

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**Katedra technologií a měření**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Optické vlastnosti dielektrických tenkých vrstev**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
Fakulta elektrotechnická  
Akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin MALÁN**  
Osobní číslo: **E12N0021P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Optické vlastnosti dielektrických tenkých vrstev**  
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vysvětlete pojem dielektrická tenká vrstva a uveďte možnosti jejího využití.
2. Seznamte se s depoziční aparaturou určenou pro přípravu tenkých vrstev a s přístroji pro analýzu optických parametrů dielektrických tenkých vrstev, deponujte tenké vrstvy.
3. Změřte a vyhodnoťte základní optické parametry (propustnost, optickou šířku zakázaného pásu polovodiče, index lomu) z měření na UV/Vis spektrometru a spektroskopickém elipsometru.
4. Analyzujte mikrostrukturní parametry ze spektrometrického měření v infračervené oblasti (FTIR) a z Ramanovy spektroskopie.
5. Porovnejte výsledky z jednotlivých analýz a uveďte závěry pro oblasti použití - fotovoltaika, fotonika, mikrosystémová technika




Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího  
Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:

1. Brendel, R.: Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells ? Physics and Technology. Wiley 2003, ISBN 978-3-527-40376-9
2. Singh, J.: Optical properties of Condensed Matter and Applications. John Wiley & Sons, Ltd 2007, ISBN 978-0-470-02192-7
3. Losurdo, M.: Defining and Analysing the Optical Properties of Materials at the Nanoscale. NanoCharM 2010, ISBN 978-3-901578-22-9

Vedoucí diplomové práce: Ing. Marie Netrvalová, Ph.D.  
Nové technologie - výzkumné centrum  
Konzultant diplomové práce: Ing. Veronika Vavruňková, Ph.D.  
Nové technologie - výzkumné centrum  
Datum zadání diplomové práce: 14. října 2013  
Termín odevzdání diplomové práce: 12. května 2014

  
Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.  
děkan



  
Doc. Ing. Vlastimil Škočil, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2013

## **Abstrakt**

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na optické vlastnosti dielektrických tenkých vrstev. Konkrétně se jedná o vrstvu oxidu titaničitého, která je nadeponovaná na křemíkový substrát. Materiál je díky svým vlastnostem a díky dostupnosti jedním z perspektivních materiálů použitelných například jako antireflexní vrstvy.

## **Klíčová slova**

Tenká vrstva, oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ), magnetronové naprašování, strukturní vlastnosti, optické vlastnosti.

## **Abstract**

This diploma thesis is focused on the optical properties of dielectric thin films. Specifically, the layer of titanium dioxide, which is deposited on the silicon substrate. The material is due to its characteristics and due to the availability one of perspective materials used for example as an anti-reflection layer.

## **Key words**

Thin film, titanium dioxide, magnetron sputtering, structural properties, optical properties.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 7.5.2014

Martin Malán

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Marii Netrvalové, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jaroslavu Brunckovi, Ph.D. za tepelné zpracování vzorků a za poskytnutí obrázků ze SEM v Mezinárodním laserovém centru v Bratislavě, doc. RNDr. Pavolu Šuttovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky k rentgenové difrakci, Ing. Veronice Vavruňkové, Ph.D. za pomoc při vyhodnocování Ramanových spekter a také Ing. Petru Novákovi Ph.D. za nadeponování vrstvy a za možnost se procesu deponování zúčastnit.

V neposlední řadě bych rád poděkoval svým blízkým a své rodině za to, že za mnou vždy stáli a plně mě podporovali s plněním mých cílů.

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.

# Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ .....	9
SEZNAM ZKRATEK .....	11
ÚVOD .....	12
<b>1 ÚVOD DO TENKÝCH VRSTEV .....</b>	<b>13</b>
1.1 TENKÁ VRSTVA .....	13
1.2 DIELEKTRICKÁ VRSTVA .....	13
1.3 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV .....	14
1.3.1 Chemická depozice (Chemical Vapour Deposition – CVD).....	14
1.3.2 Metody CVD.....	15
1.3.3 Fyzikální depozice (Physical vapour deposition – PVD).....	16
1.3.3.1 Napařování.....	16
1.3.3.2 Iontové pokovování.....	17
1.3.3.3 Naprašování .....	17
1.3.3.4 Magnetronové naprašování .....	18
1.4 OBLASTI POUŽITÍ TF .....	18
1.4.1 Optické vrstvy.....	19
1.4.2 Elektronické komponenty .....	19
1.4.3 Elektronické displeje .....	19
1.4.4 Fotovoltaický článek .....	19
1.5 CHARAKTERIZACE ZPŮSOBŮ MĚŘENÍ.....	20
1.5.1 Ramanova spektroskopie.....	20
1.5.1.1 Vibrační módy.....	22
1.5.2 Rentgenová difrakce.....	23
1.5.3 UV/VIS spektrofotometrie .....	27
1.5.4 Spektroskopická elipsometrie.....	28
1.6 OXID TITANIČITÝ .....	30
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>33</b>
2.1 PŘÍPRAVA TiO <sub>2</sub> VRSTEV .....	33
2.2 METODY PRO CHARAKTERIZACI VRSTEV TiO <sub>2</sub> .....	35
2.2.1 Zkušební vzorek.....	35
2.2.1.1 Rentgenová difrakční analýza .....	36
2.2.1.2 Ramanova spektroskopie.....	38
2.2.1.3 Vyhodnocení optických vlastností .....	39
2.2.1.4 Diskuse ke zkušebnímu vzorku .....	40
2.2.2 Vzorky použité pro vyhodnocení experimentu.....	41
2.2.2.1 Rentgenová difrakční analýza .....	42
2.2.2.2 Ramanova spektroskopie.....	46
2.2.2.3 Vyhodnocení optických vlastností .....	49
<b>3 SHRUTÍ VÝSLEDKŮ A DISKUSE.....</b>	<b>54</b>
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>57</b>
<b>POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>58</b>
<b>PŘÍLOHY.....</b>	<b>1</b>



## Seznam symbolů

$\varepsilon_r$ .....	Relativní permitivita	[-]
$\nu_0$ .....	Frekvence	[ $cm^{-1}$ ]
$E_1, E_2$ .....	Energie stavů molekul	[eV]
$h$ .....	Planckova konstanta (6,626E-34 Js)	[Js]
$N$ .....	Počet atomů	[-]
$d_{hkl}$ .....	Mezirovinná vzdálenost	[m]
$\vartheta_{hkl}$ .....	Braggův úhel	[°]
$hkl$ .....	System rovin	[-]
$n$ .....	Řád difrakce	[-]
$\lambda$ .....	Vlnová délka	[nm]
$I_0$ .....	Intenzita v maximu difrakční čáry	[cps]
$I_{int}$ .....	Integrální intenzita difrakční čáry	[-]
FWHM.....	Šířka difrakční čáry v polovině výšky	[°]
2w.....	Šířka difrakční čáry v polovině výšky	[°]
$\beta$ .....	Integrální šířka difrakční čáry	[-]
$\varphi$ .....	Tvarový faktor difrakční čáry	[-]
$\vartheta_0$ .....	Difrakční úhel	[°]
$\langle D \rangle$ .....	Průměrná velikost krystalitů, koherentně difraktující oblasti	[nm]
$\langle \varepsilon \rangle$ .....	Průměrná velikost mikrodeformací	[-]
$\beta_G^f$ .....	Gaussova složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry	
$\beta_C^f$ .....	Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry	
$T$ .....	Transmitance	[%]
$I_{PR}$ .....	Intenzita záření prošlého vzorkem	[cps]
$I$ .....	Intenzita dopadající záření	[cps]
$A$ .....	Absorbance	[-]
$a$ .....	Absorpční koeficient	[ $m^{-1}$ ]
$c$ .....	Rychlost světla ve vakuu (2,998E8 $ms^{-1}$ )	[ $ms^{-1}$ ]
$h\nu$ .....	Energie částic	[eV]
$E_p$ .....	Excitovaná energetická hladina	[eV]

$E_q$ .....	Základní energetická hladina	[eV]
$d$ .....	Tloušťka vrstev	[m]
$\psi$ .....	Změna rozkmitu odrazu	[-]
$\Delta$ .....	Fázový posun	[-]
$s,p$ .....	Stav polarizace paprsku světla	[-]
$n$ .....	Index lomu	[-]
$P_t$ .....	Výkon na terči	[W]
$t$ .....	Čas depozice	[min]
$\Phi_{ar}$ .....	Průtok argonu	[sccm]
$\Phi_{O_2}$ .....	Průtok kyslíku	[sccm]
$U_t$ .....	Napětí na konci depozice	[V]
$p_t$ .....	Tlak v komoře	[Pa]
$P$ .....	Polovodič typu P	[-]
$N$ .....	Polovodič typu N	[-]
$k$ .....	Koeficient extinkce	[-]

