



Diplomová práce

Optické vlastnosti polovodičových oxidů s vysokou šířkou zakázaného pásu

Studijní program:

N0588A110001 Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce:

Bc. Michal Palič

Vedoucí práce:

Ing. Jan Václavík, Ph.D.

Ústav mechatroniky a technické informatiky

Konzultant práce:

Ing. Jan Grym, Ph.D.

ÚFE AV ČR

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Optické vlastnosti polovodičových oxidů s vysokou šířkou zakázaného pásu

Jméno a příjmení:

Bc. Michal Palič

Osobní číslo:

M21000155

Studijní program:

N0588A110001 Aplikované vědy v inženýrství

Zadávací katedra:

Ústav mechatroniky a technické informatiky

Akademický rok:

2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s metodami přípravy vrstev a nanostruktur polovodičových oxidů chemickými metodami. Seznamte se optickými metodami pro jejich charakterizaci.
2. Připravte vrstvy a nanostruktury ZnO a Ga₂O₃ na opticky transparentních podložkách metodami sol-gel a depozicí z chemické lázně.
3. Vyhodnoťte vliv parametrů přípravy vrstev na jejich optické vlastnosti s využitím fotoluminiscenční spektroskopie a UV-Vis měření.
4. Pokuste se navrhnout a realizovat strukturu využívající polovodičové oxidy ve fotodetektorech UV záření.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 40 – 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

- [1] Jamwal, N. S.; Kiani, A., Gallium Oxide Nanostructures: A Review of Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials* 2022, 12 (12).
- [2] Kaur, D.; Kumar, M., A Strategic Review on Gallium Oxide Based Deep-Ultraviolet Photodetectors: Recent Progress and Future Prospects. *Advanced Optical Materials* 2021, 9 (9).
- [3] Pelant, I.; Valenta, J., Luminiscenční spektroskopie. I, Objemové krystalické polovodiče. *Academia*: 2006; p 327.
- [4] Pelant, I.; Valenta, J., Luminiscenční spektroskopie. II, Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise. *Academia*: 2010; p 345.
- [5] Rodrigues, J.; Ben Sedrine, N.; Correia, M. R.; Monteiro, T., Photoluminescence investigations of ZnO micro/nanostructures. *Materials Today Chemistry* 2020, 16.
- [6] Shi, F.; Qiao, H., Preparations, properties and applications of gallium oxide nanomaterials – A review. *Nano Select* 2021, 3 (2), 348-373.
- [7] Stepanov, S. I.; Nikolaev, V. I.; Bougrov, V. E.; Romanov, A. E., Gallium Oxide: Properties and Applications – a Review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016, 44, 63-86.
- [8] Znaidi, L., Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B* 2010, 174 (1-3), 18-30.

Vedoucí práce: Ing. Jan Václavík, Ph.D.
Ústav mechatroniky a technické informatiky

Konzultant práce: Ing. Jan Grym, Ph.D.
ÚFE AV ČR

Datum zadání práce: 12. října 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 22. května 2023

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

doc. Ing. Josef Černožorský, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 19. října 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

19. května 2023

Bc. Michal Palič

Optické vlastnosti polovodičových oxidů s vysokou šířkou zakázaného pásu

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na charakterizaci tenkých vrstev a nano a mikrotyčinek oxidu zinečnatého a oxidu gallitého připravenými chemickými metodami.

V teoretická části se zabývá optickými a elektrickými vlastnosti ZnO a Ga₂O₃. Dále jsou uvedeny příklady chemické depozice nano struktur.

V experimentální části je popsán postup přípravy tenkých vrstev ZnO a Ga₂O₃ metodou sol-gel. Na připravených tenkých vrstvách proběhla depozice nano a mikrotyčinek ZnO a Ga₂O₃ metodou růstu z chemické lázně (chemical bath deposition). Na připravených nano strukturách proběhla charakterizace metodou skenovací elektronové mikroskopie, UV-Vis a fotoluminiscenční spektroskopie, rentgenová difrakce a elektrické měření voltampérovou charakteristikou. V závěru práce jsou diskutovány naměřené parametry.

Klíčová slova: oxid zinečnatý, oxid gallitý, nanostruktury, charakterizace, sol-gel, depozice z chemického roztoku

Optical properties of wide-bandgap semiconductor oxides

Abstract

This thesis focuses on the characterization of thin films and nano and microrods of zinc oxide and gallium oxide prepared by chemical methods.

The theoretical part discusses the optical and electrical properties of ZnO and Ga₂O₃, as well as provides examples of chemical deposition of nanostructures.

In the experimental section, the preparation procedure of thin films of ZnO and Ga₂O₃ using the sol-gel method is described. Deposition of ZnO and Ga₂O₃ nano and microrods was performed on the prepared thin films using the chemical bath deposition method. The prepared nanostructures were characterized using scanning electron microscopy, UV-Vis and photoluminescence spectroscopy, X-ray diffraction, and electrical measurements by Current-voltage characteristic. The measured parameters are discussed in the conclusion of the thesis.

Keywords: zinc oxide, gallium oxide, nanostructures, characterization, sol-gel, chemical bath deposition

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu Ing. Janu Václavíkovi Ph.D. za spolu vedení práce z Technické univerzity v Liberci. Dále bych rád poděkoval Ing. Janu Grymovi Ph.D. za vedení diplomové práce. Rád bych celkově chtěl poděkovat celému týmu Příprava a charakterizace nanomateriálů za cenné rady a vstřícné konzultace.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině, která mě podporovala po celou dobu studia. Velké poděkování patří mojí snoubence Ing. Kristýně Zahradníčkové za nekonečnou podporu během studia a psaní této diplomové práce.

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část.....	11
2.1	Vlastnosti oxidu zinečnatého.....	11
2.1.1	Krystalová struktura	11
2.1.2	Elektrické vlastnosti ZnO	12
2.1.3	Optické vlastnosti.....	12
2.2	Vlastnosti oxidu zinečnatého.....	13
2.2.1	Krystalická struktura	13
2.2.2	Elektrické vlastnosti	14
2.2.3	Optické vlastnosti	15
2.3	Depozice nano struktur ZnO a Ga ₂ O ₃	15
2.3.1	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.....	15
2.3.2	HVPE.....	16
2.3.3	Mist CVD	16
2.3.4	Sol-gel	18
2.3.5	Chemical bath deposition	20
2.4	Fotodetektory.....	21
3	Experimentální část	24
3.1	Chemikálie.....	24
3.2	Příprava Tenké vrstvy ZnO a Ga ₂ O ₃	24
3.2.1	Příprava substrátu	24
3.2.2	Příprava zárodečných roztoků	25
3.2.3	Sol-gel a dipcoating.....	27
3.2.4	Žihání.....	28
3.3	Příprava nanotyčinek ZnO a Ga ₂ O ₃	29
3.3.1	Příprava růstového roztoku.....	29
3.3.2	Příprava substrátu	29
3.3.3	Růst nano tyčinek	29
3.4	Připravené vzorky.....	31
3.5	Metody charakterizace a zpracování dat	33
3.5.1	Skenovací elektronový mikroskop	33
3.5.2	UV-Vis	33
3.5.3	Emisní fotoluminiscence	34
3.5.4	Rentgenovaná difrakce	35
3.5.5	Elektrická měření.....	35
4	Výsledky a diskuse.....	38

4.1	Strukturní a optické vlastnosti nanostruktur oxidu zinečnatého.....	38
4.1.1	Morfologie povrchu a tloušťka tenkých vrstev	38
4.1.2	UV-Vis analýza tenkých vrstev.....	39
4.1.3	SEM analýza ZnO nanotyčinek.....	42
4.1.4	XRD analýza nanostruktur	44
4.1.5	Fotoluminiscence nanostruktur ZnO	45
4.2	Vlastnosti nanostruktur oxidu gallitého.....	50
4.2.1	SEM analýza.....	50
4.2.2	UV-Vis analýza	50
4.2.3	SEM analýza mikro tyčinek Ga(OOH) a β -Ga ₂ O ₃	53
4.2.4	XRD analýza	53
4.2.5	Elektrická charakterizace tenkých vrstev Ga ₂ O ₃	54
5	Závěr.....	56
6	Literatura	58

1 Úvod

Hlavním cílem této diplomové práce je charakterizace nanostruktur oxidu zinečnatého a oxidu gallitého. Zmíněné materiály získaly pozornost vědecké komunity z důvodu jejich potenciálnímu využití v elektronice a optice. Oba materiály patří do skupiny polovodičů s širokým zakázaným pásem.

Materiály s širokým zakázaným pásem umožňují potenciální sestavení elektronických součástek, které mohou operovat při mnohem vyšších napětí a teplotách než elektronika založená na křemíku. Dále se předpokládá, že tyto materiály budou klíčové k sestavení UV laseru a diod.

Tato diplomová práce byla zaměřena na nanostruktury, jako je tenká vrstva a nano/mikro tyčinky. Tyto nanostruktury je možné připravit několika možnými způsoby od jednoduchých metod, proveditelné v běžné chemické laboratoři, až po náročné vakuové aparatury vyžadující nebezpečné vstupní látky. Právě jednoduché metody přípravy byly použity v rámci diplomové práce, jako je metoda sol-gel a depozice z chemické lázně.

Podmínky při přípravě výrazně ovlivňují konečné vlastnosti jednotlivých nanostruktur, a proto byly navrženy experimenty, aby bylo možné vyhodnotit změny ve vlastnostech nanostruktur vlivem změny podmínek během celého procesu depozice.

2 Teoretická část

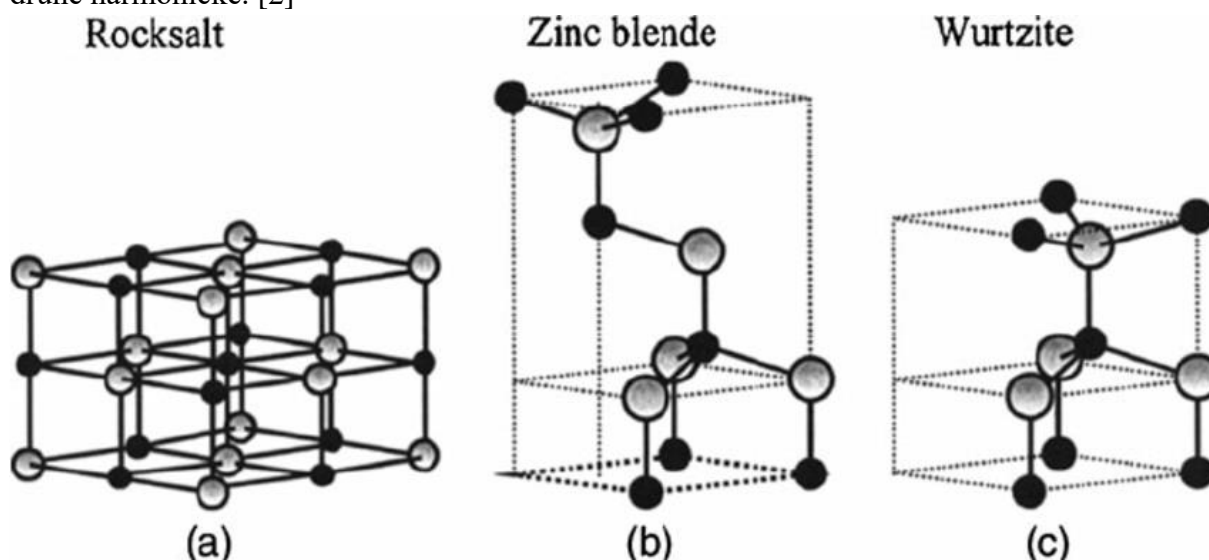
2.1 Vlastnosti oxidu zinečnatého

Oxid zinečnatý je polovodičový materiál typu n, který získal velkou pozornost z důvodu jeho slibných vlastností pro aplikaci v elektronice, optoelektronice a senzorce. Tento materiál je zajímavý z důvodu širokého zakázaného pásu s hodnotou 3,37 eV za pokojové teploty a vysokou vazebnou energií excitonu 60 meV.

2.1.1 Krystalová struktura

V přírodě se oxid zinečnatý vyskytuje jako nerost zinkit. ZnO se vyskytuje ve třech krystalových strukturách a to wurtzite (šesterečná), rocksalt (struktura halitu) a zinblend (struktura sfaleritu). Struktura wurtzite je za normálních podmínek nejstabilnější, a proto nejvíce rozšířená. Stabilní strukturu zinblend je možné připravit pouze růstem na substrátu s kubickou krystalovou strukturou. Rocksalt je možné připravit vystavením wurtzitu vysokému tlaku. Ve strukturách ZnO je každý atom zinku obklopen 4 atomy kyslíku a naopak, a tím vzniká sp^3 hybridizace. Atomy v krystalu tedy zauímají tetrahedrální prostorové uspořádání. Ve všech třech krystalových uspořádání se střídají roviny kyslíku a zinku. V krystalu ZnO se často vyskytují defekty, které výrazně ovlivňují materiálové vlastnosti jako jsou vakance, antisidy, intersticiály a substituce atomu za jiný. [1]

Wurtzitová struktura vykazuje asymetrii podél osy c a proto je možné pozorovat piezoelektrické vlastnosti. Asymetrie umožňuje aplikace v nelineární optice jako je generace druhé harmonické. [2]



Obrázek 1 Krystalové struktury ZnO, černé kuličky označují kyslík a šedé zinek. Převzato z [1]

2.1.2 Elektrické vlastnosti ZnO

ZnO patří mezi binární polovodiče II-VI s přímým zakázaným pásem s šířkou $E_g = 3,37$ eV za pokojové teploty. Při teplotách blízké se 0 K je šířka 3,343 eV. ZnO vykazuje vodivost typu n bez záměrného dopování. Tato vodivost je způsobena krystalickými bodovými defekty, jako jsou zinkové a kyslíkové vakance, antisidy a intersticiály. N – typovou vodivost také způsobuje vodík, který se snadno zabuduje do krystalové struktury jako vodíkový intersticiál nebo substituent kyslíku. V těchto polohách se chovají jako mělké donory. ZnO je možno dopovat ostatními prvky s n vodivostí, jako Al, Ga, Cl a další.[1]

Nevýhoda ZnO je problematická a reprodukovatelná příprava p-typu ZnO. Prvky z I. skupiny jako Li a Na a prvky z V. skupiny jsou slibnými kandidáty k vytvoření p-vodivosti. Jeden z hlavních problémů p dopování ZnO, je sebe kompenzace náboje vznikem defektu v krystalu. [1]

2.1.3 Optické vlastnosti

Jak bylo zmíněno ZnO je přímý polovodič se šířkou zakázaného pásu 3,37 eV s vysokou vazebnou energií excitonu 60 meV. To umožňuje potenciální aplikace v optoelektrických zařízeních v UV až modré oblasti.

ZnO je transparentní pro UV-Vis oblast. Na kratších vlnových délkách vykazuje absorpci. Absorpční hrana se nachází v oblasti v oblasti 360–370 nm.

Optické vlastnosti ZnO jsou často měřeny fotoluminiscenční spektroskopií. Typicky je ZnO excitováno fotony s kratší vlnovou délkou, než je šířka zakázaného pásu. Pro ZnO jsou typická dvě oblasti, kde emise světla vzniká. První se nachází v úzké UV oblasti kolem 380 nm a je způsobeno rekombinací excitonů. Druhé centrum se nachází ve viditelné oblasti s píkem zhruba 580 nm. Barevná luminescence je způsobena hlubokými defekty jako je kyslíková vakance, zinkový intersticiál nebo cizími atomy v krystalové mřížce. [1,3]

V nanostukturách ZnO byla pozorována stimulovaná emise a je teoreticky možné sestavit UV laser. Práh laserování je nižší pro nanotyčinky než pro tenké vrstvy.[4]

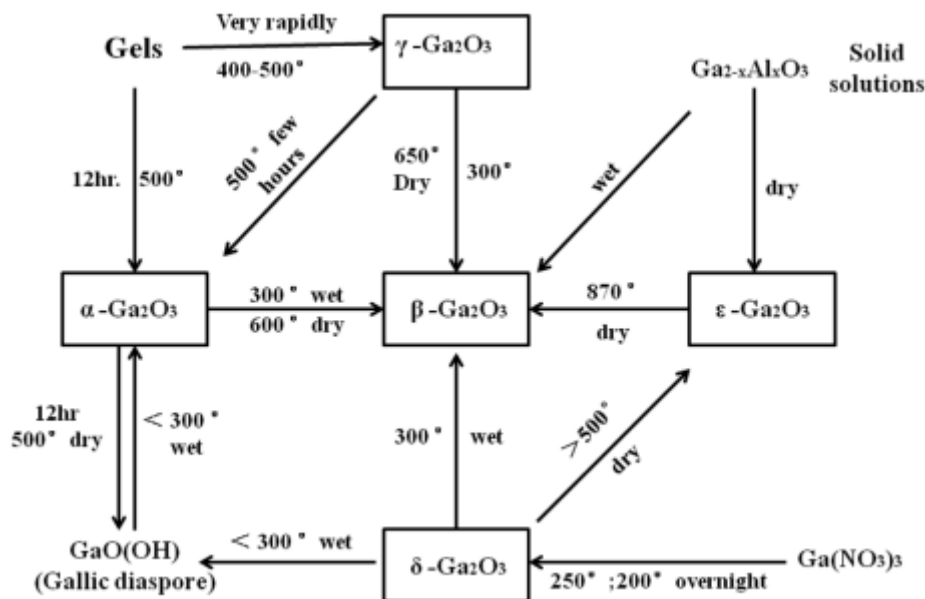
2.2 Vlastnosti oxidu zinečnatého

Oxid gallitý je technologicky důležitý polovodič s širokým zakázaným pásem s uplatněním v UV detekci, senzorce a optoelektrice a mnoha dalších odvětví. Oxid gallitý se vyskytuje v pěti krystalických modifikacích. Různé krystalové modifikace umožňují široké aplikační využití. Nejvíce studovaná forma oxidu gallitého je beta fáze, která je nejvíce stabilní.

2.2.1 Krystalická struktura

Oxid gallitý se vyskytuje v pěti krystalických modifikacích. K oxidům gallitým je často přiřazována jeho prekurzor oxidhydroxid gallitý. Oxid gallitý se vyskytuje v následujících modifikacích α -Ga₂O₃ (rhombohedrální neboli klenec), β -Ga₂O₃ (monoklinická), γ -Ga₂O₃ (defektní spinel), δ -Ga₂O₃ (kubická), a ϵ -Ga₂O₃ (kosočtverečná).

