



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Miglė Stančiauskaitė

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**DEGUONIES DALINIO SLĖGIO ĮTAKA ŠVIESAI SKAIDRIŲ IR
ELEKTRAI LAIDŽIŲ La:BaSnO_3 SLUOKSNIŲ, NUSODINTŲ PI-
MOCVD METODU, SAVYBĖMS**

Darbo vadovas

doc. dr. Virgaudas Kubilius

Vilnius 2023



VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Miglė Stančiauskaitė

Chemistry

Master thesis

**THE EFFECTS OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE ON THE
PROPERTIES OF TRANSPARENT AND CONDUCTIVE
La:BaSnO₃ LAYERS DEPOSITED BY PI-MOCVD**

Scientific adviser

doc. dr. Virgaudas Kubilius

Vilnius 2023

TURINYS

NAUDOTŲ SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS	4
ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	7
1.1.1. Šviesai pralaidūs ir elektrai laidūs metalų oksidai.....	7
1.1.3. Elektrinės TCO savybės.....	9
1.1.4. TCO pritaikymas	12
1.2. TCO medžiagos	14
1.2.1. TCO junginiai.....	14
1.2.2. Perovskitinės struktūros TCO	15
1.2.3. LBSO	17
1.3. PLONŲ SLUOKSNIŲ GAVIMO METODAI	19
1.3.1. Fizikiniai plonų sluoksnių gavimo būdai	19
1.3.2. Cheminiai plonų sluoksnių gavimo būdai.....	20
1.3.3. PI-MOCVD	22
2. TYRIMO METODIKA.....	24
2.1. Medžiagos ir reagentai.....	24
Pirmtakų tirpalai.....	24
2.2. Padėklų paruošimas	25
2.3. LBSO sluoksnių nusodinimas naudojant PI-MOCVD	26
2.4. LBSO sluoksnių tyrimo metodai	29
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	30
3.1. Suoksnių elementinė sudėtis	30
1.2. LBSO optinės savybės	31
1.3. Nusodintų sluoksnių fazinė sudėtis.....	33
1.4. Nusodintų sluoksnių morfologija	37
1.5. LBSO elektrinės savybės	42
IŠVADOS.....	49
SUMMARY	50

NAUDOTŲ SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS

ALD (*atomic layer deposition*) - atominis sluoksnių nusodinimas

APCVD (*atmospheric pressure chemical vapor deposition*) - atmosferinio slėgio cheminis nusodinimas iš garų fazės

AZO - alavu legiruotas cinko oksidas

BSO - bario stanatas

CSD (*chemical solution deposition*) - cheminis nusodinimas iš tirpalų

CVD (*chemical vapor deposition*) - cheminis nusodinimas iš garų fazės

DME - dimetoksietanas

FCC (*face-centered cubic*) - paviršiuje centruota kubinė struktūra

FTO - fluoru legiruotas alavo oksidas

GZO - galiu legiruotas cinko oksidas

IMO - indžio molibdeno oksidas

ITO - alavu legiruotas indžio oksidas

LAO - lantano aliuminatas

LBSO - lantanu legiruotas bario stanatas

LCD (*liquid crystal display*) - skystųjų kristalų monitorius

LPCVD (*low-pressure chemical vapor deposition*) - žemo slėgio cheminis nusodinimas iš garų fazės

MOCVD (*metalorganic chemical vapor deposition*) - metalorganinių junginių cheminis nusodinimas iš garų fazės

MS (*magnetron sputtering*) – magnetroninis dulkinimas

OLED (*organic light emitting diode*) – organinis šviesą spinduliuojantis diodas

PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) - plazma sustiprintas cheminis nusodinimas iš garų fazės

PI-MOCVD (*pulsed-injectet metalorganic chemical vapor deposition*) - impulsinio įpurškimo metalorganinių junginių cheminis nusodinimas iš garų fazės

PLD (*pulsed-laser deposition*) - impulsinis lazerinis nusodinimas

PVD (*physical vapor deposition*) - fizikinis nusodinimas iš garų fazės

RF (*radio frequency*) - radijo dažnio

SafC - Al₂O₃ (0001)

STO - stroncio titanatas

TCO (*transparent conducting oxide*) - šviesai pralaidus ir elektrai laidus oksidas

thd - tetrametilheptadionatas

ZTO - cinko alavo oksidas

IVADAS

Elektrai laidūs ir šviesai pralaidūs oksidai (TCO – transparent conducting oxide) yra laidžios medžiagos, pasižyminčios žema regimosios šviesos sugertimi. Šiuo metu jie yra nepamainomas komponentas gaminant jautrius ekranus, saulės elementus, jutiklius, šviesos diodus bei kitus optoelektroninius prietaisus. TCO šiuose prietaisuose naudojami kaip elektrodai, kadangi jų veiksmingumui reikalingas ne tik elektrinis laidumas, bet ir pralaidumas regimajai šviesai. Šias savybes lemia plati draustinės energijos juosta (>3 eV), užtikrinanti >80 % regimosios šviesos pralaidumą. Elektrinis laidumas (arba savitoji varža) priklauso nuo medžiagoje esančių krūvininkų savybių – jų koncentracijos ir judrio. TCO savitoji varža turėtų būti kuo mažesnė, $\sim 10^{-4}$ Ωcm . Populiarius TCO pavyzdžiai yra SnO_2 , CdO , In_2O_3 , ZnO , Ga_2O_3 , Cu_2O . Tokios dvinarės sistemos yra TCO gamybos pagrindas, nes papildomus krūvio nešėjus į kristalinę gardelę galima įvesti priemaišomis [1]. Pirmuoju TCO yra laikomas CdO , kurį XX a. pradžioje susintetino vokiečių fizikas Karlas Badekeris, tačiau dėl toksiškos Cd prigimties šis TCO nėra plačiai naudojamas [2]. Šiuo metu pramonėje populiariausiu visgi išlieka alavu legiruotas indžio oksidas $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), bet ir ši medžiaga, nors pasižymi puikiomis optoelektroninėmis savybėmis, turi savo minusų. Dėl plataus naudojimo indžio išteklių žemės plutoje senka, o jo išgavimas nėra našus procesas, kadangi indis išgaunamas apdorojant cinko rūdą, kuriose indžio yra 1-100 ppm [3]. ITO elektrodai tampa brangiausiu plokščiųjų ekranų gamybos komponentu, todėl norint sustabdyti prietaisų brangimą reikia rasti alternatyvų. Be to, tobulėjant technologijoms, yra galimybių gauti didesnio nei ITO laidumo elektrodus, todėl TCO elektrodus būtų galima naudoti prietaisuose, kurie naudoja mažesnę veikimo įtampą.

TCO kaip elektrodai dažniausiai naudojami plonų plėvelių, pagamintų įvairiais nusodinimo būdais, pavidalu. Populiariausi, sėkmingiausi, bet ir brangiausi nusodinimo metodai yra fizikiniai. Šie metodai naudojami siekiant išgauti mažą ITO savitąją varžą (šiuo metu žemiausias atkartojamas rezultatas yra 1.2×10^{-4} Ωcm) [4]. Pigesnė alternatyva – cheminiai metodai, o vienas iš jų – cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD – chemical vapor deposition).

Dėl savo išskirtinių savybių TCO medžiagos pastaruoju metu sparčiai tobulinamos, o jų taikymas optoelektronikoje toliau vystosi. Dėl šios sparčios plėtros kasdien atsiranda naujų poreikių, reikalaujančių įvairių medžiagų ir jų tyrimų.

Šio darbo tikslas buvo ištirti, kaip kinta LBSO sluoksnių elektrinės savybės keičiant deguonies dalinį slėgį nusodinimo metu.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1.1. Šviesai pralaidūs ir elektrai laidūs metalų oksidai

Elektros srovei ir regimajai šviesai pralaidūs oksidai yra puslaidininkės medžiagos, apjungiančios dvi sunkiai derančias savybes – elektrinį laidumą ir skaidrumą. Elementariausios medžiagos, pasižyminčios geru laidumu yra metalai, tačiau dėl metališkojo ryšio elektronų debesies susidaro plazmoninis atspindys regimajai šviesai. Priešingai nei metalai – skaidrūs – yra junginiai, turintys plačią draustinės energijos juostą (elektronams sužadinti iš valentinės juostos į laidumo juostą reikalinga energija yra >3 eV). Dėl pilnai užpildytų d orbitalių tokios medžiagos yra elektros izoliatoriai, tačiau elektrinį laidumą galima kontroliuoti įvedant papildomų krūvininkus generuojančių priemaišų. Dėl optoelektroninio suderinamumo TCO gali būti naudojami kaip skaidrūs elektrodai saulės elementuose ir skystųjų kristalų ekranuose (LCD), fotogalvaninių prietaisų, elektrochemijos srityse. Populiarius jie ir elektrochrominių bei šildomų langų gamyboje. Plačiausiai TCO yra taikomi kaip liečiamų ekranų priekiniai elektrodai, vystomas panaudojimas biojutiklių pritaikymui. Praktiniam panaudojimui reikalingi skirtingo cheminio, fizinio bei terminio stabilumo, laidumo, storio, nusodinimo temperatūros, plazminio dažnio, morfologinio vientisumo, mažo toksiškumo bei savikainos TCO.

TCO savybės yra pagrįstos valentinės juostos E_v ir laidumo juostos E_c energijų skirtumu (E_g). Priklausomai nuo pritaikymo, TCO sluoksniams yra taikomi įvairūs standartai, tačiau pagrindiniai reikalavimai išlieka tokie:

1. Draustinės energijos juostos plotis turi būti >3 eV, kad ilgesnė nei 400 nm ilgio regimoji šviesa būtų praleidžiama;
2. Medžiagos struktūra turi būti tokia, kad galėtų priimti legiruojančias priemaišas (pakeičiant arba įterpiant atomus), jų sugeneruotų krūvininkų koncentracija turi būti $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Pirmąjį kriterijų papildomai galima optimizuoti legiruojant, nes įvedus legiruojančių priemaišų kinta draustinės energijos juostos plotis. Tai aiškinama Moss-Burstein efektu: sugeneruoti papildomi krūvininkai užpildo apatinius lygmenis laidumo juostoje, todėl energija, reikalinga šuoliui iš valentinės juostos (E_v) į žemiausią neužimtą laidumo juostos stacionarų lygmenį ($E_c + \Delta E$) tampa didesnė. Tai praplečia medžiagos optinį langą, nes sužadimui reikalinga didesnė fotono energija ir sumažėja sugertos elektromagnetinės bangos ilgis, t. y. platesnėje srityje išvengiama regimosios šviesos sugerties. Dėl šios priežasties puslaidininkių legiravimas yra optimalus būdas pasiekti gerą elektrinį laidumą ir padidinti optinį skaidrumą. Tai suteikia galimybę kaip TCO naudoti medžiagas, kurių pradinė E_g yra mažesnė nei 3 eV, ją padidinant.

Šiuo metu plonų TCO sluoksnių, naudojamų pramonėje, standartinė varža siekia $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$, o krūvininkų judris $> 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, kai plėvelių storiai yra apie 500 nm [5].

Tipiniai TCO yra dvinarės ar trinarės medžiagos, kurių vienas iš elementų yra metalas. Stechiometriniu atveju šių oksidų varža yra $> 10^{10} \Omega\text{cm}$, kadangi skirtumas tarp valentinės ir laidumo juostų yra $\sim 3 \text{ eV}$, ir krūvininkai negali patekti į laidumo juostą kambario temperatūroje. Todėl puslaidininkių elektrines savybes pagerinamos naudojant nestechiometriją arba legiruojančias priemaišas. Taigi, puslaidininkių savybės labai priklauso nuo medžiagos elektroninės struktūros, t. y. nuo legiruojančių priemaišų defektų.

1.1.2. Optinės TCO savybės

Priemaišų įvedimas į sistemą gali tiek pagerinti, tiek pabloginti skaidrumą. Vienas iš galimų variantų yra susijęs su Moss-Burstein efektu, kurio metu puslaidininkio optinio pralaidumo riba pasislenka į trumpesniųjų bangų pusę. Tuomet elektroniniam šuoliui įvykti reikalinga didesnė sužadinimo energija. Dėl didelio krūvininkų tankio Fermi lygis kyta aukštyn ir sužadinimo energija padidėja [6].

TCO optiniai nuostoliai mažesni nei metalų, o reguliuojant sudėtį galima optimizuoti geras optines savybes. Pavyzdžiui, artimojoje IR srityje auksas pasižymi labai didele dielektrine skvarba (10,97, kai $\lambda = 1550 \text{ nm}$), o ITO dielektrinė skvarba yra tik apie 0,6, kai $\lambda = 1550 \text{ nm}$. Aukšta dielektrinė skvarba lemia didelius optinius nuostolius, o tai riboja taikymą. Tauriųjų metalų plazmoninio rezonansinio dažnio negalima optimizuoti dėl griežtos elementinės sudėties. Kadangi dauguma TCO yra nestechiometriniai arba daugianariai, jų elektrinius ir optinius parametrus galima keisti keičiant gamybos sąlygas ir legiruojančių priemaišų koncentraciją [7].

TCO legiravimas turi didelę įtaką fotonų ir eksitonų sąveikai. Šviesa, kurios energija mažesnė nei plazmoninio rezonansinio dažnio, bus stipriai atspindėta TCO, o didesnės energijos šviesa bus praleidžiama. Laisvieji krūvininkai gali sugerti bangas, artimas plazmoniniam rezonansiniam dažniui [8]. Plazmoninis rezonansinis dažnis keičiasi įvedus didelį kiekį priemaišų, ir pralaidumas artimojoje IR srityje susilpnėja. Dėl to svarbu optimizuoti TCO krūvininkų koncentraciją taip, kad optinis langas išliktų kuo platesnis, o krūvininkų sąveika su fotonais būtų minimali. Dėl laisvųjų krūvininkų sugerties ties 1200 nm sumažėjęs pralaidumas praktiniam pritaikymui, pvz. saulės elementams, nėra didelė problema, nes toks optinis pralaidumas jiems pakankamas.

Tipiškai TCO (kaip pavyzdį imant ITO, ZnO:Al bei SnO₂:F) plėvelės yra pralaidžios $\sim 85\%$ šviesos 400–1000 nm ruože. Absoliutaus pralaidumo neleidžia pasiekti šviesos atspindys ir optinė interferencija tarp sluoksnių. Kadangi TCO sluoksniai nusodinami ant pasirinktų (paprastai) skaidrių

padėklų, padėklo ir sluoksnio riba bei pats paviršius gali sukelti šviesos interferenciją. Todėl svarbu atsižvelgti ne tik į paties sluoksnio, bet ir į pagrindo, ant kurio jis nusodintas, optinius parametrus.

1.1.3. Elektrinės TCO savybės

TCO laidumas gali siekti $1,2 \times 10^{-2}$ S. Elektrinis laidumas priklauso nuo puslaidininkyje esančių krūvininkų – elektronų arba skylių. Elektrinis laidumas aprašomas:

$$\sigma = n_h e \mu_h + n_e e \mu_e$$

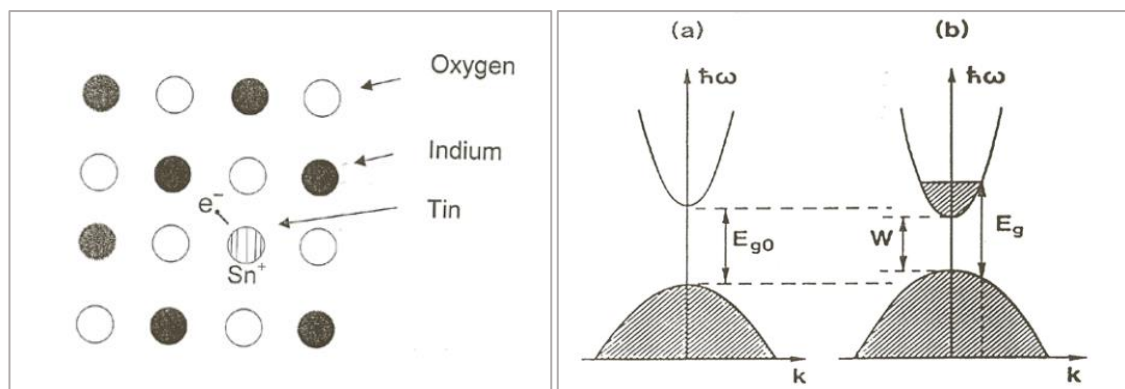
Čia n_e ir n_h – elektronų ir skylių koncentracijos, μ_e ir μ_h – elektronų ir skylių judris, e – elektrono krūvis. Norint pagerinti elektrinį laidumą ir gauti n-tipo laidumą medžiagos legiruojamos donorais, o p-tipo – akceptoriais. Dažniausiai apibūdinant TCO naudojami ne pats laidumas σ , o jam atvirkštinis dydis – savitoji varža, kuri n-tipo atveju aprašoma:

$$\rho = 1/en\mu_e$$

kur μ_e yra elektronų judris, n – laisvų elektronų koncentracija, o e – elektrono krūvis.

Elektrines savybes n-tipo puslaidininkiuose lemia elektronų koncentracija laidumo juostoje bei jų judris.

Krūvininkų šaltiniu TCO okside gali būti tiek deguonies vakansijos, tiek įvestos legiruojančios priemaišos. Legiruojančių priemaišų koncentraciją valdyti galima sintezės metu, o krūvininkų judriui didžiausią įtaką daro medžiagos struktūra. Laisvų elektronų judris yra atvirkščiai proporcingas jų efektyviajai masei m^* . Jei efektyvioji elektronų masė m^* yra maža, jų judris ir medžiagos elektrinis laidumas gaunamas aukštas [8][9]. 1 pav. pavaizduota alavo vieta ITO gardelėje. Alavo atomas – donorinė priemaiša, kuri gardelei suteikia laisvą elektroną, taip indžio oksidas In_2O_3 tampa $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO). Kaip n-tipo laidumo atveju dėl to pakinta valentinė ir laidumo juostos galima pamatyti 1 pav. Tokios legiruotos medžiagos literatūroje vadinamos išsigimusiaisiais puslaidininkiais[10].



1 pav. Valentinės ir laidumo juostos pokytis į indžio oksidą įvedus alavo. (a) – SnO_2 , (b) – ITO energijos lygmenų struktūros. [10]

Kadangi legiruojančių medžiagų koncentracijos valdymas yra apribotas, pats svarbiausias faktorius norint pasiekti gerą laidumą yra judris. Elektronų judris priklauso nuo įvedamų krūvininkų sklaidos mechanizmų. Sklaidą gali sukelti fononai (terminės kristalinės gardelės vibracijos), sąveika su jonizuotomis priemaisomis, neutralių kompleksų susidarymas sąveikaujant su defektais (pvz. vakansijomis ar dislokacijomis) bei krūvininkų sąveika su kristalinių ribomis. Kai krūvininkų koncentracija didelė, jų judrį limituoja jų išsibarstymas ant jonizuotų priemaišų. Taip pat gali vykti ir kuloninė sąveika tarp elektronų[11]. Didelė priemaišų koncentracija riboja krūvininkų judrį, todėl didinant legiruončio komponento koncentraciją elektrinis laidumas gali ne tik padidėti, o ir sumažėti. Tai gali daryti stiprią įtaką ir optiniam pralaidumui, ypač artimosios IR spinduliuotės regione. Pirmieji tai aprašė Bellingham ir kt., kurie pastebėjo, kad TCO laidumą limituoja išsibarstymas ant jonizuotų priemaišų, kuomet legiruojančio komponento (ITO atveju tai gali būti Sn^{4+} , o AZO (aliuminiu legiruotas cinko oksidas) - Al^{3+}) sugeneruotų krūvininkų koncentracija viršija 10^{20} cm^{-3} . Laidumas TCO okside gali padidėti dėl prigimtinių defektų – deguonies vakansijų V_o bei natūraliai susidarančių įterptinių priemaišų, veikiančių kaip seklūs donoriai, jonizacijos. Aukšta krūvininkų koncentracija gali lemti įvestų priemaišų ir jau esamų defektų susigrupavimą (asociatų susidarymą), kuris didina elektronų išsibarstymo tikimybę[12]. Kadangi puslaidininkio laidumą galima didinti didinant krūvininkų koncentraciją bei jų judrį, TCO atveju tai galima daryti didinant tik judrį, kadangi gerinant šią savybę medžiaga nepatiria tiesioginių optinių savybių nuostolių[13].

Priemaišų prigimtis taip pat turi įtakos galutinėms TCO savybėms. Keletas pavyzdžių pateikta 1 lentelėje. Pavyzdžiui, ZnO gali būti legiruotas fluoru arba metalais, tačiau geresnės elektrinės savybės gaunamos legiruojant fluoru. Šį skirtumą galima paaiškinti pradinio oksido valentinės ir laidumo juostų metališka prigimtimi. Kadangi legiruojančio metalo atomas užima pradinio oksido metalo vietą, dėl laidumo juostos lokalaus sutrikimo išsibarsto krūvininkai, o tai neigiamai veikia jų judrumą ir medžiagos laidumą. Kita vertus, fluoras užima deguonies vietą pradinio oksido gardelėje, todėl užpildyta valentinė juosta nėra iškraipoma, o krūvininkų sklaida laidumo juostoje tampa minimali[14].

