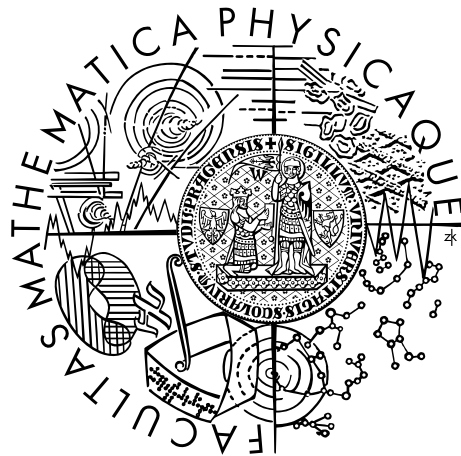


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Matyáš Zetek

Elektrické a optické vlastnosti monokrystalů ZnO

Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky Fyzikální
ústav UK

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Eduard Belas, CSc.

Studijní program: Aplikovaná Fyzika

Studijní obor: Optika optoelektronika

Praha 2016

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Elektrické a optické vlastnosti monokrystalů ZnO

Autor: Matyáš Zetek

Katedra: Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky Fyzikální ústav UK

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Eduard Belas, CSc., Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky Fyzikální ústav UK

Abstrakt: Pomocí měření Hallova jevu do nízkých teplot byly studovány elektrické a optické vlastnosti monokrystalů ZnO. Studovali jsme vliv defektů na tyto vlastnosti. Zkoumali jsme donorové a akceptorové hladiny v materiálu a pokusili se objasnit jejich původ.

Materiál byl charakterizován pomocí měrného elektrického odporu, koncentrace volných nosičů a jejich pohyblivosti. Žiháním materiálu v parách Zn jsme změnili koncentraci defektů a zvýšili pohyblivost nosičů.

Byla zkoumána fotoluminiscence vybuzená nad gapovým zářením, pozorovali jsme "zelenou" fotoluminiscenci a její posun k modrým vlnovým délkám po žihání krystalu.

Klíčová slova: monokrystal ZnO, vliv defektů v ZnO, žihání v parách Zn, fotoluminiscence, zelená luminiscence

Title: Electrical and optical properties of ZnO single crystals

Author: Matyáš Zetek

Department: Department of Semiconductors and Semiconductor Optoelectronics Institute of Physics

Supervisor: doc. Ing. Eduard Belas, CSc., Department of Semiconductors and Semiconductor Optoelectronics Institute of Physics

Abstract: In this thesis, we study electrical and optical properties of ZnO single crystals, by processing measurements of Hall effect to low temperatures. We also research how defects influence ZnO single crystal in terms of its electrical properties. We studied donors and acceptors levels in this material and their activation energies. We try to find what cause these donors and acceptors.

We characterized material with its electrical conductivity, carrier concentration and carrier mobility. We carry an experiment of annealing ZnO in vapor of Zn, while we are looking for a change in mobility and a change in defect structure.

As well we process photoluminescence measurement, the ZnO was excited with 355nm laser - light energy higher than the bandgap. We see green luminescence and its shift towards blue part of the spectra after annealing the crystals in ZnO vapor.

Keywords: ZnO single crystal, influence of defects on the ZnO, annealing in vapor of Zn, photoluminescence, green luminescence

Děkuji mému vedoucímu práce, Doc. Ing. Eduardovi Belasovi CSc. za vedení při studiu, experimentálních měřeních a za pomoc s interpretací výsledků. Děkuji také prof. RNDr. Romanu Grillovi, CSc. za pomoc z teoretickou částí práce a prof. RNDr. Jan Valenta, Ph.D. za umožnění měření fotoluminiscence a pomoc s interpretací spekter.

Především však děkuji všem pracovníkům Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky při Fyzikálním ústavu Univerzity Karlovy za podporu nejen při řešení bakalářské práce, ale i při studiu. Za obětavost a vytvoření příjemného pracovního prostředí.

Obsah

Úvod	2
1 Teorie	3
1.1 Elektrické vlastnosti polovodičů	3
1.1.1 Pásový model polovodičů	3
1.1.2 Vlastní a příměsový polovodič	4
1.1.3 Hallův jev	8
1.2 Materiálové vlastnosti ZnO	9
1.2.1 Metody růstu ZnO	9
1.2.2 Defekty v ZnO	10
1.3 Fotoluminiscence	10
2 Experimentální metody	12
2.1 Šestibodová metoda měření Hallova jevu	12
2.1.1 Měřicí aparatura	12
2.2 Fotouminiscence	13
2.3 Žihání	14
2.4 Příprava vzorku pro měření	15
2.4.1 Povrchová úprava	15
2.4.2 Kontaktování	15
3 Výsledky měření a diskuze	17
3.1 Elektrické vlastnosti	17
3.2 Fotoluminiscence	24
3.3 Diskuze	24
Závěr	27
Literatura	28
Seznam obrázků	30
Seznam tabulek	31

Úvod

V posledních deseti letech se ZnO dostává do popředí zájmu jako perspektivní polovodičový materiál. Původně se používal jako substrát pro růst GaN a příbuzných sloučenin. S dostupností velkých monokrystalů a vzhledem k unikátním vlastnostem: široký přímý zakázaný pás, silná luminiscence, vysoká pohyblivost elektronů a vysoká tepelná vodivost dělá ZnO zajímavým materiálem pro optoelektronické součástky, UV diody či lasery.

Hlavní výzvou zůstává ovládnutí a ideální využití jeho elektrických vlastností a je námětem předkládané bakalářské práce. Experimenty byly zaměřeny na stanovení elektrické charakterizace monokrystalů, pohyblivosti, koncentrace nosičů náboje a na typ vodivosti. Charakterizována byla rovněž fotoluminiscence ZnO s cílem určit její původ. V neposlední řadě byl posouzen vliv žíhání ZnO na změnu elektrických vlastností.

1. Teorie

1.1 Elektrické vlastnosti polovodičů

Pevné látky rozdělujeme dle jejich elektrických vlastností na izolanty, polovodiče a vodiče. Hrubým dělením podle jejich elektrické vodivosti [1] mají izolanty vodivost nižší než $10^{-8}\Omega^{-1}m^{-1}$, polovodiče v rozmezí $0.01\Omega^{-1}m^{-1} - 10^4\Omega^{-1}m^{-1}$ a kovy vyšší než $10^6\Omega^{-1}m^{-1}$. Elektrická vodivost - σ je definována jako koeficient úměrnosti mezi hustotou elektrického proudu \mathbf{j} a intenzitou elektrického pole \mathbf{E} [1] vztahem

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.1)$$

Přesnější definice využívá pásový model pevných látek (podrobněji níže), kdy dělíme pevné látky podle šířky zakázaného pásu [2], značíme E_g ; izolanty $E_g > 5eV$, polovodiče $E_g \sim 1eV$ a kovy. Kovy nemají valenční pás zcela zaplněn, elektrony tedy snadno přecházejí mezi jednotlivými energetickými stavy, což je činí vodivými. U polovodičů a izolantů je valenční pás zcela zaplněn a vodivostní pás je prázdný. K tomu, aby elektrony přešly z valenčního pásu do vodivostního, je potřeba energie - například tepelná. Proto mají polovodiče velmi silnou závislost vodivosti na teplotě. Jejich vodivost závisí jednak na koncentraci nosičů n, p (n značí koncentraci elektronů, p koncentraci děr) a jednak na jejich pohyblivosti $\mu_{n,p}$ vztahem

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p \quad (1.2)$$

kde e je elementární náboj.

K základním vlastnostem, na kterých závisí použití polovodičů či izolantů, patří právě ovlivnitelnost jejich elektrických vlastností. Ty mohou být katalyzovány vnějšími činiteli, jako jsou: teplota, záření, elektrické a magnetické pole či tlak. Kromě toho mohou být ovlivněny i vnitřními příměsemi, tzv. dopanty, které mají zásadní vliv na elektrické a optické vlastnosti polovodiče.

Krystalové poruchy mohou mít na vodivost dvojí vliv. Jednak můžou dodat do vodivostního pásu elektron a v takovém případě mluvíme o donoru. Elektrickou vodivost, způsobenou elektrony vybuzenými z donorových hladin do vodivostního pásu nazýváme elektronovou vodivostí typu N. Naopak krystalová porucha, která je schopna zachytit elektron z valenčního pásu, se nazývá akceptor a elektrickou vodivost, způsobenou děrami ve valenčním pásu, nazýváme děrovou vodivostí typu P.

Pokud není uvedeno jinak, jsou vztahy ve zbytku kapitoly pojednávající o elektrických vlastnostech polovodičů převzaty z knihy Helmara Franka: *Fyzika a technika polovodičů* [3].

1.1.1 Pásový model polovodičů

K popisu energetických stavů v pevných látkách se používá pásový model pevných látek. Pásová struktura dané látky odpovídá přípustným energetickým

stavům všech elektronů v dané látce. Vychází z modelu téměř volných elektronů, kdy pro vlastní energii elektronů E_n platí

$$E_n = 2\pi^2 \frac{\hbar^2}{mL^2} n^2 \quad (1.3)$$

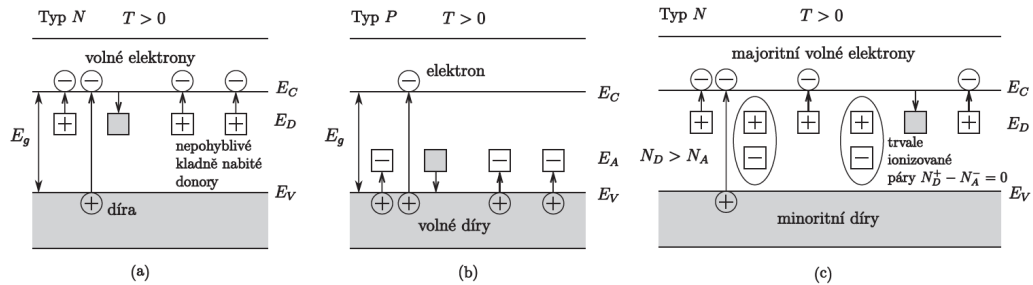
kde \hbar je redukovaná Plankova konstanta, m je hmotnost elektronu, L je moment hybnosti a n příslušný energetický stav.

Jedná se o diskrétní hladiny energií (odvozené z Shrödingerovi rovnice), tento model je však pouze přibližný. Elektronů jsou ve skutečnosti ovlivňovány periodickým potenciálem krystalové struktury dané látky. Řešení Shrödingerovi rovnice s periodickým potenciálem je dáno Blochovou funkcí

$$\psi = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1.4)$$

kde $u(\mathbf{r})$ jsou Blochovy funkce modulované s periodou potenciálu krystalové mřížky $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$.

