

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**VAKUUMTEHNOĻOGISKO PROCESU IZSTRĀDE
CAURSPĪDĪGU ELEKTROVADOŠU SLĀŅU AR
NOTEIKTĀM ĪPAŠĪBĀM IEGŪŠANAI**

BAKALaura DARBS

Autors: Mārtiņš Zubkins
Stud. apl. Nr mz08107
Darba vadītājs: Dr. habil. fiz. Juris Purāns

RĪGA 2011

ANOTĀCIJA

Plānu pārklājumu uzklāšana uz dažādiem izstrādājumiem tiek izmantota daudzās tehnikas nozarēs. Magnetronā uzputināšanas metode vakuumā ir viena no populārākajām. Plānu pusvadītāju uznešanas jomā perspektīvākie ir caurspīdīgie, elektrību vadošie oksīdi (TCO) uz metāla bāzes. Ar alumīniju leģētais cinka oksīds (AZO) ir alternatīva dārgajam ar alvu leģētajam indija oksīdam (ITO). Labus rezultātus var sasniegt, izputinot oksīdu no keramiska mērķa, bet tie ir dārgi, tādēļ tiks attīstīta tehnoloģija, kurā izmanto metāla mērķi un reaktīvu gāzi, kas padara procesu lētāku.

Mērķis ir izveidot tehnoloģiju, ar ko var iegūt AZO ar labām elektriskām un optiskām īpašībām. Procesa vadīšana notiks ar plazmas optisko diagnostiku, meklējot optimālās gāzu emisijas spektrālīniju intensitāšu attiecības.

ABSTRACT

Thin film coating on various products is used in many areas of technology. Magnetron sputtering in vacuum is one of the most popular. Transparent conductive oxides (TCO) based on metal are most perspective thin semiconductor covering. Aluminium dopped zinc oxide (AZO) is alternative for expensive tin dopped indium oxide (ITO). Good results can be achieved sputtering oxide from the ceramic target, but these targets are expensive. Therefore, will develop technology using cheaper metallic target and reactive gas.

The aim is to develop technology which obtaining AZO with good electrical and optical properties. Managing the process will take place in the plasma optical diagnostics, searching for the optimal gas emission spectral intensity ratio.

ATSLĒGVĀRDI

Līdzstrāvas Magnetrons

Plānās kārtiņas

TCO (Transparent Conductive Oxides)

AZO (Al:ZnO)

PES (Plazmas emisijas spektroskopija)

Spektrālīniju intensitāšu attiecība

SATURS

APZĪMĒJUMI	6
IEVADS	8
1. TEORĒTISKĀ DAĻA	9
1.1. Vakuums	9
1.2. Līdzstrāvas magnetrons	10
1.3. Caurspīdīgi, elektrību vadoši oksīdi	14
1.4. Leģēts cinka oksīds	16
1.5. TCO pielietojumi	20
1.6. Holla efekts	21
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA UN REZULTĀTI	25
2.1. Uzputināšanas sistēma un darba režīmi	25
2.2. Plazmas emisijas spektroskopijas (PES) diagnostika	26
2.3. Optiskā caurlaidība	29
2.4. Holla mērījumi	30
3. REZULTĀTU APSPRIEŠANA	31
4. SECINĀJUMI	33
5. PATEICĪBAS	34
6. IZMANTOTĀ LITERATŪRA	35

APZĪMĒJUMI

p - spiediens

n - molekulu koncentrācija; lādiņu nesēju koncentrācija; vides laušanas koeficients

k - Bolcmaņa konstante

T - temperatūra

σ - sadursmes efektīvais šķērsgriezums

l - vielas slānis; vadītāja platums

$\bar{\lambda}$ - vidējais brīvā ceļa garums

d - trauka (kameras) izmērs; vadītāja biezums

Q - gāzes plūsma

V - tilpums

m - gāzes masa, masa

μ - molmasa

R - universālā gāzu konstante

C - konstants lielums

t - laiks

U - cauruļvada vadāmība; spriegums

F - spēks

e - elementārlādiņš

E - elektriskā lauka intensitāte

a - paātrinājums

v - elektrona ātrums

τ - laiks starp divām sadursmēm

m^* - efektīvā masa

u - kustīgums

I - no slāņa izejošās gaismas intensitāte; strāva; spektrālīnijas intensitāte

I_0 - sākotnējā gaismas intensitāte

α - absorbcijas koeficients

ΔE - aizliegtās zonas platums

h - planka konstante

ϵ_0 - elektriskā konstante

ϵ - relatīvā dielektriskā caurlaidība

r_h - Holla koeficients

B - magnētiskā indukcija

j - strāvas blīvums

γ - īpatnējā vadītspēja

ρ - īpatnējā pretestība

R - elektriskā pretestība

P - jauda

λ - viļņa garums

IEVADS

Jauna materiāla īpašību pētījumos svarīga ir tā sastāva tīrība, ko, savukārt, var iegūt vakuumā. Vakuuma tehnoloģija ir nepieciešama, lai iegūtu pusvadītāju ierīces, mikroshēmas, šķidro kristālu displejus, plānās kārtiņas u.c. [1] Šīs tehnoloģijas Latvijā izstrādā Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā (LU CFI) un augsto tehnoloģiju uzņēmumā „Sidrabe”.

Fotoelektriskajās ierīcēs parasti izmanto pusvadītājus, bet tiem ir trūkumi- efektivitāte un cena. Arvien svarīgākas komponentes fotoelektriskās ierīcēs ir vadoši, caurspīdīgi oksīdi (TCO - Transparent Conductive Oxides). Jāpatur, lai tiem būtu augsts optiskais caurspīdīgums plašā gaismas spektrā un zema elektriskā pretestība. Šobrīd populārākais ir ar alvu legētais indija oksīds (ITO), kas izceļas ar labām optiskajām īpašībām un zemu pretestību, tomēr nelieli indija krājumi uz Zemes to padara par dārgu materiālu. Alternatīva varētu būt ar galliju (GZO) vai alumīniju (AZO) legētie cinka oksīdi, bet jāattīsta tehnoloģija, kas ļautu šos TCO iegūt ātri, lēti un ar stabilām īpašībām [2].

TCO izmanto saules bateriju ražošanā, kas šobrīd kļūst arvien populārāks enerģijas avots [3]. Šis enerģijas avots ir pieejams, atjaunojams, nekaitīgs un viena no alternatīvām šobrīd nepopulārajām atomelektrostacijām, tomēr būtiski jāpalielina efektivitāte.

Ar CFI pieejamajiem resursiem, jāsasniedz AZO plāno kārtiņu īpatnējā pretestība ar kārtu $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ un caurspīdīgums redzamajā gaismā 80%. Ar līdzstrāvas magnetronu šobrīd sasniegtā pretestība ir $2,7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, bet caurspīdīgums ap 80% [4]. Labus rezultātus var sasniegt, ja izvēlas keramisku mērķi, kas sastāv no oksīda ar nepieciešamo struktūru, bet tie ir dārgi. Šajā darbā AZO iegūšanai tiks izmantots metāla mērķis (Zn 98 %, Al 2 %) un reaktīva gāze (O_2), kas padara procesu lētāku, bet diemžēl nestabilāku. Ir jāizveido tehnoloģija, kas ļautu iegūt AZO, sasniegtu iepriekš minētās īpašības un garantētu atkārtotamību. Jāiegūst iemaņas darbā ar līdzstrāvas magnetronu un tā vadīšanas iekārtām.

AZO uzklāšanai izmantos līdzstrāvas magnetronu, bet procesu kontrolēs ar plazmas optisko diagnostiku, empīriski meklējot optimālās spektrālīniju intensitāšu attiecības. Kārtiņu optiskās un profila īpašības tiks noteiktas ar spektrofotometru un profilometru, bet elektriskās īpašības izmantojot Holla efektu un „van der Pauw” metodi.

Nepieciešamā informācija tiks iegūta no publikācijām, fizikas bakalaura kursa darbiem un interneta resursiem.

Teorētiskajā daļā tiks aprakstīts vakuums, magnetronā izputināšanas metode, TCO, AZO, to pielietojumi, Holla efekts. Eksperimentālajā daļā ir aprakstīts tehnoloģisko shēmu, procesu, procesa galveno parametru un mēriekārtu darbības principi. Nobeigumā- rezultāti un secinājumi.

1. TEORĒTISKĀ DAĻA

1.1. Vakuums

Vakuuma aprakstam nepieciešams izmantot molekulārās fizikas un termodinamikas lielumus un jēdzienus. Spiediena p mērvienība SI sistēmā ir paskāls ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$). Torrs ir viens dzīvsudraba staba milimetrs [1]. Molekulu koncentrāciju n ar spiedienu saista formula:

$$p = nkT . \quad (1)$$

Molekulas noieta ceļa attālumu starp sadursmēm sauc par brīvā ceļa garumu. Aprēķinos izmanto vidējo brīvā ceļa garumu $\bar{\lambda}$, jo sadursmes ir neregulāras:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p} . \quad (2)$$

Salīdzinot molekulu brīvā ceļa garumu ar trauka (kameras) izmēriem d , kurā gāze atrodas, var spriest par gāzes retinājuma pakāpi. Spiedienam samazinoties līdz noteiktam līmenim, $\bar{\lambda}$ kļūst salīdzināms ar d , jo spiediens ir apgriezti proporcionāls brīvā noskrējiena garumam. Ja iegūtā brīvā ceļa garuma vērtība pēc formulas (2) ir lielāka par trauka izmēriem ($\bar{\lambda} > d$), tad šādu stāvokli sauc par vakuumu [5].

No ideālas gāzes stāvokļa vienādojuma

$$pV = \frac{m}{\mu} RT , \quad (3)$$

var izteikt gāzes plūsmu Q . No izteiksmes (3) pV var uzskatīt par gāzes daudzuma mēru:

$$pV = Cm , \quad (4)$$

jo $\frac{RT}{\mu} = C$. Lielumu:

$$Q = \frac{d(p \cdot V)}{dt} = p \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt} , \quad (5)$$

sauc par gāzes plūsmu. Ja tilpums vai spiediens ir konstanti lielumi, tad izteiksme (5) vienkāršojas. SI sistēmā gāzes plūsmas mērvienība ir vats ($1 \text{ W} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$). Bieži lieto ārpussistēmas mērvienību sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) [1].

Gāzes plūsma patvaļīgā cauruļvada šķērsgrīzumā ir tieši proporcionāla spiedienu starpībai cauruļvada galos:

$$Q = U(p_1 - p_2) . \quad (6)$$

Cauruļvada vadāmība atkarīga no tā formas un gāzes īpatnībām [1].

Vakuuma tehnoloģijas procesos izmanto dažādus spiedienus un dažādas gāzes pazeminātā spiedienā. Lai regulētu spiedienu kamerā, ar plūsmas regulētājiem ielaiž gāzi. Svarīgi ir tas, ka atsūknēšanas sistēmu neatslēdz. Regulatora darbības princips ir, koniskas adatas mehāniska pārvietošana atbilstošas formas kanālā. Būtu vēlams arī precīza plūsmas mērīšana un vadīšana [1].

1.2. Līdzstrāvas magnetrons

Magnetrono izputināšanas metodi plaši izmanto plānu pārklājumu iegūšanā. Pieprasījums pēc augstas kvalitātes pārklājumiem pieaug dažādos tirgus sektoros. Ar magnetronu iegūtie pārklājumi daudzos gadījumos pārspēj citu uzputināšanas metožu pārklājumus vai piedāvā tās pašas īpašības daudz plānākām kārtiņām. Rezultātā, magnetrona izputināšanai ir liela ietekme cietu, izturīgu, zemas berzes, pret korozijas, dekoratīvo, pārklājumu iegūšanā. Iegūtie pārklājumi ir ar labu gaismas caurlaidību un elektrisko vadāmību.

