

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE  
FIZIKAS NODAĻA

**MAGNETRONA UZPUTINĀŠANAS PROCESU  
IZSTRĀDE  $p$  UN  $n$  TIPA CAURSPĪDĪGU,  
ELEKTROVADOŠU SLĀŅU IEGŪŠANAI UZ  $ZnO$   
BĀZES**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Mārtiņš Zubkins**

Studentu apliecības Nr.: mz08067

Darba vadītājs: profesors Dr. habil. fiz. Juris Purāns

RĪGA 2013

## ANOTĀCIJA

Pārklājumi uz cinka oksīda bāzes ir caurspīdīgi, elektrovadoši materiāli. Visbiežāk lietotais caurspīdīgais, elektrovadošais oksīds (TCO) optiskā elektronikā ir indija alvas oksīds (ITO), kuram strauji pieaug tirgus cena. Ar alumīniju leģēts cinka oksīds (AZO) ir potenciāli labākais ITO aizstājējs, tomēr tas vēl nav sasniedzis ITO raksturīgās īpašības. Papildus problēma optiskās elektronikas attīstībā ir *p*-tipa TCO trūkums.

Darba mērķis bija izpētīt AZO un Zn-Ir-O pārklājumu strukturālās, optiskās un elektriskās īpašības atkarībā no izgatavošanas parametriem. AZO ir *n*-tipa vadītājs, bet Zn-Ir-O tiek pētīts kā potenciāls *p*-tipa vadītājs. Pārklājumu iegūšanai tika izmantota reaktīvā līdzstrāvas magnetrona izputināšanas metode.

Izgatavošanas parametri ietekmē pārklājumu struktūru, tādējādi ietekmējot gan elektriskās, gan optiskās īpašības.

## ABSTRACT

Thin films based on zinc oxide are transparent conductive materials. The most used transparent conductive oxide (TCO) in the optoelectronics is indium tin oxide (ITO). Increasing price of ITO stimulates the development of new TCO materials. Aluminium doped ZnO (AZO) is the most promising alternative to ITO. However, up to now AZO has not reached the ITO performance. Lack of *p*-type TCO is another obstacle for the development of optoelectronics.

The aim of this study was to investigate structural, electrical and optical properties of AZO and Zn-Ir-O thin films and their dependence on the deposition parameters. AZO is *n*-type conductor, but Zn-Ir-O is being studied as a potential *p*-type conductor. Reactive DC magnetron sputtering was used for thin films deposition.

Deposition parameters have major impact on film structure, thus on its electrical and optical properties.

## ATSLĒGVĀRDI

Caurspīdīgi, elektrovadoši oksīdi (TCO)

Cinka oksīds

Pašvielas un piemaisījuma tipa defekti

*n*-tipa un *p*-tipa vadāmība

Reaktīvs līdzstrāvas magnetrons

ZnO:Al (AZO) un Zn-Ir-O pārklājumi

# SATURS

Apzīmējumi .....	6
Ievads.....	7
1. Caurspīdīgi vadoši oksīdi .....	9
1.1. TCO elektriskās īpašības .....	10
1.2. TCO optiskās īpašības .....	14
1.3. TCO pielietojumi.....	15
2. Pārklājumi uz cinka oksīda bāzes.....	17
2.1. Pašvielas defekti .....	18
2.2. <i>n</i> -tipa piemaisījuma defekti .....	21
2.3. <i>p</i> -tipa piemaisījuma defekti .....	22
2.4. Spineļa tipa ZnIr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	24
3. Magnetrona izputināšanas metode .....	26
3.1. Eksperimenta shēma un detaļas.....	29
3.2. Pārklājumu pētīšanas metodes.....	32
4. Rezultāti un diskusija .....	34
4.1. AZO strukturālās, elektriskās un optiskās īpašības .....	34
4.2. Zn-Ir-O strukturālās, elektriskās un optiskās īpašības.....	40
Secinājumi .....	47
Autora ieguldījums un publicētie darbi .....	48
Pateicības .....	50
Izmantotā literatūra un avoti.....	51

## APZĪMĒJUMI

$\rho$  – īpatnējā pretestība  
 $\mu$  - lādiņnesēju kustīgums  
 $n$  – lādiņnesēju koncentrācija  
 $e$  – elementārlādiņš  
 $R_s$  – virsmas pretestība  
 $d$  – pārklājuma biezums  
 $k$  – Bolcmaņa konstante  
 $T$  – temperatūra  
 $E_g$  – aizliegtās zonas platums  
 $\tau$  – relaksācijas laiks, graudu izmērs  
 $m^*$  - efektīvā masas  
 $\lambda_b$  – brīvais noskrējiena garums  
 $V_D$  – dreifa ātrums  
 $R$  – atstarošanās  
 $A$  – absorbcija  
 $a, c$  – režģa konstantes  
 $c_0$  – ideāla režģa konstante  
 $a_d$  – uzklāšanas ātrums  
 $\varphi_{RD}$  – reaktīvās gāzes plūsma  
 $S_{Ir}$  – irīdija laukums uz erozijas zonas  
 $S_{Ero}$  – erozijas zonas laukums  
 $\lambda$  – viļņa garums  
 $\beta_{eksp}$  – pīķa pusplatums  
 $\beta_{inst}$  – instrumentālais pusplatums  
 $\theta$  – Brega leņķis  
 $h, k, l$  – Millera indeksi  
 $d_{hkl}$  – attālums starp ( $hkl$ ) plaknēm  
 $n$  – interferences kārtā, vesels skaitlis  
 $\varepsilon$  – deformācija  
 $c_{ij}$  – elastīgās konstantes  
 $\alpha$  – absorbcijas koeficients

## IEVADS

Pēdējā desmitgadē liela uzmanība un pētījumi tiek veltīti caurspīdīgu, elektrovadošu oksīdu (TCO) pārklājumiem un to iegūšanas metodēm. Jaunu un lētu TCO pārklājumu pētījumi ir nepieciešami, jo pieaug pieprasījums pēc optiskās elektronikas pielietojumiem un to kvalitātes [1,2].

Ar alumīniju leģētam cinka oksīdam (AZO) piemīt labas optiskās un elektriskās īpašības, lai tas varētu aizvietot dārgo indija alvas oksīdu (ITO). Komerciālos pielietojumos tiek izmantoti *n*-tipa (vairākuma lādiņnesēji – elektroni) TCO kā pasīvas komponentes, bet derīgu *p*-tipa (vairākuma lādiņnesēji ir nepiesātinātas saites - caurumi) TCO trūkums liedz TCO izmantot kā aktīvas komponentes un izstrādāt caurspīdīgu elektroniku uz TCO bāzes [3]. Tipiska problēma *p*-tipa TCO pārklājumiem ir to stabilitāte un uzklāšanas procesa atkārtojamība [4,5,6], kā arī augstās temperatūras izgatavošanas laikā, kas liedz šos pārklājumus uznest uz poliestera plēvēm vai iekļaut sarežģītās struktūrās. Relatīvi jauna *p*-tipa TCO klase ir spineļa tipa savienojumi, piemēram,  $ZnIr_2O_4$  ir amorfs *p*-tipa vadītājs [7], kurš uzklāts istabas temperatūrā ar pulsējoša lāzera metodi [7].

Šis bija eksperimentāls darbs, kurā tika pētīta iespēja uzklāt *n* (AZO) un *p* (Zn-Ir-O) tipa pārklājumus uz cinka oksīda bāzes ar līdzstrāvas (DC) reaktīvo magnetrona izputināšanas metodi. Papildus tika analizēta procesa parametru ietekme uz pārklājumu strukturālām, elektriskām un optiskām īpašībām.

AZO pārklājumu īpašības joprojām nav sasniegušas ITO, tādēļ ir būtiski izpētīt piemaisījumu un pašvielas defektu ietekmi uz AZO īpašībām. Tika izgatavota AZO paraugu sērija 300 °C temperatūrā. Pārklājumu uznesšanas laikā tika mainīts skābekļa daudzums atmosfērā, šādā veidā radot izmaiņas savienojuma stehiometrijā un struktūrā. Paraugi tika izgatavoti ar magnetrona izputināšanas metodi, jo to bieži izmanto komerciālu TCO pārklājumu iegūšanā un salīdzinājumā ar citām metodēm tā piedāvā stabilākus uzklāšanas procesus.

Zn-Ir-O paraugu sēriju izgatavoja istabas temperatūrā, mainot Zn/Ir attiecību uz mērķa virsmas, tādējādi mainījās ķīmiskais sastāvs pārklājumos.

Pārklājumu struktūra tika pētīta ar rentgenstaru difrakciju un Raman spektroskopiju, elektriskās īpašības - ar Holla efekta mērījumiem, bet optiskās īpašības - ar divstaru spektrofotometriju.

Par literatūras avotiem lielākoties tika izmatotas zinātniskās publikācijas un pārskati, kas publicēti laika periodā no 1984. līdz 2013. gadam.

Pirmā nodaļa ir literatūras pārskats par TCO vispārīgiem aspektiem. Elektriskās un optiskās īpašības tika apskatītas sīkāk, jo tās ir TCO pamatīpašības. Lai novērtētu TCO nozīmi mūsdienu tehnoloģijās, tika aprakstīti TCO pielietojumi.

Otrā nodaļā ir apkopota informācija par ZnO savienojumu un tā īpašībām, jo darbā tika iegūti pārklājumi uz ZnO bāzes. Sīkāk tika apskatīti ZnO pašvielas un piemaisījuma defekti, kā arī spineļa tipa  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$ .

Trešajā nodaļā ir aprakstīta magnetrona izputināšanas metode, eksperimentālās iekārtas shēma, procesa detaļas un iekārtas, ar kurām pētīja paraugus.

Ceturtajā nodaļā ir apkopoti darbā iegūtie rezultāti par AZO un Zn-Ir-O pārklājumiem un diskusija par iegūtajiem rezultātiem.

Darba nobeigumā ir apkopoti galvenie secinājumi un izmantotās literatūras saraksts.

## 1. CAURSPĪDĪGI VADOŠI OKSĪDI

Lielākā daļa no platzonu materiāliem ir elektriski izolatori, bet vadītāji pārsvarā ir necaurspīdīgi redzamās gaismas diapazonā. Nav pārsteigums, ka materiāliem, kas apvieno abas šīs īpašības, pievērš milzīgu interesi un tie sniedz plašas attīstības iespējas optiskā elektronikā. Šādas īpašības piemīt ļoti plāniem (~10 nm) metāliem (Ag, Au, Cu) bez piemaisījumiem, stipri leģētiem organiskiem polimēriem, oglekļa nanocaurulišu pārklājumiem, leģētiem oksīdu vai nitrātu pārklājumiem [1-3]. Plāno metālu caurspīdība var sasniegt 50 % vai pat vairāk, ja tos ievieto starp dzidrinošiem pārklājumiem. Metālu pārklājumu elektriskā pretestība ir ļoti atkarīga no biezuma, tādēļ tik plāniem pārklājumiem tā ir augsta [3]. Caurspīdīgi vadoši oksīdi (TCO) ir metāla oksīdi ar labu caurspīdību un zemu elektrisko pretestību. Par pirmo TCO pārklājumu tiek uzskatīts kadmija oksīda (CdO) pārklājums, kuru jau 1907. gadā izmantoja fotoelementos [1,8]. Svarīgākie TCO pārklājumi šobrīd ir leģēti binārie savienojumi –  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , un ternārie savienojumi -  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ ,  $\text{In}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ . Tiek izmantotas arī vairāku oksīdu kombinācijas no  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  un  $\text{SnO}_2$  [2,8].

TCO pārklājumiem jāklūst arvien efektīvākiem, jo pieaug pieprasījums pēc kvalitatīvākām ierīcēm. Šobrīd TCO pētījumos uzsvars tiek likts uz elektriskās pretestības samazināšanu jau esošiem pārklājumiem, piedāvājot jaunas alternatīvas un iegūstot augstu kontroli pār lādiņnesēju koncentrācijām un to kustīgumiem TCO uzklāšanas laikā, lai tos varētu izmantot jaunās multifunkcionālās ierīcēs [2]. Lai samazinātu TCO pārklājumu pretestību, nevar vienkārši palielināt to biezumu, jo tad pieaugs gaismas absorbcija. TCO pārklājumu īpatnējai pretestībai ir jābūt ar kārtu  $10^{-5} \Omega\text{cm}$ , aizliegtai zonai - virs 3 eV un absorbcijas koeficientam - zemākam par  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  tuvajā UV un redzamās gaismas diapazonā [8].

Lai sasniegtu šos mērķus, ir jāsaprot defektu un piemaisījumu ietekme uz elektriskajām īpašībām. Literatūrā atrodama plaša informācija par ļoti dažādiem TCO pārklājumiem un to iegūšanas metodēm. Par defektu veidošanās enerģijām detalizētu informāciju sniedz teorētiskie aprēķini, piemēram, izmantojot blīvuma funkcijas teoriju (DFT) [2]. Protams ir jāatceras, ka tā sniedz stingri ticamus rezultātus tikai 0 K temperatūrā, bet materiāls tiek audzēts paaugstinātās temperatūrās, kas nav līdzsvarots process. Papildus kļūdu ienes ierobežotais *superšūnas* izmērs, kas tiek izmantots defektu aprēķinos. Ja kļūda tiek precīzi novērtēta, tad teorētiskie aprēķini sniedz ļoti noderīgu informāciju.

## 1.1. TCO elektriskās īpašības

Neskatoties uz vairāk nekā 60 gadus ilgiem pētījumiem, elektriskās vadītspējas avoti platzonu TCO pārklājumos joprojām nav līdz galam izskaidroti, padarot tos par vieniem no vismazāk izskaidrotajiem pusvadītājiem [2].

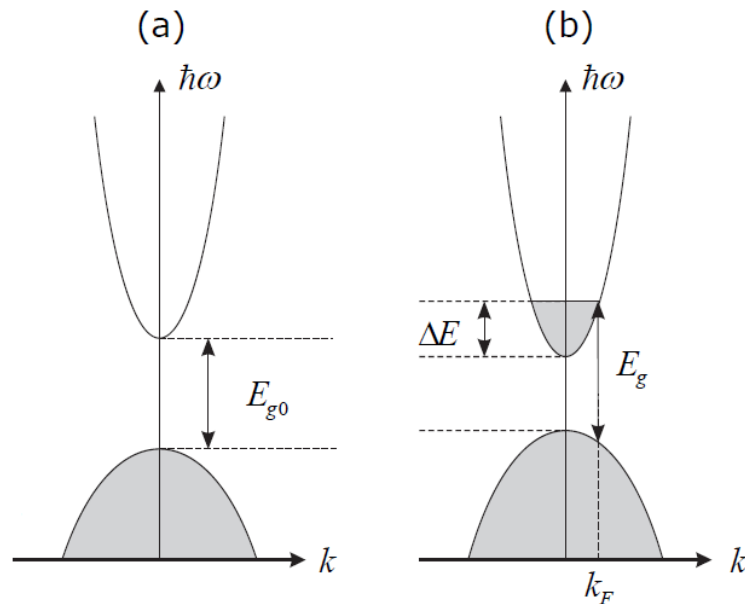
Elektriskā pretestība ir atkarīga no lādiņnesēju koncentrācijas ( $n$ ) un to kustīguma ( $\mu$ ):

$$\rho = \frac{1}{\mu n e}, \quad (1.1)$$

kur  $e$  ir elektrona lādiņš. Plāniem pārklājumiem īpatnējo pretestību dažkārt izsaka kā virsmas pretestību  $R_s = \frac{\rho}{d}$ , kur  $d$  ir pārklājuma biezums. Pretestība ir ierobežota, jo koncentrācija un kustīgums ir saistīti un tos nevar neatkarīgi palielināt [8].

Optiskās un elektriskās TCO īpašības ir cieši saistītas ar materiāla saišu struktūru un kristāla periodisko potenciālu. Valences zonas maksimumu veido skābekļa  $2p$  enerģijas līmeņi, bet vadītspējas minimumu - metāla  $s$  līmeņi [3]. Skābekļa  $2p$  orbitāles ir ar zemu enerģiju, tādēļ oksīdos veidojas plata aizliegtā zona. Oksīdi ar 3 eV vai platāku aizliegto zonu un ar augstu stehiometriju istabas temperatūrā ( $kT \sim 0.03$  eV) ir izolatori ( $\rho > 10^{10}$   $\Omega\text{cm}$ ) [1,8]. Tomēr iegūtie oksīdu pārklājumi, kā piem.,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  un  $\text{CdO}$  ir relatīvi labi  $n$ -tipa vadītāji, ko var skaidrot ar pašvielas defektu izraisītu nestehiometriju vai netīši iestrādātiem piemaisījumiem. Sākotnēji pašvielas defekti tika uzskatīti par galvenajiem vadītspējas avotiem, tomēr pieaug pētījumu skaits, kas apgalvo, ka šis skaidrojums nav pietiekams, lai izskaidrotu lādiņnesēju koncentrācijas. Piemaisījumi var veidot gan donorus, gan akceptorus, sekmējot attiecīgi  $n$ -tipa vai  $p$ -tipa vadāmību. Ticama ir versija, ka netīši iestrādāti piemaisījumi veido seklus donorus, kuri termiski tiek jonizēti un elektroni nonāk vadītspējas zonā.

Leģējot šos pārklājumus ar dažādiem elementiem relatīvi zemās koncentrācijas, iespējams palielināt brīvo lādiņnesēju koncentrāciju, lai Fermī līmenis atrastos vadītspējas zonā. Šādā veidā ir iespējams kontrolēt pārklājuma elektriskās īpašības.  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$  un  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  ir visizplatītākie leģētie TCO materiāli. 1.1 attēlā redzamā shēma ir derīga gandrīz visiem platzonas binārajiem metālu oksīdiem. Shēmā attēlots tiešas aizliegtās zonas pusvadītājs, jo valences zonas maksimums un vadītspējas zonas minimums atrodas pie  $k=0$ .