Buvo nustatyta, kad polikristaliniuose AZO ir nelegiruotuose ZnO sluoksniuose elektronų judris priklauso nuo išsibarstymo ant kristalinių sąlyčio ribų (*angl. grain boundaries*). Krūvininkų koncentracijai esant $<10^{21} \text{ cm}^{-3}$ tarp kristalinių grūdelių išauga potencialo barjeras. Laisvi elektronai taip pat gali būti veikiami perteklinio deguonies, absorbuoto kristalinių sąlyčio ribose bei paviršiuje. Tai lemia Holo judrio sumažėjimą. Kai krūvininkų koncentracija $>10^{21} \text{ cm}^{-3}$, tarpkristalitinio potencialo barjeras mažėja dėl tarpkristalitinėse ribose pagautų krūvininkų ekranavimo efekto, todėl kristalinių sąlyčio ribos jau nėra didelė problema. Vis dėlto, tiriant AZO plėvelės, kurių krūvininkų koncentracija $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, yra nustatyta, kad laisvajam judėjimo keliui padidėjus nuo 2 iki 10 nm,

laisvų krūvininkų judrumas gali pagerėti nuo 10 iki 50 $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$. Tai galima pasiekti gerinant sluoksnių kristališkumo kokybę bei bendrą morfologijos vientisumą [15].

1 lentelė

Tipinių ZnO plėvelių, legiruotų įvairiomis priemaisomis, varža, krūvininkų koncentracija ir legiruojančių priemaišų kiekis [16], [17].

Priemaiša	Priemaišų kiekis (wt%)	Savitoji varža $\times 10^{-4}$ (Ωcm)	Krūvininkų koncentracija $\times 10^{20}$ (cm^{-3})
Al_2O_3	1–2	0.85	15.0
Ga_2O_3	2–7	1.2	14.5
B_2O_3	2	2.0	5.4
Sc_2O_3	2	3.1	6.7
V_2O_5	0.5–3	5.0	4.9
SiO_2	6	4.8	8.8
F	0.5 (at%)	4.0	5.0
Be priemaišų	0	4.5	2.0

2 lentelė.

Tipinių TCO savitoji varža [18].

TCO	ρ_{min} ($\mu\Omega\text{cm}$)
ITO	114
In_2O_3	100
SnO_2	400
ZnO	120
ZnO:Al	1300
CdSnO_2	130
CdO:In	60

1.1.4. TCO pritaikymas

Nuo pat TCO atsiradimo XX amžiuje šios medžiagos buvo sėkmingai pritaikytos daugelyje sričių. Norint išvengti statinio krūvio sancaupų TCO plėvelėmis yra padengiami švarių patalpų durų ir paviršių stiklai. Tokiam pritaikymui tinkami TCO, kurių varža yra santykinai aukšta ($k\Omega/cm^2$) lyginant su kitomis panaudojimo sritimis. Pagrindiniai TCO panaudojimo būdai yra gaminant skaidrius šildymo elementus, plokščius (ir lietimui jautrius) ekranus, saulės elementus, išmanius langus, bei kuriant našią architektūrą.

Skaidrūs šildymo elementai gali būti gaminami naudojant TCO. Toks panaudojimas buvo vienas pirmųjų – gaminant nuo šerkšno apsaugančius stiklus transporto priemonėms. TCO veikia žymiai pranašiau nei įprasti karšto oro šildymo mechanizmai, kadangi pats stiklo atšildymo laikas yra santykinai greitesnis, o šerkšno pašalinimas vientisas ir efektyvus net dideliems plotams. Tokiam pritaikymui reikalingi TCO, kurių varža yra labai žema ($\sim 1 \Omega/cm^2$), o naudojant TCO, kurių varža didesnė, būtų reikalingas energijos šaltinis veikiantis su aukštesne įtampa[19]. TCO langų šildymui šiuo metu dažniausiai pritaikoma stambesnėje pramonėje (lėktuvai, traukiniai), kadangi aukštos kokybės TCO gamybos kaina (arba aukštos įtampos elektros šaltiniai) išlieka brangūs[20]. Ateityje, naudojant galingesnius elektros šaltinius, TCO principu šildomi langai galėtų tapti dažnesniu reiškinio lengvųjų automobilių pramonėje.

Skaidrių TCO plėvelių fizikinės savybės gali padėti sumažinti elektromagnetinių bangų interferenciją. TCO gali būti naudojamas spinduliuotei tam tikroje aplinkoje sulaikyti. Taip nuo sąveikos su pašaline spinduliuote gali būti apsaugomi prietaisai. Šiuo metu vystomas pritaikymas mikrobangų krosnelių durelėms, kadangi dažniausiai mikrobangų nuostoliams išvengti naudojama skylėta metalinė plėvelė. Tokia plėvelė trukdo matyti, tačiau ji yra būtina norint išvengti mikrobangų sąveikos su naudotojais ar aplinkiniais prietaisais[1]. Kasdienio pritaikymo situacija panaši kaip ir šildomų langų atveju – tai įmanoma, tačiau brangu. Dėl to išlieka didelis poreikis rasti būdus pigiau gaminti aukštos kokybės TCO.

Skaidrūs elektrodai reikalingi įvairiems optoelektroniniams prietaisams. Vienas populiariausių TCO panaudojimo būdų, ypač smarkiai išaugus smulkiųjų prietaisų (telefonų, planšetinių kompiuterių) naudojimui, yra liečiamieji ekranai.

TCO plėvelės vis dar reikalingos ir skystųjų kristalų ekranuose (*angl. LCD – liquid crystal display*) ir kaip katodas, ir kaip anodas. Naudojami elektrodai turi praleisti galinę šviesą per skystuosius kristalus, taip reguliuojant pikselių apšvietimą. Tokie elektrodai dažniausiai konstruojami katodo ir anodo linijinę konfigūraciją išdėstant statmenai vienas kitam plokštumoje[20][21]. Taip kiekviena linijų susikirtimo vieta tampa pikseliu ir priklausomai nuo užduotos įtampos jų raišką

galima reguliuoti. Tokių elektrodų gamyba yra viena iš priežasčių, kodėl TCO plėvelės turi būti jautrios ęsdinimui, nes pramonėje dažnai labai svarbu iš TCO pagaminti kontaktus arba taisyklingus raštus.

Lanksčiai ir nešiojamai elektronikai kurti reikalingi TCO turi būti atsparūs tempimui ir lankstymui neprarandant elektrinių ir optinių savybių. Legiravimas, sluoksnių storio bei kristalitų dydžio kontrolė leidžia tai pasiekti. Taip pat labai svarbi sąveika tarp TCO ir padėklo, jo prigimties. Viena iš potencialių lanksčių optoelektroninių sistemų – indžio molibdeno oksidas (IMO) ant muskovito, naudojant AZO kaip pasluoksnį. Ma ir kiti [23] epitaksinius IMO sluoksnius sintetino naudojant radijo dažnių dulkinimą (*angl. RF sputtering*). AZO sluoksnio įterpimas tarp IMO ir muskovito gerina epitaksiją. Holo matavimais nustatyta, kad IMO/AZO/muskovito heterostruktūra pasižymi puikiu elektriniu laidumu, aukštu krūvininkų judriu ($>100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ir žema ($4.5 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$) varža. Siekiant įvertinti IMO/AZO/muskovito struktūros ilgaamžiškumą ji buvo veikama mechaniškai ir elektrinio poslinkio būdu. Imituojant realias sąlygas heterostruktūra buvo lenkiama 3,5 mm spinduliu bei veikama pastovia 5 V įtampa. Po mėnesio bandymų pastebėti minimalūs, 3 % nesiekiantys struktūros pokyčiai. Tai rodo, kad heterostruktūra ilgą laiką išlaikė stabili esant mechaniniam bei elektrinio stresui.

TCO kaip skadrūs elektrodai naudojami daugelyje saulės elementų [24]. Saulės elementus gali sudaryti dešimtys funkcinių sluoksnių, todėl labai svarbu, kad TCO būtų fiziškai lengvai su jais suderinami. Svarbu ne tik suderinamumas, bet ir stabilumas įvairiomis aplinkos sąlygomis, skaidrumas, žema varža. Dažnai tam naudojami TCO, gaminami SnO_2 pagrindu, kadangi, nors ir prastai ęsdinamas, alavo oksidas yra atsparus aplinkos sąlygų pokyčiams. Plonasluoksnių saulės elementų technologijoje TCO atlieka panašų vaidmenį kaip OLED, t.y. jie veikia kaip skaidrūs anodai. Daugumoje saulės elementų šiuo metu naudojami ITO arba FTO. FTO dažniau naudojamas saulės elementų tyrimuose dėl aukšto regimosios šviesos pralaidumo, tačiau jo varža gan didelė. Todėl saulės elementuose varžai sumažinti (ypač didesnių matmenų lakštų), yra naudojami papildomi srovės kolektoriai, kurie nuo dažiklių apsaugomi hermetinėmis medžiagomis. Dėl to sumažėja efektyvus saulės elemento plotas [25]. Saulės elementuose TCO praleidžia šviesą, kad didžioji jos dalis pasiektų absorbuojantį perovskitinį sluoksnį.

Dar vienas svarbus TCO panaudojimas yra architektūroje. Naudojant TCO architektūriniam stiklui, savitoji varža nėra svarbiausias faktorius. Svarbiau kaip sluoksnis atspindi infraraudonąją, bet praleidžia regimąją spinduliuotę. Pastatuose su TCO dengtais langais siekiama sumažinti oro šildymo išlaidas žiemą ir vėdinimo išlaidas vasarą. Tai skatina ieškoti būdų kurti TCO plėvelėmis padengtas stambiagabarites detales. Kol kas dažniausiai naudojamas atmosferinio slėgio garų nusodinimas (*angl. APCVD – atmospheric pressure chemical vapor deposition*), tinkamas primityvesnėms dangoms, o pats procesas yra santykinai pigus. Deja, APCVD nėra lanksti technika, todėl

sudėtingesniems projektams naudojamas brangesnis būdas - magnetroninis dulkinimas (*angl. magnetron sputtering*). Magnetroninio dulkinimo metu skirtingų rūšių (nuo 20 iki 60) besisukantys taikiniai įmontuojami ilgose (40-160 m) vakuuminėse sistemose. Tokiu būdu stikliniam padėkliui judant pro skirtingus katodus galima išgauti daugiasluoksnes didelių gabaritų detales [19].

Gaminant ir apdorojant TCO svarbu įvertinti ir sudedamųjų elementų kilmę, cheminę sudėtį, toksiškumą ir aplinkosauginius aspektus.

1.2. TCO medžiagos

1.2.1. TCO junginiai

ITO (indžio alavo oksidas) yra vienas iš plačiausiai naudojamų TCO, jis pasižymi puikiu skaidrumu ir elektriniu laidumu - 10^3 - 10^4 S/cm). Jo struktūra yra kubinė su centruotu paviršiumi, In ir Sn atomai užima FCC gardelės vietas, o deguonies atomai - oktaedrinės vietas tarp metalo atomų. Draustinės energijos juostos plotis yra ~3,6 eV, todėl jis praleidžia regimąją šviesą ir atspindi infraraudonąją spinduliuotę[4]. ITO taip pat turi trūkumų - ribotas patvarumas, didelė kaina (dėl indžio trūkumo) ir trapumas, todėl vienas iš pagrindinių TCO kūrimo tikslų - kuo labiau sumažinti indžio naudojimą. Šioje srityje nuolat atsiranda naujų medžiagų, iš kurių pagrindinės yra cinko oksidas (ZnO), aliuminiu legiruotas cinko oksidas (AZO), cinko alavo oksidas (ZTO), galiu legiruotas cinko oksidas (GZO).

ZnO yra plačiai ištirtas dėl aukšto skaidrumo, elektrinio laidumo ir žaliavų gausos. Plonų ZnO plėvelių draustinės energijos juostos plotis ir varža atitinkamai siekia 3,35 eV ir $4,4 \times 10^{-3}$ Ω cm. Plėvelės gali būti gaunamos vakuuminiais ir nevakuuminiais būdais, abu turi savų privalumų. Norint pagaminti paprastą, pigią ir ploną ZnO plėvelę, pirmenybė teikiama ne vakuuminiam procesui, o cheminiams ar šlapiems procesams. Svarbu ištirti proceso parametrų svarbą sintezės procese, pavyzdžiui O₂ dalinio slėgio įtaką oksido susidarymui. Muslih ir kiti [26] ištyrė, kad šlapiu metodu susintetintų ZnO plėvelių atkaitinimo metu O₂ kiekis yra labai svarbus. Nuo jo priklauso oksidacija ir organinių pirmtakų pašalinimas iš ZnO plėvelės. ZnO plonos plėvelės, atkaitintos O₂ atmosferoje, pasižymi geresne morfologija, optinėmis ir elektrinėmis savybėmis. Atkaitinus ore E_g buvo 3,07 eV, o atkaitinus O₂ atmosferoje - 3,18 eV.

ZnO legiruojant aliuminiu (AZO) padidėja elektrinis laidumas, o optinis skaidrumas nenukenčia. Jis gaminamas į cinko oksido (ZnO) kristalinę gardelę įvedant aliuminio priemaišų. AZO pasižymi geru elektriniu laidumu (10^3 - 10^4 S/cm) ir aukštu optiniu skaidrumu regimajame spektre[27]. E_g yra maždaug 3,3 eV, todėl jis gerai praleidžia regimąją šviesą. AZO privalumas - gausios žaliavos (cinkas ir aliuminis), mažesnė kaina, lyginant su ITO, ir santykinai geresnės

mechaninės savybės. Esant aukštai nusodinimo temperatūrai AZO stabilumas gali sumažėti, o varža padidėti¹.

Fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO) gaunams į alavo oksidą (SnO_2) įterpianč fluoru. Jo kristalinė struktūra paprastai yra tetragoninė, dažniausiai rutilo. Rutilo struktūroje Sn atomai koordinuojami deguonies atomų, formuojančių oktaedrą. Fluoro atomai į gardelę įeina kaip įterptiniai. FTO elektrinis laidumas – nuo 10^3 iki 10^4 S/cm[28]. Jo 3,6 eV draustinės energijos juostos plotis užtikrina optinį skaidrumą regimojoje spektro dalyje. FTO pasižymi tokiais privalumais kaip geras stabilumas ir ilgaamžiškumas, tačiau lyginant su ITO ir AZO, FTO savitoji varža aukštesnė, tai riboja panaudojimą srityse, kuriose reikalingas aukštas našumas.

Kiekviena aptarta medžiaga turi savų privalumų ir apribojimų – ITO paprastai yra fiziškai kietesnis, lyginant su AZO ir FTO. ITO kietumas yra ~700 HV (Vikerso kietumas), todėl jis yra atsparesnis įbrėžimams ar nusidėvimui. FTO ir AZO paprastai yra atsparesni lenkimui nei ITO, kas yra aktualu norint išvengti įtrūkimų ar atsisluoksniavimo[29]. FTO ir AZO plėvelės sėkmingai naudojamos lanksčioje elektronikoje ir ekranuose.

Mechaninis stabilumas priklauso nuo plėvelės storio, nusodinimo metodo ir pasirinkto padėklo. Paprastai šių medžiagų mechaninis stabilumas gerėja didėjant plėvelės storiui ir kruopščiai optimizuojant augimo sąlygas.

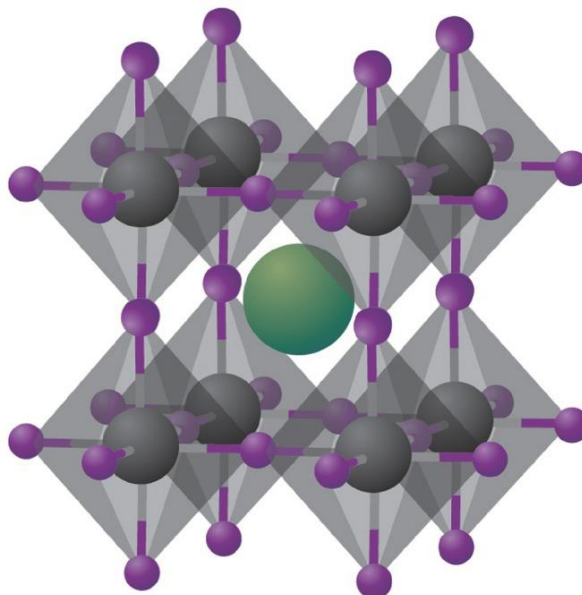
1.2.2. Perovskitinės struktūros TCO

Pirmoji atrasta perovskitinė struktūra buvo kalcio titanatas CaTiO_3 . Perovskitų sandara yra ABX_3 , kur A ir B – metalų katijonai.

A katijono skersmuo yra didesnis, kadangi dauguma atvejų juo būna vienvalenčiai, divalenčiai ar trivalenčiai metalų jonai – K, Na, Li, Sr, Ba, Ca, La, Pr, Nd. Šie katijonai yra O_h (pagal Schoenflies žymėjimą) taškinės simetrijos. A jonus supa 12 vienodu atstumu nutolusių deguonies jonų. B katijonais gali būti pereinamieji metalai, tokie kaip Ti, Ni, Sn, Fe, Co, ar Mn. Jie yra deguonies anijonų oktaedro centre. B katijonų taškinė simetrija – taip pat pilna kubinė O_h . X šioje formulėje gali būti tiek halogenas, tiek deguonis. Toliau bus detalizuojami oksidai. Perovskitų struktūrai būdinga

¹ Tuna ir kt. atliko ITO plonų plėvelių, nusodintų ant stiklo RF ir nuolatinės srovės magnetronu dulkinimu, tyrimą. Rezultatai parodė, kad viršijus 350 °C temperatūrą, krūvininkų judris sumažėjo dėl aukštos jų koncentracijos. 400 °C temperatūroje buvo pastebėta šiek tiek padidėjusi varža, o tai galima paaiškinti deguonies vakansijų padaugėjimu aukštesnėje temperatūroje. Todėl norint gauti optimalias elektrines savybes, rekomenduojama ITO plėvelės auginti maždaug 350 °C temperatūroje.[68].

tanki sanglauda, kuri pavaizduota 2 paveiksle. Priklausomai nuo sudėties perovskitai gali būti ir dielektrikai ir puslaidininkiai. Kadangi perovskitų draustinės energijos juostos plotis E_g dažniausiai yra >3 eV, šios medžiagos gali būti naudojamos TCO gamyboje [30][31].



2 pav. Perovskito ABX_3 struktūra. Žaliai pavaizduotas A atomas, pilkai – B, o violetine spalva – X atomai[32].

Vienas svarbiausių efektų, nuo kurio priklauso perovskitų elektrinės savybės, yra Madelungo potencialas. Gardelėje A ir B katijonai yra apsupti O anijonų. Dėl to katijonus supančius elektronus veikia stūmos, o anijonus supančius elektronus – traukos jėgos. Elektrostatinės energijos suma, kurią patiria elektronas esant tam tikram taške kristalinėje gardelėje dėl kitų krūvinių dalelių (jonų arba elektronų) jėgų yra vadinamas vietiniu Madelungo potencialu, kuris yra viena iš perovskitinių struktūrų stabilumo priežasčių. Traukos potencialas ties deguonimi leidžia prie jo priartėti elektronams, o tuo pat metu vietinis potencialas tą trauką sustiprina. Priešingai vyksta su katijonais. $SrTiO_3$ atveju Ti^{4+} jonizacijos energija yra -43 eV, ir, jei neegzistotų Madelungo stūmos potencialas, elektrono poslinkis nuo Ti^{3+} prie O^- nebūtų savaiminis. Vietinis Madelungo potencialas prisideda prie jonizacijos energijos, elektrono prisijungimo potencialas tampa $-43 + 45.6 = +2.6$ eV[33]. ABO_3 perovskitai pasižymi įdomiomis optoelektroninėmis, pjezoelektrinėmis, feorelektrinėmis bei fotoelektrocheminėmis savybėmis. Dauguma savybių atsiranda dėl d orbitalių elektronų, judančių tarp katijonų per deguonies anijonus[33].

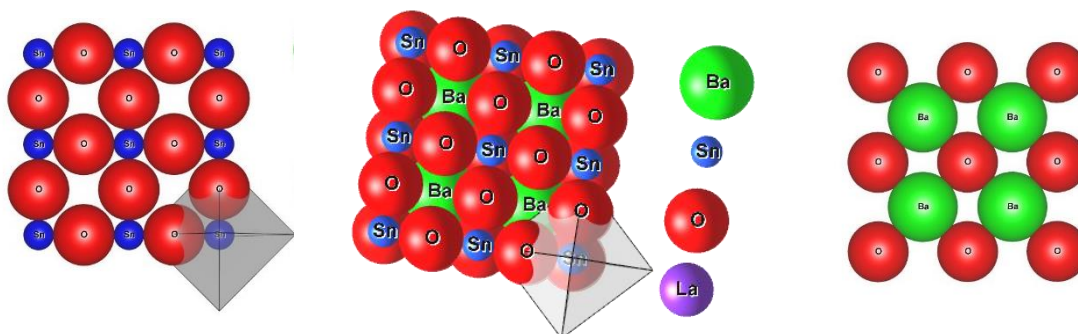
Hosono ir kiti nustatė, kad krūvininkų judris yra proporcingas laidumo juostos pločiui, todėl vienas iš reikalavimų geram TCO – orbitalių persiklojimas. Taip pat svarbu, kad amorfinei fazei būdinga netvarka persiklojumui darytų kuo mažesnę įtaką. Dėl s orbitalių persiklojimo išlaikoma aukšta simetrija. Dėl to perovskituose esančių M-O-M ryšių (tarp metalo katijono ir deguonies

anijonų) pokytis laidumo juostai neturi reikšmingos neigiamos įtakos. Oksidai, kurių metalų katijonų konfigūracija yra $(n-1)d^{10}ns^0$ atitinka šią sąlygą, kadangi žemiausias laidumo juostos lygmuo sudarytas iš s orbitalių [34].