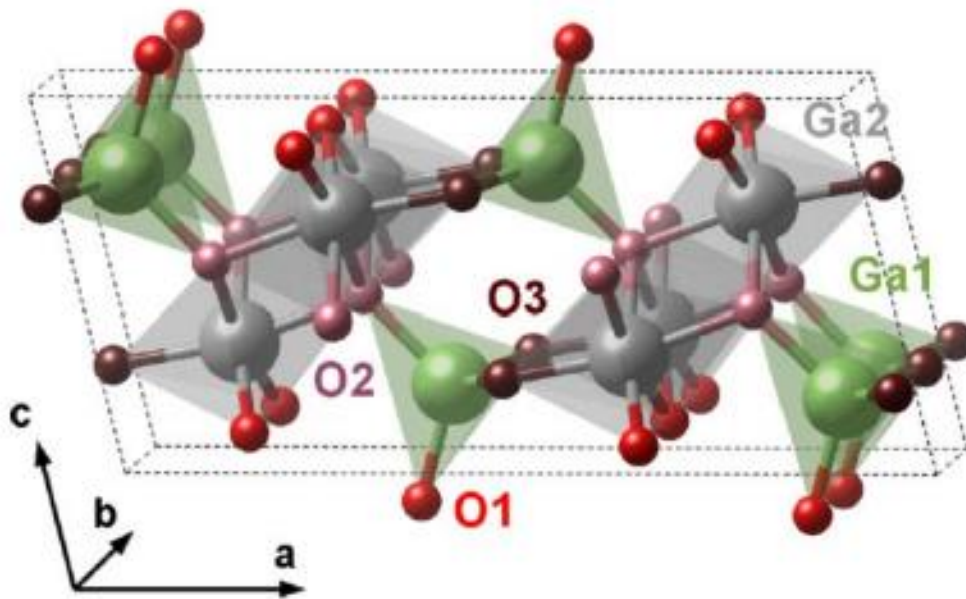
Na obrázku 2 jsou zobrazeny možné transformace jednotlivých modifikací. Způsob přípravy výrazně ovlivňuje podmínky transformace.



Obrázek 2 Fáze Ga₂O₃ za různých podmínek. Převzato z [5]

Základní strukturní jednotka krystalu β -Ga₂O₃ se skládá z Ga₄O₂₄, která se následně skládá ze dvou prostorových uspořádání, a to dvou tetrahedrálně uspořádaného GaO₄ a dvou oktahedrálně uspořádaného GaO₆. Ve struktuře se nacházejí dva neekvivalentní atomy gallia označeny Ga1 a Ga2 a tři neekvivalentní atomy kyslíky O1, O2 a O3. [5]

Základní strukturální jednotka je zobrazena na obrázku 3.



Obrázek 3 Struktura beta fáze Ga_2O_3 . Zeleně označené atomy patří do tetrahedrálního uspořádání, šedé do oktahedrálního. Převzato z [5]

2.2.2 Elektrické vlastnosti

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ je binární polovodič II-VI se šířkou zakázaného pásu $E_g = 4,6 - 4,9$ eV za pokojové teploty. Zda zařadit $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ do polovodičů s přímým nebo nepřímým zakázaným pásem bylo tématem dlouholetého výzkumu. Výsledkem výzkumu bylo zjištění, že šířka přímého zakázaného pásu je 0,04 eV vyšší než šířka nepřímého zakázaného pásu, to znamená, že $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ je polovodič s nepřímým zakázaným pásem. [6]

Z důvodu vysoké šířky zakázaného pásu je $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ často zařazován mezi izolanty. Podobně jako u ZnO existují v krystalu defekty jako je kyslíková vakance, které způsobují n-tyповou vodivost. Zvýšení n vodivosti lze dosáhnout dopováním prvky, které se chovají jako mělké donory. Prvky jako Si, Sn a Ge jsou často používány. [7]

Limitací $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ je absence p typu vodivosti. Prozatím nebyl zaznamenán úspěšný experiment, kde by byla dokázána p vodivost. Potenciální prvky pro vznik p vodivosti jsou Mg, Zn, Be. [7]

2.2.3 Optické vlastnosti

β -Ga₂O₃ je transparentní pro UV-Vis oblast. Absorpční hrana se nachází v oblasti v oblasti 250-260 nm.

β -Ga₂O₃ vykazuje až tři fotoluminiscenční oblasti. V UV oblasti 3,2 -3,6 eV, modré 2,8-3 eV a zelené 2,4 eV. Emise v UV oblasti je způsobena rekombinací volného elektronu s vázanou dírou. Modrá luminiscence je způsobena přítomností kyslíkových vakancí. Luminiscence v UV a modré oblasti se vyskytuje v nedopovaném β -Ga₂O₃. Zelená luminiscence se vyskytuje u vzorků, které byly úmyslně dopovány Sn, Ge a Be. [7]

2.3 Depozice nano struktur ZnO a Ga₂O₃

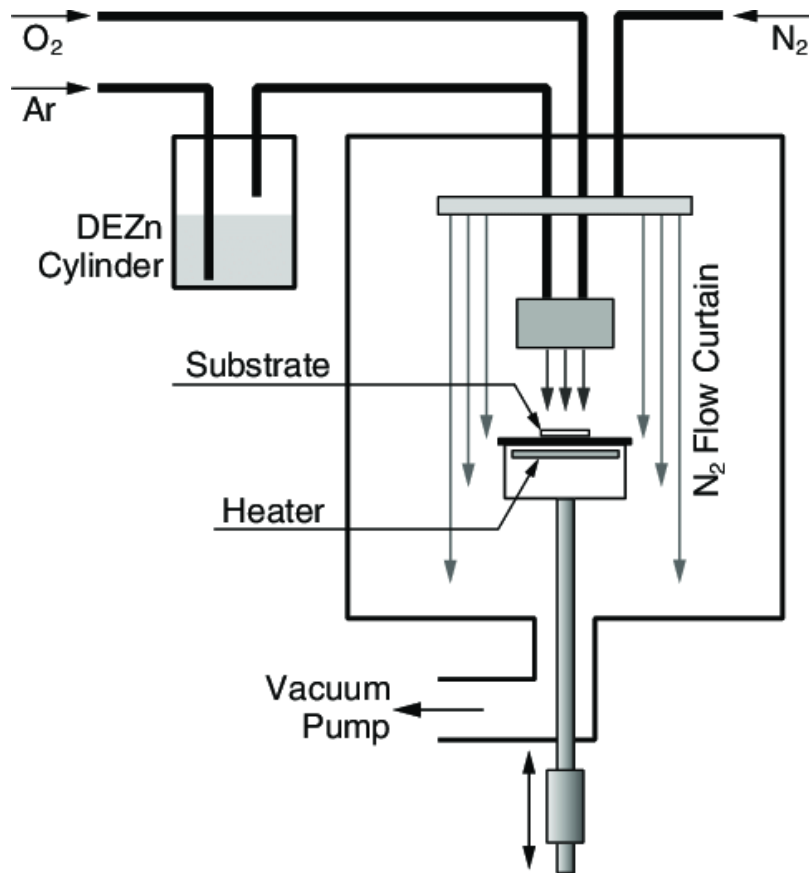
Existuje mnoho způsobů příprav nanostruktur. V této kapitole budou popsány chemické metody depozice používané pro tenké vrstvy a nanotyčinky ZnO a Ga₂O₃. Výběr depoziční metody je jeden ze způsobů, jak ovlivnit materiálové parametry nano struktur. V této diplomové práci byly tenké vrstvy připraveny metodou sol-gel a nanotyčinky metodou chemical bath deposition, a proto budou podrobněji popsány.

2.3.1 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

Metoda MOCVD v překladu epitaxe z organokovových sloučenin je založena na termické rozkladu plynných prekurzorů za vzniku tenké vrstvy. Proces depozice probíhá v reaktoru, do kterého jsou vpouštěny prekursorů spolu s nosným plynem. Jako nosný plyn je často používán čistý vodík nebo dusík. Do komory je zároveň vpouštěn pracovní plyn, který následovně reaguje s prekurzorem, například pro vznik oxidů, je používán O₂. Nad zahřátým substrátem dochází k tepelnému rozkladu prekurzorů a depozici tenké vrstvy. Po určité době je reaktor vypuštěn a do komory načerpána nová směs prekurzorů.

Tato metoda umožňuje přípravu vrstev s vysokou kvalitou a nízkou koncentrací nečistot. Další výhodou je možnost přípravy heterostruktur použitím dalšího prekurzoru. Nevýhodou metody je použití často zdraví škodlivých prekurzorů a vyšší energetická náročnost procesu depozice. Tato metoda umožňuje přípravu tenkých vrstev a tyčinek.[8]

Na obrázku 4 je zobrazeno schéma metody MOCVD



Obrázek 4 Metoda MOCVD

2.3.2 HVPE

Hydride vapour phase epitaxy v překladu epitaxe z epitaxe z plynné fáze halidů. Princip této metody je podobný jako u MOCVD s rozdílem použití halidových prekurzorů jako je ZnCl_2 a GaCl . Pro vznik oxidových polovodičů je jako nosný plyn použit kyslík.

Výhoda této metody je rychlý růst tenké vrstvy. Rychlý růst způsobuje vyšší koncentraci defektů v krystalické struktuře, a proto je tato metoda používána pro aplikace, kde kvalita vrstvy není prioritou.

Největší nevýhoda této metody je použití halidů, které jsou často korozivní a zdraví škodlivé. [9]

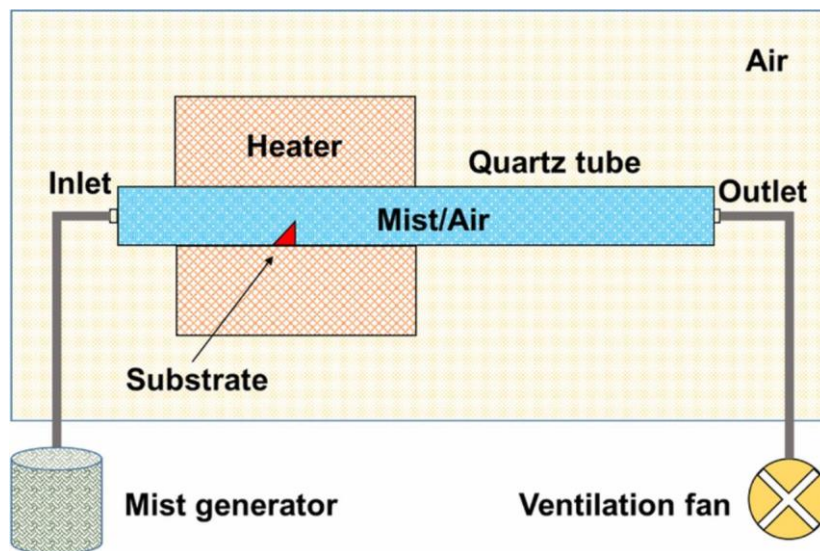
2.3.3 Mist CVD

Jedná se o relativně novou metodu přípravy tenkých vrstev. Tato metoda vznikla jako alternativa k obecně finančně a energeticky náročným metodám depozicí jako je MOCVD a HVPE.

Metoda je založena na vytvoření „mlhy“ nebo aerosolu z prekurzorového materiálu a následnému transportu kapiček na zahřátý substrát. Používané prekurzory jsou často kovové soli rozpuštěné ve vodě nebo jiném rozpouštědle. Pro vytvoření jemných kapiček je použit ultrazvukový generátor. Vzniklé kapičky jsou poté nosným plynem (např. stlačený vzduch) transportovány na substrát. Depozice kapiček na substrátu je způsobena vypařením organických látek kapičky nebo tepelným rozkladem za vzniku tenké vrstvy.

Výhodou této metody jsou nízké provozní náklady. Dále depozice probíhá za relativně nízkých teplot a atmosférického tlaku. [10]

Na obrázku 5 je zobrazeno schéma mist CVD.

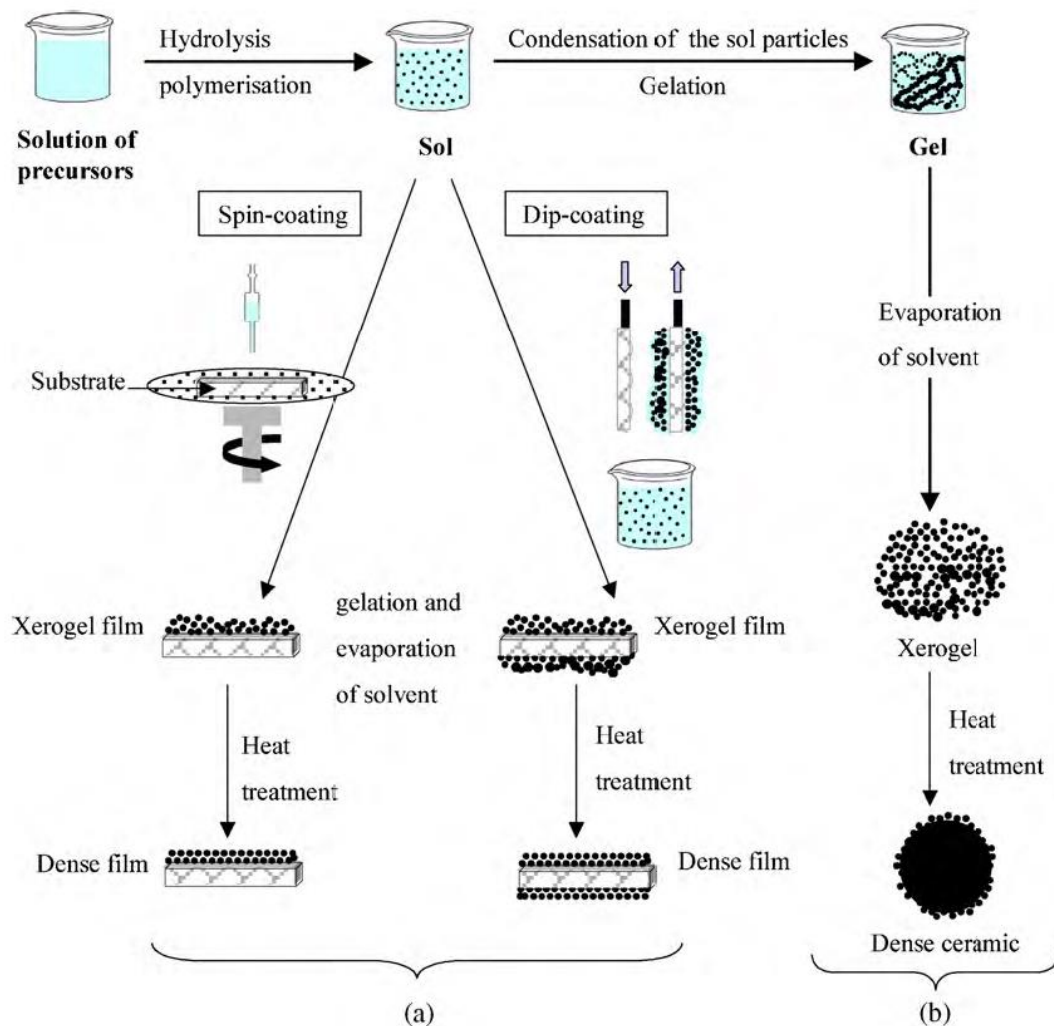


Obrázek 5 Schéma metody mist CVD, převzato z [10]

2.3.4 Sol-gel

Sol-gel je metoda, která umožňuje přípravu širokého spektra nanomateriálů, jako jsou tenké vrstvy a vlákna. Podstata metody je přeměna koloidní suspenze na formu gelu, který je následně působením tepla přetvořen do pevného skupenství. V této kapitole bude popsána metoda sol-gel se zaměřením na přípravu tenkých vrstev.

Na obrázku 6 je zobrazeno schéma sol-gel metody



Obrázek 6 Schéma metody sol-gel, převzato z [11]

Prvním krokem je příprava roztoku. Roztok se obecně skládá ze tří částí: Zdroje prvku, ze kterého se budoucí vrstva bude skládat, vhodného rozpouštědla a aditiva, které slouží jako síťovací činidlo.

Zdroj prvku je nazýván prekurzor. Často používané prekurzory jsou dusičnany, acetylacetonáty, alkoxidy. Organické prekurzory mají výhodu, že se při vyšších teplotách rozkládají a nezakomponují se do nano struktury.

Rozpouštědlo je nutné k rozpuštění prekurzoru. Vhodné rozpouštědlo by mělo mít vysokou dielektrickou konstantu, aby bylo schopné rozpustit anorganické prekurzory a vysokou teplotu varu, aby se zabránilo vypařování během přípravy. Často používaná rozpouštědla jsou alkoholy s nízkým počtem uhlíků v řetězci, jako methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol a 2-methoxyethanol.

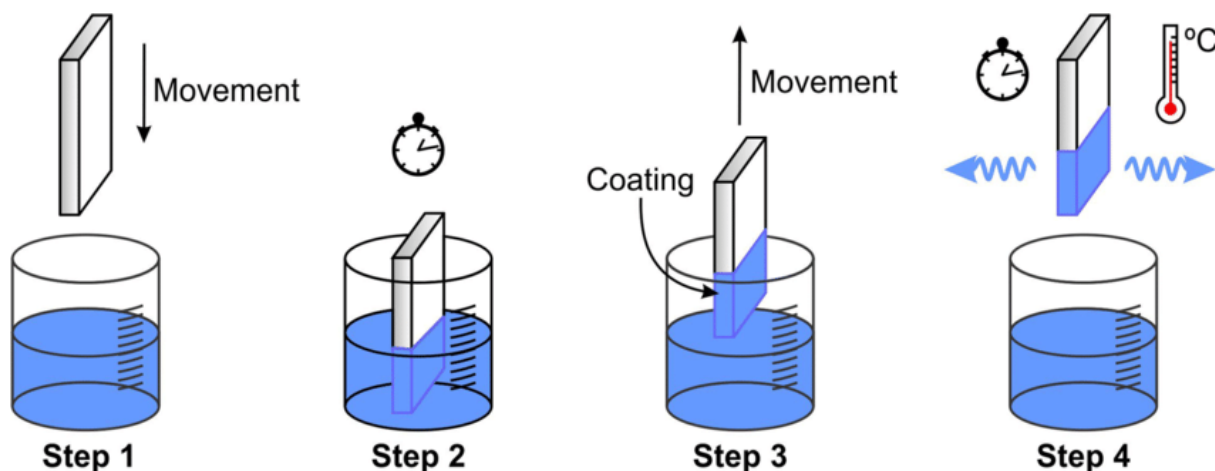
Posledním komponentem roztoku je aditivum. Aditiva jsou často chemické látky, které obsahují alespoň jednu funkční skupinu a tím umožňují polymerizaci roztoku. Dále mohou stabilizovat roztok, upravit hodnotu pH. Často jsou používány aminové a hydroxylové sloučeniny. Pro ZnO a Ga₂O₃ je často používán monoethanolamin.

Po smíchání tří sloučenin a uplynutí určité doby (hodiny až dny) se z koloidního roztoku stává částečně nebo úplně zpolymerizovaný gel.

Připravený gel je následně deponován na substrát. Mezi nejrozšířenější metody depozice je dipcoating (namáčení) a spincoating (rotační nanášení). Jedna z hlavních vlastností tenkých vrstev je její tloušťka, která jde ovlivnit parametry dipcoatování. Parametry jako je koncentrace roztoku, rychlost vytahování a počet namáčení ovlivňují výslednou tloušťku vrstvy. Například pomalejší rychlostí vytahování vzorku z roztoku způsobí zmenšení tloušťku vrstvy. [1]

Po nanesení gelu na substrát probíhá tepelné zpracování za vzniku tenké vrstvy, kdy vlivem tepla dochází k rozpadu organických složek. Minimální teplota by měla být vyšší, než je bod varu jednotlivých složek. [12]

Postup dipcoatingu a preheatingu je znázorněn na obrázku 7.