1.1. att. Shematiska enerģijas zonu struktūra vadītspējas un valences zonas tuvumā nelegētā (a) un legētā (b) metāla oksidā ar platu aizliegtu zonu. Iekrāsotās zonas atbilst aizņemtiem enerģijas līmeņiem,  $E_{g0}$  - aizliegtā zona nelegētā oksidā,  $E_g$  - aizliegtā zona legētā oksidā un  $\Delta E$  - starpība [3]

Lādiņnesēju kustīgumu var izteikt šādi:

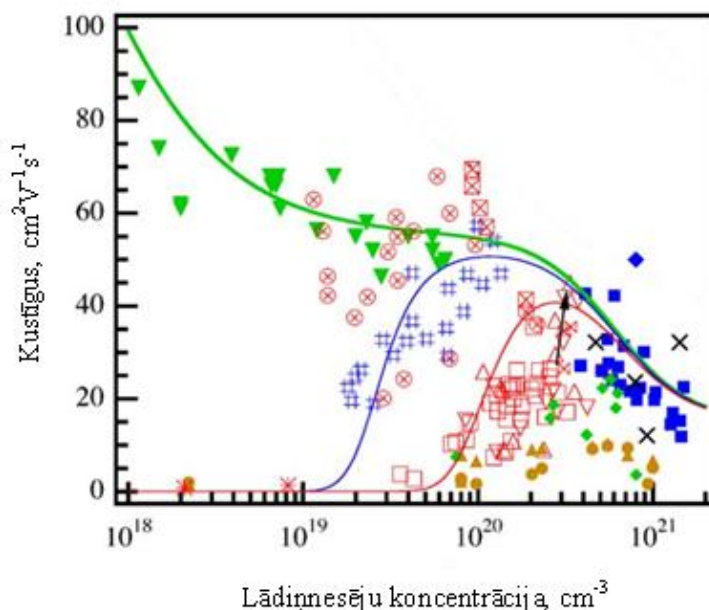
$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{e\lambda_b}{m^*V_D}, \quad (1.2)$$

kur  $\tau$  - relaksācijas laiks,  $m^*$  - efektīvā masa,  $\lambda_b$  – brīvā noskrējiena garums un  $V_D$  – dreifa ātrums. Šos parametru ietekmē dažādi izkliedes mehānismi – režģa izkliede, jonizēto piemaisījumu izkliede, neitrālo piemaisījumu izkliede, elektronu-elektronu izkliede un izkliede uz graudu robežām [3].

Legētos kristāliskos TCO pārklājumos lielākā ietekme uz kustīgumu ir jonizētu piemaisījumu izklidei – Kulona spēka iedarbība starp lādiņnesēju un piemaisījuma jonu. Augstas lādiņnesēju koncentrācijas samazina kustīgumu tik tālu, ka pretestība sasniedz minimumu un vairs nesamazinās [8]. Teorētiskie aprēķini rāda, ka pretestība vairs nesamazinās pie lādiņnesēju koncentrācijām, kas lielākas par  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Labākajiem TCO materiāliem  $1 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  ir teorētiski aprēķinātā minimālā pretestība. 1.2 attēlā redzama kustīguma atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas dažādiem ZnO materiāliem.

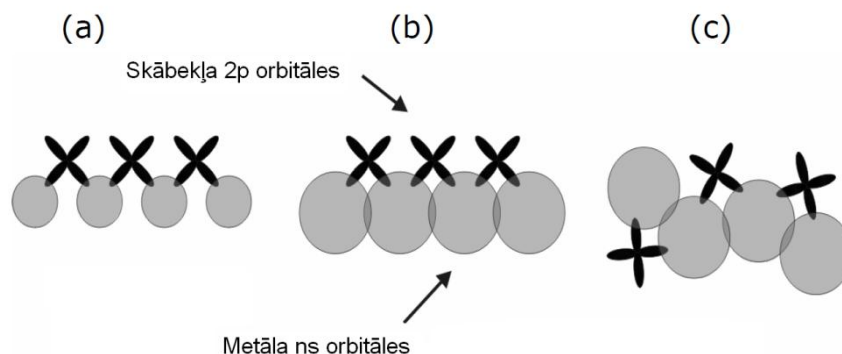
Pārklājumiem, kas iegūti istabas temperatūrā, bieži ir slikta kristalizācijas pakāpe, tādēļ jāaplūko arī citi izkliedes mehānismi. Graudu robežām ir kompleksa struktūra ar vairākiem nesakārtotu atomu slāņiem [3]. Sarautās atomu saites rada lielu skaitu defektu, kur lādiņnesēji tiek saķerti. Lamatas kļūst elektriski lādētas, izveidojot augstas potenciāla barjeras lādiņnesējiem, pārvietojoties no viena grauda uz citu. Izkliedi uz graudu robežām ir grūti modelēt, tādēļ šī

mehānisma ietekme uz kustīgumu joprojām nav pilnībā izskaidrota. No piemaisījuma šķīdības pārklājumā ir atkarīga neitrālo kompleksu veidošanās un izkliede no neitrāliem defektiem.



1.2. att. Holla kustīguma atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas ZnO tilpuma materiālam ( $\blacktriangledown$ ), nelegētiem ZnO pārklājumiem ( $\#$ ) un legētiem ar Ga un Al ZnO pārklājumiem ( $\blacksquare, \blacktriangle, \times, \bullet, \blacktriangle, \blacklozenge$ ) uzklātiem uz stikla (pilnie simboli) un kristāliskas pamatnes (tukšie simboli) [9]

TCO struktūrai mainoties no kristāliskas uz nanokristālisku vai amorfu, graudu izmēri samazinās tik tālu, ka izkliede uz graudu robežām tiecas uz bezgalību. Tomēr kustīgums amorfam TCO pārklājumiem netiecas uz nulli un, izpildot īpašus nosacījumus, iespējams iegūt relatīvi augstus lādiņnesēju kustīgumus ( $>10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Tā kā lādiņnesēju kustīgums ir proporcionāls vadītspējas saišu platumam, tad amorfos TCO ir nepieciešams, lai metāla atomu orbitāles stipri pārklātos [10]. Stiprā pārklāšanās nodrošina nepārtrauktu vadāmību nesakārtotā struktūrā (1.3 attēls). Šādi materiāli ir daudz mazāk atkarīgi no iekšējās struktūras. *s* orbitāļu pārklāšanās var būt pietiekoši liela un ar augstu sfērisku simetriju, atšķirībā no *p-p* vai *d-p* saitēm. Elementi ar  $(n - 1)d^{10}ns^0$  elektronu konfigurāciju apmierina šos nosacījumus [8,10].



1.3. att. Elektronu blīvuma shematiska ilustrācija atomu saitēs, kas ir atbildīgas par lādiņnesēju transportu kristāliskos oksīdos no viegliem metāliem (a), smagiem metāliem (b) un amorfos oksīdos (c) [3]

Tiek pētīti arī netradicionāli TCO pārklājumi ar  $s^2$  elektronu konfigurāciju, piemēram, Mg, Ca, Sc un Al oksīdi. Mērķis ir sasniegt zemu pretestību, izmantojot lielus kustīgumus, nevis lādiņnesēju koncentrācijas [8].

Dažādas ģeometrijas TCO pārklājumi tiek modelēti, lai sasniegtu zemas pretestības. Piemēram, lādiņnesēji, kas ir telpiski atdalīti no piemaisījumiem (joniem), samazina izkliedi uz lādētām daļiņām. Var izmantot divus pārklājumus, no kuriem viens ir ar augstu lādiņnesēju koncentrāciju, bet otrs ar augstu kustīgumu. Šādos TCO pārklājumos jāspēj kontrolēt atsevišķo slāņu biezumus ar dažu nm precizitāti un tiem jābūt ar ideālu struktūru un savietojamību [8].

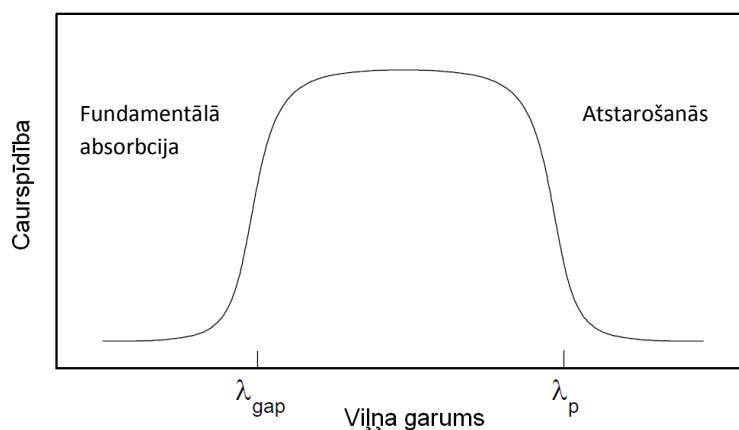
Tāpat kā pašvielas vai piemaisījuma defekti, arī materiāla virsma izjauc translācijas simetriju, kas izmaina elektriskos stāvokļus salīdzinājumā ar ideālu struktūru [2]. Šādi virsmas stāvokļi var būt gan donori, gan akceptori - tātad dažādi lādēti. Tilpuma lādiņnesēji pārkārtojas, lai samazinātu enerģiju un kompensētu virsmas radīto lādiņu. Tas noved pie stipri mainīgām lādiņnesēju koncentrāciju izmaiņām virsmas tuvumā. Jaunākie pētījumi rāda, ka TCO virsmas tuvumā var rasties augstas lādiņnesēju koncentrācijas. Plānos pārklājumos un īpaši nanostruktūrās, kur virsmas un tilpuma attiecība būtiski izmainās, virsma var radīt milzīgu ietekmi uz kopējo vadītspēju.

Lai izgatavotu  $p$ -tipa TCO, ir jāatrisina dažādas problēmas. Skābekļa atoma  $2p$  līmeņi enerģētiski parasti atrodas ievērojami zemāk nekā metāla valences līmeņi, tādēļ ka metāla-skābekļa saites ir stipri joniskas. Ar piemērotiem piemaisījumiem izveidotie caurumi ir lokalizēti pie skābekļa atomiem un veido dziļus akseptorus. Lai caurumi spētu pārvietoties pa kristālu, tiem ir jāpārvar augstas enerģijas barjeras, kas noved pie zema kustīguma un augstas pretestības. Cu saturoši savienojumi, kā piem.,  $\text{CuAlO}_2$  un  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  ir vieni no efektīvākajiem  $p$ -tipa TCO pārklājumiem [3]. Cita iespēja ir iegūt  $n$ -tipa TCO, lai izveidotu  $p$ -tipa pārklājumu. Zināmākie

legētie TCO ar *p*-tipa vadāmību ir ZnO:Mg, ZnO:N, NiO:Li, tomēr reālās iekārtās arī šie pārklājumi vēl netiek izmantoti [8]. Gan Cu saturošos pārklājumos, gan legētos TCO *p*-tipa vadāmība ir iegūstama tikai kristāliskās struktūrās [3].

## 1.2. TCO optiskās īpašības

Caurspīdība (*T*), atstarošanās (*R*), absorbcija (*A*) un pārklājuma ģeometrija nosaka TCO optiskās īpašības [8]. *T*, *R* un *A* ir atkarīgi no ķīmiskā sastāva un materiāla struktūras. Caurspīdība tiek definēta kā pienākošās un caurizgājušās gaismas intensitāšu attiecība noteiktā gaismas viļņu diapazonā. TCO caurspīdību īso viļņu virzienā ierobežo fundamentālā absorbcija, kad fotons ar enerģiju, kas lielāka par aizliegtu zonu, tiek absorbēts. Garo viļņu virzienā caurspīdību ierobežo absorbcija uz brīviem elektroniem un atstarošanās (1.4 attēls). Lai materiāls būtu caurspīdīgs redzamās gaismas diapazonā, aizliegtajai enerģijas zonai jābūt vismaz 3 eV platai, kas garantētu caurspīdību vismaz līdz 400 nm [1]. Brīvo elektronu plazmas rezonansei jāatrodas virs 1500 nm [1]. Ar ģeometriju saprot pārklājuma biezumu, biezuma viendabīgumu un virsmas nelīdzenumu. 100 % caurspīdība platā gaismas diapazonā TCO pārklājumiem nav iespējama, jo izgatavot ideālu struktūru ir sarežģīti, kā arī atstarošanās un interference ietekmē caurspīdību. Pārklājumiem, kas biezāki par 100 nm, parādās interferences aina, veidojot caurspīdības minimumus un maksimumus. Mainot gaismas viļņa garumu vai pārklājuma biezumu, mainās caurspīdības vērtība. Gaismas laušanas koeficients stikla pamatnēm ir apmēram ~1.6, bet kvarcam ~1.45 [8]. Ja pārklājums atrodas gaisā, tad paraugam uz stikla maksimālā caurspīdība var sasniegt 90 %, bet uz kvarca 93 % [8].



1.4. att. Shematiska TCO caurspīdības atkarība no viļņa garuma ( $\lambda_{\text{gap}}$  un  $\lambda_{\text{p}}$  atbilst viļņa garumiem, kur sākas fundamentālā absorbcija un atstarošanās) [3]

Optiskās īpašības ir tieši saistītas ar lādiņnesēju koncentrāciju un kustīgumu. Lādiņnesēju koncentrācijas palielinājums samazina pretestību, bet nobīda infrasarkanās (IS) gaismas absorbcijas malu īsāko viļņu virzienā, tādā veidā samazinot materiāla caurspīdības apgabalu. IS gaismas absorbcijas malas nobīde saistīta ar brīvo lādiņnesēju oscilācijām, kas ekranē elektromagnētiskos viļņus. Šī iemesla dēļ caurspīdīgo oksīdu legēšanai ir jābūt kontrolētai, lai būtiski nesamazinātu pārklājuma caurspīdību. Optimālā legēšanas pakāpe ir tad, kad ir sasniegta minimālā pretestība, jo lielākas lādiņnesēju koncentrācijas tikai sašaurina caurspīdības apgabalu. Savukārt, palielinoties brīvo lādiņnesēju koncentrācijām, aizliegtā zona palašinās ( $\Delta E \sim n^{3/2}$ ) [1] un UV gaismas absorbcijas mala nobīdās īsāko viļņu virzienā. Šo efektu sauc par *Moss-Burstein* nobīdi un to skaidro tādējādi ka, palielinoties lādiņnesēju koncentrācijai, zemākie vadītspējas līmeņi aizpildās ar elektroniem un tajos nevar nonākt ierosināts elektrons [2].

### 1.3. TCO pielietojumi

TCO pārklājumiem ir milzīgs potenciāls, un šobrīd tie jau tiek izmantoti daudzās ierīcēs, kurās ir nepieciešama optiskā elektronika, piemēram, platekrāna displejos, fotoelementu šūnās, siltumizolācijas logos, elektrochromos logos, atkausējamos logos, caurspīdīgos plāno pārklājumu tranzistoros, plastiskā elektronikā, organiskās gaismas emitējošās diodēs (OLEDs), pusvadītāju lāzeros. Pārsvārā tiek izmantoti *n*-tipa TCO, jo tos ar augstu caurspīdību un teicami kontrolējamu elektrisko pretestību var iegūt relatīvi vienkārši. Tā kā TCO pārklājumu izmantošana ir atkarīga no to elektriskajām un optiskajām īpašībām, tad tās ir jāaplūko kopā ar stabilitāti apkārtējā atmosfērā, nodilumizturību, elektronu izejas darbiem un savietojamību ar citām ierīces komponentēm, lai TCO pārklājums būtu piemērots attiecīgajam pielietojumam [8]. Piemērotākā TCO izvēle, protams, ir atkarīga no izejmateriālu un izgatavošanas izmaksām.

Fotoelementu ierīcēm, piemēram, fotodiodēm ir nepieciešams vismaz viens elektrods ar zemu elektrisko pretestību un augstu caurspīdību. Fotoelementos TCO komponentei ir pieaugoša nozīme kā caurspīdīgam elektrodam, struktūras elementam un difūzijas barjerām [1], kas nozīmē, ka TCO ir jāpiemīt papildus specifiskām īpašībām atkarībā no pielietojuma. Bieža prasība ir zemas temperatūras fotoelementa izgatavošanas laikā, lai nebojātu daudzslāņu struktūru.

Saules bateriju uzbūve ir bāzēta uz jauniem, lētiem pusvadītājiem, plāniem pusvadītāju pārklājumiem un organiskiem-neorganiskiem hibrīdiem [1]. Saules bateriju tehnoloģija turpina attīstīties un ir milzum daudz ideju, kā padarīt tās efektīvākas un lētākas, izmantojot TCO pārklājumus. Komerciāli visbiežāk lietotais TCO pārklājums ir indija alvas oksīds (ITO) [11].

Atkarībā no iegūšanas tehnikas, ITO lādiņnesēju koncentrācija var sasniegt  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  un īpatnējā pretestība  $10^{-5} \Omega\text{cm}$  [8]. Indiju neizmanto tikai kā TCO materiālu, bet arī kā aktīvu komponenti uz InGaN bāzētās fotoelementu šūnās [2]. Indijs ir relatīvi rets elements, un tā cena tirgū strauji pieaug, tādēļ ir nepieciešamība pēc lētākiem materiāliem, kuru fizikālās īpašības līdzinās ITO [11].

Šķidro kristālu displejos (LCDs) TCO tiek izmantoti kā caurspīdīgi elektrodi sprieguma pievadīšanai dažādiem pikseļiem. Visbiežāk izmanto kristālisku c-ITO, amorfu a-ITO un amorfu In-Zn-O (a-IZO), jo tam ir ne tikai labas optiskās un elektriskās īpašības, bet tas ir viegli kodināms dažādās skābēs [1,8,10].

Zemas termiskās enerģijas emitējoši TCO pārklājumi tiek izmantoti siltumizolācijas logos, kā daļa no daudzslāņu struktūras, kas ir caurspīdīga redzamā gaismā, bet atstarojoša IS starojumā. Šāda tehnoloģija samazina kondicionēšanas izmaksas vasarā, bet sildīšanas - ziemā [8].

Elektrohromos logos optiskās īpašības tiek modulētas ar lādiņa pievadīšanu vai noņemšanu caur caurspīdīgiem kontaktiem.

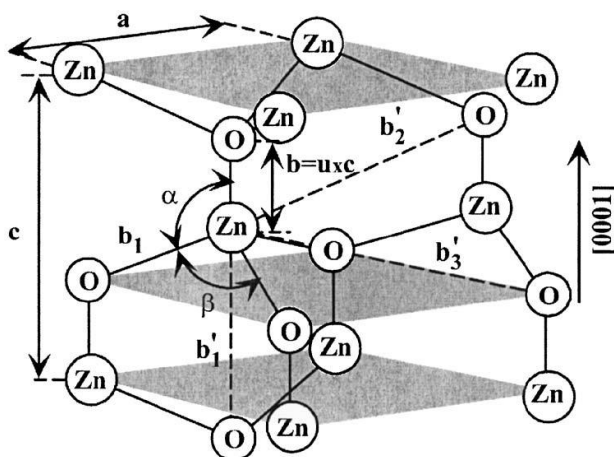
Caurspīdīgas sildierīces var tikt konstruētas no TCO pārklājumiem. Tās izmanto kā atkausētājus lidaparātu un transporta vējstiklos. Priekšrocība salīdzinājumā ar tradicionālajiem karsta gaisa pūtējiem ir vienmērīgāka un ātrāka atkausēšana. Tehnoloģija ir tehniski iespējama, bet šobrīd komerciāli neizdevīga, jo nepieciešams papildus ģenerators liela sprieguma radīšanai.

