

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Füüsika Instituut

Kadri Savi

**LÄBIPAISTVAD ELEKTROODMATERJALID  
LÄHIINFRAPUNASES SPEKTRIPiIRKONNAS TÖÖTAVATE  
ELEKTROOPTILISTE SEADMETE RAKENDUSTEKS**

Magistritöö

Juhendajad: Margus Kodu, PhD  
Silver Leinberg, MSc

Tartu 2013

# Sisukord

Sisukord .....	2
Lühendid .....	4
1 Sissejuhatus.....	5
1.1 Autori osa töös .....	7
2 Kirjanduse ülevaade.....	8
2.1 Läbipaistvad elektroodmaterjalid.....	8
2.1.1 Indium-tinaoksiid.....	8
2.1.2 Alumiinium-tsinkoksiid.....	9
2.1.3 PEDOT polümeer.....	10
2.1.4 Süsiniknanotorud .....	12
2.2 Kilede karakteriseerimine .....	14
2.2.1 Pindtakistuse mõõtmine neli-punkt sondi meetodil.....	14
2.2.2 Halli efekt.....	17
2.2.3 Spektroskoopilised mõõtmised.....	19
3 Eksperimentaalne osa.....	22
3.1 Kilede valmistamine.....	22
3.1.1 Indium-tinaoksiid ja alumiinium-tsink-oksiid .....	22
3.1.2 PEDOT polümeer.....	23
3.1.3 Süsiniknanotorud .....	24
3.2 Kilede karakteriseerimine .....	25
3.2.1 Paksus .....	25
3.2.2 Pindtakistus.....	26
3.2.3 Laengukandjate tüüp, kontsentratsioon ja liikuvus.....	29
3.2.4 Optiline läbilaskvus ja peegelduvus.....	30

4	Tulemused ja analüüs.....	31
4.1	Indium-tinaoksiid .....	31
4.2	Alumiinium-tsinkoksiid .....	34
4.3	PEDOT:PTS.....	41
4.4	Süsiniknanotorud.....	44
4.5	Võrdlus.....	48
5	Kokkuvõte.....	51
6	Transparent electrode materials for application in electro-optical devices working in the near infrared spectral region .....	53
7	Tänuavaldused .....	55
8	Kasutatud kirjandus .....	56
9	Lisad.....	60
9.1	Parandustegurite arvutamine nelipunkt-sondi mõõtmiste jaoks .....	60

# Lühendid

AFM – aatomjõumikroskoop

at.% – aatomprotsent

AZO – alumiinium-tsinkoksiid

CNT – süsiniknanotorud

DOC – naatrium deoksükolaat

EDOT – 3,4-etüleendioksütiofeen

IR – infrapunakiirgus

ITO – indium-tsinkoksiid

m% – massiprotsent

PDDA – polü(diallüüldimetüülammooniumkloriid)

PEDOT – polü(3,4-etüleendioksütiofeen)

PLD – impulsslasersadestamine

ppm – miljondikosa

PTS – raud(III) *p*-tolueensulfonaat-heksahüdraat

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

UV – ultraviolettkiirgus

Vis – nähtav kiirgus

NIR – lähiinfrapunakiirgus

# 1 Sissejuhatus

Tänapäeval kasutatakse arhitektuuris järjest enam klaasfassaade ja suuri aknapindu, mille peamine funktsioon on lasta siseruumidesse piisavalt päevavalgust. Samas toimub klaaspindade kaudu suur osa ehitise energiavahetusest väliskeskkonnaga. Soojematel kuudel aastas võib temperatuur siseruumides kasvada läbi klaaspindade hoonesse siseneva päikesekiirguse toime ning soovitud toatemperatuuri hoidmiseks on vaja ruume jahutada. Soojema kliimaga piirkondades püsib ruumide jahutamise vajadus aastaringselt, mis on aga väga energiakulukas.

Hoonete energiatõhususe tõstmiseks on kasutusel klaasid, millele on kantud spektraalselt selektiivsed kattedkihid, mis lasevad läbi nähtavat valgust, kuid blokeerivad ülejäänud osa päikesekiirgusest. Selline passiivne meetod päikesekiirguse toime siseruumide kuumenemise vähendamiseks on sobilik soojema kliimaga piirkondadele. Põhjamaise kliimaga piirkondade puhul on jahedamatel kuudel päikesekiirguse toime toimuv soojenemine aga hoopis positiivne nähtus, mis võib vähendada ruumide kütmisele kuluva energia hulka. Seega peaks põhjamaises kliimas kasutama passiivse päikesekaitse asemel lahendust, mis võimaldaks vajadusel päikese soojuskiirgust ka läbi lasta.

Käesolev töö on osa suuremast uurimusest, mille eesmärgiks on välja töötada lähiinfrapunases spektripiirkonnas elektriliselt muudetava läbilaskvusega elektrooptiline element, mida võib lihtsustatult nimetada ka infrapunaklaasiks. Sellised klaasid leiaksid kasutust hoonete akendena, et muuta nende päikesekiirguse läbilaskvust infrapunases spektripiirkonnas vastavalt vajadusele. Muudetava läbilaskvusega elemendi lülitamine toimub elektrivälja abil, seega on vaja antud rakendusele sobivate omadustega elektroode. Kasutatav elektroodmaterjal ei tohi olla seadme omadustele ja funktsionaalsusele piiravaks teguriks. Suurtel pindadel kasutamiseks peab elektroodi juhtivus olema kõrge. Samuti peab elektroodi kasutamisel aknaklaasidel ja klaasfassaadidel läbilaskvus nähtavas piirkonnas olema väga hea, et mitte piirata hoonesse siseneva päevavalguse hulka. Selleks, et elektroodmaterjali rakendada lähiinfrapunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptilise seadmete jaoks, peaks elektrood olema optiliselt läbilaskev ka vastavas spektripiirkonnas.

Eelpool kirjeldatud arvesse võttes on seatud kriteeriumid, millele peaks vastama lähiinfrapunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks sobilikud elektroodid.

Sobilikud elektroodid on elektrit juhtivad (pindtakistus  $<200 \Omega/\text{sq}$ ) ning optiliselt läbilaskvad ( $>80\%$ ) nii nähtavas kui ka lähiinfrapunases spektripiirkonnas.

Heade elektriliste ja optiliste omaduste saavutamise teeb problemaatiliseks asjaolu, et elektriliste omaduse parandamine viib üldjuhul optiliste omaduste halvenemiseni. Seetõttu on vaja leida kompromiss materjalide omaduste osas, et saavutada materjali hea optiline läbilaskvus lisaks nähtavale spektripiirkonnale ka lähiinfrapunases piirkonnas, säilitades samas materjali hea elektrijuhtivuse.

Läbipaistvate elektroodmaterjalidena kasutatakse väga erinevaid materjale, näiteks dopeeritud metalli oksiidid, juhtivad polümeerid, süsiniknanotorude õhukesed võrgustikud, grafeeni kiled, üliõhukesed metallikihid ja metalli nanotraatide võrgustikud. Enamasti on läbipaistvate elektroodmaterjalide uurimises pandud rõhku elektriliste omaduste parandamisele ning optilise läbilaskvuse suurendamine nähtavas spektripiirkonnas. Hetkel puudub teaduskirjanduses süstemaatiline ülevaade läbipaistvate elektroodmaterjalide omaduste kohta infrapunases spektripiirkonnas.

Käesoleva töö laiem eesmärk on uurida ja võrrelda erinevaid läbipaistvaid elektroodmaterjale. Täpsemalt on töö eesmärgiks uurida erinevate elektroodmaterjalide elektrilisi ja optilisi omadusi ja koostada neist põhjalik ülevaade. Selline võrdlev ja analüüsiv ülevaade on vajalik, et valida välja optimaalsete omadustega elektroodmaterjal lähiinfrapunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete jaoks.

Püstitatud eesmärgi täitmiseks uuritakse järgnevat läbipaistvaid elektroodmaterjale: indium-tinaoksiid, alumiinium-tsinkoksiid, PEDOT:PTS polümeer ning süsiniknanotorude kiled. Eelmainitud läbipaistvatest elektroodmaterjalidest valmistatakse erinevad katseseeriad, mille elektriliste ja optiliste omaduste karakteriseerimiseks ja võrdlemiseks teostatakse spektroskoopilised- (läbilaskvus- ja peegelduvusspektrid) ja elektrilised mõõtmised (kilede pindtakistused ja erijuhtivused), kilede paksuste mõõtmine aatomjõumikroskoobi ning ellipsomeetriga ning Halli efektil põhinevad mõõtmised (enamustaengukandjate tüüp, kontsentratsioon ja liikuvus).

Saadud mõõtmistulemusi võrreldakse ja analüüsitakse ning selgitatakse välja optimaalsete omadustega elektroodmaterjal lähiinfrapunases spektriirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks.

## **1.1 Autori osa töös**

Autori osa käesolevas töös oli erinevate optiliselt läbilaskvate elektroodmaterjalide karakteriseerimine ja katseandmete võrdlev analüüs. Lisaks teiste uurimisrühma liikmete poolt valmistatud katseobjektide (indium-tinaoksiid, alumiinium-tsinkoksiid, PEDOT:PTS polümeer) karakteriseerimisele oli autori ülesandeks süsiniknanotorudest kilede valmistamine.

Materjalide karakteriseerimiseks teostas autor mõõtmisi nelipunkt-sondiga, UV-Vis-NIR spektrofotomeetriga, aatomjõumikroskoobiga ning Halli efekti seadmega.

Nelipunkt-sondiga läbi viidud mõõtmistest saadud takistuste väärtustest pindtakistuse arvutamiseks teostas autor mahukad arvutused korrektsete parandustegurite leidmiseks erineva pindalaga kilede ja sondide asetuse jaoks kilel. Samuti viis autor läbi Halli seadme testimise.

## 2 Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Läbipaistvad elektrootmaterjalid

#### 2.1.1 Indium-tinaoksiid

Indium-tinaoksiid (ITO) on indiumoksiidi ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ja tinaoksiidi ( $\text{SnO}_2$ ) ühend, kuigi sageli nimetatakse seda ka tina-lisandiga indiumoksiidiks ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) [1]. Tüüpiline tinaoksiidi osakaal ITO-s on 5–10% massi järgi [2]. Läbipaistvate ja elektrit juhtivate oksiidide hulgast on ITO üks enim uuritud ja tööstuslikult kasutatud materjale tänu väga headele elektrilistele ja optilistele omadustele [3].

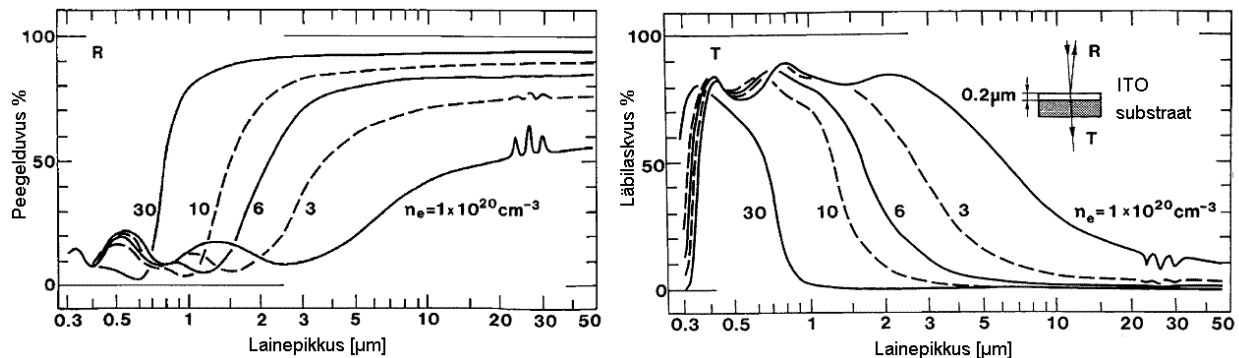
ITO on laia keelutsooniga n-tüüpi pooljuht, millel on madal eritakistus tänu võrdlemisi kõrgele vabade laengukandjate kontsentratsioonile [2]. Laengukandjate kontsentratsiooni saab ITO-s sobiva valmistamismeetodiga tõsta tavaliselt kuni  $1-2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , kui tina aatomite osakaal on 5–10 at.%. Vabad laengukandjad tekivad ITO-s kõrgema valentsiga Sn-ioonidega dopeerimisel ja hapniku vakantside tekkimisel [1,2].  $\text{Sn}^{4+}$  asendamisega  $\text{In}^{3+}$  kohale  $\text{In}_2\text{O}_3$  võres tekib üks vaba elektron [3].

Optimeeritud sadestustingimustel valmistatud õhukeste ITO kilede eritakistus on tavaliselt  $\sim 1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  ( $\sim 10000 \text{ S/cm}$ ), kuid on saavutatud ka mõnevõrra väiksema eritakistusega kilesid [4,5]. Madala takistusega ITO kilede valmistamiseks kasutatakse enamasti magnetron-sadestamist ning impulsslasersadestust (PLD) [5]. Laengukandjate liikuvus impulsslasersadestuse meetodil valmistatud ITO kiles jääb  $40 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  juurde [5].

ITO keelutsooni laiusele vastav energia ( $\sim 3.7 \text{ eV}$  [5]) jääb spektri ultravioletsesse piirkonda ning seega neelab materjal tugevalt ultraviolet (UV) kiirgust. Seda põhjustab elektronide üleminek valentstsoonist juhtivustsooni [3]. Laengukandjate kontsentratsiooni tõstmisel täitub juhtivustsoon osaliselt ja seega efektiivne keelutsooni laius suureneb ning UV neelduvuspiir nihkub lühemate lainepikkuste poole [1].

Laengukandjate kontsentratsiooni tõustes suureneb ITO peegelduvus ning väheneb läbilaskvus infrapunases spektripiirkonnas (Joonis 1) [3]. ITO läbilaskvus nähtavas piirkonnas on väga hea (80–90%) välja arvatud juhul, kui laengukandjate kontsentratsioon on väga suur (rohkem kui  $\sim 3$

$\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Sellisel juhul võib vaba elektrongaasi peegeldus avalduda juba spektri nähtavas piirkonnas, kuid üldjuhul jääb ITO puhul vaba elektrongaasi plasmasagedusele vastav lainepikkus lähiinfrapunasesse spektripiirkonda [3].



Joonis 1. Modelleeritud ITO peegelduvus (vasakul) ja läbilaskvus (paremal) erinevate laengukandjate kontsentratsioonide korral [3].

ITO on hetkel domineeriv läbipaistev elektroodmaterjal. Indiumi hind on ebastabiilne, sest indiumit leidub maakoos vähe (0,1 ppm) [2]. Vedelkristallekraanides kasutatavad ITO-põhised läbipaistvad elektroodid on suurim indiumi kasutusala, kulutades selleks umbes 80% kogu kaevandatavast indiumi hulgast. Kogu kaevandamiseks sobiliku indiumi tagavara mahtu maailmas on hinnatud ligikaudu 6000 tonni (aastal 2007). Kuigi 80–90% kasutatud indiumist saab taaskäidelda, arvatakse, et lähiaastatel võib probleemiks osutuda indiumi defitsiit. Sellest tulenevalt otsitakse ITO-ga võrdväärset või paremat elektroodmaterjali [1].

## 2.1.2 Alumiinium-tsinkoksiid

Tsinkoksiid (ZnO) on n-tüüpi oksiidne pooljuhtmaterjal [1,2]. ZnO juhtivuse tõstmiseks lisatakse sellele dopante, milleks on tavaliselt metallid oksüdatsiooniastmega +3. Kõige sagedamini on selleks lisandiks alumiinium või gallium [2]. Alumiiniumiga dopeeritud tsink-oksiid (AZO) on ITO kõrval üks enimuurituimaid läbipaistvaid elektroodmaterjale [3].

AZO puhul on täheldatud väga madalat eritakistust ( $\sim 8,5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\sim 11000 \text{ S/cm}$ , pindtakistus  $3 \Omega/\text{sq}$  (vt. 2.2.1)) [1,2,6]. AZO keelutsooni laius on suurusjärgus  $\sim 3.3 \text{ eV}$  [5], seega on materjal tugevalt neelav UV piirkonnas [1]. AZO-l on väga hea optiline läbilaskvus nähtavas

spektriipiirkonnas (>90%). Sarnaselt teiste läbipaistvate oksiidmaterjalidega, piirab AZO kile läbilaskvust peegelduvuse kasv lähiinfrapunases spektriipiirkonnas, mis on põhjustatud elektrongaasi plasmaresonantsist juhtivustsoonis [1].

Laengukandjate kontsentratsioon AZO kiles on üldjuhul  $10^{20}$ – $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  [1] ning laengukandjate liikuvus on enamasti kuni  $50 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , kuid on saavutatud ka oluliselt kõrgemaid liikuvuse väärtusi. Laengukandjate liikuvust mõjutab nii hajumine võre suhtes laetud defektidel kui ka kile kristallilisus ning on täheldatud, et AZO kile paksuse kasvades ( $\sim 200$ – $1200$  nm) laengukandjate liikuvus kasvab ( $20$ – $50 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) [1,5].

Dopeeritud tsink-oksiidil põhinevate läbipaistvate elektrodmaterjalide eelisteks on tooraine ressursside rohkus, madal hind ja mittetoksilisus [1,5]. ITO-ga võrreldes on AZO-l termiliselt stabiilsem eritakistus ja parem keemiline stabiilsus kõrgemate temperatuuride juures [1]. AZO puuduseks võrreldes ITO-ga on materjali kiirem lagunemine niiskes ja kuumas keskkonnas [1].

Põhiline probleem AZO kilede rakendamisel on nende masstootmise kõrge hind. Kõrgekvaliteetseid AZO kilesid kasvatatakse impulsslasersadestuse ning molekulaarkimp-epitaksia meetodil, kuid need ei ole optimaalsed meetodid kilede suuremahuliseks tootmiseks kõrge hinna ja suure energiakulu tõttu [1]. Mitmeid pihustamisel, keemilisel aurufaasist sadestamisel ning plasmatehnoloogiatel põhinevaid meetodeid on kohandatud AZO kilede masstootmiseks [1,5,7].

### **2.1.3 PEDOT polümeer**

Enamik orgaanilistest polümeeridest on dielektrikud, kuid leidub ka elektrit juhtivaid polümeere. Juhtivatel polümeeridel on ahelateks pikad konjugeeritud  $\pi$ -sidemetega süsteemid, mis võimaldavad laengute liikumist piki ahelaid. Tänu selliste polümeeride struktuurile on nende keelutsooni laius väiksem ning elektronide viimine juhtivustsooni on kergem. Selle tulemusena võivad konjugeeritud struktuuriga polümeerid omada elektron- või aukjuhtivust. Polümeere, mille keelutsooni laius on kuni  $\sim 3$  eV, nimetatakse pooljuhtideks, laiema keelutsooni laiuse korral dielektrikuteks [8].

Vaatamata  $\pi$ -elektronide suhteliselt heale liikuvusele konjugeeritud süsteemides, on juhtivuse tõstmiseks vajalik mõne vaba laengukandja tekitamine ahelas. Selleks lisatakse polümeeridele dopante, mille tulemusel ahelad kas oksüdeeruvad või redutseeruvad osaliselt ning sellest tulenevalt muutuvad kas aukjuhtivateks või elektronjuhtivateks [8].

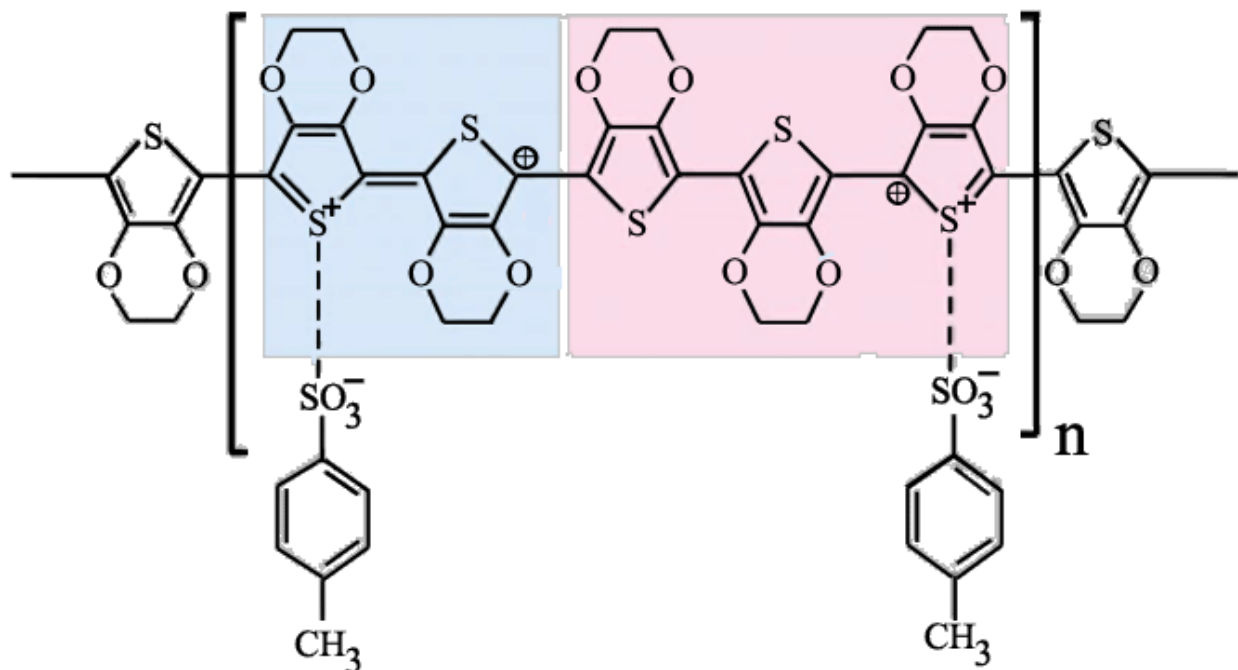
Defektideta pikkade, orienteeritud ja lähestikku asetsevate konjugeeritud ahelatega polümeeride juhtivus on parem, sest laengu ülekandumine ahelate vahel on keerulisem protsess ning seotud suuremate takistustega kui ülekanne piki ahelaid [9].

Juhtivate polümeeride eeliseks teiste juhtivate materjalide ees võiksid olla nende töötlemise lihtsus, suhteliselt hea mehaaniline vastupidavus ja kergus. Lisaks on lisatava dopandi kogusega võimalik lihtsalt reguleerida polümeeri juhtivust [9]. Mitmete juhtivate polümeeride puuduseks on halb stabiilsus ja oksüdeerumine õhuhapniku toimel [8].