Ilgus gadus kārtiņas tika iegūtas ar mirdzizlādes plazmas metodi, neskatoties uz tās trūkumiem. Kad tika izveidoti līdzsvarotie magnetroni un „slēgtā lauka” nelīdzsvarotie magnetroni (SLNM), tad uzlabojās neattīstītās izputināšanas spējas. SLNM ir daudzpusīgi un uzputina augstas kvalitātes pārklājumus, kas labi savienojas ar citiem materiāliem.

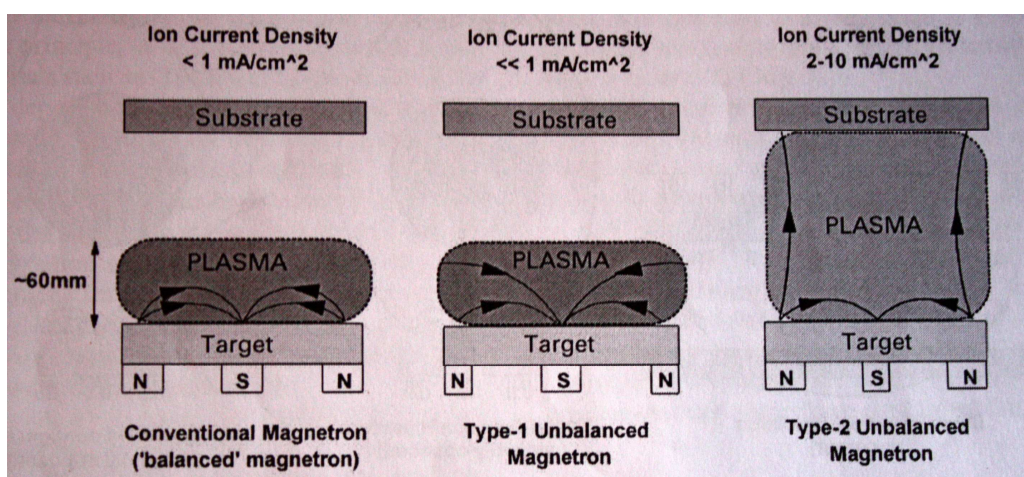
Visos uzputināšanas procesos, augošās kārtiņas bombardēšana ar joniem ir kritisks parametrs, kas iespaido kārtiņas struktūru un īpašības. Jonu strāvas nokļūšana līdz pamatnei ir atkarīga no magnētu stipruma un izvietojuma magnetronā. Parasti magnētu izvietojums ir fiksēts, bet jaunākiem magnetroniem izvietojumu var mainīt, tātad kontrolēt un optimizēt jonu strāvu līdz pamatnei.

Mirdzizlādes plazmas metodē, mērķi bombardē ar joniem, kas radīti kvēlojošā izlādes plazmā, kas atrodas mērķa priekšā. Ar bombardēšanu var izraut mērķa atomus, kas var kondensēties kā plāna kārtiņa. Izrautie elektroni uztur plazmu. Metodes trūkumi ir zemais uzputināšanas ātrums, zema jonizācijas efektivitāte plazmā un pamatnes sasilšanas efekti.

Magnetronos izmanto faktu, ka paralēls magnētiskais lauks mērķa virsmai var piespiest sekundāros elektronus kustēties mērķa tuvumā. Magnēti izvietoti tā, ka viens pols atrodas uz mērķa centrālās ass, bet otrs ir kā magnētu gredzens ap ārējo mērķa malu. Šāda elektronu notveršana mērķa tuvumā palielina jonizējošās sadursmes starp atomiem un joniem. Rezultātā rodas bieža plazma mērķa tuvumā. Tātad, palielinās mērķa bombardēšana, dodot lielākus izputināšanas ātrumus un lielākus uzputināšanas ātrumus. Salīdzinājumā ar mirdzizlādes

metodi, izmanto zemāku spriegumu (500 V) un atļauts uzturēt zemāku spiedienu ($10^{-4} - 10^{-3}$ torr) [6].

Konstrukciju atšķirības starp līdzsvaroto un nelīdzsvaroto magnetronu ir minimālas, bet atšķirības izpildījumā ir ievērojamas. Līdzsvarotajā magnetronā biežā plazma novietojas šaurā reģionā pie mērķa un izstiepjas 60 mm attālumā (1.1. att.). Ja pamatne atradīsies šajā apgabalā, tad tā tiks pakļauta aktīvai jonu bombardēšanai, un būtiski izmainīsies augošās kārtiņas īpašības. Ja pamatne atradīsies ārpus šī apgabala, tad jonu strāva pamatnē (parasti, $<1 \text{ mA/cm}^2$) ir par vāju, lai modificētu kārtiņas struktūru. Jonu strāvu var palielināt, palielinot pamatnes elektrontieksmi, bet tas noved pie defektiem plēvē. Ar līdzsvaroto magnetronu ir grūti uzputināt plašas, blīvas, daudzu komponentu plēves.



1.1. att. Plazmas konfigurācija līdzsvarotajā un nelīdzsvarotajā magnetronā [6]

Ja jonu strāva pamatnē ir liekāka par 1 mA/cm^2 pie zemām jonu enerģijām ($<100 \text{ eV}$), iegūst blīvus pārklājumus praktiski bez defektiem. Šos parametrus var iegūt ar nelīdzsvaroto magnetronu.

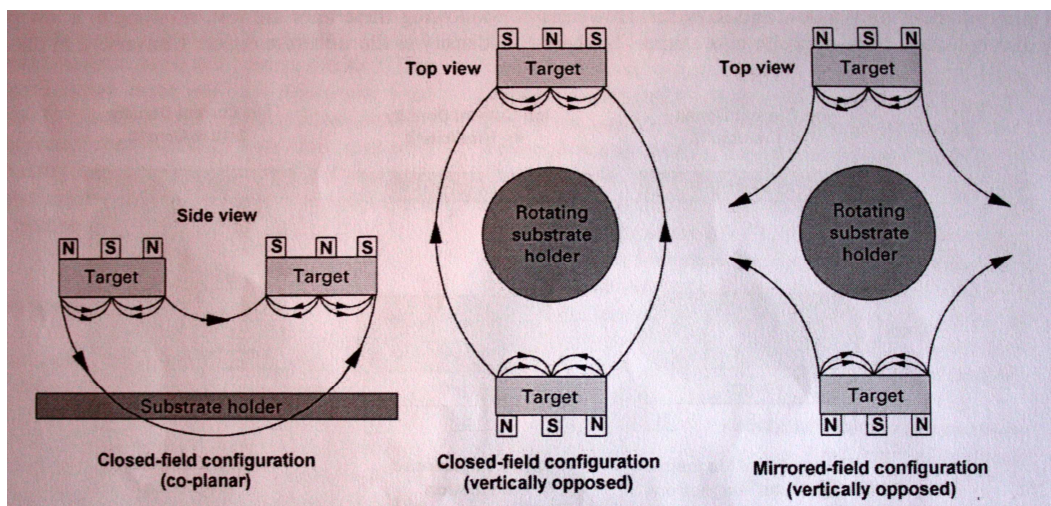
Nelīdzsvarotajā magnetronā ārējais magnētiskais gredzens ir relatīvi stiprāks, nekā centrālais (1.1. att.). Šajā gadījumā, magnētiskā lauka līnijas neatrodas tikai starp centrālo un ārējo magnētu, bet dažas var būt vērstas pamatnes virzienā. Šādā veidā elektroni var pārvietoties uz pamatni. Plazma nav vairs šaurā apgabalā ap mērķi, bet var plūst pretī pamatnei. Tādā veidā var palielināt jonu strāvu bez elektrontieksmes palielināšanas līdz 5 mA/cm^2 un vairāk.

Nelīdzsvarotais magnetrons darbojas kā ļoti efektīvs jonu avots. Turklāt, jonu strāva pamatnē ir tieši proporcionāla mērķa strāvai. Uzputināšanas ātrums arī ir tieši proporcionāls mērķa strāvai. Rezultātā, jonu pret atomu sadursmju attiecība uz pamatnes nemainās, palielinoties uzputināšanas ātrumam [6].

Dažkārt tiek veidoti magnetroni, kuriem centrālais magnēts ir relatīvi stiprāks nekā ārējais (1.1. att.). Šādā gadījumā dažas magnētiskā lauka līnijas ir vērstas kameras sienas virzienā. Šādu konfigurāciju lieto reti dēļ zemās jonu strāvas pie pamatnes.

Neskatoties uz priekšrocībām, ko dod nelīdzsvarotais magnetrons, tomēr apgrūtināši ir uzputināt sarežģītus savienojumus ar pieņemamām attiecībām no viena mērķa. Tādēļ ir izveidotas saliktu magnetronu sistēmas. Ir divu veidu sistēmas - „slēgtā lauka” un „spoguļveida” (1.2. att.). Tās atšķiras ar magnētu polu izvēli. „Spoguļveida” konfigurācijā magnētiskā lauka līnijas ir vērstas kameras sienas virzienā. „Slēgtā lauka” konfigurācijā lauka līnijas ir saistītas starp magnetroniem. Zaudējumi uz kameras sienām ir nelieli un pamatne atrodas blīvas plazmas rajonā. „Slēgtā lauka” konfigurācijā, jonu pret atomu sadursmju attiecība uz pamatnes, ir divas līdz trīs reizes lielāka nekā „spoguļveida” vai viena nelīdzsvarota magnetrona konfigurācijā.

Tirdzniecībā noderīgākie pārklājumi ir keramiskie, to skaitā oksīdi, nitrīti un karbīdi. Šos materiālus var uzputināt ar izputināšanu no metāliska mērķa atbilstošas reaktīvas gāzes klātbūtnē. Izputinot dažādus mērķus ar dažādiem ātrumiem ir iespējams iegūt jebkādu nepieciešamo sastāvdaļu attiecību. Reaktīvās gāzes plūsmu kontrolējot procesa laikā, visā kārtiņā var iegūt nepieciešamās īpašības [6].



1.2. att. Divu nelīdzsvaroto magnetronu konfigurācijas [6]

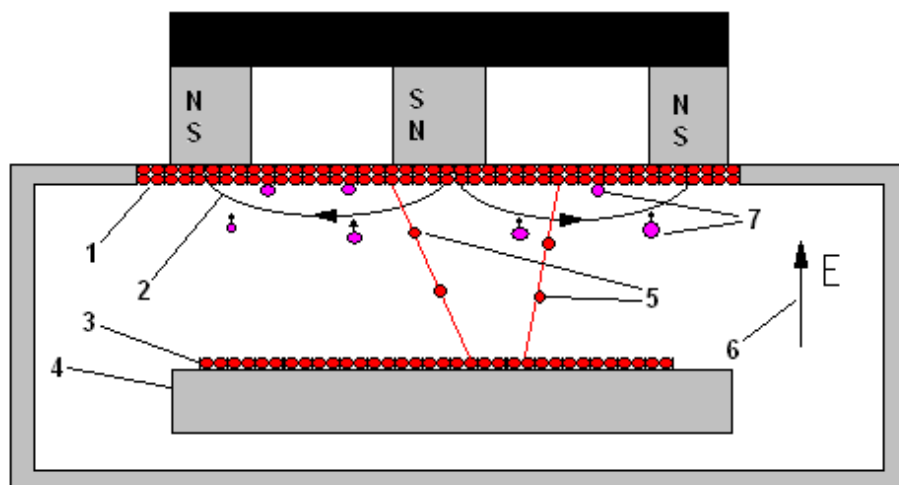
Kārtiņu uzklāšana vakuumā ir viens no populārākajiem vakuuma tehnoloģijas pielietojumiem. Šajā darbā tiks izmantota magnetronā izputināšana (1.3. att.). Lai izmantotu šo metodi, vakuuma kamerā tiek ievadīts argons. Ja daļiņa ar masu m_1 ietriecas mērķa atomā ar masu m_2 , un izmēri ir aptuveni vienādi, tad enerģija un impulss, kas tiek atdots mērķa atomam, ir atkarīgs no daļiņu masas attiecības un izkliedes leņķa (1.4. att.).