Obrázek 7 Princip dipcoatingu, převzato z [11]

2.3.5 Chemical bath deposition

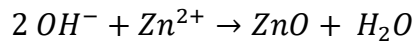
Metoda chemical bath deposition je založena na depozici materiálu ze přesaturovaného vodného roztoku prekurzoru a zdroje hydroxidového iontu. Tato metoda umožňuje přípravu tenkých vrstev a nanotyčinek za nízkých teplot. Hlavní přednosti této metody jsou nízké náklady na depozici a snadná škálovatelnost procesu depozice, tímto je vhodná pro průmyslovou výrobu. Limitací je nízký výtěžek přípravy, protože se velká část reaktantů nespoteřebuje. Další problém je nedostatek informací o chemických reakcích, které probíhají v roztoku.

Pro potřeby diplomové práce bude metoda CBD popsána pro přípravu nano a mikro tyčinek ZnO a Ga₂O₃.

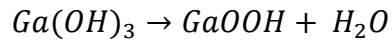
Proces depozice je prováděn v uzavřené nádobě, která je zahřáta na určitou teplotu (běžně 60 až 100 °C). Existují dva základní druhy reaktorů, statický (batch) a průtokový (flow). Základní rozdíl je, že ve statickém reaktoru s časem klesá koncentrace reaktantů, systém je tedy dynamický. V případě průtokového reaktoru je koncentrace reaktantů ideálně konstantní.

Růstový roztok se skládá ze zdroje kovu ve formě soli a rozpouštědla, které po sérii reakcí uvolní OH skupinu. Pro přípravu nano a mikro tyčinek ZnO a Ga₂O₃ jsou často využívány dusičnan zinečnatý a dusičnan gallitý s hexamethylentetraaminem.

Chemická reakce, při které vznikají nano tyčinky ZnO vypadá: [13]

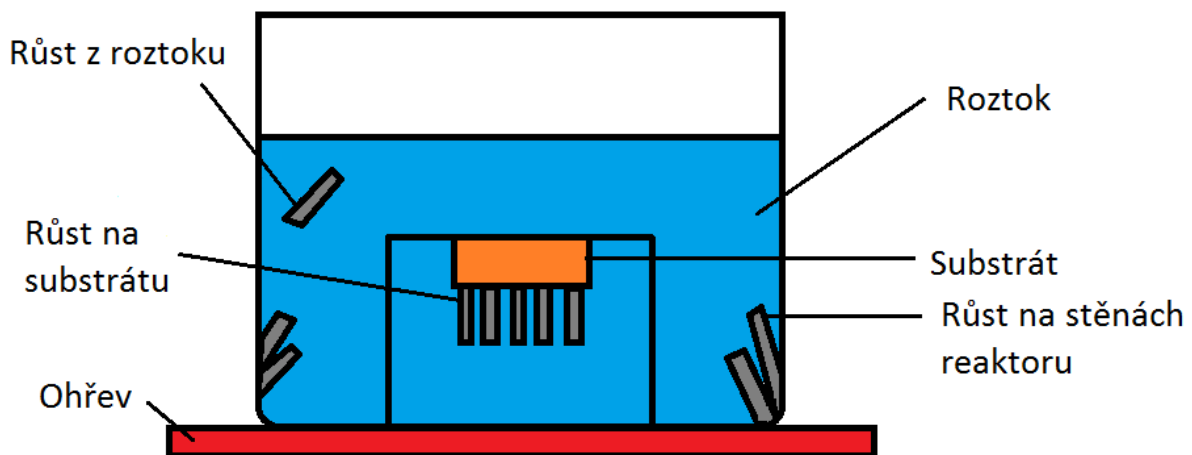


Chemické reakce, při které vznikají nano tyčinky GaOOH vypadá: [5]



Růst nano a mikrotyčinek probíhá na substrátu ze stejného nebo krystalicky podobného materiálu jako je cílená tyčinka. Často je jako substrát používána tenká vrstva, která je v tomto kontextu označována jako zárodeční (seed layer). Růst tyčinek neprobíhá pouze na substrátu, ale i na stěnách reaktoru. V přesyceném roztoku může také dojít k růstu tyčinky přímo z roztoku. Tyčinky ze stěn a z roztoku nemají praktické využití a jsou považovány za vedlejší produkt reakce.[13]

Znázornění statického reaktoru je vidět na obrázku 8.



Obrázek 8 Růst nano tyčinek v statickém reaktoru

2.4 Fotodetektory

Fotodetektor je elektronická polovodičová součástka, která je schopná detekovat světlo. Funkce fotodetektoru je možné popsat třemi procesy, a to generací nosičů (elektron, díra) dopadem elektromagnetického záření, transportem nosičů a generací výstupního elektrického signálu. Fotodetektory fungují na principu absorpce fotonu s energií vyšší nebo rovnou šířce zakázaného pásu zvoleného materiálu. Absorpce světla závisí na několika materiálových parametrech jako je šířka zakázaného pásu, absorpční koeficient a tloušťka absorbujícího

materiálu. Oxid zinečnatý a gallitý mají zakázaný pás v UV oblasti, a proto jsou vhodné pro konstrukci UV fotodetektorů. UV záření je elektromagnetické záření v oblasti 400-10 nm. Existuje několik typů fotodetektorů jako je fotorezistor, p-n dioda, p-i-n dioda a další.[22]

Parametry fotodetektorů

- Temný proud je elektrický proud, který se ve fotodetektoru vyskytuje i při absenci dopadajícího světla. Cílem je dosáhnout co nejmenší hodnoty temného proudu
- Citlivost je parametr, který popisuje efektivitu konverze světla na elektrický signál
- Doba odezvy značí, jak rychle dokáže fotodetektor zaznamenat změnu intenzity dopadajícího světla

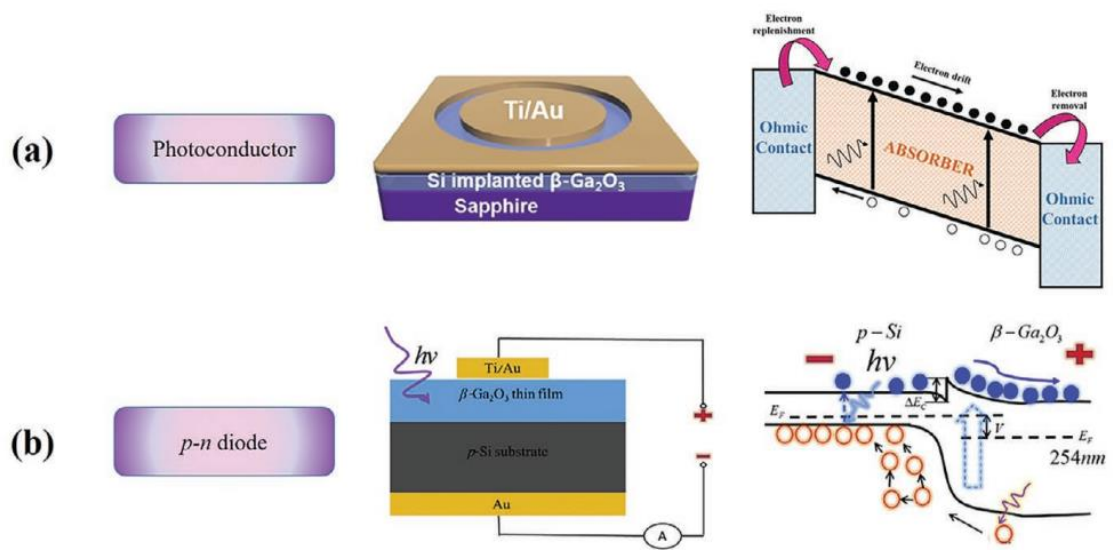
Fotorezistor

Fotorezistor je nejsnadnější uspořádání na výrobu. Skládá se z polovodičového materiálu s ohmickými kontakty. Když na polovodič dopadnou fotony s dostatečnou energií, vygenerují se v něm nosiče nábojů. Změna množství těchto nosičů se projeví jako výstupní signál ve formě zvýšení elektrického proudu nazývaného fotoproud. Výhoda fotorezistorů je jejich snadná výroba a nízká cena. Nevýhoda je obvykle vyšší temný proud a pomalejší doba odezvy.

Fotodioda

Fotodioda je postavena na vnitřním mechanismu separace náboje. Oblast přechodu s vyprázdněnou oblastí funguje jako absorbující vrstva a fotony dopadající na polovodič vytvářejí páry elektronů a děr, které jsou následně odděleny a vytvářejí výstupní signál. Při absenci rozdílu potenciálu by vytvořené páry elektronů a děr jednoduše rekombinovaly a nevznikal by žádný proud. ZnO a Ga₂O₃ jsou polovodiče typu n. Vodivost typu p nebyla pro zmíněné polovodiče zatím dosažena. Z tohoto důvodu je nutné použít jiný materiál, který vykazuje vodivost typu p jako je například GaN. Pro p-n diody je typická rychlá odezva a nízký temný proud.[22]

Na obrázku 9 jsou zobrazeny dva typy fotodetektorů.



Obrázek 9 Fotorezistor (a) p - n dioda (b), převzato z [22]

3 Experimentální část

Cílem diplomové práce bylo připravit a charakterizovat nano struktury ZnO a Ga₂O₃ v podobě tenké vrstvy a nano tyčinek. Tenké vrstvy byly připraveny metodou sol-gel a deponovány na vybrané substráty metodou dipcoating. Růst nano tyčinek byl realizován metodou růstu z chemické lázně ve statickém reaktoru.

3.1 Chemikálie

V tabulce 1 jsou vypsány použité chemikálie použité během přípravy nanostruktur ZnO a Ga₂O₃

Název	Vzorec	Výrobce/dodavatel	čistota
Octan zinečnatý dihydrát	Zn(COOH) ₂ x 6 H ₂ O	Carlroth	≥99.0%
Ethanolamin	C ₂ H ₇ NO	Carlroth	95,5%
2- metoxyetanol	C ₃ H ₈ O ₂	Carlroth	95,5%
Dusičnan zinečnatý hexahydrát	Zn(NO ₃) ₂ x 6 H ₂ O	Sigma-Aldrich	≥99.0%
Dusičnan gallitý pentahydrát	Ga(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	Thermo Scientific	99.999%
Hexamethylentetraamin	C ₆ H ₁₂ N ₄	Thermo Scientific	≥99.0%
Tetrachlorid cíničitý pentahydrát	SnCl ₄ x 5 H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%
Methanol	CH ₃ OH	Lachner	95,5%

Tabulka 1 Seznam chemických látek

3.2 Příprava Tenké vrstvy ZnO a Ga₂O₃

Tenké vrstvy ZnO a Ga₂O₃ byly připraveny metodou sol-gel a deponovány metodou dipcoating. Prvním krokem je příprava zárodečného roztoku. Poté následuje proces nanesení na substrát metodou dipcoating a preheating. Posledním krokem přípravy tenkých vrstev metodou sol-gel je vyžhání.

3.2.1 Příprava substrátu

Tenké vrstvy byly připraveny na několika zvolených substrátech. Volba substrátu ovlivňuje možnosti charakterizace. V tabulce 2 jsou vypsány použité substráty a provedená charakterizace. Před depozicí byl každý substrát očištěn v methanolu o teplotě 60 °C po dobu 10 minut a poté ofouknuty proudem Argonu.

Substrát	Charakterizace
Si <100>	SEM, fotoluminiscenční spektroskopie
Si/SiO ₂	Elektrické měření
Křemenné sklo (SUPRASIL® Quartz Glass)	UV-Vis
Rozorientovaný Si	XRD

Tabulka 2 Použité substráty

Si <100>

Si substrát v podobě waferu byl k dispozici od firmy Siegert. Desky jsou vyráběny Czochralskiho metodou a dopovaný fosforem. Orientace krystalové mřížky waferu je (100). Wafer je z jedné strany vyleštěný. Tento substrát je často používám k prvotním experimentům z důvodu jeho dostupnosti a nízké ceny.

Si/SiO₂

Tento substrát se skládá z křemíkové destičky a tenké vrstvy nevodivého SiO₂ s tloušťkou 600 nm. Elektricky izolační vrstva SiO₂ je vhodná pro měření elektrických vlastností. Izolační vrstva zajistí, že při měření elektrických vlastností měříme pouze tenkou vrstvu, která není ovlivněna vlastnostmi substrátu.

Křemenné sklo

Křemenné sklo od firmy UQR Optics. Byl zvolen substrát s označením PFS-2521 s rozměry 25x25 mm a tloušťkou 1 mm. Substrát z křemenného skla taveného křemene je transparentní pro UV-Vis-NIR oblast, a z tohoto důvodu byl použit pro UV-Vis analýzu.

Rozorientovaný Si

Tento substrát byl použit pro XRD, jedná se o Si substrát s orientací <100>, na kterém byl proveden lom s úhlem 5° od krystalické roviny <100> za účelem potlačení vlivu substrátu na měření.

3.2.2 Příprava zárodečných roztoků

Zárodečný roztok pro přípravu tenké vrstvy ZnO se skládá z octanu zinečnatého dihydrát $((ZnAc)_2 Zn(COO)_2 \cdot 2 H_2O)$ jako zdroj zinku, ethanolaminu C_2H_7NO (MEA) jako síťovadlo a 2- metoxyetanolu $C_3H_8O_2$ (ME) jako rozpouštědlo.

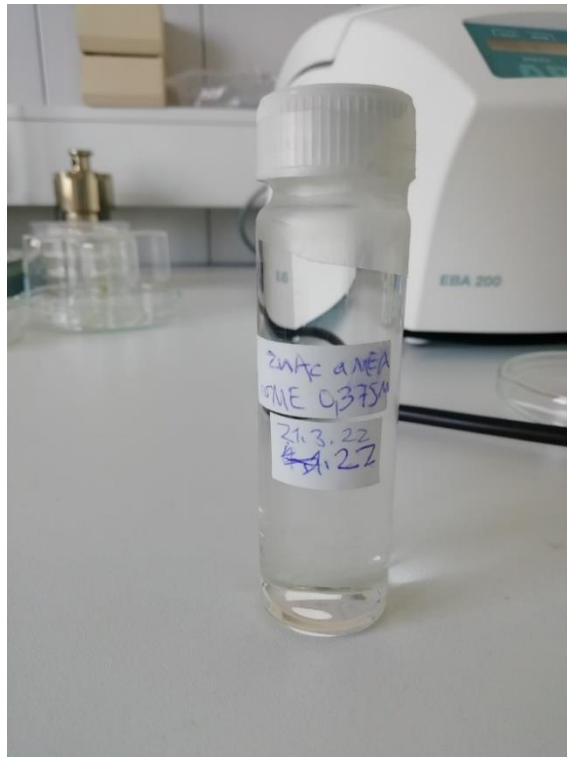
Složení zárodečného roztoku pro tenké vrstvy Ga_2O_3 se skládá z dusičnanu gallitého $\text{Ga}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ jako zdroje gallia, ethanolaminu $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ (MEA) jako síťovadlo a 2-metoxyetanolu $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (ME) jako rozpouštědlo.

Zárodečné roztoky byly připraveny v tříhrdlové baňce umístěné v topném hnízdě a přidáno magnetické míchátko. Do jednoho hrdla byl umístěn teploměr. Do centrálního hrdla byl umístěn vodní chladič. Třetí hrdlo bylo uzavřeno skleněnou stopkou. Na konec chladiče bylo umístěno sušidlo CaCl_2 . Teplota roztoku byla udržována na $60\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut za stálého míchání. Z důvodu škodlivosti 2-metoxyetanolu na lidské zdraví, je nutné přípravu provádět v digestoři.

V případě cíleného dopování vrstvy je do zárodečného roztoku přidána látka, která obsahuje dopovací prvek.

Po 30 minutách byl roztok přelit do plastové lahvičky a utěsněn parafínovým filmem. Roztok se poté nechal 24 h v exsikátoru.

Na obrázku 10 je vidět aparatura pro přípravu zárodečného roztoku a připravený roztok pro vrstvy ZnO.



Obrázek 10 Aparatura pro přípravu zárodečného roztoku (vlevo), zárodečný roztok ZnO (vpravo)

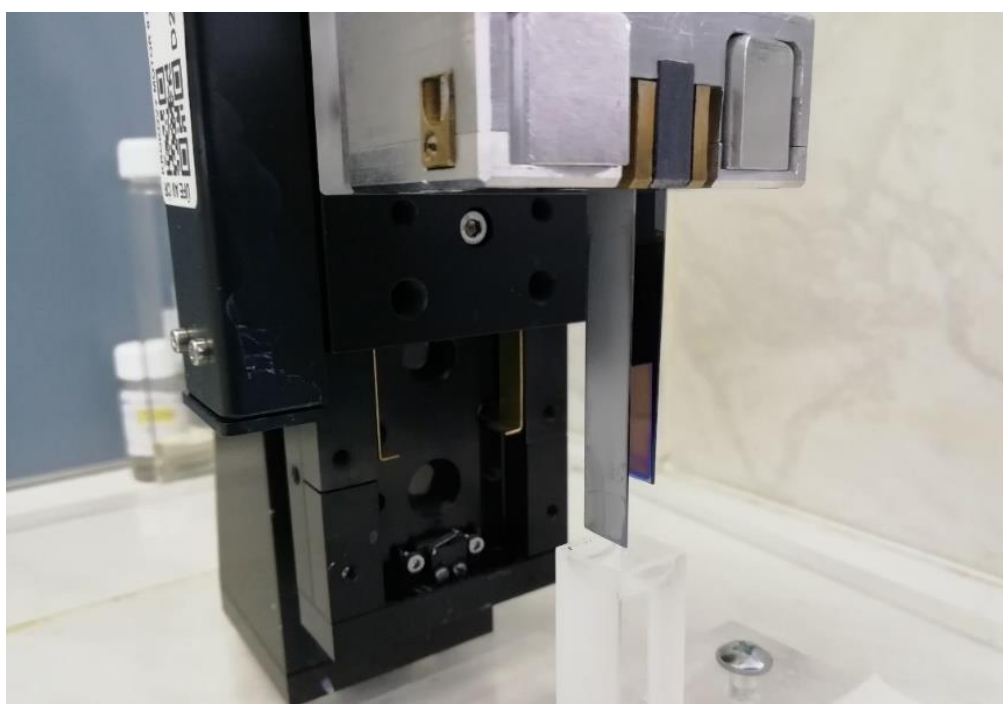
3.2.3 Sol-gel a dipcoating

Depozice zárodečného roztoku na substrát byla provedena metodou dipcoating. Proces depozice byl řízen programovatelným krokovacím motorem Standa 8MT175-50. Pod vertikálně pojízdnou hlavou krokového motoru byla umístěna kyveta s roztokem. V programu byly nastaveny parametry depozice. Nastavuje se nejnižší pozice, čas na nejnižší pozici a rychlost vytahování.

Substrát s naneseným roztokem je poté umístěn do přehřáté muflové pece, kde dochází k rozpadu organických látek a vzniku tenké vrstvy. V literatuře je tento krok nazýván preheating. Během přípravy je často cyklus dipcoatingu několikrát opakován, aby bylo docíleno požadované tloušťky tenké vrstvy. Pro část vzorků β -Ga₂O₃ byl preheating proveden na plotýnce zahřáté na 100 °C.

