



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**KEEMILISE PIHUSTUSE MEETODIL SADESTATUD
ZNO:AL ÕHUKESTE KILEDE UURIMINE**

STUDY OF ZNO:AL THIN FILMS DEPOSITED BY CHEMICAL SPRAY

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Jako Siim Eensalu

Üliõpilaskood: 153663

Juhendaja: Inga Gromõko

Kaasjuhendaja: Malle Krunks

Tallinn 2017

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 2017

Autor:
/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 2017

Juhendaja:
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....” 2017.

Kaitsmiskomisjoni esimees
/ nimi ja allkiri /

Sisukord

Sisukord.....	3
Lühendite loetelu	5
Sissejuhatus	6
1 Kirjanduse ülevaade	7
1.1 ZnO omadused	7
1.2 ZnO kilede kasutusala	7
1.3 ZnO kilede legerimine XIII rühma elementidega (B, Al, Ga, In).....	8
1.4 ZnO kilede valmistamine	9
1.5 Keemiline pihustussadestus	9
1.5.1 Meetodi kirjeldus	10
1.5.2 Pneumaatiline pihustus	11
1.5.3 Ultrahelipihustus.....	11
1.5.4 Kile omadusi mõjutavad tehnoloogilised parameetrid	11
1.5.5 Lahusti valik	11
1.5.6 Lähteainete valik.....	12
1.5.7 Pihuse sadestusmehhanism.....	13
1.5.8 ZnO kile teke	14
1.5.9 Al kriitiline sisaldus keemiliselt pihustatud ZnO:Al kiles	15
2 Eksperimendi kirjeldus	17
2.1 Kemikaalid.....	17
2.2 Lahuste valmistamine	17
2.2.1 Isopropanool:vesi lahus	17
2.2.2 Etanool:vesi lahus.....	18
2.3 Substraatide töötlus.....	18
2.4 Pneumaatiline pihustussadestus	18
2.5 Ultrahelipihustussadestus.....	19
2.5.1 Pihuse tilga läbimõõt	21
2.5.2 Ultrahelipihustuse käigus ilmnenud tehnilised tõrked.....	22
2.6 Struktuuri ja faasi koostise analüüs	22
2.7 Optiliste omaduste analüüs	23

2.7.1	Kile paksuse määramine	23
2.7.2	Keelutsooni määramine	24
2.8	Elektriliste omaduste analüüs	25
2.9	Morfoloogia ja aine koostise analüüs	25
2.10	Töö eesmärgid.....	25
3	Tulemuste analüüs ja arutelu	26
3.1	Pneumaatilise pihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kiled.....	26
3.1.1	Al legerimismäära mõju ZnO:Al kilede füüsikalistele omadustele.....	26
3.1.2	Substraadi temperatuuri mõju ZnO:Al kilede füüsikalistele omadustele.	35
3.2	Ultrahelipihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kiled	41
3.2.1	Zn(ac) ₂ kasutamine ultrahelipihustuses	41
3.2.2	Al legerimismäära mõju Zn(acac) ₂ sadestatud ZnO:Al kilede füüsikalistele omadustele.....	43
3.2.3	ZnO:Al kile efektiivsus ZnO/CdS/CdTe päikesepaneeli elektrodkihina	50
	Kokkuvõte	51
	Summary.....	52
	Tänuavaldused.....	53
	Kasutatud kirjandus	54

Lühendite loetelu

D	Kristalliidi läbimõõt
EDS	Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia
E_g	Keelutsoon
n	Laengukandjate kontsentratsioon
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoopia
SFM	Spektrofotomeetria
ZnO:Al	Alumiiniumiga legeritud tsinkoksiid
T	Optiline koguläbilaskvus
T_s	Substraadi temperatuur
XRD	Röntgendifraktsioonanalüüs
γ	Pindpinevus
η	Dünaamiline viskoossus
μ	Laengukandjate liikuvus
ρ	Elektriline eritakistus

Sissejuhatus

Läbipaistvad pooljuhtelektroodid on viimaste aastakümnete jooksul leidnud laialdaselt rakendusi kõikvõimalikes valdkondades. Pooljuhttööstuses kasvab nõudlus odavate ja efektiivsete läbipaistvate pooljuhtelektroodide järele üha enam. Kõige levinumad läbipaistvad pooljuhtelektroodmaterjalid sisaldavad haruldasi elemente, mille maavarude kaevandamine muutub järjest kulukamaks. Seepärast on hakatud otsima odavamaid alternatiive, mis rahuldaks pooljuhttööstuses vajalikke kriteeriume. [1]

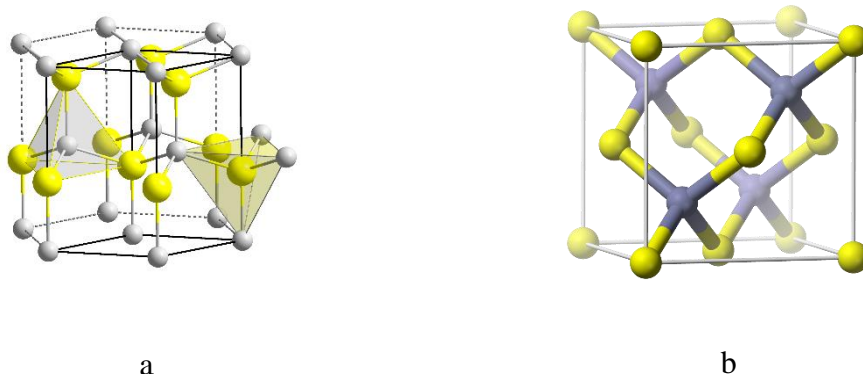
Suhteliselt odavate tootmiskulude, laia keelutsooni (3,3 eV), heade elektriliste ($\rho \sim 10^{-3} - 10^{-5} \Omega\text{cm}$) ja optiliste omaduste (koguläbilaskvus keskmiselt 80~90% nähtavas valguses) tõttu sobib n-tüüpi legeeritud ZnO asendada tööstusstandarditeks kujunenud $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), GaN ning teisigi läbipaistvaid pooljuhtelektroode enamikes rakendustes [1]–[4].

Tallinna Tehnikaülikooli Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratooriumi uurimisrühmal on pikaajaline ja põhjalik kogemus indiumiga legeeritud ZnO sadestamises keemilise pihustuse meetodil [5], [6]. Teadusprojekti raames on laboratooriumis leiduvate pihustussüsteemidega vaja uurida alumiiniumiga legeerimise mõju ZnO õhukestele kiledele, kuid senini pole eelmainitud laboratooriumis seda tehtud. Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratooriumi jaoks on tähtis töötada välja odav ja tõhus meetod hea elektrijuhtivuse ja optilise läbilaskvusega legeeritud ZnO kilede tootmiseks olemasoleva isehitatud pneumaatilise või ultrahelipihustussüsteemiga.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 ZnO omadused

Tsinkoksiid (ZnO) on loomuliku n-tüüpi juhtivusega II-VI rühma pooljuht, mis esineb looduses põhiliselt heksagonaalse vürtsiidi (vt. Joonis 1a) ja kuubilise sfaleriidi (vt. Joonis 1b) kujul [7], [8]. Vürtsiit on tavatingimustel stabiilsem ja levinum vorm. ZnO eeliseks on lai keelutsoon (3,3 eV), kõrge eksitoni sidumisenergia toatemperatuuril (60 meV) ja hea optiline läbilaskvus [2]. ZnO puuduseks on elektrijuhtivuse tugev sõltuvus temperatuurist hapniku kemisorptsiooni-desorptsiooni tõttu [2].



Joonis 1. a) vürtsiidi kristallstruktuur, b) sfaleriidi kristallstruktuur.

1.2 ZnO kilede kasutusala

Tööstuslikult rakendatavad õhukesekilelised läbipaistvad pooljuhteledroodid (amorfised või kristallilised) peavad olema väiksema elektrilise eritakistusega kui $10^{-3} \Omega\text{cm}$ (soovitavalt $10^{-5} \Omega\text{cm}$) ja nähtava valguse piirkonnas ($\sim 380\text{-}760 \text{ nm}$) läbi laskma keskmiselt üle 80% kiirgusest. Õhukeste läbipaistvate elektroodide laengukandjate kontsentratsioon peab seetõttu olema 10^{20} cm^{-3} suurusjärgus või kõrgem ja omama keelutsooni, mis on laiem kui $3\text{-}e\text{V}$. Nendele kriteeriumidele vastavad kõdnud pooljuhid ehk kõrge laengukandjate kontsentratsiooniga pooljuhid, mis käituvad metallilisemalt kui tavalised pooljuhid. Praktikas kasutatakse peamiselt n-tüüpi kõdnud pooljuhte, mille sekka kuulub ka ZnO. [1]

ITO püütakse asendada odavamate ja keskkonnasõbralikumate legeeritud ZnO õhukeste kiledega [7], [9]. Legeeritud ZnO õhuke si kilesid saab rakendada optiliselt läbipaistvate elektroodidena päikesepaneelides, vedelkristallkihtide kontaktidena, keskkonnasõbralike fotokatalüsaatoritena, akuelementides, sensoritena, optiliste kattekihtidena, valgustiirgavates diodides ning arvukates muudes rakendustes [9]–[11].

1.3 ZnO kilede legeerimine XIII rühma elementidega (B, Al, Ga, In)

Pooljuhttehnoloogias tähendab legeerimine võõraatomite (n-tüüpi ehk doonor- või p-tüüpi ehk aktseptorlisandite) sisestamist pooljuhti, et saada soovitava juhtivustüübiga materjal [12]. Tavaliselt legeeritakse ZnO n-tüüpi lisanditega aine loodusliku n-tüüpi elektrijuhtivuse eelsoodumuse tõttu.

Parimaid tulemusi optoelektrilistes omadustes saavutatakse üldiselt ZnO legeerimisel XIII ehk boori rühma elementidega (B, Al, Ga, In), mille ioonid annavad +3 oksüdatsiooniastme tõttu ZnO kristallvõresse ühe lisaelektroni iga Zn²⁺ iooni asendusega [2], [9], [13].

Boor on haruldane mittemetall (9 ppm maakoore massist), mida kasutatakse laialdaselt nii pooljuhttööstuses kui mujal [14]. Mitmed boori ühendid on kergsüttivad ja mürgised, mistõttu booriga legeeritakse harvemini kui teiste XIII rühma elementidega [14]. Keemilise pihustuse meetodil on viimastel aastatel sadestatud ZnO:B kilesid, millel on hea elektrijuhtivus ($\rho \sim 10^{-3}$ – 10^{-4} Ωcm) ja optiline läbilaskvus (80–90%) ja mille kristalliidid kasvavad eelistatult (002) tasandi suunas [2], [15].

Indium on haruldane metall (0,24 ppm maakoore massist), mida kasutatakse valdavalt pooljuhttööstuses ITO ja muude ühendite tootmiseks [9], [16]. Keemilise pihustuse meetodil on täheldatud, et indiumiga on XIII rühma elementidest ZnO kõige lihtsam legeerida, sest In³⁺ ja Zn²⁺ ioonraadiused on väga lähedased, vastavalt 80 ja 74 pm [16]. Indiumga legeeritud ZnO kiledel on suured terad (>100 nm), suurepärase optiline läbilaskvus (70–90%) ja elektrijuhtivus (10^{-4} Ωcm), kuigi kristalliitide eelistatud kasvusuund on aluse suhtes (101) tasandi suunas [6], [17]–[20].

Gallium on indiumist pisut odavam, kuid samuti haruldane metall (19 ppm maakoore massist), mille ühendite (GaN, GaAs) järele kasvab pooljuhitööstuses nõudlus järjest enam [16], [21]. Keemilise pihustuse meetodil sadestatud ZnO:Ga kilede kristalliidid kasvavad aluse suhtes eelistatult (002) tasandi sihis, kiledel on suurepärase optiline läbilaskvus (80-90%) ja elektrijuhtivus ($\rho \sim 10^{-3} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$) [22]–[25].

Alumiiniumi soolad on XIII rühma lõikes odavaimad ZnO legeerimiseks Al küllusliku saadavuse (8,3% maakoore massist), lihtsa käitlemise ja keskkonnasõbralikkuse tõttu [9], [16]. Keemilise pihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kilede läbilaskvus on 80-90%, eritakistus $1 - 2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ja kristalliitide eelistatud kasvusuund (002) või (101) tasandi sihis olenevalt Al sisaldusest kiles [9], [26]. Parimate ZnO:Al kilede elektrijuhtivus on suurusjärgu võrra kehvem boori, galliumi ja indiumiga legeerimisel saadud tulemustest. Alumiiniumiga legeerimisel takistab madala eritakistusega kilede sadestamist Al^{3+} ja Zn^{2+} ionraadiuste (54 ja 74 pm) erinevusest tulenev kristallvõre pingestumine ja terade kasvu pidurdumine [9].

1.4 ZnO kilede valmistamine

Legeerimata ja legeeritud ZnO õhukeste pooljuhtkilede tootmiseks kasutatakse palju erinevaid meetodeid, millest peamised on loetletud: magnetrontolmutamine, pulseeriv lasersadestus (*ingl. k. pulsed laser deposition, PLD*), keemiline aursadestus (*ingl. k. chemical vapor deposition, CVD*), aatomkihtsadestus (*ingl. k. atomic layer deposition, ALD*), keemiline vannsadestus (*ingl. k. chemical bath deposition, CBD*) ja keemiline pihustussadestus (*ingl. k. chemical spray deposition, CSD, chemical spray pyrolysis, CSP*) [11]. Käesolevas töös keskenduti keemilisele pihustussadestusele.

1.5 Keemiline pihustussadestus

Keemiline pihustussadestus on mitme eelisega lihtne ja efektiivne meetod, mida on viimase poole sajandi jooksul kasutatud õhukeste pooljuhtkilede sadestamiseks. Keemilise pihustuse teel sadestatakse hõlpsalt ja suures koguses okside, segaokside, binaarseid ja ternaarseid kalkogeeniide mitmete teiste ühendite seas. [27]

Pihustussadestuse peamised eelised võrreldes teiste eelnimetatud sadestusmeetoditega on järgmised [11], [27], [28]:

1. suutlikkus legerida paljude elementidega, lisades vastavat elementi sisaldavat ühendit, mis lahustub valitud lahustis ja laguneb kile kasvatamise temperatuuril, pihustatavasse lahusesse,
2. kergesti juhitav kile kasvukiirus ja paksus,
3. pole tarvis kasutada ala- ega ülerõhku,
4. suutlikkus sadestada kihilise või muutuva koostisega kilesid,
5. lai substraadi temperatuuri töövahemik,
6. substraadi ühtlane kuumutamine,
7. substraadi materjalil, mõõtmetel, kujul ja pinnaprofiilil pole erilisi piiranguid,
8. madalad töökulud,
9. võimalus protsessi sujuvalt liita tavaliste komplementaarsete metall-oksiid-pooljuhtide (CMOS) tootmisahelasse.

1.5.1 Meetodi kirjeldus

Pihustussadestus koosneb kolmest osast: lahuse dispergeerimine, pihuse transport ja lähteaine lagunemine [28]. Pihustussadestuses dispergeeritakse lähteaineid sisaldav vedelik pneumaatilisel, ultrahelitöötuse või elektrivälja mõjul peeneks uduks, mis juhitakse gaasivooga või muul viisil kuumale substraadile, et sadestada kilesid. Lahusti aurustub udu kandumisel kuuma aluse suunas. Samaaegselt laguneb lähteaine substraadile sadenedes termiliselt stabiilsemaks ühendiks. Igal pihustusviisil on omad eelised ja puudused [29]. Meetodite põhilised erinevused on esitatud alljärgnevas tabelis (vt. Tabel 1).

Tabel 1. Dispergeerimisviiside võrdlus.

Pihustusviis	Keskmine tilga diameeter, µm	Tilga suuruse jaotusvahemik	Kandegaasi kulu	Sadestumissaagis
Ultraheli	10-1000	keskmine	väike	keskmine - kõrge
Elektrostaatiline	<1-1000	kitsas	väike	madal - keskmine
Pneumaatiline	10-1000	lai	suur	kõrge

1.5.2 Pneumaatiline pihustus

Pneumaatilise pihustuse liikumapanevaks jõuks on kandegaasi voolamisest tekitatud rõhuvahe ja lahuse vedelikusamba hüdrostaatilise rõhu koosmõju. Peendispeersioon tekitatakse vedeliku suunamisel läbi düüsi, mis töötab Bernoulli efekti põhimõttel [30]. Düüsi sisediameetri kitsenedes kasvab järsult voo kiirus. Kiirelt voolav kandegaasi voog rebib peene vedeliku voo väikesteks tilkadeks, mis kanduvad gaasivoos substraadile.

1.5.3 Ultrahelipihustus

Ultrahelipihustuses tekitatakse piesokristallidest võnkeelementide – ostsillaatorite abil pihustatavas lahuses seisulained. Laineharjadelt eralduvad piisava võnkevõimsuse juures lahuse tilgad, mis transporditakse tavaliselt kandegaasiga kuumale alusele. Kõrgemal võnkesagedusel tekivad väiksema amplituudiga seisulained ja omakorda väiksemad tilgad. Väiksemate tilkade sadestamisel kattub alus ühtlasemalt ja tekib siledam kile. [28], [29], [31]–[33]

Pihuse tekkemehhanismi järgi jagatakse ultrahelipihustussüsteemid düüsipõhisteks ja sukeldatud süsteemideks. Sukeldatud süsteemide puuduseks võrreldes düüsipõhistega on piiratud viskoossusega lahuste pihustamine, eeliseks aeglasem ummistumine, kitsam tilkade suuruse jaotuskõver ja ühtlasem pihuse voog [29], [33].

1.5.4 Kile omadusi mõjutavad tehnoloogilised parameetrid

Kirjanduse andmeil on leitud, et põhiliselt mõjutavad pihustatud kilede füüsikalisi omadusi substraadi temperatuur (T_s), legerimismäär, lahuse koostis, sadestusaeg, kile kasvukiirus ja lähtesoolade füüsikalised-keemilised omadused [9], [34].

1.5.5 Lahusti valik

Madalmolekulaarsete alkoholide ja vee segude viskoossus, tihedus ja pindpinevus võivad koostisest sõltuvalt tugevalt kõikuda [30]. Väga viskoossed lahused ei pruugi selles pihustussüsteemis üldse pihustuda. Nimelt takistavad kõrge pindpinevus ja viskoossus tilkade eraldumist laineharjadelt [29]. Alifaatse ahela pikenedes väheneb alkoholide võime lahustuda vees polaarsuse vähenemise tõttu alates butanoolist [30], [35], [36].

Suurema molekulmassiga alkoholide ja vee segudes väheneb aururõhk, kasvavad viskoossuse, pindpinevuse, aurustumis- ja põlemistäpi väärtused [30]. Seetõttu sobivad selle katseseadme tööks antud reagentide korral ainult puhas vesi, metanool, etanool, propanool ja isopropanool. Propanooli mõlemal isomeeril on standardtingimustel etanoolist ligi kolm korda suurem viskoossus [37], mistõttu propanooli segusid kasutatakse ultrahelipihustuses harvem.

1.5.6 Lähteainete valik

Pihustussadestuse reagentid peavad lahustuma hästi valitud lahustis, lagunema teatud temperatuurivahemikus ja andma sobiva lagunemisprodukti [9], [27]. Pihustussadestuse iseärasusena avaldavad lähteained mõju sadestatud kile füüsikalise-keemiliste omadustele [38]. Tsingi sooladest on sobivate omadustega tsinkkloriid (ZnCl_2), tsinknitraat ($\text{Zn(NO}_3)_2$), tsinkatsetaat ($\text{Zn(OOCCH}_3)_2$) ja tsinkatsetüülatsetonaat ($\text{Zn(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) nii anhüidriidses kui hüdraatunud vormis [9].

Mõnedes töödes on sadestatud ZnO kilesid tsinkatsetaadi ja -kloriidi segust koos legeritava alumiiniumi soolaga ehk sisuliselt legeriti korruga Al ja Cl aatomitega, saades ühest tsingi soolast sadestatud kiledega võrreldes suuremad kristalliidid ja suurem laengukandjate liikuvus ning sellest tulenevalt parem elektrijuhtivus [39]–[41].