Üheks enimuuritud juhtivaks polümeeriks on polütiofeen ja selle derivaadid [8]. Erilise tähelepanu on saanud polü(3,4-etüleen-dioksütiofeen) (PEDOT), mis on paljulubav orgaaniline elektroodmaterjal. PEDOT kiled on stabiilsed, hea optilise läbilaskvusega spektri nähtavas piirkonnas ning hea elektrijuhtivusega [9–13]. PEDOT-i keelutsooni laius on ligikaudu 1,5 eV [14]. Olenevalt kile paksusest, oksüdeerimise ja dopeerimise ulatusest võib PEDOT kile olla sinaka varjundiga läbipaistvast kuni tumeda sinakas-musta värvuseni [14].

PEDOT-ile lisatakse sageli *p*-tolueen-sulfonaati (PTS), mis toimib nii lisandina juhtivuse tõstmiseks kui ka oksüdeerijana EDOT-i polümeriseerimiseks [15]. PTS-i lisamisel saadakse PEDOT:PTS kiled (Joonis 2) [11–13,16]. PEDOT:PTS kilede optiline läbilaskvus nähtavas spektri osas on 80-90% [13,16] ning erijuhtivus 600-700 S/cm (kile pasus kuni 100nm) [11–13,17]. Erinevate lisanditega on saavutatud PEDOT kilede puhul ka erijuhtivus ~3400 S/cm, mis on võrreldav ITO kilede erijuhtivuse väärtustega [18].

Levinud meetod PEDOT:PTS kilede valmistamiseks on auru faasist polümeriseerimise meetod [9–13]. Substraat kaetakse oksüdeerija kihiga ning asetatakse reaktsioonikambrisse, kus aurustatakse EDOT-i monomeeri [9].



Joonis 2. PEDOT:PTS ühendi skemaatiline struktuur [15].

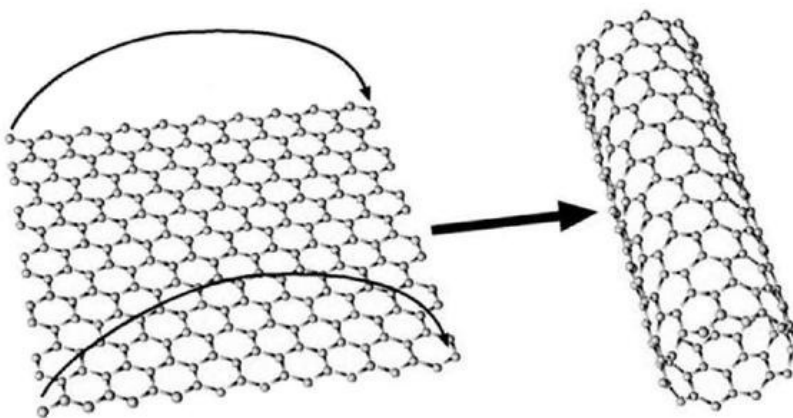
PEDOT:PTS kilede läbilaskvust või peegeldust infrapunases spektripiirkonnas ei ole süstemaatiliselt uuritud, samuti puuduvad kirjanduses täpsed andmed laengukandjate kontsentratsiooni ja liikuvuse kohta. Laengukandjate liikuvus juhtivate polümeeride ahelatel on kõrge, kuid polümeerkildes on liikuvus mitmeid suurusjärke väiksem kui kristallilistes pooljuhtides. Laengukandjate liikuvust piirab laengute kandumine ühelt ahelalt teisele, mis on keeruline protsess [19]. Selleks, et mõõta väga väikeseid liikuvusi, nagu seda on juhtivates polümeerides, on tarvis kasutada oluliselt keerulisemaid meetodeid ja aparatuuri, kui tavapäraste kristalliliste pooljuhtide puhul. See võib olla põhjus, miks kirjanduses on vähe andmeid PEDOT kilede laengukandjate kontsentratsiooni ja liikuvuse kohta.

#### 2.1.4 Süsiniknanotorud

Süsiniknanotorusid (ingl. k. *carbon nanotube*; CNT) võib vaadelda kui silindriks rullunud grafiidi lehti (Joonis 3). Üheseinaliste süsiniknanotorude läbimõõt on mõne nanomeetri

suurusjärgus ning pikkus võib ulatuda mitme sentimeetrini [2,4]. Süsinikanotorud võivad olla nii pooljuhtivad kui ka metallilised [4].

CNT-st on võimalik moodustada võrgustikke (kilesid), millel on täheldatud väga head optilist läbilaskvust nii spektri nähtavas kui ka infrapunases piirkonnas. CNT kilede puhul jääb plasmasagedusele vastav valguse lainepikkus vahemikku 10–25  $\mu\text{m}$  olenevalt defektide hulgast ja iseloomust [20]. Seega on CNT kiled üheks paljulubavaks läbipaistvaks elektrodmaterjaliks [2,4].



Joonis 3. Süsinikanotorusid võib piltlikult vaadelda kui silindriks rullunud grafiidi lehte [21].

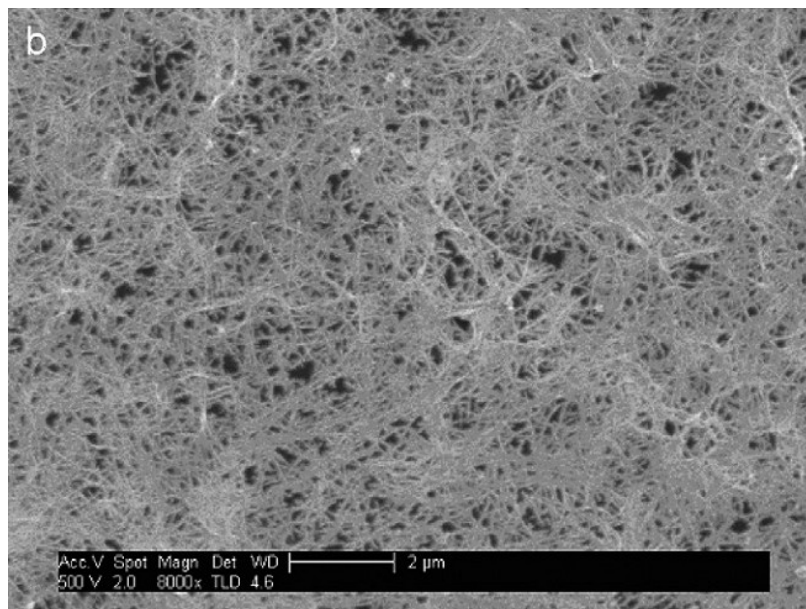
Süsinikanotorudest kilede valmistamiseks erinevatele substraatidele on olemas mitmeid meetodeid. Üheks võimaluseks on valmistada nanotorude lahus ning see kanda pinnale pihustamise, sukeldamise või vurr-katmise meetodil, kuid sageli on probleemiks ebäühtlane katvus või puudulik kontroll kile omaduste üle [22]. Üheks sobivaks meetodiks süsinikanotorudest kile sadestamiseks peetakse elektrostaatilist järkjärgulist kihtsadestamist (ingl. k. *layer-by-layer*) kasutades polüelektrolüütide lahuseid [4,22]. Selle meetodi eelisteks on kontroll kile paksuse üle [22], homogeensete kilede saavutamine ning veebaasil lahuste kasutamine [23].

Kuigi üksikul nanotorul on hea juhtivus, piirab süsinikanotorudest kilede juhtivust nanotorude ühenduskohtade kõrge takistus. On leitud, et pindtakistuse  $\sim 10 \Omega/\text{sq}$  saavutamiseks, peaks CNT kile paksus olema suurem kui 100 nm, kuid sellise paksuse juures on kile optiline läbilaskvus

väga madal [24]. Samas on täheldatud head optilist läbilaskvust spektrivahemikus 0,45–20  $\mu\text{m}$  (>80%) CNT kiledel pindtakistusega 200  $\Omega/\text{sq}$ . Laengukandjate kontsentratsioon jääb suurusjärku  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [20].

Järkjärgulise kihtsadestamise teel on saavutatud süsiniknanotorude kiled, mille erijuhtivus on 1430 S/cm (pindtakistus  $\sim 300 \Omega/\text{sq}$ ) ning optiline läbilaskvus nähtavas spektripiirkonnas >80% [25].

Süsiniknanotorude kile koosneb juhuslikult orienteeritud nanotorude võrgustikust substraadil (Joonis 4) [4,23].



Joonis 4. SEM-i pilt järkjärgulise kihtsadestamise teel valmistatud CNT kilest [23].

## 2.2 Kilede karakteriseerimine

### 2.2.1 Pindtakistuse mõõtmine neli-punkt sondi meetodil

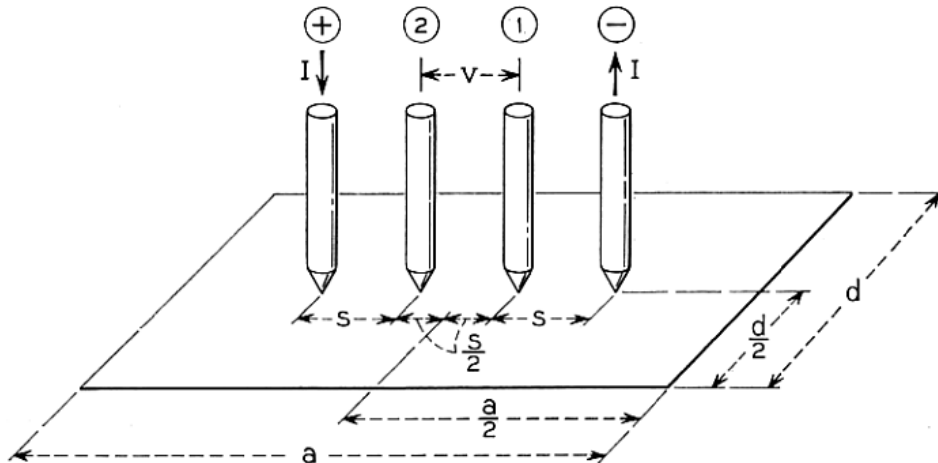
Elektrit juhtivate pinnakatete puhul on olulised nende elektrilised omadused, mis määravad valmis seadme, kus neid elektroode kasutatakse, tööomadused. Elektroodide puhul on oluline

teada nende elektritakistust, mis iseloomustab materjali võimet elektrit juhtida. Õhukeste elektrit juhtivate kilede iseloomustamiseks ja võrdlemiseks kasutatakse sageli pindtakistuse mõistet.

Pindtakistus on õhukese materjalikihi elektritakistus ühikulise ruudu kohta, kusjuures ruudu suurus pole oluline. Pindtakistuse ühikuks SI-süsteemis on oom, kuid eristamiseks seda suurust tavalisest elektritakistusest, kirjutatakse pindtakistuse ühikuks sageli  $\Omega/\square$  või  $\Omega/\text{sq}$  (sq - *square*, ingl. k. ruut). Pindtakistuse korrutamisel mõõdetud kile paksusega saadakse eritakistus, mis on antud materjalile omane suurus [26].

Pindtakistuse ja eritakistuse mõõtmiseks on laialdaselt kasutusel neli-punkt sondi meetod. See meetod võeti kasutusele aastal 1916 F. Wenner'i poolt maapinna eritakistuse mõõtmiseks [27]. 1950. aastatel kohandas L. B. Valdes seda meetodit pooljuhtide eritakistuse mõõtmiseks [28], F. M. Smits õhukeste kilede pindtakistuse mõõtmiseks [29] ning L. J. van der Pauw suvalise kujuga kilede mõõtmiseks [30]. Edaspidi kogus neli-punkt sondi meetod populaarsust ning tänapäeval on see meetod laialt levinud erinevate materjalide ja õhukeste kilede elektriliste omaduste mõõtmisel [27].

Käesolevas töös on käsitletud neli-punkt sondi levinuimat konfiguratsiooni. Mõõdetavale objektile asetatakse neli kontakti ehk sondi, mis asuvad ühel sirgel ning üksteisest võrdsetel kaugustel. Äärmistest sondidest juhitakse läbi kindla tugevusega alalisvool, mis tekitab sisemiste sondide vahel pingelangu, mida mõõdetakse keskmiste sondide külge ühendatud voltmeetriga (Joonis 5). Voolutugevust ja pingelangu teades, saab Ohm'i seaduse abil leida mõõdetava objekti elektrilise takistuse sisemiste sondide vahel [27].



Joonis 5. Neli-punkt sondid ristkülikukujulisel objektil [29].

Neli-punkt sondi meetod võimaldab mõõta takistusi palju suurema täpsusega kui kahe sondiga meetod. Viimase puhul juhitakse sondidega objektist läbi elektrivool, mis põhjustab pingelangu nii ühendusjuhtmetes, kontaktidel kui ka mõõdetaval objektil. Mõõdetav pingelang on kõikide nende pingelangude summa ning seega on mõõdetavaks takistuseks juhtmete, kontaktide ja mõõdetava objekti takistuste summa. Saadavat tulemust on raske tõlgendada, eriti kui mõõdetava objekti takistus on väike ning kontaktidest ja juhtmetest tulenev viga sellega võrreldes suur. Neli-punkt sondi meetodi puhul on vooluallikaga ühendatud sondid ja voltmeetriga ühendatud sondid eraldatud, seega ei lisandu mõõdetavale pingelangule välimiste sondide ühendustest tulenev pingelang. Voltmeetri sisetakistus läheneb juhtmete ja kontaktide takistusega võrreldes lõpmatusele, seega elektrivoolu tugevus sisemiste sondide ühendusjuhtmetes ja kontaktidel on väga väike ning järelikult ka nendes toimuv pingelang on väga väike ja seega sellest tulenev viga tühine [27].

Pindtakistuse  $R_s$  leidmiseks tuleb neli-punkt sondi meetodil mõõdetud takistus läbi korrutada koefitsiendiga  $k$ , mis sõltub mõõdetava objekti geometriast, mõõtmest, sondide vahelisest kaugusest ja nende asukohast objektil [26–29,31]. Lisaks koefitsiendile  $k$  tuleb arvesse võtta mõõdetava kile paksusest tulenevat parandustegurit, kui kile paksus on suurem kui pool sondide vahelisest kaugusest, muul juhul võib selle teguri lugeda võrdseks ühega [29].

Juhul, kui mõõdetava objekti küljepikkuse (või läbimõõdu)  $d$  võib sondide vahekaugusega  $s$  võrreldes praktiliselt lõpmatuks lugeda ( $d/s > 40$ ) ning mõõtmise ajal asetsevad sondid objekti

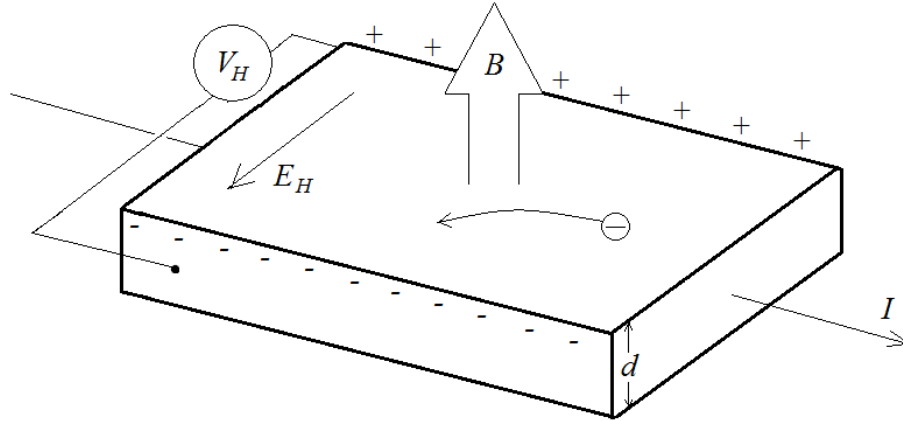
servadest kaugel, siis on selleks koefitsiendiks  $k = \frac{\pi}{\ln 2} \approx 4,53$  [29]. Ristküliku- ja ringikujuliste objektide pindtakistuste leidmiseks vajalikud koefitsiendid ning nende arvutamise meetodika juhul, kui sondid on asetatud sümmeetriliselt objekti keskele, on toodud F. M. Smits'i artiklis [29]. Ristkülikukujuliste objektide ning objekti servast suvalisele kaugusele asetatud sondide jaoks on välja töötatud üldine lahendus koefitsientide arvutamiseks, mis on samm-sammult kirjeldatud M. A. Logan'i artiklis [31].

### 2.2.2 Halli efekt

Elektrit juhtivate pinnakate uurimiseks ja võrdlemiseks ei piisa sageli ainult nende eri- või pindtakistuse mõõtmisest. Selleks, et erinevate elektrit juhtivate materjalide omadusi paremini mõista, tuleks määrata ka laengukandjate tüüp, kontsentratsioon ning liikuvus. Selliste suuruste mõõtmine on võimalike Halli efektil põhineva mõõtmismeetodiga.

Halli efekti avastas E. Hall 1879. aastal, kui ta uuris magnetvälja mõju metallplaadile, mida läbis alalisvool. Ta märkas, et kui metallplaadile mõjub voolusuunaga ristuv magnetväli, siis tekkis juhis elektriväli, mis oli risti nii voolusuunaga kui ka magnetväljaga [27,32].

Halli efekt avaldub, kuna magnetvälja  $B$  asetatud juhis liikuvatele laengukandjatele mõjub mõlema suunaga risti olev Lorentzi jõud. Lorenzi jõu tõttu kuhjuvad laengukandjad uuritava objekti ühe tahu suunas ning see tekitab voolusuunaga  $I$  ja magnetväljaga  $B$  risti oleva elektrivälja  $E_H$ , mida nimetatakse Halli väljaks (Joonis 6). See elektriväli on proportsionaalne juhile mõjuva magnetväljaga ning voolutihedusega ning võrdetegurit nimetatakse Halli koefitsiendiks. Halli koefitsiendi mõõtmisega on võimalik leida laengukandjate kontsentratsioon mõõdetavas objektis ning koefitsiendi märgi järgi on võimalik määrata pooljuhi enamuslaengukandjate tüüp [27,32].



Joonis 6. Halli efekt negatiivsete laengukandjate korral.

Halli koefitsient  $R_H$  on defineeritud seosega

$$R_H = \frac{dV_H}{BI} \quad (1)$$

kus  $d$  on objekti paksus,  $V_H$  on Halli pinge,  $B$  on magnetilise induktsiooni tugevus ning  $I$  on voolutugevus. Positiivse Halli koefitsiendi puhul on enamuslaengukandjateks augud ning negatiivse Halli koefitsiendi puhul elektronid. Enamuslaengukandjate kontsentratsioon elektron- või aukjuhtivuse korral (vastavalt  $n$  või  $p$ ) on seotud Halli koefitsiendiga pöördvõrdeliselt.

$$n = -\frac{r}{qR_H}; p = \frac{r}{qR_H} \quad (2)$$

Valemis (2) tähistab  $q$  laengu suurust ning  $r$  on hajumisfaktor, mille väärtus on 1 ja 2 vahel, olenevalt laengukandjate hajumise mehhanismist pooljuhis, magnetväljast ja temperatuurist. Kuna hajumisfaktori  $r$  täpne väärtus ei ole tavaliselt teada, siis enamikel juhtudel võetakse  $r$  võrdseks ühega [27].

Halli liikuvus  $\mu_H$  on võrdeline Halli koefitsiendiga ning pöördvõrdeline materjali eritakistusega  $\rho$ .

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (3)$$

Laengukandjate liikuvus erineb Halli liikuvusest hajumiskoeffitsiendi  $r$  korda, kuid nagu eelpool mainitud, siis võetakse tavaliselt see võrdseks ühega ning siis on need kaks liikuvuse väärtust võrdsed [27].

Õhukeste kilede Halli efektil põhinevate mõõtmiste ning eritakistuse määramise jaoks kasutatakse sageli van der Pauw meetodit [27,30]. Van der Pauw meetodi puhul on magnetväli mõõdetava kile pinnaga risti ning objektile asetatakse kaks paari kontakte, ühe kontaktipaari kaudu juhitakse objektist läbi konstantse tugevusega vool ning selle suunaga ristival teljel asuva teise kontaktipaari abil mõõdetakse pinget [30]. Saadud tulemuste põhjal on võimalik arvutada Halli koefitsient  $R_H$ .

Van der Pauw meetodi kohaselt on võimalik mõõtmisi teostada praktiliselt suvalise kujuga õhukestel objektidel, kui on täidetud järgmised tingimused: kontaktid asuvad objekti servades ning kontaktide suurus on väike võrreldes objekti mõõtmetega, mõõdetav kile on homogeenne paksusega ning kiles ei ole isoleeritud piirkondi [30]. Kui kontaktide mõõtmed on lõplikud või ei asu objekti servas, siis see põhjustab mõõtmistulemustes ebatäpsusi. Näiteks ruudukujulise objekti puhul, küljepikkusega  $L$ , millel on kontaktid läbimõõduga  $s$ , siis jääb kontaktide mõõtmetest tingitud mõõtmisviga alla 10% juhul, kui  $s/L < 0,1$  [27].

### 2.2.3 Spektroskoopilised mõõtmised

Läbipaistvate ja elektrit juhtivate pinnakatete rakendatavuse määrab suuresti materjali võime valgust läbi lasta spektri nähtavas piirkonnas (400–700 nm) ning vastavalt rakendusele ka teistes spektri piirkondades. Lähiiinfrapunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakenduse jaoks on oluline, et elektroodmaterjali optiline läbilaskvus oleks hea ka spektri lähiiinfrapunases (0,7–1,4  $\mu\text{m}$ ) ja lühilainelise infrapuna (1,4–3  $\mu\text{m}$ ) osas.

Optiliselt läbilaskev spektripiirkond on määratud kahe piiriga. Üheks on materjali efektiivne keelutsooni laius, mis määrab UV-piirkonnas asetseva neelduvuspiiri asukoha. Teiselt poolt piirab materjali läbilaskvust lähiiinfrapunases piirkonnas järsult kasvav peegelduvus, mis on põhjustatud elektrongaasi plasmaresonantsist juhtivustsoonis [1,2]. Nende kahe piiri vahelises alas on neelduvus väike ning materjali optiline läbilaskvus väga kõrge [1].

Optiliselt läbilaskva spektrivahemiku piiride asukohad on seotud laengukandjate kontsentratsiooniga materjalis [1,2]. Selleks, et materjal oleks optiliselt läbilaskev üle nähtava spektri piirkonna, peaks keelutsooni laius olema suurem kui  $\sim 3$  eV ( $\lambda \approx 400$  nm) ja plasma sagedus asuma lähiinfrapunases piirkonnas või kaugemal [2].

Elektromagnetkiirgus, mille energia on suurem kui pooljuhi keelutsooni laius, neeldub tugevalt materjalis. Samas on pooljuhid üldiselt optiliselt läbilaskvad footonite jaoks, mille energia on keelutsooni laiusest väiksem [27].