Dėl šių priežasčių amorfiniams TCO sluoksniams gaminti tinkamesni yra trinariai, o ne dvinariai oksidai. Shannon ir kiti, tirdami $CdSnO_3$, Cd_2SnO_4 , and $CdIn_2O_4$ teigė, kad kokybiško TCO susiformavimui įtaką turi katijonų vieta perovskitinės struktūros oktaedre [35]. Daugumos sudėtingų TCO struktūroje metalų katijonus koordinuoja oktaedrai (išskyrus ZnO ir $\beta-Ga_2O_3$). Svarbu detaliau išnagrinėti perovskitines medžiagas TCO pritaikymui, kadangi praktikoje tai dar nėra dažnas reiškinys. Svarbu tyrinėti gaunamų perovskitų savybes – skaidrumą regimajai šviesai, krūvininkų koncentraciją ir jų judrį.

1.2.3. LBSO

Šarminių žemių metalų stanatai $ASnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) pastaruoju metu kelia didelį susidomėjimą kaip TCO. Viena iš perspektyvių perovskitinių medžiagų yra bario stanatas $BaSnO_3$. Bario stanatas jau buvo pritaikytas kuriant dujų jutiklius, fotokatalizatorius bei skaidrius anodus saulės elementams. $BaSnO_3$ pasižymi ne tik geromis optinėmis, bet elektrinėmis savybėmis – įvedus krūvininkų kambario temperatūroje jų judris siekia $320 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [36]. LBSO (3 pav.) tūrinių medžiagų (*angl. bulk*) ir sluoksnių savybės skiriasi. Mažėjant plėvelės storiui gali pasireikšti kvantinio apribojimo efektas, keičiantis laidumo juostos plotį ir elektrinį laidumą. Taip krūvininkų, suvaržytų sluoksnio storio kryptimi, judris didėja. Plėvelių paviršiaus ir tūrio santykis, lyginant su tūrinėmis medžiagomis, yra didelis. Dėl padidėjusio paviršiaus ploto atsiranda papildomų vietų krūvininkų sąveikai, jų pernaša efektyvesnė. Sluoksnio paviršiuje esantys defektai (vakansijos ar įterptiniai atomai) gali palengvinti krūvininkų judėjimą ir sumažinti sklaidą. Sluoksniai dažniausiai epitaksiškai auginami ant padėklų, kurių gardelės parametras skiriasi nuo sluoksnio. Deformacija gali pakeisti plėvelės kristalinę gardelę, o įtempimas gali padidinti krūvininkų judrumą tam tikromis kryptimis, dar labiau pagerindamas plonų plėvelių elektrines savybes [37][38].



3 pav. BSO struktūra. Atskirai pavaizduoti BSO SnO_2 ir BaO sluoksniai. Atomų dydžiai atitinka realius joninius spindulius [prog. VESTA. Ver.3.5.8. dar. aut.].

Geroms TCO savybėms išgauti medžiaga būtų lengvai legiruojama, o donorinis lygmuo – sekclus. Nustatyta, kad vienas geriausių variantų BaSnO₃ legiravimui yra lantanas bario vietoje. Taip yra dėl to, nes lantano atomas yra panašaus dydžio į bario (3 pav.), o valentingumas skiriasi tik per vieną. BaSnO₃ laidumo juostos minimumui baris turi santykinai nedidelę įtaką, tad jo pakeitimas lantanu nesukelia didelių sutrikimų. Nuo to priklauso ir tai, kad lantanas šioje sistemoje yra sekclus donoras, ir jo atomai gali būti lengvai jonizuojami iki laidumo juostos [39][40]. Pradėjus LBSO sluoksnių sintezes pirmieji rezultatai nebuvo daug žadantys – Wang, Hadjarb, Liu ir kiti užfiksuotas krūvininkų judris buvo $< 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, didžiausias pasiektas laidumas 250 S/cm. Tai lėmė netiksliai įvestas krūvininkų kiekis, žemas kristališkumas bei didelis kristalitų sąlyčio ribų kiekis. Tokios išvados skatino mokslininkus atrasti būdų, kaip pagerinti sodinamų LBSO sluoksnių morfologiją [41].

Į bario stanatą įvedus lantano, elektronų judris gali siekti 100-300 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [42]. Ši medžiaga pasižymi ir žema savitąja varža kambario temperatūroje (0.1-0.2 Ωcm), o tai atveria kelią toliau nagrinėti LBSO kaip potencialų TCO. Shan ir kiti LBSO sluoksniams sintetinti pasitelkė cheminį nusodinimą iš tirpalų (*angl. CSD – Chemical Solution Deposition*) kambario temperatūroje. Šiuo metodu pavyko išgauti 0.29 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ judrį bei 0.15 Ωcm savitąją varžą. Wei ir kolegoms tuo pačiu metodu pavyko sluoksnių judrį optimizuoti iki $\sim 23 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o varžą – 1.8 Ωcm [42]. Jie taip pat nustatė, kad atkaitinimas N₂ atmosferoje po sintezės pagerina elektrines sluoksnių savybes, kadangi aukšta temperatūra ir bedeguonė atmosfera daro teigiamą įtaką kristališkumui ir deguonies vakansijų susidarymui. Sluoksnių varžai ir elektrinėms savybėms pagerinti geriau naudoti padėklus, kurių gardelės parametras yra artimas LBSO, kadangi tai sumažina dislokacijų kiekį. Kubinė LBSO struktūra yra izotropinių fizikinių sluoksnių savybių priežastis, o izotropiškumas išlieka ir esant skirtingoms LBSO orientacijoms [43].

Kim ir kolegoms nustatė, kad La:BSO gali būti naudojama vietoj šiuo metu populiarių TCO. Dažniausiai LBSO sluoksniai nusodinami impulsinio lazerinio nusodinimo (*angl. PLD – Pulsed Laser Deposition*) metodu, tačiau toks būdas nėra tinkamas didelių plotų padengimui. Taip pat pastebėtas didelis skirtumas tarp atskirų mokslinių grupių gaunamų varžos ir judrio rezultatų. Tai leidžia teigti, kad sintezės procesai, kontroliuojantys varžą ir judrį iki šiol nėra iki galo aiškūs.

Kim ir kiti savo tyrimo metu nustatė, kad didžiausiu judriu ($320 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) krūvininkai pasižymėjo sluoksniuose, kuriuose La priemaišų įvesta mažiausiai – $8,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Tai buvo iki tol didžiausias užfiksuotas plačios draustinės energijos juostos pločio puslaidininkų krūvininkų judris, kai jų koncentracija panaši [36]. Aukštą judrį LBSO sluoksniuose gali lemti maža efektyvioji krūvininkų masė, kuri tokia yra dėl 180° Sn–O–Sn ryšio kampo, o legiravimui naudojant La kristalinę BSO gardelė nepatiria labai stipraus iškreipimo [44].

BaSnO₃ gali būti naudojamas dujų jutikliuose [45], fotokatalizei, ir, žinoma, kaip skaidrus elektrodas, ypač saulės elementuose[46]. Bario stanatas, kaip ir stroncio stanatas SrSnO₃ gali būti gaunamas kietafazių reakcijų metu esant aukštai (~1450°C) temperatūrai. Norint BSO gauti žemesnėje temperatūroje, galima pasitelkti zolių-gelių procesą ir tuomet gautą gelį atkaitinti[47].

Shan ir kiti, tirdami sukamnojo dengimo metodu susintetintus LBSO sluoksnius ant safyro padėklų nustatė, kad didinant priemaišų koncentraciją nuo 2% iki 8%, savitoji varža krinta nuo 1,2 iki <0,1 Ωcm. Priemaišų kiekiui siekiant 10% varža vėl padidėja ir siekia 1,2 Ωcm. Šis neįprastas varžos kitimas esant aukštai priemaišų koncentracijai gali būti aiškinamas sumažėjusių krūvininkų tankiu. Aukščiausia krūvininkų koncentracija šio tyrimo metu buvo užfiksuota įvedus 6% priemaišų ($1.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), jų judris – $0,16 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Taip atsitinka, kadangi lantanui pakeitus barį padidėja laisvųjų krūvininkų koncentracija, tačiau krūvininkų koncentracija didinant priemaišų kiekį mažėja dėl kylančios donoro aktyvacijos energijos. Taip įsitikinta, kad ryšys tarp priemaišų koncentracijos ir savitosios varžos nėra tiesinis[43].

Pastebėta, kad BSO sluoksnių varžą mažina ir deguonies vakansijų susidarymas, tačiau LBSO sluoksniuose šis reiškinys nėra labai plačiai ištyrinėtas.

1.3. PLONŲ SLUOKSNIŲ GAVIMO METODAI

TCO pramonėje dažniausiai naudojami plonų plėvelių pavidalu, tad ilgainiui išsivystė daug skirtingų būdų plonų sluoksnių gavimui. Nusodinimo metodas pasirenkamas priklausomai nuo pradinių medžiagų, nusodinimo eigos ir siekiamo rezultato. Paprastai metodai skirstomi į fizikinius ir cheminius.

1.3.1. Fizikiniai plonų sluoksnių gavimo būdai

Fizikiniai plėvelių nusodinimo metodai pagrįsti fiziniu pradinės medžiagos pernešimu ant naudojamo padėklo, pamažu formuojant sluoksnį.

Fizikinis nusodinimas iš garų (PVD). Vakuuminėje aplinkoje medžiaga iš kietojo šaltinio perkeliama ant pagrindo. Plačiausiai naudojami šie PVD metodai[44],[45]:

1. *Terminis garinimas:* medžiaga kaitinama iki aukštos temperatūros, o išgaravę atomai ar molekulės kondensuojasi ant pagrindo, sudarydamos ploną plėvelę. Nusodinimą lemia slėgio skirtumas tarp šaltinio ir pagrindo.
2. *Dulkinimas:* medžiagos taikyns bombarduojamas didelės energijos jonais, atomai ar molekulės atsiskiria ir nusėda ant pagrindo, sudarydamos ploną plėvelę. Dulkinimas gali būti

atliekamas naudojant nuolatinės srovės magnetroninį dulkinimą ar radijo dažnių magnetroninį dulkinimą.

3. *Molekulinio pluošto epitaksija (angl. Molecular Beam epitaxy (MBE))*: tai gilaus vakuumo metodas, kai medžiaga išgarinama arba sublimuojama iš atskirų šaltinių (efuzinių kamerų), o atomai ar molekulės keliauja ant pagrindo. Taip gaunamos aukštos kokybės epitaksinės plonos plėvelės, kurių storis ir sudėtis tiksliai kontroliuojami.

Atomų sluoksnių nusodinimas (ALD): metodas, kurio metu kiekvienas pirmtakas į reakcijos kamerą įvedamas atskirai, o siekiant pašalinti jų perteklių prieš keičiant pirmtaką kamera prapučiamą. Reakcija kontroliuojama pirmtako molekulių chemisorbcijos ir desorbcijos ant padėklo paviršiaus. Kartojant ciklą išgaunamos plonos plėvelės, kurių storis ir sudėtis yra tiksliai kontroliuojami[46].

Impulsinis lazerinis nusodinimas (PLD): didelės energijos lazerio spindulys išgarina medžiagą, o išgaravusios dalelės kondensuojasi ant pagrindo, sudarydamos ploną plėvelę. PLD leidžia nusodinti sudėtingos sudėties medžiagas ir dažniausiai naudojama oksidų plonomis plėvelėmis nusodinti[47].

1.3.2. Cheminiai plonų sluoksnių gavimo būdai

Cheminiai plėvelių nusodinimo metodai pagrįsti cheminėmis reakcijomis. Jų metu reaguojančios pradinės medžiagos ant padėklo formuoja kietą plėvelę. Dažniausi cheminiai sluoksnių gavimo būdai:

Zolių-gelių nusodinimas: jo metu pirmtako tirpalas (zolis) virsta tinklinės struktūros geliu. Padengus padėklą zoliu jis toliau apdorojamas (dažniausiai atkaitinant), taip ant padėklo susiformuoja kietą ploną plėvelę[48].

Aerozolių pirolizė: aerosolinės pirolizės metu pirmtako tirpalas aerozolio pavidalu išpurškiamas ant įkaitinto pagrindo. Tirpiklis išgaruoja ir ant padėklo lieka plona plėvelė[49].

Dengimas sukamuoju būdu: jo metu skystas pirmtakas arba tirpalas išpurškiamas ant besisukančio pagrindo. Dėl išcentrinės jėgos skystis išsisklaido į ploną plėvelę, kuri vėliau džiovinama, kad susidarytų kietą ploną plėvelę[50].

Cheminis garų nusodinimas (CVD): jis pagrįstas cheminėmis reakcijomis garų fazėje. Vykstant pirmtakų dujų reakcijoms su nešančiomis dujomis ir padėklo paviršiumi susidaro kietą plėvelę[51]. CVD turi keletą privalumų – gautos plėvelės vientisos, jų storį galima kontroliuoti. Taip pat įmanoma plėveles nusodinti ant sudėtingų formų ir struktūrų. Cheminis nusodinimas iš garų taikomas puslaidininkių, plonasluoksnių dangų gamyboje ir optoelektronikoje. Juo galima nusodinti metalus, metalų oksidus, puslaidininkius ir polimerus, tiksliai kontroliuojant plėvelės savybes.

CVD, priklausomai nuo proceso sąlygų ir taikomų metodų, gali būti skirstomas į kelis tipus[52]:

- *Terminis CVD*: pagrindinė CVD forma, kai pirmtakų dujos ir padėklas kaitinami iki aukštos temperatūros (paprastai aukštesnės nei 500 °C), kuri padėklo paviršiuje inicijuoja chemines reakcijas. Terminis CVD plačiai naudojamas nusodinti metalus, metalų oksidus ir puslaidininkius.
- *Plazminis CVD (PECVD)*: jo metu plazma naudojama sustiprinti cheminėms reakcijoms tarp pirmtakų garų ir padėklo. Plazma sukurama dujų mišinį veikiant elektriniu lauku arba radijo dažnio (RF) bangomis. PECVD tinka dirbant su aukštomis temperatūroms jautriomis medžiagomis, kadangi jam reikalinga žemesnė temperatūra nei terminiam CVD.
- *Žemo slėgio CVD (LPCVD)*: veikia esant žemesniam slėgiui, paprastai nuo kelių iki kelių šimtų milibarų. Mažesnis slėgis padeda kontroliuoti plėvelės savybes ir sumažina nepageidaujamas šalutines reakcijas. LPCVD paprastai naudojama išgauti aukšto grynumo ir tolygumo plėveles.
- *Metalorganinių junginių CVD (MOCVD)*: metaloorganiniai pirmtakai reaguoja su nešančiomis dujomis, kad ant pagrindo susidarytų plona plėvelė.

CVD procesą paprastai sudaro šie etapai[53]–[55]:

1. Garinimas. Pirmtakai, kurie gali būti kieto arba skysto pavidalo, išgarinami, jų garai patenka į reakcijos kamerą;
2. Transportavimas. Transporto dujų srautas (H_2 , O_2 , N_2 , Ar ir kt.) neša pirmtakų dujas ant substrato paviršiaus. Nešančios dujos parenkamos priklausomai nuo konkrečių nusodinimo reikalavimų ir naudojamo pirmtako tipo;
3. Adsorbicija: Pirmtakų dujos liečiasi su įkaitintu pagrindo paviršiumi, jos adsorbuojasi ir reaguoja sudarydamos kietą plėvelę. Priklausomai nuo medžiagų ir pageidaujamų plėvelės savybių, padėklas įkaitinamas nuo kelių šimtų iki kelių tūkstančių laipsnių Celsijaus,;
4. Cheminė reakcija: Adsorbuotos pirmtako molekulės dalyvauja cheminėse (skilimo ar jungimosi) reakcijose;
5. Plėvelės augimas: medžiagos kaupiasi ant pagrindo paviršiaus, palaipsniui sudarydamos ploną plėvelę. Augimo greitį ir plėvelės savybes galima kontroliuoti reguliuojant pirmtako koncentraciją, temperatūrą, slėgį, dujų srauto greitį ir dujų dalinius slėgius;

CVD turi nemažai privalumų[56]. Šį metodą galima lengvai pritaikyti didelio masto gamybai, todėl jis tinka pramoniniam naudojimui. Patogu kontroliuoti plėvelės vienodumą, nusodinti plėvelę dideliame plote arba ant nestandartinių formų padėklų. Plėvelė atitinka padėklo kontūrus ir topografiją, įskaitant griovelius ir sandūras. Sodinamos plėvelės storis gali būti tiksliai kontroliuojamas reguliuojant proceso parametrus - pirmtako koncentraciją, nusodinimo laiką ir dujų srauto greitį[54], [55]. CVD metodu galima nusodinti įvairias medžiagas - metalus, metalų oksidus,

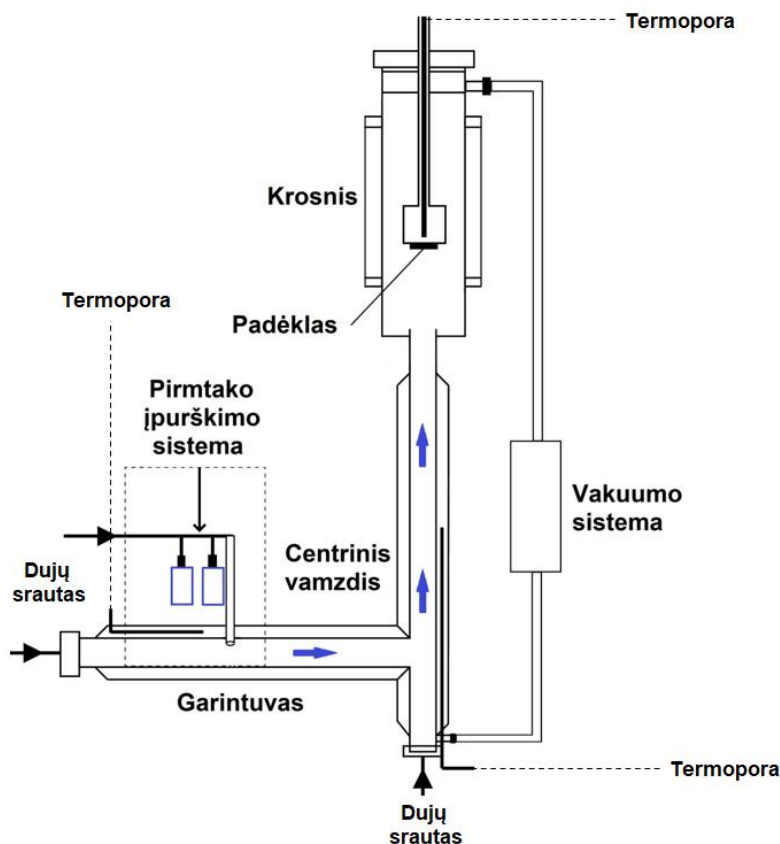
nitridus, karbidus, ir net polimerus. CVD leidžia tiksliai kontroliuoti sluoksnio sudėtį, kristališkumą, priemaišų lygį ir paviršiaus morfologiją.

1.3.3. PI-MOCVD

Metalorganinio cheminio nusodinimo iš garų fazės (MOCVD) metu kaip pradinės medžiagos naudojami organiniai junginiai, turintys metalų atomų. Skysti metalorganiniai pirmtakai, įpurkšti į garintuvo kamerą virsta garais ir yra transportuojami į reakcijos kamerą kartu su nešančiosiomis dujomis. Reakcijos kameros temperatūra gali būti nuo 300 iki 1200°C, priklausomai nuo pradinių medžiagų ir pageidaujamų plėvelės savybių[57].

Reakcijos kameroje metalorganiniai pirmtakai termiškai skyla, išsiskiria metalų atomai. Metalo atomai reaguoja su kitomis kameroje esančiomis dujomis (pvz. O₂, N₂) ir ant reaktoriuje patalpinto padėklo nusėda, sudarydami ploną plėvelę.

Vienas iš pagrindinių MOCVD ir kitų CVD tipų skirtumų yra metalorganinių pirmtakų naudojimas, kuris leidžia lengvai įvesti metalo atomus į nusodinimo procesą. Taip galima gauti įvairias plonasluoksnes medžiagas, įskaitant puslaidininkių junginius, oksidus ar nitridus.



4 pav. PI-MOCVD reaktoriaus schema [aut.].

Impulsinio įpurškimo metalorganinis cheminis nusodinimas iš garų fazės (PI-MOCVD) yra MOCVD atmaina, turinti keletą privalumų, lyginant su kitais CVD. PI-MOCVD įpurškiant pirmtaką į reakcijos kamerą galima tiksliai sureguliuoti nusodinimo procesą, todėl geriau kontroliuojamas augimo greitis, plėvelės storis, savybės ir tolygumas[58]. Įprastinėje tolygaus srauto CVD sistemoje pirmtakai nuolat tiekiami į reakcijos kamerą, todėl didelė jo dalis išsekvojama. Naudojant impulsinio įpurškimo MOCVD sistemą, pirmtakai į reaktorių tiekiami trumpais impulsais, todėl sunaudojama mažiau pirmtakų ir sumažėja atliekų. Kontroliuojami impulsai skatina tolygesnį pirmtakų molekulių pasiskirstymą, todėl nusodinta plėvelė geriau sukimba su padėklu[59]. PI-MOCVD kontroliuojami impulsai leidžia geriau kontroliuoti reakcijos kinetiką, todėl pagerėja kristalų augimas ir sumažėja priemaišų bei defektų. Dėl šių privalumų PI-MOCVD yra geras metodas, skirtas tiksliai, efektyviai ir pigiai nusodinti plonasluoksnes plėveles.