Alumiiniumkloriidi, -nitraati ja -atsetüülatsetonaati kasutatakse kõige sagedamini keemilise pihustuse meetodil ZnO:Al kilede sadestamiseks. Neid alumiiniumi sooli eelistatakse analoogselt tsingi sooladele nende odavuse, hea lahustuvuse ja sobiva lagunemistemperatuuri tõttu [27].

Käesoleva töö puhul otsustati tsinkatsetaadi, tsink- ja alumiiniumatsetüülatsetonaadi kasuks kergelt laguneva orgaanilise koostise, sobiva lagunemistemperatuuri, madala toksilisuse, suhtelise odavuse ja lihtsa käsitlemise tõttu [9], [39]. Tööstuses on neid kemikaale eelnimetatud omaduste tõttu masstootmises tunduvalt lihtsam kasutada, kuigi nende ühendite puudusena võib pooljuhtkilesse sadestuse käigus sattuda elektrijuhtivust ja optilist läbilaskvust vähendavat süsinikku [42].

Erinevate tsingi ja alumiiniumi soolade ja lahustite kombineerimisel on pihustussadestuse meetodil eelnevalt saavutatud ZnO:Al kiledes eritakistus 10^{-1} - 10^{-3} Ωcm ja 80-90%

optiline läbilaskvus [9]. Gómez et al. võrdlesid $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ põhiste kilede elektrilisi omadusi ning elektriliste mõõtmiste põhjal järeldati, et $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ kui $\text{ZnO}:\text{Al}$ lähteained on sisuliselt võrdsed [43]. Seo *et al.* väidavad, et $\text{Zn}(\text{acac})_2$ on elektrijuhtivuse poolest suurusjärgu võrra etem, kuid ei avaldanud katsetulemusi, mis kinnitaks nende seisukohta [26].

1.5.7 Pihuse sadestusmehhanism

Pneumaatiliselt, ultraheliga või elektrostaatiliselt disperseeritud pihus transporditakse substraadile. Piisavalt kõrgel temperatuuril aurustub tilgas sisalduv lahusti. Järelejäänud tahke aine klastrite suurus sõltub tilga algsest suurusest, mida väljendatakse diameetri kaudu. Mida väiksem tilga algne diameeter, seda väiksemad klastrid tekivad. Kile lähteainetest tekib vastaval lagunemistemperatuuril teradest koosnev tahke aine kile. [44]

Pneumaatilisel pihustamisel tekivad suurema keskmise diameetriga tilgad kui kõrgsageduslikul ultrahelipihustamisel (vt. Tabel 1). Seepärast on keeruline sadestada ultrahelisadestusega samal substraadi temperatuuril võrreldava koostisega kilesid.

Disperseeritud tilga kulgemist mõjutavad neli jõudu: gravitatsioonijõud, elektrivälja jõud, Stokes'i jõud ja termoforeetiline jõud [28], [45]. Elektrivälja jõud mõjutab elektriväljas pihustamisel osakeste kulgu mitu suurusjärku tugevamalt kui gravitatsioon, võimaldades pihustada nt kaldu või tagurpidi asuvale alusele. Stokes'i jõud on osakese ja ümbritseva fluidumi vahel tekkiv hõõrdejõud, mis aeglustab osakese kulgemist ümbritsevas keskkonnas.

Termoforeetiline jõud on temperatuurigradiendist sõltuv tõukejõud, mis aeglustab osakese lähenemist substraadile 5-7 mm kauguselt. Kuumemad gaasimolekulid põrkavad vastu tilka suurema kineetilise energiaga kui külmemad gaasimolekulid ja tõukavad tilga külmemasse ruumiossa [45]. Termoforeetiline jõud kujuneb põhiliseks osakese kulgu mõjutavaks jõuks substraadi temperatuuril 300-400 °C, mis on madalam kui kirjanduses valdavalt kasutatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ sadestustemperatuur (400-500°C, vt. Tabel 2).

Liiga suured tilgad kukuvad gravitatsioonijõu mõjul enne substraadile jõudmist. Kile kasvab substraadil asemel kuumal alusel. Liiga külmale alusele sadeneb lähteaine pulber. Liiga väikesed osakesed kanduvad konvektsioonivoogudega ventilatsiooni või sadenevad

substraadist eemal. Sobivate mõõtmetega osakeste fraktsioon sadeneb substraadile. [28], [45]

1.5.8 ZnO kile teke

Lähteainet sisaldavate pihuse tilkade kandumisel kuumale alusele aurustuvad madala keemistäpiga vee ja alkoholi molekulid, liikudes kandegaasi vooga süsteemist välja, jõudmata kuumale alusele ($P = 1 \text{ atm}$, etanool $78,4 \text{ }^\circ\text{C}$, isopropanool $82,5 \text{ }^\circ\text{C}$, vesi $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [30]). Viimasena hakkab lagunema nanoklastriteks taandunud lähteaine [11].

Tsinkatsetaathüdraadi lagunemine

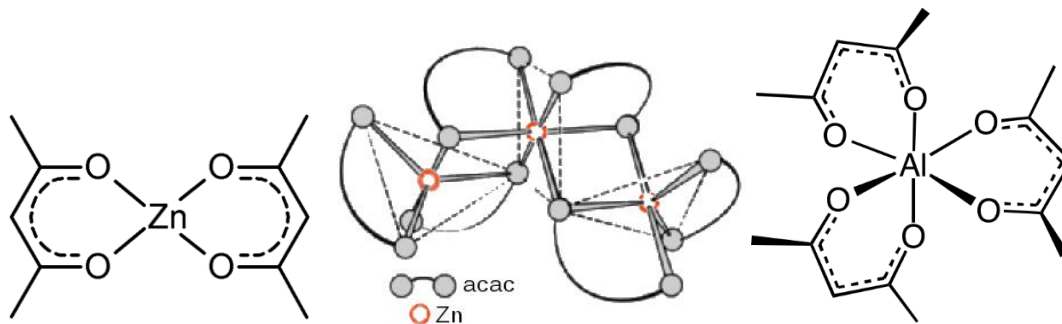
Atmosfäärirõhul eraldub tsinkatsetaathüdraadi kristallvesi $50\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$. Tsinkatsetaat sublimeerub $180\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ ja laguneb $237 \text{ }^\circ\text{C}$ ning substraadile jõudes tekib ZnO [39], [46], [47]. $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ laguproduktid on H_2O , ZnO, etaanhappe anhüdriid, etaanhape, atsetoon ja CO_2 [46].

Tsinkatsetüülatssetonaathüdraadi lagunemine

$\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on nelinurkse püramidaalse ja kolmnurkse bipüramidaalse konfiguratsiooniga ühend [8]. Anhüdriidne $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (vt. Joonis 2a) on trimeer $\text{Zn}_3(\text{acac})_6$, milles iga Zniooni ümbritseb viis või kuus hapniku aatomit moondunud kolmnurkses püramidaalses struktuuris (vt. Joonis 2a) [8], [48]. $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallvesi aurustub $63\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ [42]. $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sulamistemperatuur on $135\text{-}138 \text{ }^\circ\text{C}$ ja anhüdriidil $127 \text{ }^\circ\text{C}$ [49]. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ laguproduktid on samad, mis teistel metallatsetüülatssetonaatidel: 1-propanool, atsetoon, atsetüülatssetoon, CO, CO_2 , isopropüületanaat [48]. $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ laguneb $130 \text{ }^\circ\text{C}$ avatud keskkonnas $\text{Zn}_2(\text{ac})(\text{acac})_3$ [48]. $\text{Zn}_2(\text{ac})(\text{acac})_3$ lagunemisel tekib $\text{Zn}(\text{ac})_2$, millest tekib omakorda ZnO. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ võib laguneda ka teisteks vaheühenditeks.

Alumiiniumatsetüülatssetonaadi lagunemine

$\text{Al}(\text{acac})_3$ ei sisalda kristallvett, sest kolm bidentaatsset acac ligandi ümbritsevad Al aatomit täielikult, moodustades kelaatse rõnga (vt. Joonis 2c). $\text{Al}(\text{acac})_3$ sulamistemperatuur on $190\text{-}193 \text{ }^\circ\text{C}$ ja keemistemperatuur $315 \text{ }^\circ\text{C}$ [50]. Termiline lagunemine algab $220\text{-}230 \text{ }^\circ\text{C}$ vahemikus [51]. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ juures eraldub ~1 mool gaase 1 mooli $\text{Al}(\text{acac})_3$ kohta, millest valdav osa on atsetoon ja ülejäänud CO_2 [51]. $\text{Al}(\text{acac})_3$ laguprodukt on termiliselt stabiilne tahke dielektrik Al_2O_3 [16].



Joonis 2. a) $\text{Zn}(\text{acac})_2$ struktuur, b) $\text{Zn}_3(\text{acac})_6$ struktuur [8], c) $\text{Al}(\text{acac})_3$ struktuur.

1.5.9 Al kriitiline sisaldus keemiliselt pihustatud ZnO:Al kiles

ZnO:Al kilede parim juhtivus saavutatakse kriitilisel Al sisaldusel. Allpool kriitilist kontsentratsiooni jääb osa Zn^{2+} ioonidest ja ZnO kile võrevahelistest defektidest Al^{3+} ioonidega asendamata [9], [26]. Kriitilisel kontsentratsioonil on kasulikke asendusi kõige rohkem ja suurenenud laengukandjate kontsentratsiooni mõjul vähenenud teradevaheliste potentsiaalibarjääride tõttu on kilel madalaim võimalik takistus [9]. Ülekriitilisel kontsentratsioonil moodustuvad võres neutraalsed AlO_x defektid ja nõrgenenud korrapära tõttu tekivad defektid, mis käituvad laengukandjate püünisena [9], [13].

Kirjanduse andmeil on ultrahelipihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kilede füüsikalisi parameetreid uurinud $\text{Al}(\text{acac})_3$ ja $\text{Zn}(\text{ac})_2$ puhul 5 erinevat uurimisrühma [13], [39], [43], [52], [53], $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ja $\text{Al}(\text{acac})_3$ puhul 4 uurimisrühma [26], [43], [54], [55] (vt. Tabel 2).

Muiva *et al.* väidavad $\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud ZnO:Al kilede puhul, et $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ at% sisalduse kiles on vaid 4-9% väiksem kui lahuses [13]. Babu *et al.* mõõtsid EDS meetodil Al sisaldust $\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud ZnO:Al kiles (2-4 at% $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses), saades Al saagiseks keskmiselt 29% [54]. Xu *et al.* leidsid EDS meetodiga, et $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud ZnO:Al kiles on ligikaudu 88% algsest alumiiniumi kogusest [55]. Castañeda *et al.* mõõtsid Auger elektronspektroskoopia (AES) meetodil $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud ZnO:Al kiles keskmiseks Al saagiseks 62% (Al/Zn lahuses 1-5 at%). Nende tööde põhjal on $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ kriitiline sisaldus lahuses 2-4 at% ja kiles 0,9-1,9 at%.

Tabel 2. Kirjanduses keemilise ultrahelipihustuse meetodil Al(acac)₃ lisandiga sadestatud ZnO:Al kilede füüsikalised parameetrid ja pihustusprotsessi tehnoloogilised parameetrid.

Tehnoloogilised parameetrid				Füüsikalised parameetrid			
Zn ²⁺ sool	C _{Zn²⁺} , M	T _s , C ¹	Al/Zn lahuses, at% ²	Al/Zn kiles, at%	Al saagis, % ³	ρ, Ωcm	Viide
Zn(ac) ₂	0,2	475 (450-500)	3 (3)	-	-	0,02	[52]
Zn(ac) ₂ , 10% ZnCl ₂	0,02	400 (400)	2 (0-30)	-	-	0,005	[39]
Zn(ac) ₂	0,2	420 (420)	2 (0-10)	1,8	91-96	0,03	[13]
Zn(ac) ₂	0,2	475 (400, 475)	3 (2-4)	0,9	28-30	0,006	[53]
Zn(acac) ₂	0,2	500 (450-500)	3 (1-5)	1,9	62	0,03	[54]
Zn(acac) ₂	0,1	270 (200-350)	4 (0-10)	-	-	0,001	[26]
Zn(acac) ₂ , Zn(ac) ₂	0,4	475 (400-525)	3 (1-5)	-	-	0,03	[43]

¹ Optimaalne sadestustemperatuur, sulgudes uuritud vahemik.

² Kriitiline[Al]/[Zn] at% sisaldus lahuses, sulgudes uuritud vahemik.

³[Al]/[Zn] kiles ja[Al]/[Zn] lahuses suhe.

2 Eksperimendi kirjeldus

2.1 Kemikaalid

Legeerimata ja alumiiniumiga legeeritud ZnO kilede kasvatamiseks kasutati antud töös järgnevaid kemikaale: alumiiniumatsetüülatsenaat ($\text{Al}(\text{acac})_3$), tsinkatsetaathüdraat ($\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tsinkatsetüülatsenaathüdraat ($\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), etaanhape, etanool, isopropanool ja deioniseeritud vesi (vt. Tabel 3). $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ valiti ZnO:Al kilede sadestamiseks kirjanduse põhjal (vt. ptk. 1.5.6).

Tabel 3. Kasutatud kemikaalide andmed.

Reagent	Molekulaarvalem	Molekulmass, g/mol	Tootja	Puhtusaste, %
$\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$	281,61	Sigma-Aldrich	95 (w/w) ⁴
$\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	219,50	Sigma-Aldrich	99 (w/w)
$\text{Al}(\text{acac})_3$	$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	324,31	Sigma-Aldrich	99 (w/w)
Etaanhape	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,05	Sigma-Aldrich	99,8 (v/v) ⁵
Etanool	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	OÜ Estonian Spirit	96,6 (v/v)
Isopropanool	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,10	Sigma-Aldrich	99,5 (v/v)
Deioniseeritud vesi	H_2O	18,02	Merck Millipore	>18,2 MΩcm

2.2 Lahuste valmistamine

Töös kasutati lähteainete lahustamiseks etanooli ja isopropanooli segusid veega. Ultrahelipihustussadestuses kasutati pihustamise hõlbustamiseks ainult etanooli ja vee segusid. Kõigis katsetes oli Zn^{2+} kontsentratsioon lahuses 0,2 M.

2.2.1 Isopropanool:vesi lahus

$\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Al}(\text{acac})_3$ sisaldavale mahtkolvile lisati kolvi mahust 38% deioniseeritud vett ja 2% äädikhapet, et lahus stabiliseerida pH $5,1 \pm 0,1$ juures ja vältida $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sademe

⁴ (w/w) –massiprotsent.

⁵ (v/v) –mahuprotsent.

teket [56]. Lahust segati 50 °C juures lähteainete täieliku lahustumiseni, jahutati toatemperatuurini, lisati mõõtkriipsuni isopropanooli ja segati täiendavalt 10 min, et lahus ühtlustuks.

Zn(acac)₂ ja Al(acac)₃ puhul lisati 38% kolvi mahust deioniseeritud vett, 2% äädikhapet ja 60% isopropanooli ja segati temperatuuril 50 °C häguse sademe lahustumiseni.

2.2.2 Etanool:vesi lahus

Zn(ac)₂ ja Al(acac)₃ sisaldavasse mahtkolbi lisati tsinkatsetaadi lahustumiseks vajalikus suhtes deioniseeritud vett ja etanooli ning 2% kolvi mahust äädikhapet. Zn(acac)₂ ja Al(acac)₃ sisaldavasse mahtkolbi lisati 98% kolvi mahust etanooli ja 2% äädikhapet ning segati 30 minutit temperatuuril 50 °C.

2.3 Substraatide töötlus

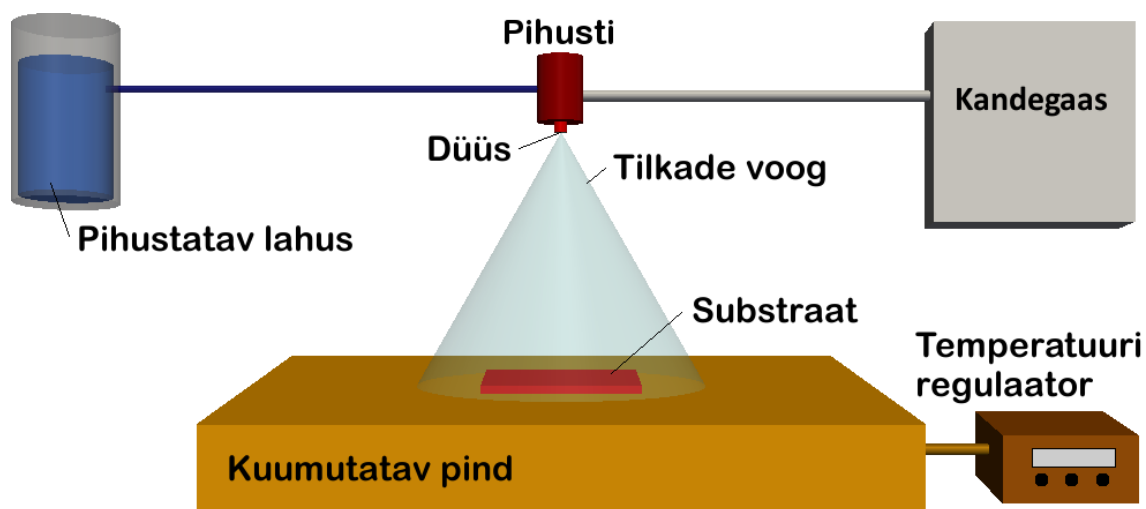
ZnO ja ZnO:Al kiled sadestati 15x25x1 mm Thermo Fisher Scientific soodaklaasist substraatidele. Substraate pesti esmalt deioniseeritud veega, seejärel etanooliga, loputati uuesti deioniseeritud veega ja sukeldati ~50 °C kontsentreeritud väävelhappesse 15 minutiks. Klaassubstraate pesti seejärel kaks korda deioniseeritud veega ja töödeldi 10 minutit ultrahelivannis deioniseeritud vees. Alused kuivatati vahetult enne sadestamist suruõhuga.

2.4 Pneumaatiline pihustussadestus

Keemilist pihustussadestust viidi läbi atmosfäärirõhul seadmel, mis koosneb kuumutatavast pinnast (tinavann), kuumutatava pinna temperatuuri automaatregulaatorist, jaotuslehtrist, kandegaasi ja vedelikku koondavast düüsisist ja kandegaasi, antud süsteemis suruõhu, sisendtorust.

Esmalt kuumutati tinavann kalibreeritud töötemperatuurile. Siis kalibreeriti pihusti kõrgus (22 cm) ja kaugus (25 cm) substraadist ning vedeliku langemisnurk (30°) tinavanni suhtes. Sadestamise eel asetati substraadid tinavanni. Kinnise kraaniga eralduslehtrisse valati pihustatav lahus. Düüsisist kõrgemal asuva jaotuslehtri vedelikusamba rõhk

(keskmiselt 4 cm H₂O) tagas lahuse ühtlase kulu sadestamise ajal. Kandegaasi (õhk) kulu oli 8 L/min, temperatuuri regulaatori täpsus ± 5 °C ja düüsi sisediaameeter 16 μ m.



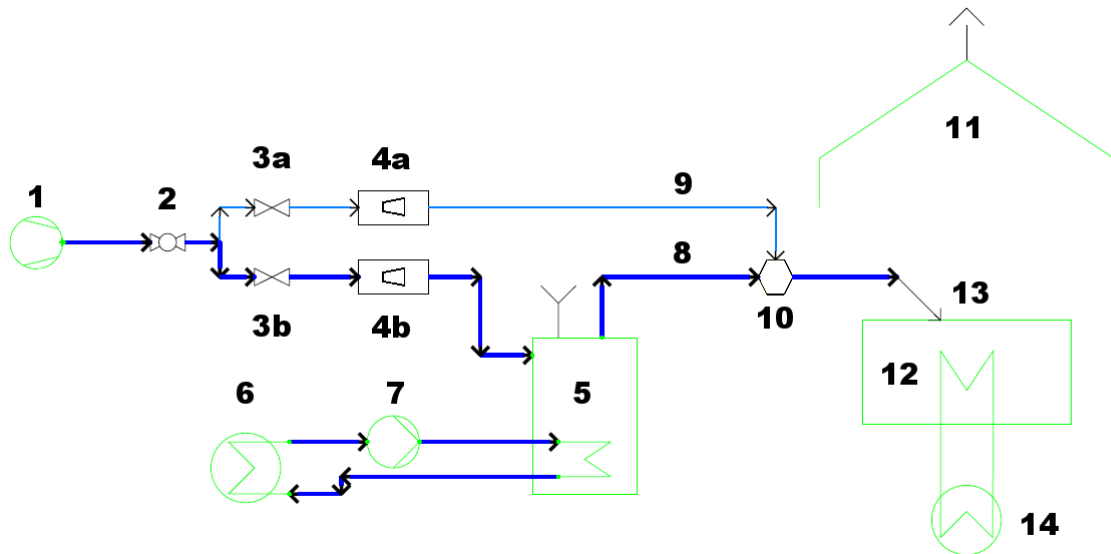
Joonis 3. Pneumaatilise pihustussüsteemi skeem [28].