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \theta. \quad (7)$$

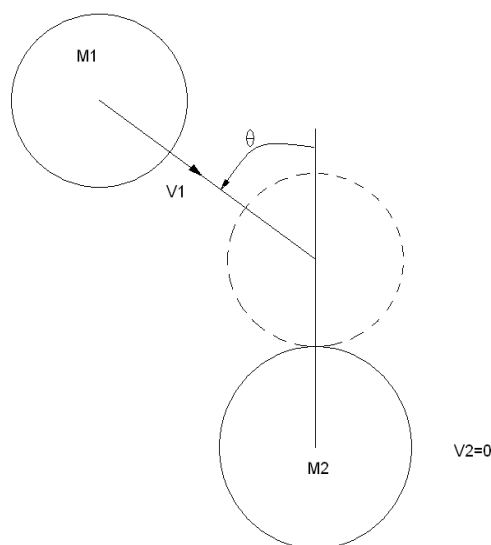
$$\left(\frac{E_2}{E_1} \right)_{\max} \Rightarrow m_1 = m_2, \theta = 0. \quad (8)$$

Daļa no enerģijas var pāriet kaimiņa atomam un rasties „sadursmju lavīna”. Rezultātā, pievadītā enerģija var būt pietiekama, lai rastos ātruma komponente, vērsta uz ārpusi un tiktu izsists mērķa atoms [3].

Cinka oksīds veidojas, skābeklim un cinkam reaģējot tieši uz pamatnes, nevis kameras tilpumā, jo tur tie ir ļoti retināti un atomu vidējais brīvā ceļa garums ir lielāks, nekā attālums starp mērķi un pamatni.



1.3. att. Līdzstrāvas magnetrona darbības shēma (1- mērķis, 2- magnētiskā lauka līnijas, 3- uzputinātā kārtiņa, 4- pamatne, 5- no mērķa izsisti atomi, 6- elektriskais lauks, 7- argona joni)



1.4. att. Divu atomu sadursme [3]

Jonizācijas intensitāte dažādos apgabalos ir dažāda elektriskā un magnētiskā lauka nehomogenitātes dēļ. Magnetronajā izputināšanā izsisto atomu enerģijas ir daudzkārt lielākas par termiski iztvaicētu atomu enerģijām. Svarīgi ir tas, lai kamerā nebūtu ķīmiski aktīvu vielu atomu, kas rada piemaisījumus. Pamatni silda, lai atomu kustīgums būtu lielāks un veidotos labāka struktūra. Procesu raksturo daudzi parametri, kas savā starpā ir saistīti. Ir arī nekontrolējami parametri, kā piemēram, kameras piesārņojums un paliekošās gāzes [1,3].

1.3. Caurspīdīgi, elektrību vadoši oksīdi

Lielākā daļa pētījumu, lai atklātu caurspīdīgas, elektriski vadošas plānās kārtiņas, fokusējas uz n-tipa pusvadītājiem, kas veidoti no metālu oksīdiem. Vēsturiski, TCO plānās kārtiņas tika veidotas no divu elementu savienojumiem, piemēram, SnO₂ un In₂O₃. Praktiskā lietošanā nonākuši leģēti metāla oksīdi- SnO₂:Sb, SnO₂:F un In₂O₃:Sn (ITO). Tika pētīti arī trīs elementu savienojumi- Cd₂SnO₄, CdSnO₃ un CdIn₂O₄, bet tos praktiskā lietošanā neizmanto. Meklējot alternatīvas ITO un leģētam alvas oksīdam, tika atklāts, ka leģētam cinka oksīdam piemīt līdzīgas īpašības, un tie ir ķīmiski un termiski stabilāki. Tie vēl nav sasnieguši tik zemas pretestības kā ITO, bet ZnO:Al (AZO) un ZnO:Ga (GZO) ir piesaistījuši lielu uzmanību kā vadoši elektrodi plāno kārtiņu saules baterijās. Ar dažādām uzklāšanas metodēm ir sasniegta elektriskā pretestība ar kārtu $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Piemērotu īpašību iegūšanai tika pētīti dažādu metālu oksīdu savienojumi - Zn₂SnO₄, MgIn₂O₄, CdSb₂O₆:Y, ZnSnO₃, GaInO₃, Zn₂In₂O₅ un In₄Sn₃O₁₂. Šo savienojumu īpašības tiek kontrolētas, mainot ķīmisko sastāvu. Galvenās TCO raksturojošās īpašības ir caurspīdīgums un elektriskā pretestība. Caurspīdīgumu iespējams mainīt ar kārtiņas biezumu [2,7].

Divu elementu lietošana ir ērtāka, jo vieglāk kontrolēt ķīmisko sastāvu uzklāšanas laikā. TCO plānās kārtiņas ir iespējams veidot arī no nelegētiem oksīdiem. Šādas kārtiņas ir n-tipa pusvadītāji, un elektronu koncentrācija ir ar kārtu $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Elektronu koncentrāciju veido dabīgie donori (skābekļa vakances) un starpmezglu metālu atomi. Nelegētus oksīdus neizmanto, jo leģētiem oksīdiem ir gan dabīgie, gan piemaisījumu donori, kas palielina elektronu koncentrāciju, tātad elektrisko vadāmību. Ar indiju leģēta kadmija oksīda (CdO:In) kārtiņām, minimālā sasniedzamā pretestība ir ar kārtu $1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, bet tās neizmanto plakanajos paneļa displejos un saules baterijās, jo tās ir toksiskas [7].

Praktiski pielietojamām TCO kārtiņām pretestība ir ar kārtu $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, ko sasniedz ITO ar dažādām uzklāšanas metodēm. Samazināt pretestību SnO₂ un ITO kārtiņām pēdējo

gadu laikā nav izdevies, bet legētām ZnO kārtiņām joprojām iegūst arvien mazākas pretestības. ZnO ir laba cena, tas ir viegli pieejams un nekaitīgs. Plakano paneļu displeju un saules bateriju pieprasījums pieaug, bet indija krājumi uz Zemes samazinās, tādēļ jāmeklē alternatīva, kas varētu būt ZnO [7].

Optiskās un elektriskās īpašības ir cieši saistītas ar saišu struktūru kristāla režģī. Indija oksīdam gan kristāliskā, gan amorfā stāvoklī īpašības būtiski nemainās. Oksīdi ar aizliegtās zonas platumu 3 eV istabas temperatūrā ir izolatori. Vadāmību panāk ar legēšanu, kas palielina brīvo lādiņu nesēju blīvumu pietiekami, lai Fermī līmeni paceltu līdz vadāmības zonai. Daudzo līmeņu dēļ, enerģijas spektrs kļūst nepārtraukts un maksimālo enerģiju sauc par Fermī enerģiju vai līmeni. Atomu, kas atdod elektronu, sauc par donoru, bet to, kas pieņem, par akceptoru. Akceptors var būt atoms, molekula vai jons, kam ir vakantas orbitāles un pozitīva tieksme pēc elektroniem. Donoram nepieciešams nedalīts elektronu pāris. Veidojoties savienojumam, nedalītais pāris pieder gan donoram, gan akceptoram. Šādi savienojumos iesaista jaunas orbitāles un lielāku elektronu skaitu. Legējot oksīdu, piemaisījuma daļiņas ir donori. Īpaši tiem oksīdiem, kam katjoni ir ar pilnībā aizpildītu *d* stāvokli (In₂O₃, ZnO, SnO₂, CdO), skābeklis ir viegli jonizējams un elektroni nokļūst vadāmības zonā. Cinka oksīdu legē ar alumīniju, indija oksīdu ar alvu un alvas oksīdu ar antimonu. Piemaisījumiem jāatrod piemērota vieta kristāla režģī. Stiprā jonizācija samazina brīvo lādiņu nesēju kustīgumu, kas palielina elektrisko pretestību [2,8].

TCO jāpiemīt labai gaismas caurlaidībai, lai tos varētu izmantot foto-elektriskajās ierīcēs. Gaismai ejot cauri vielai, tā zaudē enerģiju, jo mainīgais elektriskais lauks izraisa vielā esošo elektronu un jonu uzspiestās svārstības. Gaismas intensitātes samazināšanās ir saistīta ar gaismas absorbciju un izkliedi. Absorbcija ir atkarīga no vielas slānīša biezuma un absorbcijas koeficienta:

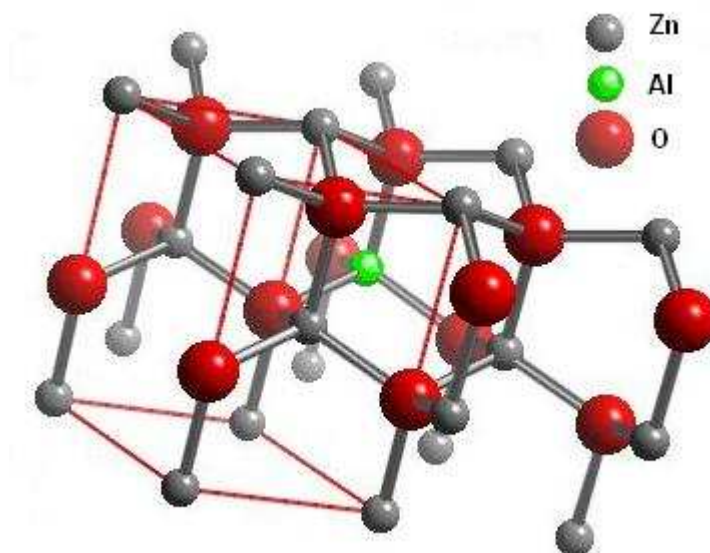
$$I = I_0 e^{-\alpha d} . \quad (9)$$

No kvantu teorijas, absorbcijas rezultātā atoms pāriet ierosinātā stāvoklī ar noteiktu dzīves laiku. Absorbcijas koeficients ir cieši saistīts ar gaismas viļņa garumu. Intensīvi absorbē to gaismu, kuras frekvence ir tuva atļauto enerģētisko pāreju frekvencēm vai vielas daļiņu pašsvārstību frekvencēm. Cietās vielās starp atomiem un molekulām ir liela mijiedarbība, tādēļ parādās nepārtraukti absorbcijas spektri. Ultravioletā gaisma absorbējas, ja tās enerģija ir lielāka par aizliegtās zonas platumu, bet infrasarkanā gaisma absorbējas, ja tās frekvence ir tuva brīvo lādiņu nesēju plazmas rezonanses frekvencei. Šīs optiskās īpašības ir saistītas ar brīvo lādiņu nesēju blīvumu un kustīgumu. TCO redzamo gaismu neabsorbēs, ja aizliegtās zonas platumu būs lielāks par 3 eV, un brīvo lādiņu nesēju plazmas rezonanses absorbcija būs pie 1,5 μm. Palielinot brīvo lādiņu nesēju blīvumu, samazinās elektriskā

pretestība, bet absorbcijas līmenis pietuvojās redzamās gaismas diapazonam. Ultravioletās gaismas absorbcijas līmenis pārvietosies uz īsāko viļņu pusi, palielinot lādiņu nesēju blīvumu, jo $\Delta E \sim n^{3/2}$ [2,9].

1.4. Leģēts cinka oksīds

Neleģēta ZnO kārtiņas ar rf-magnetrona izputināšanas metodi sasniedz pretestību $4,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, bet tās ir nestabilas virs 150°C temperatūras. AZO iegūtās kārtiņas ar rf-magnetronu sasniedz $1,9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, un tās ir stabilas līdz pat 400°C temperatūrai. Holla kustīgums ir robežās no 9 līdz $22 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$, un kustīguma vai vadāmības atkarība no temperatūras ir maza. ZnO kārtiņu pretestību ar kārtu $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ iespējams iegūt, ja leģē ar III grupas elementiem - Al (1.5. att), Ga, In un B, IV grupas elementiem - Si, Ge, Ti, Zr vai Hf (1.1. tab.). Šie piemaisījumi kristāla režģī novietojas cinka atoma vietā. Ja leģē ar VII grupas elementu F, tad tas novietojas O vietā un veidojas p-tipa pusvadītājs. Ir mēģināts leģēt arī ar retzemju elementiem, kā Sc un Y, un arī sasniegta pietiekoši laba pretestība [7].

