



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
I FIZYKI TECHNICZNEJ
ZAKŁAD SPEKTROSKOPII OPTYCZNEJ



ROZPRAWA DOKTORSKA
WYTWARZANIE I CHARAKTERYZACJA
STRUKTUR NA BAZIE TLENKU CYNKU
DO ZASTOSOWAŃ W ELEKTRONICE

Ewelina Nowak

Promotor:
dr hab. Mirosław Szybowicz,
profesor PP

Poznań, 2023

Podziękowania

Na powstanie i ostateczny kształt mojej pracy miało wpływ wiele osób, którym w tym miejscu chciałabym podziękować.

Jako pierwszemu dziękuję mojemu promotorowi, dr hab. Mirosławowi Szybowiczowi, prof. PP za całą przekazaną wiedzę przez wszystkie etapy studiów, wszelką pomoc oraz wyrazy wsparcia w najbardziej kryzysowych sytuacjach.

Szczególne podziękowania przekazuję dr hab. inż. Wojciechowi Koczorowskiemu i dr hab. inż. Andrzejowi Miklaszewskiemu za pomoc w badaniach oraz ogromne wsparcie merytoryczne.

Chciałabym podziękować opiekunowi mojego stażu zagranicznego, dr Klausowi Irmscherowi za ogromną dawkę wiedzy i motywowanie do nieustannej pracy oraz dr Detlevowi Schulzowi, który wyhodował badane w pracy kryształy.

Badania nie mogłyby się odbyć bez ogromnej pomocy ze strony kolegów z Wydziału. W związku z tym pragnę podziękować za godziny poświęcone na wspólne badania mgr inż. Alicji Stachowiak, mgr inż. Darii Piechowiak, mgr inż. Edycie Chłopockiej, dr inż. Semirowi El-Ahmar oraz mgr inż. Janowi Raczyńskiemu.

Na całokształt pracy wpływ miały również osoby, z którymi w trakcie badań narodziła się międzyuczelniana współpraca badawcza. W związku z tym, w tym miejscu chciałabym podziękować dr Markowi Trzcieskiemu, dr inż. Michałowi Makowskiemu, mgr inż. Przemysławowi Sędzickiemu oraz dr hab. Beacie Derkowskiej-Zielińskiej.

Osobne, podziękowania składałam rodzicom i wszystkim bliskim osobom, które przez ostatnie lata wspierały mnie duchowo i nie pozwalały zapomnieć o tym, że nie samą nauką człowiek żyje.

Spis treści

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Wprowadzenie | 7 |
| 1.1 | Motywacja | 7 |
| 1.2 | Półprzewodniki z szeroką przerwą energetyczną | 8 |
| 1.2.1 | Właściwości optyczne WBGS | 10 |
| 1.2.2 | Właściwości elektryczne | 12 |
| 1.2.3 | Właściwości ferromagnetyczne | 14 |
| 1.2.4 | Możliwości aplikacyjne | 14 |
| 1.3 | Tlenek cynku | 15 |
| 1.3.1 | Właściwości strukturalne | 18 |
| 1.3.2 | Dynamika sieci krystalicznej | 24 |
| 1.3.3 | Właściwości optyczne i elektryczne | 29 |
| 1.3.4 | Najpopularniejsze metody wytwarzania struktur na ba- zie ZnO | 35 |
| 1.3.5 | Domieszkowanie ZnO a właściwości materiałowe | 39 |
| 2 | Metodyka pracy | 47 |
| 2.1 | Wybór materiałów | 47 |
| 2.2 | Wytwarzanie materiałów użytych w badaniach | 48 |
| 2.2.1 | Kryształy objętościowe | 48 |
| 2.2.2 | Hodowanie warstw metodą zol-żel | 50 |
| 2.3 | Metodyka badań właściwości materiałów | 52 |
| 2.3.1 | Badania topografii i mikrostruktury próbek | 52 |
| 2.3.2 | Badania nad składem chemicznym próbek | 53 |
| 2.3.3 | Badania strukturalne | 53 |
| 2.3.4 | Badania właściwości optycznych i scyntylacyjnych | 54 |
| 3 | Badania i ich analiza | 55 |
| 3.1 | Kryształy ZnO hodowane metodą Bridgmana | 55 |
| 3.1.1 | Analiza strukturalna badanych kryształów | 55 |
| 3.1.2 | Właściwości optyczne kryształów objętościowych ZnO | 64 |
| 3.2 | Warstwy ZnO wytwarzane metodą zol-żel | 67 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.2.1 | Wybór substratów reakcji | 67 |
| 3.2.2 | Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości warstw ZnO | 87 |
| 3.2.3 | Wytwarzanie próbek na podłożu krystalicznym | 122 |
| 3.3 | Wpływ domieszki miedzi na właściwości fizyczne | 135 |
| 3.3.1 | Analiza strukturalna próbek | 137 |
| 3.3.2 | Wpływ temperatury na parametry strukturalne | 142 |
| 3.3.3 | Spektroskopia UV-Vis | 147 |
| 3.3.4 | Dyskusja i podsumowanie | 150 |
| 4 | Podsumowanie | 153 |

Rozdział 1

Wprowadzenie

1.1 Motywacja

Od kilkudziesięciu lat obserwuje się przyspieszające zmiany cywilizacyjne, których bezpośrednią przyczyną jest gigantyczny rozwój technologii informacyjnych oraz idący za nim rozwój mikroelektroniki, informatyki, robotyki i telekomunikacji. Już obecnie, życie i działanie w świecie jest ściśle zdeterminowane wykorzystaniem informacji. Coraz częściej zwraca się uwagę na problemy wykluczenia cyfrowego, które skutecznie może odciąć możliwości uczestniczenia we współczesnym społeczeństwie. Właśnie, dlatego, w dzisiejszych czasach bardziej, niż kiedykolwiek konieczne jest poszukiwanie nowych możliwości technologicznych, które jeszcze bardziej mogłyby przyczynić się do upowszechnienia zdobyczy informatyzacji.

Sam rozwój technologii informacyjnych i narzędzi tych technologii nie miałyby miejsca, gdyby nie badania nad nowymi materiałami elektronicznymi. Inżynieria materiałowa, fizyka czy elektronika poczyniły bowiem ogromne postępy od pierwszych koncepcji tranzystorów MOSFET (Lilienfeld, 1930 rok) do wykorzystywania efektów kwantowych w przesyłaniu informacji w czasach współczesnych. Mnogość koncepcji na nowe architektury obliczeniowe sprawia, że z technologicznego punktu widzenia wciąż kluczowe jest poszukiwanie nowych materiałów dla mikro- i nanoelektroniki.

W związku z tym, główną motywacją do badań przedstawionych w niniejszej dysertacji jest opracowanie taniej metody wytwarzania materiałów do zastosowań w elektronice. Jako materiał bazowy wybrano tlenek cynku (ZnO). ZnO nie tylko posiada obiecujące właściwości fizyczne (takie jak szeroka przerwa energetyczna czy właściwości nieliniowe), ale również składa się z jednych z najbardziej powszechnych pierwiastków na kuli ziemskiej. Dzięki temu, materiał ten jest tani, a jego pozyskiwanie jest zrównoważone, co jest

szczególnie ważne w przypadku badań podstawowych, które mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w przemyśle.

Z punktu widzenia wykorzystania materiałów w przemyśle elektronicznym, niezwykle ważne jest zrozumienie niuansów związanych ze zmianami strukturalnymi i idącymi za tym zmianami właściwości materiałowych pod wpływem zmiany warunków wytwarzania, obróbki poprocesowej czy domieszkania takiego materiału. Opracowanie najbardziej optymalnych warunków przetwarzania tlenku cynku pod kątem wykorzystania w konkretnych zastosowaniach stanowi kolejną motywację do podjętych badań.

W niniejszym rozdziale opisano teoretyczne podstawy podjętych badań. Skupiono się na tym, dlaczego z punktu widzenia elektroniki wykorzystanie materiałów o szerokiej przerwie energetycznej może nieść za sobą korzyści. Przeanalizowano możliwości wykorzystania oraz właściwości fizyczne tlenku cynku. Na końcu sprawdzono, w jaki sposób na strukturę i właściwości półprzewodnika wpływają defekty i domieszki zewnętrzne.

1.2 Półprzewodniki z szeroką przerwą energetyczną

Elektronika, którą znamy obecnie, jest oparta na półprzewodnikach grupy IV (krzem, german) i grup III-V (antymonek indu, arsenek galu, antymonek galu). Półprzewodniki grupy IV, w tym przede wszystkim krzem, stały się „ojcami” współczesnych technologii dzięki zastosowaniu w wytwarzaniu złącz takich jak diody czy tranzystory. Już pod koniec lat 50’ tranzystory integrowano ze sobą w postaci układów scalonych, a niedaleka przyszłość pokazała, że rozwój technologii umożliwi łączyć ze sobą coraz to większych ilości elementów. Już w 1965 roku, George Moore zauważył, że ilość urządzeń na pojedynczym cm^2 układu scalonego będzie zwiększać się wykładniczo. Przewidywanie to okazało się na tyle dokładne, że stało się ono niejako celem przemysłu elektroniki półprzewodnikowej, który musiał zostać spełniony przez producentów urządzeń półprzewodnikowych, aby pozostali oni konkurencyjni. Przemysł krzemowy postępował zgodnie z prawem Moore’a, a rozmiary tranzystorów w chipach malały wykładniczo [1]. Szybko odkryto trzy główne nowe zastosowania mikroelektroniki: dynamiczna pamięć o dostępie swobodnym (DRAM), mikroprocesory i uniwersalne asynchroniczne odbiorniki-nadajniki (UART), które zapewniają komunikację między urządzeniami elektronicznymi. Pamięci DRAM i mikroprocesory szybko stały się dwoma najbardziej krytycznymi produktami półprzewodnikowymi, których zmiany w pełni odzwierciedlały działanie Prawa Moora [2]. W ten sposób,

1.2. PÓLPRZEWODNIKI Z SZEROKĄ PRZERWĄ ENERGETYCZNĄ 9

doszliśmy do dnia dzisiejszego, w którym pojedyncze tranzystory na procesorach dostępnych w sprzedaży dla prywatnych użytkowników osiągają nawet 7 nm [3].

Niestety, taka miniaturyzacja ma swój koniec. Dalszy wzrost gęstości integracji chipów komputerowych może napotkać fizyczne ograniczenie z powodu fałszywych zdarzeń bitów generowanych przez wahania temperatury [1], pojawienie się prądu upływu czy wpływ efektów kwantowych [4]. Ograniczenia związane z charakterem architektury to tylko wierzchołek góry lodowej problemów współczesnej elektroniki. Już obecnie wiadomo, że wykorzystanie krzemu w przypadku przetworników zmiany prądu zmiennego na stały, w napędach silnikowych czy zasilaczach odpowiada za dużą część strat energii w takich urządzeniach. Sam krzem wykazuje ograniczenia związane z napięciem blokowania, temperaturą pracy czy częstotliwością przełączania [5, 6]. Elektronika oparta na półprzewodnikach grupy IV i grup III-V nie nadaje się również do pracy w podwyższonych temperaturach, gdyż nagrzewanie się elementów elektronicznych może prowadzić nie tylko do generacji prądu upływu, ale również do niszczenia urządzenia [7]. W wielu zastosowaniach, takich jak motoryzacja, lotnictwo, energetyka czy militaria, potrzeby związane z niezawodnością i bezpieczeństwem elementów półprzewodnikowych są zdecydowanie wyższe. Użycie konwencjonalnej technologii półprzewodnikowej do produkcji systemów elektronicznych nie jest w stanie sprostać wymaganiom w zakresie objętości, masy i większej niezawodności [7, 8]. Co więcej, urządzenia oparte na materiałach grup IV lub III – V posiadają mały zakres wykrywania i emisji długości fal oraz ograniczoną zdolność obsługi do małych mocy [9]. W związku z tym, od kilku dekad elektronika coraz częściej skupia się nad wykorzystaniem półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną.

Półprzewodniki z szeroką przerwą energetyczną (Wide Bandgap Semiconductors - WBGS) to materiały elektroniczne, w których energia przejść między pasmami przekracza około 2 eV. Materiały te mogą mieć różne rodzaje wiązań chemicznych i struktury sieci krystalicznej, ale zachodzące w nich procesy elektroniczne i optyczne mają wiele wspólnego [10]. Trzy główne typy półprzewodników o szerokiej przerwie zabronionej to:

- azotki grupy III, takie jak GaN
- tlenki grupy II, takie jak ZnO
- chalkogenki grupy II, takie jak ZnSe [11]

To, czym wyróżniają się WBGS to niemalże znikome przewodnictwo elektryczne w temperaturze pokojowej przy braku elektrycznie aktywnych zanieczyszczeń o małej energii jonizacji. Szeroka przerwa energetyczna odnosi się bowiem do pasma wzbronionego, a nie dopuszczalnych pasm energetycznych

nośników ładunku. W przeciwieństwie do kryształów halogenków metali alkalicznych, w których szerokość przerwy wzbronionej wynosi 7-10 eV [10], WBSG mogą zawierać zanieczyszczenia chemiczne lub defekty o małych lub umiarkowanie wysokich energiach jonizacji (0,05-0,5 eV). Kolejną cechą tych materiałów jest ich silna luminescencja w widzialnym obszarze widma [10]. W porównaniu z kowalencyjnie związanymi elementarnymi półprzewodnikami z grupy IV, półprzewodniki grup III – V oraz II – VI posiadają całkowite lub częściowe wiązania jonowe, skąd wynikają słabe siły wiązań atomowych i duże energie pasma wzbronionego. Energia przerwy wzbronionej ma tendencję do wzrostu w przypadku złożonych półprzewodników składających się z lekkich elementów, a także mających wysoką jonowość w wiązaniu. Oznacza to, że energia przerwy wzbronionej wzrasta dla pierwiastków w kierunku prawego górnego obszaru układu okresowego [11]. Z punktu widzenia krystalograficznego, WBSG mogą krystalizować do struktur sześciennych (diament i blenda cynkowa), heksagonalnych (wurcyt) i soli kamiennej (NaCl). Wraz ze wzrostem jonowego charakteru wiązań pierwiastków tworzących półprzewodniki, siły przyciągania zwiększają się, co skutkuje krótszymi odległościami między pierwiastkami, w wyniku, czego struktury krystaliczne zmieniają się z blendy cynkowej w stronę wurcytu. Właśnie, dlatego wiele półprzewodników z szerokimi przerwami wzbronionymi wykazuje heksagonalną strukturę krystaliczną [11].

Kolejną cechą charakterystyczną WBSG są ich wysokie temperatury topnienia. Z uwagi na wysoki stopień jonizacji, po podgrzaniu ich do temperatury topnienia, pojawia się zjawisko przegrzania. Wiąże się to z wyższymi prężnościami par w temperaturach topnienia takich półprzewodników, co znacznie utrudnia wyhodowanie ich ze stopu. Jednakże, monokryształy WBSG można wyhodować w wykorzystaniem metod takich jak wzrost hydrotermalny czy metody Bridgmana [12]. Epitaksjalny wzrost związków o szerokiej przerwie wzbronionej prowadzi się zaś głównie za pomocą epitaksji w fazie ciekłej (LPE) lub gazowej (VPE). VPE obejmuje kilka technik, takich jak konwencjonalne VPE, epitaksja gorących ścianek (HWE), metaloorganiczne osadzanie z fazy gazowej (MOCVD), epitaksja z fazy metaloorganicznej (MOVPE), epitaksja z wiązek molekularnych (MBE), epitaksja z metaloorganicznych wiązek molekularnych (MOMBE) i epitaksja warstw atomowych (ALE) [12].

1.2.1 Właściwości optyczne WBSG

Duża wartość energii wzbronionej materiałów WBSG jest bezpośrednio związana z długością fali emisji i absorpcji urządzeń optycznych. Typowe półprzewodniki z szerokim pasmem wzbronionym wykazują emisję i absorpcję

1.2. PÓŁPRZEWODNIKI Z SZEROKĄ PRZERWĄ ENERGETYCZNĄ 11

fal z zakresu zielonego-fioletowego oraz krótszych długości fal z zakresu ultrafioletowego. Wiąże się to zarówno z wpływem przejść wewnątrz pasmowych, jak i poziomów pochodzących od domieszek i defektów na procesy absorpcji [11].

Przykładem wykorzystania procesów absorpcji w WBSG są transparentne czujniki ultrafioletowe (UV). Dzięki dużej wartości przerwy wzbronionej, czujniki te są niewrażliwe na światło widzialne i reagują tylko na promieniowanie UV. Dzięki temu mogą być stosowane zarówno, jako czujniki ognia, jak i do wykrywania szkodliwego promieniowania UV w świetle słonecznym [11].

Większość półprzewodników szerokopasmowych wykazuje wyraźną fotoluminescencję. Poza emisją związaną z bezpośrednią rekombinacją, luminescencja w takich materiałach może wynikać z przejść fononowych oraz powstawania ekscytonów zlokalizowanych w domieszkach lub na defektach [10]. Dzięki stosunkowo łatwej hodowli WBSG z fazy gazowej, coraz większym zainteresowaniem w zastosowaniach fotonicznych cieszą się półprzewodniki z szerokim pasmem wzbronionym domieszkowane jonami ziem rzadkich. Duża przerwa energetyczna (tj. > 3 eV) umożliwia emisję pierwiastków ziem rzadkich w całym widzialnym zakresie, obejmując kolory niebieski (Tm^{3+}), zielony (Tb^{3+}) i czerwony (Eu^{3+}), a same materiały, w porównaniu do krzemu, nie tłumią emisji pierwiastków ziem rzadkich w temperaturze pokojowej [11]. Pod kątem technologicznym, badane są ponadto możliwości wykorzystania WBSG w produkcji studni kwantowych, (w których dużą rolę odgrywiają procesy ekscytonowe) i układów supersieciowych [13].

Charakter WBSG niesie jednak za sobą pewne trudności technologiczne. Jak powszechnie wiadomo, do wytwarzania wysokowydajnych urządzeń optycznych niezbędne jest wykonanie złączy pn. Niestety, w przypadku WBSG, z uwagi na występowanie defektów samoistnych, kontrola typu przewodzenia jest niezwykle trudna [11]. Domieszkowanie WBSG wciąż stanowi duże wyzwanie. Tradycyjne metody domieszkowania podczas wzrostu monokryształów, warstw epitaksjalnych lub przez dyfuzję termiczną z powierzchni dały dobre wyniki w przypadku fosforu galu i węgla krzemu [10]. W przypadku „diody niebieskiej”, kluczem do sukcesu okazało się z kolei wyhodowanie bardzo wysokiej jakości kryształów, co umożliwiło sukcesywne domieszkowanie typu p [11]. Pod kątem zastosowań laserowych, wydajność emisji często musi być poprawiona poprzez inkorporację studni kwantowych do struktur, co z uwagi na właściwości materiałów nie zawsze jest możliwe. Co więcej, na działanie urządzeń wpływa struktura kryształu epitaksjalnego, w związku, z czym konieczna jest pełna kontrola dopasowania sieciowego między podłożem a warstwą [11].

1.2.2 Właściwości elektryczne

Wraz ze wzrostem temperatury otoczenia właściwości urządzeń półprzewodnikowych pogarszają się, w związku z czym mogą przestać zapewniać wystarczającą funkcjonalność dla żądanych zastosowań obwodów. Za degradację elementów pod wpływem temperatury odpowiadają różne mechanizmy. Jeden z nich związany jest z koncentracją nośników, które regulują działanie urządzenia. W związku z tym, już na etapie wytwarzania urządzenia, kluczowa jest kontrola lokalnej koncentracji nośników poprzez inkorporację domieszek. Atomy domieszki nie są jedynymi źródłami nośników w półprzewodnikach. Nawet w przypadku półprzewodników niedomieszkowanych, materiały posiadają pewną liczbę nośników samoistnych, wzbudzanych termicznie. Ich koncentracja jest zależna wykładniczo od temperatury:

$$N_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (1.1)$$

W temperaturze pokojowej, koncentracja nośników samoistnego krzemu (pasma wzbronione 1,1 eV) wynosi około $10^{10}/\text{cm}^3$, co jest wartością pomijalną w porównaniu z ilością nośników w materiale domieszkowanym, który plasuje się na poziomie 10^{14} - 10^{17} . Jednak wraz ze wzrostem temperatury otoczenia znacznie powyżej 300°C , w danym urządzeniu może być obecnych tyle samo lub więcej wewnętrznych nośników niż nośników domieszek. Zatem na przewodnictwo elektryczne domieszkowanych urządzeń krzemowych w niepożądany sposób wpływają nośniki wewnętrzne.

Co więcej, wraz ze wzrostem temperatury, na skutek drgań termicznych, zmniejsza się zdolność nośników do przemieszczania przez kryształ półprzewodnika. Wynikający z tego spadek ruchliwości nośnika spowodowany rozpraszaniem sieciowym zmniejsza ilość prądu, który może przenosić dioda lub tranzystor [7]. Co więcej, w przypadku tranzystorów opartych o krzem, możliwe jest pojawienie się przebicia nośników z półprzewodnika do izolujących tlenków - pod wpływem wystarczająco wysokiej temperatury i pola elektrycznego, dziury i elektrony mogą wnikać i propagować przez tlenek bramki, pozostawiając uszkodzenia i uwięziony ładunek w tlenku i na granicy między tlenkiem a półprzewodnikiem [7].

Problemy te można rozwiązać poprzez zastosowanie materiałów o niższych koncentracjach samoistnych. Do materiałów takich zaliczyć można WSBG, które mają dużo niższą koncentrację nośników od krzemu, przez co nie napotykają problemów z samoistnym przewodnictwem aż do 600°C [7]. WBSG charakteryzują się wyższym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, dzięki czemu znacznie lepiej sprawdzają się w zastosowaniach wyższych mocy i przy szerszych wahaniami temperatury niż Si [14]. Co więcej, mate-

1.2. PÓŁPRZEWODNIKI Z SZEROKĄ PRZERWĄ ENERGETYCZNĄ 13

riały takie jak węgiel krzemu (SiC) czy azotek galu (GaN) mogą pozwolić na znaczne zmniejszenie rezystancji w stanie włączenia i wzrost napięcia przebicia, przy ogólnym zmniejszeniu strat mocy [6]. Mniejsze natężenie pola przebicia elektrycznego i większa obsługiwana gęstość prądu, pozwalają na stosowanie cieńszych warstw materiałów w mniejszych strukturach. Dla przykładu, w powszechnie stosowanych tranzystorach polowych typu MOSFET, rezystancja w stanie włączenia powodująca straty ciepłe podczas konwersji mocy jest odwrotnie proporcjonalna do trzeciej potęgi natężenia pola przebicia elektrycznego – w konsekwencji wykorzystanie SiC zamiast Si w produkcji MOSFET'ów daje możliwość obniżenia rezystancji w stanie włączenia o kilka rzędów wielkości. Dzięki temu, że prąd w kierunku zaporowym jest o kilka rzędów wielkości mniejszy w WBGS, tranzystory mogą pracować w temperaturach roboczych do 600 °C.

Dzięki możliwości pracy w dużo wyższych temperaturach, możliwe jest wykorzystanie dużo prostszych układów chłodzenia. W efekcie, wykorzystanie urządzeń chłodzenia opartych o SiC może obniżyć straty energetyczne nawet trzystukrotnie względem tych opartych na Si [7, 11].

Większość półprzewodników o szerokiej przerwie energetycznej wykazuje polaryzację, która jest związana z brakiem symetrii wzdłuż osi c o strukturze wurcytu. Przy wprowadzeniu dodatkowych naprężeń, w kryształach pojawia się polaryzacja piezoelektryczna [11]. Polaryzacja w kryształach wynika z dużej różnicy elektroujemności między atomami biorącymi udział w tworzeniu wiązań chemicznych w materiałach dwuskładnikowych o szerokiej przerwie energetycznej, takich jak ZnO, GaN i SiC. Co więcej, związki te mają tendencję do formowania zaburzeń jonowych. Sprawia to, że kryształy mogą być obciążone specyficznymi defektami takimi jak wakanse, atomy międzywęzłowe czy nieintencjonalne domieszki [15]. Właśnie dlatego, WBGS wykazują mocną preferencję domieszkowania pod kątem określonego typu przewodnictwa. Wyhodowanie diamentów i ZnTe o przewodnictwie elektronowym, czy ZnO o przewodnictwie dziurowym, jest niemalże niemożliwe z uwagi na samokompensację na defektach samoistnych [13, 16].

Mechanizm kompensacji na wakansach czy atomach międzywęzłowych jest jednak coraz lepiej poznany dzięki obliczeniom teoretycznym, a maksymalną domieszkowalność danego związku można określić ze względnego położenia krawędzi pasma w odniesieniu do energii Fermiego [17].

Wykorzystanie WBGS jest coraz szersze. Już obecnie wykorzystuje się SiC do produkcji prostowników takich jak diody Schottky'ego czy diody PiN (P-type, Intrinsic, N-type Semiconductor), które stanowią najlepsze rozwiązanie do zastosowań wysokonapięciowych i wysokotemperaturowych [5]. Zaobserwowany efekt tworzenia się dwuwymiarowego gazu elektronowego na heterostrukturach AlGaIn i AlInGaIn pod wpływem polaryzacji złącza, doprowadził

do prac nad tranzystorami wysokiej mobilności elektronów (High-electron-mobility transistor - HEMT) [5, 11]. Zaoberwowane właściwości memrystrowe pozwalają na wykorzystanie WBSGS w elektronice neuromorficznej [18].

1.2.3 Właściwości ferromagnetyczne

Wiele z półprzewodników o szerokiej przerwie energetycznej posiada właściwości ferromagnetyczne. Uważa się, że właściwości te są szczególnie związane z półprzewodnikami i przewodzącymi tlenkami typu p, w których ferromagnetyzm indukują zdelokalizowane dziury. W WBSGS, jako centra ferromagnetycznie najczęściej wykorzystywane są jony manganu (Mn). Jony Mn zapewniają miejscowy spin i działają jak akceptor w większości półprzewodników III–V, dzięki czemu są w stanie generować dziury [19]. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, zastosowanie WBSGS domieszkowanych Mn pozwala na uzyskanie temperatur Curie przewyższających temperatury pokojowe w przypadku GaN i ZnO [19]. W przypadku ZnO domieszkowanego V, Cr, Fe, Co i Ni przewiduje się, że uporządkowanie ferromagnetyków w ZnO zachodzi bez konieczności stosowania dodatkowych nośników ładunku. Obliczenia teoretyczne zostały poparte doświadczeniem – właściwości ferromagnetyczne w niskich temperaturach zauważano dla warstw ZnO:Ni, ZnO:Al oraz ZnO:Mn,Sn, które były materiałami o przewodnictwie donorowym [19].

1.2.4 Możliwości aplikacyjne

Z uwagi na różnorodność struktur i wiążących się z nimi właściwości fizyko-chemicznych, WBSGS znajdują zastosowanie aplikacyjne w szeroko pojętych technologiach. Materiały takie były bowiem badane pod kątem zastosowania w diodach Schottky’ego czy p-n, tranzystorach polowych, MOS-FETach, czy HFETach [20], [11]. Półprzewodniki o szerokim paśmie wzbromionym mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach dużej mocy i wysokiej częstotliwości. Dzięki dużej wytrzymałości temperaturowej, mogą sprawdzić się, jako dobra alternatywa dla urządzeń krzemowych [11] w szeroko pojętym transporcie [21]. Półprzewodniki WBSGS, takie jak SiC, GaN i diament, wykazują doskonałe właściwości materiałowe, które umożliwiają pracę z dużą szybkością przełączania, pod wysokim napięciem i w wysokiej temperaturze. Te wyjątkowe parametry zapewniają jakościową zmianę w ich zastosowaniu do przetwarzania energii. Od wytwarzania energii (węgla, ropy, gazu lub jakiegokolwiek odnawialnej energii) do użytkownika końcowego (gospodarstwa domowe, transport, przemysł itp.), energia elektryczna przechodzi szereg konwersji. Konwersje te są obecnie wysoce nieefektywne. Szacuje się, że tylko 20% całej energii związanej z wytwarzaniem energii trafia do użytkownika

końcowego [20]. Azotki, takie jak InN, GaN i AlN, SiC i diament od dawna uznawane są za idealne materiały do emiterów lub detektorów światła o krótkich długościach fal. Co więcej, zauważono również, że azotki domieszkowane jonami ziem rzadkich mogą działać, jako wzmacniacze sygnału w zastosowaniach optoelektronicznych [17]. Dzięki właściwościom memrystywnym oraz wysokiej stabilności, WBGs są wykorzystywane w komórkach pamięci nieulotnej [13]. Wysoka jonowość tych związków sprawia, że są one dobrymi kandydatami do zastosowań łączących cechy elektrooptyczne i elektromechaniczne, jako pyro i piezoelektryczne urządzenia, rezonatory fal akustycznych czy samokompensujące się czujniki gazu [12]. Ciekawe rozwiązania stanowią nanokryształy WBGs – zdolność samoorganizacji do nanocząstek 0D pozwala na wytworzenie studni kwantowych do zastosowań w informatyce kwantowej [11].

1.3 Tlenek cynku

Ze względu na łatwą dostępność substratów, półprzewodniki tlenkowe są prawdopodobnie jednymi z najstarszych materiałów wytworzonych przez człowieka [22]. Tlenek cynku (ZnO) to materiał wykorzystywany w szeroko pojętej technologii od ponad dwóch tysięcy lat. Już w starożytności, ZnO stosowane było w maściach do leczenia czyraków i wrzodów. Nieco później, w Rzymie lub w Indiach, odkryto możliwość pozyskania cynku do wytwarzania mosiądzu z cynkitu – mosiądz wytwarzano przez wytop mieszaniny sproszkowanego cynkitu, węgla drzewnego i granulek miedzi. W wyniku procesu, na ściankach pieców gromadził się biały proszek tlenku cynku, który zbierano i wykorzystywano w maściach. Zupełnie inne technologie wytwarzania ZnO wykorzystywano również od około 1100 r. p.n.e. w Iranie i Indiach, a od ok. 1600 r. w Chinach istniała znaczna produkcja cynku metalicznego [23].

Technologiczne wytwarzanie proszku ZnO poprzez utlenianie cynku metalicznego zostało opracowane w XVIII wieku w Niemczech i we Francji pod kątem wykorzystania materiału jako pigment. Dzięki opracowaniu wielkoskalowych procesów w XIX wieku we Francji („francuski” proces pośredni) i w Ameryce („amerykański” proces bezpośredni), ZnO rozpoczęto stosować w gumie w celu przyspieszenia procesu wulkanizacji. Wraz z odkryciem przez Oenslagera w 1906 roku pierwszego organicznego akceleratora do wulkanizacji, biel cynkowa znalazła nowe zastosowanie, jako aktywator w tych materiałach [23].

Z biegiem czasu pojawiały się i znikwały nowe zastosowania ZnO w technologii. Materiał wykorzystywano m.in. jako czynnik fotoprzewodzący w papierze ksero, utwardzacz w linoleum czy biały pigment w farbach. [23] Jedno-

częściej, od połowy ubiegłego wieku, ZnO zaczął stanowić ciekawy materiał badawczy. Lata 30-50' skupiły się nad badaniami nad promieniami jonowymi, strukturą krystaliczną, ciepłem właściwym, gęstością i właściwościami optycznymi materiału [24].

Pierwszy szczyt badań nad ZnO nastąpił od końca lat 60. do połowy XX wieku lat 80., co związane było z dostępnością wysokiej jakości monokryształów i warstw epitaksjalnych. Poza technologią wzrostu materiałów, domieszkowaniem i transportem elektrycznym, badania coraz mocniej skupiały się na określeniu struktury pasmowej, głębokich centrów luminescencyjnych, elektronowym rezonansie spinowym czy właściwościach nieliniowych [24]. Aż do wczesnych lat 80' udało się opracować technologie pozwalające na uzyskanie materiałów tlenkowych wysokiej jakości [22]. Niestety, z uwagi na problem z akceptorowym domieszkowaniem ZnO, w latach 80' tematykę badań nad ZnO częściowo porzucono, tak by powrócić do nich w czasach obecnych [24].

Pomimo wciąż rozwijających się badań nad coraz to ciekawszym wykorzystaniem ZnO, materiał już obecnie znajduje całą masę zastosowań w szeroko pojętym przemyśle. Zgodnie z tradycją wykorzystania, ZnO posiada ogromne możliwości aplikacyjne w medycynie i kosmetyce. Tlenek cynku w postaci nanoproszku, dzięki względnie dobrej biokompatybilności, może stanowić źródło cynku w diecie zwierząt, ludzi oraz w nawozach roślinnych [23, 25]. Dzięki fotostabilności i absorpcji promieniowania w zakresie UVA i UVB, ZnO wykorzystywany jest, jako filtr przeciwsłoneczny. Tlenek cynku wspomaga gojenie się ran dzięki działaniu przeciwzapalnym, antybakteryjnym i antygrzybiczym [23, 26]. Nanocząstki ZnO badane są pod kątem antynowotworowych terapii celowanych; nanostruktury tlenku wykazują działanie apoptozy komórek rakowych i autofagii. Co więcej, nanostruktury ZnO mogą służyć, jako wektory leków w terapii onkologicznej [26]. Dzięki wspomaganie wydzielania insuliny przez cynk, ZnO może być stosowany we wspieraniu leczenia cukrzycy. Emisja w zakresie promieniowania niebieskiego pozwala na wykorzystanie nanocząstek ZnO do bioobrazowania [26].

Tlenek cynku wykorzystywany jest jako dodatek do polimerów w celu poprawienia właściwości mechanicznych czy odporności na ogień, promieniowanie UV i wodę. Substancja poprawia zdolność barwienia włókien poliestrowych oraz antystatyczną, fungistatyczną i emulsyjną stabilność polimeru winylowego [23]. Dodatek ZnO do tkanin takich jak bawełna, nadaje korzystne właściwości przeciwdrobnoustrojowe, zwiększa biel, poprawia odporność barwników na promieniowanie UV oraz nadaje tkaninom właściwości antystatyczne [23].

ZnO do dzisiaj stosowany jest, jako biały pigment, który charakteryzuje się niską absorpcją światła i wysoką dyspersją promieniowania w zakresie widzialnym. Z uwagi na to, że rozpraszanie światła mocno zależy od wielkości

cząstek, kontrolując rozmiarowość struktur możliwe jest stworzenie dowolnego materiału do konkretnych zastosowań [27]. Tlenek ma również potencjalne zastosowanie, jako powłoka energooszczędna w oknach – ZnO domieszkowany Al lub Ga posiada zdolność odbijania promieniowania podczerwonego, co pozwala na odbijanie ciepła do wewnątrz pomieszczenia w chłodne dni lub na zewnątrz budynków w trakcie upałów [23].

Zastosowanie ZnO w technologii chemicznej jest nieocenione. Tlenek cynku stosowany jest m.in. jako katalizator do syntezy metanolu, izobutyli czy formaldehydu. Ponadto, ZnO jest dobrym substratem reakcji otrzymywania związków opartych o cynk [23]. Co więcej, tlenek posiada silne zdolności adsorpcji związków opartych na siarce i organicznych [23, 27] oraz umożliwia fotokatalityczną degradację zanieczyszczeń środowiskowych [25].

Obecnie, coraz szerzej rozważane jest wykorzystanie tlenku cynku w szeroko pojętej elektronice. ZnO, dzięki zmianie przewodności elektrycznej w wyniku procesu interakcji między kompleksami powierzchniowymi, takimi jak reaktywne formy chemiczne tlenu, wodoru czy grup OH, a cząsteczkami gazu sprawdza się w produkcji sensorów gazów [28].

W przypadku czujników, szczególnie sprawdzają się struktury porowate – wielkość porów i ziarna ma zauważalny wpływ na właściwości wykrywania gazu [29]. Takie materiały są wykorzystywane obecnie z powodzeniem przy detekcji oparów etanolu, acetyleny, CO , NO i NO_2 [23]. Co więcej, właściwości sensorowe ZnO sprawdzają się również w przypadku bioczujników do wykrywania wysokich stężeń cholesterolu i glukozy w organizmie [30].

Dzięki możliwości hodowli struktur o wysokich koncentracjach nośników, domieszkowane warstwy ZnO rozważane są jako jedne z wysoko przewodzących transparentnych tlenków, mogących znaleźć zastosowanie jako przewody i elektrody [31, 32]. Dzięki właściwościom optycznym, ZnO może być wykorzystany w emiterach światła i urządzeniach fotonicznych czułych na zakres promieniowania UV [31]. Dzięki nieliniowej charakterystyce rezystancji, ceramiki oparte o ZnO sprawdzają się w warystorach [33]. Właściwości półprzewodnikowe cienkich warstw i struktur nanoskopowych pozwalają na wykorzystanie ich w produkcji tranzystorów i ogniw fotowoltaicznych [28, 30]. Dzięki silnemu sprzężeniu elektromechanicznemu, ZnO może być wykorzystany w czujnikach i siłownikach piezoelektrycznych. Co więcej, wykorzystanie nanostruktur umożliwia wytworzenie belek do AFM z wykorzystaniem nanopasów ZnO [28]. Ostatnim zastosowaniem, cieszącym się coraz większym zainteresowaniem jest wykorzystanie struktur ZnO w spintronice – materiał dzięki domieszkowaniu manganem wykazuje właściwości ferromagnetyczne i charakteryzuje się relatywnie niską temperaturą Curie [28].

Tlenek cynku, pomimo ogromnej ilości badań, jak i zastosowań, nadal cieszy się ogromnym zainteresowaniem badawczym. Wiąże się to przede wszyst-

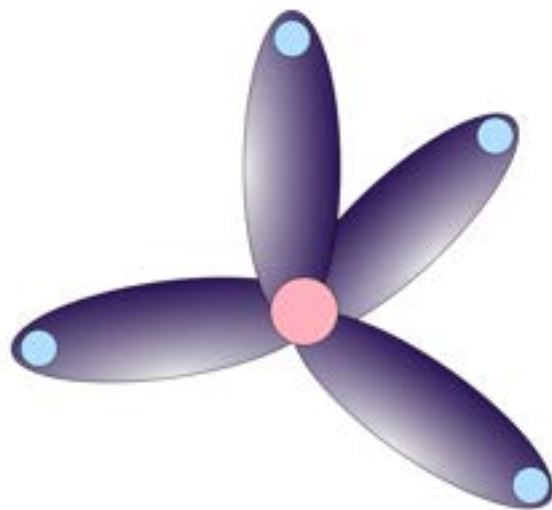
kim zarówno z jego dostępnością, jak i właściwościami fizyko-chemicznymi, które pozwalają na sporą modyfikację materiału. W związku z tym, rozdział ten skupi się na opisie struktury, parametrów optycznych i elektrycznych ZnO oraz metodach wytwarzania tego materiału.

1.3.1 Właściwości strukturalne

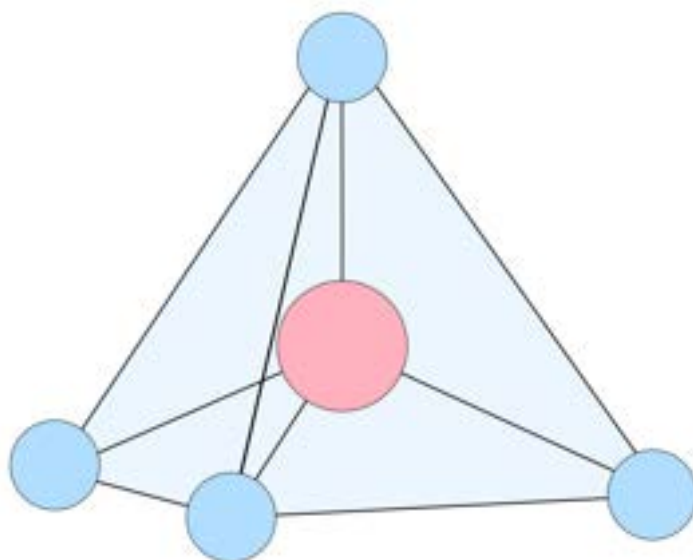
ZnO jest półprzewodnikiem złożonym z pierwiastków grupy IIb (cynk - Zn) i VI (tlen - O). Cynk posiada pięć stabilnych izotopów, z czego najczęściej występującymi w naturze są ^{64}Zn (48,89%), ^{66}Zn (27,81%) i ^{68}Zn (18,57%). Tlen występuje prawie wyłącznie w postaci ^{16}O (99,76%). W związku z tym, że cynk posiada konfigurację elektronową $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2$; natomiast konfiguracja tlenu to $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$, ZnO posiada wiązania o hybrydyzacji sp^3 , które tworzą cztery orbitale w geometrii tetraedrycznej (Rysunek 1.1). W kryształach tym, stany wiązania sp^3 stanowią pasmo walencyjne, natomiast stany przewodnictwa odpowiadają ich składowej antywiążącej. W przypadku idealnej sieci ZnO, uzyskujemy w ten sposób przerwę energetyczną w okolicach 3,4 eV. Sieć ZnO charakteryzuje się wysoką energią kohezji wynoszącą 7,52 eV, co wiąże się z wysoką stabilnością termiczną materiału, na co najlepszym dowodem jest wysoka temperatura topnienia wynosząca około 2242 K[24].

O samej strukturze kryształu decyduje tetraedryczna geometria wiązania, w której to każdy jon cynku otoczony jest czterema jonami tlenu w konfiguracji czworościennej i odwrotnie (Rysunek 1.2). W wiązaniu tym elektrony są „współdzielone” przez dwa atomy, w związku z czym kryształ posiada silne wiązania kowalencyjne, które, co jest typowe dla tego typu kryształów, cechuje silna anizotropia [24, 34]. ZnO jest jednak przykładem na to, że pomiędzy kryształami kowalencyjnymi i jonowymi istnieje płynne przejście [34]. Z uwagi na fakt, iż tlen i cynk charakteryzują się różną elektroujemnością, kryształ wykazuje jonowy charakter poprzez silną tendencję do polaryzacji w zewnętrznym polu elektrycznym. Polaryzacja wiązania jest spowodowana bardzo silną elektroujemnością tlenu, która wynosi aż 3,5 w skali Paulinga oraz niską elektroujemnością cynku, która wynosi zaledwie 0,91. Właśnie dlatego, tlen i cynk w ZnO można postrzegać jako jony Zn^{2+} i O^{2-} , a wiązanie pomiędzy nimi oscyluje pomiędzy kowalencyjnym wiązaniem typowym dla półprzewodników a jonowym wiązaniem typowym dla nieprzewodzących halogenków metali alkalicznych.

Geometria czworościenna w ZnO charakteryzuje się niewielkim wypełnieniem przestrzeni i jest zasadniczo stabilizowana przez sztywność kątową wiążących orbitali hybrydowych sp^3 . W matrycy krystalicznej sąsiednie czworościany tworzą dwuwarstwę, z których każda składa się z warstwy cynku i



Rysunek 1.1: Schematyczne przedstawienie orbitali hybrydyzacji sp^3



Rysunek 1.2: Schematyczne przedstawienie wiązań hybrydyzacji sp^3 tworzących geometrię tetraedyczną

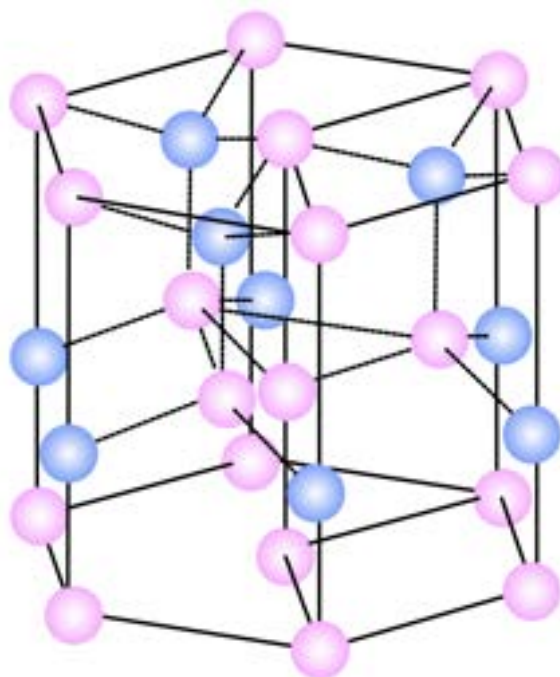
tlenu. Ogólnie, taki układ czworościanów może skutkować albo sześcienną strukturą blendy cynkowej, albo heksagonalną strukturą wurcytu. [24]. Jednak wysoka polarność wiązań odpowiada za faworyzowanie struktury wurcytu zamiast struktury blendy cynkowej, która występuje w przypadku wiązań zorientowanych czworościennie o mniejszej polarności (np. w wielu związkach II–VI i prawie wszystkich związkach III–V, takich jako GaAs). Sześcienna struktura typu blendy cynkowej ZnO jest uzyskiwana tylko przez wzrost epitaksjalny na podłożu kubicznym. Co więcej, poprzez dużą różnicę elektroujemności, ZnO posiada tendencje do przechodzenia ze stabilnej struktury wurcytu w gęsto upakowaną, kubiczną strukturę soli kamiennej pod wysokim ciśnieniem [35]. Warto dodać jednak, iż w przypadku nanostruktur możliwe jest uzyskanie również cząstek o innych strukturach krystalicznych, takich jak heksagonalna struktura grafitu, jednak są stabilne wyłącznie w specjalnych warunkach [36].

Cienkowarstwowy ZnO posiada zdolność do przejść międzyfazowych pomiędzy dwoma materiałami o różnych grupach symetrii. Może to skutkować wyhodowaniem zupełnie innych struktur, w zależności od tego, czy obrany jest polarny czy niepolarny kierunek wzrostu materiału, od obranej powierzchni polarnej, wysokości temperatury procesu czy ciśnienia, pod którym następuje wzrost. Na przykład – przeprowadzenie procesu hodowli w temperaturach poniżej 300 K pozwala na uzyskanie warstw amorficznych, natomiast przeprowadzenie procesu w relatywnie niskich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem O₂ poprzez zmniejszenie adsorpcji jonów Zn pozwala na uzyskanie zarodkowania w kierunku osi c [37].

Struktura heksagonalna

Heksagonalny tlenek cynku (Rysunek 1.3) był jednym z pierwszych kryształów analizowanych za pomocą promieni rentgenowskich [38]. Pierwsze pomiary struktury uzyskiwano dla materiałów proszkowych czystego ZnO skondensowanego z dymu, dla których uzyskano wymiary sieciowe wynoszące kolejno: $a = 3,2426 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ i $c = 5,1948 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ oraz stosunek osiowy $c/a = 1,6020 \pm 0,0001$ [39]. ZnO o strukturze wurcytu należy do grupy przestrzennej C_{6v}4 (P6₃mc) [35]. Struktura jest jednoosiowa. Sieć można opisać, jako dwie, naprzemiennie ułożone heksagonalne sieci jonów O²⁻ i Zn²⁺ uporządkowanych wzdłuż osi c [40]. W płaszczyźnie prostopadłej do osi c, wektory translacji a i b mają jednakową długość i zawierają kąt 120°. Orientacja osi i ścian w sieci jest oznaczona czterocyfrowymi wskaźnikami Millera hkil. Kierunek osi c jest określany jako [0001], powierzchnia prostopadła do osi c jest płaszczyzną sześciokątną (0001) [24].

Czworościenna koordynacja w ZnO skutkuje niecentralną symetryczną



Rysunek 1.3: Schemat struktury wurcytu krysztalu ZnO

strukturą, a w konsekwencji piezoelektrycznością i piroelektrycznością. Co więcej, poprzez dużą różnicę elektroujemności, ZnO cechują płaszczyzny polarne. Przeciwnie naładowane jony wytwarzają dodatnio naładowane powierzchnie Zn-(0001) i ujemnie naładowane powierzchnie, O-(000 $\bar{1}$), co skutkuje normalnym momentem dipolowym i spontaniczną polaryzacją wzdłuż osi c , jak również rozbieżnością energii powierzchniowej [41]. Przeciwna polaryzacja (0001) i (000 $\bar{1}$) ma wpływ m.in. na różne zachowanie struktury w procesach trawienia, korozji, charakter defektów i właściwości wzrostu epitaksjalnego [24, 42, 43]. Poza powierzchnią polarną, ZnO posiada również niepolarne kierunki wzrostu: ([2110], [1210], [1120]) i [0110] ([0110], [1010], [1100]) [41].

Struktura ZnO odbiega nieco od idealnej struktury wurcytu z uwagi na siły elektrostatyczne występujące pomiędzy jonami cynku i tlenu, które zniekształcają czworosieczną geometrię wiązania. W związku z tym, stosunek długości osi wynosi $c/a = 1,602$, czyli około 2% poniżej wartości dla wiązań typowych struktury ($c/a = 1,633$) i jest największym odchyleniem od idealnej wartości ze wszystkich półprzewodników o strukturze wurcytu. W dalszej konsekwencji stosunek u długości wiązania do długości osi c wyno-

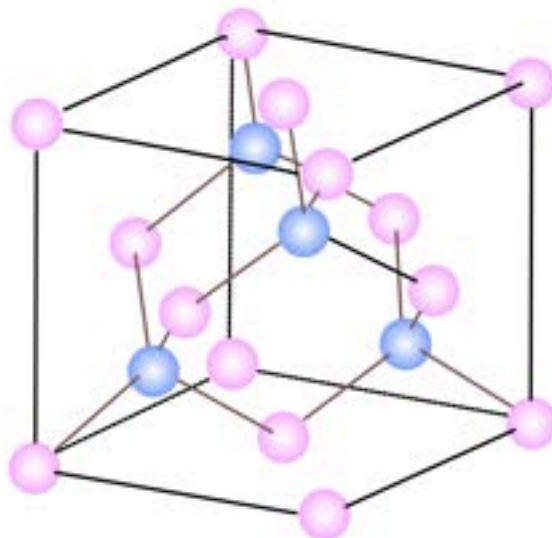
si $u_{ZnO}=0,3820$, co zwiększa się o około 2% w stosunku do idealnej wartości wurcytu $u=0,375$ [24]. Ze względu na strukturę sieciową i wyraźnie różne promienie jonów cynku i tlenu, w heksagonalnym ZnO istnieją dość duże przestrzenie międzywęzłowe, które może zajmować cynk. Międzywęzłowe atomy cynku, dzięki zdolności do dyfuzji odgrywają w praktyce ogromną rolę w procesach spiekania. W warstwie o ujemnym ładunku przestrzennym wytworzonym przez jony tlenu, Zn_{i+} staje się wysoce mobilny i migruje w kierunku ujemnie naładowanej powierzchni [42]. Jednoosiowy charakter struktury odzwierciedla rozszerzalność cieplna kryształu, gdyż współczynniki rozszerzalności cieplnej są silnie zależne od kierunku i wynoszą: $\alpha_c = 2,9 \times 10^{-6} K^{-1}$ dla ekspansji wzdłuż osi c oraz $\alpha_{xc} = 4,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ dla kierunków prostopadłych do osi c w temperaturze powyżej 300 K. Warto zwrócić uwagę, iż spadek temperatury powoduje zmniejszenie współczynników rozszerzalności. Ujemne wartości α występują przy wartościach T poniżej 127 K dla kierunku równoległego z osią c i poniżej $T = 95$ K dla kierunku prostopadłego. Ujemny współczynnik rozszerzalności cieplnej w zakresie temperatur od około 20 do 120 K jest wspólną cechą czworościennych półprzewodników [24].

Struktury kubiczne

Jak wspomniano wcześniej, ZnO w wyjątkowych warunkach może krystalizować do struktur kubicznych. Strukturą, która może powstać w warunkach ciśnienia atmosferycznego jest struktura blendy cynkowej (Rysunek 1.4). Strukturę można traktować jako układ dwóch przenikających się, ściennie centrowanych podsieci kubicznych, przesuniętych o $1/4$ przekątnej podsieci. Orbitale wiążące w kryształach skierowane są wzdłuż czterech przekątnych podsieci. Komórka elementarna ZnO o strukturze blendy cynkowej jest ukośnym równoległoscianem i zawiera tylko jedną parę jonów Zn^{2+} i O^{2-} . Sieć tą zaklasyfikować można jako grupę punktową T_d (zapis Schoenflies'a) lub $\bar{4}3m$ (zapis międzynarodowy) oraz do grupy przestrzennej, oznaczonej odpowiednio jako T_{2d} lub $F\bar{4}3m$ [24].

Z uwagi na wysoką jonowość ZnO, wyhodowanie kryształów o strukturze blendy cynkowej jest bardzo trudne [44]. W związku z tym, ZnO w fazie blendy cynkowej uzyskuje się głównie poprzez epitaksjalny wzrost na podłożach kubicznych [36].

Ze względu na prawie jonowy charakter wiązania ZnO możliwe jest jednak przejście fazowe materiału ze struktury wurcytu do gęsto upakowanej struktury soli kamiennej ($Fm\bar{3}m$), która jest wspólną strukturą krystaliczną dla kryształów jonowych halogenków metali alkalicznych. Struktura NaCl (Rysunek 1.5) ma sześciokrotną koordynację i znacznie gęstsze wypakowanie przestrzenne — skurcz objętościowy przy przemianie fazowej ZnO wynosi około

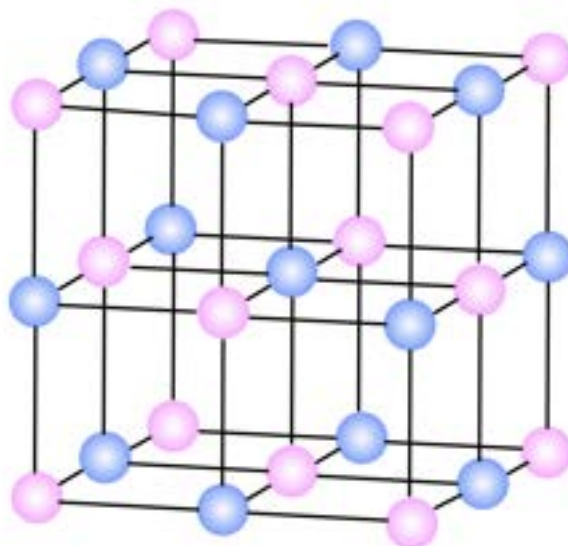


Rysunek 1.4: Schemat struktury blendy cynkowej kryształu ZnO

17%. Wartości doświadczalne podane dla stałej sieci sześcienniej mieszczą się w przedziale od 0,4271 do 0,4283 nm[24]. Takie przejście może zajść przy stosunkowo umiarkowanych zewnętrznych ciśnieniach hydrostatycznych (około 9 GPa). W przeciwieństwie do większości półprzewodników, ta sześcienna faza pozostaje metastabilna nawet przy zerowym ciśnieniu [45]. Co więcej, teoretycznie możliwe jest dalsze przejście fazowe do struktury CsCl przy znacznie wyższych wartościach ciśnienia przekraczających 250 GPa. [24, 45]. ZnO w swojej wysokociśnieniowej fazie jonowej NaCl (c-ZnO) ma strukturę elektronową z pośrednią przerwą wzbronioną, która może być kompatybilna z domieszkowaniem o wysokiej koncentracji dziur [46].

Struktury amorficzne

W technologiach coraz częściej stosowana jest również amorficzna struktura ZnO. Z uwagi na relatywnie szybką krystalizację, ZnO amorficzne można hodować w niskich temperaturach lub poprzez chłodzenie ze stopu [47]. Wykazano, że bezpostaciowe warstwy ZnO tylko częściowo podlegają regułom wyboru. Dzięki temu, materiały te mogą skutecznie absorbować światło UV, mają niską twardość, a jako warstwa pośrednia są w stanie absorbować defekty spowodowane niedopasowaniem sieci [31]. Amorficzne ciało stałe można zastosować zamiast krystalicznego w aplikacjach wymagających cienkich



Rysunek 1.5: Schemat struktury soli kamiennej kryształu ZnO

warstw o dużej powierzchni, co pozwala na uniknięcie problemów typowych dla warstw polikrystalicznych[48].

1.3.2 Dynamika sieci krystalicznej

Dynamika drgań sieci ZnO jest determinowana przez trzy kluczowe parametry: strukturę krystaliczną, wyraźną różnicę mas jonów cynku i tlenu oraz polaryzację wiązania tlen–cynk. Klasyfikacja modów własnych sieci ZnO, wynika z konkretnej struktury, w tym przede wszystkim charakterystyki jednoosiowej w przypadku fazy heksagonalnej, w której występuje symetria wibracji równoległe lub prostopadle do osi c . Wyraźna różnica mas znajduje odzwierciedlenie w dość wysokich częstotliwościach modów z dominacją tlenu, znacznie przewyższających te z cynkiem [24].

Symetria fononowa i wektory własne sieci wurcytu

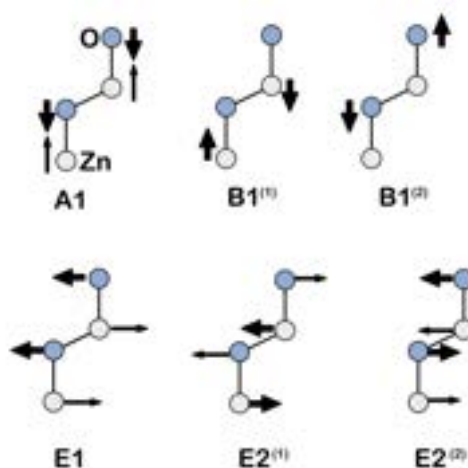
Komórka elementarna ZnO o strukturze wurcytu składa się z dwóch jednostek molekularnych ZnO, czyli czterech atomów. Zgodnie z teorią grup, dla komórek o $N=4$ atomów, przewiduje się występowanie $3N=12$ modów wibracyjnych, które można opisać poprzez:

$$\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_1 \quad (1.2)$$

Przy czym zapis ten odpowiada 12 modom własnym z powodu jednokrotnej degeneracji modów A_1 i B_1 oraz podwójnej degeneracji modów E . W zapisie tym, jeden mod A_1 i jedna para modów E_1 odpowiada fononom akustycznym. W związku z tym, komórka posiada $3N-3=9$ modów optycznych:

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_1 \quad (1.3)$$

Na Rysunku 1.6 przedstawiono wektory własne modów optycznych. Mody A_1 i B_1 charakteryzują się ruchem atomów wzdłuż osi c . W przypadku modów A_1 do czynienia mamy z drganiami sztywnych podsieci względem atomów tlenu. W modach B_1 , jedna z podsieci pozostaje w spoczynku, podczas, gdy w drugiej atomy poruszają się przeciwnie do siebie. W wypadku modu $B_1(1)$ do czynienia mamy z drganiami cięższej podsieci (Zn), natomiast modu $B_1(2)$ - podsieci lżejszej.



Rysunek 1.6: Wektory własne drgań kryształu ZnO o strukturze wurcytu.

Mody E_1 i E_2 to drgania podwójnie zdegenerowane, które rozchodzą się w kierunku prostopadłym do osi c . Mod E_1 jest oscylacją dwóch sztywnych podsieci, natomiast w przypadku modów E_2 , jedna z podsieci pozostaje w spoczynku. Z uwagi na drgania dwóch podsieci wiązań silnie spolaryzowanych, mody A_1 i E_1 są symetryczne i charakteryzują się polaryzacją kryształu, jako całości. Natomiast mody B_1 i E_2 , które są niesymetryczne, z uwagi na kompensację wektorów przemieszczenia w obrębie każdej z podsieci są

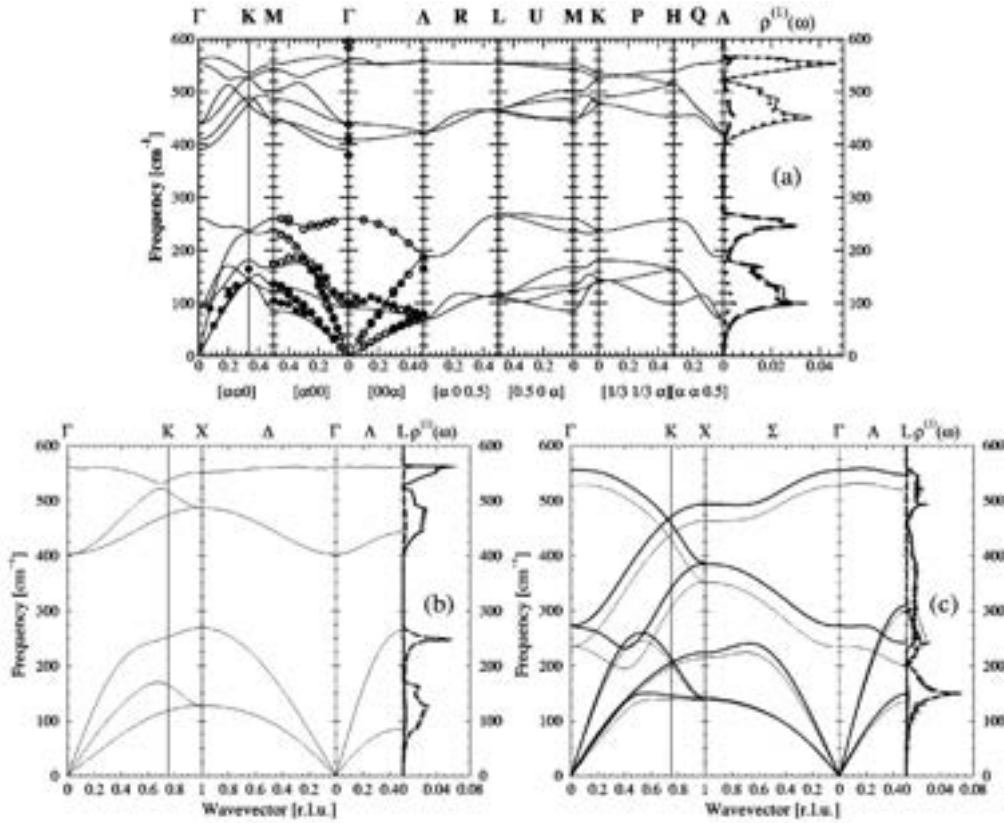
Tabela 1.1: Częstości modów fononowych w centrum strefy Brillouina dla ZnO o strukturze typu wurcytu. Częstości fononów podano w cm^{-1} (Gas, 2013 [50]). Oznaczenia (high) i (low) odnoszą się kolejno do oznaczeń (2) i (1).

| Symetria | Spektroskopia ramanowska (temperatura pokojowa) | Spektroskopia w podczerwieni (temperatura pokojowa) | Nieelastyczne rozpraszanie neutronów $T=10\text{K}$ [51] | Obliczenia teoretyczne |
|--------------------|---|---|--|------------------------|
| $E_1(\text{LO})$ | 587 [52], 591[52], 583[53] | 588[52], 592[52], 591[54] | 593 | 628[55] |
| $A_1(\text{LO})$ | 574[53] | 574[52]; 577[52]; 570[54] | 573 | 548[55] |
| $B_1(\text{high})$ | - | - | 552 | 540[55]; 552[56] |
| $E_2(\text{high})$ | 438[52]; 437[52]; 437[53] | - | 439 | 335[55]; 433[56] |
| $E_1(\text{TO})$ | 409[52]; 410[52]; 407[53] | 409[52]; 408[52]; 412[54] | 412 | 316[55]; 407[56] |
| $A_1(\text{TO})$ | 380[52]; 379[52]; 380[53] | 380[54] | 378 | 382[55]; 386[56] |
| $B_1(\text{low})$ | - | - | 259 | 240[55]; 261[49] |
| $E_2(\text{low})$ | 102[52]; 101[53] | - | 98 | 126[55]; 98[56] |

niepolarne [24]. Częstości modów fononowych w centrum strefy Brillouina dla ZnO przedstawiono w Tabeli 1.1.

Heksagonalna struktura wurcytu charakteryzuje się inną charakterystyką drgań względem osi c i względem dwóch symetrycznych osi prostopadłych do osi głównej. W związku z tym, w przypadku tej struktury możemy zaobserwować rozbitcie modów spolaryzowanych na pojedynczo zdegenerowany mod A_1 i podwójnie zdegenerowany mod E_1 . Rozszczepienie częstotliwości E_1 – A_1 bezpośrednio odzwierciedla anizotropię siły wiązania i jest określane, jako rozszczepienie pola kryształu heksagonalnego. Polaryzacja wiązań indukuje podział drgań na podłużne i poprzeczne, a pojawienie się odpowiednich składowych jest ściśle powiązane z kierunkiem propagacji fononów – fonony propagujące wzdłuż osi c to $A_1(\text{LO})$ i $E_1(\text{TO})$, natomiast te propagujące prostopadle do osi c to $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ i $E_1(\text{LO})$. Pojawienie się dodatkowych modów — B_1 i E_2 , które nie występują w strukturze kubicznej, wynika z podwojenia długości periodyczności atomowej w przestrzeni rzeczywistej wzdłuż osi c wurcytu w odniesieniu do długości periodyczności w ZnO o strukturze blendy cynkowej [24]. Relacja dla dyspersji fononów w strefie Brillouina dla struktury heksagonalnej przedstawiona jest na Rysunku 1.7 a.

