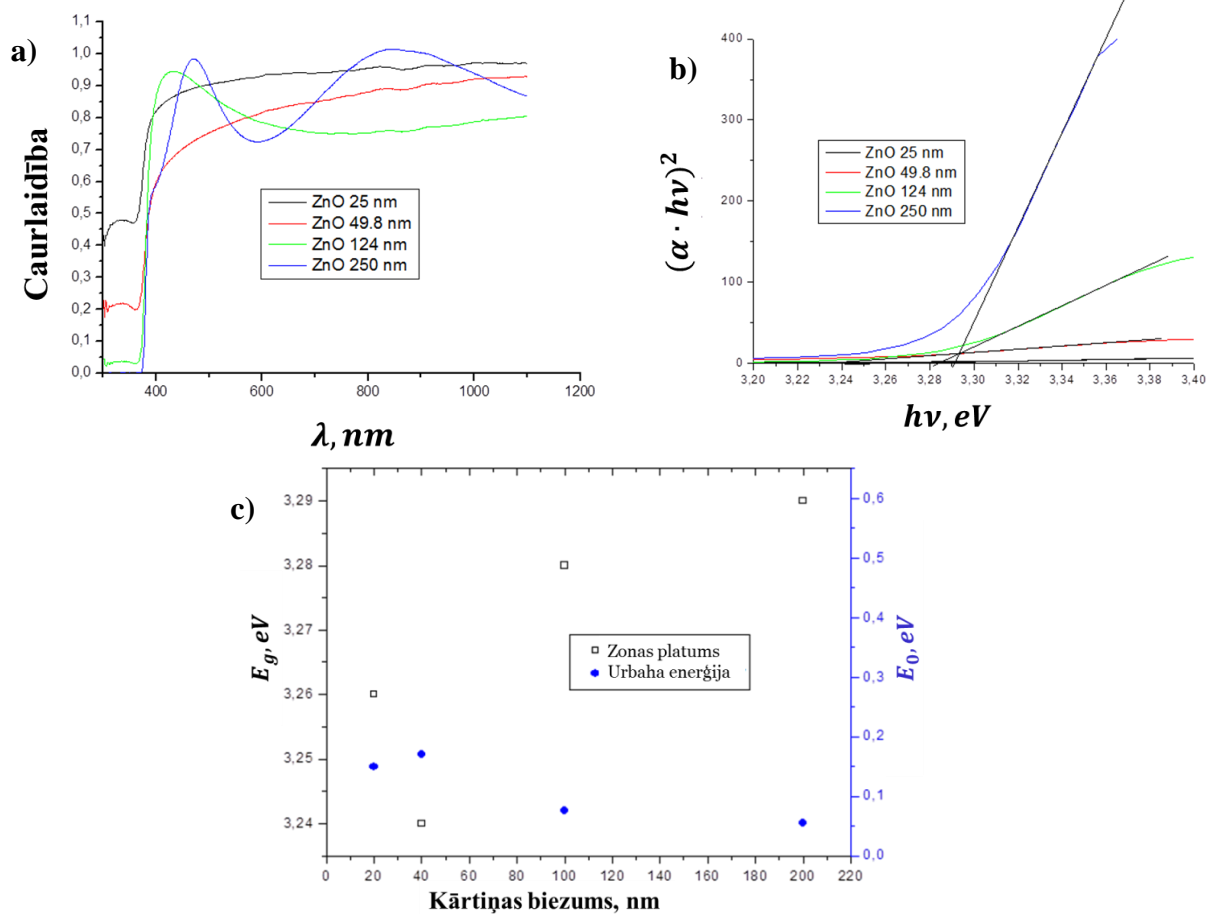


Att. 4.4.: Vidējā kvadrātiskā virsmas raupjuma atkarība no kārtiņas biežuma

Rezultātā var secināt, ka ZnO plāno kārtiņu īpašības ir tieši atkarīgas no uzklāšanas ciklu skaita jeb biezuma. Ja ciklu skaits ir mazāks par 100, iegūtie paraugi uzrāda īpašības, kas ir raksturīgas amorfām struktūrām, jo kārtiņas virsma ir gluda un nenotiek izteikta rentgendifrakcija. Biezāku kārtiņu audzēšana izraisa kristāliskās struktūras uzlabošanos, par ko var spriest pēc rentgendifrakcijas maksimumiem un struktūras koeficienta, graudu izmēra palielināšanos (maksimumu sašaurināšanās) un režģa sprauguma samazināšanās. Kopumā kārtiņas biezuma palielināšanās veicina arī labi izšķiramu virsmas nelīdzenumu augšanu vertikālā virzienā un eksponenciālu raupjuma pieaugumu.