Pro všechny použité chemikálie platí, že patří do skupiny organických látek. Pro organické látky je typická nízká termální stabilita nad teplotou 300 °C, kdy dochází k jejich rozkladu. Z tohoto důvodu je teplota preheatingu často nad teplotou 300 °C.

Výsledná tloušťka tenké vrstvy je závislá na několika parametrech, které jsou určeny v průběhu depozice. Tloušťka vrstvy se zvyšuje s rostoucí koncentrací zárodečného roztoku a počtů cyklů dipcoatingu. Rychlejší vytahování vzorku ze zárodečného roztoku způsobuje ztenčení vrstvy.[12]



Obrázek 11 Dipcoating

3.2.4 Žihání

Posledním krokem během přípravy tenkých vrstev metodou sol-gel je žihání. Vrstvy připravené sol-gel metodou jsou žihány z důvodu odstranění zbytků organických látek, které se mohly dochovat v tenké vrstvě. Hlavním důvodem žihání je zlepšení materiálových vlastností tenké vrstvy. Tenké vrstvy připravené za nízkých teplot, například teploty preheatingu, obsahují vysokou koncentraci defektů ve své krystalové struktuře. Tyto defekty lze odstranit, popřípadě výrazně zredukovat při žihání na vyšší teplotu. Vlastnosti tenké vrstvy lze také ovlivnit použitou atmosférou během žihání jako je vzduch, dusík a vakuum.

Žihání ve vzduchu probíhalo v muflové peci. Pro žihání v ostatních atmosférách byla použita trubková pec.

Na obrázku 12 je zobrazena tenká vrstva ZnO (modrá) a Ga₂O₃ (fialová).



Obrázek 12 Tenká vrstva ZnO (nahore), tenká vrstva Ga₂O₃ (dole)

3.3 Příprava nanotyčinek ZnO a Ga₂O₃

Nano tyčinky ZnO a Ga₂O₃ byly připraveny metodou Chemical Bath Deposition (CBD), v překladu do českého jazyka jako depozice z chemického roztoku. Růst nano tyčinek byl realizován ve statickém reaktoru, kde nedochází k výměně roztoku. V anglické literatuře je statický reaktor nazýván jako batch reaktor.

Prvním krokem je příprava růstového roztoku o zvolené koncentraci. V druhém kroku je vzorek umístěn do statického reaktoru, kde začíná růst nano tyčinek.

3.3.1 Příprava růstového roztoku

Růstový roztok se obecně skládá ze zdroje kovu (Zn a Ga) ve formě organické soli a látky, která po sérii chemických reakcí uvolňuje iont OH⁻. Růstový roztok pro nano tyčinky ZnO se skládá z hexahydrátu dusičnanu zinečnatého $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ a hexamethylentetraamin $C_6H_{12}N_4$. Pro růst nano tyčinek Ga₂O₃ byl použit dusičnan gallitý pentahydrát $Ga(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ a hexamethylentetraamin.

3.3.2 Příprava substrátu

Růst nano tyčinek byl proveden na tenké vrstvě ZnO a Ga₂O₃ připravené na Si substrátech. Před depozicí CDB byly vrstvy ofouknuty proudem argonu.

3.3.3 Růst nano tyčinek

Pro růst nano tyčinek byla zvolena Erlenmeyerova baňka jako batch reaktor. Do baňky byly přidány zmíněné chemikálie o předem určené koncentraci. Reaktor byl umístěn na topnou plotýnku a předehřát na teplotu 41 °C. Teplota byla měřena v referenční baňce s destilovanou vodou. Po dosažení teploty 41 °C byl do roztoku umístěn substrát s tenkou vrstvou na plastovém držáku. Substrát byl k držáku připevněn teflonovou páskou.

V případě růstu ZnO nano tyčinek byl reaktor přesunut do sušárny předehřáté na teplotu 95 °C po dobu 2 hodin. V případě růstu Ga₂O₃ nano tyčinek byl reaktor ponechán na plotně a zvýšila se teplota na teplotu 70 °C po dobu 4 hodin.

Po ukončení růstu byly nano tyčinky opláchnuty v deoizované vodě a ofouknuty proudem argonu.

Nanotyčinky je možné vyžít za účelem vylepšení materiálových vlastností. Princip a postup žihání je popsán v přípravě tenkých vrstev.



Obrázek 13 Substrát připevněný na plastový držák (vlevo), příprava růstového roztoku metodou CBD (Vpravo)

3.4 Připravené vzorky

V této podkapitole jsou shrnuty parametry pro přípravu jednotlivých vzorků. V tabulce 3 vypsány připravené tenké vrstvy ZnO.

Substrát	Parametry depozice	Žihání
Si	3xDC, 0,375M Pre 350 °C 10 minut	
Si	3xDC, 0,375M, Pre 350 °C 10 minut	600 °C na vzduchu, 60 min
Si 5° štěp	3xDC, 0,375M, Pre 350 °C 10 minut	600 °C na vzduchu, 60 min
FS	3xDC, 0,375M, Pre 350 °C 10 minut	600 °C na vzduchu, 60 min
FS	5xDC, 0,75M, Pre 350 °C 10 minut	600 °C na vzduchu, 60 min

Tabulka 3 Parametry depozice ZnO tenkých vrstev

V tabulce 4 jsou vypsány připravené nano tyčinky ZnO. Růst proběhl na připravených tenkých vrstvách. HMTA označuje hexamethylentetraamin.

Roztok	Substrát	Růst	Žihání
50 mM Zn(NO ₃) ₃ + 50 mM HMTA	SL_350 °C	95 °C, 120 minut	
	SL_600 °C	95 °C, 120 minut	
		95 °C, 120 minut	N ₂ 60 minut v trubkové peci

Tabulka 4 Parametry růstu nanotyčinek ZnO

V tabulce 5 vypsány připravené tenké vrstvy Ga₂O₃.

Substrát	Parametry depozice	Žihání
Si	3xDC, 0,4M Pre 400 °C 10 minut	1000 °C na vzduchu, 120 min
Si 5° štěp	3xDC, 0,4M Pre 400 °C 10 minut	1000 °C na vzduchu, 120 min
FS	3xDC, 0,4M Pre 400 °C 10 minut	1000 °C na vzduchu, 120 min
Si/SiO ₂	3xDC, 0,4M Pre 100 °C	350 °C 30 minut, 700 °C 120 minut
Si/SiO ₂	3xDC, 0,4M Pre 100 °C + 1% SnCl ₄	350 °C 30 minut, 700 °C 120 minut

Tabulka 5 Parametry depozice tenkých vrstev Ga₂O₃

V tabulce 6 vypsány připravené nanotyčinky Ga₂O₃.

Název	Roztok	Substrát	Růst	Žihání
GaOOH_NR	10 ml 0,15 M	Ga ₂ O ₃ _SL	2x2 hodin 70	
Ga ₂ O ₃ _500	Ga(NO ₃) ₃ + 10	_1000	°C	Vzduch 500 °C 60 minut
Ga ₂ O ₃ _1000	ml 0,1 M HMTA			Vzduch 1000 °C 60 minut

Tabulka 6 Parametry růstu mikro tyčinek Ga₂O₃

3.5 Metody charakterizace a zpracování dat

Připravené nanostruktury ZnO a Ga₂O₃ byly charakterizovány několika analytickými metodami. Na Ústavu fotoniky elektroniky proběhlo měření metodou SEM, UV-Vis, fotoluminiscenční spektroskopie a eklektické měření. Měření metodou rentgenové difrakce na VŠCHT.

3.5.1 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronový mikroskop LYRA 3 GM byl použit pro získání 2D obrazu zkoumaného povrchu. Interakcí primárního svazku s povrchem vzorku vznikaly sekundární elektrony, které byly detekovány in-beam SE detektorem. Pro měření zárodečné vrstvy a nano tyčinek ZnO a Ga₂O₃ bylo použito urychlovací napětí 25 kV. U každého vzorku byly provedeny dva způsoby měření. Nejdříve měření povrchu a na odděleném vzorku měření ve štěpu pro změření tloušťky tenké vrstvy nebo délky nanotyček. Parametry vzorku je možné změřit přímo v softwaru mikroskopu nebo v softwaru například ImageJ.

3.5.2 UV-Vis

UV-Vis charakterizace proběhla na spektrofotometru SPECORD 210 s vlnovým rozsahem 190 až 1100 nm. Na tenkých vrstvách ZnO a Ga₂O₃ připravených na substrátu z taveného křemenu byla měřena transmittance s měřícím krokem 1 nm. Jako 100 % transmittance byl zvolen substrát z taveného křemenu bez tenké vrstvy. Z naměřené transmittance je možné vypočítat optickou šířku zakázaného pásu pomocí Taucova grafu a první derivace naměřené transmittance.

3.5.2.1 Taucův graf

Taucův graf vychází z předpokladu, že absorpční koeficient α je energeticky závislý na energii a vlnové délce a může být vyjádřen vztahem:

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{n}} = B \cdot (hv - E_g)$$

- α je absorpční koeficient
- h je Planckova konstanta
- v je frekvence fotonu
- E_g je optická šířka zakázaného pásu
- B je konstanta
- n je faktor, který je závislý na typu přechodu
 - Pro přímý přechod je $n = \frac{1}{2}$. Platí pro ZnO a Ga₂O₃

Z transmittance je dle možné aplikací Beer-Lambertova zákona určit absorpční koeficient materiálu ze vzorce:

$$\alpha = \frac{-\ln(T)}{d}$$

- α je absorpční koeficient
- T je transmittance na určité vlnové délce
- D je tloušťka tenké vrstvy

Na ose x je energie fotonu v eV a na ose y je hodnota součinu $(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{n}}$. K Určení šířky zakázaného pásu je nutné proložit tečnu ke křivce. Tečna by měla být umístěna v oblasti absorpční hrany materiálu. Energie zakázaného pásu se nachází v místě, kde tato tečna protne osu x. [14]

3.5.2.2 První derivace transmittance

Tato metoda je založena na první derivaci transmittance podle vlnové délky. Hodnoty derivace jsou vyneseny do grafu. Šířka optického zakázaného pásu odpovídá poloze v místě nejvyššího píku v grafu.

3.5.3 Emisní fotoluminiscence

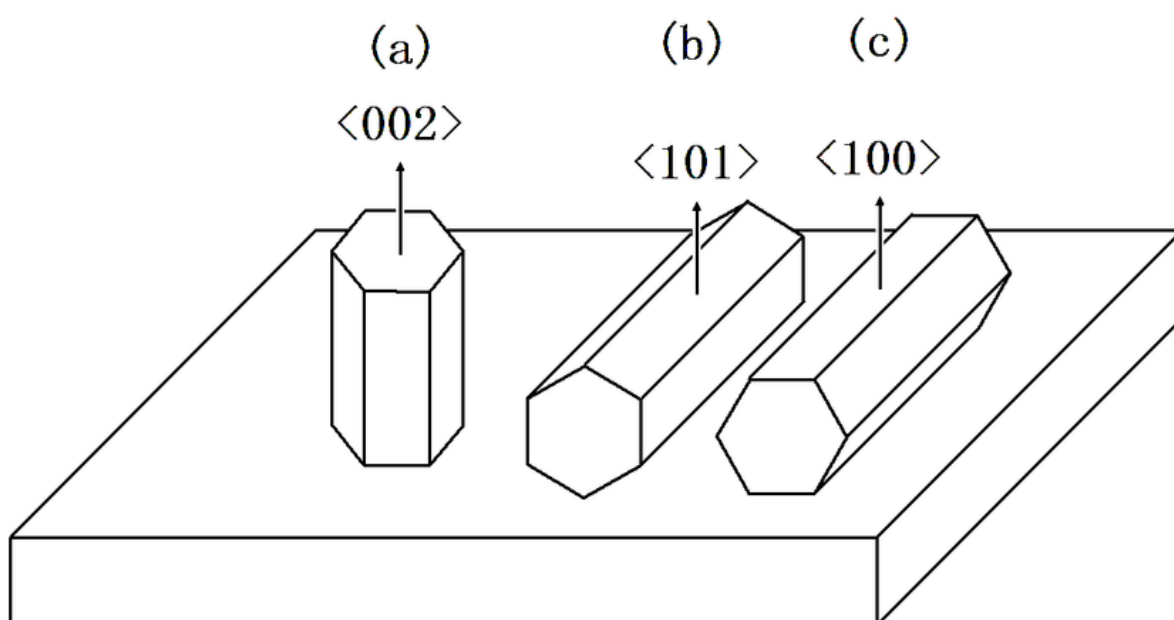
Fotoluminiscence je emise záření, které výrazně převažuje nad zářením rovnovážným (tepelným), popsáným pomocí Planckova vyzařovacího zákona. Fotoluminiscenční spektroskopie poskytuje informaci o energetických přechodech v blízkosti zakázaného pásu a energetickými přechody způsobenými defekty a nečistotami v materiálu. Fotoluminiscence vzniká návratem excitovaných elektronů na hladiny s nižší energií a emisí fotonu s energií rovnou rozdílu hladin. Pro vznik fotoluminiscence je nutné materiál nejdříve excitovat zdrojem s kratší vlnovou délkou, než je vlnová délka, která odpovídá zakázanému pásu zkoumaného materiálu. Pro ZnO byl použit HeCd laser s vlnovou délkou 325 nm. Měření Ga₂O₃ není možné na ÚFE provést, protože šířka zakázaného pásu Ga₂O₃ je 4,8 eV tedy 250 nm a není k dispozici excitační zdroj s nižší vlnovou délkou než 250 nm.

Aparatura pro měření emisní fotoluminiscence se skládá z excitačního zdroje, mřížkového monochromátoru Jobin Yvon THR 1000, GaAs fotonásobiče R943-02 od firmy Hamamatsu s rozsahem 160-930 nm. Signál z fotoluminiscence je velmi slabý, a proto byl použit Lock-in zesilovač s nosnou frekvencí 80 Hz. Měření proběhlo za pokojové teploty a teploty 4 K, kdy byl použit He cryostat.

Naměřená fotoluminiscenční spektra byla porovnána se spektry z vědeckých článků a tím byly určeny jednotlivé energetické přechody.

3.5.4 Rentgenovaná difrakce

Rentgenovaná difrakce (XRD) je metoda, která umožňuje studium krystalových struktur. Metoda je založena na průchodu monochromatického rentgenového záření vzorkem, kdy dochází k difrakci záření. V případě splnění Braggovy podmínky se pravidelné struktury jako je krystalová mřížka chovají jako difrakční mřížka. Intenzita difrakce se liší podle vnitřní struktury krystalu a pro každý materiál jsou některé difrakce charakteristické. Různou orientací krystalu dochází k difrakci na jiných atomových rovinách a tím je určena struktura krystalu. Pro ZnO je to triplet píku (100), (002) a (101) zobrazený na obrázku 14. Pro β -Ga₂O₃ (-201), (400) a (002). [15,16]



Obrázek 14 Reflexe na ZnO, převzato z [15]

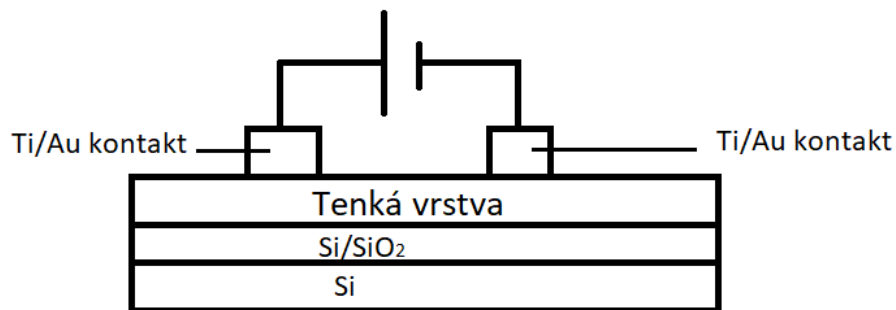
XRD měření proběhlo pomocí X'Pert PRO θ - θ práškového difraktogramu s Braggovu-Brentanovu geometrií s lineárním detektorem X'Celerator. Bylo použito rentgenové záření Cu-K α o vlnové délce 1.5418 Å. Rozsah detektoru X'Celerator je pro 2θ 30-80°. Naměřená XRD spektra byla porovnána s databází.

3.5.5 Elektrická měření

Elektrické měření proběhlo na vrstvách připravených na Si/SiO₂ substrátu na vrstvách Ga₂O₃ analýzou voltampérové charakteristiky.

Voltampérová charakteristika byla měřena pomocí měřícího přístroje Keithley 236. Měření voltampérové charakteristiky vyžaduje ohmický kontakt mezi polovodičem a kovem. Podmínkou vzniku ohmického kontaktu je, že výstupní práce kovu Φ_M je menší nebo rovná elektrické afinitě χ polovodiče. Pro β -Ga₂O₃ je χ 4 eV. Nejčastěji používaný kov je Ti s výstupní prací 4,33 eV. Ti je obvykle pokryt tenkou vrstvou Au, která slouží jako ochrana proti oxidaci Ti. Ohmický kontakt byl vytvořen napařením 50 nm Ti a 100 nm Au na tenké vrstvě Ga₂O₃. [17]

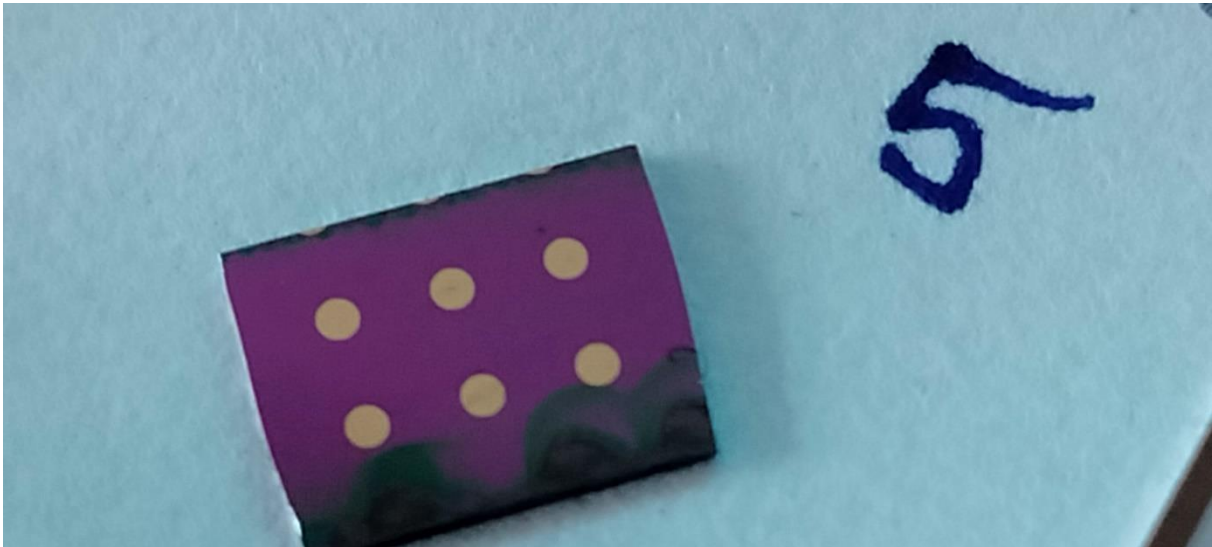
Na obrázku 15 je znázorněno schéma měření.