## Seznam zkratek

TF.....	Tenká vrstva (thin film)
CVD.....	Chemická depozice (chemical vapour deposition)
PVD.....	Fyzikální depozice (physical vapour deposition)
EBPVD.....	Fyzikální depozice v parní fázi elektronovým svazkem (Electron Beam Physical Vapor Deposition)
PECVD.....	Chemická depozice za využití plazmatu (Plasma enhanced chemical vapor deposition)
PACVD.....	Chemická depozice za využití plazmatu (Plasma assisted chemical vapor deposition)
MOCVD.....	Chemická depozice za využití organokovového plynu (Metal organic chemical vapor phase deposition)
LED.....	Dioda emitující světlo
PV článek.....	Solární článek
XRD.....	Rentgenová difrakce (X-Ray diffraction)
UV/VIS.....	Ultrafialová/ viditelná část elektromagnetického záření
CCD.....	Elektronická součástka používaná pro snímání obrazové informace
TiO <sub>2</sub> .....	Oxid titaničitý
IR.....	Infračervená oblast elektromagnetického záření
RF.....	Radiofrekvenční záření
TFA.....	Tenkovrstvý nástavec pro XRD
MLC.....	Mezinárodní laserové centrum v Bratislavě
NTC.....	Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni
SIMS.....	Analytická metoda pro zkoumání tenkých vrstev (Secondary Ion Mass Spectroscopy)
EDS.....	Energiově disperzní spektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

## Úvod

Práce je zaměřena na optické vlastnosti dielektrických tenkých vrstev. Vybraným materiálem je oxid titaničitý.

Cílem této práce je zjistit, jak lze podepozičním tepelným zpracováním měnit optické vlastnosti nadeponovaného materiálu. Při tepelném zpracování dochází ke změně strukturních vlastností a tyto vlastnosti materiálu způsobí změnu optických vlastností. Dalším cílem tohoto experimentu je zjistit, zda optické vlastnosti závisí i na prostředí, ve kterém se tepelné zpracování provádělo.

Text práce je rozdělen do třech hlavních částí. V první části, teoretické části, bude vysvětlen pojem tenké vrstvy, dále budou stručně popsány jednotlivé metody depozice, uvedeny oblasti použití tenkých vrstev a charakterizace způsobu měření.

Druhá část bude zaměřena na samotný výzkum. Nejprve budou měřeny strukturní a poté optické vlastnosti. Strukturní vlastnosti budou vyhodnocovány rentgenovou difrakční analýzou, pomocí které zjistíme, o jakou fázi oxidu titaničitého se jedná. Druhá metoda, Ramanova spektroskopie, výsledky z rentgenové difrakční analýzy buď potvrdí, nebo vyvrátí. Optické vlastnosti budou vyhodnocovány pomocí spektroskopické elipsometrie a UV/Vis spektrofotometrie. Hlavním posuzovaným parametrem bude index lomu.

Závěrečná část bude zaměřena na diskuzi a vyhodnocení výsledků.

# 1 Úvod do tenkých vrstev

Tato kapitola specifikuje pojem tenká vrstva a dielektrikum, způsoby nanášení tenké vrstvy na substrát, možnosti využití tenkých vrstev v různých oblastech použití, apod.

## 1.1 Tenká vrstva

Pod pojmem tenká vrstva (Thin Film, dále jen TF) se v materiálovém inženýrství rozumí taková vrstva materiálu, jejíž tloušťka se pohybuje v rozmezí od několika nanometrů až po několik desítek mikrometrů. Tvoří ji struktury vznikající řízeným nanášením materiálů v uzavřeném vakuovém prostoru, fyzikálními metodami - napařováním nebo napařováním, chemickými metodami. Deponovaná TF může mít amorfni, polykrystalickou strukturu. [1, 2]