Řešením modelu téměř volných elektronů za použití Blochovy funkce následně získáme spektrum vlastních hodnot energií (E_n) pro danou látku. Tato spektra poté mají v okolí svých maxim a minim parabolický tvar. ZnO je polovodič s přímým zakázaným pásem, což znamená, že maximum pásu valenčního leží nad minimem pásu vodivostního. Pro zjednodušení se používá nezakřivený pásový model, kdy nejbližší okolí maxim a minim aproximujeme pomocí přímek, jak je znázorněno na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Zjednodušený pásový model příměsového polovodiče typu N a typu P při teplotě $T > 0$. Kde N_D a N_A je koncentrace donorů a akceptorů, E_C značíme energetickou hladinu vodivostního pásu, E_V pásu valenčního, E_D a E_A jsou aktivační energie donorů a akceptorů a E_g je energie vyjadřující šířku zakázaného pásu. Podle toho, jestli je v látce více akceptorů ($N_A > N_D$) nebo více donorů ($N_D > N_A$), dělíme polovodiče na na typ P či N. Tento obrázek byl převzat z [2].

1.1.2 Vlastní a příměsový polovodič

Vlastní polovodič

Vlastní polovodič je speciální případ polovodiče, který neobsahuje aktivní příměsi. Veškerá elektrická vodivost je tedy způsobena interakcí s vlastními atomy

mřížky. Elektrony se dostávají z valenčního pásu přes zakázaný pás do pásu vodivostního, působením tepelné, optické či jiné formy energie. Pro vlastní polovodič musí být splněna podmínka neutrality

$$p_i = n_i \quad (1.5)$$

kde index i znamená vlastní (intrinzickou) koncentraci děr/elektronů. Potom pro n_i platí

$$n_i = N_c e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (1.6)$$

kde E_F je Fermiho mez a N_c je efektivní hustota stavů v pásu vodivosti daná vztahem

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.7)$$

kde m_n^* je efektivní hmotnost elektronů, k je Boltzmanova konstanta, h je Planckova konstanta, T je termodynamická teplota.

Analogicky lze vypočítat hustotu děr ve valenčním pásu

$$p_i = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}} \quad (1.8)$$

a hustotu N_v stavů pro díry ve valenčním pásu

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.9)$$

kde m_p^* je efektivní hmotnost protonů

Příměsový polovodič

Cizí atomy v látce se mohou chovat jako donory, to znamená, že látce dodají elektrony a vzniká typ N, nebo se chovají jako akceptory, z látky přijímají elektrony a vzniká typ P. Pokud polovodič obsahuje cizí elektricky aktivní atomy, nazýváme ho příměsový.

Cizí atom se může vyskytovat v substituční poloze, kde nahradí vlastní atom látky v krystalické mřížce, nebo v intersticiální poloze, kdy se atom přiměsí vyskytuje mimo uzlové body krystalické mřížky. V polovodičích se nejčastěji vyskytuje substituční poloha, protože je energeticky výhodnější. K výrazným změnám vlastností polovodičů dochází totiž už při koncentraci jednoho atomu cizího prvku na 10^8 atomů čistého prvku. [4] Vodivost vyvolaná pomocí příměsí se nazývá příměsová vodivost. Pro příměsový polovodič platí rovnice

$$pn = n_i^2 = konst \quad (1.10)$$

Pásový model polovodiče se zabudovanými atomy donorů je znázorněn na obrázku 1.1. Podmínka neutrality pro příměsový polovodič

$$-e(n + N_A^-) + e(p + N_D^+) = 0 \quad (1.11)$$

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (1.12)$$

kde N_D znamená koncentrace donorů, N_A koncentrace akceptorů, horní index + a - následně to, jestli jsou nabitě kladně nebo záporně, \times případně značí ty neutrální.

Pro koncentraci volných elektronů ve vodivostním pásu a děr v pásu valenčním platí

$$n = N_c e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (1.13)$$

$$p = N_c e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \quad (1.14)$$

Kompenzovaný polovodič

Kompenzovaný polovodič je takový, který obsahuje příměsi obou typů: donory a akceptory. Rovnice neutrality je pak daná vztahem

$$n + N_A = N_D - N_D^\times \quad (1.15)$$

Pro slabě kompenzovaný polovodič platí $N_D \gg N_A$. Za nízké teploty, kdy nastává slabá teplotná ionizace donorů (obrázek 1.2 oblast 1) je $n \ll N_A \ll N_D$, potom je koncentrace nosičů n dána vztahem

$$n = \frac{N_D - N_A}{N_A} \frac{N_C}{2} e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (1.16)$$

kde E_D je aktivační energie donorů, a Fermiho hladina

$$E_F = E_D + kT \ln\left(\frac{N_D - N_A}{2N_A}\right) \quad (1.17)$$

která je v závislosti na teplotě znázorněna na obrázku 1.3.

Při vyšších teplotách bude $n \ll N_A$, je n dáno vztahem (obrázek 1.2 oblast 2)

$$n = \sqrt{\frac{N_C}{2}(N_D - N_A)} e^{-\frac{E_D}{2kT}} \quad (1.18)$$

a Fermiho hladina je

$$E_F = \frac{E_C - E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D - N_A}{2N_C}\right) \quad (1.19)$$

Při úplné ionizaci donorů je koncentrace elektronů rovna (obrázek 1.2 oblast 3)

$$n = N_D - N_A \quad (1.20)$$

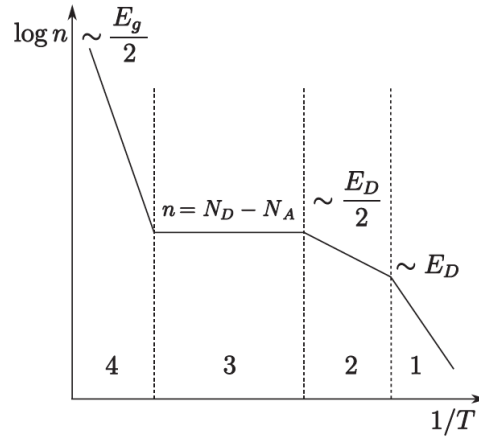
Za velmi vysokých teplot (obrázek 1.2 oblast 4) dochází k tzv. vlastní vodivosti, z které se dá určit šířka zakázaného pásu vztahem [2]

$$E_g = 2k_B \frac{\ln\left[2\left(\frac{2\pi k_B}{h^2}\right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4}\right] - \ln(n_i T^{-3/2})}{\frac{1}{T}} \quad (1.21)$$

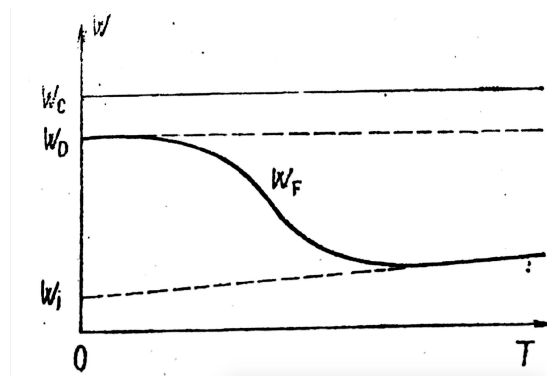
Fermiho mez v závislosti na teplotě znázorňujeme na obrázku 1.3.

Teplotní závislost pohyblivosti

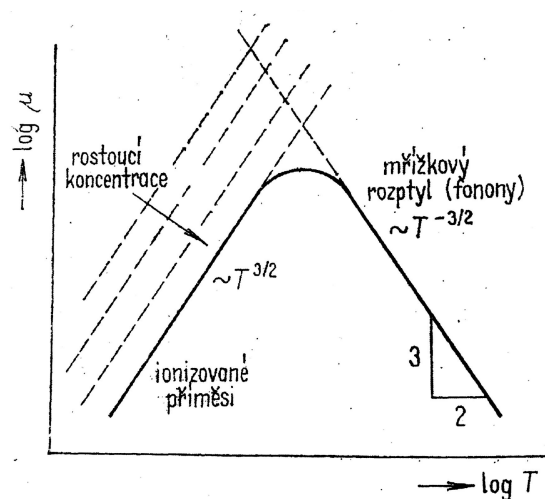
Průběh pohyblivosti v závislosti na teplotě dává obraz o působících mechanismech rozptylu. Na obrázku 1.4 je vidět, jak při nízkých teplotách pohyblivost roste s rostoucí teplotou. Rychlost stoupání závisí na koncentraci ionizovaných příměsí. Po přechodové oblasti (maximum na obrázku 1.4), které obvykle bývá několik desítek stupňů pod pokojovou teplotou, se projevuje rozptyl na kmitech mřížky, kdy interakce nosičů náboje s mřížkou limituje jejich pohyblivost.



Obrázek 1.2: Teplotní závislost koncentrace elektronů. Převzato z [2]



Obrázek 1.3: Závislost Fermiho meze na teplotě pro kompenzovaný polovodič. Převzato z [3], energie E je zde značena písmenem W



Obrázek 1.4: Diagram průběhu pohyblivost nosičů v závislosti na teplotě. Převzato z [3]

1.1.3 Hallův jev

V polovodivém vzorku vloženém do vnějšího elektrického \vec{E} , nebo i magnetického \vec{B} pole vzniká v důsledku působení Lorentzovy síly

$$L = q(\vec{E} - \vec{v} \times B) \quad (1.22)$$

ve vzorku Hallovo pole, na jedné straně vzorku se pak hromadí záporný náboj a na straně druhé náboj kladný. Díky tomu, že póly mají různý potenciál, vzniká Hallovo napětí. viz. nákres na obrázku 2.1

Pro naše uskolení potom platí:

Ve směru x prochází proud I_x , na napěťových elektrodách naměříme napětí U_x a bez magnetického pole je napětí na příčných elektrodách nulové. Pokud zapneme magnetické pole, které je kolmé ke vzorku - B_z , můžeme na příčných elektrodách pozorovat napětí U_H . Pole E_x uděluje elektronu rychlost $v_x = \mu_H E_x$, z rovnice 1.22 potom pro sílu působící na elektron ve směru y je

$$F_y = -ev_x B_z = +e\mu_H E_x B_z = eE_y \quad (1.23)$$

výsledná síla je odkloněna o úhel Θ proti původnímu směru pole

$$\text{tg}\Theta = \frac{E_y}{E_x} = -\mu_H B_z \quad (1.24)$$

Hallův úhel závisí pouze na magnetickém poli B_z a Hallově pohyblivosti μ_h . Hallova pohyblivost se od pohyblivosti μ_n , jak ji známe z Ohmova zákona, liší o rozptylový faktor r_H $\mu_H = r_H \mu_n$, ten je pro polovodiče těžko zjistitelný a závisí na rozptylovém mechanismu nosičů vzorek od vzorku. Pro kompenzovaný polovodič se r_H blíží 1, my ho tedy zanedbáváme.