Järsk neelduvuse kasv UV piirkonnas tuleneb elektronide üleminekust valentstsoonist juhtivustsooni [1]. Efektiivne keelutsoon laieneb, kui laengukandjate kontsentratsioon kasvab ning neelduvuspiir nihkub lühemate lainepikkuste poole. Seda nähtust nimetatakse Burstein-Moss'i efektiks. Laengukandjate kontsentratsiooni tõustes täituvad madalamad energiatasemed juhtivustsoonis ning see takistab madalama energiaga footonite neeldumist [1].

Materjali optiline läbilaskvus väheneb järsult plasma resonantssageduse läheduses [2]. Valemiga (4) on toodud plasmasageduse ( $\omega_p$ ) sõltuvus vabade laengukandjate kontsentratsioonist  $n$  ( $e$  – elementaarlaeng,  $m^*$  – elektroni efektiivne mass,  $\epsilon_0$  – elektriline konstant). Laengukandjate kontsentratsiooni tõustes plasmasagedus kasvab. Seetõttu nihkub ka lähiinfrapuna piirkonnas olev läbilaskvuspiir lühemate lainepikkuste poole laengukandjate kontsentratsiooni kasvades [1].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (4)$$

Materjali elektrilised ja optilised omadused on omavahel seotud. Laengukandjate kontsentratsiooni tõstmine materjalis toob kaasa elektrilise takistuse vähenemise. Samas nihkub plasma resonantssagedus lühemate lainepikkuste poole kiiremini kui toimub efektiivse keelutsooni laienemine, seega optiliselt läbilaskev spektri piirkond lüheneb [1,2]. Seetõttu tuleb vastavalt rakendusele leida kompromiss materjali optiliste ja elektriliste omaduste vahel.

Kui rakenduse seisukohalt on olulisem materjali optiline läbilaskvus, siis peaks laengukandjate kontsentratsioon olema võimalikult madal, et suurendada materjali läbilaskvust IR piirkonnas ning laengukandjate liikuvus peaks olema võimalikult suur, et tagada piisavalt kõrge elektriline juhtivus [1]. Läbipaistev elektrood peaks võimaldama head juhtivust, seega peab materjali

eritakistus olema madal. Eriti oluline on see suurte pindaladega rakendustes, näiteks ehituses kasutatavad aknaklaasid [3].

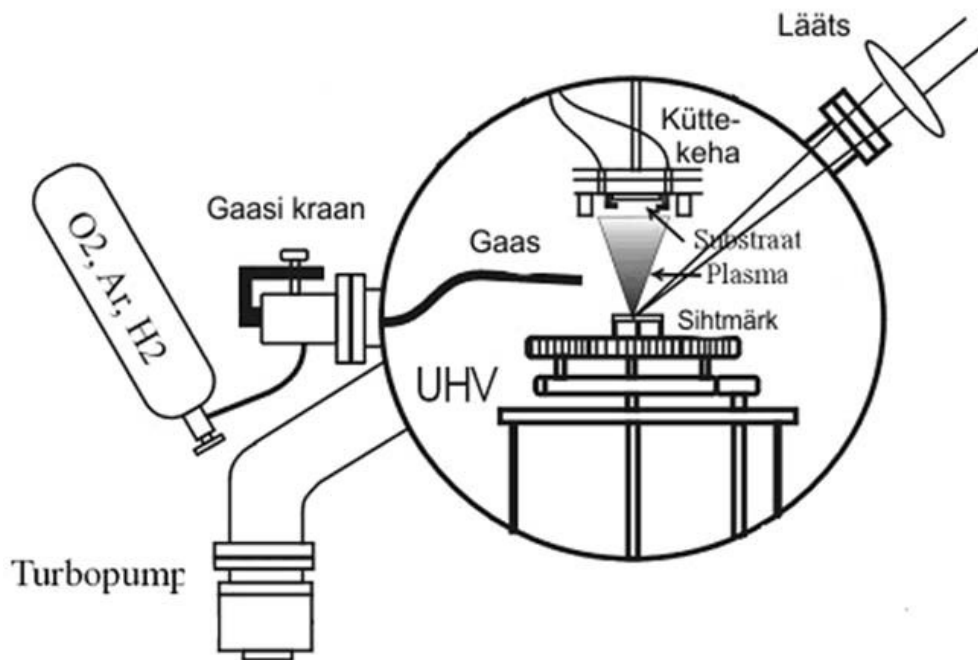
Optilistest mõõtmistest võib saada informatsiooni ka uuritava kile kvaliteedi kohta. Näiteks interferentsi piikide olemasolu läbilaskvusspektrites viitab objekti pindade peegelduvusele ning väikestele hajumis- ja neelduvuskadudele kiles. Võrdlemisi madal läbilaskvus võib viidata defektidele kiles (hapniku vakantsid, hapniku või metallide irdaatomid). Seega defektide (eriti just hapnikuga seotud) vähendamine optimaalsete kasvatustingimuste valimisega, annab tulemuseks kõrgema läbilaskvusega (oksiid)kiled [1].

## 3 Eksperimentaalne osa

### 3.1 Kilede valmistamine

#### 3.1.1 Indium-tinaoksiid ja alumiinium-tsink-oksiid

Nii ITO kui ka AZO kiled kasvatati impulsslasersadestuse (ingl. k. *pulsed laser deposition*, PLD) meetodil (Joonis 7) kvartsist alustele suurusega  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Enne kilede sadestamist töödeldi kasvualuseid väävelhappe ja vesinikperoksiidi lahusega ning seejärel loputati neid voolava metanooliga. Sihtmärgi aurustamiseks ja plasma tekitamiseks kasutati KrF eksimeerlaserit (COMPexPro 205, Coherent;  $\lambda = 248 \text{ nm}$ , impulse kestus 25 ns). Nii ITO kui ka AZO kilede sadestamisel oli laseri impulsside sagedus 10 Hz, substraadi temperatuur  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ning substraadi ja sihtmärgi vaheline kaugus oli 7,5 cm. Enne kilede sadestusprotsessi algust alandati sadestuskambis rõhku baasrõhuni ( $< 2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ) ning substraat kuumutati soovitud temperatuurini. Kilede kasvatamise ajal mõõdeti kilede paksust *in situ* spektroskoopilise ellipsomeetriga.



Joonis 7. PLD seadme skeem.

AZO sihtmärkide tegemiseks segati kokku soovitud kogustes ZnO (puhtusega 99,9995%) ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (puhtusega 99,997%) ning pressiti tablettideks, mida paagutati atmosfääri keskkonnas kuni 1200 °C juures 16 tundi. AZO kilede sadestamisel oli laseri impulsi energiatihedus 1,5 J/cm<sup>2</sup>. Valmistati kolm katseseeriat:

a) Varieerides alumiiniumi kontsentratsiooni (1–10%) materjalis sadestati koos AZO kilet baasrõhul ehk vaakumis. Kilede paksused olid ühes suurusjärgus (70,4–126,6 nm).

b) Varieerides alumiiniumi kontsentratsiooni (1–10%) materjalis sadestati koos AZO kilet hapnikus rõhul  $5 \times 10^{-3}$  mbar. Hapnik lisati kambrisse peale baasrõhu tekitamist. Kilede paksused olid ühes suurusjärgus (82,7–128,0 nm).

c) Konstantse alumiiniumi kontsentratsiooniga (8%) sadestati viis AZO kilet vaakumis varieerides kilede paksus (15,1–126,6 nm).

ITO kilede sadestamiseks kasutati keraamilisi In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> (10 m%, SnO<sub>2</sub>, puhtusega 99.99%) sihtmärke, mis telliti valmiskujul ettevõttest Kurt. J. Lesker Company ([www.lesker.com](http://www.lesker.com)). ITO kilede sadestamisel oli laseri impulsi energiatihedus 2,0 J/cm<sup>2</sup>. Peale baasrõhu tekitamist lisati kambrisse hapnik ning ITO kiled sadestati hapniku rõhul  $5 \times 10^{-3}$  mbar. Valmistati katseseeria varieerides ITO kilede paksusi (12–161 nm).

### 3.1.2 PEDOT polümeer

PEDOT:PTS kiled kasvatati klaasplaatidele suurusega 25×25 mm<sup>2</sup>, mis olid puhastatud metanooliga. Kõigepealt valmistati 16% raud(III) *p*-tolueensulfonaat-heksahüdraadi (PTS) lahus butanoolis, mis omakorda segati püridiiniga massisuhtes 1:25. Saadud lahus kanti substraatidele vurr-katmise meetodil (3000 rpm, 12 s) ning kuumutati 80 °C juures kaks minutit. PTS lahusega kaetud substraadid asetati reaktsioonikambrisse, kus aurustati EDOT-i monomeeri. Suhtelist õhuniiskust hoiti reaktsioonikambris konstantsena (16±1%) ning EDOT monomeeri aurustamise temperatuur oli 60 °C. Kilede sadestamine toimus normaalrõhul. Substraadil toimub PTS-i toimel EDOT-i polümeriseerimine ning dopeerimine. Peale substraadi hoidmist reaktsioonikambris soovitud aja vältel, pesti metanooliga kile pinnalt reageerimata PTS jäägid ning kuivatati PEDOT:PTS kiled lämmastikuga.

Katseseeria tehti varieerides reaktsiooniaega 15 minutilise sammuga vahemikus 15–75 min.

### 3.1.3 Süsinikanotorud

Süsinikanotorude kilede kasvatamiseks kasutati elektrostaatilis järkjärgulist kihtsadestamist (ingl. k. *Layer-by-Layer*) kasutades polüelektrolüütide lahuseid. Polükatiooni lahuse valmistamiseks lahustati polü(diallüüldimetüülammooniumkloriid) (PDDA;  $M_{\text{keskm.}} = 100\,000\text{--}200\,000$ ; Sigma-Aldrich) deioniseeritud vees massikontsentratsiooniga 0,25%. Polüaniooni lahuse saamiseks lahustati naatrium deoksükolaat (lüh. DOC; 97%; Alfa Aesar) deioniseeritud vees massikontsentratsiooniga 1%. Süsinikanotorud segati polüaniooni lahusesse (0,5 mg/ml) ning lahust hoiti ultrahelivannis 3 tundi. Seejärel tseentrifuugiti (8000 G, 10 min) lahusest välja süsinikanotorude puntrad, mis ei olnud täielikult lahuses disperseerunud.

Süsinikanotorude kiled valmistati klaasist alustele ( $\sim 12 \times 12 \text{ mm}^2$ ), mida puhastati väävelhappe ja vesinikperoksiidi segus (7:3) 20 min, loputati deioniseeritud veega ning seejärel töödeldi substraate õhuplasmaga 10 min.

Süsinikanotorude kilesid valmistati kahe meetodiga – vurrkatmisega ning sukelduspindamisega. Sukelduspindamise puhul hoiti esimese etapina substraati polükatiooni lahuses (5 min) ning seejärel loputati substraadilt üleliigne polüelektrolüüt deioniseeritud veega. Enne objekti polüaniooni-süsinikanotorude lahusesse kastmist kuivatati see lämmastikuga. Teise etapina hoiti objekti polüaniooni lahuses (5 min), millele järgnes loputamine deioniseeritud veega ning kuivatamine lämmastikuga. Järgnevate paariskihtide jaoks lühendati objekti polüelektrolüütide lahuses oleku aega 1 minutini. Selliselt valmistati 5, 7 ja 10 paariskihiga süsinikanotoru-polüelektrolüüdi kiled.

Vurrkatmise puhul tilgutati polüelektrolüütide lahuseid substraadile, mille pöörlemiskiirus oli terve kilede valmistamise protsessi jooksul 2500 pööret minutis. Kõigepealt tilgutati substraadile polükatiooni lahust ning 30 sekundi pärast tilgutati alusele deioniseeritud vett. Seejärel lasti objektidel kuivada 60 sekundit ning siis lisati polüaniooni-süsinikanotorude lahus. 30 sekundit hiljem loputati üleliigne lahus deioniseeritud veega ning enne järgmist polükatiooni kihti lasti

kilel kuivada 60 sekundit. Sellise meetodiga valmistati süsiniknanotorude kiled 5, 7, 10 ja 14 polüelektrolüüdi paariskihiga.

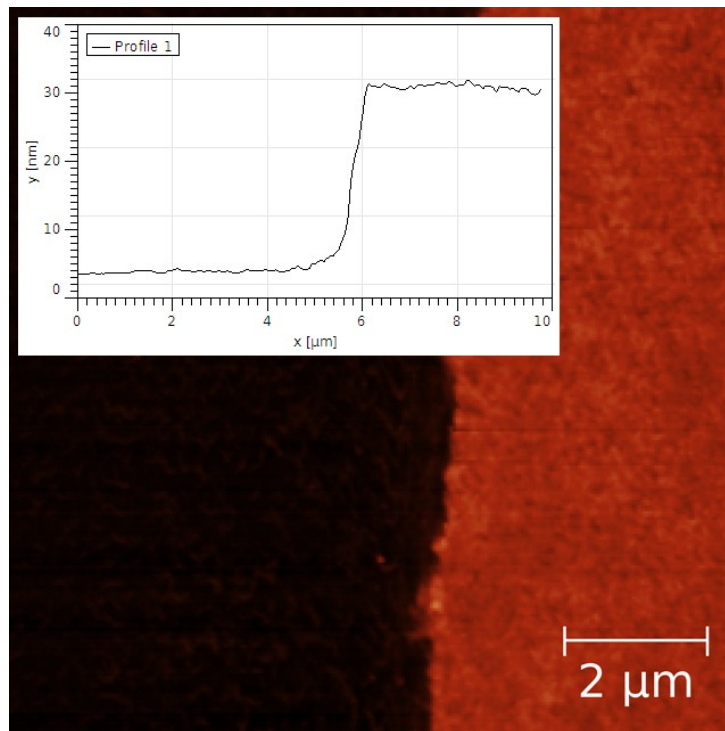
Kõiki süsiniknanotorude kilesid kuumutati 300 °C juures 20 min. Sellise temperatuuri juures hakkab PDDA polüelektrolüüt lagunema ning süsiniknanotorude omavaheline kontakt paraneb [25].

## 3.2 Kilede karakteriseerimine

### 3.2.1 Paksus

Uuritavate objektide paksuste mõõtmiseks kasutati ellipsomeetrit või aatomjõumikroskoopi (ingl. k. *atomic force microscope*, AFM).

ITO ja AZO kilede paksusi mõõdeti nende kasvatamise ajal *in situ* spektroskoopilise ellipsomeetriga. Selliselt mõõdetud kilede paksuste veaks hinnati kuni 4% mõõtetulemusest.



Joonis 8. AFM-i pilt ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) PEDOT kilest, millel on näha kile kraapimise serv. Lisatud on vastav kõrgusprofiil.

PEDOT kilede paksuste mõõtmiseks kasutati aatomjõumikroskoopi (Veeco, Dimension Edge). Iga objekti puhul skanneeriti puutekontaktsetes töörežiimis (ingl. k. *tapping mode*) kolm piirkonda suurusega  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (õhemate objektide puhul  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ). Süstla nõelaga PEDOT kile kraapimisel tekib kile rebenemine kaugemalt, kui on kasutatava nõela teraviku raadius ning selle tulemusena tekib väga selgesti defineeritud astang, mille kõrgus on hästi mõõdetav AFM-iga (Joonis 8).

CNT kilede paksuste mõõtmine toimus analoogselt PEDOT kilede mõõtmisega. Kuna CNT kilede paksuse varieeruvus oli suurem, siis skanneeriti kiledel piirkondi suurusega  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Iga CNT kile puhul mõõdeti kile paksused kolmes erinevas piirkonnas.

Saadud andmeid töödeldi arvutiprogrammiga Gwyddion. Kile keskmise paksuse leidmiseks keskmistati mõõtetulemused üle kõigi mõõdetud punktide.

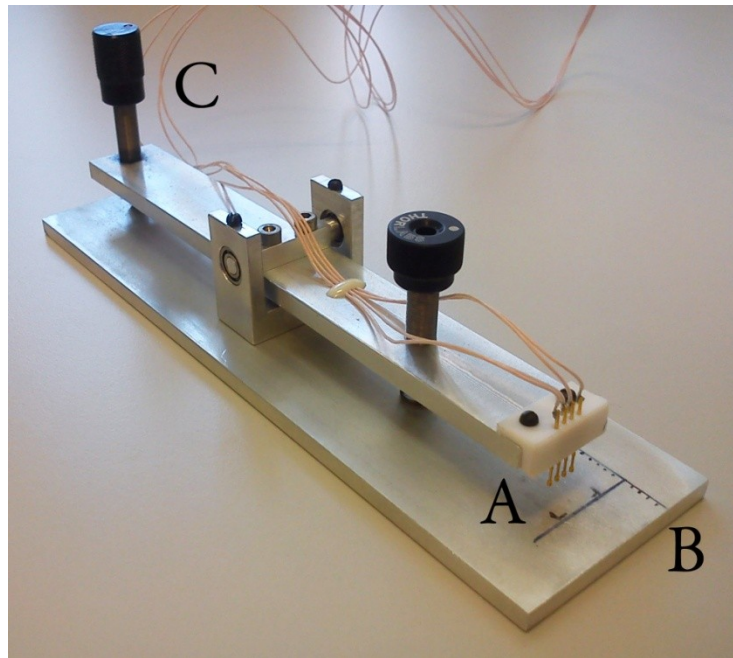
### 3.2.2 Pindtakistus

Kõikide kilede pindtakistuse mõõtmiseks kasutati nelipunkt-sondi meetodit. Selleks kasutati multimeetrit (Agilent 34410A) ning laboris konstrueeritud nelipunkt-sondi seadet, millel olid lineaarselt paigutatud neli kullast vedrukontakti sammuga 2 mm. Lisaks oli seadmel mehhanism sondide ja seadme aluse vahelise kauguse muutmiseks, et oleks võimalik mõõdetavat kilet kahjustamata objekte vahetada. Objektide sondide alla paigutamise lihtsustamiseks oli seadme alusel abiskaala (Joonis 9). Kõik mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril.

Nelipunkt-sondi mõõtmistulemustest kile pindtakistuste arvutamiseks on tarvis leida korrektsed parandustegurid arvestades mõõdetava objekti geometriat ja mõõtmeid, sondide vahelisi kaugusi ning nende asetust objektil. Käesolevas töös mõõdetud objektidest oli ITO ja AZO kilede jaoks võimalik vastav parandustegur võtta tabelist [29], kuid ülejäänud objektidele vastavaid parandustegureid ei olnud tabelitest võimalik leida. Puuduvad parandustegurid arvutati käesoleva töö osana.

Nelipunkt-sondi mõõtmiste parandustegurite arvutamiseks lähtuti M. A. Logan'i 1967. aastal avaldatud artiklist [31], kus on antud üldine arvutusmeetod parandustegurite leidmiseks ristkülikukujuliste objektide jaoks. Nimetatud artikli põhjal teostati arvutused Mathcad

programmi abil (vt. 9.1), ning leiti korrektsed parandustegurid erinevate mõõtmetega objektide jaoks ning erinevate sondide asukohtade jaoks objektil.



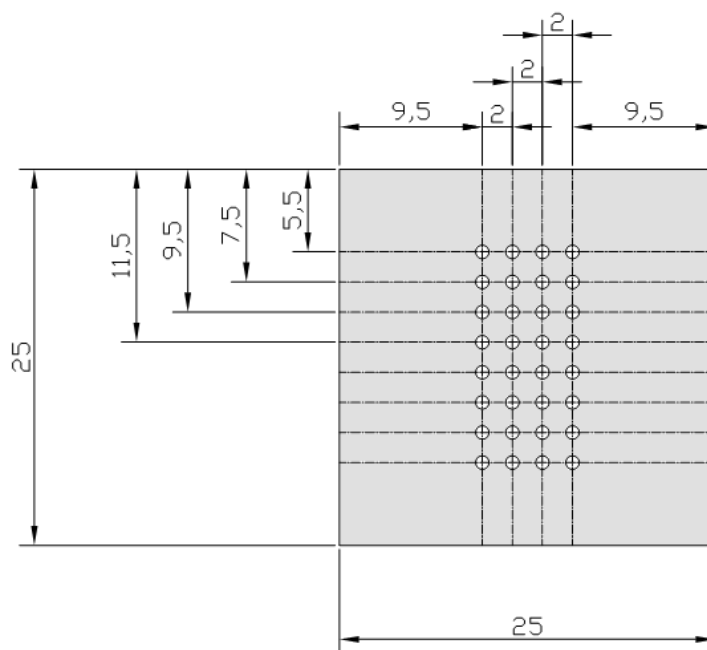
**Joonis 9. Nelipunkt-sondi mõõteseade. A - kullast kontaktid; B - abiskaala objektide paigutamiseks; C - sondide liigutamise mehhanism.**

Parandustegurite arvutamiseks ristkülikukujuliste objektide jaoks kasutatakse kujuteldavate laengute meetodit ning Jacobi elliptilisi funktsioone ja koordinaatide teisendusi. Peale sondide asukohapunktide üleviimist kompleksstasandile ning punktide teisendamist muutub lõplike mõõtudega ristkülik pool-lõpmatuks pinnaks. Ääritingimuste täitmiseks lisatakse äärmistele sondipunktidele (millest juhitakse läbi elektrivool) kaks kujuteldavat peegelpunkti. Uues koordinaadistikus leitakse voolupunktide ja peegelpunktide kaugused punktidest, millede vahel soovitakse mõõta pingelangu. Lõpmatul pinnal tekitavad voolupunktid logaritmilise potentsiaali ning summerides kokku voolupunktidest tuleneva potentsiaali soovitud punktides, on võimalik leida potentsiaalide vahe ehk pinge kahe punkti vahel. Pinge avaldis annab seose pinge, voolutugevuse ja pindtakistuse vahel, milles sisalduv konstant on otsitav parandustegur. Arvutatud parandustegurite korrektsuse kontrollimiseks võrreldi neid tabelis [31] olevate väärtustega.

Ringikujuliste ITO ja AZO objektide läbimõõt oli 10 mm ning sondide vahekaugus 2 mm, sondid olid mõõtmisel asetatud sümmeetriliselt objekti diameetrile – sellele olukorrale vastav parandustegur on 3,3625 [29]. Igal objektil tehti kaheksa mõõtmist statistilise määramatuse arvutamiseks ning iga mõõtmise järel pöörati objekti 90° kellaosuti liikumise suunas.

CNT kilede pindtakistust mõõdeti analoogselt ITO ja AZO kiledega. Nelipunkt-sondid olid asetatud sümmeetriliselt kile keskele. Kuna ristkülikukujuliste substraatide küljepikkused varieerusid vahemikus 11,3–12,8 mm ning iga mõõtmise juures võeti arvesse vastava substraadi suurust ja sondide asetust, siis vastavad parandustegurid olid vahemikus 3,7099–3,8361.