4.2. ZnO plāno kārtiņu optiskās īpašības

Darbā izmantotajiem paraugiem nomērītie caurlaidības spektri ir redzami attēlā 4.5.a. ZnO plānajām kārtiņām, kuru biezums ir mazāks par 100 nm, tiek novērots, ka tās ir caurspīdīgas 500 – 1100 nm viļņa garumu diapazonā. Tām, kas bija biezākas par 100 nm, ir novērojami caurlaidības maksimumi un minimumi.

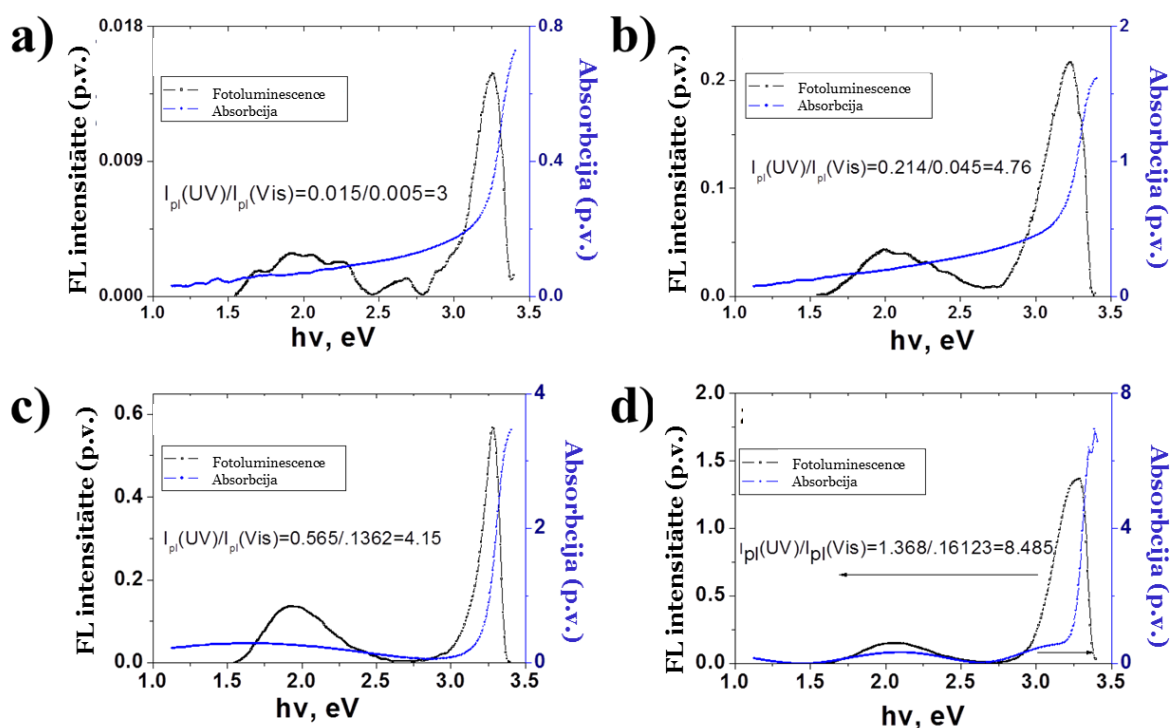


Att. 4.5: a) paraugu caurlaidības spektri; b) aizliegtās zonas platuma noteikšana; c) aizliegtās zonas platuma un Urbaha enerģiju atkarība no parauga biezuma

Plāno kārtiņu aizliegtu zonu platumi tika noteikti no grafika, kā parādīts attēlā 4.5.b., izmantojot formulu (1.8.). Iegūtās vērtības ir zemākas, nekā ZnO raksturīgā aizliegtās zonas vērtība (3.37 eV) [1], kā iemesls visticamāk ir pastāvošie punktveida defekti. Tika novērota arī netipiska aizliegtās zonas platuma vērtības atkarība no graudu izmēra – tiem pieaugot kopā ar kārtiņas biezumu, palielinājās arī zonas platums (4.5.c att.).