Jestliže vzdálenosti odpovídajících elektrod (viz nákres) jsou l , w potom pro napětí platí $U_H = E_y w$ a $U_x = E_x l$

$$U_H = \mu_H B_z \frac{w}{l} U_x \quad (1.25)$$

$$U_x = RI = \rho \frac{l}{hw} I \quad (1.26)$$

kde h je tloušťka vzorku.

$$U_H = \mu_H \rho \frac{IB_z}{h} = \pm R_H \frac{IB_z}{h} \quad (1.27)$$

kde R_H je Hallova konstanta pro niž platí

$$R_H = \mu_H \rho = \frac{1}{en} \quad (1.28)$$

Znaménko Hallovy konstanty je záporné pro elektrony a kladné pro díry, z polarity naměřeného napětí zjistíme typ vodivosti. Pro koncentraci volných nosičů n platí

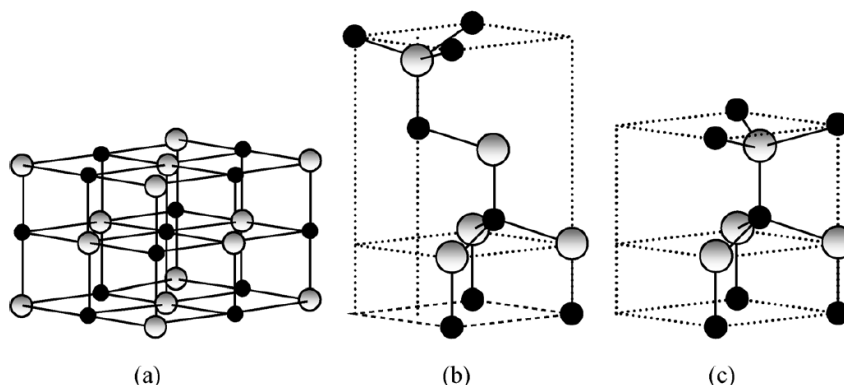
$$n = \frac{1}{eR_H} \quad (1.29)$$

a pro pohyblivost platí

$$\mu = \sigma R_h \quad (1.30)$$

1.2 Materiálové vlastnosti ZnO

Krystalické ZnO je čirá látka, která se vyznačuje polymorfií - schopností krystalizovat ve více krystalových strukturách. ZnO krystaluje ve třech polymorfech znázorněných na obrázku 1.5, polymorfy mají rozdílné fyzikálně chemické vlastnosti. Wurtzitova struktura je termodynamicky nejstabilnější, diamantové struktury může být docíleno pomocí růstu na substrátech s kubickou mřížkou a struktura kubická vzniká při relativně vysokém tlaku. Wurtzitova struktura je druh hexagonální mřížky a tvoří ji dvě vzájemně posunuté mřížky s hexagonálním uspořádáním. Jedna obsahuje anionty - O^{2-} a druhá kationty - Zn^{2+} , má dva mřížkové parametry $c/a = \sqrt{8/3}$, základní parametry ZnO s touto strukturou jsou shrnuty v tabulce 1.1.



Obrázek 1.5: Polymorfy krystalů ZnO a) Kubická struktura b) Diamantová struktura c) Wurtzitova struktura, převzato z [8]

Tabulka 1.1: Základní parametry ZnO s wurtzitovou strukturou [9]

mřížková konstanta $a[\text{Å}]$	3.250
mřížková konstanta $c[\text{Å}]$	5.207
hustota $\rho[g.cm^{-3}]$	5.606
bod tání [K]	2.248
šířka zakázaného pásu E_g [eV]	3.4
efektivní hmotnost elektronů [m_0]	0.28 [5]

1.2.1 Metody růstu ZnO

Pro růst monokrystalů ZnO se používají různé metody[6] jako epitaxní růst, transport par, hydrotermální metoda a další.

Za použití **Hydrotermální metody růstu**[7] jsou krystaly rozpuštěny v roztoku KOH/LiOH v autoklávu s platinovým povrchem. Autokláv je pak zahřátý na teplotu 600-700K, čímž se zvýší tlak na desetiny GPa. Region růstu krystalu má teplotu obvykle o 10K nižší, kde poté dochází k vysrážení krystalů.

1.2.2 Defekty v ZnO

Za defekty v krystalech jsou považovány poruchy v jejich krystalové mřížce. Jako největší poruchou vyskytující se v každém vzorku je jeho **povrch**, jedná se o násilné přerušení mřížky krystalu. Povrch krystalu mívá oproti vzorku značně rozdílné vlastnosti, vyskytuje se zde povrchové pnutí a dochází k povrchové vodivosti. O eliminaci těchto jevů blíže pojednáváme v sekci 2.4.2, zabývající se kontaktováním materiálu.

Další rozměrnou poruchou jsou **dislokace**. Dělí se na hranové, šroubové a rovinné. Defekty tohoto typu mají značný vliv na elektrické vlastnosti materiálu, pohyblivost nosičů náboje a vodivost. Zapřičinují také geometrickou asymetrii při měření jeho elektrických vlastností. Dislokace jsou v polovodičovém krystalu nežádoucí, jejich vznik se dá ovlivnit při růstu krystalu použitím kvalitního zárodku a vyladěním podmínek růstu. Při měření lze vybrat takový vzorek, který vykazuje symetrické chování v celém objemu.

Bodové defekty představují chyby, které vznikají na jednotlivých strukturních pozicích. Rozlišujeme několik typů:

Substituční porucha je způsoben tím, že v reálném krystalu se na některých strukturních pozicích objevují cizorodé atomy = příměsi.

Vakance je neobsazený uzel mřížky, který vzniká přechodem částice z tohoto uzlu např. do intersticiální polohy. Vakance mohou nést náboj, nebo jsou elektricky neutrální.

Frenkelova porucha je částice nacházející se mimo síť mřížky v tzv. intersticiální poloze atomu.

Příměs v intersticiální poloze nastává, pokud se příměsový atom usadí v intersticiální poloze krystalu.

Antisite nastává, pokud si jednotlivé prvky v krystalu zamění místa.

Koncentrace bodových poruch v krystalu je závislá na termodynamické rovnováze.

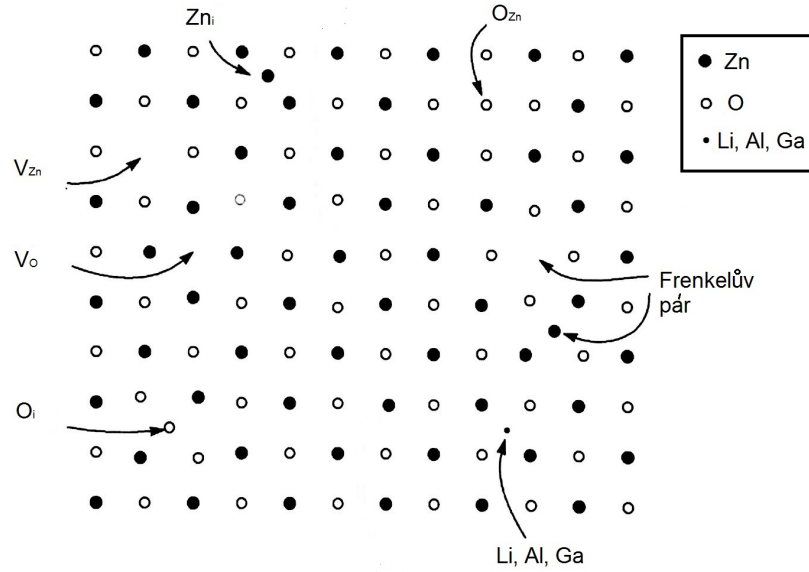
Bodové defekty v ZnO

V krystalech ZnO se vyskytují tyto defekty [10]: vakance po kyslíku (značíme V_O), vakance po zinku (V_{Zn}), zinek a kyslík v intersticiálních polohách (Zn_i a O_i), antisite porucha (Zn_O a O_{Zn}) a příměsové atomy jako Li, Al, Ga. [13, 12, 11, 20] Na obrázku 1.6 jsou znázorněny bodové defekty v krystalové mřížce ZnO.

Každý defekt má jiný vliv na elektrickou vodivost, liší se jejich aktivační energie a jejich role v krystalu N_D/N_A . Vlastnosti jednotlivých defektů v ZnO jsou shrnuty v tabulce 1.2, ve které jsou použity tyto zkratky: V_O -kyslíková vakance, V_{Zn} -Zn vakance, Zn_i - zinek v intersticiální poloze, O_i kyslík v intersticiální poloze.

1.3 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je záření tělesa, ke kterému dochází, pokud těleso absorbuje elektromagnetického záření. Je to jedna z mnoha forem luminiscence, emise světla, a je zapříčiněna fotoexcitací elektronů do vyšších energetických stavů, kdy



Obrázek 1.6: Znázornění defektů v krystalové mříži ZnO.

Tabulka 1.2: Základní parametry standartních bodových defektů ZnO

Defekt	E_D [meV]	donor/akceptor	popis	cit.
V_O	15-20meV	donor	O vakance	[12]
Li, Al, Ga_{Zn}	30-50meV	donor	substituční atom	[13]
V_{Zn}		hluboký akceptor	Zn vakance	[11]
O_i	60 meV	donor	O v intersticiální poloze	[12]
Zn_i		nestabilní defekt lehce difundující napovrch		[10]
Zn_O		donor	Antisite Zn v pozici O	[11]
O_{Zn}	340meV	donor	Antisite O v pozici Zn	[12]

po následné deexcitaci vyzáří fotony. Vlnová délka záření způsobené fotoluminiscencí odpovídá deexcitaci elektronů z hladiny o stejné energii jako je energie tohoto záření.

K vyšetřování fotoluminiscence polovodičů se běžně používá zdroj světla o větší energii než je šířka zakázaného pásu. K fotoluminiscenci dochází pouze v polovodičích s přímým zakázaným pásem.

Díky šířce zakázaného pásu 3.4eV se ZnO jeví jako potenciální materiál pro tvorbu LED (light emitting diode) a laserových diod o vlnové délce odpovídající UV části spektra. I přes mnoha desetiletí výzkumu se nepovedlo najít shodu na modelu, který by popisoval fotoluminiscenci ZnO. Mnoho publikovaných závěrů si dokonce přímo rozporuje. [16]

2. Experimentální metody

2.1 Šestibodová metoda měření Hallova jevu

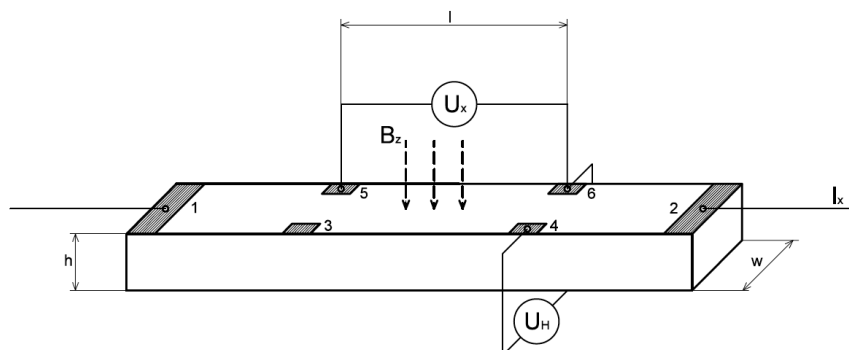
Vzorky byly připraveny ve formě hranolů o rozměrech přibližně $l = 10\text{mm}$ $h = 1\text{mm}$ $w = 2.5\text{mm}$ viz obrázek 2.1. Je-li vzorek umístěn do příčného magnetického pole, platí s ohledem na vztahy 1.22 - 1.28 pro σ a R_H vztahy:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{hw} \frac{I_{1,2}}{U_{3,4}} = \frac{l}{hw} \frac{I_{1,2}}{U_{5,6}} \quad (2.1)$$

$$R_H = r_H \frac{d}{B} \frac{U_{5,3}^0 - U_{5,3}^H}{I_{1,2}} = r_H \frac{d}{B} \frac{U_{6,4}^0 - U_{6,4}^H}{I_{1,2}} \quad (2.2)$$

Kde l , w , h jsou rozměry viz obrázek 2.1, $U_{x,y}$ a $I_{x,y}$ je napětí a proud mezi příslušnými kontakty x,y. Napětí označené horním indexem 0 je měřeno bez přítomnosti magnetického pole. Pokud je označeno indexem H, jedná se o napětí v příčném magnetickém poli, Hallovo napětí.