2.5 Ultrahelipihustussadestus

Ultrahelipihustuse meetodil sadestati järgmiselt (vt. Joonis 4): suruõhugeneraatorist (1) kandus kandegaas (suruõhk) läbi kuulventiili (2). Seejärel jaotati kandegaasi voog kaheks: suunava kandegaasi kulu reguleeriti nõelventiiliga (3a) rotameetri (4a) näidu järgi väärtusele 1L/min ning peamise kandegaasi kulu reguleeriti nõelventiiliga (3b) rotameetri (4b) näidu järgi väärtusele 10L/min. Paagis (5) asuvat ultraheligeneraatorit jahutati destilleeritud vee tsirkuleerimisel läbi kraaniveega jahutatava soojusvaheti (6) mahtpumbaga (7).

Peamise kandegaasiga kandus paagis (5) töölahusest dispergeeritud pihus kulul $2,2 \pm 0,2$ ml/min $\varnothing 20 \times 2$ mm vinüülitoru (8) kaudu ventileeritavas tõmbekapis (11) kuumal alusel (12) asuvale substraadile (13), mille temperatuuri reguleeris termoregulaator (14) täpsusega ± 5 °C. Pihuse voo langemisnurka reguleeriti suunava kandegaasi mahtkulu kaudu läbi $\varnothing 2$ mm metalltoru, mille avaus oli kuumal aluse suhtes 45° nurga all ja 10 mm kõrgusel vinüülitoru (8) avausest. Torud (8) ja (9) olid ühendatud arvuti kaudu juhitava liikumismehhanismiga (10).

Liikumismehhanismi (10) mõjul liikusid pihuse ja suunava kandegaasi torud (8) ja (9) rõhtpinnal pihuse vooga ristisuunas edasi-tagasi ~20 mm/s 70 mm vahemikus ja pikisuunas edasi-tagasi ~0,6 mm/s 50 mm vahemikus, et substraat kattuks sadestatava ainega võimalikult ühtlaselt. Proovikatsete käigus leiti, et nende liikumiskiiruste juures kattub substraat kilega kõige ühtlasemalt, sest nähtav interferents kilede pinnal oli kõige nõrgem.



Joonis 4. Ultrahelipihustussüsteemi skeem.

Süsteemi tähtsaim parameeter on ultraheligeneraatori võnkesagedus [27], [29], [31], [32]. Kuus piesokristalli võnguvad sagedusel 1,7 MHz (koguvõimsus 200W), tekitades võnkeid, mis kanduvad läbi õhukese plastmembraani töölahusesse. Valdavalt kasutatakse ultrahelipihustusel madala võimsusega kõrgsageduslikke (1-3 MHz) ultraheligeneraatoreid mikromeetri suurusjärgus tilkade tekitamiseks [27], [29], [57].

Süsteemi töökindluse tagab jahutusvee vool läbi piesokristalle sisaldava generaatori, hoides ostsillaatoreid üle kuumenemast. Ultraheligeneraatori ostsillaatorite piisavalt intensiivsel võnkumisel eralduvad anumast tekkinud seisulainete otsast peened udupiisad [27], [28], [32], mis liiguvad kandegaasi voos läbi vinüülitoru (8) kuumale substraadile (13).

2.5.1 Pihuse tilga läbimõõt

Töös kasutati peamiselt isopropanool:vesi segu mahuvahekorras 3:2 ja aseotroopset etanool:vesi segu mahuvahekorras 966:34. Väikse osakaalu tõttu on 2% mahuosaga äädikhape ja lähtesoolad jäetud arvutustest välja ning segusid käsitletakse kahekomponentsetena. Praktikas mõjutavad lähteaine kontsentratsioon ja füüsikalise-keemilised omadused lahuse pihustatavust, seega - teadmata lahuse pindpinevust ja tihedust, saab alljärgnevate arvutuste põhjal omavahel võrrelda vaid lahuseid. Kirjandusest leitud kahekomponentsete segude andmed on järgmised [37]:

Tabel 4. Alkoholid ja vee segude omadused temperatuuril 20 °C [37].

Segu	Alkoholi mahuosa	$\rho_g, \text{kg/m}^3$	$\gamma, \text{N/m}$	$\eta, \text{Pa s}$
Vesi	0	1000	0,073	0,0010
Isopropanool:vesi	0,60	900	0,022	0,0031
Etanool:vesi	0,966	800	0,020	0,0012

Ultraheliga tekitatud lahuse tilga mediaanläbimõõdu ja generaatori võnkesageduse vahelise empiirilise seose leidis Lang 1962. aastal [31]:

$$D_t = 0,34 \cdot \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho_g f^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

kus 0,34 – keskmine tilga ja seisulaine kõrguse suhe, D_t - tilga mediaanläbimõõt [m], γ - pindpinevus õhu ja vedeliku piirpinnal [N/m], ρ_g - lahuse tihedus [kg/m³] ja f - võnkesagedus [Hz].

$$D_{t,vesi} = 0,34 \cdot \left(\frac{8\pi * 0,073}{1000 * (1,7 * 10^6)^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,92 \mu\text{m},$$

$$D_{t,isopropanool-vesi} = 0,34 \cdot \left(\frac{8\pi * 0,022}{900 * (1,7 * 10^6)^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,01 \mu\text{m},$$

$$D_{t,etanool-vesi} = 0,34 \cdot \left(\frac{8\pi * 0,020}{800 * (1,7 * 10^6)^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,04 \mu\text{m}$$

Arvutustest selgub, et tilga mediaanläbimõõt on mõlema alkoholisegu puhul väga sarnane (~2 µm), kuid vesilahuses peaaegu 1,5 korda suurem (2,92 µm). Seega tuleks kasutada alkoholi sisaldavaid lahuseid, et tekitada võimalikult peen udu. Töös kasutatud sukeldatud ultrahelisüsteemis tekitatud tilkade jaotuskõver pole teada, kuid suurim täheldatud veetilga läbimõõt on 10 µm, pneumaatilisel süsteemil 100 µm.

Praktikas avaldab viskoossus tugevat mõju vedeliku pihustatavusele [33], [58]. Etanool:vesi segu viskoossus on ligi kolm korda väiksem isopropanool:vesi segu viskoossusest, mistõttu sama generaatori võimsuse juures pihustub etanool:vesi segu kergemini. Lahustunud soola kontsentreerimisel suureneb lahuse viskoossus ja tihedus, raskendades pihustamist.

2.5.2 Ultrahelipihustuse käigus ilmnunud tehnilised tõrked

Zn(ac)₂ lahuseid pihustades sadeneb osa soolast pihustussüsteemi sisemusele, ummistades õhu sisse- ja väljavoolutoru. Zn(ac)₂ ei lahustu piisavalt alkoholides, seepärast tuleb pihustatavale lahusele lisada vett. 20 mahuprotsenti vett sisaldavas lahuses on Zn(ac)₂ maksimaalne praktiline kontsentratsioon ~ 0,2 M, sest Zn(ac)₂ on alkoholides vähelahustuv.

Antud generaatori võimsuse juures (200W) on ainuvõimalik Zn(ac)₂ lahuseid pihustada, hoides pihustusprotsessi käigus paagis oleva lahuse mahtu 15-30 ml vahemikus ja tõstes jahutusvee temperatuuri 20°C-35°C, et vähendada lahuse viskoossust. Kui paaki valada üle 30 ml Zn(ac)₂ lahust, siis ei suuda generaator udu tekitada. Suurenevad protsessi kestus ja kaod, sest viimane 5-10 ml igast 30 ml partiist ei pihustu ning paaki on tarvis tihemini puhastada.

2.6 Struktuuri ja faasi koostise analüüs

Kilede struktuur ja faasi koostis määrati röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD). XRD mõõtmisi teostati Rigaku Ultima IV pulberdifraktomeetril. Kiirgusallikaks oli Cu K_{α1} spektrijoon lainepikkusel $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ kiirenduspingel 40 kV ja voolutugevusel 40 mA. Mõõtmised teostati θ - 2θ meetodil 2θ vahemikus 25-60° sammuga 0,02°, kasutades ränist ribadetektorit D/teX Ultra. Mõõtmistulemusi töödeldi Rigaku PDXL v. 2 tarkvaraprogrammis.

Kristalliidi suurus määrati iga proovi intensiivseima difraktsioonipiigi järgi, kasutades Scherrer'i valemit [59]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta}, \quad (2)$$

kus λ - Cu $K_{\alpha 1}$ spektrijoon lainepikkusel $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, β - piigi laius poolkõrgusel (FWHM) radiaanides ja θ - Bragg'i difraktsiooninurk.

2.7 Optiliste omaduste analüüs

Kilede optilist koguläbilaskvus- ja kogupeegelduvusspektreid mõõdeti 300-2000 nm valguse lainepikkuse vahemikus integraalse sfääriga Jasco V-670 UV-VIS-NIR spektrofotomeetril. Koguläbilaskvust mõõdeti 1 mm paksuse võrdlusklaasi suhtes.

2.7.1 Kile paksuse määramine

ZnO:Al kilede paksus arvutati 400-700 nm lainepikkuse vahemikus SpectraManager II SpectraAnalysis programmis ZnO kile kogupeegelduvuse interferentsmaksimumide ja -miinimumide kaudu murdumisnäitaja väärtusel 2,0 [60]–[62] järgneva valemi kaudu [63], [64]:

$$d = \frac{m}{2\sqrt{(n^2 - \sin^2\theta)}} \cdot (\lambda_1^{-1} - \lambda_2^{-1})^{-1}, \quad (3)$$

kus d - kile paksus, m - interferentsi ekstreemumite arv spektri lainepikkuste vahemikus λ_1 kuni λ_2 , n - murdumisnäitaja ning θ - valguse langemisnurk.

Antud valemit on võimalik rakendada vähemalt 200 nm paksuste madala neelduvusega interferentsekreemumeid omavate kilede korral optilise keelutsooni piirkonnast suuremate lainepikkuste vahemikus [65]. Kilede optilised omadused sõltuvad suures osas pinna karedusest [66]. Spektrofotomeetriselt on keeruline täpselt määrata ZnO kilede paksust, sest aine murdumisnäitaja sõltub valguse lainepikkusest ja kile tihedusest/poorsusest [67]. ZnO:Al kilede murdumisnäitaja reaalosa erinev sõltuvus

lainepikkusest võimaldab kilede paksust spektrofotomeetriliselt määrata vaid hinnanguliselt [60], [61].

Kilede paksust võimaldab täpsemalt, kuid tunduvat väiksema ristlõikepindala pealt määrata skaneeriv elektronmikroskoopia. Seetõttu on mõlemad töös kasutatud meetodid vaid hinnangulised.

2.7.2 Keelutsooni määramine

Keelutsooni leidmiseks arvutatakse esmalt absorptsioonikoefitsient kogu mõõdetud spektri ulatuses järgmise valemi abil [62]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T}, \quad (4)$$

kus α - absorptsioonikoefitsient, t - kile paksus, T - kile optiline koguläbilaskvus vastaval lainepikkusel substraadi suhtes.

Keelutsooni väärtus leitakse Tauc'i graafikult, kus horisontaalteljel on kajastatud $h\nu$ ehk footoni energia (eV) ja vertikaalteljel $(\alpha h\nu)^{1/r}$, ekstrapoleerides lineaarse osa abstsisssteljega lõikumiseni. Konstandi r väärtus sõltub aine omadustest. Tsinkoksiidil kui otsese lubatud üleminekuga ainel on r väärtus 1/2. [68]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,8}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda}, \quad (5)$$

kus h - Plancki konstant, ν - valguse sagedus vaakumis, c - valguse kiirus vaakumis ja λ - valguse lainepikkus.

Absorptsioonikoefitsient on ZnO puhul seotud keelutsooni E_g väärtusega järgmiselt [68]:

$$\alpha = \frac{A\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu}, \quad (6)$$

kus α - absorptsioonikoefitsient, $h\nu$ - footoni energia ja A - suvaline konstant.

2.8 Elektriliste omaduste analüüs

Sadestatud kilede elektriliste parameetrite väärtusi määrati nelja sondi meetodil, kasutades MMR Tech'i Variable Temperature Hall süsteemi ja H50 komplekti. Mõõtmised teostati tavatingimustes Halli meetodil [69]. Uuritav ruudukujuline objekti osa eraldati ülejäänud proovist, kriipides klaasi sisse teemantnoaga neli ristuvat süvendit. Ruudu igasse nurka lisati väike tilk vedelat grafiiti, et tekitada parem kontakt proovi ja sondide vahel. Laengukandjate liikuvuse ja kontsentratsiooni mõõtmisel kasutati 0,64 T püsिमagnetit. Mõõtmiste käigus võeti arvesse spektrofotomeetriliselt määratud kilede individuaalne paksus.

2.9 Morfoloogia ja aine koostise analüüs

Kilede morfoloogilist analüüsi teostas skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) meetodil Optoelektronsete materjalide füüsika teaduslabori vanemteadur Valdek Mikli. Kiled kaeti enne SEM analüüsi 5 nm paksuse kullakihi. SEM analüüse viidi läbi Zeiss FEG-SEM Ultra-55 süsteemil (lahutusvõime 1 nm) ja energiadispersiivseid röntgenmikroanalüüse (EDS) Bruker Esprit 1.8 süsteemil. EDS analüüsi kaudu tuvastatakse uuritava objekti elementkoostis.

2.10 Töö eesmärgid

Käesoleva magistritöö eesmärgid on järgmised:

1. Töötada välja ultrahelipihustusseadme jaoks ZnO:Al kilede pihustamise tehnoloogia.
2. Võrrelda tsinkatsetaadi $Zn(ac)_2$ ja tsinkatsetüülatsetonaadi $Zn(acac)_2$ mõju pneumaatilise ja ultrahelipihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kilede füüsikalistele omadustele, kasutades legeriva aina alumiiniumatsetüülatsetonaati $Al(acac)_3$.

3 Tulemuste analüüs ja arutelu

Töös uuriti pneumaatilise ja ultrahelipihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kilede füüsikaliste omaduste sõltuvust lähtesoolast, lahuse koostisest, Al legerimismäärast ja substraadi temperatuurist. Legeerimismäär on selles töös defineeritud kui Al ja Zn kontsentratsioonide suhe (Al/Zn) aatomprotsentides (at%) pihustatavas lahuses.

3.1 Pneumaatilise pihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kiled

Pneumaatilise pihustuse meetodil sadestati ZnO:Al kilesid esialgu konstantsel temperatuuril, muutes [Al]/[Zn] at% suhet lahuses, seejärel sadestati kilesid konstantsel [Al]/[Zn] at% suhtel lahuses, muutes substraadi temperatuuri. Kiled sadestati pihustuskiirusel $3,0 \pm 0,5$ ml/min.

3.1.1 Al legerimismäära mõju ZnO:Al kilede füüsikalistele omadustele

Legeerimine mõjutab ZnO juhtivust kõige enam, seega uuriti esmalt legeerimismäära mõju pneumaatiliselt pihustatud ZnO:Al kilede füüsikalistele omadustele. ZnO:Al kiled sadestati substraadi temperatuuril $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9] 50 ml 0,2 M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest. Lahusti koosnes isopropanoolist, deioniseeritud veest ja etaanhapest mahuvahekorras 30:19:1. Legeerivaks ühendiks oli $\text{Al}(\text{acac})_3$, mille sisaldus lahuses oli [Al]/[Zn] järgi (edaspidi at% Al) 0, 1, 2, 3, 5, 7,5, 15 at%.

Struktuur

Röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD) uuriti Al legerimismäära mõju ZnO:Al kilede struktuurile ja koostisele. Röntgendifraktogrammide andmete järgi arvutas PDXL programm Scherrer'i valemiga (2) iga kile intensiivseima piigi järgi kristalliitide suuruse. Kõigis kiledes oli peamiseks faasiks heksagonaalse vürtsiidi vormis ZnO, mille röntgenkiire difraktsiooni peegeldused (100), (002), (101), (102) ja (110) tasapindadelt 2θ väärtustel $31,84^{\circ}$, $34,50^{\circ}$, $36,34^{\circ}$, $47,65^{\circ}$ ja $56,73^{\circ}$ vastavad ICDD referentskaardile PDF 01-075-0576. Pulbrile vastava referentskaardi järgi on kristallograafiliste orientatsioonide omavahelised suhted vastavalt 55,6:41,3:100:22,1:32,0.

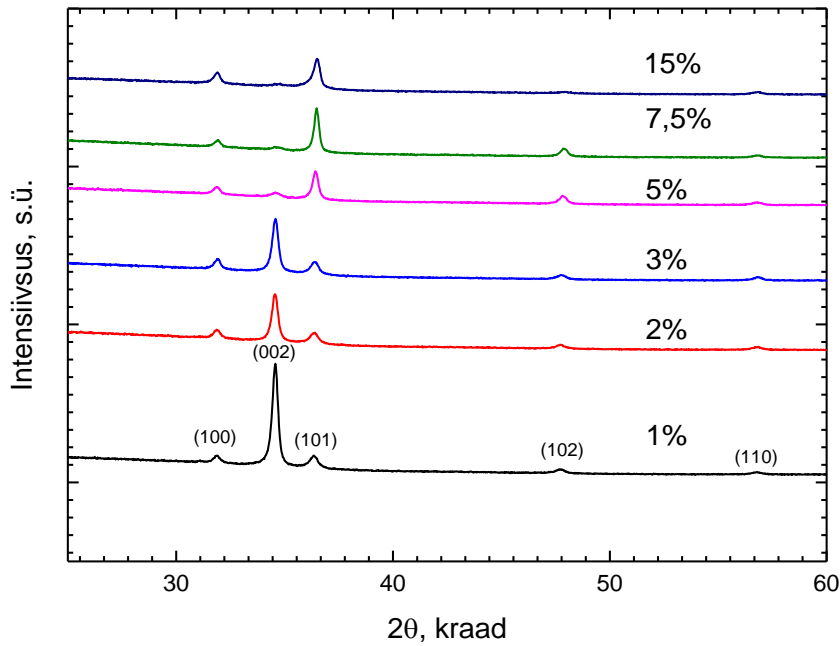
Kilede eelorientatsioon arvatati võrreldes ZnO pulbri referentskaardi vastavate piikide omavaheliste intensiivsuste suhteid kile piikide intensiivsuste vastavate suhetega järgmise valemiga [54]:

$$T_c(h\ k\ l) = \frac{[I(h\ k\ l)/I_r(h\ k\ l)]}{1/N \sum [I(h\ k\ l)/I_r(h\ k\ l)]} \quad (7)$$

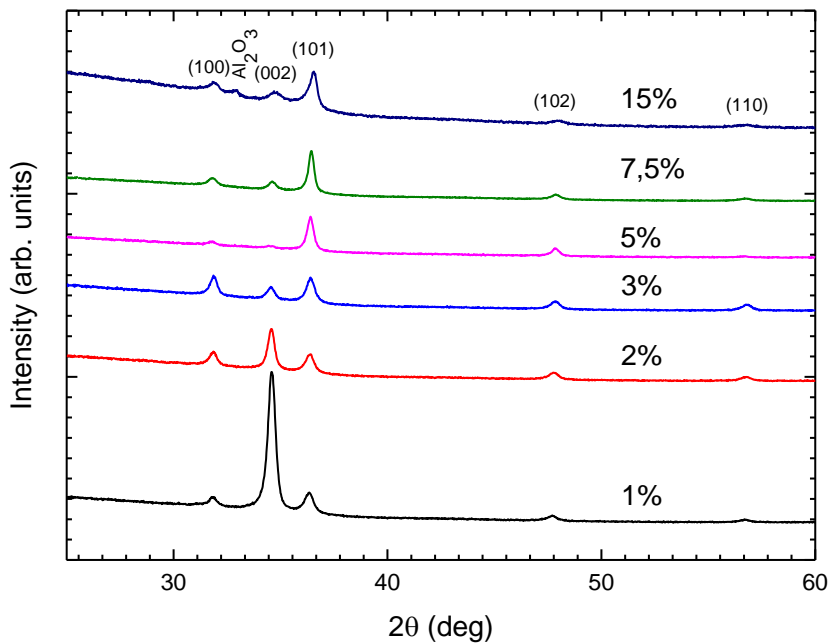
kus $T_c(h\ k\ l)$ – orientatsioonile vastava difraktsioonpiigi tekstuuri koefitsient, $I(h\ k\ l)$ - mõõdetud difraktsioonpiikide intensiivsused, N – tuvastatud piikide arv, $I_r(h\ k\ l)$ – referentsdifraktogrammi piikide suhtelised intensiivsused.