Visās šajās ierīcēs TCO tiek izmantoti kā pasīvas komponentes – caurspīdīgi elektrodi. Tomēr tiem ir liels potenciāls arī kā aktīvām komponentēm. Tas ir vispārpieņemts fakts, ka elektronika uz Si bāzes drīz sasniegs savu iespēju robežas, un ir nepieciešamība pēc fundamentāli jaunas pieejas [2]. TCO kā aktīvā komponente elektronikā joprojām ir ierobežota un tiek intensīvi pētīta. Tādēļ ir ticams, ka nākamās desmitgades laikā optiski elektroniskās ierīces tiks bāzētas uz caurspīdīgām elektroniskām shēmām [3]. Izmantojot šādas shēmas, būs iespējams, piemēram, ražot elektrību no fotoelementu šūnām, kas būs neredzami iestrādātas biroju ēku logos.

Piemērota *p*-tipa TCO trūkuma dēļ caurspīdīgā elektronika joprojām nav izstrādāta. Pētījumiem par *p*-tipa TCO ir liela nozīme, jo *p-n* pāreja ir būtiska sastāvdaļa pusvadītāju elektronikā.

## 2. PĀRKLĀJUMI UZ CINKA OKSĪDA BĀZES

ZnO ir sen zināms II un VI grupas binārais savienojums, kam režģa parametrus mērija jau 1935. gadā [12]. Šobrīd tam tiek pievērsta liela uzmanība kā elektroniskam materiālam dažādās ierīcēs, par ko liecina liels publikāciju skaits. ZnO ir pusvadītājs ar tiešu, platu aizliegto zonu ( $\approx 3.4$  eV) un lielu eksitona saites enerģiju ( $\approx 60$  meV) istabas temperatūrā [12,13]. Tam var būt vircīta, *zinblendes* vai akmeņsāls tipa struktūra. *Zinblendes* struktūru var iegūt tikai uz kubiska režģa pamatnēm, bet akmeņsāls struktūru pie relatīvi augstiem spiedieniem [12]. Enerģētiski izdevīgākā ZnO struktūra ir vircīta tipa (telpas grupa –  $P6_3mc$ ) ar elementāršūnas parametriem  $a = 3.24$  Å un  $c = 5.21$  Å (2.1 attēls) [14,15]. Elementāršūnā apkārt katram skābekļa atomam ir četri cinka atomi. Četrskaldnis ir saistīts ar kovalentajām saitēm  $sp^3$  konfigurācijā, bet tām piemīt arī izteikti joniskas īpašības [12].



2.1. att. Shematiska ZnO vircīta tipa struktūra.  $a$  un  $c$  ir režģa parametri,  $b$  – attālumi starp tuvākajiem atomiem,  $\alpha$  un  $\beta$  ir leņķi starp saitēm ( $109.47^\circ$  ideālā kristālā) [12]

Iegūtie ZnO pārklājumi parasti ir  $n$ -tipa ar relatīvi lielu elektronu koncentrāciju  $\sim 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  plašā temperatūras un spiediena diapazonā [4].

ZnO ar augstu efektivitāti emitē gaismu tuvā UV spektra daļā un var tikt izmantots gan UV, gan baltas gaismas diodēs. Šajās ierīcēs bieži izmanto GaN, kam ir 3.4 eV plata aizliegtā zona istabas temperatūrā [12]. ZnO ir lielāka eksitona saites enerģija, kā arī audzēšanas tehnikas ir relatīvi vienkāršākas, kas padara ZnO par ekonomiski izdevīgāku salīdzinājumā ar GaN [12,14].

No rūpnieciskā viedokļa ZnO ir pievilcīgs materiāls, jo tam ir praktiskas priekšrocības. Ietekme uz vidi un toksiskums ir zemāks, salīdzinot ar citiem pusvadītājiem [8]. ZnO pat izmanto kā sastāvdaļu dzīvnieku diētiskā barībā [14]. Izejmateriālu izmaksas salīdzinājumā ar In ir

zemākas, padarot ZnO par lētu materiālu caurspīdīgu vadītāju pielietojumiem. Stabilitāte pret augstas enerģijas radiāciju var tikt izmantota pielietojumiem kosmosā. ZnO viegli pakļaujas ķīmiskai kodināšanai, tādēļ ir pielietojams maza izmēra ierīcēs. Papildus, ZnO var izmantot kā pamatni GaN pārklājumiem, jo tiem sakrīt kristāla struktūra ar nelielām nobīdēm režģa parametros [12]. ZnO priekšrocība ir termiskā stabilitāte, kā arī iespēja uzklāt to uz dažādām pusvadītāja pamatnēm, piemēram, uz safīra vai GaAs [1,13]. Tomēr ZnO ķīmiskā stabilitāte ir zemāka, salīdzinot ar ITO, tādēļ to mēģina uzlabot ar dažādiem piemaisījuma elementiem.

Neskatoties uz daudzajām priekšrocībām, joprojām ir neapgūtas zināšanas par ZnO īpašību un defektu kontroli, leģējot ar dažādiem elementiem, lai šo pārklājumu varētu izmantot praktiski pielietot [14].

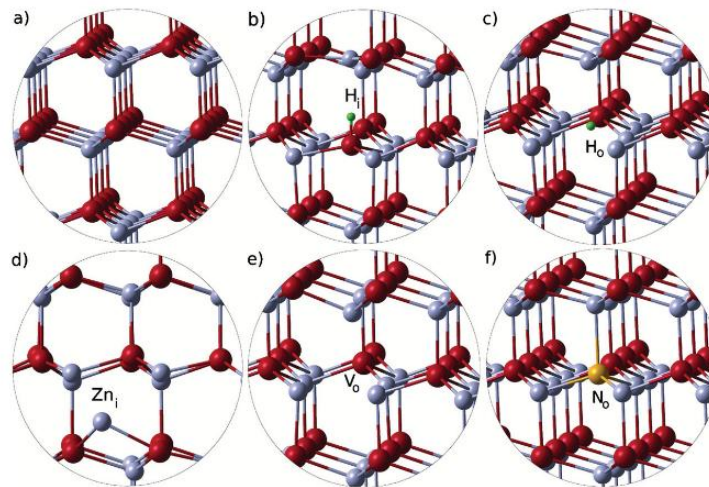
## 2.1. Pašvielas defekti

Gan pašvielas, gan piemaisījumu defekti ZnO šobrīd tiek plaši pētīti, jo tie ietekmē gan elektriskās, gan optiskās īpašības (2.2 attēls). Starpmezgla cinks  $Zn_i$ , skābekļa vakance  $v_O$ , cinka vakance  $v_{Zn}$ , starpmezgla skābeklis  $O_i$ , cinka  $Zn_O$  un skābekļa  $O_{Zn}$  substitūcijas ir iespējamie ZnO pašvielas punktveida defekti. Atkarībā no Fermī līmeņa novietojuma, defektu lādiņi un veidojošās enerģijas mainās. Secinot no defektu veidojošām enerģijām, skābekļa un cinka vakance ir visbiežākie defekti (2.3 attēls). Reducējošos apstākļos (*Zn-rich conditions*)  $v_O$  ir zemākas veidošanās enerģijas nekā  $Zn_i$ , bet oksidējošos apstākļos (*O-rich conditions*) dominē  $v_{Zn}$ . Defekti tiek pētīti gan eksperimentāli, piemēram, ar elektronu paramagnētisko rezonansi (EPR), gan ar teorētiskiem aprēķiniem.

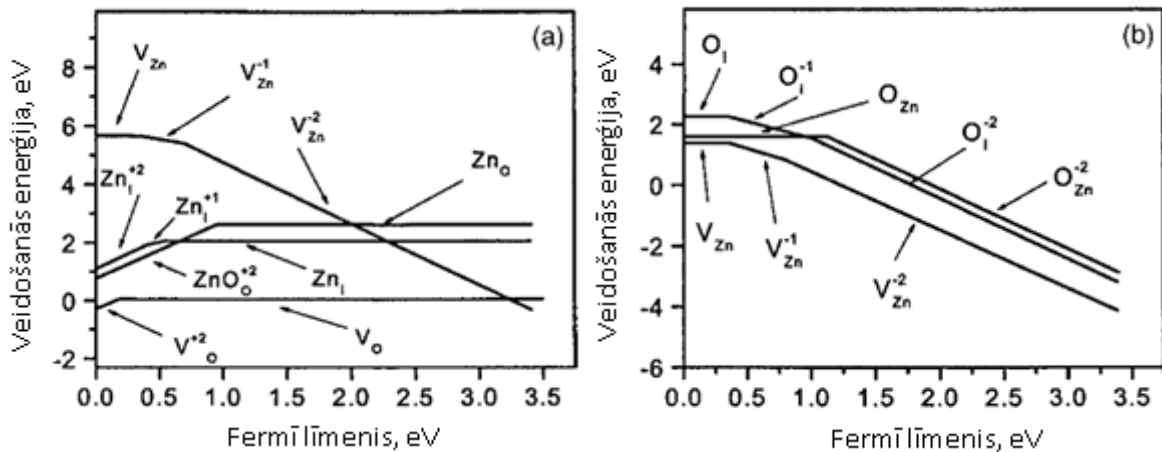
$Zn_i$  ir sekls donora tipa defekts *n*-tipa ZnO. Istabas temperatūrā tas ir nestabils defekts ar zemu migrācijas barjeru – 0.57 eV [2,14]. Jonizācijas enerģija ir 30 – 50 meV [12,14].

Skābekļa vakance, iespējams, ir visvairāk pētītais un neskaidrākais ZnO pašvielas defekts. Teorētiskie aprēķini rāda (ko apstiprina arī eksperimenti), ka  $v_O$  ir dziļš donora tipa defekts ZnO [4,13,15]. DFT apstiprina, ka  $v_O$  lādiņa stāvoklis pāriet no 2+ uz neitrālu stāvokli, kad Fermī līmenis palielinās [2,12,14].  $v_O$  ar lādiņu 1+ ir termodinamiski nestabils defekts. Migrācijas barjera ir ap 2 eV un vakances ir stabili defekti līdz 400 °C [14]. Jonizācijas enerģija ir apmēram 100 meV [2]. Literatūrā nav viennozīmīgas informācijas par  $v_O$  ietekmi uz ZnO elektriskajām īpašībām. Teorētiskos darbos  $v_O$  veidošanās enerģijas vērtības pietiekami daudz atšķiras, tādēļ secinājumi par iespējamām koncentrācijām audzētā ZnO nav viennozīmīgi. Dažos

eksperimentālos darbos uzskata, ka ir nepieciešama daļiņu apstarošana, lai veidotos  $v_o$ , bet citos, ka  $v_o$  var veidoties arī bez tās [2].



2.2. att. Struktūras modeļi stehiometriskam ZnO (a), starpmezgla ūdeņradim (b), substitūcijas ūdeņradim (c), starpmezgla cinkam (d), skābekļa vakancei (e) un substitūcijas slāpeklim [15]



2.3. att. Galveno pašvielas punktveida defektu veidošanās enerģijas ZnO atkarībā no Fermī līmeņa redukcijas (a) un oksidācijas (b) apstākļos. Fermī līmeņa nulles vērtība atbilst valences zonas maksimumam [12]

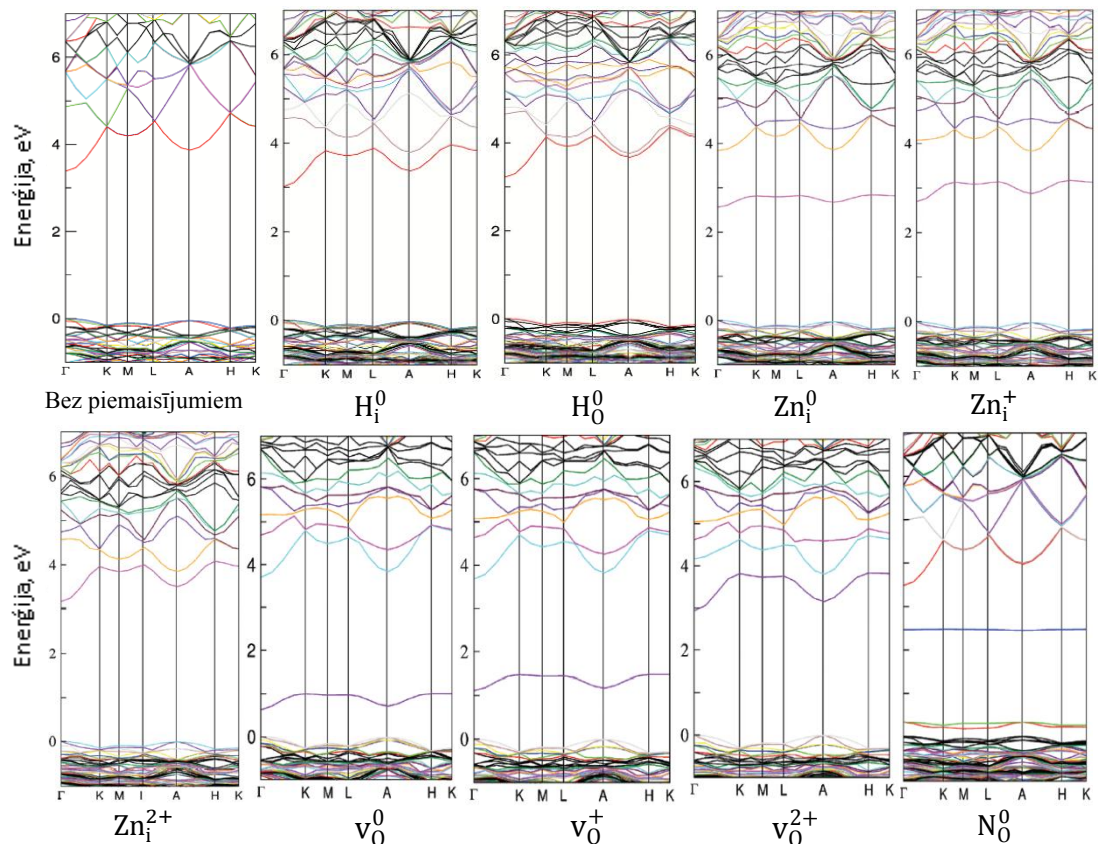
$v_{Zn}$  ir akceptoru un efektīvi kompensēšanas centri, kas ierobežo elektronu koncentrāciju un elektrisko vadītspēju.  $v_{Zn}$  veidošanās enerģijas samazinās, pieaugot Fermī līmenim, kas ir būtiski  $n$ -tipa ZnO, kur Fermī līmenis ir paaugstināts.

$Zn_o$  un  $O_{Zn}$  piemīt augstas veidošanās enerģijas, tādēļ normālos apstākļos šie defekti nevarētu būt lielās koncentrācijās.

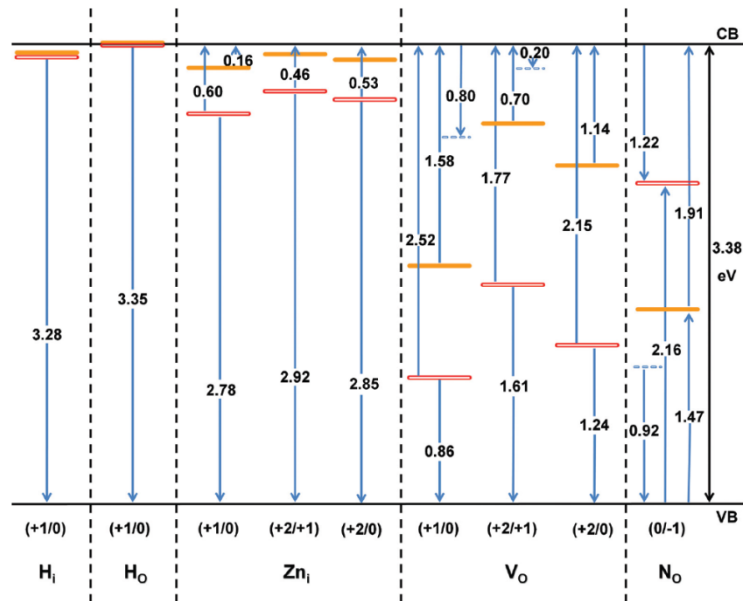
Uzmanība jāpievērš arī defektu kompleksiem, jo tie var būtiski izmainīt punktveida defektu veidošanās enerģijas un paši būt par donoriem, ko apstiprina arī eksperimenti. Dažādu punktveida defektu relaksācija var izmainīt defektu struktūru, un šis efekts lielākoties netiek ņemts vērā teorētiskos aprēķinos [2]. Eksperimentos defektu kompleksus ir grūti identificēt, tādēļ vēl ir jāveic pamatīgi pētījumi šajā virzienā.

Pašvielas defekti var veidot arī *p*-tipa vadāmību pie īpašiem audzēšanas nosacījumiem un aktivācijas temperatūrām, kas aktivē pašvielas akceptora tipa defektus [13]. Šādi, panākot stipru defektu kompensēšanās efektu starp pašvielas donoriem un akceptoriem, iespējams iegūt *p*-tipa vadāmību [13].

No iepriekš teiktā var secināt, ka  $v_0$  un  $Zn_i$  nevarētu būt dominējošie iemesli  $ZnO$  *n*-tipa vadāmībai, jo  $v_0$  ir dziļi donori, bet  $Zn_i$  ir nestabili istabas temperatūrā. Gan eksperimentāli, gan teorētiski darbi norāda, ka  $v_0$  ir svarīgi donori atsevišķos gadījumos, bet nevarētu būt par galvenajiem *n*-tipa vadāmības avotiem. 2.4 attēlā var aplūkot dažādu pašvielas un piemaisījuma tipa defektu saišu struktūras, bet 2.5 attēlā to pašu defektu optiskos un termiskos pārejas līmeņus.



2.4. att. Saišu struktūras dažādiem pašvielas un piemaisījuma tipa defektiem ar atšķirīgiem lādiņiem [15]



2.5. att. Termiskie un optiskie pārejas līmeņi (eV) ZnO aizliegtajā zonā dažādiem pašvielas un piemaisījuma tipa defektiem. Oranžie līmeņi atbilst termiskajiem pārejas līmeņiem, bet sarkanie optiskajiem [15]

## 2.2. *n*-tipa piemaisījuma defekti

Tā kā pašvielas defekti nevarētu būt galvenais ZnO *n*-tipa vadāmības avots, tad piemaisījumiem ir lielākā ietekme uz elektriskajām īpašībām [14]. Sekundāro jonu masas spektroskopija industriāli izgatavotiem paraugiem uzrāda dažādus piemaisījumus, piemēram, Al, Ga, B, Si, H u.c. [14].