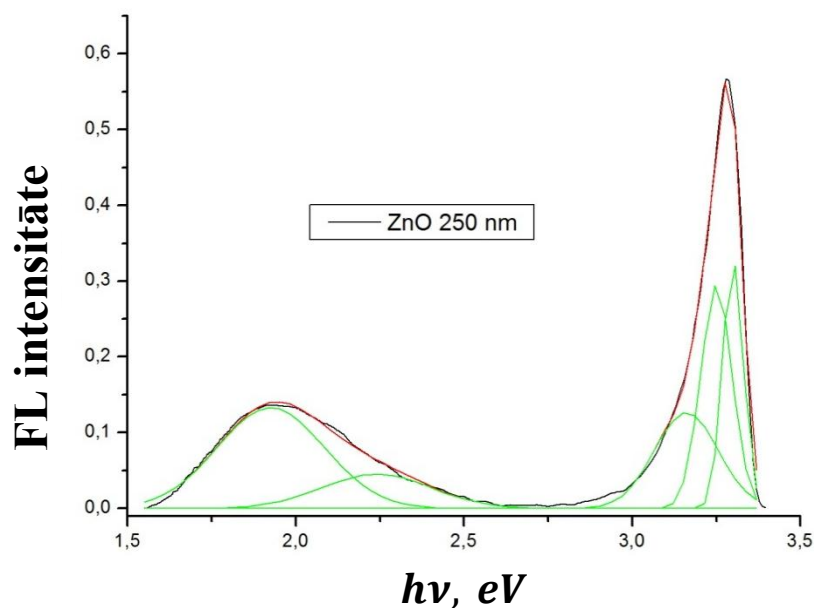
Urbaha enerģijas analizētajiem paraugiem tika noteiktas pēc formulas (1.9.). To atkarība no kārtiņas biezuma redzama attēlā 4.5.c. Urbaha enerģija samazinās līdz ar biezuma pieaugumu, kas arī liecina par kristalizācijas norisi paraugā. Šis secinājums precīzi saskan ar no XRD secināmajām ZnO plāno kārtiņu īpašībām.

Visu darbā pēfīto paraugu fotoluminescences spektram tika novērota UV (aptuveni 3.03 – 3.3 eV) un redzamās gaismas (aptuveni 1.8. – 2.28 eV) emisija, kas aplūkojama attēlos 4.6. a-d. Tās intensitāte pieaug līdz ar kārtiņu biezuma palielināšanos, kas varētu būt pamatojama ar ZnO materiāla kopējā daudzuma pieaugumu [32]. Aprēķinot 355 nm viļņu garuma lāzera penetrācijas dziļumu paraugos (40 – 44 nm), skaidrs, ka šiem paraugiem fotoluminescenci nosaka gan tilpums, gan virsma, savukārt biezākajiem paraugiem emisiju nodrošina tikai virsmai tuvākais tilpuma apgabals. Tādējādi pastāv iespēja, ka struktūra un graudu izmērs spēlē būtisku lomu emisijas nodrošināšanā.



Att. 4.6.: Fotoluminescences un absorbcijas spektri darbā izmantotajiem ZnO plāno kārtiņu paraugiem ar dažādiem biezumiem: a) 25 nm, b) 49.8 nm, c) 124 nm, d) 250 nm

Fotoluminescences spektri tika apstrādāti ar datorprogrammu Origin 7.0, katru maksimumu pielāgojot ar Gausa funkciju (attēls 4.7.). Iegūto absorbcijas un fotoluminescences maksimumu vērtības apkopotas tabulā 3.3. Veiktā analīze norāda, ka absorbcijas malas apgabalā fotoluminescence ir saistīta ar zonas-zonas pārejām (3.29 – 3.31 eV). Novērotā emisija radusies elektronu pārejā no vadītspējas zonas uz valences zonu [34]. Pīķi pie vērtībām 3.21 – 3.24 eV rodas zonas-astes stāvokļu pastāvēšanas dēļ cinka oksīdā [27].



Att. 4.7.: Fotoluminescences spektra pielāgošana ar Gausa funkcijām 250 nm biežam paraugam

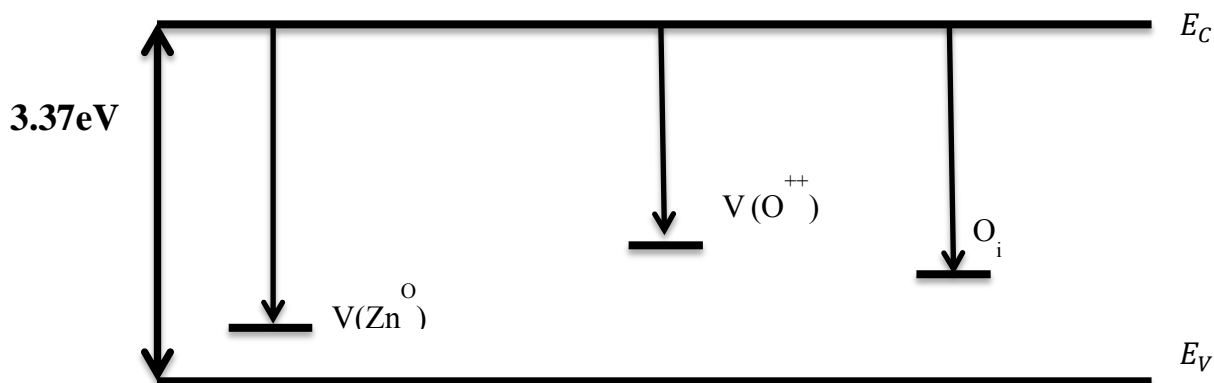
Tabula 4.3.