Jak łatwo zauważyć w Tabeli 1.1, rozszczepienie modów polarnych LO-



Rysunek 1.7: Zależność dyspersji fononów dla struktur: a - wurcytu, b - blendy cynkowej, c - soli kamiennej. Za [49].

TO w centrum strefy Brillouina ZnO wynosi około 200 cm^{-1} , podczas gdy różnica częstości modów A_1 i E_1 odzwierciedlająca anizotropię siły wiązania jest mniejsza niż 30 cm^{-1} . Jest to związane z dominacją sił wywołanych obecnością makroskopowych pól elektrycznych stwarzyszonych z fononami LO nad anizotropią sił krótkozasięgowych. Z uwagi na to zjawisko, w widmach, pomiędzy położeniem pasm A_1 i E_1 może pojawić się tzw. mod mieszany. Jego występowanie jest możliwe w kryształach jednoosiowych dla fononów polarnych niepropagujących ani równolegle, ani prostopadle do osi c i opisane zostało po raz pierwszy przez R. Loudona [57]. Częstości takich modów uzależnione są od kąta Θ pomiędzy wektorem falowym q a osią c kryształu i może zostać opisana następująco:

$$\omega_{TO}^2 = \omega_{A_1TO}^2 \sin^2 \Theta + \omega_{E_1TO}^2 \cos^2 \Theta \quad (1.4)$$

$$\omega_{TO}^2 = \omega_{A_1LO}^2 \cos^2 \Theta + \omega_{E_1LO}^2 \sin^2 \Theta \quad (1.5)$$

W teorii, mody E_1 i A_1 są aktywne ramanowsko oraz w IR, mod E_2 – wyłącznie w widmie ramanowskim, natomiast w przypadku sieci idealnej drgania związane z modem B_1 są nieaktywne zarówno w widmach ramanowskich, jak i w IR. Jednak mod B_1 można aktywować poprzez wprowadzenie lokalnych zaburzeń symetrii translacyjnej poprzez wprowadzenie defektów do sieci krystalicznej [58].

Struktura Blendy Cynkowej

ZnO o strukturze blendy cynkowej należy do grupy przestrzennej T2d, której komórka elementarna składa się z dwóch atomów. Symetria sześcienna implikuje równoważność trzech prostopadłych kierunków przestrzennych x , y i z . Zgodnie z teorią grup prowadzi to do potrójnie zdegenerowanego optycznego modu fononowego z symetrią F. W przypadku skończonych wektorów falowych q , ten potrójny optyczny mod dzieli się częstotliwościowo na dwa zdegenerowane mody TO (400 cm^{-1}) i jeden LO (550 cm^{-1}). Różnica częstotliwości pomiędzy modami LO-TO jest miarą polaryzacji wiązania [24, 59]. Z uwagi na możliwość uzyskania stabilnej warstwy ZnO o strukturze blendy cynkowej wyłącznie podczas wzrostu epitaksjalnego materiału o niewielkiej grubości, na chwilę obecną, w literaturze istnieje niewiele doniesień pomiarów ramanowskich takich struktur. Warto tutaj zwrócić uwagę na pomiary Tzolova et al. [60], w których udało się uzyskać mody dla struktur sześciennych położonych przy 274 i 580 cm^{-1} , gdzie pierwszy mod może być przypisany, jako mod LO, natomiast pasmo o częstotliwości niższej może być drugą harmoniczną pasma akustycznego [49]. Relacja dla dyspersji fononów w strefie Brillouina dla struktury heksagonalnej przedstawiona jest na Rysunku 1.7 b.

Struktura soli kamiennej

ZnO o strukturze heksagonalnej przekształca się w strukturę soli kamiennej (Fm3m, rs-ZnO) przy ciśnieniu powyżej 5 GPa , a po obniżeniu ciśnienia rs-ZnO powraca do fazy wurcytu [61, 62]. Zgodnie z obliczeniami przeprowadzonymi przez Serrano et al. [49], z uwagi na strukturę kubiczną, faza Fm3m charakteryzuje się modem podwójnie zdegenerowanym, który dzieli się na składową TO (przy 235 cm^{-1}) i LO (528 cm^{-1}). Warto jednak zwrócić uwagę na to, że mod ten nie jest aktywny ramanowsko i można zarejestrować go jedynie w pomiarach IR [63, 64]. Zachowanie to zarejestrowano podczas badań ramanowskich kryształów ZnO pod ciśnieniem. Decremps et al. [35] zauważyli, przesunięcie większości modów (poza modem E_1 , gdzie zależność była odwrotna), w stronę wyższych częstotliwości w przypadku zwiększania

ciśnienia, aż do przekroczenia wartości krytycznej – 9 GPa, powyżej której widmo nie pokazywało jakiegokolwiek pasma. Podobną zależność zauważyła grupa Boulfefel et al. [65]. W ich badaniach, wraz z ciśnieniem, większość modów, poza pasmem E_2 , była przesunięta ku czerwieni. Relacja dla dyspersji fononów w strefie Brillouina dla struktury heksagonalnej przedstawiona jest na Rysunku 1.7 c.

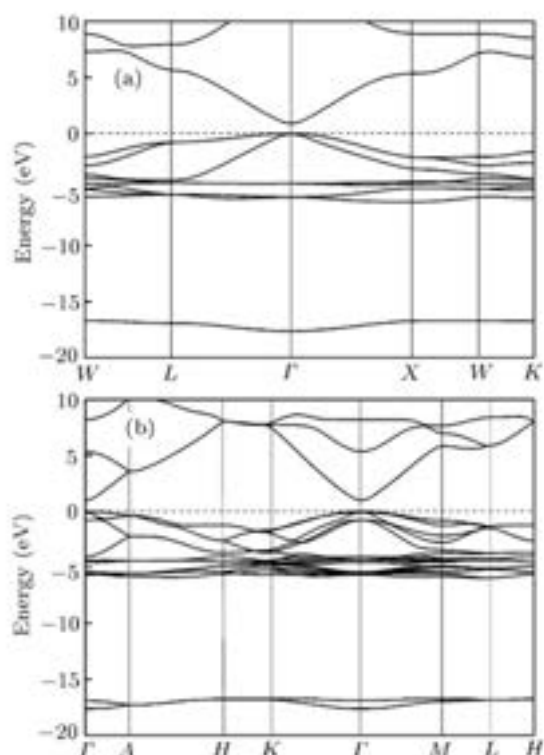
1.3.3 Właściwości optyczne i elektryczne

Struktura pasmowa ZnO

Cynk należy do grupy atomów bloku d i posiada dwa elektrony walencyjne ulokowane na orbitalu s. Tlen posiada sześć elektronów walencyjnych, z czego 2 ulokowane są na orbitalu 2s i 4 na orbitalu 2p. Orbitale s kationów cynku i p anionów tlenu tworzą hybrydy sp^3 , które tworzą wiązania i antywiązania. Pasma walencyjne 3d cynku mają energię zbliżoną do najwyższych położonych pasm walencyjnych, co prowadzi do znacznej hybrydyzacji O-2p – Zn-3d i bardziej złożonej struktury pasm energetycznych w porównaniu z innymi związkami II–VI [66].

Wykresy dla struktury pasmowej trzech najczęściej występujących form ZnO — o strukturze wurcytu, blendy cynkowej i soli kamiennej, przedstawiono na Rysunkach 1.8 i 1.9. W zależności od struktury krystalicznej, ZnO posiada nieco inną charakterystykę struktury pasmowej, a poziomy energetyczne mogą posiadać różne stopnie degeneracji. W przypadku struktury heksagonalnej, maksimum pasma walencyjnego (VBM) i minimum pasma przewodnictwa (CBM) znajdują się w punkcie Γ strefy Brillouina (BZ), co skutkuje bezpośrednim pasmem wzbronionym. Na poziomie walencyjnym, orbital O-p jest silnie zhybrydyzowany z orbitalem Zn-d o tej samej symetrii [67, 68]. Najniższa krawędź pasma przewodnictwa zaś posiada charakter orbitalu s. W centrum BZ, poziomy orbitalu p, z uwagi na sprzężenie spinowo-orbitalne Δ_{so} rozszczepiają się na dwa podpoziomy: czterokrotnie zdegenerowany $j=3/2$ i dwukrotnie zdegenerowany $j=1/2$ [24, 69]. Co więcej, pole krystaliczne dzieli potrójnie zdegenerowany poziom p na stan niezdegenerowany i podwójnie zdegenerowany (Γ_1, Γ_5) [24]. Daje to początek trzem swobodnym ekscytonom różniącym się energiami wiązań, przy czym najwyższa z nich wynosi 60 meV [70].

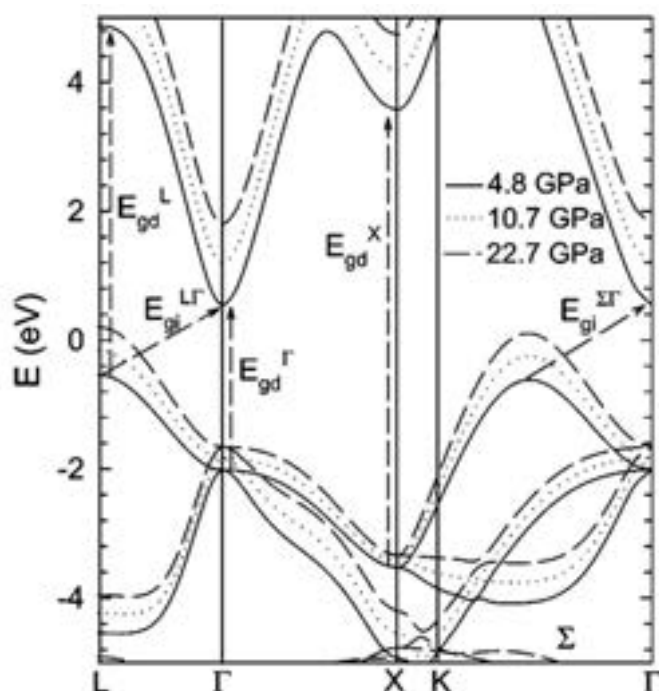
W przypadku struktury blendy cynkowej, maksimum poziomu walencyjnego, które zlokalizowane jest w punkcie Γ , jest potrójnie zdegenerowane. Wyższe poziomy degenerują się do dwóch poziomów w punktach L i X, gdzie najwyższy jest dubletem, a w punkcie Γ – trypletem. Orbita p atomu O i d atomu Zn tworzą wyższy poziom walencyjny, o wielkości około 6,2 eV [72].



Rysunek 1.8: Struktura pasmowa wzdłuż linii wysokiej symetrii w strefie Brillouina dla ZnO o strukturze wurcytu i blendy cynkowej [71]

W przypadku ZnO o strukturze blendy cynkowej i wurcytu, pasmo przewodnictwa jest znacznie bardziej dyspersyjne od maksimum pasma walencyjnego, co jest związane z tym, że dziury są znacznie cięższe od elektronów. W konsekwencji mobilność elektronów jest większa niż mobilność dziur. W związku z tym oczekuje się, że udział dziur w przewodnictwie będzie mniejszy niż w przypadku elektronów, nawet, jeśli stężenie tych ostatnich jest mniejsze niż w przypadku pierwszych [73].

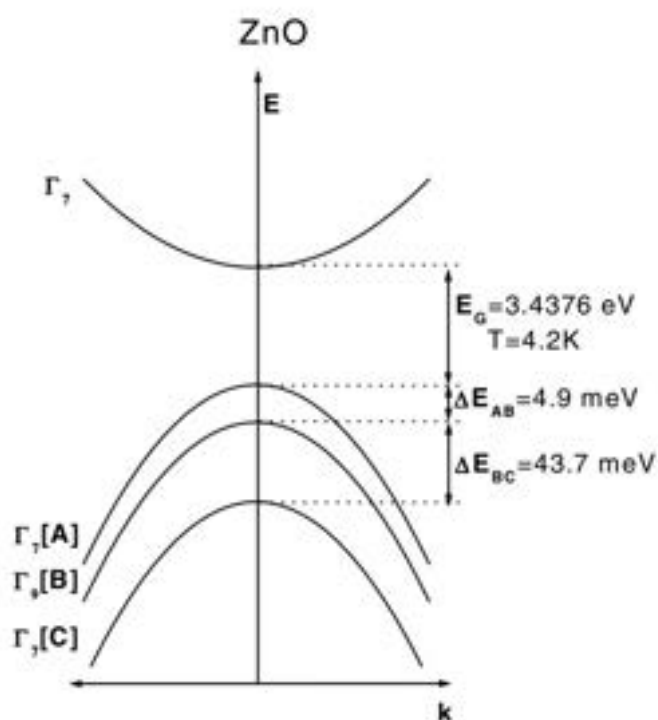
ZnO o strukturze soli kamiennej jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej. Wiąże się to z tym, że stany p i d nie przenikają się w punkcie Γ - ich mieszanie prowadzi do ich odpychania i dyspersji pasma p w kierunku Γ -K, Γ -L. Pasma walencyjne pojawia się daleko od punktu Γ , co prowadzi do skośnego charakteru przerwy energetycznej [71]. W związku z tym, minimum pasma przewodnictwa zlokalizowane jest w punkcie Γ , a maksima pasma walencyjnego w punkcie L [68].



Rysunek 1.9: Struktura pasmowa wzdłuż linii wysokiej symetrii w strefie Brillouina dla ZnO o strukturze soli kamiennej w kilku ciśnieniach [71]

Wpływ defektów natywnych na właściwości przewodzące i optyczne ZnO

W kryształach dielektrycznych, w niskich temperaturach wszystkie elektrony posiadają najniższą energię. W wyższych temperaturach rolę zaczyna odgrywać entropia, w związku z czym część z elektronów obsadza wyższe stany energetyczne. Typy wzbudzonych stanów elektronowych można podzielić na stany w kryształach doskonałych oraz stany obejmujące defekty atomowe [75]. W przypadku materiałów o szerokiej przerwie energetycznej, bardzo często stany defektowe typowe dla konkretnej struktury wpływają na przewodnictwo, np. poprzez efekty samokompensacji [76]. Standardowo, w czystych związkach dwuskładnikowych (MX) wyróżnić można pięć rodzajów rodzimych defektów punktowych – defekty Frenkla (M międzywęzłowe wraz z wakansami X o równych koncentracjach; X międzywęzłowe wraz z wakansami M o równych koncentracjach); defekty Schottky’ego-Wagnera (wakanse M o równych koncentracjach z wakansami X); atomy międzywęzłowe M wraz z równą koncentracją atomów międzywęzłowych X oraz defekty antystrukturalne, w których część atomów X zajmuje miejsce atomów M i vice



Rysunek 1.10: Struktura pasmowa i symetrie heksagonalnego ZnO. Rozszczepienie na trzy pasma walencyjne (A, B, C) spowodowane jest rozszczepieniem pola krystalicznego i spinowo-orbitalnego [74]

versa[75]. Defekty są często aktywne elektrycznie i wprowadzają poziomy w pasmie wzbronionym półprzewodnika, które polegają na przejściu pomiędzy różnymi stanami ładunku tego samego defektu. Właśnie dlatego, takie wady mogą silnie oddziaływać na właściwości elektryczne i optyczne półprzewodnika, wpływając na domieszkowanie, czas życia nośnika mniejszościowego i wydajność luminescencji oraz są bezpośrednio zaangażowane w mechanizmy dyfuzji związane ze wzrostem, przetwarzaniem i degradacją. W związku z tym, zrozumienie wbudowywania i zachowania defektów punktowych w ZnO jest niezbędne do jego pomyślnego zastosowania w urządzeniach półprzewodnikowych [77].

Tlenek cynku o strukturze wurcytu jest doskonałym przykładem takiego materiału. Związek ten posiada proste pasmo wzbronione wynoszące 3,4 eV i fotoprzewodnictwo w zakresie 200–700 nm [78]. ZnO to półprzewodnik typu n, co wynika z obecności wad natywnych [79]. W związku z tym, przy domieszkowaniu donorowym, możliwe jest uzyskanie koncentracji elektronów na poziomie nawet $10^{21}/\text{cm}^{-3}$ [76], jednak w związku z mechanizmami

samokompensacji, domieszkowanie typu p pozostaje ogromnym wyzwaniem technologicznym [80] - nawet stosunkowo małe stężenia natywnych defektów punktowych i zanieczyszczeń (do $10^{-14}/\text{cm}^{-3}$) mogą znacząco wpływać na właściwości ZnO [77, 81].

Od dawna postuluje się, że przewodność typu n w ZnO jest spowodowana obecnością wakansów tlenowych i cynku międzywęzłowego, które obserwowano w monokryształach wygrzewanych w parach cynku [77, 82]. Wniosek ten jednak opiera się na obserwacjach pośrednich, m.in. na tym, że przewodnictwo elektryczne wrażliwość spadało wraz ze spadkiem ciśnienia tlenu podczas wygrzewania kryształów [77].

O obecności defektów świadczą przede wszystkim badania fotoluminescencyjne. Kryształy i struktury ZnO wykazują dwa pasma luminescencji – pasmo o krótkiej długości fali, które znajduje się w pobliżu krawędzi absorpcji kryształu oraz szerokie pasmo długich fal, którego maksimum zwykle znajduje się w zielonym zakresie spektralnym. Emisja w pobliżu krawędzi absorpcji ma charakter ekscytonowy. Natomiast natura emisji w zakresie zielonym (ok. 2,4 eV) nie została jeszcze do końca odkryta [83, 84] i przypisuje się jej wpływ domieszek lub defektów natywnych.

Charakter i wpływ defektów natywnych na właściwości elektryczne i optyczne ZnO jest wciąż szeroko badany. W związku z tym w dalszej części przedstawiona zostanie charakterystyka poszczególnych defektów w oparciu o badania teoretyczne i doświadczalne.

Wakans tlenowy Niedobór tlenu w strukturze ZnO przejawia się zazwyczaj w postaci wakansów tlenowych i cynku międzywęzłowego, które przez długi czas przywoływane były jako źródło przewodnictwa typu n [81]. Wakanse tlenowe, V_O , są najbardziej stabilnymi defektami, o najniższej energii tworzenia wśród wszystkich defektów [76, 77]. Usunięcie atomu tlenu z sieci powoduje zerwanie czterech wiązań, które łączą się, tworząc jeden stan energetyczny około 1,3 eV poniżej poziomu przewodnictwa (dla niezjonizowanego V_O^x) oraz trzy zdegenerowane stany zlokalizowane tuż pod poziomem walencyjnym (dla jonizacji V_O^+ i V_O^{2+}) [81, 85]. Energia tworzenia wakansów z niedomiarem elektronów (V_O^+ i V_O^{2+}) jest znacznie niższa niż defektu neutralnego. Z uwagi na stan energetyczny tworzony przez V_O^x , wakanse tlenowe są raczej bardzo głębokimi, a nie płytkimi donorami, a w konsekwencji nie mogą znacząco wpływać na przewodnictwo materiału. Warto zauważyć jednak, iż V_O mogą stanowić źródło kompensacji w przypadku domieszkowania typu p [77, 86].

Wakans tlenowy jest często przypisywany emisji w zakresie zielonym. W próbkach z nadmiarem cynku, maksimum zielonego pasma luminescencji

cji znajduje się przy $2,53 \pm 0,05$ eV, a centra luminescencji stanowią wakanse tlenowe V_O [83]. Zgodnie z literaturą, pasmo przypisywane rekombinacji na V_O w przypadku materiałów hodowanych w warunkach nisko tlenowych obserwowano również przy 2,43 eV, jednak z uwagi na szerokość pasma, emisję tę przypisywano nałożeniu się emisji z kilku defektów [87]. Co więcej, w badaniach Asl et al. [88], zauważono, że linia emisji przy 567 nm (2,19 eV) może odpowiadać zakresowi energii pomiędzy poziomem wakansu tlenowego i międzywęzłowego cynku.

Cynk międzywęzłowy Cynk międzywęzłowy jest kolejnym defektem charakterystycznym dla ZnO hodowanego w warunkach nisko tlenowych. Struktura wurcytu umożliwia dwie geometrie wbudowania się atomów międzywęzłowych w strukturę – w centrum wiązań tetraedycznych lub oktaedrycznych. Dominującą geometrią w przypadku międzywęzłowego cynku jest geometria oktaedryczna, w której nadmiarowy atom może wbudować się (i migrować) równoległe do osi c i sąsiadować w równej odległości z trzema atomami cynku i trzema atomami tlenu [81]. Poziom związany z cynkiem międzywęzłowym lokalizuje się w pobliżu poziomu przewodnictwa, a defekt zazwyczaj oddaje swoje elektrony do poziomu przewodnictwa. W związku z tym, zgodnie z obserwacjami doświadczalnymi, międzywęzłowy cynk zachowuje się jak płytki donor. W warunkach typu n , tj. dla pozycji poziomu Fermiego w pobliżu pasma przewodnictwa, Zn_i ma dość wysoką energię tworzenia, nawet w ekstremalnych warunkach bogatych w Zn. Jest zatem mało prawdopodobne, aby cynk międzywęzłowy był odpowiedzialny za przewodnictwo typu n . Z drugiej strony energia tworzenia Zn_i gwałtownie spada, gdy poziom Fermiego przesuwają się w dół pasma wzbronionego; w związku z czym, podobnie jak wakanse tlenowe, cynk międzywęzłowy może stanowić źródło kompensacji w ZnO typu p [89]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, cynk międzywęzłowy może odpowiadać za emisję w przedziale niebieskim (2,9 eV), natomiast w przypadku kompleksów V_O-Zn_i może objawiać się emisją zielono-żółtą (2,19 eV) [88].

Wakanse cynkowe Wakanse cynkowe pojawiają się w krysztalach i materiałach krystalicznych hodowanych w warunkach bogatych w tlen. Defekty te mogą występować w trzech poziomach jonizacji (V_{Zn}^x , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-}) [81]. W związku z tym, wprowadzają one częściowo zajęte stany w przerwie wzbronionej, które pochodzą z czterech przerwanych wiązań najbliższych atomów tlenu i leżą blisko poziomu walencyjnego. Pomimo częściowego obsadzenia, stany te są w stanie przyjmować dodatkowe elektrony, dzięki czemu V_{Zn} może działać jako akceptor. Ponieważ energia powstawania defektów typu

akceptorowego zmniejsza się wraz ze wzrostem poziomu Fermiego, wakanse cynkowe tworzą się preferencyjnie w próbkach typu n. Co więcej, w ZnO typu n luki cynkowe mają najniższą energię tworzenia spośród natywnych defektów punktowych. Energia ta jest na tyle niska, że V_{Zn}^{2-} może występować w umiarkowanych stężeniach w ZnO typu n, działając, jako ośrodek kompensacyjny [81]. Wakanse cynkowe uznane są za źródło tzw. zielonej emisji w ZnO [90]. Wykazano, że w próbkach z nadmiarem tlenu maksimum zielonego pasma luminescencji znajduje się przy 2.35 ± 0.05 eV, a za luminescencję odpowiadają V_{Zn} . [83]

Tlen międzywęzłowy Nadmiar tlenu w strukturze ZnO może objawiać się również w postaci tlenu międzywęzłowego. Podobnie, jak w przypadku międzywęzłowego cynku, atomy tlenu mogą wbudować się w geometrię tetraedryczną lub oktaedryczną, przy czym w przypadku geometrii czworościennej, defekt jest niestabilny i relaksuje się do pozycji metastabilnej w pobliżu miejsca zajętego przez atom tlenu. W przypadku defektu zlokalizowanego w geometrii oktaedrycznej, międzywęzłowy tlen jest głębokim akceptorem z poziomem zlokalizowanym w połowie przerwy energetycznej. W przypadku stanu metastabilnego, O_i stworzy poziom akceptorowy w pobliżu poziomu przewodnictwa [81].

Defekty antystrukturalne Defekty antystrukturalne polegają na umiejscowieniu niewłaściwego atomu w miejscu typowym dla drugiego atomu związku. W przypadku antystrukturalnego defektu cynkowego, atom Zn zajmuje miejsce tlenu, co prowadzi do znacznego obniżenia energii cynku oraz mocnego przesunięcia symetrii wiązania. Defekt jest płytkim donorem o dość dobrej stabilności termicznej. Posiada jednak wyższą energię tworzenia niż cynk międzywęzłowy [89].

W tlenowym defekcie antystrukturalnym, tlen zajmuje miejsce cynku. Defekt ten jest głębokim akceptorem o bardzo wysokiej energii tworzenia i może powstawać wyłącznie w warunkach nierównowagowych np. podczas napromieniowania materiału [81, 89].

1.3.4 Najpopularniejsze metody wytwarzania struktur na bazie ZnO

Obecnie, w szeroko pojętej elektronice wykorzystuje się ZnO w formie kryształów objętościowych, cienkich warstw (zarówno epitaksjalnych, jak i polikrystalicznych), jak i nanostruktur osadzonych na podłożu. W związku z mnogością zastosowań, na przełomie ostatnich dziesięcioleci bardzo rozwi-

nęły się metody produkcji materiałów na bazie tlenku cynku. W niniejszym podrozdziale przybliżone zostanie kilka najważniejszych z nich.

Metody hodowli kryształów objętościowych ZnO

Wzrost kryształów objętościowych standardowo prowadzi się z wykorzystaniem trzech metod – poprzez krystalizację z fazy ciekłej lub gazowej, z wykorzystaniem metody hydrotermalnej i wysokociśnieniowej krystalizacji ze stopu. Wszystkie z technik polegają na zupełnie innych mechanizmach wzrostu, w wyniku czego kryształy objętościowe mogą rosnąć z różną szybkością czy posiadać różne koncentracje defektów czy zanieczyszczeń, a w konsekwencji różnić się właściwościami elektrycznymi czy optycznymi [77].

Do krystalizacji z fazy gazowej wykorzystuje się oczyszczony proszek ZnO, który redukuje się w wysokiej temperaturze (ponad 1100 °C) do par cynku, które osadzają się na zarodku osadzonym w niższej temperaturze. Obecnie, metoda ta umożliwia wyhodowanie monokryształów o średnicy do 2 cali i grubości 1 cm w ciągu około 150 godzin z szybkością wzrostu 1 mm dziennie [77].

W metodzie hydrotermalnej wzrost odbywa się w platynowej autoklawie utrzymywanej w temperaturach w zakresie 300-400 °C. ZnO rozpuszczany jest w roztworze zasadowym w obszarze wysokiej temperatury i ciśnienia i wytrąca się w obszarze obniżonej temperatury. Metoda hydrotermalna umożliwia produkcję wysokiej jakości kryształów o średnicy do 2 cali. Niestety, charakteryzuje się ona powolnym tempem wzrostu (około 0,03 cala na dobę) i nieuniknionym wprowadzeniem domieszek pochodzących z rozpuszczalnika, które mogą silnie wpływać na właściwości elektryczne próbek [77]. Warto zauważyć jednak, iż metoda ta sprawdza się również w przypadku syntezy nanostruktur ZnO [80].

Ostatnią metodą produkcji monokryształów jest krystalizacja ze stopu, będąca zmodyfikowaną metodą Bridgmana. W metodzie tej roztopiony ZnO znajduje się w tyglu z chłodzoną ścianą w kontrolowanej atmosferze gazowej. Skryształowany materiał jest izolowany od tygla poprzez cienką warstwę ZnO, która uniemożliwia przedostawanie się zanieczyszczeń do monokryształu. Metoda ta umożliwia szybką hodowlę (1-5 mm na godzinę) kryształów o wysokiej jakości krystalicznej [77]

Metody hodowli cienkich warstw ZnO na podłożach

Cienkie warstwy ZnO hodowane na podłożach amorficznych lub na krzemie, posiadają najczęściej strukturę polikrystaliczną o kryształitach zorientowanych najczęściej względem osi c. W przypadku hodowli na monokryszta-

łach takich jak GaN, Al₂O₃, LiNbO₃, MgO możliwe jest uzyskanie warstw epitaksjalnych.

Jakość uzyskanych warstw ściśle zależy od wykorzystywanej metody hodowli, wśród których znaleźć można m.in. PLD (Pulsed Laser Deposition), MBE (Molecular-beam epitaxy), CVD (Chemical vapor deposition), PVD (Physical vapor deposition), proces zol-żel czy pirolizę natryskową. Metodami, które umożliwiają wytworzenie relatywnie jednorodnych warstw epitaksjalnych są MOCVD (Metalorganic vapour-phase epitaxy) i MBE. Pomimo niskiego tempa wzrostu i skomplikowanych ustawień, metody te pozwalają na uzyskanie bardzo wysokiej jakości krystalicznej uzyskanych warstw [77].

MOCVD to jedna z metod chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). W typowym procesie CVD, podłoże wystawia się na działanie jednego lub więcej lotnych prekursorów, które reagują lub rozkładają się na powierzchni podłoża z wytworzeniem pożądanego osadu. Często powstają również lotne produkty uboczne, które są usuwane przez przepływ gazu przez komorę reakcyjną [80]. MOCVD (Metaloorganiczne Chemiczne Osadzanie z Fazy Gazowej) polega na doprowadzeniu do reakcji materiałów metaloorganicznych, które najczęściej stanowią tlenki metali rozpuszczone w cieczach organicznych. Taki materiał jest wprowadzany do komory wyparnej, a następnie dostarczany do komory reaktora za pomocą specjalnego gazu nośnego [80]. Metoda ta daje możliwość uzyskania doskonałej jednorodności błony na dużych powierzchniach czy powtarzalną kontrolę stechiometrii [80].

MBE, czyli epitaksja z wiązki molekularnej umożliwia wytwarzanie cienkich warstw epitaksjalnych z szerokiej gamy materiałów, od tlenków przez półprzewodniki po metale. Podobnie jak MOCVD, może generować wyjątkowo czyste i pozbawione wad warstwy tlenkowe. Proces odparowania materiału przebiega w ultrawysokiej próżni. W procesie MBE parametr wzrostu może być precyzyjnie kontrolowany - dzięki sprzężeniu zwrotnemu z dyfrakcji elektronów o wysokiej energii odbicia, tryb wzrostu epiwarstw może być monitorowany w czasie rzeczywistym podczas hodowli [80].

Poza metodami wzrostu epitaksjalnego, technologicznie opanowano szereg metod pozwalających na uzyskanie wysokiej jakości warstw polikrystalicznych. PLD (Osadzanie Laserem Impulsowym) polega na osadzeniu warstwy materiału, który jest uprzednio „wybijany” wiązką lasera z targetu, czyli materiału źródłowego. Target w przypadku ZnO stanowi spiek powstały z monokryształów lub czystego proszku ZnO [77]. Metoda ta pozwala na uzyskanie wysokiej jakości polikrystalicznych warstw.

Kolejną, popularną techniką wzrostu jest napyłanie magnetronowe, które jest szczególnie doceniane z uwagi na niewielki koszt, prostotę i niską temperaturę pracy. Proces polega na nanoszeniu na powierzchni filmu zbudowanego z rozpylonych w polu magnetycznym jonów pochodzących z powierzchni

targetu. Plazma potrzebna do rozpylania materiałów docelowych może być generowana przez różne źródła zasilania. Napylenie plazmowe DC i RF jest powszechnie stosowane i połączone z polaryzacyjnym polem magnetycznym, które pozwala na kontrolę energii kinetycznej rozpylanych cząstek [80].

Rozpylenie magnetronowe jest uznawane za najbardziej skalowalną technikę kosztem niższej jakości krystalicznej, często skutkującej strukturami kolumnowymi [77].

Proces zol-żel, znany również jako osadzanie z roztworu chemicznego, jest metodą chemiczną na mokro, szeroko stosowaną w dziedzinie materiałoznawstwa. W procesie zol-żel prekursor w jednorodnym roztworze przechodzi szereg przekształceń, które zostały opisane szerzej w Rozdziale 2.2.2. W metodzie tej, jako źródło cynku wykorzystuje się alkoholany metali w rozpuszczalnikach organicznych lub sole metali w roztworach wodnych. Warstwy osadza się najczęściej z wykorzystaniem metody powlekania obrotowego lub powlekania zanurzeniowego [80].

Ultradźwiękowa piroliza natryskowa opiera się na osadzeniu termicznym roztworu źródłowego napylanego przez dyszę ultradźwiękową na powierzchnię ogrzanego stałego podłoża. Każda dysza ultradźwiękowa pracuje z określoną częstotliwością rezonansową, określoną przez długość dyszy. Technikę tę można zastosować do natychmiastowego wytworzenia stechiometrycznych i jednorodnych związków przez natryskiwanie roztworów o pożądanym ilościach kationów do gorącej strefy pieca elektrycznego [80].

Poza wymienionymi technikami, w technologii wykorzystuje się obecnie również osadzanie z wykorzystaniem katodowego łuku próżniowego, oksydowanie warstw Zn_3N_2 , osadzanie wiązki elektronów [80] oraz wiele innych, nowych lub modyfikowanych metod osadzania.

Wytwarzanie nanostruktur

Do osadzania nanostruktur wykorzystywane są najczęściej metody opisane w akapicie wcześniejszym. Poza wspomnianymi tam technikami, w literaturze znaleźć można liczne doniesienia o wytwarzaniu takich materiałów z wykorzystaniem procesu odparowania z ciała stałego, osadzania w kąpeli chemicznej czy elektrodepozycji.

Technika termicznego odparowania jest prostym procesem, w którym skondensowany lub sproszkowany materiał jest odparowywany w podwyższonej temperaturze, a następnie powstająca faza parowa skrapla się w określonych warunkach (temperatura, ciśnienie, atmosfera, substrat itp.) w celu utworzenia pożądanego produktu [41]. Wzrost z roztworu wodnego czy osadzanie w kąpeli chemicznej jest stosunkowo nowym i mniej zbadanym procesem, któremu przypisuje się szereg zalet, takich jak osadzanie jednorodnych,

tańszych, wielkopowierzchniowych warstw o wysokiej czystości w stosunkowo niskich temperaturach [91]. Warto jednak pamiętać, iż w przypadku tego typu wzrostu potrzebna jest warstwa zarodkowa ZnO, aby zainicjować równomierny wzrost zorientowanych struktur [92].

Ostatnią metodę stanowi elektroosadzanie (metoda galwaniczna), które pozwala na uzyskanie nanokolumnowych struktur. W procesie tym wykorzystuje się prąd elektryczny do redukcji rozpuszczonych kationów metali tak, aby tworzyły spójną powłokę metalową na elektrodzie. Dobór odpowiedniego potencjału osadzania pozwala na wzrost warstwy wysokiej jakości [92].

1.3.5 Domieszkowanie ZnO a właściwości materiałowe

Do modyfikacji wybranych właściwości wykorzystywane jest domieszkowanie, czyli wprowadzanie obcych atomów do sieci krystalicznej półprzewodnika. Domieszki są lokowane z wykorzystaniem metod implementacji pojedynczych jonów czy zmiany warunków wytwarzania, ale również mogą pojawić się w sposób niezamierzony podczas wzrostu struktury [93]. W zależności od stosunku ilości elektronów walencyjnych domieszki do ilości elektronów walencyjnych podstawianego atomu rozróżnia się domieszkowanie donorowe, w którym atomy wprowadzanej domieszki charakteryzują się wyższą wartościowością niż atom podstawiany oraz akceptorowe, gdzie atomy wprowadzanej domieszki charakteryzują się niższą wartościowością niż atom podstawiany.

Jak wspomniano już wcześniej, większość materiałów wykazuje asymetrię pod względem zdolności do domieszkowania typu n lub p. Z uwagi na niskie energie tworzenia wakansów tlenowych czy cynku międzywęzłowego w warunkach ubogich w tlen, ZnO wykazuje najczęściej przewodnictwo typu n. Co więcej, defekty te mają tendencję do kompensacji ładunków przeciwnych, w związku z czym wytwarzanie akceptorowego ZnO stanowi duży problem technologiczny również pod kątem doboru odpowiednich warunków wytwarzania materiału [94].

W niniejszym podrozdziale przedstawione zostaną pierwiastki, mogące wpłynąć na zmianę typu przewodnictwa struktur na bazie ZnO. Poruszona zostanie również możliwość domieszkowania ZnO pod kątem uzyskania właściwości ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej.

Donorowe domieszkowanie ZnO

Z uwagi na fakt, iż ZnO jest stosunkowo łatwo domieszkować donorowo, już obecnie technologicznie rozważane jest wykorzystanie półprzewodnika typu n jako wysokoprzewodzących tlenków [40]. W związku z tym, literatura

obfituje w wiele doniesień i badań nad domieszkami mogącymi przyczynić się do zwiększenia koncentracji elektronów swobodnych w ZnO. Najszerzej opisywane pierwiastki i grupy pierwiastków mogące znaleźć takie zastosowanie przedstawiono poniżej.

Wodór Z uwagi na specyfikę większości procesów syntezy, wodór stanowi jedno z najczęstszych zanieczyszczeń struktury ZnO. Powszechnie uważa się, że domieszka wodorowa może przyczyniać się do zwiększenia przewodnictwa typu n zarówno poprzez pasywację domieszek akceptorowych bądź działając jako płytki donor [95]. W tym podrozdziale skupiono się jednak przede wszystkim na specyfice wpływu atomu na idealną strukturę.

Wodór tworzy płytkie pasmo donorowe w dwóch przypadkach – kiedy stanowi atom międzywęzłowy bądź w przypadku defektu substytucyjnego. Zachowanie wodoru międzywęzłowego w półprzewodnikach jest bardzo niezwykle, gdyż może on działać jako zanieczyszczenie amfoteryczne: w materiale typu p wodór jest inkorporowany jako H_i^+ , a w materiale typu n jako H_i^- , zawsze przeciwdziałając panującej przewodności materiału. To amfoteryczne zachowanie wyklucza działanie wodoru, jako domieszki, tj. bycia źródłem przewodnictwa.

Fluor Fluor jest kolejnym atomem, który może działać jak płytki donor. Fluor posiada o jeden elektron więcej od tlenu, którego miejsce zajmuje podczas domieszkowania. Defekt fluorowy posiada niską energię tworzenia (około 80 meV), a jego poziom energetyczny w punkcie Γ znajduje się o około 0,08 eV poniżej pasma przewodnictwa [77, 94]. Pomimo łatwego wbudowania się w sieć donora fluorowego, obserwuje się duże przemieszczenie atomów cynku po wbudowaniu się jonu F^+ , co sprawia, że wiązanie to zostaje zerwane. Zwykle prowadzi to do pojawienia się głębokich stanów energetycznych, jednak w przypadku fluoru widzimy jedynie niewielką różnicę pomiędzy poziomem donorowym a przewodnictwa. Domieszkowanie fluorem może bardzo zwiększyć przewodnictwo materiału i zwiększyć koncentrację elektronów do $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [77]

Pierwiastki grupy III Domieszkowanie ZnO atomami grupy III, takimi jak Al, Ga, In czy Sc jest szczególnie interesujące pod kątem zastosowania struktur jako przezroczyste tlenki przewodzące w fotowoltaice. Z uwagi na wszechobecność takich pierwiastków, mogą one być inkorporowane do struktury nieintencjonalnie podczas niektórych metod wzrostu [96]. Większość domieszek grupy III podstawia się w miejscu cynku i działa jak płytki donor. Dodatkowy elektron walencyjny jest luźno związany i zajmuje stan w pobliżu

pasma przewodnictwa w niskich temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury dodatkowy elektron jest wzbudzany do pasma przewodnictwa i może się swobodnie poruszać [77].

W przypadku glinu, energia jonizacji wynosi 120 meV, a energia tworzenia - około 50 meV [94]. Domieszkowanie ZnO atomami Al daje możliwość uzyskania koncentracji elektronów na poziomie nawet $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [77]. ZnO domieszkowany galem stanowi bardziej stabilną i odporną na zmienne warunki (np. temperaturę, wilgoć) alternatywę dla domieszkowania Al. Wbudowanie się pierwiastka jest możliwe dzięki mniejszemu promieniowi Ga (0,062 nm) w porównaniu z Zn (0,083 nm). Spadek rezystancji powierzchniowej w przypadku domieszkowanych warstw wynika ze wzrostu stężeń nośników dostarczanych z zastąpienia atomów Zn atomami Ga. Podstawione atomy Ga jonizują się do Ga^{3+} , dzięki czemu z każdego atomu galu może pochodzić wolny elektron [97].

Skand jest nie tylko atomem grupy III, ale również należy do bloku d. Ze względu na dominującą wartościowość 3+ oczekuje się, że Sc będzie donorem w strukturze ZnO – jest to wyjątkowe w porównaniu do pozostałych pierwiastków 3d, które zwykle znajdują się w ZnO o wartościowości 2+, nie zwiększając przewodności [98]. Jon Sc^{3+} posiada identyczny promień jonowy co Zn^{2+} , jednak za przewodnictwem warstw domieszkowanych tym atomem odpowiada głównie warstwa pośrednia o wysokim stężeniu domieszki [98].

W domieszkowaniu ZnO hodowanym z wykorzystaniem MOCVD, wykorzystywano również ind i bor, które również przyczyniały się do zwiększenia koncentracji elektronów w objętości [77].

Atomy grupy IV Pierwiastki grupy IV również działają jak domieszki donorowe w ZnO. Podobnie jak atomy grupy III zajmują miejsce cynku oddając wolny elektron. Pierwiastki te tworzą silniejsze wiązania z tlenem – domieszkowanie atomami grupy IV może hamować tworzenie się wakansów tlenowych, co może poprawiać stabilność urządzenia [99]. Jednym z takich pierwiastków jest ołów (Pb), który jest powszechną domieszką w ZnO pojawiającą się w wyniku zanieczyszczenia. Ołowiowa domieszka substytucyjna o wartościowości Pb^{4+} działa jak podwójny donator [70]. Jony Pb^{4+} wprowadzają dwa elektrony do ZnO, co zwiększa stężenie nośnika ładunków i ilość tlenu w warstwie. Taki wzrost stężenia nośników powoduje wzrost przerwy energetycznej [100]. W przypadku ZnO:Pb, domieszka ołowiana ma tendencję do segregacji do oddzielnej fazy PbO, tym samym tłumiąc zieloną fotoluminescencję [101]

Mangan Domieszkowanie manganem badane było pod kątem zmiany właściwości elektrooptycznych, luminescencyjnych i ferromagnetycznych. Zgodnie z obserwacjami, pojawiły się dwa główne podejścia do domieszkowania manganem. Zgodnie z pierwszym modelem, wbudowanie pierwiastka w sieć ZnO dominuje w formowaniu Mn^{2+} z niewielką ilością Mn^{4+} . Gdy jony Mn^{4+} zastępują jony Zn^{2+} , działają jak atomy donorowe generujące dwa wolne elektrony, podczas gdy jony Mn^{2+} generują tylko wakanse tlenowe. Zauważono zwiększenie się przewodnictwa takich materiałów pod wpływem wzrostu temperatury, co doprowadziło do wysnucia kolejnego modelu przewodnictwa. W hipotezie tej postuluje się, że mangan działa jak głęboki donor, co tłumaczyłoby zmienne przewodnictwo w zależności od dostarczonej energii do materiału [102].

Akceptorowe domieszkowanie ZnO

W technologiach półprzewodnikowych niezwykle kluczowa jest możliwość uzyskania materiału o dwóch typach przewodnictwa. Jak wspomniano już wcześniej, ZnO jest materiałem trudnym do domieszkowania z uwagi na poziomy pochodzące z obecności wodoru, wakansów tlenowych i międzywęzłowego cynku [103]. Dotychczas, do prób hodowli ZnO typu p wykorzystywano różne domieszki, jednak nie udało się jeszcze osiągnąć wystarczającej jakości ZnO typu p o niskiej rezystywności i wysokiej ruchliwości. Aby zahamować tworzenie się defektów donora natywnego, preferuje się hodowanie warstw ZnO w warunkach bogatych w O [104] i domieszkowanie konkretnymi pierwiastkami, które opisane zostaną poniżej.

Pierwiastki grupy I Domieszki zanieczyszczeń grupy pierwszej, w zależności od ich umiejscowienia w sieci krystalicznej mają dwoistą naturę – w przypadku domieszek substytucyjnych działają jak akceptory, natomiast w miejscach międzywęzłowych stanowią dodatkowe źródło elektronów. W związku z tym, domieszki takie mają tendencję do samokompensacji [105]. Idealnymi przykładami takiej domieszki są sód i lit, które w przypadku wbudowania międzywęzłowego działają jako donor, jednak w przypadku wbudowania się w miejscu cynku, mogą kompensować przewodnictwo typu n. Substytucyjne Na i Li są pojedynczymi akceptorami, dającymi żółte pasmo luminescencyjne. Defekty objawiają się w postaci pasma położonego około 0,8 eV powyżej maksimum poziomu walencyjnego [70]. Gdy energia Fermiego jest bliska maksimum pasma walencyjnego, pierwiastki grupy I wolą zajmować miejsca międzywęzłowe w ZnO, w rezultacie nie ulegając domieszce typu p. Powodem, dla którego Li i Na wolą miejsca międzywęzłowe niż miejsca substytucyjne, są w dużej mierze niskie energie jonizacji elektronu walencyjnego

i duże niedopasowanie rozmiarów jonów pierwiastków grupy I. Takie niezgodności są znacznie mniejsze w przypadku elementów grupy IB [104], do których należą m.in. Cu, Ag i Au.

Miedź (Cu) posiada podobną strukturę powłok elektronowych do cynku, w związku, z czym posiada wiele podobnych do Zn właściwości fizycznych i chemicznych oraz dobrą rozpuszczalność w sieci ZnO. Co więcej, Cu posiada zbliżony promień jonowy do Zn [100]. Gdy ZnO jest domieszkowany atomami Cu, jony Zn^{2+} są zastępowane jonami Cu^{1+} . Jonizacja tych defektów wymaga dużej energii, co kompensuje przewodnictwo typu n w ZnO [102]. Miedź ponadto może występować w miejscach międzywęzłowych, gdzie działa jak donor. Poziom akceptora dla Cu_{Zn} leży tylko 0,7 eV powyżej maksimum poziomu walencyjnego [70]. Domieszka miedzi może powodować zieloną luminescencję [77].

Energia przejścia dla atomu srebra wynosi 0,4 eV, a złota – 0,5 eV. W przypadku wzrostu w warunkach bogatych w tlen, energia tworzenia defektu substytucyjnego jest zdecydowanie niższa niż dla domieszki międzywęzłowej [104]. Domieszkowanie Ag w ZnO zmniejsza koncentrację elektronów, co wskazuje, że Ag może być dobrym akceptorem w ZnO. Przewodzenie typu p przez ZnO domieszkowany Ag zostało potwierdzone doświadczalnie [104].

Atomy grupy V Kolejną grupą pierwiastków mającą wpływ na przewodnictwo typu p są pierwiastki grupy V, takie jak N, P, Sb czy As, które umożliwiły zmianę typu przewodnictwa zarówno w warunkach bogatych w cynk jak i tlen [106].

Najbardziej obiecującą domieszką akceptorową jest azot (N), który wbudowuje się w sieć krystaliczną w miejscu tlenu. Domieszka ta jest głębokim akceptorem o poziomie 1,3 eV powyżej maksimum poziomu walencyjnego [70].

Zastąpienie tlenu fosforem deformuje sieć macierzystą ZnO znacznie silniej niż inkorporacja azotu w miejscu tlenu. Przewiduje się, że długość wiązania $Zn-P_O$ będzie o 2,18 Å znacznie większa niż długość wiązania $Zn-O$ i $Zn-N_O$ wynosząca odpowiednio 1,93 Å i 1,88 Å. W związku z tym fosfor jest prawdopodobnie inkorporowany w miejscu cynku, gdzie tworzy akceptorowe kompleksy $V_{Zn}-PO-V_{Zn}$ [96]. Co więcej, w przypadku dużych anionów, takich jak As i Sb, również podejrzewa się, że domieszkowanie nie wynika z podstawienia tlenu atomem o większym promieniu, a raczej tworzeniem się kompleksu składającego się z Sb/As w miejscu Zn i dwóch wakansów Zn [77, 107].

Pierwiastki grupy VI Domieszkowalność ZnO typu p można poprawić również poprzez podstawienie tlenu pierwiastkami grup VI, takimi jak S, Se czy Te. Ze względu na znacznie wyższe pasmo walencyjne chalcogenków cynku, energia aktywacji akceptora jest niższa w stopach z podstawionymi anionami, co sprawia, że są one znacznie bardziej podlega dopingowi typu p [93].

Z punktu widzenia równowagi termodynamicznej, stopy ZnO:S są niezwykle trudne do wytworzenia, gdyż tworzenie siarczków i dwutlenku siarki jest energetycznie korzystniejsze od mieszania tlenu i siarki w podsieci ZnO. Pomimo tego, domieszowanie atomami S cieszy się dużym zainteresowaniem badawczym pod kątem wytwarzania kryształów objętościowych czy warstw przewodzących [96]. Selen dawał satysfakcjonujące wyniki domieszkania przy syntezie wąskim zakresie zbliżonym do związków dwuskładnikowych - w związkach takich to tlen wprowadzał płytki poziom akceptora na poziomie około 80 meV powyżej pasma walencyjnego [96]. Z uwagi na dużą różnicę elektroujemności i promienie atomowe, stopy ZnO:Te są najtrudniejsze do syntezowania. Zauważono, że w syntezie takich stopów, tlen ma tendencję do nie włączania się w sieć krystaliczną, a zajmowania miejsc międzywęzłowych [96].

Domieszkanie pod kątem uzyskania właściwości ferromagnetycznych

Z uwagi na poszukiwania materiałów dla spintroniki, jednym z najważniejszych nurtów inżynierii materiałowej jest wytwarzanie materiałów o właściwościach ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej. Odpowiednie domieszkanie ZnO pozwala na uzyskanie półprzewodników półmagnetycznych (DMS) [98]. DMS posiadają właściwości półprzewodnikowe i magnetyczne. Są roztworami stałymi opartymi na półprzewodnikach, w których część kationów została zastąpiona metalami przejściowymi, jonami ziem rzadkich bądź innymi jonami, mającymi częściowo wypełnione powłoki d i f [108]. Metale przejściowe, takie jak Cu, Mn, Fe, Co czy Ni zastępują w sieci ZnO atom cynku i działają jako głębokie donory, będąc w stanie utlenienia 2+ (neutralnym) lub 3+ (dodatnim). Zamierzone domieszkanie metali przejściowych było motywowane możliwością występowania ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej. Podobnie jak w przypadku ZnO typu p, pojawiły się liczne doniesienia o ferromagnetycznym ZnO, często z temperaturami Curie znacznie powyżej temperatury pokojowej [70]. W porównaniu do metali przejściowych, domieszki ziem rzadkich dają większe momenty magnetyczne. ZnO domieszowany metalami ziem rzadkich może wykluczyć powstawanie przecieków magnetycznych, co czyni go idealnym kandydatem do badania fer-

romagnetyzmu w ZnO. Ciekawym zjawiskiem były obserwacje Mishra et.al [109] odnośnie indukowania momentu magnetycznego przy domieszkowaniu węglem. Węgiel w próbkach ZnO może zajmować miejsce cynku lub tlenu. Węgiel w miejscu tlenu prowadzi do pojawienia się momentu magnetycznego – poziom Fermiego rozszczepia się w związku z polaryzacją spinową. C_{Zn} nie wpływa na pojawienie się polaryzacji spinowej – w związku z tym nie przewiduje się, aby próbki o takiej domieszce posiadały momenty magnetyczne [109].

Rozdział 2

Metodyka pracy

2.1 Wybór materiałów

W zależności od subtelnych zmian w swojej strukturze, ZnO może charakteryzować się zupełnie innymi właściwościami fizycznymi i optycznymi. Dzięki temu, dobierając odpowiednią formę materiału, hodując go względem konkretnej powierzchni, czy modyfikując metody wytwarzania, możliwe jest uzyskanie półprzewodnika pod konkretne zastosowania. Z uwagi na możliwość uzyskania aż tak różnych właściwości w zależności od wymiarowości materiału czy jego krystalizacji, w niniejszej pracy postanowiono skupić się na dwóch formach ZnO – kryształach objętościowym oraz cienkich warstwach wyhodowanych z wykorzystaniem metody zol-żel.

Analizowane kryształy zostały wyhodowane przez grupę Detleva Schulza w Instytucie Hodowli Kryształów (IKZ) w Berlinie (Niemcy). Materiały te wytworzono z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Bridgmana obierając kierunek wzrostu względem płaszczyzny polarnej (0001).

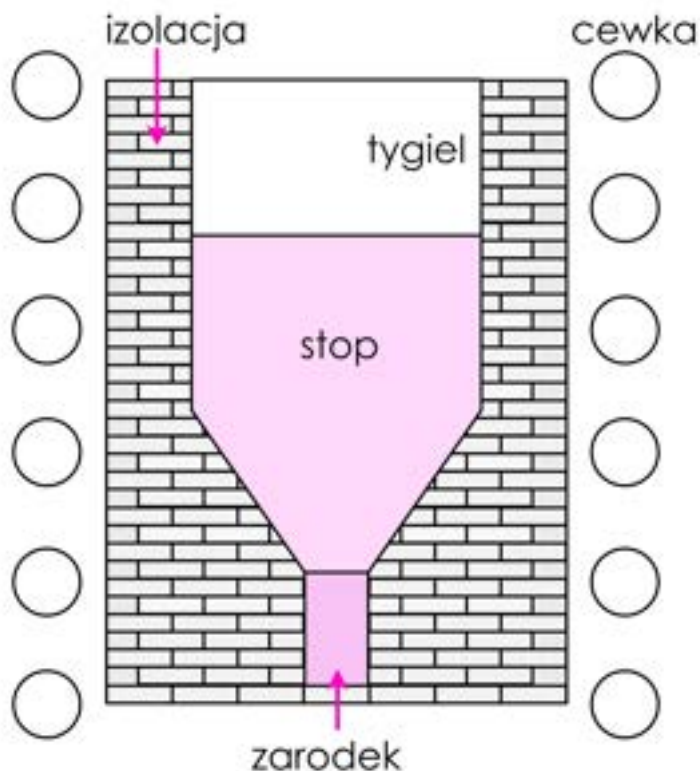
Metodę zol-żel wybrano przede wszystkim z uwagi na dużą dostępność (technika nie wymaga wysokich temperatur, ultrawysokiej próżni czy atmosfery gazów szlachetnych) oraz możliwość modyfikacji niemalże wszystkich warunków wzrostu. Zmiana niemalże każdej składowej syntezy była kluczowym elementem analizy badawczej. Pozwoliło to na sprawdzenie wpływu poszczególnych reagentów na jakość czy ziarnistość warstw, jak i wpływu wygrzewania w określonych warunkach na właściwości struktur. Metoda zol-żel umożliwiła osadzenie tego samego materiału na różnych podłożach. Pozwoliło to na ocenę wpływu podłoża na heterostrukтуры. Ostatnią korzyścią płynącą z wybranej metody było stosunkowo łatwe domieszkowanie – domieszki są w stanie wbudować się w warstwę poprzez dodatek soli zawierającej atom domieszki do roztworu bazowego w odpowiedniej proporcji.

2.2 Wytwarzanie materiałów użytych w badaniach

Jak wspomniano wcześniej, w badaniach przeprowadzonych w ramach dySSERTACJI wykorzystano dwie formy struktur ZnO – kryształy objętościowe oraz warstwy wyhodowane metodą zol-żel. W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną szczegóły dotyczące metod wytwarzania konkretnych struktur oraz ich ewentualny wpływ na właściwości fizyczne.

2.2.1 Kryształy objętościowe

Chociaż obecnie technologicznie opracowano już sporo metod hodowli monokryształów ZnO, historycznie hodowanie materiału ze stopu stanowiło spore wyzwanie. Podobnie jak większość innych, dwuskładnikowych półprzewodników, ZnO podczas topnienia ulega rozkładowi, a jego lotny składnik – O₂ odparowuje [110]. Z uwagi na położenie punktu potrójnego ZnO w bardzo wysokiej temperaturze ($T_f=1975$ °C) oraz ciśnieniu wynoszącym 1,06 bara [111], do wytworzenia monokryształów ZnO ze stopu konieczne byłoby przeprowadzenie procesu pod bardzo wysokim ciśnieniem, co stanowiło ogromną trudność w dobraniu materiałów do wykonania tygla. W związku z tym, przez długie lata w hodowli kryształów ZnO stosowano głównie metodę hydrotermalną, która, z uwagi na wykorzystywane odczynniki, mogła wpływać na pojawienie się zanieczyszczeń w kryształach. Wzrost kryształów o wyższej czystości zaś przeprowadzano ze stopu w metodzie beztyglowej, w której to proszek tlenku cynku topił się w chłodzonej wodą cewce RF, tworząc stałą warstwę, która zapobiega kontaktowi stopionego materiału z obcym materiałem. Niestety, taki układ prowadził do dużych gradientów temperatury, co powodowało pojawienie się dużych naprężeń w rosnących kryształach [111]. Ogromną innowacją było zastosowanie po raz pierwszy hodowli metodą ze stopu z wykorzystaniem metalicznego tygla, którą przeprowadzono w grupie Schulza [111]. Wybór materiału na tygiel, który wytrzymałby temperatury bliskie 2000 °C w tak silnie utleniających warunkach, jest bardzo ograniczony. Potencjał elektrochemiczny reakcji utleniania metali w 1975 °C pod ciśnieniami rzędu 20 bar jest ujemny wyłącznie dla irydu i osmu. Jednak, takie tygły szybko ulegają korozji w warunkach bogatych w tlen bądź niszczą się pod wpływem osadzania metalicznego cynku w warunkach mniej utleniających [110]. Zauważono jednak, iż szybkość utleniania irydu wystawionego na podwyższone ciśnienie parcjalne tlenu ma maksimum przy około 1000 °C i spada przy wyższych temperaturach aż do temperatury topnienia ZnO [111], co pozwoliło na wykorzystanie tego materiału w eksperymencie.



Rysunek 2.1: Układ do hodowli kryształów ZnO

Hodowlę monokryształów tlenku cynku przeprowadzono w wertykalnej konfiguracji Bridgmana, którą przedstawiono na Rysunku 2.1. Metoda Bridgmana polega na przemieszczaniu stopionego materiału względem gradientu temperatury z bardzo małą prędkością i zestaleniu tego materiału zgodnie z orientacją zarodka w obszarze „chłodniejszym” od temperatury topnienia tego materiału [12]. W przypadku badanych kryształów, irydowy tygiel otoczony mediami izolacyjnymi był podgrzewany indukcyjnie przez cewkę RF. Przed rozpoczęciem procesu wstępnego topienia proszek ZnO był prasowany metodą izostatyczną na zimno pod ciśnieniem do 2000 barów i ogrzewany w temperaturze 1100 °C przez jeden dzień [112]. W celu zapewnienia pożądanej orientacji kryształów, zarodek [0001] przymocowano do dna. W celu powiększenia powierzchni kryształu wykorzystano stożkowy kształt dolnej części tyglia. Na każdym etapie wzrostu, temperatura kontrolowana była przez ter-

moparę, zakładając gradient temperatury około 10 K/cm. Ponieważ ciśnienie par ZnO w temperaturze topnienia wynosi około 1 bara, zastosowano duże nadciśnienie do 50 barów, aby uniknąć silnego parowania [111]. W metodzie, zamiast tlenu zastosowano atmosferę CO₂, który dzięki stopniowemu rozkładowi pod wpływem temperatury, był w stanie dostarczyć odpowiednią ilość tlenu podczas procesu zestalania [113]. W efekcie uzyskano kryształ o średnicy 33 mm. Po cięciu krążki półprzewodnikowe wyżarzano w powietrzu w temperaturze 1100 °C w celu poprawy jakości kryształów [112].

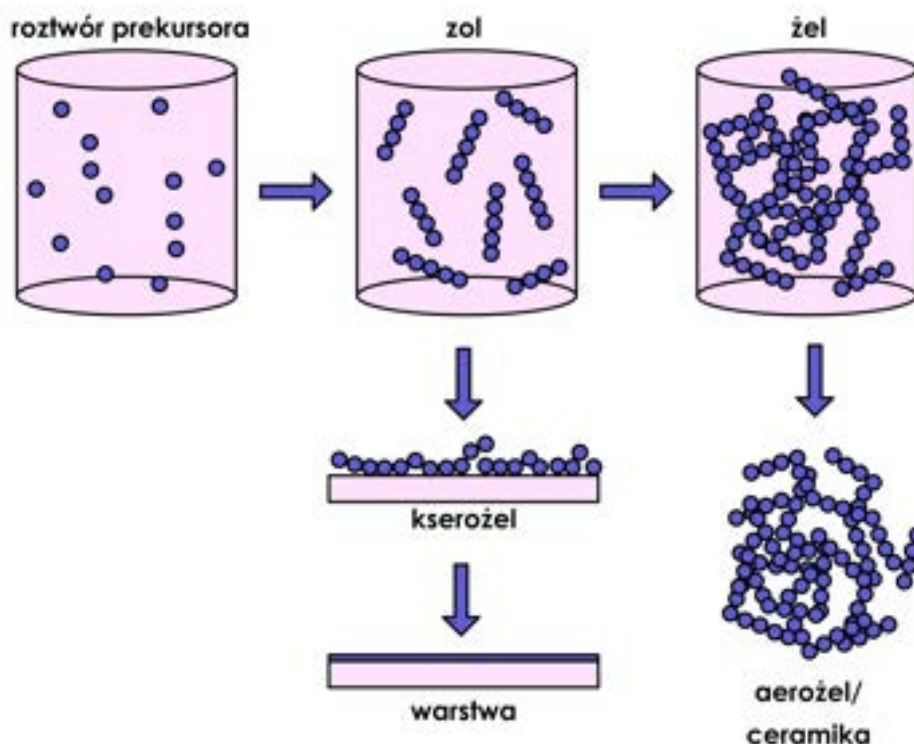
2.2.2 Hodowanie warstw metodą zol-żel

Technika zol-żel zyskała swoją popularność dzięki możliwości wyhodowania materiału w dowolnych warunkach przy wyjątkowo niskich wymaganiach sprzętowych [114]. Przebieg wytworzenia warstw opiera się na trzech głównych krokach (Rysunek 2.2) – przygotowaniu roztworu prekursora, osadzeniu zolu na podłożu z wykorzystaniem wybranej techniki oraz obróbce cieplnej cienkiej warstwy kserożelu (czyli żelu do którego kondensuje zol pod ciśnieniem atmosferycznym) [114]. Pierwszy krok, który stanowi przygotowanie roztworu zostanie opisany szerzej w późniejszej części rozprawy.

W przygotowanym roztworze, w miarę mieszania zaczyna zachodzić reakcja hydrolizy i polikondensacji, co prowadzi do pojawienia się mostków tlenowych pomiędzy atomami metalu. Połączone w ten sposób cząstki reagują wspólnie jak cząstki koloidalne lub zol [115]. Zol наносzony jest na odpowiednie podłoże z wykorzystaniem wybranej metody. Z warstwy bardzo szybko odparowywany jest rozpuszczalnik, co prowadzi do żelowania – cząsteczki koloidalne łączą się ze sobą, tworząc sieć trójwymiarową. Fizyczna charakterystyka sieci żelowej zależy w dużym stopniu od wielkości cząstek i stopnia usieciowania przed żelowaniem [114, 115].

Wytworzony w ten sposób żel musi przejść starzenie, czyli ponowną polikondensację wraz z miejscowym roztworem i wytrącaniem sieci żelowej. Starzenie pozwala na zwiększenie grubości szyjek międzycząstkowych i zmniejszenie porowatości, dzięki czemu siła żelu wzrasta. Ostatni krok w syntezie stanowi suszenie oraz odparowanie resztek substancji organicznych. Po zakończeniu tego kroku całość może zostać poddana obróbce końcowej (np. wygrzewaniu w bardzo wysokiej temperaturze) [114, 115].