Vezmeme-li v úvahu velmi tenkou vrstvu pevné látky, nachází se povrchy tak blízko sebe, že mohou mít rozhodující vliv na vnitřní fyzikální vlastnosti. Snížení vzdáleností mezi plochami (substrát a TF) může mít za následek vznik zcela nových jevů. TF je vhodná pro použití v oblasti mikroelektroniky, integrované optiky atd. Tenkovrstvé materiály jsou klíčové prvky v oblasti pokroku optoelektronických, fotonických a magnetických zařízeních. Zpracování materiálů do TF umožňuje snadnou integraci do různých typů zařízení. [1, 2]

TF se vytváří na základní materiál, tzv. substrátu. Tenkou vrstvu lze chápat jako tří rozměrový útvar, přičemž jeden rozměr, tloušťku, lze zanedbat (jak již bylo zmíněno, tloušťka tenké vrstvy je v porovnání s ostatními rozměry velmi malá). Tento útvar vykazuje některé specifické vlastnosti v závislosti na jeho přípravě (depozice TF), a také v závislosti na vlastnostech dvou rozhraní. První rozhraní, rozhraní vnější prostředí - TF, je důležité z hlediska možné absorpce plynů do TF. Druhé rozhraní, TF - substrát, je důležité z hlediska vytváření vazebných sil. [1]

## 1.2 Dielektrická vrstva

Dielektrika jsou složeny z iontů, atomů a molekul. Je důležité odlišit reálné dielektrikum od ideálního dielektrika. Ideální dielektrikum je materiál (látka), jež se skládá z elektrických nábojů pouze vázaných. Reálné dielektrikum je látka, v jejíž struktuře se nevyskytují jen vázané náboje, ale vyskytují se v její struktuře i náboje volné. Důležitou vlastností dielektrika je jeho schopnost podporovat elektrostatické pole a co nejméně pohlcovat energii ve formě

tepla. Důležitým parametrem dielektrika je dielektrická konstanta. Tato konstanta se také nazývá materiálová konstanta (relativní permitivita) a značí se  $\epsilon_r$ . Hodnota této konstanty se pohybuje v rozmezí od 1 (vakuum, vzduch) až do 200 (led). [3]

V praxi se většina dielektrických materiálů vyskytuje ve formě pevných látek (keramiky, slídy, skla, plasty, oxidy kovů). Ale i některé kapaliny či plyny mohou sloužit také jako dobré dielektrické materiály. Pro dielektrické materiály je důležité, aby obsahovali co nejméně volných nábojů. Dielektrikum lze charakterizovat elektrickou vodivostí, dielektrickou polarizací, dielektrickými ztrátami.

### 1.3 Depozice tenkých vrstev

Dielektrické materiály ve formě TF mohou být vytvořeny několika technologiemi, např. vakuové napařování nebo napařování, anodizace, tepelná oxidace, chemická depozice atd. Každá z těchto metod má své výhody a také nevýhody. Výběr technologie vždy závisí na cílených vlastnostech vrstev a na jejich aplikaci. [4, 5]

Při výrobě těchto tenkých vrstev se musí postupovat velmi kontrolovaným způsobem. Důležitým faktorem je při deponování čistota. Jednotlivé částice musí být schopné cestovat ze zdroje depozice na substrát s malou nebo žádnou kolizí s molekulami plynu (na dráze mezi zařízením na deponování a potahovaným substrátem). Deponování tenkých vrstev se zpravidla provádí ve vakuu. V závislosti na substrátu a na tom, k čemu se substrát s deponovanou tenkou vrstvou bude využívat, rozlišujeme následující dvě základní techniky nanášení, které se mohou i překrývat (viz *kap. 1.3.1* a *kap. 1.3.2.*). [2, 6, 9]

#### 1.3.1 Chemická depozice (Chemical Vapour Deposition – CVD)

Pojem chemická depozice zahrnuje nejrůznější metody nanášení TF, např. metody pokovování, „Chemical bath deposition“ (chemická depozice v lázni).