Obrázek 15 Schéma měření

Měření probíhalo s krokem napětí 10 V v kladném a záporném směru. Aby bylo zamezeno vlivu fotoproudu proběhlo měření v uzavřené nádobě, do které nemohlo vstoupit světlo z okolí.

Na obrázku 16 jsou zobrazeny Ti/Au kontakty na tenké vrstvě Ga_2O_3



Obrázek 16 Ti/Au kontakty na tenké vrstvě Ga_2O_3

Zpracování dat proběhlo v programu OriginLab. Nejprve byl sestaven graf, kde na ose Y byl proud a na ose X napětí. V grafu byla vybrána lineární oblast a provedena lineární regrese. Převrácená hodnota směrnice přímky odpovídá hodnotě elektrického odporu.

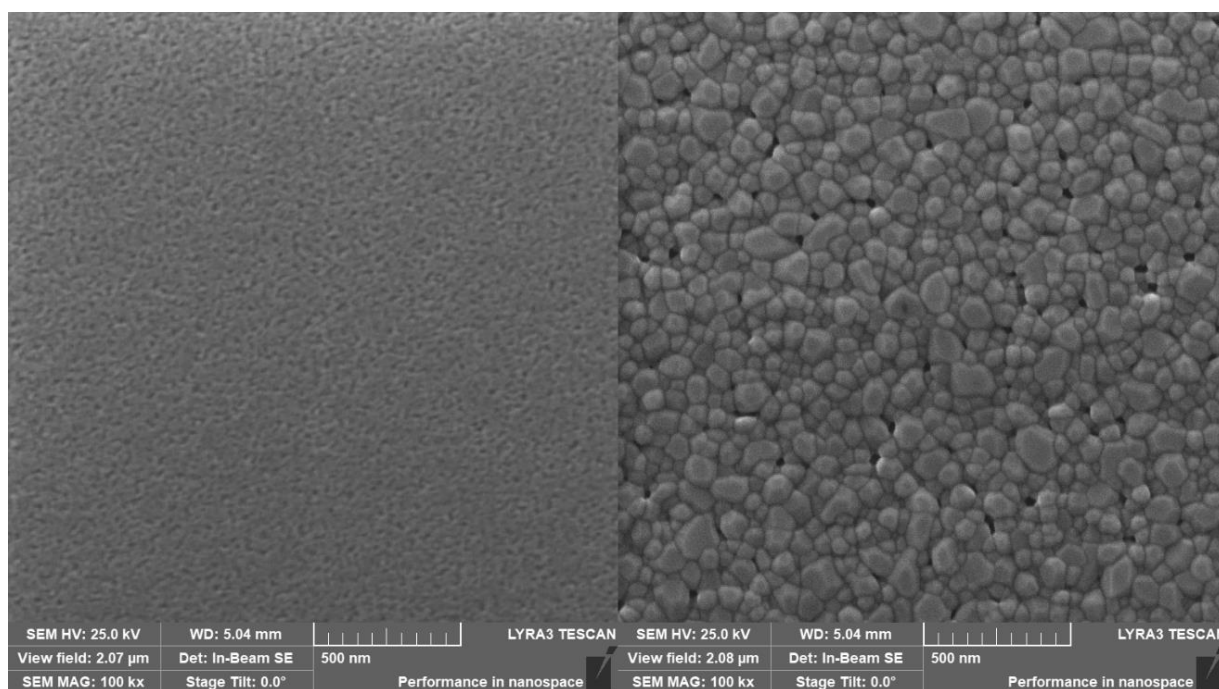
4 Výsledky a diskuse

Nanostruktury ZnO a Ga₂O₃ v podobě tenkých vrstev a nanotyčinek byly připravované za účelem zkoumání jejich strukturních, optických a elektrických vlastností. Tato kapitola bude rozdělena do dvou částí, první část bude věnovaná oxidu zinku (ZnO) a druhá oxidů gallia (Ga₂O₃).

4.1 Strukturní a optické vlastnosti nanostruktur oxidu zinečnatého

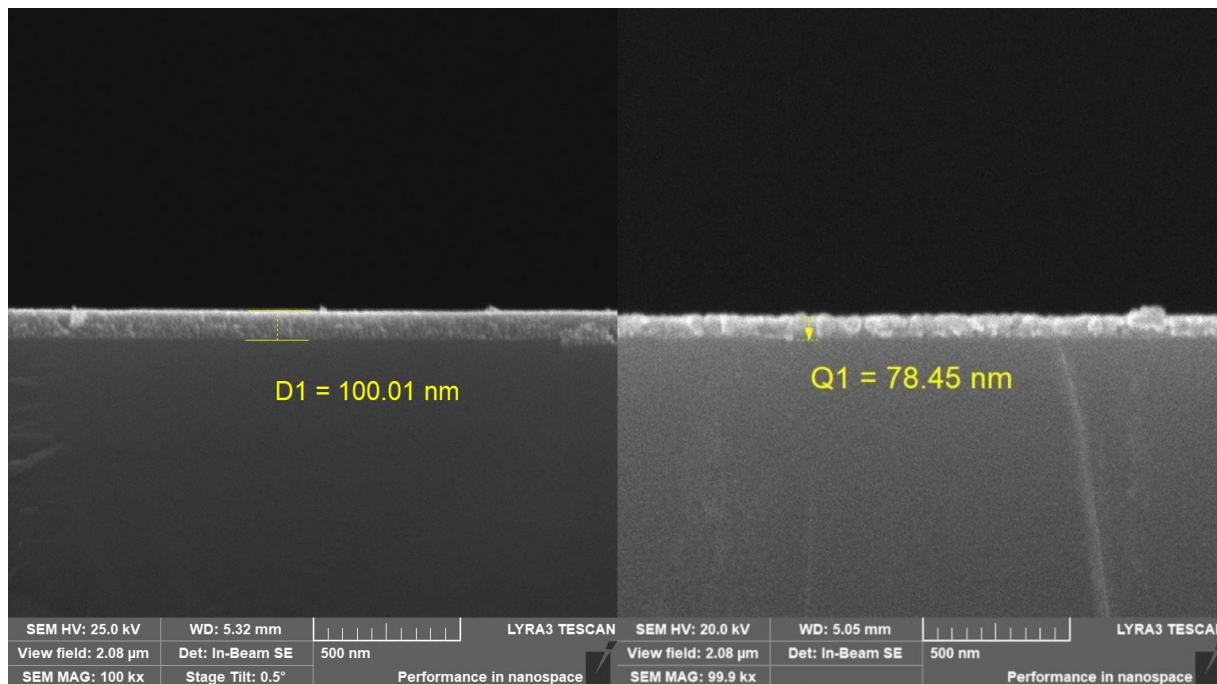
4.1.1 Morfologie povrchu a tloušťka tenkých vrstev

K zobrazení morfolgie povrchu tenkých vrstev byl použit skenovací elektronový mikroskop LYRA 3. Povrch vrstvy vyžíhané na teplotu preheatingu je porovitý z důvodu rozpadu organických složek. Velikost zrn byla naměřena v rozsahu 20–30 nm. Vlivem žíhání vrstvy na teplotu 600 °C došlo k vytvoření zrn o velikosti 40–180 nm. S rostoucí teplotou se velikost zrn zvětšuje vlivem Ostwaldova zrání. Pro zrna s větší velikostí pozorujeme laterální růst. Na obrázku 17 je zobrazen povrch připravených vrstev



Obrázek 17 Tenká vrstva ZnO vyžíhaná při 350 °C (vlevo), 600 °C (vpravo)

Tloušťka nevyžihané vrstvy je v rozsahu 100–120 nm. Po vyžihání došlo ke ztenčení vrstvy na 70–80 nm. U nevyžihaného vzorku je ze štepů vidět, že tenká vrstva se skládá z několika vrstev malých krystalických zrn, v případě vyžihaného vzorku se vrstva skládá převážně z jedné vrstvy. Na obrázku 18 je zobrazen štěp jednotlivých tenkých vrstev.



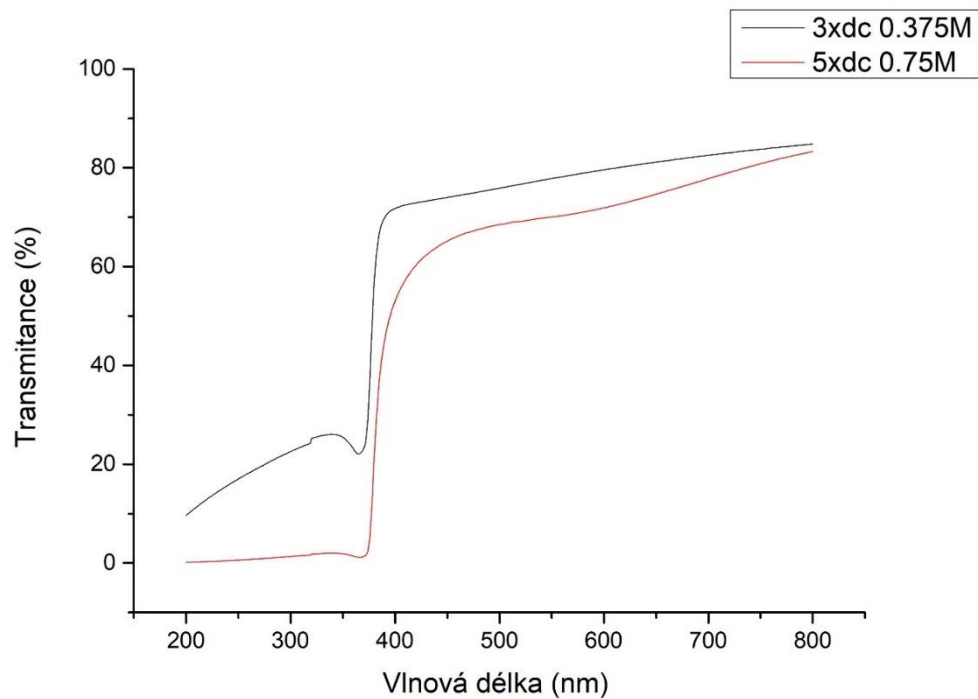
Obrázek 18 Tenká vrstva ZnO ve štěpu vyžihaná při 350 °C (vlevo), 600 °C (vpravo)

4.1.2 UV-Vis analýza tenkých vrstev

Z naměřených spekter transmittance je patrné, že připravené tenké vrstvy mají ve viditelné oblasti transmittanci vyšší než 60 %. Transmittance se postupně zvyšovala s rostoucí vlnovou délkou na konečnou hodnotu 80 %. Na vlnové délce 373 nm můžeme pozorovat výraznou absorpční hranu. Naměřená spektra tenkých vrstev ZnO odpovídají práci ostatních autorů [1]

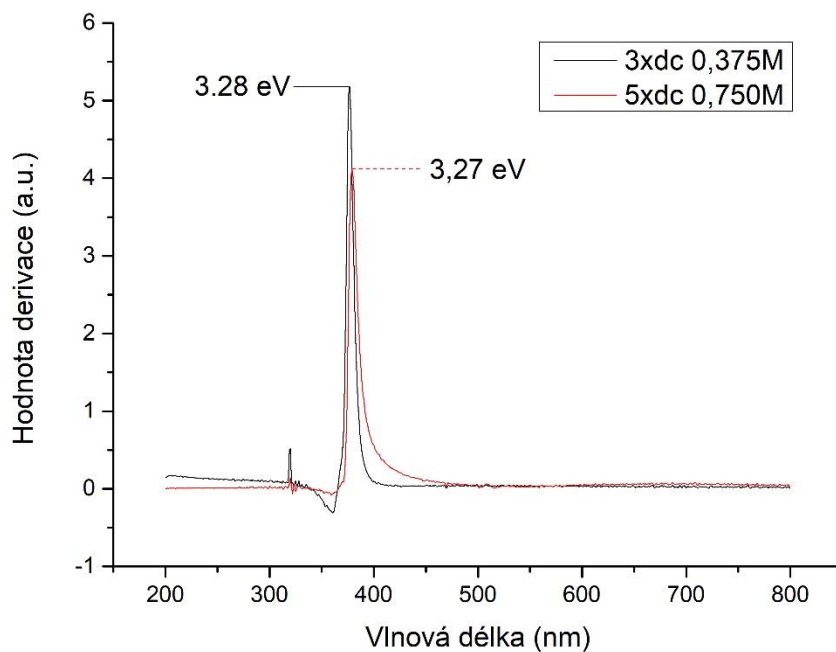
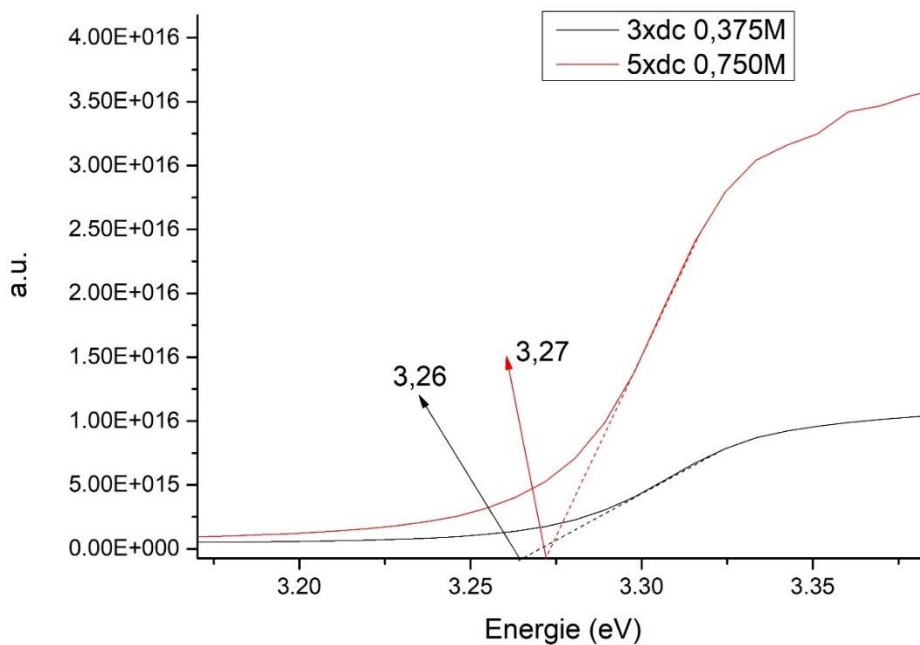
Rozdílná tloušťka způsobená rozdílnou koncentrací a množstvím cyklů dipcoatování způsobila rozdílné spektrální chování. Vrstva s nižší tloušťkou (0,375, 3xdc) měla výraznější absorpci světla v UV oblasti a zvýšenou transmittanci v oblasti viditelné. Pro tenkou vrstvu s nižší tloušťkou došlo k prosvícení tenké vrstvy a z tohoto důvodu byla naměřena v UV oblasti částečná transmise. Naopak pro vrstvy s větší tloušťkou je ve viditelné oblasti výraznější rozptyl světla a tím je snížena hodnota transmittance.

Na obrázku 19 jsou zobrazeny spektra transmittance pro vrstvu 3xDC, 0,375M (70 nm) a 5xDC, 0,750M (120 nm).



Obrázek 19 Transmittance ZnO tenkých vrstev

Z naměřené transmittance a ze znalosti tloušťky tenké vrstvy je možné dopočítat šířku zakázaného pásu (více v předchozí kapitole). Na obrázku 20 je zobrazen Taucův graf a první derivace transmittance.



Obrázek 20 Taucův graf pro vrstvy ZnO (nahore), metoda první derivace (dole)

Z Taucova grafu je patrné, že optická šířka zakázaného pásu pro obě vrstvy je 3,26 a 3,27 eV za pokojové teploty. Tyto hodnoty se shodují s hodnotami od autorů z jiných prací. Určení zakázaného pásu metodou první derivace potvrdilo určenou hodnotu z Taucova grafu.

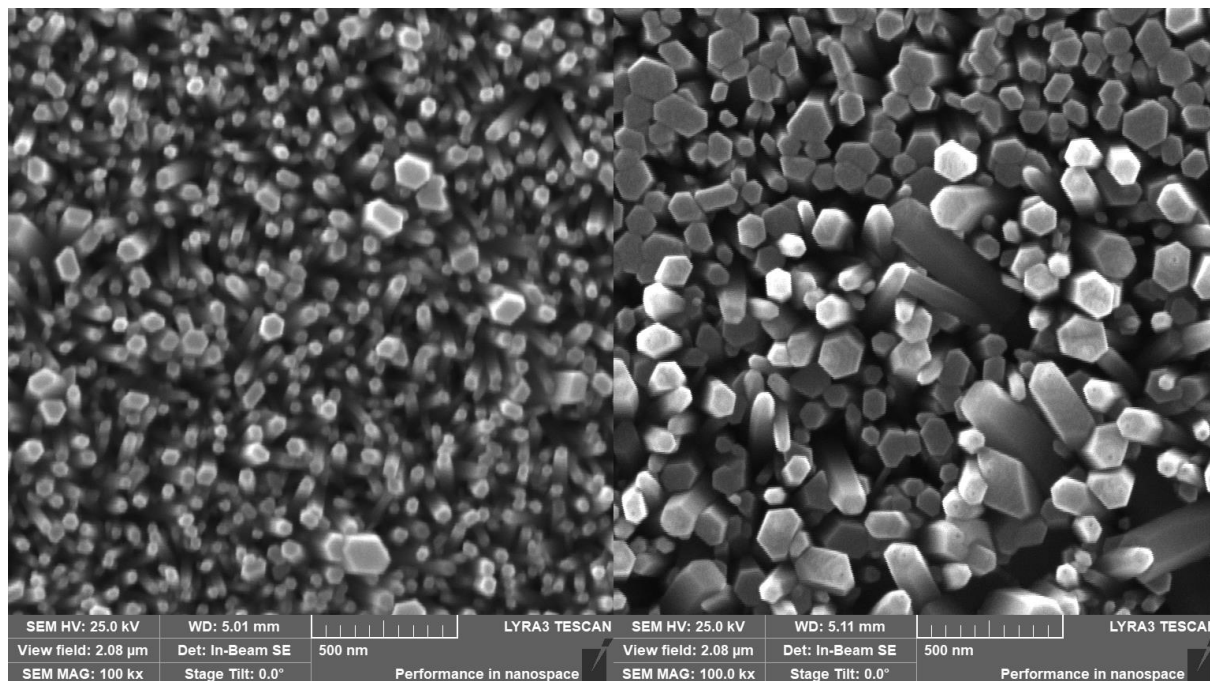
[1]

4.1.3 SEM analýza ZnO nanotyčinek

Parametry nano tyčinek ZnO jsou závislé na vlastnostech nukleační vrstvy, na které byly připraveny. Velikost a tvar krystalických zrn jsou důležitými parametry, které ovlivňují výsledný tvar a rozměry nanotyček. Orientace nano tyčinek je závislá na orientaci tenké vrstvy (podrobněji vysvětleno v kapitole XRD ZnO nanostruktur). Na obrázku 20 jsou zobrazeny nanotyčinky, připravené na tenké vrstvě vyžíhané na 350 °C a 600 °C. [21]

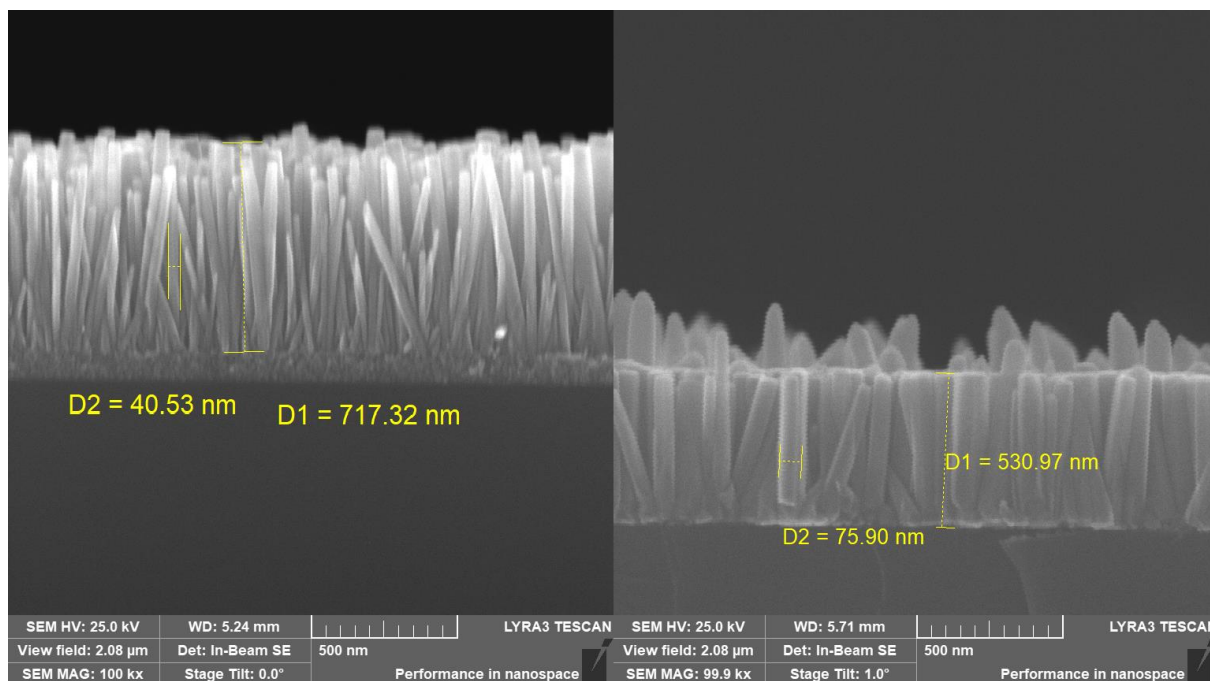
Nano tyčinky připravené tenké vrstvě vyžíhané na 350 °C jsou málo orientované. Narostlé nano tyčinky byly v průměru 40–50 nm široké a 700–750 nm vysoké.