W syntezie zol-żel, kluczowy jest dobór odczynników, od którego zależy dynamika reakcji. Najważniejszym składnikiem roztworu jest prekursor molekularny. W zależności od charakteru wykorzystywanej substancji, wyróżnić można trzy drogi syntezy – z wykorzystaniem alkoholanów metali w rozpuszczalnikach organicznych, soli metali w roztworach wodnych bądź soli metali z rozpuszczalnikami organicznymi [114, 116]. Najczęściej stosowanymi prekur-



Rysunek 2.2: Przebieg reakcji zol-żel

sorami niealkoholowymi są sole organiczne nie będące alkoholami, takie jak acetyloacetony i octany. Odczynniki te są stosunkowo tanie i nie wymagają usunięcia anionów resztkowych ze struktury. W przypadku soli organicznych, reszty anionowe ulegają rozkładowi pod wpływem wysokiej temperatury, a grupy karboksylowe i octanowe pomagają w modulowaniu szybkości hydrolyzy, co pozwala na uzyskanie jednorodnego żelu [114, 117]. Od wykorzystanego rozpuszczalnika zależy m.in. szybkość koagulacji czy starzenia. W przypadku hodowania cienkich warstw, najważniejszym kryterium są wymogi związane z metodą osadzania (odpowiednia lotność, napięcie powierzchniowe między roztworem a podłożem). Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika powinien być również uzasadniony wykorzystanym prekursorem (nieorganiczne sole metali wymagają rozpuszczalników o relatywnie wysokiej stałej dielektrycznej) [114]. Dodatki są substancjami chemicznymi posiadającymi co najmniej jedną grupę funkcyjną, która umożliwia im odgrywanie kilku ról. Najczęściej pełnią rolę czynnika chelatującego lub umożliwiają kontrolę pH roztworu. W grupie tej znaleźć można m.in. wodorotlenki metali alkalicznych, kwasy kar-

boksyłowe, alkanoloaminy, alkiloaminy, acetyloaceton i polialkohole. Czasami wykorzystuje się substancje, które ułatwiają rozpuszczanie soli – aminoalkohole lub kwas mlekowy pomagają w całkowitym rozpuszczeniu i utworzeniu stabilnego zolu w medium alkoholowym [114]. Analiza wpływu substancji stabilizujących została opisana szerzej w Rozdziale 3.2.1

W analizowanych warstwach do syntezy, jako prekursor wykorzystano 1-molowe roztwory octanu cynku w różnych rozpuszczalnikach z wykorzystaniem różnych dodatków stabilizujących. W celu przeprowadzenia wstępnej kondensacji, część z roztworów pozostawiano w temperaturze 50 °C na około 20 h. Taka analiza pozwoliła na ocenę dynamiki końcowych etapów syntezy oraz ziarnistości warstwy w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika czy stabilizatora. Podłoża czyszczono w kilku etapach: mycia detergentem, płukania wodą MilliQ, płukania w rozpuszczalniku organicznym, kąpeli RCA (SC-1 i SC-2). Warstwy osadzono z wykorzystaniem metody spin-coatingu. Właściwości warstw silnie zależą od ich poprocesowego wygrzewania oraz wykorzystanego podłoża. Wpływ temperatury oraz podłoża na strukturę warstwy były więc kolejnym punktem zainteresowania badawczego. Przeprowadzona analiza została wykorzystana przy hodowaniu warstw domieszkowanych, w których zawartość domieszki obliczona była z proporcji masowej atomów domieszki do atomów cynku w roztworze prekursora.

2.3 Metodyka badań właściwości materiałów

2.3.1 Badania topografii i mikrostruktury próbek

Pierwszą i podstawową metodą zastosowaną do zgrubnej oceny jakości wytworzonych warstw czy kryształów była mikroskopia konfokalna. Optyczny mikroskop konfokalny, dzięki usunięciu przy wejściu do detektora światła spoza płaszczyzny ogniskowania, charakteryzuje powiększony kontrast i rozdzielczość względem mikroskopu szerokiego pola. Do badań wykorzystano mikroskop konfokalny Zeiss LSM 710, będący wyposażeniem Instytutu Fizyki Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Układ ten wyposażono w trzy lasery - argonowy (dający długości fal 458, 488 i 514 nm), HeNe 543 nm i HeNe 633 nm. Mikroskop posiada lampę HXP 120 do pomiarów fluorescencji. Dzięki zamontowaniu lampy halogenowej, urządzenie pozwala na obserwację w świetle przechodzącym i odbitym. Układ wyposażony jest w sześć obiektywów do obserwacji w jasnym i ciemnym polu oraz kontraście Nomarskiego w świetle spolaryzowanym kołowo. Mikroskop wyposażono w interferometr do pomiaru grubości. Za zbieranie sygnału odpowiada kamera MRc5 [118].

Kolejną metodą, która pozwoliła na ocenę morfologii była skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM). Wykorzystanie wysokoenergetycznych elektronów, które posiadają zdecydowanie mniejsze długości fal od fotonów, umożliwia uzyskanie obrazów o kilku tysiąckrotnie wyższej rozdzielczości względem mikroskopów optycznych. Wykorzystanie SEM umożliwiło obserwację ziarnistości próbki w skali nanometrycznej oraz określenie jej grubości. Do wykonania obrazów SEM wykorzystany został mikroskop FEI HELIOS NANOLAB 660. Jest to mikroskop skaningowy ze zogniskowaną wiązką jonów, która umożliwia osadzanie i trawienie cząstek o średnicy powyżej 50 nm. Urządzenie przyspiesza elektrony w polu o napięciu od 0,5-30 kV. Możliwość wykonania analizy EDS umożliwiła poszerzenie analizy o skład pierwiastkowy analizowanych materiałów [119].

2.3.2 Badania nad składem chemicznym próbek

Z uwagi na to, że warstwy syntezowane były z roztworu opartego na substancjach organicznych i aminach, ważnym krokiem w analizie tych struktur była ocena składu chemicznego. W tym celu przeprowadzone zostały pomiary roentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), z wykorzystaniem półkulistego analizatora VG-Scienta R3000 (ScientaOmicron). Właściwości stanu Zn, O, C oraz ich wzajemny stosunek ilościowy względem siebie określono za pomocą monochromatycznego promieniowania Al ($K\alpha$) o energii 1486,6 eV. Reguły spektroskopii elektronów Augera (AES) zostały wykorzystane do określenia zdarzeń wzbudzenia rozwiązywanych za pomocą wtórnych liczb kwantowych opisujących całkowity moment pędu elektronu w atomie.

2.3.3 Badania strukturalne

Właściwości spektralne próbek silnie zależą od ich grubości i morfologii powierzchni. Zmiany strukturalne pod wpływem wygrzewania badano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii Ramana.

Dyfraktogramy zarejestrowano przy użyciu urządzenia Panalytical Empyrean wyposażonego w miedzianą anodę (Cu, $\lambda(K\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$). Badania wykonano konfiguracji trybu odbicia Bragg-Brentano z napięciem przyspieszającym $V = 45 \text{ kV}$ w lampie rentgenowskiej i prądem elektronów $I = 40 \text{ mA}$. Parametry pomiaru ustawiono na $2\Theta = 20-90^\circ$ z 15 s czasem całkowania sygnału na każdy krok ($\Delta(2\Theta) = 0,0167^\circ$) we wszystkich przypadkach.

Lokalne zmiany w ziarnistości i krystaliczności próbki przeanalizowano z wykorzystaniem mikroskopii ramanowskiej. Efekt Ramana polega na nieelastycznym rozpraszaniu fotonów na fononach optycznych, których energia

ściśle zależy od składu chemicznego, struktury krystalicznej czy długości wiązań. Rozpraszanie ramanowskie obserwowano w temperaturze pokojowej oraz w komórce termicznej przy użyciu systemu Renishaw inVia wyposażonego w mikroskop konfokalny Leica. Wszystkie pomiary przeprowadzono z użyciem długodystansowego obiektywu o 50-krotnym powiększeniu i przy stałej długości fali światła wzbudzającego $\lambda_{EX} = 488$ nm, którego źródło stanowił laser argonowy.

2.3.4 Badania właściwości optycznych i scyntylacyjnych

Właściwości optyczne ściśle zależą od struktury pasmowej materiału, a co za tym idzie – jego struktury krystalicznej, ziarnistości czy defektów, które mogą zmieniać wartość przerwy energetycznej bądź tworzyć dodatkowe poziomy powodujące niepożądane drogi rekombinacji. Cechy te można wykryć za pomocą spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis i fotoluminescencyjnej.

Widma absorpcyjne UV-Vis mierzono za pomocą Varian Cary 4000 wyposażonego w lampę halogenową. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Pomiary wykorzystano do wyznaczenia optycznej przerwy energetycznej, która zgodnie z równaniem Tauc'a, dla materiałów o przejściu bezpośrednim powinna wynosić [120]:

$$\alpha h\nu = A[(h\nu - E_g)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Widma absorpcyjne dla cienkich, polikrystalicznych warstw wykazują pewne poszerzenie, przez które zastosowanie równania Tauc'a może być niewystarczające. W związku z tym, konieczne jest wprowadzenie korekty w postaci współczynnika poszerzenia wynoszącego $0,25\pi\Gamma$. W praktyce, współczynnik Γ jest równy różnicy wartości energii w punkcie przecięcia z osią X dla α^2 i α^1 , gdzie α to współczynnik absorpcji próbek [121].

Widma fotoluminescencyjne wykonano z wykorzystaniem systemu Hitachi F-4500 wyposażonego w lampę ksenonową jako źródło światła do wzbudzenia elektronów. Fotoluminescencję w zależności od temperatury mierzono z wykorzystaniem spektrometru Horiba MicroHR z termoelektrycznie chłodzoną kamerą CCD. Temperatura uchwytu próbki mieściła się w zakresie od około 12 K do 400 K. Do wzbudzenia wykorzystano laser He-Cd o fali ciągłej o długości fali $\lambda_{EX} = 325$ nm.

Rozdział 3

Badania i ich analiza

3.1 Kryształy ZnO hodowane metodą Bridgmana

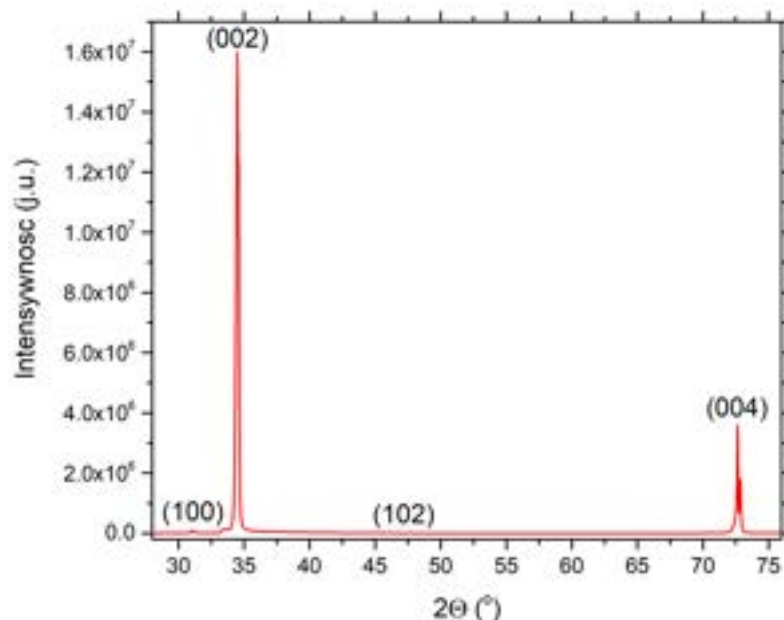
Jak wspomniano w Rozdziale 2.2.1, objętościowe kryształy ZnO wykorzystane do badań w niniejszej rozprawie zostały wyhodowane w Instytucie Hodowli Kryształów (Leibniz-Institut für Kristallzüchtung) w Berlinie. Z uwagi na to, że metoda wytwarzania kryształów została opisana tamże, w niniejszym rozdziale skupiono się na analizie właściwości kryształów, które są pewnym punktem odniesienia w przypadku wytwarzanych w ramach rozprawy cienkich warstw. Analizie poddano krążki o średnicy 33 mm cięte zgodnie z powierzchnią (0001). Wyżarzone w powietrzu kryształy zostały wypolerowane mechanicznie na grubość około 870 μm . Przed przeprowadzeniem analizy, próbki zostały poddane czyszczeniu w rozpuszczalnikach organicznych i w kąpeli RCA.

3.1.1 Analiza strukturalna badanych kryształów

W celu analizy właściwości strukturalnych badanych kryształów, przeprowadzono pomiary dyfraktometrii rentgenowskiej oraz analizę widm ramanowskich, które pozwoliły na określenie parametrów sieci krystalicznej czy pojawienie się defektów.

Analiza rentgenograficzna monokryształu ZnO

Dyfraktogram dla monokryształu ZnO został przedstawiony na Rysunku 3.1. Jak widać, analizowany kryształ charakteryzuje się orientacją [0001] – dominującymi pikami są (002) oraz (004), które charakteryzują się bardzo wy-



Rysunek 3.1: Widmo XRD kryształu ZnO

soką intensywnością i niskimi wartościami szerokości połówkowej. Kryształy ZnO krystalizują do heksagonalnej struktury wurcytu, dla której wartości parametrów c i a znacznie różnią się od siebie, co wiąże się z dużą anizotropią kryształu. Parametry sieci krystalicznej zostały obliczone na podstawie położenia dominujących pików, zgodnie ze wzorami[122]:

$$a = \lambda / \sqrt{3 \sin^2 \Theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (3.1)$$

$$c = \lambda / 2 \sin \Theta l \quad (3.2)$$

Z uwagi na to, że parametr a można było określić wyłącznie z wykorzystaniem jednego pików, błąd dla tego parametru obliczony został z wykorzystaniem metody różniczki logarytmicznej, natomiast w przypadku parametru c , błąd został wyznaczony przez odchylenie standardowe próbki. Wartości dla poszczególnych parametrów zostały przedstawione w Tabeli 3.1. Jakość i anizotropię kryształów heksagonalnych określa parametr c/a , który dla idealnej, ciasno upakowanej sieci sześciokątnej powinien wynosić 1,633. Taki stosunek sprawia, że każdy z atomów w sieci styka się z 12 sąsiednimi atomami [123]. Wyższy stosunek c/a wskazuje na mniejszą kompresję atomów wzdłuż osi c . Z

Tabela 3.1: Parametry sieci krystalicznej wyznaczone dla analizowanego kryształu ZnO

| a (Å) | Δa (Å) | c (Å) | Δc (Å) | c/a | $\Delta(c/a)$ |
|--------|----------------|--------|----------------|--------|---------------|
| 3,3185 | 0,0051 | 5,1979 | 0,0056 | 1,5664 | 0,0008 |

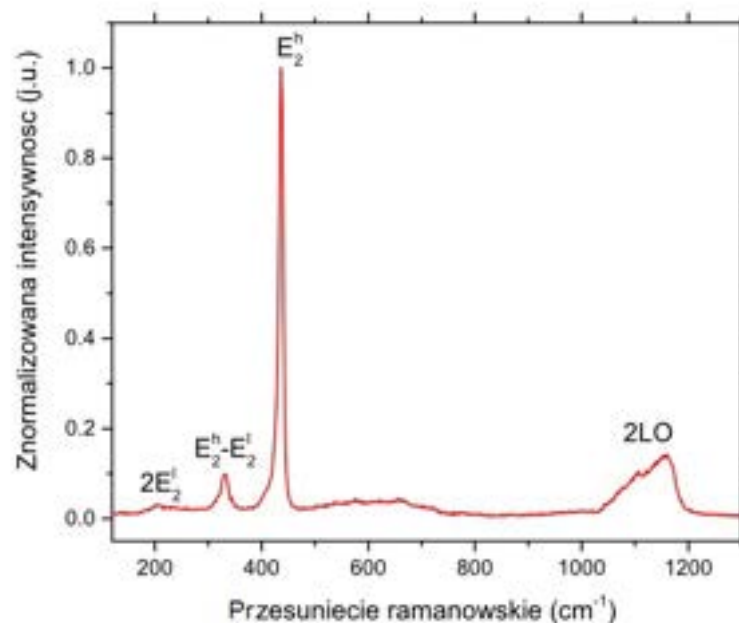
kolei mniejsze wartości c/a związane są z większymi odstępami między płaszczyznami pryzmatycznymi i większym upakowaniem atomów w płaszczyźnie c [124]. Zgodnie z danymi referencyjnymi (Ref: 04-008-8199), przygotowanymi dla kryształu ZnO hodowanego metodą hydrotermalną, wartość parametru c/a wynosi 1,5987 i jest to wartość wyższa niż w przypadku naszego kryształu (1,5664), co może wynikać z poddania kryształu krótszej obróbce termicznej w atmosferze bogatej w tlen od kryształu referencyjnego [125].

Analiza ramanowska dynamiki sieci kryształu

Pomiary rozpraszania ramanowskiego przeprowadzono w temperaturze pokojowej używając do wzbudzenia lasera Ar+ emitującego światło o długości fali 488 nm. Widmo ramanowskie dla płaszczyzny c [0001] kryształu, zmierzone w świetle niespolaryzowanym przedstawiono na Rys 3.2.

Dominującym pasmem związanym z procesami jednofononowymi jest mod $E_2(\text{high})$, obserwowany w częstotliwości 437 cm^{-1} . W okolicach 204 cm^{-1} zaobserwować można drugą harmoniczną modu $E_2(\text{low})$, natomiast, pomimo bardzo niskiej intensywności pasm pochodzących od modów A_1 i E_1 , w obszarze $1050\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ pojawiają się linie pochodzące od drugiej harmonicznej modu LO i modów $A_1(\text{LO})$ i $E_1(\text{LO})$. Pik o częstotliwości 333 cm^{-1} odpowiada modowi różnicowemu $E_2(\text{high})\text{-}E_2(\text{low})$.

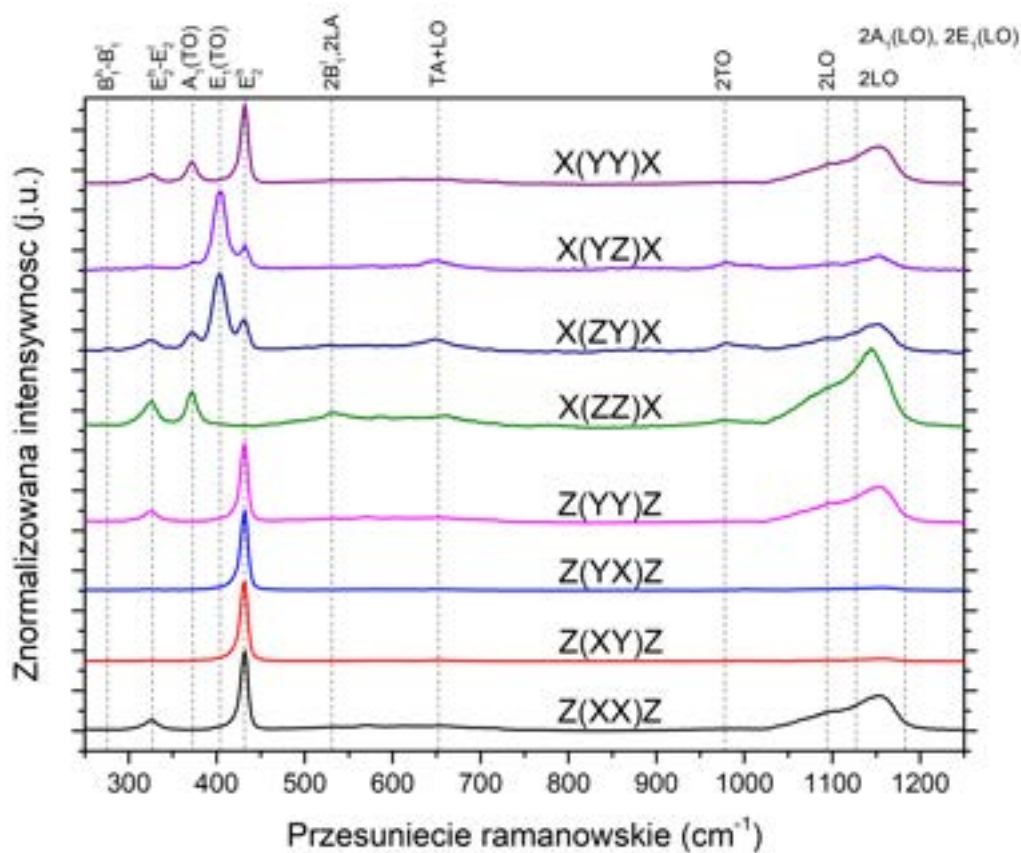
Na Rysunku 3.3 przedstawiono widma ramanowskie uzyskane w świetle zdepolaryzowanym dla poszczególnych orientacji kryształu w geometrii back-scattering. Do określenia geometrii pomiaru wykorzystano notację Porto. W notacji tej, w zapisie $a(bc)a$, oznaczenia określają kolejno – a : orientacja kryształu (gdzie z odpowiada za płaszczyznę [0001] i x za płaszczyznę prostopadłą do niej), b – kierunek wektora elektrycznego światła padającego, c – kierunek wektora elektrycznego światła rozproszonego) [126]. Jak widać na Rysunku 3.3, modem dominującym w pomiarach dla powierzchni wzrostu kryształu jest mod $E_2(\text{high})$ o częstotliwości 437 cm^{-1} . Mod ten pojawił się również w pomiarach dla przekroju monokryształu ZnO w orientacji $X(\text{YY})X$, $X(\text{YZ})X$ i $X(\text{XY})X$, przy czym dla orientacji $X(\text{YY})X$ również był pasmem dominującym. W płaszczyźnie prostopadłej do osi c zauważyć można pojawienie się modów poprzecznych – $A_1(\text{TO})$ i $E_1(\text{TO})$, zlokalizowanych



Rysunek 3.2: Widmo ramanowskie kryształu ZnO

kolejno przy 372 i 403 cm^{-1} . Mod $A_1(\text{TO})$ pojawia się dla większości widm przekroju, przy czym jest wygaszany dla konfiguracji $X(\text{YZ})X$. Mod $E_1(\text{TO})$ pojawia się z kolei dla polaryzacji światła padającego i rozproszonego prostopadłych względem siebie i zaczyna częściowo zanikać, gdy polaryzacje te są równoległe [112]. Mod $E_1(\text{LO})$ jest modem zabronionym dla geometrii back-scattering zarówno dla płaszczyzny c , jak i płaszczyzn prostopadłych [127]. W widmach dla konfiguracji $Z(\text{XX})Z$, $Z(\text{YY})Z$ i $X(\text{ZZ})X$, widać jednak pojawienie się bardzo słabego sygnału dla przesunięcia 570 cm^{-1} , który może być skorelowany z pasmem $A_1(\text{LO})$.

Warto zwrócić uwagę na fakt, iż w analizowanych widmach pojawiły się słabe pasma pochodzące od modów B_1 . Mod B_1 jest modem nieaktywnym ramanowsko w przypadku idealnej sieci krystalicznej, jednak może on pojawić się, gdy w strukturze pojawiają się defekty rodzime bądź domieszki poprzez zaburzenie symetrii translacyjnej [58, 128]. Zgodnie z danymi dla badanych kryształów, materiały charakteryzują się niską koncentracją sodu (Na), potasu (K), magnezu (Mg), wapnia (Ca), miedzi (Cu), glinu (Al), krzemu (Si), fluoru (F) i chloru (Cl). Analizowane kryształy zostały ponadto poddane wygrzewaniu, które zredukowało zawartość wakansów tlenowych i



Rysunek 3.3: Widmo ramanowskie w świetle zdepolaryzowanym kryształu ZnO

cynkowych w strukturze [129]. Wbudowanie się zanieczyszczeń w sieć krystaliczną ZnO może skutkować antyrównoległym przesunięciem atomów tlenu względem osi c . Co więcej, widma charakteryzują się pojawieniem się pasm pochodzących od drugich harmonicznych modów akustycznych, co może potwierdzić załamanie się symetrii translacyjnej pod wpływem wbudowania się domieszek w strukturę, co zostało zauważone wcześniej przez Souissi et al. [58], którzy uzależnili to od lokalnych zmian długości wiązań w kryształach w okolicy wbudowania się domieszki bądź pojawienia się defektu. Wszystkie zarejestrowane dla kryształów widma wraz z geometrią, dla której zostały one zarejestrowane zostały zebrane w Tabeli 3.2.

Tabela 3.2: Mody ramanowskie zarejestrowane dla kryształu ZnO

| $\omega(cm^{-1})$ | (Cuscó, 2007) | x(Y _Y)x | x(YZ)x | x(ZY)x | x(ZZ)x | z(Y _Y)z | z(YX)z | z(XY)z | z(XX)z |
|-------------------|------------------|---------------------|--------|--------|--------|---------------------|--------|--------|--------|
| 275 | B1(high)-B1(low) | | | x | | | | | |
| 327 | E2(high)-E2(low) | x | | x | x | x | | | x |
| 372 | A1(TO) | x | x | x | x | | | | |
| 403 | E1(TO) | | x | x | | | | | |
| 431 | E2(high) | x | x | x | | x | x | x | x |
| 531 | 2 B1(low); 2LA | | | x | x | | | | |
| 651 | TA + LO | | x | x | x | | | | |
| 978 | 2TO | | x | x | x | | | | |
| 1094 | 2LO | x | | x | x | x | | | x |
| 1144 | 2A1(LO) | x | | x | x | x | | | x |
| 1155 | 2E1(LO) | x | x | x | x | x | | | x |

Zależność temperaturowa

Dynamikę sieci krystalicznej pod wpływem temperatury analizowano z wykorzystaniem analizy widm ramanowskich w funkcji temperatury. Analizę wykonano w temperaturach 25-600 °C.

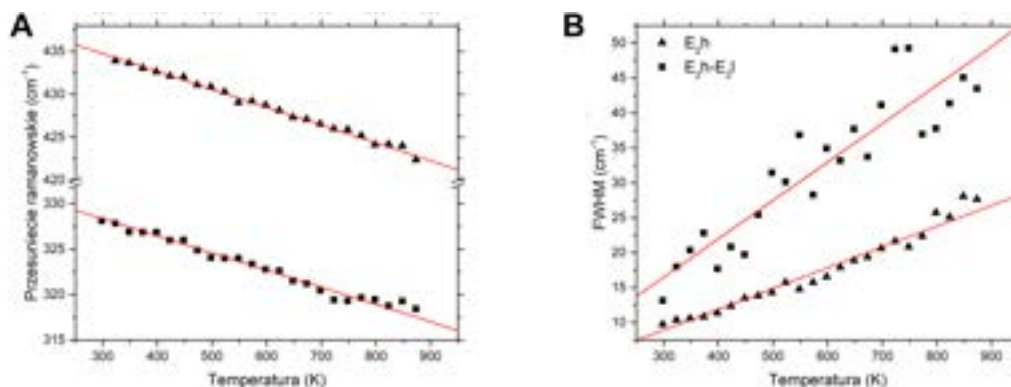
Pierwszym elementem analizy zmiany widm ramanowskich próbek w funkcji temperatury było określenie zmian szerokości połówkowej (FWHM) pików i częstotliwości fononu optycznego. Zmiany tych parametrów te odzwierciedlają anharmoniczne oddziaływania fononów optycznych, powodując ich rozpad na kombinacje fononów o niższej energii. Analiza zależności temperaturowej w kategoriach procesu anharmonicznego może prowadzić do lepszego zrozumienia właściwości półprzewodników w różnych temperaturach. Wpływ temperatury na energię fononu wyznaczoną przez rozpraszanie ramanowskie związany jest przede wszystkim z rozszerzalnością cieplną sieci krystalicznej i obniżeniem częstotliwości fononowej wraz z temperaturą. Jednym z modeli opisujących taką zależność jest model Klemensa [130], który zakłada sześciennie oddziaływania anharmoniczne fonon-fonon. W przypadku niniejszej analizy wykorzystano zmodyfikowany model, w którym założono, że mody w centrum strefy Brioullina rozpadają się na dwa, należące do tej samej gałęzi akustycznej, fonony o przeciwnych pędach. W przypadku zaniku fononów optycznych zależność temperaturową szerokości linii wyraża wzór [131]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0[1 + 2/(e^y - 1)] \quad (3.3)$$

Natomiast częstotliwości:

$$\omega(T) = \omega_0 - [2/(e^y - 1)] \quad (3.4)$$

Gdzie $y = \hbar\omega_0/2k_B T$, ω_0 i Γ_0 to wartości w temperaturze 0 K, k_B to stała Boltzmana, \hbar zredukowana stała Plancka, T – temperatura, A – stała zależna od krzywych dyspersji kryształu. Na Rysunku 3.4A przedstawiono zależność częstotliwości dwóch modów charakterystycznych $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$ (przesunięcie ramanowskie przy 25 °C – 328 cm^{-1}) oraz $E_2(\text{high})$ (przesunięcie ramanowskie przy 25 °C – 434 cm^{-1}) z dopasowaną krzywą Klemensa. Linie trendu wyznaczono z wykorzystaniem baz scipy dla języka Python. Dopasowanie modelu Klemensa pozwoliło na oszacowanie częstotliwości drgań w temperaturze 0 K oraz stałej A , które zawarto w Tabeli 3.3. Dopasowanie krzywej do wyników wskazuje na sprzężenie fononów z centrum strefy Brioullina z fononami akustycznymi. Oszacowana częstotliwość fononu w 0 K pozwoliła na dopasowanie krzywych Klemensa dla szerokości połówkowej pasma (Rysunek 3.4B). Warto zwrócić uwagę na duży rozstrzał pomiędzy szerokością połówkową w zależności od temperatury – w przypadku modu $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$ zmienia się ono od 12-50 cm^{-1} , natomiast w przypadku modu $E_2(\text{high})$ – w przedziale 10-25 cm^{-1} . W związku z takimi różnicami, dopasowana wartość FWHM w punkcie 0 K dla obu modów ma bardzo niską wartość.

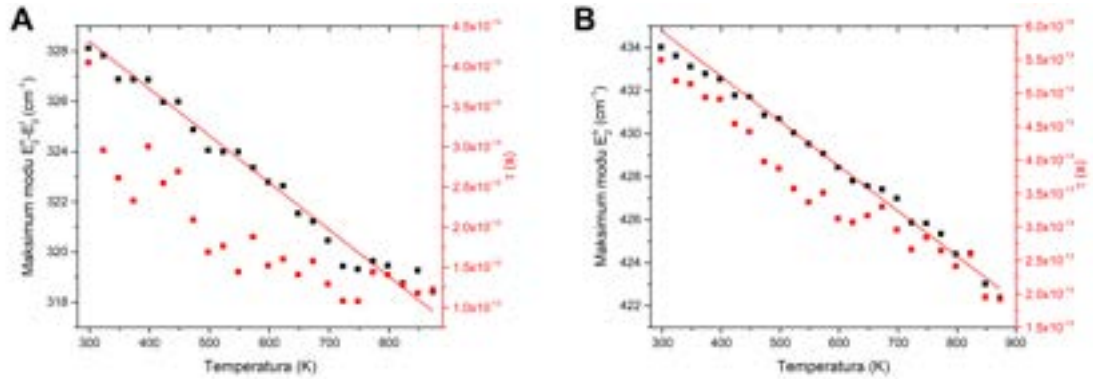


Rysunek 3.4: Zależność temperaturowa przesunięcia ramanowskiego (A) i szerokości połówkowej (FWHM)(B) dwóch głównych pasm widma oraz dopasowana do niej krzywa Klemensa

Dla obu dominujących modów, wyznaczono współczynnik nachylenia prostej dla zależności częstotliwości pików od temperatury zgodnie z równaniem [132].:

$$\omega = \omega_0 - \gamma T \quad (3.5)$$

gdzie ω_0 to wynikająca z ekstrapolacji pozycja pików w temperaturze 0 K oszacowana przez nas z krzywej Klemensa, a γ to współczynnik nachylenia krzywej [132]. Zależność przesunięcia pików od temperatury przedstawiają Rysunki 3.5 A i 3.5 B, natomiast oszacowane w programie Origin Labs 9.1 współczynniki przedstawiono w Tabeli 3.3



Rysunek 3.5: Zależność temperaturowa przesunięcia ramanowskiego z dopasowaniem regresji dla określenia współczynnika rozszerzalności liniowej i czasu życia fononu dla modów $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$ (A) i $E_2(\text{high})$ (B).

Ze zmianą szerokości połówkowej modu wiąże się życia fononów, co określić można poprzez relację nieoznaczoności energii do czasu:

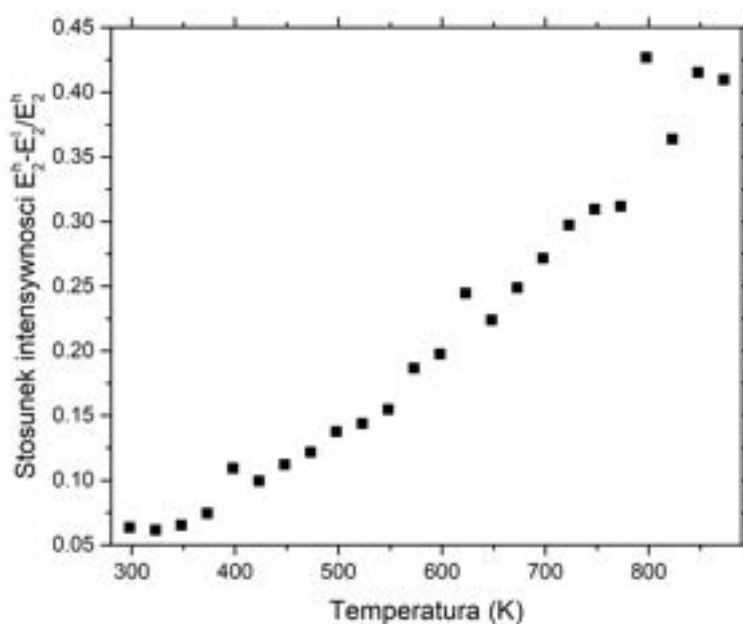
$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Delta E}{\hbar} = 2\pi c\Gamma \quad (3.6)$$

gdzie ΔE wyraża nieoznaczoność energii fononu, \hbar to zredukowana stała Plancka, a Γ określa szerokość połówkową pików. Czas życia fononu wiąże się z dwoma mechanizmami – anharmonicznym rozpadem fononu na dwa lub więcej fononów z zachowaniem energii i pędu z charakterystycznym czasem rozpadu i zaburzeniem symetrii translacyjnej kryształu poprzez obecność domieszek, defektów czy pojawienia się różnych izotopów oraz z charakterystycznym czasem zaniku. Żywotność fononu jest ograniczona głównie przez dwa mechanizmy: anharmoniczny rozpad fononu na dwa lub więcej fononów z zachowaniem energii i pędu, z charakterystycznym czasem rozpadu i zaburzeniem translacyjnej symetrii kryształu przez obecność domieszek, defektów i izotopów wahań, z charakterystycznym czasem zaniku. Trudno jest oddzielić udział obu mechanizmów, ale oszacowanie charakterystycznego czasu zaniku związanego z zanieczyszczeniami można uzyskać z wartości parametru τ_0 dostarczonych przez dopasowania zależności temperaturowej FWHM [133]. Warto zauważyć, iż dla temperatur z zakresu 30-600 °C, wartość czasu życia

Tabela 3.3: Mody ramanowskie zarejestrowane dla krzystalu ZnO

| mod | ω_0 | A | Γ_0 | γ |
|--|----------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| E ₂ (high)-E ₂ (low) | 334 cm ⁻¹ | 1.2 * 10 ⁻¹¹ | 3.5 * 10 ⁻¹¹ | -0,019cm ⁻¹ /T |
| E ₂ (high) | 441 cm ⁻¹ | 1.75 * 10 ⁻¹¹ | 2.5 * 10 ⁻¹¹ | -0,021cm ⁻¹ /T |

fononów wynosi poniżej 1 ps. W związku z bardzo małym czasem, założono rozpad na dwa fonony, co jest zgodne z przeprowadzonym dopasowaniem do krzywych Klemensa [134, 135].

**Rysunek 3.6:** Zmiana stosunku intensywności pasm E₂(high)-E₂(low) i E₂(high) w zależności od temperatury.

Najbardziej intensywnymi modami dla widma pozyskanego w geometrii Z(XX)Z są mody E₂. W modach wibracyjnych E₂ dodatnie i ujemne ładunki w komórce elementarnej nie przesuwiają się, co oznacza, że mod ten jest niepolarny. Ponadto, ponieważ drgania fononu E₂ odpowiadają rozciąganiu i ściskaniu atomów w sieci, pasmo E₂(high) może charakteryzować

dwuosiove odkształcenie istniejące w GaN [136]. Dla modów E2 dominującymi są drgania wyłącznie jednego z typów atomów. W przypadku modu E₂(high) dominują drgania atomów należących do podsieci O, natomiast dla modu E₂(low) drgają głównie atomy Zn [50]. Intensywność pasma różnicowego E₂(high)-E₂(low) zależy zarówno od ilości fononów E₂(high), jak i stanów E₂(low). Jak widać na Rysunku 3.6, intensywność względna pasma różnicowego względem pasma E₂(high) zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, co może wskazywać na wzrost intensywności pasma E₂(low) wraz ze wzrostem temperatury [137].

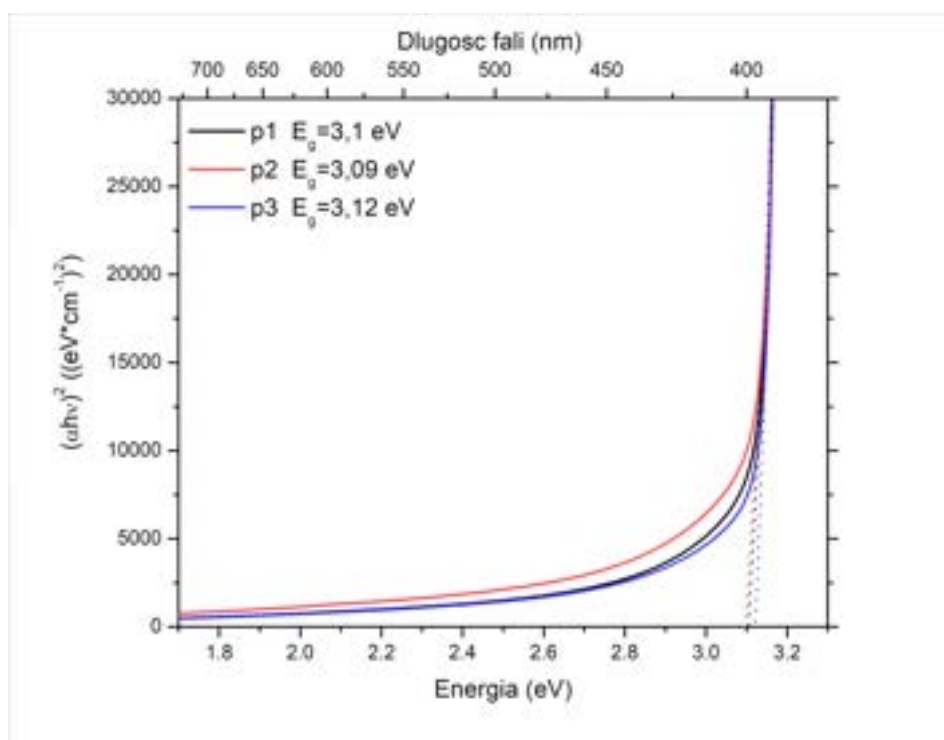
3.1.2 Właściwości optyczne kryształów objętościowych ZnO

Optyczne właściwości półprzewodników są ściśle skorelowane z ich strukturą elektronową i wiążą się one z wszelakimi przejściami elektronowymi w paśmie przewodnictwa, dziurowymi w paśmie walencyjnym oraz z efektami kulombowskimi pomiędzy elektronem a dziurą.

Właściwości struktury elektronowej i wynikające z nich parametry optyczne ZnO zostały opisane szerzej w Podrozdziale 1.3.3. Pasma przewodnictwa wurcytowego ZnO jest zbudowane ze stanów typu s o symetrii Γ_7 , podczas gdy pasmo walencyjne zbudowane jest głównie ze stanów typu p. Stany walencyjne rozszczepiają się pod wpływem sprzężenia spinowo-orbitalnego oraz pola krystalicznego na trzy pasma: A, B i C [138]. Zgodnie z danymi literaturowymi [139], przejścia pomiędzy konkretnymi stanami są spolaryzowane. W związku z tym, rejestracja stanów A i B możliwa jest wyłącznie dla przypadku, w którym wektor elektryczny fali wzbudzającej propaguje prostopadle względem osi c, natomiast stan C można zarejestrować dla przypadku równoległej propagacji wektora elektrycznego względem osi C. W przypadku pomiarów wykonanych dla analizowanych kryształów, z uwagi na kształt wafla, możliwe było zarejestrowanie jedynie geometrii, w której wektor E rozchodził się prostopadle względem osi C kryształu (kierunek propagacji światła był do niej równoległy). Dla analizowanego układu dla trzech badanych kryształów z serii, na podstawie pomiarów absorpcji wyznaczono współczynnik absorpcji, który posłużył do oszacowania optycznej przerwy energetycznej na podstawie wykresu Tauca zgodnie ze wzorem:

$$h\nu\alpha \sim (h\nu - E_g)^r \quad (3.7)$$

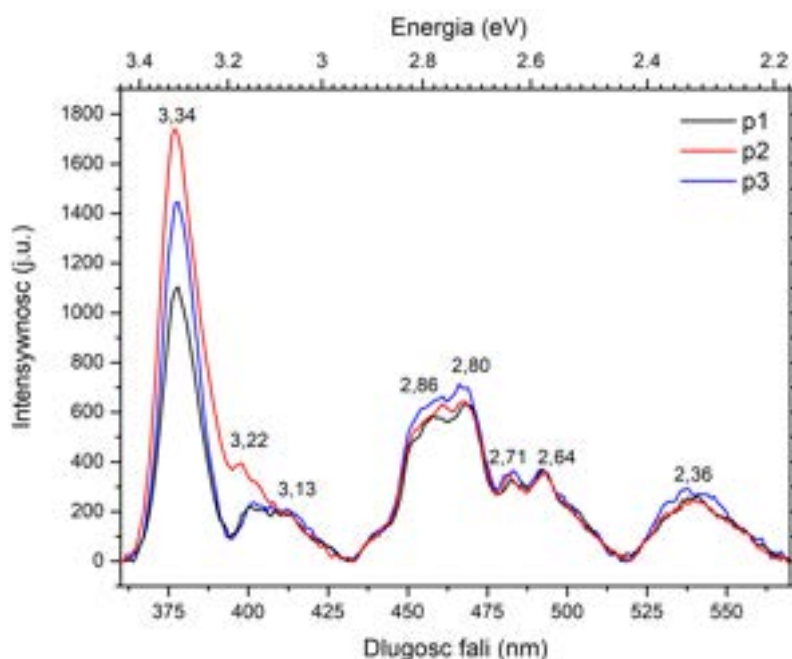
gdzie r wynosi 2 lub 3 dla przypadku niebezpośredniego dozwolonego i niedozwolonego przejścia.



Rysunek 3.7: Wykres Tauc'a dla próbek krystalicznych

Wykres Tauc'a dla badanych przez nas kryształów przedstawiony został na Rysunku 3.7. Wyniki zarejestrowane zostały w temperaturze pokojowej. Dla wszystkich trzech krążków uzyskano wartości przerwy energetycznej w przedziale 3,09-3,12 eV, co jest wartością znacznie odbiegającą od przewidywanych dla materiału (3,44 eV) [77]. Znacznie zredukowana wartości przerwy energetycznej dla kryształów ZnO charakteryzujących się żółtawym zabarwieniem została jednak zaobserwowana również przez innych badaczy, dla kryształów hodowanych różnymi metodami [140, 141, 142]. Fan et al. [140] zaobserwowali związek pomiędzy wypełnianiem się wakansów tlenowych pod wpływem wygrzewania w powietrzu i indukowaniem się wakansów cynkowych, co skutkowało zmianą koloru kryształu z ciemnopomarańczowego na żółtawy i przesunięciem krawędzi absorpcji o 0,65 eV w stronę energii wyższych. Srikant et al. [141] porównali wyniki dla kryształu o lekko żółtawej barwie do w pełni przezroczystego materiału. Na podstawie wyników badań udało im się ustalić, iż przerwa energetyczna masywnego ZnO faktycznie wynosi około 3,3 eV, natomiast na wartość rejestrowanego przejścia mają wpływ defekty donorowe leżące o około 0,15-0,17 eV poniżej pasma przewodnictwa. Uklein et al. przypisali z kolei defekty, które mogą wpływać na generowanie

dotaddkowego poziomu energetycznego. Zauważyli bowiem, iż podczas wzrostu kryształu, w objętości mogą pojawiać się kompleksy wakansów tlenowych i cynkowych $(V_O)_m-(V_{Zn})_n$, które, pod wpływem wysokiej temperatury mogą prowadzić do relaksacji sieci krystalicznej i pojawienia się w jej strukturze cynku międzywęzłowego (Zn_i). Wpływ defektów potwierdzają niejako pomiary ramanowskie, w których zarejestrowano pojawienie się modów wynikających z defektów powodujących zaburzenie symetrii translacyjnej w sieci krystalicznej.



Rysunek 3.8: Widma fluorescencji dla próbek kryształów.

Na Rysunku 3.8 przedstawiono widma fotoluminescencji zarejestrowane dla kryształów ZnO przy długości fali wzbudzającej $\lambda_{EX}=300$ nm. Jak widać, widmo charakteryzuje się wysokim pikiem w zakresie UV oraz kilkoma szerokimi pasmami w zakresie widzialnym. Pasma przy 3,34 eV może być związane z rekombinacją bezpośrednią bądź rekombinacją ekscytonową na pasmach donorowych położonych tuż poniżej pasma przewodnictwa [129, 143]. Położenie najbardziej intensywnego pasma w obszarze powyżej 3,1 eV wskazywać może ponadto na przekrywanie przejść związanych z wielkością przerwy energetycznej przez pasma defektowe zlokalizowane około 0,2 eV poniżej pasma przewodnictwa. Zgodnie z [142] defekty, które mogą wpływać na właściwości optyczne kryształu mogą być związane z charakterem wzrostu kryształu ma-

sywnego. Biorąc pod uwagę zakres energetyczny pasm położonych w zakresie 3,13-2,22 eV, przejścia te mogą być związane z przejściami na poziomie akceptorowym cynku międzywęzłowego (Zn_i), związanego z kompleksami $V_{Zn}-V_O$ [142]. Przejścia pomiędzy pasmem walencyjnym a poziomem związanym ze zjonizowanym Zn_i mogą dawać z kolei pasma w obszarze 2,80-2,86 eV [142]. Za teorią Uklein et al. [142] świadczyć może również luminescencja w zakresie 2,36-2,71 eV. Dwa szerokie pasma z maksimami 2,64 i 2,71 eV były przypisane zarówno do kompleksów $V_{Zn}-V_O$, jak i do dodatnio naładowanego wakansu tlenowego [128, 142]. Szeroki pik przy 2,36 eV jest z kolei powiązany bezpośrednio z rekombinacją elektronów z pasma przewodnictwa na centrach V_{Zn} [83, 87]. Pojawienie się pasm związanych bezpośrednio z wakansami cynkowymi, jak i cynkiem międzywęzłowym, które są defektami indukowanymi poprzez obróbkę termiczną kryształów ściśle koreluje się z rejestracją węższej optycznej przerwy energetycznej na podstawie pomiarów absorpcji UV-Vis, jak i pomiarów ramanowskich.

3.2 Warstwy ZnO wytwarzane metodą zol-żel

3.2.1 Wybór substratów reakcji

Wytwarzanie cienkich warstw z wykorzystaniem metody zol-żel polega na osadzeniu zolu lub żelu na podłożu i jego obróbce termicznej. Zol stanowi stabilna zawiesina cząstek koloidalnych w cieczy, które są na tyle małe, aby siły odpowiedzialne za dyspersję były większe od oddziaływań grawitacyjnych, lecz na tyle duże, aby były makroskopijnie znaczące (co w praktyce stanowi około 103-109 atomów na cząstkę). W zolach najczęstszym medium ciekłym jest woda, jednakże bardzo często stosowane są również inne rozpuszczalniki takie jak alkohole [144]. W wyniku reakcji polimeryzacji zol zamienia się w żel. Żel to trójwymiarowa, porowata struktura połączona siecią, która rozrasta się w fazie ciekłej i jest ograniczona wyłącznie przez rozmiar naczynia, w którym wykonywana jest reakcja. Jeśli żel stanowią połączone ze sobą koloidalne cząstki zolu, o takiej strukturze mówimy, że jest żelem koloidalnym, natomiast jeżeli jest ona wykonana z sub-koloidalnych jednostek chemicznych, żel jest polimerowy. Charakter żeli zależy od współistnienia sztywnej sieci i ciekłego medium. Ciecz jest obecna pomiędzy siatką sieci żelowej - nie płynie spontanicznie i jest w równowadze termodynamicznej z siecią żelu [144]. Synteza warstwy ZnO z wykorzystaniem metody zol-żel opiera się na kilku kluczowych parametrach, takich jak charakter prekursora i jego stężenia w roztworze, wykorzystany rozpuszczalnik i jego kwasowość, wykorzystanie dodatków stabilizujących i ich stężenia, procesu stężenia roztworu czy meto-

dy osadzania warstwy, podłoża czy obróbki termicznej [114].

Wybór prekursora

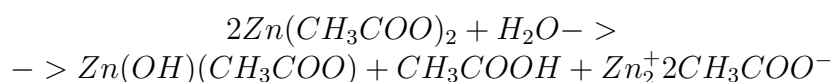
Pierwszy etap procesu zol-żel polega zawsze na wyborze odpowiedniego prekursora wytwarzanego materiału. Prekursor jest to substancja, która poprzez charakter swoich wiązań jest w stanie prowadzić reakcję tworzenia cząstek koloidalnych lub polimerowych [144]. Prekursor chemiczny, wykorzystywany do tworzenia tlenków metali jest to reagent, który zawiera kation metalu (M). Przemiany zachodzące na prekursorach są złożone i polegają na rywalizacji na poziomie molekularnym pomiędzy reakcjami odpowiedzialnymi za powstanie struktur otwartych (i kontrolowaną dyspersję gęstych cząstek koloidalnych), a tymi prowadzącymi do wytworzenia gęstego ciała stałego (bądź aglomeracji w żel) [144].

W reakcjach prowadzących do wytworzenia zawiesiny koloidalnej lub żelu stosuje się najczęściej dwie grupy substancji – sole metali i alkoholany. Sole metali są to związki o budowie M_mX_n , gdzie M oznacza metal, X – grupę anionową, a m i n to współczynniki stechiometryczne. Alkoholany to związki, w których pierwiastki są połączone z ugrupowaniem węglowodorowym przez tlen. Można je uznać za pochodne alkoholi lub pochodne wodorotlenków metali lub kwasów nieorganicznych. Ponieważ reakcje prowadzące do uzyskania wymaganej struktury są zupełnie inne w zależności od wykorzystanych prekursorów, wybór rozpuszczalnika czy substancji dodatkowych zależy głównie od prekursora [144, 145]. Jednocześnie wykorzystanie poszczególnych substancji posiada pewne wady. Alkoholany metali są substancjami bardzo wrażliwymi na wilgoć oraz są bardzo reaktywne. Dodatkowo, wytwarzanie struktur z wykorzystaniem alkoholów jest stosunkowo drogie z uwagi na wysoki koszt ich pozyskania. Z uwagi na swoją powszechność, sole metali stanowią najczęściej wykorzystywane prekursory, szczególnie w przypadku syntezy wysokoskalowej. Sole metali dzielą się na organiczne i nieorganiczne. Sole nieorganiczne, takie jak azotany czy chlorki są materiałami wykorzystywanymi często przy syntezie, jednak ich użycie wiąże się z trudnym do usunięcia anionem w produkcie końcowym. W związku z tym, najczęściej wybieranymi prekursorami są sole organiczne, takie jak karboksylany i acetyloacetoniany [114, 145], w przypadku których zanieczyszczenia organiczne rozkładają się podczas wygrzewania tworząc lotne produkty uboczne spalania. Co więcej, właściwości chemiczne soli karboksylanowych mogą sprzyjać reakcji hydrolizy z udziałem wodorotlenków i wolnej grupy kwasowej. Różnorodność wiązań –COO– w porównaniu z jonami metali, obejmujących wiązania jonowe, mostkowe a także chelatowe, może być przydatna dla uzyskania jednorodnych żeli w przypadku układów wieloskładnikowych, takich jak war-

stwy o pewnym stopniu domieszki [145]. Fakt ten może wpływać zarówno na szybkość hydrolizy, jak i koagulacji cząsteczek, które dodatkowo są stabilizowane resztą anionową podczas przebiegu reakcji [145, 114].

W związku z łatwością syntezy, do wytworzenia warstw wykorzystany został 2-hydrat octanu cynku. Octan cynku $Zn_2(CH_3COO)$ jest solą amfoterycznego cynku i słabego kwasu octowego [146]. Octany sprawdzają się świetnie w roli prekursorów z uwagi na ich całkiem niezłą rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach polarnych, niską lotność i rozkład termiczny w temperaturze 150-450 °C. Problem w wykorzystaniu ich stanowić może ograniczona rozpuszczalność w niektórych alkoholach, na którą wpłynąć można poprzez dodanie substancji zwiększających rozpuszczalność bądź stabilizujących roztwór [145]. Wykorzystanie octanu cynku, dzięki jego specyfice, w której reszta kwasowa bierze udział stabilizacji zolu [114] pozwalała uzyskać mniej przypadkowy wzrost krystalitów w porównaniu do soli nieorganicznych [146], przy czym sam kształt i wielkość krystalitów są mocno skorelowane z wyborem katalizatora reakcji (kwasowego bądź zasadowego) [147].

Reakcja przebiegająca na cząsteczce octanu cynku mocno zależy od rozpuszczalnika i dodatkowych substancji dodawanych do roztworu. W ogólności, przyjęto, że roztwór odwodnionego octanu cynku tworzy tetrametry $Zn_2O(CH_3COO)_6$ [147]. W przypadku roztworów wytworzonych z uwodnionego octanu, woda zawarta w cząstce wpływa mocno na charakter tworzących się formacji, wśród których znajdują się octany, okso-octany czy uwodnione i niewodnione hydroksy-octany [146, 147]. W przypadku reakcji zachodzącej w medium alkoholowym, w hydrolizie główną rolę odgrywa woda. W wyniku reakcji octanu cynku z wodą otrzymuje się trzy produkty: hydroksy-octan cynku, kwas octowy oraz zjonizowany octan cynku:



Które po podgrzaniu redukują się do $Zn(OH_2)$ [148].

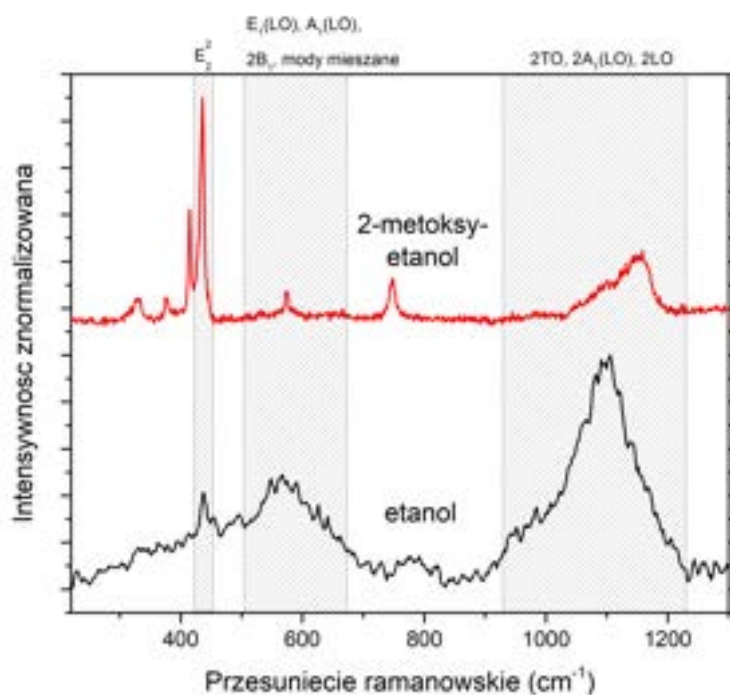
Dobór rozpuszczalnika

Podczas doboru rozpuszczalnika do syntezy, uwagę zwraca się zarówno na jego wysoką stałą dielektryczną, punkt wrzenia oraz na czas potrzebny do uformowania ZnO. Wysoką stałą dielektryczną cechuje się woda (80.4), ale również polarne, amfiprotyczne rozpuszczalniki o krótkich łańcuchach węglowodorowych [114]. W przypadku wytwarzania warstw, dość ważna jest kontrola nad każdym etapem reakcji. Aby otrzymać strukturę jednorodną,

reakcja formowania ZnO powinna przebiegać na tyle wolno, aby mostki OH-Zn-O-Zn-OH mogły uformować się dopiero podczas obróbki termicznej osadzonego roztworu na podłożu. W związku z tym, podczas doboru kierowano się czasem formowania wiązań, który dla poszczególnych rozpuszczalników, wynosił kolejno: dla metanolu – 12h, etanolu – 48 h i 2-metoksyetanolu – 72 h [114]. Ponadto, rozpuszczalniki o wyższym punkcie wrzenia umożliwiały uzyskanie bardziej uporządkowanej orientacji dla warstw o gęstej, nieporowatej strukturze, przy czym wykorzystanie 2-metoksyetanolu umożliwiło względną kontrolę orientacji filmu względem osi *c* [114, 149].

Wpływ rozpuszczalnika na jakość warstw został przeanalizowany z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej. Analizowane warstwy wytworzone zostały z 1-molowego roztworu 2-hydratu octanu cynku (stężenie molowe obliczone zostało wyłącznie dla nieuwodnionego octanu cynku). W obu roztworach, opartym na 2-metoksyetanolu oraz etanolu dodano monoetanolaminę w stosunku masowym do rozpuszczalnika 0,1. Warstwy naniesione zostały na podłoże szklane (w przypadku roztworu z etanolem) oraz szafir (w przypadku roztworu z 2-metoksyetanołem). Obie próbki charakteryzują się ośmiokrotnym powtórzeniem cyklu depozycji warstwy (nawierwanie, wygrzewanie w 110 °C w celu odparowania rozpuszczalnika) oraz były wygrzewane w przez 1 h w temperaturze 600 °C. Próbki przeanalizowane zostały z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej (przy wzbudzeniu światłem o długości fali 488 nm), absorpcji UV-Vis oraz fluorescencji (mierzonej przy wzbudzeniu światłem o długości fali 300 nm).

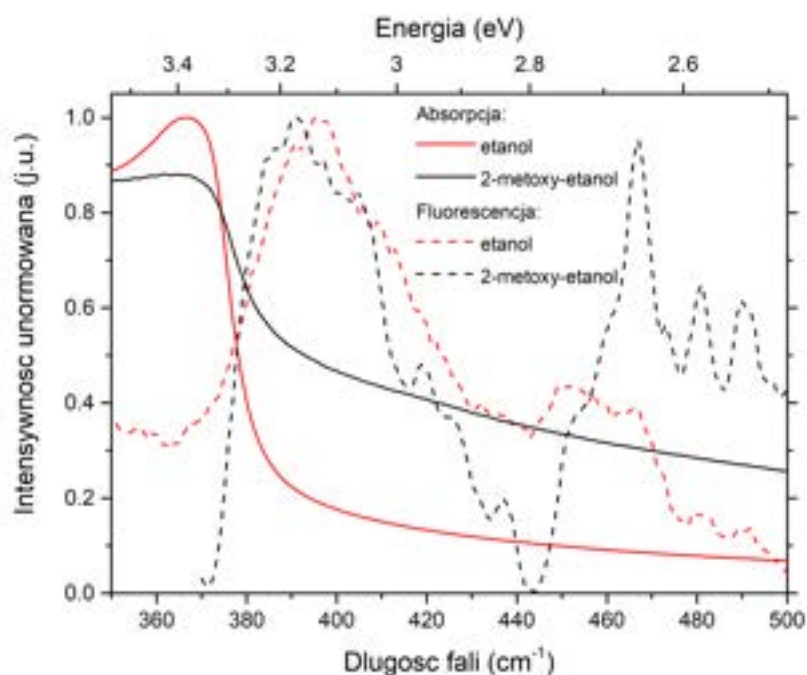
Widmo ramanowskie dla obu przypadków przedstawione zostało na Rysunku 3.9. W przypadku obu widm zaobserwować można część pasm pochodzących od warstwy ZnO o strukturze wurcytu. W przypadku obu warstw, dominującym pasmem jest mod $E_2(\text{high})$, który został zaobserwowany dla częstotliwości około 435 cm^{-1} . Pasma zlokalizowane przy $900\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ pochodzą z kolei od drugich harmonicznych modów TO (980 cm^{-1} – wyłącznie dla warstwy wytworzonej z wykorzystaniem etanolu), modu LO (1105 cm^{-1}) i modów $A_1(\text{LO})$ i $E_1(\text{LO})$ (1158 cm^{-1}). Ponadto, w obszarze $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ pojawiają się pasma pochodzące zarówno od podłużnych składowych pasm związanych z procesami jednofononowymi (A_1 , E_1), jak i kombinacje fononów optycznych i akustycznych czy pasma indukowane pod wpływem pojawienia się dodatkowych naprężeń w sieci krystalicznej, związanych z defektami czy efektami krawędziowymi [112, 150]. To, co zwraca uwagę, to widmo związane z dużo większym uporządkowaniem krystalitów względem osi *c* w przypadku struktury wytworzonej z roztworu opartego o 2-metoksyetanol. Warto zwrócić uwagę, iż temperatura wygrzewania warstwy była na tyle niska, aby w strukturze nie pojawiła się epitaksja, a uporządkowanie nie zostało wymuszone poprzez strukturę krystaliczną podłoża [151]. W przypadku warstwy



Rysunek 3.9: Widma ramanowskie dla warstw wytworzonych z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników.

wytworzonej z wykorzystaniem etanolu, struktura wykazuje wiele szerokich pasm składających się z linii pochodzących od wielu procesów jedno- i wielofononowych, co świadczy o jej większym nieuporządkowaniu. Podobne obserwacje potwierdzone zostały przez Znaidi et al. [149], którzy zaobserwowali orientację względem osi a krystalitów wyhodowanych z wykorzystaniem roztworu opartego na etanolu i ich przypadkową orientację, przy czym warstwa oparta na 2-metoksyetanolu charakteryzowała się bardziej gęsto upakowaną strukturą oraz płaszczyzną wzrostu c.

Zgodnie z literaturą, na morfologię i stabilność roztworu ma wpływ skład roztworu, w tym wykorzystany rozpuszczalnik, który wpływać może między innymi na mechanizm wzrostu cząstek koloidu, gdzie dominować może dojrzewanie Ostwalda lub agregacja. Dojrzewanie Ostwalda polega na wzroście dużych cząstek na skutek dyfuzji kosztem cząstek małych, które są znacznie bardziej rozpuszczalne w wodzie. Agregacja polega z kolei na osadzaniu się reaktywnych cząstek na powierzchni cząsteczek już istniejących, które zależy od stężenia prekursora czy liczby atomów na powierzchni [114]. W związku z tym, w zależności od wykorzystanego rozpuszczalnika zauważyć można



Rysunek 3.10: Widma absorpcji UV-Vis i fluorescencji dla warstw wytworzonych z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników.

również zmianę właściwości optycznych warstw. Zestawienie unormowanych widm absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji przedstawione zostało na Rysunku 3.10.