Absorbcijas un fotoluminescences pīķu atrašanās vietas ZnO kārtiņām ar dažādiem biežumiem. Aprēķinu kļūda 0.015 – 0.03 eV

ZnO kārtiņu biežumi (nm)	Maksimumu pozīcijas				
	V(O ⁺) (eV)	(O _i) (eV)	V(Zn ⁰) (eV)	Zonu-astu stāvokļi (eV)	Zonas-zonas pārejas (eV)
25	2.01	2.21	3.08	3.21	3.29
49.8	1.97	2.25	3.09	3.22	3.30
124	1.89	2.12	3.14	3.24	3.29
250	2.01	2.25	3.13	3.23	3.31

UV gaismas diapazona maksimumi 3.08 – 3.14 eV intervālā atbilst neitrālu cinka vakanču radītajiem defektiem [35]. Redzamās gaismas emisija no paraugiem saistās ar punktveida defektu pastāvēšanu [36]. Pīķi, kas novērojami intervālā 2.21 – 2.25 eV veidojas

skābekļa starpmezglu ietekmē [37, 38]. Balstoties uz literatūras avotiem, emisija pie 1.9 – 2eV atbilst divkārtši jonizētām skābekļa vakancēm [39]. Shematisks attēlojums vakanču un starpstāvokļu radītajiem defektiem aizliegtajā zonā aplūkojams attēlā 4.8. Iegūtie fotoluminescences spektri uzrādīja labu saskaņu ar pētītajiem absorbcijas spektriem, jo tajos ir novērojamas astes un pīķi intervālā no 3.2 – 1.78 eV, kurus izraisījušas pārejas starp defektu stāvokļiem, valento un vadītspējas zonu (attēls 4.5. a-d) [35].



Att. 4.8.: Darbā pētītajās ZnO plānajās kārtiņās pastāvošo vakanču un starpstāvokļu radītie aizliegtās zonas defekti ($V(Zn^0)$ – cinka vakance, $V(O^{++})$ – divkārtši jonizēta skābekļa vakance, O_i – skābekļa starpmezgls, E_c – vadītspējas zona, E_v – valences zona)

4.3. Saistība starp paraugu optiskajām un elektriskajām īpašībām

ZnO plāno kārtiņu optiskās īpašības nosaka struktūras parametri (graudu izmērs, stehiometrija utt.). Ciešo saistību starp kristālisko struktūru un paraugu fotoluminescenci var raksturot ar UV un redzamās gaismas intensitāšu attiecību [14a].

Šajā darbā aprēķinātā UV/redzamā starojuma attiecība ZnO plāno kārtiņu fotoluminescencē pieauga līdz ar biezuma pieaugumu, kas var tikt skaidrots ar šādiem efektiem:

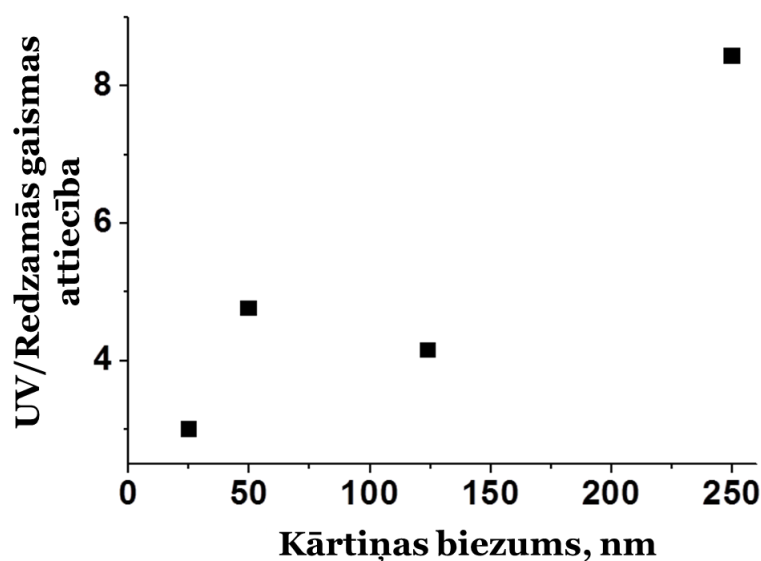
- a) stehiometrijas un ZnO kristāliskās struktūras uzlabošanās;
- b) graudu izmēra pieaugums un punktveida defektu koncentrācijas samazināšanās;
- c) virsmas saišu deformācijas samazināšanās, ko izraisa graudu izmēra augšana;