2. TYRIMO METODIKA

2.1. Medžiagos ir reagentai

LBSO sluoksniams nusodinti buvo naudojami šie pirmtakai:

1. Ba(thd)₂ – bario 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionatas;
2. La(thd)₃ – lantano 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionatas;
3. Sn(thd)₂ – alavo 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionatas.

Pirmtakai buvo pradėti naudoti ankstesnių tyrimų metu. Jų terminės savybės ir jų atsikartojamumas buvo nustatytos anksčiau atliekant termogravimetrinę analizę. Pirmtakai buvo susintetinti Chemijos ir Geomokslų fakulteto, Chemijos instituto vyr. m. d. Zitos Šaltytės.

Šie metalorganiniai kompleksai pasižymi pakankamai žemu garų slėgiu, tinkama garavimo bei skilimo temperatūra. Pirmtakai taip pat gerai tirpsta pasirinktame tirpiklyje - 1,2-dimetoksietane (DME) (*Applichem, Vokietija*). Pirmtakai buvo laikomi ir sveriami inertinėje atmosferoje (*Jacomex* traukos spintoje *GP(CONCEPT)-T2*). Prieš ruošiant pirmtakų tirpalus iš DME distiliavimo nuo natrio metodu buvo pašalinta drėgmė bei stabilizatoriai.

Pirmtakų tirpalai

Siekiant kuo tiksliau kontroliuoti LBSO sluoksniu elementinę sudėtį, reakcijos tirpalai buvo ruošiami skiedžiant pagamintus koncentruotus pirmtakų tirpalus (koncentratus). Naudotų koncentruotų tirpalų koncentracijos:

1. $c(\text{Ba}(\text{thd})_2) = 5,864 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
2. $c(\text{La}(\text{thd})_3) = 2,568 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
3. $c(\text{Sn}(\text{thd})_2) = 4,104 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

Į bario stanatą buvo siekiama įvesti ~2,5% lantano, todėl keičiant tirpalų molinius santykius proporcingai keistas ir naudojamo lantano pirmtako koncentrato tūris.

Nusodinimui buvo ruošiami du buteliukai, viename iš jų – DME tirpikliu praskiestas Ba ir La koncentratų mišinys, kitame – DME skiestas Sn koncentratas. Kiekvieno galutinio tirpalo tūris – 22,5 ml, bendras abiejų tirpalų tūris – 45 ml, bendra suminė pirmtakų koncentracija – 0,2 mol/l.

LBSO sluoksniai buvo sodinami ant keturių tipų padėklų – vienoje pusėje poliruotų STO(100), LAO(100), MgO(100) ir abipus poliruoto SaFC (Al₂O₃(0001)), kurie buvo pirkti iš CrysTec GmbH (*Vokietija*). Apibus poliruotas SaFC padėklas buvo pasirinktas su tikslu atlikti UV-VIS spektroskopiją norint nustatyti optinį pralaidumą regimosios šviesos spektre.

Naudotų padėklų ir BSO gardelės parametrai[60]–[63]

Junginys	Gardelės parametras, Å
LAO	3,787
STO	3,905
MgO	4,2
BSO	4,12

2.2. Padėklų paruošimas

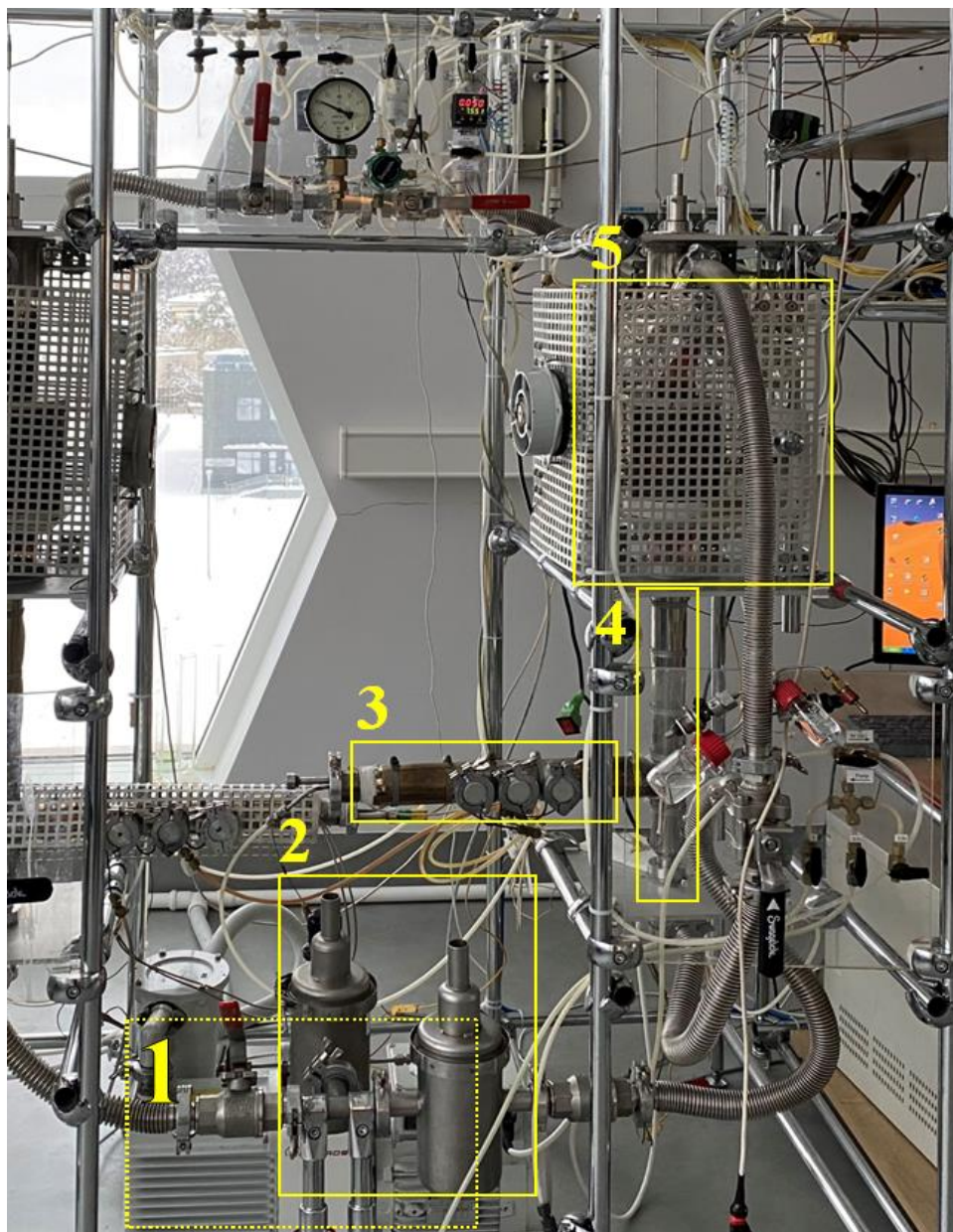
Prieš kiekvieną nusodinimą padėklai buvo plaunami izopropanolyje ultragarsinėje vonelėje ~30 sekundžių. Norint įsitikinti paviršiaus švarumo kokybę kiekvienas padėklas buvo tikrinamas optiniu mikroskopu (Leitz). Pastebėjus išorinių dulkių ar kitų šiukšlių, jos buvo šalinamos izopropanolyje suvilgytu vatos krapštuku.

Naudotų padėklų matmenys apytiksliai 0,8 mm × 5 mm × 5 mm.

2.3. LBSO sluoksnių nusodinimas naudojant PI-MOCVD

PI-MOCVD reaktorius

LBSO sluoksnių nusodinimas vykdomas naudojant žemo slėgio impulsinio įpurškimo metalorganinių junginių cheminį garų nusodinimą (*PI-MOCVD – pulse-injected metalorganic chemical vapor deposition*). Reaktorius ir jo pagrindinės dalys pažymėtos 5 paveiksle.



5 pav. PI-MOCVD reaktorius. Geltonai apvestos dalys: 1 - vakuumavimo siurblys, 2 - skystu N₂ pripildyta pašalinių produktų gaudyklė, 3 - garintuvas, 4 - centrinis vamzdis, 5 - krosnis [aut.].

Metalorganinių pirmtakų tirpalai, įpurkšti į įkaitintą garintuvą, virsta garais, kuriuos Ar ir O₂ dujų srautas centriniu vamzdžiu neša į aukštos temperatūros zoną – krosnį, kurioje vyksta paviršinė reakcija. Garai, pasiekę įkaitintų padėklų paviršių, ant jo skyla. Skilimo produktai – oksidai – pamažu formuoja plėvelę. Siekiant pašalinti skilimo produktus ir netrikdyti vakuuminio siurblio veikimo reaktoriuje įrengta skysto azoto gaudyklė, kurioje dujų srauto nešami pašaliniai skilimo produktai kondensuojasi.

PI-MOCVD reaktoriaus paruošimas

Švirtiniu popieriumi nuvalomas padėklų laiklis. Taip atsikratoma praėjusio nusodinimo metu susiformavusių junginių produktų, sidabro pastos likučių bei užtikrinamas tolygus padėklų kaitinimas. Nuvalyti padėklai (STO(100), LAO(100), MgO(100) ir SafC) klijuojami prie laikiklio. Klijavimui buvo naudojama sidabro pasta (DuPontTM). Kad padėklai būtų kaitinami tolygiai, pastos naudojama tiek, kad visa padėklų apačia būtų pilnai padengta sidabro pasta. Kad išgaruotų sidabro pastos tirpiklis ir padėklai prisiklijuotų, laikiklis su priklijuotais padėklais 7 minutes atkaitinamas specialiaame tam tikslui sukonstruotame kaitintuve.

Nusodinimo eiga

Iškaitintas stovas su padėklais, nukreiptais į apačią, vertikaliai patalpinamas į reaktorių ir pritvirtinamas varžtais. Į jį įstatoma termopora, matuojanti jo (ir padėklų) temperatūrą. Įjungiamas prie reaktoriaus primontuotas vakuuminis siurblys ir visas reaktoriaus tūris pamažu išvakuuojamas. Išvakuavus įjungiamas ir paleidžiamas nešančių dujų (Ar) srautas. Jo greitis sureguliuojamas, kad būtų 150 ml/min. Įjungiamas centrinės krosnies kaitinimas, jai įkaitus iki 400 °C įjungiamas garintuvo kaitinimas.

Praplaunami inžektoriai. Į stiklinius buteliukus įpilama ~3 ml DME, inžektoriai prijungiami prie inžektorių kontrolių, įjungiamas kompiuterio programa ir DME tirpiklis išpurškiamas per inžektorius iki kol šie tampa sausi. DME tirpiklio negali likti, nes jis gali pakeisti tiksliai apskaičiuotą reakcijos tirpalų koncentraciją. Prie švarių, sausų inžektorių prisukami ir primontuojami buteliukai su reikalingais paruoštais metalorganinių pirmtakų tirpalais. Inžektoriai su buteliukais pasveriami.

Centrinei krosniai įkaitus iki 850°C, o garintuvui iki 200 °C sureguliuojami nešančiųjų dujų srautai tokie, kokie jie turi būti nusodinimo metu. Šie ir kiti nusodinimo parametrai nurodyti 4 lentelėje. Vakuuminį siurblių sklende atjungus nuo sistemos, reaktorius buvo užsipildomas dujomis iki 1 atmosferos slėgio. Į reaktoriaus garintuvą įmontuojami inžektoriai su buteliukais. Išjungiamas dujų srautas ir reaktorius vėl išvakuuojamas. Išvakuavus, įjungiami dujų srautai ir prisukant vakuuminio siurblio išsiurbimo rankenėlę, reaktoriuje padidinamas ir sureguliuojamas 9 Torr slėgis. Į reaktoriaus nusodinimo produktų gaudyklę įpilama skysto azoto, inžektoriai prijungiami prie

kontrolerio, prie inžektorių prijungiamos dujos, virš purškiamo tirpalo palaikančios pastovų 1,0 bar slėgį. Kompiuterio programoje nustatomi kiekvieno inžektoriaus įpurškimo parametrai - dažnis ir injekcijos impulso ilgis.

Įjungus ir pradėjus tirpalų įpurškimus, pradedamas sluoksnių nusodinimas. Į reaktorių patekus pirmtakų tirpalų garų, reaktoriuje padidėja slėgis, kuris po keleto įpurškimų nusistovi ir yra pasiekama $10 \pm 0,1$ torr pusiausvyra. Nusodinimo metu atidžiai stebima ir pareguliuojama, kad slėgis reaktoriuje išliktų pastovus.

Sulašinus 5100 ± 50 lašų nusodinimas sustabdomas. Atjungiami inžektoriai, išjungiami centrinės krosnies ir garintuvo kaitinimai, sustabdomas nešančiųjų dujų srautas ir sistema išvakuuojama. Išvakuojus sistemą siurblys, uždarius sklendę, atskiriamas nuo sistemos ir reaktorių užpildomas reikalingomis dujomis iki kambario slėgio. Iš garintuvų išmontuojami inžektoriai su buteliukais, vietoj jų įstatomos aklės. Reaktorių užpildomas reikalingomis dujomis iki 900 Torr.

Pasveriami inžektoriai su buteliukais ir iš svorio skirtumo, bei išpurkštų lašų skaičiaus apskaičiuojama vieno išpurkšto lašo masė. Buteliukai ir inžektoriai praplaunami DME tirpikliu.

Sistamai atvėsus, reaktoriuje pasiekiamas kambario slėgis. Padėklų temperatūrai sumažėjus iki ~ 200 °C, padėklų laikiklis su padėklais išmontuojamas ir išimamas iš reaktoriaus. Nuo padėklų laikiklio nuimami padėklai su susiformavusiais sluoksniais.

4 lentelė.

Optimizuoti LBSO sluoksnių nusodinimo parametrai.

Garintuvo T, °C	Padėklo T, °C	Transporto dujos	Garintuvo srautas (Ar), ml/min	Transporto dujų srautas, ml/min		Bendras srautas, ml/min	Ar+O ₂ slėgis, (torr)	Inj., (ms)	Įpurškimų dažnis, Hz	Lašo masė, mg	Slėgis virš tirpalo, (atm)
200	850	O ₂ + Ar	720	Ar	O ₂	1200	10	Ba +	2	~3,5	0,09
				360	120 (10%)			La			
				408	72 (6%)			Sn			
				444	36 (3%)			1,5			

Atliekant cheminį garų nusodinimą buvo išlaikomas pastovus metalorganinio pirmtako įpurškimų skaičius, o nusodintų LBSO sluoksnių storis buvo gaunamas apie 550-600 nm².

2.4. LBSO sluoksnių tyrimo metodai

Susintetintų sluoksnių tyrimai buvo atliekami Nacionaliniame fizinių ir technologijos mokslų centre ir Vilniaus Universiteto Chemijos ir Geomokslų fakulteto Chemijos institute. LBSO sluoksniams charakterizuoti buvo naudojami šie metodai:

- *Elipsometrija* (J.A. Woolam M-2000X elipsometras) – buvo nustatomas sluoksnių storis;
- *Rentgeno spindulių difrakcinė analizė* (Rigaku MiniFlex II) – Bragg-Brentano (θ - 2θ) geometrijoje buvo nustatoma fazinė sluoksnių sudėtis;
- *Rentgeno spindulių energijos dispersija* (Hitachi TM3000) – buvo nustatoma elementinė gautų sluoksnių sudėtis. Pasirinkus tiriamo sluoksnio didžiausią galimą plotą spektro duomenys buvo kaupiami 5 minutes;
- *Skenuojanti elektroninė mikroskopija* (Hitachi SU-70) – buvo tiriama sluoksnių paviršiaus morfologija;
- *Elektriniai ir Hall'o matavimai* – van der Pauw keturių kontaktų metodu buvo matuojamas LBSO sluoksnių elektrinis laidumas. Tuo pačiu metodu, naudojant keičiamos krypties 0,56 T stiprio pastovų magnetinį lauką – Hall'o efektas, iš kurio paskaičiuojamas krūvininkų judris bei jų koncentracija;
- *UV-VIS spektroskopija* (PerkinElmer LAMBDA 35) – buvo naudojama nustatant gautų plėvelių optinį pralaidumą regimosios šviesos diapozone iš kurio buvo apskaičiuojama draustinės energijos juostos plotis (E_g).

² Kadangi sluoksniai sodinami ant padėklo, kurio struktūriniai parametrai skiriasi nuo LBSO sluoksnio, padėklo ir sluoksnio sandūroje esantis gardelės parametro nesutapimas daro įtaką tolesniam sluoksnio augimui. Anup ir kiti, tirdami LBSO sluoksnių elektrines savybes nustatė, kad sluoksnio storiui didėjant iki 350 nm krūvininkų judris auga ir tampa pastovus. Taip pat didėjant plėvelės storiui kyla ir aktyvių donorų koncentracija – kuomet plėvelių storis yra >400 nm, ~88 % La³⁺ jonizuojasi ir yra aktyvūs krūvininkų donoriai [69][70]. Jų tyrimo atveju LBSO plėvelės buvo sodinamos impulsinio lazerio metodu, o didžiausias krūvininkų judris LBSO||STO atveju gautas 97.7 cm² V⁻¹ s⁻¹ kuomet sluoksnio storis buvo 1040 nm. LBSO||MgO atveju jis siekė 99.2 cm² V⁻¹ s⁻¹, kuomet plėvelė buvo 450 nm storio.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Visų šių tyrimų dėmesys buvo sukoncentruotas į LBSO sluoksnių, nusodintų ant STO padėklų, savybes. Daugumos nusodinimų metu buvo atsižvelgiama į Sn/Ba santykį tik LBSO||STO sluoksniuose.

3.1. Suoksnių elementinė sudėtis

Vykstant cheminiam garų nusodinimui tuo pat metu vyksta daug procesų, kurie smarkiai priklauso nuo pasirinktų nusodinimo parametrų, iš kurių vienas yra deguonies dalinis slėgis. Skirtingų kompleksų skilimas vyksta skirtingu greičiu, taip pat skiriasi jų komponentų paviršinės difuzijos greičiai, todėl normalu, kad nusodinto sluoksnio elementinė sudėtis skiriasi nuo sudėties garų fazėje, kuri atitinka pradinių tirpalų sudėtį. Taip pat svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad nusodinimo proceso metu legiruojantis elementas gali išgaruoti ir pasišalinti iš augančio sluoksnio struktūros, taip mažėjant jo koncentracijai. Be to, tokius procesus, kaip buvo pastebėta, skatina garų fazėje esantis DME, kuris dažnai naudojamas lakių komponentų sintezėje kaip ligandas. Skilimo reakcijoje ir oksidų susidaryme dalyvaujantis deguonis taip pat daro didelę įtaką elementinei LBSO sluoksnio sudėčiai. Tiriant sluoksnių elementinę sudėtį buvo pastebėta, kad mažinant deguonies dalinį slėgį nusodinimo metu norint išgauti kuo panašesnės sudėties plėveles reikėjo koreguoti pradinių medžiagų santykį tirpale. O₂ koncentraciją mažinant reikėjo mažinti ir santykinai reikalingą Ba pirmtako kiekį, nes jo plėvelėse atsirasdavo daugiau.

LBSO||STO sluoksniai šio tyrimo metu buvo tinkamiausi norint įvertinti įvesto La³⁺ kiekį, kadangi kitas naudotas padėklas – LaAlO₃ savo sudėtyje jau turi lantano. Dėl to tiksliai įvertinti La³⁺ kiekį LBSO sluoksnyje naudojant EDS būtų netikslu.

Nusodinimo metu į BSO buvo siekiama įvesti 2,5 at.% La pagal Ba, tam atitinkamai buvo paskaičiuojama La pirmtako koncentracija tirpale. Reikėtų pažymėti, kad ant skirtingų padėklų (STO(100) ir MgO(100)) nusodintų LBSO sluoksnių EDS analizė parodė šiek tiek skirtingas La atomines dalis. Pavyzdžiui, La kiekis daugumoje LBSO||STO sluoksnių buvo nustatytas $2,2 \pm 0,2$ at. %, o LBSO||MgO nustatyta $2,8 \pm 0,2$ at. %. Tai gali lemti kelios priežastys – kristalinė struktūra, gardelės parametras bei legiruojančio elemento suderinamumas su pakeičiamu atomu. Magnio oksido kristalinė gardelė – kubinė, o gardelės parametras didesnis nei STO ir paties bario stanato. Tarp sluoksnių suvaržymai LBSO||MgO riboje yra silpnai suspaudžiantys. Tokia epitaksinė įtemptis gali turėti įtakos lantano pasiskirstymui ir sklaidai BSO kristalinėje gardelėje. Dėl to, kadangi lantano įvedimas į BSO teoriškai turėtų mažinti gardelės parametą, suspausta BSO gardelė augimo

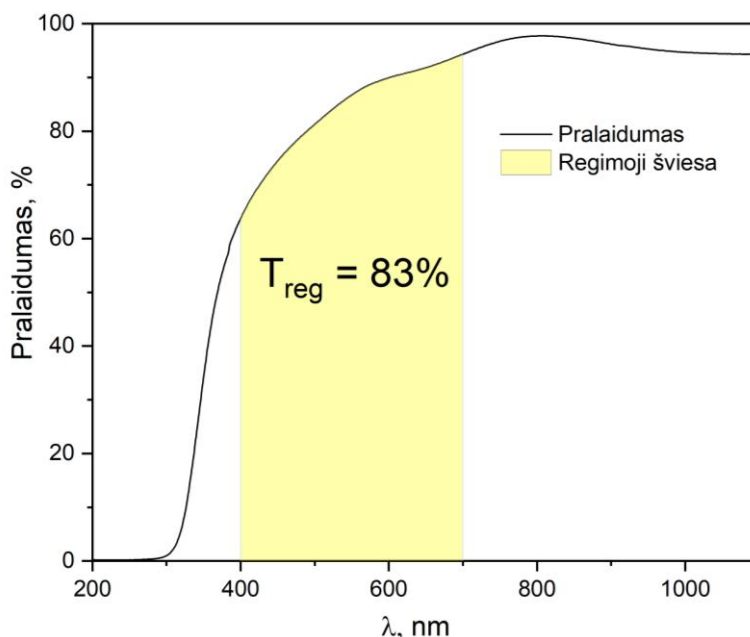
metu lengviau priima La^{3+} jonus³. Tačiau dėl nemažos EDS matavimo paklaidos (ypač nuokrypio plėvelių elementinės analizės atveju) ir santykinai labai mažos La koncentracijos, yra sunku pagrįstai teigti, kokios iš tikrųjų La atominės dalys buvo gautos ant skirtingų padėklų.