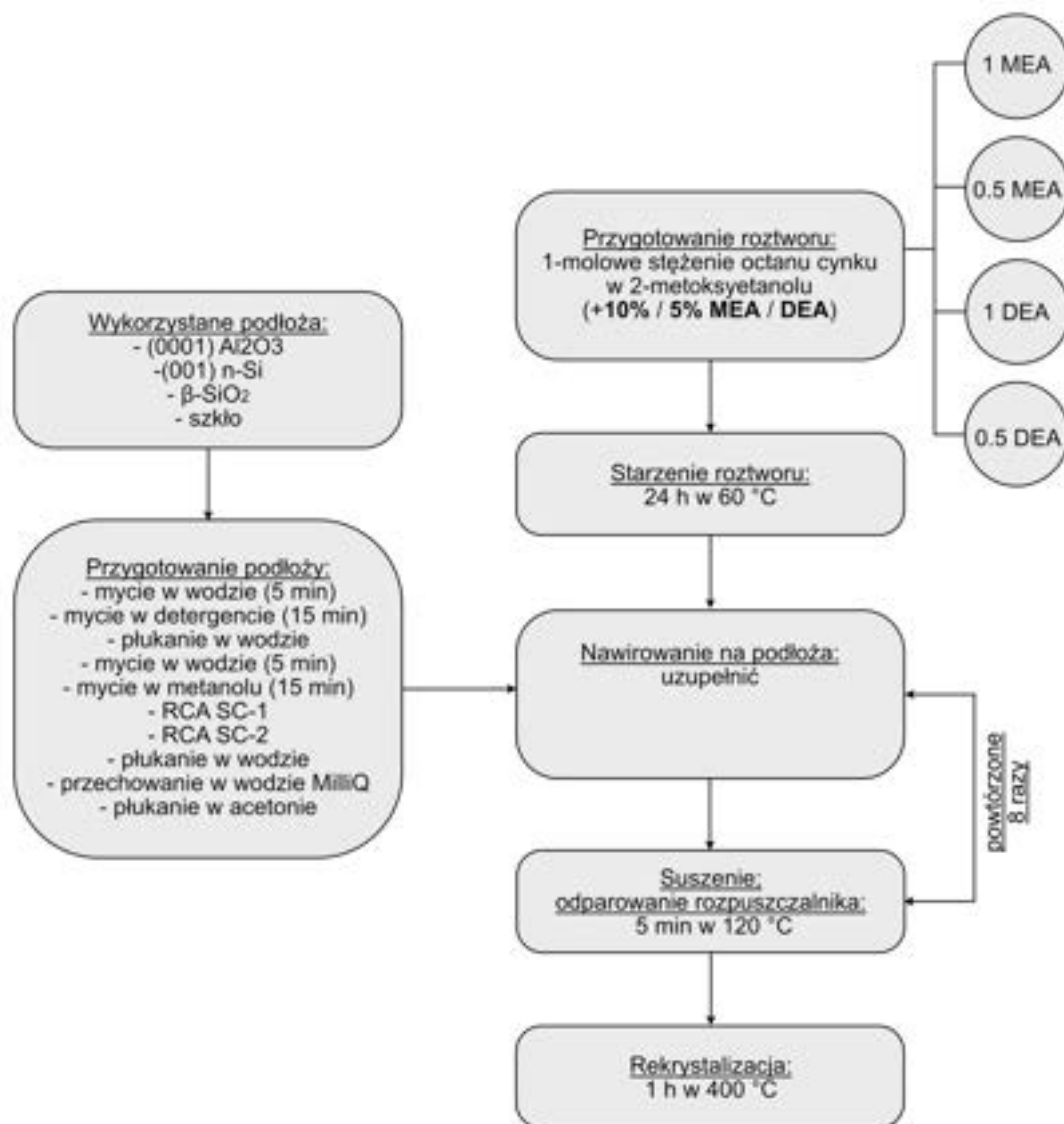
Główną zmianą, jaką można zauważyć, jest znaczne przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę energii niższych dla próbki wykonanej z wykorzystaniem 2-metoksyetanolu. Wyższa intensywność na krawędzi spadku tych próbek pozwala wnioskować o wyższej częściowej absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego, w porównaniu do próbki wytworzonej z roztworu opartym na etanolu. Uwagę zwraca również znacznie większe przesunięcie najbardziej intensywnego pasma fluorescencji, pochodzącego od emisji w pobliżu krawędzi pasma (near band-edge emission, NBE). Pasma pochodzące od próbki ZnO wyhodowanej z roztworu opartego na etanolu wykazuje przesunięcie ku czerwieni [152], przy maksimum zlokalizowanym przy 405 nm (w przypadku próbki wyhodowanej z roztworu opartego na 2-metoksyetanolu – 390 nm). W związku z tym, zauważalna jest wyższa wartość przesunięcia stokesowskiego dla próbki opartej o etanol. Warto zwrócić uwagę na zmiany w przejściach promienistych pochodzących od defektów, które znacznie różnią się dla obu analizowanych próbek. Warstwa wytworzona w oparciu o etanol posiada dwa

średniej intensywności pasma zlokalizowane przy 450 nm (2,76 eV) i 470 nm (2,64 eV) oraz dwa słabe pasma przy 480 nm (2,58 eV) i 490 nm (2,53 eV). Pasma w przedziale 450-470 nm mogą być skorelowane z formowaniem się podwójnie zjonizowanego i pojedynczo zjonizowanego wakansu cynkowego w pobliżu atomów międzywęzłowych [31]. Pasma przy 490 i 480 nm skorelowane jest bezpośrednio z przejściem na poziomie generowanym przez wakans w sieci ZnO [77, 153]. Pasma defektowe dla próbki opartej na 2-metoksyetanolu charakteryzują się podobnym położeniem i zdecydowanie wyższą intensywnością w stosunku do najbardziej intensywnego pasma. Poza tym, na widmie zaobserwować można pojawienie się pików przy 420 nm, który również pochodzi od przejściu na wakansie cynkowym, który pełni rolę akceptora [77]. Wyniki uzyskane dla próbek pozwalają wysunąć wniosek, iż pomimo zdecydowanie lepszego uporządkowania warstwy, wykorzystanie 2-metoksyetanolu może wpłynąć na pojawienie się defektów w strukturze warstwy. Defekty rodzime mogą znacząco wpływać nie tylko na właściwości optyczne, ale również elektryczne czy magnetyczne próbek. W związku z tym, odpowiedni dobór rozpuszczalnika może pozwolić na inżynierskie podejście w projektowaniu urządzeń opartych o warstwy wytworzone metodą zol-żel.

Wpływ substancji stabilizujących i ich stężenia

Poza doбором prekursora tlenku oraz rozpuszczalnika w przygotowaniu roztworu do reakcji zol-żel, kluczowy jest dobór dodatkowych reagentów. Dodatki takie mogą działać celowo - zwiększać rozpuszczalność prekursora, ułatwiać formowanie kompleksów, stabilizować zol czy wspomagać formowanie cienkich warstw [154]. Substancje, które wykorzystywane są jako stabilizatory, tworzą często, bezpośrednio lub poprzez substytucję innych grup, ligandy przyłączające się do kationów metali. Wiele z anionowych ligandów tworzy z kationami metali słabe wiązania, które pozwalają na określenie wstępnej struktury poprzez uczestniczenie w tworzeniu mostków pomiędzy atomami metalu. Wykorzystanie ligandu anionowego pozwala na przyspieszenie procesu kompleksowania poprzez wypieranie przez niestabilny addent przywiązanej do metalu cząsteczki wody [144].

Jedną z grup substancji, które mogą brać udział w tworzeniu anionowych ligandów są aminoalkohole, które dzięki zasadowej naturze i łatwości przyłączania się do jonów Zn(II), pozwalają na kontrolę reakcji tworzenia zolu [154, 155]. Aminoalkohole są substancjami o dużej elastyczności – mogą bowiem tworzyć wiązania z kwasami Lewisa, metalami przejściowymi czy substancjami achiralnymi [156]. W przypadku reakcji zol-żel pełnią one kilka ról. Pierwszą z nich jest zwiększenie rozpuszczalności prekursora w rozpuszczalniku, co jest szczególnie kluczowe w przypadku doboru rozpuszczalnika



Rysunek 3.11: Algorytm przygotowania próbek.

pod kątem jego punktu wrzenia czy napięcia powierzchniowego z podłożem [114, 157]. Uważa się bowiem, iż aminoalkohole mogą działać jak amfoteryczne rozpuszczalniki [144], jak i tworzyć organiczne ligandy, czyniąc go bardziej rozpuszczalnym [158]. Dzięki właściwościom chelatującym, aminoalkohole zwiększają jednorodność roztworu, zapobiegając szybkiemu wytrącaniu wodorotlenku cynku. Grupy aminowe i hydroksylowe aminoalkoholi koordynują atomy metali w alkoholach przeciwdziałając niekontrolowanemu procesowi hydrolizy [157, 159, 114, 160]. Aminoalkohole mogą stanowić podwójne ligandy, co pozwala na koordynowanie atomów cynku poprzez dwójakie działanie- chelatujące oraz mostkujące dwa atomy [114]. Mostkowanie odbywa się poprzez tworzenie wiązań aminowych pomiędzy jonami Zn(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, które następnie mogą redukować się (np. pod wpływem działania wody) do $[\text{Zn}(\text{OH})_n]_{(n-2)}$ [159].

Obecność aminy powyższa zasadowość ośrodka, co zwiększa szanse na formowanie się ZnO [114]. Kontrola pH roztworu poprzez dodatek aminoalkoholi pozwala na pewną predykcję zachowania warstwy. Addonizio et al. zauważyli, iż bardziej zasadowe roztwory pozwalają na osiągnięcie bardziej porowatej struktury, której grubość i krystaliczność jest wyższa od filmów uzyskanych w przypadku bardziej kwaśnego środowiska [161]. Thongsuriwong et al. zauważyli z kolei, iż w przypadku hodowania nanostruktur, wyższe pH, osiągnięte poprzez dodatek MEA i DEA sprawia, iż struktury są większe, bardziej jednorodne i bardziej uporządkowane w stosunku do cząstek wyhodowanych w roztworach o niższym stężeniu amin [159].

W przeprowadzonym eksperymencie wykorzystano dwa aminoalkohole – monoetanolaminę (MEA) i dietanolaminę (DEA) w równych stężeniach molarowych. MEA ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) posiada w swojej strukturze cząsteczkę etanolu, w której jeden z wodorów zastąpiony jest grupą aminową. Punkt wrzenia MEA wynosi około 170°C . W przypadku wykorzystania cząsteczki jako mostka pomiędzy atomami cynku, wysoka temperatura wrzenia uniemożliwia jego degradację podczas odwodniania struktury lub odparowywania rozpuszczalnika i pozwala na utrzymanie równej temperatury krystalizacji [162, 163], bądź kontrolowanej redukcji do tlenku poprzez proces starzenia [164]. Khodja et al. zauważyli zmniejszenie ziaren na powierzchni próbki i zmianę optycznej przerwy energetycznej wraz ze zwiększeniem stężenia MEA względem prekursora [165]. Obserwacje te potwierdziły badania Yahia et al., gdzie wraz ze zmniejszeniem stężenia prekursora, zmniejsza się wartość przerwy energetycznej [166].

DEA ($(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$) składa się z dwóch cząsteczek etanolu połączonych ze sobą mostkiem aminowym. DEA posiada wysoki punkt wrzenia (około 269°C [162]), co sprawia, że warstwy wytworzone z jej wykorzystaniem muszą być wygrzane w na tyle wysokiej temperaturze, aby możliwe było pozby-

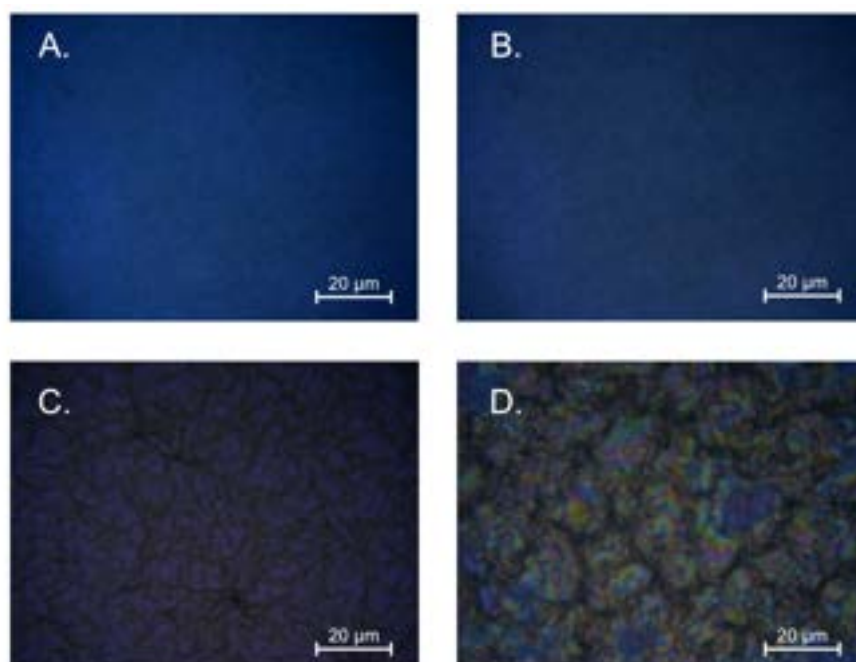
cie się jakichkolwiek produktów rozpadu DEA z warstwy [160]. Sugeruje się, że w przypadku reakcji z wykorzystaniem DEA jako stabilizatora, Zn(II) i dietanoloamina tworzą kompleksy na skutek wymiany ligandów pomiędzy $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ i H_2DEA [167]. Podobnie jak w przypadku MEA, dodatek większej ilości stabilizatora daje warstwy o wyższej krystaliczności [160]. Zgodnie z literaturą [157, 164] zauważalny jest wpływ stabilizatora na warstwę – zdecydowanie wyższą krystaliczność uzyskać można poprzez wykorzystanie MEA. Co więcej, warto zauważyć, że w wytwarzaniu warstw z wykorzystaniem aminoalkoholi kluczowy jest pełen rozpad substancji stabilizujących, gdyż ich obecność wpływa degradingo na właściwości optyczne i elektrycznej warstw [155].

Porównanie właściwości MEA i DEA przeprowadzono dla dwóch stężeń stabilizatorów względem rozpuszczalnika jakim był 2-metoksyetanol – 10% i 5%. Warstwy wytworzono z 1-molowego roztworu 2-hydratu octanu cynku (stężenie obliczone względem bezwodnej cząsteczki). Dla uzyskania bardziej miarodajnych wyników, warstwy wytworzone zostały na trzech podłożach krystalicznych. Szczegółowy opis poszczególnych warstw opisany został na Rysunku 3.11.

Charakterystyka wizualna warstw

Właściwości optyczne i elektryczne warstw polikrystalicznych zależą nie tylko od defektów strukturalnych czy domieszek, lecz również wielkości i kształtu ziaren, z którymi związane są tzw. „wiszące wiązania” na granicy pojedynczego krystalitu [168]. Wielkość ziaren zwykle kontroluje się poprzez rekrytalizację warstw w określonej temperaturze, jednakże wielkość pojedynczych krystalitów zmienia się również w zależności od zastosowanego stabilizatora. W związku z tym, w analizie skupiono się na topografii warstw. Zdjęcia mikroskopowe wykonane zostały z wykorzystaniem mikroskopu optycznego firmy Leica przy systemie ramanowskim Renishaw wyposażonego w długoogniskowy obiektyw o 50-krotnym powiększeniu oraz mikroskopem SEM FEI Helios NanoLab 660 przy energii wiązki wynoszącej 10 kV. Rozkład wielkości krystalitów określono poprzez pomiar długości 1000 mikrokryształów na każdej z próbek.

Rysunek 3.12 przedstawia warstwy osadzone na krzemie z wykorzystaniem roztworu opartego o dietanoloaminę (o stężeniu 10% (A) i 5% (B)) oraz monoetanolaminę (o stężeniu 10% (C) i 5% (D)). Jak widać, próbki wytworzone z wykorzystaniem DEA charakteryzują się dużo mniejszym ziarnem od

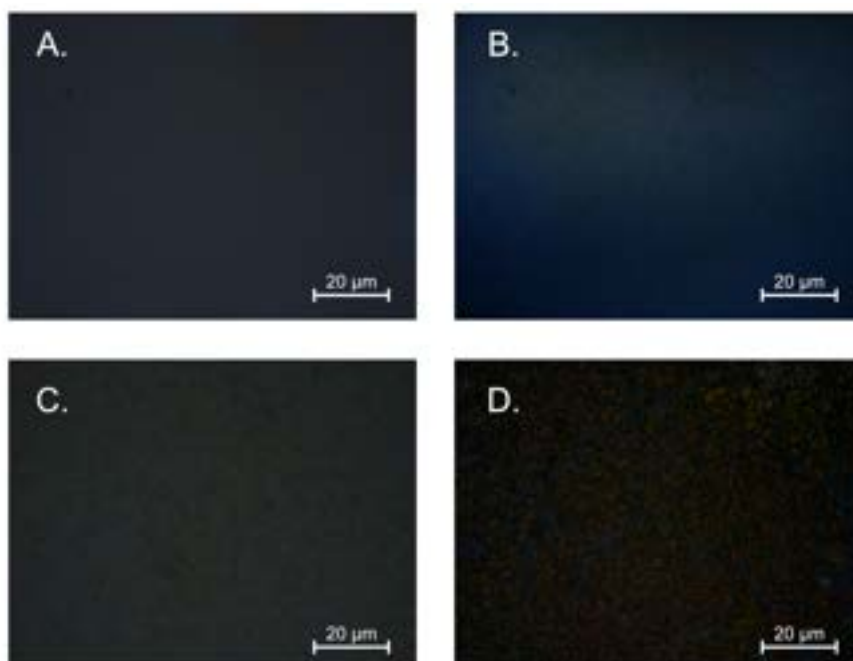


Rysunek 3.12: Zestawienie morfologii warstw wytworzonych na krzemie (A. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem DEA; B. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem DEA, C. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem MEA; D. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem MEA)

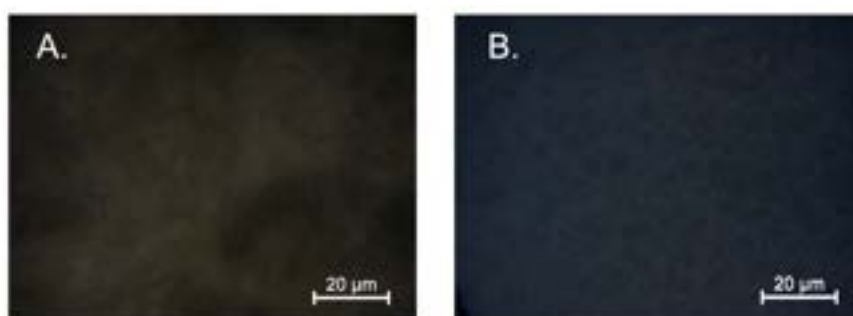
próbek wytworzonych z roztworów stabilizowanych MEA. Co więcej, warstwy te są dużo bardziej jednorodne w porównaniu do próbek wytworzonych na bazie roztworu z MEA. Na ziarnistość mocno wpływa stężenie stabilizatora – próbka wytworzona z roztworu o mniejszym stężeniu charakteryzuje się większym ziarnem o bardziej wyraźnych granicach pomiędzy krystalitami.

Na Rysunku 3.13 zestawiono warstwy osadzone na szafirze. Wszystkie warstwy charakteryzują się dużo mniejszymi krystalitami względem warstw osadzonych na krzemie. Co więcej, warstwy wytworzone z wykorzystaniem MEA posiadają znacznie większe krystality. Podobnie, jak w przypadku warstw osadzonych na krzemie, struktury o niższym stężeniu stabilizatorów posiadają bardziej wyraźne, większe ziarno.

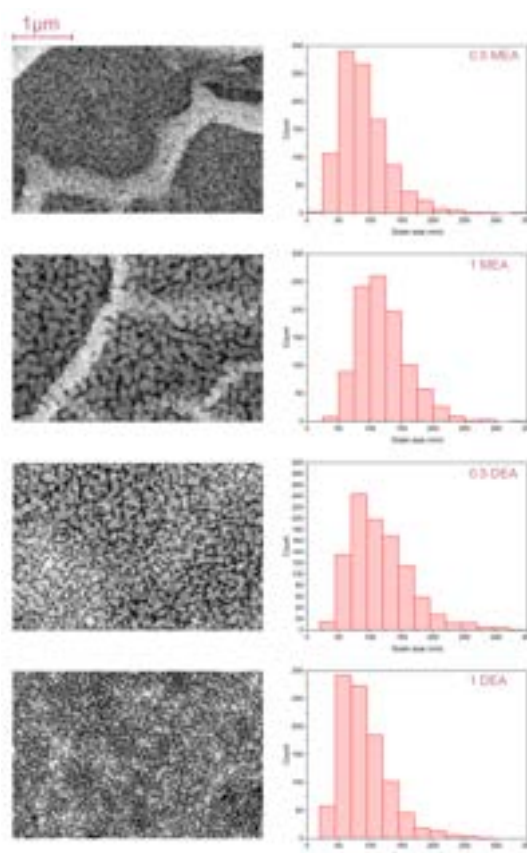
W przypadku próbek osadzonych na kwarcu (Rysunek 3.14), struktura osadzona z roztworu z DEA posiada znacznie większą jednorodność w porównaniu do próbki wytworzonej z wykorzystaniem MEA. Próbka ta charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą ziarnistością na powierzchni. W związku z obserwacjami, można stwierdzić, że próbki stabilizowane MEA charakteryzują się dużymi, wyraźnymi krystalitami oraz dużą niejednorodnością powierzch-



Rysunek 3.13: Zestawienie morfologii warstw wytworzonych na szafirze (A. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem DEA; B. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem DEA, C. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem MEA; D. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem MEA)



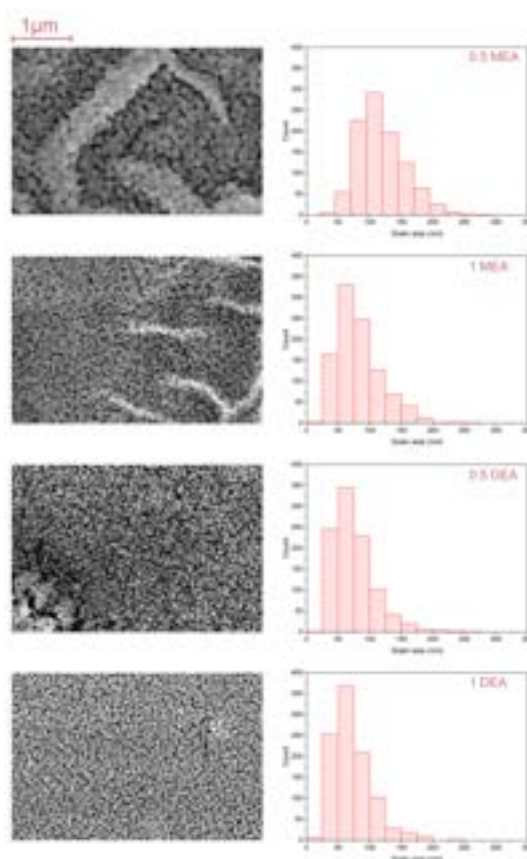
Rysunek 3.14: Zestawienie morfologii warstw wytworzonych na szafirze (A. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem DEA; B. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem DEA, C. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem MEA; D. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem MEA)



Rysunek 3.15: Mikrografy SEM i rozkład długości kryształitów dla warstwy ZnO wyhodowanych na krzemie.

ni. Warstwy, do których osadzenia wykorzystany został roztwór z DEA są jednorodnie pokryte warstwą o małej ziarnistości z niewyraźnie zarysowaną granicą ziaren.

Mikrografy SEM dla próbek wyhodowanych na Si i Al_2O_3 pokazano na Rysunkach 3.15 i 3.16. Kryształity na próbkach wytworzonych z wykorzystaniem MEA tworzą lokalne zagęszczenia przypominające fałdy. Porównując struktury utworzone przez DEA są one nieco bardziej jednorodne na analizowanej powierzchni. Rozkład i średnia wielkość kryształitów różnią się pod względem zastosowanego stabilizatora, ale także podłoża. W przypadku próbek wyhodowanych na szafirze, próbka wyhodowana z roztworu o 5% MEA wykazuje największe przesunięcie w kierunku małych długości. Ponadto w rozkładzie próbek wyhodowanych z roztworów o 5% stężeniu MEA i 10% stężeniu DEA dominują kryształity o długości 50–57 nm. W przypadku pró-

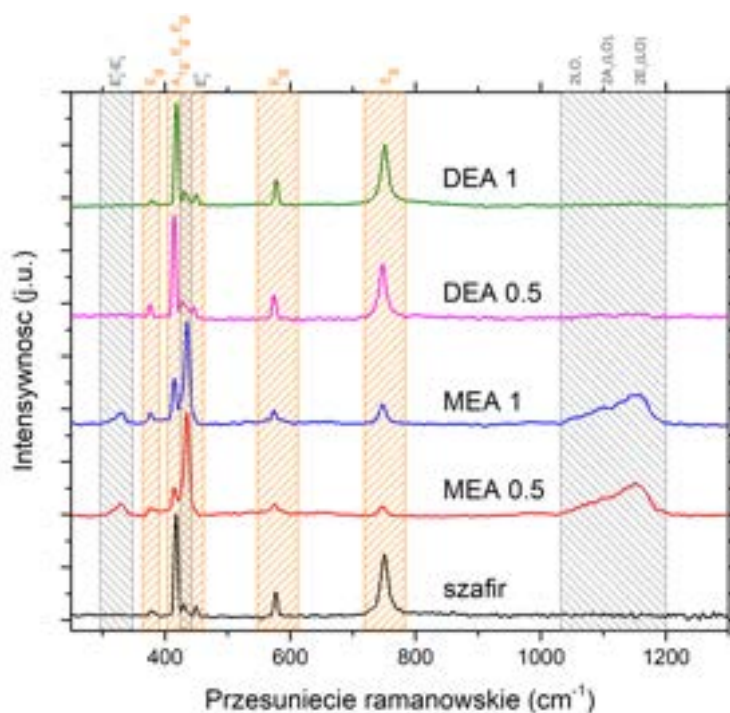


Rysunek 3.16: Mikrografy SEM i rozkład długości krystalitów dla warstwy ZnO wyhodowanych na szafirze.

W przypadku próbek wytworzonych z roztworu zawierającego 5% DEA dominują krystality o wielkości 75–100 nm, natomiast w rozkładzie próbki 10% MEA dominują mikrokrystality o długości fali 100–150 nm.

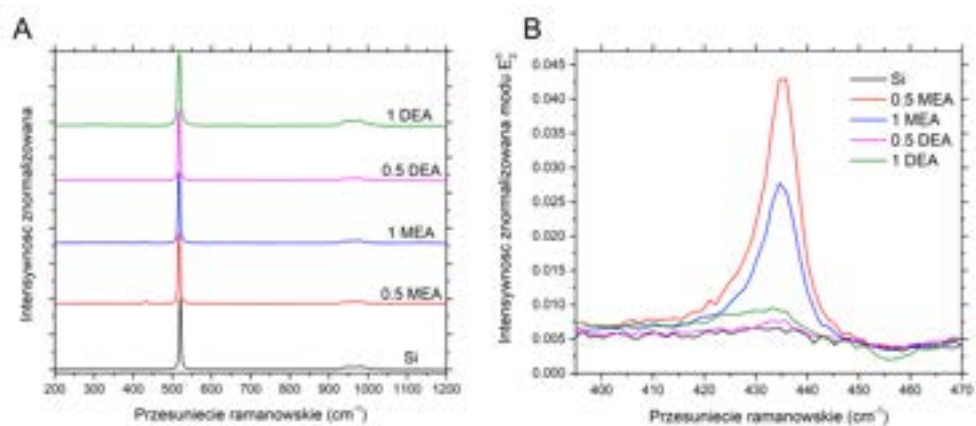
Analiza ramanowska warstw na różnych podłożach

Dla wszystkich warstw, w celu analizy zmian na powierzchni pod wpływem osadzenia warstw przeprowadzone zostały badania z wykorzystaniem mikroskopii ramanowskiej. Na Rysunku 3.17 przedstawione zostały widma dla warstw wytworzonych na Al_2O_3 .

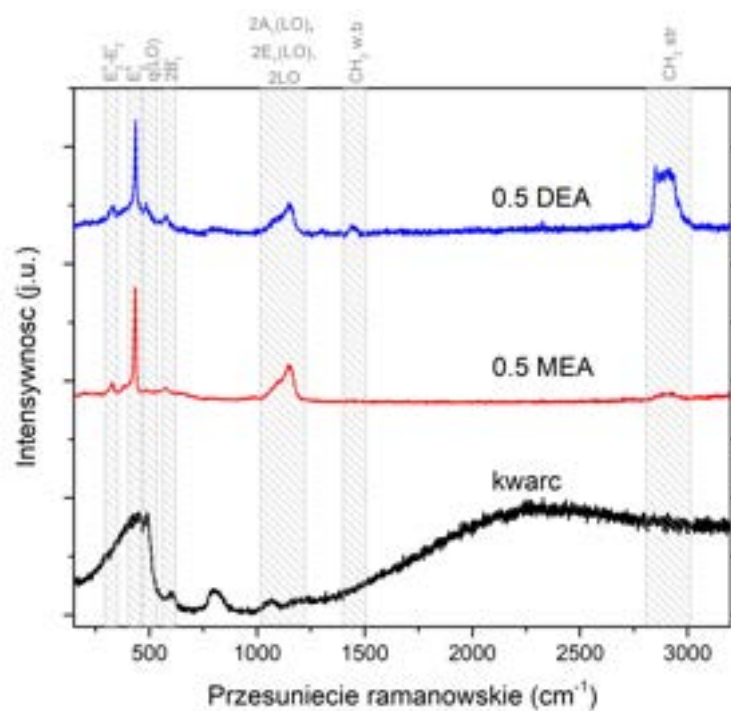


Rysunek 3.17: Widma ramanowskie próbek osadzonych na szafirze z wykorzystaniem różnych stabilizatorów.

Wszystkie widma wykonane dla warstw osadzonych na szafirze, z uwagi na masywny charakter podłoża, charakteryzują się bardzo silnymi pasmami pochodzącymi od drgań w sieci krystalicznej Al_2O_3 (pasma oznaczone na pomarańczowo). Na widmach zaobserwować można trzy pasma pochodzące od warstw ZnO, którymi są kolejno – pasmo $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$ zlokalizowane przy 328 cm^{-1} ; pasmo $E_2(\text{high})$ zlokalizowane przy 436 cm^{-1} oraz drugie harmoniczne modów LO położone w obszarze 1030 - 1200 cm^{-1} . Jak można zaobserwować, warstwy stabilizowane MEA charakteryzują się zdecydowanie większą intensywnością modów pochodzących od ZnO w stosunku do pasm szafirowych w porównaniu do warstw stabilizowanych DEA. W przypadku wykorzystania DEA, jedynym możliwym do zaobserwowania modem



Rysunek 3.18: Widma ramanowskie próbek wykonanych na krzemie z wykorzystaniem różnych stabilizatorów.



Rysunek 3.19: Widma ramanowskie próbek wykonanych na kwarcu z wykorzystaniem różnych stabilizatorów.

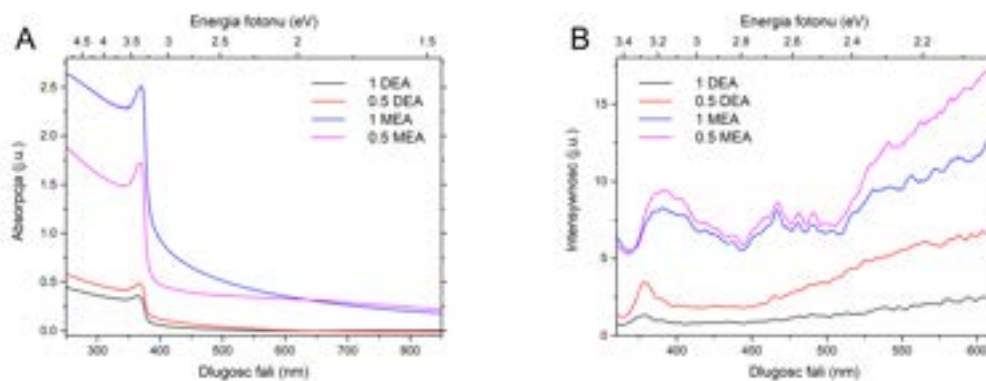
pochodzącym od drgań w sieci ZnO jest słaby sygnał pochodzący od pasma $E_2(\text{high})$, które jest najbardziej intensywnym pasmem dla geometrii Z(XX)Z.

W przypadku widm uzyskanych dla próbek wytworzonych na krzemie, z uwagi na bardzo silny sygnał uzyskany od podłoża (Rysunek 3.18 A), konieczne było ograniczenie analizy wyłącznie do zakresu pojawienia się głównego pasma dla warstwy ZnO (Rysunek 3.18 B) ($E_2(\text{high})$) zlokalizowane przy 436 cm^{-1}), przy czym dla poprawienia możliwości porównawczych, wszystkie widma zostały unormowane do jedności względem najbardziej intensywnego pasma dla krzemu (zlokalizowanego przy 520 cm^{-1}). Podobnie, jak w przypadku warstwy wyhodowanych na Al_2O_3 , struktury z roztworu stabilizowanego MEA wykazują znacznie wyższe intensywności pasma pochodzącego od ZnO względem warstw wyhodowanych z roztworów opartych na DEA, dla których pasma te są tylko nieznacznym sygnałem powyżej poziomu szumu. Na zdecydowanie słabsze widmo ZnO w przypadku warstw osadzonych z wykorzystaniem DEA wpływać może destrukcja uporządkowania dalekiego zasięgu, m.in. poprzez występowanie defektów bądź obszarów o dużej degradacji. Zgodnie z literaturą, może to prowadzić zarówno do osłabienia intensywności pików fononu E_2 , jak i prowadzić do poszerzenia linii spektralnej [136].

Widma dla warstw osadzonych na kwarcu przedstawione zostały na Rysunku 3.19. Kwarc jest strukturą amorficzną, która posiada relatywnie słabe i szerokie pasma ramanowskie. Wszystkie pasma związane z drganiami ZnO oznaczone zostały na Rysunku. Najbardziej intensywnym pasmem jest pik dla modu $E_2(\text{high})$ zlokalizowany przy 437 cm^{-1} . Na widmie zaobserwować można pasma pochodzące od modu różnicowego $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ zlokalizowanego przy 330 cm^{-1} , pasma o niewielkiej intensywności w obszarze związanym z ze składowymi LO modów polarnych (i ich drugie harmoniczne) czy druga harmoniczna modu $B_1(\text{low})$, która wskazuje na dużo większe zdefektowanie warstwy wytworzonej z wykorzystaniem DEA. Jednocześnie warto zwrócić uwagę na pojawienie się pasm dla warstwy wytworzonej na bazie DEA przy 1400 cm^{-1} (drgania wachlarzowe i nożycowe wiązań CH_2 [169]) oraz 2900 cm^{-1} (drgania rozciągające wiązań CH_2 [169]), które mogą wskazywać bezpośrednio na mniejszy stopień degradacji substancji organicznych pod wpływem wygrzewania. Cecha ta może być bezpośrednio skorelowana ze zdecydowanie wyższym punktem wrzenia dla DEA względem MEA, który sprawia, iż do uzyskania warstwy pozbawionej substancji organicznych, koniecznej jest wyżarzanie jej w temperaturach wyższych.

Zmiana właściwości spektralnych w zależności od wykorzystanego stabilizatora

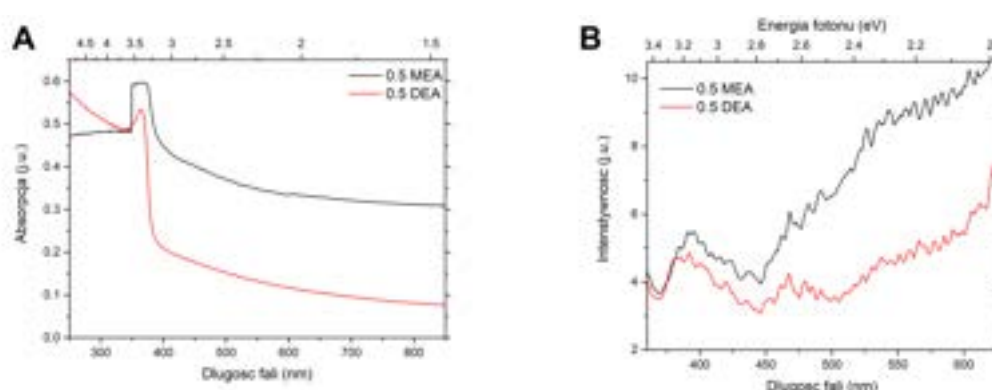
Widma absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji (mierzonej przy wzbudzeniu 330 nm) dla próbek wyhodowanych na szafirze przedstawione zostały na Rysunku 3.20. Jak widać na Rysunku 3.20A, w zależności od wykorzystanego stabilizatora, próbki charakteryzuje inny stopień transparentności. Warstwy wytworzone z wykorzystaniem MEA posiadają wyższą absorpcję względem próbek wytworzonych z wykorzystaniem DEA. Co więcej, próbka wytworzona przy niższym stężeniu MEA posiada najwyższą absorpcję w zakresie UV, a łagodne zejście piku wskazuje na pokrycie sporego zakresu widzialnego. Warto zauważyć również przesunięcie maksimum najintensywniejszego piku widma w stronę energii wyższych dla próbek wytworzonych na bazie DEA. Widma fotoluminescencji charakteryzują się szerokim pasmem w obszarze fioletu-UV oraz dodatkowymi, bardzo szerokimi pasmami w obszarze zakresu widzialnego. Widma znacznie różnią się względem siebie intensywnością, a największym świeceniem charakteryzują się warstwy wytworzone na bazie MEA. Dla warstw tych, pasmo pochodzące od emisji w pobliżu krawędzi pasma (near band-edge emission), jest poszerzonym pasmem z widocznym nałożeniem się trzech krzywych o maksimach 3,16 eV, 3,07 eV i 2,95 eV, przy czym pasma o energiach niższych mogą być powiązane z przejściami na poziomie akceptorowym cynku międzywęzłowego (Zn_i), związanego z kompleksami $V_{Zn}-V_O$ [142, 170].



Rysunek 3.20: Widma absorpcyjne UV-Vis (A) i fotoluminescencyjne (B) dla próbek wytworzonych na szafirze.

Z tymi defektami wiązać mogą się również szerokie pasma w zakresie widzialnym z maksimami przy 2,75-2,65 eV oraz 2,35 i 2,04 eV. Piki przy 2,75-2,65 eV mogą być związane bezpośrednio z wakansami tlenowymi, które

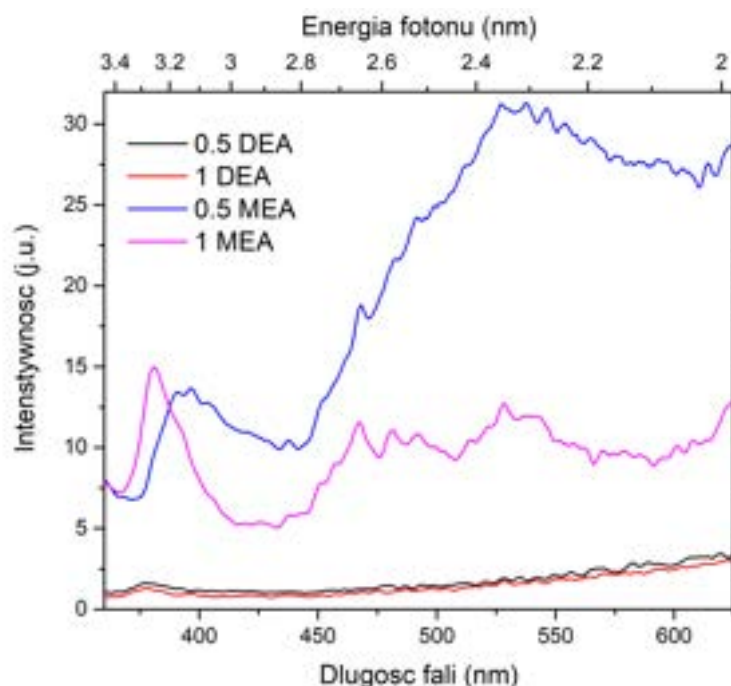
z uwagi na wygrzewanie przez krótki czas w niewysokiej temperaturze, mogły zostać nieutlenione w wyniku obróbki cieplnej w atmosferze bogatej w tlen. Pasma z zakresu 2,35 eV jest związane z pojawieniem się wakansów cynkowych wewnątrz próbki [153, 170], natomiast świecenie w okolicy 2 eV było przypisane przez Ke et al. [170] do przejść na V_{Zn} na powierzchni w przypadku próbek pokrytych warstwą wiązań OH. Próbki wytworzone na bazie roztworu z DEA charakteryzują się znacznie mniej intensywnym świeceniem oraz przesunięciem maksimum pasma związanego z NBE aż o 0,1 eV w stronę energii wyższych, co może wskazywać na poszerzenie optycznej przerwy energetycznej w przypadku warstw z roztworów stabilizowanych DEA.



Rysunek 3.21: Widma absorpcyjne UV-Vis (A) i fotoluminescencyjne (B) dla próbek wytworzonych na kwarcu.

Zależność dla właściwości spektralnych w zależności od zastosowanego stabilizatora w roztworze w przypadku próbek wyhodowanych na kwarcu, wygląda podobnie jak w przypadku próbek wykonanych na Al_2O_3 . Jak widać na Rysunku 3.21 B, próbka wytworzona z roztworu stabilizowanego MEA posiada znacznie wyższą absorpcję światła w zakresie widzialnym względem próbki wytworzonej na bazie DEA. Co więcej, najbardziej charakterystyczne pasmo absorpcji jest znacznie poszerzone dla MEA oraz jego szacowane maksimum jest przesunięte względem DEA ku czerwieni. Jest to w pełni zgodne z pomiarami dla fotoluminescencji, gdzie maksimum pasma NBE dla próbki wykonanej z DEA przesunięte jest nieznacznie w stronę energii wyższych, co potwierdza wcześniejsze obserwacje, w których próbki na bazie DEA wykazywały nieco wyższe wartości optycznej przerwy energetycznej. Obie próbki posiadają szerokie pasma luminescencji w zakresie widzialnym. Obie próbki posiadają pasma, których maksima można zgrubnie przypisać do 2,65, 2,5, 2,3 i 2,0 eV, które są zbliżone z obserwacjami dla próbek wyhodowanych na szafirze. Warto zwrócić uwagę na znacznie wyższą intensywność fotolumine-

scencji w zakresie widzialnym dla próbek opartej o MEA, co również zostało zaobserwowane wcześniej.



Rysunek 3.22: Widma absorpcyjne UV-Vis (A) i fotoluminescencyjne (B) dla próbek wytworzonych na krzemie.

Z uwagi na nietransparentne podłoże, dla próbek osadzonych na krzemie zarejestrowana została wyłącznie fotoluminescencja, którą przedstawiono na Rysunku 3.22. Jak można zauważyć, w próbki wyhodowane z roztworów stabilizowanych DEA charakteryzują się bardzo niską luminescencją, o pojedynczym, bardzo słabym pikie o maksimum przy 3,29 eV. Maksimum pasm dla próbek opartych o MEA jest z kolei mocno przesunięte ku czerwieni. Co więcej, zauważyć można wpływ stężenia MEA na właściwości spektralne próbki – zmniejszenie stężenia stabilizatora spowodowało bowiem przesunięcie głównego pasma z 3,25 eV (1 MEA) do 3,14 (0.5 MEA) oraz poszerzenie pasma, które może wskazywać na dodatkowe przejścia, które, zgodnie z wcześniejszymi predykcjami mogą być przypisane do przejść na Zn_i [142, 170]. Obie próbki wykazują również zupełnie inny charakter świecenia w zakresie widzialnym, gdzie próbka wyhodowana z roztworu o mniejszym stężeniu MEA charakteryzuje się jednym, silnym pasmem z maksimum przy 2,34 eV, natomiast próbka 1 MEA posiada trzy silne pasma przy 2,65 eV, 2,5 eV oraz 2,34

eV. Pasma przy 2,34 eV przypisać można w obu przypadkach do wakansów cynkowych wewnątrz próbki [153]. Pasma przy 2,65 i 2,5 przypisane zostały z kolei do generowania się wakansów tlenowych [153, 170].

Warto zwrócić uwagę, iż w większości przypadków luminescencja, która mogła pochodzić od defektów rodzimych we wszystkich próbkach, niezależnie od podłoża, była tożsama w zależności od wykorzystanego stabilizatora. Zauważenie trendu pozwala wysnuć następujące wnioski. DEA jest stabilizatorem, który pozwala uzyskać próbki charakteryzujące się większą transparentnością względem próbek wytworzonych z wykorzystaniem MEA. Co więcej, próbki te posiadają szerszą przerwę energetyczną, co może być korzystne w przypadku domieszkowania takich warstw. Sama zmiana stabilizatora umożliwia wstępną inżynierię właściwości półprzewodnikowych próbki. Próbki oparte o MEA z kolei charakteryzują się znacznie intensywniejszą luminescencją, również w zakresie widzialnym, co może wynikać zarówno z ich większej krystaliczności i ziarnistości, jak i tendencji to tworzenia się defektów rodzimych wewnątrz próbki.

3.2.2 Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości warstw ZnO

Struktury wytwarzane metodą chemii mokrej są z reguły poddawane wygrzewaniu w wysokiej temperaturze. Obróbkę cieplną warstw dzieli się na dwa etapy – pierwszy, w którym w niższej temperaturze odparowuje się rozpuszczalnik i prowadzi do dekompozycji substancji organicznych w warstwie (etap ten ma kluczowe znaczenie dla orientacji warstwy) oraz drugi, w którym próbkę reorientuje się i rekrytalizuje w wysokich temperaturach [114]. W niniejszym rozdziale skupiono się na wpływie wyżarzania poprocesowego właściwości strukturalne i optyczne analizowanych warstw.

Wygrzewanie struktur amorficznych i polikrystalicznych ma na celu ich rekrytalizację. Większość materiałów zawiera niestabilne defekty związane z dyslokacjami lub granicami międzyfazowymi. Pomimo dążenia do minimum energetycznego, mechanizmy atomistyczne w niskich temperaturach są bardzo powolne, w związku z czym konieczne jest poddanie takich materiałów wyżarzaniu. Obróbka termiczna powoduje aktywowanie procesów takich jak dyfuzja w stanie stałym, które wspomagają usuwanie defektów lub ich reorganizację do konfiguracji o niższej energii [171]. Rekrytalizacja ponadto zmienia rozkład ziaren w strukturze. W wyżarzanej warstwie pojawiają się nowe ziarna o mniejszej gęstości defektów. Kryształity te rosną kosztem mniejszych ziaren wraz ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu procesu [171]. Co więcej, ziarna zmieniają swój kształt, a reorientacja ziaren prowa-

dzi do swoistego gradientu krystalitów o określonej orientacji czy pojawienia się wewnętrznej struktury wewnątrz ziaren. Nowa powierzchnia graniczna jest tworzona poprzez deformacje pod wpływem zmian zachodzących w materiale i odbywa się poprzez włączenie niektórych dyslokacji [171].

W trakcie wygrzewania, defekty punktowe, takie jak atomy międzywęzłowe czy wakanse, które nie magazynują dużej ilości energii nie biorą udziału w powstawaniu ziaren, a zaczynają migrować pod wpływem zmian zachodzących w strukturze. [171] Wielkość i kształt ziaren zależą od parametrów rekrytalizacji. Od powierzchni granicznej ziaren z kolei zależą w dużej mierze właściwości elektryczne próbek. Struktura atomowa granic krystalitów wiąże się silnie z ich orientacją, płaszczyzną granicy ziaren i stanami translacji dwóch sąsiednich kryształów [172]. W zależności od typu granicy, mogą one różnić się między sobą typem dyslokacji, odkształceń sieci krystalicznej czy wiszących wiązań, z którymi wiążą się defekty jonowe [168, 173]. Zmiany w charakterystyce elektrycznej przyporządkowano do gromadzenia się nienasyconego ładunku wiszących wiązań [168]. W związku z uwięzieniem elektronów na granicy ziaren i ekranowania ich przez defekty objętościowe, elektryczne zachowanie granic ziaren jest regulowane przez pojawienie się barier Schottky'ego [174]. Na granicach ziaren możliwe jest też tworzenie się dziur, które przez mniejszą ruchliwość dryfują na granice faz, gdzie są więzione w studni potencjału i stamtąd są uwalniane wyłącznie poprzez rekombinację z elektronami [174].

Procesem, który również ma wpływ na właściwości optyczne próbek jest wbudowywanie się produktów rozpadu związków organicznych (w przypadku analizowanych struktur – wodoru (H), węgla (C) i azotu (N)) w strukturę warstwy. Atomy te mogą stanowić zarówno zanieczyszczenia powierzchniowe, jak i pełnić funkcję niezamierzonej domieszki w zależności od energii dostarczonej w procesie wygrzewania próbek.

Wodór międzywęzłowy stanowi zanieczyszczenie o dwoistej naturze – w przypadku materiału typu p dołącza się jako H_i^+ , natomiast w przypadku materiału typu n jako H_i^- , w związku z czym przeciwdziała dominującemu przewodnictwu materiału [95]. Jest to o tyle problematyczna domieszka, iż promień atomowy H jest mały, a atomy H zaabsorbowane na powierzchni mogą łatwo dyfundować do kryształu [175].

Azot wbudowuje się w miejsce tlenu i działa jako głęboki akceptor o poziomie 1.3 eV powyżej maksymalnego poziomu walencyjnego [70]. Na aktywność elektryczną N może wpływać przede wszystkim obecność różnych defektów wewnętrznych, które mogą działać jako skuteczne centra kompensacyjne i ułatwiać tworzenie różnych kompleksów związanych z N [176].

Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, węgiel może obsadzać się w miejscu Zn działając jako głęboki donator, przy czym skupiska kompleksów C-O w

strukturze generują poziom akceptorowy [177]. W przypadku wbudowania się węgla w miejscu tlenu, sprzężenie p-d między C a sąsiednimi atomami Zn tworzy poziom niezbędny do zielonej emisji w obecności defektów wewnętrznych [178].

Jak widać, ilość możliwości powstawania dodatkowych poziomów energetycznych poprzez tworzenie się defektów wewnętrznych czy wbudowania się domieszek pochodzących od degradacji substancji organicznych jest ogromna. W związku z tym, zmiana warunków wygrzewania, daje technologiczną możliwość dostrojenia właściwości elektrycznych i optycznych materiału. Właśnie dlatego głównym celem prezentowanych badań jest zrozumienie i opisanie wpływu wygrzewania warstw ZnO wykonanych metodą zol-żel na właściwości chemiczne, strukturalne i optoelektryczne.

W badaniach wykorzystano próbki osadzone na szkle. Przygotowanie 1-molowego roztworu prekursora rozpoczęto od rozpuszczenia dwuhydratu octanu cynku $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 2-metoksyetanolu $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ zawierającym dietanoloaminę DEA ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) w proporcji wagowej 1:10 względem rozpuszczalnika [114]. Roztwór wymieszano na mieszadle magnetycznym aż do uzyskania transparentnej cieczy i pozostawiono w łaźni ultradźwiękowej na około 1 godzinę. Przygotowaną mieszaninę poddano starzeniu w $50\text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny. Szklane podłoża oczyszczono w czterech etapach: w roztworze detergentu i wody ultraczystej otrzymanej za pomocą systemu oczyszczania wody Mili-Q (opór elektryczny $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), wody oczyszczonej, metanolu i acetonu oraz osuszono gorącym powietrzem. Po umieszczeniu podłoża na tarczy powlekarki obrotowej, roztwór (około 0,5 ml) nakropiono na podłoże i nawirowano w dwóch etapach z szybkością 600 i 1000 obr./min przez 30 s. Po depozycji warstwę suszono w 100°C przez 10 min. Proces powtórzono ośmiokrotnie dla każdej próbki. Warstwy wygrzewano w piecu rurowym w różnych temperaturach i przedziałach czasowych. W pierwszej serii próbki wygrzewano w $230\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ i $700\text{ }^\circ\text{C}$ przez 2 godziny, natomiast druga seria próbek była wygrzewana w $600\text{ }^\circ\text{C}$ przez 2, 3, 5, 6, 7, 10.5 i 12 godz. Warstwy pozostawiono w piecu do całkowitego wystygnięcia w celu zminimalizowania defektów powierzchniowych, które mogły pojawić się pod wpływem naprężeń wynikających ze zbyt dużej amplitudy temperatur. Próbki oznaczono na podstawie czasu i temperatury wygrzewania np.: "2h_ 230C" odnosi się do temperatury $230\text{ }^\circ\text{C}$ i 2 godzin wygrzewania.

Analiza składu chemicznego próbek

Jak wspomniano wcześniej, wykorzystanie w syntezie amin i substancji organicznych może wpłynąć na wbudowanie się niezamierzonych domieszek w wytwarzanej strukturze. Co więcej, wygrzewanie w atmosferze otoczenia

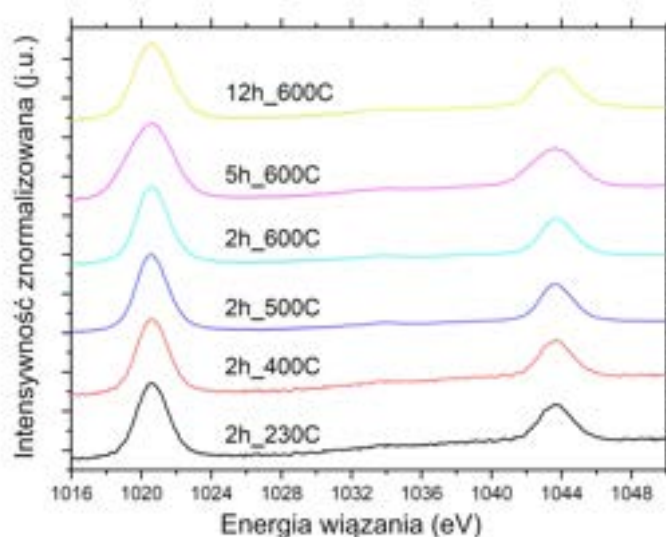
Tabela 3.4: Zawartość Zn, O, C i N w badanych próbkach na podstawie pomiarów XPS

| Oznaczenie próbki | Zn [%] | O [%] | C [%] | N [%] |
|-------------------|--------|-------|-------|-------|
| 2h _ 230C | 7,78 | 23,90 | 66,31 | 2,01 |
| 2h _ 400C | 51,84 | 33,42 | 14,74 | |
| 2h _ 500C | 42,15 | 44,60 | 13,25 | |
| 2h _ 600C | 41,14 | 48,88 | 9,98 | |
| 5h _ 600C | 39,73 | 53,58 | 6,69 | |
| 12h _ 600C | 41,70 | 47,20 | 11,10 | |

może również wpłynąć na pojawienie się w strukturze próbki defektów punktowych. W związku z tym, pierwszym krokiem ku ocenie zmiany właściwości pod wpływem wygrzewania była analiza składu chemicznego na powierzchni próbki z wykorzystaniem roentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS). Widma wykonano dla kilku wybranych próbek – 12h _ 600C, 5h _ 600C, 2h _ 600C, 2h _ 500C, 2h _ 400C i 2h _ 230C. Do analizy wybrano najbardziej charakterystyczne przedziały czasowe i temperaturowe, przy czym warstwa wygrzewana w 230 °C (i 300 °C, przy czym próbkę tą pominięto w badaniach XPS) charakteryzowała się pomarańczowym zabarwieniem, co świadczyło o niepełnej degradacji substancji organicznych [160]. Wszystkie próbki zostały zmierzone pod kątem oceny zawartości C i N oraz sprawdzenia stanów atomów Zn i O na powierzchni próbek. Pierwszym krokiem analizy było oszacowanie składu procentowego poszczególnych pierwiastków na każdej z analizowanych próbek (patrz Tabela 3.4). Próbka oznaczona jako 2h _ 230C miała najwyższe stężenie powierzchniowe C. Dodatkowo była to jedyna próbka, w której wykryto N. Obecność N jest prawdopodobnie związana z niepełnym rozkładem kompleksów dietanoloaminowych. Próbka wygrzewana w 400 °C (2h _ 400C) wykazała najwyższą zawartość Zn w stosunku do O. Można więc stwierdzić, że próbka utleniła się w mniejszym stopniu w porównaniu z próbkami wygrzewanymi w najwyższych temperaturach. Aby lepiej zrozumieć naturę wiązań atomowych, przeanalizowano rozkład skanów spektralnych o wysokiej rozdzielczości. Rysunek 3.23 przedstawia dublet Zn2p z energiami wiązania przy 1020,5 eV i 1043,7 eV, które odpowiadają podanym energiom wiązania stanów Zn2p^{3/2} i Zn2p^{1/2}. Sprzężenie spinowo-orbitalne pomiędzy poziomami Zn 2p^{3/2} i Zn2p^{1/2} wynosi 23,2 eV i jest zgodne ze standardową wartością odniesienia [179]. W badaniach nie zauważono zmian pików Zn2p skorelowanych z warunkami obróbki termicznej.

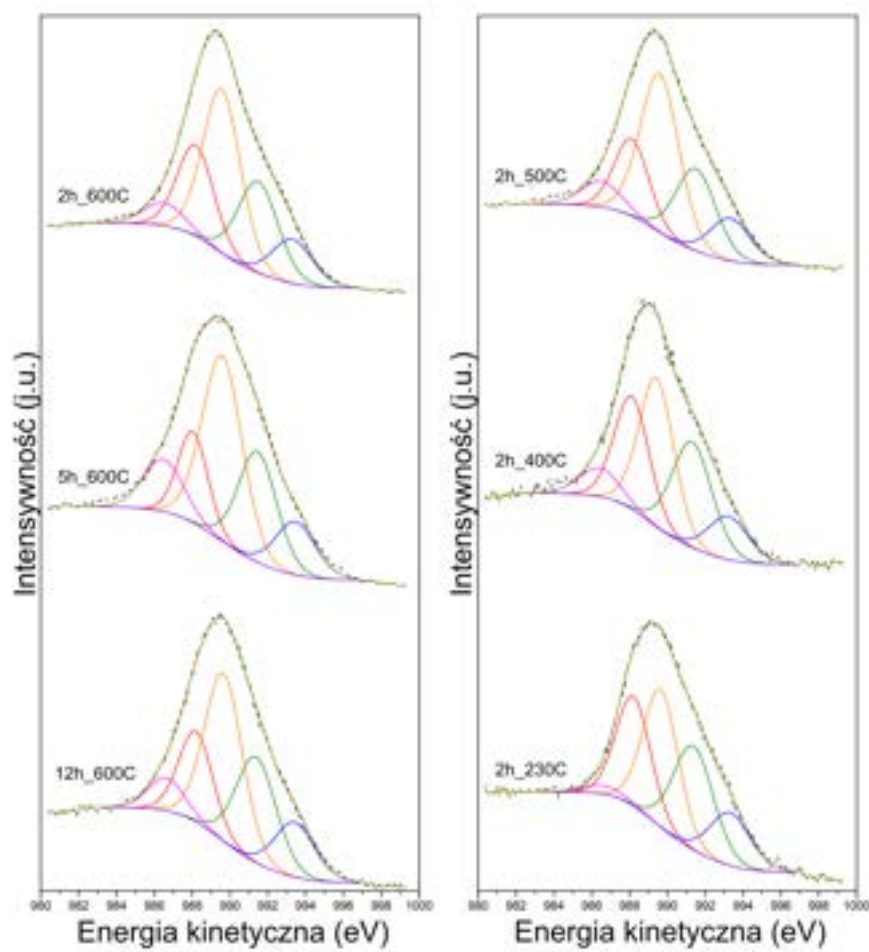
Kluczowym elementem badań jest sprawdzenie stopnia utlenienia jonów Zn i występowania w strukturze cynku metalicznego. W związku z tym, że

przejścia Augera są wrażliwe na stan utlenienia atomów Zn, przeprowadzono analizę pasma Zn LMM (Rysunek 3.24). Pik można rozłożyć na pięć krzywych z przybliżonymi maksimumami przy 986,5 eV, 988,1 eV, 989,6 eV, 991,4 eV i 993,4 eV. Typowe widmo ZnO (Zn^0) charakteryzuje się maksymalnym pikiem przy energii kinetycznej 985-989 eV, podczas gdy metaliczny Zn (Zn^{2+}) wykazuje dwukrotnie ostrzejszą strukturę z pozycjami energii 991-995 eV [180, 181]. Stosunek sumarycznych natężeń Zn^0 i Zn^{2+} przedstawiono na Rysunku 3.25. Zgodnie z oczekiwaniami, próbka 2h _ 230C wykazuje największą ilość metalicznego Zn na powierzchni, która maleje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Nieco inny obraz można zaobserwować w przypadku próbek wygrzewanych w temperaturze 600 °C, gdzie ilość metalicznego cynku na powierzchni próbek nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem czasu wygrzewania.

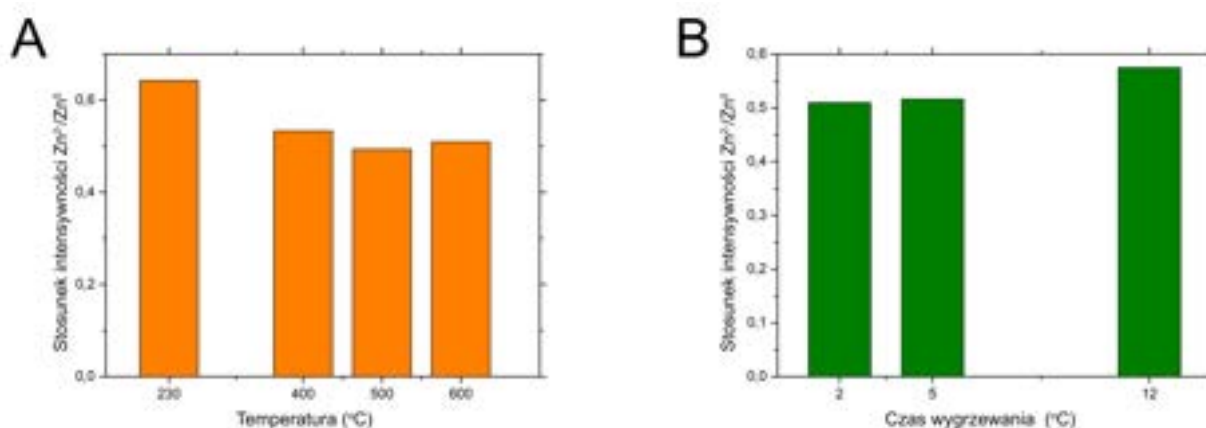


Rysunek 3.23: Energia wiązania $2p_{3/2}$ (zakres okolicy 1020,5 eV) i $Zn2p_{1/2}$ (zakres okolicy 1043 eV) analizowanych próbek. Sprężenie spinowo-orbitalne pomiędzy poziomami $2p_{3/2}$ i $Zn2p_{1/2}$ wynosi 23,2 eV.

Próbki wygrzewane w różnych temperaturach posiadają w swojej strukturze atomy tlenu w różnych stanach, o czym świadczy dekonwolucja pików O1s (Rysunek 3.26). W przypadku próbki 2h _ 230C dopasowano trzy krzywe o maksimumach przy 529,4 eV, 530,8 eV i 532,8 eV. Gdy pik przy 529,4 eV przyporządkujemy jonom O^{2-} w wiązaniach Zn-O w koordynacji heksagonalnej [179], pasmo przy 530,8 eV może być związane z klastrami oksywęglowymi-



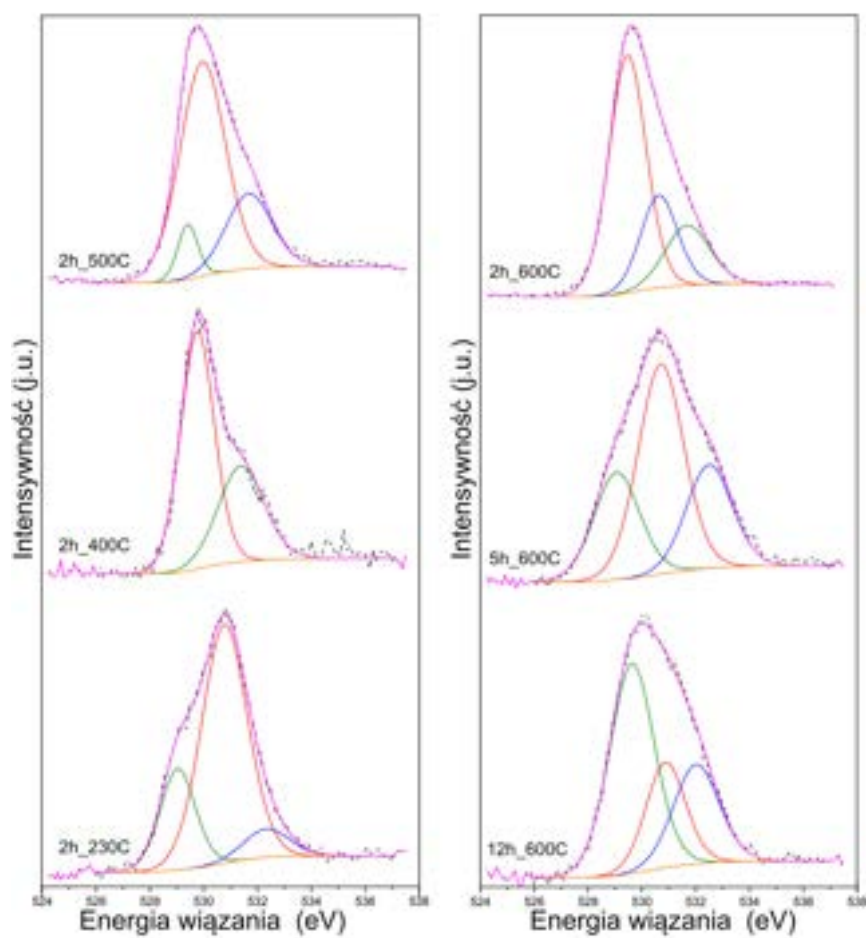
Rysunek 3.24: Energia kinetyczna Zn LMM. Dopasowanie 5 krzywych daje informację na temat zawartości cynku metalicznego i cynku utlenionego w próbkach.