Struktūras analizēšana ar rentgendifraktometriju norāda uz izteiktāku kristālisko struktūru, ja pieaug kārtiņas biezums. Enerģijas dispersās analīzes mērījumi norāda uz O/Zn attiecības monotonu samazināšanos līdz ar kārtiņas pieaugšanu, tomēr tā tik un tā visiem

paraugiem pārsniedza vērtību 1, norādot uz to, ka paraugu sastāvā pārsvarā ir skābeklis. Kārtnās, kuras ir bagātas ar cinka vakancēm, var pastiprināti veidoties skābekļa starpmezgli un skābekļa starpspraugu atomi [38a]. Skābeklis var arī lokalizēties uz graudu robežvirsmām, radot negatīvus virsmas lādiņus [35] un izzušanas slāni. Izzušanas slāni veidojošais elektriskais lauks stimulē eksitonu disociāciju cinka oksīdā vai to migrāciju uz graudu tilpumu [40].

Absorbcijas spektru analīze norāda uz defektu stāvokļu klātbūtni ZnO plāno kārtnās aizliegtajās zonās. Fotoluminescences spektru analīze ar skābekli bagātākajos paraugos ļauj identificēt neitrālo cinka vakanču un skābekļa starpmezglu defektus, kas labi saskan ar EDX rezultātiem. Divkārsi jonizētās skābekļa vakances arī tika noteiktas no paraugu fotoluminescences spektriem, norādot uz virsmas efektu nozīmi emisijas spektru veidošanā.

Kārtnās biezuma pieaugums stimulē kristāliskās struktūras uzlabošanos un Urbaha enerģijas samazināšanos. Graudu izmēra pieaugums izraisa aktīvās virsmas laukuma samazināšanos un ietekmē arī uz graudu virsmas adsorbētā skābekļa koncentrāciju. Līdz ar to, virsmas joslas deformācija un izzušanas slāņa samazināšanās, rezultējas UV/redzamās gaismas attiecības pieaugumā (attēls 4.9.).



Att. 4.9.: UV un redzamās gaismas intensitāšu attiecība ZnO plāno kārtnās paraugos ar dažādiem biezumiem

Elektroni un caurumi, kurus rada optiski ierosinātas zona-zona pārejas izzušanas slānī, ir atdalīti ar spēcīgu elektrisko lauku [41]. Caurumi pārvietojas uz virsmu un samazina saišu deformāciju. Miera stāvoklim raksturīgs līdzsvars starp caurumu plūsmu uz virsmu un elektronu pārvietošanos no tilpuma uz virsmu pāri barjerai [41b]. Virsmai tuvais elektriskais lauks un izzušanas slāņa platums samazinās un fotoluminescence pastiprinās. Negatīvos

lādiņus un augšupejošo zonu izliekumu galvenokārt izraisa adsorbētās molekulas [41]. Avotā [39] ir teikts, ka izzušanas slāņa samazināšanās ZnO nanostrukturās var stimulēt pārejas starp neitrālajām, vienkārši un divkārši jonizētām skābekļa vakancēm, kurām seko redzamā starojuma nobīde uz īsviļņu pusi. Neitrālās skābekļa vakances tika konstatētas kristālu tilpumā, kamēr divkārši jonizētās vakances atradās izzušanas apgabalā.

Tomēr šajā darbā netika novērota ne UV gaismas nobīde uz redzamās gaismas diapazonu, ne emisijas maksimumi, kas atbilstu neitrālajām skābekļa vakancēm. UV un redzamās gaismas attiecība ļauj atšķirt cinka oksīda graudus, kas ir pilnībā vai daļēji izzuduši [13, 39]. Līdz šim aprakstītās sakarības attiecas uz situāciju, kad UV un redzamās gaismas intensitāšu attiecība ir lielāka par 1. Tas varētu būt saistīts ar daļēji izzudušajiem graudiem. Var pieņemt, ka ar skābekli bagātās vides dēļ skābekļa vakances varētu veidot punktveida defektus galvenokārt virsmas apgabalā. To koncentrācija graudu tipumā ir nenozīmīga, tādēļ izzušanas slāņa platuma izmaiņas neietekmē to emisiju.