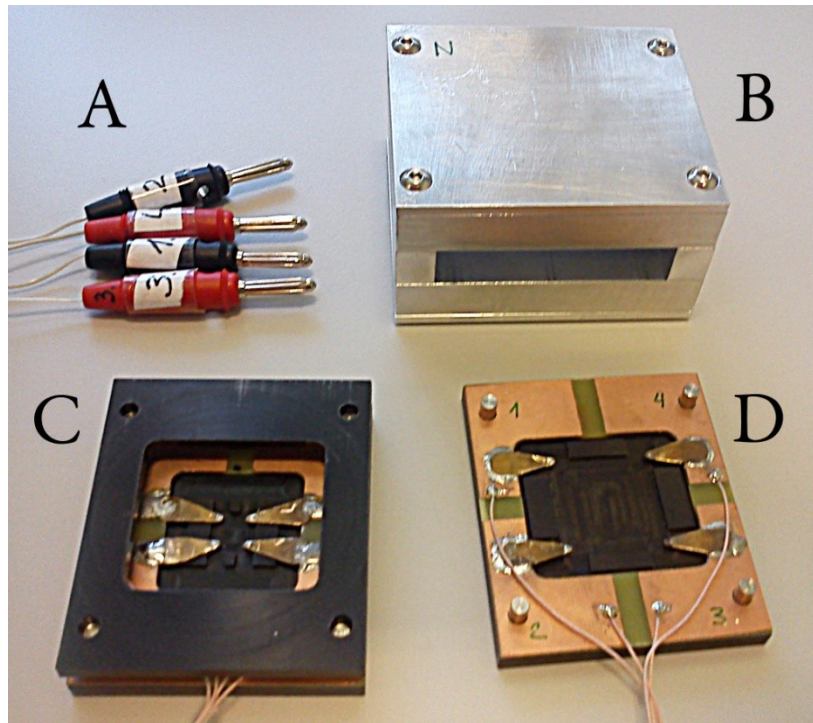
PEDOT:PTS kiled olid kasvatatud ruudukujulise klaasi peale, mille küljepikkus oli 25 mm. Nelipunkt-sondi mõõtmisi tehti iga kile puhul kaheksas erinevas punktis, et saada keskmist pindtakistuse väärtust üle suurema kile pindala. Sondide erinevad asetused kilel on näidatud joonisel (Joonis 10). Sondide asukohtadele ja objekti mõõtudele vastavad parandustegurid alates ülemisest asendist on 4,1056; 4,2347; 4,2976 ja 4,3242 ning parandustegurid nelja alumise rea jaoks on ülemiste suhtes peegelsümmeetrilised.



**Joonis 10. Nelipunkt-sondi asetus PEDOT kilel. Mõõdud on antud millimeetrites ning sondid asuvad horisontaalsetel sirgetel.**

### 3.2.3 Laengukandjate tüüp, kontsentratsioon ja liikuvus

Laengukandjate tüübi, kontsentratsiooni ja liikuvuse määramiseks konstrueeriti spetsiaalne mõõteseade, mis põhineb Halli efektil. Valmistatud Halli efekti seade koosneb neljast 60 mm diameetriga ning 5 mm paksusega NdFeB püsिमagnetist, mis asuvad mõlemal pool objektihooldjale jäetud tühimikku, kaks ühel pool ja kaks teisel pool. Magnetid asuvad alumiiniumist korpuses ning magnetiline induksioon magnetite vahelises tühimikus on 324 mT. Objektihooldja koosneb kolmest kihist: alus objekti hooldmiseks, eemaldatav plaat kullast kontaktidega ning vedrudega katteplaat, mis tagab kontaktide püsимise objekti pinnal. Objektihooldjad on konstrueeritud nii, et saaks mõõta ruudukujulisi objekte küljepikkustega 25 mm ja ringikujulisi objekte läbimõõduga 10 mm ning kontaktid asuvad vastavalt van der Pauw meetodile ruudukujuliste objektide nurkades või ringikujuliste objektide äärtes (Joonis 11). Vooluallikana kasutati multimeetrit Keithley 2400, mis mõõtis ka voolutugevust, Halli pinget mõõtmiseks kasutati multimeetrit Agilent 34410A. Kõik mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril.



Joonis 11. Halli efekti mõõteseade. A – nummerdatud kontaktid seadme ühendamiseks multimeetritega; B – magnetihoidja; C – väiksem objektihooldja koos kontaktide ja katteplaadiga; D – suurem objektihooldja kontaktidega.

Halli pinge mõõtmiseks lähtuti standartsest metoodikast Halli efektil põhinevate mõõtmiste teostamiseks [33]. Igal objektil tehti kokku kaheksa mõõtmist. Esimese etapina suunati vool tugevusega 2 mA läbi objekti diagonaali 1-3 (Joonis 11 - D) ning mõõdeti pinge objekti diagonaalil 4-2 nii positiivse kui ka negatiivse magnetvälja suuna korral, tähistades vastavalt  $V_{42,13}(B_+)$  ja  $V_{42,13}(B_-)$ . Seejärel muudeti voolusuund diagonaalil 1-3 vastupidiseks ning mõõdeti pinge väärtused diagonaalil 4-2 mõlema magnetvälja suuna korral,  $V_{42,31}(B_+)$  ja  $V_{42,31}(B_-)$ . Analoogselt mõõdeti pinge väärtused suunates voolu läbi objekti diagonaali 4-2 ning mõõtes pinget diagonaalil 1-3, tähistused vastavalt  $V_{13,42}(B_+)$ ,  $V_{13,42}(B_-)$ ,  $V_{13,24}(B_+)$  ja  $V_{13,24}(B_-)$ . Mõõdetud kaheksa pinge väärtuse põhjal arvutati Halli pinge väärtused mõlemal kile diagonaalil valemite (5) ja (6) järgi ning jälgiti, et kahe Halli pinge väärtused ei erineks teineteisest rohkem kui 10%. Nende kahe Halli pinge aritmeetiline keskmine oli mõõdetavale kilele vastav Halli pinge väärtus.

$$V_{HC} = \frac{V_{42,31}(B_+) - V_{42,13}(B_+) + V_{42,13}(B_-) - V_{42,31}(B_-)}{4} \quad (5)$$

$$V_{HD} = \frac{V_{13,42}(B_+) - V_{13,24}(B_+) + V_{13,24}(B_-) - V_{13,42}(B_-)}{4} \quad (6)$$

Saadud Halli pinge väärtuse kaudu arvutati mõõdetava objekti jaoks Halli koefitsient, enamuslaengukandjate kontsentratsioon ning Halli liikuvus vastavalt valemitele (1), (2) ja (3).

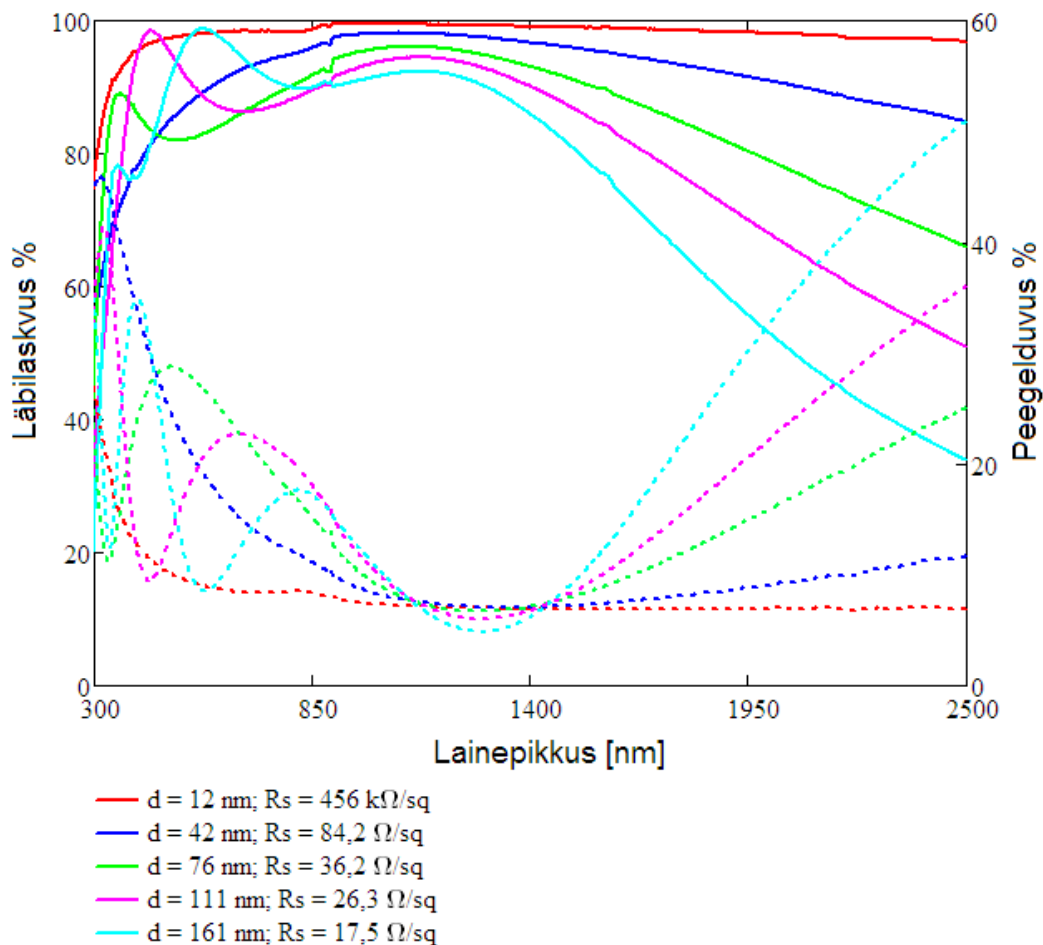
### 3.2.4 Optiline läbilaskvus ja peegelduvus

Kilede optilist läbilaskvust mõõdeti UV-Vis-NIR spektrofotomeetriga (Jasco V-570). Läbilaskvusspektreid mõõdeti lainepikkuste vahemikus 200–2500 nm. Kilede läbilaskvusspektrite saamiseks mõõdeti baasjoon puhta substraadiga ning kilede spektrid mõõdeti selle baasjoone suhtes. Peegelduvust mõõdeti sama spektrofotomeetriga, kuid kasutades moodulit (Jasco SLM-468), mille puhul on peegelduse langemisnurk piisavalt väike, et käsitleda peegelduvat valgust kui risti langevat. Peegeldumisspektrid mõõdeti samuti lainepikkuste vahemikus 200–2500 nm. Peegeldumisspektrite baasjoon mõõdeti kalibreerimispeeglitega.

## 4 Tulemused ja analüüs

### 4.1 Indium-tinaoksiid

Erineva paksusega ITO kilede spektritest (Joonis 12) on näha, et kilede läbilaskvus lähiinfrapunases piirkonnas väheneb kilede paksuse suurenedes. Kõige õhem ITO kile ( $d = 16$  nm) laseb läbi üle 95% kiirgusest terves mõõdetud spektripiirkonnas, samas kõige paksema kile ( $d = 161$  nm) läbilaskvus on  $>90\%$  kuni lainepikkuseni 1300 nm ning siis langeb läbilaskvus järsult 35%-ni lainepikkusel 2500 nm. Spektri nähtavas piirkonnas on kõikide ITO kilede läbilaskvus väga hea ( $>80\%$ ), samas on märgata interferentsi piike kolme paksema kile puhul ( $d = 76$ ; 111; 161 nm), mis viitab, et hajumis- ja neeldumiskaod kiles on väikesed.

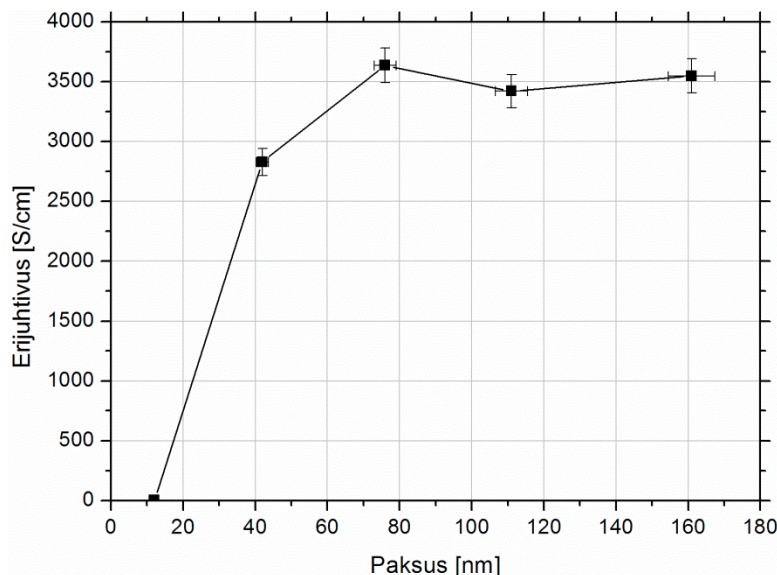


Joonis 12. ITO kilede läbilaskvusspektrid (pidev joon) ja peegeldusspektrid (katkendlik joon). Legendis on toodud vastavate kilede paksused ja pindtakistused.

Vaadates ITO kilede peegeldusspektreid on näha, et läbilaskvuse vähenemine kilede paksuste suurenemisel on tingitud suuresti peegelduvuse suurenemisest. Peegelduvuse miinimum  $\lambda = 1300$  nm juures vastab antud kilede plasmageduse asukohale ning antud lainepikkusest edasi toimub peegelduvuse järsk tõus. On näha, et kõige paksem ITO kile peegeldab ~50% kiirgusest  $\lambda = 2500$  nm juures, samas kui kõige õhema kile peegelduvus püsib alla 15% nähtavast spektri piirkonnast kuni mõõdetud spektripiirkonna lõpuni.

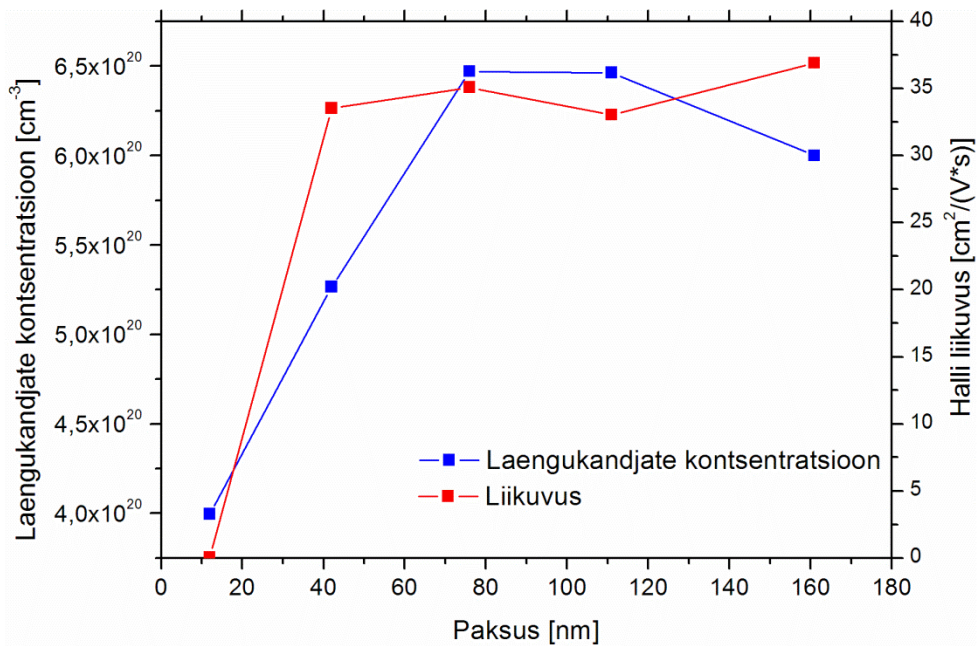
Kõrvutades ITO kilede pindtakistuse, läbilaskvuse ning peegelduvuse muutumist paksuse suurenemisega, on näha, et kilede paksuste kasvamisega pindtakistused vähenevad ning samas läbilaskvus väheneb lähiinfrapunases piirkonnas peegelduvuse kasvamise arvelt. Kõige õhema ITO kile puhul võib arvata, et kile ei ole täielikult substraadi pinnale moodustunud, sest vastav pindtakistus on mitmeid suurusjärke suurem (456 k $\Omega$ /sq) kui ülejäänud kilede puhul, millede pindtakistused olid vahemikus 17,5–84,2  $\Omega$ /sq.

Uuritud ITO kilede erijuhtivused kasvavad kiiresti kile paksuse suurenedes kuni ~80 nm, kuid sellest paksusest edasi püsivad erijuhtivused suhteliselt muutumatuna (Joonis 13). Ka sellelt graafikult on näha, et kõige õhema ITO kile erijuhtivus on erakordselt madal võrreldes ülejäänud kiledega. Paksemate kilede erijuhtivus on ligikaudu 3500 S/cm, millele vastab eritakistus  $\sim 2,8 \times 10^{-4}$   $\Omega$ ·cm. See on lähedane tulemus hästi optimeeritud sadestustingimustel valmistatud ITO kiledele [3].



Joonis 13. ITO kilede erijuhtivuse sõltuvus kile paksusest.

Halli efekti mõõtmise teel leiti Halli liikuvus ja laengukandjate kontsentratsioon ITO kiledes (Joonis 14). Kõikide kilede puhul oli Halli koefitsiendi märk negatiivne, mis näitab, et ITO kilede puhul on tegemist n-tüüpi ehk elektronjuhtivusega. Kõige õhemas ITO kiles on laengukandjate kontsentratsioon ja liikuvus oluliselt madalam kui paksemate kilede puhul, mis viitab jällegi võimalusele, et kile ei ole täielikult moodustunud. Ülejäänud kiledes oli laengukandjate Halli liikuvus vahemikus  $33,0\text{--}36,9\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  ning laengukandjate kontsentratsioon  $5,3\text{--}6,5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ .



Joonis 14. ITO kilede Halli liikuvuse ja laengukandjate kontsentratsiooni sõltuvus kile paksusest.

Mõõdetud Halli liikuvuste suurusjärg on kooskõlas kirjanduses leiduvate andmetega hästi optimeeritud ITO kilede kohta [5], samuti jääb laengukandjate kontsentratsiooni väärtus vahemikku, mis vastab kõrge erijuhtivusega läbipaistvatele oksiidkiledele ( $10^{20}\text{--}10^{21}\text{ cm}^{-3}$ ) [1].

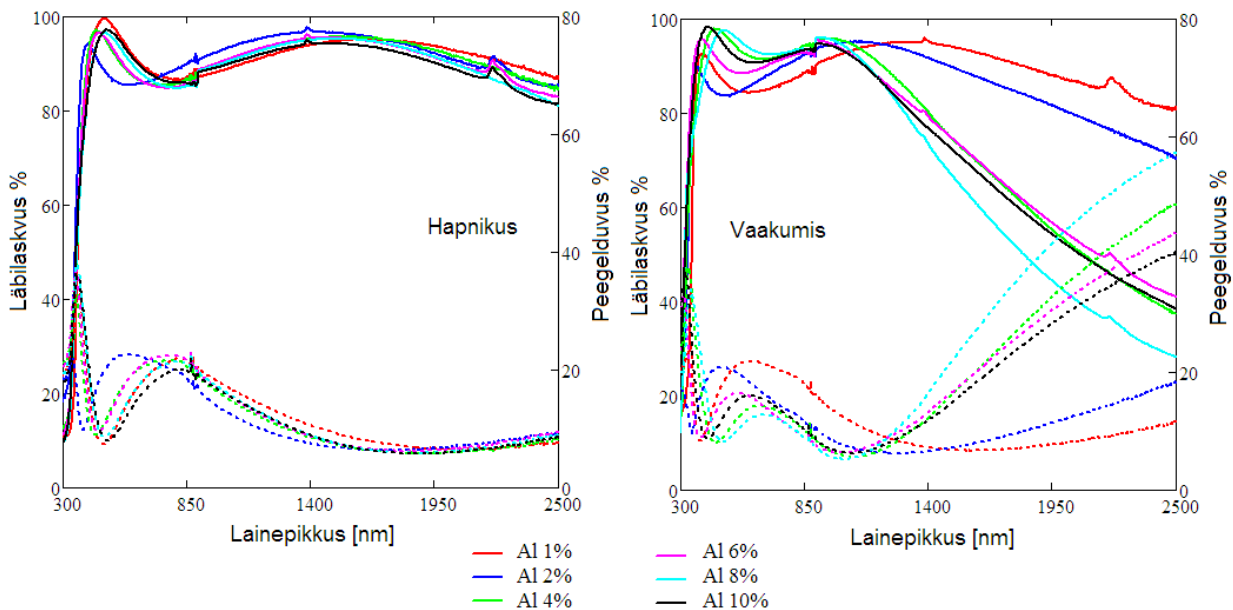
Uuritud ITO kiledest oleks käesoleva töö eesmärki silmas pidades sobilik ITO kile paksusega 42 nm, millel on madal pindtakistus ( $84,2\ \Omega/\text{sq}$ ) ning samas ka kõrge läbilaskvus üle mõõdetud spektriirirkonna ( $>80\%$ ).

## 4.2 Alumiinium-tsinkoksiid

AZO kilede mõõtmistulemustest on näha, et nii kile sadestamise tingimused, alumiiniumi kontsentratsioon kui ka kile paksus mõjutavad oluliselt kilede elektrilisi ja optilisi omadusi.

Kõigepealt valmistati kaks katseseeriat varieerides alumiiniumi kontsentratsiooni AZO kiledes. Üks seeria sadestati hapnikus ja teine vaakumis. Nende seeriate puhul kile paksust ei varieeritud. Hapnikus ja vaakumis sadestatud AZO kilede keskmised paksused olid vastavalt 114 nm ja 106 nm.

