



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

Edita Bardauskaitė

CINKO OKSIDO PLONŲ PLĖVELIŲ FORMAVIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Ramūnas Naujokaitis

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

CINKO OKSIDO PLONŲ PLĖVELIŲ FORMAVIMAS

Baigiamasis magistro projektas
Taikomoji fizika (kodas 621F30005)

Vadovas

(parašas) Doc. dr. Ramūnas Naujokaitis
(data)

Recenzentas

(parašas) Lekt. dr. Darius Virbukas
(data)

Projektą atliko

(parašas) Edita Bardauskaitė
(data)

KAUNAS, 2017

Bardauskaitė, Edita. Cinko oksido plonų plėvelių formavimas. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Ramūnas Naujokaitis; Kauno technologijos universitetas, matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Reikšminiai žodžiai: *cinko oksidas, plona plėvelė, magnetroninis nusodinimas, skaidris, paviršinė varža.*

Kaunas, 2017. 54 p.

SANTRAUKA

Cinko oksidas tai puslaidininkis tinkantis ultravioletinės spinduliuotės (UV) šviesos diodams, lazeriams, detektoriams, saulės baterijų skaidriesiems elektrodams ir galio nitrido (GaN) sluoksnių heteropadėklams. Plėvelės gali būti auginamos taikant nusodinimą iš garų fazės, metalų organinių junginių cheminį nusodinimą iš garų fazės, reaktyvųjų jonų dulkinimą, impulsinį lazerinį nusodinimą. Iš kitų autorių atliktų darbų matyti, kad perspektyviausias reaktyvusis magnetroninis nusodinimas. Eksperimentinėje darbo dalyje buvo nusodintos cinko oksido plėvelės, ištirta nusodinimo ir atkaitinimo režimų įtaka plėvelių optinėms ir elektrinėms charakteristikoms.

Bardauskaitė, Edita. *Formation of Zinc Oxide Thin Film: Master's thesis in physics / supervisor assoc. prof. Ramūnas Naujokaitis. The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Natural Sciences, Physics (02P)

Key words: *zinc oxide, thin film, magnetron deposition, transparency, sheet resistance.*

Kaunas, 2017. 54 p.

SUMMARY

Zinc oxide is semiconductor material suitable for UV light-emitting diodes, lasers, and detectors, transparent electrodes for solar cells, and hetero-substrates for GaN. Film formation techniques comprised growth methods such as closed space vapor transport (CSVT), metal-organic chemical vapor deposition, reactive ion sputtering, and pulsed laser deposition. From the analysis of publications it can be done conclusion that the reactive magnetron sputtering is most attractive method. On experimental section zinc oxide films were deposited and influence of deposition and annealing parameters on thin film optical and electrical properties was investigated.

Santrumpos

MEMS – mikroelektromechaninės sistemos

PEC – fotoelektrinė celė

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas

SIMS – antrinių jonų masių spektroskopija

XPS – rentgeno fotoelektrinės spektroskopijos metodas

XRD – rentgeno spindulių difrakcija

Turinys

Santrumpų sąrašas	5
ĮVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA	
1.1. Cinko oksido savybės.....	9
1.2. Cinko oksido plėvelės nusodinimas nuolatinės srovės magnetroninėje sistemoje.....	11
1.3. ZnO plėvelės nusodinimas aukšto dažnio srovės magnetroninėje sistemoje.....	19
1.4. Cinko oksido dangų nusodinimas garų pirolizės būdu.....	21
1.5. ZnO plėvelės formavimas terminio garinimo būdu.....	27
1.6. ZnO nanostruktūrų formavimas.....	29
1.7. Išvados.....	33
2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODAI	
2.1. Magnetroninė dangų užnešimo sistema.....	34
2.2. Magnetroninis dujų išlydis.....	34
2.3. Atkaitinimas difuzinėje krosnyje.....	37
2.4. Paviršinės varžos matavimas keturių zondų metodu.....	35
2.5. Interferencinis dangų storio matavimas.....	38
2.6. Šviesos sugerties plėvelėje matavimai.....	39
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	
3.1. Plėvelių nusodinimo režimai	42
3.2. Cinko oksido plėvelių savybių matavimas ir rezultatų aptarimas	44
4. IŠVADOS	52
5. LITERATŪROS SĄRAŠAS	53

ĮVADAS

Šiuo metu daug dėmesio skiriama cinko oksido (ZnO), kaip puslaidininkio, tinkamo ultravioletinės spinduliuotės (UV) šviesos diodams, lazeriams, detektoriams, saulės baterijų skaidriesiems elektrodams ir galio nitrido (GaN) sluoksnių heteropadėklams, tyrimui [1-3]. Susidomėjimą ZnO sluoksniais motyvuoja ir alternatyvos brangiems $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ skaidriesiems elektrodams paieška. Tyrimus skatina ne tik technologiniai reikalavimai, bet ir esminio supratimo apie augimo procesus trūkumas, sluoksnių defektų, priemaišų vaidmens ir vandenilio įtakos nagrinėjimas. Įvairiuose mokslininkų sambūriuose nagrinėjami plėvelių auginimo metodai taikant nusodinimą iš garų fazės, metalų organinių junginių cheminį nusodinimą iš garų fazės, reaktyvųjų jonų dulkinimą, impulsinį lazerinį nusodinimą ir kt. Naudojant šiuos auginimo metodus ZnO gali būti auginamas nuo kristalinės sluoksnio struktūros iki polikristalinio ZnO ar nanovamzdelių/nanostrypelių (nanowhiskers). Pagrindinė ZnO auginimo problema yra legiravimas. Elektroninio laidumo plėvelės gaunamos nesudėtingai naudojant tokius elementus, kaip Al arba Ga. Kambario temperatūroje ZnO plėvelės pasižymi apie $0,3 \Omega\cdot\text{cm}$ savitąja varža, elektronų judris yra apie $225 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ir krūvininkų koncentracija $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Šiame n laidumo tipo puslaidininkyje stebimi seklieji donorai, kurių aktyvacijos energijos yra 30 – 40 meV ir 60 – 70 meV [11].

Buvo nustatyta, kad seklesnis donoras yra tarpmazgio vandenilis, tuo tarpu tikėtina, kad gilesnis donoras yra IV grupės elementas, toks kaip Al. Iš kitos pusės, labai sunku pasiekti patikimą p laidumo tipo legiravimą. Paprastai kaip akceptoriai naudojami I ir V grupės elementai. Iki šiol populiariausias akceptorius buvo azotas, nes jis turėtų lengvai pakeisti O ir neiškraipyti stipriai gardelės. Didelė problema yra ta, kad daugelyje auginimo technologijų naudojamas arba vandenilis kaip nešančiosios dujos, arba pirmtakės dujos, turinčios vandenilio, tokios kaip NH_3 . Todėl, norint pasiekti p tipo laidumą, po auginimo ZnO reikia atkaitinti temperatūroje, aukštesnėje kaip $650 \text{ }^\circ\text{C}$. To reikia siekiant dviejų tikslų: 1) pašalinti tarpmazgių vandenilio donorus ir 2) aktyvuoti azoto akceptorius, kuriuos pasyvuoja H. H savybės ZnO junginyje pasireiškia ne tik formuojant donorus ir neutralizuojant priemaišas bei giliuosius defektus. Buvo įtariamas “paslėpto H” buvimas, kuris gali būti molekulinis H_2 , ir jis gali būti aktyvuotas, kad sudarytų aktyviuosius O-H centrus IR spinduliuotei. Dulkinimo būdu nusodintame ZnO suminė H koncentracija gali pasiekti 10^{21} cm^{-3} . Be to, didėjant H koncentracijai, didėja vidutinė H ryšio energija – H tampa labiau surištu. Ne tik azotas, bet ir fosforas bei arsenas buvo sėkmingai panaudoti gaminat p -tipo ZnO. Kadangi p -tipo ZnO gamyba tampa vis patikimesnė, nebedaug trūksta iki p - n homogeninės sandūros šviesos diodų gamybos.

Neseniai atsiradusi nauja greitai besivystanti sritis – skaidrioji elektronika, pagrįsta ZnO skaidriais plonasluoksniais tranzistoriais. Šių prietaisų įjungto – uždaryto būvių srovės skiriasi

šešiomis eilėmis (10^6), o kanalo krūvininkų judris yra $1-3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ir juos galima gaminti kambario temperatūroje. Todėl artimoje ateityje skaidrioji didelio ploto elektronika ZnO pagrindu sukels perversmą elektronikos rinkoje. Nors pirmieji nedideli žingsniai link ZnO optoelektronikos prietaisų kūrimo jau daromi, vis dar daug trūksta fundamentalių žinių apie legiravimo mechanizmus, priemaišų įtaką, taškinių ir linijinių defektų susidarymą ir jų sąveiką su vandeniliu. Priklausomai nuo gamybos eigos, medžiagų savybės, tokios kaip priemaišos, jų koncentracija, H kiekis, taškinių defektų skaičius ir kristalitų ribos gali stipriai skirtis.

Žiūrint iš ekonominio taško, labiausiai patrauklus ZnO plėvelių auginimas yra taikant nuolatinės srovės magnetroninio išlydžio sistemą. Kartu šiam metodui būdingi ir kai kurie trūkumai:

- ZnO plėvelėse formuojasi koloninės struktūros, kurios mažina krūvininkų judrį ir sukelia šviesos sklaidą grūdelių ribose,
- plėvelėje yra radiaciniai defektai, kuriuos neišvengiamai sukuria šis auginimo metodas,
- bloga ZnO plėvelių struktūra dėl nepusiausvirųjų augimo sąlygų.

Todėl technologinių režimų įtakos plėvelių elektrinėms ir fizinėms savybėms tyrimai padės greitesniam šios medžiagos diegimui į skaidriosios elektronikos prietaisus.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – išnagrinėti plonųjų cinko oksido dangų gavimo būdus ir jais suformuotų plėvelių savybes.

Darbo uždaviniai:

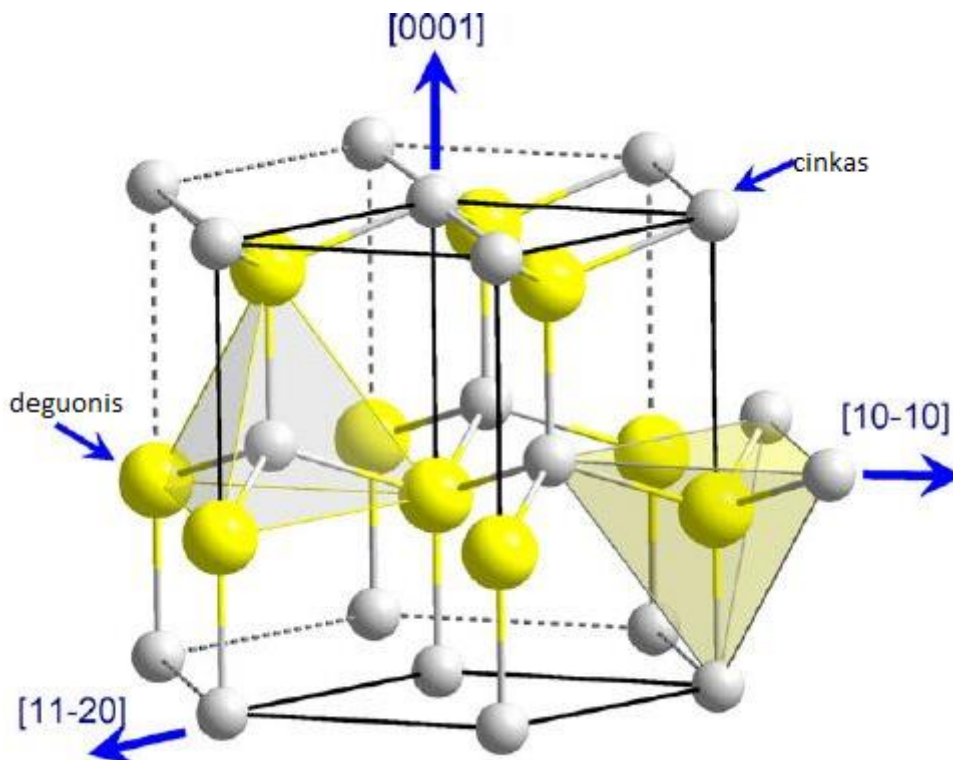
1. Išanalizuoti pagal literatūros šaltinius cinko oksido dangų formavimo technologijas ir gautų dangų savybes;
2. Eksperimentiškai suformuoti cinko oksido dangas;
3. Ištirti suformuotų dangų savybes ir nustatyti technologinių parametrų įtaką šioms savybėms.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Cinko oksido savybės

Cinko oksidas kristalizuojasi dviejų formų: šešiakampė viurcito (1.1 paveikslėlis) ir kubinė sfalerito. Viurcito struktūra yra labiausiai stabili ir plačiausiai paplitusi. Abiem atvejais, cinko ir deguonies jonai sudaro tetraedrus. Dėl šių nesimetriškų heksagoninių struktūrų ZnO turi pjezoelektrinių savybių. Esant aukštam slėgiui struktūros gali kisti. Gardelės konstantos yra

$a = 0,325 \text{ nm}$ ir $c = 0,52 \text{ nm}$. Kaip ir daugelio II-grupės VI medžiagų, ZnO sudėtis yra joninė ($\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$) su atitinkamais $0,074 \text{ nm}$ Zn^{2+} ir $0,140 \text{ nm}$ O^{2-} spinduliais [11].



1.1 pav. ZnO viurcito struktūra[11]

ZnO pasižymi tiesiogine draustine juosta, kurios plotis $3,37 \text{ eV}$ kambario temperatūroje, ir didelė 60 meV eksitonų energija. Didelė eksitonų ryšio energija, daug didesnė negu GaN atveju (25 meV), ir šiluminė energija kambario temperatūroje (26 meV) gali užtikrinti efektyvią eksitonų emisiją kambario temperatūroje su žema sužadavimo energija. To pasėkoje ZnO laikomas perspektyvia fotonine medžiaga mėlynos šviesos – ultravioletinės spinduliuotės srityje. ZnO draustinė juosta gali kisti nuo 3 eV iki 4 eV , įterpiant kadmio arba magnio oksidų. ZnO yra gana minkšta medžiaga. Elastinės konstantos mažesnės nei kitų III ar V-valenčių puslaidininkių. ZnO pasižymi dideliu šiluminiu laidumu bei šilumine talpa, mažu šiluminiu plėtimusi ir aukšta lydymosi temperatūra.

Dažniausiai ZnO yra *n*-tipo puslaidininkis, net ir įterpus priemaišų. *N*-tipo laidumą lemia nestechiometrinė struktūra. Priemaišų kiekį galima reguliuoti įterpiant Al, Ga. Gauti *p*-tipo ZnO yra sudėtinga. Kitos ZnO savybės pateiktos 1.1 lentelėje.

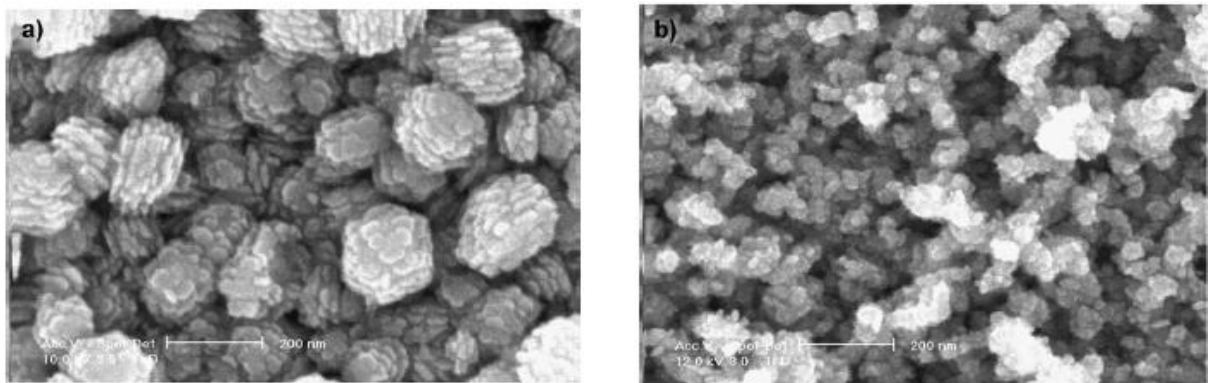
1.1 lentelė. ZnO savybės

Molinė masė	Tankis	Lydymosi temperatūra	Draustinės juostos plotis	Magnetinis jautris	Lūžio rodiklis
$0,081 \text{ kg/mol}$	5600 kg/m^3	$1975 \text{ }^\circ\text{C}$ 2248 K (suyra)	$3,3 \text{ eV}$	$-46 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$2,0041$

1.2. Cinko oksido plėvelės nusodinimas nuolatinės srovės magnetroninėje sistemoje

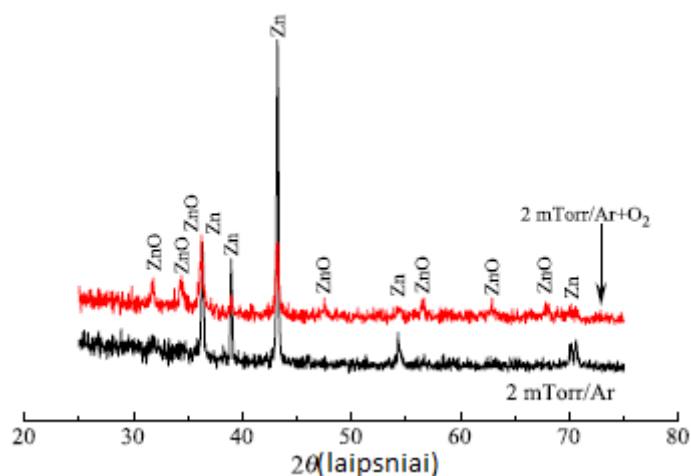
Cinko oksidas ZnO yra vienas iš svarbiausių skaidrių ir laidžių oksidų, plačiai naudojamų kaip pagrindinis elementas optoelektronikos ir pjezoelektroniniuose įtaisuose (kaip pjezoelektrikas ZnO įdėtas į tekstilės pluoštą nuo mechaninių poveikių gali sukurti iki 45 mV įtampą) bei jų jutikliuose. Skaidriems displejams, saulės baterijoms, šviesos diodų elektrodams, šilumą atspindinčioms langų dangoms ir kitiems taikymams labai svarbu, kad ZnO dangos yra tokios pat skaidrios, kaip ir indžio alavo oksidai, ir kartu daug pigesnės, netoksiškos ir chemiškai stabilios vandenilio plazmoje. Šis *n* tipo plačios draustinės juostos puslaidininkis yra labia svarbi medžiaga vystant antrąją skaidrių ir lanksčių elektronikos įtaisų kartą. Naudojamas skaidrių lauko tranzistorių gamybai, kurių kanalai formuojami ZnO plėvelėje. [1,2]

Cinko oksido plėvelės gavimo būdai pasirenkami pagal taikymo sritį. Vienas iš plačiai paplitusių nusodinimo metodų yra magnetroninis [3-6, 12, 13]. Autoriai [5] nagrinėjo cinko oksido savybes. Zn plėvelės buvo nusodintos ant stiklo pagrindo naudojant nuolatinės srovės magnetroną, kuriame pradinis slėgis $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Dulkinimui naudojama grynas argonas arba Ar + O₂ dujų mišinys. Plėvelė, kurios vidutinis storis 300-400 nm, gaunama naudojant ~70 W galią, nusodinimo trukmė 5 min. Nusodinimo metu plokštelė buvo sukama ratu, 3 apsisukimų per minutę greičiu ir nebuvo kaitinama (kambros temperatūra buvo lygi aplinkos temperatūrai). Terminis oksidavimas truko 1 valandą ir buvo atliekamas horizontaliame difuzinės krosnies vamzdyje esant 600 °C temperatūrai. Cinko ir cinko oksido paviršius ir skersinio pjūvio morfologija buvo tirta skenuojančius elektronų mikroskopijos metodu (XRD), o fazinė sudėtis buvo tirta taikant Rengeno spindulių difrakciją. Optinės savybės tirtos UV bangų ir regimosios šviesos diapazone, o fotoluminescencinės savybės nagrinėtos 330 – 700 nm bangų ruože naudojant argono lazerį kambario temperatūroje. Tipiškas gaunamo paviršiaus vaizdas Zn plėvelę nusodinant ant stiklinio pagrindo esant skirtingoms sąlygoms pateiktas 1.2 paveiksle.



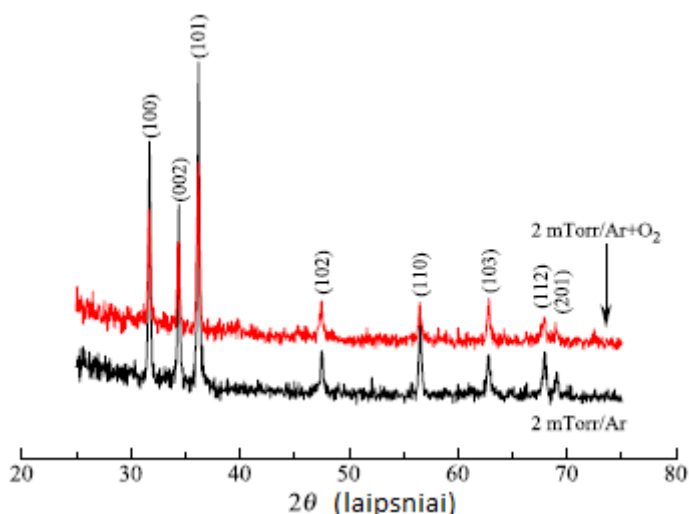
1.2 pav. Paviršiaus morfologija prie skirtingų slėgių ir skirtingų darbinių dujų: a) Ar+O₂/2 mTorr
b) Ar/2 mTorr [5]

Plėvelę, nusodintą argono dujų aplinkoje, esant 2 mTorr slėgiui, sudaro šešiasienio formos dalelės, kurių dydis ~200 nm, o šių dalelių briaunos yra tiesios. Argono dujų slėgį padidinus iki 10 mTorr iš lėto pradeda mažėti dalelių dydis iki ~150 nm ir suskyla išorinės briaunos. Esant 2 mTorr slėgiui į dulkinimo dujas pridėjus 10 % deguonies pastebimas žymus plėvelės mikrostruktūros pokytis, nes susiformuoja labai smulkios (~20 nm) dalelės, sujungtos į trumpas grandines, tokiu būdu gaunamos korėtos plėvelės. Slėgį pakėlus iki 10 mTorr ir pridėjus 10 % deguonies, gaunama plėvelė, sudaryta iš daugelio klasterių (~150 nm), kuriuos sudaro smulkios dalelės (~50 nm). XRD spektras (1.3 pav.) rodo, jog deguonies įterpimas į darbinės dujas sukelia dalinį ZnO formavimąsi plėvelėje.