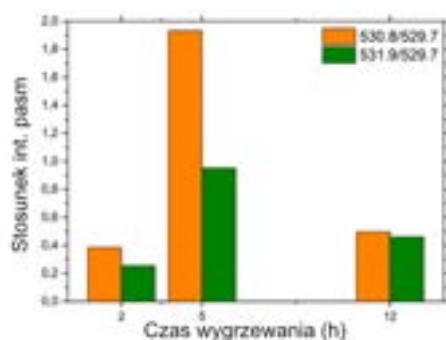
Rysunek 3.25: Stosunek sum intensywności pasm związanych ze stanami Zn⁰ i Zn²⁺ (A) w funkcji temperatury, (B) w funkcji czasu wygrzewania.

mi [109], a pasmo przy 532,8 można przypisać do chemisorbowanych form M–OH [182]. Rozkład widma zmienia się drastycznie dla próbek 2h __ 400C i 2h __ 500C (patrz Rysunek 4). Pik O1s dla obu próbek można rozłożyć na 2-3 krzywe z maksimami odpowiednio przy 529,8, 530 i 531,4 eV. Piki w rejonie 529,8 i 530 eV można przypisać tlenu w ZnO o strukturze wurcytu [183]; pik przy 531,4 eV może być skorelowany z tlenem w grupach OH lub atomami tlenu w pobliżu wakansów tlenowych [182, 184]. Pik O1s dla próbek wygrzanych w temperaturze 600 °C można rozłożyć na krzywe zlokalizowane przy 529,7 eV, 530,8 eV i 531,9 eV. Pik przy 530,8 eV można przypisać wiązaniom Zn–V_O i Zn–O–C, ponieważ zarówno domieszka węgla, jak i wakans tlenowy zwykle wywołują przesunięcie pasma wiązania Zn–O ku niebieskiemu [179, 183]. Pasma to może być związane również z zaadsorbowanymi na powierzchni formami tlenu OH i węglanami [183]. Krzywą z maksimum przy 531,9 eV można przypisać wiązaniom M–OH – usunięcie ładunku walencyjnego na skutek obecności H powoduje wzrost energii wiązania [182]. Podobnie jak w przypadku próbek wygrzewane w niższych temperaturach, pik w okolicy 529,7 eV dopasować do tlenu w ZnO o strukturze w wurcytu [183]. Rysunek 3.27 przedstawia intensywność względną jako stosunek dodatkowych pików do krzywej skorelowanej z tlenem w heksagonalnej strukturze ZnO. Jak można zauważyć, próbka wygrzewana przez 5 godzin wykazuje najwyższą względną intensywność dwóch dodatkowych pików. Można więc przypuszczać, że próbka może być domieszkowana wodorem bądź posiadać zanieczyszczenia zaadsorbowane na swojej powierzchni.

Na Rysunku 3.28 przedstawione zostało widmo dla energii wiązania C1s.



Rysunek 3.26: Rozkład piku O 1s dla każdej z analizowanych próbek.

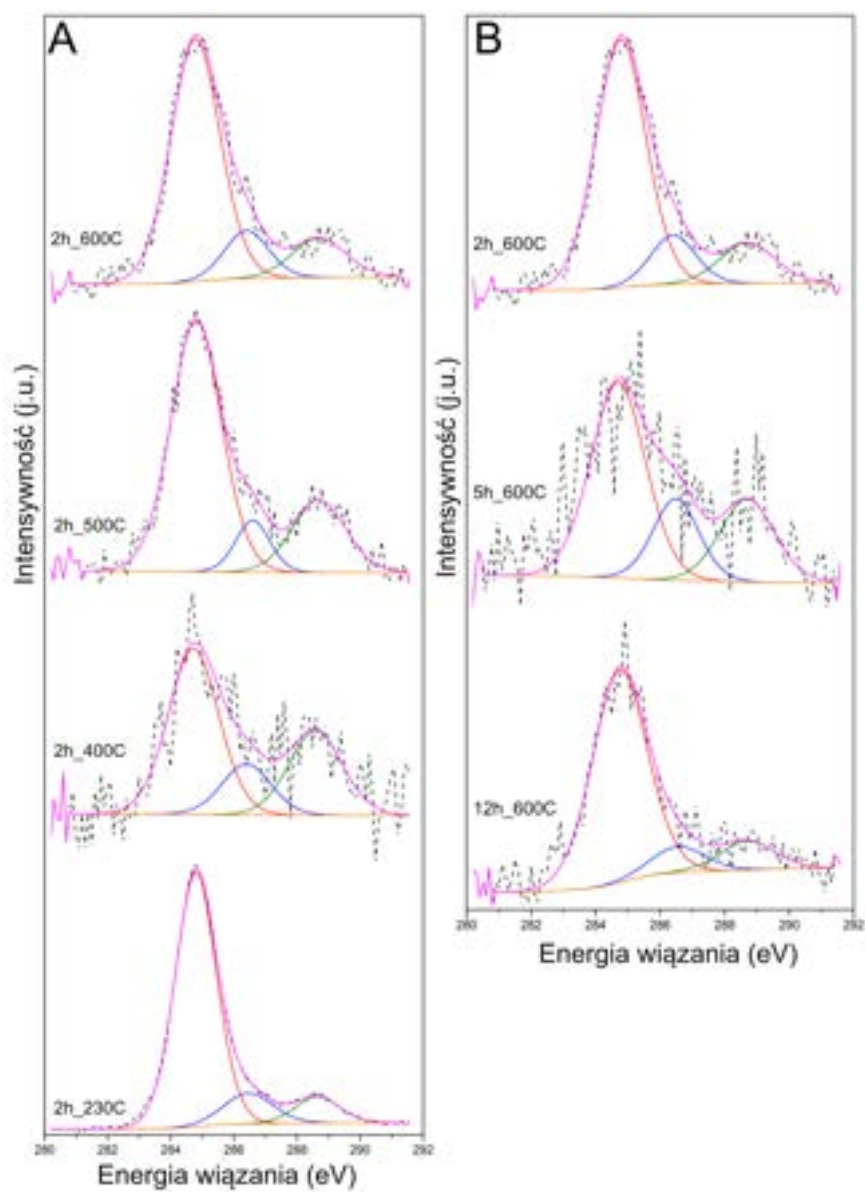


Rysunek 3.27: Stosunek intensywności pików 530,8 i 531,9 do pików 529,7.

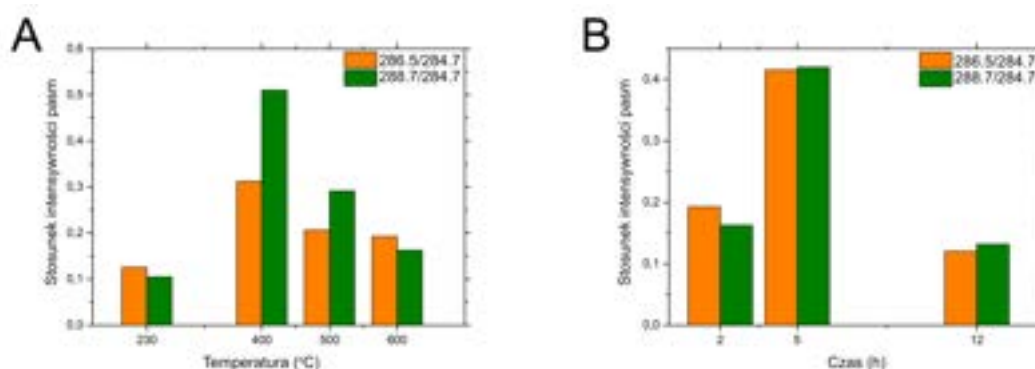
Do pików dopasowano trzy krzywe – wyraźną krzywą z maksimum przy 284,7 eV i dwie mniejsze krzywe z maksimum przy 286,5 eV i 288,7 eV. Dla wszystkich widm próbek wygrzewanych w różnych temperaturach i w zmieniających przedziałach czasowych pik przy 284 eV był najintensywniejszy. Jest on przypisywany wiązaniom C-C mezomorficznego węgla (takiego jak grafit i formy węgla mogących zaadsorbować na powierzchni w formie zanieczyszczeń) [179, 185, 186]. Jest to więc pik ściśle związany z zanieczyszczeniem powierzchni. Pasma przy 286,5 eV z kolei można przypisać do kompleksu O-C-O [177], a jego przesunięcie może wynikać z wbudowania się N podczas procesu wzrostu [177, 186].

Rysunek 3.29 przedstawia względną intensywność, czyli stosunek intensywności pików 286,7 eV i 288,7 eV względem intensywności krzywej przypisanej wiązaniom C-C. W przypadku próbek wygrzewanych w różnych temperaturach (Rysunek 3.29A) stosunek natężenia pików 286,5/284,7 eV i 288,7/284,7 eV osiąga maksimum dla próbki 2h _ 400C i maleje wraz ze wzrostem temperatury. Cecha ta może być skorelowana z częściowym utlenianiem „wolnego węgla” na powierzchni i wczesnym etapem rozkładu substancji organicznych roztworu zolu w przypadku spiekania w wyższych temperaturach. Co ciekawe, jak pokazano na Rysunku 3.29B, względna intensywność pików wzrasta dla próbki 5h _ 600C. Pik może być skorelowany z podstawieniem Zn przez atomy C na powierzchni warstw i tworzeniem wiązań O-C-O w sieci ZnO [179], co może wskazywać na bardzo niewielką ilość węgla wbudowanego w strukturę próbek.

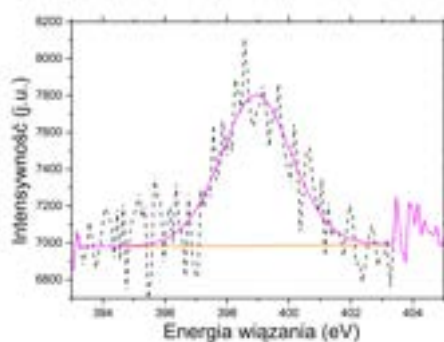
Pik przy 288,7 eV jest powiązany z wiązaniami węglanowymi, w związku z czym można przypisać go zanieczyszczeniom organicznym na powierzchni próbek [179, 183]. Względna intensywność tego pików rośnie podobnie do pików skorelowanych z wiązaniami O-C-O, w związku z czym można wysunąć wniosek, iż całkowita zawartość C może być związana przede wszystkim



Rysunek 3.28: Rozkład widmowy piku C1s dla każdej z analizowanych próbek.



Rysunek 3.29: Stosunek intensywności krzywych C1s 286,5/284,7 eV i 288,7/284,7 eV dla A) próbek wygrzewanych w różnych temperaturach, B) próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasu



Rysunek 3.30: Pik N1s zarejestrowany dla próbki 2h _ 230C

z zanieczyszczeniem powierzchni. W widmie nie pojawia się pik związany z energią powstawania wiązań Zn-C przy 280-284 eV, co w innych pracach wskazywało na domieszkowanie C [183, 185, 187]. W związku z tym, można założyć, iż wpływ węgla na domieszkowanie warstw może być znikomy.

Pomimo wykorzystania w syntezie stabilizatora aminoalkoholowego, jedyną próbką, która wykazuje pik związany z energią wiązania N1s położony przy 398,9 eV, jest warstwa wyżarzona w najniższej temperaturze (2h _ 230C, Rysunek 3.30). Pozwala to wnioskować, że w wygrzewanych próbkach nie ma lub jest śladowa ilość azotu w strukturze ZnO. Ponadto, analizowane widma XPS pokazują, że temperatura 230 °C nie jest wystarczającą temperaturą do chemicznego rozkładu kompleksów cynk-dietanololoamina, co może wynikać z wysokiej temperatury rozkładu DEA.

Analiza strukturalna próbek

Do analizy strukturalnej próbek wykorzystano dwie techniki – dyfraktoometrię rentgenowską oraz spektroskopię Ramana.

Wpływ czasu wygrzewania na strukturę ZnO wygrzewanego w 600 °C pokazano na obrazie XRD (patrz Rysunek 3.31A). Zgodnie z dyfraktogramami, analizowane warstwy posiadają strukturę wurcytu (P63mc w notacji Hermann-Mauguina) oraz są polikrystaliczne. W widmach nie zarejestrowano pików pochodzących od innych faz. Na obrazach 3.31B i 3.31C zauważyć można, iż wszystkie z analizowanych warstw posiadają preferowaną orientację (002) z pikami (100) i (101) jako drugorzędowymi. Względna intensywność pików (101) i (100) jest najwyższa dla próbki wygrzewanej przez 2 h. Dla próbek 7h _ 600C i 12h _ 600C stosunek pasm (100) i (101) jest zbliżony, podobnie jak dla próbek 3h _ 600C i 10,5h _ 600C. Obserwacja ta pozwala stwierdzić, że wygrzewanie nie ma szczególnego wpływu na orientację krystalitów. Wraz z wydłużaniem czasu wygrzewania, najbardziej intensywne piki przesuwają się, co wynika ze zmiany parametrów sieci krystalicznej. Odległości międzypłaszczyznowe (d) przedstawiono w Tabeli 3.5. Jak pokazano, odległości międzyatomowe dla poszczególnych płaszczyzn mają zbliżone wartości dla 2-3 godzin wygrzewania, stopniowo zwiększając się wraz z wydłużaniem się czasu wygrzewania. Stałe sieci krystalicznej (a i c) obliczono dla pików $hk0$ w przypadku parametru a i $00l$ w przypadku parametru c . Błąd pomiaru określono poprzez odchylenie standardowe. Parametry sieci przedstawiono w Tabeli 3.6, a wykresy na Rysunku 3.32.

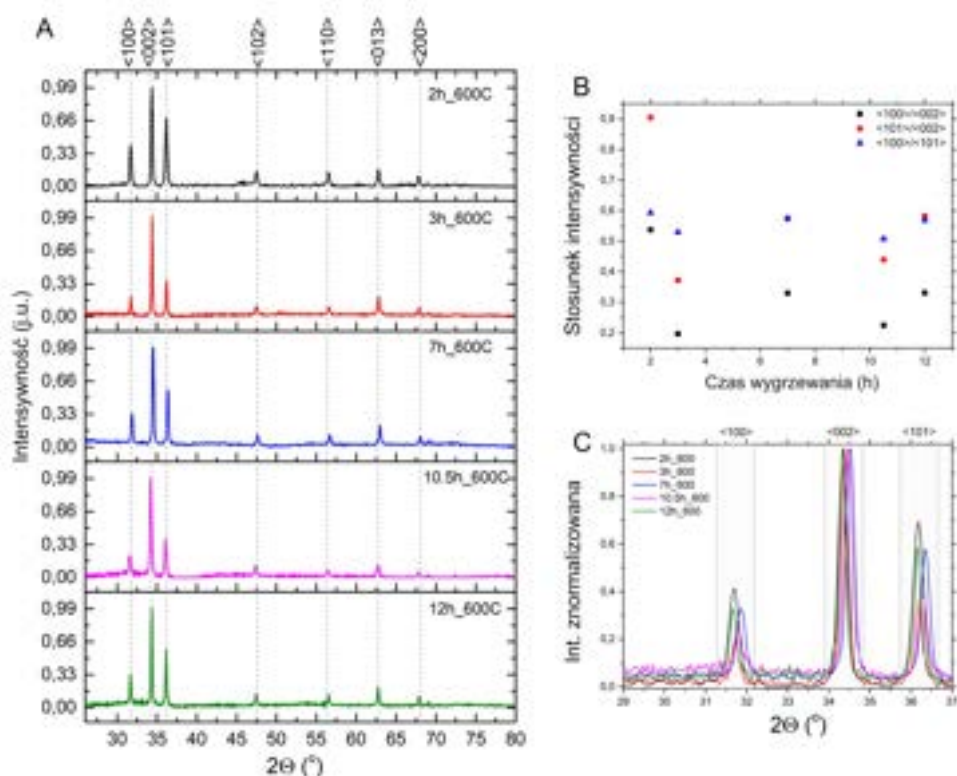
Jak pokazano na Rysunku 3.32, stała sieciowa a nieznacznie wzrasta wraz z wydłużeniem czasu wygrzewania z 2 do 3 godzin i maleje wraz z czasem wygrzewania. Stała c wzrasta wraz z czasem wygrzewania w piecu. Oprócz najkrócej wygrzewanej próbki, stosunek c/a wzrasta wraz z czasem wygrzewania i osiąga najwyższą wartość dla próbki wygrzewanej przez 12 godzin. Jak wspomniano w Rozdziale 3.1.1, stosunek c/a dla idealnej heksagonalnej ciasno upakowanej komórki (hcp) powinien wynosić 1,633. Taki stosunek sprawia, że każdy z atomów sieci styka się z 12 sąsiednimi atomami [123]. Wyższy stosunek c/a wskazuje na mniejszą kompresję atomów wzdłuż osi c . Z kolei mniejsze wartości c/a wskazują na większe odstępki między płaszczyznami pryzmatycznymi i większe upakowanie atomów w płaszczyźnie c [124]. Rosnąca zawartość węgla w strukturze próbek i czas przetrzymywania może wskazywać na włączenie węgla o większym promieniu atomowym w miejsce cynku lub tlenu.

Tabela 3.5: Zmiana odległości między płaszczyznami d dla próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych

| Oznaczenie próbki | d_{100} [Å] | d_{002} [Å] | d_{101} [Å] |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| 2h _ 600C | 2.8136 | 2.6025 | 2.4758 |
| 3h _ 600C | 2.8179 | 2.6067 | 2.4780 |
| 7h _ 600C | 2.8063 | 2.5962 | 2.4693 |
| 10,5h _ 600C | 2.8137 | 2.6050 | 2.4783 |
| 12h _ 600C | 2.8222 | 2.6096 | 2.4817 |
| Ref. 01-070-2551 | 2.81372 | 2.60350 | 2.47542 |

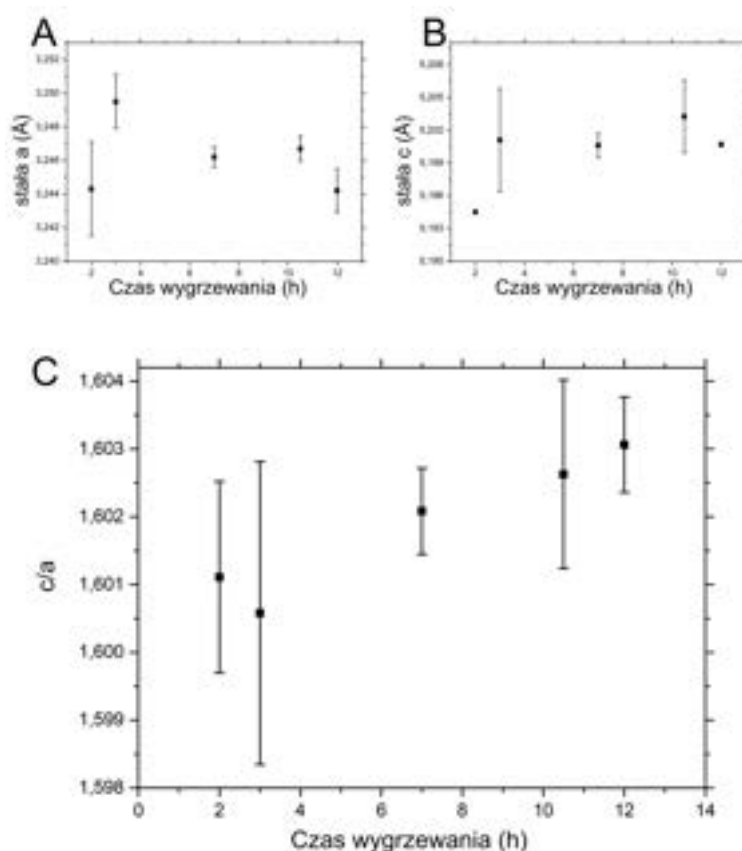
Tabela 3.6: Zmiana odległości między płaszczyznami d dla próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych

| Próbka | a [Å] | Δa [Å] | c [Å] | Δc [Å] | c/a | $\Delta c/a$ |
|--------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|--------------|
| 12h _ 600C | 3.2442 | 0.0025 | 5.2007 | 0.0002 | 1.6031 | 0.0007 |
| 10.5h _ 600C | 3.2467 | 0.0007 | 5.2032 | 0.0033 | 1.6026 | 0.0015 |
| 7h _ 600C | 3.2462 | 0.0006 | 5.2006 | 0.0011 | 1.6021 | 0.0007 |
| 3h _ 600C | 3.2495 | 0.0016 | 5.2011 | 0.0047 | 1.6006 | 0.0023 |
| 2h _ 600C | 3.2443 | 0.0028 | 5.1945 | 0.00173 | 1.6011 | 0.0015 |
| 2h _ 700C | 3.2592 | 0.0048 | 5.2225 | 0.0024 | 1.6024 | 0.0016 |
| 2h _ 500C | 3.2424 | 0.0014 | 5.1906 | 0.0018 | 1.6009 | 0.0002 |
| 2h _ 400C | 3.2416 | 0.0032 | 5.1917 | 0.0018 | 1.6016 | 0.0011 |



Rysunek 3.31: Pomiary XRD dla próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych: A) pełen dyfraktogram, B) Stosunki intensywności najintensywniejszych pików, C) Widmo trzech najintensywniejszych pików

Na Rysunku 3.33 przedstawiono dyfraktogramy dla próbek wygrzewanych w różnych temperaturach przez 2 h. Próbkę wygrzewaną w temperaturze 300 °C ma silnie amorficzną strukturę. Warstwy wygrzewane w 600 °C i 700 °C wykazują strukturę polikrystaliczną z krystalitami o strukturze heksagonalnej. Wraz z procesem wygrzewania, zaobserwować można reorientację krystalitów. W przypadku próbki wygrzewanej w 400 °C i 500 °C preferowana orientacja to (101), próbki wygrzewanej w 600 °C to (002), a struktura wygrzewania w najwyższej temperaturze pokazuje wzrost piku związanego z płaszczyzną (101) i zmniejszenie pasma (100). W próbce wygrzewanej w najwyższej temperaturze zaobserwowano pojawienie się dodatkowych pików,



Rysunek 3.32: Parametry sieci krystalicznej dla próbek wygrzewanych w 600 °C, A: parametru a, B: parametru c, C: stosunku c/a

które przypisano do faz takich jak bis(cyano- κ C) cynku (C_2N_2Zn) [188], węglan cynku (CO_3Zn), hardystonit ($Ca_2O_7Si_2Zn$) [189] i zeolit zawierający cynk Na_2ZnSiO_4 [190]. Fazy te odpowiadają odpowiednio pikom przy 24,7°, 25°, 31,25° i 34,9°. Struktury te są silnie skorelowane z zawartością podłoża ze szkła sodowo-wapniowego, które uległo częściowemu stopieniu i przereagowało z warstwą w procesie wygrzewania.

Rysunek 3.33B przedstawia przesunięcie pików o najwyższej intensywności, które jest ściśle związane ze zmianą odległości między płaszczyznami d. Jak widać na Rysunku 3.33C i w Tabeli 3.7, wartość parametru d dla poszczególnych płaszczyzn wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

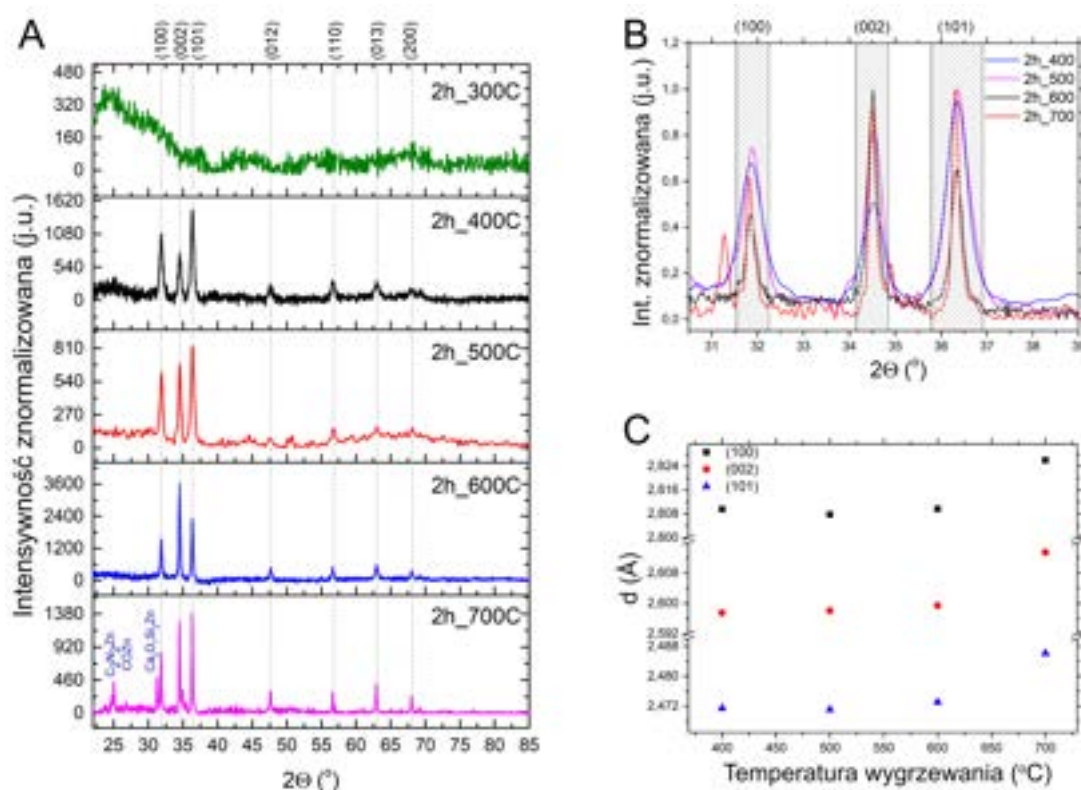
Parametry sieci próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach przez 2 godziny przedstawiono na Rysunku 3.34 i w Tabeli 3.6. Parametry stałych sieci rosną wykładniczo wraz z temperaturą wygrzewania. Takie

Tabela 3.7: Zmiana odległości między płaszczyznami d dla próbek wwygrzewanych w różnych temperaturach.

| Oznaczenie próbki | d_{100} [Å] | d_{002} [Å] | d_{101} [Å] |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| 2h _ 400C | 2.80956 | 2.59752 | 2.47146 |
| 2h _ 500C | 2.80963 | 2.59947 | 2.4731 |
| 2h _ 600C | 2.80776 | 2.59808 | 2.47113 |
| 2h _ 700C | 2.82609 | 2.61348 | 2.48611 |
| Ref. 01-070-2551 | 2.81372 | 2.60350 | 2.47542 |

zmiany mogą wynikać zarówno z wpływu temperatury, jak i tworzenia dodatkowych faz, których obecność może powodować lokalne naprężenia w sieci.

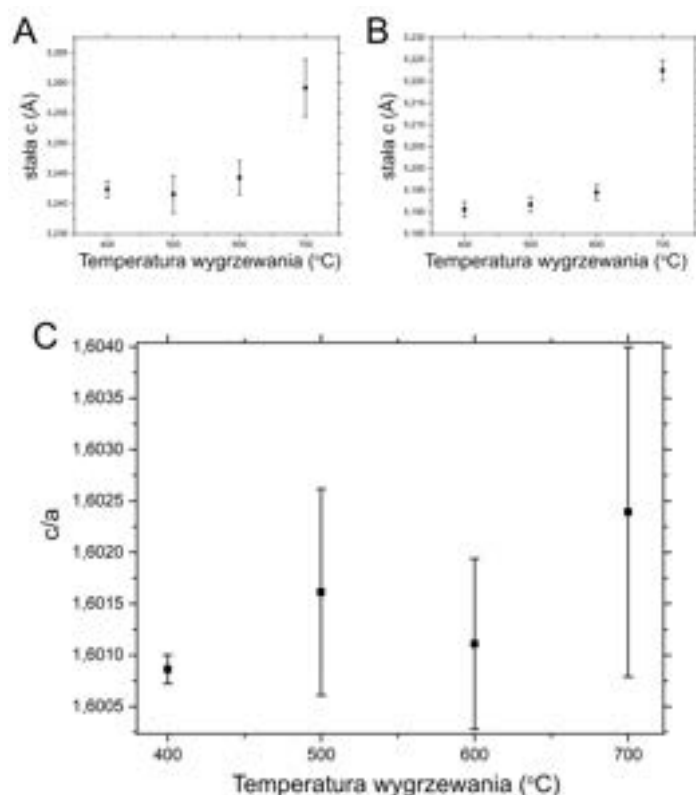
Podobnie jak w przypadku wydłużającego się okresu wygrzewania, wraz ze wzrostem temperatury możemy zaobserwować wzrost parametru c/a . Zachowanie parametrów sieci wraz ze wzrostem czasu lub temperatury wygrzewania może być silnie skorelowane z występowaniem i ewolucją wakansów w strukturze ZnO. Według Li i in. [191] V_O powstające w próbce podczas wygrzewania w próżni mają tendencję do obniżania parametrów sieci. Ponadto próbki wyżarzane w atmosferze bogatej w tlen przez autorów pracy posiadały wyższe parametry c/a . Obserwację uzupełnili Xu i in. [125]. Zauważyli, że możliwe jest wyznaczenie gęstości V_{Zn} poprzez obserwację wartości stałej c . Ta obserwacja została potwierdzona eksperymentalnie i szczegółowo opisana przez Gurylev et al. [192]. Ze względu na niską zawartość tlenu w próbce wyżarzonej w 400 °C oraz znaczną zawartość tlenu w warstwach wygrzewanych w wyższych temperaturach, można przyjąć, że próbka poddana temperaturze w 400 °C może mieć pewną ilość V_O . Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania V_O wypełniają się poprzez rekrytalizację warstwy i jej utlenianie, a część z atomów cynku zostaje wypchnięta, tworząc V_{Zn} .



Rysunek 3.33: Dyfraktogramy dla próbek wygrzewanych w czasie $t = 2$ h w różnych temperaturach. A: Cały dyfraktogram; B: Przesunięcie najbardziej intensywnych pasm; C: zmiana odległości między płaszczynami d

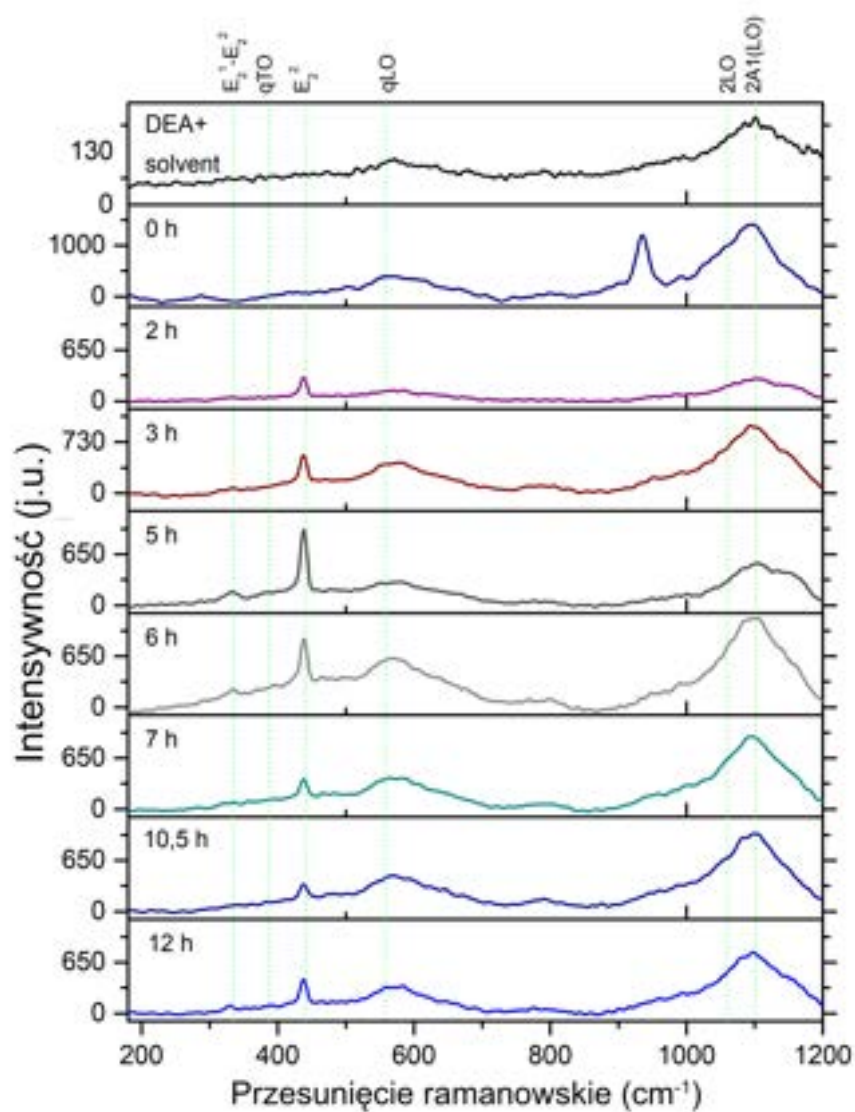
Spektroskopia ramanowska pozwala określić zarówno zmiany w składzie chemicznym próbek, jak i zamiany strukturalne zachodzące pod wpływem wygrzewania. Na Rysunku 3.35 przedstawiono widma Ramana dla próbek wygrzewania w temperaturze 600 °C dla różnych przedziałów czasowych, natomiast widma próbek wygrzewania w różnych temperaturach przedstawiono na Rysunku 3.36. W obu zestawieniach zawarto widma podłoża i niewygrzewanego roztworu stabilizatora i rozpuszczalnika. Jak widać, roztwór stabilizatora i rozpuszczalnika na szkło nie wykazuje żadnych wyraźnych pików Ramana. Warto zauważyć, że mody podłoża pokrywają się z drugą harmoniczną modów LO pochodzących od ZnO.

Rysunki 3.35 i 3.36 pokazują, że proces wygrzewania prowadzony w różnych temperaturach znacząco wpływa na jakość i skład chemiczny próbek. Warstwa, która nie została poddana obróbce cieplnej, wykazuje piki skorelowane z prekursorem. Pasma te można przypisać drganiom rozciągającym

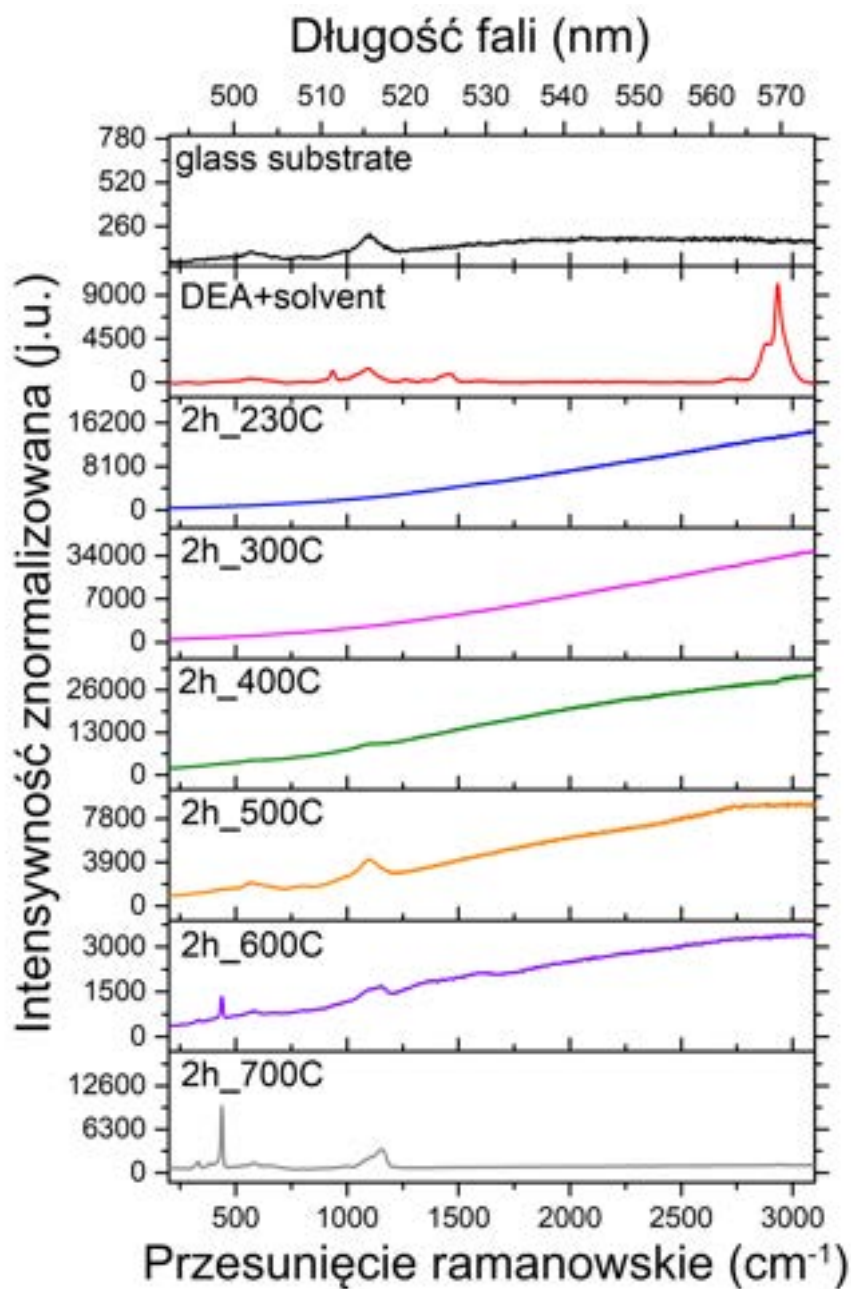


Rysunek 3.34: Zmiana parametrów sieci dla próbek wygrzewanych w różnych temperaturach A: stałej a , B: stałej c , C: stosunku c/a

C-C (939 cm^{-1}), deformacyjnym CH_3 (1350 cm^{-1}), rozciągającym C-O (1427 cm^{-1}) i rozciągającym symetrycznym CH_3 (2940 cm^{-1}) [193]. Mody mogą pochodzić od drgań w cząsteczce kompleksu cynk-DEA ($\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{DEA})$), które są jednym z produktów pośrednich między stabilizowanym roztworem octanu cynku a kryształitami ZnO [167]. Zapewnienie wystarczającej energii cieplnej powoduje rozpad wiązań $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{DEA})$ oraz wpływa na tworzenie się wiązań między atomami Zn i O, co prowadzi do zanikania pasm związanych z substancjami organicznymi. Najbardziej intensywne pasmo dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach, położone jest przy 437 cm^{-1} . Pasma to można przypisać do modu $E_2(\text{high})$, który jest modem typowym dla konfiguracji $z(-)z$. Warto zwrócić uwagę na zmiany względnej intensywności tego pasma w stosunku do innych pików w wybranym obszarze widm Ramana. Drastyczne zmiany jego intensywności pozwalają zaobserwować lokalną reorientację kryształitów. Wśród pozostałych pasm na widmach pojawiają się mody takie jak $E_2(\text{low})$ - $E_2(\text{high})$ przy 332 cm^{-1} lub quasi-mody



Rysunek 3.35: Widmo ramanowskie dla podłoża szklanego pokrytego mieszaniną DEA i stabilizatora i próbek ZnO wygrzewanych w 600 °C w różnych przedziałach czasowych



Rysunek 3.36: Widmo ramanowskie dla podłoża szklanego pokrytego mieszaniną DEA i stabilizatora i próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach

TO i LO. Widmo pokazuje również harmoniczną modów akustycznych zlokalizowaną przy 491 cm^{-1} . Wszystkie próbki wygrzewane w 600 °C i 700 °C charakteryzują się szerokimi pikami w przedziale $530\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ i 660 cm^{-1} . Poza pasmami charakterystycznymi dla struktury krystalicznej ZnO, w obszarze tym zaczynają pojawiać się pasma związane z modem B_1 , z pikami zlokalizowanymi przy 540 cm^{-1} ($B_1(\text{high})$ [194]), 660 cm^{-1} ($B_1+\text{TA}$ [195]) i 785 cm^{-1} ($B_1(\text{low})$ [194]). Mod B_1 w doskonałej sieci krystalicznej jest modem nieaktywnym z IR i ramanowsko. Może on jednak być wywołany przez poprzez zaburzenie symetrii translacyjnej sieci krystalicznej [195]. Zgodnie z danymi literaturowymi, pojawienie się modu B_1 jest charakterystyczne w przypadku kryształów domieszkowanych N, co wskazywałoby na wbudowanie się atomów N pochodzących ze stabilizatora w strukturę warstw. Jednakże, pomiary XPS wykluczyły obecność azotu w strukturze krystalicznej próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach. Mod B_1 może być jednak indukowany również poprzez zaburzenia wynikające z pojawienia się wakanów cynkowych (V_{Zn}). V_{Zn} jest powszechnym defektem, który pojawia się w przypadku próbek poddawanych wygrzewaniu w atmosferze bogatej w tlen, również dlatego, iż posiada on najniższą energię tworzenia spośród wszystkich punktowych defektów rodzimych ZnO [77]. W pracy Mondal et al. [196], w której wykorzystano spektroskopię anihilacji pozytonów do identyfikacji zanieczyszczeń obecnych w ZnO domieszkowanym N, zauważono pojawienie się stabilnych klastrów V_{Zn} , co może świadczyć o związku pojawienia się modu B_1 z V_{Zn} . Co więcej, V_{Zn} może prowadzić do ogonowania piku $E_2(\text{high})$, które dochodzi nawet do 464 cm^{-1} (co jest dobrze widoczne w przypadku próbki 2h _ 600C). Cechę tą zauważyli wcześniej m.in. Mondal et al. [196] oraz Pal et al. [128], którzy przypisali ogonowanie modu $E_2(\text{high})$ bezpośrednio do V_{Zn} . Warto zwrócić uwagę na fakt, iż pojawienie się modu B_1 było powiązane z pojawieniem się zielonej luminescencji próbek ZnO [197], w związku z czym emisja promieniowania w tym zakresie mogłaby również potwierdzić hipotezę odnośnie wakanów cynkowych w próbkach.

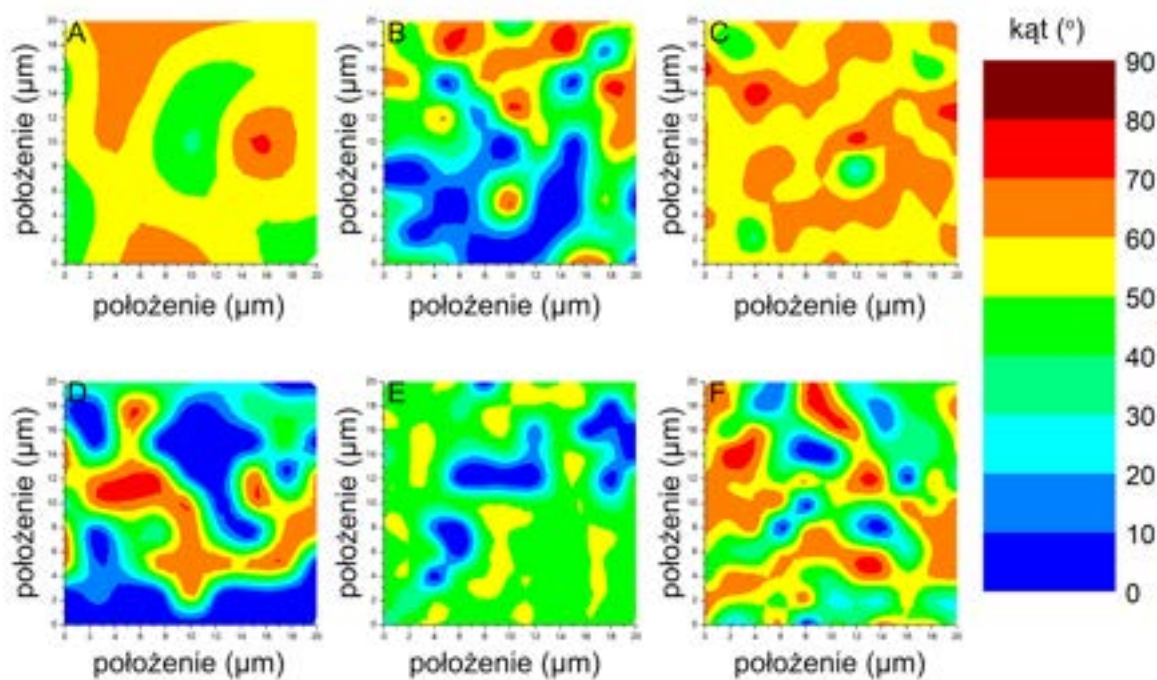
Na Rysunku 3.36 zauważyć można zmienną intensywność względną pików pochodzących od ZnO w zależności od temperatury wygrzewania próbki. Mody charakterystyczne dla ZnO stają się bardziej widoczne wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, co odpowiadałoby stopniowemu przejściu próbek od struktury amorficznej do polikrystalicznej. I tak, jak w przypadku próbek wygrzewanych poniżej 400 °C zaobserwować można widmo charakterystyczne dla struktury amorficznej, w przypadku próbek wygrzewanych w 400 i 500 °C pojawiają się pasma pochodzące od drugiej harmonicznej modów LO oraz bardzo słaby sygnał modu $E_2(\text{high})$. Próbki poddane obróbce cieplnej w temperaturze $400\text{-}600\text{ °C}$ posiadają wysokie tło luminescencyjne, które zanika w przypadku próbki wyżarzanej w temperaturze 700 °C . Co więcej, próbka 2h

_ 600C wykazuje dwa szerokie pasma w pobliżu 1366 i 1600 cm^{-1} . Zgodnie z pracą Reynoldsa i in. [198], pik w pobliżu 1600 cm^{-1} może być przypisany do kompleksu mostkowego Zn-H-Zn, co potwierdzili badaniami Ramana warstw ZnO inkorporowanych H^+ . Pik przy 1366 cm^{-1} może być związany z kolei pasmem hydroksylowym O-H [198]. Pojawienie się tych pasm może wynikać z defektów we wnętrzu próbki lub defektów powierzchniowych związanych z adsorpcją cząsteczek wodoru. Próbki wygrzewane w najwyższej temperaturze z kolei posiadają dodatkowe pasmo przy 870 cm^{-1} , która jest jedną z harmonicznym modów podstawowych [199]. Warstwy amorficzne wykazują silne tło luminescencyjne z maksimum luminescencji w obszarze czerwieni – IR. Kryształy uzyskują zabarwienie żółto-czerwone po wygrzewaniu w wysokich temperaturach w atmosferze bogatej w cynk [200]. Jednakże, zgodnie z wynikami pomiarów XPS dla próbki 2h _ 230C, warstwy wyżarzane w niższych temperaturach wykazują wyższą koncentrację węgla. Piki emisji w obszarze czerwonej luminescencji mogą być również skorelowane z przejściem między poziomami defektów, gdzie węgiel po stronie tlenu może działać jako donator, a V_O jako akceptor [178]. Obecność amin ma kluczowe znaczenie dla wychwytywania CO_2 , do którego dochodzi głównie podczas tworzenia karbaminianów i wodorowęglanów. Termiczny rozkład amin może zakończyć akumulację węgla, co może świadczyć o braku silnej luminescencji w przypadku warstw wygrzewanych w wyższych temperaturach [201].

Zgodnie z pracą Loudona [57] w przypadku kryształów ZnO różnica częstotliwości drgań równoległych i prostopadłych do osi c jest spowodowana anizotropią stałych sił. Różnica ta jest jednak niewielka w porównaniu z różnicą częstotliwości wywołanych rozszczepieniem sił elektrostatycznych. Co więcej, zgodnie z regułami wyboru, gdy oś wzrostu kryształitów ZnO nie przebiega wzdłuż kierunków z, x lub y, piki ramanowskie modów $A_1\text{-TO}$ i $E_1\text{-TO}$ są niedozwolone. W tym przypadku oś wzrostu ZnO jest nachylona pod określonym kątem; Można zebrać quasi-mody powstałe przez zmieszanie tych dwóch modów. Liczba falową modu quasi-TO (q-TO) można opisać wzorem [202]:

$$\omega_{qTO}^2 = \omega_{E_1TO}^2 \cos^2 \Theta + \omega_{A_1TO}^2 \sin^2 \Theta \quad (3.8)$$

gdzie: ω_{E_1TO} oznacza położenie w modu $E_1\text{-TO}$, ω_{A_1TO} - położenie modu ($A_1\text{-TO}$), a Θ jest kątem między wektorem składowej elektrycznej światła padającego a osią c. Model ten może pomóc w oszacowaniu teoretycznego kąta odchylenia kryształitów powstałych w procesie wygrzewania, co przedstawia Rysunek 3.37. Rozkład ten silnie zależy od czasu i temperatury wygrzewania. Próbka wygrzewana w temperaturze 600 °C przez 2 godziny (patrz Rysunek 3.37A) ma znacznie bardziej jednorodną strukturę niż próbka wygrzewana

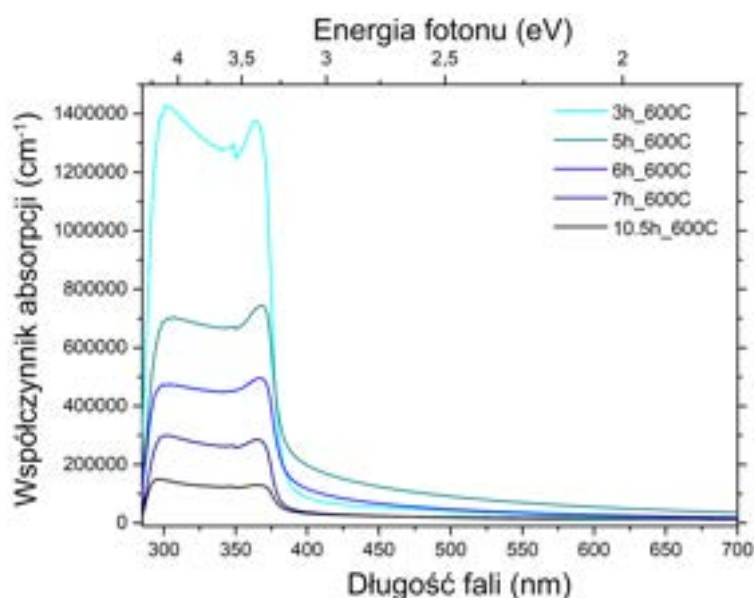


Rysunek 3.37: Rozkład kątów odchylenia krystalitów dla próbek wygrzewanych: 2h _ 600C (A), 3h _ 600C (B), 5h _ 600C (C), 12h _ 600C (D), 2h _ 500C (E) and 2h _ 700C (F). Każda z map przedstawia obszar 20x20 μm . Mapy wykonano z krokiem 2 μm

przez 3 godziny (Rysunek 3.37B). W próbkach wygrzewanych dłużej (Rys. 3.37C, 3.37D) wielkość zarejestrowanych krystalitów rośnie wraz z czasem wygrzewania. W poszukiwaniu optymalnych temperatur dla krótkich czasów wygrzewania (np. czas wygrzewania wynoszący 2 godziny), rozmiar ziarna zmniejsza się zarówno przy 500 °C (rysunek 3.37E), jak i 700 °C (rysunek 3.37F, w tym przypadku warstwa staje się bardzo ziarnista).

Analiza spektrofotometryczna próbek

Właściwości spektralne próbek związane z przejściami elektronowymi, pozwalają zarówno na znalezienie zastosowań optycznych struktur, jak i dają ważną informację odnośnie zmian zachodzących w strukturze. W związku z tym, dla próbek przeprowadzono pomiary absorpcji UV-Vis, fluorescencji w temperaturze pokojowej, jak i pomiary fotoluminescencji zależne od temperatury. Pomiary absorpcji UV-Vis przeprowadzono w temperaturze pokojowej wykorzystując światło o energii w zakresie od 1,38 eV do 6,52 eV. Niezbędną do wyznaczenia współczynnika absorpcji grubość cienkich warstw oceniono za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Na Rysunku 3.38 przedstawiono wykres dla zależności współczynnika absorpcji od długości fali światła dla próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych.

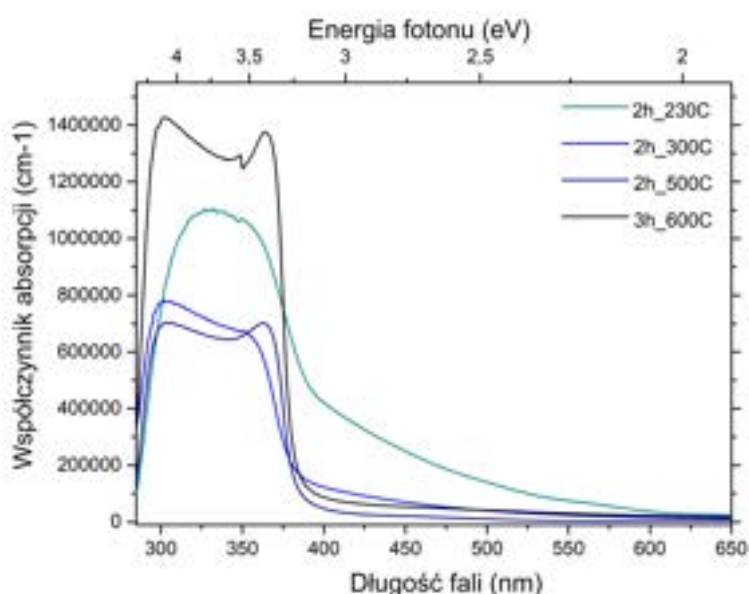


Rysunek 3.38: Współczynnik absorpcji dla próbek ZnO wygrzewanych w różnych przedziałach czasu w 600 °C.

Kształt krzywej absorpcji świadczy o krystalizacji warstw do struktury wurcytu. Próbki z krótszym czasem wygrzewania wykazują nieco wyższą wartość współczynnika absorpcji. Wszystkie zarejestrowane widma mają jeden wyraźny pik podzielony na dwa podpasma (M1, M2) zlokalizowane w obszarach $\lambda_{M1} \in 297 - 305\text{nm}$ i $\lambda_{M2} \in 365 - 375\text{nm}$. Próbki wygrzewane najkrócej charakteryzuje bardziej wyraźny podział na dwa pasma względem

próbek wygrzewanych dłużej. Co więcej, wraz z wydłużaniem czasu obróbki cieplnej, maksima pasm przesuwają się ku niebieskiemu, co zostało zauważone również przez Ansari et al. [203]. W ich badaniach absorpcja próbek była przesunięta ku czerwieni z powodu pojawienia się wakansów tlenowych w próbkach, przy czym defekt ten zanikał wraz z wydłużaniem procesu wygrzewania. Wyższa absorpcja może wskazywać ponadto na pozostałości węgla w strukturze próbki [204].

Właściwości spektralne próbek zmieniają się drastycznie w przypadku zmiany temperatury wygrzewania (Rysunek 3.39). Próbki poddane obróbce w niższych temperaturach miały ciemnopomarańczową barwę. Większość WBGS o małej zawartości defektów z E_g w widmie UV jest przezroczysta. Przyjmuje się, że za zabarwienie odpowiada absorpcja na stanach energetycznych odpowiadających defektom punktowym bądź mechanizm pochłaniania i rozpraszania światła przez małe cząstki zawieszone w ośrodku dielektrycznym [70, 203]. Pomarańczowe zabarwienie próbki jest szczególnie widoczne dla 2h _ 230C. Wraz ze wzrostem temperatury, pik absorpcyjny jest coraz bardziej podzielony. Dłuższe wygrzewanie w wyższych temperaturach daje węższy zakres absorpcji, a szarsza fotoodpowiedź jest prawdopodobnie skorelowana z defektami usuniętymi podczas obróbki cieplnej [205].

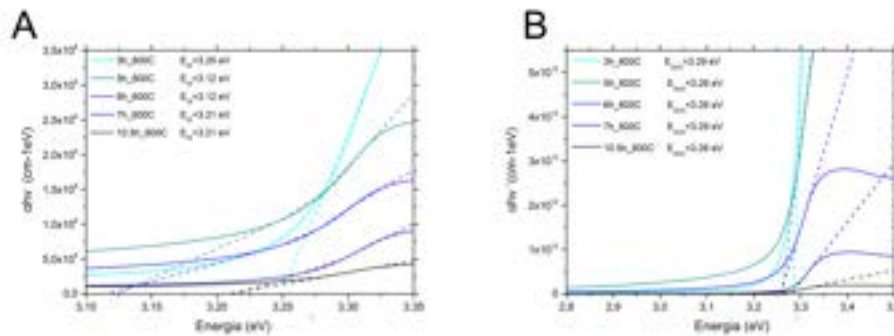


Rysunek 3.39: Współczynnik absorpcji próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach.

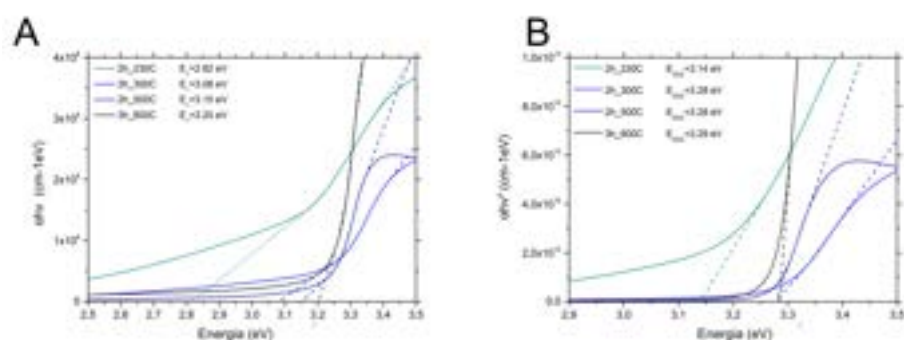
Pomiary UV-Vis pozwoliły na wyznaczenie optycznej przerwy ener-

tycznej. Standardowo, w przypadku materiałów monokrystalicznych do wyznaczenia jej wykorzystuje się tzw. Wykresy Tauca (metodę opisano szerzej w Podrozdziale 3.1.2). Widma absorpcyjne cienkich warstw ZnO wykazują znaczne poszerzenie pasm charakterystycznych, a sam materiał polikrystaliczny charakteryzuje się defektami punktowymi i translacyjnymi. Sprawia to, że metoda Tauca może nie być odpowiednio dokładna przy wyznaczaniu E_g – wartość może być niedoszacowana o $0,25\Gamma$, gdzie Γ jest współczynnikiem poszerzenia równym stałej Diraca podzielonej przez poszerzenie stałej czasowej. Oznacza to, że punkt przecięcia X ekstrapolowanego nachylenia ($E_{\alpha\alpha}$ w przypadku dopasowania α^2 i E_α dla dopasowania α^1) obliczony dla części liniowej $(\alpha h\nu)^2$ wynosi $E_{\alpha\alpha} = E_g - 0,25\Gamma$, gdzie współczynnik poszerzenia wynosi $\Gamma = E_{\alpha\alpha} - E_\alpha$, a wysoka wartość Γ może świadczyć o gorszej jakości próbek [121].

Wykresy Tauca z α^2 i α^1 przedstawiono na Rysunkach 3.40 i 3.41. Na podstawie ekstrapolacji, dla każdej z próbek wyliczono wartość optycznej przerwy wzbronionej. Wartości E_g zestawiono w Tabeli 3.8. Wartość przerwy energetycznej dla większości próbek szacuje się na $3,23 \pm 3,29$ eV, poza próbką wygrzewaną w najniższej ($T = 230$ °C) temperaturze ($E_g = 3.06$ eV). Próbkę wygrzewaną w różnych temperaturach wykazują wzrost E_g wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Może to wskazywać utlenienie próbek, które może prowadzić do zapełniania V_O [206]. W Tabeli 3.8 zawarto również współczynnik poszerzenia Γ , który plasuje się w zakresie 0,04 eV dla próbki 3h _ 600C do 0.32 eV dla próbki 2h _ 230C. Mniejsze wartości uzyskiwane przy wyższych temperaturach lub dłuższym wygrzewaniu sugerują eliminację zanieczyszczeń organicznych i udaną krystalizację warstwy ZnO.



Rysunek 3.40: Wykresy Tauca dla próbek ZnO wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych w $T = 600$ °C, gdzie A) α^1 and B) α^2 .



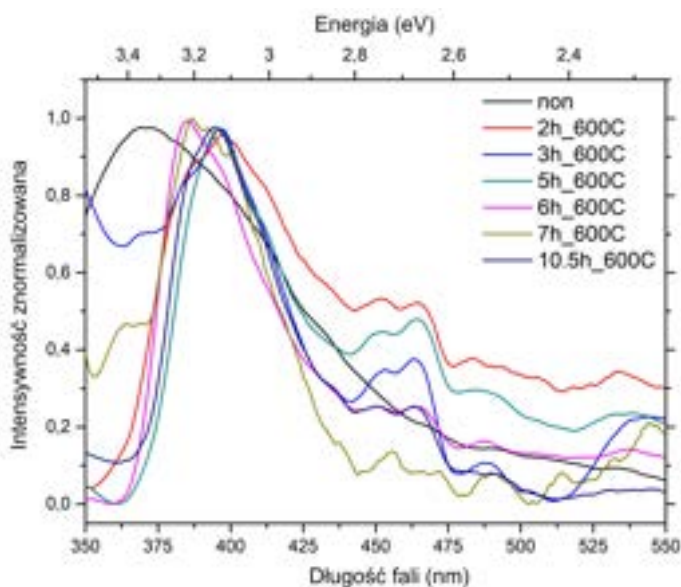
Rysunek 3.41: Wykresy Tauca dla próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach gdzie A) α^1 and B) α^2 .

Tabela 3.8: Obliczenia przerwy energetycznej dla poszczególnych próbek.

| Oznaczenie próbki | E_α [eV] | $E_{\alpha\alpha}$ [eV] | Γ [eV] | E_g [eV] |
|-------------------|-----------------|-------------------------|---------------|------------|
| 3h _ 600C | 3,25 | 3,29 | 0,04 | 3,28 |
| 5h _ 600C | 3,12 | 3,26 | 0,14 | 3,23 |
| 6h _ 600C | 3,12 | 3,26 | 0,14 | 3,23 |
| 7h _ 600C | 3,21 | 3,29 | 0,08 | 3,27 |
| 10.5h _ 600C | 3,21 | 3,26 | 0,05 | 3,25 |
| 2h _ 230C | 2,82 | 3,14 | 0,32 | 3,06 |
| 2h _ 300C | 3,08 | 3,28 | 0,20 | 3,23 |
| 2h _ 500C | 3,15 | 3,28 | 0,13 | 3,25 |
| 3h _ 600C | 3,20 | 3,29 | 0,09 | 3,27 |

Pomiary fotoluminescencji w temperaturze pokojowej przeprowadzono przy wzbudzeniu światłem o długości fali 290 nm i 310 nm. Dla łatwiejszego porównania wyniki znormalizowano i zestawiono na Rysunkach 3.42 i 3.43. Z widm PL ZnO można łatwo wyznaczyć dwa pasma emisyjne. Najbardziej widoczny, zlokalizowany w obszarze UV, przypisywany jest emisji z zakresu procesów blisko krawędziowych związanych ze zderzeniami ekscytonów [139, 207]. W przypadku wszystkich próbek na Rysunku 20 pik ten zarejestrowano w zakresie 3,05 - 3,30 eV.

Pozostałe pasma charakterystyczne zlokalizowane są w obszarze widzialnym. Pasma te najprawdopodobniej pochodzą z rekombinacji dziura-elektron na głębokich poziomach w przerwie energetycznej, które powstają poprzez pojawienie się wewnętrznych defektów punktowych i powierzchniowych [207]. Piki w obszarze niebiesko-zielonej luminescencji dostarczają więc informacji



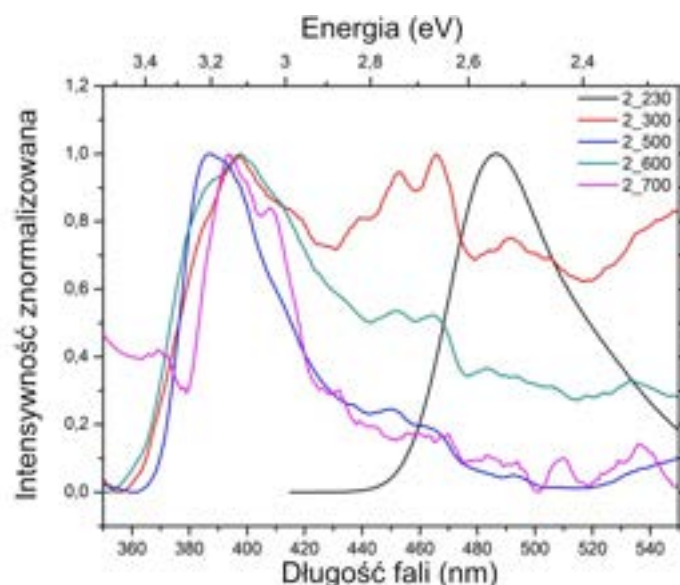
Rysunek 3.42: Znormalizowane widmo fotoluminescencji dla próbek ZnO wygrzewanych w 600 °C i próbki nie wygrzewanej w ogóle. Widma zmierzono przy wzbudzeniu światłem o $\lambda_{EX}=310$ nm

o zaburzeniach w strukturze próbki. I tak, pasma zlokalizowane przy 2,6 eV mogą pochodzić od rekombinacji na poziomie związanym z wakansami cynkowymi [77, 89].