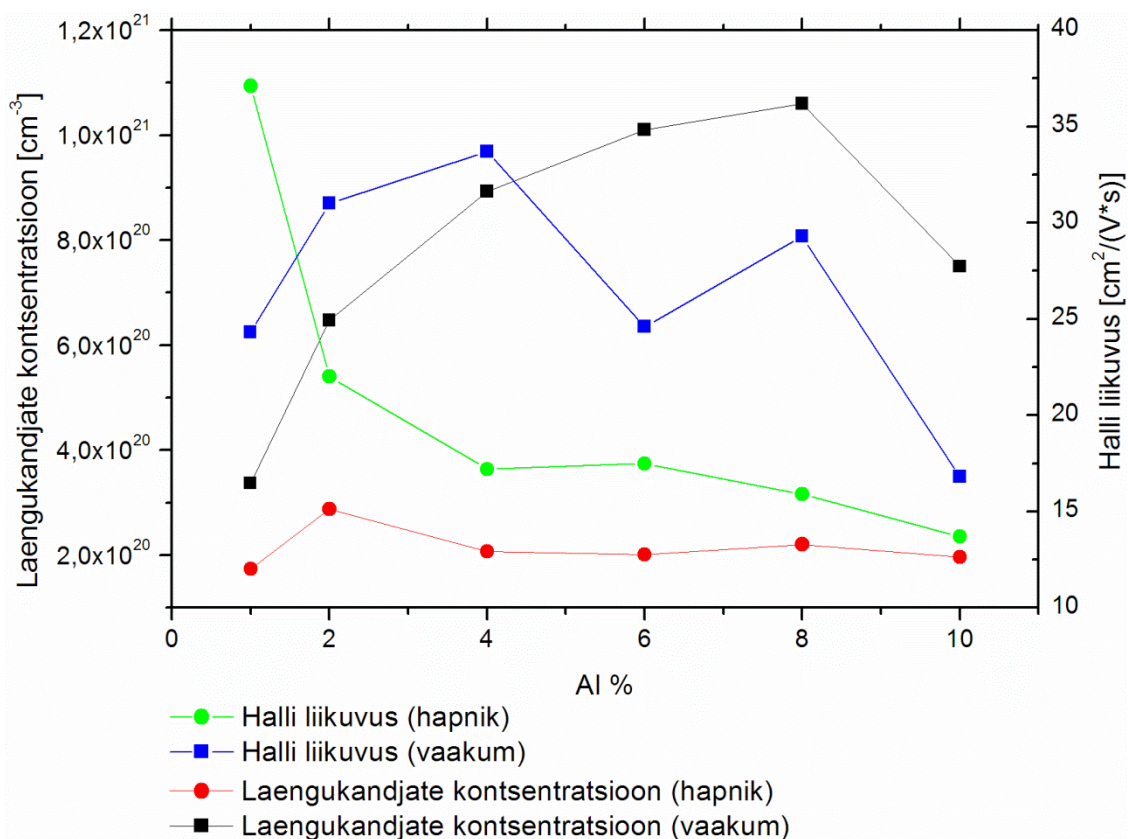
Hapnikus ja vaakumis sadestatud AZO kilede spektreid vaadates on näha selge erinevus kahe katseseeria vahel (Joonis 15). Hapnikus sadestatud kilede läbilaskvusspektrid on väga sarnased olenemata alumiiniumi kontsentratsioonist, sama kehtib ka peegeldusspektrite kohta. Kiled on väga hea läbilaskvusega (>80%) üle kogu mõõdetud spektripiirkonna. Nähtavas piirkonnas on näha interferentsist tulenevat lainetust. Peegelduvus lähiinfrapunases piirkonnas on kõikide kilede puhul kuni ~15%.



Joonis 15. Erineva alumiiniumi kontsentratsiooniga hapnikus ja vaakumis sadestatud AZO kilede läbilaskvusspektrid (pidev joon) ja peegeldusspektrid (katkendlik joon).

Vaakumis sadestatud kilede puhul seevastu on näha suuremat läbilaskvuse ja peegelduvuse varieerumist alumiiniumi kontsentratsiooni muutmisel. Kui alumiiniumi kontsentratsioon on 1–

2%, siis on kile läbilaskvus hea nähtavas (>80%) ning lähiinfrapunases spektripiirkonnas (>70%) ning peegelduvus on madal (<20%). Kõige väiksem läbilaskvus lähiinfrapunases piirkonnas on kilel, mille alumiiniumi kontsentratsioon on 8% ning antud kile peegelduvus samas piirkonnas on kõige suurem. Nähtavas spektripiirkonnas on kõik antud seeriate kiled väga hea läbilaskvusega (>80%).



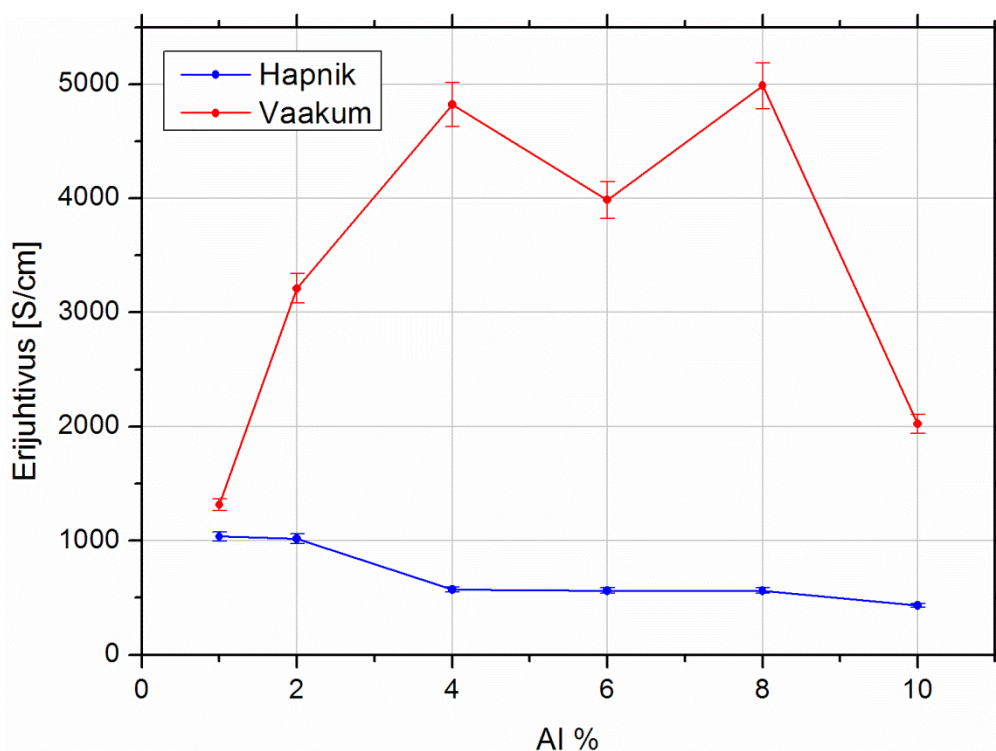
Joonis 16. Hapnikus ja vaakumis sadestatud AZO kilede laengukandjate kontsentratsiooni ja Halli liikuvuse sõltuvus alumiiniumi kontsentratsioonist.

Ka Halli efekti mõõtmistest saadud tulemused (Joonis 16) näitavad kilede sadestamiskeskonna olulist mõju kilede omadustele. On näha, et vaakumis sadestatud kilede puhul on laengukandjate kontsentratsioon ja Halli liikuvus oluliselt suuremad kui hapnikus sadestatud kiledel. Hapnikus sadestatud kilede laengukandjate kontsentratsioon muutub väga kitsas vahemikus ( $1,7-2,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) alumiiniumi kontsentratsiooni varieerudes. Halli liikuvus on vahemikus 13,7–37,1  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , olles kõrgeim 1% alumiiniumi sisaldusega kiles ning madalaim 10% alumiiniumi

sisaldusega kiles. Järsk Halli liikuvuse langus toimub alumiiniumi kontsentratsiooni vahemikus 1–4%.

Vaakumis sadestatud kilede puhul on laengukandjate kontsentratsiooni maksimum ( $1,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) 8% alumiiniumi kontsentratsiooni juures, laengukandjate Halli liikuvus on antud kile puhul  $29,3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Antud AZO kilel oli ka madalaim pindtakistus ( $15,8 \text{ }\Omega/\text{sq}$ ) ning kõrgeim erijuhtivus ( $4987 \text{ S/cm}$ ) kõikide AZO kilede hulgas.

Vaakumis sadestatud AZO kilede Halli liikuvustes on märgata lokaalset miinimumi 6% alumiiniumi kontsentratsiooniga kile. juures. See võib olla tingitud AZO kile morfoloogilise- või defektstruktuuri iseärasustest 6% alumiiniumi lisandi korral. Samas võib põhjuseks olla märkamatuks jäänud ajutised muutused sadestusprotsessis, mis on mõjutanud 6% AZO kile omadusi võrreldes teiste, antud seerias tehtud kiledega. Põhjuste väljaselgitamiseks oleks vajalik kile korduskasvatus 6% alumiiniumi kontsentratsiooniga märklauaga.



Joonis 17. Vaakumis ja hapnikus sadestatud AZO kilede erijuhtivuse sõltuvus alumiiniumi kontsentratsioonist.

Vaadates AZO kilede erijuhtivuste sõltuvust alumiiniumi kontsentratsioonist vaakumis ja hapnikus sadestatud kilede puhul (Joonis 17), on näha, et hapnikus sadestatud AZO kilede

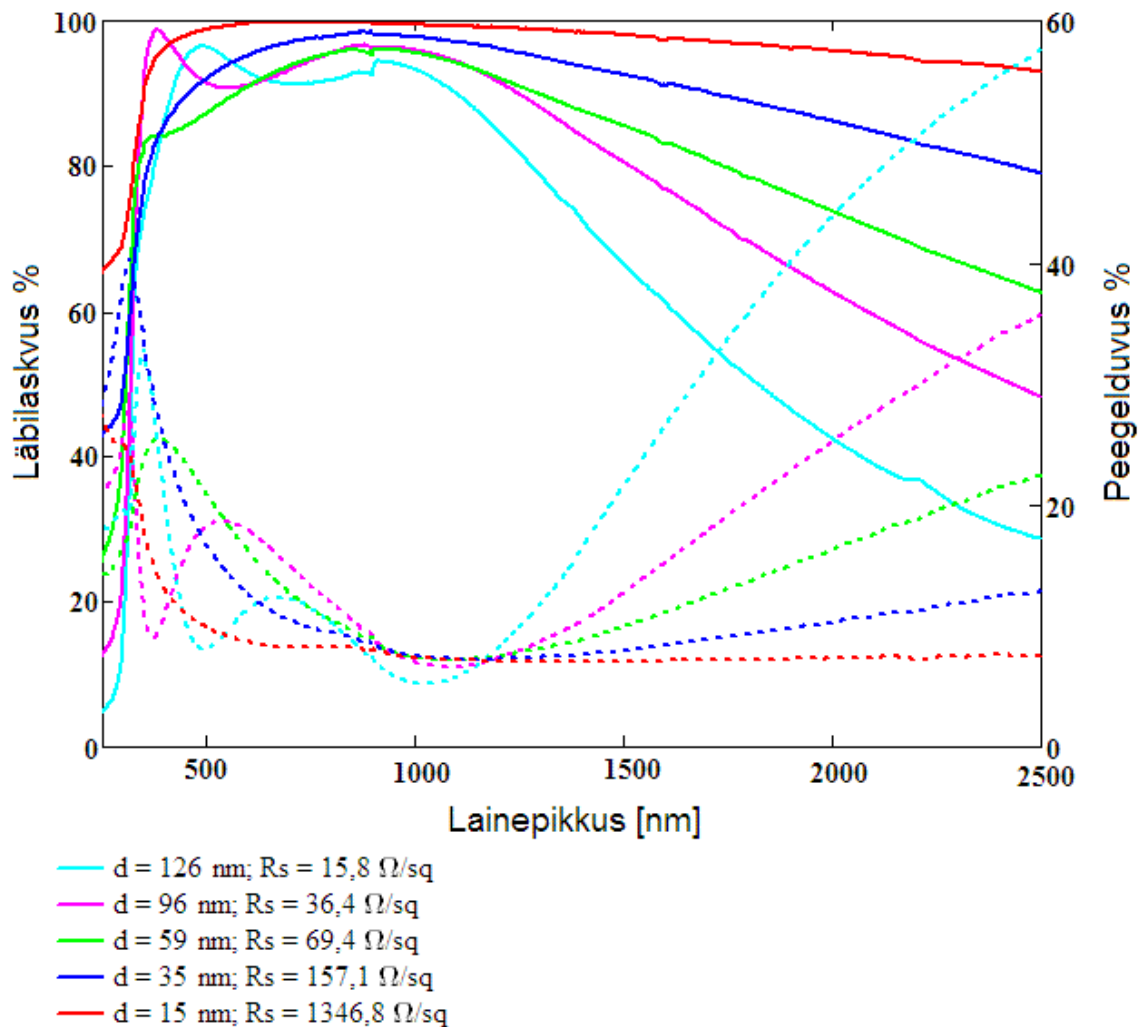
erijuhtivused on oluliselt madalamad võrreldes vaakumis sadestatud kiledega. Erijuhtivuste muutused peegeldavad laengukandjate ja Halli liikuvuste varieerumist AZO kiledes. 10% alumiiniumi kontsentratsiooni puhul on näha erijuhtivuse langust. Võib arvata, et sellise alumiiniumi kontsentratsiooni juures hakkab laengukandjate liikuvust piirama hajumine lisandaatomitelt.

Vaakumis sadestatud AZO kiled erinevad oluliselt hapnikus sadestatud kiledest laengukandjate kontsentratsiooni ja nende liikuvuse poolest (Joonis 16). Hapnikus ja vaakumis sadestatud kiled erinevus viitab nende erinevustele kiledes struktuuris. Vabade laengukandjate kontsentratsiooni AZO kiles mõjutavad nii tahtlikult lisatud doonorlisandi kontsentratsioon (antud juhul Al) kui ka ZnO omadefektid (Zn interstitsiaalid ja vakantsid ning hapniku vakantsid) [1,34]. Lisaks võib sadestusel kasutatav hapnikurõhk mõjutada oluliselt kile morfoloogilist struktuuri [35,36], millel on omakorda oluline mõju laengukandjate liikuvusele kiles [1].

Vaakumis ja hapnikus sadestatud kiled erinevuse võimalik põhjus võiks olla ka, et vähese hapniku keskkonnas võib Al lahustuvus olla mingil põhjusel suurem kui küllaldase hapniku keskkonnas. Al lahustuvust ZnO kristallvõres on kirjanduses hinnatud ja tulemuseks on saadud, et lahustuvuspiir jääb 2 aatomprotsendi juurde [37]. Sellega võib seletada saadud tulemusi hapnikus sadestatud AZO kiledes korral (Joonis 16), kus väikseima eritakistusega (suurima erijuhtivusega) kiled saadi 1% Al lisandiga – Al kontsentratsiooni suurenedes vabade laengukandjate kontsentratsioon ei kasvanud, küll aga vähenes laengukandjate liikuvus. See võib olla tingitud nii kile morfoloogilise struktuuri muutustest [1,38] kui ka muutustest kile defektstruktuuris [1,34]. Alumiiniumi lahustuvuse erinevus hapnikus ja vaakumis kiledes sadestamisel seletaks laengukandjate kontsentratsiooni maksimumi nihkumist 1% (hapnikus) juurest 8% (vaakumis). Arvatavasti võib olla mitmeid efekte, mis panustavad hapnikus ja vaakumis sadestatud kiledes erinevusse.

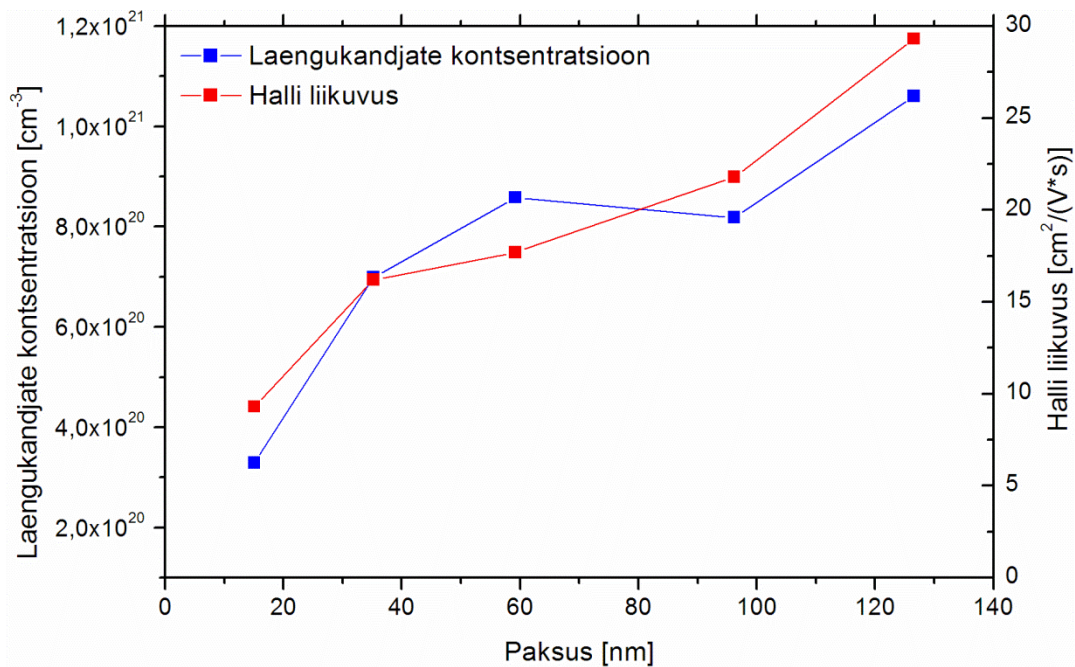
Kolmandaks alumiinium-tsinkoksiidi katseseeriaks valmistati 8% alumiiniumi kontsentratsiooniga AZO kiled vaakumis, sest selliste parameetritega valmistatud kilel täheldati kõrgeimat erijuhtivust. Varieeriti kile paksust, et näha, kuidas sõltuvad AZO kile omadused kile paksusest.

AZO paksuse seeria läbilaskvus- ja peegeldusspektrid (Joonis 18) on väga sarnased ITO paksuse seeria spektritega, mis näitab kahe materjali sarnasust. Graafikult on näha, et AZO kilede läbilaskvus nähtavas spektripiirkonnas on väga hea (>90%) ning lähiinfrapunases piirkonnas kilede läbilaskvus väheneb paksuste suurenedes. Kõige paksema AZO kile ( $d = 127 \text{ nm}$ ) läbilaskvus 2500 nm juures on alla 30%, kuid kõige õhema kile ( $d = 15 \text{ nm}$ ) läbilaskvus on üle 90% spektri nähtavas ja lähiinfrapunases piirkonnas. Paksemate kilede puhul algab läbilaskvuse vähenemine 1000 nm juures ning nähtavas piirkonnas on näha interferentsist tulenevat lainetust.



Joonis 18. AZO 8% kilede läbilaskvusspektrid (pidev joon) ja peegeldusspektrid (katkendlik joon). Legendis on toodud vastavate kilede paksused ja pindtakistused.

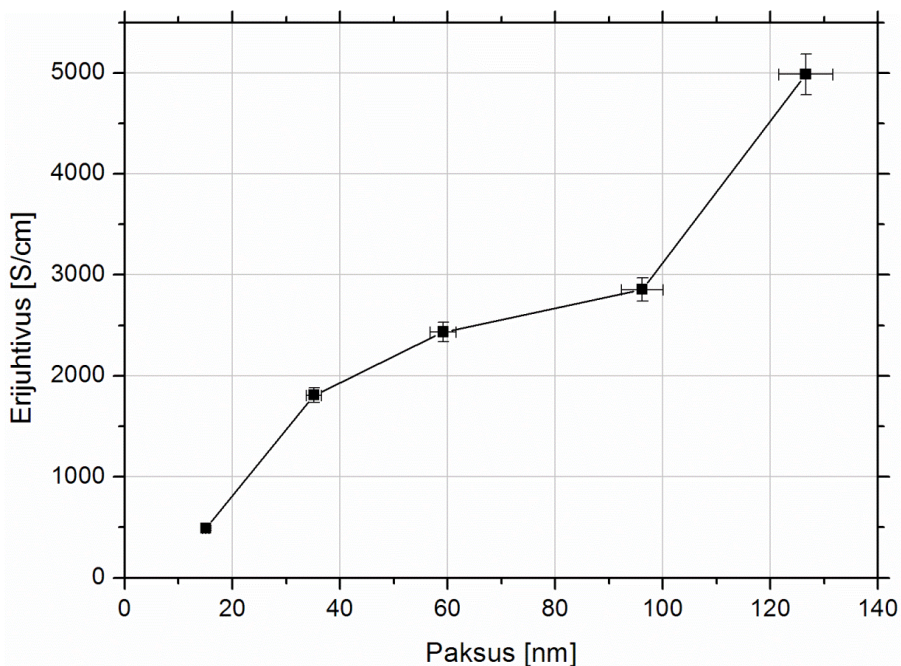
Peegeldusspektreid vaadates on näha, et läbilaskvuse järsk vähenemine lähiinfrapunases spektripiirkonnas tuleneb peegelduvuse suurenemisest kile paksuse kasvades. Kõige paksema AZO kile puhul ulatub peegelduvus 2500 nm juures ~60%-ni, samas kui kõige õhema AZO kile puhul on peegelduvus alla 10% üle kogu lähiinfrapunase spektripiirkonna. Peegelduvuse miinimum asub AZO kilede puhul ~1000 nm juures, mis vastab plasmasagedusele. Kuna AZO 8% kiledel on peegelduvuse miinimum lühemate lainepikkuste juures kui ITO kiledel, siis võib järeldada, et AZO kiledel on laengukandjate kontsentratsioon kõrgem kui ITO kiledel.



Joonis 19. AZO 8% kilede Halli liikuvuse ja laengukandjate kontsentratsiooni sõltuvus kilede paksusest.

AZO 8% kilede pindtakistused vähenevad kile paksuse kasvades. Kõige paksema kile pindtakistus on 15,8  $\Omega/\text{sq}$  ning kõige õhema kile pindtakistus on 1346,8  $\Omega/\text{sq}$ , ülejäänud kilede pindtakistused on vahemikus 36,4–157,1  $\Omega/\text{sq}$ . Halli efekti mõõtmiste (Joonis 19) tulemused näitavad, et nii Halli liikuvus kui ka laengukandjate kontsentratsioon kasvavad kile paksuse suurenedes. Halli liikuvus muutub vahemikus 9,3–29,3  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  ning laengukandjate kontsentratsioon vahemikus  $3,3\text{--}10,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Laengukandjate kontsentratsiooni ja Halli liikuvuse muutustega on kooskõlas AZO kilede erijuhtivuse muutumine kile paksuse suurenedes (Joonis 20). Kõige paksema kile erijuhtivus on ligikaudu 5000 S/cm.

Halli liikuvuse kasvamine kile paksuse suurenedes on sarnane kirjanduses näidatud tulemustega, kus Halli liikuvus kasvas vahemikus  $20\text{--}50\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  AZO kilede paksuse suurenedes [5]. Samas artiklis toodud kilede puhul püsis laengukandjate kontsentratsioon suurusjärgus  $1 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  olenemata kile paksusest ning erijuhtivus kasvas (eritakistus vähenes) kile paksuse suurenedes. Antud artiklis oli uuritud AZO kilesid alumiiniumi kontsentratsiooniga 1,5% kuni paksuseni  $\sim 1200\text{ nm}$ .