Zn(ac)₂ sadestatud 1-3 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kilede kristalliitidel oli eelistatud kasvusuunaks (002) tasand. 3-5 at% [Al]/[Zn] vahemikus lakkab kasv (002) tasandi suunas ja 5-15 at% Al sisaldusel kasvavad kristalliidid põhiliselt (101) tasandi suunas (vt. Joonis 5). Sarnaseid tähelepanekuid on teinud mitmed uurimisrühmad [9], [13], [41], [70]. Kristalliidi suurus on suhteliselt muutumatu 1-15 at% Al piirkonnas (26-36 nm, Tabel 5). Kirjanduse järgi väheneb kristalliidi suurus või püsib teatud vahemikus Al legeerimismäära kasvades [9]. Zn(ac)₂ katseseerias ei tuvastatud sekundaarsete faaside olemasolu ZnO:Al kiledes ühegi legeerimismäära juures.

Zn(acac)₂ sadestatud ZnO:Al kiledel on kristalliidid 1-15 at% (Al/Zn lahuses) vahemikus keskmiselt ~5 nm väiksemad (19-31 nm, vt. Tabel 5) kui Zn(ac)₂ sadestatud kiledel (26-36 nm). Laienenud ja madalamad piigid näitavad kristalliitide kahanemise trendi võrreldes Zn(ac)₂ sadestatud kiledega (vt. Joonis 5, Joonis 6). ZnO:Al kilede kristalliitide eelistatud kasvusuund nihkub (002) tasandilt (101) tasandile 2-3 at% (Al/Zn lahuses) vahemikus. 15 at% (Al/Zn lahuses) kile difraktogrammil avaldub nõrk Al₂O₃ faasi piik 2θ väärtusel 32,91°.



Joonis 5. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede röntgendifraktogrammid. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$. $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ suhe lahuses 0, 1, 2, 3, 5, 7,5, 15 at%. Lahusti koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.



Joonis 6. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede röntgendifraktogrammid. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{acac})_2$. $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ suhe lahuses 0, 1, 2, 3, 5, 7,5, 15 at%. Lahusti koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1

Legeerimata ZnO kiledel oli sõltumata lähteainest kristalliitide kasv eelistatult alusega paralleelse (002) tasandi suunas. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud legeerimata kilel olid ligikaudu 1,5 korda suuremad kristalliidid (58 nm) kui $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud kilel (40 nm) (vt. Tabel 5).

Tabel 5. Kristalliidi suurus T_s 400 °C 50 ml 0,2 M $Zn(ac)_2$ või $Zn(acac)_2$ lahusest sadestatud ZnO:Al kiledes. [Al]/[Zn] suhe lahuses: 0, 1, 2, 3, 5, 7,5, 15 at%.

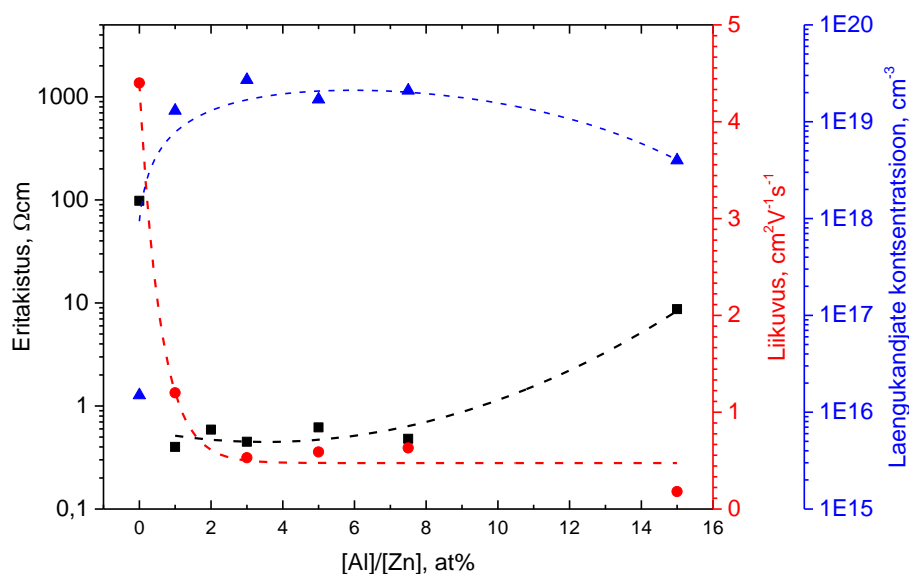
Lähteaine	$Zn(ac)_2$		$Zn(acac)_2$	
Al/Zn lahuses, at%	Eelisorientatsioon	D, nm	Eelisorientatsioon	D, nm
0	(002)	58	(002)	40
1	(002)	30	(002)	22
2	(002)	27	(002)	25
3	(002)	29	(101)	19
5	(101)	30	(101)	25
7,5	(101)	36	(101)	31
15	(101)	26	(101)	19

Elektrilised omadused

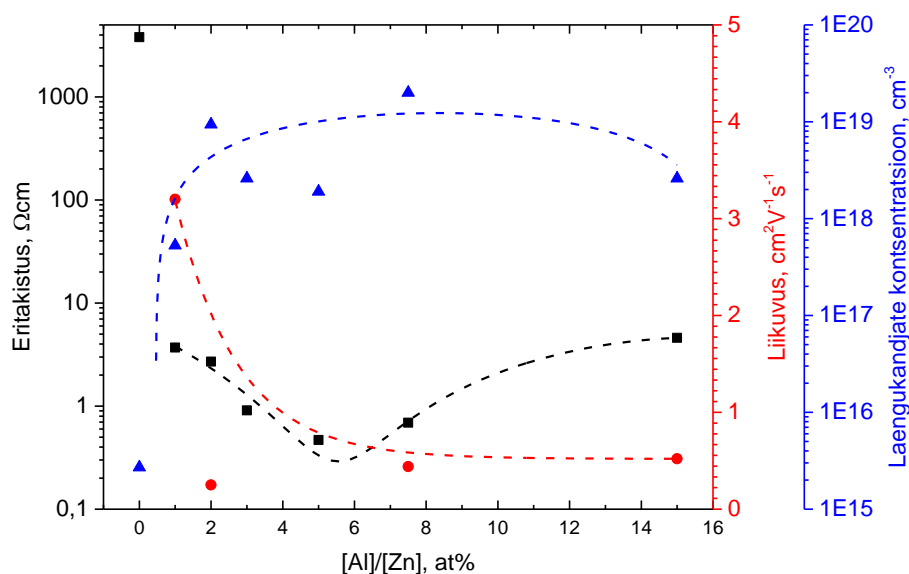
Kõigil ZnO:Al kiledel mõõdeti erijuhtivus, laengukandjate liikuvus ja kontsentratsioon. Laengukandjate kontsentratsiooni ja liikuvuse omavahelise seotuse ja kilede kõrgest takistusest tingitud elektrilise müra [71], [72] tõttu võib nende kahe parameetri mõõtmistulemustest järeldada vaid üldiseid suundumusi. Halli mõõtmistes täheldatud miinusmärk Halli konstandi ees kinnitab ZnO ja ZnO:Al kilede n-tüüpi pooljuhtivust, mis vastab kirjanduse andmetele [9], [73].

ZnO:Al kilede elektriline eritakistus on kuni 4 suurusjärku väiksem kui legeerimata ZnO kiledel (vt. Joonis 7, Joonis 8). Kummastki lähteainest sadestatud ZnO:Al kilede vähim eritakistus on ~0,4 Ωcm . $Zn(ac)_2$ puhul on eritakistus stabiilselt 1-7,5 at% (Al/Zn lahuses) ~0,5 Ωcm . $Zn(acac)_2$ korral väheneb eritakistus 4 Ωcm väärtuselt 1 at% (Al/Zn lahuses) juures miinimumväärtuseni 0,4 Ωcm 5 at% Al juures ja kasvab suurusjärgu võrra 15 at% [Al]/[Zn] lahusest sadestatud kiles.

Mõlemast lähteainest sadestatud ZnO:Al kilede laengukandjate liikuvus väheneb Al legeerimismäära kasvades ühe suurusjärgu võrra. Laengukandjate kontsentratsioon saavutab mõlemast lähteainest sadestatud ZnO:Al kiledes maksimumi $2E19\text{ cm}^{-3}$ 2-7,5 at% (Al/Zn lahuses) vahemikus, seejärel hakkab kahanema.



Joonis 7. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede elektriliste parameetrite sõltuvus legeerimismäärast. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$. $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ suhe lahuses 0, 1, 2, 3, 5, 7,5, 15 at%. Lahusti koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.



Joonis 8. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede elektriliste parameetrite sõltuvus legeerimismäärast. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$. $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ suhe lahuses 0, 1, 2, 3, 5, 7,5, 15 at%. Lahusti koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.

Gómez *et al.* võrdlesid $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mõju pneumaatiliselt pihustussadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede füüsikalistele omadustele. Madalaim eritakistus (0,02 Ωcm) saadi 2,5-3 at% $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ sisaldusega $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest või 3-5 at% $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ sisaldusega $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest pihustatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kiledes [43]. Erinevused elektrijuhtivuses võivad

olla tingitud teistsugustest pihustusparameetritest: isopropanooli asemel metanoolis lahustamisest ja T_s 400 °C asemel 475 °C juures pihustamisest.

Optilised omadused

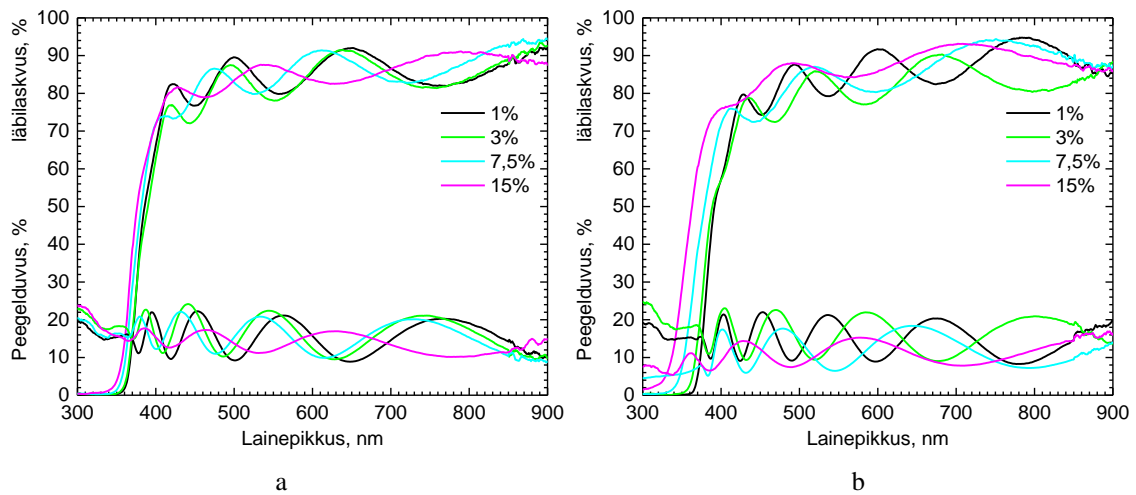
ZnO:Al kiledel, mis sadestati $Zn(ac)_2$ lahusest, on keskmine läbilaskvus 80-85% 400-800 nm lainepikkuse vahemikus (vt. Joonis 9a). 80% läbipaistvus on ZnO kilede puhul tavaline [34]. Interferentsi avaldumise tõttu võib väita, et kilede pind on suhteliselt sile ja kihid on sadestunud ühtlaselt [9].

$Zn(acac)_2$ sadestatud ZnO:Al kilede keskmine läbilaskvus on 80-85% samas lainepikkuse vahemikus (vt. Joonis 9b). Legeeritud kiledest on kõrgeim läbilaskvus (85%) ja madalaim peegelduvus (12%) 15 at% Al lahusest sadestatud kilel. Kile võib olla tihedam ja siledam võrreldes vähem legeeritud kiledel. Kilede paksuseks arvutati 530 ± 130 nm.

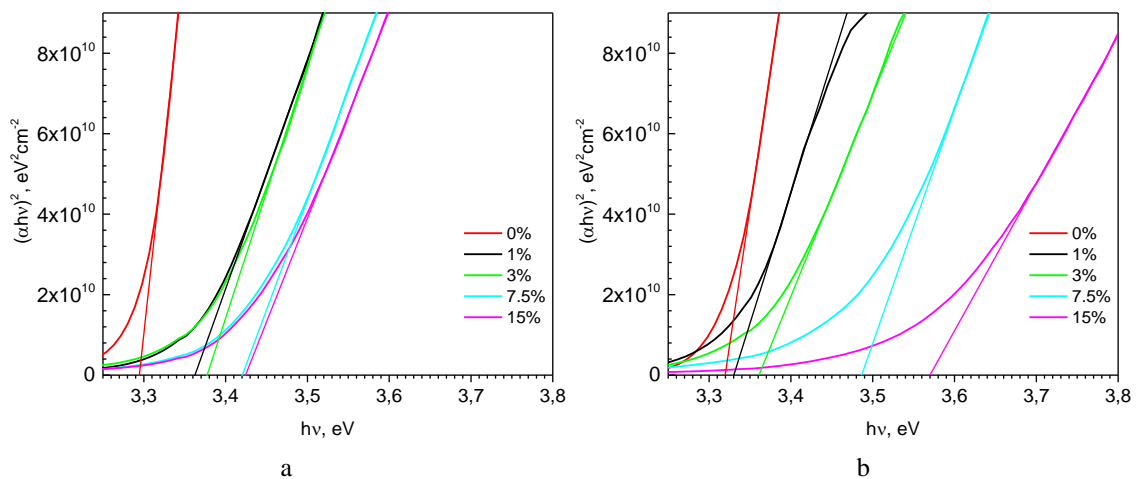
Keelutsooni väärtus kasvab $Zn(ac)_2$ sadestatud kiledel 0-15 at% (Al/Zn lahuses) vahemikus 3,29-3,42 eV (vt. Joonis 10a) ja $Zn(acac)_2$ korral 3,32-3,57 eV (vt. Joonis 10b). Kummastki lähteainest sadestatud 3 at% (Al/Zn lahuses) kilede E_g väärtused ($Zn(ac)_2$ -3,38 eV, $Zn(acac)_2$ -3,36 eV) sarnanevad Gómeze *et al.* saadud tulemustega T_s 425°C sadestatud kiledel ($Zn(ac)_2$ -3,40, $Zn(acac)_2$ -3,42 eV) [43]. $Zn(acac)_2$ kiledel on keelutsooni sininihe oluliselt suurem, mistõttu võib oletada, et neis on rohkem laia keelutsooniga (E_g 4,64-6,26 eV [74]) Al_2O_3 , millele viitab kristallilise Al_2O_3 faasi detekteerimine XRD-ga (vt. Joonis 6).

Üldiselt seostatakse keelutsooni laienemist Al legeerimise mõjul Bursteini-Mossi efektiga. Legeerimise mõjul suurenenud laengukandjate kontsentratsioon kergitab Fermi energianivoo juhtivustsooni, põhjustades keelutsooni laienemise. Efekt kehtib vaid juhul, kui ZnO:Al kile elektronide ja vakantside kontsentratsioon on üle Motti kriitilise taseme (10^{20} cm^{-3}). [9]

Uuritud kiledes on laengukandjate kontsentratsioon maksimaalselt $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, seega on keelutsooni laienemine tingitud Al_2O_3 faasi lisandumisest, mitte Bursteini-Mossi efektist.



Joonis 9. (a) $Zn(ac)_2$ või (b) $Zn(acac)_2$ lahusest sadestatud $ZnO:Al$ kilede spektrofotogrammide. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2M $Zn(ac)_2$ või $Zn(acac)_2$, $[Al]/[Zn]$ suhe lahuses 1, 3, 7,5, 15 at%. Lahusti koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.



Joonis 10. (a) $Zn(ac)_2$ või (b) $Zn(acac)_2$ lahusest sadestatud $ZnO:Al$ kilede $(\alpha hv)^2$ sõltuvus footoni energiast ($h\nu$). Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2M $Zn(ac)_2$ või $Zn(acac)_2$, $[Al]/[Zn]$ suhe lahuses 0, 1, 3, 7,5, 15 at%. Lahusti koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.

Morfoloogia ja elementanalüüs

Kirjandusest on teada, et ~66-100% alkoholi sisaldavast lahusest sadestatud $ZnO:Al$ kilede morfoloogia ei erine märkimisväärselt [34]. Ultrahelipihustussadestatud $ZnO:Al$ kilede morfoloogia võrdlemiseks sadestati pneumaatiliselt 0,2 M $Zn(acac)_2$ ja 0-7,5 at% $[Al]/[Zn]$ etanool:etaanhape 49:1 lahusest sadestatud kiled, mida uuriti SEM ja EDX analüüsiga. Sadestatud kilede elektrilised, optilised omadused ja struktuur ei erine oluliselt antud töös 30:19:1 isopropanool:vesi:etaanhape lahusest sadestatud kilede omadustest.

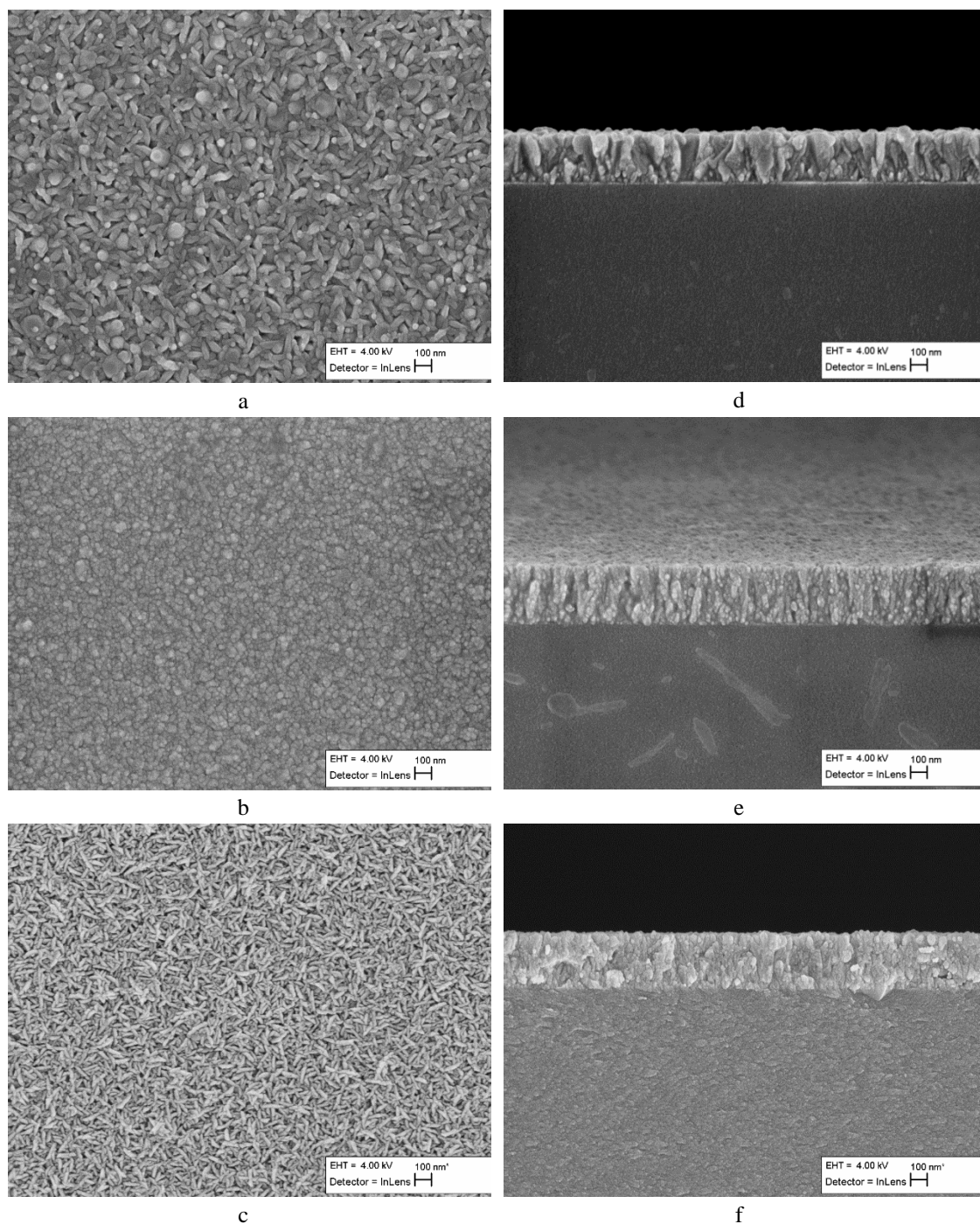
Legeerimata ZnO kile SEM pealtvaatel (vt. Joonis 11a) on näha, et legeerimata ZnO kile koosneb keskmiselt 100 nm läbimõõduga 30 nm laiustest piklikest teradest, mille vahel on tühimikud. Kirjanduses on täheldatud legeerimata kiledel sarnast morfoloogiat [75]–[78]. Kile ristlõikel (vt. Joonis 11d) on näha sambalaadsed kihilised moodustised kile paksuse ulatuses.