Według Singh i in. [194] pik przy 2,3 eV również może być skorelowany z przejściem optycznym na wakansach cynkowych, które pełnią rolę głębokiego akceptora [208]. Zanikająca PL w zakresie światła widzialnego może wskazywać na zmniejszenie wakansów cynkowych w wyniku wygrzewania w wysokiej temperaturze. Próbka, która w ogóle nie była poddana procesowi wygrzewania, ma silny pik emisji UV, widoczny przy 360 nm. Pasma to może być związane z wiązaniami pomiędzy ZnO a grupą karboksylanową, która może pochodzić z rozpuszczalnika organicznego i stabilizatora [209].

Nieco inny obraz dają próbki wygrzewane w różnych temperaturach, których widma pokazano na Rysunku 3.43. Próbki wygrzewane w temperaturze 400 °C, 500 °C i 600 °C wykazują szeroki pik przypisywany rekombinacji pary donor-akceptor (DAP), który jest przesunięty w kierunku niebieskim w próbce o 2h _ 500C. Wyraźny podział piku w zakresie UV-niebieskim w próbce

2h _ 700C może być związany z dwuelektronową satelitą (TES) głównego piku [177].



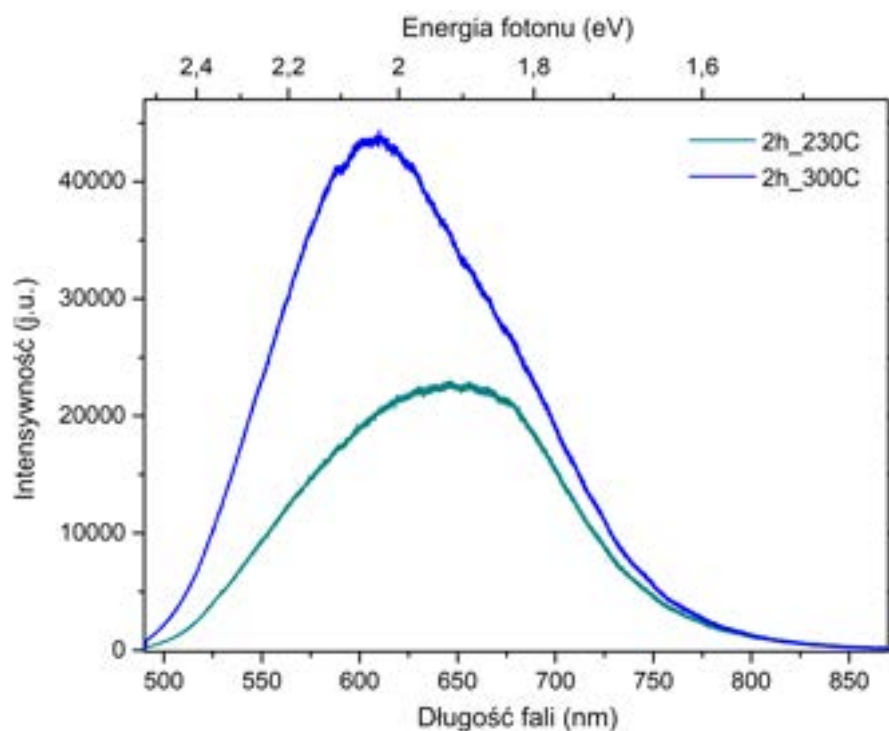
Rysunek 3.43: Pomiary fotoluminescencji próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach zmierzone przy wzbudzeniu światłem o $\lambda_{EX}=290$ nm

Wszystkie próbki, z wyjątkiem próbki 2h _ 700C, nie emitują w zakresie 350-365 nm, co może być związane z przesunięciem długości fali wzbudzenia poza zakres wykresu. Próbka 2h _ 500C wykazuje zerową intensywność przy $\lambda = 365$ nm, ostre nachylenie w wysokoenergetycznej części widm i małe piki luminescencji w zakresie widzialnym. Próbki wyżarzone w 300 i 400 °C wykazują silną luminescencję w zakresie 2,6-2,8 eV. We wcześniejszych badaniach [31] luminescencję w zakresie niebiesko-zielonym przypisywano przejściu na samoaktywującym się centrum utworzonym przez podwójnie zjonizowany wakans cynkowy (V_{Zn}^{2+}) i pojedynczo zjonizowany cynk międzywęzowy Zn_i^+ po jednej lub po dwóch stronach wakansu. W próbkach wygrzewanych w temperaturach poniżej 500°C zawartość O w górnych warstwach próbki, które analizowano za pomocą XPS, była niewielka w porównaniu z pozostałymi próbkami. Zatem możliwy mechanizm emisji w obszarze 430-480 nm może być skorelowany z przejściami na V_O , które pełnią rolę donora [210]. Pik UV znika w próbce 2h _ 300C. Warstwa ta posiada jednak silne pasmo przy 2,7 eV, które może być związane z atomami C włączonymi w sieć jako defekt substytucyjny lub międzywęzłowy [183]. W przypadku widm ramanowskich, próbki 2h _ 300C i 2h _ 230C wykazywały najwyższe „tło luminescencji”. W przypadku obu próbek nie zarejestrowano pików Ramana typowych dla Γ_{opt} kryształów typu wurcytu. Słabą emisję próbki 2h _ 300C w zakresie 380-550

nm, przy wzbudzeniu $\lambda = 290$ nm można również przypisać zanieczyszczeniu C. Próbka 2h _ 230C wykazuje silną luminescencję z maksimum przy 2,55 eV, która może być spowodowana V_{Zn} . Warto zauważyć, że emisję w tym zakresie zauważono wcześniej dla innych warstw zol-żel, w których rozkład kompleksu Zn-DEA nie został zakończony [211]. Aminoalkohole, które są stosowane jako stabilizatory oddziałują bezpośrednio z Zn^{2+} , co zapobiega wytrącaniu się cząstek ZnO z roztworu. Ze względu na stabilność termiczną aminoalkoholi wymagana jest wyższa temperatura wygrzewania w porównaniu z przetwarzaniem zol-żel bez aminoalkoholi. Niedostateczny rozkład może skutkować widmami obejmującymi defekty wewnętrzne ZnO i emisją kompleksów cynk-amina [31]. Podobną, silną emisję zaobserwowali Kumar et al. [212] dla chelatów cynku z dietanoloaminą.

Rysunek 3.44 przedstawia widma próbek 2h _ 230C i 2h _ 300C, które wykazywały efekt wzbudzenia poniżej przerwy energetycznej. Efekt ten może być związany z szeregiem wad wewnętrznych i tworzeniem się kompleksów cynk-aminoalkohol. Każda z próbek różni się ładunkami oraz pozycjami energii pasma walencyjnego i przewodnictwa, w związku z czym można podejrzewać, że próbki różnią się między sobą pojawianiem się defektów wewnętrznych. W przypadku obu analizowanych próbek, założyć można wpływ wakansów cynkowych: V_{Zn}^{2-} (1,65 eV), V_{Zn}^- (1,95 eV), V_{Zn} (2,51), jak i defektów tlenowych takich jak O_i^- (1,65) czy V_O (1,36 eV). Warto jednak zauważyć, iż pomimo korelacji z wynikami, O_i^- powinno być pominięte w rozważaniach – większa średnica anionu tlenu zmniejsza prawdopodobieństwo powstania międzywęzłowego tlenu. Pojawienie się defektu wymaga więc nadmiaru tlenu, którego nie dostarczamy podczas krystalizacji [213]. Obserwacja przejść na wakansach cynkowych koresponduje z eksperymentem dla podobnie przygotowanych próbek Zawadzkiej i in. [31], która zaobserwowała pasma pochodzące od V_{Zn} przy wzbudzeniu $\lambda_{EX}=337$ nm. Badania ramanowskie i XRD opisane wcześniej wskazały na amorficzny charakter warstw 2h _ 230C i 2h _ 300C. Zgodnie z analizą przejść mogących zachodzić w amorficznych strukturach ZnO, przygotowaną przez Schmeisser et al. [214], materiały takie posiadają stany wynikające bezpośrednio z hybrydyzacji stanów $O2p$ i $Zn4s$, która jest związana z tworzeniem się wiązań kowalencyjnych. Jednym ze stanów, który zaobserwowali, było pasmo o szerokości około 2eV, reprezentujące stany $Zn3d9(4s4p)1$. Warstwy mogą mieć tendencję do tworzenia dodatkowych wiązań z powodu adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni podczas procesu wygrzewania lub wykazywać dodatkowe wiązania z powodu niepełnego rozkładu w niższej temperaturze. Widoczne wiązanie może być zatem skorelowane z tunelowaniem fotogenerowanych elektronów do wcześniej istniejących, uwięzionych dziur między ZnO a cząsteczkami organicznymi

[215].

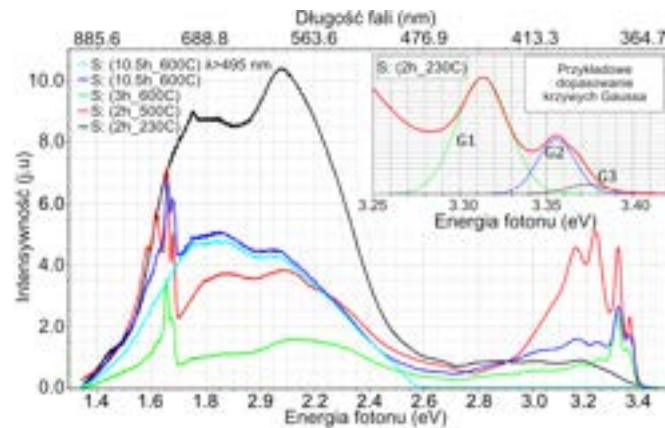


Rysunek 3.44: Widmo luminescencyjne zarejestrowane dla próbek 2h _ 230C i 2h _ 300C przy pomocy spektrometru ramanowskiego ($\lambda_{EX}=488$ nm)

Do pomiaru fotoluminescencji w zależności od temperatury wykorzystano laser He-Cd o fali ciągłej o długości fali wzbudzenia przy $\lambda_{EX} = 325$ nm i mocy nominalnej $P_{EX} = 25$ mW. Widma zebrano spektrometrem Horiba MicroHR z termoelektrycznie chłodzoną kamerą CCD. Temperatura uchwytu próbki wahała się od około 12 K do 400 K.

Do badań fotoluminescencji zależnych od temperatury wybrano próbki: 10,5h _ 600C, 3h _ 600C, 2h _ 500C i 2h _ 230C. Pierwszym krokiem analizy było porównanie odpowiednich widm uzyskanych przy $T = 12$ K, pokazanych na Rysunku 3.45. Wszystkie 4 próbki wykazują lokalne minima intensywności luminescencji w zakresie 2,6-2,8 eV. Wynika stąd, że pasmo O_i , zlokalizowane 2.83 eV poniżej CBM, nie odgrywa istotnej roli w przejściach radiacyjnych w przypadku analizowanych próbek. Próbka 2h _ 230C nie wykazywała wyraźnej emisji ekscytonowej, przez co dopasowanie krzywych jest niepewne. Widma dla próbki 2h _ 230C zależne od temperatury przedstawiono na Rysunku 3.46. Energia termiczna $k_B T = 6,9$ meV jest porównywalna z energią

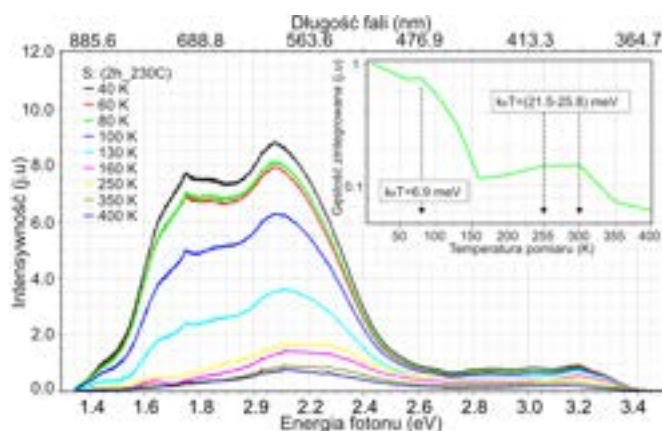
wiązania ekscytonu $E_A(D_0, X) = 7,35 \pm 0,5$ meV znaną w [216], co sugeruje, że przy $T > 80$ K znaczna część zanieczyszczeń donorowych była już zjonizowana. Nieznaczny wzrost natężenia luminescencji nastąpił dla $T > 200$ °C ($k_B T > 21,5$ meV), co możemy skorelować z artykułem opublikowanym przez Look et al. gdzie głębokość Zn_i oszacowano również na 30 ± 5 meV za pomocą temperaturowo zależnych pomiarów Halla [217]. Oszacowane energie wiązania donorów są znacznie płytsze niż te dla najczęściej omawianych donorów (H, Al, In, Ga), o $E_A = 46,1, 51,5, 54,6, 63,2$ [meV][74].



Rysunek 3.45: Widmo luminescencyjne dla próbek 10,5h _ 600C, 3h _ 600C, 2h _ 500C and 2h _ 230C w $T = 12$ K przy wzbudzeniu $\lambda_{EX} = 285$ nm. Dodatkowy wykres wskazuje sposób dekonwolucji pojedynczego pasma

Widmo dla próbki 10,5h _ 600C pokazano na Rysunku 3.47. Jak widać, luminescencja pochodząca z głębokich poziomów jest zdecydowanie słabsza niż w przypadku warstw wygrzewanych krócej. Widma dla $T > 60$ K pokazują wykładniczą zależność intensywności integralnej luminescencji w funkcji temperatury. Niska wartość E_A sugeruje pojawienie się defekty wewnętrzne Zn_i . Dodanie energii wiązania ekscytonu $E_{BX} = 60$ meV [195] do $E_{FX} = 3,3575$ eV prowadzi do obliczenia przerwy energetycznej warstwy ZnO przy $T = 12$ K, szczególnie $E_g(T = 12$ K) = 3,4135 eV, co jest zgodne z danymi literaturowymi [218]. Energia aktywacji $E_A = 20,74 \pm 2,44$ meV jest nieco mniejsza niż 23 meV uzyskane dla nanodrutów ZnO [218] i jest zbliżona do różnicy energii między przejściami ekscytonowymi FX i na poziomach donorowych (D_0, X), która wynosi 22 meV.

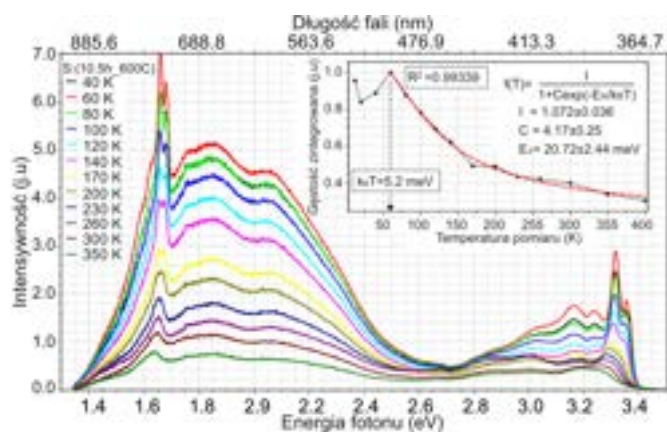
Próbka 3h _ 600C, pokazana na Rysunku 3.48 również posiada maksymalną intensywność przy $T = 60$ K. Pozycje maksimum przejść FX, (D_0, X) i FX-LO również nie zmieniają się, w związku z czym $E_g = 3,4135$ eV jak w przypadku wcześniejszym. Próbka 3h _ 600C posiada jednak niższą inten-



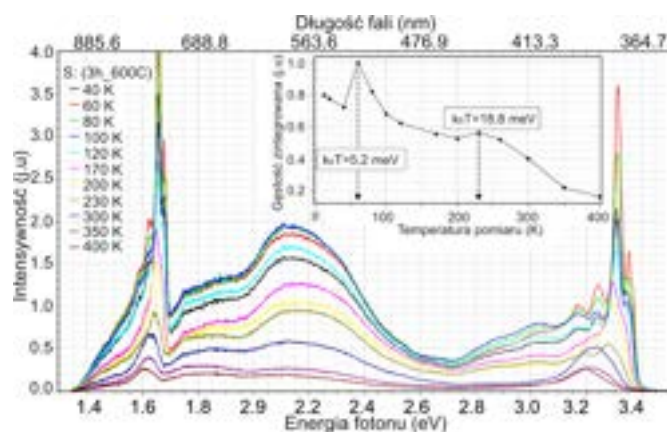
Rysunek 3.46: Widma w zależności temperaturowej dla próbki 2h _ 230C. Dodatkowy wykres wskazuje na szybki spadek „zielonej luminescencji” ($E=2,21$ eV) przy $T>80$ K i plateau w zakresie temperatur 250-300 K. Odpowiednie wartości „energii termicznej” $k_B T$ pokazano strzałkami.

sywność przejść na poziomach głębokich.

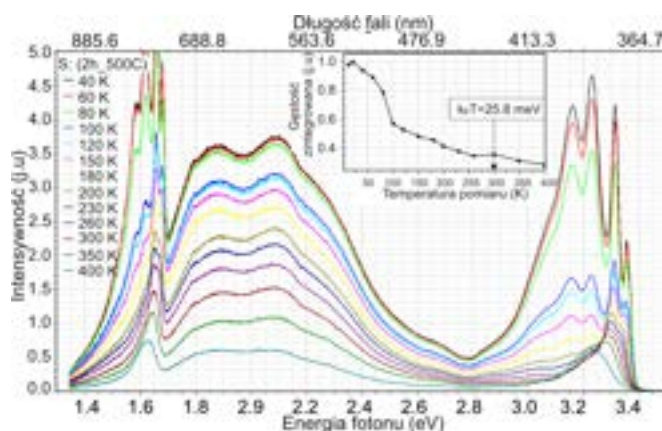
Rysunek 3.49 przedstawia próbkę 2h _ 500C. Dla próbki maksymalne natężenie luminescencji zaobserwować można przy $T = 20$ K, chociaż zmiany między intensywnościami w zakresie temperatur $T < 60$ K mogą wynikać z błędów eksperymentalnych. W przypadku tej próbki uważa się, że najbardziej intensywnym przejściem jest linia zero-fononowa pary donor-akceptor (DAP) z maksimum przy 3,24 eV z towarzyszącym jej pikem pierwszej repliki fononowej (DAP-LO) przy $E = 3,17$ eV. Transmisja DAP może być związana z inkorporowanymi atomami N [219], co w przypadku analizowanej próbki jest możliwe dzięki zastosowaniu prekursora aminoalkoholowego. Warto zauważyć, że zawartość N nie została bezpośrednio zarejestrowana przez XPS. Przyjęto jednak, że zawartość niezamierzonego domieszkowania może nie przekraczać kilkuset ppm i gromadzić się w głębszych warstwach próbek. Co więcej, widma C1s XPS wykazały pik z energią wiązania przy 286 eV, co może być typowym pikem fazy C-C przesuniętym z powodu włączenia N. Eliminacja azotu z warstwy ZnO miała miejsce dla próbek 3h _ 600C i 10,5h _ 600C, na co wskazuje zmniejszona intensywność luminescencji w części UV widma emisyjnego. Brak N nie wyeliminował jednak luminescencji wynikającej z przejść na poziomach głębokich. Przedłużone ($t = 10,5$ h) wygrzewanie pozwala na uzyskanie struktury o mniej skomplikowanej zależności między natężeniem światła a temperaturą, co dowodzi, że czas wygrzewania jest w stanie wprowadzić pewne zmiany strukturalne.



Rysunek 3.47: Widma w zależności temperaturowej dla próbki 10,5h _ 600C. Dodatkowy wykres wskazuje na eksponencyjny spadek sumy intensywności luminescencji pasmo maksimach przy $E = 3,375, 3,353, 3,313$ [eV].



Rysunek 3.48: Widma TD-PL próbki 3h _ 600C ZnO. Dodatkowy wykres pokazuje prawie wykładniczy spadek natężenia światła uzyskany z tej próbki poprzez przejścia w pobliżu przerwy wzbronionej



Rysunek 3.49: Widma TD-PL próbki 2h _ 500C. Dodatkowy wykres pokazuje intensywność integralną przejść w pobliżu przerwy wzbronionej ($E > 3,3$ eV): ekscytonowego (FX), związanego z wiązaniem ekscytonu z donorem (D_0 , X) i FX-LO.

Podsumowanie

W pierwszej części badań przedstawionych w rozdziale określano wpływ składu zolu i procesu wygrzewania na strukturę chemiczną wybranych próbek. Właściwości te analizowano za pomocą pomiarów XPS. Wpływ procesu wygrzewania na strukturę został szczegółowo przeanalizowany za pomocą mikroskopii XRD i Ramana. Zmiany strukturalne znalazły odzwierciedlenie we właściwościach spektralnych próbek, co pozwoliło na potwierdzenie wcześniejszych obserwacji. Półka niewygrzewana charakteryzowała się silnymi pasmami ramanowskimi związanymi z substancjami organicznymi z zolu i utworzonymi kompleksami cynk-dietyloamina. Aby zaobserwować częściowy rozkład kompleksów cynk-amina, wystarczyło poddać próbki obróbce cieplnej w stosunkowo niskich temperaturach. Próbki wygrzane w 230 °C i 300 °C wykazywały silnie amorficzną strukturę (XRD i Raman). Silna luminescencja w obszarze widzialnym obu próbek mogła wynikać zarówno z przejść na częściowo utworzonych V_{Zn} w sieci krystalicznej, jak i przejść typowych dla chelatów aminowo-cynkowych. W szczególności próbka 2h _ 230C była jedyną próbką, która wykazywała bardzo wysoką zawartość C i N w danych XPS. Widma wskazywały również na wysoką zawartość metalicznego cynku oraz pojawienie się na powierzchni próbki kompleksów tlenku węgla i grup M-OH. W przypadku próbki wyżarzonej w 400°C zaobserwowano stosunkowo wysoką zawartość Zn. XPS i fotoluminescencja wskazały na możliwość pojawienia się w strukturze wakansów tlenowych. Obserwację potwierdził stosunkowo niski parametr c/a , typowy dla próbek wykazujących V_O . Zawartość tlenu w próbkach wzrastała wraz ze wzrostem temperatury. Wyższa

zawartość tlenu miała istotny wpływ na właściwości strukturalne i spektralne próbek, w których wakanse tlenowe były wypełnione. Ponadto utlenianie próbek w wysokiej temperaturze spowodowało pojawienie się wakansów cynkowych. W rezultacie próbki wykazywały mody ciche i ogonowanie pasma 437 cm^{-1} , które są związane z defektami struktur, wysoką wartością parametru c/a oraz emisją związaną z przejściami na stanach związanych z wakansami cynkowymi. Podobnie rzecz miała się w przypadku próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych. Wydłużający się czas wygrzewania prowadzi do wzrostu parametru c/a i zawartości tlenu w strukturze. Badania absorpcji i fotoluminescencji wykazały pojawienie się przejść na wakansach cynkowych wraz z wydłużeniem czasu wygrzewania. Próbki spiekane krócej wykazywały pewne zanieczyszczenia chemisorbowane na powierzchni, które zanikały wraz z wydłużeniem wygrzewania. Warto też zwrócić uwagę na to, że próbka najdłużej nagrzewana, wykazywała pojawienie się wakansów tlenowych i miała na swojej powierzchni stosunkowo dużą ilość metalicznego cynku.

3.2.3 Wytwarzanie próbek na podłożu krystalicznym

W technikach półprzewodnikowych, niezwykle ważne jest opracowanie metody oraz analiza wzrostu warstw na podłożach krystalicznych. Wzrost taki pozwala nie tylko na sprzężenie właściwości dwóch materiałów (np. przy wytwarzaniu złącz) ale również na większą kontrolę parametrów wytwarzanej warstwy. W przypadku hodowania materiałów półprzewodnikowych na podłożach krystalicznych, wiele technik ma na celu epitaksję, czyli uporządkowanie atomów warstwy na podłożu monokrystalicznym w taki sposób, aby uzyskana warstwa była dokładną repliką struktury krystalicznej podłoża [220], dzięki czemu uzyskać można strukturę o ukierunkowaniu zgodnym z orientacją podłoża [221]. W procesach wzrostu epitaksjalnego szczególną rolę odgrywa dyfuzja powierzchniowa i wzajemna migracja atomów warstwy i domieszki do podłoża [220, 221]. W związku z tym, szczególną rolę w procesach wzrostu odgrywa temperatura – epitaksja bowiem jest przeprowadzana zwykle w wysokich temperaturach, jednak im niższa jest temperatura procesu, tym przebiega on wolniej i pozwala na uzyskanie warstwy pozbawionej defektów [220].

Jedną z metod wytwarzania warstw epitaksjalnych jest epitaksja w fazie ciekłej (LPE), w której warstwy hoduje się z roztworów lub roztopionych metali [222]. Metoda, z uwagi wykorzystanie fazy ciekłej do hodowli warstwy, jest zbliżona do wytwarzania warstw z solu, przy czym w przypadku LPE roztwór jest cyklicznie наносzony na rozgrzane podłoże, a w przypad-

ku metody zol-żel warstwa jest wygrzewana dopiero po pełnej depozycji. Co więcej, w przypadku metody zol-żel, struktura jest wstępnie wygrzewana w niższej temperaturze, co pozwala na wytworzenie stałej, amorficznej fazy [223]. Możliwe jest uzyskanie wzrostu epitaksjalnego poprzez wygrzewanie warstw amorficznych, co zostało przebadane dla przypadku homoepitaksji krzemu na podłożu Si {100} [224]. W związku z tym możliwe mogłoby być wytworzenie struktur epitaksjalnych z wykorzystaniem metody zol-żel. Co więcej, podłoże może wpływać na orientację warstwy również w przypadku struktur wytwarzanych z wykorzystaniem metody zol-żel w przypadku wykorzystania ligandów na bazie MEA i DEA [223].

W przypadku hodowli warstw polikrystalicznych i epitaksjalnych ZnO jednym z najczęściej wybieranych podłoży jest szafir (Al_2O_3). Al_2O_3 charakteryzuje się wysoką jakością krystaliczną, wysoką stabilnością termiczną i chemiczną oraz dużą dostępnością. [225]. Niestety, w przypadku wzrostu epitaksjalnego ZnO na Al_2O_3 , materiały zwykle charakteryzują się mozaikami, które wynikają z niedopasowania sieci pomiędzy heksagonalnym ZnO ($a=3.250 \text{ \AA}$, $c=5.213 \text{ \AA}$), a trygonalnym Al_2O_3 ($a=4.754 \text{ \AA}$, $c=12.99 \text{ \AA}$) [226]. Warstwy, z uwagi na pojawienie się naprężeń zawierają dużą gęstość defektów w pobliżu powierzchni międzyfazowej [227]. Zauważono jednak, iż w przypadku takich struktur, stałe sieciowe ZnO mocno zależą od temperatury wygrzewania – proces ten pozwala na relaksację naprężeń pomiędzy warstwami a podłożami [227].

W przypadku hodowania metodą zol-żel pod uwagę wziąć można również tworzenie się subfazy pomiędzy podłożem, a warstwą. Subfaza może wpłynąć zarówno na orientację hodowanej struktury, jak i na zmniejszenie naprężeń spowodowanych wzrostem warstwy bezpośrednio na kryształ. Pojawienie się subfazy związane jest z zachowaniem Al_2O_3 w podwyższonej temperaturze. Pod wpływem wygrzewania aniony tlenu stają się ruchliwe [144], co sprawia, że w temperaturze powyżej $800 \text{ }^\circ\text{C}$ atomu kryształu zaczynają migrować – zgodnie z [228], mechanizm ten pozwala na rekonstrukcję powierzchni oraz wbudowanie się implementowanych jonów w strukturę krystaliczną szafiru. Pozwala to wysnuć wniosek, iż wygrzewanie warstwy w temperaturach powyżej $800 \text{ }^\circ\text{C}$ może pozwolić na migrację atomów warstwy do podłoża.

W niniejszych badaniach przeprowadzono analizę mikrowarstw ZnO wyhodowanych na podłożu Al_2O_3 {0001}. Analiza grubszych warstw pozwoliła na ocenę dopasowania sieci krystalicznej w funkcji odległości od podłoża oraz zależność pomiędzy zmianami strukturalnymi a temperaturą wygrzewania po-procesowego.

Tabela 3.9: Szczegóły techniczne próbek

| Nazwa próbki | Ilość warstw | Grubość | Temperatura wygrzewania |
|--------------|--------------|------------------|-------------------------|
| 650 _ 18 | 18 | 17 μm | 650 °C |
| 800 _ 50 | 50 | 70 μm | 800 °C |
| 1000 _ 50 | 50 | 40 μm | 1000 °C |

Metoda wytwarzania próbek

Podobnie jak w badaniach opisanych wcześniej, do wytworzenia próbek wykorzystano roztwór prekursora, którego metodę przygotowania opisano szerzej w podrozdziale 3.2.2. Podłoża Al_2O_3 zostały oczyszczone w czterech etapach. W pierwszym etapie podłoża oczyszczono wstępnie z tłuszczu i powierzchniowych zabrudzeń organicznych w roztworze detergentu i wody MilliQ. W drugim etapie próbki zanurzone w metanolu w celu rozpuszczenia zabrudzeń organicznych. W ostatnim kroku, próbki poddano kąpeli RCA-1 [229], a następnie wypłukano wodą MilliQ. W ostatnim etapie, podłoża opłukano w acetonie i wysuszono w 100 °C.

Nawirowanie warstw przeprowadzono w dwóch krokach – z szybkością obrotową 700 obr/min przez 30 s i 1000 obr/min przez 30 s. Podział powlekania na dwa etapy umożliwił bardziej równomierne osadzenie się warstwy na podłożu. Pojedynczą warstwę zolu po nawirowaniu wygrzano w 120 °C przez 5 minut, co pozwoliło na odparowanie rozpuszczalnika. Proces powtórzono 18 razy dla jednej z próbek, natomiast dla pozostałych dwóch – 50 razy. Gotowe struktury wygrzano w kolejno 650, 800 i 1000 °C przez 2 h. Wszystkie próbki pozostawiono w piecu do czasu całkowitego wystygnięcia. Szczegółowy opis poszczególnych próbek wraz z ich grubościami (oszacowanymi z wykorzystaniem mikroskopu optycznego) przedstawiono w Tabeli 3.9.

Skład chemiczny, topografia i struktura próbek

Podobnie jak w badaniach z rozdziału 3.2.2, z uwagi na wykorzystanie w syntezie substratów organicznych i amonowych, skład chemiczny na powierzchni jednej z próbek (650 _ 18) przeanalizowano z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania roentgenowskiego (XPS). Analizę przeprowadzono dla porównania skanów dla zakresu czterech poziomów – Zn 2p_{3/2}, O 1s, Al 2s i C 1s – przy czym skan każdego z pasm wykonano 20 razy, a wyniki uśredniono. Oszacowaną ilość procentową dla poszczególnych z elementów oraz ich niepewność (wyliczoną na podstawie

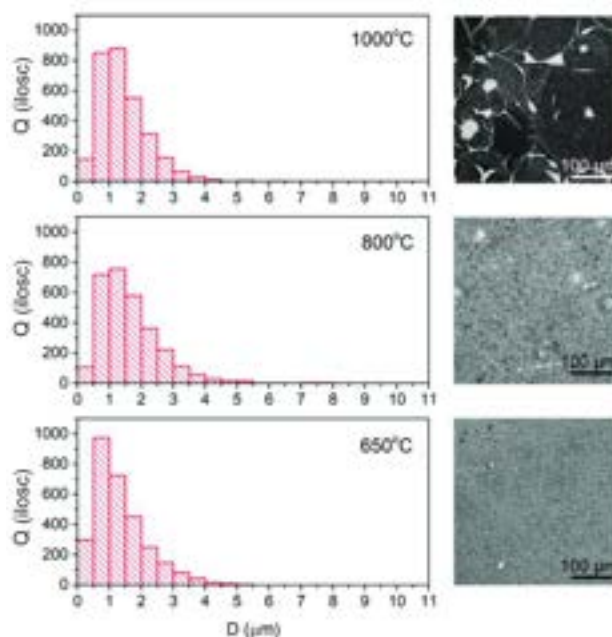
Tabela 3.10: Skład chemiczny próbki 650 _ 50 określony z wykorzystaniem pomiarów XPS

| Próbka | Zn (at. %) | O (at. %) | C (at. %) |
|----------|------------------|------------------|-----------------|
| 650 _ 18 | 38.79 ± 4.49 | 55.02 ± 2.64 | 6.18 ± 3.20 |

rozkładu Studenta dla 95% poziomu ufności) przedstawiono w Tabeli 3.10. Jak można zauważyć, próbka posiada wysoką zawartość tlenu. Ilość ta może być związana zarówno z występowaniem tlenków zaadsorbowanych na powierzchni, jak i utlenieniem warstwy, które może wynikać z wygrzewania w atmosferze bogatej w tlen. Zawartość węgla w próbce również może wynikać zarówno z wbudowania się atomów C z rozpadu substancji organicznych, jak i zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni próbki.

Wygrzewanie próbek w różnych temperaturach skutkowało zmianą ich struktury mikroskopowej, co wynika bezpośrednio z mechanizmu rekrytalizacji i wzrostu ziaren [230]. Jak widać na Rysunku 3.50, wszystkie próbki charakteryzują się drobną ziarnistością na powierzchni. Co więcej, większość warstw posiada drobne uszkodzenia, które wynikają z dużej kruchości warstw. Na podstawie porównania mikrografów zauważyć można zwiększenie kruchości pod wpływem temperatury – warstwa wygrzana w 1000 °C posiada bowiem największą ilość pęknięć powstałych na skutek wygrzewania, co może wynikać z mechanizmu próby dopasowania stałych sieciowych do podłoża. Rozkład wielkości ziaren na poszczególnych próbkach zmieniono poprzez pomiar długości (dłuższy bok) dla 3000 przypadkowo wybranych mikrokrystalitów. Wszystkie z próbek wykazują spory rozstrzał wielkości ziaren. Rozkład dla próbek wygrzewanych w 800 i 1000 °C jest zbliżony, jednak próbka 800 _ 50 posiada najwięcej mikrokryształów o długości w przedziale 2-8 μm . Warstwa 650 _ 18 posiada najdrobniejsze ziarno i najwięcej krystalitów mniejszych niż 1 μm . Próbki różnią się znacznie wielkością uśrednionej długości ziarna, która wynosi kolejno — $1.34 \pm 0.85 \mu\text{m}$ dla 650 _ 18, $1.66 \pm 1.03 \mu\text{m}$ dla 800 _ 50 i $1.40 \pm 0.79 \mu\text{m}$ dla 1000 _ 50. Wielkości średnie obliczono wykorzystując średnią arytmetyczną, a błąd wyznaczono wykorzystując odchylenie standardowe.

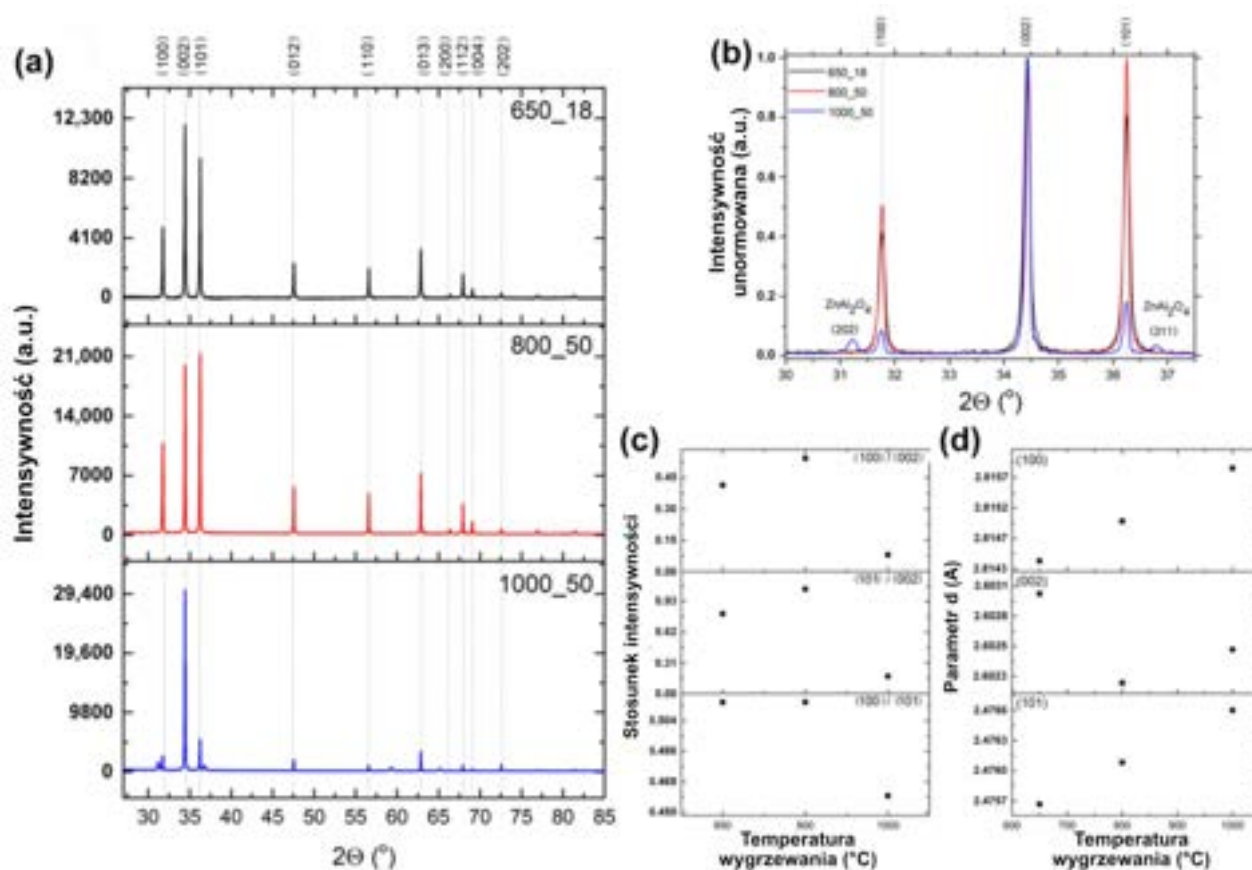
Wpływ temperatury wygrzewania na próbki zauważyć można poprzez porównanie dyfraktogramów wszystkich próbek (Rysunek 3.51). Wszystkie z analizowanych warstw posiadają strukturę wurcytu (P63mc) i charakter polikrystaliczny. Pod wpływem procesu wygrzewania zmienia się preferowana



Rysunek 3.50: Mikrografy i analiza wielkości krystalitów dla próbek wyhodowanych na szafirze.

orientacja warstwy. Najbardziej intensywnym pikiem dla próbki wygrzewanej w 650 °C jest (002), jednak piki (100) i (101) charakteryzują się nieznacznie mniejszą intensywnością. W związku z tym, można wysnuć wniosek, że próbka ma trzy preferowane orientacje. W przypadku próbki wygrzewanej w 800 °C, intensywność pików (002) i (101) jest taka sama. Wygrzewanie warstwy w 1000 °C spowodowało znaczną reorientację, co skutkowało wyraźną preferencją orientacji (002), z dużym zanikiem intensywności pasm (100) i (101) [231]. Stosunek pomiędzy najbardziej wyraźnymi pasmami dla poszczególnych temperatur pokazano na Rysunku 3.51C [232].

Dyfraktogramy dla próbki 1000 _ 50, poza pikami pochodzącymi od ZnO posiadają dodatkowe piki, które można przypisać do fazy ZnAl_2O_4 [233]. ZnAl_2O_4 może stanowić warstwę pośrednią pomiędzy szafrowym podłożem a warstwą ZnO. Pasma pochodzące od tej fazy pokazane zostały na Rysunku 3.51B, na którym zauważyć można również zmianę położenia najbardziej wyraźnych pików. Na Rysunku 3.51D pokazano z kolei zmianę odległości międzypłaszczyznowych d . W przypadku pików d_{100} i d_{101} zauważyć można wzrost wartości wraz z wygrzewaniem. Sytuacja zmienia się dla d_{002} , gdzie pojawia się spadek wartości przy 800 °C i nieznaczny jej wzrost przy 1000



Rysunek 3.51: Widmo XRD dla wszystkich próbek, A: pełen zakres, B: dyfraktogram dla trzech najbardziej intensywnych pików, C: stosunek intensywności poszczególnych pików, D: zmiana wartości odległości międzypłaszczyznowych

°C. Wartości liczbowe dla poszczególnych odległości międzypłaszczyznowych pokazano w Tabeli 3.11.

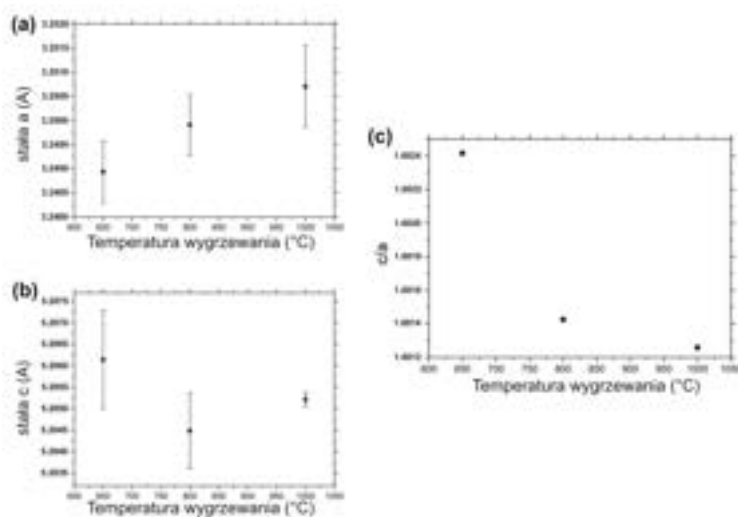
Stałe sieciowe obliczone zostały na podstawie położenia pików, przy czym stałą a obliczono na podstawie pików, w których wskaźnik Millera $l=0$, natomiast stałą c – dla $h,k=0$. Wartości uśredniono, a błąd określono z wykorzystaniem odchylenia standardowego. Wartości przedstawiono w Tabeli 3.12. Wykresy porównawcze dla poszczególnych rozmiarów komórek elementarnych przedstawiono na Rysunku 3.52.

Tabela 3.11: Odległości międzyatomowe (d) dla poszczególnych płaszczyzn dla wszystkich badanych próbek

| Próbka | d_{100} (Å) | d_{002} (Å) | d_{101} (Å) |
|-----------|---------------|---------------|---------------|
| 650 _ 18 | 2.8144 | 2.6030 | 2.4757 |
| 800 _ 50 | 2.8150 | 2.6022 | 2.4761 |
| 1000 _ 50 | 2.8158 | 2.6025 | 2.4766 |

Tabela 3.12: Stałe sieciowe obliczone dla wszystkich próbek

| Próbka | a (Å) | Δa (Å) | c (Å) | Δc (Å) |
|-----------|---------|----------------|---------|----------------|
| 650 _ 18 | 3.2489 | 0.0007 | 5.2061 | 0.0012 |
| 800 _ 50 | 3.2499 | 0.0007 | 5.2045 | 0.0009 |
| 1000 _ 50 | 3.2507 | 0.0009 | 5.2052 | 0.0002 |

**Rysunek 3.52:** Wyznaczone stałe sieci ZnO A: stała a w funkcji temperatury, B: stała c w funkcji temperatury, C: stała c/a w funkcji temperatury

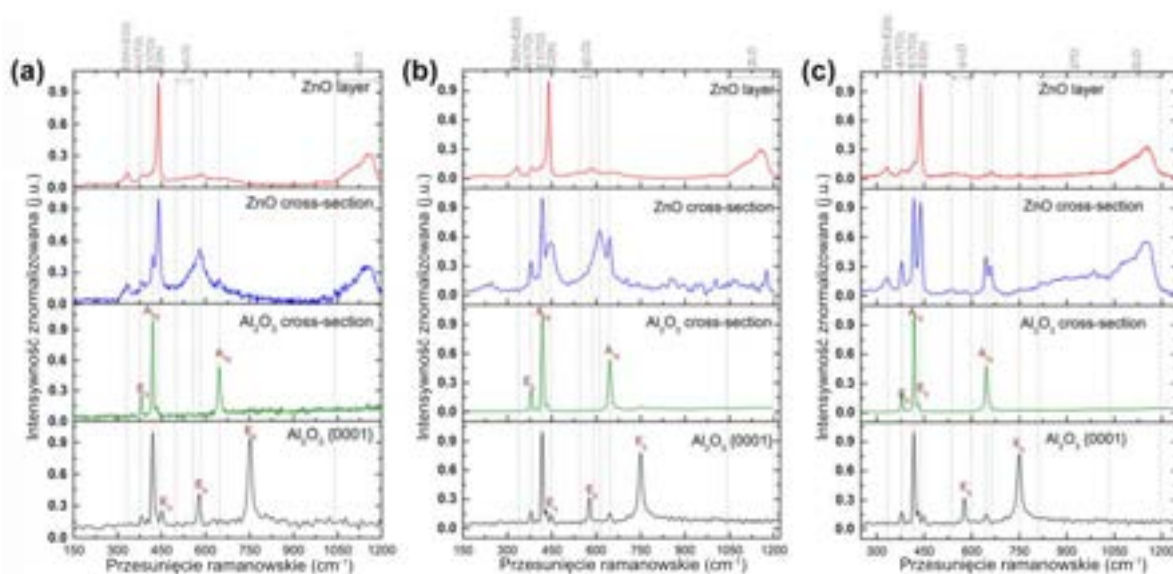
Jak widać, stała a wzrasta niemalże liniowo wraz ze wzrostem temperatury, co pozwala wnioskować o wpływie wzrostu temperatury na wzrost sieci w kierunkach prostopadłych do osi c . Wpływ temperatury wygrzewania na stałą c jest jednak niejednoznaczny. Wraz ze wzrostem temperatury wartość spada, ale ponownie wzrasta dla próbki ogrzanej do 1000 °C. Zachowanie to może być związane z rozrostem fazy pośredniej między warstwą a podłożem. Zmiana wartości parametrów sieci powoduje istotną zmianę stosunku stałych c/a . Wraz z temperaturą wygrzewania wartość parametru maleje wykładniczo dla badanych próbek.

W przeprowadzonych badaniach ramanowskich, próbki zbadano w płaszczyźnie wzrostu oraz w przekroju, co pozwoliło na rejestracje pasm pochodzących zarówno od warstwy ZnO (które opisano szerzej w Rozdziale 1.3.2) oraz od podłoża. Podłoże, Al_2O_3 {0001}, należy do grupy przestrzennej D_{2d6} , w której komórkę elementarną stanowią dwie cząsteczki Al_2O_3 . Dla struktury przewiduje się występowanie następujących modów optycznych w centrum strefy Brioullina:

$$2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad (3.9)$$

Gdzie vibracje o symetrii A_{1g} i E_g są aktywne ramanowsko [234]. Jak widać na Rysunku 3.53, najbardziej intensywne pasmo zarówno dla płaszczyzny c , jak i przekroju stanowi pasmo A_{1g} zlokalizowane przy 418 cm^{-1} . Płaszczyzna {0001} posiada również trzy pasma E_g zlokalizowane kolejno przy 432, 578, and 751 cm^{-1} , z kolei w przekroju zarejestrować można pasma 378 cm^{-1} (E_g) oraz 645 cm^{-1} (A_{1g}).

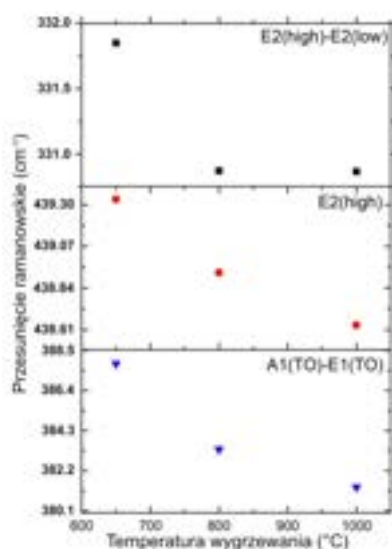
Pomimo silnie polikrystalicznego charakteru, krystalicity na próbkach zorientowane są mniej więcej zgodnie z osią c podłoża, co jest widoczne szczególnie przy porównaniu widm dla powierzchni wzrostu i przekroju. Widma wszystkich próbek różnią się dla różnych orientacji. Mod $E_2(\text{high})$, zlokalizowany przy 437 cm^{-1} stanowi najbardziej intensywne pasmo w przypadku widm zarejestrowanych dla płaszczyzny wzrostu. Na widmie zaobserwować można ponadto pasmo $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$ przy 330 cm^{-1} i prawie niedostrzegalne mody $A_1(\text{TO})$ i $E_1(\text{TO})$ przy 380 i 415 cm^{-1} . Próbki wykazują również mod quasi-LO (q-LO), czyli tzw. mod mieszany powstający, gdy oś wzrostu ZnO jest nachylona pod określonym kątem [202] (mechanizm powstania tego modu został opisany szerzej w podrozdziale 3.2.2). Widma dla przekrojów charakteryzują trzy pasma — mod $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{TO})$ i $E_1(\text{TO})$. Próbki wygrzane w temperaturach 650 i 800 °C wykazują dodatkowy, szeroki pik przy około 578 cm^{-1} , skorelowany z wakansami tlenowymi. Pasma to zanika jednak w przypadku próbki wyzarzonej w temperaturze 1000 °C [202].



Rysunek 3.53: Widma ramanowskie dla podłoża i warstwy na powierzchni wzrostu i w przekroju dla temperatur wygrzewania: A:650 °C, B:800 °C i C:1000 °C. Pasma ramanowskie oznaczono szarą, przerywaną linią, pasma od Al_2O_3 - bordowym napisem nad pasmami.

Na Rysunku 3.54 przedstawiono przesunięcie pozycji modów związanych z ZnO zarejestrowanych dla powierzchni wzrostu. Wartości przesunięć ramanowskich zostały uśrednione z 20 różnych pomiarów przeprowadzonych na różnych obszarach próbek. Jak widać, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, położenie maksimum przesuwa się ku czerwieni, co może świadczyć o rozszerzaniu się sieci, co potwierdza wzrost stosunku c/a wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania.

Zarówno powierzchnie wzrostu, jak i przekroje wykazują mody TO i LO drugiego rzędu. Warto zauważyć, że położenie charakterystycznych pasm ZnO nie wykazuje mocnego przesunięcia ku czerwieni, co wskazuje na niedopasowanie stałych sieciowych pomiędzy warstwą a podłożem i braku epitaksji. W widmach jednak pojawiają się dwa dodatkowe pasma przy 646 and 662 cm^{-1} . Mod przy 662 cm^{-1} jest związany z subfazą ZnAl_2O_4 , która może formować się pod wpływem dyfuzji jonów cynku do podłoża szafirowego. Jak widać na Rysunku 3.55, rozkład względnej intensywności tego modu jest niejednorodny i zależy silnie od temperatury wygrzewania (pik pojawia się najczęściej dla próbki 1000 _ 50). Rysunek 3.56 przedstawia widmo ramanowskie otrzymane dla przekroju próbki wygrzewanej w 1000 °C. Jak widać,

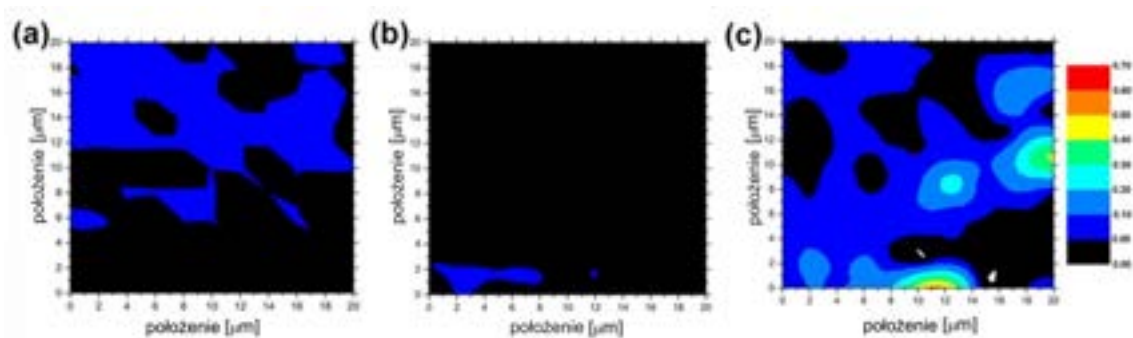


Rysunek 3.54: Przesunięcie ramanowskie najbardziej intensywnych pasm ZnO w zależności od temperatury wygrzewania.

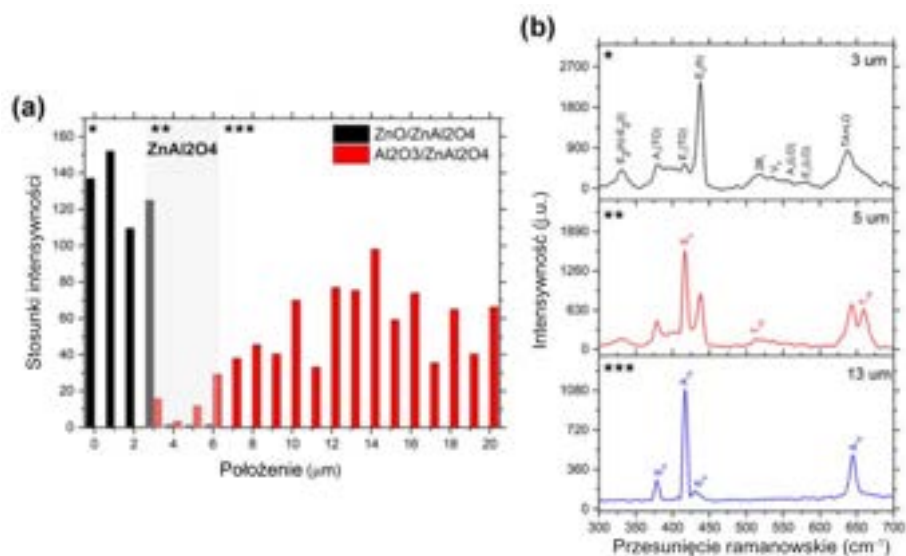
dla pomiaru przekroju zaobserwować można trzy fazy – ZnO, spinelową fazę z pasmem charakterystycznym przy 662 cm^{-1} oraz szafir. Stosunek pomiędzy intensywnością charakterystycznych pików wszystkich faz pozwala na zgrubne określenie grubości fazy ZnAl_2O_4 , którą określono na $3\ \mu\text{m}$. Jednak, w związku z dyfuzją jonów cynku, bardzo słaby sygnał dla pasma przy 662 cm^{-1} zauważono również głębiej w strukturze.

Pasma przy 646 cm^{-1} pojawia się dla warstw 800 ± 50 i 1000 ± 50 i zanika dla warstwy 650 ± 18 . Pasma to w związku z tym może być powiązane z tworzeniem się fazy ZnAl_2O_4 . Zgodnie z obliczeniami ab initio Manjon et al. [195, 235], pik ten może być modem aktywowanym przez nieuporządkowanie (disorder-activated Raman scattering (DARS)). Rozpraszanie to jest wywoływane przez załamanie symetrii translacyjnej sieci wywołanej defektami lub domieszkami. Ponadto, mod ten może być przypisany do modu sumacyjnego $\text{TA}+\text{B}_1(\text{high})$ [235], który może pojawiać się pod wpływem warunków wygrzewania i niedopasowania sieci pomiędzy fazą ZnO i Al_2O_3 .

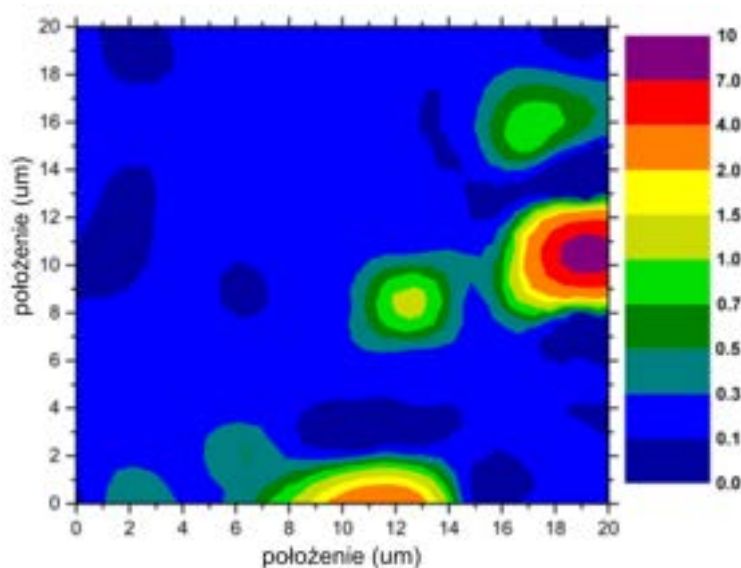
Ze względu na znaczne różnice w grubości na powierzchni warstwy, zmianę grubości próbki można przeanalizować poprzez zmianę stosunku intensywności pasma $\text{E}_2(\text{high})$ (437 cm^{-1}) pochodzącego od ZnO względem szafirowego pasma A_{1g} zlokalizowanego przy 418 cm^{-1} . Mapę stosunków intensywności przedstawiono na Rysunku 3.57.



Rysunek 3.55: Mapy stosunków intensywności pasma $E_2(\text{high})$ i 662 cm^{-1} , dla próbki: a) 650 _ 18, b) 800 _ 50, c) 1000 _ 50



Rysunek 3.56: Pomiary przekroju dla próbki wygrzewanej w 1000 °C. a) oszacowanie grubości subfazy na podstawie stosunków intensywności pików, b) widma w zależności od odległości od warstwy (3 μm - faza ZnO; 8 μm - faza ZnAl₂O₄; 13 μm - faza Al₂O₃)

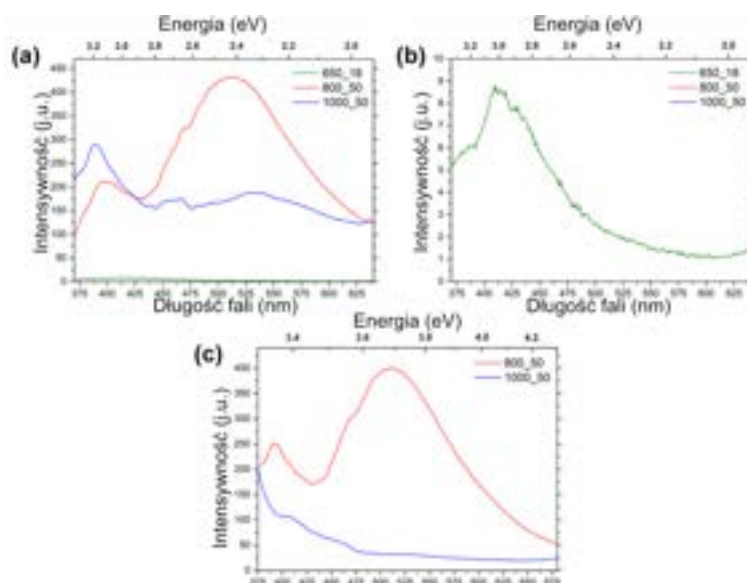


Rysunek 3.57: Mapa stosunków intensywności pików E2(high) pochodzącego od ZnO i A_{1g} pochodzącego od szafiru.

Pomiary luminescencji

Badanie fotoluminescencji dostarcza cennych informacji na temat czystości i jakości materiału. Rysunek 3.58 przedstawia widma w temperaturze pokojowej dla warstw ZnO. Pomiary przeprowadzono przy wzbudzeniu 330 nm (3,75 eV) i 355 nm (3,49 eV). Widma luminescencji ZnO w temperaturze pokojowej mają zwykle dwa pasma emisji. Jeden znajduje się w obszarze UV i jest przypisywany emisji w pobliżu krawędzi pasma pod wpływem procesów ekscytonowych. Drugi pik znajduje się w obszarze widzialnym i pochodzi z rekombinacji elektron-dziura na poziomach głębokich (DL) generowanych poprzez defekty punktowe sieci krystalicznej [207].

Intensywność luminescencji dla próbki wyżarzanej w 650 °C jest znacznie niższa w przypadku dwóch pozostałych warstw, co można skorelować z jej mniejszą grubością. Pasma, przypisane do emisji bliskiej krawędzi pasma, zdominowanej przez ekscytony związane z poziomem donorowym [207], wykazuje przesunięcie ku niebieskiemu wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania (od 3,06 do 3,18 eV). Zarówno próbki 800 _ 50, jak i 1000 _ 50 wykazują dwa piki w obszarze 450-550 nm (2,25-2,75 eV). Szerokie pasmo zielone (2,6-2,75 eV) przypisać można przejściu od dolnej krawędzi pasma przewodnictwa do górnej krawędzi pasma walencyjnego [207]. Żółta luminescencja, która jest bardzo intensywna w przypadku próbki wygrzanej w



Rysunek 3.58: Fotoluminescencja dla: A) wszystkich próbek, zarejestrowana przy $\lambda_{EX} = 330$ nm; B) próbki 650 _ 18 , zarejestrowana przy $\lambda_{EX} = 330$ nm; C) próbek 800 _ 50 i 1000 _ 50, zarejestrowana przy $\lambda_{EX} = 355$ nm

temperaturze 800 °C, może być skorelowana z defektami wodorowymi, które zostały opisane szerzej przez Reshchikov et al. [236]. Pasma to zanika dla próbek wyżarzonych w wyższych temperaturach. Ze względu na atmosferę bogatą w tlen można również wskazać, że żółta luminescencja pochodzi z przejścia między pasmem przewodnictwa a poziomami energii powstałymi w wyniku podstawienia O na wakansach Zn (O_{Zn}) [237].

Dyskusja i podsumowanie

Jak wspomniano wcześniej, wszystkie badane próbki zostały wytworzone metodą zol-żel i wyżarzone w atmosferze bogatej w tlen. Oprócz temperatury wygrzewania próbki różnią się grubością. Niemniej jednak, ze względu na ich dużą grubość i średnie rozmiary ziaren, warstwy nie wykazują rozmiarów nanostruktury, dlatego pojawienie się efektów rozmiarowych można uznać za nieprawdopodobne. Próbki składają się z mikrokryształów, które bardzo różnią się kształtem i wielkością. Naprężenie i nieuporządkowanie powierzchni warstwy może prowadzić do powstawania defektów, takich jak dyslokacje i defekty punktowe takie jak wakanse [238]. Próbki różnią się wielkością ziarna i ich orientacją, co wskazuje na aktywowaną termicznie mobilność struktury w fazie stałej oraz zachodzenie procesów dyfuzyjnych podczas wygrzewa-

nia struktur. Zwiększenie temperatury wygrzewania prowadzi do reorientacji kryształów do kierunku (002), który jest zgodny z ukierunkowaniem krystalicznym podłoża. Defekty powstałe pod wpływem zanieczyszczeń i środowiska wygrzewania pojawiają się już w próbkach wygrzewanych w 650 i 800 °C. Temperatura wygrzewania na poziomie ok. 1000 °C dostarcza energii cieplnej wystarczającej do dyfuzji jonów cynku do podłoża, co powoduje powstawanie fazy ZnAl_2O_4 [238]. Pomiar XPS wskazuje z kolei na pojawienie się kontaminacji węglowych i utlenienie próbki 650 _ 18, co może wskazywać na pojawienie niedoskonałości w sieci krystalicznej, które mogą mieć wpływ na właściwości próbki.

Najlepszą cechą do oszacowania jakości warstw może być stosunek c/a obliczony na podstawie pomiarów XRD. Wraz z temperaturą wygrzewania wartość parametru maleje wykładniczo dla badanych próbek. Wyniki sugerują, że spiekane kryształy mogą być mniej ściśnięte w kierunku osi c niż w pozostałych zakresach (przy idealnym stosunku $c/a = 1,633$ dla heksagonalnej komórki elementarnej [231]). Ponieważ stosunek c/a koreluje również z różnicą elektroujemności obu atomów, atomy o największych różnicach wykazują największe odstępstwo od idealnego stosunku c/a [231]. W przypadku ZnO jest to 1,6021 [239, 240]. Wyższe wartości średnie stosunku c/a dla otrzymanych warstw w porównaniu z wartością bazową można wyjaśnić niezależnie wstawiając atomy międzywęzłowe o mniejszym promieniu atomu niż w przypadku cynku i tlenu [124]. Jak pokazano w badaniach luminescencji, próbki wygrzane w wyższych temperaturach wykazują żółto-zieloną luminescencję. Emisję można przypisać przejściu między pasmem przewodnictwa a poziomami energii powstałymi przy podstawieniu O przy wakansach Zn (O_{Zn}), co może obniżyć współczynnik c/a . Badania luminescencji pokazują, że wszystkie struktury wykazują znaczne defekty wewnętrzne, które wpływają na emisję. Na fotoluminescencję silnie wpływała grubość i temperatura wygrzewania każdej próbki. Cecha ta była łatwo obserwowana w widocznych pikach, gdzie intensywność filmu 650 _ 18 była niska.