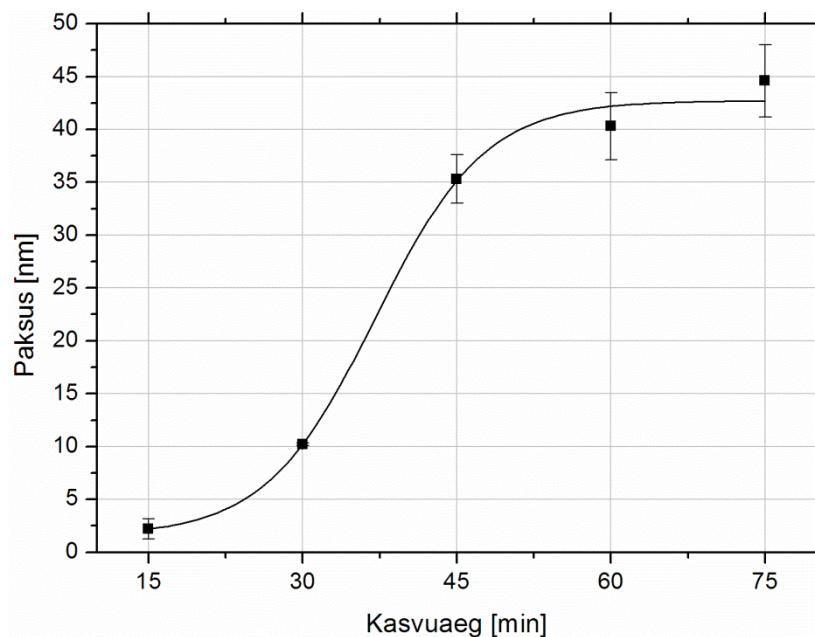


Joonis 20. AZO 8% erijuhtivuse sõltuvus kile paksusest.

Lähiinfrapunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks sobiksid kõik hapnikus sadestatud AZO kiled, sest neil oli väga hea optiline läbilaskvus nii nähtavas kui ka infrapunases spektripiirkonnas (>80%) ning pindtakistused jäid alla  $200\ \Omega/\text{sq}$ . Hapnikus sadestatud AZO kiledest parim on 1% alumiiniumi kontsentratsiooniga kile, mille pindtakistus oli seeria madalaim ( $81,1\ \Omega/\text{sq}$ ). Vaakumis sadestatud kiledest oleksid käesolevas töös seatud kriteeriumitele vastavad 1% alumiiniumi sisaldusega kile pindtakistusega  $84,5\ \Omega/\text{sq}$  ning paksuse seeriast oleks sobiv AZO 8% kile paksusega  $35\text{ nm}$  ( $157,1\ \Omega/\text{sq}$ ), millede läbilaskvused jäid samuti üle 80% terves mõõdetus spektripiirkonnas.

### 4.3 PEDOT:PTS

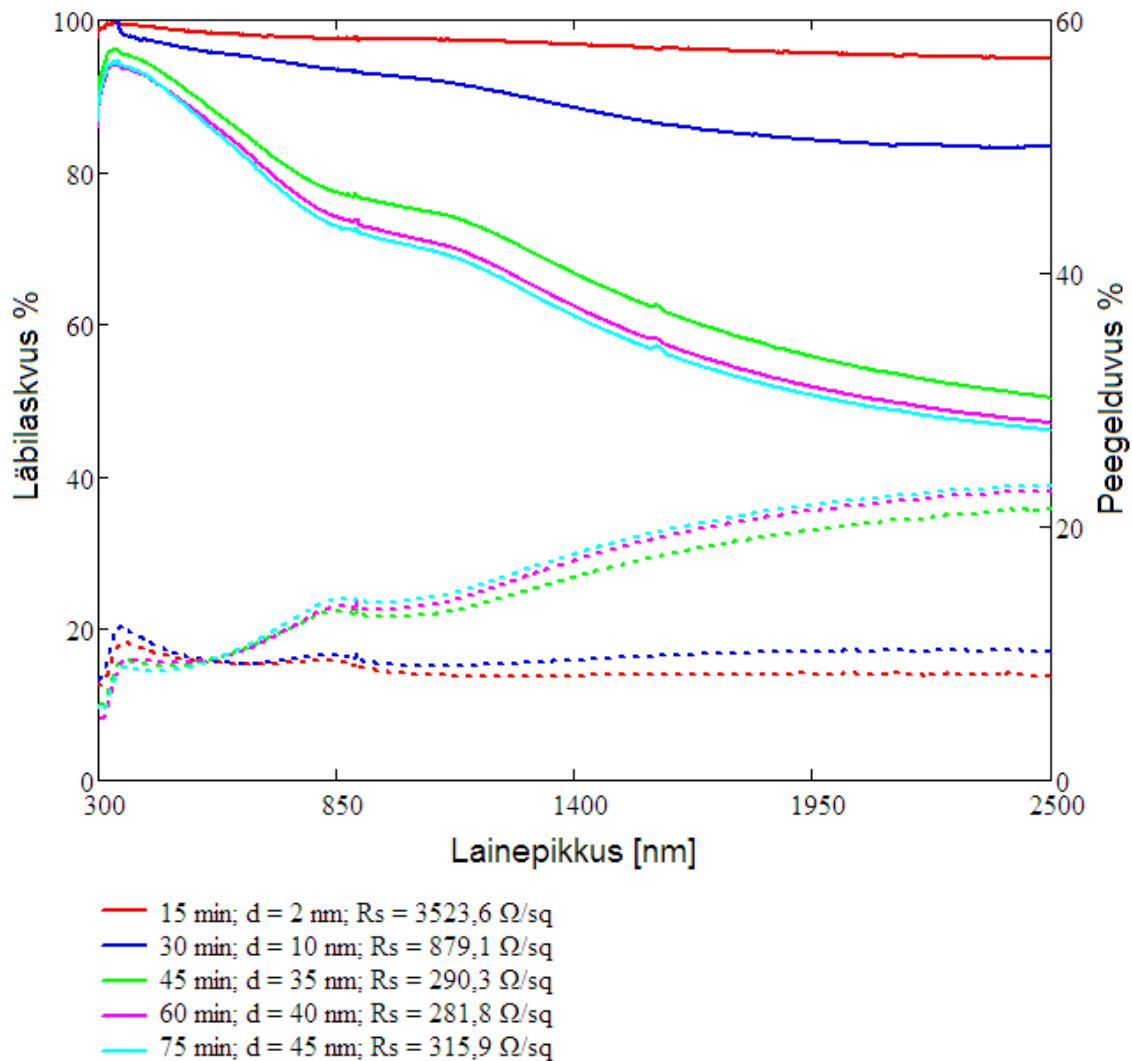
PEDOT:PTS kilede paksuse seeria valmistati varieerides kilede kasvuaega. PEDOT:PTS kilede puhul ei ole kile paksuse ja kasvuaja vaheline seos lineaarne (Joonis 21). Kile paksuse kiire kasv toimub vahemikus ~20–45 min. Lühemate kasvuaegade puhul on kile kasvamise kiirus väiksem, samuti aeglustub kile paksuse kasvamine üle 45 min kasvuaegade puhul.



Joonis 21. PEDOT kilede paksuse sõltuvus kasvuajast.

PEDOT:PTS kilede spektrid (Joonis 22) erinevad oluliselt ITO ja AZO spektritest. Läbilaskvusspektrites ei ole järske muutusi, vaid läbilaskvus väheneb sujuvalt lainepikkuse kasvades. Kile paksuse kasvades läbilaskvus väheneb üle terve mõõdetud spektripiirkonna. Läbilaskvusspektrites ei ole näha interferentsist tulenevat lainetust. Nähtavas piirkonnas on PEDOT:PTS kilede läbilaskvus väga hea (>95%) õhemate kilede puhul, kuid paksemate kilede puhul on märgata väiksemat läbilaskvust nähtava piirkonna punases osas. Sellest tulenevalt on paksemad PEDOT:PTS kiled sinaka varjundiga.

Peegelduvus muutub lähiinfrapunases spektripiirkonnas alates 8%-st kuni 25%-ni PEDOT:PTS kile paksuse kasvamisel kuni 45 nm-ni.

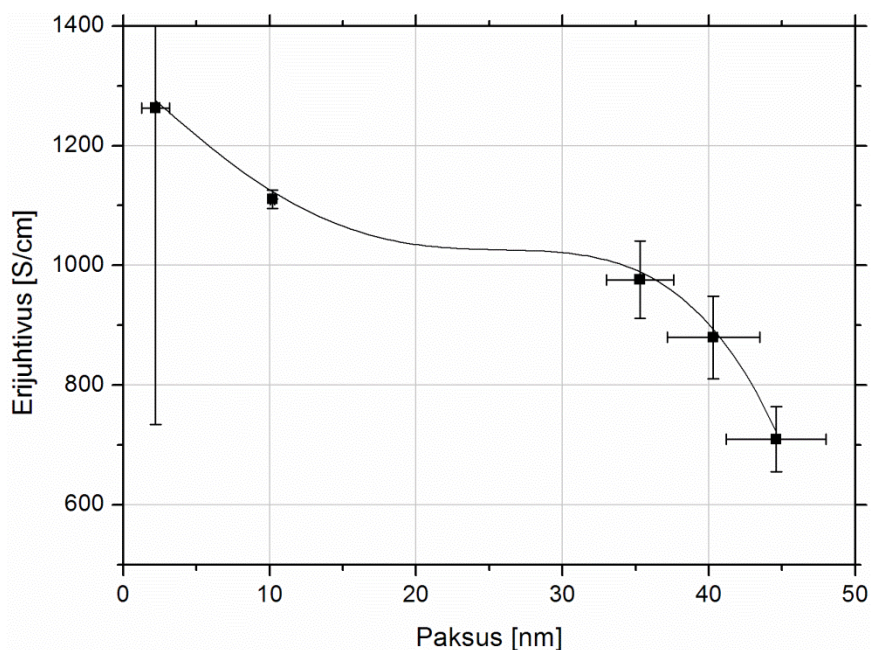


**Joonis 22. PEDOT kilede läbilaskvusspektrid (pidev joon) ja peegeldusspektrid (katkendlik joon). Legendis on toodud kasvuajad, kilede paksused ning pindtakistused.**

Halli efekti mõõtmised PEDOT:PTS kilede puhul ei osutunud võimalikuks olemasoleva Halli mõõteseadmega. Sarnaste parameetritega mõõteseadmetel on minimaalseks liikuvuse suuruseks, mida on võimalik mõõta  $\sim 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , kuid laengukandjate liikuvus juhtivate polümeeride kiledes on mitu suurusjärku väiksem. Selliste materjalide Halli efekti mõõtmiste jaoks saaks kasutada vahelduvväljadel põhinevat mõõtmist, kuid sellisel puhul oleks mõõteseadmed ning meetodika oluliselt keerukamad.

Käesolevas töös uuritud PEDOT:PTS kilede puhul väheneb kilede erijuhtivus paksuse kasvades (Joonis 23), mis on vastupidine tulemus võrreldes ITO ja AZO kiledel. Õhemate PEDOT

kilede puhul on erijuhtivus ligikaudu 1200 S/cm ning paksemate kilede erijuhtivused jäävad vahemikku 700–1000 S/cm. Sellist erijuhtivuse ja paksuse vahelist sõltuvust, mille puhul erijuhtivus on kõrgem õhemate kilede puhul ning langeb kile paksuse suurenedes on täheldatud ka kirjanduses [9].



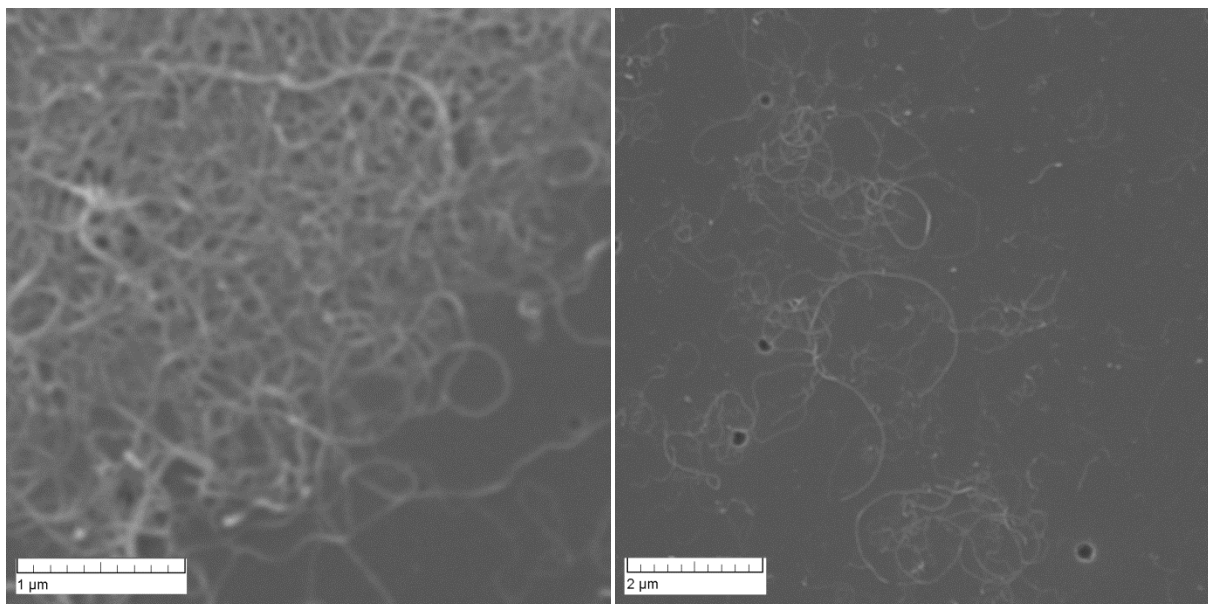
Joonis 23. PEDOT kilede erijuhtivuse sõltuvus kile paksusest.

Lähiinfrapunases spektripiirkonnas läbilaskvate elektroodidena oleksid sobilikud kasutamiseks õhemad PEDOT kiled, mille läbilaskvus on väga hea üle kogu mõõdetud spektripiirkonna. Käesolevas töös uuritud PEDOT kilede pindtakistused on kõrgemad, kui ITO ja AZO kilede puhul, kuid olenevalt rakendusest saaks ka PEDOT elektroode kasutada rakendustes, kus ei ole tarvis suuri voolutugevusi. Suurtel pindadel kasutamiseks (näiteks klaaspinnad arhitektuuris) on pindtakistused liiga kõrged. Samas on PEDOT-i eeliseks asjaolu, et kilede valmistamiseks ei ole tarvis kasutada energiakulukaid vaakumtehnoloogiaid. Samas on PEDOT kilede puhul potentsiaali saavutada kõrgemaid juhtivusi, kui käesolevas töös uuritud kiledel. Näiteks on saavutatud PEDOT kiledel juhtivusi suurusjärgus 3400 S/cm (pindtakistus 45  $\Omega$ /sq) ning seejuures oli läbilaskvus nähtavas piirkonnas üle 80% [18], mis näitab, et selle materjali edasine uurimine võib viia laialt kasutatavate läbipaistvate elektroodideni.

## 4.4 Süsiniknanotorud

Süsiniknanotorude kiled valmistati nii sukelduspindamise kui ka vurrkatmise teel kasutades polüelektrolüütide lahuseid. Valmistatud kilede paksuse mõõtmisel aatomjõumikroskoobiga oli näha, et kiled olid ebahomogeensed. Kile paksus varieerus oluliselt kile lõikes ning sellest tulenevalt oli ka mõõdetud kile paksuste määramatus suur. Paksuse varieeruvus oli suurem paksemate kilede puhul.

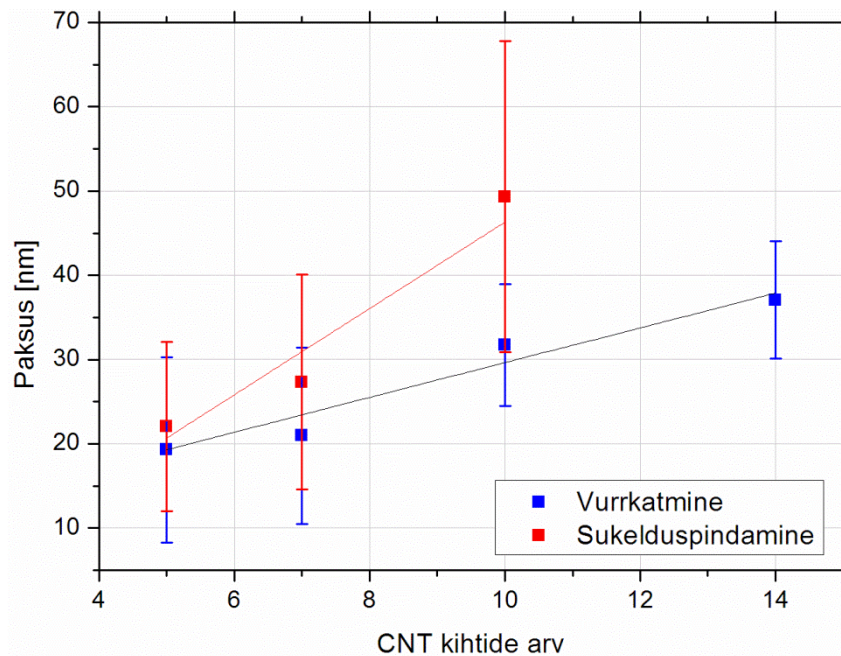
Skaneeriva elektronmikroskoobi kujutistelt (Joonis 24) on näha, et süsiniknanotorud ei ole substraadile kinnitunud ühtlase kihina, vaid moodustavad piirkonniti juhuslikke tihedaid võrgustikke. Kui ühe kihiga pinnale jääv CNT-de kogus on piirkonniti liiga suur, siis kihtide lisandudes võib kile jääda ebäühtlane. SEM-i piltidel ei olnud näha, et vurrkatmise või sukelduspindamise teel süsiniknanotorud jääks substraadile orienteeritult. Kasutatud mitmeseinalised süsiniknanotorud olid hinnanguliselt mõnekümne nanomeetrilise läbimõõduga ning pikkused varieerusid mitme mikromeetri juures.



Joonis 24. SEM-i kujutised vurrkatmise teel valmistatud ühekihilisest CNT kilest.

Vaatamata valmistatud CNT kilede ebahomogeensustele, on märgata, et kilede paksus kasvab järkjärgult polüelektrolüütide kihtide lisamisega (Joonis 25). Vurrkatmise meetodil valmistatud kilede paksus kasvab aeglasemalt (~2 nm/kiht), kui sukelduspindamise meetodil valmistatud kilede puhul (~5 nm/kiht). Seega, antud kilede puhul, on vurrkatmise teel iga lisanduva kihiga

substraadi pinnale adsorbeeruva polüelektrolüüdi hulk väiksem kui sukelduspindamise puhul. Kõikide valmistatud CNT kilede paksused olid mõnekümne nanomeetri suurusjärgus nii sukelduspindamise kui ka vurrkatmise puhul. Viie CNT kihiga kile paksus sukelduspindamisel oli vastavalt 22 nm ja vurrkatmisel 19 nm ning 10 kihilise kile paksused vastavalt 49 nm ja 32 nm.

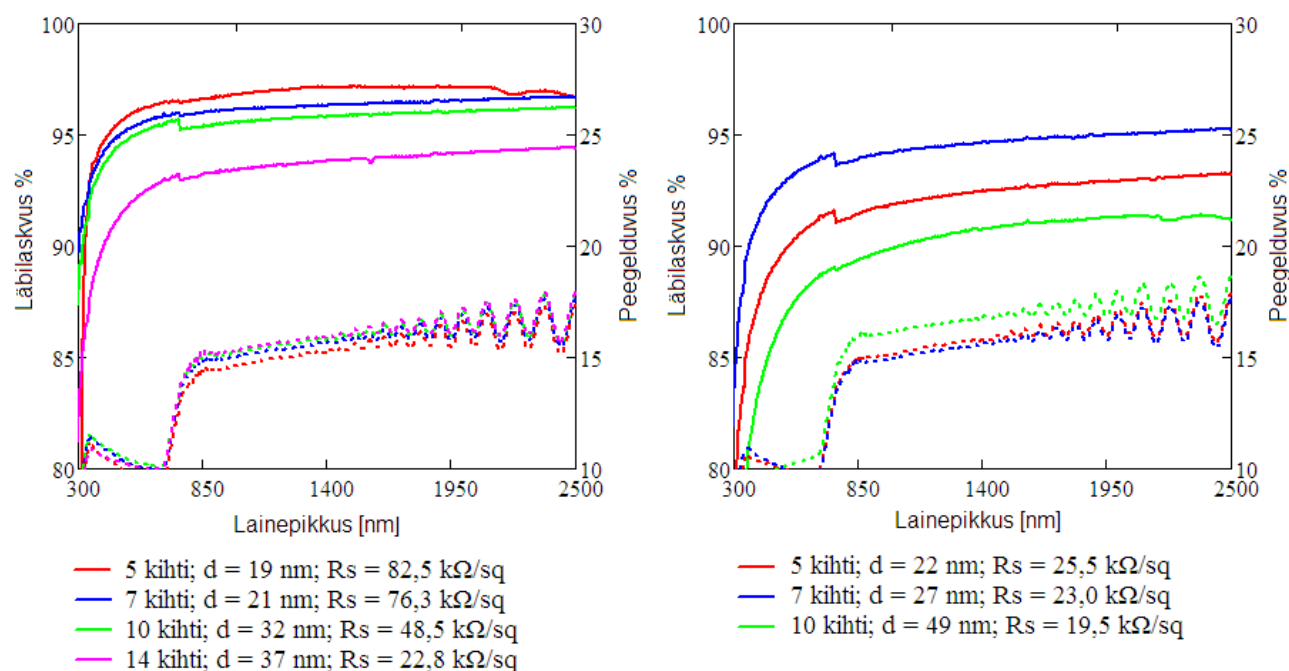


Joonis 25. CNT kilede paksuse sõltuvus sadestatud kihtide arvust vurrkatmise ja sukelduspindamise puhul.

Valmistatud CNT kilede läbilaskvus on väga hea (>90%) nii nähtavas- kui ka lähiinfrapunases spektripiirkonnas (Joonis 26). Erinevalt teistest antud töö raames uuritud materjalidest, ei ole CNT kilede puhul märgata läbilaskvuse vähenemist lainepikkuste kasvades. Vastupidi, läbilaskvus pigem kasvab vähesel määral suuremate lainepikkuste juures. Vurrkatmise meetodil valmistatud CNT kilede (5–10 kihti) läbilaskvus on üle 95% nähtavast lähiinfrapunase spektripiirkonnani. 14-kihilise CNT kile läbilaskvus on vaid mõne protsenti võrra madalam. Sukelduspindamisega kasvatatud CNT kilede läbilaskvused on väiksemad kui vurrkatmisega valmistatud kilede puhul, mis tuleneb nende mõnevõrra suurematest paksustest. Peegeldusspektrites on kilede erinevused vaevumärgatavad. Asjaolu, et 7-kihilise CNT kile läbilaskvus on kõrgem kui 5-kihilisel kilel võib tuleneda kilede paksuste ebahomogeensustest.