Vlivem vlastností tenké vrstvy vyžíhané na teplotu 600 °C došlo k růstu nano tyčinek ZnO s preferovaným kolmým růstem vůči substrátu. Na obrázku 21 vpravo je možné pozorovat dva typy nano tyčinek, kratší orientované (šedé) a delší s nahodilou orientací (světlé). Rozdíl v délce nano tyčinek byl pravděpodobně způsoben polaritou tenké vrstvy. Na Zn polárním ZnO probíhá rychlejší růst nano tyčinek než na O polárním ZnO a proto je délka rozorientovaných nano tyčinek větší. Ze SEM analýzy byla pro orientované nano tyčinky naměřena průměrná výška 520–560 nm a průměrem 75–115 nm.



Obrázek 21 Nano tyčinky připravené na tenké vrstvě vyžíhané na teplotu 350 °C (vlevo) a 600 °C (vpravo)

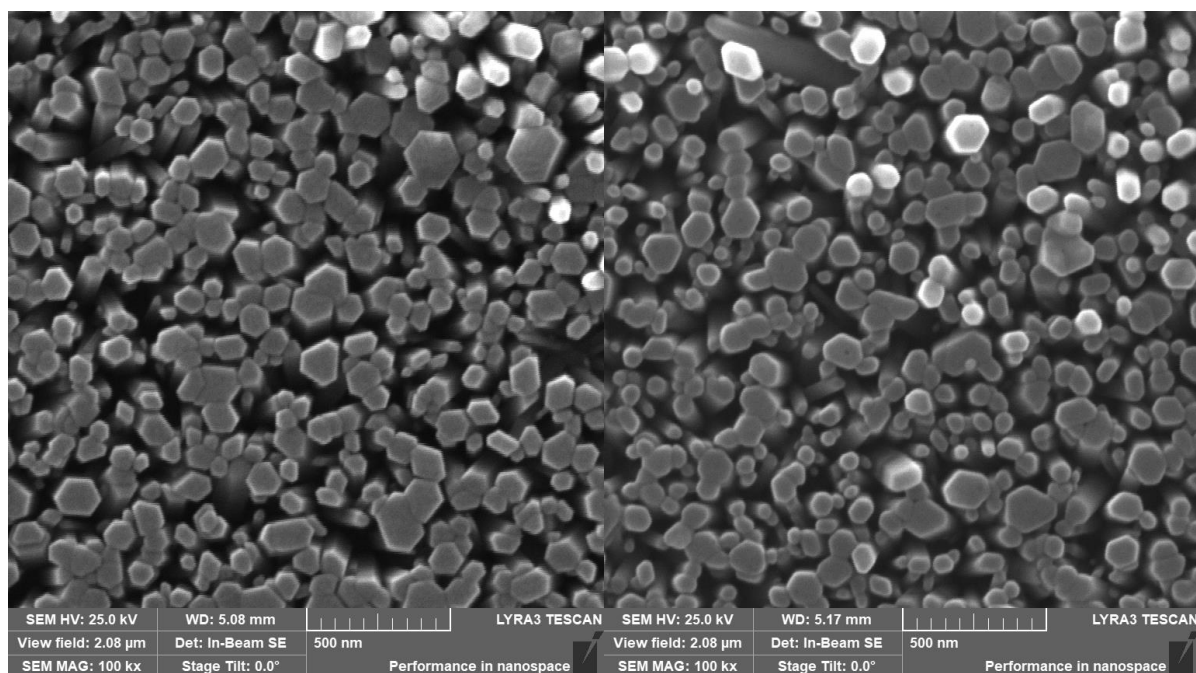
Na obrázku 22 je zobrazen štěr nano tyčinek ZnO. U vyžíhaného vzorku je možné pozorovat zašpičatění delších nano tyčinek.



Obrázek 22 Štěp nano tyčinek připravených na tenké vrstvě vyžíhané na teplotu 350 °C (vlevo) a 600 °C (vpravo)

Dále bylo provedeno porovnání nanotyčinek po vyžíhání na teplotu 600 °C v N_2 atmosféře. Vlivem žíhání došlo k částečné dekompozici jednotlivých nano tyček, ta se projevila zaoblením hran vyžíhaných nano tyčinek. Vliv žíhání se výrazně projevil na optických vlastnostech nanotyčinek (více v kapitole fotoluminiscence ZnO nanostruktur).

Na obrázku 23 jsou zobrazeny nano tyčinky bez žíhání a po vyžíhání na teplotu 600 °C v N_2 .



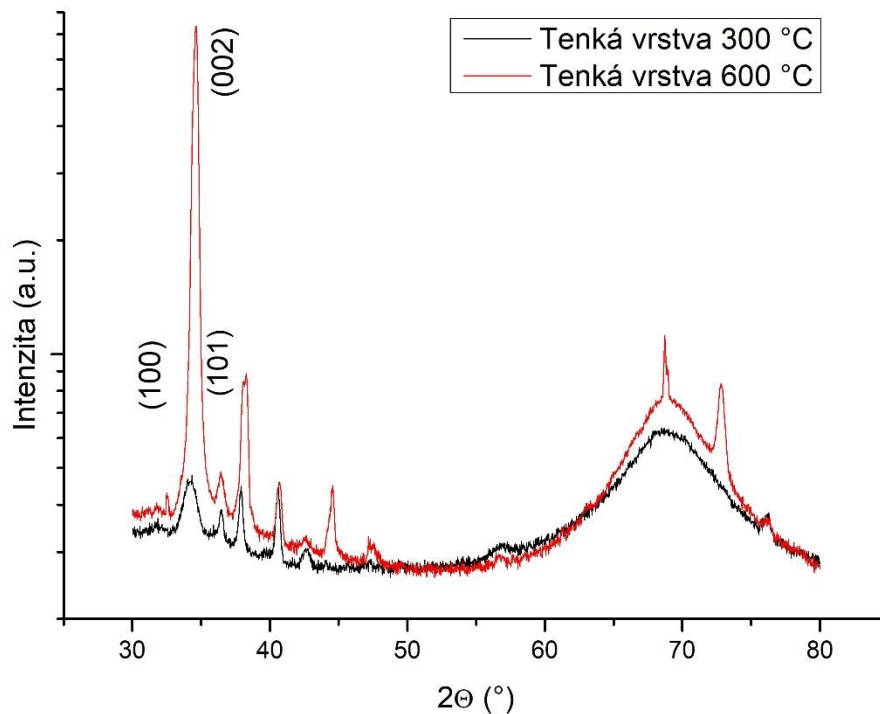
Obrázek 23 Nanotyčinky nevyžíhané (vlevo), po vyžíhání (vpravo)

4.1.4 XRD analýza nanostruktur

ZnO je charakteristický tripletem píků (100), (002), (101). Reflexe od roviny (002) označuje osu c.

U vrstev vyžíhaných na teplotu 300 °C jsou píky (100), (002) a (101) podobně intenzivní, to znamená, že vrstva nemá preferovanou orientaci. Ze šířky píků je patná špatná kvalita materiálu, to bylo potvrzeno SEM analýzou (pórovitost a malá velikost zrn) Při zvýšení teploty žhání na 600 °C došlo k výraznému posílení reflexe od roviny (002), tedy k preferování růstu podle osy c. Dále došlo k zúžení píku (002) vlivem přítomnosti zrn na povrchu.

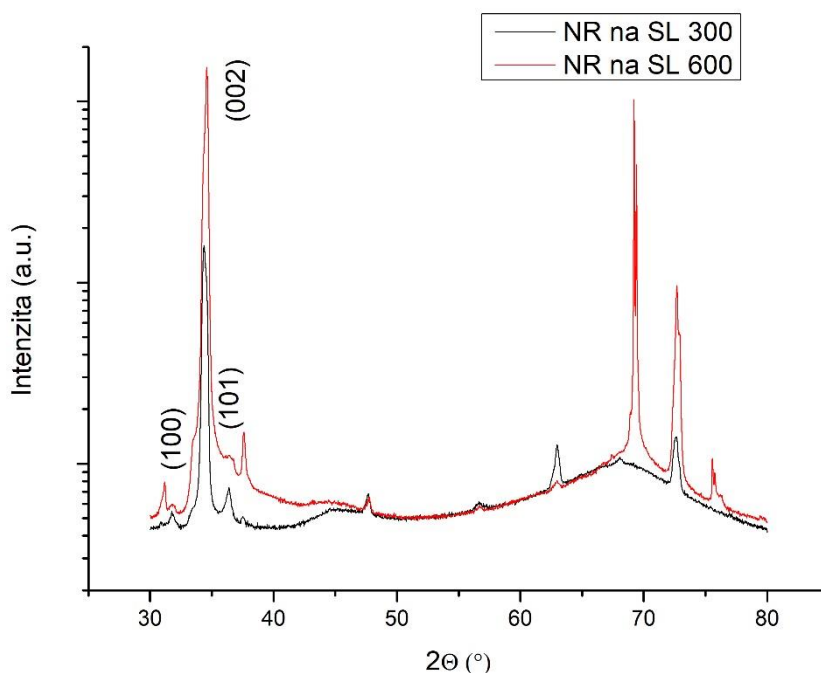
Na obrázku 24 je zobrazeno XRD tenkých vrstev ZnO při teplotách žhání 300 °C a 600 °C



Obrázek 24 XRD vrstev ZnO

Nanotyčinky ZnO převzaly orientaci podle osy c z tenké vrstvy i při nízkých teplotách růstu. U nano tyčinek připravených na vrstvě vyžíhané na teplotu 600 °C došlo k posílení reflexe na (002), tedy k růstu orientovanějších nano tyčinek.

Na obrázku 25 jsou zobrazena XDR spektra nano tyčinek připravených na zmíněných vrstvách tedy 300 °C a 600 °C.



Obrázek 25 XRD nanotyčinek připravených na tenkých vrstvách vyžíhaných na teplotu 300 °C a 600 °C

4.1.5 Fotoluminiscence nanostruktur ZnO

Fotoluminiscenční spektroskopie byla provedena na zárodečné vrstvě a nanotyčkách ZnO za účelem určení přítomnosti defektů v krystalové struktuře. Bylo provedeno měření za pokojové teploty a za teploty 4 K. Pro ZnO jsou typické dvě oblasti, ve kterých vzniká luminiscence. Oblast ve viditelné části spektra se nazývá jako oblast defektní. V anglické literatuře označována jako deep level emission (DLE). Druhá oblast se nachází v UV části spektra a je nazývána jako excitonová. V anglické literatuře označována jako near band edge (NBE).

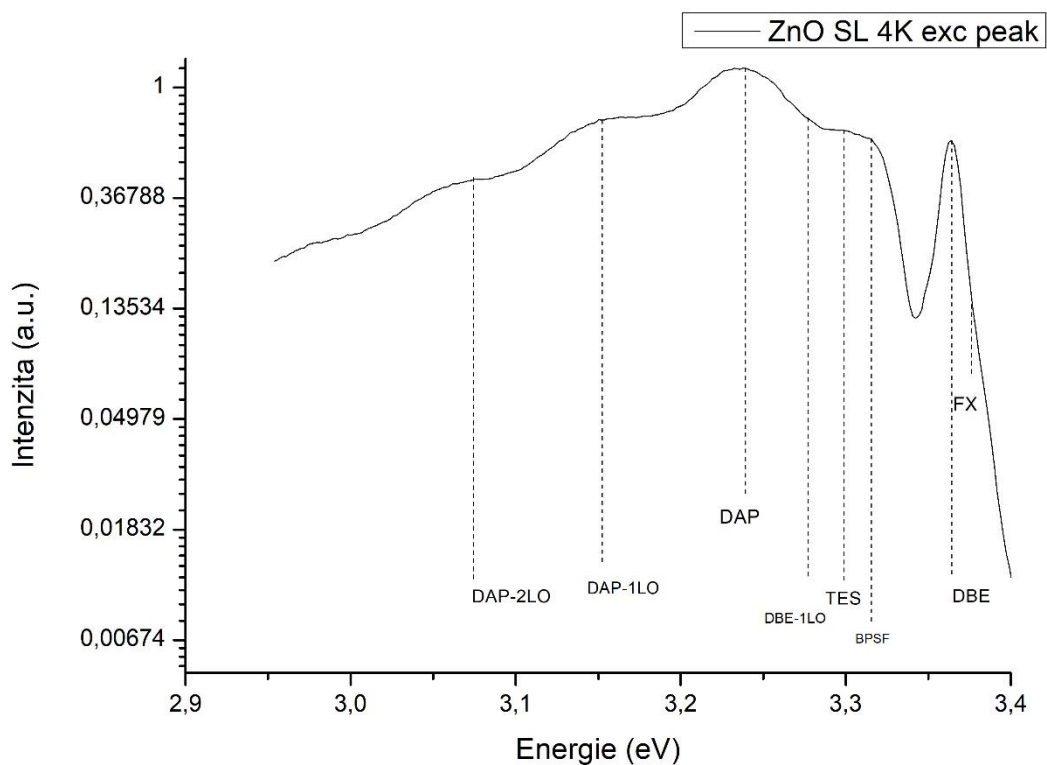
4.1.5.1 Fotoluminiscence zárodečné vrstvy

Na obrázku 26 je možné vidět jemnou strukturu excitonové části spektra ZnO za teploty 4 K. Lze rozlišit dva píky ve spektru, první pík se skládá z rekombinace volného excitonu (FX) na energii 3,375 eV, excitonu vázaného na neutrální mělký donor (DBE) s energií 3,36 eV. [18]

V intervalu hodnot 3,26 eV až 3,31 eV je možné určit několik přechodů a pouze z měření fotoluminiscence nelze tyto přechody přesně identifikovat. Hodnota energie 3,31 eV je často přiřazována planárnímu defektu vrstvená chyba (basal-plane stacking faults). Tato chyba vzniká při porušení pravidelnosti sledu krystalických rovin a je typická pro zárodečné vrstvy a nano tyčinky ZnO. [21]

Energie fotonů 3,31 až 3,34 eV je často přiřazována rekombinaci TES. TES označuje two electron satellite. Vzniká během rekombinace BDE, kdy se donor může dostat do excitovaného stavu 2s a 2p. Dále se zde nachází první replika píku DBE označována jako 1LO-DBE s energií fotonu 3,28 eV.[18]

Foton o energii 3,24 eV vzniká při přechodu z mělkého akceptoru na mělký donor. Ve spektru označen jako DAP. Ve spektru se často objevují repliky tohoto píku označené jako DAP-1LO a DAP-2LO. Rozdíl energií těchto píků by se měl pohybovat kolem hodnoty 71 meV. [18]

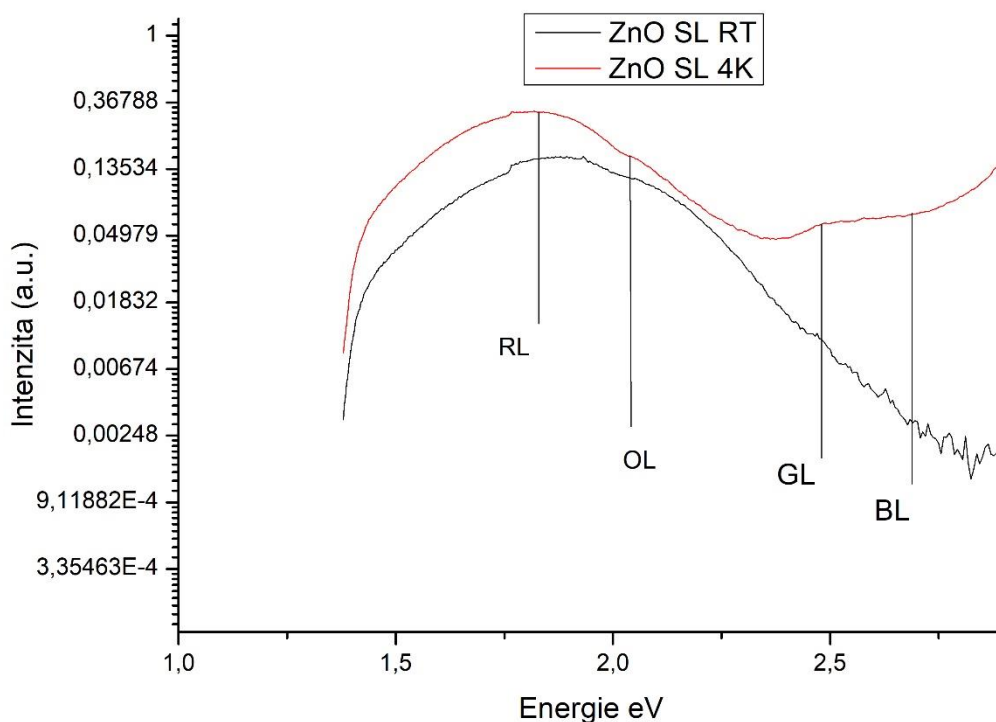


Obrázek 26 Excitonová část spektra ZnO za teploty 4 K

Na obrázku 27 je zobrazeno DLE zárodečné vrstvy za pokojové teploty a teploty 4 K. Ve spektru se nacházejí dva artefakty vzniklé během měření. První se nachází na vlnových délkách 605 až 620 nm a je způsobena mřížkou monochromátoru. Druhý artefakt se nachází na vlnové délce 700 nm, kdy se před vstupem světla do monochromátoru vkládal filtr.