Chemická depozice z plynné fáze (CVD) zahrnuje disociace nebo chemické reakce plynných reagujících látek v aktivním (teplo, světlo, plazma) prostředí a dále zahrnuje vytvoření stabilního pevného produktu. CVD se používá pro výrobu funkční polovodivé tenké vrstvy a povlaků s lepšými povrchovými vlastnostmi, jako je ochrana proti opotřebení, korozi, oxidaci, chemické reakci, tepelného šoku. [8, 9]

Na povrchu substrátu se pomocí chemických procesů, které probíhají v objemu plazmatu, vytváří tenká vrstva. Reakční složky, které jsou přiváděny v plynné fázi za vysokých teplot, se rozkládají a na povrchu substrátu vzniká vrstva. Depozice v plynné fázi může být definována jako metoda syntézy materiálu, ve které složky v plynné fázi spolu reagují a vytvářejí pevnou vrstvu na povrchu. Důležitým faktorem této metody je chemická reakce. Reakce reaktantů musí být dobře pochopitelná. Mezi chemické reakce využívané v metodě CVD pro tvorbu pevných látek patří například pyrolýza, oxidace, hydrolýza, syntetická chemická reakce atd. Touto technologií (technologií CVD) je možné připravit vrstvy kovů, polovodičů či jiných chemických sloučenin v krystalickém nebo amorfním stavu o různých vlastnostech. [2, 8, 9]

Ačkoli je CVD složitý chemický systém, má následující charakteristické výhody [2, 6]:

- *schopnost produkovat velmi husté a čisté materiály*
- *mohou být použity pro nanášení na složitých tvarových dílech s dobrým pokrytím, tímto charakteristickým rysem převáží PVD proces*
- *má schopnost ovládat krystalovou strukturu, morfologii povrchu*
- *flexibilita použití široké škály chemických prekurzorů, jako jsou halogenidy, hydridy, organokovové sloučeniny*
- *relativně nízké teploty depozice*

Nevýhody:

- *energeticky a časově velmi náročná,*
- *prekurzory jsou často jedy nebo ekologicky závadné plyny.*

### 1.3.2 Metody CVD

Reakce CVD může být zahájena za použití různých zdrojů energie. Například metoda CVD za použití plazmatu (Plasma enhanced chemical vapor deposition - PECVD, PACVD - Plasma assisted chemical vapour deposition), která využívá plazma k aktivaci chemických reakcí. Další metodou je chemická depozice v plynné fázi organokovových prekurzorů (Metal organic chemical vapor phase deposition - MOCVD). V případě MOCVD se použije organokovový plyn. Komerční techniky často používají velmi nízké tlaky prekurzoru plynu. Existují další typy metody CVD, avšak popisování jednotlivých metod není předmětem této práce. [7]

### 1.3.3 Fyzikální depozice (Physical vapour deposition – PVD)

Tato metoda depozice vrstev je oproti metodě CVD ekologicky šetrnější. Při depozici TF metodou PVD není použito žádného nebezpečného materiálu a nehrozí riziko otrávení se toxickými látkami. Technologie PVD pracuje při poměrně nízkých teplotách (150°C - 500°C) ve vakuu. Toto je jeho výhoda oproti CVD metodě. Další výhodou je velmi velká odolnost vrstev, nízký koeficient tření, velmi přesná tloušťka vrstev. Velmi důležitá je čistota procesu. [2, 6, 9]

Proces depozice je následovný. Nejprve se převede pevný materiál do plynné fáze, poté se plyn musí přepravit přes oblast sníženého tlaku ze zdroje k substrátu a nakonec vytváření vrstvy na povrchu substrátu (kondenzace páry pro vytvoření tenké vrstvy). Nejčastějšími metodami PVD technologie je napařování a napařování. PVD se nejčastěji dělí podle převedení plynné fáze do pevné. Kromě již zmíněných metod (napařováním, napařováním) existuje například metoda fyzikální depozice v parní fázi elektronovým svazkem (EBPVD - Electron Beam Physical Vapor Deposition). K odpaření a ohřevu dochází příčinou bombardování povrchu materiálu svazkem elektronů. Další metodou je pulzní laserová depozice (PLD - Pulsed Laser Deposition), kde terč materiálu, jež je deponován, je vystaven pulzům laserového svazku. Velká energie zapříčiní převedení vrstvy do plynného či plazmatického stavu). [2, 9, 10]

#### 1.3.3.1 Napařování

Tato metoda je založena na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci jeho par na substrátu. Protože se odpařování (napařování) provádí ve vakuu, teplota odpařování se velmi výrazně snižuje, množství nečistot v rostoucí vrstvě bude minimalizováno. Za účelem odpaření materiálů ve vakuu, je nutné mít zdroj páry, který bude podporovat odpařené látky a dodávat teplo a zároveň umožňovat náboji odpařené látky, aby dosáhl dostatečně vysoké teploty, při které bude dosaženo požadovaného tlaku par, a tím i dosažené rychlosti odpařování. Aby se zabránilo kontaminaci odpařené látky, podpurný materiál sám o sobě musí mít zanedbatelný tlak par a jeho provozní teplota musí být také nízká. [2, 9]