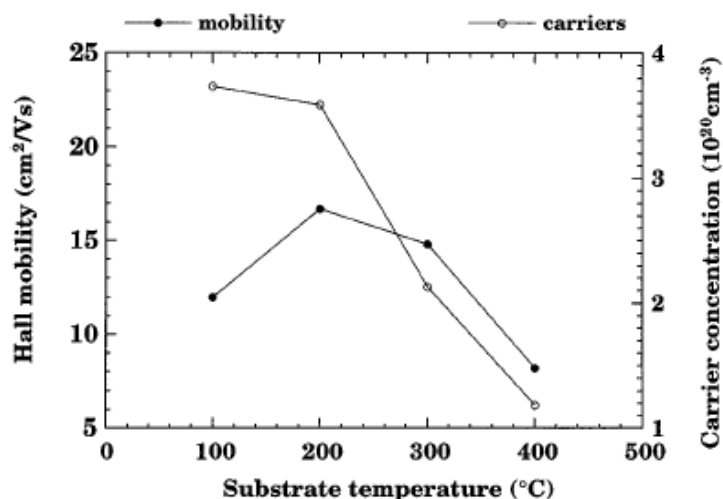


1.5. att. AZO kristāliskā struktūra [10]

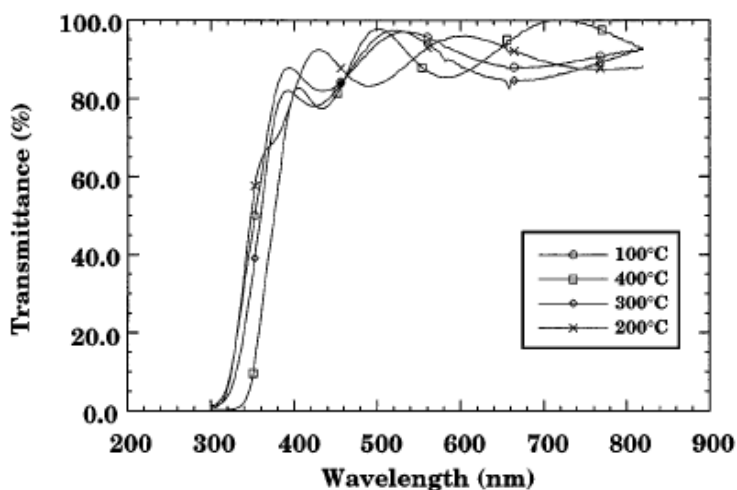
Pretestība, lādiņu nesēju koncentrācija, piejaukuma koncentrācija iegūtām ZnO plēvēm ar dažādiem piejaukumiem un dažādām iegūšanas metodēm [11]

Piemaisījums	Piemaisījuma koncentrācija, %	Pretestība 10^{-4} , $\Omega \cdot \text{cm}$	Lādiņu nesēju koncentrācija $\cdot 10^{20}$, cm^{-3}
Al	1,6-3,2	1,3	15,0
Ga	1,7-6,1	1,2	14,5
B	4,6	2,0	5,4
Y	2,2	7,9	5,8
In	1,2	8,1	3,9
Sc	2,5	3,1	6,7
Si	8,0	4,8	8,8
Ge	1,6	7,4	8,8
Ti	2,0	5,6	6,2
Zr	5,4	5,2	5,5
Hf	4,1	5,5	3,5
F	0,5	4,0	5,0

1.1. tab. attēlotas mazākās iespējamās pretestības, lielākā iespējamā lādiņu nesēju koncentrācija ar optimālo piejaukuma koncentrāciju. ZnO:F un ZnO:B uzklāja ar ķīmisko tvaiku nogulsnešanās (MOCVD) metodi. Pārējās kārtiņas tika iegūtās ar magnetrona (MSD), impulsa lāzera (PLD) un jonu lokizlādes uzklāšanas (ADIP) metodēm. Labākie rezultāti iegūti ar alumīniju vai galliju leģētiem oksīdiem, un to vadāmības maksimums ir pie 2-3 % piemaisījuma. AZO un GZO kārtiņas iegūtas ar PLD un ADIP metodēm. Šīm kārtiņām nav precīzi zināma optimālā piejaukuma koncentrācija, jo tā ir atkarīga no uzklāšanas metodes, ne tikai no piejaukuma veida. AZO un GZO kārtiņas ir kvalitatīvas, praktiski bez caurumiem un plaisām. Ga-O saites garums (1,92 Å) ir nedaudz īsāks kā Zn-O (1,97 Å), kas nodrošina ļoti nelielas režģa deformācijas. Pamatne, uz kuras putina kārtiņu, tiek sildīta un AZO (Al 7%) labāko vadāmību iegūst, kad pamatne ir 200 °C (1.6. att.). Arī caurlaidība pie lielākām temperatūrām pasliktinās (1.7.att.). Līdzīgi ir ar cita veida piemaisījumiem. Piemaisījuma koncentrācija zināma mērķī, bet tā koncentrācija kārtiņā parasti palielinās, piemēram, 8%, ja mērķī ir 5-7 % [2,7,11].



1.6. att. Holla kustīguma un lādiņu nesēju koncentrācija, 7% Al:ZnO, pie dažādām pamatnes temperatūrām [11]



1.7. att. Caurspīdīgums, 7% Al:ZnO, pie dažādām temperatūrām [11]

1.7. att. Līnijas viļņošanas var skaidrot ar gaismas interferenci, jo kārtiņas biezums ir salīdzināms ar gaismas viļņa garumu [11].

Lādiņu nesēju koncentrācija, ko dod piemaisījuma atomi, vienmēr ir mazāka nekā pašu piemaisījuma atomu koncentrācija. Pie mazas piemaisījumu koncentrācijas, vidēji 50 %, piemaisījuma atomi dot vienu lādiņa nesēju. Palielinot piemaisījuma koncentrāciju, šis procents samazinās. Ir dažādi veidi, kā izskaidrot šo uzvedību. Vieglākais veids kā saprast leģēšanu ir: $Zn_{1-x}M_x^{+3}O_1$, kur M ir III grupas elementi un x piemaisījuma koncentrācija. Šajā gadījumā viens piemaisījuma atoms dos vienu lādiņa nesēju. Ja $Zn_{1-x}M_x^{3+}O_{1+x/2}$, tad piemaisījuma atoms nedos nevienu lādiņa nesēju. Atkarībā no piemaisījumu koncentrācijas, precīzā vērtība ir kaut kur pa vidu starp abiem gadījumiem. Kvalitatīvi lādiņu nesēju zudumus var aprakstīt ar oksīda pārpalikumu (0 līdz x/2) [11].

Kontrolēt cinka oksidēšanos ir sarežģītāk nekā Sn un In, jo Zn ir ķīmiski aktīvāks un viegli oksidējas. Skābekļa daudzumu precīzi jākontrolē procesa laikā. Šim apstāklim ir liela nozīme kārtiņas vadāmībā. Lādiņu nesēju kustīguma atkarību no koncentrācijas apraksta divas teorijas. Jonizēto piemaisījumu izkliede un graudu robežvirsmu izkliede. Abām teorijām ir pretēja atkarība no koncentrācijas, tādēļ krustpunktā ir optimālais kustīgums [7].

Optikas mērījumi rāda, ka caurspīdīgums redzamajā gaismā ir ap 80 %. Ja piemaisījuma koncentrācija palielinās, tad caurlaidības diapazons paplašinās īso viļņu virzienā (1.8. att.). Šī parādība skaidrojama ar saišu aizpildīšanās efektiem, kas izraisa aizliegtās zonas paplašināšanos. Absorbcijas malas pārbīdi labi apraksta Bursteina un Mossa modelis:

$$\Delta E^{bm} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_{vc}^* e} \right) (2\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}, \quad (10)$$

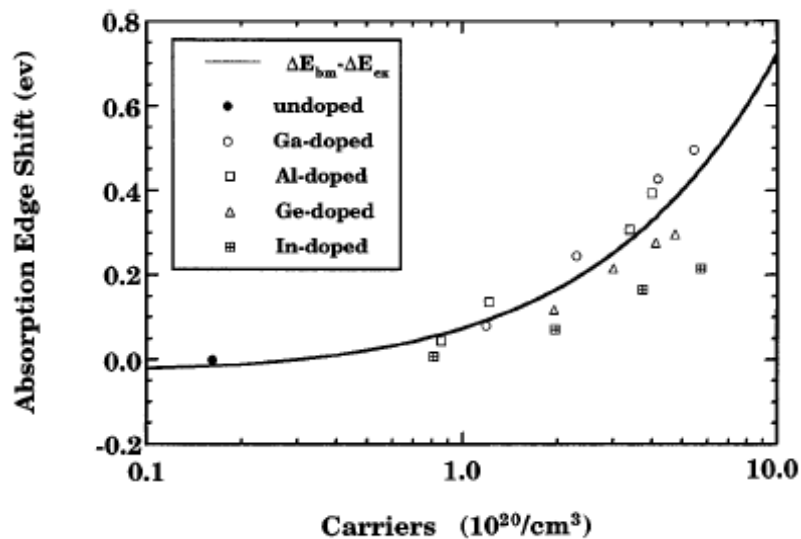
kur m_{vc}^* ir efektīvā reducētā masa $\left(\frac{1}{m_{vc}^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right)$. Tomēr patiesā absorbcijas malas

pārbīde ir mazāka, nekā izrēķinātā ΔE^{bm} . Lai pareizi aprakstītu malas pārbīdi, jāievēro elektronu-elektronu un elektronu-piemaisījumu mijiedarbība. Daudzstruktūru efekti, kā Kulona mijiedarbība un elektronu apmaiņa, noved pie aizliegtās zonas sašaurināšanās. Aizliegtās zonas sašaurināšanās efekts:

$$\Delta E^{ex} = - \left(\frac{e}{2\pi\epsilon_0\epsilon} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

Pilnā absorbcijas malas pārbīde izmantojot formulas (10,11):

$$\Delta E = \Delta E^{bm} - \Delta E^{ex} \quad [11]. \quad (12)$$



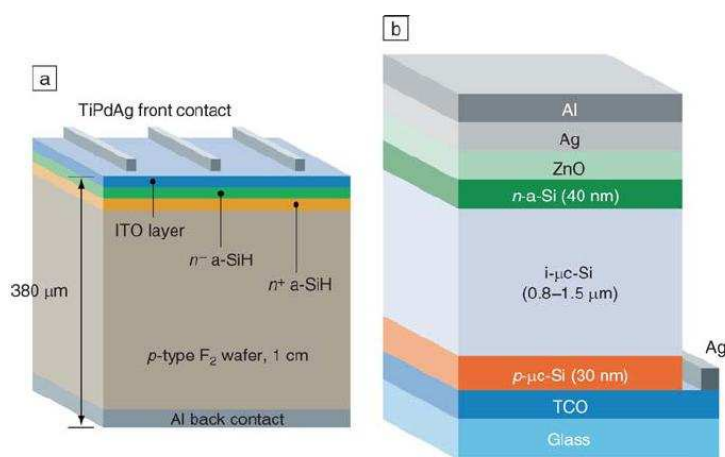
1.8. att. Absorbcijas malas pārbīde īso viļņu virzienā leģētiem ZnO [11]

1.5. TCO pielietojumi

Pieprasījums pēc lētām, bet efektīvām saules baterijām pieaug, un svarīga sastāvdaļa ir caurspīdīgie, vadošie oksīdi (TCO). Šos elementus uzklāj uz pusvadītājiem, pusvadītāju plānajām plēvēm vai organiskiem-neorganiskiem savienojumiem. TCO īpašības var atšķirties atkarībā no tehnoloģijas, tomēr prioritāte ir caurspīdīgums un elektriskā vadāmība. TCO pielieto arī kā difūzijas barjeras, kontrolējot kontaktpunktus ar dažādiem materiāliem. Redzamās gaismas caurspīdīgums un elektriskā vadāmībā piemīt tīriem, ļoti plāniem metāliem, leģētiem organisko polimēru savienojumiem un leģētiem oksīdu vai nitrātu pusvadītājiem ar platu aizliegto zonu. Izmanto TCO, jo tiem piemīt- vajadzīgās īpašības, laba savienojamība ar citiem materiāliem un laba cena [2] TCO parasti ir labi absorbētāji UV un IS daļā, tādēļ var tikt izmantoti par aizsargu šajos rajonos. Plēves var lietot saules enerģijas savākšanā. [11].