Alternativou pro měření šestibodovou metodou je metoda Van der Pauwa, která byla z této metody geometricky odvozena. Požadavkem metody je, aby zkoumaný vzorek měl dvě strany planparalelní. Standardně se používají vzorky čtvercového tvaru s kontakty umístěnými v jeho rozích, jak je zobrazeno na obrázku 2.2.

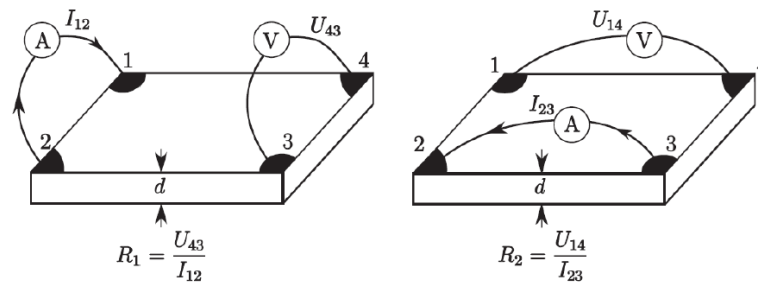


Obrázek 2.1: Měření Hallova jevu šestibodovou metodou, obrázek je nakreslen v poměru, napařené kontakty jsou vyznačeny čerchovaně

2.1.1 Měřicí aparatura

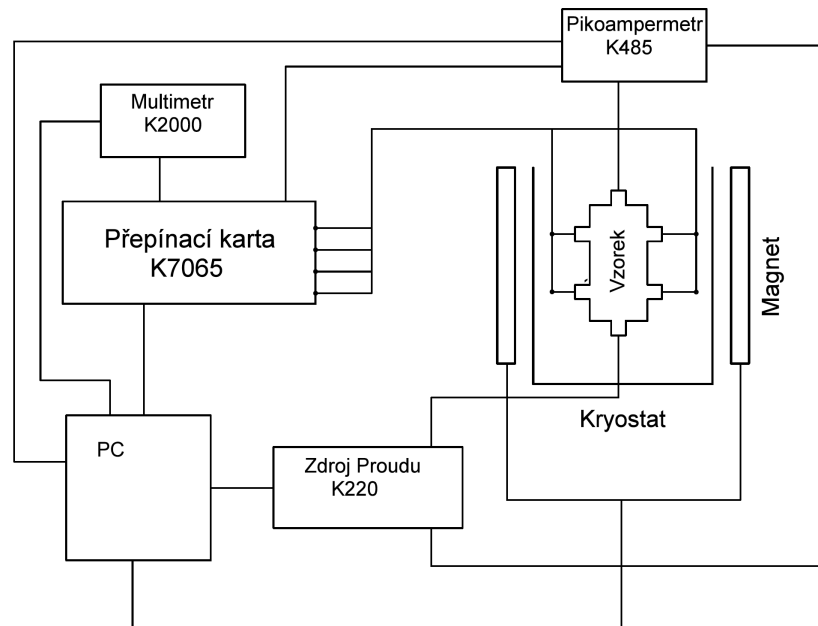
K měření Hallova jevu byla použita počítačem ovládaná automatizovaná aparatura. Nicméně jsme měli jiný kryostat pro měření do nízkých teplot a pro měření do teplot vysokých, při jejich záměně jsme museli vzorek vyjmout a překontaktovat k jiné destičce. Detailní uspořádání aparatury pro měření měrné elektrické vodivosti a Hallovy konstanty je zobrazeno na obrázku 2.3 kde komponenty mají následující funkce:

přepínací karta Keithley 7065, přepíná mezi různými kombinacemi vstupního



Obrázek 2.2: Měření Hallova jevu metodou Van der Pauwa, obrázek byl převzat z [15]

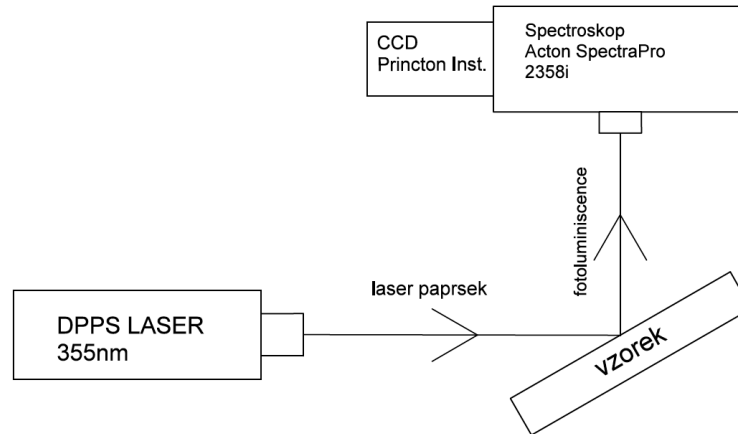
proudu a měřeného napětí,
 pikoampermetr Keithley 485, měří vstupní proud,
 multimetr Keithley 2000, měření napětí
 zdroj Keithley 220 je proudový.



Obrázek 2.3: Schematické zapojení aparatury pro měření Hallova jevu

2.2 Fotoluminiscence

K měření fotoluminiscence (PL) jsme použili laser o vlnové délce 355nm (3.5eV) čili o vyšší energii, než je šířka zakázaného pásu. PL záření prochází spektrometrem, který rozdělí vlnové délky v závislosti na poloze, a záření poté snímáme CCD kamerou. Detailní schéma experimentálního uspořádání je na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schematické zapojení aparatury pro měření fotoluminiscence.

2.3 Žihání

Žihání je druh tepelného zpracování materiálu za účelem zlepšení jejich fyzikálních vlastností, kdy se materiál nejdříve zahřeje na určitou teplotu a poté rychle zchladí.

Koncentrace defektů v krystalu je daná podmínkami během jejich výroby. Rozdělení defektů v krystalu lze změnit žiháním vzorku v parách určité látky. [15] V polovodičovém průmyslu je žihání používáno k zabudování dopantů do krystalové struktury materiálu. Žiháme-li krystal za dané teploty v parách látky o daném tlaku, systém spěje k termodynamické rovnováze, kdy se pomocí difuze koncentrace komponent uvnitř a vně krystalu vyrovnává. Termodynamická rovnováha je definovaná teplotou a parciálním tlakem jedné z komponent. [15] Čas potřebný k dosažení termodynamické rovnováhy je dán difuzní rychlostí difundovaných částic. Jelikož je tato rychlost závislá na teplotě a tlaku, lze vhodnou volbou těchto parametrů přímo ovlivňovat koncentraci defektů v materiálu. Při následném zvolném zchlazení si krystal uchová svou novou strukturu a vlastnosti.

V rámci našeho experimentu byly žihány 3 vzorky ve dvou kolech za stejných podmínek, kdy jsme se snažili replikovat experiment. Vzorky jsme umístili na konec evakuované ($p \sim 1 \times 10^{-6}$) křemenné ampule. Pro žihání jsme použili zinek o čistotě 6N, který jsme umístili na druhý konec ampule. Ampuli jsme vložili do dvou zónové pece, a tím byl vytvořen teplotní gradient, kdy na teplejším konci s teplotou T_s byl vzorek. Vzhledem k tomu, že plyn kondenzuje v nejnchladnějším místě systému, definujeme parciální tlak zinku p_{Zn} teplotou T_{Zn} vztahem [18]

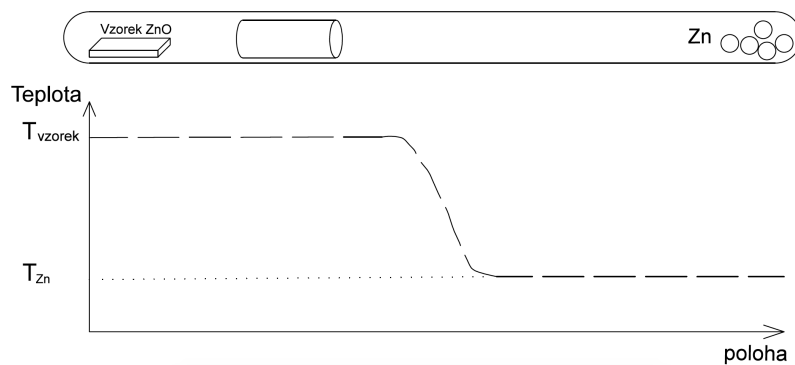
$$\log(P_{Zn}) = \left(-\frac{6224}{T_{Zn}} + 8.096\right)[Torr] \quad (2.3)$$

kde však musíme mít na paměti, že daná hodnota se může lišit v závislosti na experimentálních podmínkách, čistotě zinku atd. [18]

Experimentální uspořádání je na obrázku 2.5. Parametry žihání jsou shrnuty v tabulce 2.1

Tabulka 2.1: Parametry žíhání vzorků

žíhané vzorky	$t[h]$	$T_s[K]$	T_{Zn}	$p_{Zn}[Pa]$
10A	120	975	776	158.5
11B, 10C	110	972	804	301.0



Obrázek 2.5: Schematické znázornění ampule umístěné v dvouzónové peci

2.4 Příprava vzorku pro měření

2.4.1 Povrchová úprava

Povrch vzorku je považován za jednu z poruch materiálu a má značně jiné vlastnosti než vlastní materiál. Pro měření je proto důležité tyto povrchové vlastnosti co nejvíce eliminovat. Nezbytné je očistit krystal od případných nečistot a zajistit tím kvalitní kontakt kov - polovodič. Pro opracování jsme zvolili jemné **broušení** a jako brusný materiál Korund s hrubostí 304. V druhé fázi jsme materiál **leptali** 20% roztokem H_2O_2 a to po dobu 3h. Peroxid vodíku se ukazuje jako ideální prostředek pro leptání ZnO[14], má lineární a pomalé tempo leptání povrchu, množství odleptaného materiálu se dá tudíž velmi dobře kontrolovat a narozdíl od kyselin není tak agresivní, jako je například HCl. Dle rychlostí leptání publikovaných v článku [14] jsme odleptali za 3h cca 250nm materiálu.