3.3 Wpływ domieszki miedzi na właściwości fizyczne

Z uwagi na szeroką przerwę energetyczną ZnO , jedną z jego cech jest możliwość „dostrajania” szerokości przerwy wzbronionej bądź wprowadzania dodatkowych stanów energetycznych wewnątrz tej przerwy wykorzystując domieszkowanie. W przypadku takiego modyfikowania właściwości ZnO , jed-

nymi z najistotniejszych domieszek są pierwiastki grupy I, które mogą umożliwić domieszkowanie typu p, tworząc płytkie poziomy akceptorowe [80]. Domieszkowanie to może być jednak częściowo ograniczone poprzez tworzenie się kompensujących defektów międzywęzłowych. Yan i in. zauważyli jednak, że w przypadku pierwiastków grupy Ib samokompensacja dziur jest bardzo mała, a stany kompensujące obecność akceptorów są metastabilne [104]. Jednym z najczęściej używanych pierwiastków z grupy Ib jest miedź (Cu). Z uwagi na swoją niską toksyczność oraz dużą dostępność w naturze, atomy miedzi stanowią jedną z najczęściej wybieranych domieszek w półprzewodnikach grupy II-IV w ogóle [80].

Ze względu na podobną strukturę powłok elektronowych, Cu ma wiele właściwości fizycznych i chemicznych podobnych do Zn. Gdy atomy Cu domieszkują ZnO, jony Zn^{2+} są zastępowane jonami Cu^{1+} w sieci ZnO. Promienie jonów Cu^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} w koordynacji tetragonalnej wynoszą 0.60, 0.57 i 0.60 Å. Biorąc pod uwagę to, że długości promieni jonów Cu^+ i Zn^{2+} są do siebie zbliżone, zastąpienie Zn^{2+} jonami Cu^{2+} nie powoduje istotnej zmiany parametrów sieci ZnO [241]. Pomiary współczynnika Halla pokazują, że domieszkowanie Cu zmniejsza ilość nośników w temperaturze pokojowej. Jest to związane z obsadzaniem przez elektrony ZnO pustych stanów 3d Cu, co prowadzi do powstawania jonów Cu^{1+} [102].

Domieszkowanie Cu może poprawiać właściwości elektryczne, magnetyczne, fotokatalityczne oraz zdolność wykrywania gazu przez ZnO [242]. Cu wbudowane w strukturę ZnO powoduje emisję w zakresie niebieskim, a przejścia te wiążą się ze zmianą przewodności materiału [243]. Wykazano, że maksimum absorpcji przesuwają się w kierunku fal dłuższych wraz ze wzrostem zawartości miedzi [244]. W wielu badaniach zauważono również pojawienie się pasma luminescencyjnego w zakresie 2,4-2,5 eV, jednak pochodzenie tej emisji nie zostało w pełni przebadane [81, 245]. Ponadto, zaobserwowano także występowanie półmetalicznego ferromagnetyzmu w strukturach ZnO domieszkowanych Cu [246].

Jak wspomniano w rozdziałach wcześniejszych, jeden z większych problemów w przypadku syntezy zol-żel stanowi pojawienie się natywnych defektów punktowych, zanieczyszczeń oraz efektów krawędziowych, które mogą znacząco wpływać na właściwości optyczne i elektryczne warstw. W związku z tym, nawet w przypadku domieszkowania, kontrolowanie przewodnictwa struktur stanowi istotny problem produkcyjny. Głównym celem niniejszych badań jest analiza wpływu domieszkowania miedzi na właściwości warstw ZnO wytwarzanych metodą zol-żel oraz oszacowanie zmieniających się właściwości spektralnych i strukturalnych warstw ZnO domieszkowanych Cu i stopów ZnO:Cu. Z uwagi na charakter syntezy, poza analizą pod kątem wbudowania się domieszki, w badaniach przeanalizowany został również wpływ

3.3. WPŁYW DOMIESZKI MIEDZI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 137

Tabela 3.13: Parametry próbek ZnO domieszkowanych miedzią

| Oznaczenie | %wg. Cu | Grubość (μm) |
|------------|---------|---------------------------|
| ZnO _ 0Cu | 0 | $6,57 \pm 2,33$ |
| ZnO _ 1Cu | 1 | $4,08 \pm 0,69$ |
| ZnO _ 2Cu | 2 | $4,78 \pm 2,48$ |
| ZnO _ 5Cu | 5 | $12,32 \pm 5,00$ |
| ZnO _ 10Cu | 10 | $13,65 \pm 4,41$ |
| ZnO _ 20Cu | 20 | $6,58 \pm 1,16$ |
| ZnO _ 30Cu | 30 | $6,84 \pm 2,48$ |

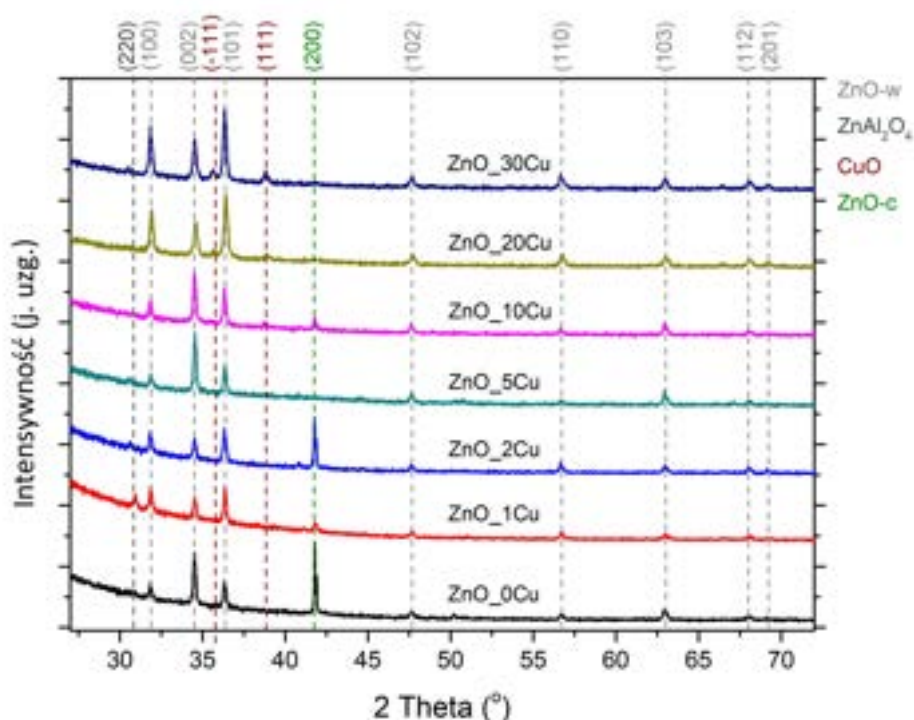
modyfikacji roztworu prekursora oraz jonów Cu w strukturze na defekty rodzime, które są typowe dla analizowanych struktur.

Do badań nad wpływem atomów Cu na strukturę krystaliczną warstw wykorzystano roztwór bazowy opisany w Podrozdziale 3.2.2. Do każdego roztworu dodano 3-hydrat azotku miedzi, przy czym zawartość miedzi regulowana była jako procent wagowy miedzi w odniesieniu do cynku w roztworze. Podłoża Al_2O_3 oczyszczone zostały w kilku etapach. W pierwszym etapie podłoża odtłuszczone w roztworze detergentu w wodzie ultraczystej MilliQ oraz wypłukano w wodzie ultraczystej. Następnie, w celu rozpuszczenia substancji organicznych zaadsorbowanych na powierzchni, kryształy były pozostawione w myjce ultradźwiękowej w metanolu. Po wstępnym oczyszczeniu podłoży, poddane zostały one kąpeli RCA-1, po której podłoża wypłukano w wodzie i acetonie i wysuszono w $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Podobnie jak wcześniej, do osadzenia warstw wykorzystano metodę spin-coatingu, w której roztwór nawirowano na podłożu w dwóch krokach – z prędkością 600 obr/min przez 30 sekund i 1000 obr/min przez 30 sekund. Po nawirowaniu pojedynczej warstwy, wygrzano ją wstępnie w $120\text{ }^\circ\text{C}$ przez 5 minut, co pozwoliło na częściowe odparowanie rozpuszczalnika. W przypadku wszystkich próbek, proces nawirowania powtórzono 6 razy, a następnie poddano wygrzewaniu w $700\text{ }^\circ\text{C}$ przez 1 godzinę. Próbki pozostawiono w piecu aż do jego całkowitego wystygnięcia. Dokładne informacje o próbkach można znaleźć w Tabeli 3.13. Grubość próbek oszacowano pod mikroskopem optycznym mierząc długość 40 punktów przekroju.

3.3.1 Analiza strukturalna próbek

Analizę strukturalną przeprowadzono wykorzystując dyfraktometrię rentgenowską oraz badania spektroskopii ramanowskiej. Dyfraktogramy przed-



Rysunek 3.59: Widma XRD dla próbek o różnych stężeniach Cu.

stawiono na Rysunku 3.59. Jak widać, w przypadku wszystkich próbek najbardziej intensywne piki przypisać można do ZnO o strukturze wurcytu (P63m) [247]. W widmach zarejestrowano jednak dodatkowe piki pochodzące od subfazy pomiędzy ZnO a podłożem [248], ZnO o strukturze kubicznej [61, 249, 250] oraz pochodzących od CuO [251].

Piki związane bezpośrednio z ZnO o strukturze wurcytu pozwalają stwierdzić polikrystaliczny charakter warstw. Zależność stosunku trzech najwyraźniejszych pików określa orientację preferowaną, gdzie dla próbek o stężeniu 0, 5 i 10% jest to (002), a w przypadku pozostałych struktur – (101). W związku z tym, zauważyć można brak szczególnego wpływu domieszkowania Cu na orientację krystalitów. Co więcej, temperatura wygrzewania również nie wpłynęła na reorientację krystalitów zgodnie z kierunkiem podłoża. Warto zauważyć, że próbki o 0, 1, 2 i 10% stężeniu miedzi wykazują silny pik (200), który przypisać można do kubicznej struktury ZnO o strukturze blendy cynkowej. Dla kubicznych krystalitów oszacowano stałą sieciową na poziomie 4,58-4,62 Å [252] (przy czym stała sieciowa dla struktury wurcytu wynosi około 3.32 Å. Pojawienie się fazy kubicznej może być powiązane

3.3. WPLYW DOMIESZKI MIEDZI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 139

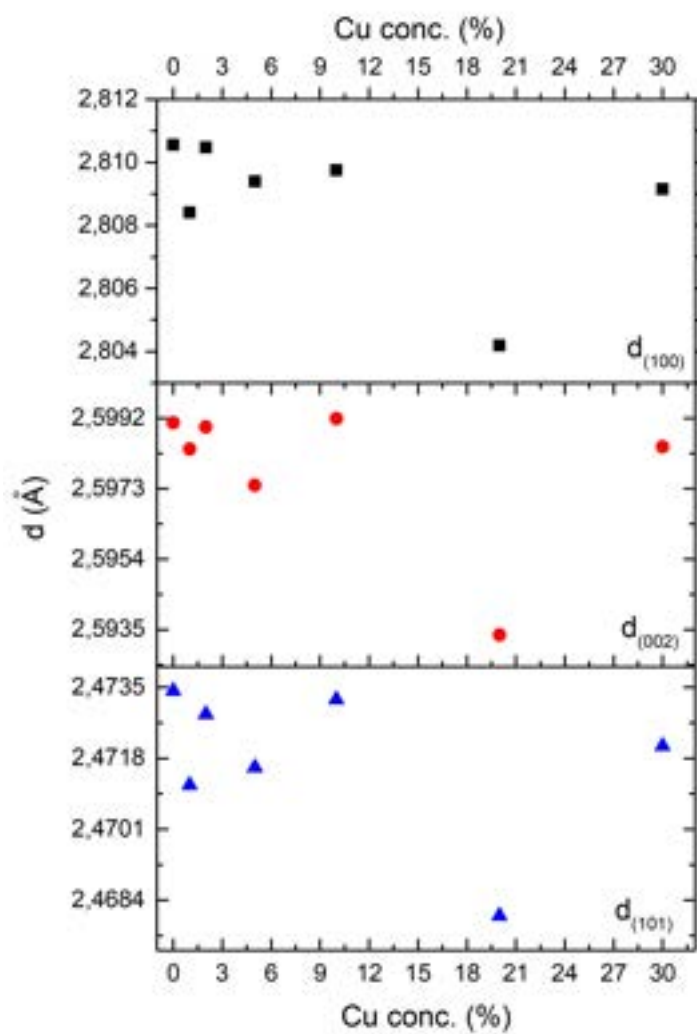
z temperaturą wygrzewania. W badaniach Kim i in. [253] zaobserwowano zanik fazy wurcytu ZnO w strukturach wygrzewanych w temperaturze powyżej 700 °C hodowanych na podłożach kubicznych. ZnO tworzy subfazę spinelową z podłożem Al₂O₃, co zostało opisane już w [151]. Tworzenie się fazy kubicznej może więc być powiązane zarówno z zarodkowaniem na kubicznych spinelach, jak i efektem zaobserwowanym przez Chichvarina et al. [254], gdzie tworzenie sześciennego ZnO było indukowane przez wprowadzenie jonów Ti do sieci krystalicznej ZnO (w przypadku naszych warstw takimi atomami mogłoby być zarówno Cu jak i pochodzący od podłoża Al).

Na Rysunku 3.60 pokazano przesunięcie najbardziej intensywnych pików. Jak widać, odległości międzypłaszczyznowe (*d*) są zbliżone do siebie w przypadku próbek o niższej zawartości miedzi oraz w przypadku próbki o zawartości około 30% Cu względem Zn. Różnica pojawia się w przypadku próbki 20%, gdzie wszystkie wartości są dużo niższe względem pozostałych próbek.

Stałe sieci obliczono zgodnie z opisem zawartym w Podrozdziale 3.1.1. Wykres przedstawiający ich porównanie znajduje się na Rysunku 3.61. Jak widać, stałe sieci są do siebie bardzo zbliżone w przypadku wszystkich próbek poza Zn _ 20Cu. Stosunek *c/a* nie wykazuje trendu w zależności od koncentracji miedzi w strukturze. Próbki o niższej zawartości Cu posiadają niższą wartość parametru *c/a*, co może wskazywać na większe odległości między płaszczyznami pryzmatycznymi i większe upakowanie atomów w płaszczyźnie *c*. W przypadku próbki ZnO _ 5Cu podejrzewać można z kolei, że atomy Cu zostały wbudowane w strukturę ZnO podstawiając się w miejscach Zn lub O. Próbki o wyższym zanieczyszczeniu miedzią wykazują podobny stosunek *c/a* do próbki, która nie została domieszkowana.

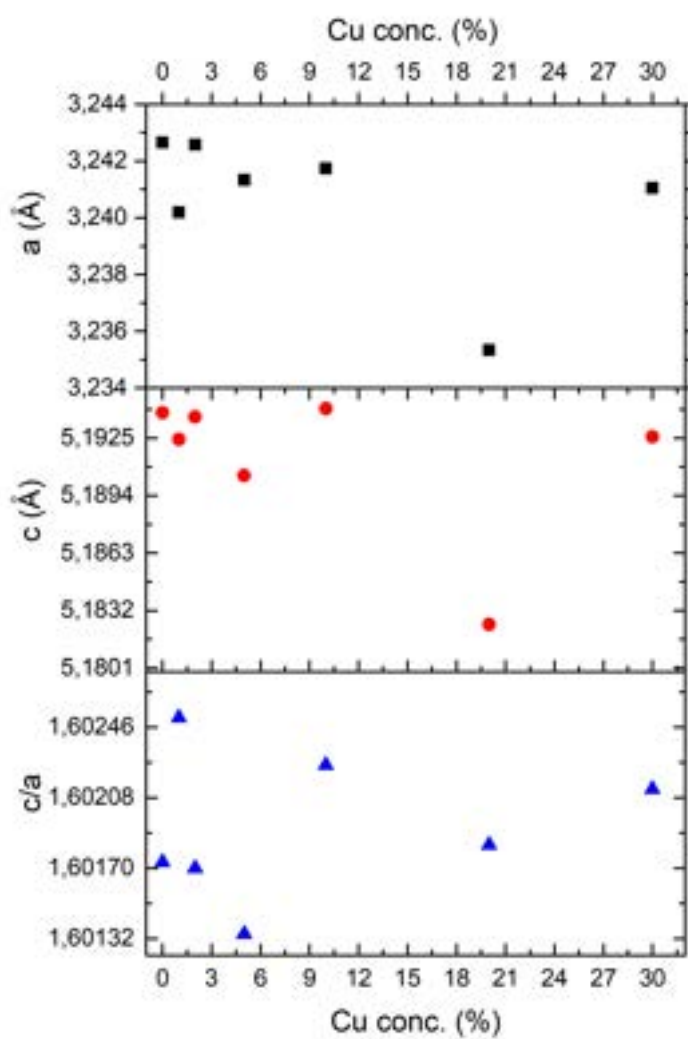
Rysunek 3.62 przedstawia stosunek intensywności (111) piku CuO i (002) piku ZnO. Jak widać, wraz ze wzrostem domieszkowania Cu, intensywność fazy CuO jest coraz bardziej widoczna. Biorąc pod uwagę polikrystaliczny charakter, można przyjąć, że Cu tylko częściowo buduje się w sieć ZnO i jest krystalizowany głównie do oddzielnej fazy.

W widmach ramanowskich zarejestrowano pasma pochodzące od trzech faz – podłoża (położenie konkretnych modów zawarto w Tabeli 3.14) oraz od ZnO i CuO - Tabela 3.15. CuO należy do grupy przestrzennej C_{2h6} z dwoma molekułami na komórkę elementarną. Każdy z jonów miedzi otaczają dwie pary atomów tlenu w niemalże identycznej odległości. Dla struktury tej, teoria grup przewiduje trzy pasma aktywne ramanowsko - A_g + 2B_g [255]. Widma ramanowskie dla poszczególnych próbek zawarte zostały na Rysunku 3.63.

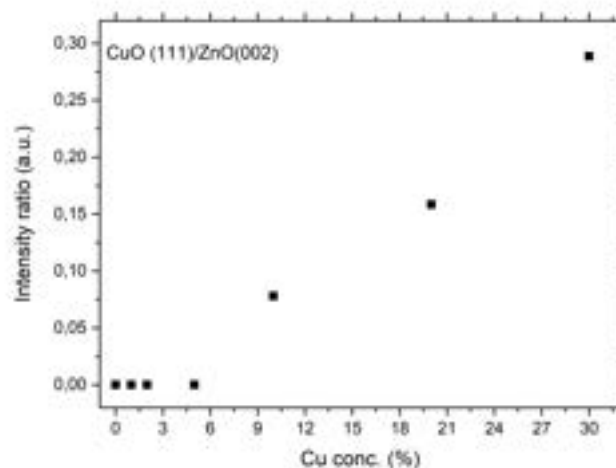


Rysunek 3.60: Zmiany odległości międzypłaszczyznowych względem stężenia miedzi.

3.3. WPLYW DOMIESZKI MIEDZI NA WLAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 141



Rysunek 3.61: Zmiany odległości międzypłaszczyznowych względem stężenia miedzi.



Rysunek 3.62: Zmiany odległości międzyplaszczynowych względem stężenia miedzi.

Tabela 3.14: Położenie pasm szafirowych dla wykorzystanego podłoża

| Mod | Przesunięcie ramanowskie (cm^{-1}) |
|----------|---|
| E_g | 379 |
| A_{1g} | 417 |
| E_g | 431 |
| E_g | 448 |
| E_g | 575 |
| A_{1g} | 644 |
| E_g | 750 |

Wraz ze wzrostem stężenia Cu w strukturze wzrasta intensywność pików pochodzących od CuO. Na Rysunku 3.64 przedstawiono złożenie stosunków intensywności modu pochodzącego od CuO - A_g i ZnO - $E_2^1-E_2^2$. Jak można zauważyć, stosunek ten rośnie liniowo wraz ze wzrostem stężenia Cu.

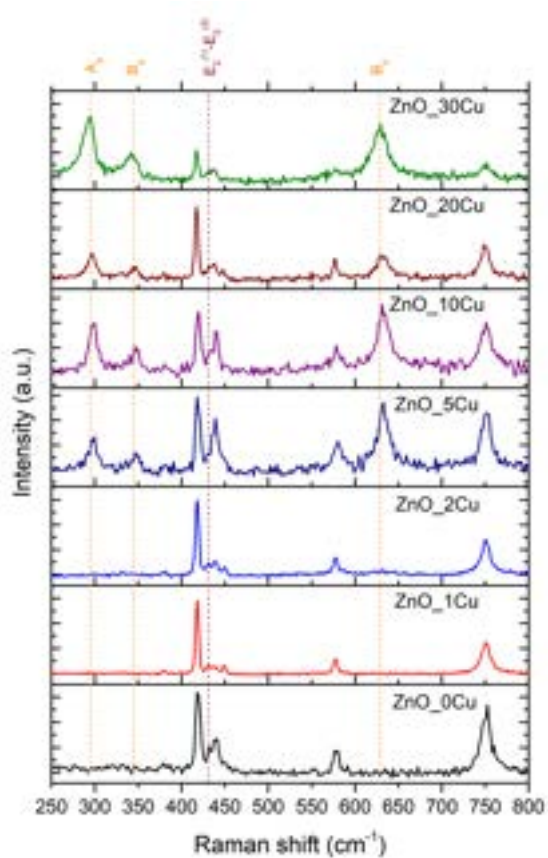
3.3.2 Wpływ temperatury na parametry strukturalne

Zmiana temperatury może powodować pojawienie się silnych zależności związanych z rozszerzalnością temperaturową warstw. W związku z tym, dla poszczególnych próbek, przebadano zmiany położenia pików w zależności od

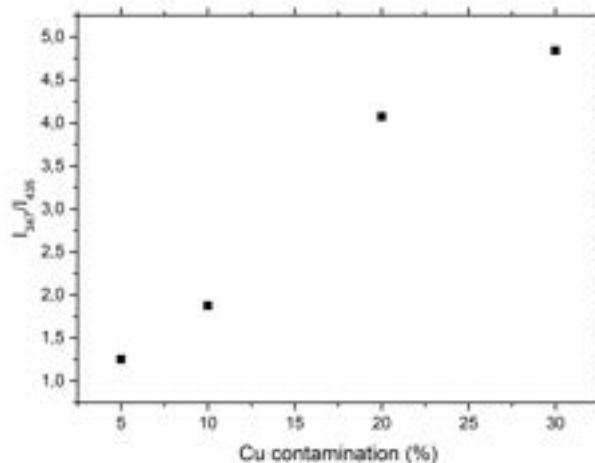
3.3. WPŁYW DOMIESZKI MIEDZI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 143

Tabela 3.15: Położenie pasm ZnO i CuO dla przygotowanych próbek

| Mody ZnO | | Mody CuO | |
|---------------|----------------------|----------|----------------------|
| mod | położenie | mod | położenie |
| $E_2^1-E_2^2$ | 435 cm^{-1} | A_g | 297 cm^{-1} |
| | | B_g | 347 cm^{-1} |
| | | B_g | 632 cm^{-1} |



Rysunek 3.63: Pasma ZnO i CuO zarejestrowane dla przygotowanych próbek.



Rysunek 3.64: Stosunek intensywności pasma charakterystycznego CuO (347 cm^{-1}) i ZnO (435 cm^{-1}) w funkcji stężenia Cu

temperatury. Zależność temperaturową przesunięć modów A_{1g} i B_g przybliżono do zależności liniowej:

$$\omega = \omega_0 + \gamma T \quad (3.10)$$

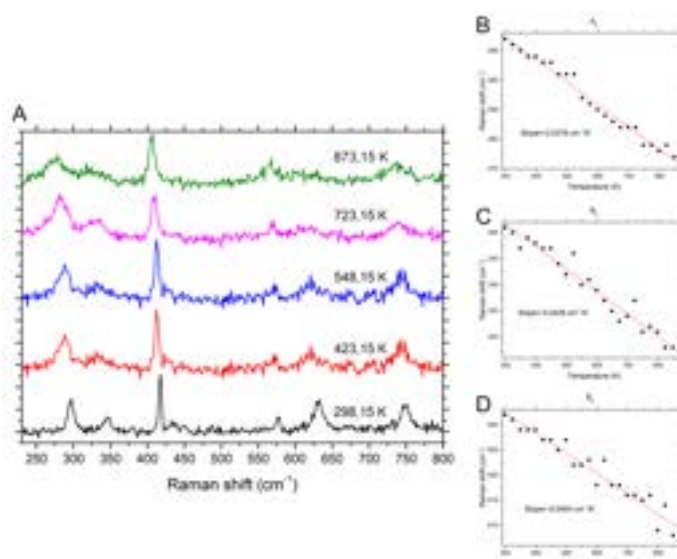
gdzie ω_0 jest ekstrapolowanym położeniem pików w temperaturze 0 K, natomiast γ stanowi nachylenie prostej [132]. Regresję liniową dopasowano z wykorzystaniem programu OriginLab 9.1. Przykładowe dopasowanie przedstawiono na Rysunku 3.65. Obliczone wartości współczynnika temperaturowego pierwszego rzędu i ekstrapolowane położenie pików przy 0 K przedstawiono w Tabeli 3.16. Jak można zaobserwować, mod A_g wykazuje mniej więcej taką samą pozycję przy 0 K dla wszystkich próbek. Z kolei największą wartość B_g przy około 645 cm^{-1} oszacowano dla próbki ZnO _ 5Cu, a najniższą dla próbki ZnO _ 30Cu ($643,5\text{ cm}^{-1}$). Położenie pików jest ściśle powiązane ze stężeniem Cu w próbkach i może być powiązane z wbudowaniem się Cu w strukturę krystaliczną ZnO. Cu ma nieco większy promień van der Waalsa niż Zn. W ten sposób sieć krystaliczna próbek o wyższym zanieczyszczeniu Cu może ulec rozszerzeniu. Ze względu na małą intensywność trudno zauważyć trend w przypadku pików w okolicach 355 cm^{-1} , jednak wyniki te zostały zawarte jako odniesienie. Warto zauważyć brak trendu w zależności od zawartości miedzi dla współczynników nachylenia, które są bezpośrednio związane z rozszerzalnością temperaturową materiałów.

3.3. WPLYW DOMIESZKI MIEDZI NA WLAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 145

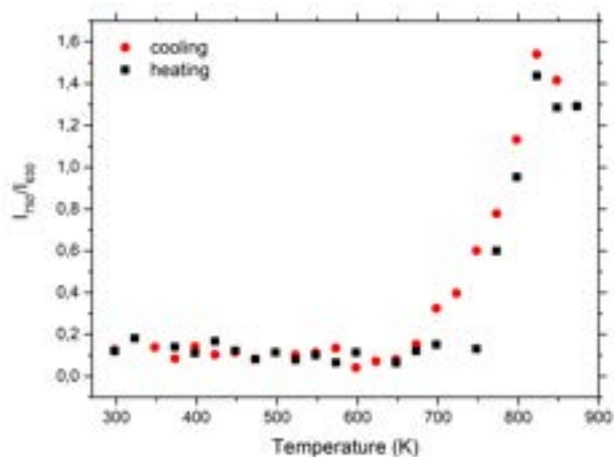
Tabela 3.16: Zmiana częstotliwości pasm charakterystycznych w temperaturze 0 K i parametru nachylenia prostej dla próbek ZnO:Cu

| Próbka | $\omega_{0(A_g)}$ (cm^{-1}) | $\gamma_{0(A_g)}$ (cm^{-1}/K) | $\omega_{0(B_g)}$ (cm^{-1}) | $\gamma_{0(B_g)}$ (cm^{-1}/K) | $\omega_{0(B_g)}$ (cm^{-1}) | $\gamma_{0(B_g)}$ (cm^{-1}/K) |
|------------|---|--|---|--|---|--|
| ZnO _ 5Cu | 308,43 $\pm 0,81$ | -0,0322 $\pm 0,0014$ | 358,51 $\pm 2,02$ | -0,0395 $\pm 0,0033$ | 645,86 $\pm 2,06$ | -0,0360 $\pm 0,0034$ |
| ZnO _ 10Cu | 308,43 $\pm 0,71$ | -0,0214 $\pm 0,0012$ | 351,74 $\pm 3,16$ | -0,0095 $\pm 0,0555$ | 645,43 $\pm 1,10$ | -0,0255 $\pm 0,0018$ |
| ZnO _ 20Cu | 308,63 $\pm 0,70$ | -0,0379 $\pm 0,0012$ | 359,37 $\pm 1,17$ | -0,0426 $\pm 0,0020$ | 644,51 $\pm 1,30$ | -0,0404 $\pm 0,0022$ |
| ZnO _ 30Cu | 308,62 $\pm 0,70$ | -0,0380 $\pm 0,0012$ | 355,91 $\pm 0,69$ | -0,0218 $\pm 0,0012$ | 643,50 $\pm 0,80$ | -0,0232 $\pm 0,0014$ |

Na Rysunku 3.66 przedstawiono stosunki intensywności pików przy 750 cm^{-1} (pasmo szafirowe) i 630 cm^{-1} (pasmo CuO). Korelację dla intensywności pasma A_g pod wpływem zmiennej temperatury, pola elektrycznego i ciśnienia zaobserwowano już wcześniej. Ravi i in. [256] zaobserwowali efekt poszerzenia piku A_g przy wygrzewaniu cienkiej warstwy. Słabnięcie pików CuO wraz ze spadkiem ciśnienia zaobserwowali również Jana i in. [257]. Mniejsza intensywność tego pasma, może być więc skorelowana z niższym naprężeniem w sieci krystalicznej z powodu rozszerzalności cieplnej. Nietypowe zachowanie może być związane również ze zmianą właściwości magnetycznych CuO, co zaobserwowali Yamada et al. – w ich pracy zanikanie modów CuO skorelowane zostało ze wzbudzeniem ładunku i zmniejszeniem spinów Cu^{2+} , powiązanych ze wzbudzeniem dziur z atomów tlenu do poziomów miedzi [258].



Rysunek 3.65: Porównanie widm Ramana w różnych temperaturach dla próbki ZnO _ 20Cu. B: Zależność lokalizacji pików A_g od temperatury, C: Zależność lokalizacji pików B_g od temperatury, D: Zależność lokalizacji pików B_g od temperatury

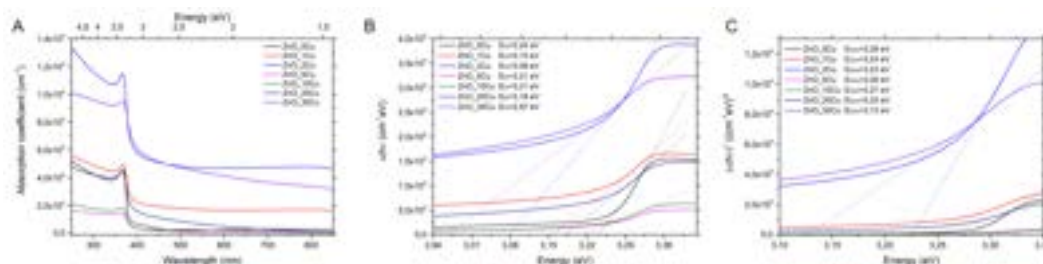


Rysunek 3.66: Stosunek natężeń pików przy 750 cm^{-1} (pasmo szafirowe) i 630 cm^{-1} (pasmo CuO) w odniesieniu do temperatury ogrzewania i chłodzenia

3.3.3 Spektroskopia UV-Vis

Wpływ Cu na pojawienie się dodatkowych stanów energetycznych może być zaobserwowany poprzez pomiary absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji. Widma absorpcji UV-Vis są przedstawione na Rysunku 3.67. Jak widać, widma dla wszystkich próbek posiadają podobny kształt, jednak różnią się mocno maksimum współczynnika absorpcji. Wszystkie zarejestrowane widma posiadają jeden, mocno intensywny pik z maksimum w przedziale (367-369 nm). Z uwagi na to, że próbki z średnią zawartością Cu (5-10%) pokazują nieznaczne przesunięcie maksimum ku czerwieni, dla wszystkich próbek wyznaczono optyczną przerwę energetyczną. Do jej wyznaczenia wykorzystano zmodyfikowaną metodę Tauca, którą opisano szerzej w podrozdziale 3.2.2. Wyznaczone zgodnie z opisem wartości oraz wyznaczoną przerwę energetyczną dla poszczególnych próbek zawarto w Tabeli 3.17.

Jak widać, próbka o najwyższej zawartości Cu wykazuje najniższą przerwę energetyczną. Zauważyć można trend spadku wartości E_g wraz ze wzrostem koncentracji Cu. Warto zwrócić jednak uwagę na próbki ZnO _ 1Cu, ZnO _ 2Cu i ZnO _ 5Cu, które nie wpisują się w ten trend. Co więcej, próbki te posiadają relatywnie wysoki współczynnik poszerzenia, który wynika z dużego nieuporządkowania struktury [121].



Rysunek 3.67: Pomiary i analiza pomiarów absorpcji: A. Współczynniki absorpcji wyznaczone dla próbek ZnO; B,C: Wykresy dla Tauca dla próbek ZnO (B: dla α^1 , C: dla α^2)

Pomiary fotoluminescencji zostały przeprowadzone przy wzbudzeniu światłem o długości fali $\lambda_1 = 310$ nm i $\lambda_2 = 350$ nm. Widma dla wszystkich próbek wykonane przy wzbudzeniu λ_1 przedstawiono na Rysunku 3.68.

Jak widać na Rysunku 3.68A, intensywność luminescencji poszczególnych próbek mocno zmienia się pod wpływem zmiany stężenia Cu, przy czym największą intensywność wykazuje próbka Zn _ 2Cu - intensywność fluorescencji rośnie wraz z zawartością miedzi do 2%, a następnie zmniejsza się przy

Tabela 3.17: Parametry dla zmodyfikowanego wykresu Tauca dla ZnO domieszkowanego Cu

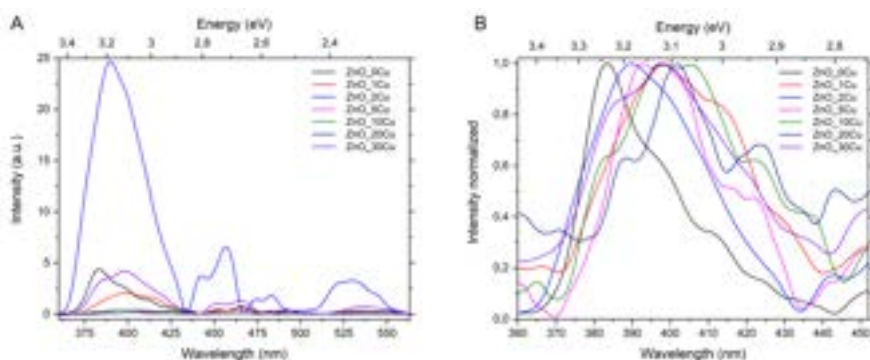
| Próbka | E_α | $E_{\alpha\alpha}$ | Γ (eV) | E_g (eV) |
|------------|------------|--------------------|---------------|------------|
| ZnO _ 0Cu | 3,24 | 3,28 | 0,04 | 3,311 |
| ZnO _ 1Cu | 3,15 | 3,24 | 0,09 | 3,31 |
| ZnO _ 2Cu | 3,08 | 3,23 | 0,15 | 3,348 |
| ZnO _ 5Cu | 3,21 | 3,26 | 0,05 | 3,300 |
| ZnO _ 10Cu | 3,21 | 3,27 | 0,06 | 3,317 |
| ZnO _ 20Cu | 3,18 | 3,25 | 0,07 | 3,305 |
| ZnO _ 30Cu | 2,97 | 3,13 | 0,16 | 3,256 |

większych stężeniach. Podobną obserwację mieli Wang i in. [259]. Przypisali oni zachowanie NBE niepromienistym procesom rekombinacji Augera związanym ze zdegenerowanymi elektronami. W procesie tym, elektron absorbuje energię uwolnioną poprzez rekombinację elektronów, a następnie rozprasza ją przez fonony [259].

Jak wiadomo, wysoka energia jonizacji atomów z grupy IB może być wykorzystana przy modyfikacji wielkości przerwy energetycznej. Niska energia tworzenia substytucyjnych pierwiastków z grupy-IB wskazuje, że nawet wysokie stężenia pierwiastków z grupy IB mogą zostać włączone do ZnO. W takim przypadku, pasmo defektowe może tworzyć się wewnątrz przerwy wzbronionej ZnO, zmniejszając ją. Duże sprzężenie p-d między orbitalem d atomu grupy IB i orbitalem p tlenu sugeruje również, że masa efektywna pasma defektu będzie niewielka, co może poprawić właściwości transportu nośników [104]. Zarejestrowane położenie maksimum piku może więc wskazywać na charakter domieszkowania Cu, który jest silnie związany z powstawaniem pasm wewnątrz E_g . Jak widać na rysunku 3.68B, próbki wykazują przesunięcie piku NBE wraz ze zwiększeniem koncentracji miedzi. Pik NBE próbki bez domieszki jest zlokalizowany przy 3,23 eV (384,15 nm). Ten sam pik przesuwa się w kierunku niższych energii, osiągając wartość 3,10 eV (400,25 nm). Wyjątkowo jednak próbka ZnO _ 1Cu wypada z trendu, mając maksymalną luminescencję przy wartości 3,12 eV. Tendencję przedstawiono na Rysunku 3.68.

Widma wszystkich próbek posiadają charakterystyczne piki w zakresie widzialnym, które mogą pochodzić zarówno od defektów rodzimych jak i domieszkowania Cu. W niedomieszkowanych próbkach, tu obok piku NBE, zauważyć można pasma przy 3,10 i 2,90 eV. Piki te mogą być związane, kolejno, z wakansami cynkowymi i cynkiem międzywęzłowym [260, 80]. Piki w dalszym zakresie (2,65-2,75) mogą być powiązane z zanieczyszczeniem węglowym wbudowanym jako defekt substytucyjny lub międzywęzłowy w sieć ZnO

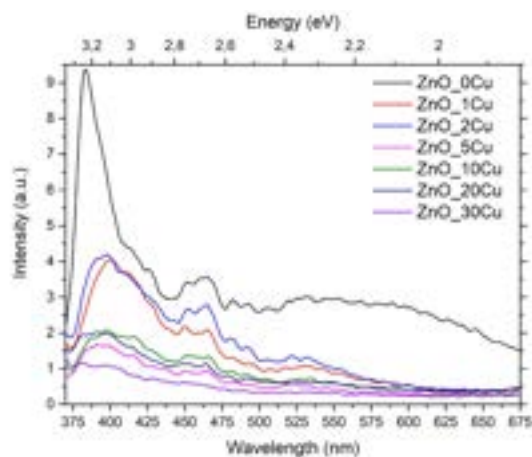
3.3. WPŁYW DOMIESZKI MIEDZI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 149



Rysunek 3.68: Pomiary fotoluminescencji zmierzone przy wzbudzeniu $\lambda_1 = 310$ nm A : uzyskane widmo, B: unormowane

[183]. W końcu, pasmo przy 2,25 eV może pochodzić z przejść na wakansach tlenowych.

Poza pasmami związanymi z defektami rodzimymi, próbki domieszkowane miedzią wykazują piki, które mogą pochodzić z wbudowania się miedzi. Próbki z zawartością 1, 5 i 10 % wg. miedzi posiadają pasmo w zakresie 2,8-2,95 eV. Pik ten może być powiązany z miedzią substytucyjną $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$, która tworzy płytki poziom akceptorowy. Defekt ten jest jednym z defektów odpowiedzialnych za zieloną luminescencję z linią zero-fononową przy 2,86 eV [261, 262]. Piki przy 2,3-2,5, które zarejestrowano dla próbek 2% i 30%, można również przypisać do akceptorów Cu_{Zn} [263]. W defektach tych dziura jest wzbudzana z rdzenia Cu^{2+} do sąsiedniego atomu O [153]. Niemniej jednak zielone pasmo luminescencji zlokalizowane przy $2,35 \pm 0,05$ eV może również pochodzić z wakansów cynkowych V_{Zn} . Co więcej, w próbkach z nadmiarem cynku maksimum zielonego pasma luminescencji zlokalizowanego przy $2,53 \pm 0,05$ eV można przypisać wakansom tlenowym [264]. Z uwagi na to, że dłuższe długości fali mogą powodować rekombinacje na defektach związanych z Cu, analogiczne pomiary przeprowadzono przy długości fali wzbudzenia 350 nm. Jak widać na Rysunku 3.69, wraz ze wzrostem koncentracji miedzi w próbkach, zauważyć można spadek intensywności i poszerzenie się najbardziej intensywnego piku pochodzącego od ZnO. Pik o maksimum w okolicach 378 nm oraz emisja na głębszych poziomach to typowe pasma związane z przejściami w pobliżu krawędzi pasm ZnO (NBE) oraz defektami tlenowymi [262, 259]. Próbki z zawartością Cu wykazują przesunięcie ku czerwieni maksimum tych pików, co całkowicie nie zgadza się z obserwacjami Wanga i in. [259], którzy zaobserwowali wzrost piku NBE wraz z zanieczyszczeniem Cu. Kolejny pik pochodzący od ZnO jest zlokalizowany pomiędzy 2,65-2,69



Rysunek 3.69: Pomiary fotoluminescencji zmierzone przy wzbudzeniu $\lambda_2=350$ nm

eV. Pasma można przypisać przejściu między Zn_i a V_{Zn} [88]. Szeroki pik z maksimum przy 2,25-2,3 eV może być skorelowany z międzywęzłowym tlenem w sieci stopu [88]. Cu wbudowane w sieć ZnO powoduje luminescencję o energii 2,75-2,8 eV. Pik był już przypisany do rekombinacji na poziomie Cu_{Zn} .

3.3.4 Dyskusja i podsumowanie

W powyższych badaniach skupiono się na analizie warstw ZnO domieszkowanych miedzią, która, z uwagi na podobny promień jonowy oraz potencjał w domieszkowaniu typu p, jest często dobieraną domieszką. Wyniki, które zostały osiągnięte w przeprowadzonej analizie odbiegają nieco od przewidywań. W związku z tym, porównano je do doniesień literaturowych, które, podobnie jak badania przeprowadzone przez nas, nie dają jasnego trendu w analizowanych właściwościach.

Pierwszą część badań stanowiła analiza XRD, w której poza fazami związanymi z podłożem, subfazą między podłożem a ZnO i ZnO o strukturze wurcytu, zauważono pojawienie się pików od dodatkowych faz – metastabilnego, kubicznego ZnO oraz CuO. Kubiczna struktura ZnO w przypadku próbek domieszkowanych miedzią została zauważona również przez Sharma i in. [265]. Pojawienie się fazy metastabilnej zostało powiązane przez Chichvarina i in., z dyfuzją atomów metalu do warstwy i jednoczesnym zarodkowaniem na podłożu kubicznym [254]. W związku z tym podejrzewa się, że mechanizmem tworzenia się struktury kubicznej w warstwie było wbudowanie się

3.3. WPLYW DOMIESZKI MIEDZI NA WLAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 151

atomów Cu w strukturę ZnO oraz zarodkowanie na fazie spinelowej tworzonej pod wpływem dyfuzji Zn do Al_2O_3 . Faza kubiczna może mieć wpływ na analizowane właściwości optyczne warstw – w przypadku warstw, dla których zarejestrowano fazę kubiczną, pojawiły się dodatkowe pasma PL tuż obok pikku odpowiadającego NBE o energii nieznacznie niższej – zarówno pojawienie się pikku o maksimum w zakresie 3,18-3,27 eV tuż poniżej maksimum typowego dla ZnO o strukturze wurcytu, jak i wyraźny podział najbardziej intensywnego pasma mogą wynikać z pojawienia się fazy kubicznej [266, 267, 250].

W dyfraktogramach wraz ze wzrostem koncentracji jonów Cu w strukturze, zauważono wzrost pików związanych z fazą CuO. Jednocześnie nie zauważono trendu w zmianie parametrów sieciowych wraz ze wzrostem stężenia domieszki, podobnie, jak było w przypadku Sokovnina i in. [241]. Warto zauważyć jednak, iż w przypadku pracy Joshi i in., parametr c/a spadał wraz ze wzrostem domieszki, jednak ich analiza przeprowadzona została wyłącznie dla próbki o mniejszym stężeniu Cu [268].

W pomiarach ramanowskich dla próbek o wyższej zawartości miedzi zarejestrowano przede wszystkim pasma od CuO, w porównaniu do innych badań [260], w których zarejestrowany został głównie sygnał od ZnO. Warto zauważyć jednak, iż podobnie jak w [260], wraz ze wzrostem stężenia Cu, rośnie stosunek pasm CuO/ZnO. Wraz ze wzrostem temperatury zauważyć można przesunięcie modów CuO ku niebieskiemu. Zmiana temperatury wiąże się ze zmianą odległości międzyatomowych pomiędzy Cu-O [260] oraz wzrostem stałej a związanej ze wzrostem ciśnienia proporcjonalnym do wzrostu temperatury [269]. Zauważono również słabnięcie intensywności względnej pasma A_g pod wpływem wzrostu temperatury. Jak wspomniano wcześniej, zanik pików CuO wraz ze spadkiem ciśnienia zaobserwowali również Jana i in. [257] i powiązali je z niższym naprężeniem w sieci krystalicznej z powodu rozszerzalności cieplnej. Zmiana ta może być jednak powiązana również ze zmianą właściwości magnetycznych CuO, co zaobserwowali Yamada i in. [258].

W przypadku przeprowadzonych przez nas pomiarów optycznej E_g , wartość ta zmieniała się wraz ze wzrostem stężenia Cu oraz była najmniejsza dla próbek o największej zawartości miedzi. Zmiana ta nie wiązała się z jakimkolwiek trendem. W większości doniesień literaturowych przerwa energetyczna przesuwana się wraz ze wzrostem stężenia miedzi w stronę energii niższych [268, 270], jednak zależność eksperymentalna nie jest liniowa. Brak zależności E_g od koncentracji miedzi zauważyli z kolei Nurfani [271] i Hendri [272], którzy brak jasnego trendu powiązali ze zmianą wielkości krystalitów, na którą wpływ ma stężenie azotanu miedzi w roztworze, który go zakwasza, w związ-

ku z czym może zmieniać dynamikę tworzenia wiązań w krystalitach. Obecność Cu w strukturze zmieniła również właściwości luminescencyjne próbek. W widmach zarejestrowanych dla próbek domieszkowanych pojawiły się pasma przesunięte względem NBE ku czerwieni, co jest powiązane z przejściami na $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ [273, 242]. Pojawiło się też świecenie w zakresie zielonym, za które odpowiedzialne są przejścia na Cu_{Zn} czy $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{V}_0$ [261]. Warto zauważyć, że w porównaniu do badań wcześniejszych [262, 274], świecenie w zakresie tym nie jest dominujące dla próbek.

Podsumowując, domieszkowanie wpłynęło znacząco na zmiany strukturalne próbek, przy czym, zgodnie z pomiarami fotoluminescencji, miedź w zależności od swojego stężenia mogła wbudować się w sieć krystaliczną na wiele sposobów oraz tworzyć kompleksy z defektami rodzimymi. Zauważalny był również wpływ miedzi na optyczną E_g , przy czym wpływ ten może być zaburzony poprzez zmiany ziarnistości warstw pod wpływem zmian pH.

Rozdział 4

Podsumowanie

Prezentowana rozprawa doktorska była poświęcona wytwarzaniu i charakteryzacji warstw ZnO z wykorzystaniem syntezy zol-żel oraz porównaniu właściwości tych warstw do kryształów objętościowych. W ramach pracy przedstawiono również możliwości domieszkowania warstw zol-żel miedzią.

W początkowych rozdziałach opisano właściwości ZnO jako materiału do zastosowań w elektronice. Materiał opisano zarówno pod kątem przynależności do grupy półprzewodników o szerokiej przerwie energetycznej, jak i skupiono się na właściwościach i możliwościach wykorzystania ZnO zarówno w formie kryształów objętościowych, jak i warstw i nanostruktur. Poruszono w nich również metody wytworzenia analizowanych materiałów oraz opisano metody ich charakteryzacji.

Część badawcza pracy podzielona została na trzy podrozdziały. Pierwszy z podrozdziałów skupiał się na analizie właściwości kryształów objętościowych, które zostały wyhodowane z wykorzystaniem metody Bridgmana. Metoda ta polega na stopniowym schładzaniu wcześniej stopionej masy krystalizowanego materiału z wykorzystaniem ruchomego gradientu temperatury. Zgodnie z analizą rentgenograficzną, materiał charakteryzował się strukturą wurcytu o silnym zorientowaniu względem płaszczyzny [0001]. Kryształy charakteryzowały się wyższym niż w przypadku kryształów hodowanych metodą hydrotermalną parametrem c/a , a ich widma ramanowskie wykazywały pojawienie się modów B_1 , które w przypadku idealnej struktury krystalicznej są nieaktywne ramanowsko. Pasma te mogą być jednak indukowane w strukturach o pewnej niedoskonałości sieci – na pojawienie się pasma wpływ mogą mieć zarówno substancje reszkowe pochodzące z zanieczyszczeń produkcyjnych, jak i defekty natywne. Kryształy charakteryzują się niskim czasem życia fononów, co wskazuje na możliwość wykorzystania materiału w ultra-

szybkich układach elektronicznych (fonony o dłuższym czasie życia wpływają na wydłużenie procesów relaksacji [275]). Materiał posiada relatywnie wąską, jak na ZnO, przerwę energetyczną, wynoszącą około 3,1 eV, przy czym na zarejestrowaną krzywą absorpcji wpływ mogą mieć również przejścia na kompleksach $V_{Zn}-V_O$ i związanym z nimi zjonizowanym Zn_i , których wpływ zauważono również w badaniach fotoluminescencji.

Kolejny podrozdział traktował o niedomieszkowanych warstwach wytwarzanych metodą zol-żel. W tej części skupiono się na wpływie poszczególnych elementów syntezy na właściwości otrzymanych warstw. W związku z tym, podzielono ją na partie związane z doбором substratów reakcji oraz na wpływie temperatury na warstwy wytwarzane na podłożach amorficznych (szkło) i krystalicznych (szafir). W akapicie związanym z doбором prekursora reakcji, skupiono się na doborze reagentu, który byłby korzystny zarówno ekonomicznie, jak i nie tworzył niepożądanych produktów reakcji, które z uwagi na swój charakter, byłyby trudne do usunięcia. Decyzję odnośnie prekursora podjęto na podstawie danych literaturowych, zgodnie z którymi substancją, która najbardziej sprawdziłaby się zarówno pod kątem domniemanej czystości warstwy, jak i wpływu na przebieg reakcji kondensacji była organiczna sól cynku – octan cynku.

Kolejną część analizy stanowił wybór odpowiedniego rozpuszczalnika. W doborze tym kierowano się porównaniem warstw wyhodowanych z roztworu opartego na etanolu i 2-metoksyetanolu, dla których czas formowania wiązań wynosi kolejno 48 i 72 h. Rozpuszczalnik wybrano również w oparciu o punkt wrzenia (wyższy punkt wrzenia umożliwia uzyskanie bardziej jednolitej struktury) oraz pod kątem napięcia powierzchniowego między nim a podłożem szklanym. Próbkę opartą o 2-metoksyetanol charakteryzowały się widmem o większej ilości ostrych pasm charakterystycznych w porównaniu do widma próbki opartej o etanol. Co więcej, zmiana rozpuszczalnika spowodowała przesunięcie pasm charakterystycznych w widmie absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji, gdzie próbka wyhodowana w oparciu o 2-metoksyetanol wykazuje przesunięcie maksimów obu pików charakterystycznych ku niebieskiemu.

W przypadku dodatków stabilizujących, porównano wpływ dwóch najczęściej wykorzystywanych aminoalkoholi – monoetanolaminy i dietanolaminy na właściwości strukturalne i optyczne próbek. W celu porównania właściwości, próbki wytworzono na trzech różnych podłożach – Al_2O_3 , Si i SiO_2 oraz wykorzystano roztwory o dwóch różnych stężeniach stabilizatora. Próbka wytworzona na bazie MEA charakteryzowała się bardziej zbitymi, frak-

talnymi strukturami oraz bardziej uporządkowaną strukturą. Dla odmiany, DEA skutkowała pojawieniem się faz oraz modów wibracyjnych związanych z lokalnymi zanieczyszczeniami. Pozwala to wnioskować, że DEA potrzebuje wysokich temperatur aby w pełni przejść proces dekompozycji substratów reakcji. Próbki oparte o MEA charakteryzowały się pasmami charakterystycznymi absorpcji UV-Vis i luminescencji przesuniętymi w stronę energii niższych względem DEA.

Kolejny krok stanowiło przeanalizowanie wpływu temperatury na próbki wyhodowane na podłożu amorficznym (szkło). Próbki wyhodowano z roztworu opartego o DEA i 2-metoksyetanol. Badanie miało na celu sprawdzenie wpływu rekrytalizacji warstwy na strukturę warstw oraz wbudowanie się nieintencjonalnych domieszek. Próbki wygrzewane były w przedziale temperatur 230-700 °C, co stanowiło maksymalną temperaturę przed przekroczeniem temperatury płynięcia szkła. Próbki wygrzewane porównano również ze strukturą niewygrzewaną, dla której zaobserwowano silne pasma ramanowskie związane z substancjami organicznymi zolu i utworzonymi kompleksami cynk-dietanoloamina. Próbki wygrzane w 230 °C i 300 °C wykazywały silnie amorficzną strukturę (XRD i Raman) oraz silną luminescencję w obszarze widzialnym obu próbek, która mogła wynikać z V_{Zn} , jak i przejść typowych dla chelatów aminowo-cynkowych. Próbka 2h _ 230C wykazywała bardzo wysoką zawartość C i N oraz wysoką zawartość metalicznego cynku. Na powierzchni próbki pojawiły się też kompleksy tlenku węgla i grup M-OH. W przypadku próbki wyżarzanej w 400 °C zaobserwowano stosunkowo wysoką zawartość Zn a badania XPS i XRD wskazały pojawienie się V_O . Zawartość tlenu w próbkach wzrastała wraz ze wzrostem temperatury. Wyższa zawartość tlenu miała istotny wpływ na właściwości strukturalne i spektralne próbek, w których wakanse tlenowe były wypełnione. Ponadto utlenianie próbek w wysokiej temperaturze spowodowało pojawienie się wakansów cynkowych.

Wpływ wygrzewania w wyższych temperaturach niż 700 °C zaobserwowano podczas badań struktur wytwarzanych na podłożu krystalicznym (Al_2O_3). Analizowane próbki były stosunkowo grube, co pozwoliło na obserwację dyfuzji atomów pomiędzy podłożem a warstwą pod wpływem temperatury wygrzewania (silny wpływ dyfuzji oraz tworzenie się dodatkowej fazy spinelowej zauważono dla temperatury ok. 1000 °C). Zgodnie z pomiarami fotoluminescencji i absorpcji oraz analizą zmiany parametru c/a , zauważono mechanizm podstawienia się tlenu w miejsce Zn wraz z temperaturą wygrzewania. Biorąc pod uwagę wnioski z pomiarów nad wygrzewaniem warstw na szkle oraz na szafirze, zauważyć można mechanizm ewolucji defektów wraz z temperaturą wygrzewania. Dla temperatur w okolicach 400 °C wygrzewanie powoduje

pojawienie się wakansów tlenowych, które wraz z podnoszeniem się temperatury utleniają się. Utlenianie próbek w wysokiej temperaturze prowadzi do pojawienia się wakansów cynkowych, które po przekroczeniu pewnej temperatury wygrzewania w atmosferze bogatej w tlen wypełniają się substytucyjnymi atomami tlenu.

Ostatnią część badań stanowiła analiza wpływu dodatku miedzi na właściwości strukturalne i spektralne warstw. Miedź z uwagi na podobny promień jonowy oraz potencjał w domieszkowaniu typu p, jest często dobieraną domieszką dla warstw ZnO.

Pierwszą część badań stanowiła analiza XRD, w której poza fazami związanymi z podłożem, subfazą między podłożem a ZnO i ZnO o strukturze wurcytu, zauważono pojawienie się pików od dodatkowych faz – metastabilnego, kubicznego ZnO oraz CuO. Jednocześnie nie zauważono trendu w zmianie parametrów sieciowych wraz ze wzrostem stężenia domieszki. W przypadku badań ramanowskich przeanalizowano zarówno wpływ miedzi na strukturę, jak i wpływ wygrzewania na zmiany spektralne. W przypadku przeprowadzonych przez nas pomiarów optycznej E_g , wartość ta zmieniała się wraz ze wzrostem stężenia Cu oraz była najmniejsza dla próbek o największej zawartości miedzi. Zmiana ta nie wiązała się z jakimkolwiek trendem. Obecność Cu w strukturze zmieniła również właściwości luminescencyjne próbek. W widmach zarejestrowanych dla próbek domieszkowanych pojawiły się pasma przesunięte względem NBE ku czerwieni, co jest powiązane z przejściami na $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$. Pojawiło się też świecenie z zakresie zielonym, za które odpowiedzialne są przejścia na Cu_{Zn} czy $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{V}_\text{O}$.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy otrzymane zostały po raz pierwszy lub równoległe z rezultatami opublikowanymi przez inne grupy badawcze. Świadczy to zainteresowaniu świata naukowego poruszonymi w pracy problemami, jak też i o dużym zainteresowaniu tematyki będącej przedmiotem rozprawy.

Największe osiągnięcia pracy doktorskiej i ich potencjalny wpływ na rozwój optoelektroniki:

1. Analiza kryształu ZnO hodowanego metodą Bridgmana pod kątem parametrów strukturalnych. Zaobserwowanie modów indukowanych na niedoskonałościach sieci - defekty mogą mieć wpływ na możliwości wykorzystania kryształów w optoelektronice. Wyznaczenie czasu życia fononów, które mają wpływy na procesy luminescencyjne - krótkie czasy życia fononów wska-

zują na możliwości aplikacyjne w ultra-szybkich układach elektronicznych. Wyznaczenie optycznej przerwy energetycznej oraz określenie luminescencji w zakresie niebieskim i zielonym pod kątem budowy urządzeń emitujących światło.

2. Opracowanie najbardziej optymalnego procesu wytwarzania warstw metodą zol-żel z szczególnym uwzględnieniem doboru rozpuszczalnika i stabilizatora pod kątem jak najlepszych właściwości spektralnych.

3. Analiza przejść fazowych oraz dynamiki zmian defektów sieci krystalicznej warstw zol-żel pod wpływem wygrzewania w określonym przedziale czasu i temperaturze pod kątem ich wpływu na zachodzące procesy luminescencyjne mogące zachodzić w diodach LED i laserowych.

4. Zaobserwowanie pojawienia się subfazy pomiędzy podłożem szafirowym a warstwą zol-żel, co może mieć wpływ na procesy produkcyjne urządzeń optoelektronicznych.

5. Analiza wpływu miedzi na właściwości spektralne ZnO. Domieszkowanie pod kątem uzyskania przewodnictwa typu p, niezbędnego do uzyskania diody.

Bibliografia

- [1] Laszlo B. Kish. End of Moore's law: Thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 305(3-4):144–149, 2002.
- [2] Ethan Mollick. Establishing Moore's Law. *IEEE Computer Society*, pages 62–75, 2006.
- [3] Oferta AMD Ryzen 9 5980HX. <https://www.amd.com/en/products/apu/amd-ryzen-9-5980hx>, 2021. [Online; accessed 10.04.2021].
- [4] B Y James R Powell and Moore S L Aw. The Quantum Limit to. 96:1247–1248, 2008.
- [5] Jose Millan, Philippe Godignon, Xavier Perpina, Amador Perez-Tomas, and Jose Rebollo. A survey of wide bandgap power semiconductor devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 29(5):2155–2163, 2014.
- [6] Fabrizio Roccaforte, Patrick Fiorenza, Giuseppe Greco, Raffaella Lo Nigro, Filippo Giannazzo, Ferdinando Iucolano, and Mario Saggio. Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices. *Microelectronic Engineering*, 187-188:66–77, 2018.
- [7] Philip Neudeck, Robert Okojie, and Liang-Yu Chen. High-Temperature Electronics—A Role for Wide Bandgap Semiconductors? *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, 90(6):1065–1068, 2002.
- [8] Haiwei Jin, Li Qin, Lan Zhang, Xinlin Zeng, and Rui Yang. Review of wide band-gap semiconductors technology. *MATEC Web of Conferences*, 40:1–5, 2016.

- [9] Munho Kim, Jung Hun Seo, Uttam Singisetti, and Zhenqiang Ma. Recent advances in free-standing single crystalline wide band-gap semiconductors and their applications: GaN, SiC, ZnO, β -Ga₂O₃, and diamond. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(33):8338–8354, 2017.
- [10] V. S. Vavilov. Physics and applications of wide bandgap semiconductors. *Physics-Uspekhi*, 37(3):269–277, 1994.
- [11] Kiyoshi Takahashi, Akihiko Yoshikawa, and Adarsh Sandhu. *Wide bandgap semiconductors*, volume 10. 2007.
- [12] Minoru Isshiki and Jifeng Wang. Wide-Bandgap II-VI Semiconductors: Growth and Properties. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials pp 1-1*, pages 1–21. Springer, 2017.
- [13] Chris G. Van de Walle. *Wide-band-gap Semiconductors Proceedings of the Seventh Trieste*. ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, 1993.
- [14] Jerry L. Hudgins, Grigory S. Simin, Enrico Santi, and M. Asif Khan. An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 18(3):907–914, 2003.
- [15] Aron Walsh, John Buckeridge, C. Richard A. Catlow, Adam J. Jackson, Thomas W. Keal, Martina Miskufova, Paul Sherwood, Stephen A. Shevlin, Mathew B. Watkins, Scott M. Woodley, and Alexey A. Sokol. Limits to doping of wide band gap semiconductors. *Chemistry of Materials*, 25(15):2924–2926, 2013.
- [16] D. B. Laks, C. G. Van De Walle, G. F. Neumark, and S. T. Pantelides. Role of native defects in wide-band-gap semiconductors. *Physical Review Letters*, 66(5):648–651, 1991.
- [17] S. J. Pearton. *Wide bandgap semiconductors : growth, processing and applications*. NOYES PUBLICATIONS, 2000.
- [18] Mi Li, Hong Deng, Min Wei, Wenwen Qiu, Jianqiang Yao, Xueran Deng, Qiulei Gao, Jitian Jiang, and Guangjun Wen. The recent advances of research on memristor and memristive characteristic devices. *Advanced Materials Research*, 685:201–206, 2013.
- [19] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, and L. A. Boatner. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *Journal of Applied Physics*, 93(1):1–13, 2003.

- [20] J. Millan, P. Godignon, and A. Perez-Tomas. Wide Band Gap Semiconductor Devices for Power Electronics. *Automatika – Journal for Control, Measurement, Electronics, Computing and Communications*, 53(2):107–116, 2012.
- [21] Heena Jain, Sapna Rajawat, and Puja Agrawal. *Comparison of wide band gap semiconductors for power electronics applications*. 2008.
- [22] E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Pimentel, P. Barquinha, G. Gonçalves, L. Pereira, I. Ferreira, and R. Martins. Zinc oxide, a multifunctional material: From material to device applications. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 96(1):197–205, 2009.
- [23] Amir Moezzi, Andrew M. McDonagh, and Michael B. Cortie. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186:1–22, 2012.
- [24] Claus F. Klingshirn, Bruno K. Meyer, Andreas Waag, and Axel HoffmannJean. *Zinc Oxide*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [25] Sidra Sabir, Muhammad Arshad, and Sunbal Khalil Chaudhari. Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: Synthesis and applications. *Scientific World Journal*, 2014, 2014.
- [26] Jinhuan Jiang, Jiang Pi, and Jiye Cai. The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications[1] J. Jiang, J. Pi, and J. Cai, “The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications,” vol. 2018, 2018. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018:18, 2018.
- [27] Bhawana Jain, Ayesha Hashmi, Sunita Sanwaria, Ajaya K. Singh, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Ambrish Singh. Zinc oxide nanoparticle incorporated on graphene oxide: an efficient and stable photocatalyst for water treatment through the Fenton process. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 3(2):231–242, 2020.
- [28] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(25), 2004.
- [29] S. Roy and S. Basu. Improved zinc oxide film for gas sensor applications. *Bulletin of Materials Science*, 25(6):513–515, 2002.
- [30] Yoon Bong Hahn. Zinc oxide nanostructures and their applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(9):1797–1813, 2011.