Pārklājuma izgatavošanas procesā ir grūti pilnībā atbrīvoties no ūdeņraža klātbūtnes audzēšanas atmosfērā [4,12]. Šī iemesla dēļ pārklājumā ūdeņradis ir bieži sastopams piemaisījuma defekts, tomēr ir grūti noteikt ūdeņraža koncentrāciju pārklājumā. Parasti ūdeņradis pusvadītājos darbojas kā kompensējošs defekts dominējošai vadāmībai un samazina vadītspēju [2]. ZnO ūdeņradis vienmēr ir pozitīvs un veido seklus donora tipa defektus, kā substitūcijas hidroksīdu  $OH_o$ , substitūcijas ūdeņradi  $H_o$  un starpmezgla ūdeņradi  $H_i$ . Šo defektu jonizācijas enerģija ir robežās no 25 līdz 50 meV [12,15]. Iespējami arī dažādi kompleksi –  $(v_{Zn}OH_o)^q$  vai  $(v_{Zn}2OH_o)^q$  [4]. Karsējot ZnO kristālu  $H_2$  atmosfērā, elektriskā vadāmība palielinās [14]. Ūdeņraža veidošanās kā seklam donoram ir tipiska visai TCO klasei [2].

Salīdzinājumā ar citiem donora tipa piemaisījumiem  $H_i$  istabas temperatūrā ir kustīgs un tā ietekme uz elektriskajām īpašībām ir atkarīga no temperatūras un atmosfēras stāvokļa [12].  $H_i$

migrācijas barjera ir 0.4 – 0.5 eV, tomēr lamatu dēļ tā ir ierobežota [14]. Zemās temperatūrās  $H_i$  var tikt efektīvi iesaldēts [4].

$H_0$  ir stabils, jo tam migrācijas barjera ir 1.7 eV [14]. Šī iemesla dēļ  $H_0$  tiek uzskatīts par vienu no efektīvākajiem donoriem audzētā ZnO. Enerģija, kas nepieciešama, lai  $H_0$  pārietu  $H_i$  stāvoklī ir 3.8 eV [2].

Reālos materiālos noteikti ir kombinācija no dažādiem pašvielas un piemaisījuma defektiem, kas izraisa *n*-tipa vadāmību un nevar nosaukt vienu atsevišķu vadāmības avotu. Pie tam, katra atsevišķā defekta ietekme uz elektriskajām īpašībām var atšķirties atkarībā no pārklājuma uznešanas tehnikas.

Optiskajā elektronikā tiek lietoti leģēti ZnO pārklājumi ar elektronu koncentrāciju  $\sim 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  un lādiņnesēju kustīgumu līdz 60  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [14]. Īpatnējā pretestība  $2 \cdot 10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  tomēr atpaliek no ITO standartiem [1,14]. III grupas elementu (Al, Ga un In) piemaisījumi veido cinka substitūcijas defektus. Šie defekti ir donora tipa un tiek plaši pētīti. Ar alumīniju leģēts cinka oksīds (AZO) ir potenciāli labākais ITO aizstājējs ne tikai tā zemās cenas dēļ, bet arī tā labo optisko un elektrisko īpašību dēļ [1,8,11]. Šis piemaisījums pieprasa augstu skābekļa kontroli audzēšanas atmosfērā, jo alumīnijs ir stipri reaktīvs kopā ar skābekli [1]. AZO aizliegtā zona salīdzinājumā ar ZnO ir platāka, jo papildus elektroni no Al defektiem aizpilda vadītspējas zemākos līmeņus.

VII grupas elementi (Cl un I), kā skābekļa substitūcijas defekti var tikt izmantoti *n*-tipa vadāmības iegūšanā [12].

### 2.3. *p*-tipa piemaisījuma defekti

Leģējot ZnO pārklājumus, augstu *n*-tipa vadāmību iegūt ir relatīvi viegli, bet *p*-tipa - ļoti sarežģīti. Grūtības izgatavot *p*-tipa ZnO ir lielākais šķērslis tā attīstībā un drošā izmantošanā caurspīdīgā elektronikā [5]. Pēdējā desmitgadē notiek plaši pētījumi par ZnO pārklājumu leģēšanu ar dažādiem elementiem, lai iegūtu *p*-tipa ZnO un izgatavotu dažādas ierīces uz ZnO bāzes. Salīdzinājumā ar Cu saturošiem *p*-tipa TCO, ZnO ir lielāka eksitona saites enerģija un lielāki izejmateriālu resursi [3]. Lai iegūtu ZnO pārklājumus ar *p*-tipa vadāmību parasti ir nepieciešama precīza uzklāšanas tehnika un augstas temperatūras uzklāšanas laikā vai pēc tam pārklājuma karsēšanā, lai aktivizētu akceptorus. Sasniegtās caurumu koncentrācijas ar kārtu  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , joprojām atpaliek no tipiskajām elektronu koncentrācijām leģētos *n*-tipa ZnO pārklājumos [7]. Bieži sastopamie ūdeņraža piejaukuma tipa defekts, kā arī  $v_0$ ,  $Zn_i$  pasivē dažādus akceptorus,

piemēram,  $v_{Zn}$ . Kompensējot akceptora lādiņu vai veidojot ar to kompleksu defektu, tiek traucēta  $p$ -tipa vadāmība. Sliktā  $p$ -tipa ilgtermiņa stabilitāte ZnO ierīcēm var tik skaidrota ar ūdeņraža iekļūšanu materiālā, piemēram, no ūdens tvaikiem [4]. Piemaisījumu zemā šķīdība pamata materiālā un grūtības izveidot sekus, nevis dziļus akceptora līmeņus ir  $p$ -tipa leģēšanas problēma [12].

Literatūrā atrodams, ka  $p$ -tipa vadāmību iespējams iegūt, leģējot ZnO ar I grupas (Li, Na, K) un V grupas (N, P, As, Sb) elementiem, kā arī ar Cu, Ag un Mg. I grupas elementiem ir jāaizstāj Zn, bet V grupas elementiem O. Lielākā daļa no šiem elementiem veido dziļus akceptora līmeņus un ievērojamu  $p$ -tipa vadāmību neveido [12]. Papildus tie var veidot arī donora tipa un neitrālus defektus [4]. Tomēr pētījumos, kuros ir iegūta  $p$ -tipa vadāmība, caurumu koncentrācija visbiežāk ir izmērīta nelielām paraugu sērijām, un citas zinātnieku grupas nespēj atkārtot šos rezultātus. Seklākus akceptorus teorētiski veido I grupas elementi, bet mazā atoma rādiusa dēļ tie drīzāk ir donora tipa starpmezgla defekti. Turklāt, Na-O un K-O saites ir ievērojami garākas par ideālu Zn-O saiti, kas izraisa materiāla struktūrā spriegumus un defektus, kas kompensē akceptorus [12]. EPR mērījumi norāda, ka ZnO:Li satur akceptorus ar 0.8 eV cauruma saistošo enerģiju [14]. Li, nonākot Zn pozīcijā, izraisa ievērojamu O atomu relaksāciju. Leģējot ZnO ar Li, tas var veidot substitūcijas akceptoru  $Li_{Zn}$ , starpmezgla donoru  $Li_i$  un neitrālus kompleksus  $Li_{Zn}Li_i$  vai  $Li_{Zn}OH_0$  [4]. Līdzīgi kā  $H_i$ ,  $Li_i$  ir relatīvi kustīgs defekts, kas efektīvi pasivē akceptorus.

Tiek uzskatīts, ka piemērotākie ir V grupas elementi, tomēr tie veido dziļākus akceptorus un P-Zn un As-Zn saites arī ir garas, veidojot kompensējošus donorus [12]. Izriet, ka N ir labākais piemaisījums  $p$ -tipa vadāmības iegūšanai, jo tam ir vismazākā jonizācijas enerģija un tas neveido  $N_{Zn}$  donoru. III grupas piejaukuma elementi kā arī  $v_0$ ,  $Zn_i$  vai  $N_2$  molekulas var pasivēt N akceptoru. ZnO:N  $p$ -tipa vadāmība dažu dienu laikā var pāriet  $n$ -tipa vadāmībā un režģa parametrs relaksē uz tīra ZnO vērtību [14]. Ir novērota vadītspējas maiņa pat dažādā apgaismojumā [14]. N slikti šķīst ZnO, tādēļ piemaisījumu izveidošanai jonu implantācijas metode būtu visefektīvākā [12].  $p$ -tipa ZnO, kas ir leģēti ar N, ir raksturīgi ar zemu caurumu kustīgumu. Pārklājuma virsmas vai pamatnes apkārtnē var rasties  $p$ -tipa vadāmība, ko var reģistrēt dažādas mērierīces.

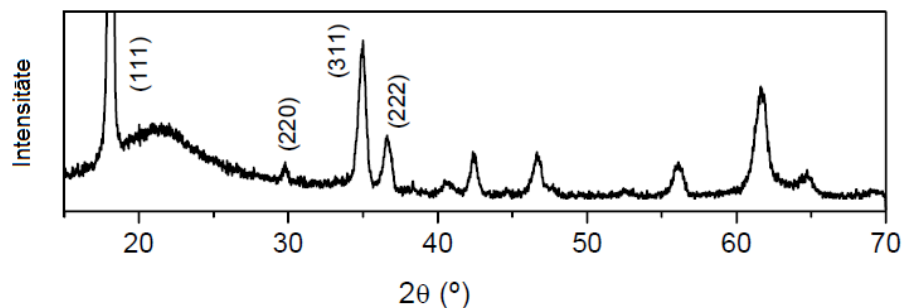
Lai gan notiek plaši pētījumi  $p$ -tipa ZnO iegūšanā ar dažādiem piemaisījumiem un metodēm, tomēr nav izdevies iegūt augstas kvalitātes un atkārtojamus rezultātus. Lai iegūtu efektīvus  $p$ -tipa ZnO, ir jāizveido stabili akseptori un jāsamazina donoru tipa defektu

koncentrācija. Tāpat ir jāsamazina iegūšanas temperatūras, lai pārklājumus varētu izmantot dažādiem pielietojumiem.

#### 2.4. Spineļa tipa $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$

Spineļa tipa  $\text{ZnM}(\text{d}^6)_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}$  un  $\text{Ir}$ ) pārklājumi ir jauna  $p$ -tipa TCO klase [7]. Vadāmības mehānisms tiem ir savādāks salīdzinājumā ar citiem kristāliskiem  $p$ -tipa TCO pārklājumiem.

Pozitīvi lādētam metāla atomam apkārt esošos negatīvos skābekļus var aprakstīt kā punktveida lādiņus. Šie punktveida lādiņi mijiedarbojas ar metāla atomu. Atkarībā no metāla elementa un punktveida lādiņu skaita un ģeometriskā novietojuma ne visas metāla  $d$  orbitāles mijiedarbojas vienādi ar punktveida lādiņiem. Dažas orbitāles nobīdās vairāk nekā citas, kas noved pie  $d$  orbitāļu šķelšanās. Lielākā šķelšanās notiek astoņskaldņa ģeometrijā.  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ir spineļa fāze, kur A un B attiecīgi ir divvērtīgs un četrvērtīgs metāls.  $\text{AB}_2\text{O}_4$  kristāla režģis pārsvarā sastāv no četrskaldņu  $\text{AO}_4$  un astoņskaldņu  $\text{BO}_6$  koordinātu struktūrām. 2.6 attēlā redzams XRD spektrs  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  pārklājumam.



2.6. att. XRD spektrs  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  pārklājumam [3]

Atšķirībā no  $p$ -tipa  $\text{ZnO}$  un  $\text{Cu}$  saturošiem pārklājumiem šai klasei ir iespējama relatīvi augsta lādiņnesēju koncentrācija, bet zemāks kustīgums [7]. Caurspīdība, piemēram,  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  tiek skaidrota ar  $\text{Ir}^{3+}$  5d orbitāles šķelšanos apkārtējo sešu skābekļa anjonu dēļ. Orbitāles sašķeļas pilnībā okupētā (valences)  $t_{2g}^6$  līmenī un tukšā (vadītspējas)  $e_g^0$  līmenī [7]. Starp tiem veidojas aizliegtā zona. No teorētiskiem aprēķiniem seko, ka šķelšanās starp šiem līmeņiem pieaug, pārejot no  $\text{Co}$  uz  $\text{Rh}$  un no  $\text{Rh}$  uz  $\text{Ir}$ , attiecīgi 2.26, 3.35 un 3.97 eV [7]. Kristāliskus  $\text{ZnM}(\text{d}^6)_2\text{O}_4$  pārklājumus iespējams audzēt ar pulsējošu lāzera uzklāšanu (PLD) 973 K temperatūrā. Šiem pārklājumiem uz kvarca vidējā caurspīdība var sasniegt 60 % un elektriskā pretestība  $\sim 1 \Omega\text{cm}$ .

Gan polikristāliskiem, gan stipri orientētiem pārklājumiem pretestība nemainās, norādot, ka elektriskās īpašības nav būtiski atkarīgas no struktūras.

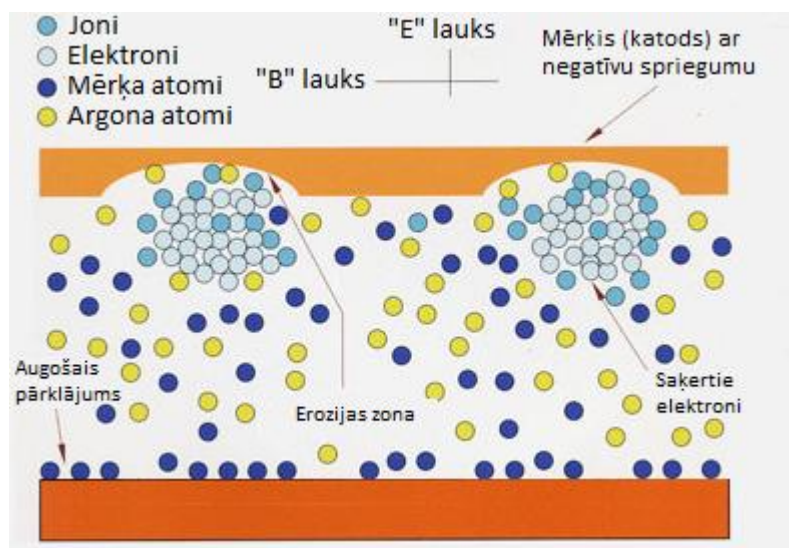
Šajā materiālā *p*-tipa vadāmība ir iespējama arī amorfā fāzē bez tālās kārtības. Amorfā vai nanokristāliskā struktūra nesastāv no vienfāzes  $\text{ZnIr}_{2-\delta}\text{O}_4$ . Tas ir maisījums no divām fāzēm -  $\text{ZnO}$  un  $\text{IrO}_2$ . Irīdija valence mainās no Ir(III) uz Ir(IV). Šo materiālu amorfā fāzē ir jāpieraksta, kā  $\text{ZnO}:x\cdot\text{IrO}_2$ , nevis  $\text{ZnIr}_{2-\delta}\text{O}_4$  kur  $x$  ir cinka un irīdija atomu koncentrāciju attiecība. Ir(IV) gadījumā  $t_{2g}$  līmenis ir aizņemts tikai ar pieciem elektroniem, tātad nav pilnībā aizpildīts. Jāņem vērā arī, ka oksīdos, piemēram,  $\text{IrO}_2$  var pastāvēt papildus fāzes – atomārs Ir un O,  $\text{H}_2\text{O}$  un  $\text{Ir(III)(OH)}_3$ . Ņemot šo aspektu vērā, šī materiāla amorfā fāze šajā darbā tiek pierakstīta kā Zn-Ir-O, norādot Zn un Ir atomu koncentrāciju attiecību.

### 3. MAGNETRONA IZPUTINĀŠANAS METODE

TCO pārklājumu uzklāšanai var izmantot dažādas tehnikas – ķīmisko tvaiku, izputināšanas, iztvaicēšanas, pulsējoša lāzera uzklāšanu u.c.

Izputināšanas metodi atklāja 1852. gadā. Vakuuma kamerā ievada argona gāzi un zemā spiedienā tiek iedegta mirdzislāde starp diviem elektrodiem elektriskā laukā. Plazma principā sastāv no joniem, elektroniem un neitrālām daļiņām. Vakuuma kameras virsmas un pamatne, uz kuras tiek uznešts pārklājums, ir anods, bet par mērķa materiālu kalpo katods, no kura tiek izsisti atomi enerģisku argona jonu bombardēšanas rezultātā, kuri tiek iegūti gāzes mirdzislādē virs mērķa. Izputinātie atomi pārvietojas uz pamatni, kur veido pārklājumu. Jonu bombardēšanas rezultātā tiek radīti sekundārie elektroni, kuriem ir milzīga loma plazmas uzturēšanā. Ar klasisko izputināšanas metodi iespējams iegūt daudz dažādu pārklājumu, bet tai ir zems uzklāšanas ātrums, zema jonizācijas efektivitāte plazmā un pamatne ātri uzkarst.

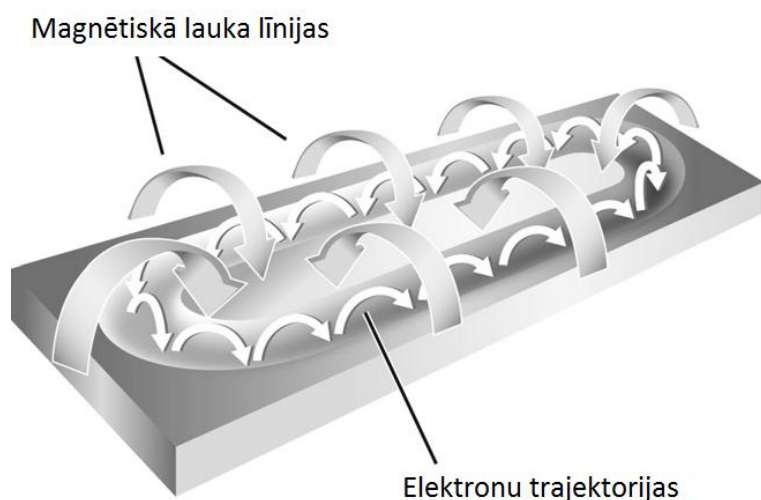
Plakana magnetrona (3.1 attēls) kā katoda izgatavošana 1979. gadā uzsāka jaunu attīstības ēru pārklājumu uznešanas tehnoloģijā [17]. Magnetronā izmanto faktu, ka paralēls magnētiskais lauks piespiež sekundāros elektronus kustēties mērķa tuvumā. Aiz mērķa novieto magnētus tā, ka viens pols atrodas uz centrālās ass, bet otrs tiek izvietots apkārt pie mērķa ārmas. Šādā veidā saķertie elektroni būtiski palielina jonizējošu sadursmju iespējamību. Palielinātā jonizācija rada blīvāku plazmu mērķa tuvumā. Mērķis tiek vairāk bombardēts ar joniem, palielinot izputināšanas un pārklājuma uzklāšanas ātrumus. Papildus, plazmu iespējams iedegt pie zemākiem spiedieniem, un izmantotie spriegumi ir mazāki salīdzinājumā ar klasisko izputināšanu.