Sluoksnio sudėtis ir LBSO nestechiometrija turi labai didelę įtaką jo elektrinėms savybėms. Dėl šių priežasčių po kiekvieno nusodinimo iškart buvo atliekama gautų sluoksnių rentgeno spindulių energijos dispersinė analizė (EDS). LBSO nestechiometrijai išreikšti buvo naudojamas parametras Sn/Ba. Nors tikėtinausia, kad La keičia barį, tačiau pasikeitus sąlygoms jis gali nesunkiai pakeisti ir alavą, dėl to lantano kiekis į nestechiometrijos parametras buvo neįtraukiamas.

1.2. LBSO optinės savybės

Vienas iš esminių parametru geram TCO – skaidrumas. Įvertinti gautų LBSO sluoksnių optines savybes ir apskaičiuoti E_g , buvo atlikta UV-VIS spektroskopija. Šviesos pralaidumo matavimams LBSOsluoksniai buvo specialiai nusodinti ant abiejų pusių poliruotų SafC (Al_2O_3 (0001)) padėklų.

6 paveiksle pavaizduotas išmatuotas LBSO||SafC optinis pralaidumas 200-1200 nm bangos ilgių diapozone:



6 Pav. LBSO||SafC sluoksnio optinis pralaidumas ($\text{Sn/Ba} = 0,97$).

³ Ni ir kiti ištyrė, kad GaN, legiruojant anglimi (turint omenyje, kad anglis GaN pakeičia azotą ir anglies joninis spindulys didesnis už azoto) GaN sluoksnio gardelė, legiruota santykinai mažesne anglies koncentracija, buvo suspausta, o esant santykinai didesnei anglies koncentracijai gardelė buvo išsiplėtusi[71]. Taigi, kai kristalinė gardelė susispaudusi, legiruojančių priemaišų koncentracija greičiausiai labiau linkusi slinkti į didesnę pusę, kuomet jono pakeitimas lemia gardelės parametro mažėjimą.

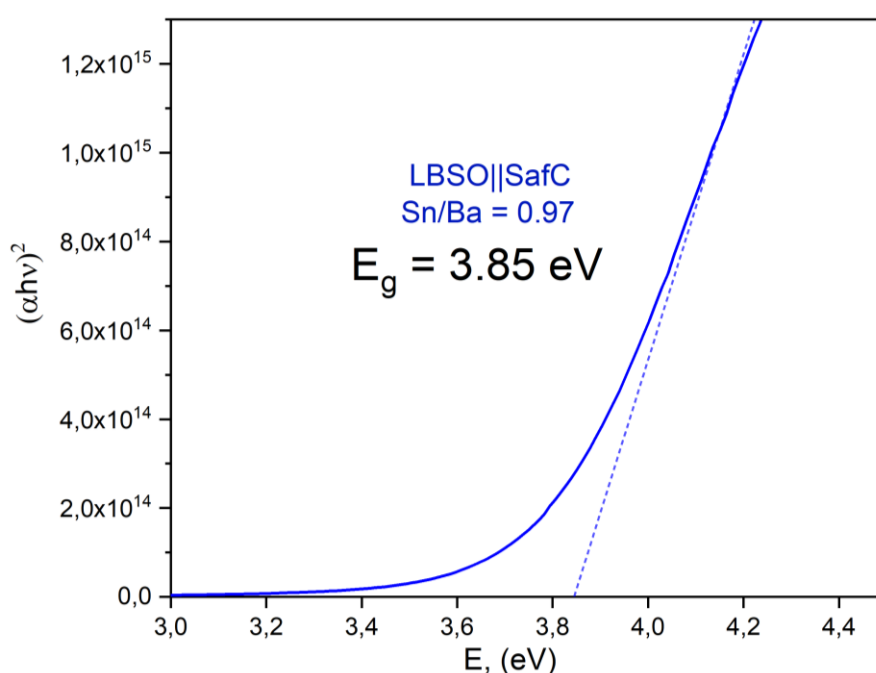
Buvo nustatyta, kad LBSO nusodinant ant SafC galima gauti sluoksnius, kurių pralaidumas ~83% regimosios šviesos diapozone.

Tauko diagramos naudojamos medžiagų optinėms savybėms analizuoti, ypač nustatant draustinės juostos energiją. Šie grafikai grindžiami Tauko lygtimi:

$$(\alpha h\nu)^n = h\nu$$

kur α – medžiagos sugerties koeficientas, h – Planko konstanta, ν – elektromagnetinės bangos dažnis, n – eksponentė, nurodanti elektroninio perėjimo tipą ($n = 2$, kai leidžiami tiesioginiai perėjimai).

Draustinės juostos energija yra mažiausia energija, reikalinga elektronui pereiti iš valentinės juostos į laidumo juostą. Nurodant medžiagos sugeriamų fotonų energijų diapazoną iš Tauko grafiko galima nustatyti apytikslę E_g vertę, ekstrapoliuojant tiesinę grafiko sritį į abscisių ašį (nulinė sugertis).



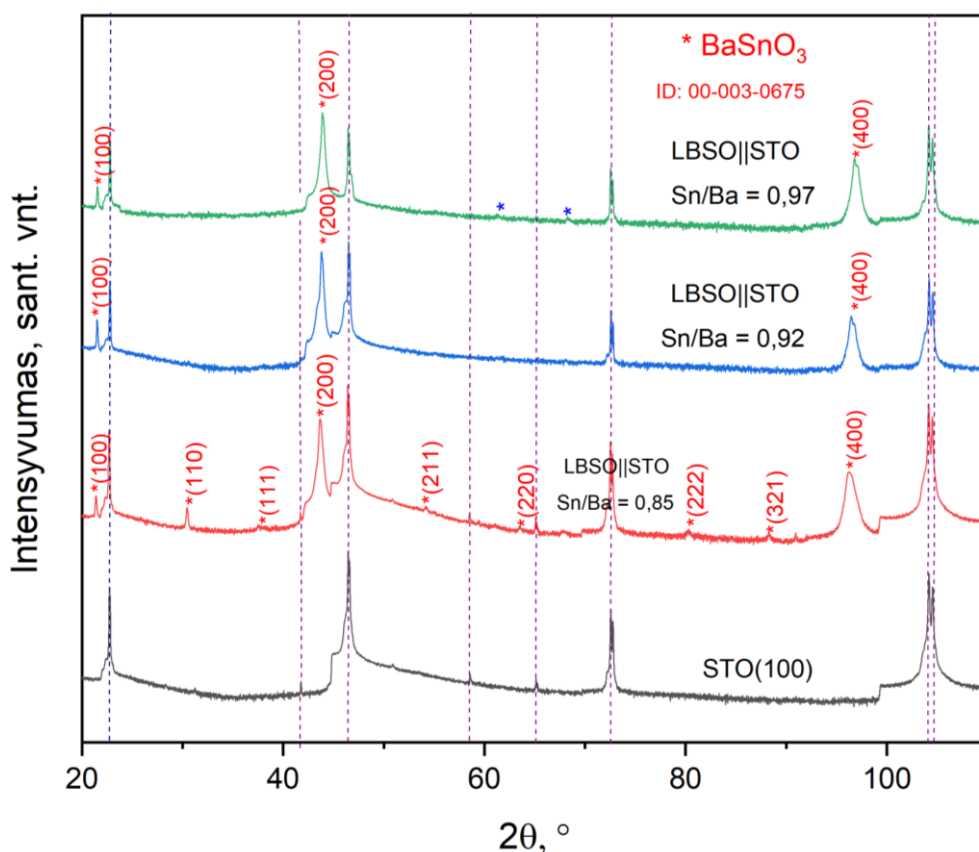
7 Pav. LBSO||SafC sluoksnio tiesinė Tauko diagramos dalis. Punktyru nurodyta tiesinės dalies ekstrapoliacija į abscisių ašį ($Sn/Ba = 0,97$).

Nustatyta E_g vertė 3,85 eV rodo, kad LBSO nusodinus ant SafC buvo gautas sąlyginai labai platus optinis langas. Optiniam pritaikymui tai yra labai perspektyvus rezultatas.

1.3. Nusodintų sluoksnių fazinė sudėtis

Optimizavus sluoksnių nusodinimo parametrus buvo nusodinti lantanu legiruoto BaSnO₃ sluoksniai. Sluoksniai buvo nusodinti esant pastoviam daliniam deguonies slėgiui, kuris buvo varijuojamas. Taip buvo gautos bandinių serijos esant 10%, 6% ir 3% O₂ tūrio dalies dujų sraute.

Visi nusodinimai buvo atliekami esant 10 torr bendram slėgiui. Šiuo atveju deguonies daliniai slėgiai buvo 1, 0,6 ir 0,3 torr.



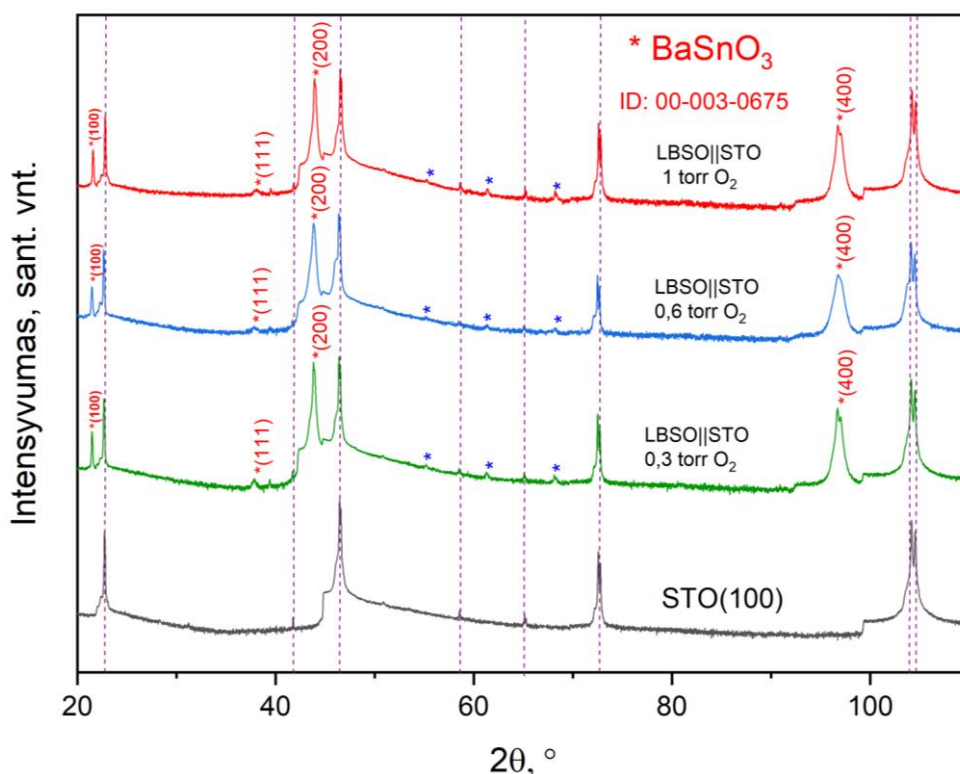
8 pav. LBSO sluoksnių, nusodintų ant STO(100) padėklo esant 0,6 torr O₂ daliniam slėgiui dujų sraute ir skirtingiems Sn/Ba, rentgeno spindulių difraktogramos. Apačioje pateikta naudoto STO(100) padėklo difraktograma, nepažymėtos difraktogramoje smailės atitinka padėklo smailes.

8 paveiksle pateiktos LBSO sluoksnių, nusodintų ant STO(100) padėklų, rentgeno spindulių difraktogramos esant skirtingam Sn/Ba santykiui. Galima matyti, kad esant Sn/Ba = 0,92 buvo gautas vienfazis LBSO sluoksnis. Matomi LBSO sluoksnio (100), (200) ir (400) plokštumų šeimų atspindžiai rodo, kad gautas sluoksnis pasižymi tekstūra c ašimi statmena padėklui.

Kai LBSO sluoksnyje yra daugiau alavo (žalia difraktograma) papildomai atsiranda dvi labai mažo intensyvumo smailės ties 61,5 ir 68,3 2θ laipsniais (pažymėtos mėlyna žvaigždute). Viena iš šių smailių sutampa su Ba₂SnO₄ (206) atspindžiu, tačiau nėra kitų požymių, kad ši fazė yra susidariusi, nors, kadangi į BaSnO₃ labai lengvai gali įsiterpti papildomi BaO sluoksniai (BaSnO₃ yra

būdingos Ruddlesden-Popper serijos $\text{BaSnO}_3+n\text{BaO}$ [64]) gali būti, kad dėl to susidaro šie atspindžiai. Gaila, tačiau patikimai kam nors priskirti šių smailių nepavyko. Iš kitos pusės, negalima atmesti prielaidos, kad galėjo susidaryti ir priemaišinių fazių. Šio smailės pakartotinai pastebimos ir toliau vaizduojamose difraktogramose.

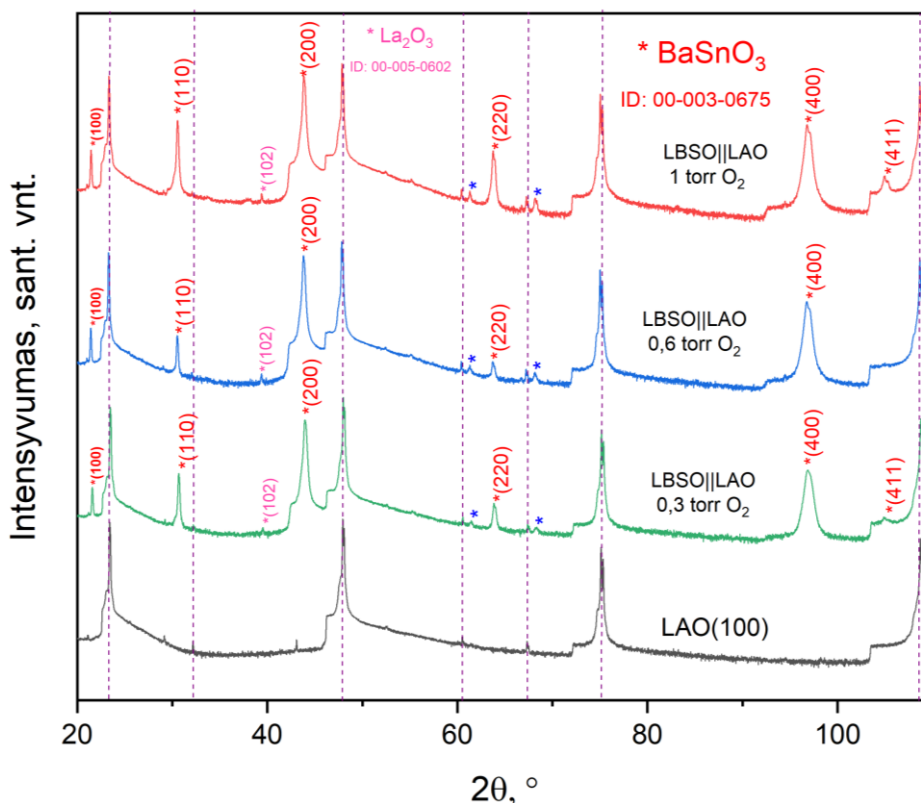
Kai LBSO sluoksnyje yra mažiau alavo (daugiau bario) sluoksnis stipriai dezorientuojasi. Atsiranda papildomos LBSO (110), (111), (211), (222) ir (321) orientacijų smailės. Kitų fazių buvimas LBSO sluoksnyje nenustatytas.



9 pav. LBSO sluoksnių, nusodintų ant STO(100) padėklo esant 0,3, 0,6 ir 1 torr O_2 daliniam slėgiui dujų sraute, rentgeno spindulių difraktogramos. Apačioje pateikta naudoto STO(100) padėklo difraktograma nepažymėtos, difraktogramoje smailės atitinka padėklo smailes.

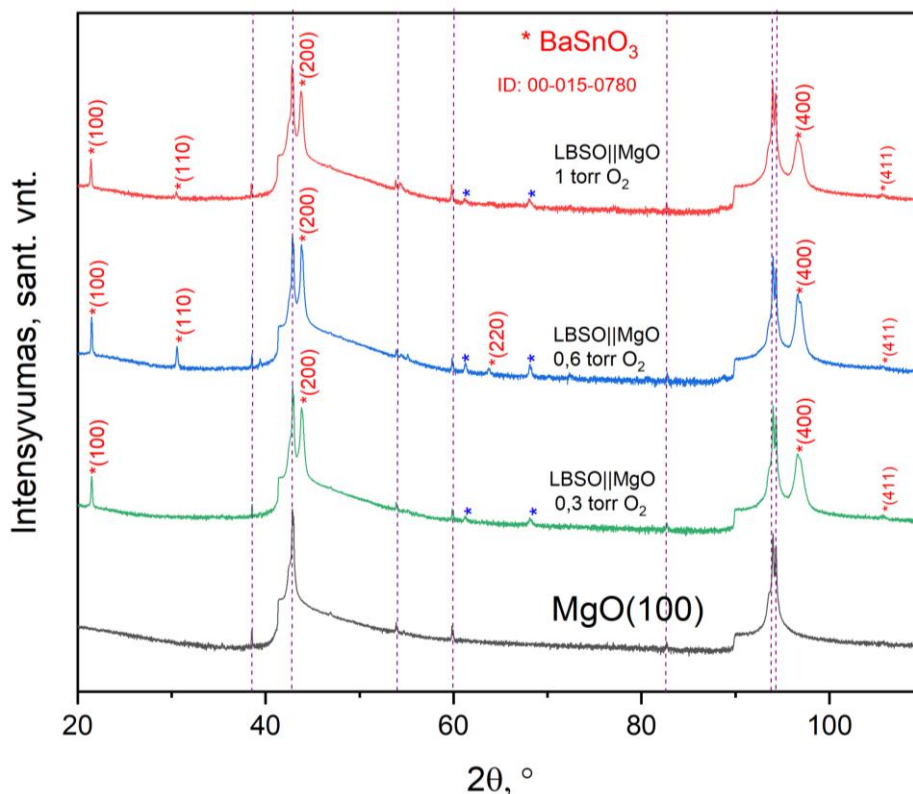
Norint išsiaiškinti deguonies dalinio slėgio įtaką sluoksnių fazinei sudėčiai, buvo lyginami pavyzdžiai, nusodinti prie skirtingo O_2 dalinio slėgio ir kurių sluoksniai pasižymėjo didžiausiu krūvininkų judrumu. 9 paveiksle vaizduojamos LBSO sluoksnių, nusodintų ant STO(100) padėklų, pasižymėjusių aukščiausiu krūvininkų judriu esant skirtingoms O_2 tūrio dalims, difraktogramos. Matomi (100), (200) ir (400) plokštumų šeimų atspindžiai, rodo, kad LBSO||STO sluoksniai tekstūruoti c ašimi, statmena padėklui. LBSO||STO difraktogramose be padėklo ir (h00) orientacijų atspindžių galima pamatyti neintensyvius (111) ir (211) orientacijos atspindžius, kurie rodo, kad turime labai nedidelus kiekius (111) ir (211) orientacijos kristalitų. Palyginus sluoksnių, nusodintų prie skirtingų deguonies dalinių slėgių, difraktogramas tarpusavyje negalima išskirti reikšmingų

skirtumų tarp jų. Iš to galima daryti išvadą, kad deguonies dalinis slėgis fazinei sudėčiai žymios įtakos nedaro.



10 pav. LBSO sluoksnių, nusodintų ant LAO(100) padėklo esant 0,3, 0,6 ir 1 torr O_2 daliniam slėgiui dujų sraute, rentgeno spindulių difraktogramos. Apačioje pateikta naudoto LAO(100) padėklo difraktograma, nepažymėtos difraktogramoje smailės atitinka padėklo smailes.

Norint ištirti, kokią įtaką fazinei sudėčiai daro nusodinimas ant kitokio padėklo, palyginimui paimti LBSO sluoksniai, nusodinti ant LAO. 10 paveiksle pavaizduotos LBSO sluoksnių, nusodintų ant LAO(100) padėklų, pasižymėjusių aukščiausiu krūvininkų judriu esant skirtingoms O_2 tūrio dalims, difraktogramos. Palyginus su LBSO sluoksniais, nusodintais ant STO padėklų, matome, kad smarkiai padaugėja (110) ir (220) orientacijos kristalitų. Taip pat matomi nedideli kiekiai (411) orientacijos kristalitų. Lyginant difraktogramas tarpusavyje ryškių skirtumų tarp jų nepastebima. Identifikuota ir neintensyvi La_2O_3 (102) smailė. La_2O_3 gali susiformuoti dėl naudoto LAO padėklo ir deguonies, esančio nešančiose dujose, sąveikos.