1 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kile pealtvaatel paistab, et kile pealispind koosneb väiksematest, kuid tihedamalt paiknevatest kerakujulistest teradest. Terade läbimõõt on valdavalt 20-50 nm. Sarnaseid struktuure on eelnevalt täheldanud mitmed uurimisrühmad [3], [9], [34], [79].

Joonis 11b on näha, et 1 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kile pealispind koosneb väiksematest, kuid tihedamalt paiknevatest kerakujulistest teradest. Keskmise tera läbimõõt on ligikaudu 20-40 nm. Kile ristlõikel (vt. Joonis 11e) on näha katkendlikud ja väiksemad sambalaadsed moodustised.

7,5 at% [Al]/[Zn] lahusest sadestatud ZnO:Al kile pealtvaatel (vt. Joonis 11c) paistavad dendriitsed moodustised, mille pikkus on ~100 nm ja laius 20-40 nm. Terad paiknevad hõredamalt kui 1 at% [Al]/[Zn]kilel. Ristlõikel (vt. Joonis 11f) on näha, et kile koosneb tihedalt paiknevatest ja legeerimata kilega võrreldes veelgi väiksematest sambalaadsetest moodustistest.

EDS analüüsiga ei saanud täpset Al sisaldust 0 ja 1 at% [Al]/[Zn]kiledes määrata, sest Al, Si, Na, O sisaldav klaasalus segas ~300 nm paksuste kilede koostise uurimist. 7,5 at% (Al/Zn lahuses) sisaldavast lahusest sadestatud ZnO:Al kile [Al]/[Zn] sisaldus oli 5,9 at% ehk Al saagis oli 79%, mis on mõnevõrra madalam kui Muiva *et al.* saadud 91-95% saagis (vt. Tabel 2).



Joonis 11. Pneumaatiliselt $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede SEM pildid. T_s 400 °C. Lahuse koostis: 50 ml 0,2 M $\text{Zn}(\text{acac})_2$, etanool:etaanhape, 49:1. a) 0 at%, b) 1 at%, c) 7,5 at% [Al]/[Zn] lahuses ZnO:Al kilede pealtvaated ja d) 0 at%, e) 1 at%, f) 7,5 at% [Al]/[Zn] lahuses ZnO:Al kilede ristlõiked.

Al legerimismäära mõju kokkuvõte

XRD analüüsiga tuvastati, et sadestatud kiled on vürtsiidi vormis ZnO kiled. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud kilede kristallitide eelistatud kasvu suund muutub paralleelselt Al legerimismäära suurenemisega (002) tasandilt (101) tasandile enam kui 3 at% [Al]/[Zn]

sisaldusel lahuses ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ puhul rohkem kui 2 at% [Al]/[Zn] sisaldusel lahuses. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud 15 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kilel tuvastati XRD analüüsis kristallilise Al_2O_3 olemasolu.

Legeerimisel vähenes kilede eritakistus 2-3 suurusjärku, laengukandjate liikuvus vähenes 1 suurusjärgu võrra ja laengukandjate kontsentratsioon tõusis 3 suurusjärku (10^{16} - 10^{19} cm^{-3}). Mõlemast lähtesoolast sadestatud kilede eritakistuse sõltuvus legeerimismäärast on sarnane. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud kilede madalaim eritakistus 0,5 Ωcm saavutati legeerimismääral 1-7,5 at% (Al/Zn lahuses), $\text{Zn}(\text{acac})_2$ puhul vastavalt 0,5 Ωcm 3-7,5 at% vahemikus.

Al_2O_3 sisaldava lisafaasi teket $\text{Zn}(\text{acac})_2$ kilede legeerimisel on näha keelutsooni tugevast sininihkest ($\sim 3,33$ eV- $3,57$ eV). Keelutsooni nihkumine ei saa olla tingitud Bursteini-Mossi efektist, sest laengukandjate kontsentratsioon on liiga madal. Al sisalduse kasvamisel kiles vähenevad sambalaadsete aglomeraatide ja terade mõõtmed ning pinnamorfoloogia muutub.

3.1.2 Substraadi temperatuuri mõju ZnO:Al kilede füüsikalistele omadustele

ZnO:Al kiled sadestati substraadi temperatuuridel 275, 350, 400, 450 ja 500 °C 50 ml 0,2 M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest. Legeerivaks ühendiks oli $\text{Al}(\text{acac})_3$, mille sisaldus lahuses oli 7,5 at% Al/Zn. Lahusti koostis - isopropanool:vesi:etaanhape, 30:19:1. Sadestustemperatuuri mõju ZnO:Al kilede füüsikalistele parameetritele uuriti legeerimismääral 7,5 at% [Al]/[Zn] lahuses, sest sel väärtusel sadestati mõlema lähteainega suurima laengukandjate kontsentratsiooniga ja madalaima eritakistusega ZnO:Al kiled.

Struktuur

Substraadi temperatuuril 275 °C sadestatud kilede difraktsioonpiigid on mõlema ZnO lähteaine kasutamisel sarnased (vt. Joonis 12, Joonis 13), kuid oluliselt nõrgemad kui kõrgema sadestustemperatuuri puhul.

Tugevaimad peegeldused on (100) ja (101) tasandilt. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud ZnO kilede difraktsioonpiigid T_s 350-450 °C vahemikus on kõrgemad ja kitsamad kui $\text{Zn}(\text{acac})_2$

puhul ehk kristalliidid on suuremad (vt. Tabel 6). $\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud kiled on eelistatult kasvanud (101) tasandi suunas samas temperatuurivahemikus.

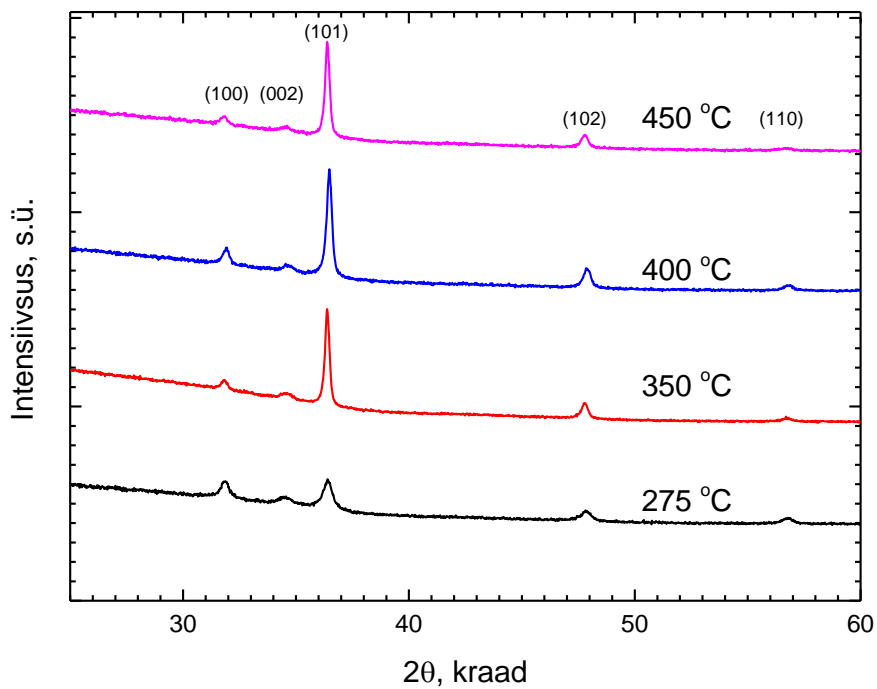
$\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede kristalliidid kasvavad eelistatult (101) tasandi suunas T_s 350-400 °C vahemikus. Kristallilisus väheneb kilede sadestamisel T_s 450 °C. PDXL programm tuvastas lähima vastena $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}_9$ (PDF No. 00-051-0037), mille difraktsioonpiigid peegelduvad (100), (002), (101), (102) ja (110) tasanditelt vastavalt 2θ väärtustel 31,65, 34,57, 36,37, 47,72 ja 56,72 kraadi.

Tabel 6. Kristalliidi suurus T_s 275, 350, 400, 450, 500 °C 50 ml 0,2 M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kiledes. Lahuse koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1. $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses: 7,5 at%.

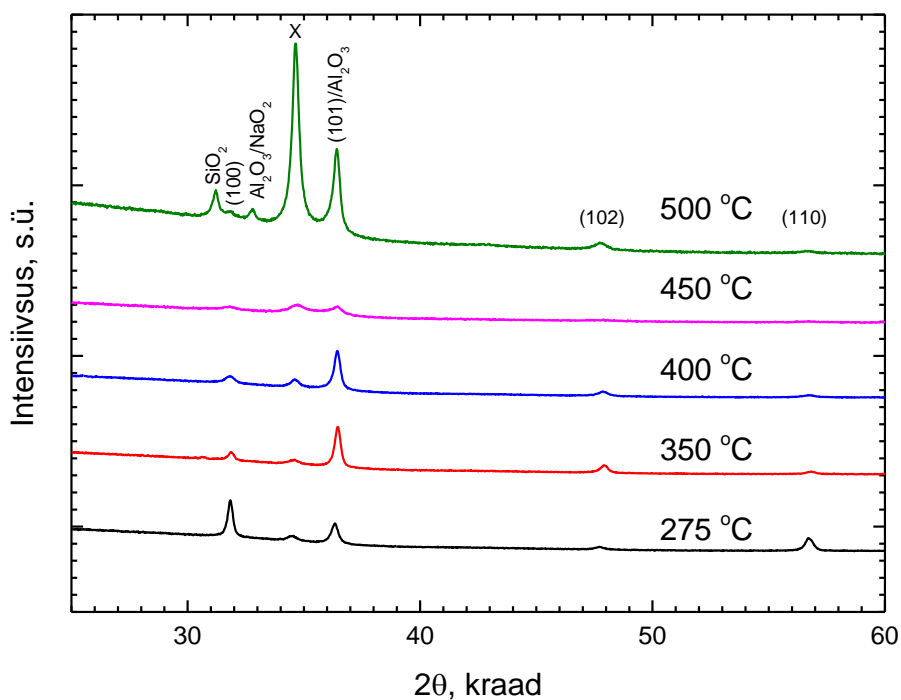
Lähteaine	$\text{Zn}(\text{ac})_2$		$\text{Zn}(\text{acac})_2$	
	Eelisorientatsioon	D, nm	Eelisorientatsioon	D, nm
275	(101)	18	(101)	28
350	(101)	46	(101)	32
400	(101)	36	(101)	31
450	(101)	44	(101)	9

Substraadi temperatuuril 500 °C sadestatud $\text{Zn}(\text{acac})_2$ kile struktuur on täielikult muutunud klaasalusest difundeerunud NaO_x , Al_2O_3 , SiO_2 mõjul (vt. Joonis 13). $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ei sobi antud katsetingimustes $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede sadestamiseks $T_s > 400$ °C. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ on kasutuskõlblik vähemalt kuni T_s 450 °C. Nende tähelepanekute põhjal võib öelda, et ZnO lähtesoola ja substraadi füüsikalised-keemilised omadused mõjutavad olulisel määral sadestatud kilede struktuuri ja piiravad sadestustingimusi.

$\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede kristalliidi suurus on T_s 275 °C 18 nm ja 350-450 °C vahemikus vähemalt kaks korda suurem – 36-46 nm (vt. Tabel 6). Liiga madalal temperatuuril sadestatud kiledes on lagunemata orgaanilisi osakesi [9], mis takistavad kristallitide kasvu (vt. Joonis 12). $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud kiledel on kristalliidi suurus ~30 nm T_s 275-500 °C, välja arvatud 450 °C, kus kristallilisus on teiste sadestustemperatuuridega võrreldes väga madal (vt. Joonis 13) ja kristalliidid on kolm korda väiksemad (vt. Tabel 6).



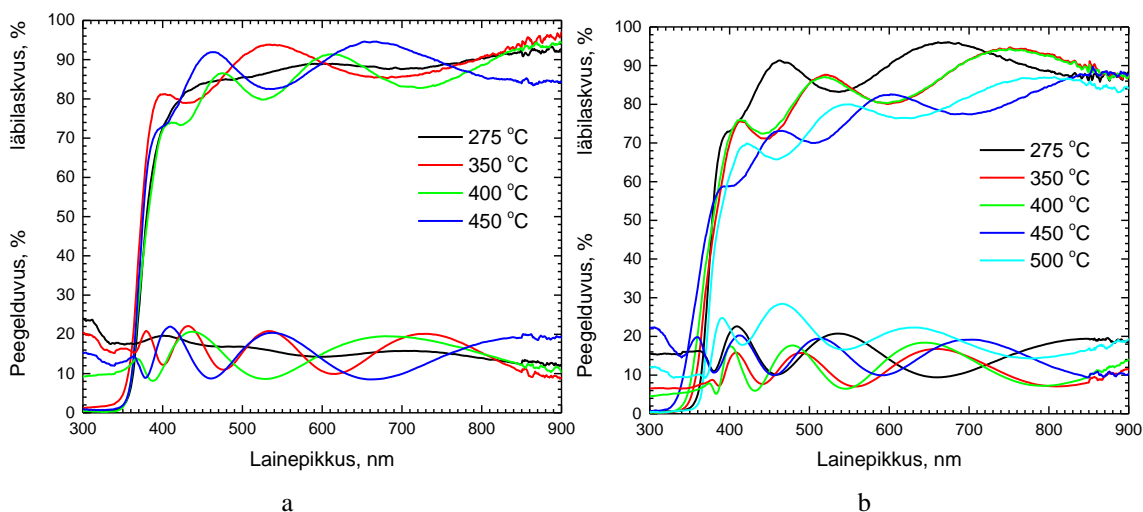
Joonis 12. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede röntgendifraktogrammid. Sadestusparameetrid: 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$, T_s 275, 350, 400, 450, 500 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses 7,5 at%. Lahuse koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.



Joonis 13. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede röntgendifraktogrammid. Sadestusparameetrid: 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$, T_s 275, 350, 400, 450, 500 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses 7,5 at%. Lahuse koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.

Optilised omadused

Zn(ac)₂ ja Zn(acac)₂ lahusest sadestatud ZnO:Al kiledel mõõdeti optilise läbilaskvuse ja peegelduvuse sõltuvus sadestustemperatuurist (vt. Joonis 14a,b). [Al]/[Zn] suhe lahuses oli 7,5 at%. Zn(ac)₂ sadestatud kilede läbipaistvus ega peegelduvus ei sõltu oluliselt sadestustemperatuurist (vt. Joonis 14a). Läbipaistvus 400-800 nm vahemikus on 85-90 %.

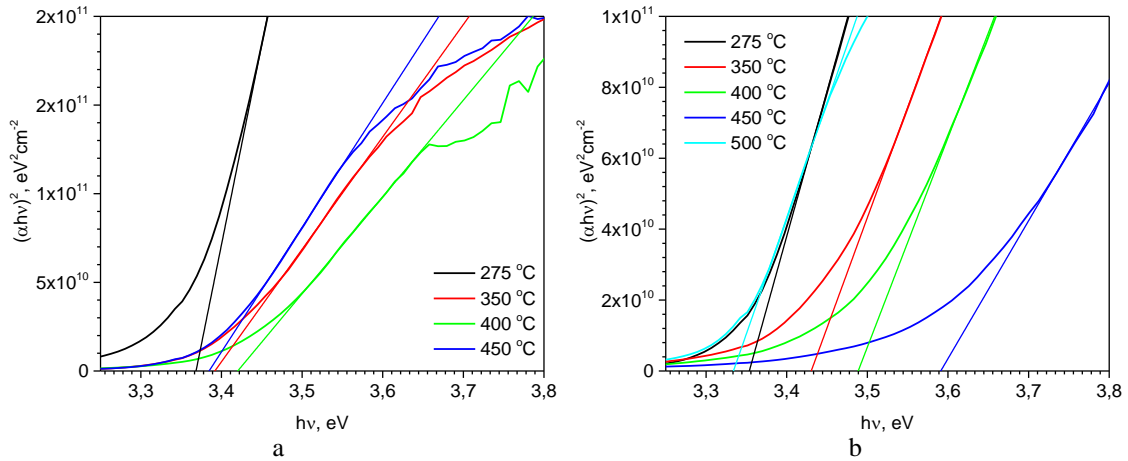


Joonis 14. (a) Zn(ac)₂ või (b) Zn(acac)₂ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede optilise läbilaskvuse ja peegelduvuse sõltuvus substraadi temperatuurist. Sadestusparameetrid: 50 ml 0,2M Zn(ac)₂ või Zn(acac)₂, T_s 275, 350, 400, 450, 500 °C, [Al]/[Zn] lahuses 7,5 at%. Lahuse koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.

Zn(ac)₂ T_s 275 °C sadestatud kilel ei avaldu interferentsekskreemumeid, järelikult on kile õhem või pealispind karedam [9]. Keelutsooni laius on vahemikus 3,37-3,42 eV sõltumata sadestustemperatuurist (vt. Joonis 15a).

Zn(acac)₂ sadestatud kilede läbilaskvus väheneb T_s tõustes – 275 °C juures sadestades 90%, 350-400 °C juures sadestades 85%, 450-500 °C juures sadestades <80% (vt. Joonis 14b) võib-olla Al₂O₃, SiO₂, NaO_x lisafaaside tekke, (vt. Joonis 13) ja morfoloogia muutuse tõttu.

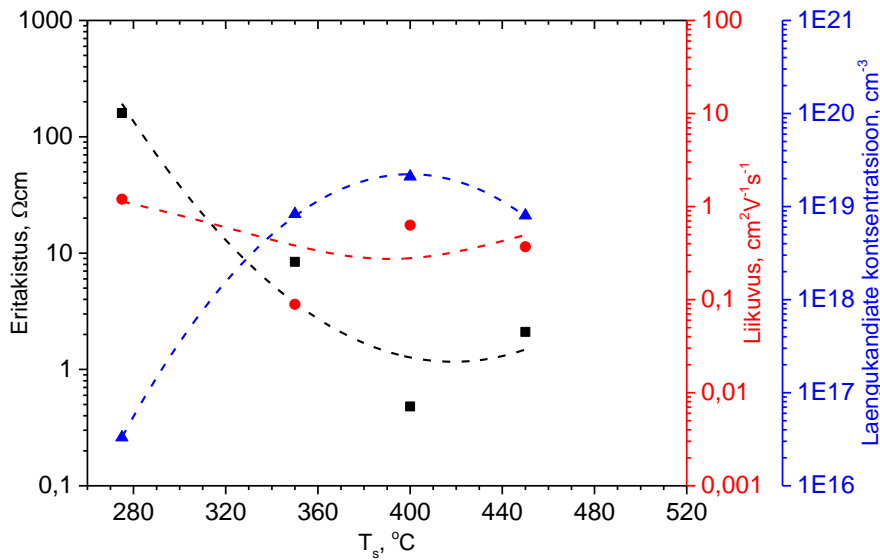
ZnO:Al keelutsoon laieneb T_s tõstmisel 275-450 °C 3,36-3,59 eV ja 500 °C langeb 3,33 eV väärtusele (vt. Joonis 15b). Zn(acac)₂ sadestatud ZnO:Al kilede keelutsooni sininihe ei ole tingitud Moss-Burstein efektist, vaid laia keelutsooniga Al₂O₃ sisalduvate faaside tekkest. T_s 500 °C sadestatud kilel langeb E_g väärtus tagasi 3,34 eV juurde. Põhjuse selgitamiseks on vaja teha lisauuringuid.