Väikesed astangud lainepikkuse  $\sim 800$  nm juures tulenevad spektromeetri automaatsel seadistumisel tekkinud hüpetega spektrites kui seade liigub ühelt piirkonnalt teisele.

Kõikide mõõdetud CNT kilede peegelduvused lähiinfrapunases piirkonnas jäävad vahemikku 15–18%. Sellest võib järeldada, et kilede paksuste kasvamisel toimuv läbilaskvuse vähenemises on peegelduvuse osakaal tühine. Kirjanduse põhjal on teada, et CNT kilede puhul jääb plasmasedus vahemikku, mis vastab lainepikkustele 10–25  $\mu\text{m}$ . Seega hakkab peegelduvuse mõju läbilaskvusele suurenema kaugemal IR piirkonnas.



**Joonis 26.** Vurrkatmise (vasakul) ja sukelduspindamise (paremal) meetodil valmistatud CNT kilede läbilaskvus- (pidev joon) ja peegeldusspektrid (katkendlik joon). Legendis on toodud CNT kihtide arv, kile paksus ning pindtakistus.

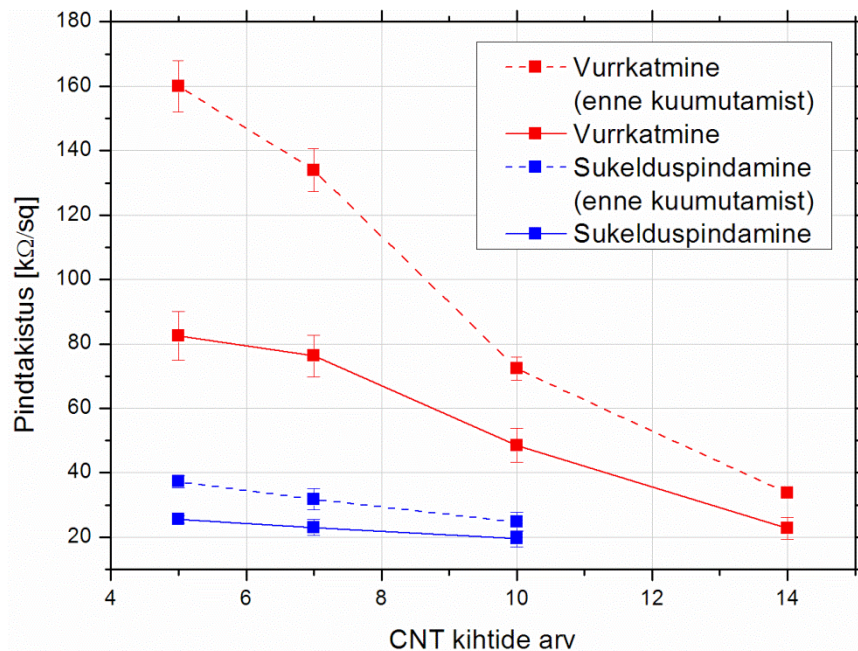
CNT kilede pindtakistus väheneb sadestatud kihtide arvu kasvamisega (Joonis 27). Vurrkatmisega valmistatud kilede pindtakistused on kõrgemad võrreldes sukelduspindamisega valmistatud kiledega. Põhjuseks võib olla, et vurrkatmise teel iga kihiga lisanduv süsiniknanotorude hulk on väiksem ning ei moodustu tervet substraadi pinda katvat CNT võrgustikku. Kilede paksuse suurenedes pindtakistuste erinevus väheneb.

Kilede pindtakistused mõõdeti enne ja pärast nende kuumutamist (300 °C, 20 min) ning oli näha pindtakistuste selge vähenemine kilede kuumtöötlemisega. PDDA ja DOC polümeeride

võrdlemisi suured molekulid võivad tekitada CNT kihtide vahele isoleeriva kihi. Kilede kuumutamine vähendab polümeeride hulka CNT kihtide vahel ning süsiniknanotorude omavaheline kontakt paraneb. Tulemuseks on kile juhtivuse suurenemine ning pindtakistuse vähenemine.

Antud töö raames valmistatud CNT kilede pindtakistused on oluliselt kõrgemad võrreldes ülejäänud uuritud materjalidega. Pärast kilede kuumtöötlemist oli vurrkatmise teel valmistatud kilede pindtakistused 22,8–82,5 k $\Omega$ /sq ning sukelduspindamise teel valmistatud kilede pindtakistused vahemikus 19,5–25,5 k $\Omega$ /sq. Vastavad erijuhtivused jäävad vahemikku, vastavalt 6–12 S/cm ning 10–18 S/cm. Antud erijuhtivuste väärtused on oluliselt madalamad, kui kirjanduses toodud näited CNT kilede kohta [20,25]. Samas on kirjanduses ka näiteid CNT kilede kohta, mille pindtakistused on kõrgemad ning läbilaskvus madalam kui käesoleva töö raames valmistatud CNT kiled [39].

Halli efekti mõõtmised kasvatatud CNT kilede puhul ei andnud usaldusväärseid tulemusi, sest kiled ei vasta van der Pauw meetodi kriteeriumitele. Halli efekti mõõtmiste teostamiseks peaksid kiled olema homogeense paksusega.



Joonis 27. CNT kilede pindtakistuse sõltuvus sadestatud kihtide arvust enne ja pärast kuumutamist (vastavalt katkendlik ja pidev joon).

Valmistatud CNT kilede eritakistused on liiga kõrged, et neid saaks elektroodidena rakendada. Parema juhtivusega CNT kilede valmistamiseks tuleks optimeerida kilede sadestusprotsessi, et kasvatada homogeensemaid kilesid suuremate paksustega. Kilede juhtivust võib olla võimalik tõsta ka erinevate järeltöötlustega (happe aurudega töötlemine, mikrolaine- või UV kiirgusega töötlemine jne) ning kasutades erinevate omadustega süsiniknanotorusid [25]. Samas on leitud, et kui CNT kilede pindtakistus oleks  $\sim 10 \Omega/\text{sq}$ , siis optiline läbilaskvus väheneks oluliselt [24].

CNT kilede optilised omadused on väga sobilikud lähiinfrapunases (ning isegi kaugemal infrapunases) spektriirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks, sest madala laengukandjate kontsentratsiooni tõttu on ka plasmasagedusest tingitud peegeldumine oluliselt pikemate lainepikkuste juures kui teistel uuritud materjalidel.

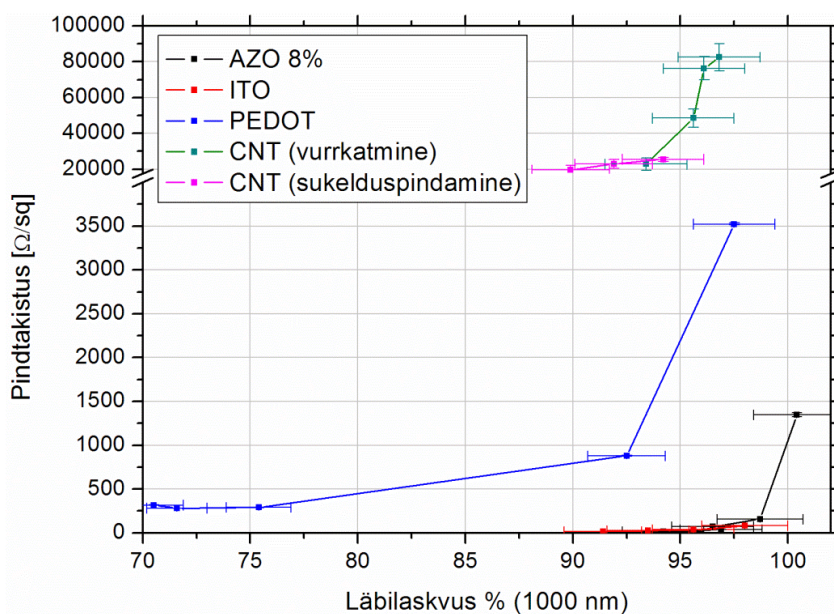
## 4.5 Võrdlus

Kõikide käesolevas töös uuritud läbipaistvate elektroodmaterjalide optiline läbilaskvus nähtavas spektriirkonnas oli väga hea ( $>85\%$ ). Võrreldes AZO, ITO, PEDOT ja CNT kilede läbilaskvust lähiinfrapunases spektriirkonnas ning kilede pindtakistusi, on näha materjalide optiliste ja elektriliste omaduste erinevused. Mõõdetud pindtakistused erinesid materjalide lõikes oluliselt, olles madalaimad ITO ( $17,5 \Omega/\text{sq}$ ) ja AZO ( $15,8 \Omega/\text{sq}$ ) puhul ning kõrgeimad CNT kilede puhul (kuni  $\sim 80 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ ).

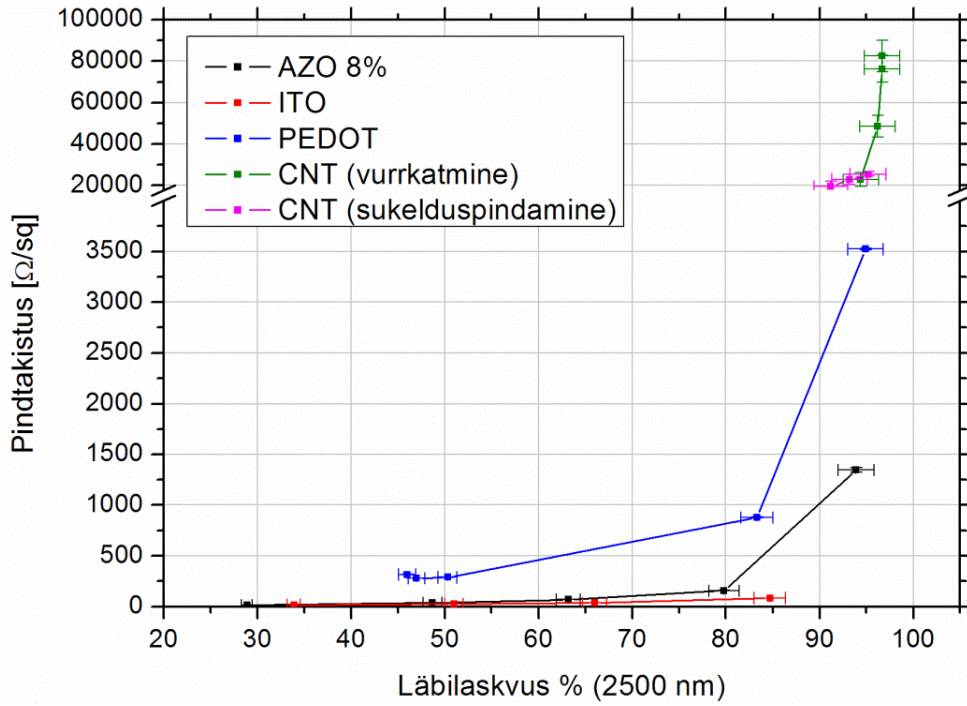
Allpool on graafikul kujutatud kilede läbilaskvuste (lainepikkusel  $1000 \text{ nm}$ ) ja pindtakistuste sõltuvused (Joonis 28). Süsiniknanotorude kilede läbilaskvus antud lainepikkusel on üle  $90\%$ , kuid kilede pindtakistused on mitu suurusjärku suuremad kui ITO ja AZO ning paksemate PEDOT kilede puhul. Õhemate PEDOT kilede läbilaskvused on väga head ( $>90\%$ ), kuid nende elektrilised omadused jäävad ITO ja AZO kiledele alla. Paksemate PEDOT kilede pindtakistused on võrreldavad ITO ja AZO kiledega, kuid siiski mõnevõrra kõrgemad. Paksemate PEDOT kilede puuduseks on teiste materjalidega võrreldes väiksem optiline läbilaskvus antud lainepikkuse juures. ITO ja AZO kilede puhul oli märgata väga häid elektrilisi omadusi, enamike kilede pindtakistus jäi alla  $100 \Omega/\text{sq}$  (parimate kilede puhul  $\sim 20 \Omega/\text{sq}$ ) ning ka kilede läbilaskvus  $\lambda = 1000 \text{ nm}$  juures oli kõrge ( $>90\%$ ).

Vaadates sarnast võrdlusgraafikut kilede läbilaskvustega  $\lambda = 2500$  nm juures (Joonis 29), on märgata olulisi erinevusi. ITO ja AZO kilede läbilaskvused on järsult vähenenud, väikseimate pindtakistustega kilede puhul kuni ~30%-ni. Samas CNT kilede läbilaskvused on antud lainepikkusel mõnevõrra tõusnud võrreldes läbilaskvustega  $\lambda = 1000$  nm juures. Paksemate PEDOT kilede läbilaskvused on vähenenud kuni ~45%-ni. Samas õhemad ITO, AZO ja PEDOT kiled on ka  $\lambda = 2500$  nm juures hea läbilaskvusega (>80%).

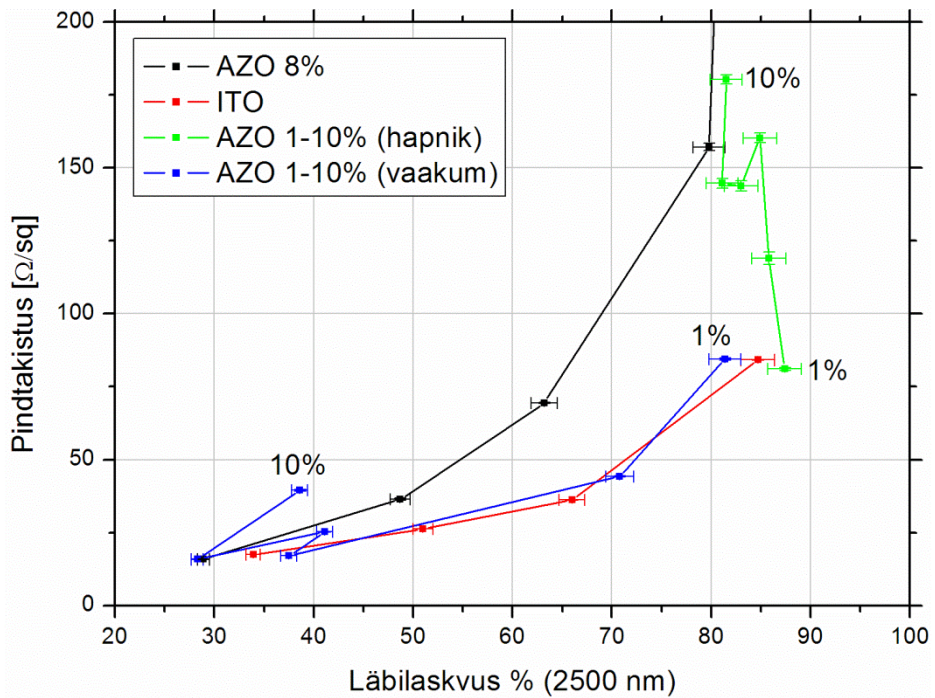
Võrreldes eraldi ITO ja AZO kilede elektrilisi ja optilisi omadusi (Joonis 30), on näha et kilede kasvatuskeskond omab tugevat mõju kile omadustele. Hapnikus kasvatatud AZO kilede läbilaskvused lainepikkusel 2500 nm on oluliselt kõrgemad (>80%) kui vaakumis kasvatatud kilede puhul (<80%). Samas on hapnikus sadestatud kilede pindtakistus kõrgem. Vaakumis sadestatud AZO kilede puhul on näha ka läbilaskvuse sõltuvus alumiiniumi kontsentratsioonist. Alumiiniumi kontsentratsiooni tõustes läbilaskvus ning pindtakistus kahanevad, mis Halli efekti mõõtmistele tuginedes tuleneb laengukandjate kontsentratsiooni kasvamisest. Hapnikus kasvatatud AZO kilede puhul alumiiniumi kontsentratsiooni kasvades läbilaskvus väheneb, kuid pindtakistused suurenevad. Selline seos võib tuleneda sellest, et kõrgema alumiiniumi sisaldusega kiled võivad olla defektsemad (Al interstitsiaalid) ja seetõttu läbilaskvus vähenenud [1]. ITO paksuse seeria kilede pindtakistused on veidi madalamad kui AZO 8% paksuse seeria kilede puhul, kuid läbilaskvused on sarnased.



Joonis 28. Uuritud materjalide pindtakistuse ja läbilaskvuse ( $\lambda = 1000$  nm) vaheline sõltuvus.



Joonis 29. Uuritud materjalide pindtakistuse ja läbilaskvuse ( $\lambda = 2500$  nm) vaheline sõltuvus.



Joonis 30. ITO ja AZO kilede pindtakistuse ja läbilaskvuse ( $\lambda = 2500$  nm) vaheline sõltuvus.

## 5 Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida ja võrrelda erinevate läbipaistvate elektroomaterjalide elektrilisi ja optilisi omadusi lähiinfrapunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks.

Töö käigus valmistati kilede seeriad erinevatest läbipaistvatest elektroomaterjalidest: indium-tinaoksiidist, alumiinium-tsinkoksiidist, PEDOT:PTS polümeerist ning süsiniknanotorudest. Valmistatud kilede karakteriseerimiseks mõõdeti nende paksused, läbilaskvus- ja peegeldusspektrid, pindtakistused ja erijuhtivused. ITO ja AZO kilede puhul mõõdeti ka enamulaengukandjate tüüp, kontsentratsioon ning liikuvus. CNT kilede ebahomogeensuste tõttu ei osutunud võimalikuks Halli mõõtmiste teostamine. PEDOT:PTS kilede puhul jäi laengukandjate liikuvus antud töös kasutatava Halli seadme mõõtmispiiridest välja.

Antud töös lasersadestatud indium-tinaoksiidi kilesid iseloomustab hea läbilaskvus (>85%) nähtavas spektripiirkonnas ja head juhtivusomadused (erijuhtivus ~3500 S/cm). Infrapunaklaasi rakendust silmas pidades on probleemiks nende ITO kilede suur peegelduvus lähiinfrapunases spektripiirkonnas, mis on tingitud nende suhteliselt kõrgest vabade laengukandjate kontsentratsioonist ( $\sim 6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Samas võib selle materjali edasine uurimine olla kasulik. Kuna laengukandjate liikuvus nendes kiledes on kõrge ( $\sim 35 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ), siis võivad ITO kiledel, mis on dopeeritud oluliselt väiksema Sn aatomite osakaaluga kui käesolevas töös, olla IR spektripiirkonnas märksa sobivamad optilised omadused, sest eeldatavalt langeks siis ka laengukandjate kontsentratsioon.

Hapnikus lasersadestatud alumiinium-tsinkoksiidi kiledel on väga hea optiline läbilaskvus nii nähtavas (~90%) kui ka lähiinfrapunases (>80%) piirkonnas. Hapnikus sadestatud 1% Al osakaaluga kiledel oli ka suhteliselt kõrge laengukandjate liikuvus ( $\sim 38 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) ning antud töös silmas peetud rakenduseks ka piisavalt kõrge erijuhtivus (1000 S/cm). Vaakumis sadestatud AZO kiledel on võrreldes hapnikus sadestatud kiledega märksa kõrgemad erijuhtivused (kuni 5000 S/cm). Samas iseloomustab vaakumis sadestatud kilesid vabade laengukandjate suurest kontsentratsioonist ( $> 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) tingitud tugev peegelduvus IR piirkonnas. Hapnikus sadestatud AZO kilede puhul on positiivne, et sobiva pindtakistusega kile saamiseks on võimalik sadestada olulisemalt paksemaid kilesid ilma, et kile optilised omadused IR piirkonnas oluliselt

halveneksid. See omadus tuleneb otseselt nende kilede madalast laengukandjate kontsentratsioonist ( $\sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

Sünteesitud PEDOT:PTS kilede korral olid  $>35 \text{ nm}$  paksuste kilede pindtakistused  $\sim 300 \text{ } \Omega/\text{sq}$  ning vastavad juhtivused alla  $1000 \text{ S/cm}$ . Kuigi käesolevas töös uuritud PEDOT kilede erijuhtivused jäid suhteliselt madalaks, on teaduskirjanduses toodud näiteid oluliselt kõrgema juhtivusega ( $\sim 3400 \text{ S/cm}$ ) PEDOT kilede valmistamisest. Samas on ka antud töös uuritud PEDOT kilede pindtakistus piisavalt madal, et neid saaks kasutada rakendustes, kus ei ole tarvis suuri voolutugevusi, kuid käesolevas töös silmas peetud rakenduse kriteeriumitele valmistatud PEDOT kiled ei vasta. Kilede paksuse kasvades kuni  $45 \text{ nm}$ -ni kasvab ka PEDOT-i peegelduvus lähiinfrapunases spektripiirkonnas, kuid jäädes ka kõige paksema kile korral alla  $25\%$ . PEDOT kilede väga oluline eelis on lihtsas ja odavas sadestustehnoloogias.

Nii vurrkatmise kui ka sukelduspindamise meetodil saadud süsiniknanotorude kiled olid ebaühtlase paksusega. Lisaks olid need kiled oma juhtivusomadustelt antud töös käsitletud kiledest kõige kehvemad – erijuhtivused jäid vahemikku  $6\text{--}18 \text{ S/cm}$ . Samas olid süsiniknanotorude kiled parimate läbilaskvustega nii nähtavas kui ka infrapunases spektripiirkonnas. Kirjanduse andmetel võib CNT kilede pindtakistuse viimine suurusjärku  $\sim 10 \text{ } \Omega/\text{sq}$  oluliselt vähendada kilede läbipaistvust. Sellegipoolest võib CNT kiledega edasitöötamine, sihiga suurendada nende erijuhtivusi, olla mõttekas nende väga heade optiliste omaduste tõttu infrapunases spektripiirkonnas.

Erinevate läbipaistvate elektroodmaterjalide mõõtmistulemuste võrdleva analüüsi tulemusena selgitati uuritud materjalide hulgast välja optimaalsete omadustega elektroodmaterjalid lähiinfrapunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks. Antud töös seatud kriteeriumitele vastasid järgnevad kiled: ITO kile paksusega  $42 \text{ nm}$ , vaakumis sadestatud AZO  $8\%$  kile paksusega  $35 \text{ nm}$ , vaakumis sadestatud AZO  $1\%$  kile ning kõik hapnikus sadestatud AZO  $1\text{--}10\%$  kiled, millest parim oli AZO  $1\%$  kile.

# 6 Transparent electrode materials for application in electro-optical devices working in the near infrared spectral region

Kadri Savi

## Summary

The aim of the present thesis is to study and compare electrical and optical properties of various transparent electrode materials for application in electro-optical devices working in the near infrared spectral region.