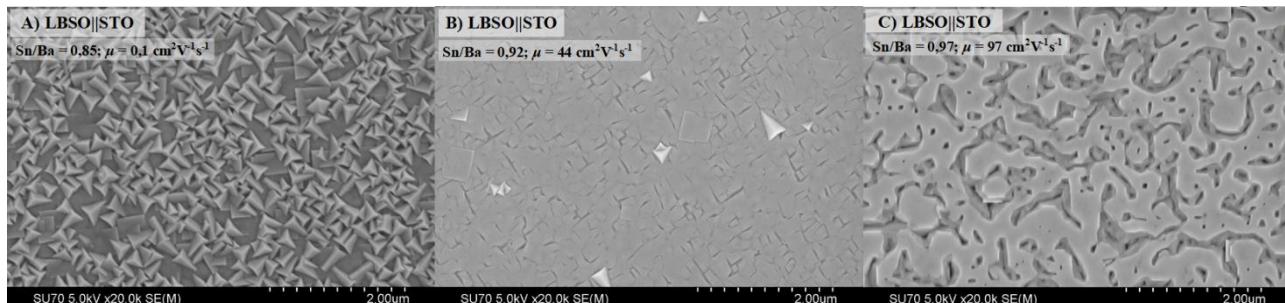
11 pav. LBSO sluoksnių, nusodintų ant MgO(100) padėklo esant 0,3, 0,6 ir 1 torr O₂ daliniam slėgiui dujų sraute, rentgeno spindulių difraktogramos. Apačioje pateikta naudoto MgO(100) padėklo difraktograma, nepažymėtos difraktogramoje smailės atitinka padėklo smailes.

Norint ištirti, kokią įtaką fazinei sudėčiai daro nusodinimas ant kitokio padėklo, kurio gardelės parametras yra didesnis už LBSO (STO ir LAO gardelės parametrai yra mažesni už LBSO), palyginimui ištirti LBSO sluoksniai, nusodinti ant MgO padėklų. 11 paveiksle pavaizduotos LBSO sluoksnių, nusodintų ant MgO(100) padėklų, pasižymėjusių aukščiausiu krūvininkų judriu esant skirtingoms O₂ tūrio dalims, difraktogramos. Kaip ir LBSO sluoksnių ant STO(100) ir LAO(100) padėklų difraktogramose, žymios deguonies dalinio slėgio įtakos nepastebima. Aukščiausio intensyvumo smailės atitinka padėklo orientaciją. (100), (200) ir (400) didelio intensyvumo atspindžiai rodo, kad LBSO sluoksniai tekstūruoti c ašimi, statmena padėklui. LBSO||MgO sluoksnių, kai O₂ dalinis slėgis 1 ir 0,6 torr matomi ir (110) ir (220) orientacijų atspindžiai, tačiau santykinai jų intensyvumas nedidelis.

Iš paveikslų galima matyti, kad įvedamas į BSO lantanas neturi ryškios įtakos BSO fazinei sudėčiai, kadangi LBSO sluoksnių smaيليų padėtys sutampa su BSO atspindžių padėtimis. Rentgeno spindulių difraktogramų duomenys nerodo reikšmingos deguonies dalinio slėgio įtakos LBSO sluoksnių fazinei sudėčiai.

1.4. Nusodintų sluoksnių morfologija

12-14 paveiksluose pavaizduoti LBSO sluoksnių skenuojančios elektroninės mikroskopijos vaizdai esant skirtingam Sn/Ba santykiui.



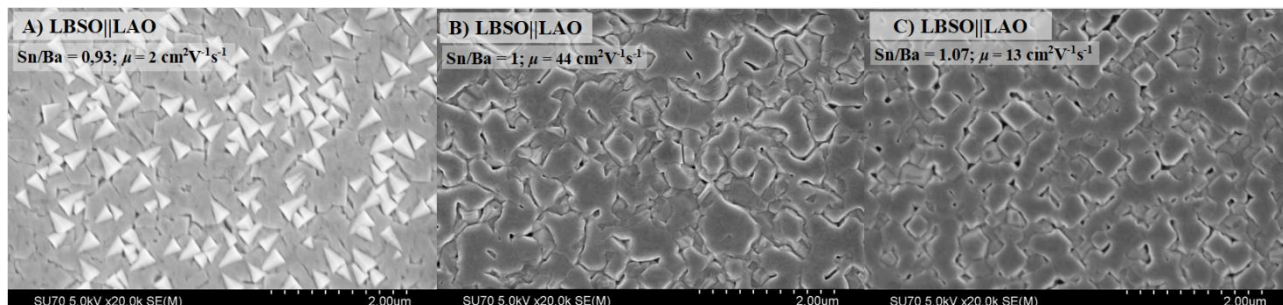
12 pav. LBSO//STO(100) SEM vaizdai. (A), (B) ir (C) matomas morfologijos pokytis esant skirtingiems Sn/Ba santykiams. Sluoksniai nusodinti esant 0,6 torr O_2 daliniam slėgiui.

LBSO sluoksniuose mažėjant Sn (12 pav.) A dalyje matoma piramidės formos (221) orientacijos kristalitų, tarp kurių pasitaiko ir kvadratinių (110) tipo stambesnių, ~400 nm ilgio charakteringų kristalitų. Tokios orientacijos kristalitų atsiradimą patvirtina ir XRD analizės duomenys (36 p. 8 pav. raudona difraktograma), kurioje matosi (221), (110) ir padėklo plokštumų šeimos atspindžiai. Difraktogramoje taip pat pastebėta daug mažo intensyvumo su padėklo orientacija nesutampančių atspindžių. Patys kristalitai kompaktiškai susipakavę, jų plotis įvairus - nuo 100 iki 400 nm. Nors jie glaudžiai susipakavę, ribos tarp kristalitų vis vien ryškios. Tokių orientacijų kristalitų atsiradimą galima būtų paaiškinti tuo, kad mažėjant Sn kiekiui LBSO sluoksnyje, didėja jų vakansijų koncentracija. Sn^{4+} joninis spindulys tokiame oktaedriniam koordinaciniame apsupime (remiantis Shannon joninių spindulių duomenų baze [65], [66]) yra gana nedidelis (3 pav.) - $r_{Sn} = 0.69 \text{ \AA}$. Vakansija Sn vietoje turėtų sukelti nemažus atostūmio įtempimus tarp gretutinių deguonies atomų. Tokių įtempimų energijos kompensavimui greičiausiai ir susikuria tokių (221) ir (221) orientacijų kristalitų užuomazgos. Norint tiksliau pagrįsti tokius teiginius reikėtų papildomai atlikti tokios struktūros modeliavimą. Literatūros šaltiniuose apie tai duomenų nebuvo rasta.

Kitokia situacija tampa, jei mažėja Ba kiekis (12 pav. B). Kitos orientacijos kristalitų atsiradimo šiuo atveju nematyti nei paviršiaus morfologijoje nei XRD tyrimuose (8 pav. mėlyna difraktograma). Tai gali pagrįsti anksčiau išsakytas prielaidas, nes dėl didelio Ba spindulio bario vakansijas supantys deguonies atomai yra santykinai toli vienas nuo kito (žr. 3 pav.). Dėl žymiai didesnių atstumų tarp jų deguonies atomų tarpusavio stūma jau nesukeltų tokių didelių įtempimų. 12 paveikslo B dalyje kristalitų kompaktiškumas išlieka, (100) orientacijos kristalitų dydis svyruoja nuo 100 iki 400 nm, ribos vis dar ryškios. Kai Sn/Ba = 0,97 (12 pav. C), pašalinių orientacijų kristalitų nebematyti nei SEM vaizde, nei difraktogramoje (8 pav. žalia difraktograma). Tarp jų atsiranda ertmės, patys

kristalitai labiau linkę susilieti ir formuoti kristalitų kanalus, kurių plotis svyruoja nuo 100 iki 600 nm. Tokia morfologija palankesnė krūvininkams laisvai judėti.

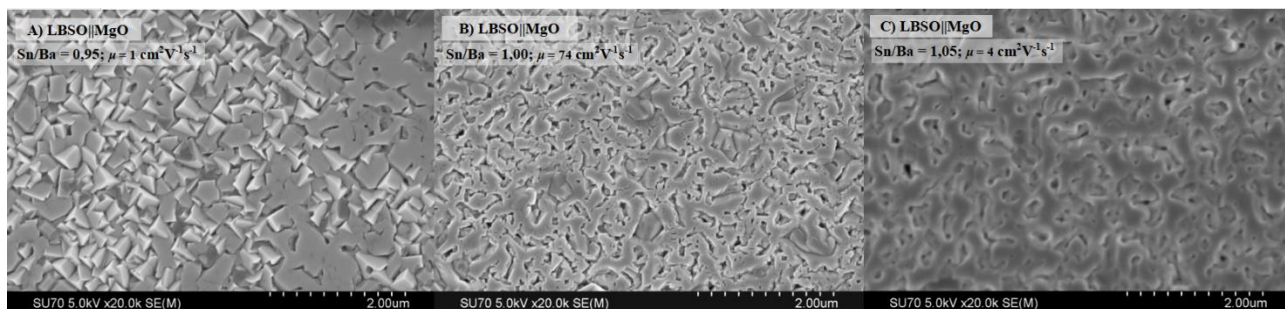
LBSO||LAO



13 pav. LBSO||LAO(100) SEM vaizdai. (A), (B) ir (C) matomas morfologijos pokytis esant skirtingiems Sn/Ba santykiams.

Norint ištirti, kaip morfologija kinta LBSO sluoksnį nusodinant ant kito padėklo, galima pažūrėti, kaip morfologija keičiasi, kai sluoksniai buvo nusodinti ant LAO padėklo (13 paveikslas). Matome panašias morfologijos pokyčių tendencijas. Kaip ir LBSO||STO atveju, esant Ba pertekliui (13 pav. A sluoksnio paviršiuje matomos netaisyklingos piramidės. Jų, sodinant vienodomis sąlygomis, ant LAO buvo gauta daugiau, nei panašios sudėties LBSO sluoksnyje ant STO padėklo (12 pav. B), kadangi LAO gardelės parametras mažesnis už STO ir įtempis sluoksnių sandūroje turėtų būti stipresnė. Jei LBSO gardelė patiria lokalią deformaciją Sn vakansijos vietoje (kaip buvo aptarta LBSO||STO atveju), gardelės nesutapimo deformacijai ir lokaliai deformacijai pasireiškiant vienu metu gali padaugėti energetiškai palankesnių (221) orientacijos kristalitų. Ribos tarp (100) orientacijos kristalitų nėra labai ryškios, tačiau pašalinės orientacijos kristalitų įsiterpimas trukdo vientisumui. (221) orientacijos kristalitų ilgis ~300-400 nm, (100) orientacijos kristalitų plotis svyruoja panašiai. 13 paveikslo B dalyje matoma, kad pašalinės orientacijos kristalitų vis dar yra, tik mažiau. Galima matyti (221) orientacijos kristalitų užuomazgas, bet didžioji dalis kristalitų atkartoja LAO(100) orientaciją statmenai padėklui c ašimi. Kristalitai pradeda lietis ir formuoti kanalus. Esant alavo pertekliui (13 pav. C) didelis morfologijos pokytis nepastebimas, matomi kvadratinio paviršiaus kristalitai, kurie liedamiesi formuoja vientisą sluoksnį.

LBSO||MgO

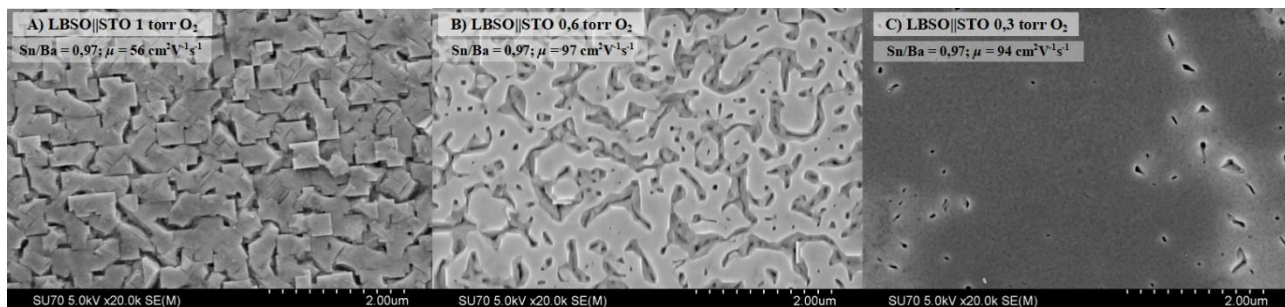


14 pav. LBSO||MgO(100) SEM vaizdai. (A), (B) ir (C) matomas morfologijos pokytis esant skirtingiems Sn/Ba santykiams.

14 paveikle pavaizduoti LBSO sluoksnių, nusodintų ant MgO padėklų SEM vaizdai, esant skirtingiems Sn/Ba santykiams. Morfologijos pokytis didėjant alavo kiekiui labai panašus kaip ir LBSO sluoksnių, nusodintų ant kitų padėklų. Esant Ba pertekliui (A) ryškiai matomi (221) orientacijos kristalitai, jų ilgis panašaus dydžio, 200-400 nm. Šių su padėklo orientacija nesutampančių kristalitų kiekis panašus kaip ir LBSO||LAO atveju. LBSO ir MgO gardelės parametrai artimi (atitinkamai 4,11 ir 4,2 Å), todėl energetiškai palankesnių (221) orientacijos kristalitų susidarymą galimai lemia lokalis deformacijos, sukeltos deguonies atomų stūmos Sn vakansijų vietose. (100) orientacijos kristalitai pradėję lietus, nors tas plotas ir santykinai nedidelis. Kiek drastiškesnis vaizdo pokytis matomas B atveju, kuomet Sn/Ba santykis sluoksnyje yra 1. Kaip ir kitų padėklų atvejais kristalitai pradeda formuoti kanalus, kurių plotis mažesnis nei A dalyje matomų kristalitų, nuo 100 iki 300 nm. Esant alavo pertekliui vaizdas vėlgi stipriai nesikeičia (kaip ir LBSO||STO bei LBSO||LAO atveju). Kristalitai susilieję, tik jų suformuotų kanalų plotis kiek didesnis, 200-400 nm.

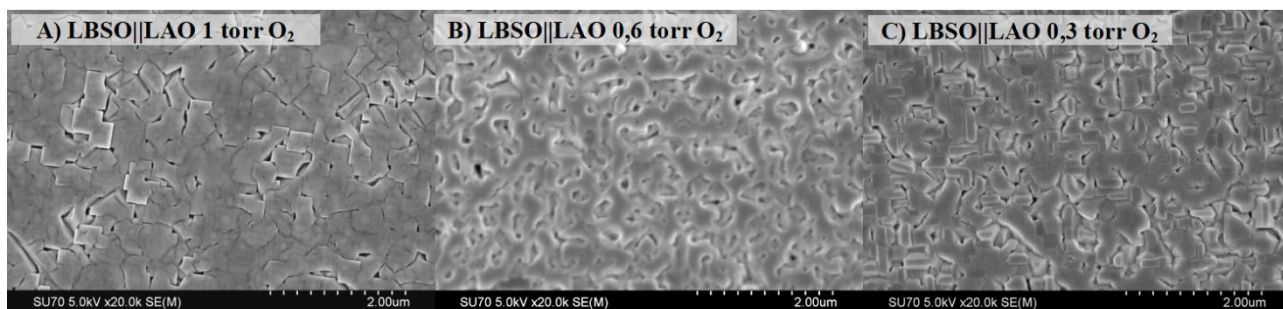
15-17 paveiksluose pavaizduoti LBSO sluoksnių skenuojančios elektroninės mikroskopijos vaizdai esant skirtingam deguonies daliniam slėgiui nusodinimo metu.

Norint ištirti deguonies dalinio slėgio įtaką LBSO sluoksnių morfologijai, 15 paveiksle pavaizduoti LBSO||STO sluoksnių, kurių Sn/Ba yra panašus, ir kurie buvo nusodinti esant skirtingiems deguonies daliniams slėgiams, SEM vaizdai.



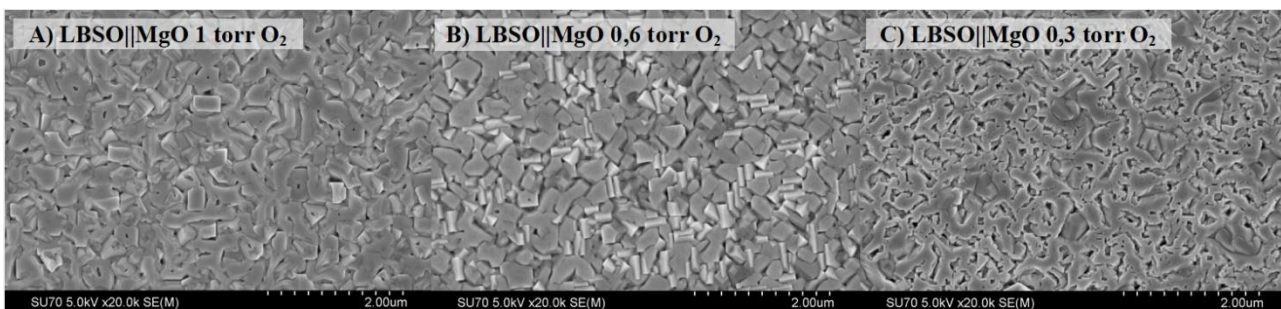
15 pav. LBSO||STO(100) SEM vaizdai. (A), (B) ir (C) matomas morfologijos pokytis esant skirtingiems O₂ daliniams slėgiams, kuomet Sn/Ba ≈ 0,97.

Matoma, kad mažinant deguonies tūrio dalį nešančiųjų dujų sraute tos pačios sudėties sluoksniai atrodo skirtingai. Kai O_2 tūrio dalis 1 torr, gauto LBSO sluoksnio kristalitai atskiri, susiformavę iš atskirų kristalizacinių centrų. Jie stambūs, 400-600 nm pločio, o forma atitinka (100) orientaciją. Mažinant deguonies dalinį slėgį iki 0,6 torr pastebimas kristalitų susiliejimas, susiformavę kanalai siauresni (200-400 nm) nei A atskirų kristalitų pločio. Sluoksnis nėra vientisas, bet ribų tarp kristalitų mažiau, nei A atveju. Vientisiausias sluoksnis gautas esant mažiausiai deguonies koncentracijai. 15 paveikslo C dalyje matoma, kad didžioji dalis kristalitų susilieję, o ribos tarp jų neryškios.



16 pav. LBSO//LAO(100) SEM vaizdai. (A), (B) ir (C) matomas morfologijos pokytis esant skirtingiems O_2 daliniams slėgiams, kuomet Sn/Ba \approx 1.

16 paveiksle pavaizduoti LBSO//LAO SEM vaizdai sluoksnių, nusodintų esant skirtingam deguonies daliniam slėgiui ir panašiam Sn/Ba santykiui. A dalyje matomi silpnai susilieję, gan ryškiomis ribomis atsiskyre kvadratinės formos kristalitai. Jų plotis \sim 300-400 nm. Panašu, kad kristalitai tekstūruoti, orientuoti [100] ašimi statmenai padėklui ir atkartoja LAO(100) orientaciją. Mažėjant O_2 daliniam slėgiui (16 pav. B dalis) matoma, kad kristalitai smulkesni, jų dydį identifikuoti sudėtingiau, kadangi susiliedami jie formuoja kanalų tipo morfologiją, kurių plotis \sim 200-300 nm. Galima pamatyti ir stabmesnių susiliejusių plotų, kurių plotis siekia \sim 400 nm. Nors LBSO//LAO sluoksnių difraktogramose (10 pav. raudona ir mėlyna difraktogramos) buvo matomos (110) atspindžio smailės, SEM vaizduose tokios orientacijos kristalitų sluoksnio paviršiuje nepastebima. Esant mažiausiam deguonies daliniam slėgiui (C dalis) dauguma kristalitų susilieję kaip ir B dalyje, tik kanalai sudaro daugiau vientiso ploto. Taip pat C dalyje galima akivaizdžiau pamatyti ir (110) bei (220) orientacijos kristalitų, kurių atspindžiai matomi ir difraktogramoje (10 pav. žalia difraktograma).