2.4.2 Kontaktování

Hlavním požadavkem pro kontakty je jejich ohmický charakter, tzn. lineární voltamperová charakteristika kontaktu. Druhým požadavkem je jejich stálost a mechanická odolnost, aby vydržely proces měření v rozsahu teplot 77K - 450K. Pro vytvoření kontaktů bylo vyzkoušeno několik postupů:

Napařování: Vzorek jsme nejprve zamaskovali fotorezistem. Místa, kde měly být umístěny kontakty zůstala odhalena (viz obrázek 2.1), na vzorek jsme poté napařili kovové kontakty a vyzkoušeli dva vybrané kovy: indium a zlato. Tyto kovy byly zvoleny, protože nedifundují do materiálů. Zlato má perfektní teplotní stálost, indium se však taví již při 450K. Voltamperové charakteristiky jsou shrnuty v grafech na obrázku 3.1. Přestože jsme byli limitováni teplotou tání India, nakonec jsme tento materiál použili z důvodu dobré reprodukovatelnosti měření dané ohmickým charakterem kontaktů. K takto připraveným kontaktům jsme pomocí stříbrné pasty na alkoholové bázi lepili stříbrné drátky o průměru 0.05mm.

Pájení: V případě, kdy jsme se pokoušeli pájet indiové kontakty přímo na vzorek, jsme nedosáhli požadované mechanické odolnosti.

Lepení: Stříbrnou pastou není možné lepit drátky přímo ke vzorku, protože nedochází k vytvoření elektrického kontaktu. Tento postup byl ověřen.

3. Výsledky měření a diskuze

V rámci bakalářské práce byly charakterizovány krystaly s Wurtzitovou krystalovou strukturou. Používali jsme krystaly s orientací (0001). Základní parametry ZnO s touto strukturou jsou shrnuty v tabulce 1.1. Naše krystaly byly připraveny hydrotermální metodou a byly dodány výrobcem MaTeck v podobě destiček o rozměrech $(10 \times 10 \times 1) \text{mm}^3$. Bližší podrobnosti přípravy bohužel nemáme k dispozici. Tato metoda růstu není považována za ideální z toho důvodu, že se do krystalů mohou dostávat nečistoty.

3.1 Elektrické vlastnosti

Elektricky jsme charakterizovali tři vzorky ZnO, dva z nich byly následně žíhány a porovnávali jsme jejich vlastnosti před a po žíhání. K měření jsme použili šesti bodovou metodu popsanou v kapitole 2.1. Vyzkoušeli jsme také metodu Van der Pawua, ale shledali ji jako nevhodnou. Hlavními nevýhodami jsou větší rozměry vzorku (10x10mm), vzorky obsahovaly více defektů a metoda nedosahuje přesnosti 6 bodové metody [17]. Při měření do nízkých teplot navíc velmi často dochází od určité teploty k nefunkčnosti jednotlivých kontaktů, pokud měříme pomocí šesti bodové metody a přestane nám fungovat jedna napěťová kombinace, můžeme stále pokračovat v měření pomocí druhé kombinace, zatímco u Van der Pauwa musíme měření kompletně opakovat. Stanovili jsme měrnou elektrickou vodivost σ , koncentraci nosičů náboje n a jejich pohyblivost μ , Fermiho mez E_F , koncentraci donorů N_{D2} pro hlubší hladinu a kompenzační poměr $\frac{N_A}{N_{D1}}$ pro mělkou hladinu. Určili jsme také polohy aktivační energie E_{D1} a E_{D2} . Základní elektrické vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 3.1. Polohy energetických hladin a koncentrace v tabulce 3.2.

Voltamperová charakteristika kontaktů

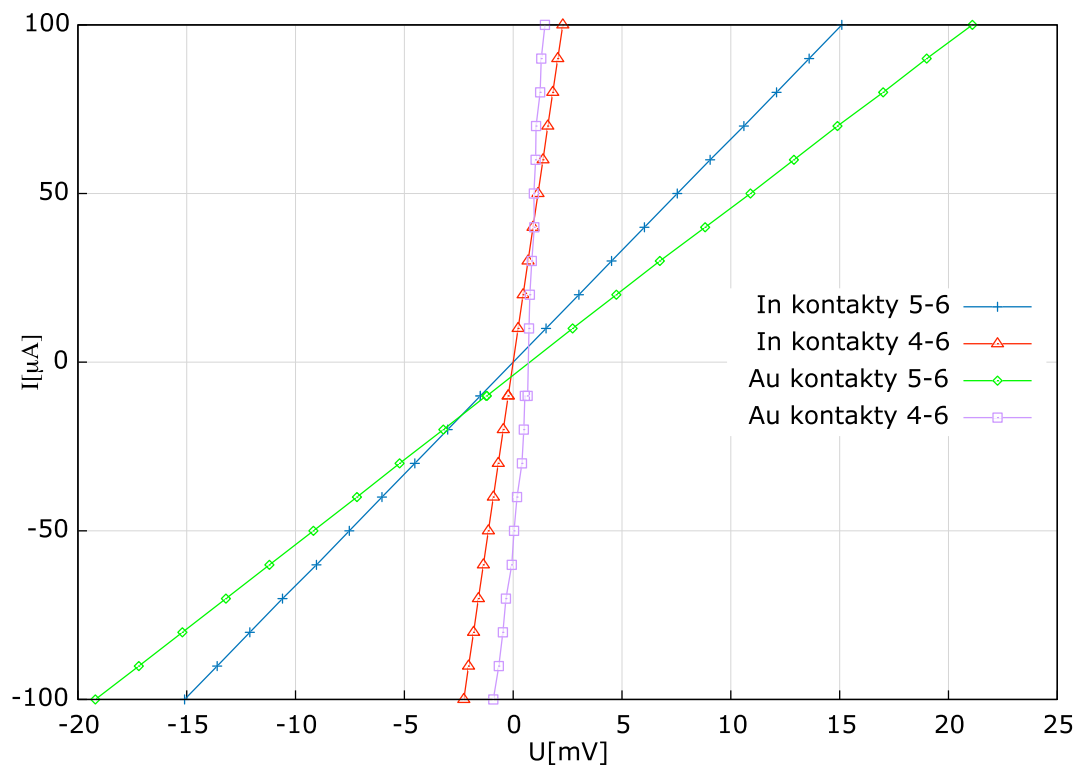
Vybrali jsme vhodný kontaktní materiál pro elektrická měření. Proměřili jsme voltamperové charakteristiky zlata a india, dvou materiálů, které připadali po úvodní selekci v úvahu. Měření jsme prováděli čtyřbodovou metodou, kdy kontakty 1-2 tekly proudem a měřili jsme napětí na kontaktech 4-6 a 5-6, viz obrázek 2.1). Porovnání V-A charakteristik je zobrazeno v grafu 3.1.

Z grafu 3.1 je vidět ohmický charakter In kontaktů, V-A charakteristika má lineární charakter a prochází počátkem. V kontrastu se závislostí zlatých kontaktů, kdy zlato vytvořilo na vzorku kontaktní potenciál, proto závislost neprochází počátkem a není lineární.

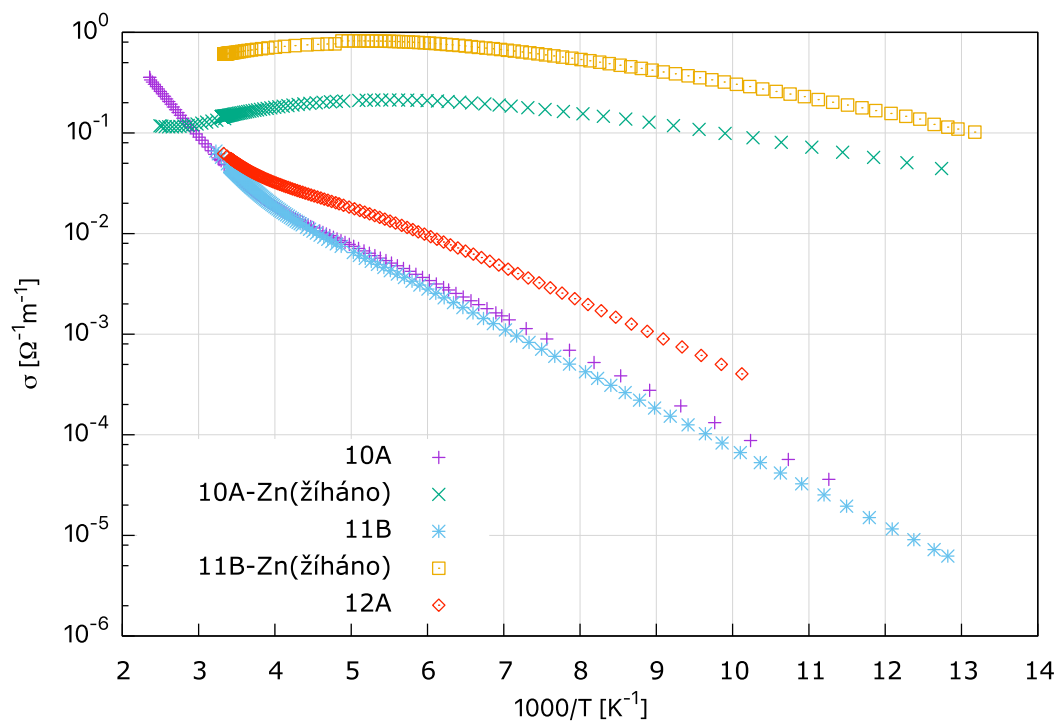
Vodivost

Teplotní závislost elektrické vodivosti v intervalu teplot 77-400K pro žíhané a nežíhané vzorky, je ukázána na obrázku 3.2. Z obrázku je vidět, že žíháním ZnO

v parách Zn se vodivost ZnO zvyšuje. Zlom v závislostech je daný příspěvkem z různých donorových hladin a je spjat s jejich aktivační energií [19].