5. SECINĀJUMI

1. ZnO paraugiem ar plānās kārtiņas biezumu mazāku par 50 nm ir amorfa struktūra;
2. Visi paraugi ir nestehiometriski un bagāti ar skābekli. Skābekļa pārsvaru izraisa tā starpmezglu, cinka vakanču pastāvēšana un skābekļa adsorbcijas uz parauga virsmas;
3. Plānās kārtiņas audzēšana palielina graudu izmēru, samazina režģa nostiepumu (lattice strain) un uzlabo struktūras kristalizāciju;
4. Aizliegtās zonas platuma vērtības plānās kārtiņās ir mazākas nekā veselam kristālam (3.37 eV), tomēr tā pieaug, palielinoties kārtiņas biezumam un kristāliskumam;
5. Ultravioletās gaismas fotoluminescentā emisija pastiprinās līdz ar kārtiņas biezuma palielināšanos, ko izraisa izzušanas slāņa samazināšanās;
6. Ultravioletās un redzamās gaismas intensitāšu attiecība fotoluminescencē ir būtisks kritērijs ātrai kristalizācijas kvalitātes noteikšanai ZnO plānajās kārtiņās;

6. IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98* (4).
2. Chou, S. M.; Teoh, L. G.; Lai, W. H.; Su, Y. H.; Hon, M. H., ZnO : Al thin film gas sensor for detection of ethanol vapor. *Sensors* **2006**, *6* (10), 1420-1427.
3. Zhao, Z.; Lei, W.; Zhang, X.; Wang, B.; Jiang, H., ZnO-Based Amperometric Enzyme Biosensors. *Sensors* **2010**, *10* (2), 1216-1231.
4. Srivastava, J. K.; Agarwal, L.; Bhattacharyya, A. B., ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF LITHIUM-DOPED ZNO FILMS. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, *136* (11), 3414-3417.
5. (a) Elias, J.; Bechelany, M.; Utke, I.; Erni, R.; Hosseini, D.; Michler, J.; Philippe, L., Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells. *Nano Energy* **2012**, *1* (5), 696-705; (b) Elias, J.; Levy-Clement, C.; Bechelany, M.; Michler, J.; Philippe, L., Well ordered Hollow Urchin-like ZnO by Electrodeposition. In *Electroless Deposition Principles, Activation, and Applications*, Djokic, S.; Stickney, J. L., Eds. 2011; Vol. 33, pp 67-73; (c) Elias, J.; Levy-Clement, C.; Bechelany, M.; Michler, J.; Wang, G.-Y.; Wang, Z.; Philippe, L., Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition. *Advanced Materials* **2010**, *22* (14), 1607-+.
6. Bae, H. S.; Im, S., Ultraviolet detecting properties of ZnO-based thin film transistors. *Thin Solid Films* **2004**, *469-470* (0), 75-79.
7. Chu, S.; Olmedo, M.; Yang, Z.; Kong, J.; Liu, J., Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si. *Applied Physics Letters* **2008**, *93* (18).
8. Bechelany, M.; Toury, B.; Brioude, A.; Bernard, S.; Comu, D.; Miele, P., Preparation of ZnO nanoparticles localized on SiC@SiO₂ nanocables by a physical templating method. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29* (5), 863-867.
9. Bechelany, M.; Amin, A.; Brioude, A.; Cornu, D.; Miele, P., ZnO nanotubes by template-assisted sol-gel route. *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, *14* (8).
10. (a) Marichy, C.; Bechelany, M.; Pinna, N., Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications. *Advanced Materials* **2012**, *24* (8), 1017-1032; (b) Raghavan, R.; Bechelany, M.; Parlinska, M.; Frey, D.; Mook, W. M.; Beyer, A.; Michler, J.; Utke, I., Nanocrystalline-to-amorphous transition in

nanolaminates grown by low temperature atomic layer deposition and related mechanical properties. *Applied Physics Letters* **2012**, *100* (19).

11. (a) Prajapati, C. S.; Sahay, P. P., Alcohol-sensing characteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2011**, *160* (1), 1043-1049; (b) Flickyngerova, S.; Tvarozek, V.; Gaspierik, P., ZINC OXIDE - A UNIQUE MATERIAL FOR ADVANCED PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS. *Journal of Electrical Engineering-Elektrotechnicky Casopis* **2010**, *61* (5), 291-295.

12. P. Sagar, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, H.Okada, A. Wakahara, A. Yoshida, Photoluminescence and absorbtion in sol-gel derived ZnO films 2007, *Journal of luminescence* *126*, 800-806.

13. Fay, S.; Shah, A., Zinc Oxide Grown by CVD Process as Transparent Contact for Thin Film Solar Cell Applications. In *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Ellmer, K.; Klein, A.; Rech, B., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2008; Vol. 104, pp 235-302.