1.3 pav. XRD spektras [5]

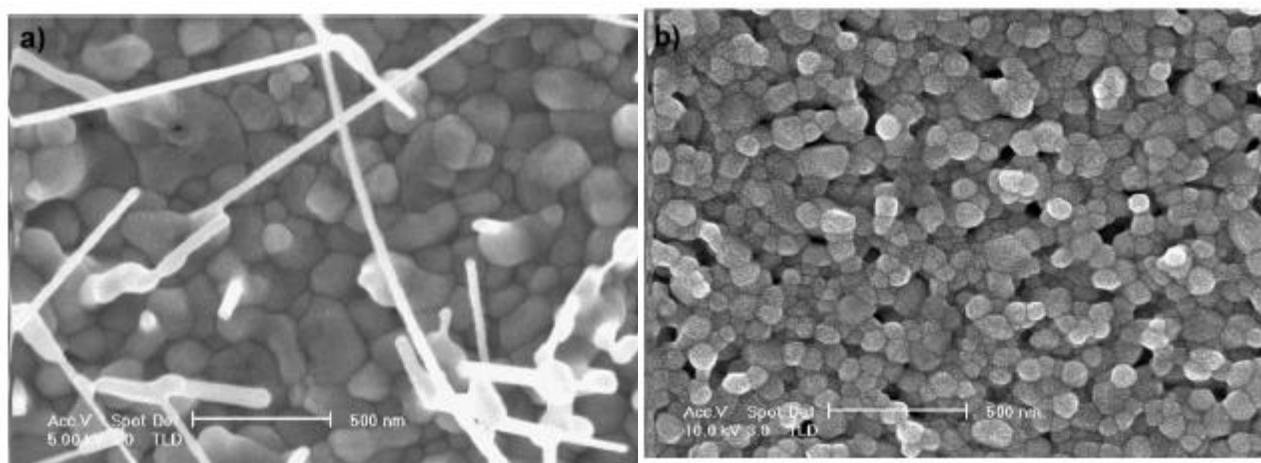
Tikėtina, kad dalinė Zn dalelių oksidacija, dvifazės struktūros formavimasis, deguonies atomų įterpimas į plėvelę ir jų nudulkinimas stabdo dalelių augimą, todėl formuojasi porėta plėvelė, sudaryta iš mažų dalelių. Vieną valandą termiškai oksiduojant Zn plėvelę 600 °C temperatūroje ore, ji visiškai virsta polikristalinę struktūrą turinčia ZnO plėvele (tai parodo XRD 1.4 pav.)



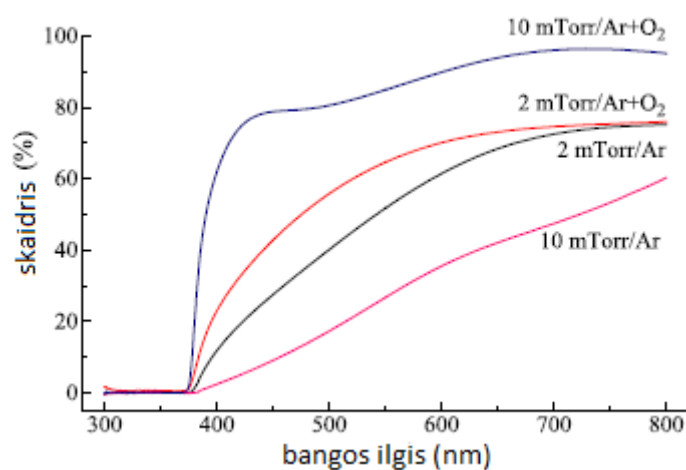
1.4 pav. XRD spektras [5]

Gautos plono oksido plėvelės morfologija labai priklauso nuo metalinių sluoksnių nusodinimo sąlygų. Tipiška tokių plėvelių paviršiaus morfologija pateikta 1.5 paveiksle.

Tankių plėvelių, suformuotų oksiduojant Zn plėvelę, nusodintų naudojant argono dujas esant 2 mTorr slėgiui, paviršiuje gaunami siūliniai kristalai. Argono slėgį padidinus iki 10 mTorr, oksido plėvelių morfologija beveik nepakinta, tik siūlinių kristalų kiekis sumažėja. Oksido plėvelių, gautų oksiduojant Zn plėvelę argono ir deguonies dujų aplinkoje, paviršiaus morfologija yra kitokia, šiuose bandiniuose neaptikta siūlinių kristalų. Plėvelės, nusodintos esant mažam slėgiui po oksidacijos, turi palyginti tankią struktūrą, sudarytą iš labai mažų (~40 nm) dalelių. Bokšto formos klasteriai dėl mažų dalelių susijungimo paviršiuje susiformuoja atsitiktine tvarka, jų nedaug. Nusodinus plėvelę aukštesniame slėgyje po oksidacijos susidaro porėta iš 60-90 nm matmenų dalelių sudaryta struktūra.



1.5 pav. SEM nuotrauka[5]



1.6 pav. ZnO plėvelės optinio skaidrio spektras 300-800 nm bangų ruože [5]

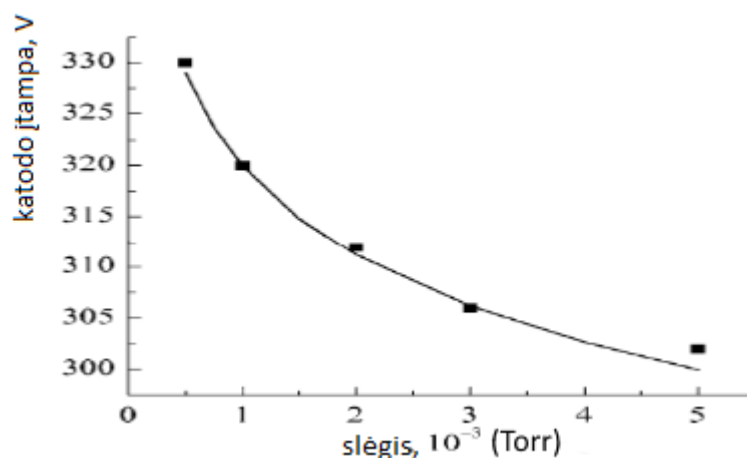
Oksido plėvelės, gautos cinko sluoksnį nusodinant argono dujų aplinkoje, pasižymi palyginti mažu optiniu skaidriu ir neturi staigaus absorbcijos krašto. Jos skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio pateikta 1.6 paveiksle. Iš grafiko (1.6 pav.) matyti, kad skaidris labai padidėja į

darbinės dujas įleidus deguonies. Slėgio padidėjimas taip pat padidina optinį skaidrį. ZnO, gauto oksiduoju Zn plėvelę, nusodintą 10 mTorr slėgyje, kaip matyti iš grafiko regimųjų bangų ruože optinis skaidris siekia 80 - 90 %. Tokios plėvelės optinė draustinė juosta gali būti apskaičiuota naudojant $(\ln T)^2$ priklausomybę nuo fotono energijos. Gauta draustinė juosta yra 3,29 eV, ji yra nedaug siauresnė už savąją juostą ir šie duomenys gali skirtis dėl defektų buvimo.

Nuolatinės srovės magnetronu ZnO plėvelių nusodinimas plačiai teoriškai ištyrinėtas. Per mažas deguonies kiekis keičia nusėdusios plėvelės stochiometriją. Per didelis deguonies kiekis oksiduoja paviršių ir susidaręs krūvis atstumia argono atomus ir sulėtėja augimo greitis. Norint gauti gerą plėvelės mikrostruktūrą dažniausiai kaitinamas pagrindas. Bet organinių padėklų (kurie naudojami medicinoje ar mikrobiologijoje) kaitinimas netinka. Autoriai [3] tyrė ZnO plėvelių nusodinimą naudojant nuolatinės srovės magnetroną, esant pagrindo temperatūrai 27 °C. Dulkinimui naudojamas Ar + O₂ dujų mišinys santykiu 3:1, darbinis slėgis $5 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ Torr stulpelio. Plėvelė, kurios vidutinis storis 100 - 500 nm gaunama naudojant ~150 W galią, nusodinimo trukmė 30 min. Tirta ZnO plėvelės augimo greičio ir mikrostruktūros kokybės priklausomybė nuo Ar dujų slėgio. Plazmos srovė I proporcinga jonizuotų dujų atomų (Ar ir O₂) koncentracijai. Šią koncentraciją apibūdina darbinis slėgis P . Nusodinimo metu plazmos galia $W = UI$ palaikoma pastovi, todėl katodo įtampa mažėja didėjant slėgiui. Tai aprašo empirinė formulė:

$$U = \frac{AW}{\tau P^n}; \quad (1.1)$$

čia τ – jonų lėkio trukmė plazmoje, P – slėgis, n priklauso nuo dujų jonizacijos laipsnio, A – proporcingumo koeficientas. Įtampos priklausomybė nuo darbinio slėgio parodyta 1.7 paveikslėlyje, kai $AW/\tau \sim 240$, $n = 0,04$.

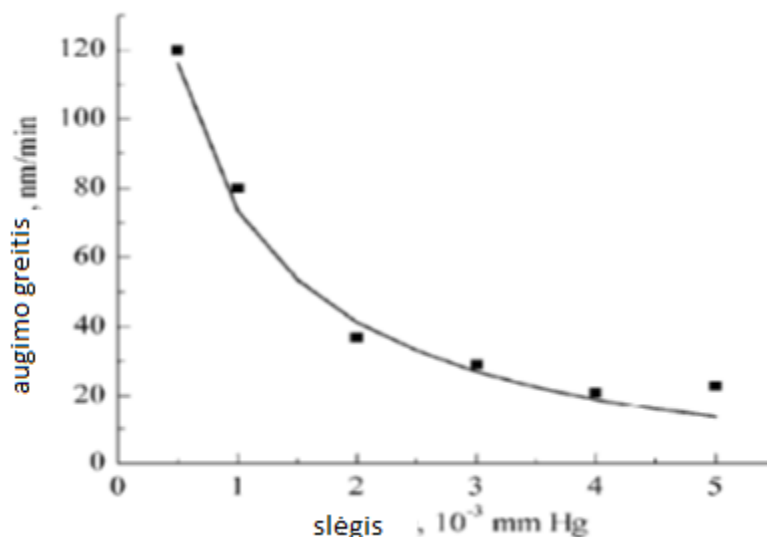


1.7 pav. Katodo įtampos priklausomybė nuo darbinio slėgio [3]

Plėvelės augimo greičio priklausomybė nuo slėgio aprašoma lygtimi:

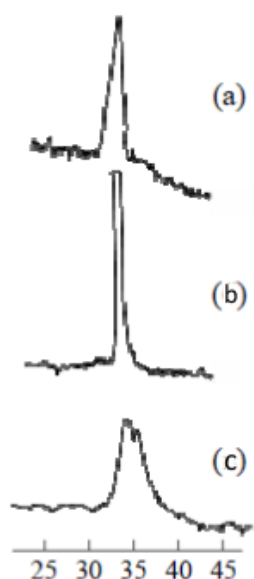
$$R_{dep} = \left(\frac{K}{P^n} - E_{th} \right)^\alpha ; \quad (1.2)$$

čia α – kalibravimo parametras, K – parametras, apibūdinantis jonų energijos priklausomybę nuo įtampos, E_{th} – dulkejimo slenkstinė energija. Teorinės ir eksperimentinės nusodinimo greičio R_{dep} priklausomybės nuo slėgio pateiktos 1.8 paveiksle.



1.8 pav. Plėvelės augimo greičio priklausomybė nuo slėgio (išsitiesinė linija – teorinis skaičiavimas)[3]

Eksperimente tirta auginamos plėvelės kokybės priklausomybė nuo augimo greičio ir slėgio. 1.9 pav. pateikti difrakciniai vaizdai esant skirtingiems slėgiams: a) $5 \cdot 10^{-2}$, b) 10^{-2} , c) $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Esant $5 \cdot 10^{-2}$ Torr slėgiui gaunamos polikristalinės plėvelės, o augimo greitis yra 4 nm/min. Esant 10^{-2} Torr slėgiui augimo greitis siekia 15 nm/min ir pastebimas perėjimas nuo polikristalinės struktūros prie ZnO, orientuoto išilgai 002 kristalografinės ašies. Kai plėvelės augimo greitis pasiekia 36 nm/min (slėgis $5 \cdot 10^{-3}$ Torr), stebimas perėjimas nuo tekstūrinės struktūros prie amorfines ZnO plėvelės.

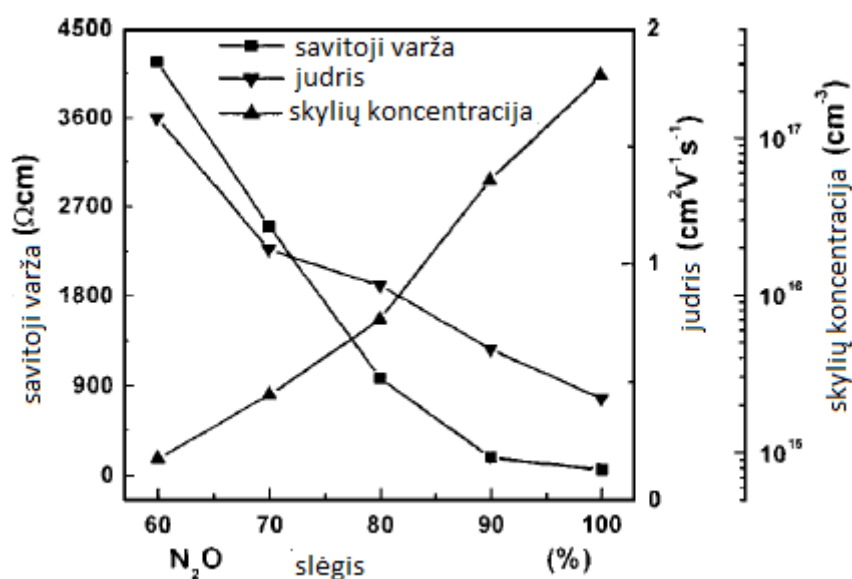


1.9 pav. Rengeno spindulių difrakcijos matavimai
prie skirtingų slėgių:
a) $5 \cdot 10^{-2}$, b) 10^{-2} , c) $5 \cdot 10^{-3}$ Torr stulpelio[3]

Autoriai [7] taip pat nagrinėjo ZnO nusodinimą. *P*-tipo ZnO plėvelė buvo legiruota azoto ir aliuminiu ant stiklo. Pastebėta kad šios *p*-tipo plėvės, legiruotos aliuminiu ir azotu, savybės buvo geresnės nei gautos kitais metodais. Kambario temperatūroje savitoji varža gauta 57,3 Ω·cm, elektringų dalelių Holo judris 0,43 cm²/V ir koncentracija 2,25·10¹⁷ cm⁻³. Ši plėvelė su priedais turi c-tipo kristališkumą ir 90% optinį skaidrį.

Azotas gera akceptorinė priemaiša gauti *p*-tipo ZnO plėveles. Autoriai šią plėvelę gavo naudodami reaktyvųjų magnetroninį dulkinimą N₂O-O₂ aplinkoje. Taikinyas buvo Zn (grynumas 99,99%) ir 0,15 % Al (grynumas 99,99%) lydinys. Darbinis slėgis 3·10⁻³ Pa, įleidus dujų mišinio N₂O-O₂ (grynumas 99,99%) slėgis apie 5 Pa. Padėklo temperatūra 400 °C, išlydžio galia 54 W (180 V;0,3 A). Kristalitų orientacija buvo tirta XRD difraktometru, Holo koeficientas kambario temperatūroje išmatuotas Van der Pauw būdu naudojant Bio Rad HL5500 sistemą. Įterptų priemaišų pasiskirstymo dėsnis išmatuotas antrinių jonų masių spektroskopijos (SIMS) metodu. Optinis skaidris buvo išmatuotas spektrofotometru.

ZnO plėvelės, papildomai legiruotos su N ir Al, buvo nusodintos esant skirtingiems N₂O parcialiniams slėgiams nuo 60% iki 100%. 1.10 paveiksle pateiktos nusodintų plėvelių charakteristikos kambario temperatūroje. Visos legiruotos plėvelės pasižymi *p*-tipo laidumu. Didėjant N₂O parcialiniam slėgiui, dviem priemaišomis, N ir Al, legiruotų plėvelių savitoji varža aiškiai sumažėja, kartu didėja krūvininkų koncentracija ir mažėja Holo (Hall) judris. Geresni rezultatai gaunami grynoje N₂O aplinkoje: savitoji varža 57,3 Ω·cm, judris 0,43 cm²/(Vs) ir krūvininkų koncentracija 2,52·10¹⁷ cm⁻³.



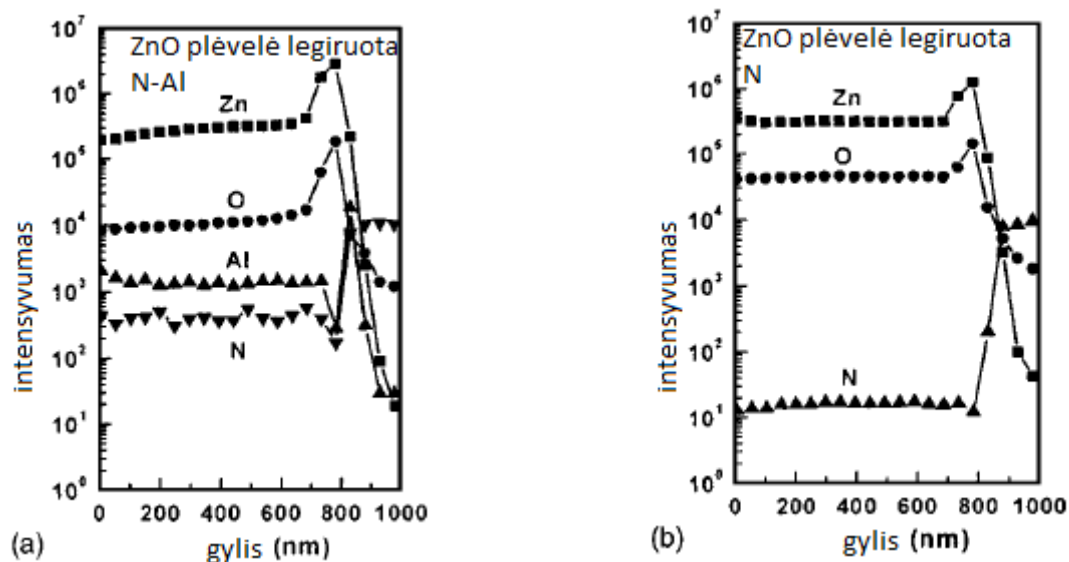
1.10 pav. ZnO plėvelės, legiruotos N ir Al, elektrinių savybių priklausomybė nuo N₂O dalinio slėgio[7]

Legiravimo metodų palyginimui lentelėje pateiktos elektrinės savybės ZnO plėvelės, legiruotos N ir N ir tik Al. Iš pateiktų duomenų matome, kad plėvelių, legiruotų N ir Al, savybės yra geresnės.

1.2 lentelė. ZnO plėvelės elektrinės charakteristikos

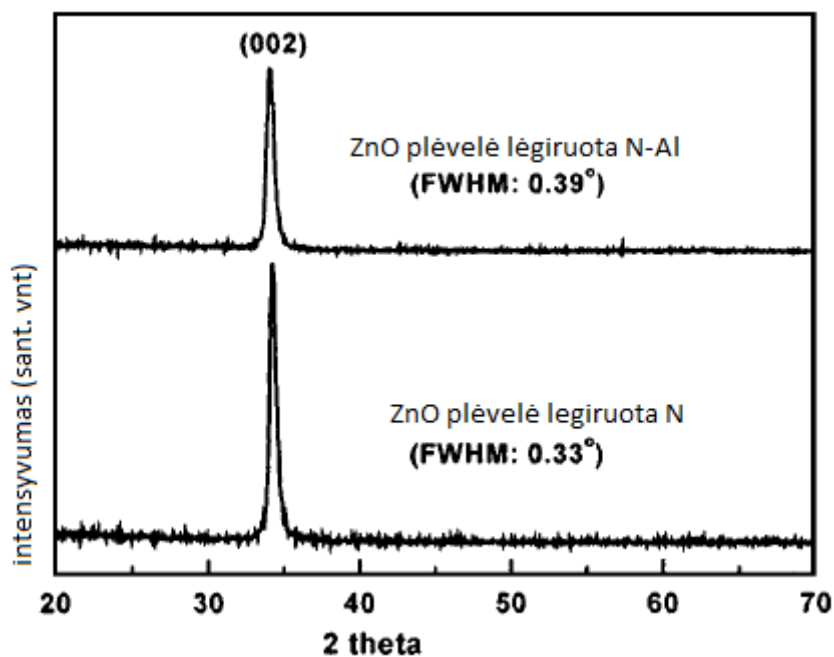
Priemaišos	Savitoji varža ($\Omega \text{ cm}$)	Judris ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Priemaišų koncentracija (cm^{-3})	Laidumo tipas
N-Al	57,3	0,43	$2,52 \cdot 10^{17}$	p
N	$3,41 \cdot 10^4$	8,3	$2,18 \cdot 10^{13}$	p

1.11 paveiksle pateikti SIMS metodu išmatuoti elementų pasiskirstymo dėsniai ZnO plėvelėje, legiruotoje N ir N+Al gryno N_2O aplinkoje. Plėvelių storiai yra apie 750 nm. SIMS matavimai rodo, kad N koncentracija yra didesnė plėvelėje, legiruotoje N+Al, nei tik N legiruotoje plėvelėje.