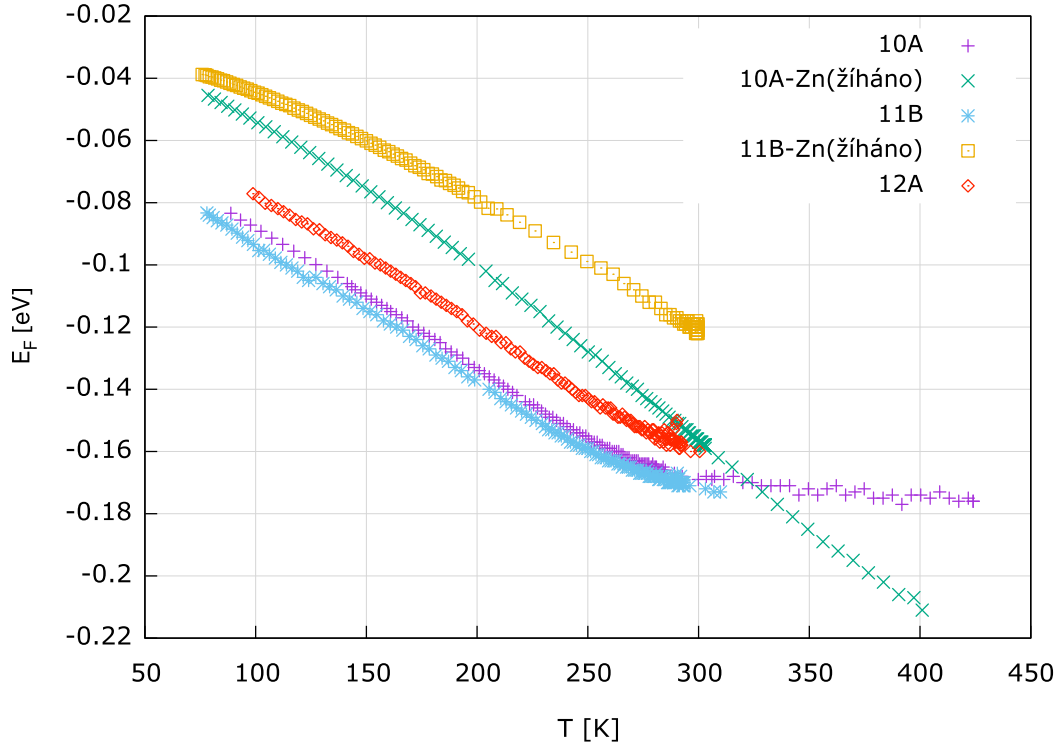
Obrázek 3.1: Porovnání voltampérové charakteristiky zlatých a indiových kontaktů, kde čísla x-y znamenají jednotlivé kombinace kontaktů tak, jak jsou znázorněny na obrázku 2.1



Obrázek 3.2: Vodivost vzorků ZnO před a po žihání v rozmezí teplot 77K - 400K

Fermiho mez

Za použití vztahu 1.17 jsme pak určili polohu Fermiho meze v závislosti na teplotě, graf 3.3. Je vidět vysycení donorové hladiny v případě nežíhaného vzorku 10A, zatímco žíhaný vzorek 10A-Zn má lineární průběh a k vysycení hladiny nedochází, což je způsobené dominantním donorem o jiné aktivační energii.



Obrázek 3.3: Fermiho mez vzorků ZnO před a po žíhání v rozmezí teplot 77K - 400K

Koncentrace nosičů a určení parametrů daného polovodiče

Na obrázkách 3.4 - 3.6 je vyneseno logaritmus koncentrace n v závislosti na $1000/T$. Za použití rovnice neutrality 1.15, vztahů pro koncentraci nosičů mělčí hladiny 1.16 a uvážením korekce pro teplotní závislost převzatou z [2] použijeme pro fitování hladiny nižší energii vztah

$$\ln\left(\frac{n}{T^{3/2}}\right) = \frac{E_D}{k_B} \frac{1}{T} + \ln\left[\left(N_C\right)^{3/2} \frac{N_D - N_A}{N_A}\right] \quad (3.1)$$

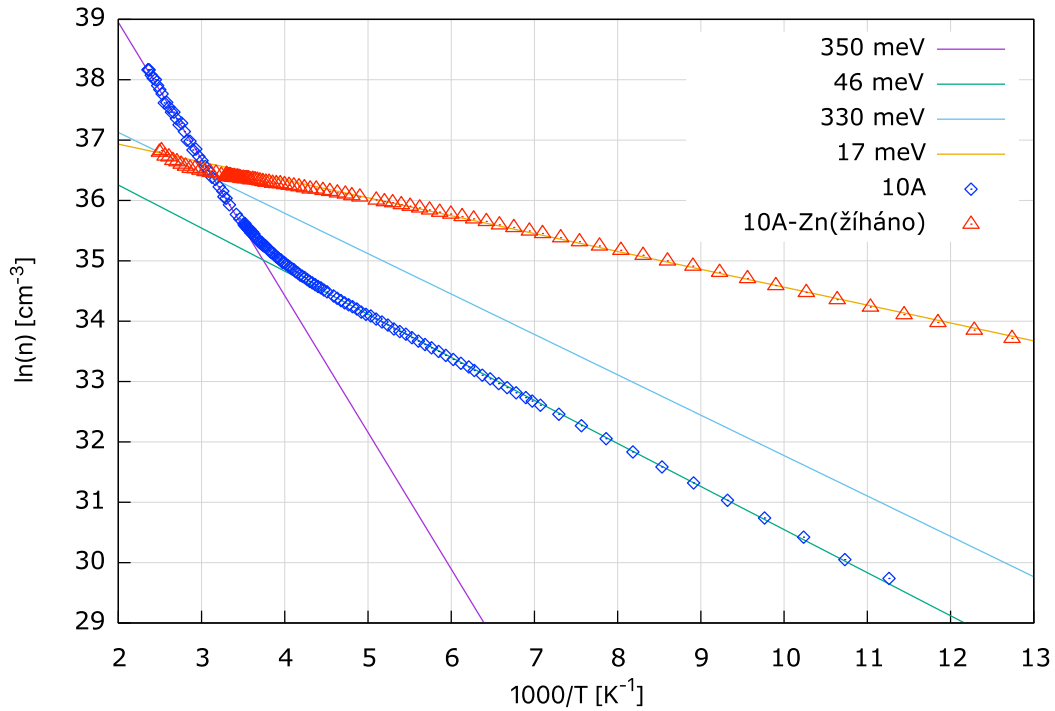
a pro fitování hladiny o vyšší energii pak z rovnice neutrality 1.18 vyplývá

$$\ln\left(\frac{n}{T^{3/2}}\right) = \frac{E_D}{2k_B} \frac{1}{T} + \ln\left[\left(\frac{N_C N_D}{2}\right)^{1/2}\right] \quad (3.2)$$

V grafech se vyskytuje několik zlomů. Ty odpovídají rozdílným aktivačním energiím hladin tak, jak je uvedeno na obrázku 1.2, E_{D1} mělčích donorů před žíháním se pohybuje v rozmezí 40-50meV. E_{D3} hlubších donorů před žíháním je u vzorků 10A a 11B 350meV a 360meV a u vzorku 12 je na úrovni 300eV.

Po žíhání celková koncentrace elektronů při teplotě 300K vzrostla, viz tabulka 3.1, vytvořili jsme novou hladinu E_{D2} dominantních donorů o 17(20)meV a E_{D3} klesal na 330meV.

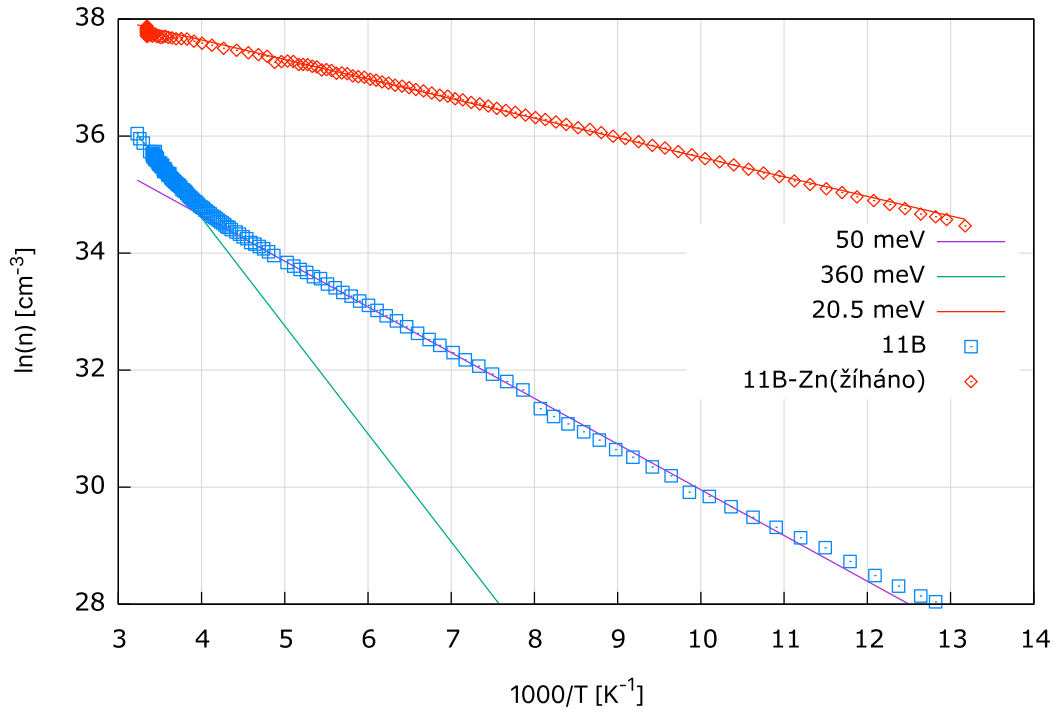
Z grafu 3.7 je vidět snížení rozptylu na ionizovaných příměsích, kdy pohyblivost v nízkých teplotách vzrostla. Ve vyšších teplotách se pak projevuje rozptyl na kmitech mříže tak, jak je popsáno v kapitole 1.1.2.



Obrázek 3.4: Koncentrace nosičů ve vzorku 10A, porovnání před a po žíhání, fitování aktivačních energií donorových hladin

Tabulka 3.1: Elektrické vlastnosti ZnO při teplotě 300K

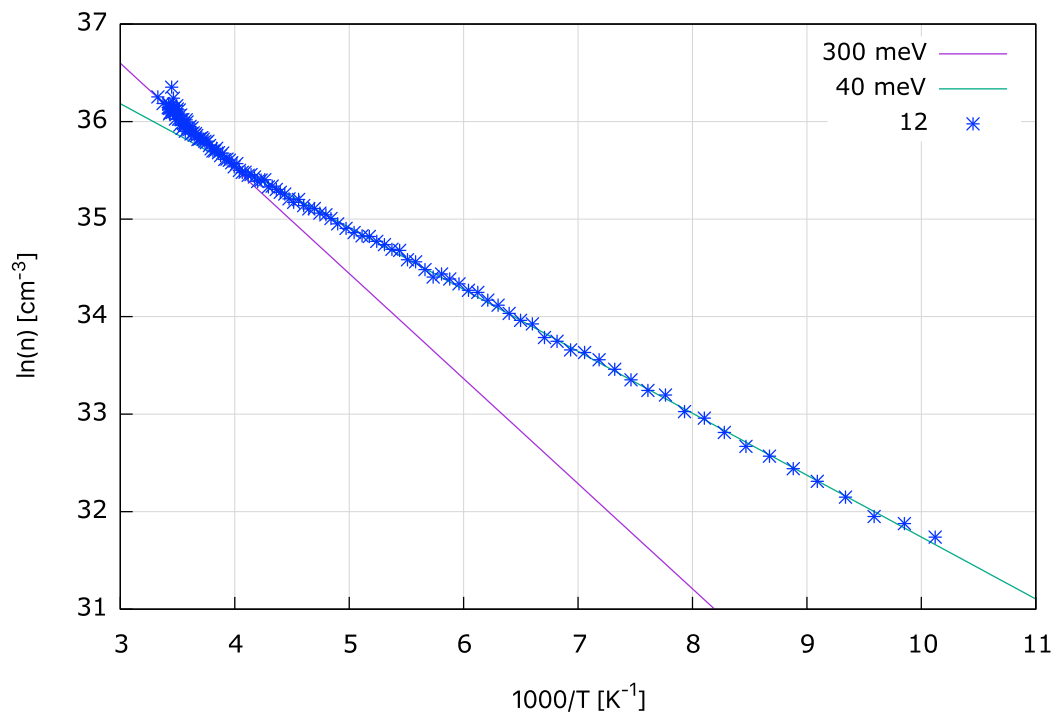
Vzorek	žíháno	vodivost σ [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	Hallova pohyblivost μ_h [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	koncentrace e^- n [cm^{-3}]	typ
10A	Ne	4.84E-02	1.83E+03	4.01E+15	N
10A - Zn	Ano	6.08E-01	1.62E+02	2.76E+16	N
11B	Ne	5.73E-02	1.08E+02	4.50E+15	N
11B - Zn	Ano	1.47E-01	1.68E+02	6.42E+15	N
12	Ne	6.24E-2	7.76E+01	5.92E+15	N