- [31] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, and B. Sahraoui. Transparent amorphous zinc oxide thin films for NLO applications. *Optical Materials*, 37(C):327–337, 2014.
- [32] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, and H. Nyakoty. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon*, 3(4):e00285, 2017.
- [33] Sossina M. Haile, David W. Johnson, Gary H. Wiseman, and H. Kent Bowen. Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10):2004–2008, 1989.
- [34] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8 edition, 2004.
- [35] Frédéric Decremps, Julio Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, Jean Claude Chervin, and Alain Polian. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(9):921011–921014, 2002.
- [36] L. Martínez-Pérez, N. Muñoz-Aguirre, S. Muñoz-Aguirre, and O. Zelaya-Angel. Nanometric structures of highly oriented zinc blende ZnO thin films. *Materials Letters*, 139:63–65, 2015.
- [37] Hua Zhou, Lijun Wu, Hui Qiong Wang, Jin Cheng Zheng, Lihua Zhang, Kim Kisslinger, Yaping Li, Zhiqiang Wang, Hao Cheng, Shanming Ke, Yu Li, Junyong Kang, and Yimei Zhu. Interfaces between hexagonal and cubic oxides and their structure alternatives. *Nature Communications*, 8(1):1–8, 2017.
- [38] S.C. Abrahams and J.L. Bernstein. Re-measurement of the Structure of Hexagonal ZnO. *Acta Cryst.*, B25:1233–1236, 1969.
- [39] C.W. Bunn. The lattice-dimensions of zinc oxide. *Proceedings of the Physical Society*, 47:835–838, 1935.
- [40] Michal A. Borysiewicz. ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 9(10), 2019.
- [41] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(25):829–858, 2004.

- [42] Wolfgang H. Hirschwald. Zinc Oxide: An Outstanding Example of a Binary Compound Semiconductor. *Accounts of Chemical Research*, 18(8):228–234, 1985.
- [43] M. Kunat, St Gil Girol, Th Becker, U. Burghaus, and Ch Wöll. Stability of the polar surfaces of ZnO: A reinvestigation using He-atom scattering. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(8):1–3, 2002.
- [44] T. Sekiguchi, K. Haga, and K. Inaba. ZnO films grown under the oxygen-rich condition. *Journal of Crystal Growth*, 214:68–71, 2000.
- [45] Xiaowei W. Sun, Zijiang J. Liu, Qifeng F. Chen, Yandong D. Chu, and Chengwei W. Wang. Thermal expansivity and bulk modulus of ZnO with NaCl-type cubic structure at high pressures and temperatures. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 360(2):362–366, 2006.
- [46] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, F. Datchi, J. P. Itié, A. Polian, F. Baudet, and J. Z. Jiang. Trapping of cubic ZnO nanocrystallites at ambient conditions. *Applied Physics Letters*, 81(25):4820–4822, 2003.
- [47] David Mora-Fonz and Alexander L. Shluger. Making amorphous ZnO: Theoretical predictions of its structure and stability. *Physical Review B*, 99(1):1–11, 2019.
- [48] Jebreel M. Khoshman and Martin E. Kordesch. Optical constants and band edge of amorphous zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, 515(18):7393–7399, 2007.
- [49] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69(9):1–14, 2004.
- [50] Katarzyna Gas. *Właściwości strukturalne , optyczne i dynamiczne sieci monokryształów ZnO i nanodrutów typu rdzeń-powłoka na bazie ZnTe* Katarzyna Gas. PhD thesis, 2013.
- [51] J. Serrano, F. J. Manjón, A. H. Romero, A. Ivanov, M. Cardona, R. Lauck, A. Bosak, and M. Krisch. Phonon dispersion relations of zinc oxide: Inelastic neutron scattering and ab initio calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(17):1–6, 2010.

- [52] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, and B. Monemar. Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 93(1):126–133, 2003.
- [53] T C Damen, S P S Porto, and B Tell. Raman Effect in Zinc Oxide. *J. Phys. Chem. Solids Mitra and J. I. Bryant, Bull. Am. Phys. Soc*, 142(10):1085–333, 1966.
- [54] E. F. Venger, A. V. Melnichuk, L. Yu Melnichuk, and Yu A. Pasechnik. Anisotropy of the ZnO single crystal reflectivity in the region of residual rays. *Physica Status Solidi (B)*, 188(2):823–831, 1995.
- [55] A. Zaoui and W. Sekkal. Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(17):1–6, 2002.
- [56] Masamichi Tsuboi and Akiyoshi Wada. Optically active lattice vibrations in wurtzite-type crystals of zinc oxide and cadmium sulfide. *The Journal of Chemical Physics*, 48(6):2615–2618, 1968.
- [57] R Loudon. The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, 13(52):423–482, 1964.
- [58] H. Souissi, S. Jabri, A. Souissi, G. Amiri, P. Gemeiner, A. Lusson, P. Galtier, B. Dkhil, V. Sallet, M. Oueslati, and A. Meftah. Activation of B1 silent Raman modes and its potential origin as source for phonon-assisted replicas in photoluminescence response in N-doped ZnO nanowires. *Journal of Applied Physics*, 123(2), 2018.
- [59] George B. Wright. *Light scattering spectra of solids*. Springer Science, 1967.
- [60] M. Tzolov, N. Tzenov, D. Dimova-Malinovska, M. Kalitzova, C. Pizzuto, G. Vitali, G. Zollo, and I. Ivanov. Modification of the structure of ZnO:Al films by control of the plasma parameters. *Thin Solid Films*, 396(1-2):276–281, 2001.
- [61] P. S. Sokolov, A. N. Baranov, A. M.T. Bell, and V. L. Solozhenko. Low-temperature thermal expansion of rock-salt ZnO. *Solid State Communications*, 177:65–67, 2014.

- [62] Haozhe Liu, John S. Tse, and Ho Kwang Mao. Stability of rocksalt phase of zinc oxide under strong compression: Synchrotron x-ray diffraction experiments and first-principles calculation studies. *Journal of Applied Physics*, 100(9), 2006.
- [63] Kwangsik Jeong, Seungjong Park, Dambi Park, Min Ahn, Jeonghwa Han, Wonjun Yang, Hong Sik Jeong, and Mann Ho Cho. Evolution of crystal structures in GeTe during phase transition. *Scientific Reports*, 7(1):1–12, 2017.
- [64] Tablice krystalograficzne i charakterów. <https://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs//nph-sam>, 2021. [Online; accessed 10.07.2021].
- [65] Salah Eddine Boulfefel and Stefano Leoni. Competing intermediates in the pressure-induced wurtzite to rocksalt phase transition in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(12):1–7, 2008.
- [66] V. Val Sobolev. Fundamental optical spectra of zinc oxide. *Inorganic Materials*, 39(10):1048–1051, 2003.
- [67] H. I. Berrezoug, A. E. Merad, A. Zerga, and Z. Sari Hassoun. Ab-initio calculations of structural, electronic, and dielectric properties of ZnO. *2014 North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems, NAWDMPV 2014*, 2014.
- [68] Z. Charifi, H. Baaziz, and Ali Hussain Reshak. Ab-initio investigation of structural, electronic and optical properties for three phases of ZnO compound. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 244(9):3154–3167, 2007.
- [69] Robert Laskowski and Niels Egede Christensen. Ab initio calculation of excitons in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(4):1–7, 2006.
- [70] Matthew D. McCluskey. Point Defects in ZnO. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 91, pages 279–313. Elsevier Inc., 1 edition, 2015.
- [71] A. Segura, J. A. Sans, F. J. Manjón, A. Muñoz, and M. J. Herrera-Cabrera. Optical properties and electronic structure of rock-salt ZnO under pressure. *Applied Physics Letters*, 83(2):278–280, 2003.

- [72] Xin Yu Zhang, Zhou Wen Chen, Yan Peng Qi, Yan Feng, Liang Zhao, Li Qi, Ming Zhen Ma, Ri Ping Liu, and Wen Kui Wang. Ab initio comparative study of zincblende and wurtzite ZnO. *Chinese Physics Letters*, 24(4):1032–1034, 2007.
- [73] S. Zh Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and B. G. Svensson. Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A density functional study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(15):1–14, 2007.
- [74] B K Meyer, H Alves, D M Hofmann, W Kriegseis, D Forster, F Bertram, J Christen, A Hoffmann, M Straßburg, M Dworzak, U Haboek, and A V Rodina. Bound exciton and donor – acceptor pair recombinations in ZnO. 260(2):231–260, 2004.
- [75] F. A. Kröger and H. J. Vink. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, 3(C):307–435, 1956.
- [76] Paul Erhart, Andreas Klein, and Karsten Albe. First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(8):1–7, 2005.
- [77] Anderson Janotti and Chris G. Van De Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):1–29, 2009.
- [78] Sol E. Harrison. Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures. *Physical Review*, 93(1):52–62, 1954.
- [79] Amaresh Das, Gangadhar Das, Debdulal Kabiraj, and Durga Basak. High conductivity along with high visible light transparency in Al implanted sol-gel ZnO thin film with an elevated figure of merit value as a transparent conducting layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 835:155221, 2020.
- [80] J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, and K. V. Rao. P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. *Progress in Materials Science*, 58(6):874–985, 2013.
- [81] Anderson Janotti and Chris G Van De Walle. Native point defects in ZnO. (April):1–22, 2007.

- [82] A F Kohan, G Ceder, D Morgan, and Chris G Van De Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. 61(22):19–27, 2000.
- [83] P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk. Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Optics and Spectroscopy*, 111(5):776–785, 2011.
- [84] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai. Fine structure on the green band in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 89(11 I):6189–6191, 2001.
- [85] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied Physics Letters*, 68(September 1995):403, 1995.
- [86] Anderson Janotti and Chris G. Van De Walle. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(12):1–3, 2005.
- [87] Peter Klason, Thomas Moe Børseth, Qing X. Zhao, Bengt G. Svensson, Andrej Yu Kuznetsov, Peder J. Bergman, and Magnus Willander. Temperature dependence and decay times of zinc and oxygen vacancy related photoluminescence bands in zinc oxide. *Solid State Communications*, 145(5-6):321–326, 2008.
- [88] Hassan Zare Asl and Seyed Mohammad Rozati. High-Performance Spray-Deposited Indium Doped ZnO Thin Film: Structural, Morphological, Electrical, Optical, and Photoluminescence Study. *Journal of Electronic Materials*, 47(7):3568–3576, 2018.
- [89] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. New insights into the role of native point defects in ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287(1):58–65, jan 2006.
- [90] S L Shi, G Q Li, S J Xu, Y Zhao, and G H Chen. Green Luminescence Band in ZnO. pages 10475–10478, 2006.
- [91] Samuel I. Nworie and Emmanuel I. Ugwu. Study of the Optical Characteristics of Aluminum Doped ZnO Thin Film. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 5(2), 2020.
- [92] Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Driscoll. ZnO - nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*, 10(5):40–48, 2007.
- [93] G Brauer, J Kuriplach, C C Ling, and a B Djurišić. Activities towards p-type doping of ZnO. *Journal of Physics: Conference Series*, 265:14, 2011.

- [94] S. B. Zhang, S. H. Wei, and Alex Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7):1–7, 2001.
- [95] Z. Zhang, D. C. Look, R. Schifano, K. M. Johansen, B. G. Svensson, and L. J. Brillson. Process dependence of H passivation and doping in H-implanted ZnO. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(5), 2013.
- [96] H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D. M. Hofmann, A. Polity, B. K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Börger, K. D. Becker, V. A. Tikhomirov, and K. Jug. Anionic and cationic substitution in ZnO. *Progress in Solid State Chemistry*, 37(2-3):153–172, 2009.
- [97] Pradipta K. Nayak, Jinwoo Kim, Jihoon Yang, Seungjun Chung, Jaewook Jeong, Changhee Lee, and Yongtaek Hong. Erratum: Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes (Journal of Physics D: Applied Physics (2009) 42 (035102)). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(13), 2009.
- [98] Michael Lorenz, Christian Schmidt, Gabriele Benndorf, Tammo Böntgen, Holger Hochmuth, Rolf Böttcher, Andreas Pöpl, Daniel Spemann, and Marius Grundmann. Degenerate interface layers in epitaxial scandium-doped ZnO thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(6), 2013.
- [99] Zhe Li, Lei Xu, Ablat Abliz, Yang Hua, Jinchai Li, Ying Shi, Wei Liu, and Lei Liao. Electrical Properties in Group IV Elements-Doped ZnO Thin-Film Transistors. *IEEE/OSA Journal of Display Technology*, 11(8):670–673, 2015.
- [100] Ahmed A. Aboud, Mohamed Shaban, and Neerish Revaprasadu. Effect of Cu, Ni and Pb doping on the photo-electrochemical activity of ZnO thin films. *RSC Advances*, 9(14):7729–7736, 2019.
- [101] K. Vanheusden, W. L. Warren, J. A. Voigt, C. H. Seager, and D. R. Tallant. Impact of Pb doping on the optical and electronic properties of ZnO powders. *Applied Physics Letters*, 67:1280, 1995.
- [102] Z. Banu Bahşi and A. Yavuz Oral. Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Optical Materials*, 29(6):672–678, 2007.

- [103] Oleg Maksimov. Recent Advances and Novel Approaches of P-Type Doping of Zinc Oxide. *Reviews on Advanced Materials Science*, 24:26–34, 2010.
- [104] Yanfa Yan, M. M. Al-Jassim, and Su Huai Wei. Doping of ZnO by group-IB elements. *Applied Physics Letters*, 89(18), 2006.
- [105] C. H. Park, S. B. Zhang, and Su Huai Wei. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(7):732021–732023, 2002.
- [106] Omer Celik, Şilan Baturay, and Yusuf Selim Ocak. Sb doping influence on structural properties of ZnO thin films. *Materials Research Express*, 7(2), 2020.
- [107] G. Braunstein, A. Muraviev, H. Saxena, N. Dhere, V. Richter, and R. Kalish. P type doping of zinc oxide by arsenic ion implantation. *Applied Physics Letters*, 87(19):1–3, 2005.
- [108] Stephen J. Pearton, David P. Norton, Matt P. Ivill, Art F. Hebard, John M. Zavada, Weimin M. Chen, and Irina A. Buyanova. ZnO doped with transition metal ions. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54(5):1040–1048, 2007.
- [109] D. K. Mishra, J. Mohapatra, M. K. Sharma, R. Chattarjee, S. K. Singh, Shikha Varma, S. N. Behera, Sanjeev K. Nayak, and P. Entel. Carbon doped ZnO: Synthesis, characterization and interpretation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 329:146–152, 2013.
- [110] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, and R. Fornari. The growth of ZnO crystals from the melt. *Journal of Crystal Growth*, 310(12):3009–3013, 2008.
- [111] Detlev Schulz, Steffen Ganschow, Detlef Klimm, Michael Neubert, Matthias Roßberg, Martin Schmidbauer, and Roberto Fornari. Bridgman-grown zinc oxide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 296(1):27–30, 2006.
- [112] Ewelina Nowak, Mirosław Szybowski, Alicja Stachowiak, Wojciech Koczorowski, Detlev Schulz, Kazimierz Paprocki, Kazimierz Fabisiak, and Szymon Los. A comprehensive study of structural and optical properties of ZnO bulk crystals and polycrystalline films grown by sol-gel method. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 126(7):1–12, 2020.

- [113] Detlev Schulz, Steffen Ganschow, and Detlef Klimm. Melt Grown ZnO Bulk Crystals. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1201:1201–1210, 2010.
- [114] Lamia Znaidi. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 174(1-3):18–30, 2010.
- [115] Larry L Hench and Jon K West. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, 90:33–72, 1990.
- [116] J Livage and D Ganguli. Sol - gel electrochromic coatings and devices : A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68, 2001.
- [117] M Gugliemi and Carturan G. Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100:16–30, 1988.
- [118] E Nowak. Badanie efektywności dostarczania naproxenu z wykorzystaniem spektroskopii ramana. Master’s thesis, Politechnika Poznańska, 2016.
- [119] Strona WCZT. <http://www.wczt.pl>, 2021. [Online; accessed 1.09.2021].
- [120] J. Tauc and A. Menth. States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10(C):569–585, 1972.
- [121] Alex Dolgonos, Thomas O. Mason, and Kenneth R. Poeppelmeier. Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. *Journal of Solid State Chemistry*, 240:43–48, 2016.
- [122] C. Suryanarayana and M. Grant Norton. Crystal Structure Determination. II: Hexagonal Structures. In *X-Ray Diffraction*, pages 125–152. 1998.
- [123] F.C. Campbell. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. 2008.
- [124] Andrzej Miklaszewski, Dariusz Garbiec, and Katarzyna Niespodziana. Sintering behavior and microstructure evolution in cp-titanium processed by spark plasma sintering. *Advanced Powder Technology*, 29(1):50–57, 2018.
- [125] Xiaoyong Xu, Chunxiang Xu, Guofeng Chen, Jing Wu, and Jingguo Hu. Role of zinc vacancies in driving ferromagnetism in undoped ZnO granular films. *Epl*, 101(2), 2013.

- [126] P. Dawson. Polarisation measurements in Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 28(4):715–723, 1972.
- [127] Leah Bergman, Xiang Bai Chen, Jesse Huso, John L. Morrison, and Heather Hoeck. Raman scattering of polar modes of ZnO crystallites. *Journal of Applied Physics*, 98(9), 2005.
- [128] S. Pal, N. Gogurla, Avishek Das, S. S. Singha, Pravin Kumar, D. Kanjilal, A. Singha, S. Chattopadhyay, D. Jana, and A. Sarkar. Clustered vacancies in ZnO: Chemical aspects and consequences on physical properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(10):1–35, 2018.
- [129] Sebastian Eisermann, Andreas Laufer, Swen Graubner, Melanie Pinisch, Jan Stehr, Detlev M. Hofmann, Bruno K. Meyer, Detlev Klimm, and Detlev Schulz. Characterization of ZnO crystals grown by the vertical Bridgman method. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 208(1):37–41, 2011.
- [130] P. G. Klemens. Anharmonic decay of optical phonon in diamond. *Physical Review B*, 148(2):845–848, apr 1966.
- [131] M. Szybowicz, M. Kozielski, F. Firszt, S. Legowski, and H. Meczyńska. Raman scattering study of ZnBeSe semiconducting mixed crystals. *Crystal Research and Technology*, 38(3-5):359–365, 2003.
- [132] Xiaoting Huang, Yang Gao, Tianqi Yang, Wencai Ren, Hui Ming Cheng, and Tianshu Lai. Quantitative Analysis of Temperature Dependence of Raman shift of monolayer WS₂. *Scientific Reports*, 6(March):1–8, 2016.
- [133] Ramon Cuscó, Esther Alarcón-Lladó, Jordi Ibáñez, Luis Artús, Juan Jiménez, Buguo Wang, and Michael J. Callahan. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, 75(16):165202, 2007.
- [134] J.H. Edgar M. Kuball, J.M. Hayes, Ying Shi. Phonon Lifetimes and Phonon Decay Channels in Single Crystalline Bulk Aluminum Nitride. *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 639 © 2001 Materials Research Society*, 662(1):2–7, 2001.
- [135] B. K. Ridley. The LO phonon lifetime in GaN. *Journal of Physics Condensed Matter*, 8(37):8–11, 1996.

- [136] Yu Zeng, Jing Ning, Jincheng Zhang, Yanqing Jia, Chaochao Yan, Boyu Wang, and Dong Wang. Raman analysis of e₂ (High) and a₁ (lo) phonon to the stress-free gan grown on sputtered aln/graphene buffer layer. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(24):1–12, 2020.
- [137] S. V. Khusnutdinov, E. Dynowska, W. Zaleszczyk, V. P. Makhniy, A. Wyszomolek, and K. P. Korona. Anharmonic optical phonon effects in ZnO nanocrystals. *Acta Physica Polonica A*, 119(5):678–680, 2011.
- [138] A. Mang, K. Reimann, and St Rübenaekke. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Communications*, 94(4):251–254, 1995.
- [139] Claus Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, and H. Kalt. 65 years of ZnO research - old and very recent results. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 247(6):1424–1447, 2010.
- [140] Long Fan, Yingjuan Zhang, Liping Peng, Xueming Wang, Jia Li, Zhenhua Liu, and Weidong Wu. Crystal growth, finite element analysis and oxygen annealing of ZnO bulk crystal grown by low-temperature-gradient chemical vapor transport. *Ceramics International*, 46(14):23107–23115, 2020.
- [141] V. Srikant and D. R. Clarke. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(10):5447–5451, 1998.
- [142] A. V. Uklein, V. V. Multian, G. M. Kuz'micheva, R. P. Linnik, V. V. Lisnyak, A. I. Popov, and V. Ya Gayvoronsky. Nonlinear optical response of bulk ZnO crystals with different content of intrinsic defects. *Optical Materials*, 84(April):738–747, 2018.
- [143] E. V. Lavrov, F. Herklotz, and J. Weber. Identification of two hydrogen donors in ZnO. *Physical Review B*, 79(16):165210, 2009.
- [144] Alain C. Pierre. *Introduction to Sol-Gel Processing*. 1998.
- [145] M. Guglielmi and G. Carturan. Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3):16–30, 1988.
- [146] Harish Bahadur, A. K. Srivastava, R. K. Sharma, and Sudhir Chandra. Morphologies of sol-gel derived thin films of zno using different precursor materials and their nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 2(10):469–475, 2007.

- [147] Dong Qian, Leif Gerward, J. Z. Jiang, V. Briois, M. S. Tokumoto, S. H. Pulcinelli, and C. V. Santilli. Comment on "Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the Sol-Gel route". *Journal of Physical Chemistry B*, 108(39):15434–15437, 2004.
- [148] Mehmet Çopuroğlu, Lee Huat Kelly Koh, Shane O'Brien, and Gabriel M. Crean. Comparative characterisation of zinc oxide thin films prepared from zinc acetate with or without water of hydration via the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52(3):432–438, 2009.
- [149] L. Znaidi, G. J.A.A. Soler Illia, R. Le Guennic, C. Sanchez, and A. Kanaev. Elaboration of ZnO thin films with preferential orientation by a soft chemistry route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1-3):817–821, 2003.
- [150] Ramon Cuscó, Esther Alarcón-Lladó, Jordi Ibáñez, Luis Artús, Juan Jiménez, Buguo Wang, and Michael J. Callahan. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, 75(16):165202, 2007.
- [151] Ewelina Nowak, Mirosław Szybowicz, Alicja Stachowiak, Daria Piechowiak, Andrzej Miklaszewski, Marcin E Witkowski, Michał Makowski, and Winicjusz Drozdowski. The Influence of Recrystallization on Zinc Oxide Microstructures Synthesized with Sol – Gel Method on Scintillating Properties. 2021.
- [152] J. Ji, A. M. Colosimo, W. Anwand, L. A. Boatner, A. Wagner, P. S. Stepanov, T. T. Trinh, M. O. Liedke, R. Krause-Rehberg, T. E. Cowan, and F. A. Selim. ZnO Luminescence and scintillation studied via photoexcitation, X-ray excitation, and gamma-induced positron spectroscopy. *Scientific Reports*, 6(March):1–9, 2016.
- [153] M. D. McCluskey and S. J. Jokela. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(7):1–13, 2009.
- [154] P. Hosseini Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifard, and M. R. Golobostanfard. Sol-gel derived ZnO thin films: Effect of amino-additives. *Applied Surface Science*, 285(PARTB):732–743, 2013.
- [155] A. Gómez-Núñez, S. Alonso-Gil, C. López, P. Roura, and A. Vilà. Role of Ethanolamine on the Stability of a Sol-Gel ZnO Ink. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(42):23839–23846, 2017.

- [156] Susan M. Lait, Danica A. Ranric, and Brian A. Keay. 1,3-Aminoalcohols and their derivatives in asymmetric organic synthesis. *Chemical Reviews*, 107(3):767–796, 2007.
- [157] Sang Hoon Yoon, Dan Liu, Dongna Shen, Minseo Park, and Dong Joo Kim. Effect of chelating agents on the preferred orientation of ZnO films by sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 43(18):6177–6181, 2008.
- [158] Alberto Gómez-Núñez, Concepción López, Santiago Alonso-Gil, Pere Roura, and Anna Vilà. Study of a sol-gel precursor and its evolution towards ZnO. *Materials Chemistry and Physics*, 162:645–651, 2015.
- [159] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon. The effect of aminoalcohols (MEA, DEA and TEA) on morphological control of nanocrystalline ZnO powders and its optical properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(5):730–734, 2010.
- [160] Amita Verma, M. Kar, and D. P. Singh. Aging effect of diethanolamine derived precursor sol on TiO₂ films deposited at different annealing temperatures. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54(2):129–138, 2010.
- [161] Maria Luisa Addonizio, Antonio Aronne, Santolo Daliento, Orlando Tari, Esther Fanelli, and Pasquale Pernice. Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films: The role of pH. *Applied Surface Science*, 305:194–202, 2014.
- [162] Pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, 2021. [Online; accessed 10.04.2022].
- [163] Hiroya Yamashita, Toshinobu Yoko, and Sumio Sakka. Preparation of Li₂B₄O₇ Films with Preferential Orientation by Sol–Gel Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(7):1668–1674, 1991.
- [164] Mehmet Copuroglu, Lee Huat Kelly Koh, Shane OBrien, and Gabriel M. Crean. Comparative characterisation of zinc oxide thin films prepared from zinc acetate with or without water of hydration via the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52(3):432–438, 2009.
- [165] S. Khodja, T. Touam, A. Chelouche, F. Boudjouan, D. Djouadi, Z. Hadjoub, A. Fischer, and A. Boudrioua. Effects of stabilizer ratio on structural, morphological, optical and waveguide properties of ZnO nano-

- structured thin films by a sol-gel process. *Superlattices and Microstructures*, 75:485–495, 2014.
- [166] Effects of stabilizer ratio on the optical constants and optical dispersion parameters of ZnO nano-fiber thin films. *Superlattices and Microstructures*, 53(1):63–75, 2013.
- [167] Ryohei Hayami, Nagato Endo, Takayuki Abe, Yuta Miyase, Takuya Sagawa, Kazuki Yamamoto, Satoru Tsukada, and Takahiro Gunji. Zinc–diethanolamine complex: synthesis, characterization, and formation mechanism of zinc oxide via thermal decomposition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87(3):743–748, 2018.
- [168] H. F. Mataré. Carrier transport at grain boundaries in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 56(10):2605–2631, 1984.
- [169] K. Krishnan and Robert A. Plane. Raman and Infrared Spectra of Complexes of Ethylenediamine with Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II). *Inorganic Chemistry*, 5(5):852–857, 1966.
- [170] Lin Ke, Szu Cheng Lai, Jian Dong Ye, Vivian Lin Kaixin, and Soo Jin Chua. Point defects analysis of zinc oxide thin films annealed at different temperatures with photoluminescence, Hall mobility, and low frequency noise. *Journal of Applied Physics*, 108(8):1–6, 2010.
- [171] John Humphreys and Gregory S Rohrer. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier, third edition, 2017.
- [172] Yukio Sato, Takahisa Yamamoto, and Yuichi Ikuhara. Atomic structures and electrical properties of ZnO grain boundaries. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(2):337–357, 2007.
- [173] Wolfgang Preis and Werner Sitte. Electrical properties of grain boundaries in interfacially controlled functional ceramics. *Journal of Electroceramics*, 34(2-3):185–206, 2015.
- [174] G. Blatter and F. Greuter. Electrical breakdown at semiconductor grain boundaries. *Physical Review B*, 34(12):8555–8572, 1986.
- [175] Hong Zhang, Wanjun Li, Guoping Qin, Liang Fang, Haibo Ruan, Mi Tan, Fang Wu, and Chunyang Kong. Effect of surface carbon contamination on the chemical states of N-doped ZnO thin films. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 124(2):0, 2018.

- [176] J. E. Stehr, X. J. Wang, S. Filippov, S. J. Pearton, I. G. Ivanov, W. M. Chen, and I. A. Buyanova. Defects in N, O and N, Zn implanted ZnO bulk crystals. *Journal of Applied Physics*, 113(10), 2013.
- [177] S. T. Tan, X. W. Sun, Z. G. Yu, P. Wu, G. Q. Lo, and D. L. Kwong. p-type conduction in unintentional carbon-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 91(7):91–94, 2007.
- [178] Y. H. Lu, Z. X. Hong, Y. P. Feng, and S. P. Russo. Roles of carbon in light emission of ZnO. *Applied Physics Letters*, 96(9):2012–2015, 2010.
- [179] Nguyen Tu, K. T. Nguyen, D. Q. Trung, N. T. Tuan, V. Nam Do, and P. T. Huy. Effects of carbon on optical properties of ZnO powder. *Journal of Luminescence*, 174:6–10, 2016.
- [180] Miguel Angel Gomez-Alvarez, Carlos Morales, Javier Méndez, Adolfo del Campo, Fernando J. Urbanos, Aarón Díaz, Luis Reséndiz, Jan Ingo Flege, Daniel Granados, and Leonardo Soriano. A Comparative Study of the ZnO Growth on Graphene and Graphene Oxide: The Role of the Initial Oxidation State of Carbon. *C — Journal of Carbon Research*, 6(2):41, 2020.
- [181] Juan Zuo and Andreas Erbe. Optical and electronic properties of native zinc oxide films on polycrystalline Zn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(37):11467–11476, 2010.
- [182] K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus. Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a 'sol-gel on chip' process. *Nature Materials*, 10(1):45–50, 2011.
- [183] Xinyu Zhang, Jiaqian Qin, Ruru Hao, Limin Wang, Xi Shen, Rihong Yu, Sarintorn Limpanart, Mingzhen Ma, and Riping Liu. Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(35):20544–20554, 2015.
- [184] Naoko Asakuma, Hiroshi Hirashima, Hiroaki Imai, Toshimi Fukui, Ayako Maruta, Motoyuki Toki, and Koichi Awazu. Photocrystallization of amorphous ZnO. *Journal of Applied Physics*, 92(10):5707–5710, 2002.
- [185] H. Pan, J. B. Yi, J. Y. Lin, Y. P. Feng, J. Ding, L. H. Van, and J. H. Yin. Carbon-doped ZnO: A New Class of Room Temperature Dilute Magnetic Semiconductor. 127201(September):1–4, 2006.

- [186] X. J. Ye, H. A. Song, W. Zhong, M. H. Xu, X. S. Qi, C. Q. Jin, Z. X. Yang, C. T. Au, and Y. W. Du. The effect of nitrogen incorporation on the magnetic properties of carbon-doped ZnO. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(15), 2008.
- [187] H. S. Hsu, Y. Tung, Y. J. Chen, M. G. Chen, J. S. Lee, and S. J. Sun. Defect engineering of room-temperature ferromagnetism of carbon-doped ZnO. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 5(12):447–449, 2011.
- [188] Saul H. Lapidus, Gregory J. Halder, Peter J. Chupas, and Karena W. Chapman. Exploiting high pressures to generate porosity, polymorphism, and lattice expansion in the nonporous molecular framework Zn(CN)₂. *Journal of the American Chemical Society*, 135(20):7621–7628, 2013.
- [189] John Louisnatiian. Refinement of the crystal structure of hardystonite, Ca₂ZnSi₂O₇. *Zeitschrift für Kristallographie*, 437(130), 1969.
- [190] C.A Joubert-Bettan, R Lachenal, E F Bertaut, and E Parthes. The Crystal Structures of Na₂ZnSi₄O₁₄, Na₂ZnGe₄O₁₄, and Na₂MgGe₄O₁₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 5:1–5, 1969.
- [191] Xinyi Li, Yunlan Wang, Weifeng Liu, Guoshun Jiang, and Changfei Zhu. Study of oxygen vacancies influence on the lattice parameter in ZnO thin film. *Materials Letters*, 85:25–28, 2012.
- [192] Vitaly Gurylev and Tsong Pyng Perng. Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(10):4977–4996, 2021.
- [193] D.G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2):86–96, 1960.
- [194] V. P. Singh, D. Das, and Chandana Rath. Studies on intrinsic defects related to Zn vacancy in ZnO nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 48(2):682–686, 2013.
- [195] F. J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, and A. H. Romero. Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. *Journal of Applied Physics*, 97(5), 2005.

- [196] Apu Mondal, S. Pal, A. Sarkar, Tara Shankar Bhattacharya, Sourabh Pal, A. Singha, S. K. Ray, Pravin Kumar, D. Kanjilal, and D. Jana. Raman investigation of N-implanted ZnO: Defects, disorder and recovery. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(12):1926–1937, 2019.
- [197] Yingling Yang, Hongwei Yan, Zhengping Fu, Beifang Yang, and Jian Zuo. Correlation between 577 cm⁻¹ Raman scattering and green emission in ZnO ordered nanostructures. *Applied Physics Letters*, 88(19):12–15, 2006.
- [198] J. G. Reynolds, C. L. Reynolds, A. Mohanta, J. F. Muth, J. E. Rowe, H. O. Everitt, and D. E. Aspnes. Shallow acceptor complexes in p-type ZnO. *Applied Physics Letters*, 102(15), 2013.
- [199] Atif Mossad Ali, Adel A. Ismail, Rasha Najmy, and Ali Al-Hajry. Preparation and characterization of ZnO-SiO₂ thin films as highly efficient photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 275(January):37–46, 2014.
- [200] Jonathan Mooney and Patanjali Kambhampati. Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(19):3316–3318, 2013.
- [201] Simone G. de Ávila, Marco A. Logli, and Jivaldo R. Matos. Kinetic study of the thermal decomposition of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) and methyldiethanolamine (MDEA). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42:666–671, 2015.
- [202] Slaheddine Jabri, H. Souissi, A. Souissi, A. Meftah, V. Sallet, A. Lusson, P. Galtier, and M. Oueslati. Investigation of the vibrational modes of ZnO grown by MOCVD on different orientation planes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(2):251–255, 2015.
- [203] Sajid Ali Ansari, Mohammad Mansoob Khan, Shafeer Kalathil, Ambreen Nisar, Jintae Lee, and Moo Hwan Cho. Oxygen vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm. *Nanoscale*, 5(19):9238–9246, 2013.
- [204] Ouyang Haibo, Huang Jian Feng, Li Cuiyan, Cao Liyun, and Fei Jie. Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties. *Materials Letters*, 111:217–220, 2013.

- [205] Xi Zhou, Yuanzhi Li, Tao Peng, Wei Xie, and Xiujian Zhao. Synthesis, characterization and its visible-light-induced photocatalytic property of carbon doped ZnO. *Materials Letters*, 63(20):1747–1749, 2009.
- [206] L. E. Halliburton, N. C. Giles, N. Y. Garces, Ming Luo, Chunchuan Xu, Lihai Bai, and L. A. Boatner. Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor. *Applied Physics Letters*, 87(17):1–3, 2005.
- [207] Davood Raoufi. Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 134:213–219, 2013.
- [208] José Villafuerte, Fabrice Donatini, Joseph Kioseoglou, Eirini Sarigianidou, Odette Chaix-Pluchery, Julien Pernot, and Vincent Consonni. *Zinc Vacancy-Hydrogen Complexes as Major Defects in ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition*, volume 124. 2020.
- [209] Qing Liu, Wentan Ren, Yong Zhang, and Yin Xi Zhang. Hydrogenated carboxylated nitrile rubber/modified zinc carbonate basic composites with photoluminescence properties. *European Polymer Journal*, 47(5):1135–1141, 2011.
- [210] S. A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics*, 84(4):2287–2294, 1998.
- [211] Lina Sun, Kyota Uda, Tsukasa Yoshida, and Yoshiyuki Suzuri. Photochemical conversion of ethanolamine-zn²⁺ complex gel under vacuum ultraviolet irradiation associated with color-tunable photoluminescence. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(9):5417–5424, 2021.
- [212] Amit Kumar, Ashish Kumar, and Daya Shankar Pandey. N, N - Diethylamine appended binuclear Zn(II) complexes: Highly selective and sensitive fluorescent chemosensors for picric acid. *Dalton Transactions*, 45(20):8475–8484, 2016.
- [213] Bixia Lin, Zhuxi Fu, and Yunbo Jia. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. 943(2001), 2013.
- [214] Dieter Schmeißer, Jörg Haeberle, Pedro Barquinha, Diana Gaspar, Luís Pereira, Rodrigo Martins, and Elvira Fortunato. Electronic structure

- of amorphous ZnO films. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 11(9-10):1476–1480, 2014.
- [215] Shuji Sakohara, Masahiro Ishida, and Marc A. Anderson. Visible luminescence and surface properties of nanosized ZnO colloids prepared by hydrolyzing zinc acetate. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(50):10169–10175, 1998.
- [216] Trilochan Sahoo, Lee Woon Jang, Ju Won Jeon, Myoung Kim, Jin Soo Kim, In Hwan Lee, Joon Seop Kwak, and Jaejin Lee. Photoluminescence properties of ZnO thin films grown by using the hydrothermal technique. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(3):809–812, 2010.
- [217] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove. Residual native shallow donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 82(12):2552–2555, 1999.
- [218] Antaryami Mohanta and Raj K. Thareja. Photoluminescence study of ZnO nanowires grown by thermal evaporation on pulsed laser deposited ZnO buffer layer. *Journal of Applied Physics*, 104(4), 2008.
- [219] A. Zeuner, H. Alves, J. Sann, W. Kriegseis, C. Neumann, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, M. Straßburg, and A. Kaschner. Nitrogen doping in bulk and epitaxial ZnO. *Physica Status Solidi (C)*, 1(4):731–734, 2004.
- [220] Yu Ovechkin. *Microelectronics*. MIR Publishers Moscow, 1986.
- [221] Krishna Seshan. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*. WILLIAM ANDREW PUBLISHING, New York, 2002.
- [222] E Kuphal. Liquid Phase Epitaxy. *Applied Physics A*, 52:380–409, 1992.
- [223] A. Arzumanyan, I. Ghambaryan, S. Grigoryan, E. Vardanyan, R. Hovsepian, A. Poghosyan, and G. Shirinyan. Possible reasons of preferred orientation of crystalline ZnO and LiNbO₃ films produced by sol-gel method. *International Conference on Laser Physics 2010*, 7998:799802, 2010.
- [224] M. Von Allmen, S. S. Lau, J. W. Mayer, and W. F. Tseng. Solid-state epitaxial growth of deposited Si films. *Applied Physics Letters*, 35(3):280–282, 1979.
- [225] Tina Trautnitz, Ralf Sorgenfrei, and Michael Fiederle. Elimination of rotation domains in ZnO thin films on c-plane Al₂O₃ substrates. *Journal of Crystal Growth*, 312(4):624–627, 2010.

- [226] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, and K. Matsubara. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃. *Journal of Crystal Growth*, 201:627–632, 1999.
- [227] Hong Seong Kang, Seong Sik Pang, Jae Won Kim, Gun Hee Kim, Jong Hoon Kim, Sang Yeol Lee, Y. Li, H. Wang, and Q. X. Jia. The role of a ZnO buffer layer in the growth of ZnO thin film on Al₂O₃ substrate. *Superlattices and Microstructures*, 40(4-6 SPEC. ISS.):501–506, 2006.
- [228] H. Naramoto, C. W. White, J. M. Williams, C. J. McHargue, O. W. Holland, M. M. Abraham, and B. R. Appleton. Ion implantation and thermal annealing of α -Al₂O₃ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 54(2):683–698, 1983.
- [229] Mark Bachman. Cleaning Procedures for Silicon Wafers. Technical report, 2002.
- [230] Daniel Haško, Jaroslav Bruncko, and František Uherek. Surface morphology study of recrystallization dynamics of amorphous ZnO layers prepared on different substrates. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 117(3):1353–1358, 2014.
- [231] J. Albertsson, S. C. Abrahams, and Kvick. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. *Acta Crystallographica Section B*, 45(1):34–40, 1989.
- [232] Heidrun Sowa and Hans Ahsbahs. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape. *Journal of Applied Crystallography*, 39(2):169–175, 2006.
- [233] D. Levy, A. Pavese, A. Sani, and V. Pischedda. Structure and compressibility of synthetic ZnAl₂O₄ (gahnite) under high-pressure conditions, from synchrotron X-ray powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(9):612–618, 2001.
- [234] S P S Porto and R S Krishnan. Raman Effect of Corundum. *The Journal of Chemical Physics*, 1009(47):1009–1012, 1967.
- [235] Yin Song, Shengxia Zhang, Chonghong Zhang, Yitao Yang, and Kangyuan Lv. Raman spectra and microstructure of zinc oxide irradiated with swift heavy ion. *Crystals*, 9(8), 2019.

- [236] M. A. Reshchikov, Y. T. Moon, X. Gu, B. Nemeth, J. Nause, and H. Morkoc. Unstable luminescence in GaN and ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 376-377(1):715–718, 2006.
- [237] D. Verma, A. K. Kole, and P. Kumbhakar. Red shift of the band-edge photoluminescence emission and effects of annealing and capping agent on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 625:122–130, 2015.
- [238] Rabab Khalid Sendi and Shahrom Mahmud. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling. *Applied Surface Science*, 258(20):8026–8031, 2012.
- [239] E. H. Kisi and M. M. Elcombe. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 45(12):1867–1870, 1989.
- [240] DONALD L. BRANSON. Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Zinc Oxide and Aluminum Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(11):591–595, 1965.
- [241] S. Yu Sokovnin, V. G. Il'Ves, A. I. Medvedev, and A. M. Murzakaev. Investigation of properties of ZnO-Zn-Cu nanopowders obtained by pulsed electron evaporation. *Inorganic Materials: Applied Research*, 4(5):410–419, 2013.
- [242] T. V. Torchynska, B. El Filali, I. Ch Ballardo Rodríguez, and L. Shcherbyna. Defect related emission of ZnO and ZnO Cu nanocrystals prepared by electrochemical method. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 13(7-9):594–597, 2016.
- [243] A. Hausmann, B. Schallenberger, and R. Roll. A new model for ZnO:Cu undergoing dynamic Jahn-Teller coupling. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 40(1):1–7, 1980.
- [244] Maruthanayagam Jay Chithra and Kuppusamy Pushpanathan. Thermal, structural and optical investigation of Cu-doped ZnO nanoparticles. *Modern Physics Letters B*, 30(34):1650406, 2016.
- [245] Bunyod Allabergenov, Seok-Hwan Chung, Soon Moon Jeong, Sungjin Kim, and Byeongdae Choi. Enhanced blue photoluminescence realized by copper diffusion doping of ZnO thin films. *Optical Materials Express*, 3(10):1733, 2013.

- [246] Lin Hui Ye, A. J. Freeman, and B. Delley. Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: Density functional calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(3):73–76, 2006.
- [247] Fuyat. Swanson. Reference code: 00-005-0664. Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ., 539, 2, 25, 1953.
- [248] Gosset D. Baldinozzi G., Simeone D. Reference code: 04-014-1594. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B, 250, 119-122, 2006.
- [249] A. N. Baranov, O. O. Kurakevych, V. A. Tafeenko, P. S. Sokolov, G. N. Panin, and V. L. Solozhenko. High-pressure synthesis and luminescent properties of cubic ZnO/MgO nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, 107(7), 2010.
- [250] Narcizo Muñoz-Aguirre, Lilia Martínez-Pérez, Severino Muñoz-Aguirre, Luis Armando Flores-Herrera, Erasto Vergara Hernández, and Orlando Zelaya-Angel. Luminescent properties of (004) highly oriented cubic zinc blende ZnO thin films. *Materials*, 12(20):1–10, 2019.
- [251] Hull S. Forsyth J.B. Reference code: 04-004-4915. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3, 5257, 1991.
- [252] A. Ashrafi and C. Jagadish. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102(7), 2007.
- [253] Sung Kyu Kim, Se Young Jeong, and Chae Ryong Cho. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing. *Applied Physics Letters*, 82(4):562–564, 2003.
- [254] O. Chichvarina, T. S. Heng, K. C. Phuah, W. Xiao, N. Bao, Y. P. Feng, and J. Ding. Stable zinc-blende ZnO thin films: formation and physical properties. *Journal of Materials Science*, 50(1):28–33, 2015.
- [255] H. Hagemann, H. Bill, W. Sadowski, E. Walker, and M. François. Raman spectra of single crystal CuO. *Solid State Communications*, 73(6):447–451, 1990.
- [256] Shrividya Ravi, Alan B. Kaiser, and Chris W. Bumby. Effect of temperature and micro-morphology on the Ag Raman peak in nanocrystalline CuO thin films. *Journal of Applied Physics*, 118(8), 2015.
- [257] Rajesh Jana, Pinku Saha, Vivek Pareek, Abhisek Basu, Sutanu Kapri, Sayan Bhattacharyya, and Goutam Dev Mukherjee. High Pressure

- Experimental Studies on CuO: Indication of Re-entrant Multiferroicity at Room Temperature. *Scientific Reports*, 6(February):1–8, 2016.
- [258] Hiroshi Yamada, Xu Guang Zheng, Yuji Soejima, and Masaru Kawami-nami. Lattice distortion and magnetolattice coupling in CuO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69(10):1–7, 2004.
- [259] X. B. Wang, C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, and F. Pan. Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 253(16):6905–6909, 2007.
- [260] R. Udayabhaskar and B. Karthikeyan. Optical and phonon properties of ZnO:CuO mixed nanocomposite. *Journal of Applied Physics*, 115(15):1–8, 2014.
- [261] Federico Gallino and Cristiana Di Valentin. Copper impurities in bulk ZnO: A hybrid density functional study. *Journal of Chemical Physics*, 134(14), 2011.
- [262] Bunyod Allabergenov, Seok-Hwan Chung, Soon Moon Jeong, Sungjin Kim, and Byeongdae Choi. Enhanced blue photoluminescence realized by copper diffusion doping of ZnO thin films. *Optical Materials Express*, 3(10):1733, 2013.
- [263] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, and G. Cantwell. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, 81(4):622–624, 2002.
- [264] P. Rodnyi and I. Khodyuk. Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Optics and Spectroscopy*, 111(5):776–785, 2011.
- [265] Vidhika Sharma, Pushpendra Kumar, Jaya Shrivastava, Anjana Solanki, V. R. Satsangi, Sahab Dass, and Rohit Shrivastav. Vertically aligned nanocrystalline Cu-ZnO thin films for photoelectrochemical splitting of water. *Journal of Materials Science*, 46(11):3792–3801, 2011.
- [266] A. B.M. Almamun Ashrafi, Akio Ueta, Adrian Avramescu, Hidekazu Kumano, Ikuo Suemune, Young Woo Ok, and Tae Yeon Seong. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. *Applied Physics Letters*, 76(5):550–552, 2000.

- [267] G. H. Lee, T. Kawazoe, and M. Ohtsu. Difference in optical bandgap between zinc-blende and wurtzite ZnO structure formed on sapphire (0001) substrate. *Solid State Communications*, 124(5-6):163–165, 2002.
- [268] Bhubesh Chander Joshi and Aadarsh Kumar Chaudhri. Sol–Gel-Derived Cu-Doped ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications. *ACS Omega*, 7(25):21877–21881, jun 2022.
- [269] J. B. Forsyth and S. Hull. The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(28):5257–5261, 1991.
- [270] F. Z. Nouasria, D. Selloum, A. Henni, D. Zerrouki, and S. Tingry. Gradient doping of Cu(I) and Cu(II) in ZnO nanorod photoanode by electrochemical deposition for enhanced photocurrent generation. *Ceramics International*, 47(14):19743–19751, 2021.
- [271] E. Nurfani, W. A.P. Kesuma, A. Lailani, M. S. Anrokhi, G. T.M. Kadja, M. Rozana, W. S. Sipahutar, and M. F. Arif. Enhanced UV sensing of ZnO films by Cu doping. *Optical Materials*, 114(January), 2021.
- [272] Yasni Novi Hendri, Muhammad Abiyyu Kenichi Purbayanto, Sendi Nugraha Pratama, Nabilah Zuhairah, and Yudi Darma. The Effect of Sn Dopant on the Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Physics: Conference Series*, 1772(1), 2021.
- [273] Yasuo Kanai. Admittance spectroscopy of Cu-doped ZnO Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(4):703–707, 1991.
- [274] V. S. Khomchenko, T. G. Kryshchab, A. K. Savin, L. V. Zavyalova, N. N. Roshchina, V. E. Rodionov, O. S. Lytvyn, V. I. Kushnirenko, V. B. Khachatryan, and J. A. Andraca-Adame. Fabrication and properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films. *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6):94–98, 2007.
- [275] J. W. Pomeroy, M. Kuball, H. Lu, W. J. Schaff, X. Wang, and A. Yoshikawa. Phonon lifetimes and phonon decay in InN. *Applied Physics Letters*, 86(22):1–3, 2005.

Spis rysunków

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Schematyczne przedstawienie orbitali hybrydyzacji sp^3 | 19 |
| 1.2 | Schematyczne przedstawienie wiązań hybrydyzacji sp^3 tworzących geometrię tetraedyczną | 19 |
| 1.3 | Schemat struktury wurcytu kryształu ZnO | 21 |
| 1.4 | Schemat struktury blendy cynkowej kryształu ZnO | 23 |
| 1.5 | Schemat struktury soli kamiennej kryształu ZnO | 24 |
| 1.6 | Wektory własne drgań kryształu ZnO o strukturze wurcytu. | 25 |
| 1.7 | Zależność dyspersji fononów dla struktur: a - wurcytu, b - blendy cynkowej, c - soli kamiennej. Za [49]. | 27 |
| 1.8 | Struktura pasmowa wzdłuż linii wysokiej symetrii w strefie Brillouina dla ZnO o strukturze wurcytu i blendy cynkowej [71] | 30 |
| 1.9 | Struktura pasmowa wzdłuż linii wysokiej symetrii w strefie Brillouina dla ZnO o strukturze soli kamiennej w kilku ciśnieniach [71] | 31 |
| 1.10 | Struktura pasmowa i symetrie heksagonalnego ZnO. Rozszczepienie na trzy pasma walencyjne (A, B, C) spowodowane jest rozszczepieniem pola krystalicznego i spinowo-orbitalnego [74] | 32 |
| 2.1 | Układ do hodowli kryształów ZnO | 49 |
| 2.2 | Przebieg reakcji zol-żel | 51 |
| 3.1 | Widmo XRD kryształu ZnO | 56 |
| 3.2 | Widmo ramanowskie kryształu ZnO | 58 |
| 3.3 | Widmo ramanowskie w świetle zdepolaryzowanym kryształu ZnO | 59 |
| 3.4 | Zależność temperaturowa przesunięcia ramanowskiego (A) i szerokości połówkowej (FWHM)(B) dwóch głównych pasm widma oraz dopasowana do niej krzywa Klemensa | 61 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.5 | Zależność temperaturowa przesunięcia ramanowskiego z dopasowaniem regresji dla określenia współczynnika rozszerzalności liniowej i czasu życia fononu dla modów $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ (A) i $E_2(\text{high})$ (B). | 62 |
| 3.6 | Zmiana stosunku intensywności pasm $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ i $E_2(\text{high})$ w zależności od temperatury. | 63 |
| 3.7 | Wykres Tauca dla próbek krystalicznych | 65 |
| 3.8 | Widma fluorescencji dla próbek kryształów. | 66 |
| 3.9 | Widma ramanowskie dla warstw wytworzonych z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników. | 71 |
| 3.10 | Widma absorpcji UV-Vis i fluorescencji dla warstw wytworzonych z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników. | 72 |
| 3.11 | Algorytm przygotowania próbek. | 74 |
| 3.12 | Zestawienie morfologii warstw wytworzonych na krzemie (A. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem DEA; B. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem DEA, C. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem MEA; D. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem MEA | 77 |
| 3.13 | Zestawienie morfologii warstw wytworzonych na szafirze (A. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem DEA; B. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem DEA, C. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem MEA; D. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem MEA | 78 |
| 3.14 | Zestawienie morfologii warstw wytworzonych na szafirze (A. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem DEA; B. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem DEA, C. Z wykorzystaniem roztworu z 5% stężeniem MEA; D. Z wykorzystaniem roztworu z 10% stężeniem MEA | 78 |
| 3.15 | Mikrografy SEM i rozkład długości kryształitów dla warstwy ZnO wyhodowanych na krzemie. | 79 |
| 3.16 | Mikrografy SEM i rozkład długości kryształitów dla warstwy ZnO wyhodowanych na szafirze. | 80 |
| 3.17 | Widma ramanowskie próbek osadzonych na szafirze z wykorzystaniem różnych stabilizatorów. | 81 |
| 3.18 | Widma ramanowskie próbek wykonanych na krzemie z wykorzystaniem różnych stabilizatorów. | 82 |
| 3.19 | Widma ramanowskie próbek wykonanych na kwarcu z wykorzystaniem różnych stabilizatorów. | 82 |
| 3.20 | Widma absorpcyjne UV-Vis (A) i fotoluminescencyjne (B) dla próbek wytworzonych na szafirze. | 84 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.21 | Widma absorpcyjne UV-Vis (A) i fotoluminescencyjne (B) dla próbek wytworzonych na kwarcu. | 85 |
| 3.22 | Widma absorpcyjne UV-Vis (A) i fotoluminescencyjne (B) dla próbek wytworzonych na krzemie. | 86 |
| 3.23 | Energia wiązania $2p_{\frac{3}{2}}$ (zakres okolicy 1020,5 eV) i $Zn2p_{\frac{1}{2}}$ (zakres okolicy 1043 eV) analizowanych próbek. Sprzężenie spinowo-orbitalne pomiędzy poziomami $2p_{\frac{3}{2}}$ i $Zn2p_{\frac{1}{2}}$ wynosi 23,2 eV. | 91 |
| 3.24 | Energia kinetyczna Zn LMM. Dopasowanie 5 krzywych daje informację na temat zawartości cynku metalicznego i cynku utlenionego w próbkach. | 92 |
| 3.25 | Stosunek sum intensywności pasm związanych ze stanami Zn0 i Zn2+ (A) w funkcji temperatury, (B) w funkcji czasu wygrzewania. | 93 |
| 3.26 | Rozkład pików O 1s dla każdej z analizowanych próbek. | 94 |
| 3.27 | Stosunek intensywności pików 530,8 i 531,9 do pików 529,7. | 95 |
| 3.28 | Rozkład widmowy pików C1s dla każdej z analizowanych próbek. | 96 |
| 3.29 | Stosunek intensywności krzywych C1s 286,5/284,7 eV i 288,7/284,7 eV dla A) próbek wygrzewanych w różnych temperaturach, B) próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasu | 97 |
| 3.30 | Pik N1s zarejestrowany dla próbki 2h _ 230C | 97 |
| 3.31 | Pomiary XRD dla próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych: A) pełen dyfraktogram, B: Stosunki intensywności najintensywniejszych pików, C: Widmo trzech najintensywniejszych pików | 100 |
| 3.32 | Parametry sieci krystalicznej dla próbek wygrzewanych w 600 °C, A: parametru a, B: parametru c, C: stosunku c/a | 101 |
| 3.33 | Dyfraktogramy dla próbek wygrzewanych w czasie t = 2 h w różnych temperaturach. A: Cały dyfraktogram; B: Przesunięcie najbardziej intensywnych pasm; C: zmiana odległości między płaszczyznami d | 103 |
| 3.34 | Zmiana parametrów sieci dla próbek wygrzewanych w różnych temperaturach A: stałej a, B: stałej c, C: stosunku c/a | 104 |
| 3.35 | Widmo ramanowskie dla podłoża szklanego pokrytego mieszaniną DEA i stabilizatora i próbek ZnO wygrzewanych w 600 °C w różnych przedziałach czasowych | 105 |
| 3.36 | Widmo ramanowskie dla podłoża szklanego pokrytego mieszaniną DEA i stabilizatora i próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach | 106 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.37 | Rozkład kątów odchylenia krystalitów dla próbek wygrzewanych: 2h _ 600C (A), 3h _ 600C (B), 5h _ 600C (C), 12h _ 600C (D), 2h _ 500C (E) and 2h _ 700C (F). Każda z map przedstawia obszar 20x20 μm . Mapy wykonano z krokiem 2 μm | 109 |
| 3.38 | Współczynnik absorpcji dla próbek ZnO wygrzewanych w różnych przedziałach czasu w 600 °C. | 110 |
| 3.39 | Współczynnik absorpcji próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach. | 111 |
| 3.40 | Wykresy Tauca dla próbek ZnO wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych w T = 600 °C, gdzie A) α^1 and B) α^2 . . . | 112 |
| 3.41 | Wykresy Tauca dla próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach gdzie A) α^1 and B) α^2 | 113 |
| 3.42 | Znormalizowane widmo fotoluminescencji dla próbek ZnO wygrzewanych w 600 °C i próbki nie wygrzewanej w ogóle. Widma zmierzono przy wzbudzeniu światłem o $\lambda_{EX}=310$ nm . . . | 114 |
| 3.43 | Pomiary fotoluminescencji próbek ZnO wygrzewanych w różnych temperaturach zmierzone przy wzbudzeniu światłem o $\lambda_{EX}=290$ nm | 115 |
| 3.44 | Widmo luminescencyjne zarejestrowane dla próbek 2h _ 230C i 2h _ 300C przy pomocy spektrometru ramanowskiego ($\lambda_{EX}=488$ nm) | 117 |
| 3.45 | Widmo luminescencyjne dla próbek 10,5h _ 600C, 3h _ 600C, 2h _ 500C and 2h _ 230C w T = 12 K przy wzbudzeniu $\lambda_{EX} = 285$ nm. Dodatkowy wykres wskazuje sposób dekonwolucji pojedynczego pasma | 118 |
| 3.46 | Widma w zależności temperaturowej dla próbki 2h _ 230C. Dodatkowy wykres wskazuje na szybki spadek „zielonej luminescencji” ((E=2,21 eV) przy T>80 K i plateau w zakresie temperatur 250-300 K. Odpowiednie wartości „energii termicznej” $k_B T$ pokazano strzałkami. | 119 |
| 3.47 | Widma w zależności temperaturowej dla próbki 10,5h _ 600C. Dodatkowy wykres wskazuje na eksponencjalny spadek sumy intensywności luminescencji pasmo maksimum przy E = 3,375, 3,353, 3,313 [eV]. | 120 |
| 3.48 | Widma TD-PL próbki 3h _ 600C ZnO. Dodatkowy wykres pokazuje prawie wykładniczy spadek natężenia światła uzyskany z tej próbki poprzez przejścia w pobliżu przerwy wzbronionej . | 120 |
| 3.49 | Widma TD-PL próbki 2h _ 500C. Dodatkowy wykres pokazuje intensywność integralną przejść w pobliżu przerwy wzbronionej (E > 3,3 eV): ekscytonowego (FX), związanego z wiązaniem ekscytonu z donorem (D ₀ , X) i FX-LO. | 121 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.50 | Mikrografy i analiza wielkości krystalitów dla próbek wyhodowanych na szafirze. | 126 |
| 3.51 | Widmo XRD dla wszystkich próbek, A: pełen zakres, B: dyfraktogram dla trzech najbardziej intensywnych pików, C: stosunek intensywności poszczególnych pików, D: zmiana wartości odległości międzypłaszczyznowych | 127 |
| 3.52 | Wyznaczone stałe sieci ZnO A: stała a w funkcji temperatury, B: stała c w funkcji temperatury, C: stała c/a w funkcji temperatury | 128 |
| 3.53 | Widma ramanowskie dla podłoża i warstwy na powierzchni wzrostu i w przekroju dla temperatur wygrzewania: A:650 °C, B:800 °C i C:1000 °C. Pasma ramanowskie oznaczono szarą, przerywaną linią, pasma od Al_2O_3 - bordowym napisem nad pasmami. | 130 |
| 3.54 | Przesunięcie ramanowskie najbardziej intensywnych pasm ZnO w zależności od temperatury wygrzewania. | 131 |
| 3.55 | Mapy stosunków intensywności pasma $E_2(\text{high})$ i 662 cm^{-1} , dla próbki: a)650 _ 18, b) 800 _ 50, c)1000 _ 50 | 132 |
| 3.56 | Pomiary przekroju dla próbki wygrzewanej w 1000 °C. a) oszacowanie grubości subfazy na podstawie stosunków intensywności pików, b) widma w zależności od odległości od warstwy ($3\text{ }\mu\text{m}$ - faza ZnO; $8\text{ }\mu\text{m}$ - faza ZnAl_2O_4 ; $13\text{ }\mu\text{m}$ - faza Al_2O_3) . | 132 |
| 3.57 | Mapa stosunków intensywności pików $E_2(\text{high})$ pochodzącego od ZnO i A_{1g} pochodzącego od szafiru. | 133 |
| 3.58 | Fotoluminescencja dla: A) wszystkich próbek, zarejestrowana przy $\lambda_{EX}=330\text{ nm}$; B) próbki 650 _ 18, zarejestrowana przy $\lambda_{EX}=330\text{ nm}$; C) próbek 800 _ 50 i 1000 _ 50, zarejestrowana przy $\lambda_{EX}=355\text{ nm}$ | 134 |
| 3.59 | Widma XRD dla próbek o różnych stężeniach Cu. | 138 |
| 3.60 | Zmiany odległości międzypłaszczyznowych względem stężenia miedzi. | 140 |
| 3.61 | Zmiany odległości międzypłaszczyznowych względem stężenia miedzi. | 141 |
| 3.62 | Zmiany odległości międzypłaszczyznowych względem stężenia miedzi. | 142 |
| 3.63 | Pasma ZnO i CuO zarejestrowane dla przygotowanych próbek. | 143 |
| 3.64 | Stosunek intensywności pasma charakterystycznego CuO (347 cm^{-1}) i ZnO (435 cm^{-1}) w funkcji stężenia Cu | 144 |

- 3.65 Porównanie widm Ramana w różnych temperaturach dla próbek ZnO _ 20Cu. B: Zależność lokalizacji pików A_g od temperatury, C: Zależność lokalizacji pików B_g od temperatury, D: Zależność lokalizacji pików B_g od temperatury 146
- 3.66 Stosunek natężeń pików przy 750 cm^{-1} (pasmo szafirowe) i 630 cm^{-1} (pasmo CuO) w odniesieniu do temperatury ogrzewania i chłodzenia 146
- 3.67 Pomiar i analiza pomiarów absorpcji: A. Współczynniki absorpcji wyznaczone dla próbek ZnO; B,C: Wykresy dla Tauca dla próbek ZnO (B: dla α^1 , C: dla α^2) 147
- 3.68 Pomiar fotoluminescencji zmierzony przy wzbudzeniu $\lambda_1=310\text{ nm}$ A : uzyskane widmo, B: unormowane 149
- 3.69 Pomiar fotoluminescencji zmierzony przy wzbudzeniu $\lambda_2=350\text{ nm}$ 150

Spis tabel

| | | |
|------|--|-----|
| 1.1 | Częstości modów fononowych w centrum strefy Brillouina dla ZnO o strukturze typu wurcytu. Częstości fononów podano w cm^{-1} (Gas, 2013 [50]). Oznaczenia (high) i (low) odnoszą się kolejno do oznaczeń (2) i (1). | 26 |
| 3.1 | Parametry sieci krystalicznej wyznaczone dla analizowanego kryształu ZnO | 57 |
| 3.2 | Mody ramanowskie zarejestrowane dla kryształu ZnO | 60 |
| 3.3 | Mody ramanowskie zarejestrowane dla krzystalu ZnO | 63 |
| 3.4 | Zawartość Zn, O, C i N w badanych próbkach na podstawie pomiarów XPS | 90 |
| 3.5 | Zmiana odległości między płaszczyznami d dla próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych | 99 |
| 3.6 | Zmiana odległości między płaszczyznami d dla próbek wygrzewanych w różnych przedziałach czasowych | 99 |
| 3.7 | Zmiana odległości między płaszczyznami d dla próbek wwygrzewanych w różnych temperaturach. | 102 |
| 3.8 | Obliczenia przerwy energetycznej dla poszczególnych próbek. | 113 |
| 3.9 | Szczegóły techniczne próbek | 124 |
| 3.10 | Skład chemiczny próbki 650 _ 50 określony z wykorzystaniem pomiarów XPS | 125 |
| 3.11 | Odległości międzyatomowe (d) dla poszczególnych płaszczyzn dla wszystkich badanych próbek | 128 |
| 3.12 | Stałe sieciowe obliczone dla wszystkich próbek | 128 |
| 3.13 | Parametry próbek ZnO domieszkowanych miedzią | 137 |
| 3.14 | Położenie pasm szafirowych dla wykorzystanego podłoża | 142 |
| 3.15 | Położenie pasm ZnO i CuO dla przygotowanych próbek | 143 |
| 3.16 | Zmiana częstotliwości pasm charakterystycznych w temperaturze 0 K i parametru nachylenia prostej dla próbek ZnO:Cu | 145 |
| 3.17 | Parametry dla zmodyfikowanego wykresu Tauca dla ZnO domieszkowanego Cu | 148 |