Při odpařování je substrát umístěn uvnitř vakuové komory. Materiál se zahřívá, potom se začne vařit a odpaří se. Vakuum je nutné, aby se molekuly mohli volně odpařit v komoře a následně kondenzovat na všech površích. Tento princip je stejný pro všechny technologie



odpařování. K dispozici jsou dvě metody používané pro získání tepla (aby se mohl materiál odpařit). Jsou to tyto dvě metody - odpařování pomocí elektronového svazku („e-beam“) a odporové odpařování. V e-beam odpařování, elektronový paprsek je zaměřen na zdrojový materiál, způsobuje lokální vytápění a odpařování. V odporovém odpařování se materiál zahřívá elektricky vysokým proudem, materiál dosahuje teploty dostatečné pro odpaření. Mnohé materiály jsou omezující při výběru způsobu odpařování (např. hliník, je velmi obtížné odpařit pomocí odporového odpařování), které se obvykle vztahuje k vlastnostem tohoto materiálu. [2, 9]

### 1.3.3.2 Iontové pokovování

V tomto procesu je substrát vystaven toku vysoce energetických iontů. Výhody této metody jsou následovné, suché zpracování, vysoká čistota, zpracování a růst epitaxní vrstvy. Nicméně, jako každá metoda, tak i tato metoda má své nevýhody. Patří mezi ně pomalá rychlost depozice, obtížná kontrola stechiometrií, vysoké teploty pro depozice žíhání často potřebných pro krystalizaci. [2]

Plyn se přivede do iontového zdroje a díky přirozené radiaci plyn již obsahuje ionty, které ale nestačí pro účely depozice. V iontovém zdroji se nachází žhavicí katoda, která dodává elektrony do objemu plynu. Dochází zde ke srážkám elektronů s neutrálními molekulami plynu – ionizaci. Vytvoří se plasma. Plasma pro vyšší proudové hustoty je stažena magnetickým polem. Magnetické pole je tam i z důvodu zabránění kontaktu plazmatu se stěnami zdroje a zpětnému toku elektronů do oblasti katody.

### 1.3.3.3 Naprašování

Naprašování je technologie, při které se materiál uvolní ze zdroje při mnohem nižší teplotě než při vypařování. Substrát je umístěn ve vakuové komoře se zdrojovým materiálem a inertní plyn (jako je argon), se zavádí při nízkém tlaku. Plasma je iniciována pomocí radiofrekvenčního zdroje (13,56 MHz). Ionty jsou urychlovány směrem k povrchu terče a na materiál dopadají ve formě páry. Kondenzují na všech površích, včetně podkladu. Co se týče rozprašování, základní princip rozprašování je stejný jako pro všechny naprašovací technologie. Rozdíly jsou obvykle pouze v tom jak realizovat bombardování ionty. [5, 9, 12]

Naprašování je velmi často používané díky svým vlastnostem pro nanášení takových vrstev, jež jsou ostatními technologiemi nedosažitelné. Využívá relativně jednoduchý princip - bombardováním terče energetickými částicemi se materiál rozprašuje a právě tento rozprašený materiál vytváří na substrátu nový rostoucí TF. [5, 12]

Obecně naprašování probíhá v přítomnosti plazmatu buď za přítomnosti inertního plynu (depozice vrstev o stejném složení jako rozprašovaný terč) anebo směsi inertního a reaktivního plynu (depozice vrstev různých chemických sloučenin). Hlavní předností naprašování oproti napařování je v poměrně přesném přenesení materiálu z terče do tvořící se naprašované vrstvy. [2, 9]