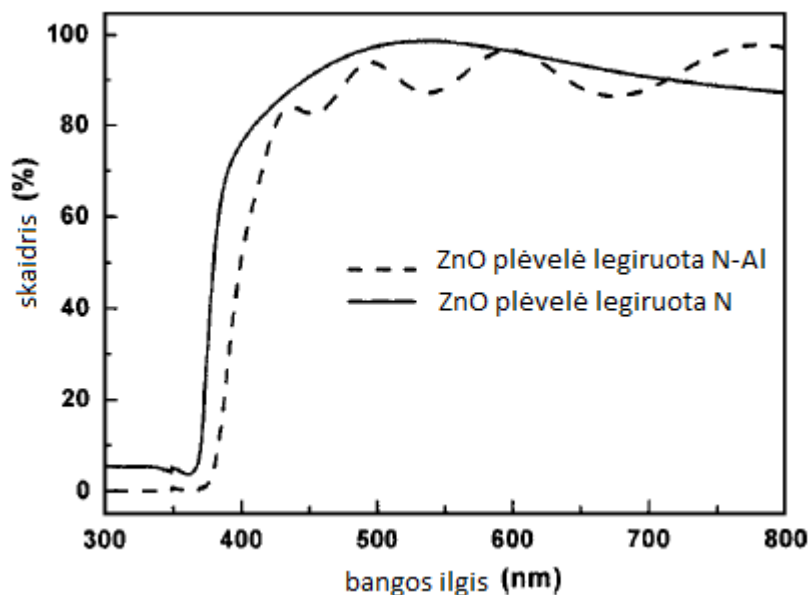
1.11 pav. Dalelių koncentracijos priklausomybė nuo gylio:
a – ZnO plėvelė legiruota N-Al, b – ZnO plėvelė legiruota N [7]

1.12 paveiksle pateikti ZnO plėvelių, legiruotų N+Al ir tik N, N_2O dujų aplinkoje XRD spektrai. Abiejų rūšių plėvelėse pastebėta tik viena smailė, atitinkanti (002) plokštumą, tai rodanti vyraujančią abiejų ZnO plėvelių (002) orientaciją. Kitų fazių (nei AlN, Al_2O_3 ar Zn_3N_2) nebuvo užregistruota. Lyginant plėvelę, legiruotą tik N, su plėvele, legiruotą N ir Al, nestebimas nei žymus intensyvumo, nei smailės pločio pasikeitimo. Taigi, N ir Al legiruota ZnO plėvelė pasižymi geru kristališkumu.



1.12 pav. ZnO plėvelių, legiruotų N ir N-Al, XRD spektras[7]

1.13 paveiksle pateikta ZnO plėvelių, legiruotų N ir N-Al, pralaidumo spektrai, iš kurių matyti, kad abiejų plėvelių skaidriai regimojoje spektro dalyje siekia 90%. Iš spektro matyti kad ZnO plėvelė, legiruota N, turi staigų absorbcijos kraštą, kaip ir N+Al legiruota plėvelė. N+Al legiruotos plėvelės draustinės juostos plotis yra 3,12 eV, ir jis yra mažesnis nei N legiruotos ZnO plėvelės (3,27 eV).



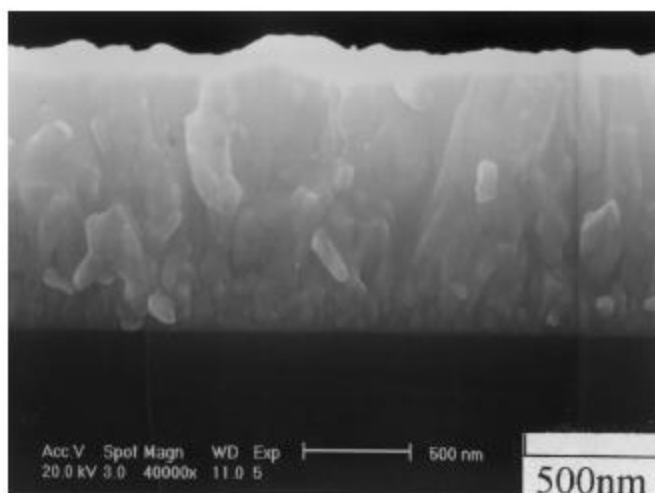
1.13 pav. Optinio skaidrio spektrai ZnO plėvelių, legiruotų N ir N-Al [7]

1.3. ZnO plėvelės nusodinimas aukšto dažnio srovės magnetroninėje sistemoje

Autoriai [9] tyrė magnetroniniu nusodinimu užaugintos ant stiklo cinko oksido, legiruoto aliuminiu, skaidrios plonos plėvelės optinių ir elektrinių savybių priklausomybę nuo atkaitinimo temperatūros ir atkaitinimo trukmės. Buvo gauta norimos kristalografinės stuktūros [002], 80% skaidrumo ir mažos savitosios varžos plona ZnO:Al plėvelė. Nustatyta, kad didinant aukšto dažnio galią ir atkaitinimo laiką galima gauti $6,24 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ savitąją varžą.

Eksperimente buvo naudojamas Zn ir Al lydinio (aliuminio masės dalis buvo 0,5 ir 2 %) taikiny magnetroninėje aukšto dažnio nusodinimo ant stiklo sistemoje. Atstumas tarp taikinio ir padėklo 60 mm. Galia svyravo nuo 80 iki 120 W, o padėklo temperatūra nuo 200 °C iki 300 °C. Darbinės dujos buvo Ar + O₂ mišinys, kurio slėgis buvo keičiamas nuo 10⁻² iki 2·10⁻³ Torr. Prieš nusodinimą kamera buvo atsiurbama iki 10⁻⁶ Torr slėgio, o taikinio paviršius buvo nuvalomas 10 min jį bombarduojant jonais. Nusodintų plėvelių savybės buvo tirtos XRD spektrometru, darytos SEM nuotraukos, skaidrumas tirtas bangų ilgių intervale nuo 300 iki 850 nm.

1.14 pav. pateikta ZnO plėvelės skersinio pjūvio SEM nuotrauka. Joje matyti, kad pradinėje plėvelės augimo dalyje yra daug smulkiagrūdžių kristalėlių, išsidėsčiusių atsitiktinėse padėtyse. Toliau augant plėvelei formuojasi didesni grūdėliai ir galiausiai susidaro koloninė struktūra.

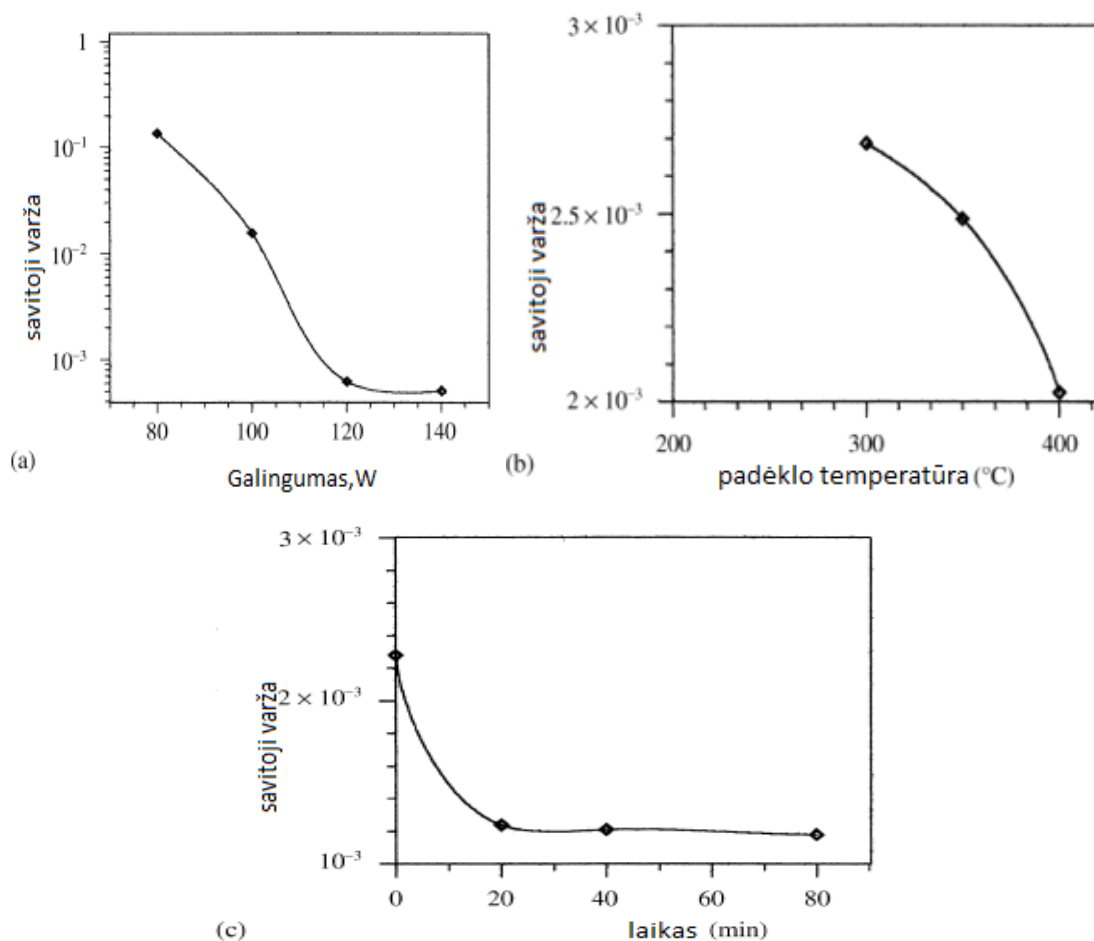


1.14 pav. ZnO plėvelės skerspjūvio morfologija[9]

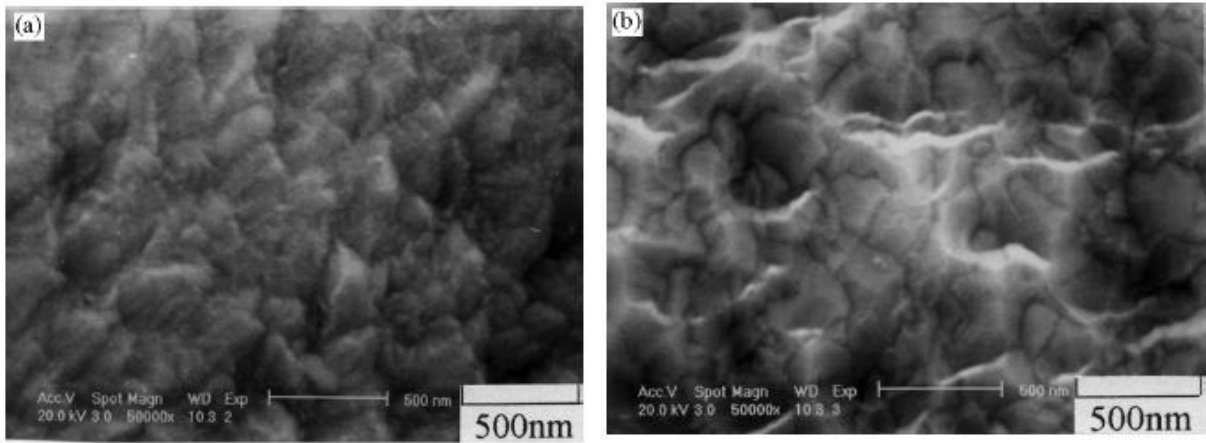
Taip pat buvo tirta, kaip ZnO:Al plėvelės savitoji varža kinta keičiant galią, padėklo temperatūrą ir nusodinimo laiką. Iš pateikto grafiko (1.15 a paveiksle) matome, kad, esant didesnei galiai, plėvelės savitoji varža yra mažesnė. Esant aukšto dažniu galiai didesnei nei 120 W, jos įtaka plėvelės savitajai varžai yra nežymi. Šis reiškinys gali būti paaiškintas dviem priežastimis. Pirma, esant mažai aukšto dažnio galiai, taikinio paviršius yra nestechiometriškai oksiduojamas. Kai nudulkėjusios dalelės keliauja iš taikinio prie padėklo, jos yra toliau oksiduojamos dalelių - dalelių susidūrimų arba cheminės absorbcijos metu. Esant didelei dulkinimo galiai, daugiau dalelių yra išmušama iš taikinio ir deguonies, naudojamo oksiduoti

išdulkėjusias daleles ir metalinį taikinį nepakanka, todėl nusėdusi plėvelė turi mažesnę savitąją varžą. Be to, esant didelei dulkėjimo galiai, išauga dalelių mobilumas ir jos sugeba difunduoti į pusiausvyros padėtis augančios plėvelės paviršiauje, atiduodamos judesio kiekį ir formuodamos tankios ir bedefektės struktūros plėvelę, pasižyminčią maža savitąją varžą. Tai patvirtina plėvelių morfologijos tyrimo rezultatai, pateikti 1.16 paveiksle. Plokščias paviršius su keliomis kūgio formos struktūromis yra matomas, kai aukšto dažnio galia yra 100 W. Dauguma grūdelių neturi akivaizdžių ribų. Kai aukšto dažnio galia yra padidinama iki 120 W, atskiri ir nepriklausomi grūdeliai susiformuoja, ir jų sienelės turi keletą keturų išilgai kūgių. Plėvelės kristališkumas aiškiai pagerėja. Pagal Thorntono struktūrinį modelį, šis režimas [17,18] atitinka 1 ir T zonos sritis.

Savitoji varža taip pat mažėja didėjant atkaitinimo temperatūrai (pateikta 1.15 b paveiksle). Pastebėta, kad kuo ilgesnė atkaitinimo trukmė, tuo mažesne savitąją varžą pasižymi gaunama plėvelė (pateikta 1.15 c paveiksle). Ženklus varžos kitimas vyksta esant atkaitinimo trukmei iki 20 min.



1.15 pav. ZnO legiruoto Al plėvelės savitosios varžos priklausomybė: a) nuo galingumo, b) nuo temperatūros, c) atkaitinimo trukmės [9]

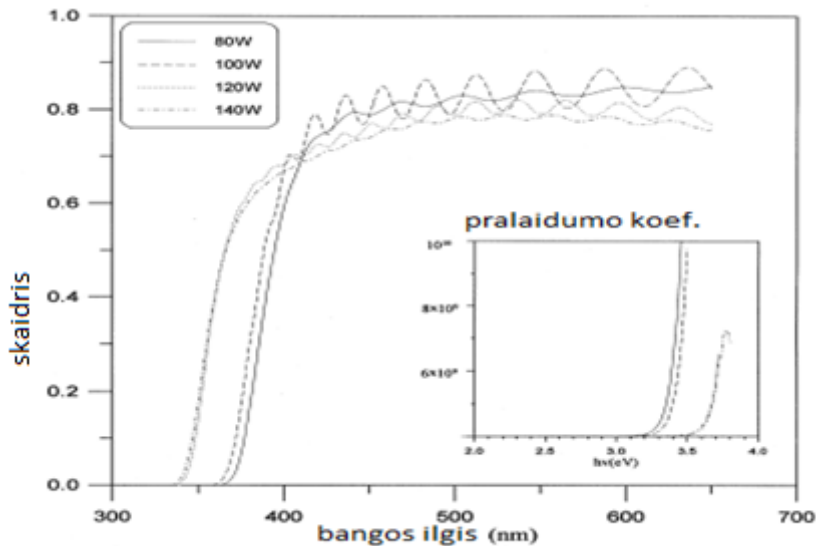


1.16 pav. Paviršiaus morfologija esant skirtingai galiai: a) 100W, b) 120W [9]

Optinis skaidris didelis ir prie skirtingų galingumų ryškių pokyčių nepastebėta. Optinis skaidris prie skirtingų bangos ilgių ir skirtingo galingumo pateiktas 1.17 paveiksle. Didžiausias skaidris yra apie 80%. Absorcijos koeficientas α , apskaičiuotas iš pralaidumo kreivės, priklauso nuo fotonų energijos ir ties sugerties kraštu aprašomas tokia lygtimi:

$$\alpha \propto (h\nu - E_{opt})^{1/2};$$

čia $h\nu$ - fotono energija. Optinės draustinės juostos plotis buvo apskaičiuotas iš skaidrio spektrų, taikant pateiktą lygtį. Kaip matyti iš 1.17 pav., draustinės juostos plotis kinta nuo 3 iki 3,6 eV priklausomai nuo aukšto dažnio galios.

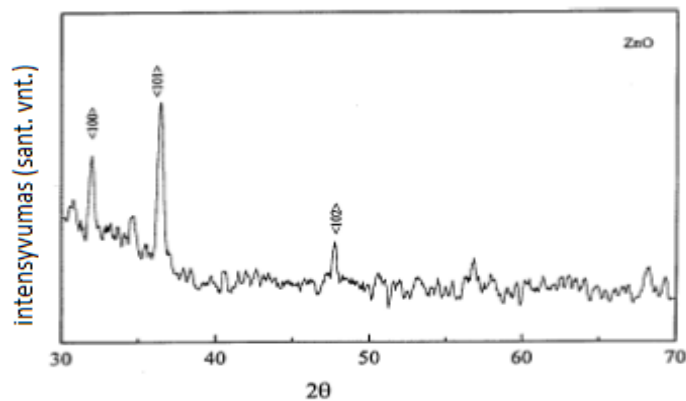


1.17 pav. ZnO:Al plėvelės skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingoms galioms[9]

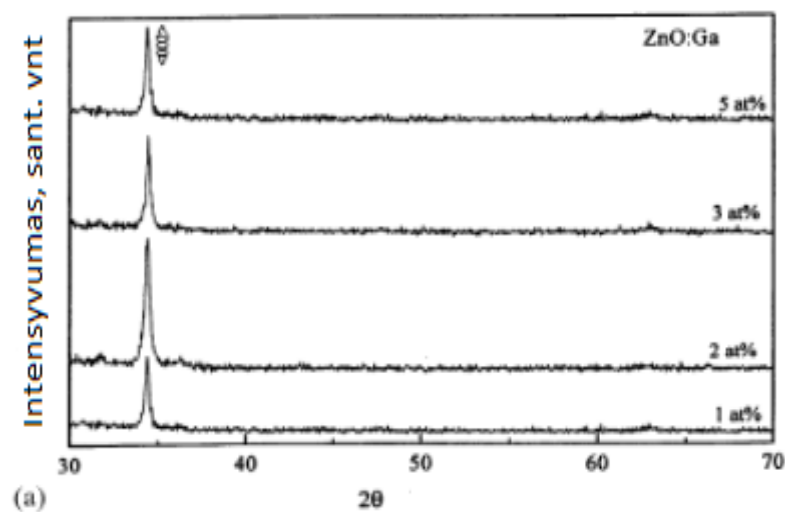
1.4. Cinko oksido dangų nusodinimas garų pirolizės būdu

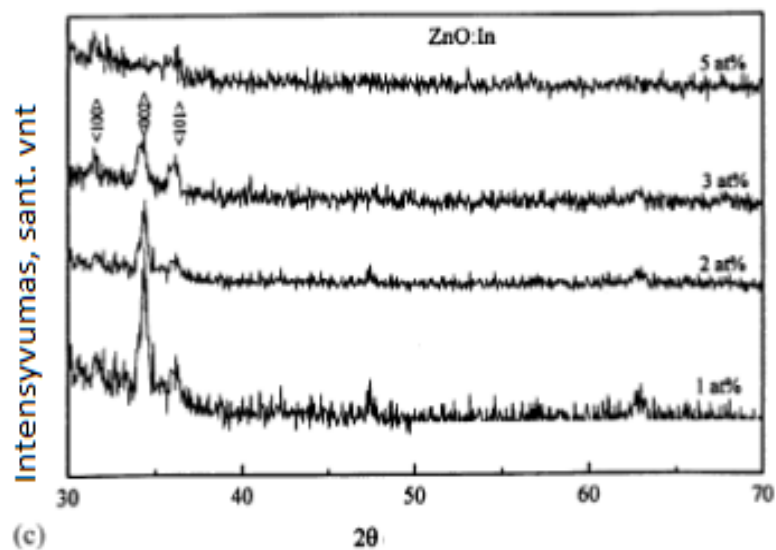
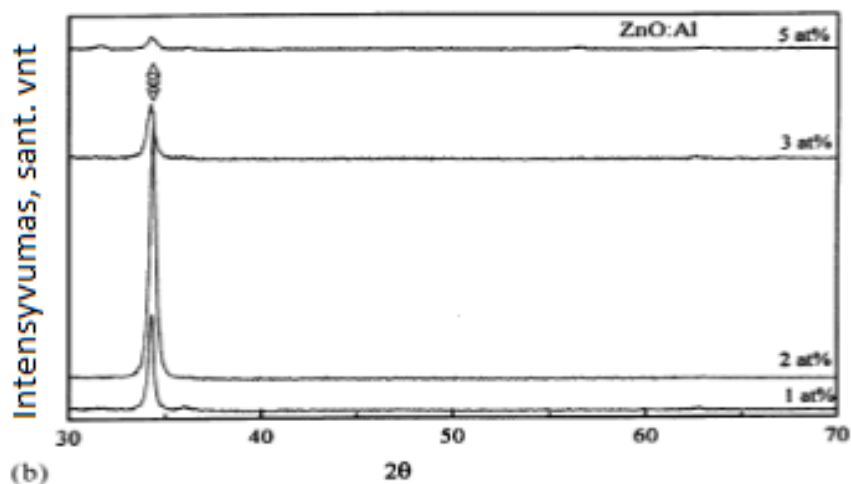
Autoriai [4] tyrė, kaip ZnO plėvelių elektrinės ir optinės savybės priklauso nuo legiruojančių priemaišų. Dideli pokyčiai stebimi legiruojuojant 1 % indžio, pakinta varža. Po

atkaitinimo savitoji varža sumažėja nuo $1,9 \cdot 10^{-2}$ iki $5,9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Pasikeičia ir optinės savybės. Plėvelės buvo gaunamos pirolizės būdu. Tai cheminis procesas, kurio metu ant įkaitinto pagrindo ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$) purškiamas tirpalas, kaip nešėją naudojant argono dujas. Naudotas 0,2 M cinko acetato tirpalas etanolyje. Legiravimui į tirpalą buvo dedama InCl_3 , $\text{AlC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$ arba $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{GaO}_6$, kurių koncentracija buvo nuo 1 % iki 5 %, atitinkamai indžio (In), aliuminio (Al), arba galio (Ga) įterpimui. Plėvelių struktūrinės savybės buvo tirtos naudojant Rentgeno spektroskopiją Rigaku difraktometre. Plėvelių storis matuotas Sloan Dektak 3D profilometru. Elektrinės charakteristikos, tokios kaip savitoji varža (ρ), krūvininkų judris (μ) ir krūvininkų koncentracija (n) tirtos su Van der Pauw testine struktūra. Optinės savybės tirtos naudojant Shimadzu dviejų spindulių spektrofotometrą su integruojančia sfera bangų ilgių ruože nuo 0,4 iki 0,8 μm . X-spektrai pateikti 1.18 pav. ir 1.19 pav., iš jų matome kaip keičiasi kristalo orientacija iš 001 į 002 po legiravimo Al, In, Ga priemaišomis.