14. (a) Jin, B. J.; Woo, H. S.; Im, S.; Bae, S. H.; Lee, S. Y., Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* **2001**, *169*, 521-524; (b) Zandi, S.; Kameli, P.; Salamati, H.; Ahmadvand, H.; Hakimi, M., Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method. *Physica B-Condensed Matter* **2011**, *406* (17), 3215-3218.

15. C. Jagadish, S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, thin films and Nanostructures 2006, Foreword, page vii – ix.

16. A. Janotti and C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, reports on progress in physics 2009, 72.

17. A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders, *Spectrochimica Acta Part A* *81* (2011) 53– 58

18. N. Shakti, P.S. Gupta, Structural and Optical properties of Sol-Gel Prepared ZnO Thin Film, *Applied physics research*, Vol.2, No. 1, May 2010.

19. Hao Chen, Yuan Liu, Changsheng Xie *, Jun Wu, Dawen Zeng, Yichuan Liao, A comparative study on UV light activated porous TiO₂ and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature, *Ceramics International* *38* (2012) 503–509

20. D. Hoche, H. Schikora, H. Zutz, R. Queitsch, A. Emmel, P. Schaaf, Microstructure of TiN coatings synthesized by direct pulsed Nd:YAG laser nitriding of titanium: Development of grain size, microstrain, and grain orientation 2008, *Applied Phys. A* *91*, 305-314.

21. Rivera Marquez, J. A.; Bautista Rodriguez, C. M.; Mendoza Herrera, C.; Rubio Rosas, E.; Zelaya Angel, O.; Tzili Pozos, O., Effect of Surface Morphology of ZnO Electrodeposited on Photocatalytic Oxidation of Methylene Blue Dye Part I: Analytical Study. *International Journal of Electrochemical Science* **2011**, 6 (9), 4059-4069.
22. Te-Hua Fang, Win-Jin Chang, Effects of AFM-based nanomachining process on aluminum surface 2003, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 913-918.
23. Yu, C.-F.; Sung, C.-W.; Chen, S.-H.; Sun, S.-J., Relationship between the photoluminescence and conductivity of undoped ZnO thin films grown with various oxygen pressures. *Applied Surface Science* **2009**, 256 (3), 792-796.
24. C. Marichy, M. Bechelany, N. Pinna, Atomic layer deposition of nanostructured materials for energy and environmental applications, *Advanced materials* 2012, 24, 1017-1032.
25. J. Jung, J. Bork, T. Holmgaard, N. A. Kortbek, K. Pedersen, *Ellipsometry*, 2004.
26. P. Majumder, Fundamental studies of diffusion barriers for Cu Metallization and Atomic Layer Deposited High-k Films 2008., 56-57.
27. J. Han, D. Young, S. Nešić, Characterization of the passive film on mild steel in CO₂ environments 2008., 17th international corrosion congress, paper No. 2511.
28. S. Canli, Thickness analysis of thin films by energy dispersive X-ray spectroscopy, 2010.
29. J. E. Welton, *SEM Petrology Atlas*, 2003.
30. R. Viter, N. Starodub, V. Smyntyna, A. Tereschenko, A. Kusevitch, J. Sitnik, J. Macak, Immune Biosensor Based on Silica Nanotube Hydrogels for Rapid Biochemical Diagnostics of Bovine Retroviral Leukemia 2011, *Procedia Engineering* 25, 948-951
31. Kim, S. K.; Hwang, C. S.; Park, S. H. K.; Yun, S. J., Comparison between ZnO films grown by atomic layer deposition using H₂O or O₃ as oxidant. *Thin Solid Films* **2005**, 478 (1-2), 103-108.
32. Shim, E. S.; Kang, H. S.; Kang, J. S.; Kim, J. H.; Lee, S. Y., Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD. *Applied Surface Science* **2002**, 186 (1-4), 474-476
33. Giri, P. K.; Bhattacharyya, S.; Chetia, B.; Kumari, S.; Singh, D. K.; Iyer, P. K., High-Yield Chemical Synthesis of Hexagonal ZnO Nanoparticles and Nanorods with Excellent Optical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, 12 (1), 201-206.