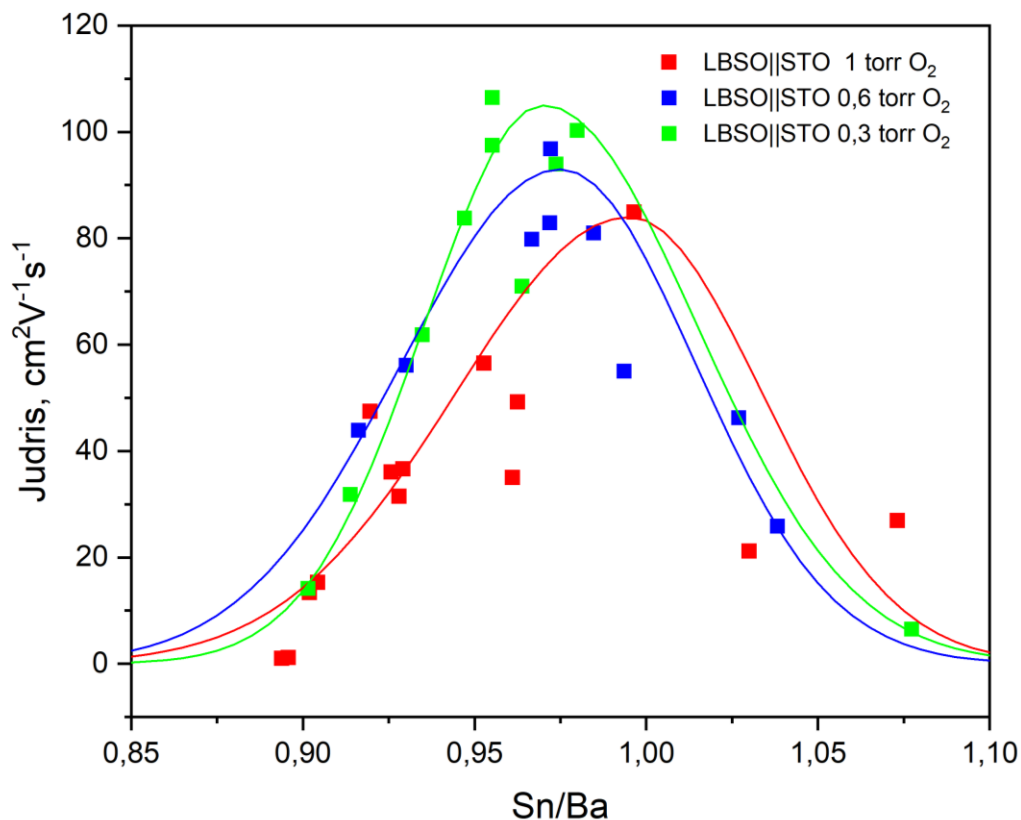


17 pav. LBSO||MgO(100) SEM vaizdai. (A), (B) ir (C) matomas morfologijos pokytis esant skirtingiems O_2 daliniams slėgiams, kuomet $Sn/Ba \approx 0,96$.

17 paveiksle pavaizduoti LBSO||MgO sluoksnių SEM vaizdai esant panašiam Sn/Ba santykiui ir skirtingiems O_2 daliniams slėgiams. A dalyje matomi silpnai susilieję įvairių orientacijų kristalitai, kurių dydis 200-400 nm. Kristalitų orientacijos atitinka XRD difraktogramų duomenis (11 pav. raudona difraktograma), kadangi juose buvo identifikuota neintensyvi (110) plokštumos atspindžio smailė. Mažinant deguonies dalinį slėgį (17 pav. B dalis) vaizdas keičiasi nedaug, galima pastebėti ryškesnes ribas tarp kristalitų. LBSO paviršiaus vaizdas sutampa su rentgeno spindulių difraktogramoje (11 pav. mėlyna difraktograma) matomais atspindžiais. LBSO (110) plokštumos atspindys dėl atsiskyrusių kristalitų intensyvesnis nei esant 1 torr O_2 daliniam slėgiui. Kiek akivaizdesnis pokytis matomas esant mažiausiam deguonies daliniam slėgiui (17 pav. C dalis). LBSO||MgO SEM nuotraukoje matyti, kad kristalitai dar smulkesni ir iš jų susiformavusių kanalų plotis svyruoja nuo 100 iki 400 nm. (110) ir (220) orientacijų kristalitų nebematyti, tai patvirtina ir difraktogramos (11 pav. žalia difraktograma) duomenys.

1.5. LBSO elektrinės savybės

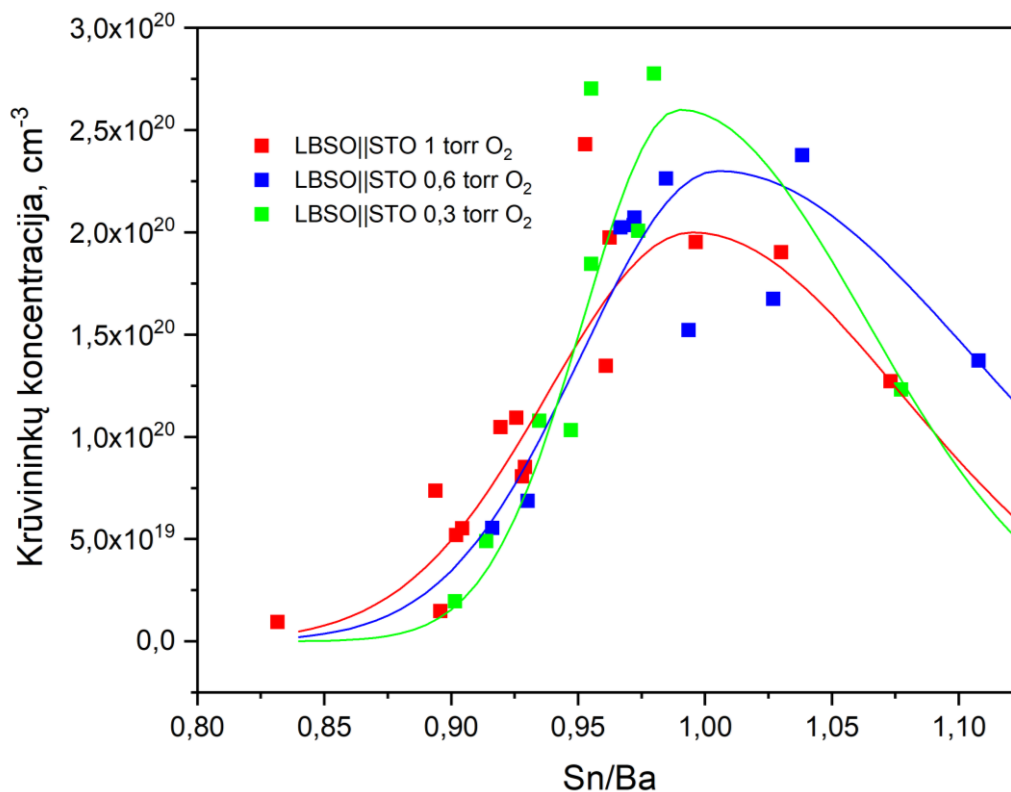
Buvo išmatuotos gautų LBSO sluoksnių elektrinės savybės – sluoksnių savitoji varža, krūvininkų judris μ ir jų koncentracija. Tam pasitelkti Holo matavimai van der Pauw konfigūracijoje.



18 pav. Holo matavimų rezultatai. LBSO sluoksnio ant STO padėklo krūvininkų judrio priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O_2 daliniams slėgiams.

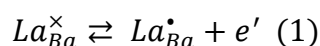
Išmatuotas LBSO||STO krūvininkų judris. 18 paveiksle pateikta laisvų krūvininkų judrio priklausomybė nuo Sn/Ba sintezės metu naudojant skirtingus O_2 dalinius slėgius. Gauti duomenys buvo aprašyti (aproksimuoti) asimetrine Gauso tipo kreive. Buvo pastebėta, kad krūvininkų judrio maksimumas mažėjant O_2 daliniam slėgiui slenkasi į bario pertekliaus pusę. Aukščiausia judrio vertė – $106 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ – gauta kai O_2 dalinis slėgis buvo mažiausias, o $\text{Sn/Ba} = 0,96$. Aukščiausias judris, kai O_2 dalinis slėgis sraute 0,6 torr, gautas $97 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, o $\text{Sn/Ba} = 0,97$. LBSO sluoksnio, nusodinto esant 1 torr O_2 daliniam slėgiui, didžiausias gautas judris buvo $85 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, o $\text{Sn/Ba} = 1$. Krūvininkų judrio maksimumą paaiškina ir gautų sluoksnių morfologija. SEM vaizduose matomas kristalitų susiliejimas mažėjant O_2 daliniam slėgiui (15 pav.) mažina kristalitų sandūros ribas ir krūvininkai mažiau išbarstomi. Asimetrinis Gauso pasiskirstymas leidžia pastebėti, kaip staigiai kinta krūvininkų judris aplink stecheometriją. Iki $\text{Sn/Ba} = 1$ judris kiek staigiau didėja, nei leidžiasi kai $\text{Sn/Ba} > 1$.

Asimetrija nėra labai žymi, bet šis pokytis parodo, kaip jautriai susijusi LBSO elementinė sudėtis su elektrinėmis savybėmis.



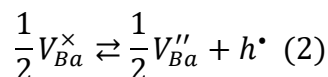
19 pav. Holo matavimų rezultatai. LBSO sluoksnio ant STO padėklo krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O₂ daliniams slėgiams.

Iš Holo matavimų duomenų buvo apskaičiuotos ir LBSO sluoksnių laisvųjų krūvininkų koncentracijos, duomenys pateikti 19 paveiksle. Dėl EDX matavimų paklaidos (o ypač sisteminės klaidos, kuri gaunasi, jei matuojame ne tūrinių medžiagų (*angl. bulk*), o sluoksnių, nusodintų ant padėklų) matomi krūvininkų koncentracijos maksimumo poslinkiai yra per maži, kad būtų galima daryti tvirtas išvadas. Matomi maksimumo poslinkiai greičiausiai yra EDX duomenų išsibarstymo pasekmė. Matoma, kad LBSO elementinės sudėties nuokrypis nuo stecheometrijos turi stiprią įtaką krūvininkų koncentracijai. Krūvininkų koncentracijos mažėjimą, nukrypstant į alavo pertekliaus ar trūkumo pusę galima paaiškinti panagrinėjus defektų pusiausvyras. LBSO sluoksniuose įprastai lantanas keičia barį ir užima bario poziciją. Tokiu atveju jis pilnai jonizuojasi ir tampa elektronų donoru. Krūvininkų susidarymą galima pavaizduoti naudojant Kroger-Vink žymėjimą:

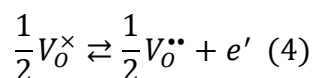
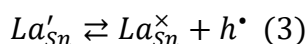


Kur La_{Ba}^{\times} - neutralus lantanas bario pozicijoje, La_{Ba}^{\bullet} - teigiamo krūvio lantanas bario pozicijoje po jonizacijos, e' - elektronas.

Lantanui užimant Ba poziciją krūvių kompensavimui turi susidaryti bario vakansijos V_{Ba} , kurios dalinai jonizuojasi:

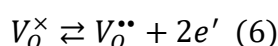
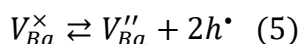


Defektų formavimasis LBSO buvo modeliuotas naudojant tankio funkcionalo teoriją (*angl. DFT - density-functional theory*) [67], pagal šiuos skaičiavimus La_{Ba} jonizacija yra energetiškai palankesnė, nei V_{Ba} defekto jonizacija. Dėl to sistemoje atsiranda laisvųjų krūvininkų (e') perteklius. Mažėjant Sn/Ba, t.y. mažėjant alavo, didėja Sn vakansijų (V_{Sn}) koncentracija. Esant didesnėms V_{Sn} koncentracijoms lantanas jau gali užimti ir Sn poziciją gardelėje ir tapti elektronų akceptoriumi. Krūvio kompensavimui turėtų susidaryti deguonies vakansijos V_O . Šių defektų jonizacijas galima aprašyti taip:



Jonizuojantis La_{Sn} generuojamos skylutės (h^{\bullet}), o V_O tampa elektronų šaltiniu. V_O jonizuojasi labai silpnai, La kaip donoro perėjimas į akceptoriaus poziciją bendrai mažina elektronų koncentraciją.

Kai LBSO yra daugiau alavo, t.y. mažėja bario, formuojasi bario vakansijos, kurios yra elektronų akceptoriai. Krūvių kompensacijai susidarančių deguonies vakansijų jonizacija, kaip jau minėta, vyksta silpnai. Bendra šiuo atveju susidarančių defektų jonizacijos lygčių sistema:



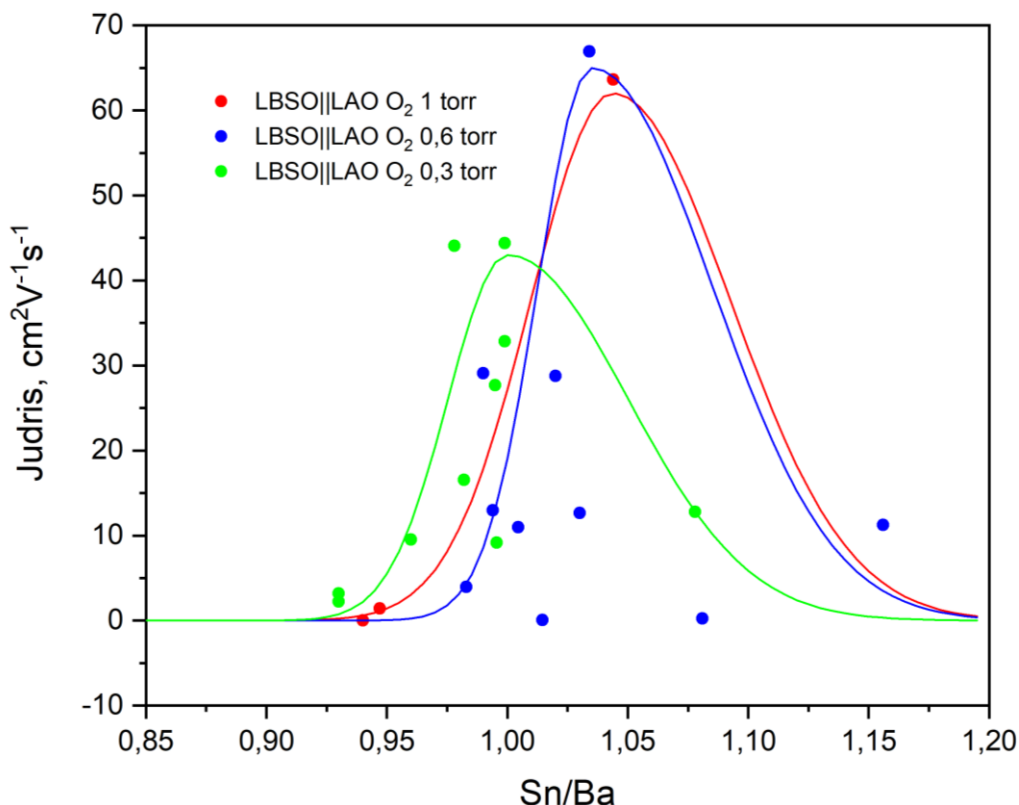
Tokiomis defektų pusiausvyromis galima paaiškinti krūvininkų koncentracijos mažėjimą mažėjant alavo kiekiui ir jos mažėjimą didėjant alavo kiekiui.

Didžiausia krūvininkų koncentracija - $2,75 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ - užfiksuota esant mažiausiam O_2 daliniam slėgiui, kai Sn/Ba = 0,97. Didinant deguonies dalinį didžiausia krūvininkų koncentracija buvo $2,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ kai Sn/Ba = 1,04. Esant didžiausiam deguonies daliniam slėgiui didžiausia krūvininkų koncentracija gauta $2,45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Krūvių koncentracijos didėjimą mažinant deguonies dalinį slėgį nusodinimo metu galima paaiškinti tuo, kad mažėjant deguonies koncentracijai didėja deguonies vakansijų (V_O) koncentracija. Tuo pat metu V_O koncentracijos didėjimas mažina katijoninių, lengvai besijonizuojančių vakansijų V_{Ba} ir V_{Sn} (elektronų akseptorių) koncentraciją. Mažesnis deguonies kiekis nusodinimo metu sukuria daugiau deguonies vakansijų LBSO struktūroje ir mažina elektronų akseptorių V_{Ba} ir V_{Sn} kiekius.

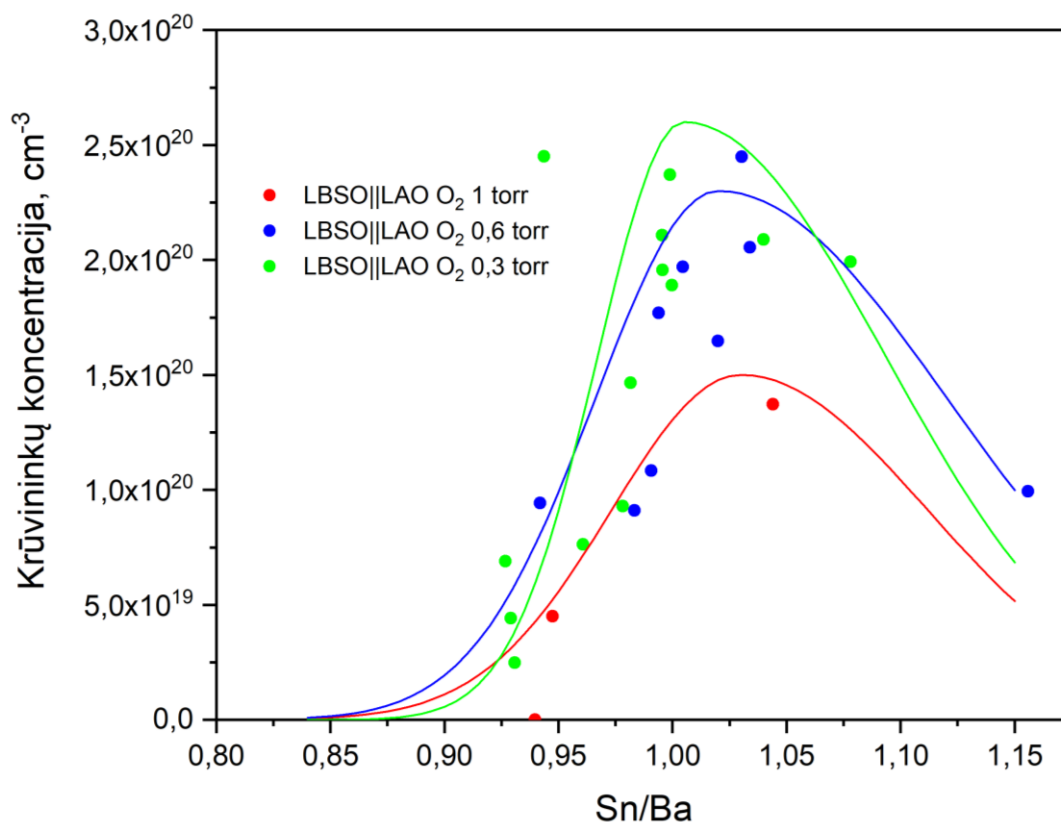
Nors V_O jonizacija yra santykinai silpnas procesas, (lyginant su katijoninių vakansijų jonizacija) jis taip pat daro įtaką bendrai krūvininkų koncentracijai. Šie efektai veikdami kartu didina bendrą krūvininkų koncentraciją.

LBSO||LAO



20 pav. Holo matavimų rezultatai. LBSO sluoksnio ant LAO padėklo krūvininkų judrio priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O_2 daliniams slėgiams.

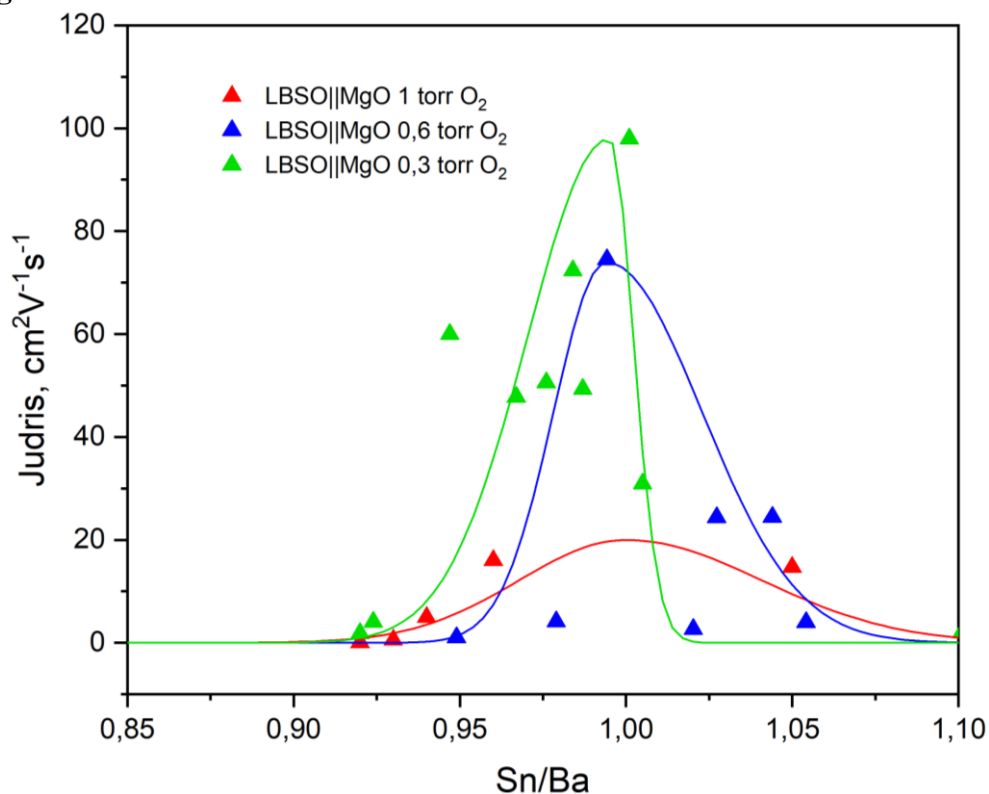
Siekiant įvertinti, kaip elektrinės LBSO savybės kinta sluoksnius nusodinant ant kitų padėklų, buvo išmatuotos LBSO||LAO elektrinės savybės. 20 paveiksle pavaizduoti LBSO sluoksnių ant LAO padėklų krūvininkų judrio priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O_2 daliniams slėgiams. Galima matyti, kad judrio maksimumas mažinant deguonies dalinį slėgį slenkasi į bario pertekliaus pusę. Esant didžiausiam O_2 daliniam slėgiui (raudona kreivė) didžiausias krūvininkų judris gautas $64 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, kai Sn/Ba = 1,05. Mažinant deguonies dalinį slėgį didžiausia judrio vertė gauta kiek didenė - $67 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, kai Sn/Ba = 1,03. Ši tendencija iš dalies išlieka mažinant O_2 dalinį slėgį iki 0,3 torr. Judrio maksimumas slenkasi iki Sn/Ba = 1, tačiau pats judris gautas mažesnis - $45 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Atsižvelgiant į LBSO||LAO SEM vaizdus (16 pav.) sluoksnių vientisumas 0,6 ir 0,3 torr atvejais yra panašus. Norint detaliau iširti krūvininkų judrio sumažėjimą reikėtų atlikti daugiau tyrimų ir gauti daugiau duomenų.