1.18 pav. Nelegiruotos ZnO plėvelės spektrograma [4]





1.19 pav. ZnO plėvelės, legiruotos metalais: a) Ga b) Al c) In, gautos pirolizės metodu, Rengeno spindulių difrakcijos spektras [4]

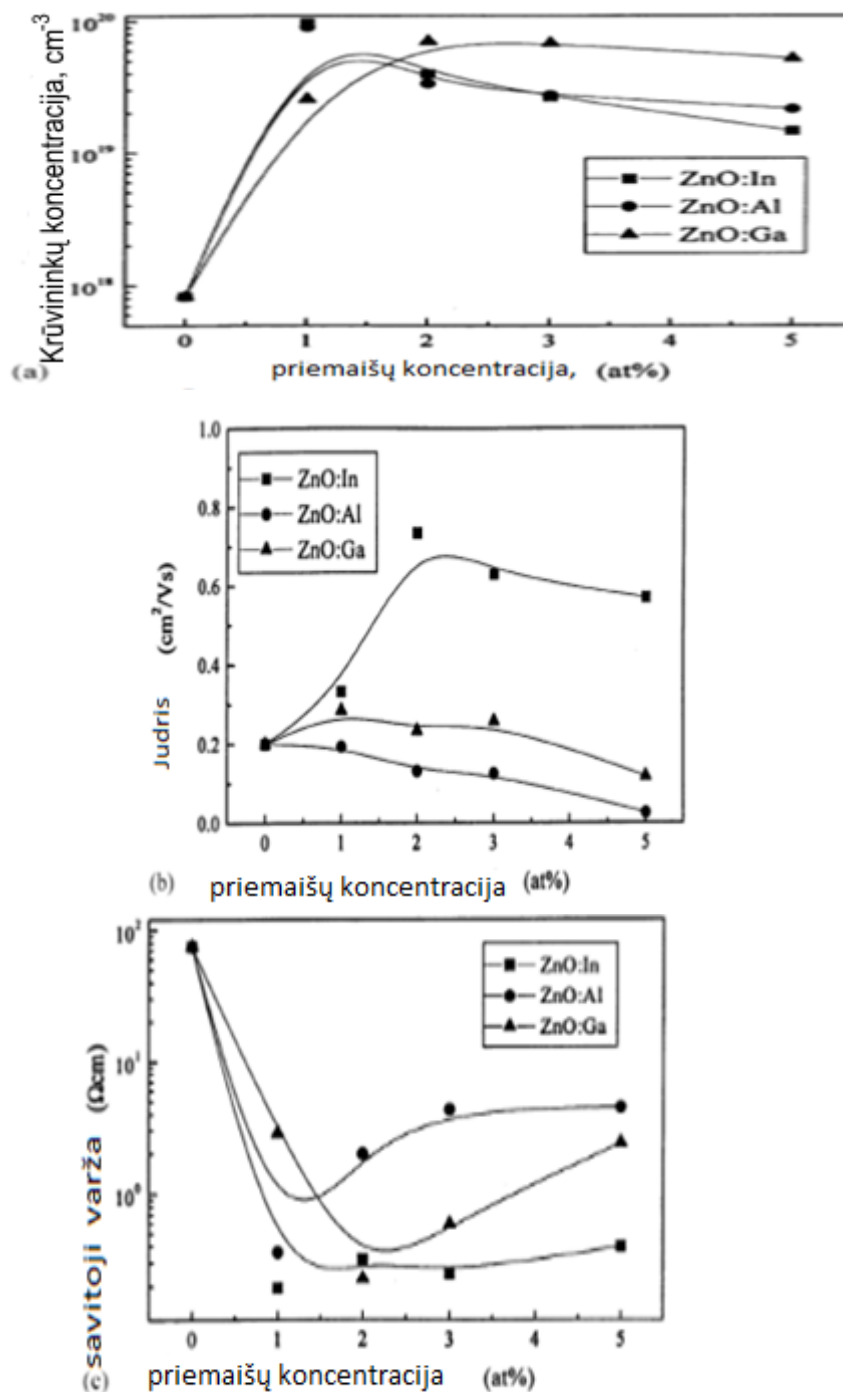
Lentelėje pateikta, kaip kristalitų dydis priklauso nuo legiruojančios priemaišos ir jos koncentracijos.

1.3 lentelė. Kristalitų dydžiai ZnO: Ga, ZnO:Al and ZnO: In plėvelėse

Priemaišų koncentracija (at. %)	Kristalitų dydis (nm)		
	ZnO:Al	ZnO: In	ZnO:Ga
1	33,2	35,6	31,2
3	20,7	40,5	37,8
5	14,9	49,6	42,4

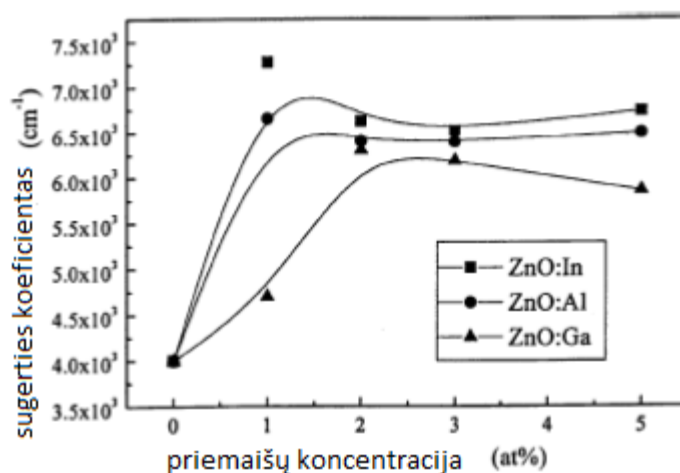
Elektrines savybes keičia legiruojanti medžiaga. 1.20 pav. pateikta, kaip priklauso savitoji varža, krūvininkų judris ir krūvininkų koncentracija nuo legiruojančios medžiagos koncentracijos. Iš grafikų matyti, kad mažiausia savitoji varža gaunama, kai legiruojančios medžiagos koncentracija kinta nuo 1 % iki 3 %. Indžiu legiruotos ZnO plėvelės savitoji varža

mažiausia prie visų koncentracijų. Al savitoji varža maža prie 1 %, o Ga prie 2 %. Dalelių judris didžiausias legiruojant indžiu. Krūvininkų koncentracija legiruojant Ga išlieka stabilesnė.



1.20 pav. ZnO plėvelės elektronų koncentracijos (a), krūvininkų judrio (b) ir savitosios varžos(c) priklausomybė nuo legiruojančios medžiagos koncentracijos [4]

Kaip matyti iš 1.21 paveikslo, legiruojančių elementų koncentracijos padidėjimas iki 1 - 2% sukelia ženklų šviesos sugerties padidėjimą. Tai aiškinama krūvininkų koncentracijos padidėjimu bei jonizuotų priemaišų sklaida.



1.21 pav. ZnO plėvelės legiruotos In, Al, Ga absorbcijos koeficientos priklausomybė nuo legiruojančios medžiagos koncentracijos [4]

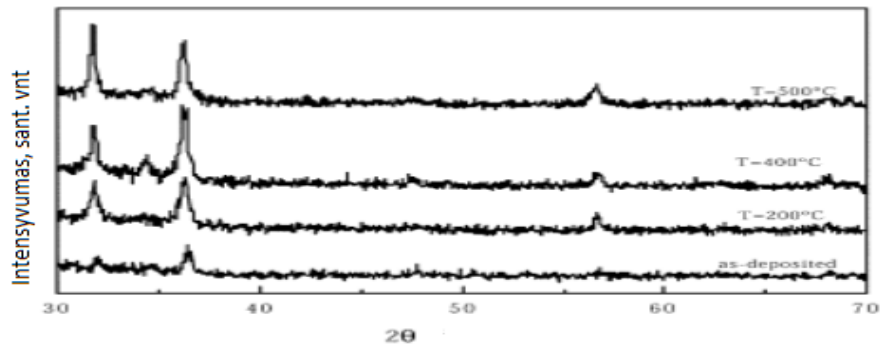
Autoriai [4] iš šio darbo daro išvadą, kad ZnO plėvelės, gautos pirolizės metodu, legiruojant Al, In, Ga, pasižymi geriausiomis savybėmis, kai priemaišų koncentracija yra apie 1 – 2 %. Legiravimas keičia tiek optines, tiek elektrines plėvelių savybes. Autoriai [18,21,20,22] taip pat nagrinėjo šį užnešimo būdą.

Autoriai [6] tyrė ZnO plėveles, užneštas taip pat pirolizės būdu, legiruotas indžiu ir aliuminiu bei atkaitintas temperatūrose nuo 473 iki 773 K dviejose skirtingose terpėse: 95% N₂ + 5% H₂ ir ore. Tyrė kaip keičiasi optinės bei elektrinės savybės.

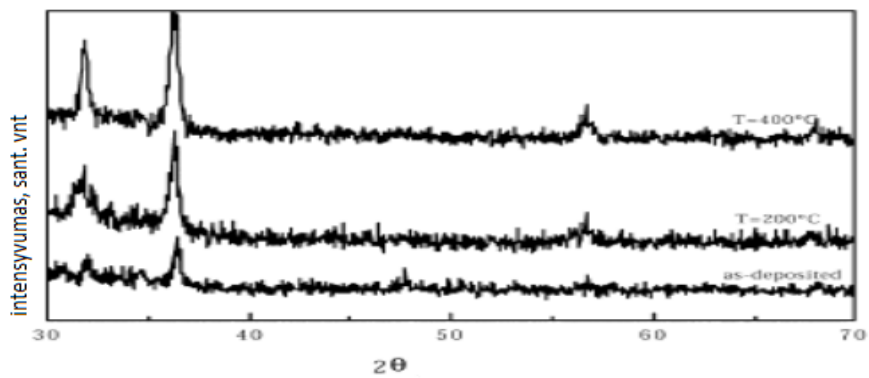
Plėvelės buvo nusodintos purškiamosios pirolizės būdu ant borosilikatinio stiklo padėklo. Buvo naudojamas 0,1 M cinko acetato tirpalas metanolyje. Legiravimui į tirpalą buvo pridėdama AlC₁₅H₂₁O₆ arba InCl₃ 1% atomų. Tirpalas buvo purškiamas ant padėklo, kurio temperatūra palaikoma 673 K, kaip nešėją naudojant azoto dujas, kurių srautas 12 l/min. Po nusodinimo plėvelės buvo 2 h atkaitinamos temperatūrose nuo 473 iki 773 K dviejose skirtingose atmosferose: 95% N₂ + 5% H₂ ir ore. Plėvelių struktūrinės savybės buvo tirtos naudojant Rentgeno spektroskopiją Rigaku difraktometre su besisukančiu Cu katodu. Plėvelės storis buvo išmatuotas Sloan Dektac trimačiu profilometru. Optinės savybės buvo nustatytos naudojant Shimadzu dviejų spindulių spektrofotometrą su integruojančia sfera bangų ilgių ruože nuo 0,3 iki 2,5 μm. Visi matavimai atlikti naudojant orą kaip atskaitos tašką. Plėvelių savitoji varža ir Holo koeficientas kambario temperatūroje išmatuoti Van der Pauw būdu, naudojant BioRad HL5500 sistemą.

XRD spektrai (1.22 pav.) rodo plėvelių kristališkumo didėjimą kylant atkaitinimo temperatūrai. Atkaitinimo terpė turi mažai įtakos šiam parametrai. Abejose atmosferose atkaitinimo temperatūros didinimas sukelia krūvininkų judrio didėjimą (1.23 pav.). Tačiau atkaitinant ore aukštesnėse temperatūrose stebimas judrio mažėjimas, kurį galima paaiškinti

deguonies absorbcija/desorbcija grūdelių ribose, mažinančia/didinančia krūvininkų koncentraciją, kai atkaitinama oksiduojančioje terpėje (1.24 a pav.)

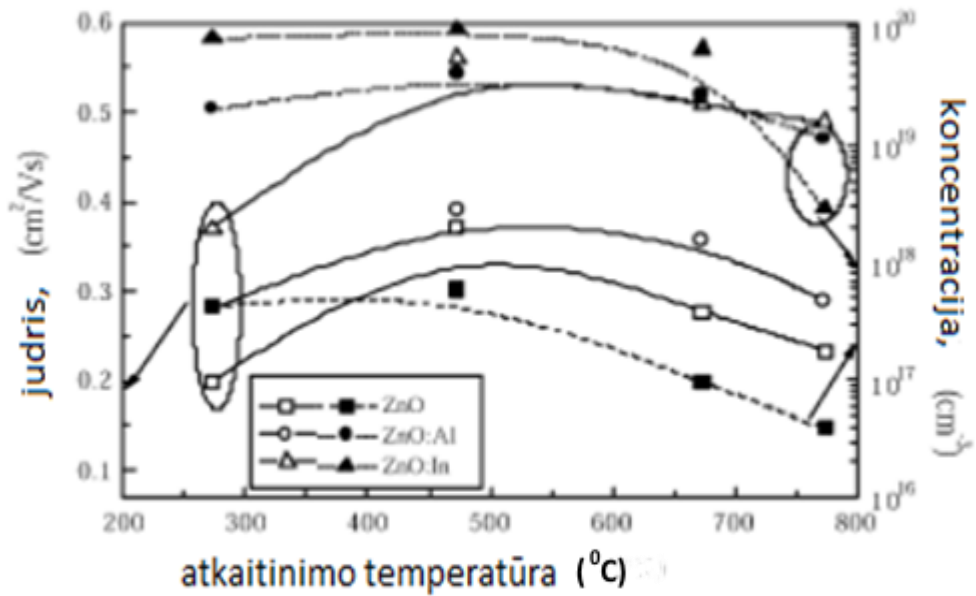


(a)

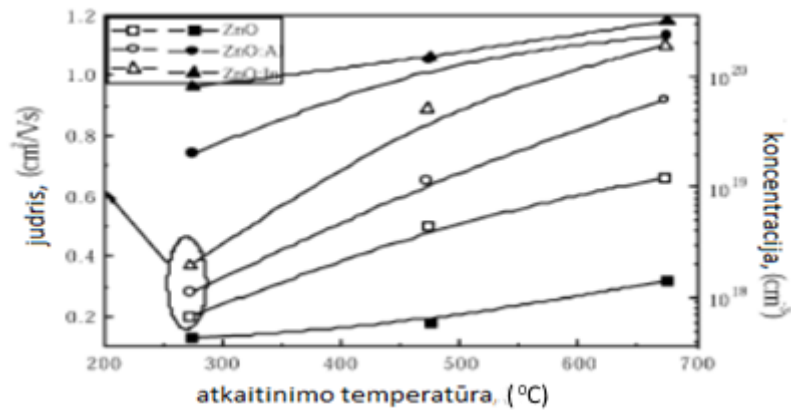


(b)

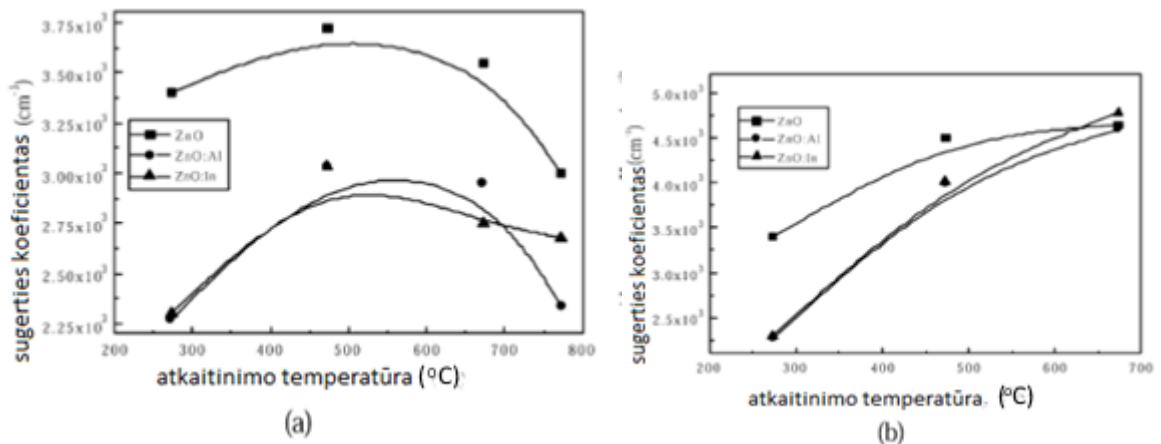
1.22 pav. ZnO plėvelės XRD spektras skirtingose terpėse:
a) 95% N₂ + 5% H₂, b) ore [6]



(a)



1.23 pav. ZnO plėvelės krūvininkų jūdrinio ir koncentracijos priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros [6]



1.24 pav. ZnO plėvelės sugerties koeficiento priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros:
a - atkaitintas ore, b - redukuojančių dujų mišinyje [6]

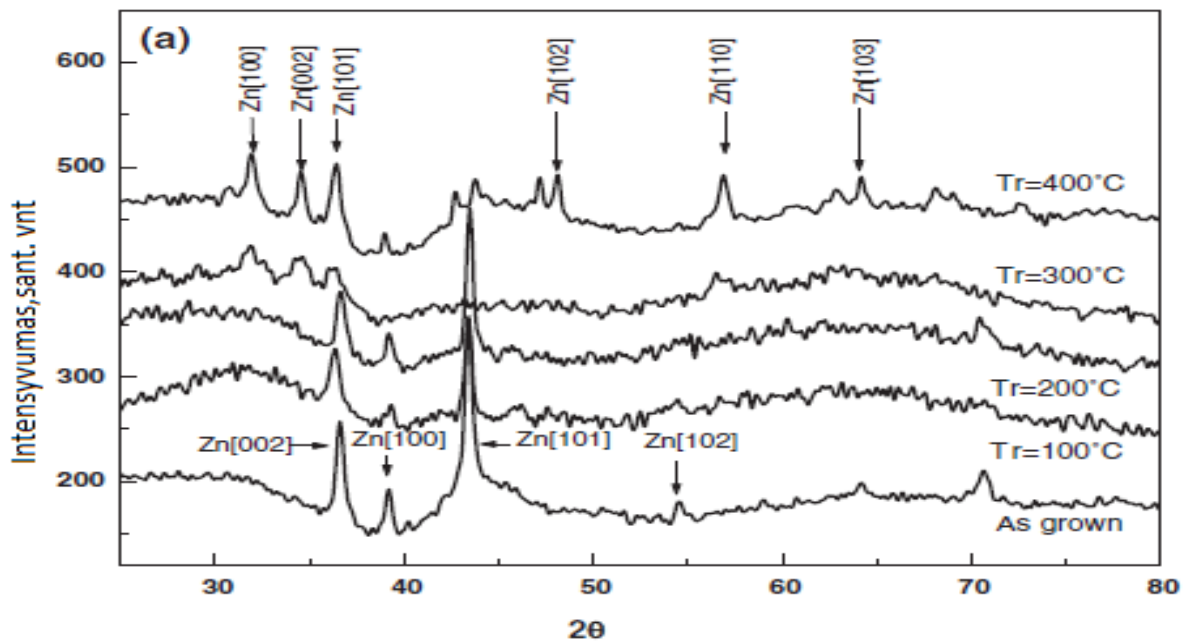
Iš tyrimo galima spręsti, kad ZnO plonų plėvelių elektrooptinių savybių kitimas priklauso nuo atkaitinimo terpės. Kai atkaitinama dujose, sudarančiose redukuojančią atmosferą, ZnO plonų plėvelių savybės pagerėja daugiau kaip dviem eilėmis. Atkaitinant oksiduojančioje atmosferoje, tokioje kaip oras, stebimas nedidelis ZnO plonų plėvelių savybių pablogėjimas. Atkaitinimas, sukiantis didžiausią ZnO optinių savybių pagerėjimą buvo 2 h trukmės, atliktas redukuojančiose dujose 673 K temperatūroje.

1.5. ZnO plėvelės formavimas terminio garinimo būdu

Straipsnio [17] autoriai tyrė ZnO plėvelių, gautų ZnO miltelių terminio garinimo būdu, oksidaciją ore. Plėvelės buvo kaitinamos temperatūrose nuo 100 °C iki 400 °C. Buvo stebima kaip keitėsi plėvelių optinės savybės ir struktūra keičiant atkaitinimo temperatūrą. Išaugintos plėvelės pasižymi heksagonine Zn struktūra ir turi 28 % deguonies. Kylant atkaitinimo temperatūrai, didėja deguonies kiekis cinko sąskaita. Prie 300 °C stebimas pilnas bandinių oksidavimas ir plėvelių virsmas į stochiometrinį cinko oksidą. Daroma išvada, kad oksidacija vyksta susidarant deguonies jonams plėvelės paviršiuje, kurie vėliau difunduoja gilyn.

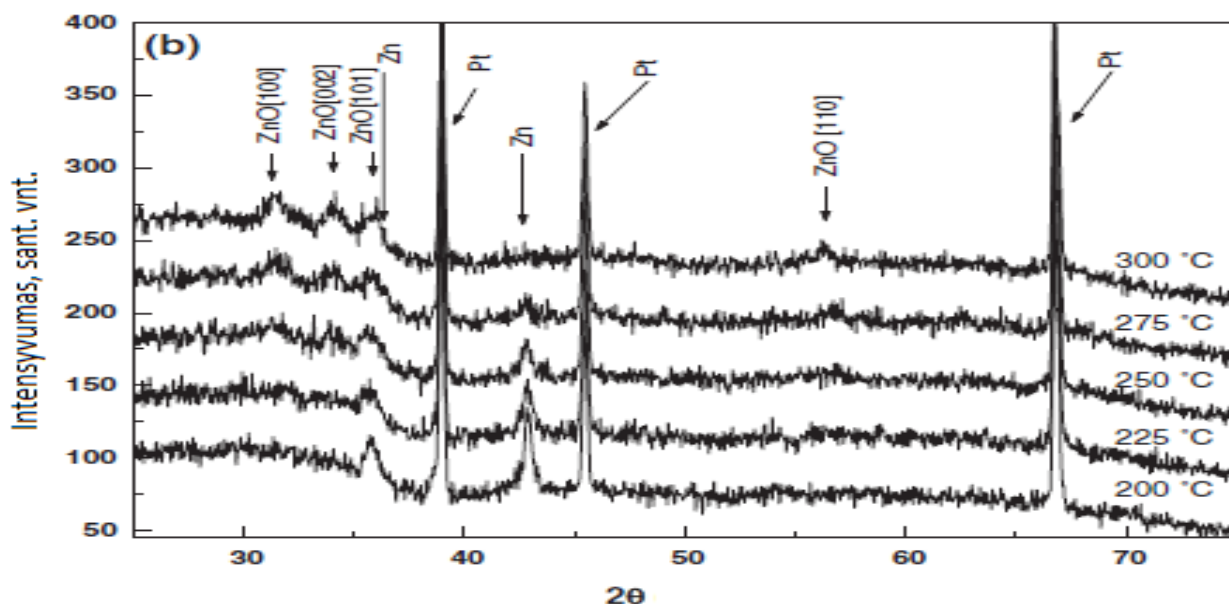
Šiame tyrime ZnO plėvelė gauta garinant ZnO miltelius iš volframo tiglio esant $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa darbiniam slėgiui. Garinant tiglio buvo kaitinamas 200 A srove, kai įtampa 20 V. Plėvelės sudėtis buvo tiriama RBS metodu naudojant 2 MeV alfa daleles ir 15 nA srovės stiprį. Eksperimentiniai spektrai buvo modeliuojami su SIMNRA programa. Gautos plėvelės storis buvo matuojamas profilometru. Gauti plėvelių storiai buvo 200 nm eilės; tai atitinka 26 nm/min nusodinimo greitį. Gauta plėvelė buvo atkaitinama atviroje krosnyje 2 valandas temperatūrose nuo 100 °C iki 400°C.