34. Wang, Q. P.; Zhang, D. H.; Xue, Z. Y.; Hao, X. T., Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science* **2002**, *201* (1-4), 123-128.
35. Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L., Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Applied Physics Letters* **2002**, *81* (10), 1869-1871.
36. Chen, C.-Y.; Chen, M.-W.; Ke, J.-J.; Lin, C.-A.; Retamal, J. R. D.; He, J.-H., Surface effects on optical and electrical properties of ZnO nanostructures. *Pure and Applied Chemistry* **2010**, *82* (11), 2055-2073.
37. Djuricic, A. B.; Leung, Y. H., Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* **2006**, *2* (8-9), 944-961
38. (a) Liu, X.; Wu, X. H.; Cao, H.; Chang, R. P. H., Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95* (6), 3141-3147; (b) Chawla, S.; Jayanthi, K.; Singh, S.; Chander, H., Growth, microstructure, UV and orange pink emission from ZnO nanocones. *Journal of Crystal Growth* **2008**, *310* (15), 3517-3521.
39. Liao, Z.-M.; Zhang, H.-Z.; Zhou, Y.-B.; Xu, J.; Zhang, J.-M.; Yu, D.-P., Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires. *Physics Letters A* **2008**, *372* (24), 4505-4509.
40. (a) Wang, J.; Wang, Z.; Huang, B.; Ma, Y.; Liu, Y.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y., Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4* (8), 4024-4030; (b) Srikant, V.; Clarke, D. R., Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate. *Journal of Applied Physics* **1997**, *81* (9), 6357-6364; (c) Hong, R. J.; Qi, H. J.; Huang, J. B.; He, G. B.; Fan, Z. X.; Shao, J. A., Influence of oxygen partial pressure on the structure and photoluminescence of direct current reactive magnetron sputtering ZnO thin films. *Thin Solid Films* **2005**, *473* (1), 58-62; (d) Singh, S.; Srinivasa, R. S.; Major, S. S., Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (24), 8718-8722.
41. (a) Liu, K. W.; Chen, R.; Xing, G. Z.; Wu, T.; Sun, H. D., Photoluminescence characteristics of high quality ZnO nanowires and its enhancement by polymer covering. *Applied Physics Letters* **2010**, *96* (2); (b) Reshchikov, M. A.; Behrends, A.; Bakin, A.; Waag, A., Photoluminescence from ZnO nanowires. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2009**, *27* (3), 1688-1692.

Pateicība

Lielāko pateicību vēlos izteikt pateicību savam darba vadītājam Roman Viter. Tā kā viņš nav latvietis, daļu pateicības tekstu rakstu arī angļu valodā.

I would like to thank my supervisor Roman Viter for offering me to do this work in cooperation with him. I highly appreciate his effort in guiding me through the process of my first thesis and helping me by giving advices, suggestions and much more. It has been a pleasure to learn many new things from him.

Tālāk, vēlos pateikties arī mana darba otram vadītājam Donatam Ertam par to, ka viņš neparedzētu iemeslu dēļ piekrita kļūt par mana darba vadītāju un arī ir devis vērtīgus padomus, kā uzlabot šo darbu.

Izsaku pateicību arī LU ASI vadošajam pētniekam Jānim Āboliņam par palīdzību angļu valodas terminu tulkošanā un zinātniskās valodas lietojuma precizēšanā.

Pateicos arī ģimenei un draudzenei par sapratni un pausto morālo atbalstu darba veikšanas laikā.

Informācija par darba rezultātu atspoguļošanu konferencēs un publikācijās

1. R. Viter, M. Bechelany, A. A. Chaaya, Z. Alute, K. Kovalevskis, D. Erts and A. Ubelis. *Optical and structural properties of ALD deposited nanolayers*. Latvijas Universitātes 71. zinātniskā konference. 01.02.2013.
2. A. A. Chaaya, M. Bechelany, R. Viter, A. Zalesskaya, K. Kovalevskis and C. Smyntyna, P. Miele. *Atomic layer deposition for solar cells and Hydrogen purification applications*. European Materials Research Society 2013 spring meeting. 27.05.2013.
3. A. A. Chaaya, R. Viter, M. Bechelany, Z. Alute, D. Erts, A. Zalesskaya, K. Kovalevskis, V. Rouessac, V. Smyntyna and P. Miele, *Amorphous to polycrystalline transition in ZnO grown by atomic layer deposition and related optical properties – 2013. gada maijā raksts iesniegts publicēšanai A European Journal ChemPhysChem of chemical physics and physical chemistry.*

Bakalaura darbs „Ar ALD uzklātu ZnO nanoslāņu struktūra un optiskās īpašības”
izstrādāts projekta FOTONIKA.LV ietvaros sadarbībā ar LU Atomfizikas un spektroskopijas
institūta viespētnieku no Ukrainas un Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtu.

Autors: Kristaps Kovaļevskis _____

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai:

Darba vadītājs: Dr. Phys. Roman Viter _____

Darba vadītājs: Dr. Chem. Donāts Erts _____

Recenzents: Prof. Uldis Rogulis

Darbs iesniegts Fizikas un matemātikas fakultātē 2013. gada ____ . ____ .

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē
____ . ____ . 2013. protokols Nr. _____

Komisijas sekretārs: Ivars Driķis _____