Šūnas, kas veidotas no kristāliska silīcija plēves, kas ir kontaktā ar TCO plēvi un metālisku režģi, ir sasniegušas augstu efektivitāti ar ļoti vienkāršu šūnas ģeometriju. Šī tehnoloģija ir paaugstinājusi efektivitāti par 19,2 % komerciālajās foto-elektriskajās ierīcēs. TCO ir jāklāj zemā temperatūrā, tam jābūt ļoti vadošam un jāveido labu kontaktu ar amorfo silīcija plēvi (1.9. att. a).

Amorfā silīcija saules baterijās TCO lieto kā augšējos kontakta plēvi. Pašu šūnu uzklāj uz stikla pamatnes. Starp stiklu un silīciju ieklāj vēl vienu TCO (parasti- $\text{SnO}_2:\text{F}$ vai kristālisko ITO), kas iztur augstas temperatūras uzklāšanas laikā. Īpašās prasības TCO ir ķīmiskā un strukturālā stabilitāte, zema cena un ar viegli izveidojamu profilu. Augšējā kontakta plēve ir GZO, ko var uzputināt pie zemas temperatūras ar cietu virsmas profilu, kas ir svarīgs gaismas savākšanā (1.9. att. b).



1.9. att. TCO pielietojumi elektriskajos elementos

1.6. Holla efekts

Šajā darbā plānajām kārtiņām lādiņu kustīgumu un koncentrāciju aprēķinās, izmantojot Holla efektu, tādēļ teorētiski apskatīsim šo parādību.

Ja vadītāju ievieto ārējā homogēnā laukā, tad lādiņu nesēji iegūst paātrinājumu, kas vērsts pa vai pret lauka intensitātes virzienam atkarībā no lādiņa zīmes. Plānās kārtiņas būs n -tipa, tādēļ par lādiņa nesējiem uzskatīsim elektronus. Spēks, kas darbojas uz elektronu:

$$F = eE . \quad (13)$$

Šī kustība laikā starp divām sadursmēm ir vienmērīga, un no otrā Ņūtona likuma un izteiksmes (13) paātrinājums ir

$$a = \frac{F}{m} = \frac{e}{m} E . \quad (14)$$

Ātruma pieaugums laikā dt :

$$dv = a dt = \frac{e}{m} E dt . \quad (15)$$

Elektronam, saduroties ar kristālrežģa atomiem, mainās ātrums. Vidēji pēc sadursmes $v = 0$. Vidējais maksimālais ātrums pirms sadursmes:

$$\bar{v}_{\max} = \int_0^{\bar{v}_{\max}} dv = \int_0^{\bar{\tau}} \frac{e}{m} E dt = \frac{e}{m} E \bar{\tau} . \quad (16)$$

Tādēļ, ka elektrons atrodas kristālrežģī, kur darbojas arī kristāla periodiskais lauka spēks, masas vietā jālieto efektīvā masa m^* . Vidējais elektronu translācijas kustības ātrums ir

$$\bar{v} = \frac{e \bar{\tau}}{2m^*} E . \quad (17)$$

Vidējais ātrums uz lauka intensitātes vienību ir lādiņnesēju kustīgums u :

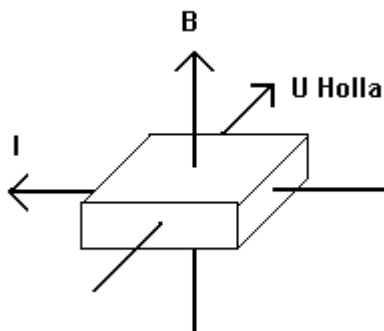
$$u = \frac{\bar{v}}{E} = \frac{e \bar{\tau}}{2m^*} . \quad (18)$$

Ja vadītāju, kurā plūst strāva, ievieto ārējā magnētiskā laukā, uz elektroniem sāk darboties Lorenca spēks:

$$F = e(\bar{v} \times \vec{B}) . \quad (19)$$

Šī spēka ietekmē elektroni noliecas perpendikulāri to kustības virzienam. Tādēļ izmainās koncentrācija perpendikulāri strāvas virzienam, un parādās potenciālu starpība starp vadītāja malām (1.10.att.):

$$U = r_h \frac{IB}{d} . \quad (20)$$



1.10. att. Holla efekta ilustrācija [13]

Tajā pašā laikā starp malām parādās lauks ar intensitāti E , un līdzsvara gadījumā abi spēki ir vienādi, bet pretēji vērsti:

$$eE = -e\vec{v} \times \vec{B}. \quad (21)$$

Tā kā mūsu gadījumā $v \perp B$, tad elektriskā lauka intensitāte ir

$$E = vB, \quad (22)$$

un potenciālu starpība:

$$U = El = vBl. \quad (23)$$

Starp elektronu orientēto ātrumu un strāvas blīvumu sakarība ir šāda:

$$j = env. \quad (24)$$

No tā seko, ka

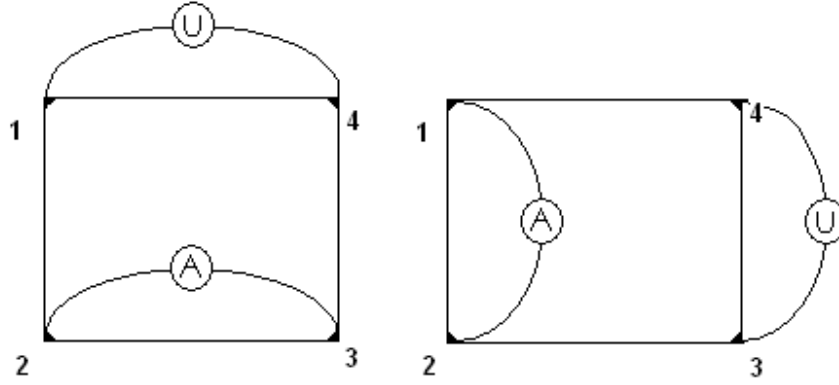
$$U = \frac{j}{en} Bl = \frac{1}{en} \frac{IB}{d} (jdl = jS = I) \Rightarrow r_h = \frac{1}{en}. \quad (25)$$

No izteiksmēm (20) un (25) varam izrēķināt elektronu koncentrāciju. Zinot koncentrāciju un īpatnējo vadītspēju, varam izrēķināt elektronu kustīgumu, jo īpatnējā vadītspēja ir

$$\gamma = enu \Rightarrow u = \frac{\gamma}{en} = r_h \gamma \quad [12]. \quad (26)$$

Lai izrēķinātu īpatnējo pretestību $\left(\rho = \frac{1}{\gamma} = Rd \right)$ plānām kārtiņām, jāizmanto van der Pauw metodi. Mērāmais paraugs ir kvadrātisks ar četriem kontaktiem parauga stūros. Mērķis ir izrēķināt parauga elektrisko pretestību R , kas sastāv no divām citām pretestībām (1.11.att.):

$$R_A = \frac{U_{43}}{I_{12}} \quad \text{un} \quad R_B = \frac{U_{14}}{I_{23}}. \quad (27)$$



1.11. att. Kvadrātisks paraugs ar četriem kontaktiem, strāvas un sprieguma mērīšana [14]

Sakarība starp šīm trijām pretestībām ir

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R}\right) = 1. \quad (28)$$

Pirmais solis ir izmērīt strāvu I_{12} un spriegumu U_{43} , tad samainīt strāvas virzienu uz pretējo pusi un izmērīt I_{21} un U_{34} . Izmērot pārējos spriegumus, iegūstam astoņas pretestību vērtība:

$$\begin{aligned} R_{12,43} &= \frac{U_{43}}{I_{12}}; R_{21,34} = \frac{U_{34}}{I_{21}}; R_{32,41} = \frac{U_{41}}{I_{32}}; R_{23,14} = \frac{U_{14}}{I_{23}} \\ R_{43,12} &= \frac{U_{12}}{I_{43}}; R_{34,21} = \frac{U_{21}}{I_{34}}; R_{41,32} = \frac{U_{32}}{I_{41}}; R_{14,23} = \frac{U_{23}}{I_{14}}. \end{aligned} \quad (29)$$

Būtu jāizpildās šādam nosacījumam:

$$\begin{aligned} R_{12,43} &= R_{21,34}; R_{32,41} = R_{23,14}; \\ R_{43,12} &= R_{34,21}; R_{41,32} = R_{14,23}. \end{aligned} \quad (30)$$

No atbilstības secinām, ka:

$$\begin{aligned} R_{12,43} + R_{21,34} &= R_{43,12} + R_{34,21}, \\ R_{41,32} + R_{14,23} &= R_{32,41} + R_{23,14}. \end{aligned} \quad (31)$$

No sakarībām (31) izrēķinām pretestība R_A un R_B :

$$\begin{aligned} R_A &= \frac{R_{12,43} + R_{21,34} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4}; \\ R_B &= \frac{R_{41,32} + R_{14,23} + R_{32,41} + R_{23,14}}{4}. \end{aligned} \quad (32)$$

No sakarības (28) izrēķinām R . Ja zināms kārtiņas biezums d , izrēķinām īpatnējo pretestību ρ .

Lai aprēķinātu elektronu kustīgumu un koncentrāciju, eksperimentāli jānosaka Holla spriegums, izmērot rindu ar spriegumiem pie konstantas strāvas un konstanta magnētiskā

lauka. Paraugu ievieto magnētiskā laukā ar noteiktu virzienu (pozitīvu), un izmēra strāvu I_{13} un spriegumu U_{24P} . Nākamais solis- izmēra I_{31} un U_{42P} . Līdzīgi iegūst I_{42}, I_{24}, U_{31P} un U_{13P} . Apmaina magnēta polaritāti uz pretējo (negatīvu), un iegūst $I_{13}, I_{31}, I_{42}, I_{24}, U_{24N}, U_{42N}, U_{31N}$ un U_{13N} . Starprezultāti:

$$\begin{aligned}
 U_C &= U_{24P} - U_{24N}; \\
 U_D &= U_{42P} - U_{42N}; \\
 U_E &= U_{31P} - U_{31N}; \\
 U_F &= U_{13P} - U_{13N}.
 \end{aligned}
 \tag{33}$$

Holla spriegums:

$$U_H = U_C + U_D + U_E + U_F.
 \tag{34}$$

Elektronu koncentrāciju izrēķinām no formulas (25), savukārt, zinot koncentrāciju un īpatnējo pretestību, no formulas (26) aprēķinām elektronu kustīgumu [14,15].