Nusodintos, bet dar neatkaitintos plėvelės XRD spektruose (1.25 pav.) matomos [002], [100], [101] ir [102] smailės, charakterizuojančios heksagoninę Zn struktūrą. Po atkaitinimo prie 100 °C ir 200 °C jokių esminių pokyčių nėra, tik kai kurios smailės sumažėjo. Nuo 300 °C pastebėta Zn smailių išnykimas ir ZnO būdingų smailių atsiradimas. Zn oksidavosi visiškai, ir gauta ZnO plėvelė yra tokia pati, kaip paprastai gaunama purškimo ar dulkėjimo metodais.



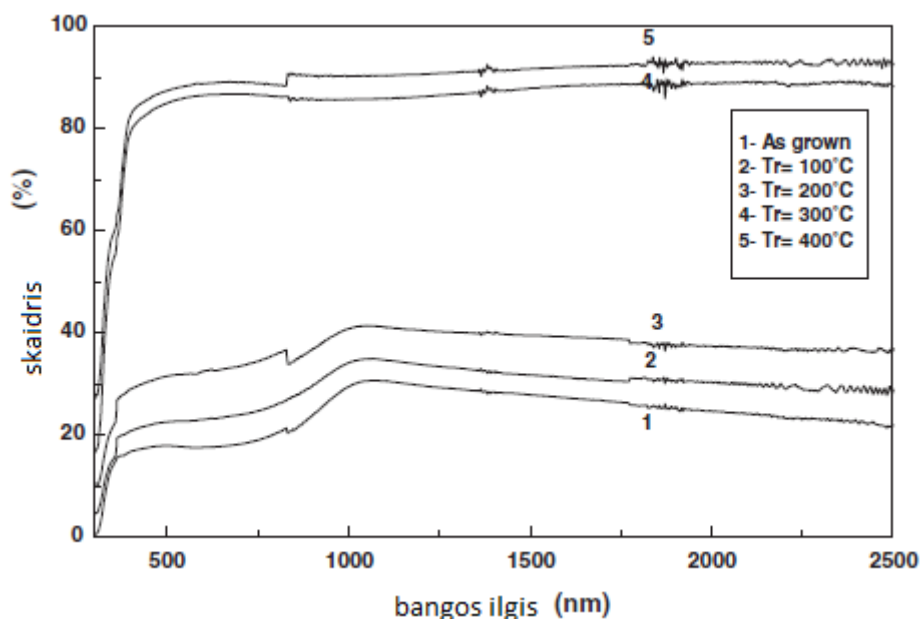
1.25 pav. XRD spektrai prie atkaitinimo temperatūrų nuo 100 °C iki 400 °C [17]

Kaip matyti iš 1.16 pav., oksidavimasis prasideda temperatūrų intervale nuo 200 °C iki 300 °C. Tikslėniam oksidavimosi pradžios temperatūros nustatymui šiame intervale buvo pasirinktas 25 °C temperatūros keitimo žingsnis. Oksidavimo trukmė 2 valandos. Po oksidavimo išmatuoti XRD spektrai pateikti 1.26 pav. Iš jų matyti, kad oksidavimas prasideda 250 °C temperatūroje ir pilnai pasibaigia 300 °C temperatūroje.



1.26 pav. XRD spektrai prie atkaitinimo temperatūrų nuo 200 °C iki 300 °C, kas 25 °C [17]

ZnO plėvelės optinis skaidris priklauso nuo atkaitinimo temperatūros. Skaidrio padidėjimas nuo 15% iki 85 % stebimas kai atkaitinama temperatūra pasiekia 300 °C. Tai pateikta 1.27 paveiksle. Šis skaidrio pagerėjimas atsiranda pakitus plėvelės struktūrai, tai įrodo ir XRD spektrai.

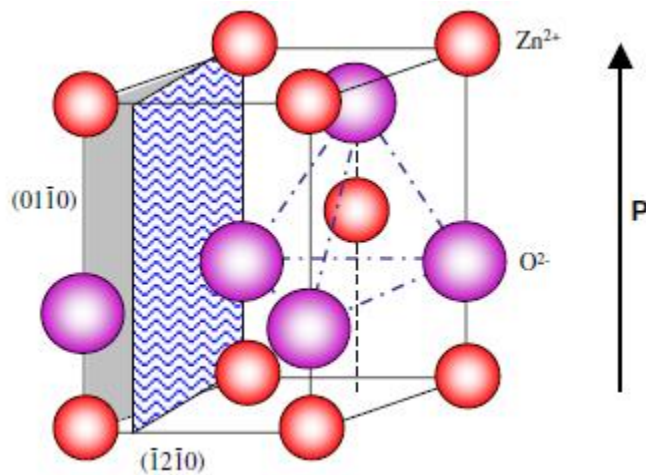


1.27 pav. Plėvelės skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio, esant skirtingoms atkaitinimo temperatūroms [17]

1.6. ZnO nanostruktūrų formavimas

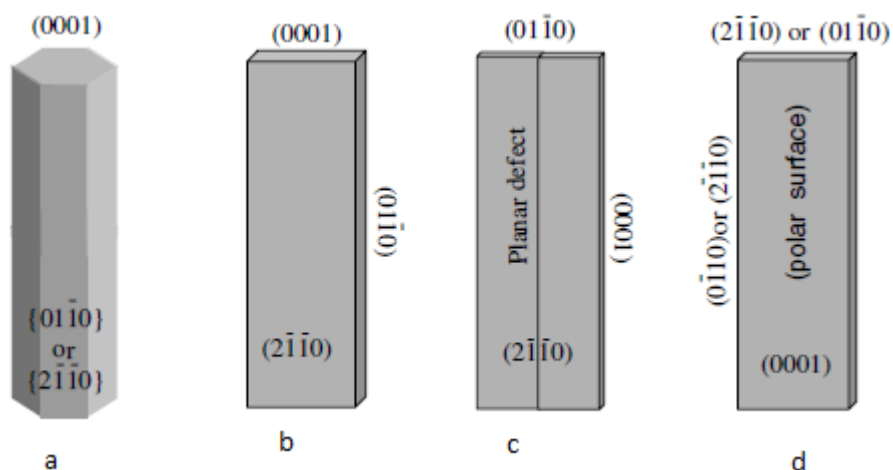
Cinko oksidas tai unikali puslaidininkinė medžiaga, kuri pasižymi pjezoelektrinėmis savybėmis. ZnO susintetinant sublimacijos metodu iš garų fazės ir reguliuojant augimo kinetiką, gaunamos unikalios nanostruktūros: nanošukos, nanožiedai, nanospiralės, nanojuostos, nanosiūlai ir nanonarveliai. Šis straipsnis [9] apžvelgia įvairių ZnO nanodarinių auginimo iš garų fazės techniką bei jų augimo mechanizmus.

ZnO turi viurcito struktūrą, o jo heksagoninės gardelės parametrai yra $a = 0,3296$ ir $c = 0,52065$ nm. Struktūra gali būti paprastai aprašyta kaip pakaitomis einančios plokštumos, sudarytos iš O^{2-} ir Zn^{2+} jonų, išsidėstę c -ašies kryptimi (1.28 pav). Nanodariniai augdami sudaro simetrišką tetraedrinę struktūrą, kuri įtakoja pjezoelektrines ir pjezooptines ZnO savybes. Savybes įtakoja ir poliniai paviršiai. Priešingo ženklo krūvius turintys jonai sudaro teigiamai įelektrintą Zn-(001) ir neigiamai įelektrintą O-(001) paviršius, kurie sudaro dipolinį momentą ir savaiminę poliarizaciją išilgai c ašies.



1.28 pav. ZnO viurcito struktūra. Piešinyje pavaizduotas Zn-O tetraedras [9]

Struktūriškai ZnO turi trijų tipų greito augimo kryptis: $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[2\bar{1}\bar{1}0]$, $\pm[\bar{1}2\bar{1}0]$, $\pm[\bar{1}\bar{1}20]$); $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[01\bar{1}0]$, $\pm[10\bar{1}0]$, $\pm[1\bar{1}00]$); ir $\pm[0001]$. Dėl polinių paviršių ir atominių jungčių nutrūkimo, ZnO pasižymi didele naujų struktūrų gausa, kurias galima auginti, reguliuojant augimo greitį išilgai šių krypčių. Vienas iš svarbiausių faktorių, lemiančių morfologiją, susijęs su santykinu įvairių augimo plokštumų paviršiaus aktyvumu esamomis sąlygomis. Makroskopiškai kristalas turi skirtingus kinetinius parametrus skirtingoms kristalinėms plokštumoms, kas išryškėja valdomo augimo sąlygomis. Todėl po pradinio kristalizacijos branduolio atsiradimo ir vystymosi laikotarpio, kristalitas paprastai išsivysto į trimatį objektą su aiškiai apibrėžtomis, žemų indeksų kristalografinėmis plokštumomis. 1.29 (a)-(c) paveiksle pateiktos kelios tipinės 1D ZnO nanostruktūrų augimo morfologijos. Šios struktūros turi polinkį maksimizuoti plokštumų $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ ir $\{01\bar{1}0\}$ plotus dėl žemesnės energijos. Morfologijoje, pavaizduotoje 1.29(d) paveiksle dominuoja poliniai paviršiai, kuriuos galima auginti įvedant plokštuminius defektus, lygiagrečius polinėms plokštumoms.



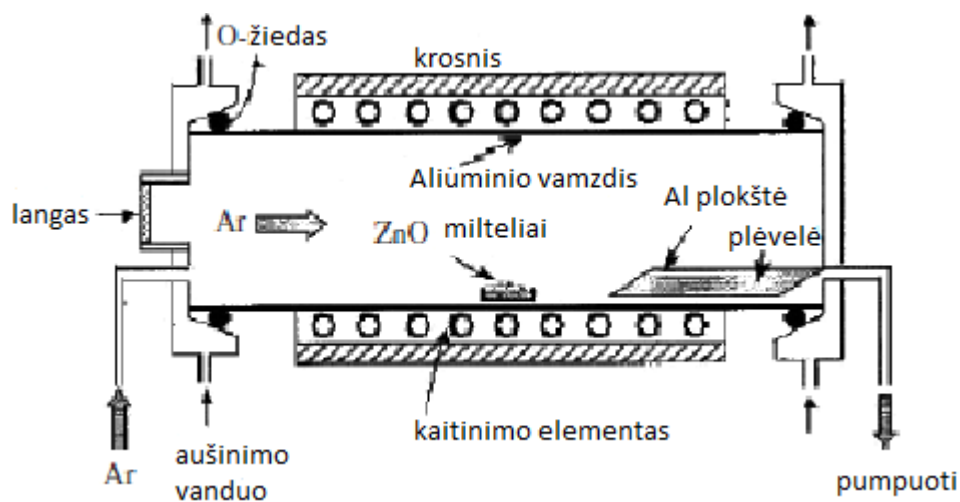
1.29 pav. Tipiniai vienmačiai ZnO nanodariniai pagal plokštumas: a- nanosiūlas (nanostrypas), b – I tipo nanodiržas, c- II tipo nanodiržas, d- polinis nanodiržas [9]

Oksido nanostruktūros, nagrinėjamos šiame straipsnyje, buvo sintezuotos kietos fazės – garų procesu. Iš principo, termino garinimo būdas yra paprastas procesas, kurio metu kondensuota(os) arba miltelinė medžiaga(os) yra garinamos aukštoje temperatūroje ir gauta garų fazė kondensuojasi tam tikromis sąlygomis (temperatūra, slėgis, atmosfera, padėklas ir t.t.), ir susidaro reikiamas(i) produktas(ai). Procesai paprastai atliekami horizontalioje vamzdinėje krosnyje, kaip parodyta 1.30 pav., kuri susideda iš horizontalios vamzdinės krosnies, korundo vamzdžio, rotacinio siurblio sistemos ir dujų tiekimo ir valdymo sistemos. Korundo vamzdžio kairėje pusėje įrengiamas žiūrėjimo langelis augimo procesui stebėti. Dešinioji korundo vamzdžio pusė prijungta prie rotacinio siurblio. Abu galai užsandarinti guminiiais O-žiedais. Galutinis vakuumas šioje konfigūracijoje yra $\sim 2 \times 10^{-3}$ Torr. Nešančiosios dujos įeina iš korundo vamzdžio kairės pusės ir išsiurbiamos dešinėje pusėje. Žaliavinės medžiagos pakraunamos į korundo lėkštelę ir patalpinamos vamzdžio viduryje, kur temperatūra aukščiausia. Korundo padėklai buvo padėti žemiau srauto kryptimi augimo produktų surinkimui. Tokiame paprastame įrenginyje galima pasiekti gerą galutinio produkto kontrolę. Yra keli darbiniai parametrai, tokie kaip temperatūra, slėgis, nešančiosios dujos (įskaitant dujų rūšį ir jų srauto greitį), padėklas ir garinimo laikas, kuriuos galima valdyti ir kuriuos reikia tinkamai nustatyti prieš terminį garinimą ir/arba jo metu. Šaltinio temperatūros parinkimas priklauso daugiausiai nuo šaltinio medžiagos lakumo. Paprastai ji šiek tiek žemesnė negu šaltinio medžiagos lydymosi taškas. Slėgis nustatomas pagal šaltinio garavimo spartą arba garų slėgį. Padėklo temperatūra paprastai žemėja einant tolyn nuo šaltinio padėjimo vietos. Vietinė temperatūra lemia, kokios rūšies produktas bus gautas. Pastebima taip pat, kad terminio garinimo procesas labai jautrus deguonies koncentracijai auginimo sistemoje. Deguonis įtakoja ne tik žaliavos lakumą ir garų fazės stechiometriją, bet ir produktų susidarymą. Šioje studijoje, išretinus atmosferą korundo vamzdyje iki $\sim 2 \times 10^{-3}$ Torr, terminis garinimas buvo atliekamas prie pasirinkto kaitinimo greičio ir 200–600 Torr slėgio su

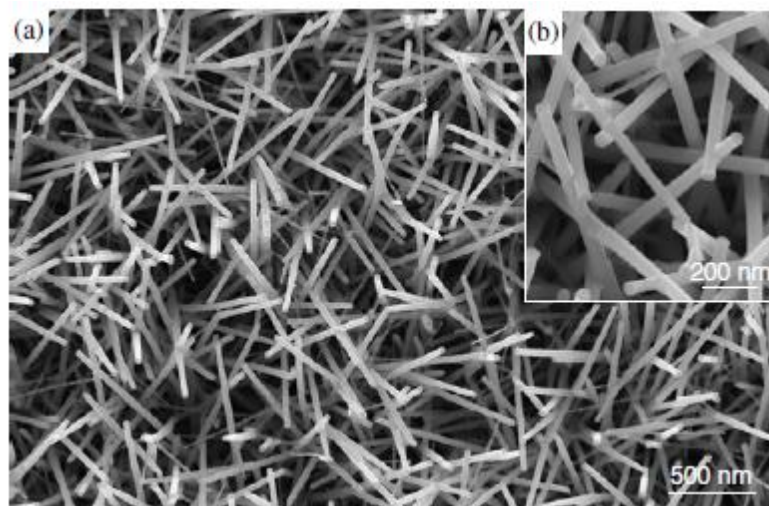
Ar nešančiomis dujomis, kurių srautas buvo $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Gautos plėvelės savybės tirtos XRD spektroskopu, SEM darytos nuotraukos.

Auginamos ZnO plėvelės augimo kinetiką galima įtakoti reguliuojant darbinį slėgį, darbinių dujų srautą, nusėdimo temperatūrą ar implantuojant kitus elementus. Autoriai [23] taip pat nagrinėjo nano struktūras.

1.31 paveiksle pateikta ZnO nanosiūlių, kai plėvelė auginama ant aliuminio oksido pagrindo kaip katalizatorių naudojant auksą, SEM nuotraukos. Kaip matyti iš pateiktos nuotraukos (1.31pav.(b) padidintos) nanodariniai yra vienodo dydžio ir atkartoja aukso daleles.



1.30 pav. Reaktoriaus konstrukcija [9]



1.31 pav. ZnO nanosiūlai, užauginti kaip katalizatorių naudojant aukso daleles [9]

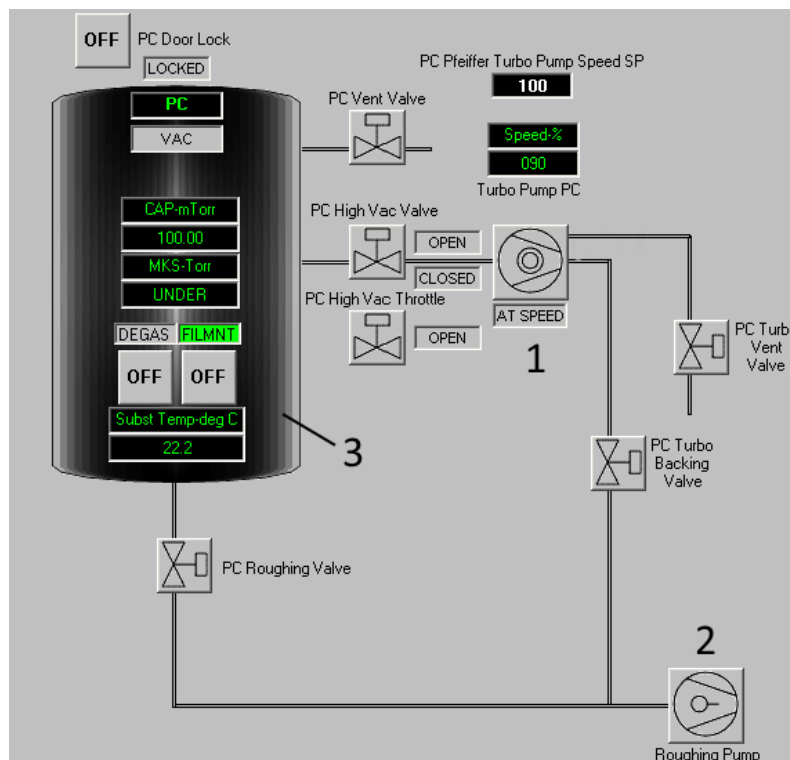
1.7. Išvados

Apžvelgus literatūroje pateikiamus plonų puslaidininkinių cinko oksido plėvelių nusodinimo būdus, galima pastebėti, kad vienas iš perspektyviausių metodų yra reaktyviojo magnetroninio nusodinimo, naudojant cinko ir nedidelės koncentracijos (1 – 5 masės %) aliuminio lydinio taikinį. Šis metodas leidžia plačiose ribose keisti formuojamos plėvelės optines ir elektrines savybes, todėl technologinių režimų įtakos plėvelių elektrooptinėms savybėms tyrimas yra aktualus uždavinys.

2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODAI

2.1. Magnetroninė dangų užnešimo sistema

Cinko oksido plonos dangos buvo nusodinamos Kurt J. Lesker PVD 75 sistemoje naudojant 51 mm skersmens plokščiuosius metalinius gryno cinko ir cinko su 2 % (masės) aliuminio lydinio taikinius. Sistemoje (2.1 pav.) vakuumas buvo sudaromas naudojant turbomolekulinį 1 ir rotacinį 2 siurblius. Šie siurbliai sujungti su pagrindine kamera 3 per vamzdynus kuriuos reguliuoja sklendės. Likutinių dujų slėgis prieš prileidžiant darbinių dujų siekė $3,5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Bandinių laikiklis buvo sukamas 8 sūkių per minutę dažniu norint suformuoti tolygesnę dangą. Padėklas nusodinimo metu buvo kaitinamas halogeninėmis lempomis ir jo temperatūra buvo keičiama iki 150 °C. Dalis eksperimentų buvo atliekama nusodinant ant kambario temperatūros pagrindo.



2.1 pav. Kurt. J Lesker PVD 75 įrenginio kamera ir siurblių schema

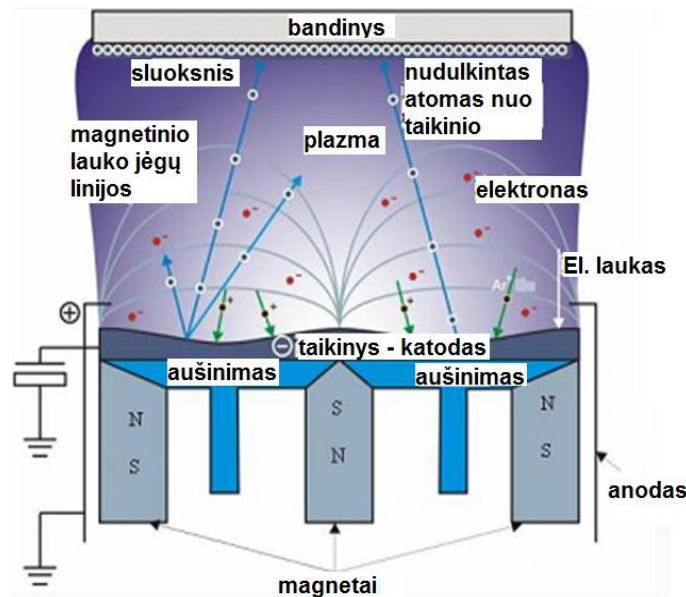
Magnetroninėje sistemoje buvo naudotas nuolatinės srovės (DC) arba impulsinis maitinimo šaltinis. Srovės šaltinių valdymas gana paprastas, atliekamas iš programinio paketo vartotojo sąsajos.