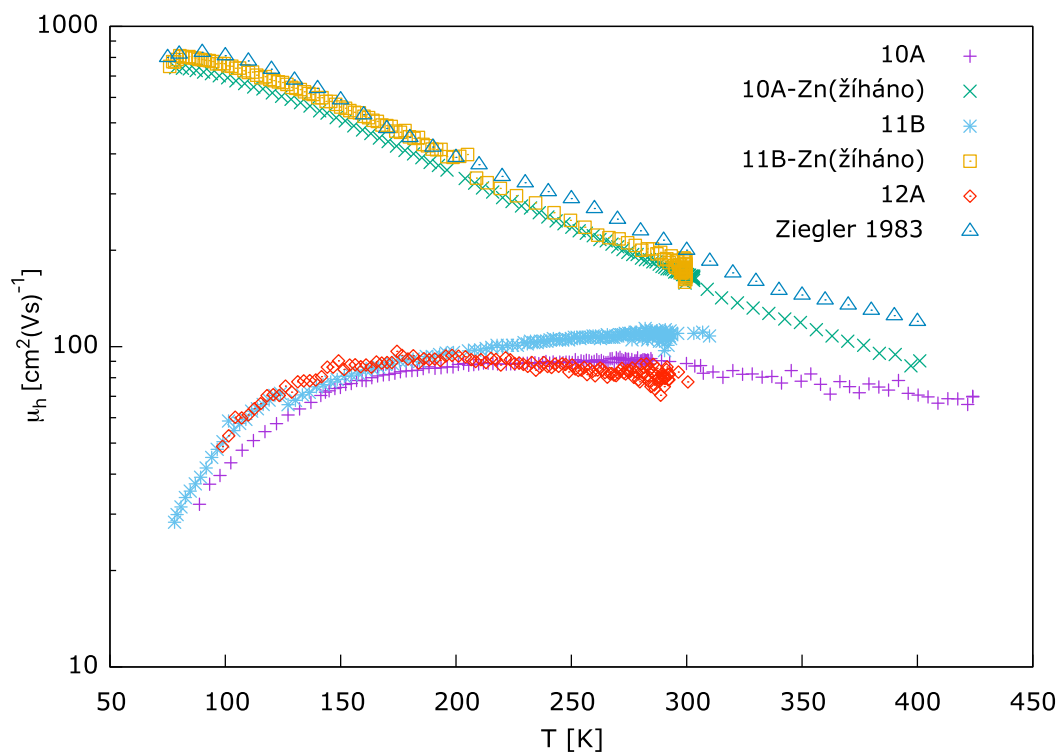
Obrázek 3.5: Koncentrace nosičů ve vzorku 11B, porovnání před a po žihání, fitování aktivačních energií donorových hladin

Tabulka 3.2: Poloha energetických hladin v ZnO a koncentrace donorů při teplotě 300K, E_F - Fermiho energie E_{D1} - aktivační energie mělčí hladiny E_{D2} - aktivační energie hlubší hladiny $\frac{N_A}{N_{D1}}$ - kompenzační poměr akceptorů vůči koncentraci donorů z mělčí hladiny N_{D2} - Koncentrace donorů druhé hladiny

vzorek	žiháno	E_F [meV]	E_{D1} [meV] V_o	E_{D2} [meV] Li, Al, Ga_{Zn}	E_{D3} [meV] O_{Zn}	$\frac{N_A}{N_{D1,2}}$	N_{D3} [cm ⁻³]
10A	Ne	169	-	46	350	0.989	8E+18
10A - Zn	Ano	119	17	-	330	0.978	1.5E+17
11B	Ne	173	-	50	360	0.989	8E+18
11B - Zn	Ano	157	20	-	-	0.913	-
12	Ne	160	-	40	300	0.983	1.1E+18



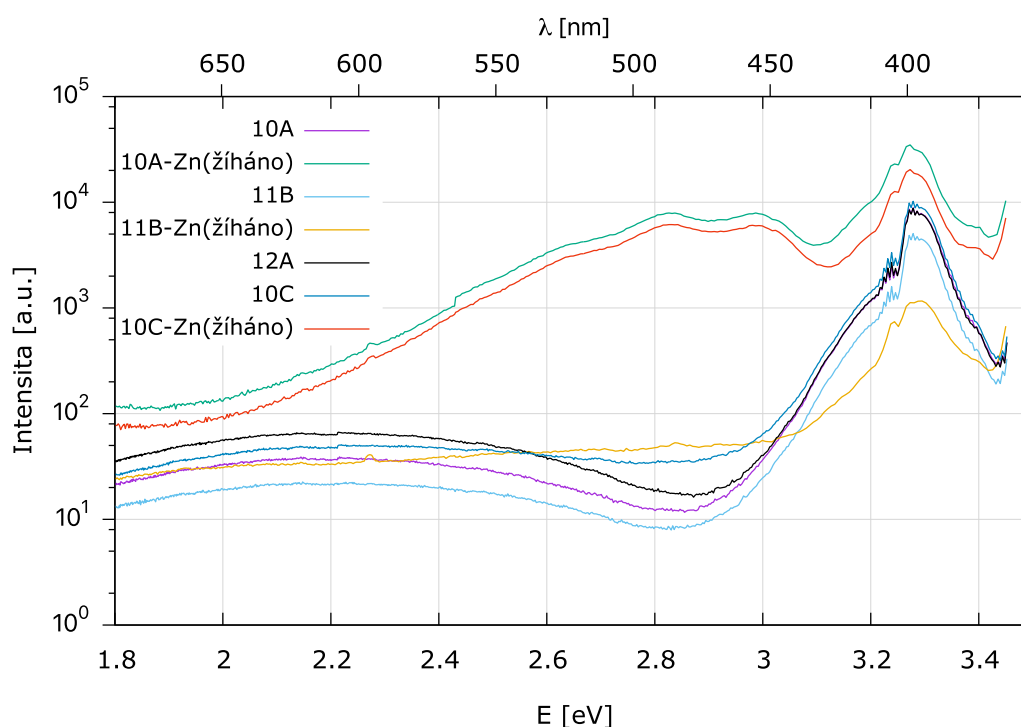
Obrázek 3.6: Koncentrace nosičů ve vzorku 12, fitování aktivační energie donoro- vých hladin



Obrázek 3.7: Hallova pohyblivost vzorků ZnO před a po žihání v rozmezí teplot 77K - 400K, teoretická hodnota byla převzata z článku [21]

3.2 Fotoluminiscence

Provedli jsme také měření fotoluminiscence vzorků, z grafu 3.8 je vidět, že vzorky před žíháním mají maximum luminiscence v 3.29eV, což odpovídá záření z oblasti šířky zakázaného pásu tzv. oblast volných a vázaných excitonů. V druhé části spektra se v oblasti okolo 2.3eV nachází široký pás tzv. "zelené" luminiscence (GL), jak popisuje J. Čížek [20], je způsobena deexcitací elektronů z vodivostního pásu do oblasti hladiny akceptorů na úrovni vakancích po zinku - V_{Zn} . Po žíhání se intenzita záření v této oblasti zvýšila pětkrát, a vytvořil se nový široký fotoluminiscenční pás s maximem energie 2.8-3.2eV, tato luminiscence už není tedy spojena s V_{Zn} a jedná se o nový defekt, v souladu s [20]. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.3.



Obrázek 3.8: Hallova pohyblivost vzorků ZnO před a po žíhání v rozmezí teplot 77K - 400K, teoretická hodnota byla převzata z článku [21]

3.3 Diskuze

Ačkoliv se monokrystaly ZnO zkoumají již několik desetiletí, doposud nejsou s jistotou známy typy dominantních bodových defektů, ani jejich energetické hladiny. V literatuře jsou mnohdy uvedeny protichůdné informace. Toto je možné ilustrovat na pokusu o vysvětlení širokého pásu dominantní zelené fotoluminiscence (GL), vyskytující se u všech krystalů [22]. Někteří autoři vysvětlují vznik GL přítomností vakancí po kyslíku V_O , jiní přítomností antisite defektu O_{Zn} , nebo vakance po zinku V_{Zn} , Zn intersticiálu nebo intrinzických defektů, jako je měď.

Tabulka 3.3: Fotoluminiscence krystalů ZnO

Vzorky	Emise z valenčního pásu $E_1 = 3.28 \text{ eV}$ Intenzita a.u.	Zelená emise $E_2 = 2.25 \text{ eV}$ Intenzita a.u.	Posuv po žíhání $E_3 = 2.85 \text{ eV}$ Intenzita a.u.
10A	8300	37	-
10A-Zn	34900	-	7800
11B	4700	21	-
11B-Zn	1160	-	Anomální
10C	7700	50	6100
10C-Zn	18800	-	-
12	8200	66	-
Čížek [20]	max 3.2eV	max 2.25eV	-
Čížek-Zn [20] 1273K - 12h	max 3.3eV	-	max 2.5eV

Jako další velká otázka se jeví vliv vodíku v krystalech ZnO, jak popisuje J.Čížek [20] ve své práci, vodík se hromadí kolem určitých defektů a ovlivňuje tak jejich potenciál. Proto pravděpodobně existují natolik protichůdné výsledky, protože složení krystalu se mění vzorek od vzorku.