Emise světla ve viditelné oblasti je způsobena bodovými defekty v krystalické mřížce nebo cizími atomy, které se do krystalické mřížky zabudovaly během přípravy. Původ cizích atomů lze přiřadit nečistotám ze vstupních chemikálií a vlivu žíhání ve zvolené atmosféře.

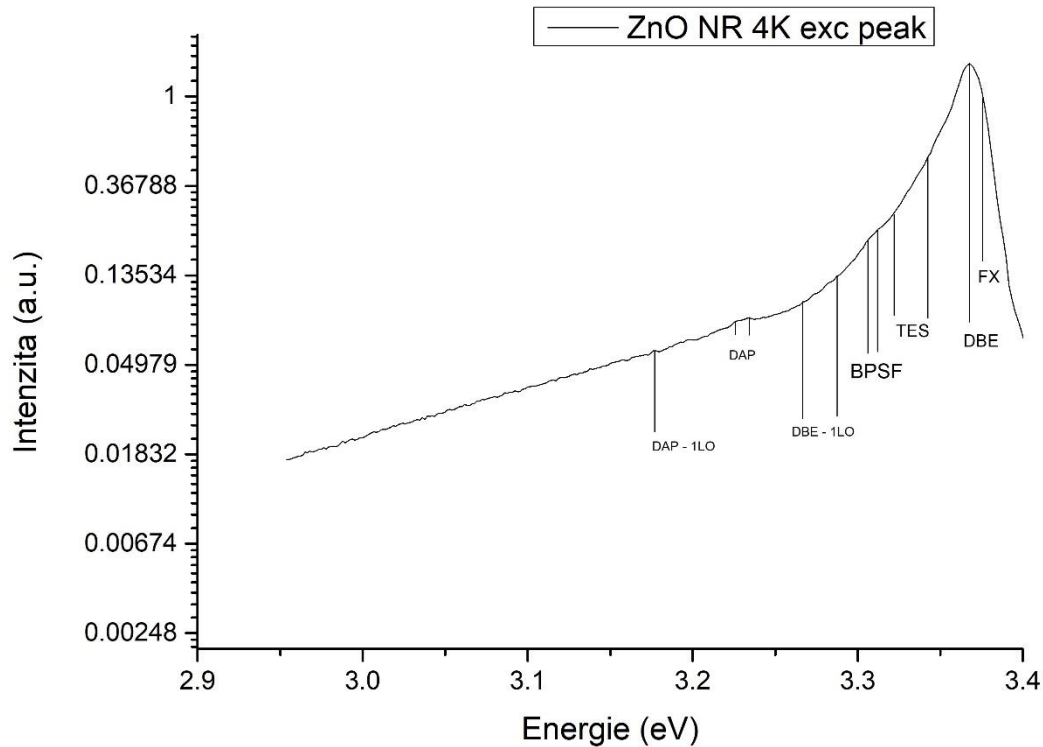
Defektní pík lze rozložit na jednotlivé barevné luminiscence a to červená, oranžová, zelená a modrá. Červené luminiscenci (RL) odpovídá energie fotonů 1,8 až 1,9 eV a tento přechod je asociován se zinkem který se nachází v intersticiální poloze. Oranžové luminiscenci odpovídá energie zhruba 2 eV ve materiálech připravovaných CBD nebo sol-gel metodou je způsobena atomy Li který se nachází substituční poloze (Li_{Zn}) nebo Li komplexy ($\text{Li}_{\text{Zn}}\text{H}$, $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{H}_0$, $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{Al}_{\text{Zn}}$). Zelenou luminiscenci (GL) můžeme najít na energiích fotonu v intervalu 2,2 až 2,5 eV. Zelená luminiscence vzniká přítomností kyslíkových nebo zinkových vakancí v krystalické mřížce. Dále bylo pozorováno, že dopování Cu způsobuje zvyšování zelené luminiscence. Přítomnost modré luminiscence (BL) ve spektru je vysvětlován intersticiály zinku nebo uhlíkovými komplexy. [19,20]



Obrázek 27 Defektní část spektra tenkých vrstev ZnO za pokojové teploty a teploty 4 K

4.1.5.2 Fotoluminiscence nanotyček ZnO

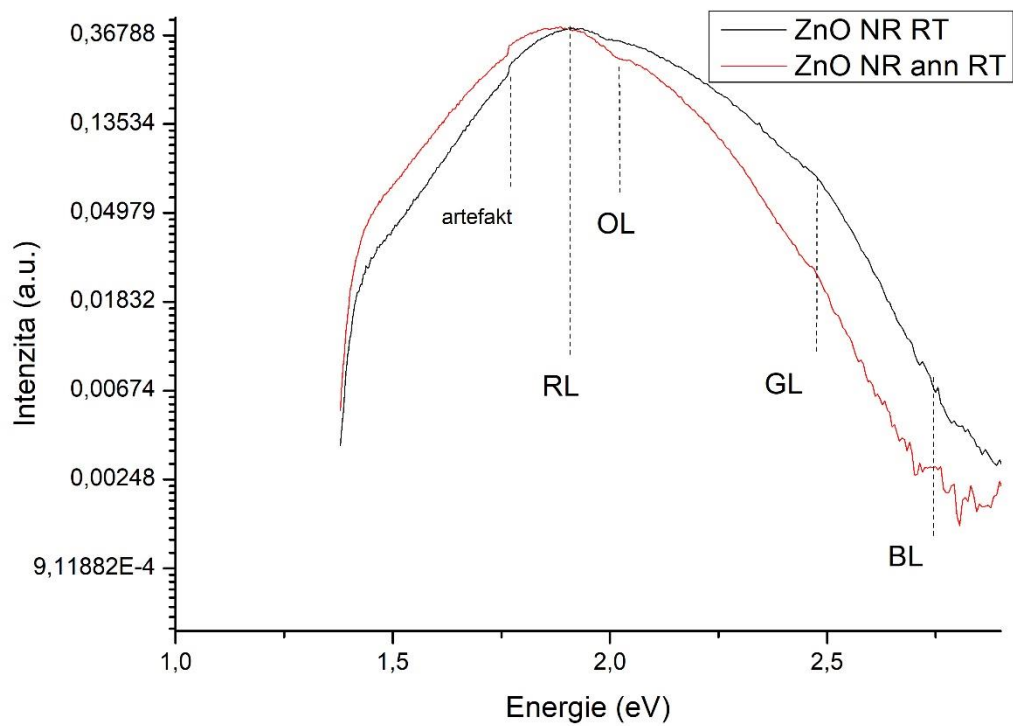
Na obrázku 28 je vidět naměřené spektrum nanotyček ZnO za teploty 4 K. Pro excitonovou část je dominantní DBE přechod, nicméně jiné charakteristické přechody jsou pro tento materiál také pozorovány (zejména DAP, FE, TES, BPSF).



Obrázek 28 Excitonová část spektra nanotyčinek ZnO za teploty 4 K

Defektní část spektra nanotyček ZnO byla posuzována z měření za pokojové teploty. Na obrázku 29 je možné vidět naměřené spektrum pro vyžíhané a nevyžíhané nanotyčky za pokojové teploty. Ve spektru se opět nachází dva artefakty, jejich zdůvodnění je identické jako u měření zárodečné vrstvy.

Defektní pík lze rozložit na jednotlivé luminiscence podle jednotlivých barev na červenou (RL), oranžovou (OL), zelenou (GL) a modrou (BL). Vlivem žíhání došlo k poklesu intenzity GL a BL, což lze interpretovat tím, že ve vyžíhaných vzorcích dochází k anihilaci strukturních defektů, zejména kyslíkových a zinkových vakancí, a intersticiálu zinku. [19,20]



Obrázek 29 Defektní část spektra nanotyčinek před a po vyžhání měřeno při pokojové teplotě

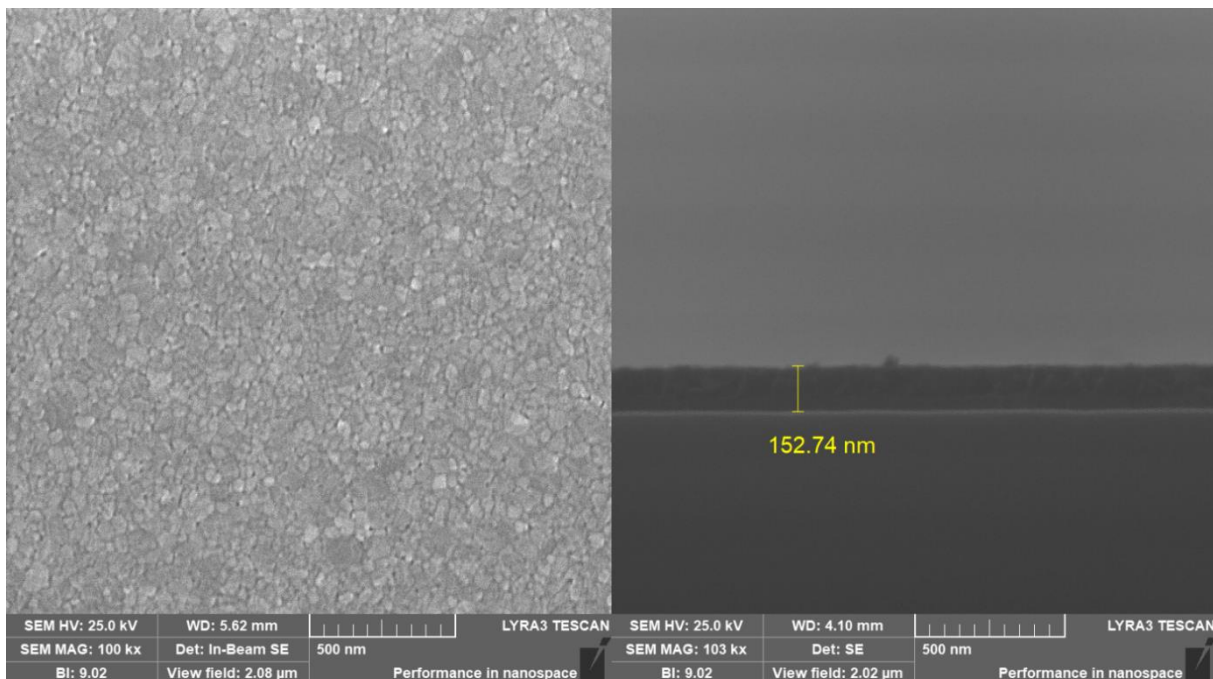
4.2 Vlastnosti nanostruktur oxidu gallitého

Charakterizace Ga_2O_3 nanostruktur proběhla formou dvou experimentů. První experiment byl zaměřen na vytvoření tenké vrstvy Ga_2O_3 metodou sol-gel a následném růstu nanotyček Ga_2O_3 metodou CBD a jejich vyžihání na vzduchu při $500\text{ }^\circ\text{C}$. Druhý experiment byl zaměřen dopování Ga_2O_3 cínem.

4.2.1 SEM analýza

Morfologie povrchu byla analyzována pro tenkou vrstvu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Z morfologie povrchu je patrné, že vrstva má polykrystalický charakter s oválnými zrny o velikosti 25–110 nm. Připravená tenká vrstva měla tloušťku 152,74 nm

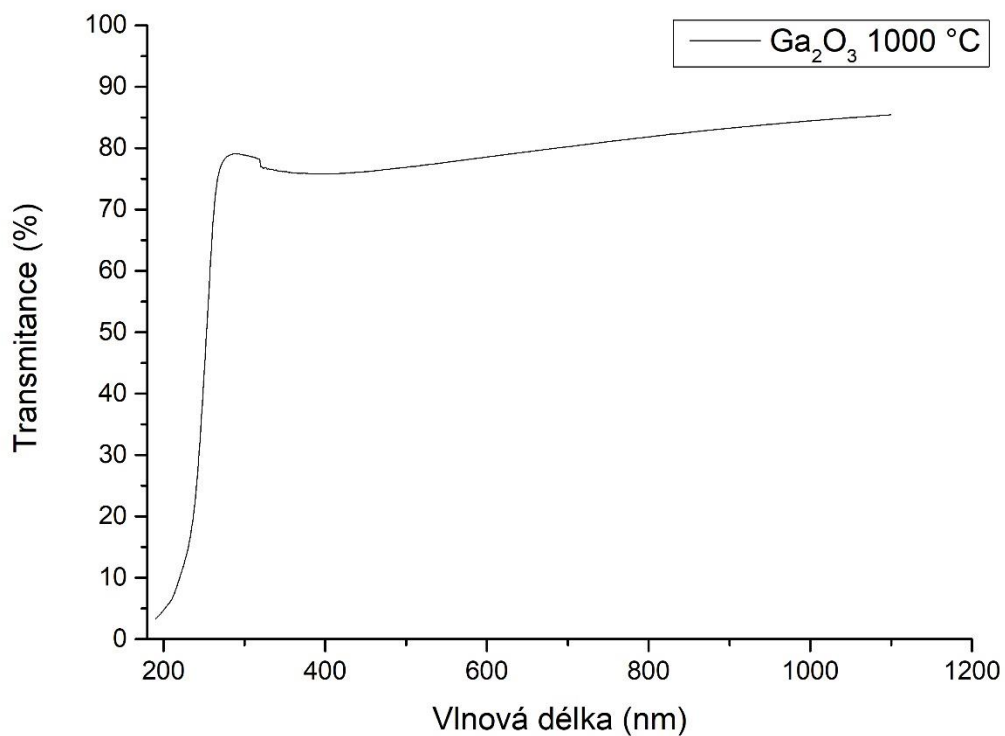
Na obrázku 30 je vidět snímek povrchu a určení tloušťky ve štěpu.



Obrázek 30 Povrch tenké vrstvy Ga_2O_3 (vlevo) a její tloušťka (vpravo)

4.2.2 UV-Vis analýza

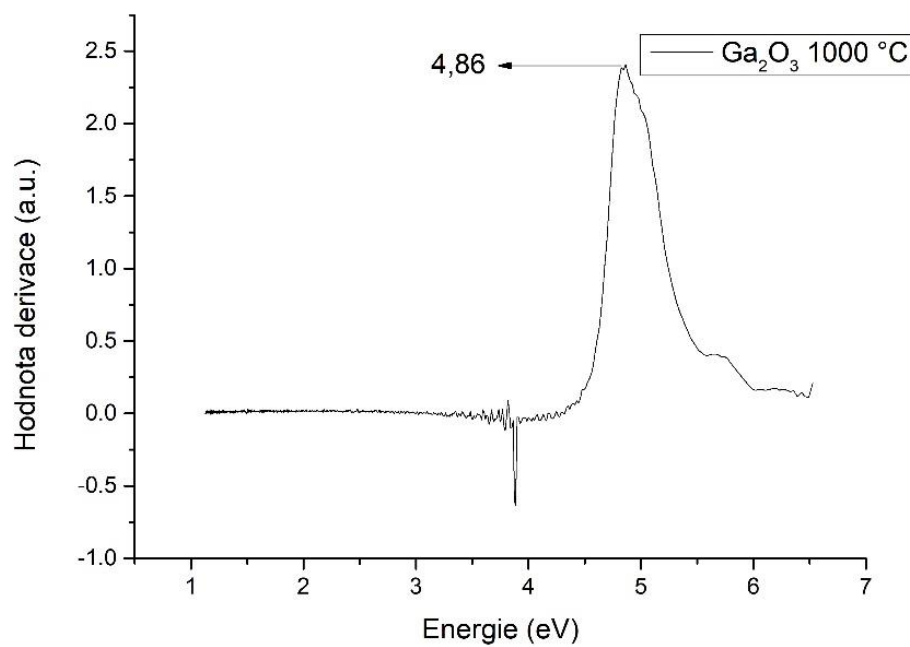
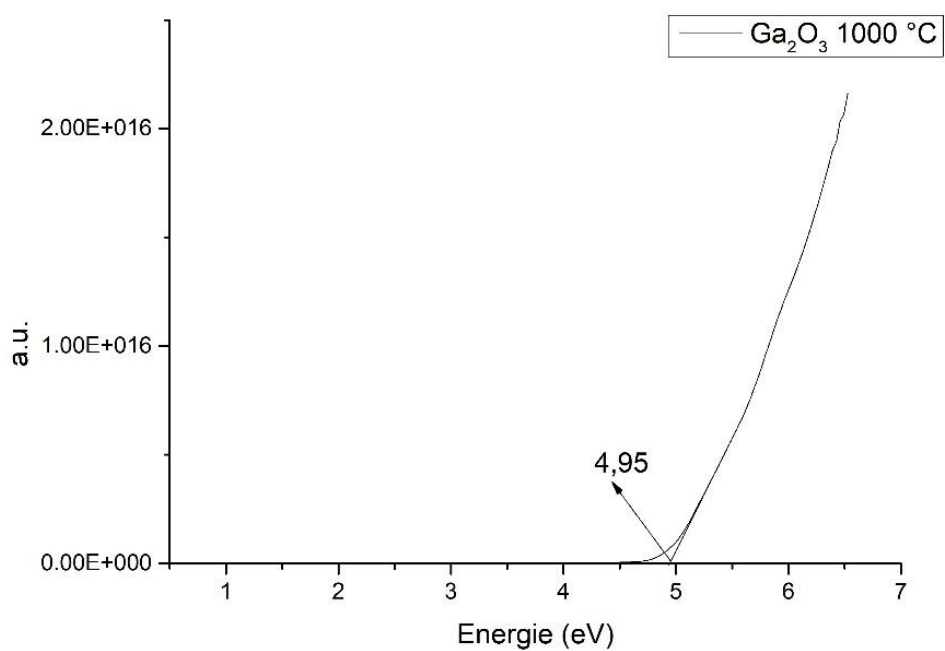
Z naměřeného spektra na obrázku 31 je patrná vysoká transmitance pro viditelnou oblast, která dosahuje hodnoty 75 %. S rostoucí vlnovou délkou dochází k zvýšení hodnoty transmitance na hodnotu 85 % pro vlnovou délku 1100 nm. Z grafu X je možné určit absorpční hranu na 250 nm.



Obrázek 31 Transmittance Ga₂O₃

Dále byla určena šířka zakázaného pásu pomocí Taucova grafu. Do výpočtu byla použita tloušťka 152 nm. Pro ověření výsledku bylo provedena první derivace transmittance a z jejího grafu určena šířka zakázaného pásu. Hodnota šířky zakázaného pásu z Taucova grafu byla určena na 4,95 eV. První derivace vyšla 4,86 eV.