2.2. Magnetroninis dujų išlydis

Ilgą laiką plačiai naudotos nuolatinės ir aukštadažnės diodinės joninio dulkinimo sistemos turi nemažai trūkumų:

- Maži sluoksnių nusodinimo greičiai;
- Didelis darbinis dujų slėgis (~ 1 -10 Pa);
- Padėklas ir augantys sluoksniai apšaudomi greitaisiais elektronais, kurie gali sukelti defektus ir nekontroliuojamai kaitinti padėklą;
- Reikia naudoti palyginti aukštos įtampos šaltinius (~ 3keV).

Apie 1972–1974 metus buvo pasiūlyta modifikuoti diodines sistemas, panaudojant magnetroninį efektą (2.2 pav.).



2.2 pav. Magnetroninio išlydžio schema [28]

Magnetroninio efekto esmė – rusenančiojo išlydžio plazmos sudarymas statmenuose elektriniame ir magnetiniame laukuose. Diodinėse sistemose rusenantysis išlydis palaikomas antrinių elektronų, kurie išlekia iš jonais apšaudomo katodo. Antriniai elektronai, greitinami elektrinio lauko, juda anodo link. Judėdami elektronai dalyvauja jonizuojančiuose susidūrimuose ir taip palaiko dujų išlydį. Jei lygiagrečiai su katodo paviršiumi sudarysime magnetinį lauką, tai antrinių elektronų judėjimo trajektorija keisis. Elektronas, veikiamas Lorencio ir įcentrinės jėgų, judės pusapskritimi arti katodo. Sudarius elektrinį lauką, statmeną katodo paviršiui, elektrono orbitos iš apskritiminių pasikeičia į cikloidines.

Iš tikrųjų elektronų trajektorija nėra ideali cikloidė. Išlydį magnetroninėse sistemose palaiko antriniai elektronai, kurie išlekia iš jonais apšaudomo katodo. Iš katodo išmušti elektronai yra greitinami katodo tamsiajame tarpelyje ir įlekia į plazmos užimamą erdvę. Šioje dalyje elektronai, susidurdami su dujų molekulėmis, jas jonizuoja. Veikiami elektrinio lauko plazmos teigiamieji jonai juda katodo link. Nors jie taip pat, kaip ir elektronai, juda magnetiniame lauke, tačiau dėl didelės masės jų judėjimo kreivumo spindulys yra bent dviem eilėmis didesnis nei elektronų. Taigi galima tvirtinti, kad magnetroninėse sistemose esantis

magnetinis laukas ir plazma beveik nekeičia jonų judėjimo trajektorijos. Jonai, veikiami elektrinio lauko, kvazistatmenomis trajektorijomis juda taikinio plokštumos atžvilgiu ir ją apšaudo. Todėl galima teigti, kad, kaip ir diodinėse sistemose, pagrindinį vaidmenį, sudarant ir palaikant plazmą magnetroninėse sistemose, vaidina elektronai.

Dėl elektroninio ir magnetinio laukų nevienalytiškumo iš katodo išlėkusių elektronų trajektorija nėra ideali cikloidė. Vis dėlto dažniausiai analitiškai aprašant elektronų judėjimą daroma prielaida, kad judėjimo trajektorija yra cikloidė.

Išmuštas iš katodo ir katodo tamsiojoje srityje antrinis elektronas joninio apšaudymo pagreitintas cikloidine trajektorija atitolsta nuo katodo ir pasiekia sritį, kurioje sukelia dujų jonizaciją. Jonizacijos metu atsiradęs teigiamas jonas, veikiamas elektrinio lauko tamsioje katodinėje srityje, yra pagreitinamas, apšaudo katodą ir iš jo išmuša atomus bei antrinius elektronus.

Magnetroninėse išlydžio sistemose dėl pailgėjusio elektronų kelio padidėja jonizacijos efektyvumas. Dėl šios priežasties išlydis susidaro mažesniame dujų slėgyje. Eksperimentiškai nustatyta, kad magnetroninėse sistemose dujų išlydis vyksta, jeigu $p \geq 2 \cdot 10^{-2}$ Pa (plokščiųjų elektrodų magnetronas) ir $p \geq 1 \cdot 10^{-2}$ Pa (cilindro formos elektrodų magnetronas).

Apšaudant katodą (taikinį) jonais, didžioji jonų srauto energijos dalis (apie 25%) virsta šiluma ir kaitina katodą. Todėl magnetroninio išlydžio sluoksnių nusodinimo sistemose taikinio aušinimo efektyvumas turi didelę reikšmę ir realiai riboja nusodinimo greitį. Taigi magnetroninėse sistemose svarbu yra katodo-taikinio šiluminis laidumas, taikinio šiluminis kontaktas su katodu ir katodo aušinimo efektyvumas. Dažniausiai magnetronai yra projektuojami taip, kad taikinyis būtų tiesiogiai aušinamas tekančiu vandeniu. Rečiau taikinyis yra prilituojamas arba pritvirtinamas prie katodo, kuris aušinamas tekančiu vandeniu. Galima tvirtinti, kad magnetroninėms nusodinimo sistemoms būdinga:

- palyginti mažas darbinis dujų slėgis (50-5000 kartų mažesnis negu diodinėse sistemose);
- dideli sluoksnių nusodinimo greičiai (50-5000 kartų didesni negu diodinėse sistemose);
- nedidelis padėklo ir augančio sluoksnio apšaudymas elektronais;
- magnetrono veikimas nepriklauso nuo padėklo padėties katodo atžvilgiu. Jis gali veikti kaip atskira, autonominė, sistema.

Plačiausiai naudojami plokštuminiai magnetronai su disko formos katodu. Jie gaminami su labai skirtingų matmenų katodais, t.y. katodo skersmuo gali būti apytikriai nuo 2 iki 20 cm. Plokštuminiai magnetronai su stačiakampio formos katodu gaminami labai skirtingų dydžių. Jų plotis būna apie 10 cm, o ilgis gali būti labai įvairus. Yra magnetronų, kurių ilgis siekia 2 – 4

metrus. Didžiausias plokštuminių magnetronų trūkumas tas, kad dulka ne viso taikinio, o tiksliai tam tikros srities paviršius [15].

2.3. Atkaitinimas difuzinėje krosnyje

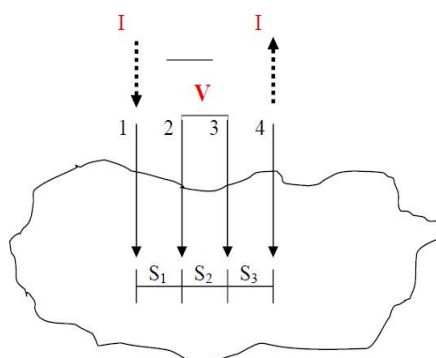
Suformuotos cinko oksido plėvelės buvo atkaitinamos difuzinėje krosnyje SNOL 4/1300 LZ (2.3 pav.) ore, temperatūrų intervale nuo 150 °C iki 600 °C. Vieno atkaitinimo ciklo trukmė 30 min. Kiekvienas vėlesnis atkaitinimo ciklas buvo atliekamas 100 °C aukštesnėje temperatūroje. Po kiekvieno atkaitinimo buvo matuojama plėvelės paviršinė varža keturių zondų metodu ir optinis skaidris spektrometru „USB4000 fiber optic“. Maksimali atkaitinimo temperatūra siekė 600 °C, nes aukštesnėje temperatūroje stiklo pagrindas deformuodavosi.



2.3 pav. Laboratorinė krosnis SNOL

2.4. Paviršinės varžos matavimas keturių zondų metodu

Keturių zondų metodu galima nustatyti tiek tūrinę, tiek paviršinę varžą. 4 zondų matavimo principinė schema pavaizduota 2.4 pav.



2.4 pav. 4 zondų matavimo principinė schema

Naudojami keturi elektrodai, per kurių du elektrodus leidžiama srovė, o su kitais dviem matuojamas susidaręs potencialų skirtumas. Naudojami elektrodai būna ilgi ir ploni, adatos arba peilio tipo. Metodas patogus tuo, kad nereikia sudaryti ominių kontaktų, galima išmatuoti , bet

kokios formos ir bet kokių matmenų bandinių varžą. Norint panaudoti šį metodą reikia, kad paviršius bandinys turėtų plokščią paviršių didesnę už zondų galvutės matmenis.

Zondus galima išdėstyti kvadratu arba vienoje tiesėje. Zondus išdėsčius vienoje tiesėje per du kraštinius yra leidžiama srovė, o tarp dviejų vidurinių yra matuojamas susidaręs potencialų skirtumas. Žinant leidžiamą srovę I ir išmatavus potencialų skirtumą U , galima apskaičiuoti bandinio savitąją bei paviršinę varžas.

Jeigu bandinio ilgis ir skersmuo yra daug didesni už atstumą tarp zondų, galima naudoti šiuos sąryšius [15].

Paviršinė varža yra susijusi su savitąja varža sąryšiu:

$$R_s = \frac{\rho}{d}; \quad (2.1)$$

čia ρ – savitoji varža, d – sluoksnio storis.

Plonam bandiniui srovės tankis:

$$j = \frac{I}{S} = \frac{I}{2\pi r d}. \quad (2.2)$$

Ryšys tarp elektrinio lauko stiprio ir srovės tankio:

$$E = \frac{I\rho}{2\pi r d} = \frac{R_s I}{2\pi r}. \quad (2.3)$$

Elektrodų potencialų skirtumas bandinyje bus:

$$U = -\frac{R_s I}{2\pi \ln r}. \quad (2.4)$$

Tada įtampa tarp dviejų gretimų zondų bus:

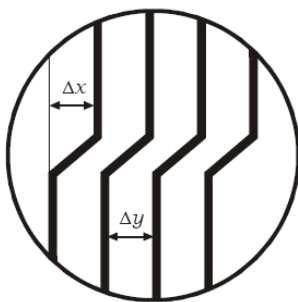
$$U_{23} = \frac{\ln 2}{\pi R_s I}. \quad (2.5)$$

Galima išsireikšti R_s , kuri yra lygi:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U_{23}}{I_{14}} = 4,53 \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (2.6)$$

2.5. Interferencinis dangų storio matavimas

Prieš matuojant plėvelės storį dangos krašte suformuojamas status padėklui laiptelis, ant kurio užgarinama šviesą atspindinti plona aliuminio plėvelė. Interferenciniu mikroskopu matuojamas laiptelio aukštis (dangos storis). Pasirenkamas bangos ilgis, pavyzdžiui, geltonos šviesos $\lambda = 611$ nm. Paklaida neviršija ± 50 nm esant dangos storiui iki kelių mikrometrų. Interferenciniame mikroskopo režime matomos interferencinės linijos, kurios ties laipteliu išsikreipia. 2.5 paveiksle parodytas būdingas interferencinis vaizdas stataus laiptelio srityje.



2.5 pav. Interferencinių linijų vaizdas laiptelio srityje

Mikrometru išmatuojami interferencinės juostos Δy ir laiptelio Δx pločiai. Dangos storis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$d = \frac{\Delta x \lambda}{\Delta y 2}. \quad (2.7)$$

2.6. Šviesos sugerties plėvelėje matavimai

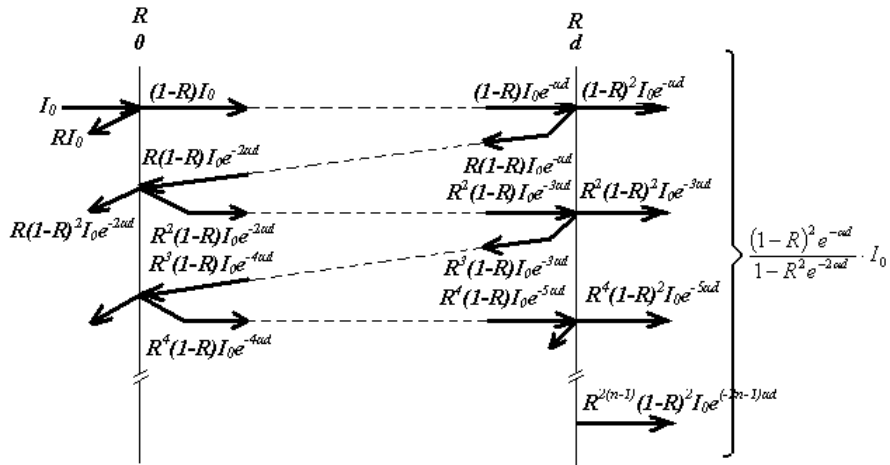
Kai monochromatinis spindulys praeina per medžiagą, tai dėl atspindžio nuo paviršiaus ir sugerties medžiagoje jo intensyvumas sumažėja. Atspindžio koeficientas R – tai energijos dalis, atspindėta nuo kūno. Jeigu kritusios šviesos intensyvumas yra I_0 , o atspindėtos I_R , tai

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.8)$$

Atspindžio spektru vadinama atspindžio koeficiento priklausomybė nuo kritusios šviesos kvanto energijos $R(h\nu)$ arba bangos ilgio $R(\lambda)$. Jei spindulys krinta į d storio sluoksnį (2.6 pav.), tai įvertinus atspindį nuo pirmojo paviršiaus praėjusio spindulio intensyvumą bus galima aprašyti $(1-R)I_0$, taigi dėl to, kad storio dx sluoksnyje sugerama šviesa, spinduliuotės intensyvumas I sumažės dydžiu dI . Sugertos energijos kiekis dI proporcingas krintančiai į sluoksnį energijai I ir sugeriančio sluoksnio storiui dx :

$$-dI = \alpha I dx \quad (2.9)$$

Proporcingumo koeficientas α vadinamas sugerties koeficientu. Tai dydis, atvirkščias medžiagos sluoksnio storiui, kurį praėjusios šviesos intensyvumas sumažėja e kartų. Suintegravę (2.9) lygtį galime apskaičiuoti šviesos, pasiekiančios antrąjį paviršių, intensyvumą. Praėjusios per bandinį šviesos intensyvumas lygus $(1-R)(1-R)I_0 e^{-\alpha d}$. Šviesa, atspindėta į bandinio vidų (2.6 pav.), išeis iš jo žymiai silpnesnė.



2.6 pav. Kritusio į bandinį spindulio intensyvumas praeinant ir atsispindint nuo plėvelės sluoksnių

Šviesos praėjimą per bandinį įvertina skaidrio koeficientas T . Šis koeficientas – tai santykis praėjusios per bandinį, kurio storis d , šviesos intensyvumo su kritusiu į bandinį intensyvumu I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.10)$$

Jei αd labai didelis, tai galime atmesti antrą narį (vardiklyje). Tokiu atveju praėjusios per bandinį, kurio storis d , šviesos intensyvumas įvertinus atspindį lygus:

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.11)$$

Sugerties koeficientas α yra sugeriančios aplinkos charakteristika, priklausanti nuo spinduliuotės bangos ilgio. Sugerties koeficiento priklausomybė nuo kritusios šviesos energijos $\alpha(h\nu)$ arba bangos ilgio $\alpha(\lambda)$ vadinama medžiagos sugerties spektru.

Nagrinėjant šviesos sklidimą puslaidininkiuose, gaunama tokia savosios sugerties koeficiento tiesioginiams galimiems šuoliams išraiška:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}; \quad (2.12)$$

čia A – koeficientas.

Formulė (2.12) teisinga ribotame $(h\nu - E_g)$ kitimo intervale. Kaip matome iš 2.7 paveikslo, α^2 tiesiogiai priklauso nuo $h\nu$ tam tikrame intervale. Pratęsus šią tiesę iki susikirtimo su abscisių ašimi, galima nustatyti draustinės juostos plotį tiesioginiams galimiems šuoliams.

Tokią sugerties koeficiento, proporcingo $(h\nu - E_g)^{1/2}$, išraišką gavo modeliuodami šviesos sugertį Bruksas (Brooks H.), Bardinas (Bardeen J.) ir Degsteris (Dexter D.L.) [16]. Sugertį ties fundamentaliosios juostos kraštu tyrinėjęs Keinas (Kane E.O.) pasiūlė modelį, gerai aprašantį $A^{III}B^V$ puslaidininkius [17].

Pagal šį modelį sugerties koeficientas leistiniams tiesioginiams šuoliams išreiškiamas taip:

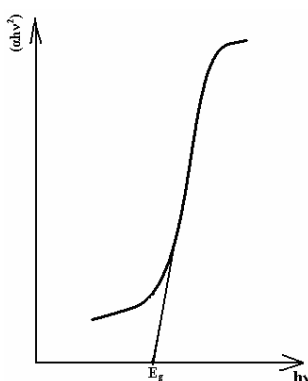
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (2.13)$$

Draustiniams perėjimams laipsnio rodiklis yra didesnis:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{3/2}. \quad (2.14)$$

Keino gautą sugerties koeficiento išraišką šiuo metu naudoja didžioji dalis straipsnių apie ZnO autorių.

Iš (2.12) ir (2.13) seka, kad vykstant tiesioginiams šuoliams negali būti kvantų su energija, mažesne nei draustinės juostos plotis, dėl to savosios sugerties kraštas iš ilgųjų bangų pusės (arba mažų energijų) turi būti labai staigus. Pavyzdžiui, labai švariam indžio stibido monokristalui, galima stebėti labai staigų sugerties padidėjimą.



2.7 pav. Sugerties koeficiento kvadrato priklausomybė nuo energijos, tiesioginių leistinų šuolių metu

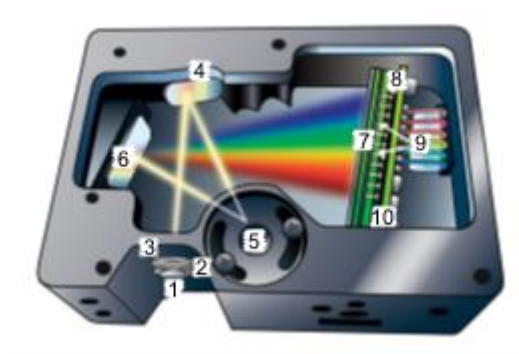
Taikant Keino modelį, draustinės juostos plotį tiesioginiams perėjimams galima nustatyti iš grafiko $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, ekstrapoliuojant jį iki susikirtimo su abscisių ašimi. Kvanto energijos $h\nu$ vertė susikirtimo su abscisių ašimi taške yra lygi draustinės juostos pločiui E_g .

Suformuotų plėvelių optinių charakteristikų matavimams buvo panaudotas Ocean Optics spektrometras USB4000. Juo ištyrėme nusodintų dangų pralaidumą šviesai. Iš šviesos šaltinio šviesa per šviesolaidį nukreipiama į tiriamąjį bandinį ir praėjusios šviesos intensyvumo priklausomybė nuo bangos ilgio matuojama spektrometre, kurio pagrindą sudaro šviesą į spektrą išskleidžianti difrakcinė gardelė. 2.8 paveiksle pateikta šviesos sklidimo spektrometre optinė schema.

Spektroskopą valdanti programa apskaičiuoja skaidrį pagal šią formulę:

$$T_\lambda (\%) = \frac{S_\lambda - D_\lambda}{R_\lambda - D_\lambda} \cdot 100\%; \quad (2.15)$$

čia S_λ – bandinį praėjusios šviesos intensyvumas, D_λ – tamsinis intensyvumas, R_λ – etaloninis intensyvumas.



2.8 pav. Šviesos sklaidimo spektrometre optinė schema: 1 – kvarcinis langelis detektoriumi, 2 – SMA 905 jungtis, nukreipianti ateinantį šviesos pluoštą į spektrometrą, 3 – plyšys – tamsus medžiagos gabalėlis, kuriame yra stačiakampio formos anga, sumontuota tiesiai už SMA jungties; angos dydis (nuo 5 mm iki 200 mm) reguliuoja šviesos kiekį, kuris patenka į optinį stendą ir kontroliuoja spektro raišką, 4 – filtras, apribojantis optinės spinduliuotės naudojamų bangos ilgių sritį, 5 – kolimacinis veidrodys, fokusuojantis šviesą į spektrometro gardelę, 6 – gardelė išsklaido šviesą, atsklidusią iš kolimacinio veidrodžio ir nukreipia išsklaidytą šviesą į fokusuojantįjį veidrodį, 7 – fokusuojantysis veidrodys priima atsispindėjusią nuo gardelės šviesą ir pirmos eilės spektrą fokusuoja į detektoriaus plokštumą, 8 – lęšis, fokusuojantis iš gardelės atsklidusią šviesą į detektoriaus elementus (naudojamas vietoj fokusuojančio veidrodžio), 9 – detektorius, kuris paverčia optinį signalą į elektrinį, 10 – filtras, kuris nepraleidžia aukštesnių eilių šviesos spektrų

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Plėvelių nusodinimo režimai

Cinko oksido plėvelės buvo formuojamos ant stiklinių pagrindų („Superior Marienfeld“). Prieš magnetroninį užnešimą pagrindai buvo valomi izopropilo spiritu.

Plėvelės buvo užnešamos dviem būdais naudojant nuolatinės srovės ir impulsinio maitinimo reaktyviąją magnetroninę sistemą. Užnešimo režimai pateikti 3.1 ir 3.2 lentelėse. Užnešant pirmuoju būdu buvo naudojamas gryno cinko taikynys, o priemaišos į auginamą plėvelę buvo įterpiamos periodiškai įjungiant antrąjį nuolatinės srovės magnetroną (3.1 lentelė). Taip buvo periodiškai realizuojamas vienalaikis nusodinimas. Auginant antruoju būdu buvo naudojamas cinko ir aliuminio (2 % masės) lydinio taikynys.

Po to nusodintos plėvelės buvo atkaitinamos difuzinėje krosnyje ore. Po nusodinimo ir po kiekvieno atkaitinimo buvo matuojamos plėvelių paviršinės varžos ir optinės charakteristikos – atspindžio koeficientas ir skaidris.