Z výše uvedeného je vidět, jak je obtížné přesně určit energetickou strukturu defektů v krystalech ZnO. Z měření našich teplotních závislostí elektrických vlastností můžeme usuzovat, že v našich monokrystalech dodaných firmou Ma-Teck jsou dominantní dva mělké donory. Mělký donor s energií okolo 20meV může být vakance po kyslíku V_O [21, 13] a hlubší donor s energií okolo 45meV může být substituční atom (Li, Al, Ga) ve vakanci po Zn [13, 12, 11, 20]. Mělké donory jsou výrazně kompenzovány cizím akceptorem, takže hladina 20 meV je vyprázdněná a poloha Fermiho energie je určena hladinou hlubšího donoru s energií kolem 45 meV. I tato hladina je silně kompenzovaná. Důsledkem výrazné kompenzace je i relativně vysoká teplota, při které dochází k uvolnění zbylých elektronů z této hladiny do vodivostního pásu. Vysycení hladiny 45meV a počátek saturace je u vzorků 10A a 11B zřetelný při teplotě nad 200K. Jelikož při teplotě nad 250K je vysycení překryto aktivací z hluboké hladiny 350 meV, nedá se přesně určit koncentrace těchto donorů. Nicméně kompenzační poměr určený z teplotně aktivované části teplotní závislosti je stanoven s velkou přesností. Přiřazení hluboké hladiny s energií cca 350meV není jednoznačné, např. Look[12] přiřazuje podobnou hladinu antisite donoru O_{Zn} - atom kyslíku na místě zinku. Po žíhání v zinku se Zn vakance zaplní a dojde k vytlačení substitučních atomů, které vydifundují na povrch a krystal se vyčistí. Snížením koncentrace substitučních donorů zmizí energetická hladina 45 meV a současně se sníží o přibližně stejnou hodnotu koncentrace akceptorů. Tím se mírně zaplní hladina 20 meV, kterou měříme. Kompenzace je nadále vysoká a vyprázdnění hladiny je i u temperovaných vzorků pouze slabě patrné. Na vyčištění vzorku ukazuje fakt, že pohyblivost po žíhání významně vzrostla. Stejně hodnoty pohyblivosti bylo dosaženo po žíhání za podobných podmínek v práci [21]. Dále je tento fakt podpořen měřením fotoluminiscence na obrázku 3.8 a tabulky 3.3, kde se po žíhání zvýšil signál v oblasti vázaných a volných excitonů (3.2-3.4eV), což ukazuje na vyčištění materiálu.

Zároveň je vidět, že se vytvořil silný široký fotoluminisenční pás s maximem okolo 2.9eV, který naznačuje vytvoření nového defektu spojeného zřejmě s kyslíkovou vakancí.

V grafu 3.8 vidíme anomální chování vzorku 11B-Zn, žíhaného společně se vzorkem 10C-Zn. I přes identické podmínky experimentu vykazuje vzorek 11B-Zn jiné luminiscenční spektrum. Pravděpodobně zde nedošlo k vytvoření kyslíkových defektů.

Závěr

V krystalu ZnO před žiháním jsme určili hlubší hladinu defektů E_{D3} jako 350eV, 360eV, 300eV je způsobena defektem O_{Zn} a hladinu mělčí E_{D2} jako 46eV, 50eV, 40eV ta je způsobena substitučním atomem Li, Al, Ga. Po žihání jsme vytvořili nový defekt V_O o energetické hladině $E_{D1} = 17\text{eV}$, 20eV. Žiháním jsme krystaly vyčistili, a zvýšili pohyblivost nosičů.

Změřili jsme fotoluminescenci, energie záření způsobená přechodem z vodivostního pásu do valenčního je 3.28eV. Pozorovali jsme zelenou luminiscenci s maximem o energii 2.25eV. Po žihání se vytvořil nový široký fotoluminiscenční pás s maximem o energii 2.85eV.

V dalším výzkumu se zaměříme na identifikování defektů způsobující danou luminiscenci. Budeme žihat ZnO v různých plynech a při různých teplotách a proměříme změny elektrických vlastností v průběhu žihání.

Pro další charakteristiku vzorků je potřeba znát jejich přesné složení, proto provedeme hmotnostní spektroskopii.

Literatura

- [1] B. SEDLÁK, I. ŠTOLL. *Elektrina a magnetismus*. Karolinum, 2015. ISBN 9-788024-621982
- [2] BELAS Eduard. *Transportní vlastnosti polovodičů 2* (červen 2016)
http://fu.mff.cuni.cz/semicond/media/files/courses/Prakt_TransVlastPol2_5e2V7Kh.pdf
- [3] H.FRANK *Fyzika a technika polovodičů*. SNTL, 1990 ISBN 80-03-00401-2
- [4] J. REICHL, M. VŠETIČKA, *Encyklopedie fyziky - Příměsové polovodiče*
<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/263-primesove-polovodice>, cit. květen 2016
- [5] M. OSHIKIRI, Y. IMANAKA, F. ARYASETIAWAN, G. KIDO *Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory..* Physica B: Condensed Matter, (2001), 298(1-4), 472-476
- [6] A. JANOTTI CH. VAN DE WALLE *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor* Reports on Progress in Physics, (2009), 72
- [7] T. SEKIGUCHI, S. MIYASHITA, K. OBARA, T. SHISHIDO, N. SAKAGAMI. *Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization.* Journal of Crystal Growth, (2000), 214/215, 72-76
- [8] CH. JAGADISH, S. PEARTON *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.* nakladateství ELSEVIER, 2006. ISBN 0-201-52983-1.
- [9] K. TAKAHASHI, A. YOSHIKAWA. *Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices.* Berlin: Springer, 2007. ISBN 9783540472353.
- [10] A. JANOTTI CH. VAN DE WALLE. *Native Point Defects and Doping in ZnO.* Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications cit. červen 2016
<http://doi.wiley.com/10.1002/9781119991038.ch5>
- [11] D. LOOK *Progress in ZnO materials and devices* Journal of Electronic Materials (2006), 35, 1299-1305
- [12] D. LOOK *Recent advances in ZnO materials and devices.* Materials Science and Engineering: B, (2006), 80, 383–387
- [13] K.I. HAGEMARK, L.C. CHACKA *Electrical transport properties of Zn doped ZnO.* Journal of Solid State Chemistry, (1975), 15, 3, 261-270
- [14] Y. WANG, T. WU. *Well-controlled wet etching of ZnO films using hydrogen peroxide solution.* Applied Surface Science, (2014), 292, 34-38

- [15] L.SEDIVI. *Difuze přirozených defektů a příměsí v CdTe/CdZnTe*: Diplomová práce.
Praha: Karlova Univerzita, Matematicko-Fyzikální Fakulta, (2012)
- [16] P. A. RODNYI AND I. V. KHODYUK *Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide*. OPTICS AND SPECTROSCOPY Vol. 111 No 5 2011 PP. 776-785
- [17] E. BELAS. *Studijní text k praktiku*
<http://fu.mff.cuni.cz/semicond/people/downloads/> cit. květen 2016
- [18] KASH LAB *Calculation of Zinc Pressure Case Western Reserve University*,
http://openwetware.org/images/e/e9/Zn_pressurecalc.pdf, cit. červenec 2016
- [19] CH-CH. LIEN, CH-Y. WU, Z.-Q. LI, J.-J. LIN *Electrical conduction processes in ZnO in a wide temperature range 20–500 K* Journal of Applied Physics, (2011), 110
- [20] CH-CH. LIEN, CH-Y. WU, Z.-Q. LI, J.-J. LIN *Origin of green luminescence in hydrothermally grown ZnO single crystals* Applied Physics Letters, (2015), 106
- [21] E. ZIEGLER, A. HEINRICH, H. OPPERMAN, G. STOVER *Electrical Properties of ZnO Single Crystals Annealed in a Zinc Atmosphere* Crystal Res. and Technology (1983), 18
- [22] B. ORSETH, T. MOE, B. G. SVENSSON, *Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO* Applied Physics Letters (2006), 89

Seznam obrázků

1.1	Zjednodušený pásový model příměsového polovodiče typu N a typu P při teplotě $T > 0$. Kde N_D a N_A je koncentrace donorů a akceptorů, E_C značíme energetickou hladinu vodivostního pásu, E_V pásu valenčního, E_D a E_A jsou aktivační energie donorů a akceptorů a E_g je energie vyjadřující šířku zakázaného pásu. Podle toho, jestli je v látce více akceptorů ($N_A > N_D$) nebo více donorů ($N_D > N_A$), dělíme polovodiče na typ P či N. Tento obrázek byl převzat z [2].	4
1.2	Teplotní závislost koncentrace elektronů. Převzato z [2]	7
1.3	Závislost Fermiho meze na teplotě pro kompenzovaný polovodič. Převzato z [3], energie E je zde značena písmenem W	7
1.4	Diagram průběhu pohyblivost nosičů v závislosti na teplotě. Převzato z [3]	7
1.5	Polymorfy krystalů ZnO a) Kubická struktura b) Diamantová struktura c) Wurtzitova struktura, převzato z [8]	9
1.6	Znázornění defektů v krystalové mříži ZnO.	11
2.1	Měření Hallova jevu šestibodovou metodou, obrázek je nakreslen v poměru, napařené kontakty jsou vyznačeny čerchovaně	12
2.2	Měření Hallova jevu metodou Van der Pauwa, obrázek byl převzat z [15]	13
2.3	Schematické zapojení aparatury pro měření Hallova jevu	13
2.4	Schematické zapojení aparatury pro měření fotoluminiscence.	14
2.5	Schematické znázornění ampule umístěné v dvouzónové peci	15
3.1	Porovnání voltampérové charakteristiky zlatých a indiových kontaktů, kde čísla x-y znamenají jednotlivé kombinace kontaktů tak, jak jsou znázorněny na obrázku 2.1	18
3.2	Vodivost vzorků ZnO před a po žíhání v rozmezí teplot 77K - 400K	19
3.3	Fermiho mez vzorků ZnO před a po žíhání v rozmezí teplot 77K - 400K	20
3.4	Koncentrace nosičů ve vzorku 10A, porovnání před a po žíhání, fitování aktivačních energií donorových hladin	21
3.5	Koncentrace nosičů ve vzorku 11B, porovnání před a po žíhání, fitování aktivačních energií donorových hladin	22
3.6	Koncentrace nosičů ve vzorku 12, fitování aktivační energie donorových hladin	23
3.7	Hallova pohyblivost vzorků ZnO před a po žíhání v rozmezí teplot 77K - 400K, teoretická hodnota byla převzata z článku [21]	23
3.8	Hallova pohyblivost vzorků ZnO před a po žíhání v rozmezí teplot 77K - 400K, teoretická hodnota byla převzata z článku [21]	24

Seznam tabulek

1.1	Základní parametry ZnO s wurtzitovou strukturou [9]	9
1.2	Základní parametry standartních bodových defektů ZnO	11
2.1	Parametry žíhání vzorků	15
3.1	Elektrické vlastnosti ZnO při teplotě 300K	21
3.2	Poloha energetických hladin v ZnO a koncentrace donorů při teplotě 300K, E_F - Fermiho energie E_{D1} - aktivační energie mělčí hladiny E_{D2} - aktivační energie hlubší hladiny $\frac{N_A}{N_{D1}}$ - kompenzační poměr akceptorů vůči koncentraci donorů z mělčí hladiny N_{D2} - Koncentrace donorů druhé hladiny	22
3.3	Fotoluminiscence krystalů ZnO	25