Different series of thin films were prepared with different transparent electrode materials, including indium tin oxide, aluminum zinc oxide, PEDOT:PTS polymer and carbon nanotubes. Prepared thin films were characterized by measuring film thickness, transmittance and reflectance spectra, sheet resistance and conductivity. For AZO and ITO films charge carrier type, density and mobility were determined from Hall Effect measurements. Hall Effect measurements on CNT films were not possible due to inhomogeneous thickness of these films. The low charge carrier mobility in PEDOT films was out of possible measurement range of the Hall device used in the present study.

The laser deposited indium tin oxide films showed good transmittance (>85%) in the visible spectral range and good electrical properties (conductivity  $\sim 3500$  S/cm). High reflectance of ITO films in the near infrared region is caused by relatively high charge carrier concentration ( $\sim 6,3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ), which is unsuitable for applications in electro-optical devices working in the infrared region. Hall mobility of ITO films is high ( $\sim 35 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ). Therefore, ITO films with lower Sn doping levels, than used in present work, are expected to have decreased carrier concentration, which could result in more suitable optical properties for this application.

Aluminum zinc oxide thin films deposited in oxygen had very high transmittance both in visible ( $\sim 90\%$ ) and near infrared range (>80%). AZO films with 1% Al doping concentration deposited in oxygen had also relatively high carrier mobility ( $\sim 38 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) and high enough conductivity (1000 S/cm) for the application considered in the present work. The conductivities of AZO films

deposited in vacuum were significantly higher (up to 5000 S/cm) than films deposited in oxygen. However, films deposited in vacuum are characterized by high IR reflectance caused by large charge carrier concentration ( $>3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). The advantage of oxygen deposited AZO films is that in order to obtain suitable sheet resistance values it is possible to deposit considerably thicker films without substantially decreasing transmittance in the IR region, which is directly related to the relatively low charge carrier concentrations ( $\sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) in films deposited in oxygen.

The sheet resistances of prepared PEDOT:PTS films with thickness over 35 nm were approximately 300  $\Omega/\text{sq}$  and corresponding conductivities under 1000 S/cm. Although the conductivities of studied PEDOT films remained relatively low, there are examples of significantly higher conductivity ( $\sim 3400 \text{ S/cm}$ ) PEDOT films in literature. The sheet resistances of PEDOT films studied in this thesis are low enough to be used in applications where strong currents are not needed. However, for the application considered in the present work the sheet resistances remain slightly above the suitable level. When increasing PEDOT film thickness up to 45 nm, the reflectance in the near infrared region increases up to  $\sim 25\%$ . The availability of simple and low cost deposition methods is one of the advantages of PEDOT electrodes.

Carbon nanotube thin films prepared by both dip coating and spin coating had non-uniform thickness. In addition, the electrical properties of CNT films were the least suitable out of the transparent electrode materials covered in the present study – the conductivities ranged from 6 to 18 S/cm. At the same time, CNT films had the best transmittances in visible and infrared spectral regions. According to literature the transparency of CNT films might decrease considerably if sheet resistance of  $\sim 10 \Omega/\text{sq}$  will be achieved. However, the development of CNT films with the aim to increase their conductivity might still be reasonable due to the very good optical properties in the IR region.

As a result of comparative analysis of different transparent electrode materials studied in the present thesis, the materials with optimal electrical and optical properties for application in electro-optical devices working in the near infrared spectral region were determined. The following films were found to be suitable for the application: ITO with thickness of 42 nm; AZO with 8% Al and thickness of 35 nm deposited in vacuum; AZO with 1% Al content deposited in vacuum; AZO deposited in oxygen with Al content 1–10% (1% being better).

## **7 Tänuavaldused**

Täna Margus Kodu ja Silver Leinbergi töö juhendamise ja kasulike nõuannete eest ning Martin Timuskit abivalmiduse eest kõikvõimalike probleemide lahendamisel. Lisaks soovin tänada Jürgen Metsikut ning Jevgeni Šulgat.

Töö valmimist toetasid Eesti Nanotehnoloogiate Arenduskeskuse AS, Eesti teadusfondi grant nr. 8428 ja Euroopa Regionaalarengu Fond (projekt “IRGLASS“ 3.2.1101.12-0027).

## 8 Kasutatud kirjandus

1. H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, and H. Morkoç, "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices," *Superlattices and Microstructures* **48**, 458–484 (2010).
2. D. S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors* (Springer, 2010).
3. C. G. Granqvist and A. Hultåker, "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications," *Thin Solid Films* **411**, 1–5 (2002).
4. C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 1529–1598 (2007).
5. T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes," *Semiconductor Science and Technology* **20**, S35–S44 (2005).
6. H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda, "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films* **445**, 263–267 (2003).
7. B. Szyszka, W. Dewald, S. K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittinger, and S. Ulrich, "Recent developments in the field of transparent conductive oxide films for spectral selective coatings, electronics and photovoltaics," *Current Applied Physics* **12**, S2–S11 (2012).
8. O. Loog, H. Timotheus, and J. Järv, *Orgaanilised Polümeerid* (Tartu Ülikooli Kirjastus, 2012).
9. P. a. Levermore, L. Chen, X. Wang, R. Das, and D. D. C. Bradley, "Fabrication of Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films by Vapor Phase Polymerization and Their Application in Efficient Organic Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials* **19**, 2379–2385 (2007).
10. J.-Y. Kim, T.-W. Kim, J.-H. Lee, S.-J. Kwon, W.-G. Jung, and S.-H. Ju, "Highly conductive and transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene):p- toluene sulfonate films as a flexible organic electrode," *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 915011–915016 (2009).
11. M. A. Ali, H. Kim, C. Lee, H. Nam, and J. Lee, "Effects of iron(III) p-toluenesulfonate hexahydrate oxidant on the growth of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) nanofilms by vapor phase polymerization," *Synthetic Metals* **161**, 1347–1352 (2011).

12. M. a. Ali, H. H. Kim, K. H. Jeong, H. S. Soh, H. S. Nam, J. G. Lee, and E. G. Lee, "Application of tosylate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) films into bottom contact pentacene organic thin film transistors (OTFTs)," *Thin Solid Films* **518**, 6315–6319 (2010).
13. M. A. Rahman, A. Rahim, M. Maniruzzaman, K. Yang, C. Lee, H. Nam, H. Soh, and J. Lee, "ITO-free low-cost organic solar cells with highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): p-toluene sulfonate anodes," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 3573–3578 (2011).
14. M. Mumtaz, "Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polyaniline and their metal-composite nano- objects by dispersion polymerization," *L'Université Bordeaux-1* (2009).
15. J.-Y. Kim, H.-Y. Woo, J.-W. Baek, T.-W. Kim, E.-A. Song, S.-C. Park, and D.-W. Ihm, "Polymer-dispersed liquid crystal devices using highly conducting polymers as electrodes," *Applied Physics Letters* **92**, 183301 (2008).
16. T.-W. Kim, H.-Y. Woo, W.-G. Jung, D.-W. Ihm, and J.-Y. Kim, "On the mechanism of conductivity enhancement in plasma treated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films," *Thin Solid Films* **517**, 4147–4151 (2009).
17. H. Kim, K. Jeong, C.-J. Yu, H.-S. Nam, H. Soh, and J. Lee, "The effects of the surface morphology of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes on the growth of pentacene, and the electrical performance of the bottom contact pentacene transistor," *Solid-State Electronics* **67**, 70–73 (2012).
18. M. V. Fabretto, D. R. Evans, M. Mueller, K. Zuber, P. Hojati-Talemi, R. D. Short, G. G. Wallace, and P. J. Murphy, "Polymeric Material with Metal-Like Conductivity for Next Generation Organic Electronic Devices," *Chemistry of Materials* **24**, 3998–4003 (2012).
19. F. Laquai, G. Wegner, and H. Bässler, "What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers?," *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **365**, 1473–87 (2007).
20. L. Hu, D. S. Hecht, and G. Gruner, "Infrared transparent carbon nanotube thin films," *Applied Physics Letters* **94**, 081103 (2009).
21. The Crankshaft Publishing, "Functionalization of Nanotube Surfaces Part 1 (Nanotechnology)," <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/functionalization-of-nanotube-surfaces-part-1-nanotechnology/>.
22. H. Paloniemi, M. Lukkarinen, T. Ääritalo, S. Areva, J. Leiro, M. Heinonen, K. Haapakka, and J. Lukkari, "Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly of Single-Wall Carbon Nanotube Polyelectrolytes," *Langmuir* **22**, 74–83 (2006).

23. C. Bertoni, V. Skákalová, and S. Roth, "Layer-by-layer deposition of ultra-thin films of carbon nanotubes," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 2257–2262 (2008).
24. A. Kumar and C. Zhou, "The race to replace tin-doped indium oxide: which material will win?," *ACS nano* **4**, 11–4 (2010).
25. Y. T. Park, A. Y. Ham, and J. C. Grunlan, "Heating and acid doping thin film carbon nanotube assemblies for high transparency and low sheet resistance," *Journal of Materials Chemistry* **21**, 363–368 (2011).
26. Technology Bridge, "Four Point Probes - Technical Information Guide," <http://www.four-point-probes.com/techinfo.html>.
27. K. D. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed. (IEEE Press, Wiley Interscience, 2006).
28. L. B. Valdes, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistors," *Proceedings of the IRE* **42**, 420–427 (1954).
29. F. M. Smits, "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe," *The Bell System Technical Journal* **37**, 711–718 (1958).
30. L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Research Reports* **13**, 1–9 (1958).
31. M. A. Logan, "Sheet Resistivity Measurements on Rectangular Surfaces - General Solution for Four Point Probe Conversion Factors," *The Bell System Technical Journal* 2277–2322 (1967).
32. P. Hofmann, *Solid State Physics: An Introduction* (Wiley-VCH, 2008).
33. "ASTM Standard F76. Standard test methods for measuring resistivity and Hall coefficient and determining Hall mobility in single-crystal semiconductors," ASTM International (1996).
34. L. Schmidt-mende and J. L. Macmanus-driscoll, "defects , and devices ZnO has received much attention over the past few years because," **10**, 40–48 (2007).
35. E. L. Papadopoulou, M. Varda, K. Kouroupis-Agalou, M. Androulidaki, E. Chikoidze, P. Galtier, G. Huyberechts, and E. Aperathitis, "Undoped and Al-doped ZnO films with tuned properties grown by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films* **516**, 8141–8145 (2008).
36. T. Ohshima, Y. Murakami, H. Kawasaki, Y. Suda, and Y. Yagyū, "Effect of Oxygen Gas Pressure on Electrical, Optical, and Structural Properties of Al-Doped ZnO Thin Films

- Fabricated by Pulsed Laser Deposition for Use as Transparent Electrodes in All-Solid-State Electrochromic Devices," *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 08JD09 (2011).
37. K. Jung, W.-K. Choi, K. H. Chae, J.-H. Song, S.-J. Yoon, M.-H. Lee, and J.-W. Choi, "Highly conductive and damp heat stable transparent ZnO based thin films for flexible electronics," *Journal of Alloys and Compounds* **554**, 240–245 (2013).
  38. J. H. Lee, J.-W. Lee, S. Hwang, S. Y. Kim, H. K. Cho, J. Y. Lee, and J.-S. Park, "Effects of Al Concentration on Microstructural Characteristics and Electrical Properties of Al-Doped ZnO Thin Films on Si Substrates by Atomic Layer Deposition," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **12**, 5598–5603 (2012).
  39. H. J. Park, K. A. Oh, M. Park, and H. Lee, "Electrical Properties and Conductivity Mapping of Thin Multilayered Films Containing Different Types of Carbon Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 13070–13076 (2009).

## 9 Lisad

### 9.1 Parandustegurite arvutamine nelipunkt-sondi mõõtmiste jaoks

Objekti mõõtmed (mm):

$$a := 25$$

$$d := 25$$

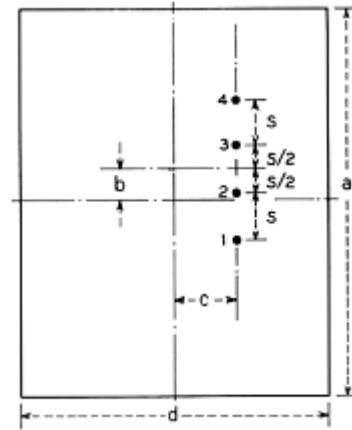
Sondide vahekaugus (mm):

$$s := 2$$

Sondide asukoht objektil. Kaugus objekti keskpunktist (mm):

$$b := 0$$

$$c := 0$$



M. A. Logan (1967)

#### 1. Elliptiliste funktsioonide parameetrid

$$\frac{K_{\text{prim}}}{K} = 2 \cdot \left( \frac{a}{d} \right)$$

$$q = \exp\left(-\pi \cdot \frac{K_{\text{prim}}}{K}\right)$$

$$q := \exp\left(-\pi \cdot 2 \cdot \frac{a}{d}\right)$$

$$q = 1.867 \times 10^{-3}$$

$$q = \exp\left(-\pi \cdot \frac{K}{K_{\text{prim}}}\right)$$

$$q_1 := \exp\left(-\pi \cdot \frac{d}{2a}\right)$$

$$q_1 = 0.208$$

$$k := 4 \cdot \sqrt{q} \cdot \left[ \frac{1 + q^2 + q^6 + q^{12} + q^{20} + q^{30}}{1 + 2 \cdot (q + q^4 + q^9 + q^{16} + q^{25})} \right]^2$$

$$k = 0.172$$

$$k_{\text{prim}} := \sqrt{1 - k^2}$$

$$k_{\text{prim}} = 0.985$$

$$K := \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{(1-t^2) \cdot (1-k^2 \cdot t^2)}} dt$$

$$K = 1.583$$

$$K_{\text{prim}} := 2K \cdot \frac{a}{d}$$

$$K_{\text{prim}} = 3.165$$

**2. Sondi punktide (asukohtade) üleviimine kompleksstasandile. Kõik mõõdud normaliseeritakse kordajaga  $2K/d$ .**

Punktide asukohad enne normaliseerimist:

Pärast normaliseerimist (Re ja Im osa korrutatud läbi  $2K/d$  -ga:

$$P_1 := c + i \left( \frac{a}{2} + b - \frac{3}{2} \cdot s \right)$$

$$P_1 = u_1 + i \cdot v_1$$

$$P_2 := c + i \left( \frac{a}{2} + b - \frac{s}{2} \right)$$

$$P_2 = u_2 + i \cdot v_2$$

$$P_3 := c + i \left( \frac{a}{2} + b + \frac{s}{2} \right)$$

$$P_3 = u_3 + i \cdot v_3$$

$$P_4 := c + i \left( \frac{a}{2} + b + \frac{3}{2} \cdot s \right)$$

$$P_4 = u_4 + i \cdot v_4$$

$$u_1 = u_2 = u_3 = u_4 = u$$

$$u := \frac{2 \cdot K}{d} \cdot c$$

$$u = 0$$

$$v_1 := \frac{2 \cdot K}{d} \left( \frac{a}{2} + b - \frac{3}{2} \cdot s \right)$$

$$v_1 = 1.203$$

$$v_2 := \frac{2K}{d} \cdot \left( \frac{a}{2} + b - \frac{s}{2} \right)$$

$$v_2 = 1.456$$

$$v_3 := \frac{2K}{d} \cdot \left( \frac{a}{2} + b + \frac{s}{2} \right)$$

$$v_3 = 1.709$$

$$v_4 := \frac{2 \cdot K}{d} \cdot \left( \frac{a}{2} + b + \frac{3}{2} \cdot s \right)$$

$$v_4 = 1.962$$

**3. Elliptilised funktsioonid.**

$$j := 100$$

Jacobi teetafunktsioonid:

$$\theta_0(z, q) := 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^j \left[ (-1)^n \cdot q^{n^2} \cdot \cos(2n \cdot \pi \cdot z) \right]$$

$$\theta_0\left(\frac{u}{2K}, q\right) = 0.996$$

$$\theta_1(z, q) := 2q^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{n=0}^j \left[ (-1)^n \cdot q^{n \cdot (n+1)} \cdot \sin[(2n+1) \cdot \pi \cdot z] \right]$$

$$\theta_1\left(\frac{u}{2K}, q\right) = 0$$

$$\theta_2(z, q) := 2q^{\frac{1}{4}} \cdot \sum_{n=0}^j \left[ q^{n \cdot (n+1)} \cdot \cos[(2n+1) \cdot \pi \cdot z] \right]$$

$$\theta_2\left(\frac{u}{2K}, q\right) = 0.416$$

$$\theta_3(z, q) := 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^j \left( q^{n^2} \cdot \cos(2n \cdot \pi \cdot z) \right)$$

$$\theta_3\left(\frac{u}{2K}, q\right) = 1.004$$

Elliptilised funktsioonid:

$$\begin{aligned} \operatorname{sn}(u, k) &:= \frac{1}{\sqrt{k}} \cdot \frac{\theta_1\left(\frac{u}{2K}, q\right)}{\theta_0\left(\frac{u}{2K}, q\right)} & \operatorname{sn}_1(v, k_{\text{prim}}) &:= \frac{1}{\sqrt{k_{\text{prim}}}} \cdot \frac{\theta_1\left(\frac{v}{2K_{\text{prim}}}, q_1\right)}{\theta_0\left(\frac{v}{2K_{\text{prim}}}, q_1\right)} \\ \operatorname{cn}(u, k) &:= \sqrt{\frac{k_{\text{prim}}}{k}} \cdot \frac{\theta_2\left(\frac{u}{2K}, q\right)}{\theta_0\left(\frac{u}{2K}, q\right)} & \operatorname{cn}_1(v, k_{\text{prim}}) &:= \sqrt{\frac{k}{k_{\text{prim}}}} \cdot \frac{\theta_2\left(\frac{v}{2K_{\text{prim}}}, q_1\right)}{\theta_0\left(\frac{v}{2K_{\text{prim}}}, q_1\right)} \\ \operatorname{dn}(u, k) &:= \sqrt{k_{\text{prim}}} \cdot \frac{\theta_3\left(\frac{u}{2K}, q\right)}{\theta_0\left(\frac{u}{2K}, q\right)} & \operatorname{dn}_1(v, k_{\text{prim}}) &:= \sqrt{k} \cdot \frac{\theta_3\left(\frac{v}{2K_{\text{prim}}}, q_1\right)}{\theta_0\left(\frac{v}{2K_{\text{prim}}}, q_1\right)} \end{aligned}$$

#### 4. Sondide normaliseeritud koordinaatide teisendamine.

$$x + iy = \operatorname{sn}[(u + iv), k] = \frac{\operatorname{sn}(u, k) \cdot \operatorname{dn}_1(v, k_{\text{prim}}) + i \cdot \operatorname{cn}(u, k) \cdot \operatorname{dn}(u, k) \cdot \operatorname{sn}_1(v, k_{\text{prim}}) \cdot \operatorname{cn}_1(v, k_{\text{prim}})}{\operatorname{cn}_1(v, k_{\text{prim}})^2 + k^2 \cdot \operatorname{sn}(u, k)^2 \cdot \operatorname{sn}_1(v, k_{\text{prim}})^2}$$

$$x(u, v) := \operatorname{Re} \left( \frac{\operatorname{sn}(u, k) \cdot \operatorname{dn}_1(v, k_{\text{prim}}) + i \cdot \operatorname{cn}(u, k) \cdot \operatorname{dn}(u, k) \cdot \operatorname{sn}_1(v, k_{\text{prim}}) \cdot \operatorname{cn}_1(v, k_{\text{prim}})}{\operatorname{cn}_1(v, k_{\text{prim}})^2 + k^2 \cdot \operatorname{sn}(u, k)^2 \cdot \operatorname{sn}_1(v, k_{\text{prim}})^2} \right)$$

$$y(u, v) := \operatorname{Im} \left( \frac{\operatorname{sn}(u, k) \cdot \operatorname{dn}_1(v, k_{\text{prim}}) + i \cdot \operatorname{cn}(u, k) \cdot \operatorname{dn}(u, k) \cdot \operatorname{sn}_1(v, k_{\text{prim}}) \cdot \operatorname{cn}_1(v, k_{\text{prim}})}{\operatorname{cn}_1(v, k_{\text{prim}})^2 + k^2 \cdot \operatorname{sn}(u, k)^2 \cdot \operatorname{sn}_1(v, k_{\text{prim}})^2} \right)$$

$$x_1 := x(u, v_1) \quad x_1 = 0 \quad y_1 := y(u, v_1) \quad y_1 = 1.535$$

$$x_2 := x(u, v_2) \quad x_2 = 0 \quad y_2 := y(u, v_2) \quad y_2 = 2.081$$

$$x_3 := x(u, v_3) \quad x_3 = 0 \quad y_3 := y(u, v_3) \quad y_3 = 2.801$$

$$x_4 := x(u, v_4) \quad x_4 = 0 \quad y_4 := y(u, v_4) \quad y_4 = 3.796$$

**5. Punktide vahelised kaugused uues koordinaadistikus.**

$$r_{12} := \left[ (|x_2 - x_1|)^2 + (|y_2 - y_1|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{12} = 0.546$$

$$r_{13} := \left[ (|x_3 - x_1|)^2 + (|y_3 - y_1|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{13} = 1.266$$

$$r_{24} := \left[ (|x_4 - x_2|)^2 + (|y_4 - y_2|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{24} = 1.715$$

$$r_{34} := \left[ (|x_4 - x_3|)^2 + (|y_4 - y_3|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{34} = 0.995$$

Peegeldatud punktid (kujuteldavad laengud):

$$r_{12\text{prim}} := \left[ (|x_2 - x_1|)^2 + (|y_2 + y_1|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{12\text{prim}} = 3.616$$

$$r_{13\text{prim}} := \left[ (|x_3 - x_1|)^2 + (|y_3 + y_1|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{13\text{prim}} = 4.336$$

$$r_{24\text{prim}} := \left[ (|x_4 - x_2|)^2 + (|y_4 + y_2|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{24\text{prim}} = 5.877$$

$$r_{34\text{prim}} := \left[ (|x_4 - x_3|)^2 + (|y_4 + y_3|)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad r_{34\text{prim}} = 6.597$$

**6. Parandustegurid**

$$CF := \frac{2\pi}{\ln \left( \frac{r_{13} \cdot r_{13\text{prim}} \cdot r_{24} \cdot r_{24\text{prim}}}{r_{12} \cdot r_{12\text{prim}} \cdot r_{34} \cdot r_{34\text{prim}}} \right)}$$

CF = 4.3274

## Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks

Mina \_\_\_\_\_ Kadri Savi \_\_\_\_\_  
(sünnikuupäev: \_26.05.1988\_\_\_\_\_ )  
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Läbipaistvad elektrootmaterjalid lähifrapunas spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks \_\_\_\_\_,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on \_\_Margus Kodu, Silver Leinberg\_\_\_\_\_,  
(*juhendaja nimi*)

reprodutseerimiseks säilitamise, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigus jääb alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **22.05.2013**