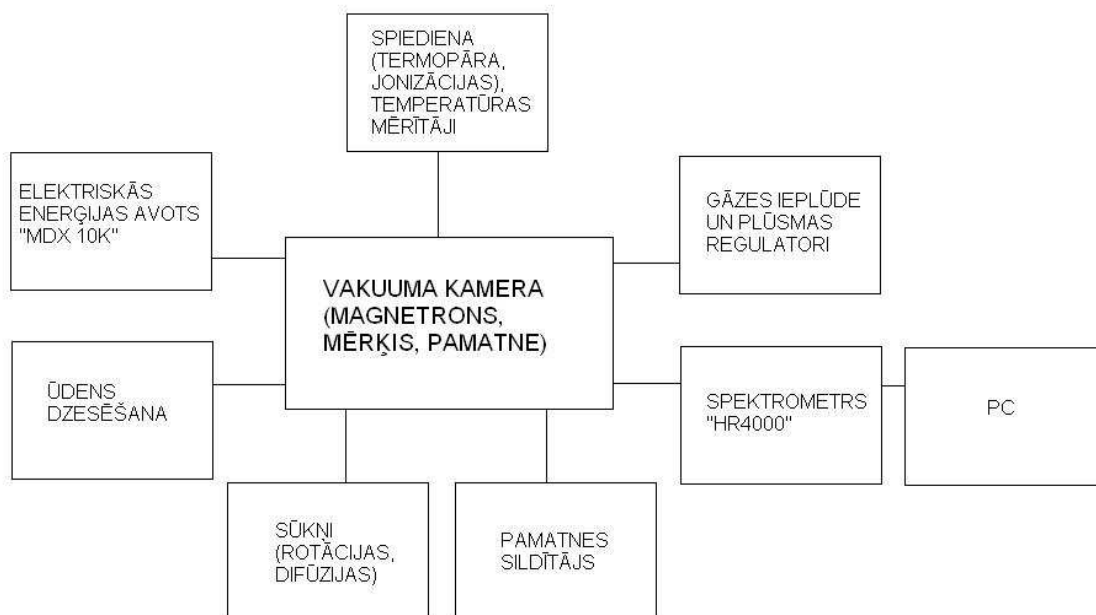
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA UN REZULTĀTI

2.1. Uzputināšanas sistēma un darba režīmi

Uzputināšanas sistēma ir daudzu ierīču (enerģijas avots, regulatori, mērītāji, dzesētāji u.c.) kopums (2.1. att.). Centrā ir vakuuma kamera, kurā atrodas magnetrons ar mērķi (98% Zn, 2% Al) un pamatne. AZO uzklāj uz stikla pamatnes. Līdzstrāvas magnetrona elektriskās enerģijas avots- „MDX Magnetron drive”. „MDX” pilnībā apgādā magnetronu ar enerģiju, pievadot 500 līdz 1000 V katodam. Enerģiju kontrolē ar jebkuru no trīs veidiem- jaudu, strāvu vai spriegumu. Vienu no veidiem var turēt konstantu ar kļūdu 5%. Visus parametrus maina uz priekšējā paneļa. Mazo jaudu dēļ, izlāde notiek stabili pa loku [16]. Eksperimentos tiks izmantota konstanta jauda 200 mW. Elektriskās strāvas nodrošināšanai kamerā tiek izmantoti hermētiski elektriskie pievadi, kas ir izolēti no kameras korpusa [1].

Magnetrons nepārkarst, jo tiek izmantota ūdens dzesēšana. Pie kameras pievienotas gāzes ieplūdes caurules, un plūsmas tiek regulētas ar regulatoriem. Pamatnei pievienots sildītājs un temperatūras mērītājs.

Vakuuma iegūšana ir gāzes koncentrācijas samazināšana, ko iegūst ar dažādiem vakuuma sūkņiem. Gāze tiek atsūknēta no kameras uz apkārtējo vidi (atmosfēru), pārvarot tās spiedienu. Ar vienu sūkni, kas atsūknē gāzi no kameras tieši apkārtējā atmosfērā, nav iespējams sasniegt augstu vakuumu lielā pretspiediena dēļ. Augsta vakuuma sasniegšanai izmanto priekšvakuuma sūkni, kas var sasniegt 10^{-3} Torr. Priekšvakuuma iegūšanai izmantosim eļļas rotācijas sūkni, kas balstās uz mehānisku gāzes pārvietošanu. Starp priekšvakuuma sūkni un kameru virknē ieslēdz augstvakuumu sūkni. Augstvakuumu iegūšanai izmantosim difūzijas sūkni [5]. Šādu difūzijas sūkņu paliekošais spiediens var sasniegt $4 \cdot 10^{-7}$ Torr, ja ieejas caurulē izmanto tvaika slazdus [17]. Vakuuma noteikšana nozīmē izmērīt gāzes spiedienu kamerā. Spiediena mainās samērā plašās robežās ($10^3 - 10^{-7}$ Torr) un nav universālas ierīces, kas mērītu tik plašā diapazonā. Tādēļ ir jāizmanto vairākas ierīces, kas pārklāj visu diapazonu. Maza spiediena mērīšanai izmantosim siltuma (termopāra) pārveidotāju. Šāda veida spiediena mērītāja diapazons ir $1 - 10^{-3}$ torr [1,4]. Jonizācijas (elektroniskie) pārveidotāji balstīti uz jonu strāvas un spiediena tiešu proporcionalitāti, darbības diapazons ir $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-8}$ torr [1,5].



2.1. att. Uzputināšanas sistēmas shēma

Par fiksētiem parametriem izvēlas darba spiedienu, atmosfēras sastāvu, jaudu, attālumu starp pamatni un mērķi, pamatnes temperatūru un procesa laiku (2.1. tab.).

2.1. tabula

Fiksētie parametri

Parametrs	Vērtība
Darba spiediens p, torr	$3 \cdot 10^{-3}$
Pamatnes temperatūra T, °C	≈320 - 330
Atmsfēras sastāvs	O ₂ ≈20%, Ar≈80%
Attālums starp mērķi un pamatni, cm	4,5 - 5,5
Procesa laiks t, min	10
Jauda, mW	200

2.2. Plazmas emisijas spektroskopijas (PES) diagnostika

Procesa kontrolei izmanto PES. PES veic ar augstas izšķirtspējas spektrometru – Ocean Optics „HR4000”. Spektrometrs sastāv no optiskiem un elektroniskiem elementiem, lai noteiktu atomu emisijas līnijas. Uztveršanas diapazons ir no 200 līdz 1100 nm. Gaismas avota kontrole, procesa veidošana un informācijas apstrāde notiek ar datora programmatūru [18].

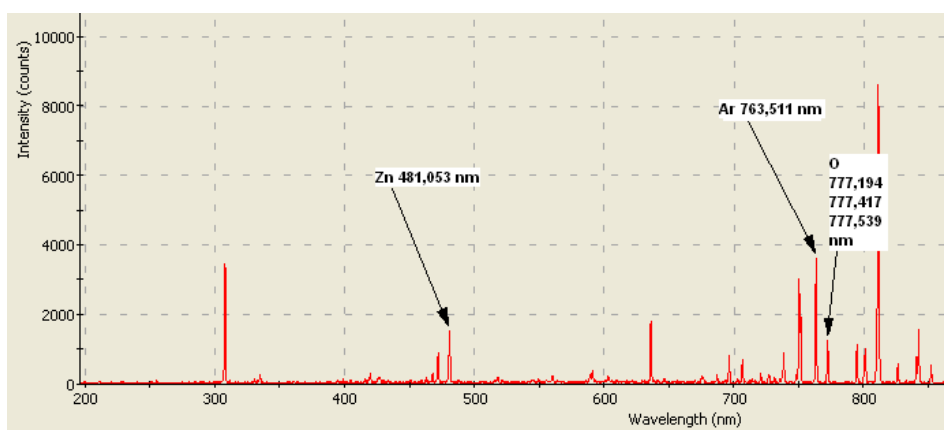
Ar elektriskā laukā paātrinātiem Ar⁺ joniem, kuri savukārt tiek ierosināti plazmā, tiek izsisti mērķa atomi. Tā kā process notiek reaktīvo gāzu atmosfērā (Ar + O₂), tad O₂ molekula

sašķeļas un mēs redzam ierosinātu skābekļa atomu (O^*) emisijas līnijas. PES diagnostika dod iespēju noteikt [19]:

- plazmas ķīmisko sastāvu;
- gāzu relatīvās koncentrācijas;
- izputināšanas ātrumu;
- reakciju norises apgabalus.

PES būtiska priekšrocība ir tā, ka mērījumus izdara no ārpuses caur stiklu, tādā veidā neietekmējot pašu procesu. Tomēr ne visi atomi izstaro zemas temperatūras gāzes izlādē, kas ir PES diagnostikas trūkums. Plazmā nav termodinamiskais līdzsvars, tādēļ atsevišķi gāzes apgabali ir ar atšķirīgām temperatūrām.

Skābeklim, argonam un cinkam atrod izteiktas spektrālīnijas, pēc kurām var noteikt šo elementu klātbūtni. Izvēlētajām spektrālīnijām jābūt pietiekamā attālumā no citu elementu spektrālīnijām, lai spektrometrs tās izšķirtu. Skābekļa izvēlēta līnija ir triplets (777,194 nm, 777,417 nm, 777,539 nm) un spektrometrs to detektē kā vienu līniju. Attiecīgās pārejas - $3^5P_1 \rightarrow 3^5S_2$, $3^5P_2 \rightarrow 3^5S_2$, $3^5P_3 \rightarrow 3^5S_2$. Argona izvēlēta līnija - 763,511 nm un pāreja $4^5P_2 \rightarrow 4^5S_2$. Cinka izvēlēta līnija - 481,053 nm un pāreja $5^3S_1 \rightarrow 4^3P_0$ (2.2. att.).



2.2. att. Spekrā atrodamās Zn, Ar un O_2 spektrālīnijas HR4000 programmā

Lai atrastu piemērotākās plāno kārtiņu īpašības, notiek daudzi atsevišķi procesi. Empīriski tiek meklēta optimālā gāzu spektrālīniju intensitāšu attiecība.

Regulēšana ir nepieciešamās attiecības iegūšana ar gāzu plūsmas regulatoriem pirms procesa. Svarīgākā attiecība ir starp Zn un O spektrālīniju intensitātēm, jo gala produkts būs AZO un tā ir visjūtīgākā. Attiecība starp Zn un Ar spektrālīniju intensitātēm nosaka izputināšanas ātrumu. Zn koncentrāciju kamerā regulē ar skābekļa plūsmas regulatoru, jo cinka mērķis viegli oksidējas. Atveram aizvaru, kas aizsedz pamatni. Sākumā notiek

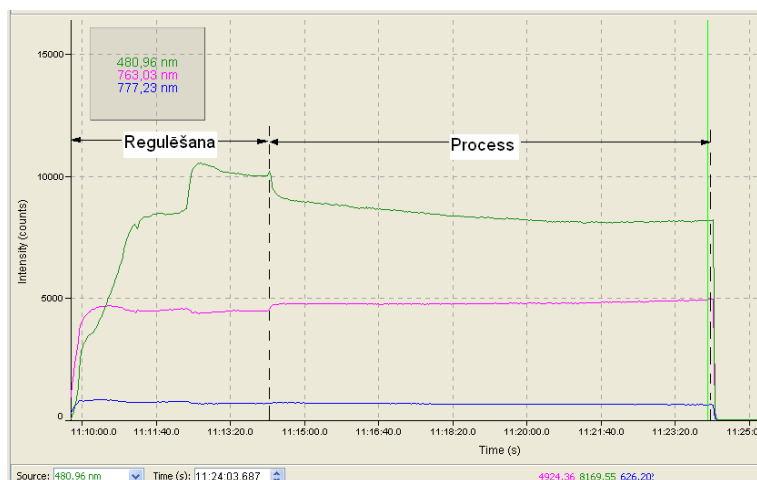
intensitāšu izmaiņas, kas saistītas ar mehānisku aizvara atvēršanu un iekšējās ģeometrijas izmaiņu. Šī parādība neatļauj iestādīt precīzu attiecību pirms procesa (2.3. att.). Papildus fiksējam attiecības tieši pēc procesa sākuma un procesa beigās, jo tieši tās raksturo eksperimenta rezultātu (2.2. tab.).