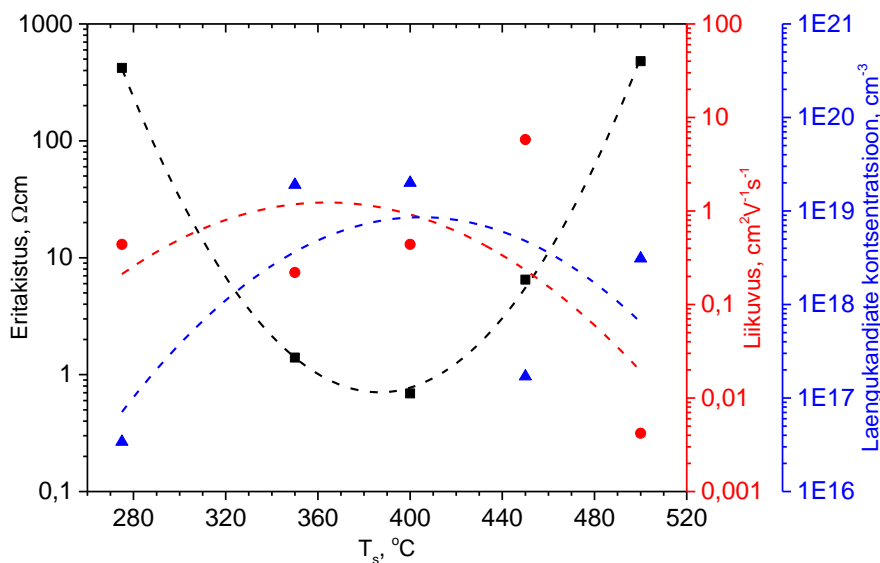
Joonis 15. (a) $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või (b) $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede $(\alpha h\nu)^2$ sõltuvus footoni energiast ($h\nu$). Sadestusparameetrid: 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$, T_s 275, 350, 400, 450, 500 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses 7,5 at%. Lahuse koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.

Elektrilised omadused

$\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede eritakistus ja laengukandjate tihedus muutuvad uuritud temperatuurivahemikus (275 °C-500 °C) paraboolselt (vt. Joonis 16, Joonis 17). Mõlemast ZnO lähteainest sadestati T_s 400 °C madalaima eritakistusega kiled (7,5 at% Al lahuses, 0.7 Ωcm $\text{Zn}(\text{acac})_2$, 0.5 Ωcm $\text{Zn}(\text{ac})_2$).



Joonis 16. $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede elektriliste parameetrite sõltuvus substraadi temperatuurist. Sadestusparameetrid: 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$, T_s 275, 350, 400, 450, 500 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses 7,5 at%. Lahuse koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.



Joonis 17. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede elektriliste parameetrite sõltuvus substraadi temperatuurist. Sadestusparameetrid: 50 ml 0,2M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ või $\text{Zn}(\text{acac})_2$, T_s 275, 350, 400, 450, 500 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses 7,5 at%. Lahuse koostis: isopropanool:vesi:etaanhape 30:19:1.

Kirjanduse andmeil on paljudes töodes leitud, et parim substraadi temperatuur $\text{ZnO}:\text{Al}$ sadestamiseks on 400 °C ümbruses [9], [34], [39]. Üldiselt on mõlemast lähteainest sadestatud kilede elektrilised omadused uuritud temperatuurivahemikus sarnased.

Substraadi temperatuuri mõju kokkuvõte

Kõigi (v.a $\text{Zn}(\text{acac})_2$, T_s 500°C) sadestatud kilede põhifaas on vürtsiidi tüüpi ZnO . $\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud kilede kristallilisus ei muutu T_s 350-450 °C vahemikus sadestatud kiledel. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud kilede faasi koostis muutub 450 °C juures ja 500 °C juures sadestatud kile koostises on tuvastatavad klaasalusest difundeerunud NaO_x , Al_2O_3 , SiO_2 olemasolu.

Substraadi temperatuuril ei ole tugevat mõju $\text{Zn}(\text{ac})_2$ sadestatud kilede läbilaskvusele, peegelduvusele ega keelutsoonile. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud kilede läbilaskvus kahaneb astmeliselt, mis võib olla tingitud Al_2O_3 sisaldavate faaside tekkest. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud kilede keelutsoon laieneb kuni T_s 450 °C, seejärel kitseneb. T_s mõjutab nii $\text{Zn}(\text{ac})_2$ kui $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud kilede elektrijuhtivust ühtmoodi. Optimaalne sadestustemperatuur on 400 °C ja mõlemat tüüpi kilede madalaim eritakistus on ~0,5 Ωcm .

3.2 Ultrahelipihustuse meetodil sadestatud ZnO:Al kiled

Pneumaatilise pihustussadestusega võrdluseks sadestati ultrahelipihustuse meetodil $Zn(ac)_2$ ja $Zn(acac)_2$ lahustest substraadi temperatuuril 400 °C ZnO:Al kiled. Uuriti $Zn(ac)_2$ lahuste pihustatavust ja sadestatud kilede füüsikaliste omaduste sõltuvust lahuse koostisest. Uuriti 90 ml 0,2M $Zn(acac)_2$ lahusest sadestatud 0-20 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kilede füüsikaliste omaduste sõltuvust Al legerimismäärast.

3.2.1 $Zn(ac)_2$ kasutamine ultrahelipihustuses

Antud süsteemis ei osutunud võimalikuks pihustada 0,2M $Zn(ac)_2$ lahuseid 0,2M $Zn(acac)_2$ lahustega võrreldaval määral. Tehnilisi tõrkeid käsitleti eksperimendi kirjelduses (vt. ptk 2.5.2). $Zn(ac)_2$ lahustub vees väga hästi, kuid ei lahustu alkoholides. Seetõttu tuli lahusele lisada vett. Töös uuriti erineva etanooli ja vee mahuvahekorraga $Zn(ac)_2$ lahuste pihustatavust. Etaanhapet (Ac) oli lahustis 2 mahuprotsenti. $Zn(ac)_2$ lahused, milles etanooli oli 30-70 mahuprotsenti, ei pihustunud.

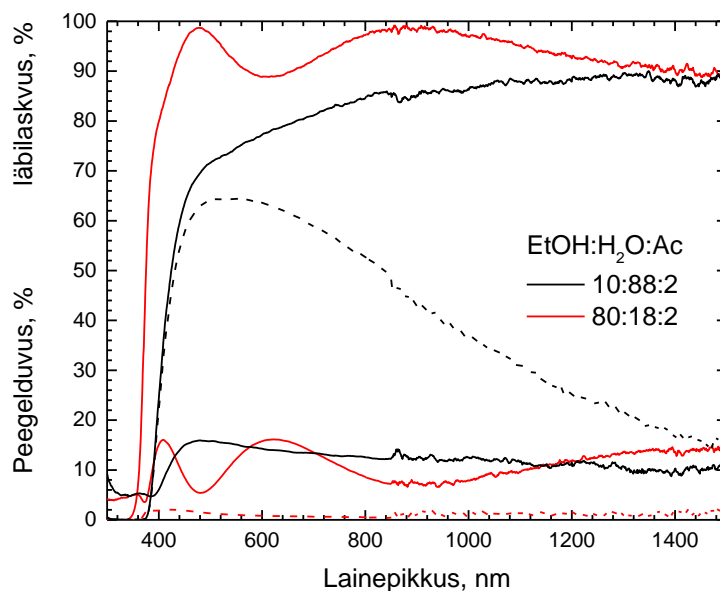
ZnO:Al kiled (XRD järgi vürtsiitne ZnO), mis sadestati 80:18:2 (EtOH, H₂O, Ac) lahusest, on tunduvalt õhemad (270 nm) kui 10:88:2 (EtOH, H₂O, Ac) lahusest sadestatud kiled (1900 nm), parema optilise läbilaskusega (96% vs 74%), kuid sama kehva elektrijuhtivusega (4-9 Ωcm) (vt. Tabel 7). Kristalliidi suurus on väiksem 80:18:2 (EtOH, H₂O, Ac) lahusest sadestatud kiledel (23 vs 30 nm). Lahuse koostise mõju sadestatud kilede struktuurile, morfoloogiale, optilistele ja elektrilistele omadustele on varemgi täheldatud [34]. Suurema alkoholisisaldusega lahuse pihustamisel laieneb keelutsoon 3,26-3,35 eV, paraneb ZnO:Al kile otsene optiline läbilaskvus ja väheneb hägusus (Joonis 18).

Tabel 7. $Zn(ac)_2$ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede füüsikalised omadused. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2 M $Zn(ac)_2$, 2 at% [Al]/[Zn] lahuses.

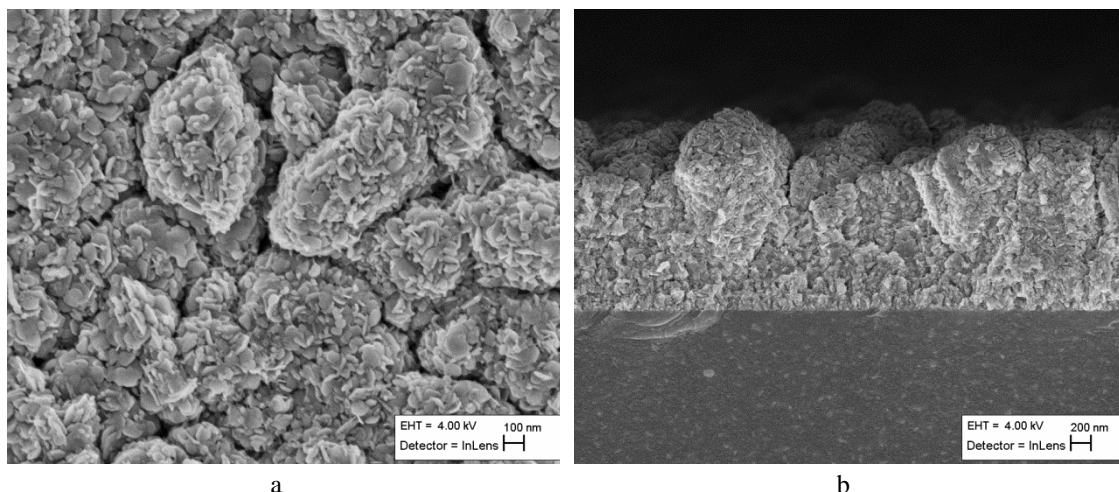
Lahusti koostis	Aeg, min	Paksus, nm		D, nm	Eelis-orientatsioon	E_g , eV	T, %	ρ , Ωcm
		SFM	SEM					
10:88:2	54	1900	1550	30	(0 0 2)	3,26	74	4
80:18:2	23	270		23	(0 0 2)	3,35	96	9

Optilised omadused ja morfoloogia

Tsinkatsetaadi vesilahusest sadestatud kile on hägune ja tumehalli värvusega (vt. Joonis 18). Spektrofotomeetriliselt mõõdetud kõrge hajuslääbilaskvus viitab poorsele ja ebahühtlasele pinnale. Tulemusi kinnitab SEM analüüs. ZnO:Al kile SEM pealtvaatel (vt. Joonis 19a) on näha korrapäratult paiknevad lamellid, mis on kaetud väiksemate heksagonaalsete teradega. Sarnaseid struktuure on saadud idukihile sadestatud ZnO:Al kiledes [80] või veerikka Zn(ac)₂ lahuse pihustamisel [34]. SEM ristlõikel (vt. Joonis 19b) on näha, et terade vahel on sügavad lõhed, kile pealispind on konarlik ja kile paksus kõigub 1000-2100 nm vahemikus. Kile pinnareljeef on ebahühtlane, poorne ja koosneb kuplikujulistest terade aglomeraatidest.



Joonis 18. Ultrahelipihustuse meetodil Zn(ac)₂ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede optilise peegelduvuse, kogulääbilaskvuse ja hajuslääbilaskvuse (punktiirjoon) sõltuvus lahuse koostisest. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2 M Zn(ac)₂, 2 at% [Al]/[Zn] lahuses. Lahuse koostis: etanool:vesi:etaanhape 10:88:2 ja 80:18:2.



Joonis 19. Ultrahelipihustuse meetodil $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kile SEM pealtvaade (a) ja ristlõige (b). Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 50 ml 0,2 M $\text{Zn}(\text{ac})_2$, 2 at% $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahuses. Lahuse koostis: etanool:vesi:etaanhape 10:88:2.

Tsinkatsetaadi kasutamise kokkuvõte

Pihustades veerikast lahust, sadenevad paksemad, kuid madalama läbilaskvusega hägused kiled. Pihustades valdavalt etanooli sisaldavat lahust, sadenevad läbipaistvad ja siledad, kuid väga õhukesed kiled. Tsinkatsetaati ei ole antud ultrahelipihustussüsteemis praktiline kasutada, sest lahused ei pihustu piisavalt hästi ja sadestatud kiledel on lahusti koostisest sõltumata madal elektrijuhtivus ($\rho > 4 \Omega\text{cm}$).

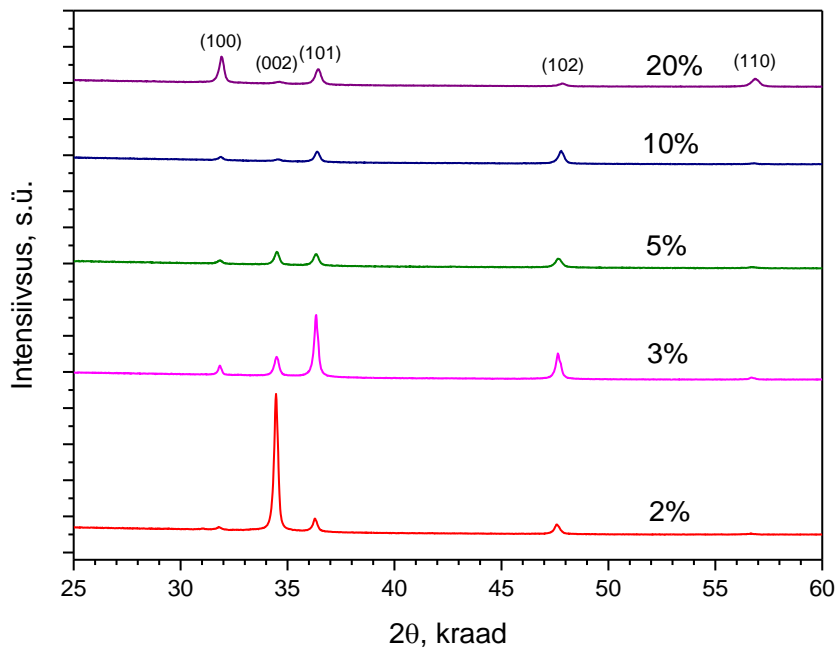
3.2.2 Al legerimismäära mõju $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede füüsikalistele omadustele

Tähtsaima muutujana uuriti Al legerimismäära mõju T_s 400 °C sadestatud $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede kristallstruktuurile, morfoloogiale, optilistele ja elektrilistele omadustele. $\text{ZnO}:\text{Al}$ kiled sadestati T_s 400 °C 0,2M $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ja $\text{Al}(\text{acac})_3$ 0-20 at% $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ lahusest. Lahustiks oli etanooli ja etaanhappe segu mahuvahekorras 49:1.

Struktuur

Kõigi $\text{ZnO}:\text{Al}$ kilede puhul tuvastati ainsa faasina vürtsiitne ZnO . Al sisalduse suurenedes üle 2,5 at% lahuses nihkub eelistatud kasvusuund (002) tasandilt esmalt 3 at% Al (101) tasandile, siis (102) tasandile 5 at% Al, uuesti (101) suunale 15 at% Al ja (100) tasandile 20 at% juures (vt. Joonis 20). Eelisorientatsiooni nihkumine (002) tasandilt (101) tasandile toimub sarnaselt pneumaatilise pihustusega enne 3 at% (Al/Zn lahuses) (vt. Joonis 6).

Kilede kristallilisus väheneb alumiiniumi lisandumisel. Kristalliitide mõõtmed on ~50 nm 0-3 at% Al vahemikus ja alumiiniumi edasisel lisandumisel vähenevad umbes 15 nm võrra, püüdes 31-37 nm vahemikus 5-20 at% [Al]/[Zn] sisaldusel lahuses (vt. Tabel 8).



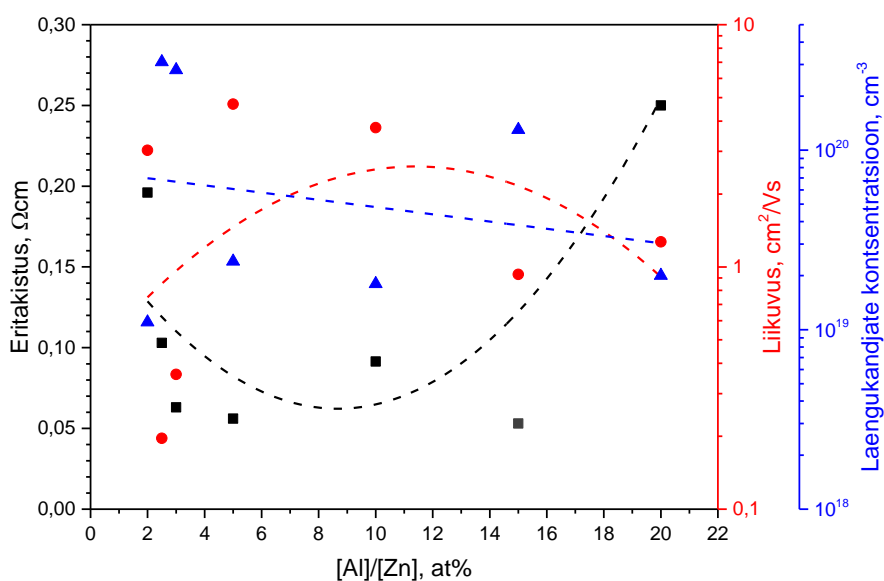
Joonis 20. Ultrahelipihustuse meetodil $Zn(acac)_2$ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede röntgendifraktogrammid. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 0,2 M $Zn(acac)_2$, 2, 3, 5, 10, 20 at% [Al]/[Zn] lahuses. Lahusti: etanool:etaanhape mahuvahekorras 49:1.

Tabel 8. Kristalliidi suurus ultrahelipihustuse meetodil $Zn(acac)_2$ lahusest sadestatud ZnO:Al kiledes sõltuvalt Al legeerimismäärast. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 90 ml 0,2 M $Zn(acac)_2$, 49:1 etanool:etaanhape [Al]/[Zn] lahuses 0-20 at%.

Al/Zn lahuses, at%	Eelisorientatsioon	D, nm
0	(0 0 2)	50
2	(0 0 2)	48
3	(1 0 1)	51
5	(1 0 2)	31
10	(1 0 2)	36
15	(1 0 1)	37
20	(1 0 0)	36

Elektrilised omadused

Alumiiniumiga legerimisel väheneb ZnO:Al kilede eritakistus ligi kolm suurusjärku: 0 at% [Al]/[Zn] lahuses – 25 Ωcm , 5 at% [Al]/[Zn] lahuses – 0,06 Ωcm (vt. Joonis 21). Minimaalne eritakistus (0,06 Ωcm) on 3-5 at% (Al/Zn lahuses) legeritud ZnO:Al kiledel sarnaselt pneumaatiliselt sadestatud kiledega (vt. Joonis 8). Laengukandjate liikuvus ja kontsentratsioon vähenevad Al legerimismäära suurenedes üle 5 at%, sest terade aglomeraatide suurus kahaneb (vt. Joonis 24). Kirjanduses on saavutatud eritakistus $10^2\text{-}10^3 \Omega\text{cm}$ nii $\text{Zn}(\text{ac})_2$ kui $\text{Zn}(\text{acac})_2$ legerimisel $\text{Al}(\text{acac})_3$ (vt. Tabel 2).