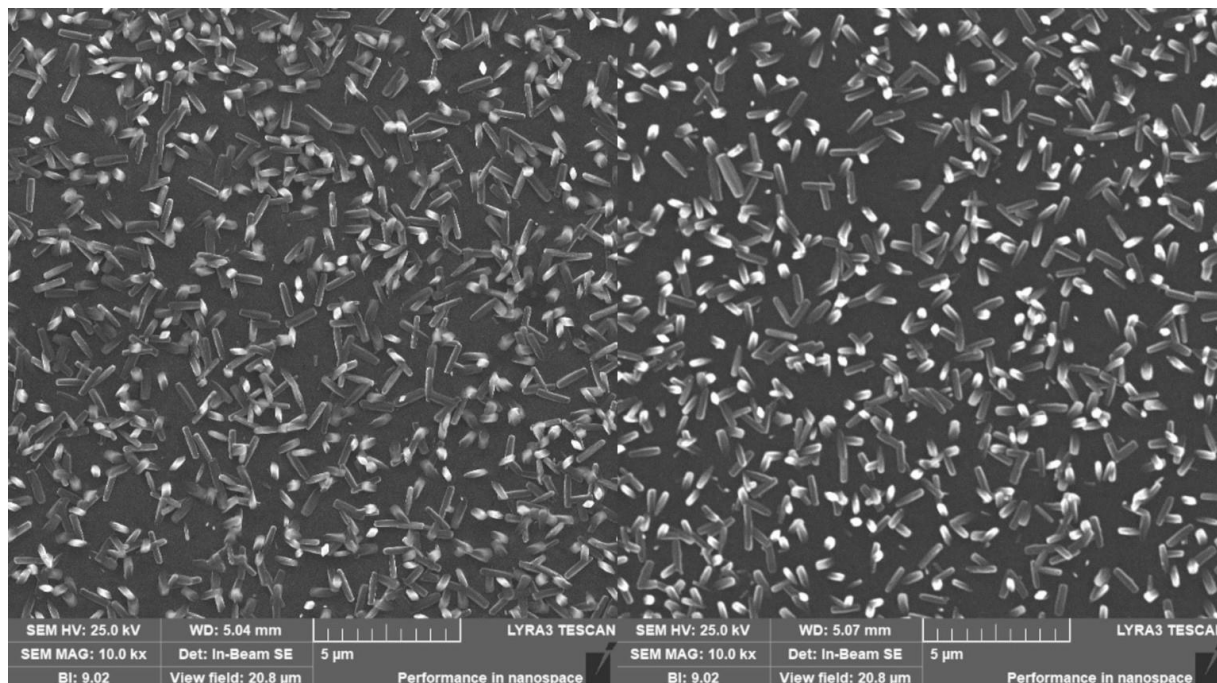
Na obrázku 32 je zobrazen Taucův graf a první derivace transmitance.



Obrázek 32 Taucův graf (nahore) a první derivace transmitance pro tenkou vrstvu Ga₂O₃ (dole)

4.2.3 SEM analýza mikro tyčinek Ga(OOH) a β -Ga₂O₃

Přípravou metodou CBD vzniklo pole mikro tyčinek s nahodilou orientací. Velikost jednotlivých mikro tyčinek se pohybuje v rozsahu 800 až 1100 nm na výšku a 500 až 600 nm na šířku. Po žíhání mikro tyčinek na vzduchu při 500 °C podle SEM obrázku 33 nedochází k vizuálním změnám morfologie mikro tyčinek.

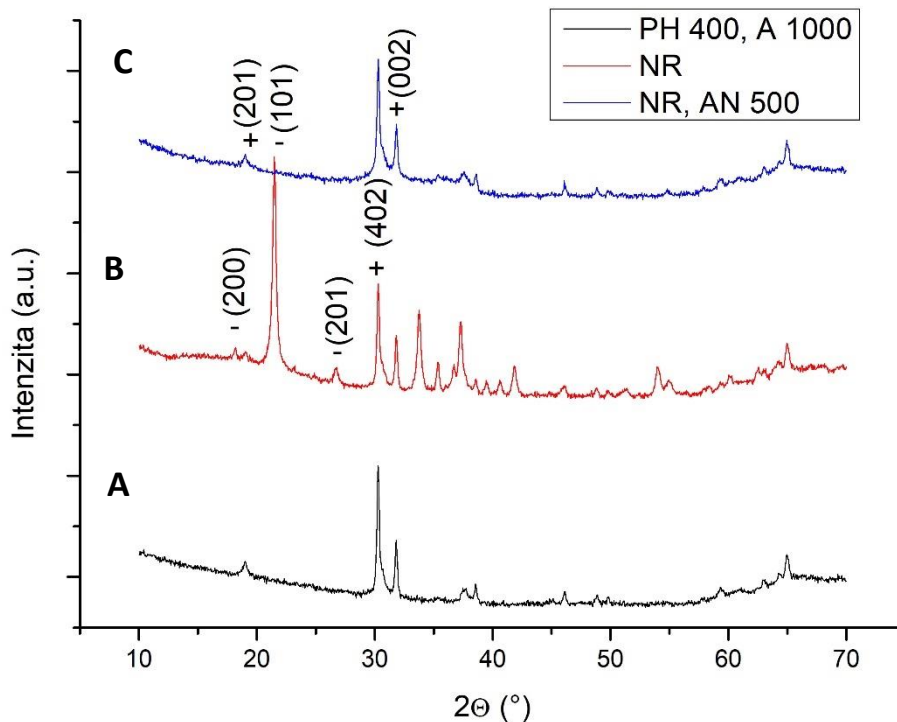


Obrázek 33 Mikrotyčinky nevyžíhané (vlevo) a vyžíhané (vpravo) oxidu gallitého

4.2.4 XRD analýza

Rentgenové difrakční záznamy pro tenké polykrystalické vrstvy a mikrotyčinky oxidu gallitého jsou znázorněné na obrázku 34. Poloha všech difrakčních píků a poměr intenzit pro polykrystalické vrstvy odpovídají ICDD kartě 04-014-1586, tj. β modifikací oxidů gallitého (obr 34 A). Výsledky rentgenové difrakce pro mikrotyčinky potvrzují přítomnost dvou fází: hydroxidu gallitého GaOOH (ICDD karta 00-054-0910) a oxidů gallitého (ICDD karta 04-014-1586) ve poměru 80:20. Přítomnost píku oxidů gallitého ve spektru je přisuzována tenké polykrystalické vrstvě, která slouží pro nukleaci a růst mikrotyčinek (Obr 34 B). Následně, vlivem tepelného zpracování (500 °C, vzduch, 1 h), dochází k transformaci GaOOH do Ga₂O₃ (Obr 34 C).

Na obrázku 34 jsou zobrazena XRD nanostruktur oxidů gallia. Píky označené + patří ke GaOOH a píky označené – k β -Ga₂O₃



Obrázek 34 XRD tenké vrstvy a mikrotyčinek oxidů gallitého

4.2.5 Elektrická charakterizace tenkých vrstev Ga₂O₃

Voltampérová charakteristika byla měřena pomocí měřícího přístroje Keithley 236. Účelem tohoto měření bylo ověření, zda dopování Sn změní elektrický odpor tenké vrstvy. Dle vědeckého článku je Sn dopant, který by měl zvýšit elektrickou vodivost.

Měření voltampérové charakteristiky vyžaduje ohmický kontakt mezi polovodičem a kovem. Ohmický kontakt byl vytvořen napařením 50 nm Ti a 100 nm Au na tenké vrstvě Ga₂O₃. Je nutné vybrat substrát, který nebude do měření přispívat vlastní vodivostí, a proto byl vybrán substrát Si/SiO₂, kde 600 nm SiO₂ izoluje typicky vodivý Si.

Měření probíhalo s krokem napětí 10 V. Aby byl zamezen vliv fotoproudu proběhlo měření v uzavřené nádobě, do které nemohlo vstoupit světlo z okolí.

Na vzduchu bylo dosaženo odporu $10^{12} \Omega$. V literatuře je hodnota elektrického proudu β -Ga₂O₃ žíhaného na vzduch udávána na $10^{12} \Omega$. Tato hodnota odpovídá naměřeným hodnotám.

Dopování Sn výrazně nezměnilo hodnoty elektrického proudu (odpor je ve stejném řádu). Jedno z možných vysvětlení, proč nenastala změna elektrického odporu při dopování Sn, je to, že při vysokých teplotách ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$) dochází k difuzi atomu Sn na povrch polykrystalických Ga_2O_3 zrn a formování povlaku ve formě SnO_2 . Nicméně přítomnost SnO_2 , nebyla potvrzena pomocí XRD, což lze vysvětlit tím, že jejich koncentrace je nižší než detekční limit zařízení.

V tabulce 7 jsou shrnuty naměřené hodnoty elektrického odporu. Hodnoty byly vypočítány ze 4 měření. Výsledná hodnota a standardní odchylka byla vypočítána v softwaru Origin Lab.

Vzorek	Nedopovaný (Ω)	Sn dopovaný (Ω)
Ga_2O_3 vzduch	$(7,84 \pm 2,06) \times 10^{12}$	$(5,45 \pm 0,93) \times 10^{12}$

Tabulka 7 Hodnoty elektrického odporu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

5 Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo připravit nanostruktury oxidu zinečnatého a oxidu gallitého. Byly připraveny tenké vrstvy metodou sol-gel a nano a mikrotýčinky metodou depozice z chemického roztoku. Na připravených nanostrukturách byla provedena charakterizace za cílem popisu materiálových změn při změnách podmínek během přípravy.

V teoretické části byly shrnuty základní optické a elektrické vlastnosti ZnO a Ga₂O₃. Dále byly popsány zásadní chemické metody depozice.

V praktické části byly nejprve připraveny tenké vrstvy ZnO a Ga₂O₃ metodou sol-gel. Tato metoda se ukázala jako vhodná metoda přípravy z důvodu své jednoduchosti. K dosažení vhodných materiálových vlastností bylo ovšem nutné vrstvy vyžít. Dále se úspěšně podařilo připravit nano a mikrotýčinky metodou depozice z chemické lázně pro oba oxidy.

Tenká vrstva ZnO připravená za teploty 350 °C měla pórovitý povrch bez preferované orientace. Vlivem žíhání na teplotu 600 °C došlo vlivem Ostwaldova zrání k transformaci malých krystalických zrn na zrna s větší velikostí. XRD analýza potvrdila, že vlivem žíhání došlo k výraznému posílení píku (002), tedy růstu ve směru osy c.

Bylo ukázáno, že tenká vrstva výrazně ovlivňuje růst nanotýčinek ZnO. V případě růstu na vrstvě vyžítané na teplotu 350 °C byly připraveny úzké a dlouhé nanotýčinky s nahodilou orientací. Na nanotýčinkách, které byly připraveny na tenké vrstvě připravené za teploty 600 °C byl pozorován vliv polaritě tenké vrstvy pozorováním dvou typů nanotýčinek. Delší a méně orientované nanotýčinky rostly z míst, kde byla vrstva Zn polární, zatímco na O polárních proběhl růst kratších ale orientovaných nanotýčinek.

Měření fotoluminiscenční spektroskopii potvrdilo přítomnost očekávaných energetických přechodů hladin jako je DBE s energií fotonu 3,36 eV a DAP se energií fotonu 3,24 eV a jejich replik ve spektru. Fotoluminiscence nanotýčinek ZnO prokázala přítomnost defektů v krystalu přítomností luminiscence ve viditelné oblasti. Po vyžítání došlo ke snížení intenzity ve viditelné oblasti, tedy k potlačení defektů a zlepšení kvality vzorku.

Metodou UV-Vis byla potvrzena šířka zakázaného pásu ZnO při pokojové teplotě, kdy byla z měření transmitance pomocí Taucova zákona určena šířka zakázaného pásu 3,36 eV.

Úspěšně byla připravena tenká vrstva Ga₂O₃ metodou sol-gel, na které byly následně připraveny mikrotýčinky oxidu gallitého. XRD difrakce byla použita k určení jednotlivých fází Ga₂O₃. Tenká vrstva Ga₂O₃ vyžítaná na teplotu 1000 °C byla určena jako β-Ga₂O₃.

Mikrotyčinky připravené za nízkých teplot (70 °C) XRD metoda určila jako oxidhydroxid gallitý GaOOH. Vlivem žíhání na teplotu 500 °C došlo k transformaci GaOOH na β -Ga₂O₃, jelikož nebyly pozorovány píky příslušející GaOOH.

Dále bylo podobně jako u ZnO určena šířka zakázaného pásu β -Ga₂O₃ s hodnotou 4,95 eV.

Pokus dopovat vrstvu β -Ga₂O₃ cínem nebyl úspěšný, protože nedošlo k očekávané snížení hodnoty elektrického odporu. Pro dopovaný a nedopovaný vzorek byl naměřen řádově stejný elektrický odporu 10¹² Ω .

6 Literatura

- [1] ÖZGÜR, Ü., Ya. I. ALIVOV, C. LIU, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, **98**(4) [cit. 2023-05-20]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1992666
- [2] LIU, C.Y., B.P. ZHANG, N.T. BINH a Y. SEGAWA. Second harmonic generation in ZnO thin films fabricated by metalorganic chemical vapor deposition. *Optics Communications* [online]. 2004, **237**(1-3), 65-70 [cit. 2023-05-20]. ISSN 00304018. Dostupné z: doi:10.1016/j.optcom.2004.03.064
- [3] YATSKIV, R. a J. GRYM. Luminescence properties of hydrothermally grown ZnO nanorods. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2016, **99**, 214-220 [cit. 2023-05-20]. ISSN 07496036. Dostupné z: doi:10.1016/j.spmi.2016.02.021
- [4] FUJIWARA, Hideki, Takemasa SUZUKI, Ryo NIYUKI a Keiji SASAKI. ZnO nanorod array random lasers fabricated by a laser-induced hydrothermal synthesis. *New Journal of Physics* [online]. 2016, **18**(10) [cit. 2023-05-20]. ISSN 1367-2630. Dostupné z: doi:10.1088/1367-2630/18/10/103046
- [5] SHI, Feng a Hengyang QIAO. Preparations, properties and applications of gallium oxide nanomaterials – A review. *Nano Select* [online]. 2022, **3**(2), 348-373 [cit. 2023-05-20]. ISSN 2688-4011. Dostupné z: doi:10.1002/nano.202100149
- [6] PEELAERS, Hartwin a Chris G. VAN DE WALLE. Brillouin zone and band structure of β -Ga₂O₃. *Physica status solidi (b)* [online]. 2015, **252**(4), 828-832 [cit. 2023-05-20]. ISSN 03701972. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.201451551
- [7] Stepanov, Sergey I., V. I. Nikolaev, Vladislav E. Bougrov and Alexey E. Romanov. “GALLIUM OXIDE: PROPERTIES AND APPLICATIONS – A REVIEW.” (2016).
- [8] FREDERICHI, Diógenes, Mara Heloisa Neves Olsen SCALIANTE a Rosangela BERGAMASCO. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2021, **28**(19), 23610-23633 [cit. 2023-05-20]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-10022-9
- [9] FUJII, Tetsuo, Naoki YOSHII, Yoshinao KUMAGAI a Akinori KOUKITU. Halide vapor phase epitaxy of ZnO studied by thermodynamic analysis and growth experiments. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2011, **314**(1), 108-112 [cit. 2023-05-20]. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.11.097
- [10] HA, Minh-Tan, Kyoung-Ho KIM, Yong-Jin KWON, Cheol-Jin KIM, Seong-Min JEONG a Si-Young BAE. Understanding Thickness Uniformity of Ga₂O₃ Thin Films Grown by Mist Chemical Vapor Deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* [online]. 2019, **8**(7), Q3206-Q3212 [cit. 2023-05-20]. ISSN 2162-8769. Dostupné z: doi:10.1149/2.0381907jss
- [11] BOKOV, Dmitry, Abduladheem TURKI JALIL, Supat CHUPRADIT, et al. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science*

- and Engineering* [online]. 2021, **2021**, 1-21 [cit. 2023-05-20]. ISSN 1687-8442. Dostupné z: doi:10.1155/2021/5102014
- [12] ZNAIDI, Lamia. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2010, **174**(1-3), 18-30 [cit. 2023-05-20]. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2010.07.001
- [13] PARIZE, Romain, Jérôme GARNIER, Odette CHAIX-PLUCHERY, Claire VERRIER, Estelle APPERT a Vincent CONSONNI. Effects of Hexamethylenetetramine on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2016, **120**(9), 5242-5250 [cit. 2023-05-20]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.6b00479
- [14] MAKUŁA, Patrycja, Michał PACIA a Wojciech MACYK. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018, **9**(23), 6814-6817 [cit. 2023-05-20]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892
- [15] HU, Yue-Hui, Yi-Chuan CHEN, Hai-Jun XU, Hao GAO, Wei-Hui JIANG, Fei HU a Yan-Xiang WANG. Texture ZnO Thin-Films and their Application as Front Electrode in Solar Cells. *Engineering* [online]. 2010, **02**(12), 973-978 [cit. 2023-05-20]. ISSN 1947-3931. Dostupné z: doi:10.4236/eng.2010.212124
- [16] SINHA, Godhuli, Kalyan ADHIKARY a Subhadra CHAUDHURI. Effect of annealing temperature on structural transformation of gallium based nanocrystalline oxide thin films and their optical properties. *Optical Materials* [online]. 2007, **29**(6), 718-722 [cit. 2023-05-20]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2005.12.002
- [17] SHEORAN, Hardhyan, Vikram KUMAR a Rajendra SINGH. A Comprehensive Review on Recent Developments in Ohmic and Schottky Contacts on Ga₂O₃ for Device Applications. *ACS Applied Electronic Materials* [online]. 2022, **4**(6), 2589-2628 [cit. 2023-05-20]. ISSN 2637-6113. Dostupné z: doi:10.1021/acsaelm.2c00101
- [18] MEYER, B. K., H. ALVES, D. M. HOFMANN, et al. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *Physica status solidi (b)* [online]. 2004, **241**(2), 231-260 [cit. 2023-05-21]. ISSN 0370-1972. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.200301962
- [19] FRODASON, Y. K., K. M. JOHANSEN, A. GALECKAS a L. VINES. Broad luminescence from donor-complexed Li Zn and Na Zn acceptors in ZnO. *Physical Review B* [online]. 2019, **100**(18) [cit. 2023-05-21]. ISSN 2469-9950. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.100.184102
- [20] RESHCHIKOV, M.A., H. MORKOÇ, B. NEMETH, J. NAUSE, J. XIE, B. HERTOĞ a A. OSINSKY. Luminescence properties of defects in ZnO. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2007, **401-402**, 358-361 [cit. 2023-05-21]. ISSN 09214526. Dostupné z: doi:10.1016/j.physb.2007.08.187
- [21] BASINOVA, Nikola, Ondrej CERNOHORSKY, Jan GRYM, et al. Highly Textured Seed Layers for the Growth of Vertically Oriented ZnO Nanorods. *Crystals* [online]. 2019, **9**(11) [cit. 2023-05-21]. ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst9110566

[22] KAUR, Damanpreet a Mukesh KUMAR. A Strategic Review on Gallium Oxide Based Deep-Ultraviolet Photodetectors: Recent Progress and Future Prospects. *Advanced Optical Materials* [online]. 2021, **9**(9) [cit. 2023-05-22]. ISSN 2195-1071. Dostupné z: doi:10.1002/adom.202002160