2.2. tabula

Spektrālīniju intensitāšu attiecības, pirms procesa, procesa sākumā un beigās

Paraugs	Spektrālīniju intensitātes I, skaits/0,4s			Intensitāšu I attiecības		
	Zn- 481,053 nm	Ar- 763,511 nm	O- triplets	I_{Zn}/I_{Ar}	I_{Zn}/I_{O}	I_{O}/I_{Ar}
AZO 750_1*	9217	7546	610	1,22	15,1	0,08
AZO 750_2**	8484	7950	618	1,06	13,7	0,07
AZO 750_3***	8059	7746	598	1,04	13,4	0,07
AZO 753_1	8206	5578	503	1,47	16,3	0,09
AZO 753_2	6701	5760	525	1,10	12,8	0,09
AZO 753_3	6577	5509	452	1,19	14,6	0,08
AZO 754_1	7292	5514	433	1,32	16,8	0,08
AZO 754_2	4934	5647	406	0,87	12,2	0,07
AZO 754_3	5507	5480	395	1,00	13,9	0,07
AZO 755_1	7521	4639	421	1,62	17,9	0,09
AZO 755_2	6166	4829	478	1,28	12,9	0,10
AZO 755_3	6120	4887	409	1,25	15,0	0,08
AZO 756_1	10018	4479	674	2,24	14,9	0,15
AZO 756_2	9075	4789	711	1,89	12,8	0,15
AZO 756_3	8170	4924	626	1,66	13,1	0,13
AZO 757_1	14492	7439	662	1,95	21,9	0,09
AZO 757_2	12352	8472	774	1,46	16,0	0,09
AZO 757_3	11391	8145	693	1,40	16,4	0,09
AZO 762_1	4492	2290	298	1,96	15,07	0,13
AZO 762_2	8720	4961	504	1,76	17,30	0,10
AZO 762_3	7765	4809	405	1,61	19,17	0,08
AZO 763_1	7372	5114	382	1,44	19,30	0,07
AZO 763_2	5491	4935	389	1,11	14,12	0,08
AZO 763_3	5576	4863	321	1,15	17,37	0,07

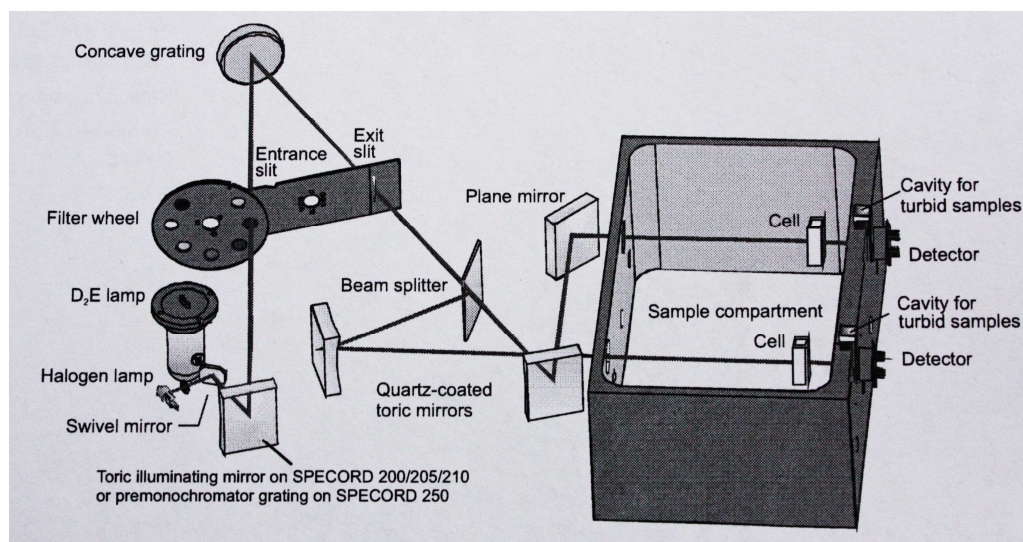
* pirms procesa
 ** procesa sākuma
 *** procesa beigās



2.3. att. Spektrālīniju intensitāšu attiecību regulēšana un attīstība laikā (AZO 756)

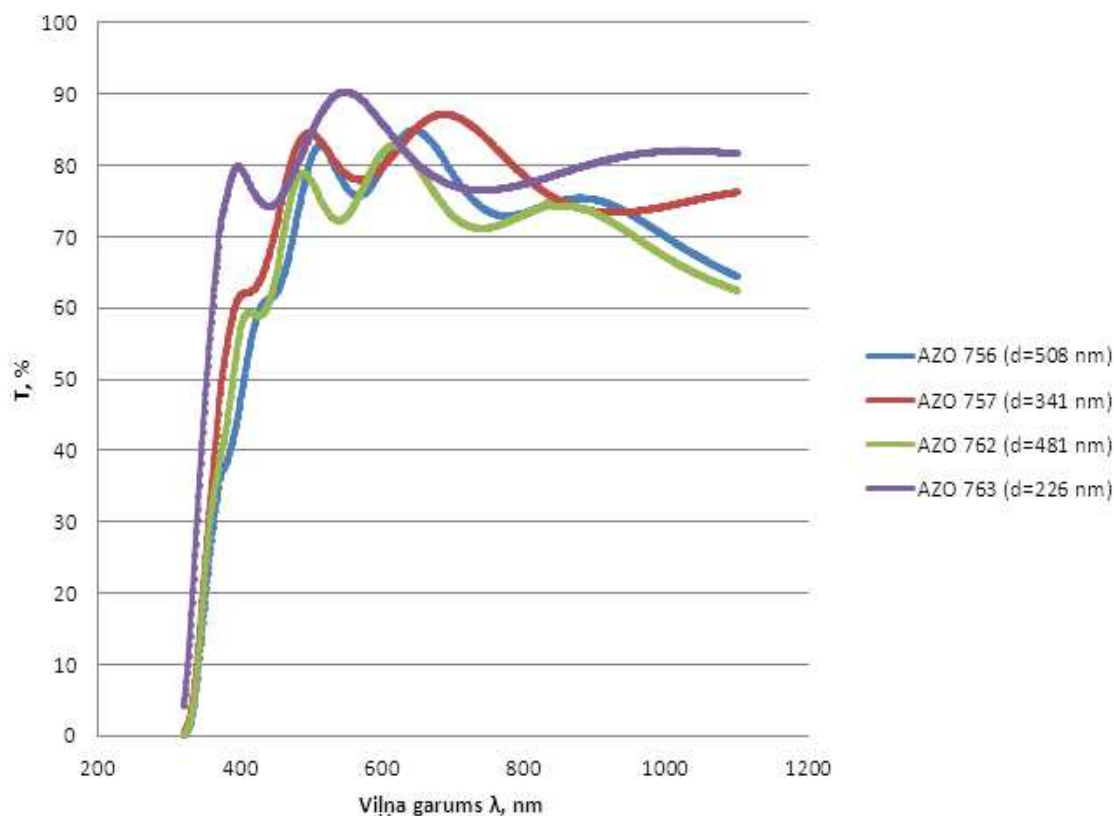
2.3. Optiskā caurlaidība

Plāno kārtiņu caurlaidību noteica ar divstaru spektrofotometru Analytik Jena AG „Specord 210”, kas ir ar datoru kontrolējams un domāts caurspīdīguma un absorbcijas mērīšanai. „Specord” optiskais diapazons ir 190 – 1100 ($\leq \pm 0,5$) nm. Spektrofotometrā halogēna un deiterija lampa ģenerē gaismu, kas tiek monohromatizēta spektrometriskajā sistēmā. Tad tā tiek laista cauri paraugam. Spektrometrisko sistēmu no ārējās gaismas aizsargā apsegs. Eksikators regulē mitrumu sistēmas iekšienē. Fotometriskā sistēma, cauri monohromatoram izgājušo gaismu, sadala priekšmeta un atbalsta starā. Fotometrisko sistēmu arī aizsargā apsegs. Paraugu nodalījums sastāv no diviem turētājiem, kas ir pielāgojami dažādiem paraugiem, un divām foto diodēm, kas mu, lai tiktu atrēķināta stikla caurlaidība. Fēni uztur nepieciešamo temperatūru, un elektroapgāde ir starojuma detektori. Vienā turētājā ievietoja stiklu bez pārklājuma, bet otrā ar pārklāju spriegumu elektriskajām ierīcēm (2.3. att.) [20].



2.4. att. Spektrofotometra „Specord 210” optiskā shēma [18]

No grafika (2.5. att.) redzama tendence, ka plānākiem paraugiem ir labāka caurlaidība. Paraugi strauji absorbē tuvajā ultravioletajā diapazonā, bet infrasarkanajā diapazonā pakāpeniski samazinās caurlaidība. Šādiem paraugiem caurlaidība ir no 75 līdz 85 %. Līkņu viļņošanās ir interferences rezultāts.



2.5. att. Caurleidības atkarība no viļņa garuma

Visiem iegūtajiem paraugiem caurlaidība ir ap 80 % no 400 līdz 800 nm, tātad stabilitāte ir panākta. Kā bija sagaidāms, šaurākiem paraugiem interference ir ar mazāku frekvenci. Skaidrs, ka biezākiem paraugiem caurlaidība ir nedaudz mazāka.

2.4. Holla mērījumi

No formulām $\rho = Rd$, $n = \frac{IB}{eUd}$, $u = \frac{1}{enR}$ izrēķina kārtiņas īpatnējo pretestību, elektronu koncentrāciju un kustīgumu. Holla mērījumi rāda, ka kārtiņu lādiņu nesēju koncentrācija ir no $0,3 \cdot 10^{20}$ līdz $9,6 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Kustīgums mainās plašās robežās starp 0,9 un $23,2 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$. Zemākā īpatnējā pretestība ir paraugam AZO 750- $6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, pie koncentrācijas $6,0 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$, kustīguma $16,8 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$ un biezuma 535 nm. Lielā koncentrācija skaidrojama ar alumīnija leģēšanu cinka oksīdā. Kustīguma variācijas var skaidrot ar kārtiņas struktūru.

3. REZULTĀTU APSPRIEŠANA

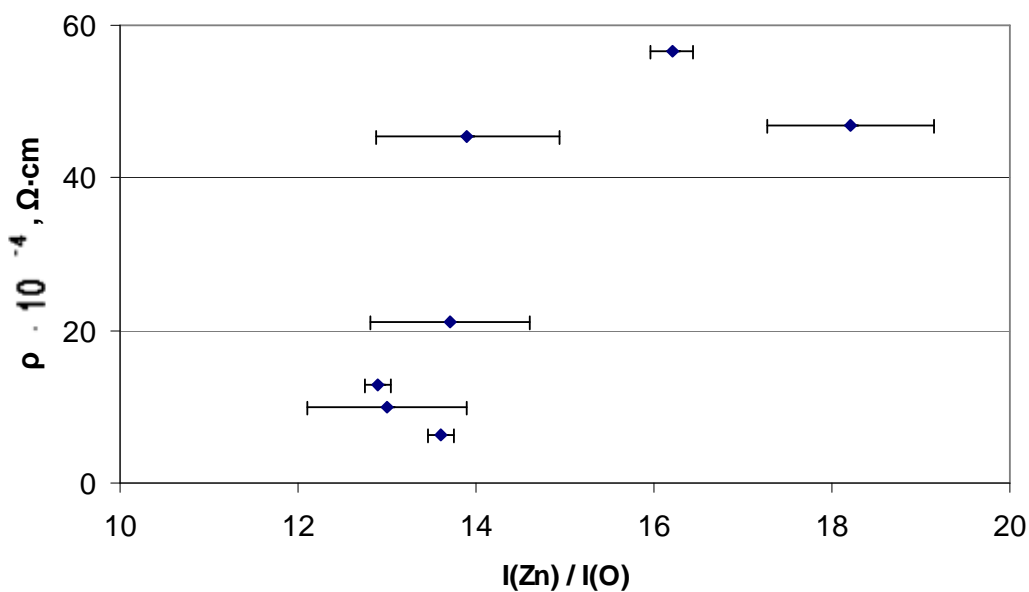
Kopā tika uzputinātas 9 AZO kārtiņas, kuru svarīgākās īpašības ir apkopotas 3.1. tabulā. AZO 752 nav noteikta cinka pret skābekļa attiecība tehnisku iemeslu dēļ. Pēc procesa nosaka gala vakuumu, kas raksturo piemaisījumu daudzumu kārtiņas virspusē. Kārtiņas biezumu noteica ar profilometru CART „Veeco Dektak 150”.