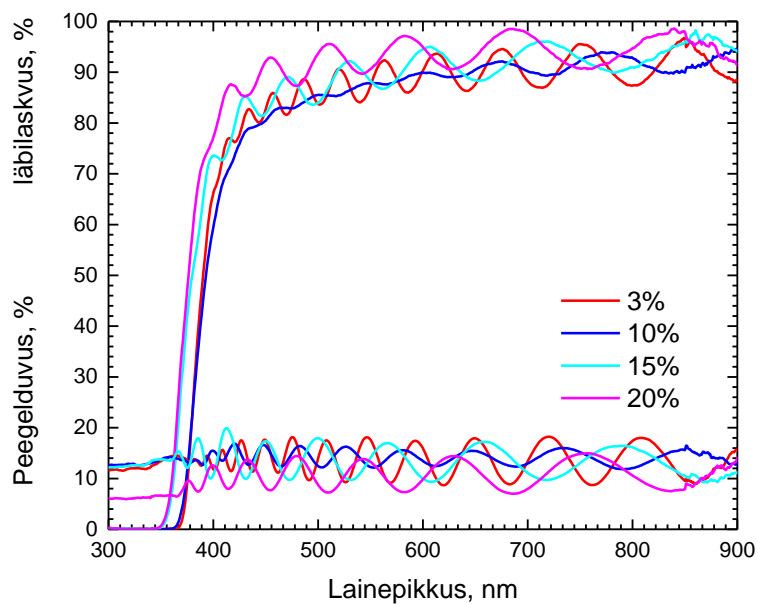
Joonis 21. Ultrahelipihustuse meetodil $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede elektriliste parameetrite sõltuvus Al sisaldusest lahuses. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 0,2 M $\text{Zn}(\text{acac})_2$, 2, 2,5, 3, 5, 10, 15, 20 at% [Al]/[Zn] lahuses. Lahusti: etanool:etaanhape mahuvahekorras 49:1.

Optilised omadused

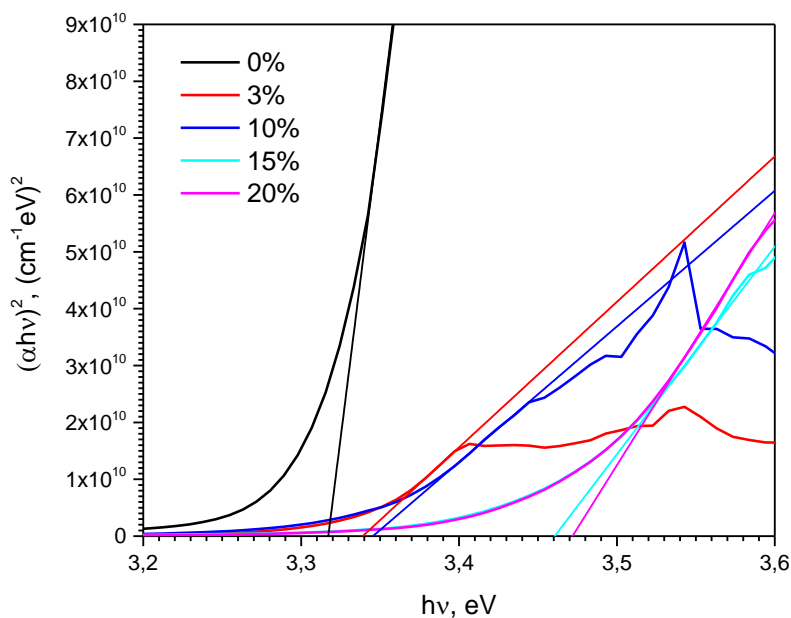
ZnO:Al kiled on nähtava valguse vahemikus hea läbilaskvusega (>80%) ja madala peegelduvusega (<20%), olenemata [Al]/[Zn] suhtest lähtelahuses. 20 at% Al ZnO:Al kilel on teiste kiledega võrreldes parem läbilaskvus nähtava valguse piirkonnas. Sadestatud kile on mõõdetud kiledest kõige õhem (1000 nm) ja võib olla siledaima pinnaga. Interferentspektreemumitest arvatud kilede paksus oli 1500 ± 500 nm.

Kiledel esineb Burstein-Mossi efekt, sest laengukandjate kontsentratsioon on üle Motti kriteeriumi ($n > 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, vt. Joonis 21). Keelutsoon laieneb Al legerimismäära suurenemisel. 0-10 at% (Al/Zn lahuses) puhul on kilede E_g 3,32-3,35 eV, 15-20 at%

vahemikus ~3,47 eV. Lisaks võib keelutsoon samaaegselt laieneda Al₂O₃ sisaldavate sekundaarsete faaside osakaalu suurenemise tõttu.



Joonis 22. Ultrahelipihustuse meetodil Zn(acac)₂ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede optilise lõibilaskvuse ja peegelduvuse sõltuvus Al sisaldusest lahuses. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 0,2 M Zn(acac)₂, 3, 10, 15, 20 at% [Al]/[Zn] lahuses. Lahusti: etanool:etaanhape mahuvahekorras 49:1.



Joonis 23. Ultrahelipihustuse meetodil Zn(acac)₂ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede $(\alpha hv)^2$ sõltuvus footoni energiast (hv). 0, 3, 10, 15 at% [Al]/[Zn] lahuses. Sadestusparameetrid: T_s 400 °C, 0,2 M Zn(acac)₂, 0, 3, 10, 15 at% [Al]/[Zn] lahuses. Lahusti: etanool:etaanhape mahuvahekorras 49:1.

Tulemused on võrreldavad pneumaatiliselt sadestatud kilede keelutsooni väärtustega (0-3 at% Al 3,32-3,36 eV, vt. Joonis 10b). Pneumaatilisel sadestamisel laieneb kilede keelutsoon legerimismäära suurenedes rohkem kui ultrahelipihustusel (15 at% [Al]/[Zn] lahuses, 3,57 vs 3,47 eV).

Morfoloogia ja elementanalüüs

2 at% Al ZnO:Al kile pealtvaatel (vt. Joonis 24a) on näha, et kile koosneb väikestest ümaratest helvestest (\varnothing 40-100 nm), mille kokkusulandumisel on moodustunud suuremad helbelised kogumid (100-500 nm). Ristlõike pildil (vt. Joonis 24e) paistavad kihilised sammastunud liitunud aglomeraadid (laius 50-500 nm, kõrgus kuni kile paksus). Kiles on lamedate helveste ühinemise tõttu suhteliselt väikesed poorid. Osa teradest on ühinenud suuremateks tükkideks (~600 nm), mis avalduvad kile ristlõike keskosas ühevärviliste piirkondadena.

3 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kile pealispind (vt. Joonis 24b) koosneb tihedalt asetsevatest ümmargustest gloobulitest. Aglomeraadid on väiksemad kui 2 at% Al kiles. Gloobulite väiksemate mõõtmete tõttu on kile pealispind ühtlasem. 3 at% Al ZnO:Al kile ristlõike pildil (Joonis 24f) on näha, et kile koosneb sambalaadselt kihistunud terade aglomeraatidest, mille vahel on lõhed. Kile kesk- ja ülaosas leidub piirkondi, kus esineb väga suurte mõõtmetega tihedaid terade aglomeraate (~500 nm), mille vahel asuvad poorsemad piirkonnad.

5 at% Al ZnO:Al kile pealtvaatel (vt. Joonis 24c) on näha aluse suhtes viltu kasvanud heksagonaalsetest plaatidest koosnevad püramidaalsed moodustised, mille läbimõõt on 50-300 nm. 5 at% Al ZnO:Al kile ristlõike pildil (vt. Joonis 24g) paistavad tihedalt kihistunud sambalaadsed moodustised kile paksuse ulatuses (~1 μ m). Suurtest aglomeraatidest moodustunud kiledes on vähem piirpindu ja poore, mistõttu madalaim eritakistus (0,06 Ω cm) ongi 5 at% Al ZnO:Al kilel.

10 at% Al ZnO:Al kile koosneb eelnevate kiledes võrreldes palju väiksematest kerakujulistest teradest (\varnothing 20-40 nm), mis on ühinenud dendriitideks (pikkus 100 nm, laius 20-40 nm), meenutades pneumaatiliselt sadestatud 7,5 at% Al lahuses kile pinna nõeljat morfoloogiat (vt. Joonis 11c). 10 at% Al ZnO:Al kile ristlõike pildil (vt. Joonis 24h) on näha, et sõltumata pealispinna morfoloogiast on kile kasvanud sambaliselt

substraadist alates. Üleminek plaatidelt dendriitidele toimub 1,8-2,9 at% [Al]/[Zn] sisaldusel kiles.

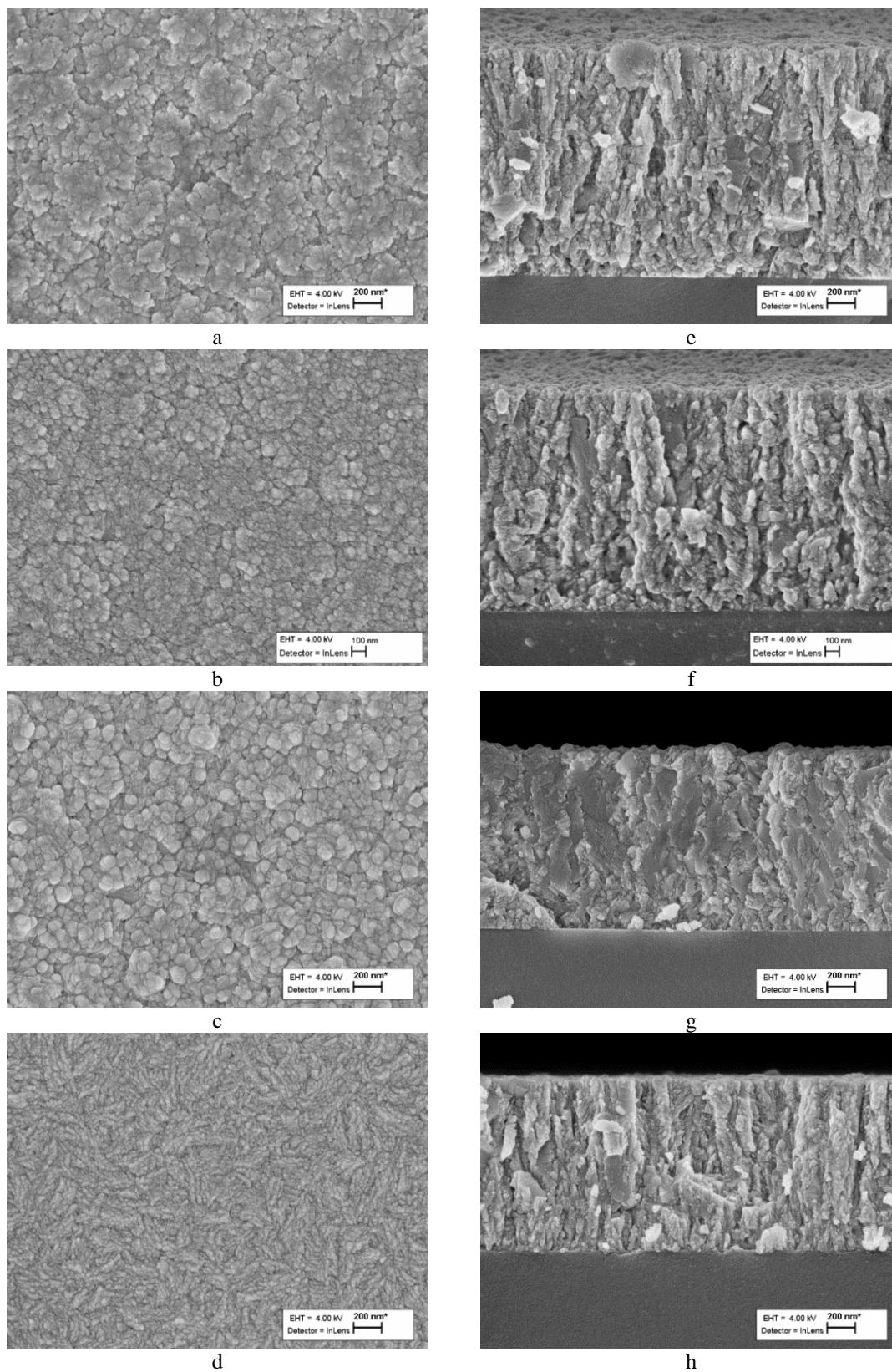
ZnO:Al kilede pealispinna morfoloogilised iseärasused, terade helbeline, kerakujuline, plaatjas ja dendriitne kuju sõltuvalt Al legerimismäärast on võrreldavad kirjanduses avaldatud andmetega [43], [55], [80].

EDS meetodil määrati ZnO:Al kiledes Al, Zn, O, Si, C at% sisaldus. C ja Si osakaal oli allpool määramispiiri, seega klaassubstraat ei avaldanud olulist mõju mõõtmistulemustele. [Al]/[Zn] suhe kiles on kõigi proovide puhul väiksem kui lahuses. Zn(acac)₂ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede [Al]/[Zn] suhe kiles võrreldes [Al]/[Zn] suhtega lahuses on 29-41 %, keskmiselt 35%.

Tabel 9. Zn(acac)₂ sadestatud ZnO:Al kilede EDS analüüsi tulemused. Sadestusparameetrid: T, 400 °C, 90 ml 0,2M Zn(acac)₂, 2, 3, 5, 10 at% [Al]/[Zn] lahuses. Lahusti: etanool:etaanhape, 49:1.

Al/Zn lahuses, at%	Al/Zn kiles, at%	Al saagis, %
2	0,72	36
3	1,2	41
5	1,8	35
10	2,9	29

Kõige suurem Al saagis on 3 at% [Al]/[Zn] lahusest sadestatud kilel (41%). Kilede eritakistus on madalaim 3-5 at% Al sisaldusega lahusest sadestatud kiledel (vt. Joonis 21). Seega võib kriitiline [Al]/[Zn] sisaldus ZnO:Al kiles olla 1,2-1,8 at% vahemikus. Kirjanduses on leitud, et Al(acac)₃ legerimisel on hea juhtivusega ZnO:Al kiledes kriitiline [Al]/[Zn] sisaldus kiles 0,9-1,8 at% (vt. Tabel 2). Käesoleva töö tulemused kattuvad suurel määral kirjandusallikates saadud tulemustega.



Joonis 24. SEM pildid T_s 400 °C 0,2 M $Zn(acac)_2$ sadestatud ZnO:Al kiledest. a) 2 at%, b) 3 at%, c) 5 at%, d) 10 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kilede pealtvaated, e) 2 at%, f) 3 at%, g) 5 at%, h) 10 at% Al ZnO:Al kilede ristlõiked.

Al legerimismäär mõju kokkuvõte

Kõigis uuritud kiledes detekteeriti XRD meetodil ainsa faasina vürtsiidi tüüpi ZnO. Üle 2,5 at% [Al]/[Zn] lahuses sadestatud ZnO:Al kiledes nihkub kristallitide eelistatud kasvusuund ZnO:Al kiledes (002) tasandilt teistele tasanditele. Kristallitide suurus väheneb legerimismäär kasvades üle 3 at% [Al]/[Zn] lahuses 50 nm-lt 35 nm-ni.

Keelutsooni laius suureneb 3,35-3,46 eV kui [Al]/[Zn] sisaldust lahuses suurendada 10-15 at%. Põhjuseks võib olla Al₂O₃ sisaldavate faaside osakaalu suurenemine sadestatud kiledes. Alumiiniumiga legerimisel paraneb ultrahelipihustuse meetodil Zn(acac)₂ sadestatud ZnO:Al kilede elektrijuhtivus ligi 3 suurusjärku. Madalaim eritakistus (0,06 Ωcm) on 3-5 at% (Al/Zn lahuses) ZnO:Al kiledel. [Al]/[Zn] sisaldus kiles on keskmiselt 35% [Al]/[Zn] sisaldusest pihustatavas lahuses.

3.2.3 ZnO:Al kile efektiivsus ZnO/CdS/CdTe päikesepaneeli elektroodkihina

Pärast lisakalibreerimisi sadestati 50 ml 0,2M Zn(acac)₂ lahusest (T_s 400°C, 5 at% [Al]/[Zn] lahuses; 49:1, etanool:etaanhape) 800 nm paksune ZnO:Al kile eritakistusega $8 \cdot 10^{-3}$ Ωcm. Sellele kilele sadestas keemiliste kiletehnoloogiate teaduslabori teadur Nicolae Spalatu CdS ja CdTe kihid, et valmistada päikesepaneel ZnO:Al/CdS/CdTe. Saadud päikesepaneeli efektiivsuse võrdluseks mõõdeti ka FTO/CdS/CdTe elemendi efektiivsus. ZnO:Al/CdS/CdTe elemendi efektiivsus oli 0,60% ja FTO/CdS/CdTe elemendi efektiivsus 10,5%. Tulemustest selgus, et ZnO:Al kile eritakistus peaks olema võrreldav FTO eritakistusega ($1 \cdot 10^{-4}$ Ωcm), et olla konkurentsivõimeline.

Kokkuvõte

Kasutatud kirjanduse andmetel on pneumaatilise ja ultrahelipihustuse meetoditel sadestatud ZnO:Al kilede puhul saavutatud 80-90% optiline läbilaskvus ja eritakistus 10^{-2} - 10^{-3} Ωcm .

Käesoleva töö katsete käigus selgus, et pneumaatilise pihustuse meetodil on $\text{Zn}(\text{ac})_2$ võimalik sadestada kõrge kristallilisusega ZnO:Al õhukesti kilesid isegi T_s 450°C, kuid $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ei saa kasutada üle T_s 400°C. Optiline läbilaskvus on mõlemast lähteainest mõlemal meetodil sadestatud kiledel keskmiselt 80~90% olenemata elektrijuhtivusest, Al legerimismäärast ja sadestustemperatuurist.

Substraadi temperatuur ja alumiiniumi legerimismäär mõjutavad $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest pneumaatiliselt sadestatud ZnO:Al kilede elektrilisi omadusi sarnaselt. Optimaalsetel tingimustel (T_s 400 °C, 3-7,5 at% [Al]/[Zn] lahuses) pneumaatilise pihustuse meetodil sadestatud kilede elektrijuhtivus on ligi suurusjärgu võrra kehvem (0,5 Ωcm) kui parimatel ultrahelipihustuse teel sadestatud kiledel (0,06 Ωcm , 3-5 at% [Al]/[Zn] lahuses). Ultrahelipihustuse meetodil ei olnud võimalik $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestada piisavalt hea elektrijuhtivusega ZnO:Al kilesid.

Pneumaatilise pihustuse meetodil $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud kilede keelutsoon laieneb nii substraadi temperatuuri kui Al legerimismäära suurendamisel rohkem kui $\text{Zn}(\text{ac})_2$ lahusest sadestatud kiledes. Põhjuseks võib olla XRD-analüüsis detekteeritud kristallilist Al_2O_3 sisaldava lisafaasi teke. Ultrahelipihustuse meetodil $\text{Zn}(\text{acac})_2$ lahusest sadestatud ZnO:Al kilede keelutsoon laieneb legerimismäära suurendamisel vähem kui pneumaatilise pihustuse korral.

Parima elektrijuhtivusega ZnO:Al kile kasutati elektrodkihina ZnO/CdS/CdTe päikesepaneelis, mille efektiivsus oli 0,60%. FTO/CdS/CdTe võrdlusobjekti efektiivsus oli 10,5%.

Käesolevas töös saavutati mõlemad püstitatud eesmärgid: osutus võimalikuks nii pneumaatilise kui ultrahelipihustuse meetodil sadestada läbipaistvaid ZnO:Al kilesid ja võrrelda $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mõju sadestatud kilede füüsikalistele omadustele. Sadestatud ZnO:Al kilede eritakistus ($\rho > 10^{-2}$ Ωcm) on läbipaistvate pooljuhtelektroodide rakendusteks siiski liiga suur.

Summary

According to literature ZnO:Al thin films deposited by pneumatic and ultrasonic spray deposition have yielded 80-90% transmittance and resistivity 10^{-2} - 10^{-3} Ωcm .

It was determined in this work that highly crystalline ZnO:Al thin films can be obtained from $\text{Zn}(\text{ac})_2$ by pneumatic spray deposition even at T_s 450°C, but $\text{Zn}(\text{acac})_2$ is not usable at T_s exceeding 400°C. The optical transmittance in ZnO:Al thin films deposited from either precursor by either spray method is on average 80-90% regardless of resistivity, Al doping and deposition temperature.