3.1 lentelė. ZnO plėvelės formavimo režimai dviejų magnetronų nusodinimo metu

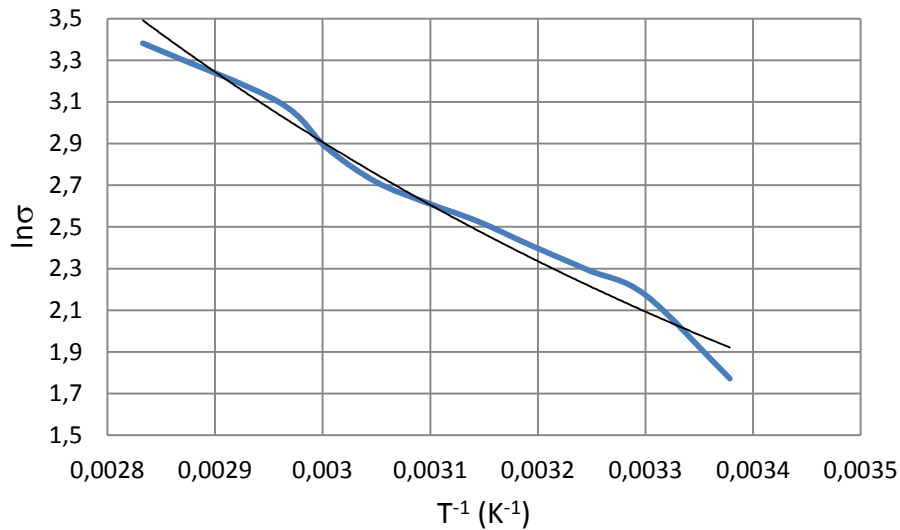
Bandinio Nr.	1, 2	3, 4	5, 6	7, 8	9, 10	11, 12
Zn magnetrono P , W	50	100	100	100	100	100
Zn magnetrono U , V	317	497	489			
Zn magnetrono I , A	0,158	0,201	0,204			
Priemaišų magnetrono P , W	50 (Cu)	50 (Cu)	50 (Al)	100 (Al)	50 (Al)	50 (Al)
Priemaišų magnetrono U , V	340	307	332			
Priemaišų magnetrono I , A	0,147	0,163	0,150			
T_{pagrindo} , °C	85	150	100	60	22	50
t , min	30	30	30	30	15	30
t (2-ojo magnetrono)	5 s kas 5 min	1 min kas 5 min	30 s kas 5 min	30 s kas 2,5 min	15 s kas 3 min	15 s kas 3 min
p , Torr (kameroje)	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
p darbinių dujų, mTorr	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Ar, %	80	80	80	80	100 (11,5 cm ³ /min)	100 (11,6 cm ³ /min)
O ₂ , %	20	20	20	20	–	–

3.2 lentelė. ZnO plėvelės formavimo režimai naudojant cinko ir aliuminio lydinio taikinį

Bandinio Nr.	13, 14	15, 16	17, 18
Magnetrono P , W	100	100	150 (impulsinis šaltinis)
Magnetrono U , V	347		259
Magnetrono I , A	0,288		0,58
T_{pagrindo} , °C	21	22	150
t , min	30	30	30
p , Torr (kameroje)	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
p darbinių dujų, mTorr	3,5	3,5	3,5
Ar, %	80 (11,2 cm ³ /min)	60	70 (8,8 cm ³ /min)
O ₂ , %	20 (2,2 cm ³ /min)	40	30 (2,7 cm ³ /min)

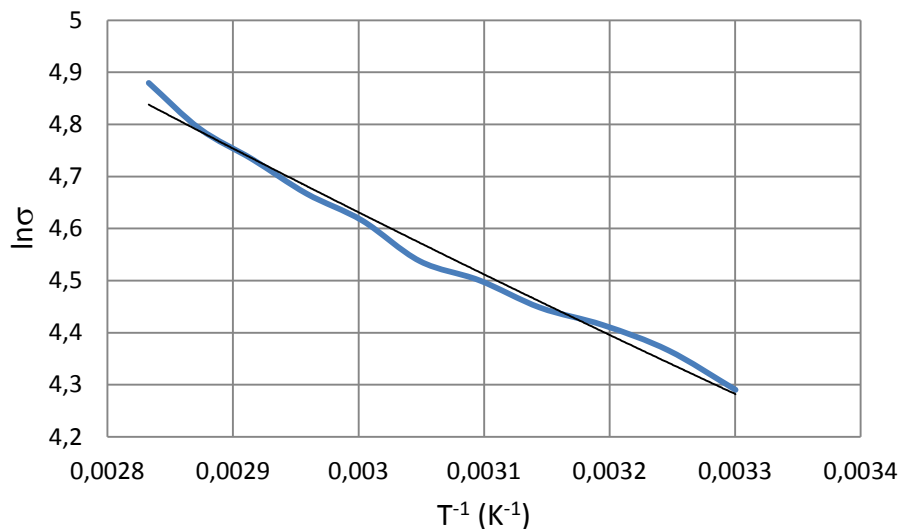
3.2. Cinko oksido plėvelių savybių matavimas ir rezultatų aptarimas

Buvo matuotas neatkaitintų plėvelių paviršinės varžos kitimas kylant temperatūrai. Iš matavimo rezultatų galima nustatyti priemaišų aktyvacijos energiją.



3.1 pav. ZnO plėvelės, legiruotos variu, $\ln \sigma = f(1/T)$ grafikas (3 bandinys)

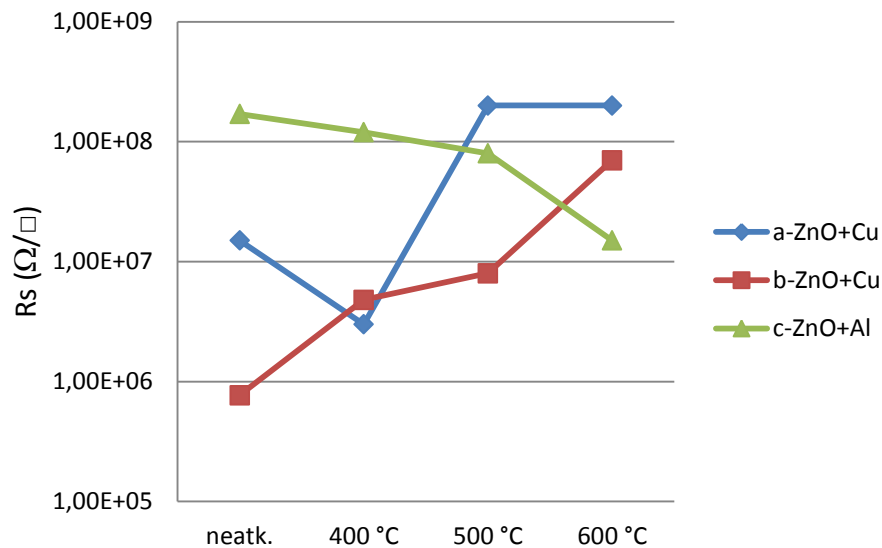
Iš laidumo logaritmo priklausomybės nuo $1/T$ kreivės polinkio galima nustatyti elektriškai aktyvių priemaišų aktyvacijos energiją. Ji, legiruojant variu, gaunama 0,188 eV. Analogiškai buvo nustatyta elektriškai aktyvių priemaišų aktyvacijos energija (0,045 eV), legiravus cinko oksido plėvelę aluminiu (3.2 pav.).



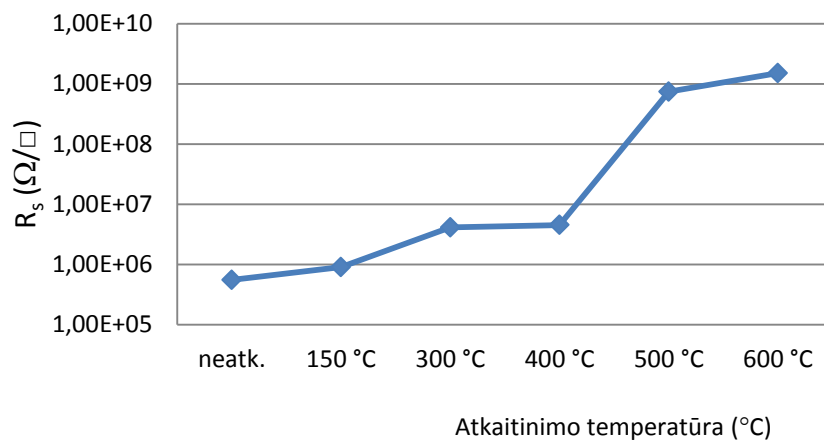
3.2 pav. ZnO plėvelės, legiruotos aluminiu, $\ln \sigma = f(1/T)$ grafikas (5 bandinys)

Iš gautų rezultatų matyti, kad aliuminis sukuria seklesnį priemaišinį lygmenį, todėl jis yra tinkamesnė priemaiša puslaidininkinei ZnO plėvelei gauti.

Plėvelių paviršinės varžos priklausomybės nuo atkaitinimo režimų rezultatai pateikti 3.3 ir 3.4 paveiksluose.



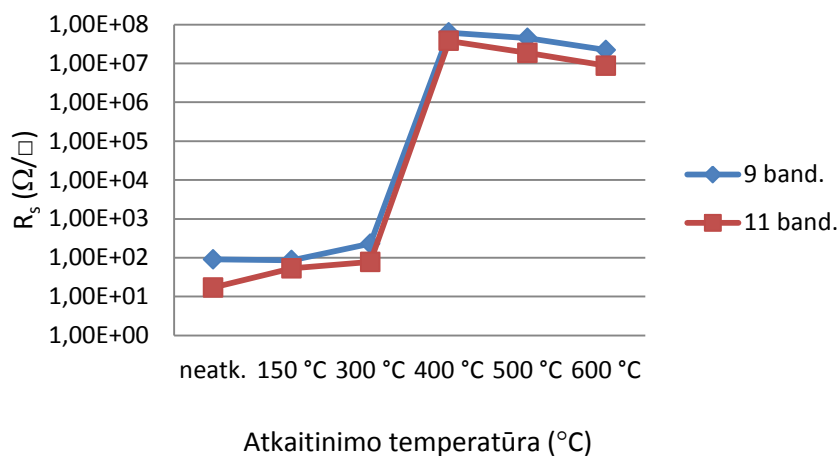
3.3 pav. Legiruotos ZnO plėvelės paviršinės varžos kitimas atkaitinimo metu: a– 50 W, b– 100 W, c– 100W



3.4 pav. ZnO plėvelės, legiruotos aliuminiu, nusodintos naudojant impulsinį magnetrono maitinimą, paviršinės varžos priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros (17 bandinys)

1 – 8 bandinių plėvelės buvo nusodinamos esant 80 % Ar ir 20 % O₂ darbinių dujų mišiniui, todėl susidaręs cinko oksidas pasižymėjo didele varža. Kylant plėvelės, legiruotos variu, atkaitinimo temperatūrai, vis daugiau vario oksidavosi ir dėl to plėvelės savitoji varža didėjo (3.3 pav.). Plėvelės, legiruotos aliuminiu (7 bandinys), varža, kylant atkaitinimo temperatūrai, mažėjo. Varžos sumažėjimą po atkaitinimo aukštose temperatūrose galima paaiškinti deguonies vakansijų koncentracijos cinko oksido plėvelėje padidėjimu, nes šios vakansijos yra atsakingos už elektroninio laidumo susidarymą [25]. Plėvelių, legiuotų aliuminiu, nusodintų esant didesnei deguonies koncentracijai (30 %) naudojant impulsinį magnetrono maitinimą (17 bandinys), paviršinė varža buvo didelė ir nestipriai didėjo keliant atkaitinimo temperatūrą iki 400 °C, o atkaitinus aukštesnėse temperatūrose buvo stebimas žymus varžos didėjimas.

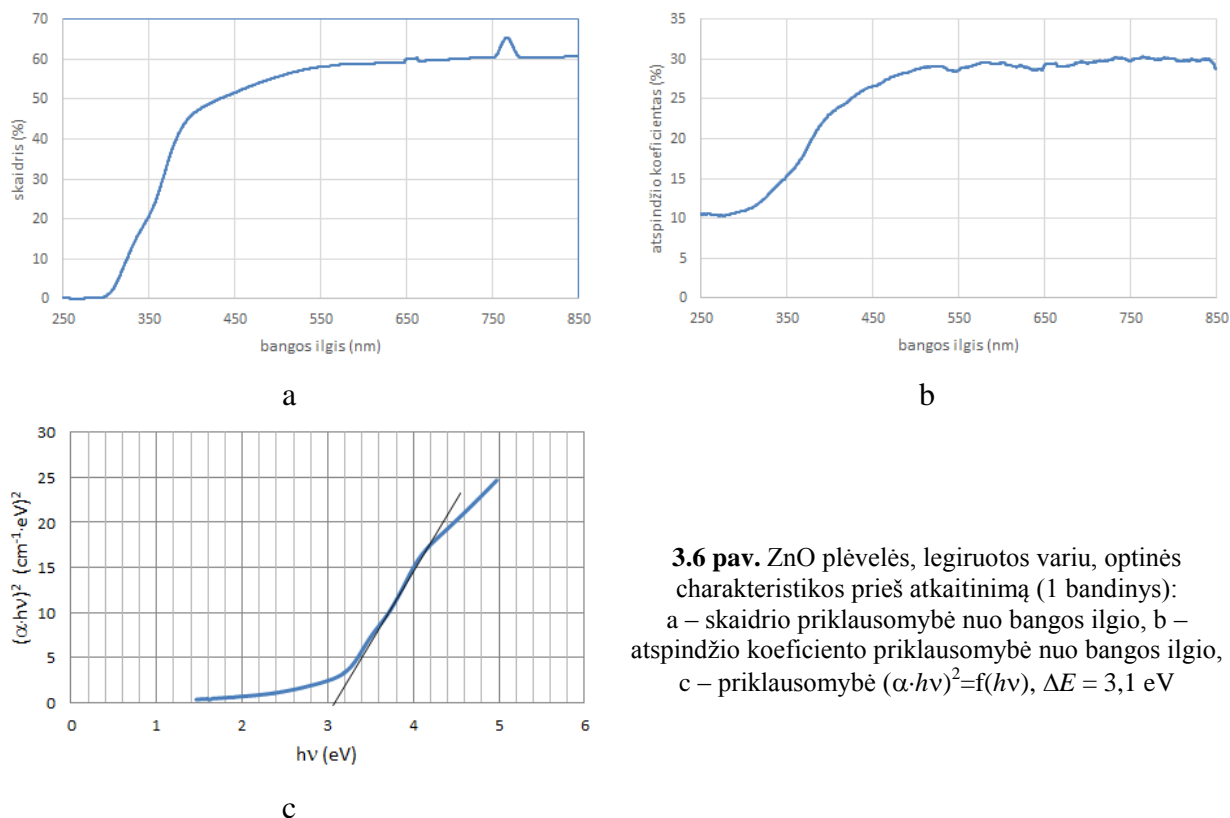
9 – 12 bandinių plėvelės buvo formuojamos dviem etapais: iš pradžių magnetroninėje sistemoje buvo nusodinama metalinė legiruota plėvelė, kuri po to buvo oksiduojama difuzinėje krosnyje. Oksidavimo terpė – oras. Plėvelės paviršinės varžos kitimas pateiktas 3.5 paveiksle.



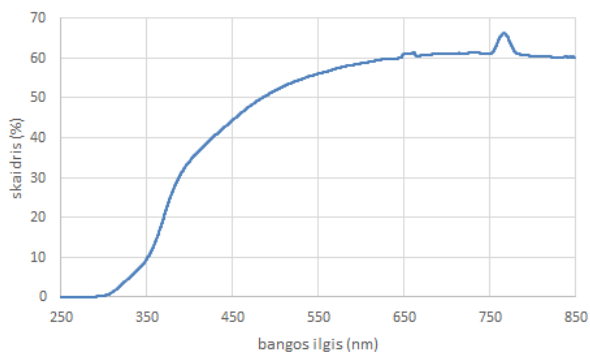
3.5 pav. Zn plėvelės paviršinės varžos kitimas oksidavimo metu
(9 band. – $T_{\text{padėklo}} = 22$ °C, 11 band. – $T_{\text{padėklo}} = 50$ °C)

Iš grafiko matyti, kad cinko plėvelės oksidavimasis prasideda virš 300 °C.

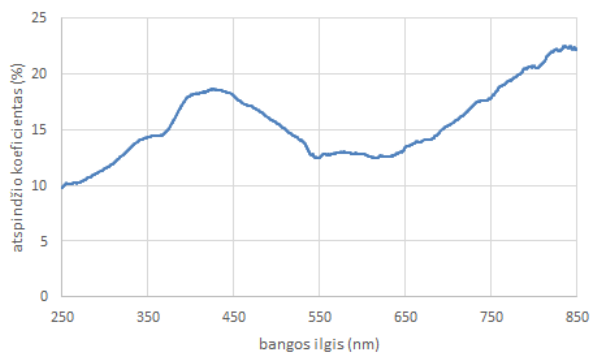
3.6 – 3.10 paveiksluose pateikti neatkaitintos cinko oksido plėvelės optinio skaidrio ir atspindžio koeficiento matavimų rezultatai, o 3.11 – 3.14 paveiksluose – atkaitintų plėvelių.



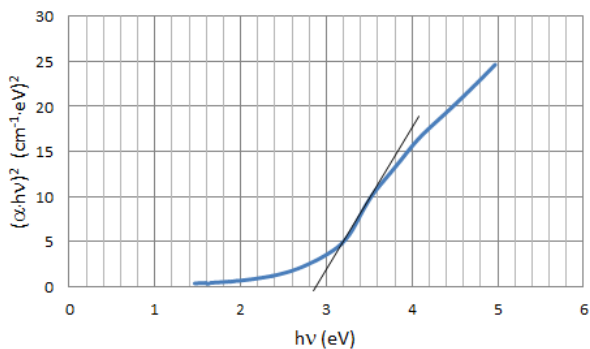
3.6 pav. ZnO plėvelės, legiruotos variu, optinės charakteristikos prieš atkaitinimą (1 bandinys):
a – skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio, b – atspindžio koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio,
c – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, $\Delta E = 3,1$ eV



a

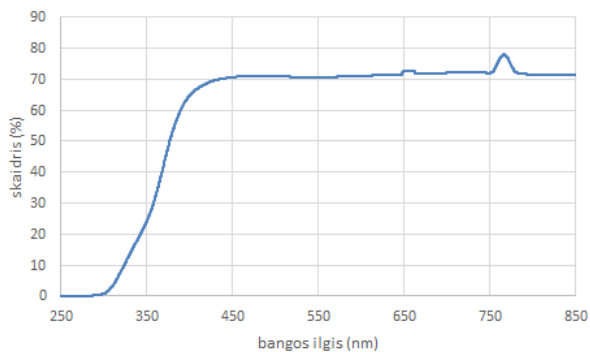


b

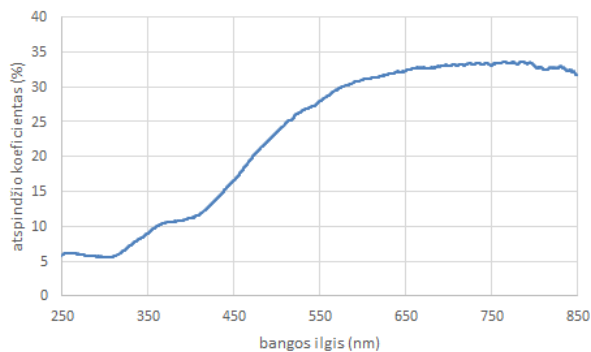


c

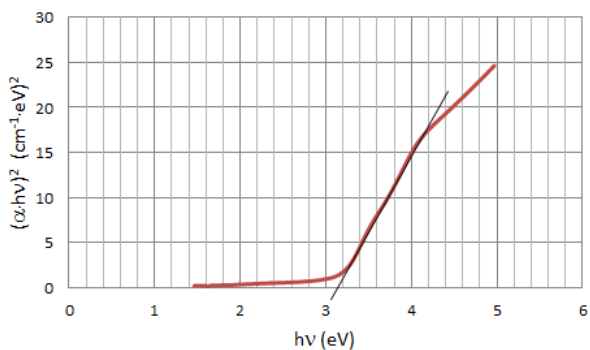
3.7 pav. ZnO plėvelės, legiruotos variu, optinės charakteristikos prieš atkaitinimą (3 bandinys): a – skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio, b – atspindžio koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio, c – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, $\Delta E = 2,9$ eV



a

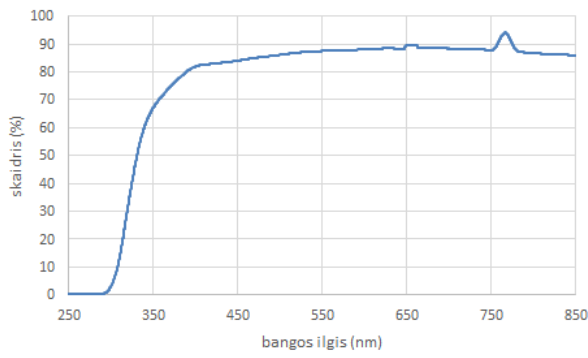


b

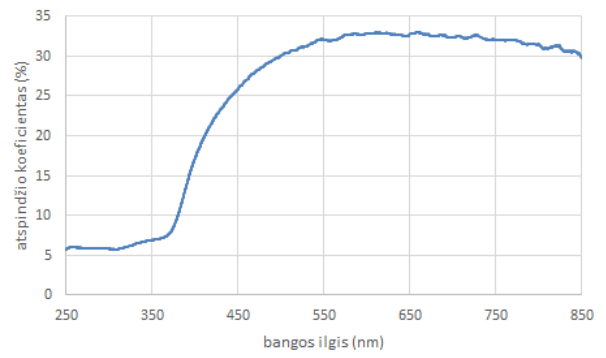


c

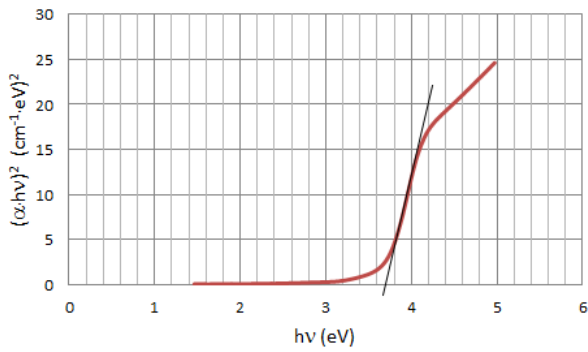
3.8 pav. ZnO plėvelės, legiruotos aliuminiu, optinės charakteristikos prieš atkaitinimą (5 bandinys): a – skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio, b – atspindžio koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio, c – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, $\Delta E = 3,15$ eV



a

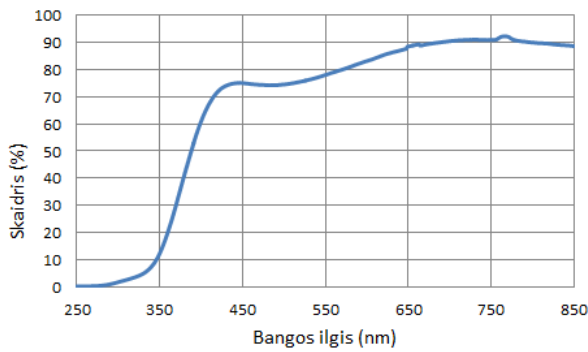


b

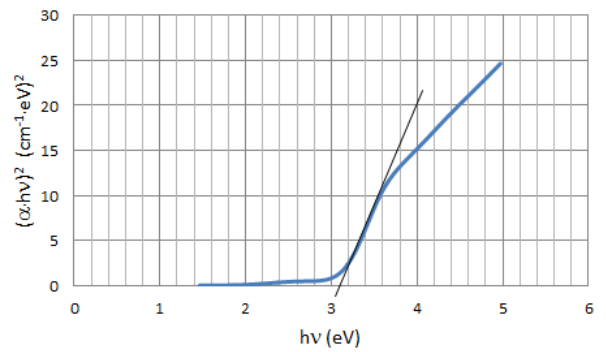


c

3.9 pav. ZnO plėvelės, legiruotos aliuminiu, optinės charakteristikos prieš atkaitinimą (7 bandinys):
a – skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio, b – atspindžio koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio, c – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, $\Delta E = 3,7$ eV