3.1. tabula

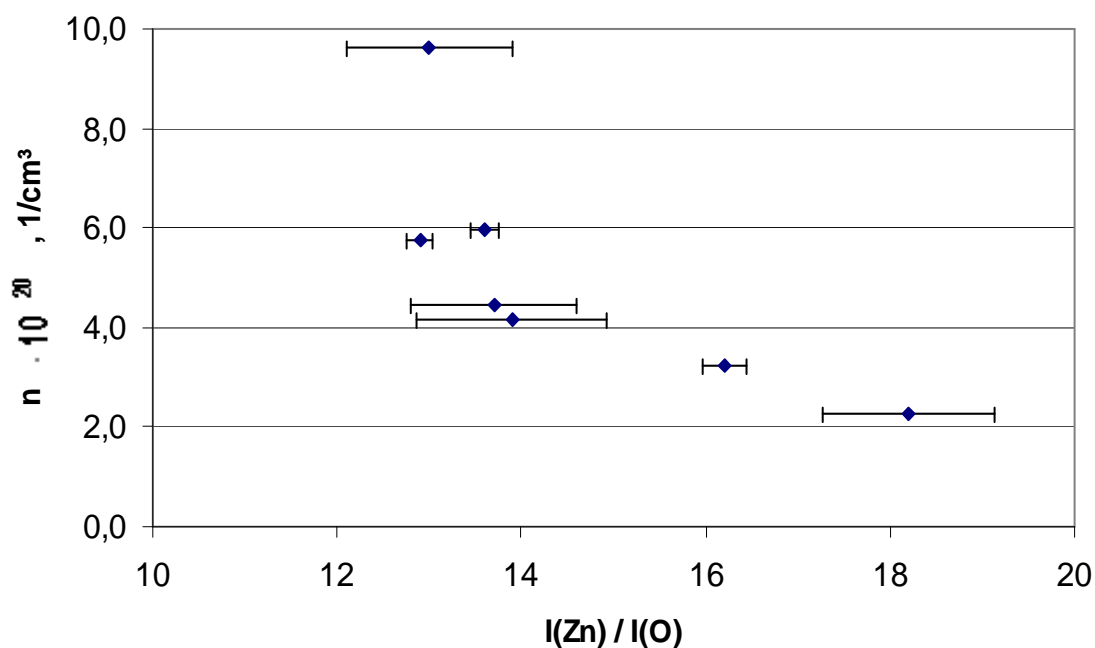
Uzputināto AZO galvenās īpašības

Paraugs	Gala vakuums 10^{-5} , torr	R, Ω	u , $\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$	n , $\frac{1}{\text{cm}^3}$	I_{Zn}/I_O	d, nm	ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$
AZO 750	2,2 $\pm 0,2$	11,7 $\pm 0,1$	16,8 $\pm 0,5$	6,0 $\pm 0,2$	13,6	535,1 $\pm 0,6$	0,0006
AZO 752	1,8	23,0	8,4	6,1		535,2	0,0012
AZO 753	2,0	51,8	6,7	4,4	13,7	408,2	0,0021
AZO 754	1,7	24,4	6,5	9,6	13,0	409,0	0,0010
AZO 755	1,6	146,6	3,3	4,2	13,9	309,1	0,0045
AZO 756	1,1	25,4	8,4	5,8	12,9	508,3	0,0013
AZO 757	1,3	166,0	23,2	3,2	16,2	340,9	0,0057
AZO 762	1,9	97,2	5,2	2,3	18,2	481,0	0,0047
AZO 763	1,6	8717,2	0,9	0,3	15,7	226,0	0,1970

Plānās kārtiņas īpatnējās pretestības un elektronu koncentrācijas atkarības no empīrisko spektrālīniju intensitāšu attiecības $\left(\frac{I_{Zn}}{I_O} \right)$ redzama 3.1. un 3.2. attēlā.



3.1. att. Īpatnējās pretestības atkarība no spektrālīniju intensitāšu attiecības $\frac{I_{Zn}}{I_O}$



3.2. att. Elektronu koncentrācijas atkarība no spektrālīniju intensitāšu attiecības $I_{\text{Zn}}/I_{\text{O}}$

Procesi savā starpā atšķīrās ar spektrālīniju intensitāšu attiecību svārstībām, kas redzams 3.1. un 3.2. attēlos, ka dažiem paraugiem intensitāšu attiecība ir ar nestabilitāti laikā (kļūdu). Kļūda tika noteikta kā procesa sākuma un beigu attiecību starpība. Holla mērījumiem kļūda tika noteikta, vairākas reizes mērot vienu un to pašu paraugu, un kļūda ir niecīga. Grafikos kļūda nav redzama, jo tā ir salīdzināma ar punkta izmēriem.

Ir izstrādāta tehnoloģija, lai kārtiņām īpatnējā pretestība būtu ar kārtu $1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ un caurlaidība ap 80 %. Atkārtotamība ir jāuzlabo, stabilizējot sistēmas darbību.

Problēma bija procesa laikā uzturēt vienmērīgas gāzu plūsmas, kas tika regulētas manuāli. Darba beigās tika uzstādīta jauna gāzu dozācijas sistēma, kas stabilizētu gāzu plūsmas un uzlabotu tehnoloģiju, bet laika trūkuma dēļ, netika veikti nepieciešamie procesi.

Iegūtas iemaņas plāno kārtiņu uzputināšanā ar līdzstrāvas magnetronu, darbam ar profilometru, spektrofotometru un elektrisko īpašību noteikšana ar „van der Pauw” metodi. Tika iepazīta atbilstošā nozare un literatūra.

4. SECINĀJUMI

Darba diapazonā pie spektrālīniju intensitāšu attiecības I_{zn}/I_o 13,0 līdz 18,2 visi iegūtie paraugi ir pietiekami caurlaidīgi ($\approx 80\%$) diapazonā no 400 līdz 800 nm.

Labākās elektriskās īpašības tika iegūtas, ja spektrālīniju intensitāšu attiecība I_{zn}/I_o bija starp 12,9 un 13,7. Paraugam AZO 750 ir vislabākās elektriskās īpašības. Īpatnējā pretestība $\rho = 6 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, elektronu koncentrācija $n = 6,0 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ un elektronu kustīgums $u = 16,8 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$ ir salīdzināmi ar citur pasaulē iegūtiem rezultātiem $\rho = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, $n = 9,0 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ un $u = 25,0 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$ [4]. Tomēr labu atkārtojamību neizdevās sasniegt.

Atsevišķiem paraugiem brīvo elektronu koncentrācija vai kustīgums ir labs, tomēr īpatnējā pretestība ir par kārtu zemāka. Elektriskās īpašības ir atkarīgas no kārtiņas struktūras un graudu veidošanās. Pamanāma korelācija tika iegūta starp elektronu koncentrāciju un spektrālīniju intensitāšu attiecību I_{zn}/I_o , korelācija starp īpatnējo pretestību un I_{zn}/I_o ir neliela, bet korelācija starp kustīgumu un I_{zn}/I_o nav novērota.

Nākotnes uzdevumi ir stabilizēt gāzes plūsmas un spektrālīniju intensitāšu attiecības procesa laikā, uzlabot rezultātu atkārtojamību, sasniegt zemākas paraugu pretestības un atrast saistību starp I_{zn}/I_o un īpatnējo pretestību.

5. PATEICĪBAS

Jurim Purānam

Robertam Kalandarevam

Andrim Āzenam

Kaspam Vilnim

Andrejam Kursītim

Laimai Trinklerei

Guntim Mārciņam

6. IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. **E. Mačevskis, U. Rogulis**, Vakuumpārklājumu tehnoloģija [tiešsaiste]. Rīga: LU Fizikas un matemātikas fakultāte, 2010- atsauce [14.03.2011.]. Pieejams internetā: http://www.cfi.lu.lv/fileadmin/user_upload/lu_portal/projekti/cfi/Studentiem/laboratorijas_darbi/Vakuumpaarklaajumu_LD_2010.pdf.
2. **E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine**, Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bulletin*, vol. 32, 2007, p. 242-247.
3. **P. Nazarovs**, Līdzstrāvas magnetrona uzputināšanas procesu izstrāde ZnO:Al caurspīdīgu elektrovadošu slāņu ar noteiktām īpašībām iegūšanai: maģistra darbs. LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Rīga: Latvijas Universitāte, 2010. 42 lpp.
4. **T. Minami**, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20, 2005, p. 35-44.
5. **J. Kručāns**, Molekulu sadursmes un pārnese procesi gāzēs, Vakuums. **No: Molekulārfizika**. Rīga: 1975, 86.-110. lpp.
6. **P.J. Kelly, R.D. Arnell**, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, 2000, p. 159-172.
7. **T. Minami**, New n-type transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, 2000, p. 38-44.
8. **J. Eiduss, U. Zirnītis**, Molekulu uzbūve. Ķīmiskās saites teorija. **No: Atomfizika**. Rīga: 1978, 194.-261. lpp.
9. **O. Students**, Gaismas absorbcija. **No: Optika**. Rīga: 1971, 247.-252. lpp.
10. **ZnO:Al TCO film** [tiešsaiste]. Atsauce [30.03.2011.]. Pieejams internetā: http://cnsrnd.com/TCO_thin_film.htm.
11. **R. Wang, L.L.H. King, A.W. Sleight**, Highly conducting transparent thin films based on zinc oxide. *Journal of materials research*, vol. 11, 1996, p. 1659-1664.
12. **J. Platācis**, Metālu elektrovadītspēja klasiskā elektronu teorija, Metālu elektrovadītspēja, Holla efekts. **No: Elektrība**. Rīga: 1974, 154.-156., 168.-172., 327.-330. lpp.
13. **Illustrating the Hall Effect** [tiešsaiste]. Atsauce [21.04.2011.]. Pieejams internetā: http://www.pykett.org.uk/the_evolution_of_electric_actions.htm.
14. **Hall effect navigation** [tiešsaiste]. Atsauce [21.03.2011.]. Pieejams internetā: http://www.nist.gov/pml/semiconductor/hall_resistivity.cfm.
15. **M. Čubarovs**, Tīru un leģētu III grupas nitrīdu plāno kārtiņu elektriskās īpašības: bakalaura darbs. LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Rīga: Latvijas Universitāte, 2008, 39. lpp.
16. User manual, **In: The advanced energy MDX 2500-W magnetron drive**. 1990.

17. **Strūklas sūkņi**, [tiešsaiste]. Atsauce [14.03.2011.]. Pieejams internetā:
<http://www.de.dau.lv/fizika/vacuum/node9.html>.
18. **HR4000 High-Resolution Spectrometer**, Atsauce [20.05.2011.]. Pieejams internetā:
<http://www.oceanoptics.com/products/hr4000.asp>.
19. **У. Кандерс, Г. Гринвалдс, Г. Карклиньш, А. Плате**, Разработка методики оптической диагностики ионно-плазменных процессов. **В: Оптическая диагностика ионно-плазменных процессов при нанесении и сухом травлении тонких пленок**. Рига: 1991, с. 11-72.
20. Technical data of the spectrophotometers, Device description and operating principle. **In: SPECORD 210 User's manual**. 2005, p. 9-17.

Bakalaura darbs „Vakuumtehnoloģisko procesu izstrāde caurspīdīgu elektrovadošu slāņu ar noteiktām īpašībām iegūšanai” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

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

Autors

(Vārds, uzvārds, paraksts, datums)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai
Vadītājs

(Akadēmiskais amats, zin. grāds, vārds, uzvārds, paraksts, datums)

Darbs iesniegts

(Struktūrvienības nosaukums, datums)

(Amats, vārds, uzvārds, paraksts)

Darbs aizstāvēts noslēguma pārbaudījuma komisijas sēdē

(Datums, protokola nummurs)

Komisijas sekretārs

(Akadēmiskais amats, zin. grāds, vārds, uzvārds, paraksts)