3.1. att. Shematiska magnetrona izputināšanas shēma šķērsgriezumā [19]

Magnetrona izputināšana ir kļuvusi par bieži izmantotu metodi komerciālu pārklājumu uzklāšanā uz liela izmēra pamatnēm. Strauju attīstību veicināja pieprasījums pēc augstas kvalitātes funkcionāliem pārklājumiem. Galvenās magnetrona izputināšanas metodes priekšrocības ir sekojošas:

- zema plazmas impedance, kas nodrošina augstas izlādes strāvas (1 A – 100 A, atkarībā no mērķa izmēra) un sprieguma ap 500 V;
- uzputināšanas ātrumi no 1 nm/s līdz 10 nm/s;
- zema siltuma plūsma uz pamatnes virsmu;
- homogēnas pārklājumu īpašības (dažu procentu robežās) uz liela izmēra pamatnēm;
- blīvi pārklājumi ar labu adhēziju;
- iespējams uzklāt visdažādākos materiālus (gandrīz visus metālus un savienojumus);
- plaši regulējamās pārklājumu īpašības.

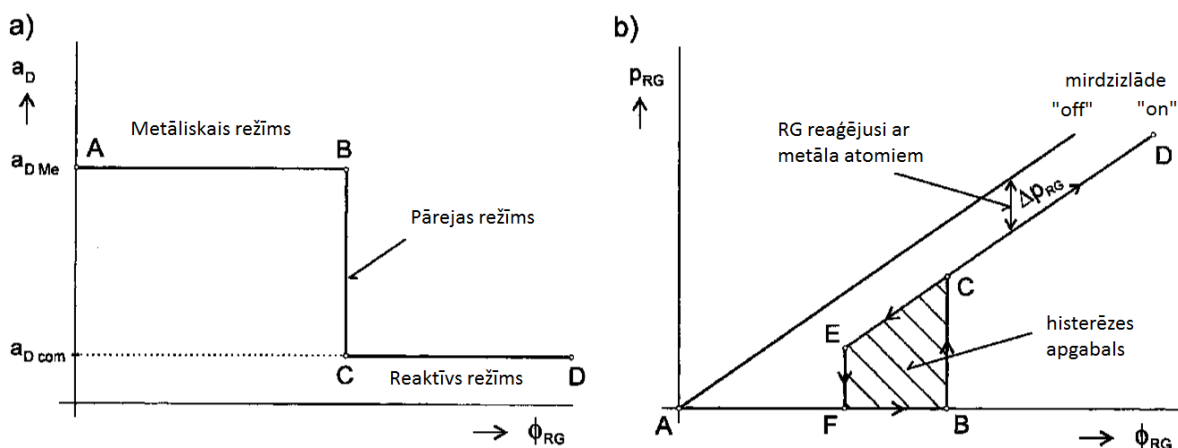


**3.2. att. Shematisks izputināšanas princips no plakana magnetrona. Elektroni tiek saķerti Lorencas spēka ietekmē nehomogēnā magnētiskā lauka dēļ, palielinot argona atomu jonizāciju [16]**

Viens no neatņemamiem plakana magnetrona trūkumiem ir nehomogēns jonu strāvas sadalījums virs mērķa virsmas, kas rada ierobežotu erozijas zonu, jo elektroni ir telpiski saķerti nehomogēnā magnētiskā laukā (3.2 attēls). Plakana tipa katodiem mērķa materiāla izlietojums ir zem 30 %.

Lai uzklātu dažādus oksīdus, var izmantot reaktīvo magnetrona izputināšanas procesu, kurā metāla atomi tiek izputināti no mērķa un reaktīvā gāze ( $O_2$ ) pievienota izputināšanas gāzei (Ar). Atkarībā no reaktīvās gāzes (RG) daudzuma, process var notikt mērķa virsmai atrodoties metāliskā, pārejas (daļēji oksidētā) vai reaktīvā (oksidētā) stāvoklī (3.3(a) attēls) [18]. Metāla

oksīdi veidojas ne tikai uz pamatnes, bet arī uz vakuuma kameras iekšējām virsmām un uz mērķa virsmas, kur nenotiek izputināšana, samazinot izputināšanas ātrumu. Parādās histerēzes efekts un nepieciešamās pārklājuma īpašības kopā ar augstu uzputināšanas ātrumu ir bieži iegūstamas tikai relatīvi nestabilā pārejas režīmā starp metālisku un oksidētu mērķi. Histerēzes efekts ir nevēlams, jo apgrūtina procesa kontroli pārejas režīmā. Pie zemām RG plūsmām (AB intervāls 3.3(a un b) attēlā) visa RG noreagē ar izputinātajiem metāla atomiem. RG plūsma kamerā ir vienāda ar izputināšanas ātrumu punktā B. Neliels RG plūsmas palielinājums izsauc krasu parciālā spiediena palielināšanos un uzklāšanas ātruma samazināšanos. Tālāka RG plūsmas palielināšana (CD intervāls) izraisa parciālā spiediena lineāru palielināšanos un konstantu uzklāšanas ātrumu, kas ir tipiski reaktīvai magnetrona izputināšanai. Samazinot RG plūsmu (DE intervāls), parciālais spiediens lineāri samazinās, bet pāreja uz metālisku režīmu ir nobīdīta mazāko RG plūsmu virzienā. Parciālais spiediens paliek relatīvi liels līdz mērķa virsma ir pilnīgi attīrīta no oksīda pārklājuma. Histerēzes cilpu var samazināt ar lielu gāzu atpumpēšanas ātrumu, bet tas būtiski sadārdzina iekārtas izmaksas [18]. Kontrolēt procesu pārejas režīmā, iespējams, mainot RG plūsmu kopā ar optisko plazmas emisijas monitoringu (PEM) vai nedaudz variējot ar argona plūsmu [18]. Uzklāšanas ātrumi, protams, ir atkarīgi arī no konstrukcijas ģeometrijas.



3.3. att. Shematiska pārklājuma uzklāšanas ātruma,  $a_D$  (a) un reaktīvās gāzes (RD) parciālā spiediena,  $p_{RG}$  (b) atkarība no RD plūsmas [18]

Pēc kāda noteikta laika uz virsmām katoda tuvumā veidojas pārklājums un, ja tas ir elektriski izolējošs, tad elektriskā pretestība starp līdzstrāvas avotu, katodu un plazmu būtiski palielinās. Starp pārklājumu un mērķa virsmu uzkrājas lādiņš, kas, sasniedzot kritisko robežu, izraisa izlādi un stipru plazmas dzirksteļošanu. Izlādes brīdi var tikt izrauts neliels gabals no mērķa, kas nonākot līdz pārklājumam rada struktūras defektus un spriegumus, kaitējot

pārklājuma īpašībām. Izolējošā slāņa veidošanās uz virsmām izraisa vēl vienu problēmu – izzūd magnetrona anods [18]. Izolējošu pārklājumu uznešanai līdzstrāvas režīms nevar nodrošināt stabilu procesu. Izmantojot līdzstrāvas režīmu, plazmā ir relatīvi maza izputināto atomu jonu koncentrācija [20].

Pulsējošs līdzstrāvas režīms samazina plazmas dzirksteļošanu, jo starp pulsiem tiek pielikts neliels pozitīvs potenciāls (pretējs pulsa potenciālam), kas neitralizē uz virsmas uzkrāto lādiņu.

Jonu mijiedarbībai ar augošo pārklājumu ir būtiska ietekme uz pārklājuma īpašībām. Pulsējošā režīmā palielinās enerģisku jonu koncentrācija plazmā. Lai radītu blīvu pārklājumu bez pārmērīgiem spriegumiem, ir nepieciešamas lielas jonu plūsmas ( $> 2 \text{ mA/cm}^2$ ) ar relatīvi mazu enerģiju ( $< 100 \text{ eV}$ ) [17]. Ar piemērotām jonu plūsmām var uzlabot pārklājuma struktūru, blīvumu, adhēziju, kontrolēt elektrisko pretestību, samazināt uzklāšanas temperatūras un kontrolēt pārklājuma uzklāšanas vietas uz pamatnes ar elektrisko lauku [20].

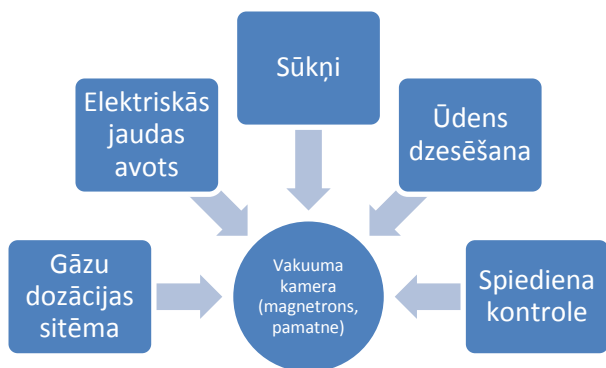
Augstas jaudas impulsu magnetrona izputināšana (HIPIMS) ir relatīvi jauna metode, kurā strāva tiek pievadīta ar retiem, bet enerģiskiem impulsiem. Laikā vidējā jauda nepārsniedz līdzstrāvas režīmā izmantoto, lai nepārkarsētu mērķi. HIPIMS režīmā 50 - 90 % no izputinātajiem atomiem ir jonizēti. Zemāks uzklāšanas ātrums ir HIPIMS trūkums, jo daļa no joniem elektriskā laukā tiek paātrināti atpakaļ mērķa virzienā.

Šobrīd magnetrona izputināšanas procesa pētījumi tiek veikti šādu mērķu sasniegšanai:

- uzlabot mērķa izlietošanu;
- stabilizēt reaktīvo procesu pārejas režīmā;
- uzlabot pārklājuma īpašības;
- palielināt uzklāšanas ātrumu.

### 3.1. Eksperimenta shēma un detaļas

AZO un Zn-Ir-O pārklājumus uzklāja uz stikla un titāna pamatnēm Ar+O<sub>2</sub> atmosfērā ar reaktīvo līdzstrāvas magnetrona (105 x 150 mm) izputināšanas metodi. Visos procesos darba spiediens bija 20 mTorr, jauda 100 W, argona plūsma 50 sccm un attālums starp mērķi un pamatiņu 5 cm. 3.4 attēlā attēlota eksperimentālā iekārta un tās shēma.



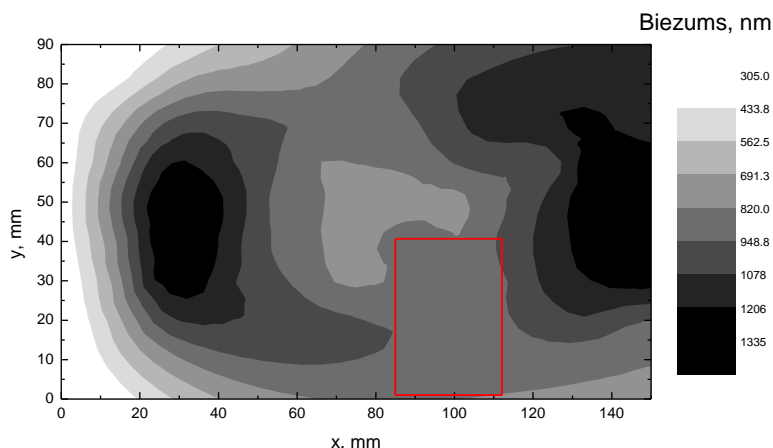
3.4. att. Eksperimentālā iekārta un tās shēma

AZO pārklājumus uzklāja  $\sim 300$  °C temperatūrā no metāla mērķa (Zn=98%, Al=2%). Skābekļa plūsmu kontrolēja ar gāzu dozācijas sistēmu un variēja diapazonā no 1 līdz 4.5 sccm. Stikla pamatnes pirms uzklāšanas notīrīja acetona un destilētā ūdenī un nožāvēja krāsnī. Pirms procesa vakuuma kameru atsūknēja līdz  $\sim 10^{-6}$  Torr ar turbomolekulāro sūkni. Argonu un skābekli kamerā ielaida vienlaicīgi un ar spiediena kontroles sistēmu tika iegūts vēlamais darba spiediens. Pēc plazmas iedegšanas spriegums strauji palielinās un pēc  $\sim 20$  min, kad spriegums ir nostabilizējies, tiek atvērts aizvars un sākas pārklājuma uzklāšana. AZO uzklāšanas laiks bija 20 min.

Zn-Ir-O pārklājumus izgatavoja istabas temperatūrā. Par mērķi izmantoja cinka plāksni (Zn=99.95%), uz kuras virsmas novietoja plakanas irīdija daļiņas. Irīdija daļiņas izvietoja simetriski pa mērķa erozijas zonu. Atkarībā no daļiņu skaita, tika variēta  $S_{Ir}/S_{Ero.}$  attiecība ( $\sim 8 - 23$  %) uz mērķa erozijas virsmas. Skābekļa plūsma visiem procesiem bija konstanta - 10 sccm. Lielāka skābekļa plūsma salīdzinājumā ar AZO pārklājumiem tika izmantota ar mērķi nepieļaut skābekļa vakanču (donora tipa defekti) veidošanos pārklājumā, lai tās netraucētu iegūt *p*-tipa vadāmību. Zn-Ir-O uzklāšanas laiks bija 5 min.

Pirms paraugu uzklāšanas tika veikts eksperiments, lai noteiktu pārklājuma biezuma atkarību no novietojuma uz pamatnes turētāja. Sakarā ar to, ka dažādas pārklājuma pētīšanas metodes pieprasa atšķirīgas pamatnes, tad katru paraugu uznesa uz vairākām pamatnēm, novietojot tās blakus uz parauga turētāja. Šī eksperimenta mērķis bija noteikt vietu uz pamatnes turētāja, kur pārklājums aug vienmērīgi, lai uz visām pamatnēm būtu vienāda biezuma pārklājums. Uz pamatnes turētāja piestiprināja stikla pamatni, kura noklāja visu turētāja virsmu

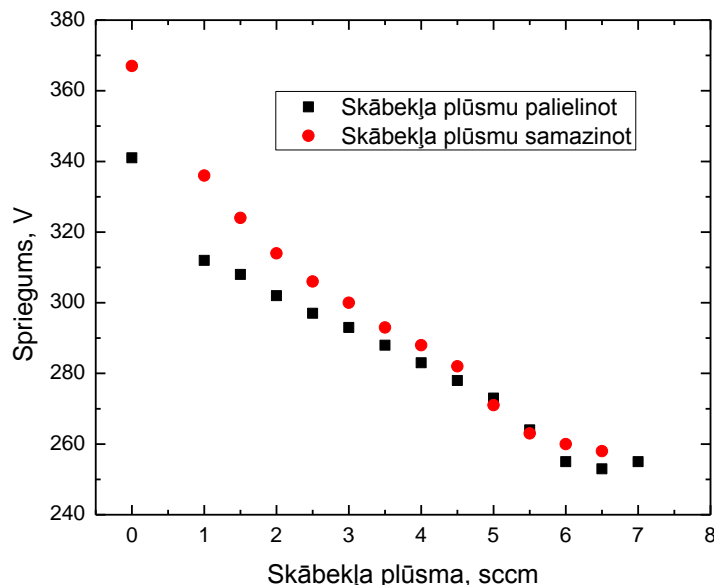
(90 x 150 mm). Uz stikla pamatnes ar šauru marķieri uzzīmēja režģi ar periodu 1 cm un uzklāja Zn-Ir-O pārklājumu. Pēc procesa režģi noņēma ar acetonu, izveidojot regulārus pakāpienus uz pamatnes, lai ar profilometru varētu izmērīt biezumu dažādās pārklājuma vietās (3.5 attēls).



**3.5. att. Biezuma atkarība no novietojuma uz pamatnes turētāja (sarkanais taisnstūris apzīmē vietu, kur tika novietotas pamatnes)**

Redzams, ka biezums ir stipri atkarīgs no novietojuma uz parauga turētāja un var atšķirties ~3 reizes. Tas skaidrojams ar to, ka magnetrons ir vecs un daļēji paštaisīts. Magnētiskais lauks nav simetrisks, un stiprāka izputināšana notiek mērķa galos. Tas bija redzams arī vizuāli, ka erozijas zonas grope mērķa galos ir dziļāka. Izmantojot šo karti, tika izvēlēta vienmērīgākā vieta uz turētāja, kur novietot pamatnes.

Papildus veicu sprieguma atkarību no skābekļa plūsmas, lai novērtētu reaktīvā procesa histerēzes efektu. Histerēzes cilpa (3.6 attēls) nav izteikta, ko varētu skaidrot ar pietiekoši lieliem atpumpēšanas ātrumiem. Izmainot skābekļa plūsmu, spriegums pakāpeniski mainās, tādēļ uz katru punktu tika gaidīts 5 min, lai spriegums stabilizētos.



3.6. att. Sprieguma atkarība no skābekļa plūsmas (kļūda nepārsniedz punktu izmērus)

### 3.2. Pārklājumu pētīšanas metodes

Pārklājumu elementu analīzi veica ar rentgenstaru fluorescenci (XRF). Mērījumus ieguva ar XRF spektrometru „Eagle III”, kas izmanto Rh rentgenlampu un ar slāpekli atdzesētu Si detektoru. Metode spēj detektēt elementus no Na līdz U. Oksīda materiāliem programmatūra nosaka gan atomārās, gan oksīdu koncentrācijas, bet sakarā ar to, ka mūsu pārklājumos iespējamas dažādas oksīdu fāzes, tad tika izmantotas atomārās koncentrācijas.