21 pav. Holo matavimų rezultatai. LBSO sluoksnio ant LAO padėklo krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O₂ daliniams slėgiams.

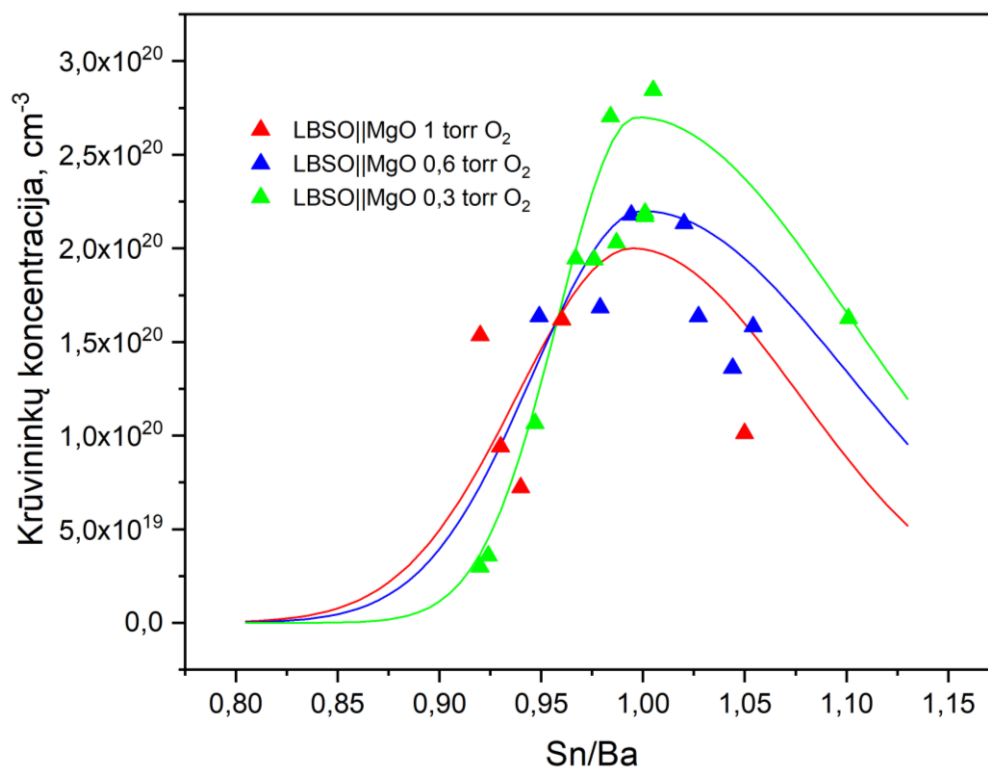
LBSO sluoksnių ant LAO padėklo krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O₂ daliniams slėgiams pavaizduota 21 paveiksle. Didžiausia krūvininkų koncentracija – $2,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ – gauta kai O₂ dalinis slėgis buvo mažiausias. Esant didesniai O₂ daliniam slėgiui krūvininkų koncentracijos maksimumas beveik toks pat. Krūvininkų koncentracija mažėja deguonies daliniam slėgiui esant 1 torr, o didžiausia koncentracija gauta $1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Laivųjų krūvininkų koncentracijos padidėjimą mažinant deguonies dalinį slėgį galima paaikškinti jau aptartu papildomų deguonies vakansijų jonizacijos ir katijoninių vakansijų koncentracijos mažėjimo mechanizmu.

LBSO||MgO



22 pav. Holo matavimų rezultatai. LBSO sluoksnio ant MgO padėklo krūvininkų judrio priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O₂ daliniams slėgiams.

Norint iširti, kaip LBSO savybės kinta sluoksnius nusodinant ant padėklo, kurio gardelės parametras didesnis, nei LBSO, buvo išmatuotos LBSO||MgO elektrinės savybės. Matavimų duomenys pateikti 22 paveiksle, kuriame vaizduojama krūvininkų judrio priklausomybė nuo Sn/Ba santykio esant skirtingiems deguonies daliniams slėgiams. Galima pastebėti, kad keičiantis deguonies daliniam slėgiui krūvininkų judrio maksimumo poslinkis nėra stipriai dėsningas. Matoma, kad judrio maksimumo vertė mažėjant deguonies daliniam slėgiui didėja. Kai O₂ dalinis slėgis mažiausias (žalia kreivė) didžiausias krūvininkų judris gautas 98 cm²V⁻¹s⁻¹. LBSO sluoksniams ant MgO padėklo toks rezultatas labai perspektyvus. Aukštas judris gautas ir esant 0,6 torr O₂ daliniam slėgiui (75 cm²V⁻¹s⁻¹). Esant didžiausiam O₂ daliniam slėgiui judrio maksimumas nėra iki galo aiškus dėl duomenų trūkumo.



23 pav. Holo matavimų rezultatai. LBSO sluoksnio ant MgO padėklo krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo Sn/Ba esant skirtingiems O₂ daliniams slėgiams.

Išmatuota LBSO sluoksnių ant MgO padėklų, esant skirtingiems O₂ daliniams slėgiams ir Sn/Ba, krūvininkų koncentracija (23 pav.). Apie krūvininkų koncentracijos maksimumo poslinkį išvadas būtų netikslu daryti dėl duomenų trūkumo. Galima pastebėti, kad krūvininkų koncentracijos maksimumas didėja mažinant deguonies dalinį slėgį. Didžiausia krūvininkų koncentracija esant mažiausiam deguonies daliniam slėgiui buvo $\sim 2,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, esant didžiausiam daliniam O₂ slėgiui koncentracija gauta $\sim 2,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

IŠVADOS

1. Pirmą kartą PI-MOCVD metodu nusodinti įvairaus Sn/Ba santykio vienfaziai LBSO sluoksniai nusodinimo metu esant skirtingiems deguonies daliniams slėgiams. Sluoksniai užauginti ant STO(100), LAO(100), MgO(100) ir SafC padėklų.
2. Išmatuotas LBSO sluoksnio ant SafC optinis pralaidumas. Gautas sluoksnis pralaidus 83% regimosios šviesos spektro.
3. Nustatyta nestecheometrijos įtaka sluoksnių fazinei sudėčiai ir morfologijai. Pastebėta, kad esant daugiau alavo LBSO sluoksniai tampa labiau tekstūruoti, augantys kristalitai atkartoja padėklo plokštumos orientaciją. Kai sluoksnyje yra daugiau bario didėja su padėklo plokštumos orientacija nesutampančių kristalitų.
4. Nestecheometrija turi didelę įtaką LBSO sluoksnių elektrinėms savybėms. Krūvininkų koncentracija kryptant į bario ar alavo pertekliaus pusę mažėja dėl susidarančių kitų defektų jonizacijos.
5. LBSO sluoksnių morfologijai ir fazinei sudėčiai deguonies dalinio slėgio varijavimas neturi reikšmingos įtakos. Esant skirtingiems deguonies daliniams slėgiams gauta gryna LBSO fazė. Deguonies dalinis slėgis daro teigiamą įtaką LBSO sluoksnių morfologijai. Mažėjant O₂ daliniam slėgiui sluoksnį formuojantys kristalitai linkę susilieti ir formuoti susijungiančius kanalus, taip minimizuojant ribas tarp kristalitų.
6. Ištirta deguonies dalinio slėgio nusodinimo metu įtaka LBSO sluoksnių elektrinėms savybėms. Pastebėta, kad mažinant O₂ dalinį slėgį LBSO sluoksnių krūvininkų judrio maksimumas slenkasi į bario pertekliaus pusę ir didėja - didžiausi gauti krūvininkų judriai esant 1 ir 0,3 torr O₂ daliniam slėgiui atitinkamai gauti 85 cm²V⁻¹s⁻¹ ir 106 cm²V⁻¹s⁻¹. Gaunami didesniu laidumu pasižymintys sluoksniai, kurie gali būti naudojami įvairiems pritaikymams kaip TCO.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

MIGLÈ STANČIAUSKAITĖ

THE EFFECTS OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE ON THE PROPERTIES OF TRANSPARENT AND CONDUCTIVE La:BaSnO₃ LAYERS DEPOSITED BY PI-MOCVD

Lanthanum-doped barium stannate (La:BaSnO₃ or LBSO) is a promising transparent conductive oxide (TCO) material that has the potential to reduce the reliance on tin-doped indium oxide (ITO). This study focused on depositing thin LBSO films on strontium titanate (STO), lanthanum aluminate (LAO), and magnesium oxide (MgO) substrates using pulsed-injected metalorganic chemical vapor deposition (PI-MOCVD).

The objective was to investigate the effect of oxygen partial pressure during deposition on the morphology and electrical properties, such as charge mobility and concentration, of LBSO. The elemental composition, surface morphology, optical properties, and electrical properties of the LBSO thin films were analyzed based on different oxygen partial pressures.

The results revealed that the deposited LBSO thin films on the SafC substrate exhibited high transparency, transmitting up to 83% of visible light spectra. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of a predominantly pure LBSO phase, with a few low-intensity peaks potentially indicating lattice distortion. Increasing the barium content in the lattice structure led to the formation of various crystal orientations that were not textured to the substrate. Oxygen partial pressure had no significant influence on LBSO phase formation. XRD and scanning electron microscopy (SEM) images showed that increasing the tin content resulted in more textured LBSO films, with visible absence of non-textured crystallites. Decreasing the oxygen partial pressure resulted in the coalescence of crystallites, forming a uniform layer that promotes efficient carrier mobility. The electrical measurements in van der Pauw configuration demonstrated that decreasing the oxygen partial pressure generally improved the carrier mobility, reaching $106 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for LBSO||STO(100) films. The carrier concentration tended to increase with decreasing oxygen partial pressure due to the formation of oxygen vacancies, which, when ionized, contributed to the free carrier concentration.

In conclusion, the stoichiometry and oxygen partial pressure during the deposition process significantly influence the electrical properties of LBSO. The findings highlight the importance of controlling these factors for optimizing the performance of LBSO thin films in various applications.

LITERATŪRA

- [1] Mei, F., Li, R., & Yuan, T. *Tin Oxide Materials*, (2020) 579–597.
- [2] Grundmann, M.. *Physica Status Solidi (A)*, 212, (2015) 1409–1426.
- [3] Alfantazi, A. M., & Moskalyk, R. R.. *Minerals Engineering*, 16, (2003) 687–694.
- [4] Chen, Z., Li, W., Li, R., Zhang, Y., Xu, G., & Cheng, H.. *Langmuir*, 29, (2013) 13836–13842.
- [5] Guillén, C., & Herrero, J.. *Thin Solid Films*, 520, (2011) 1–17.
- [6] Burstein, E.. *Physical Review*, 93, (1954) 632.
- [7] Wang, Y., Sui, R., Bi, M., Tang, W., & Ma, S.. *RSC Advances*, 9, (2019) 14072–14077.
- [8] Edwards, P. P., Porch, A., Jones, M. O., Morgan, D. V., & Perks, R. M.. *Dalton Transactions*, (2004) 2995–3002.
- [9] Hosono, H.. *Thin Solid Films*, 515, (2007) 6000–6014.
- [10] Bloss, W. H., & Grassi, G., Photovoltaic Solar Energy Conference (1982).
- [11] Chen, M., Pei, Z. L., Wang, X., Yu, Y. H., Liu, X. H., Sun, C., & Wen, L. S. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33, (2000) 2538–2548.
- [12] Hamberg, I., Granqvist, C. G., Berggren, K. F., Sernelius, B. E., & Engström, L. *Physical Review B*, 30, (1984) 3240.
- [13] Ellmer, K., & Mientus, R.. *Thin Solid Films*, 516, (2008) 4620–4627.
- [14] Habis, C., Zaraket, J., & Aillerie, M.. *Transparent Conductive Oxides. Part I. General Review of Structural, Electrical and Optical Properties of TCOs Related to the Growth Techniques, Materials and Dopants* 417, (2022) 243-256
- [15] Tanaka, H., Ihara, K., Miyata, T., Sato, H., & Minami, T.. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 22, (2004) 1757.
- [16] Minami, T., Nanto, H., & Takata, S.. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23, (1984) 280–282.
- [17] Minami, T., Miyata, T., & Yamamoto, T.. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17, (1999) 1822.
- [18] Transparent Conductive Oxide Thin Films Technical paper [žiūrėta 2023 kovo 27 d.].
Interneto prieiga: <https://materion.com/-/media/files/advanced-materials->

- [19] Afre, R. A., Sharma, N., Sharon, M., & Sharon, M.. *Reviews on Advanced Materials Science*, 53, (2018) 79–89.
- [20] Papanastasiou, D. T., Schultheiss, A., Muñoz-Rojas, D., Celle, C., Carella, A., Simonato, J. P., & Bellet, D. *Advanced Functional Materials*, 30 (2020).
- [21] Liu, Y., Li, Y., & Zeng, H.. *Journal of Nanomaterials*, 2013 (2013).
- [22] Song, J., He, Y., Chen, J., Zhu, D., Pan, Z., Zhang, Y., & Wang, J. A.. *Journal of Electronic Materials*, 41, (2011) 431–436.
- [23] Ma, C. H., Chen, E. L., Lai, Y. H., Chen, Y. C., Chang, L., & Chu, Y. H.. *NPG Asia Materials*, 12 (2020).
- [24] Minami, T. *Semiconductor Science and Technology*, 20, (2005) S35
- [25] Kalyanasundaram, K. *Dye-sensitized Solar Cells* (1st ed.). EPFL Press 147–152 (2010).
- [26] Muslih, E. Y., & Kim, K. H.. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 214 (2017).
- [27] Maldonado, F., & Stashans, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 784–787 (2010).
- [28] Prasad Kafle, B. *Materials Today: Proceedings*, 47, (2021) 6389–6397.
- [29] Liu, H., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgr, Ü., & Morkoç, H. *Superlattices and Microstructures*, 48, 458–484 (2010).
- [30] Zhu, L., Shao, Z., Ye, J., Zhang, X., Pan, X., & Dai, S.. *Chemical Communications*, 52 (2016) 970–973.
- [31] James, K. K., Aravind, A., & Jayaraj, M. K. *Applied Surface Science* 282 (2013) 121–125.
- [32] Chen, Y., He, M., Peng, J., Sun, Y., Liang, Z., Chen, Y., Liang, Z. *Advanced Science*, 3, (2016).
- [33] Wolfram, T., & Ellialtioglu, S. *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites 1 - Introductory discussion of the perovskites*, Cambridge University press, 1-26 (2006)
- [34] Robertson, J.. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12, (1979).
- [35] Shannon, R. D., Gillson, J. L., & Bouchard, R. J.. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,

- 38, (1977) 877–881.
- [36] Kim, H. J., Kim, U., Kim, H. M., Kim, T. H., Mun, H. S., Jeon, B. G., Char, K.. *Applied Physics Express*, 5 (2012).
- [37] Ellmer, K.. *Nature Photonics*, 6, (2012) 809–817.
- [38] James, K. K., Krishnaprasad, P. S., Hasna, K., & Jayaraj, M. K.. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 76, (2015) 64–69.
- [39] Liu, H. R., Yang, J. H., Xiang, H. J., Gong, X. G., & Wei, S. H.. *Applied Physics Letters*, 102 (2013).
- [40] Riza, M. A., Ibrahim, M. A., Ahamefula, U. C., Mat Teridi, M. A., Ahmad Ludin, N., Sepeai, S., & Sopian, K.. *Solar Energy*, 139, (2016) 309–317.
- [41] Lee, W.-J., Kim, H. J., Kang, J., Jang, D. H., Kim, T. H., Lee, J. H., & Kim, K. H., *Annual Review of Materials Research*, 47, 391-423 (2017).
- [42] Wei, R. H., Tang, X. W., Hui, Z. Z., Luo, X., Dai, J. M., Yang, J., ... Sun, Y. P.. *Applied Physics Letters*, 106, 10196 (2015).
- [43] Riza, M. A., Ibrahim, M. A., Ahamefula, U. C., Mat Teridi, M. A., Ahmad Ludin, N., Sepeai, S., & Sopian, K.. *Solar Energy*, 137, (2016) 371–378.
- [44] Xing, S. M., Shan, C., Jiang, K., Zhu, J. J., Li, Y. W., Hu, Z. G., & Chu, J. H.. *Journal of Applied Physics*, 117 (2015).
- [45] Tao, S., Gao, F., Liu, X., & Sørensen, O. T.. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 71, (2000) 223–227.
- [46] Huang, C., Wang, X., Liu, X., Tian, M., & Zhang, T.. *Journal of the European Ceramic Society*, 36, (2016) 583–592.
- [47] Cerdà, J., Arbiol, J., Diaz, R., Dezanneau, G., & Morante, J. R.. *Materials Letters*, 56, (2002) 131–136.
- [48] Brinker, C. J., Hurd, A. J., Frye, G. C., Ward, K. J., & Ashley, C. S.. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121, (1990) 294–302.
- [49] Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103–111
- [50] Larson, R. G., & Rehg, T. J.. *Liquid Film Coating*, (1997) 709–734.
- [51] Dobkin, D., M.K. Zuraw *Principles of Chemical Vapor Deposition [žiūrėta 2023 balandžio*

14 d.]. Interneto prieda:

https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=GKACjX7rdpkC&oi=fnd&pg=PP13&dq=chemical+vapor+deposition&ots=cO9-J4j0Bc&sig=-BifVQh7dPhcaW-NIFBCAtT4oqk&redir_esc=y#v=onepage&q=chemical%20vapor%20deposition&f=false

- [52] Sherman, A. *Chemical vapor deposition for microelectronics: Principles, technology, and applications* (1987) [žiūrėta 2023 balandžio 13 d.]. Interneto prieda:
https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=GKACjX7rdpkC&oi=fnd&pg=PP13&dq=chemical+vapor+deposition&ots=cO9-J4j0Bc&sig=-BifVQh7dPhcaW-NIFBCAtT4oqk&redir_esc=y#v=onepage&q=chemical%20vapor%20deposition&f=false.
- [53] Kumar, A., Das, M., & Mukherjee, S.. *Encyclopedia of Smart Materials*, (2018) 482–492.
- [54] Dahmen, K.-H.. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, (2003) 787–808.
- [55] Carlsson, J. O., & Martin, P. M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, (2010) 314–363.
- [56] Campbell, S. A., & Smith, R. C. *High-K Gate Dielectrics*, (2002) 277–355.
- [57] Dapkus, P. D. *METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION* (1982) [žiūrėta 2023 gegužės 24 d.]. Interneto prieda:
https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=GKACjX7rdpkC&oi=fnd&pg=PP13&dq=chemical+vapor+deposition&ots=cO9-J4j0Bc&sig=-BifVQh7dPhcaW-NIFBCAtT4oqk&redir_esc=y#v=onepage&q=chemical%20vapor%20deposition&f=false.
- [58] Astié, V., Millon, C., Decams, J.-M., & Bartasyte, A.. *Chemical Vapor Deposition for Nanotechnology* (2019).
- [59] Lo Presti, F., Pellegrino, A. L., & Malandrino, G.. *Advanced Materials Interfaces*, 9 (2022).
- [60] Wang, Y., Sui, R., Bi, M., Tang, W., & Ma, S.. *RSC Advances*, 9, (2019) 14072–14077.
- [61] “MgO (100) Substrate 10 x 10 x 0.5 mm , 1SP - MGa101005S1.” [žiūrėta 2023 gegužės 25 d.] Interneto prieda: <https://www.mtixtl.com/MG-a-101005S1.aspx>
- [62] “SrTiO3 (100) +/-0.5degree 10x10x0.5 mm Epi polished wafer 1 SP - STOA101005S1deg05.” [žiūrėta 2023 gegužės 25 d.] Interneto prieda <https://www.mtixtl.com/STO-a-101005S1.aspx>
- [63] “MTI Corp - Leading provider of lab equipments and advanced crystal substrates - LaAlO3.” [žiūrėta 2023 gegužės 25 d.] Interneto prieda <https://www.mtixtl.com/laalo3.aspx>

- [64] Li, Y., Zhang, L., Ma, Y., & Singh, D. J. *APL Materials*, 3, (2015) 11102.
- [65] Shannon, R. D., & IUCr, 32, (1976) 751–767.
- [66] Zhang, W., Tang, J., & Ye, J.. *Journal of Materials Research*, 22, (2007) 1859–1871.
- [67] Scanlon, D. O.. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87 (2013).
- [68] Habis, C., Zaraket, J., & Aillerie, M.. *Transparent Conductive Oxides. Part II. Specific Focus on ITO, ZnO-AZO, SnO₂-FTO Families for Photovoltaics Applications* (2022).
- [69] Sanchela, A. V, Wei, M., Zensyo, H., Feng, B., Lee, J., Kim, G., ... Ohta, H. *Journal of Materials Chemistry C*, 19, 5797-5802 (2019)
- [70] Tiwari, A., & Wong, M. S.. *Thin Solid Films*, 703 (2020).
- [71] Y. Ni, L. Li, L. He, T. Que, Z. Liu, L. He, Z. Wu, Y. Liu, *Superlattices and Microstructures*, 120, 720–726