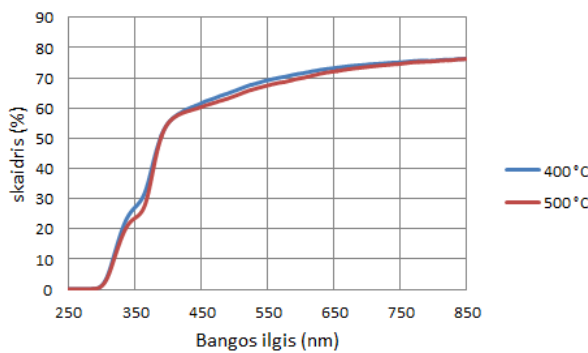


a

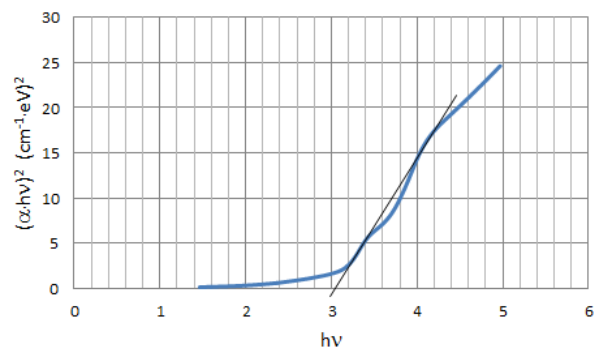


b

3.10 pav. ZnO plėvelės, legiruotos aliuminiu, optinės charakteristikos prieš atkaitinimą (17 bandinys):
a – skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio, b – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, $\Delta E = 3,1$ eV

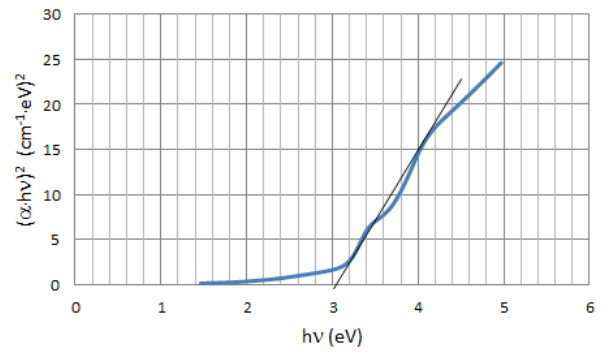


a

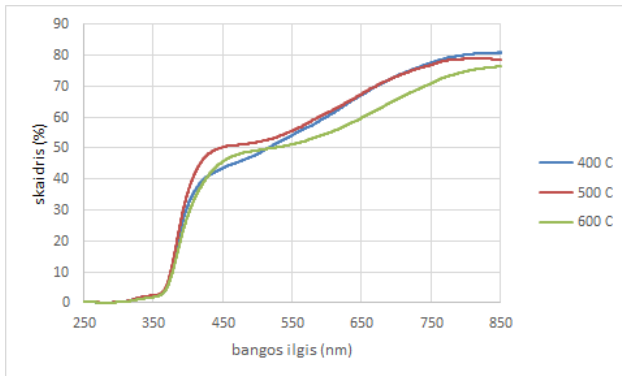


b

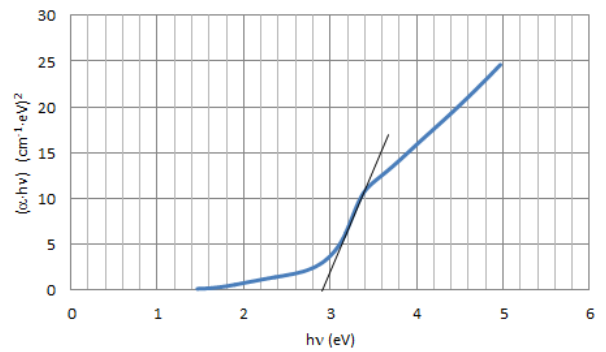
3.11 pav. ZnO plėvelės, legiruotos variu, optinės charakteristikos po atkaitinimo (1 bandinys):
 a – skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio,
 b – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 400 °C, $\Delta E = 3,05$ eV,
 c – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 500 °C, $\Delta E = 3,05$ eV



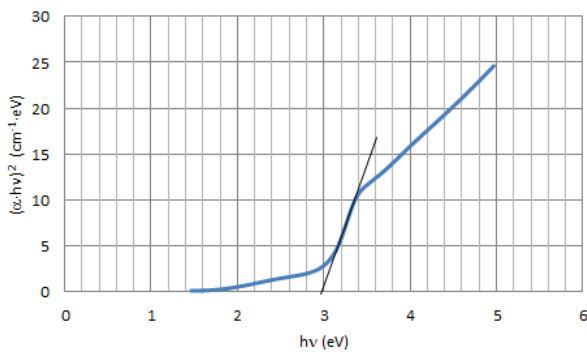
c



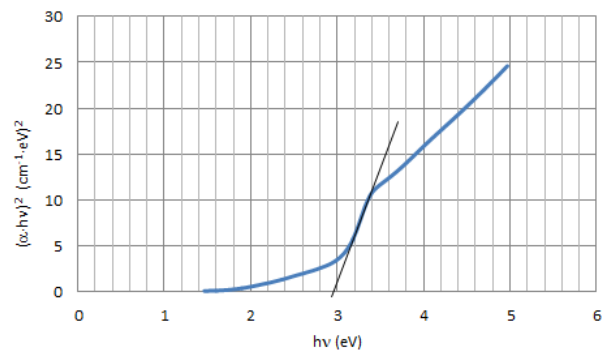
a



b

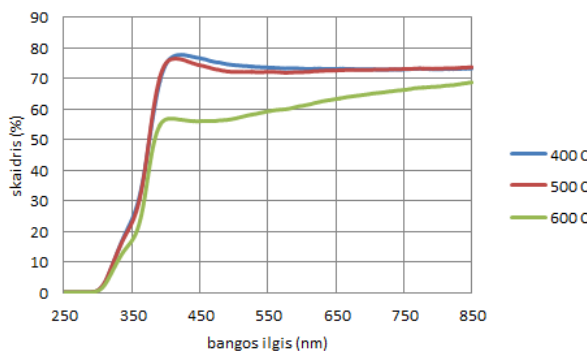


c

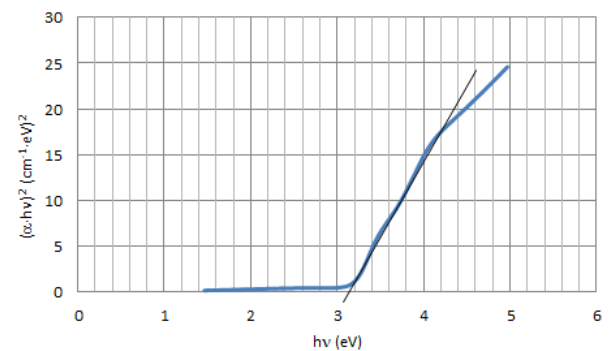


d

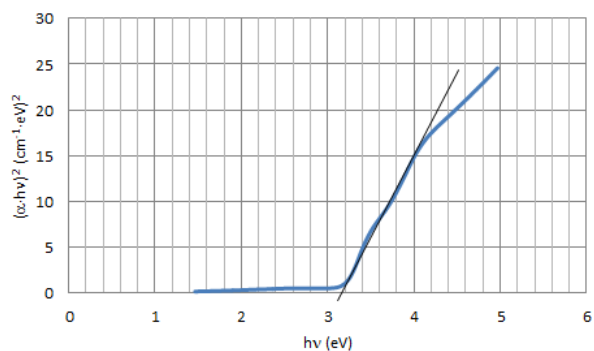
3.12 pav. ZnO plėvelės, legiruotos variu, optinės charakteristikos po atkaitinimo (3 bandinys):
 a – skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio, b – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 400 °C, $\Delta E = 2,9$ eV, c – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 500 °C, $\Delta E = 3$ eV,
 d – priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 600 °C, $\Delta E = 3$ eV



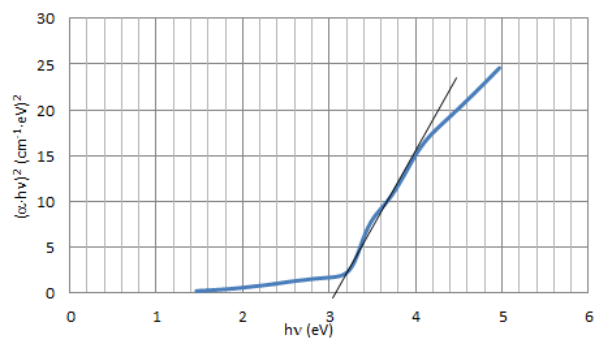
a



b

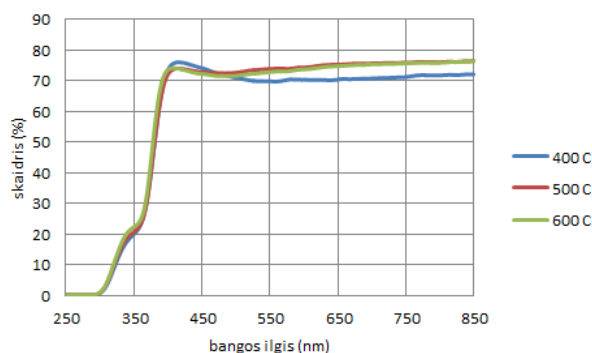


c

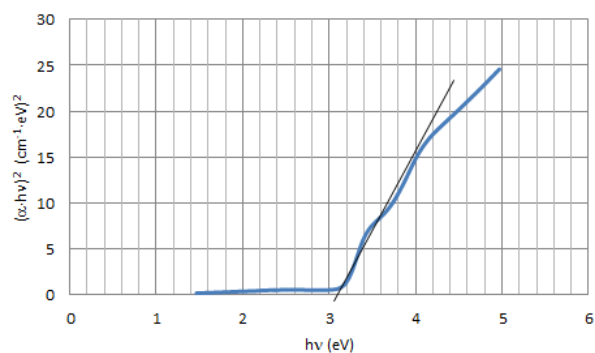


d

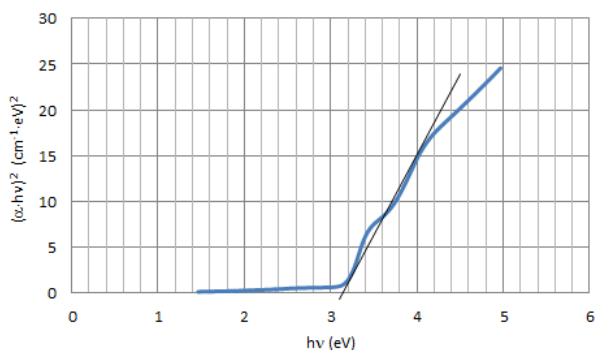
3.13 pav. ZnO plēvelēs, legiruotos aliuminiu, optinēs charakteristikos po atkaitinimo (5 bandinys):
 a – skaidrio priklausomybē nuo bangos ilgio, b – priklausomybē $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 400 °C, $\Delta E = 3,15$ eV, c – priklausomybē $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 500 °C, $\Delta E = 3,2$ eV,
 d – priklausomybē $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 600 °C, $\Delta E = 3,1$ eV



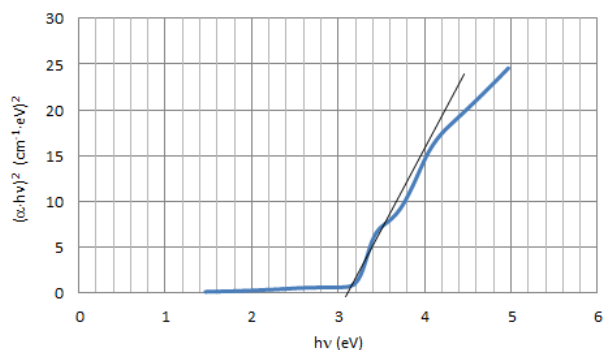
a



b

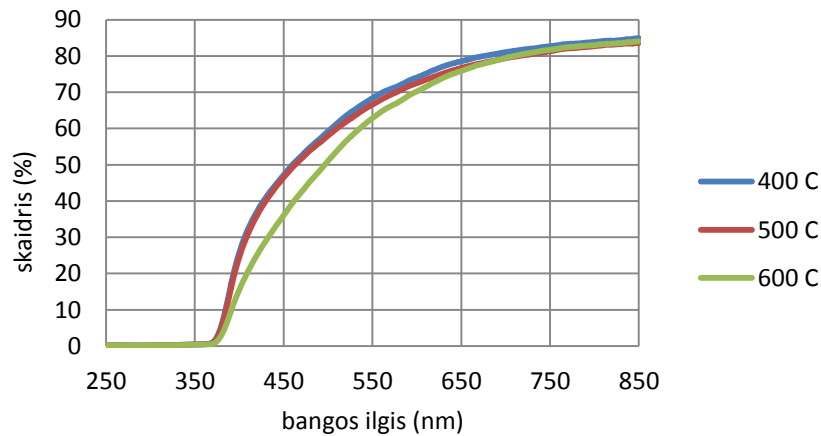


c



d

3.14 pav. ZnO plēvelēs, legiruotos aliuminiu, optinēs charakteristikos po atkaitinimo (7 bandinys):
 a – skaidrio priklausomybē nuo bangos ilgio, b – priklausomybē $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 400 °C, $\Delta E = 3,1$ eV, c – priklausomybē $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 500 °C, $\Delta E = 3,15$ eV,
 d – priklausomybē $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, kai atkaitinimo temperatūra 600 °C, $\Delta E = 3,1$ eV



3.15 pav. Aliuminiu legiruotos ZnO plėvelės, gautos termiškai oksiduojant metalinio cinko plėvelę, optinio skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio po 30 min oksidavimo 400 °C, 500 °C ir 600 °C temperatūrose (11 bandinys)

Analizuojant 1 – 4 bandinių optines charakteristikas matyti, kad plėvelės skaidris po užnešimo mažai priklausė nuo pagrindinio (Zn) magnetrono galios, nuo pagrindo temperatūros ir priemaišų (Cu) kiekio. Po atkaitinimo didesniu skaidriu pasižymėjo 1 bandinio plėvelė, nusodinta ant žemesnės temperatūros pagrindo ir legiruota mažesniu vario kiekiu. Daugiau legiruota variu plėvelė po atkaitinimo pasižymėjo netolygiu skaidriu regimajame diapazone. Iš $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ priklausomybės nustatytas draustinės juostos plotis yra apie 3 eV ir mažai keičiasi atkaitinant plėveles.

Cinko oksido plėvelės su legiruojančia aliuminio priemaiša pasižymi didesniu optiniu skaidriu ir statesniu šlaitu ties trumpabangės skaidrio riba. Įterpiant daugiau aliuminio (7 bandinys) po užnešimo oksido plėvelė pasižymi apie 15 % didesniu skaidriu ir platesne draustine juosta (3,7 eV). Po atkaitinimo skaidris nežymiai sumažėjo, o draustinės juostos plotis tapo lygiu kitų bandinių draustinės juostos pločiui (apie 3,1 eV). Atkaitinimo temperatūra (nuo 400 °C iki 600 °C) nežymiai keitė plėvelės skaidrį ir draustinės juostos plotį.

Plėvelės, gautos termiškai oksiduojant metalinio cinko plėvelę su aliuminio priemaišomis, pasižymi nestaigiu pralaidumo juostos kraštu trumpabangėje dalyje, o ilgabangėje dalyje skaidris turi panašią vertę kaip ir kitais būdais suformuotų plėvelių.

4. IŠVADOS

1. Nusodintos plėvelės varžos kitimo pobūdis rodo jos puslaidininkinę prigimtį. Iš laidumo logaritmo priklausomybės nuo $1/T$ kreivės polinkio buvo nustatyta elektriškai aktyvių priemaišų aktyvacijos energija. Ji, legiruoiant variu, gauta 0,188 eV, o aliuminiu – 0,045 eV. Kadangi aliuminis sukuria seklesnį priemaišinį lygmenį, todėl jis yra tinkamesnė priemaiša puslaidininkinei ZnO plėvelei gauti.

2. Plėvelė, nusodinta bombarduojant vienu metu cinko ir aliuminio taikinius dviejuose magnetronuose argono (80 %) ir deguonies (20 %), pasižymi didele paviršine varža ($R_s \sim 10^8 \Omega/\square$) ir ~ 3 eV pločio draustine juosta. Visos plėvelės pasižymi dideliu optiniu skaidriu ($> 70 \%$, kai $\lambda > 400$ nm).

3. Plėvelės atkaitinus, šviesos pralaidumo riba trumpų bangų srityje nepakinta, draustinės juostos plotis išlieka apie 3 eV.

4. Plėvelės, gautos termiškai oksiduoiant metalinio cinko plėvelę su aliuminio priemaišomis, pasižymi nestaigiu pralaidumo juostos kraštu trumpabangėje dalyje, o ilgabangėje dalyje skaidris turi panašią vertę kaip ir kitais būdais suformuotų plėvelių.

5. LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] PEARTON, S.J, NORTON, D.P., Progress in materials science. 2005, 50,293.
- [2] WANGER, J.F., Science, 2003,300, 1245.
- [3](40) LIA, Z.W., GAO, W., ROGER J. REEVES. Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films. Surface & Coatings Technology 198, 2005,319– 323.
- [4](2) АРАКЕЛОВА, Э.Р. ХАЧАТРЯН, А.М.,АВДЖЯН, К.Э. КТЕЯН, А.А. Оптимизация процесса магнетронного осаждения для формирования качественных, ориентированных пленок ZnO. Известия НАН Армении, Физика, т.47, №4,2012 , с.277-287.
- [5] (33) Lu, J. G. ,Ye, Z. Z. , Zhuge, F. Zeng, Y. J. , Zhao, B. H. and Zhu, L. P. P-type conduction in N–Al co-doped ZnO thin films.
- [6] (27)CHANG, J.F. , WANG, H.L., HON, M.H. Studying of transparent conductive ZnO: Al thin films by RF reactive magnetron sputtering; Journal of Crystal Growth 211, 2000, 93-97.
- [7](4) NUNES, P., FORTUNATO, E., TONELLO, P., BRAZ FERNANDES, F., VILARINHO, P., MARTINS,V. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. Vacuum,64, 2002, 281-285.
- [8](17) AIDA, M.S. TOMASELLA, E. CELLIER, J. JACQUET, M. BOUHSSIRA, N. ABEDB, S. MOSBAH, A. Annealing and oxidation mechanism of evaporated zinc thin films from zinc oxide powder;Thin Solid Films 515,2006, 1494–1499.
- [9] ZHONG LIN WANG.Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2004, R829–R858
- [10] DUDONIS, Julius. Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos.Mokomoji knyga. VŠĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007.
- [11] Zinc oxide - a material for micro- and optoelectronic applications :.proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Micro- and Optoelectronic Applications, St. Petersburg, Russia, 23-25 June 2004, / edited by NORBERT H. NICKEL and TERUKOV, Evgenii.
- [12] NUNES, P., FORTUNA, E., MARTINS ,R. Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films. Thin Solid Films 383, 2001. 277-280.
- [13] CHENG, X.L., ZHAO, H., HUO,L.H, GAO, S. ZHAO,J.G.ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. Sensors and Actuators B 102, 2004, 248–252.
- [14] LUA, Y.M., HWANG, W.S., LIU , W.Y., YANG, J.S. Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering. Materials Chemistry and Physics 72, 2001, 269–272.
- [15] DUDONIS, Julius. Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos. Laboratoriniai darbai. VŠĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007.
- [16] MOSS, T. Optičeskie svoistva poluprovodnikov. M.: Inostrannaja literatura, 1961. – 301 s. (rusų k.).
- [17] Optičeskie svoistva poluprovodnikov. Pod red. R.Uillardsona i A.Bira. M.: Mir, 1970. – 488 s. (rusų k.).
- [18] YOUNG-SUNG Kim, WEON-PIL Tai, SU-JEONG Shu. Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process. Thin Solid Films 491 ,2005, 153 – 160.
- [19] HONG YOUL Bae, GYEONG MAN Choi. Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method. Sensors and Actuators B 55, 1999, 47–54.
- [20]CHUNQIA, Gea, CHANGSHENG, Xie .Shuizhou Cai.Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. Materials Science and Engineering B 137,2007, 53–58.

- [21] JEONG, Woon-Jo, PARK, Gye-Choon. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65,2001, 37-45.
- [22] KIM, Young-Sung, TAI, Weon-Pil. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. *Applied Surface Science* 253,2007, 4911-4916.
- [23] FAN, X.M., LIAN, J.S., GUO, Z.X. LU, H.J.. Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(1 1 1) substrate. *Applied Surface Science* 239,2005, 176-181.
- [24] LEE, Jin-Hong, KO, Kyung-Hee, PARK., Byung-Ok. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. *Journal of Crystal Growth* 247,2003, 119-125.
- [25] YAO, T., HONG, S.K. *Oxide and Nitride Semiconductors. Processing, Properties, and Applications.* Springer, 2009, 507 p.