Struktūras analīzei izmantoja rentgenstaru difrakciju (XRD). XRD spektrus ieguva ar augstas izšķirtspējas difraktometru „X’Pert Pro MPD”. Difraktometrs izmanto Cu K $\alpha$  radiāciju – 0.154 nm un detektoru „PIX cel”. Maksimālā jauda 2.2 kW, spriegums 60 kV, precizitāte 0.1 ° un instrumentālais pusplatumus 0.06 °. Graudu izmērus noteica, izmantojot Šērera formulu:

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{(\beta_{eksp} - \beta_{inst})\cos(\theta)}, \quad (3.1)$$

kur  $\tau$  - graudu izmērs,  $\lambda$  - izmantotais viļņa garums,  $\beta_{eksp}$  - pīķa pusplatumus,  $\beta_{inst}$  - instrumentālais pusplatumus un  $\theta$  – Brega leņķis. Attālumu starp (002) plaknēm  $d_{002}$  izrēķināja no Brega formulas:

$$n\lambda = 2d_{002}\sin\theta, \quad (3.2)$$

kur  $n$  – interferences kārtā (vesels skaitlis). Režģa parametru  $c$  izrēķināja no sekojošas formulas [27]:

$$d_{hkl}^2 = \left( \frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1} \Rightarrow d_{002} = \frac{c}{2}, \quad (3.3)$$

kur  $a$  un  $c$  ir režģa parametri, bet  $h$ ,  $k$ , un  $l$  - Millera indeksi. Lai aprēķinātu pārklājuma deformāciju, izmantoja divas sprieguma modeļi [28]. Deformāciju  $c$ -ass virzienā perpendikulāri pamatnes virsmai noteica šādi:

$$\epsilon = \frac{c-c_0}{c_0}, \quad (3.4)$$

kur  $c_0$  – ideāla režģa parametrs. Heksagonālam režģim iekšējo spriegumu var aprēķināt pēc formulas [21, 28]:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \cdot \epsilon, \quad (3.5)$$

kur  $c_{ij}$  ir ideāla ZnO kristāla elastīgās konstantes ( $c_{11} = 208.8$  GPa,  $c_{33} = 213.8$  GPa,  $c_{12} = 119.7$  GPa un  $c_{13} = 104.2$  GPa).

Elektriskās īpašības tika noteiktas no Holla efekta mērījumiem, izmantojot *van der Pauw* metodi ar iekārtu „HMS5000”. Mērījumus veica gan istabas temperatūrā, gan atkarībā no temperatūras, atdzesējot paraugu šķidrā slāpekļī. Kvadrātiskas formas paraugiem stūros pievienoja omiskus In/Sn (90/10%) kontaktus, ko pieprasa *van der Pauw* metode. Lai noteiktu paraugu īpatnējo pretestību, ir nepieciešams zināt tā biezumu. Pārklājuma biezumu noteica ar adatas profilometru „Dektak 150”.

Pārklājumu caurspīdību diapazonā no 200 līdz 1100 nm mērīja ar divstaru spektrofotometru „Specord 210”. Absorbcijas koeficientu noteica no caurspīdības datiem un parauga biezuma:

$$\alpha = \left( \frac{1}{d} \right) \ln \left( \frac{1}{T} \right), \quad (3.6)$$

kur  $\alpha$  – absorbcijas koeficients,  $d$  – parauga biezums un  $T$  – caurspīdība. Pusvadītājiem ar tiešo aizliegtu zonu, atliekot absorbcijas koeficienta kvadrātu kā funkciju no fotona enerģijas un funkcijas lineāro daļu pagarinot līdz  $x$ -asij, var noteikt optiskās aizliegtās zonas platumu.

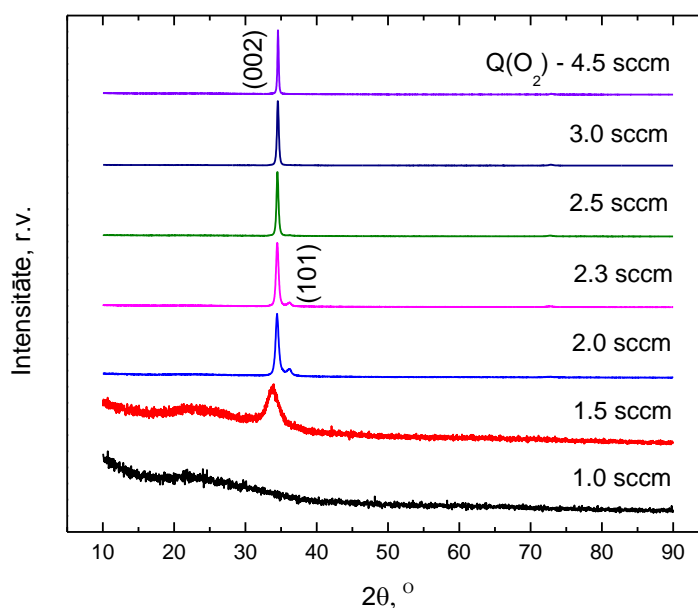
Pārklājumu caurspīdības mērījumus no 300 līdz 2500 nm pasūtīja uzņēmumā SIA „GroGlass”.

## 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

### 4.1. AZO strukturālās, elektriskās un optiskās īpašības

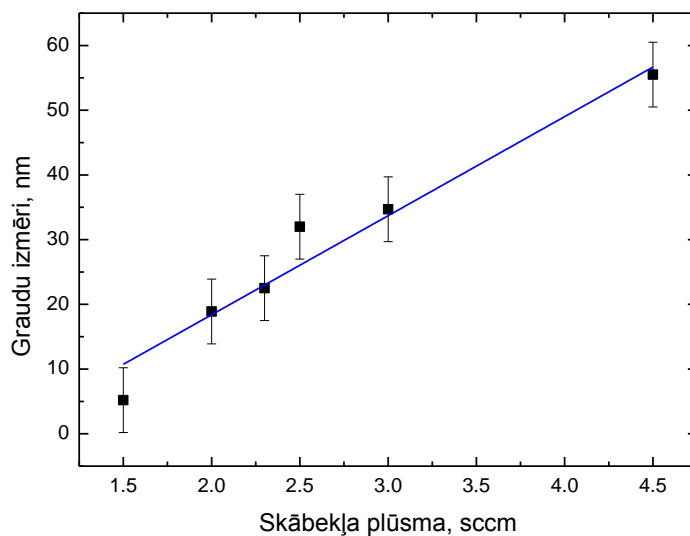
AZO pārklājumiem XRF spektri uzrādīja labi izšķiramas Zn  $K\alpha$  and  $K\beta$  līnijas, bet alumīnija līnijas bija trokšņu līmenī. Šī iemesla dēļ nebija iespējams noteikt alumīnija koncentrāciju AZO pārklājumos.

XRD spektri AZO pārklājumiem uzrāda polikristālisku ZnO ar heksagonālu vircīta tipa struktūru (4.1 attēls). Pīķis, kas atbilst (002) plaknei, ir vienīgais intensīvais pīķis, norādot, ka AZO pārklājumi ir stingri orientēti  $c$ -ass virzienā, kas ir perpendikulāra pamatnes virsmai. Difrakcijas leņķis ( $2\theta$ ) ir nedaudz nobīdījies salīdzinājumā ar ideāla ZnO kristāla (002) pīķi -  $34.34^\circ$ . To var skaidrot ar savienojuma nestehiometriju un alumīnija piemaisījumiem. (002) pīķa novietojums nobīdās īsāko leņķu virzienā no  $34.58$  līdz  $33.75^\circ$ , kad skābekļa plūsmu samazina. Pie zemākām skābekļa plūsmām izputināšanas atmosfērā parādās arī neliels (101) pīķis. Nevienā no paraugiem netika novērota Zn, Al,  $Al_2O_3$  vai  $ZnAlO_4$  fāze, kas liecina, ka Al efektīvi aizvieto Zn. Skābekļa plūsmai samazinoties zem 2 sccm, pārklājums pāriet rentgenamorfā vai nanokristāliskā fāzē. Šiem pārklājumiem trūkst skābekļa, lai radītu stehiometrisku savienojumu, tomēr metāla fāze vēl netiek konstatēta.



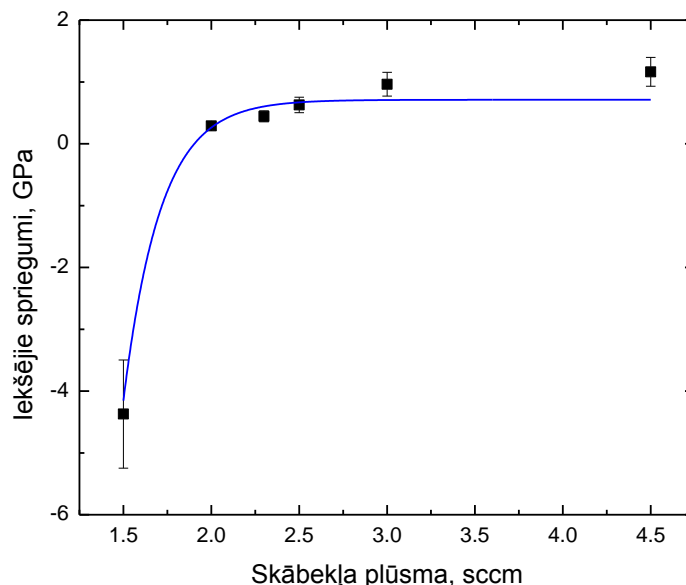
4.1. att. XRD spektrs AZO pārklājumiem pie dažādām skābekļa plūsmām

No formulas (3.1) izrēķinātie graudu izmēri ir attēloti 4.2 attēlā. Pīķu pusplatumi samazinās, pieaugot skābekļa plūsmām, kas norāda, ka graudu izmēri palielinās. Graudu izmēri mainās no 5.2 – 55.5 nm. Šāda atkarība atrodama arī literatūrā [22,34].



#### 4.2. att. Graudu izmēru atkarība no skābekļa plūsmas

No formulām (3.2) un (3.3) aprēķinātās režģa konstantes  $c$  mainās no 5.31 līdz 5.18 Å (literatūras vērtība 5.21 Å), palielinoties skābekļa plūsmai. Izrēķinātie iekšējie spriegumi no formulām (3.4) un (3.5) ir redzami 4.3 attēlā. Polikristāliskiem AZO paraugiem (virs 2.0 sccm  $Q(O_2)$ ) iekšējie spriegumi mainās no 0.3 līdz 1.2 GPa, norādot uz labu struktūras kārtību, jo literatūrā atrodami AZO pārklājumu iekšējie spriegumi ir lielāki (~ 4 GPa [21,28]). Rentgenamorfiem AZO pārklājumiem (zem 2.0 sccm  $Q(O_2)$ ) iekšējais spriegums ir ~4 reizes lielāks un negatīvs, kas norāda uz spiedes deformācijām [21].



#### 4.3. att. Iekšējo spriegumu atkarība no skābekļa plūsmām

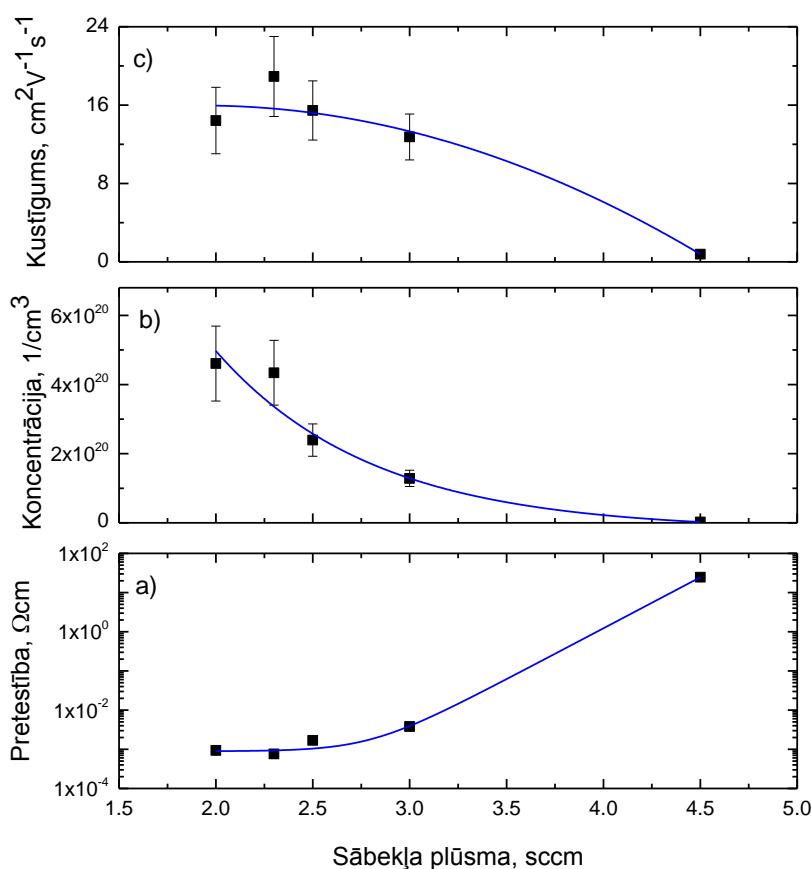
Visi AZO paraugi tika uzklāti reaktīvā režīmā un to biezumi ir diapazonā no 300 līdz 400 nm. Uzklāšanas ātrumi attiecīgi ir diapazonā no 20 līdz 25 nm/min. Literatūrā atrodami AZO uzklāšanas ātrumi ar magnetrona izputināšanas metodi ir 10-20 nm/min [22,30,31]

AZO paraugu elektriskās īpašības tika pētītas atkarībā no skābekļa plūsmas (4.4 attēls). Visi paraugi bija *n*-tipa vadītāji, ko norāda Holla koeficients. Paraugi zem 2 sccm skābekļa plūsmas ir ar lielu pretestību (nevarēja izmērīt), ko var skaidrot ar rentgenamorfo struktūru (4.1 attēls). Palielinot skābekļa plūsmu no 2 līdz 4.5 sccm, īpatnējā pretestība mainījās no  $9.4 \cdot 10^{-4}$  līdz  $2.5 \cdot 10^1 \Omega\text{cm}$ , elektronu koncentrācija - no  $4.6 \cdot 10^{20}$  līdz  $2.3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  un Holla kustīgums - no 14.4 līdz  $0.8 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Paraugu sērijā zemākā pretestība  $7.6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  tika iegūta pie 2.3 sccm skābekļa plūsmas (4.4(a) attēls). Šim paraugam elektronu koncentrācija ir  $4.6 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  un kustīgums  $18.8 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Elektronu koncentrācija samazinās, palielinot skābekļa plūsmu (4.4(b) attēls). Šāda pati atkarība ir novērojama arī ZnO [22], In-Zn-O [23] un ITO [24] pārklājumiem, norādot, ka elektronu koncentrācija ir atkarīga no savienojuma stehiometrijas. Papildus skābeklis uzklāšanas atmosfērā samazina skābekļa vakanču skaitu pārklājumā un reaģē ar starpmezgla cinkiem pārklājumā, tātad samazina donora tipa defektus. Pie lielākām skābekļa plūsmām ir ticama cinka vakanču un starpmezgla skābekļu veidošanās pārklājumos, kur tie darbotos kā akceptora tipa defekti [25]. Šie defekti var darboties kā elektronu izkliedes centri [26] un samazināt kustīgumu

(4.4(c) attēls). Kustīgums samazinās, palielinoties skābekļa plūsmām, neskatoties uz to, ka graudu izmēri šiem paraugiem ir lielāki. Tas norāda, ka kustīgumu vairāk ietekmē lādēti piejaukuma centri nevis izkliede uz graudu robežām.

Īpatnējā pretestība atkarībā no temperatūras diapazonā no 90 līdz 300 K bija konstanta kļūdu robežās, norādot, ka AZO pārklājumi ir pilnībā deģenerēti un elektronu koncentrācija nav atkarīga no temperatūras. Netika sagaidīts arī īpatnējās pretestības palielinājums siltuma svārstību rezultātā, kas samazinātu elektronu kustīgumu.

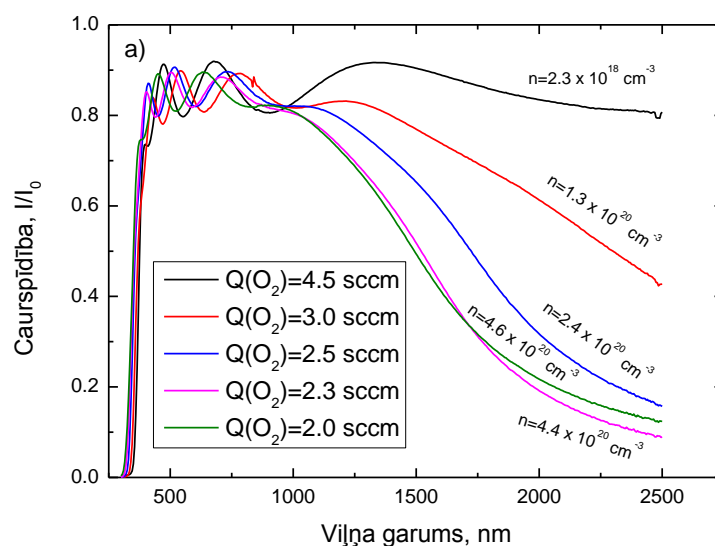


4.4. att. Elektriskās īpašības atkarībā no skābekļa plūsmas: īpatnējā pretestība (a), elektronu koncentrācija (b) un kustīgums (c)

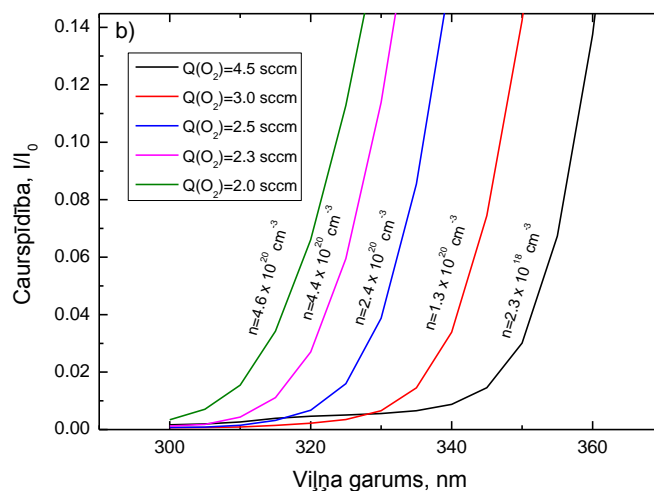
Visiem paraugiem caurspīdība ir apmēram 85 % pie 550 nm (4.5 attēls). IS diapazonā pārklājumi pie augstākām skābekļa plūsmām ir ar labāku caurspīdību, ko var skaidrot ar mazāku absorbciju uz elektroniem, jo šiem paraugiem elektronu koncentrācijas ir zemākas. Paraugam pie  $Q(O_2)=2.3$  sccm caurspīdība ir zemāka salīdzinot ar paraugu pie  $Q(O_2)=2.0$  sccm, nekatoties uz to, ka elektronu koncentrācija ir zemāka. Izmērītās elektronu koncentrācijas kļūda (4.4(b) attēls) un paraugu dažāda biezums var izsaukt šo neprecizitāti. Fundamentālās absorbcijas mala ir

nobīdīta garāko viļņu virzienā, ja palielinās skābekļa plūsma (4.6 attēls), ko var skaidrot ar elektronu koncentrācijām (*Moss-Burstein shift*). Rentgenamorfiem AZO pārklājumiem (zem 2.0 sccm  $Q(O_2)$ ) caurspīdība IS reģionā ir ~ 80 %, kas liecina par zemu elektronu koncentrāciju. Fundamentālās absorbcijas mala rentgenamorfiem paraugiem ir nobīdīta īsāko viļņu virzienā. Aizliegtās zonas izplešanos var skaidrot ar valences un vadītspējas zonu nobīdīšanos, veidojoties amorfai fāzei.