The effect of substrate temperature and aluminium doping is similar for ZnO:Al films deposited from $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ja $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solutions by pneumatic spray. The resistivity of ZnO:Al thin films deposited by pneumatic spray in optimum conditions (T_s 400 °C, 3-7,5 at% [Al]/[Zn] in solution) is an order of magnitude higher (0,5 Ωcm) than for those deposited by ultrasonic spray (0,06 Ωcm , 3-5 at% [Al]/[Zn] in solution). Highly transparent and conductive ZnO:Al films could not be obtained by ultrasonic spray deposition from $\text{Zn}(\text{ac})_2$ solutions.

The band gap widens more in films deposited from the $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solution than the $\text{Zn}(\text{ac})_2$ solution as a result of increasing substrate temperature as well as the degree of Al doping. This could be caused by the formation of a secondary phase containing crystalline Al_2O_3 as detected by XRD analysis. The band gap increases less as a function of Al doping in ZnO:Al thin films deposited from the $\text{Zn}(\text{acac})_2$ by ultrasonic spray compared to pneumatic spray.

The ZnO:Al thin film with the best conductivity was used as an electrode layer in a ZnO/CdS/CdTe solar cell, yielding an efficiency of 0,60%. The efficiency of the FTO/CdS/CdTe reference object was 10,5%.

Both objectives of this study were fulfilled: transparent ZnO:Al films were deposited by pneumatic and ultrasonic spray and the effect of $\text{Zn}(\text{ac})_2$ and $\text{Zn}(\text{acac})_2$ on the physical properties of the films could be compared. However, the resistivity ($\rho > 10^{-2}$ Ωcm) of the deposited ZnO:Al films is too high for application as transparent semiconductive electrodes.

Tänuavaldused

Autor tänab juhendajaid Inga Gromõkot ja Malle Krunksi ning keemiliste kiletehnoloogiate teaduslabori kollektiivi väärtuslike nõuannete eest magistritöö teostamisel. Tööd rahastasid Eesti Teadusagentuuri projekt IUT 19-4, Euroopa regionaalarengufondi projekt TK141, Haridus- ja Teadusministeerium ning Sihtasutus Archimedes.

Kasutatud kirjandus

- [1] T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 4, p. S35, 2005.
- [2] R. S. Gaikwad *et al.*, "Roughness-based monitoring of transparency and conductivity in boron-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 12, pp. 4257–4262, Dec. 2012.
- [3] W. . Seeber *et al.*, "Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 2, no. 1, pp. 45–55, Apr. 1999.
- [4] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, "Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 15, pp. 10715–10721, Oct. 1994.
- [5] M. Krunko and E. Mellikov, "Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method," *Thin Solid Films*, vol. 270, no. 1, pp. 33–36, Dec. 1995.
- [6] M. Kriisa, M. Krunko, E. Kärber, M. Kukk, V. Mikli, and A. Mere, "Effect of Solution Spray Rate on the Properties of Chemically Sprayed ZnO:In Thin Films," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 9, 2013.
- [7] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, "ZnO – nanostructures, defects, and devices," *Materials Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, May 2007.
- [8] "29 - Zinc, Cadmium and Mercury," in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 1201–1226.
- [9] K. Ravichandran, N. Jabena Begum, S. Snega, and B. Sakthivel, "Properties of Sprayed Aluminum-Doped Zinc Oxide Films—A Review," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 31, no. 11, pp. 1411–1423, Aug. 2016.
- [10] L. Dghoughi *et al.*, "The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 9, pp. 2277–2282, May 2010.
- [11] C. Guild, S. Biswas, Y. Meng, T. Jafari, A. M. Gaffney, and S. L. Suib, "Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions," *Catalysis Today*, vol. 238, pp. 87–94, Dec. 2014.
- [12] G. Naan, Ed., *ENE : Eesti nõukogude entsüklopeedia. 4. köide, Kirv - Maa*. Tallinn: Valgus (Tallinn : Punane Täht), 1972.
- [13] C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, and K. Maabong, "Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications," *Ceramics International*, vol. 37, no. 2, pp. 555–560, Mar. 2011.
- [14] "6 - Boron," in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 139–215.
- [15] S. Karakaya and O. Ozbas, "Boron doped nanostructure ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 328, pp. 177–182, Feb. 2015.
- [16] "7 - Aluminium, Gallium, Indium and Thallium," in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 216–267.
- [17] M. A. Badding, A. B. Stefaniak, N. R. Fix, K. J. Cummings, and S. S. Leonard, "Cytotoxicity and Characterization of Particles Collected From an Indium–Tin Oxide Production Facility," *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part a*, vol. 77, no. 20, pp. 1193–1209, Oct. 2014.
- [18] F. P. Castronovo and H. N. Wagner, "Factors Affecting the Toxicity of the Element Indium," *British Journal of Experimental Pathology*, vol. 52, no. 5, pp. 543–559, Oct. 1971.

- [19] C. H. Lim, J.-H. Han, H.-W. Cho, and M. Kang, "Studies on the Toxicity and Distribution of Indium Compounds According to Particle Size in Sprague-Dawley Rats," *Toxicological Research*, vol. 30, no. 1, pp. 55–63, Mar. 2014.
- [20] K. Nagano *et al.*, "Inhalation Carcinogenicity and Chronic Toxicity of Indium-tin Oxide in Rats and Mice," *Journal of Occupational Health*, vol. 53, no. 3, pp. 175–187, 2011.
- [21] J. F. Greber, "Gallium and Gallium Compounds," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [22] A. Tiburcio-Silver, A. Sanchez-Juarez, and A. Avila-Garcia, "Properties of gallium-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 55, no. 1–2, pp. 3–10, Jul. 1998.
- [23] H. Gomez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, and D. R. Acosta, "Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 107–116, May 2005.
- [24] E. Fortunato *et al.*, "Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 12, pp. 1605–1610, Dec. 2008.
- [25] Gu J. H., Lu Z., Long L., Zhong Z. Y., Yang C. Y., and Hou J., "Preparation, structure and optical properties of transparent conducting gallium-doped zinc oxide thin films," *msp*, vol. 33, no. 3, p. 470, 2016.
- [26] S.-W. Seo, S. H. Won, H. Chae, and S. M. Cho, "Low-temperature growth of highly conductive and transparent aluminum-doped ZnO film by ultrasonic-mist deposition," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, no. 4, pp. 525–528, 2012.
- [27] P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 185–198, Jun. 1999.
- [28] L. Filipovic *et al.*, "Modeling spray pyrolysis deposition," in *Proceedings of the world congress on engineering*, 2013, vol. 2, pp. 987–992.
- [29] Jin Ho Bang, Yuri T. Didenko, Richard J. Helmich, and Kenneth S. Suslick, "Nanostructured Materials Through Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Material Matters*, vol. 7, no. 2, pp. 15–20, 2010.
- [30] Perry, R.H. and Green, D.W., Eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008.
- [31] R. J. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquids," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 34, no. 1, pp. 6–8, 1962.
- [32] R. Rajan and A. B. Pandit, "Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation," *Ultrasonics*, vol. 39, no. 4, pp. 235–255, Jun. 2001.
- [33] B. Avvaru, M. N. Patil, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, "Ultrasonic atomization: Effect of liquid phase properties," *Ultrasonics*, vol. 44, no. 2, pp. 146–158, Feb. 2006.
- [34] E. Arca, K. Fleischer, and I. Shvets, "Tuning the crystallographic, morphological, optical and electrical properties of ZnO:Al grown by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 555, pp. 9–12, Mar. 2014.
- [35] K. Kinoshita, H. Ishikawa, and K. Shinoda, "Solubility of alcohols in water determined the surface tension measurements," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 31, no. 9, pp. 1081–1082, 1958.
- [36] R. Stephenson, J. Stuart, and M. Tabak, "Mutual solubility of water and aliphatic alcohols," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, no. 3, pp. 287–290, Jul. 1984.
- [37] V. I. Kuchuk, I. Y. Shirokova, and E. V. Golikova, "Physicochemical properties of water-alcohol mixtures of a homological series of lower aliphatic alcohols," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 38, no. 5, pp. 460–465, 2012.

- [38] A. Smith and R. Rodriguez-Clemente, "Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl," *Thin Solid Films*, vol. 345, no. 2, pp. 192–196, May 1999.
- [39] S. Gledhill, A. Grimm, D. Greiner, W. Bohne, M. Lux-Steiner, and C.-H. Fischer, "Doping induced structural and compositional changes in ZnO spray pyrolysed films and the effects on optical and electrical properties," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 13, pp. 4293–4298, Apr. 2011.
- [40] N. Jabena Begum and K. Ravichandran, "Effect of source material on the transparent conducting properties of sprayed ZnO:Al thin films for solar cell applications," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, no. 6, pp. 841–848, Jun. 2013.
- [41] R. Romero, D. Leinen, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos-Barrado, and F. Martín, "The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1942–1949, Dec. 2006.
- [42] A. Nebatti, C. Pflitsch, B. Curdts, and B. Atakan, "Using the acetylacetonates of zinc and aluminium for the Metalorganic Chemical Vapour Deposition of aluminium doped zinc oxide films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 39, pp. 467–475, Nov. 2015.
- [43] H. Gómez, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, and M. de la L. Olvera, "Properties of Al-doped ZnO thin films deposited by a chemical spray process," *Materials Characterization*, vol. 58, no. 8–9, pp. 708–714, Aug. 2007.
- [44] A. Nakaruk and C. C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 7, no. 5, pp. 665–676, 2010.
- [45] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 103–111, 2005.
- [46] A. Moezzi, A. McDonagh, A. Dowd, and M. Cortie, "Zinc Hydroxyacetate and Its Transformation to Nanocrystalline Zinc Oxide," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 1, pp. 95–102, Jan. 2013.
- [47] "Zinc acetate, anhydrous, 99.98% (metals basis)," *Alfa Aesar*. [Online]. Available: <https://www.alfa.com/en/catalog/035792/>.
- [48] G. Rudolph and M. C. Henry, "The Thermal Decomposition of Zinc Acetylacetonate Hydrate," *Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 9, pp. 1317–1318, Sep. 1964.
- [49] N. S. Barta and J. R. Stille, "Bis(acetylacetonato)zinc(II)," in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [50] American Elements, "Aluminum Acetylacetonate." [Online]. Available: <https://www.americanelements.com/aluminum-acetylacetonate-13963-57-0>. [Accessed: 03-May-2017].
- [51] J. V. Hoene, R. G. Charles, and W. M. Hickam, "Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies," *J. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1098–1101, Sep. 1958.
- [52] B. J. Babu, A. Maldonado and S. Velumani, "Deposition and characterization of ZnO:Al thin films by ultrasonic spray pyrolysis."
- [53] Babu, B.J., Velumani, S., Arenas-Alatorre, J. et al., "Structural Properties of Ultrasonically Sprayed Al-Doped ZnO (AZO) Thin Films: Effect of ZnO Buffer Layer on AZO," *Journal of Elec Materi*, vol. 44, no. 2, pp. 699–705, 2015.
- [54] L. Castañeda *et al.*, "Influence of aluminum concentration and substrate temperature on the physical characteristics of chemically sprayed ZnO: Al thin solid films deposited from zinc pentanedionate and aluminum pentanedionate," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 13, no. 2, pp. 80–85, Apr. 2010.

- [55] J. Xu, H. Wang, L. Yang, M. Jiang, S. Wei, and T. Zhang, "Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 167, no. 3, pp. 182–186, Mar. 2010.
- [56] Trent Albrecht, Jonas Addai-Mensah, and Daniel Fornasiero, "Effect of pH, Concentration and Temperature on Copper and Zinc Hydroxide Formation/Precipitation in Solution," in *Chemeca 2011: Engineering a Better World*, Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 2011, pp. 2100–2110.
- [57] R. Pandey, S. Yuldashev, H. D. Nguyen, H. C. Jeon, and T. W. Kang, "Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis," *Current Applied Physics*, vol. 12, Supplement 4, pp. S56–S58, Dec. 2012.
- [58] K. Yasuda, Y. Bando, S. Yamaguchi, M. Nakamura, A. Oda, and Y. Kawase, "Analysis of concentration characteristics in ultrasonic atomization by droplet diameter distribution," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 12, no. 1–2, pp. 37–41, Jan. 2005.
- [59] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Addison-Wesley Longman, Inc., 1978.
- [60] W. L. Bond, "Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 5, pp. 1674–1677, 1965.
- [61] R E Treharne and A Seymour-Pierce and K Durose and K Hutchings and S Roncallo and D Lane, "Optical Design and Fabrication of Fully Sputtered CdTe/CdS Solar Cells," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 286, no. 1, p. 012038, 2011.
- [62] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 10, pp. 5447–5451, 1998.
- [63] R Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, no. 12, p. 1214, 1983.
- [64] I. Saveljev, [vene keelest tõlkinud A. Haav ning J. Lembra, *Optika, aatomifüüsika, aatomituuma ja elementaarosakeste füüsika*, vol. 3. Tallinn: Valgus, (Tartu : H. Heidemanni nimeline trükikoda), 1979.
- [65] M. Kuk, "Pooljuhtkilede paksuse mõõtmise ja kaardistamine spektroskoopilise reflektomeetria abil," Magistritöö, Tallinna Tehnikaülikool, Tallinn, 2015.
- [66] L. Scholtz, L. Ladanyi, and J. Mullerova, "Influence of Surface Roughness on Optical Characteristics of Multilayer Solar Cells," *Advances in Electrical and Electronic Engineering: Vol 12, No 6 (2014): Special Issue*, 2014.
- [67] A. Mortezaali, O. Taheri, and Z. S. Hosseini, "Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties," *Microelectronic Engineering*, vol. 151, pp. 19–23, Feb. 2016.
- [68] H. Belkhalifa, H. Ayed, A. Hafdallah, M. S. Aida, and R. T. Ighil, "Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of annealing temperature," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 127, no. 4, pp. 2336–2340, Feb. 2016.
- [69] I Miccoli and F Edler and H Pfnür and C Tegenkamp, "The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 22, p. 223201, 2015.
- [70] A. E. Manouni *et al.*, "Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis," *Superlattices and Microstructures*, vol. 39, no. 1–4, pp. 185–192, Jan. 2006.
- [71] J. B. Johnson, "Thermal Agitation of Electricity in Conductors," *Phys. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 97–109, Jul. 1928.
- [72] H. Nyquist, "Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors," *Phys. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 110–113, Jul. 1928.
- [73] J. G. Lu *et al.*, "Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 8, p. 083705, Apr. 2007.

- [74]S.-D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of θ -Al₂O₃ and comparison to α -Al₂O₃," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 24, pp. 15219–15228, Jun. 1998.
- [75]Z. Xiaodan, F. Hongbing, Z. Ying, S. Jian, W. Changchun, and Z. Cunshan, "Fabrication of high hole-carrier density p-type ZnO thin films by N–Al co-doping," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 8, pp. 3825–3827, Feb. 2007.
- [76]C. S. Prajapati and P. P. Sahay, "Growth, structure and optical characterization of Al-doped ZnO nanoparticle thin films," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 46, no. 10, pp. 1086–1092, Oct. 2011.
- [77]A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, and B. Benyoucef, "Morphological and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis on Glass Substrates at Various Temperatures for Integration in Solar Cell," *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 529–538, Aug. 2015.
- [78]H. L. Ma, Z. W. Liu, D. C. Zeng, M. L. Zhong, H. Y. Yu, and E. Mikmekova, "Nanostructured ZnO films with various morphologies prepared by ultrasonic spray pyrolysis and its growing process," *Applied Surface Science*, vol. 283, pp. 1006–1011, Oct. 2013.
- [79]E. M. Mkawi, K. Ibrahim, M. K. M. Ali, M. A. Farrukh, and A. S. Mohamed, "The effect of dopant concentration on properties of transparent conducting Al-doped ZnO thin films for efficient Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells prepared by electrodeposition method," *Applied Nanoscience*, vol. 5, no. 8, pp. 993–1001, 2015.
- [80]P. Arnou, J. W. Bowers, and J. M. Walls, *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pp. 0308–0313, Jun. 2014.

KEEMILISE PIHUSTUSE MEETODIL SADESTATUD ZnO:Al ÕHUKESTE KILEDE UURIMINE

Magistritöö vigade parandus

Jako Siim Eensalu

30. mai 2017

1. Lk. 14 p 1.6 on:

Allpool kriitilist kontsentratsiooni jääb osa Zn^{2+} ioonidest ja ZnO kile võrevahelistest defektidest Al^{3+} ioonidega asendamata ...

Tuleb lugeda:

Allpool kriitilist kontsentratsiooni jääb osa Zn^{2+} ioonidest Al^{3+} ioonidega asendamata ...

2. Lk. 23 p 2.8 on:

Ruudu igasse nurka lisati väike tilk vedelat grafiiti, et tekitada parem kontakt proovi ja sondide vahel.

Tuleb lugeda:

Ruudu igasse nurka lisati väike grafiitkontakt, et tekitada parem kontakt proovi ja sondide vahel.

3. Lk. 24 p 2.10 alapunkti 2 all peab olema lisaks:

- Uurida alumiiniumi legerimismäära mõju sadestatud ZnO:Al kilede faasikoostisele, struktuurile, optilistele ja elektrilistele omadustele.
- Uurida sadestusprotsessi substraadi temperatuuri mõju sadestatud ZnO:Al kilede faasikoostisele, struktuurile, optilistele ja elektrilistele omadustele.

4. Lk 30 p 3.1.1 on:

Üldiselt seostatakse keelutsooni laienemist Al legerimise mõjul Bursteini-Mossi efektiga.

Tuleb lugeda:

Keelutsooni laienemist võib seostada Al legerimise mõjul Bursteini-Mossi efektiga.

5. Lk 33 p 3.1.1 viimases lõigus on:

Al_2O_3 sisaldava lisafaasi teket $Zn(acac)_2$ kilede legerimisel on näha keelutsooni tugevast sininihkest (~3,33 eV-3,57eV).

Tuleb lugeda:

Al_2O_3 sisaldava lisafaasi tekke oletust $Zn(acac)_2$ kilede legerimisel kinnitab keelutsooni tugev sininihe (~3,33 eV-3,57eV).

6. Lk 34 p 3.1.2 eelviimases lõigus on:

Substraadi temperatuuril 500 °C sadestatud Zn(acac)₂ kile struktuur on täielikult muutunud klaasalusest difundeerunud NaO_x, Al₂O₃, SiO₂ mõjul (vt. ...). Zn(acac)₂ ei sobi antud katsetingimustes ZnO:Al kilede sadestamiseks T_s >400 °C. Zn(ac)₂ on kasutuskõlblik vähemalt kuni T_s 450 °C. Nende tähelepanekute põhjal võib öelda, et ZnO lähtesoola ja substraadi füüsikalise-keemilised omadused mõjutavad olulisel määral sadestatud kilede struktuuri ja piiravad sadestustingimusi.

Tuleb lugeda:

Substraadi temperatuuril 500 °C sadestatud Zn(acac)₂ kile struktuur on täielikult muutunud klaasalusest difundeerunud Na, Al, Si aatomite mõjul (vt. ...). Zn(acac)₂ ei sobi antud katsetingimustes ZnO:Al kilede sadestamiseks T_s >400 °C. Zn(ac)₂ on kasutuskõlblik vähemalt kuni T_s 450 °C.

7. Lk 34 p 3.1.2 viimases lõigus on:

Liiga madalal temperatuuril sadestatud kiledes on lagunemata orgaanilisi osakesi, ...

Tuleb lugeda:

Liiga madalal temperatuuril sadestatud kiledes on täielikult lagunemata orgaaniliste lähteainete osakesi, ...

8. Lk 38 p 3.1.2 eelviimases lõigus on:

Zn(acac)₂ sadestatud kilede faasi koostis muutub 450 °C juures ja 500 °C juures sadestatud kile koostises on tuvastatavad klaasalusest difundeerunud NaO_x, Al₂O₃, SiO₂ olemasolu.

Tuleb lugeda:

Zn(acac)₂ sadestatud kilede faasi koostis muutub 450 °C juures ja 500 °C juures sadestatud kile koostises on tuvastatavad klaasalusest difundeerunud Na ja Al aatomeid sisaldavad NaO_x ja Al₂O₃ faasid ning kilest läbi paistvas substraadis leiduv Si aatomeid sisaldav SiO₂ faas.