AZO paraugus ar zemu IS starojuma caurspīdību var izmantot siltuma izolējošos logos.

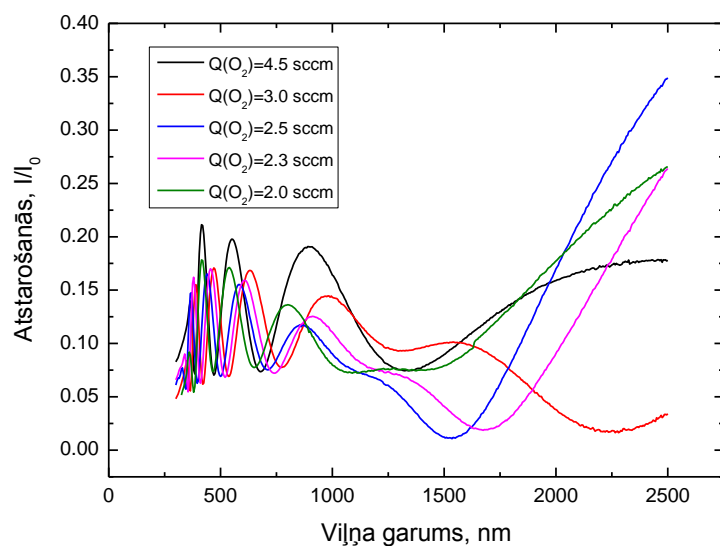


4.5. att. AZO pārklājumu caurspīdība pie dažādām skābekļa plūsmas vērtībām diapazonā no 300 līdz 2500 nm

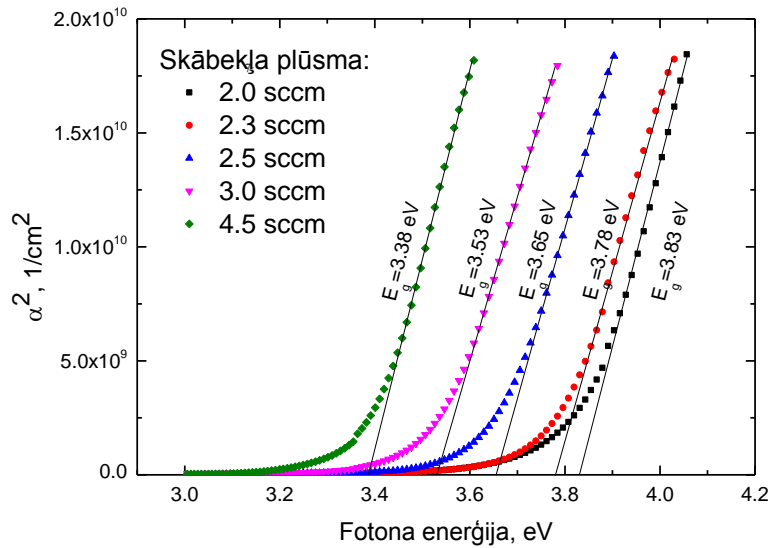


4.6. att. Palielināts fundamentālās absorbcijas malas apgabals

AZO paraugu atstarošanās atkarībā no viļņa garuma ir redzama 4.7 attēlā. Korelācija starp elektronu koncentrāciju un atstarošanos (no 300 līdz 2500 nm) netika novērota, jo paraugu biezumi būtiski ietekmē atstarošanos. Biezuma ietekmi var novērot kā maksimumu un minimumu veidošanos atstarošanās spektrā. Vidējā atstarošanās redzamās gaismas diapazonā (390 – 750 nm) visiem paraugiem ir ~10 %, kas ir samērojama ar literatūrā atrodamo vērtību [32,33]. IS diapazonā atstarošanās palielinās un ir samērojama ar absorbciju uz elektroniem. Aizliegtā zona paplašinās no 3.38 līdz 3.83 eV, palielinoties skābekļa plūsmai, kas redzams 4.8 attēlā. Nolasītās aizliegtās zonu vērtības ir ar relatīvi lielu kļūdu, jo funkcijas lineārās daļas ekstrapolēšana ir neprecīza metode.



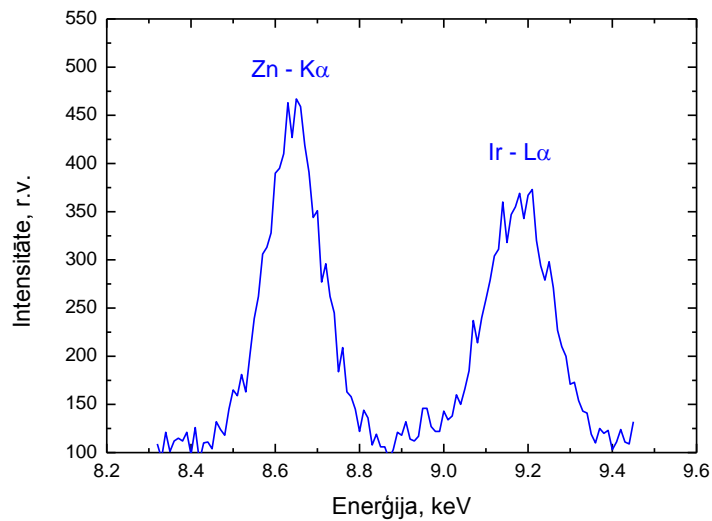
4.7. att. AZO pārklājumu atstarošanās pie dažādām skābekļa plūsmām diapazonā no 300 līdz 2500 nm



4.8. att. Absorbcijas koeficienta kvadrāts kā funkcija no fotona enerģijas. Lineārais funkcijas pagarinājums norāda, ka aizliegtā zona ir atkarīga no skābekļa plūsmas

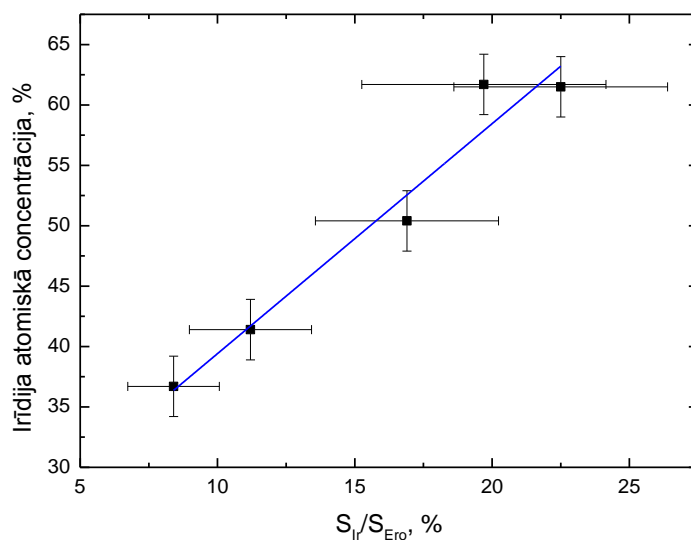
#### 4.2. Zn-Ir-O strukturālās, elektriskās un optiskās īpašības

XRF spektroskopija uzrādīja labi izšķiramas Zn un Ir līnijas, no kurām programmatūra aprēķināja Ir/Zn atomisko koncentrāciju attiecības pārklājumos. 4.9 attēlā redzama Zn K $\alpha$  un Ir L $\alpha$  līnija.

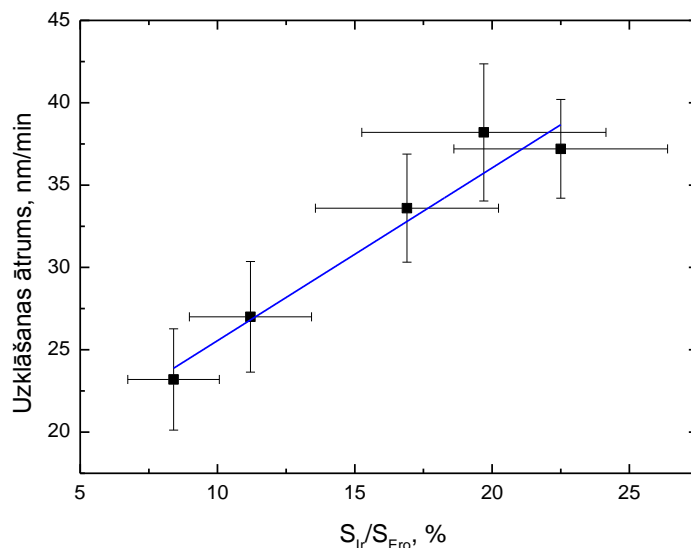


4.9. att. Zn (K $\alpha$ , K $\beta$ ) un Ir (K $\alpha$ , K $\beta$ ) līnijas Zn-Ir-O (50 at. % Ir) pārklājumam

Irīdija koncentrācija pārklājumos ir no 3 līdz 4 reizēm lielāka salīdzinājumā ar irīdija daudzumu uz mērķa erozijas zonas ( $S_{Ir}/S_{Ero.}$ ), kas redzams 4.10 attēlā. Tas norāda, ka konkrētajos apstākļos irīdijs uzputinās ātrāk salīdzinot ar cinku. No literatūras datiem [35] cinka izputināšanas koeficients ir ~4.5 reizes lielāks par irīdija izputināšanas koeficientu, kas nesaskan ar eksperimenta rezultātiem 4.10 attēlā. To var skaidrot ar to, ka irīdijs uz mērķa oksidējas mazāk salīdzinot ar cinku un irīdijs izputinās no metāliskas fāzes, bet cinks no daļēji oksidētas. Oksīdiem izputināšanas ātrumi ir krietni mazāki, jo kovalentā un jonu saite ir stiprākas par metālisko saiti. Uzklāšanas ātrums palielinājās no 23 līdz 38 nm/min (paraugu biezums no 115 līdz 190 nm), palielinot  $S_{Ir}/S_{Ero.}$  no 8 līdz 23 % (4.11 attēls).

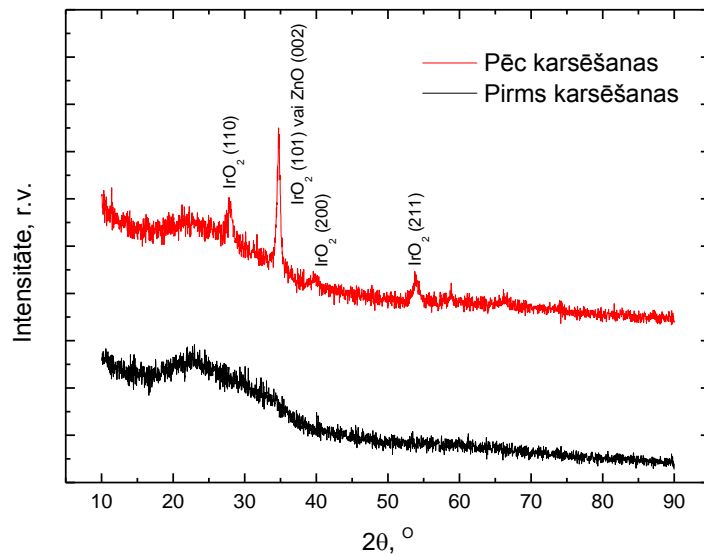


4.10. att. Irīdija koncentrācija pārklājumā atkarībā no irīdija daudzuma uz mērķa erozijas zonas



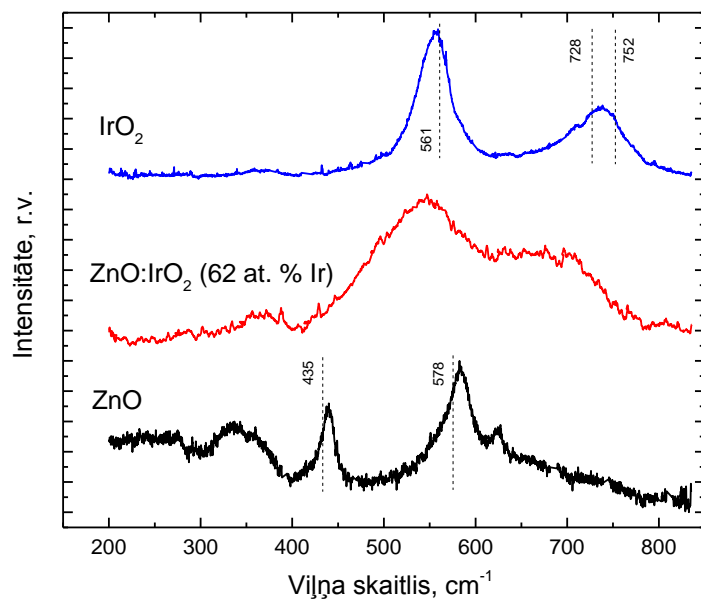
4.11. att. Uzklāšanas ātruma atkarība no irīdija daudzuma uz mērķa erozijas zonas

XRD spektri uzrāda, ka visi uzklātie Zn-Ir-O pārklājumi ir rentgenamorfī (4.12 attēls). Pārklājumi pāriet rentgenamorfā fāzē sākot ar 5 at. % Ir. Pārklājums ar  $n_{Ir} = 62$  at. % tika karsēts ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 20 h, gaisā) un daļēji kristalizēts. Karsētajam paraugam XRD spektrs uzrāda  $\text{IrO}_2$  pīķus, kas atbilst (110), (200) un (211) plaknēm (4.12 attēls). Pīķis pie  $34.34^{\circ}$  varētu attiekties gan uz  $\text{IrO}_2$  (101) plakni, gan uz ZnO (002) plakni. Pīķa pozīcija vairāk atbilst  $\text{IrO}_2$  (101) plaknei ideālā kristālā, tomēr nevar izslēgt kristālisku ZnO fāzi šajā pārklājumā. Arī karsētam paraugam joprojām amorfā fāze dod stipru fona signālu. Gan pirms, gan pēc karsēšanas netika iegūta spineļa tipa struktūra  $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$  (2.6 attēls). Virsma karsētajam paraugam kļuva nelīdzena, ko varēja novērot ar profilometru. Elektriskās īpašības kļūdu robežās nemainījās, salīdzinājumā ar nekarsētu paraugu.



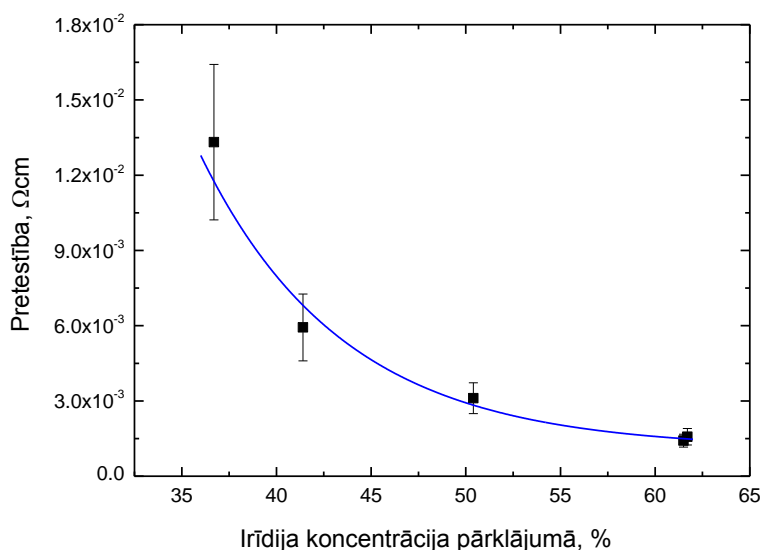
4.12. att. XRD spektrs Zn-Ir-O (62 at. % Ir) paraugam pirms un pēc karsēšanas

4.13 attēlā ir parādīti ZnO, IrO<sub>2</sub> un Zn-Ir-O (62 at. % Ir) Ramana spektri. Ar raustītajām līnijām ir parādīti ZnO un IrO<sub>2</sub> raksturīgie pīķi. Amorfās struktūras dēļ pīķi Zn-Ir-O spektrā ir ļoti plati. Zn-Ir-O spektrs drīzāk atbilst IrO<sub>2</sub> nevis ZnO spektram. Šādam savienojuma Ramana spektrs literatūrā nav atrodams.



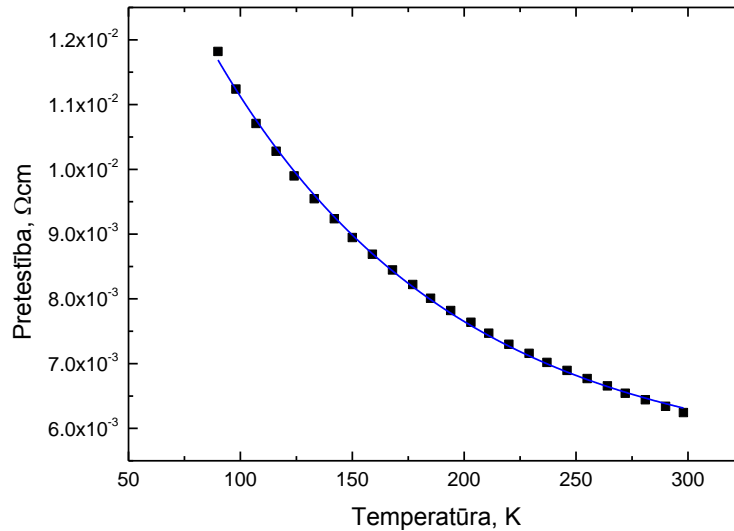
4.13. att. Ramana spektri ZnO, IrO<sub>2</sub> un Zn-Ir-O pārklājumiem

Zn-Ir-O pārklājumiem īpatnējā pretestība samazinās no  $13.3 \cdot 10^{-3}$  līdz  $4.6 \cdot 10^{-3}$   $\Omega\text{cm}$ , palielinoties Ir koncentrācijai pārklājumā no 37 līdz 62 at. % (4.14 attēls). Irīdija koncentrācijas palielināšana var stimulēt  $\text{IrO}_2$  (to apstiprina Ramana spektroskopija) un metāliska Ir fāzes veidošanos. Tīram  $\text{IrO}_2$  pārklājumam, uzklātam paaugstinātā temperatūrā, īpatnējā pretestība var būt par 4 četrām kārtām zemāka [29]. Irīdija metāliskā fāzes būtiski palielinātu elektronu koncentrāciju. Kustīgumu vērtības bija ārpus Holla efekta mērīšanas diapazona, tādēļ neizdevās noteikt vadāmības tipu, lādiņnesēju koncentrāciju un kustīgumu.



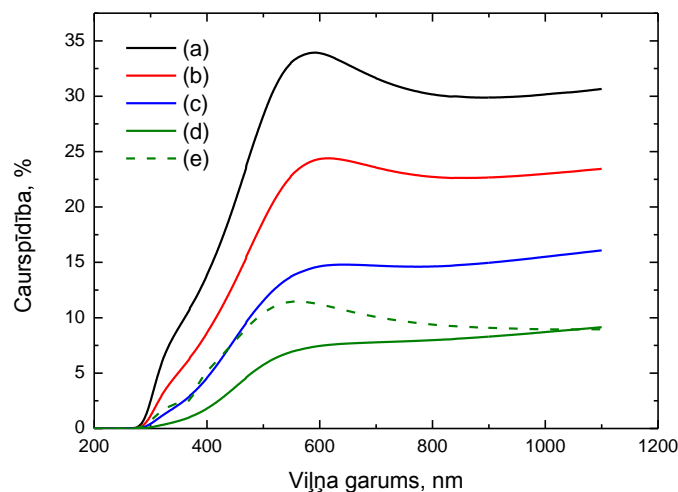
#### 4.14. att. Zn-Ir-O īpatnējās pretestības atkarība no irīdija koncentrācijas pārklājumā

Pretestība samazinās, temperatūrai mainoties no 90 līdz 300 K (4.15 attēls). Tas liecina, ka papildus termiskā enerģija palielina lādiņnesēju koncentrāciju, kas ir tipiski pusvadītājiem.

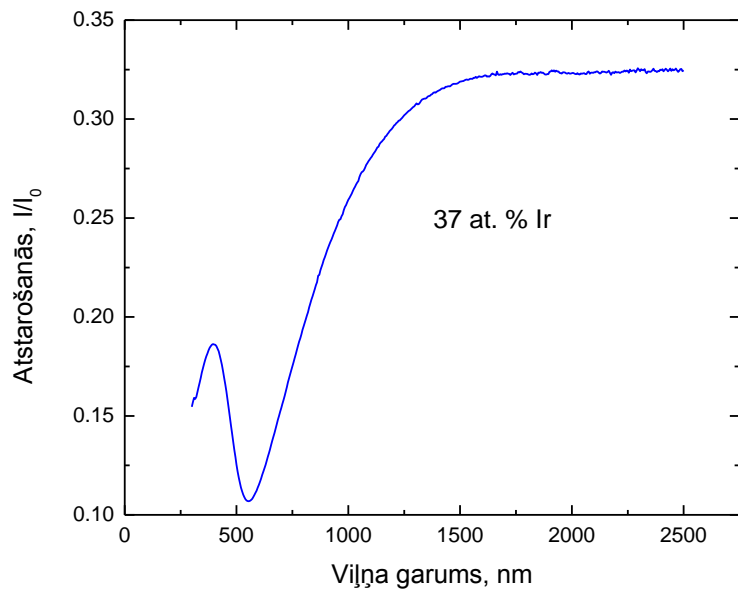


4.15. att. Zn-Ir-O (41 at. % Ir) īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras

Caurspīdība Zn-Ir-O pārklājumiem ir stipri atkarīga no irīdija koncentrācijas pārklājumā (4.16 attēls). Caurspīdība pie 550 nm mainās no 33 līdz 6 %, palielinot irīdija koncentrāciju no 37 līdz 62 at. %. Zemo caurspīdību var skaidrot ar stipru absorbciju uz elektroniem, jo atstarošanās redzamās gaismas diapazonā ir ~15 % (4.17 attēls). Liela elektronu koncentrācija var neradīt pārklājumam augstu elektrisko vadāmību, ja kustīgums ir zems. Zn-Ir-O pārklājumu rentgenamorfā fāze var būt par iemeslu zēmam lādiņnesēju kustīgumam. Karsētam paraugam caurspīdība pie 550 nm gandrīz 2 reizes palielinās.



4.16. Caurspīdība Zn-Ir-O pārklājumiem (diapazonā no 200 līdz 1100 nm) atkarībā no irīdija koncentrācijas pārklājumā – 37 % (a), 41 % (b), 50 % (c), 62 % (d), karsēts paraugs 62 % (e)



**4.17. Atstarošanās Zn-Ir-O pārklājumam (37 at. % Ir) diapazonā no 300 līdz 2500 nm**

## SECINĀJUMI

Tika izpētīta AZO pārklājumu strukturālo, elektrisko un optisko īpašību atkarība no skābekļa daudzuma izputināšanas atmosfērā. AZO pārklājumi no rentgenamorfās struktūras pāriet polikristāliskā struktūrā, palielinot skābekļa plūsmu virs 1.5 sccm. Graudu izmēri palielinās no 5.2 līdz 55.5 nm. Īpatnējā pretestība pieaug, palielinot skābekļa plūsmu, kas saistīts ar kustīguma un elektronu koncentrācijas samazināšanos. Zemākā sasniegtā pretestība ir  $7.6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  ar 3.78 eV platu aizliegto zonu pie 2.3 sccm skābekļa plūsmas. Visi paraugi ir ap 85 % caurspīdīgi pie 550 nm. Absorbcijas malu nobīde AZO paraugiem ir saistīta ar elektronu koncentrāciju izmaiņām.

Izveidotā tehnoloģija ļauj iegūt caurspīdīgo elektrodu pārklājumus, kas atbilst labākajiem AZO paraugiem kādi ir minēti literatūrā. Šī tehnoloģija ir izmantojama plaša mēroga ražošanas procesos. Lai optimizētu AZO īpašības, ir jāizpēta citu procesa parametru ietekme, piem., darba spiediena un pamatnes temperatūras.

Zn-Ir-O pārklājumiem tika izpētīta strukturālo, elektrisko un optisko īpašību atkarība no irīdija koncentrācijas pārklājumā. Reaktīvā atmosfērā irīdija izputināšana notiek ātrāk salīdzinājumā ar cinku. Visi iegūtie paraugi bija rentgenamorfī neatkarīgi no irīdija daudzuma pārklājumā (sākot no 5 at. % Ir), ko var skaidrot ar dažādu fāžu veidošanos materiālā. Palielinot irīdija koncentrāciju pārklājumā no 37 līdz 62 %, samazinās gan pretestība no  $13.3 \cdot 10^{-3}$  līdz  $4.6 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , gan caurspīdība no 33 līdz 6 % pie 550 nm, ko varētu skaidrot ar rentgenamorfās IrO<sub>2</sub> fāzes veidošanos, kas ir ar augstāku vadāmību, bet ar sliktāku caurspīdību salīdzinot ar ZnO.

Iegūtie rezultāti ir principiāli jauni un grūti salīdzināmi ar literatūras datiem, jo šāds savienojums ir maz pētīts. Šos pētījumus nepieciešams turpināt, lai izveidotu pietiekami labas kvalitātes p-tipa vadošu TCO uz ZnO bāzes, kas būtu stabils. Šādi pētījumi ir ar lielu perspektīvu un milzīgu praktisku nozīmi. Zn-Ir-O pārklājuma caurspīdību iespējams uzlabot, palielinot skābekļa plūsmu, lai notiktu stiprāka oksidācija un samazinātos metāliskā Zn un Ir fāze. Holla efekta mērīšanas diapazons bija nepietiekams, lai noteiktu Zn-Ir-O pārklājuma vadāmības tipu.

Reaktīvā DC magnetrona izputināšanas metode ir piemērota AZO un Zn-Ir-O pārklājumu izgatavošanai. Izmantotās pētīšanas metodes ir atbilstošas šādu materiālu raksturošanai.

## AUTORA IEGULDĪJUMS UN PUBLICĒTIE DARBI

Darba autors patstāvīgi izgatavoja abas paraugu sērijas, konsultējoties ar laboratorijas pētniekiem, un veica paraugu apstrādi. Pārklājumu biežuma, Holla efekta, caurspīdības (diapazons: 200 – 1100 nm) un XRF mērījumi ir autora patstāvīgs darbs. Caurspīdības mērījumiem autors izgatavoja jaunas metāla diafragmas, kas bija pielāgotas izgatavoto paraugu ģeometrijai. Autors veica literatūras apskatu, eksperimenta aprakstu, matemātiskos aprēķinus, rezultātu apkopošanu un analīzi, kā arī grafiku izstrādi. XRD, Raman spektroskopijas un caurspīdības (diapazons: 300 – 2500) mērījumi tika pasūtīti citās laboratorijās.

Šī darba rezultāti prezentēti dažādās konferencēs (divos mutiskos ziņojumos un vienā stenda referātā) un vienā publikācijā:

- 1) **M.Zubkins**, R.Kalendarevs, K.Vilnis, A.Āzens, J.Purāns. Structural, electrical and optical characteristics of Al-doped zinc oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering. Iesniegts publicēšanai žurnālā - *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.
- 2) *Developments in Optics and Communications 2013*, Rīga, Latvija, 10.04.2013-12.04.2013, “Characteristics of the doped zinc oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering technique” (**M. Zubkins**, R. Kalendarev, K. Vilnis, A. Ecis, A. Azens, J. Purans).
- 3) *LU CFI 29. zinātniskā konference 2013*, Rīga, Latvija, 20.02.2013-22.02.2013, „Holla efekta mērījumi LU CFI: iekārta, iespējas un rezultāti cinka oksīdu pārklājumiem” (**M. Zubkins**, A. Kalinko, J.Purans).
- 4) *Functional materials and nanotechnologies FM&NT – 2013*, Tartu, Igaunija, 21.04.2011-24.04.2011, „Studies of structural, electrical and optical properties of iridium – zinc oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering” (**M. Zubkins**, R. Kalendarev, E. Pentjuss, J. Gabrusenoks, K. Vilnis, A. Azens, J. Purans).

Par līdzīgām tēmām prezentēti 7 stenda referāti:

- 5) *Functional materials and nanotechnologies FM&NT – 2011*, Rīga, Latvija, 05.04.2011-08.04.2011, „DC magnetron deposition of Zn-based TCO-s: process control by plasma optical emission spectroscopy” (R.Kalendarev, K. Vilnis, A. Ecis, **M. Zubkins**, A. Azens, J.Purans);

- 6) *Reactive Sputter Deposition 2011*, Linkopinga, Zviedrija, 08.12.2011-09.12.2011, „Reactive DC magnetron sputter deposition of Zn:Al oxide transparent conductors” (R.Kalendarev, K. Vilnis, **M.Zubkins**, A. Ecis, A. Azens, J.Purans);
- 7) *Functional materials and nanotechnologies FM&NT – 2012*, Rīga, Latvija, 17.04.2012-20.04.2012, „DC magnetron sputter deposition of Zinc oxide based n- and p-type transparent conductor thin films” (**M. Zubkins**, K. Vilnis, A. Ecis, R. Kalendarev, A. Azens, J. Purans);
- 8) *3rd International Conference on HIPIMS*, Šefilda, Lielbritānija, 19.06.2012-20.06.2012, „Structure and Optical and Electrical Properties of Amorphous Zinc-Iridium Oxide Thin Films” (A.Azens, R.Kalendarev, K.Vilnis, **M. Zubkins**, A. Ecis, J.Purans);
- 9) *4th International Symposium on Transparent Conductive Materials*, Krēta, Grieķija, 21.10.2012-26.10.2012, „Local structure and optical and electrical properties of Zinc-Iridium oxide thin films” (J. Purāns, R. Kalendarev, K. Vilnis, **M. Zubkins**, A. Ecis, A. Azens).
- 10) *LU CFI 28. zinātniskā conference 2012*, Rīga, Latvija, 08.02.2012-10.02.2012, „Hydrogen impact on optical and electrical properties of Al:ZnO thin films” (**M. Zubkins**, A. Ecis, K. Vilnis, R. Kalendarev, A. Azens, J. Purans);
- 11) *LU CFI 29. zinātniskā conference 2013*, Rīga, Latvija, 20.02.2013-22.02.2013, „High power pulsed magnetron sputtering process for deposition of ZnO:Al coatings ” (**M. Zubkins**, A. Ecis, K. Vilnis, R. Kalendarev, A. Azens, J. Purans).

## PATEICĪBAS

Jurim Purānam

Robertam Kalendarevam

Andrim Āzenam

Andrejam Kursītim

Kasparam Vilnim

Andrim Anspokam

Aleksejam Kuzminam

Laimai Trinklerei

Ainai Plaudei

Jevgēņijam Gabrusenokam

Guntim Mārciņam

Linardam Skujam

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. **E. Fortunato**, Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32, 2007, p. 242-247.
2. **P. D. C. King**, Conductivity in transparent oxide semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23, 2011, 334214, p. 1-17.
3. **J. M. Dekkers**, Transparent Conductive Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition: Ph. D. thesis. Inorganic Materials Science department at the Faculty of Science and Technology and the MESA+ Institute for Nanotechnology. Enschede, University of Twente, 2007, p. 145.
4. **T. S. Bjorheim**, H and Li Related Defects in ZnO and Their Effect on Electrical Properties. *J. Phys. Chem.*, 116, 2012, p. 23764-23772.
5. **H. Liu**, Effects of diffusion temperature and diffusion time on fabrication of Na-diffused p-type ZnO thin films. *Materials Letters*, 80, 2012, p. 175-177.
6. **L. J. Mandalapu**, Al/Ti contacts to Sb-doped p-type ZnO. *J. Appl. Phys*, 102, 2007, 023716.
7. **J. M. Dekkers**, ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-d<sup>6</sup>-transition metal oxide. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007, 021903.
8. **L. Castaneda**, Present Status of the Development and Application of Transparent Conductors Oxide Thin Solid Films. *Materials Science and Applications*, 2, 2011, p. 1233-1242.
9. **K. Ellmer**, Electrical transport parameters of heavily-doped zinc oxide and zinc magnesium oxide single and multilayer films heteroepitaxially grown on oxide single crystals. *Thin Solid Films*, 496, 2006, p. 104-111.
10. **M. P. Taylor**, The Remarkable Thermal Stability of Amorphous In-Zn-O Transparent Conductors. *Adv. Funct. Mater.*, 18, 2008, p. 3169-3178.
11. **S. Hartner**, Electrical properties of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles synthesized by chemical vapor synthesis. *Nanotechnology*, 20, 2009, 445701.
12. **U. Ozgur**, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 98, 2005, 041301, p. 1-103.

13. **M. Stamataki**, Electrical characterization of Cr Schottky contacts on undoped and Ni-doped p-ZnO films grown by pulsed laser deposition on Si (100) substrates. *Microelectronic Engineering*, 104, 2013, p. 95-99.
14. **M. D. McCluskey**, Defects in ZnO. *J. Appl. Phys.*, 106, 2009, 071101, p. 1-13.
15. **F. Gallino**, Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach. *J. Chem. Phys.*, 133, 2010, 144512, p. 1-10.
16. **G. Brauer**, Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. *Vacuum*, 84, 2010, p. 1354-1359.
17. **P. J. Kelly**, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, 2000, p. 159-172.
18. **J. Musil**, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*, 475, 2005, p. 208-218.
19. **Sputtering Sources** [tiešsaiste]. Atsauce [12.05.2013.]. Pieejams internetā: <http://www.scotech.ltd.uk/sputtering-sources.htm>.
20. **J. T. Gudmundsson**, Ionized physical vapor deposition (IPVD): Magnetron sputtering discharges. *Journal of Physics: Conference Series*, 100, 2008, 082002, p. 1-4.
21. **G. X. Liang**, The Influence of Film Thickness on the Transparency and Conductivity of Al-Doped ZnO Thin Films Fabricated by Ion-Beam Sputtering. *Journal of Electronic Materials*, 40, 2011, 3, p. 267-273.
22. **T. K. Subramanyam**, Characterisation of DC Reactive Magnetron Sputtering ZnO Films Prepared at Different Oxygen Pressures. *Phys. Stat. Sol.*, 173, 1999, 425.
23. **Y. S. Jung**, Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film. *Thin Solid Films*, 445, 2003, p. 63-71.
24. **T. Minami**, Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol.*, A 17(4), 1999, p. 1765-1772.
25. **K. E. Knutsen**, Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation. *Phys. Rev. B.*, 86, 2012, 121203(R).
26. **C. Charpentier**, X-Ray diffraction and Raman spectroscopy for better understanding of ZnO:Al growth process. *EPJ Photovoltaics*, 2, 2011, 25002, p. 1-8.
27. **M. C. Jun**, Effects of NIR annealing on the characteristics of al-doped ZnO thin films prepared by RF sputtering. *Nanoscale Research Letters*, 7, 2012, 294, p. 1-7.

28. **R. Hong**, Influence of oxygen partial pressure on the structure and photoluminescence of direct current reactive magnetron sputtering ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 473, 2005, p. 58-62.
29. **W. Chuanbin**, Effect of substrate temperature on structure and electrical resistivity of laser-ablated IrO<sub>2</sub> thin films. *Applied Surface Science*, 253, 2006, p. 2911-2914.
30. **G. Fang**, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 68, 2003, p. 363-372.
31. **T. Minami**, Transparent conductive impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 398-399, 2001, p. 53-58.
32. **H. S. Yoon**, Properties of fluorine doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 2008, p. 1366-1372.
33. **Y. Okuhara**, Near-infrared reflection from Al-doped ZnO films prepared by multi-target reactive sputtering. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 18, 2011, 092018, p. 1-4.
34. **H. Park**, Electrical mechanism analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped zinc oxide thin films deposited by rotating cylindrical DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 519, 2011, p. 6910-6915.
35. **Р. Бериша**, Коэффициенты распыления монокристаллических мишеней. **В: Распыление твердых тел ионной бомбардировкой.** Москва: 1984, с. 281-319.

Maģistra darbs „Magnetrona uzputināšanas procesu izstrāde  $p$  un  $n$  tipa caurspīdīgu, elektrovadošu slāņu iegūšanai uz ZnO bāzes” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

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

Autors: \_\_\_\_\_ Mārtiņš Zubkins  
(Paraksts)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: LU CFI vad. pētnieks, Dr. h. Phys. Juris Purāns \_\_\_\_\_ .  
(Paraksts, datums)

Recenzents: LU CFI pētnieks, Dr. Phys. Aivars Vembris

Darbs iesniegta Fizikas nodaļā \_\_\_\_\_ .  
(Datums)

Dekāna pilnvarotā persona: \_\_\_\_\_  
(Vārds, uzvārds, paraksts)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē

\_\_\_\_\_  
(Datums, protokola numurs)

Komisijas sekretārs: \_\_\_\_\_  
(Akadēmiskais amats, zin. grāds, vārds, uzvārds, paraksts)