### 1.3.3.4 Magnetronové naprašování

Princip magnetronového naprašování je následovný. Systém magnetronového naprašování se skládá, obdobně jako u napařování, z komory, která je čerpána na vysoké vakuum. Ve vakuové komoře je umístěn permanentní magnet či elektromagnet specifického tvaru. Před a okolo terče je vytvořeno magnetické pole tvaru elektromagnetu nebo permanentního magnetu. Uvnitř komory je zaveden terč zvoleného složení a umístěn držák substrátu (samotný povrstvovaný povrch). Terč je zapojen jako katoda a na něj se přivádí napětí. Do komory je vpouštěn pracovní plyn, nejčastěji argon. Na terči se po přivedení napětí pracovní plyn zapálí a vznikne doutnavý výboj (plazma). Ionty plynu bombardují povrch terče, materiál se rozprašuje a je deponován na substrát. Při klasickém naprašování unikají elektrony z prostoru před terčem, v tomto případě se však v důsledku Lorentzovy síly budou pohybovat podél siločar. Tím se výrazně prodlužuje jejich dráha v blízkosti terče a prodlužuje se i doba jejich setrvání v oblasti výboje. Tento jev má za následek zvýšení pravděpodobnosti ionizace dalších atomů zvoleného pracovního plynu. Díky tomuto principu je možné udržet výboj při nižším tlaku a také při nižším napětí. To se projeví na kvalitě, především na čistotě, vytvářených vrstev. Při nižším tlaku, větší čistota nanášených vrstev. [11, 12]

## 1.4 Oblasti použití TF

Studium jevů TF se datuje více než sto let. Požadavky na miniaturizaci v používání TF stále rostou a TF se stávají prakticky nutností. Od počátku vývoje tenkých vrstev došlo k zásadnímu zlepšení chápání tenkých vrstev. Čistota a typ substrátu, nanášení TF a

zpracování jsou velmi důležité procesní parametry ve zhotovení TF. Nejvýznamnější oblasti použití viz níže.

#### 1.4.1 Optické vrstvy

Optická vrstva je jedna nebo více tenkých vrstev materiálu na optickém zařízení jako je například čočka nebo zrcadlo, který mění způsob, jakým optické zařízení odráží a propouští světlo. První typ optického povlaku je antireflexní povlak, který snižuje nežádoucí odrazy od povrchů a běžně se používá na brýle a fotografické objektivy. Dalším typem je high-reflektor povlak, jenž může být použit pro výrobu zrcadel, které odrážejí více než 99,99% světla, jež na ně dopadá. Více komplexní optické vrstvy vykazují vysokou odrazivost v širším spektru vlnových délek.

#### 1.4.2 Elektronické komponenty

Výroba elektronických součástek, zejména mikroelektronických integrovaných obvodů, které nepochybně nachází nejširší a nejnáročnější použití pro tenkovrstvé technologie. Tyto TF se obvykle skládají z polovodičových materiálů, dielektrických materiálů, či žáruvzdorných kovů.

#### 1.4.3 Elektronické displeje

Elektronické displeje se používají pro propojení elektronických zařízení s člověkem. Je potřeba různých komponentů a konstrukcí zařízení, jako například: kapalně krystalové diody (LED), elektroluminiscenční displeje, plazmové a fluorescenční displeje a elektrochromické displeje. Výroba těchto displejů vyžaduje vodivé fólie, transparentní a vodivé vrstvy, luminiscenční nebo fluorescenční fólie a také dielektrické a izolační vrstvy.

Oblasti použití TF, viz výše, jsou citovány ze zdrojů [2, 13].

#### 1.4.4 Fotovoltaický článek

Oproti jiným zdrojům elektrické energie má provoz PV zařízení mnoho provozních a ekologických výhod, má však jednu velkou nevýhodu, a tou je málo sluneční energie na našem území, oproti jiným státům.

Fotovoltaický článek se skládá z nosné plochy, což může být například textilie, sklo, atd., na níž jsou nanesené velmi tenké vrstvy zvoleného materiálu (křemík,  $\text{TiO}_2$ , apod.). Fotovoltaický článek pracuje na principu polovodičové diody, kde křemíková destička představuje polovodič typu P, na ní se nanese tenká vrstva polovodiče typu N. Vrstvy jsou odděleny a vzniká P-N přechod. Při dopadu světelného záření vzniká fotoelektrický jev, v polovodiči se začnou z krystalové mřížky uvolňovat elektrony a vytváří se napětí. [14]

## 1.5 Charakterizace způsobů měření

Tenké vrstvy, kterými se dále bude tato práce zabývat, budou charakterizovány z hlediska strukturní analýzy pomocí rentgenové difrakce (XRD) a Ramanovy spektroskopie, optické vlastnosti budou hodnoceny pomocí UV/Vis spektrofotometrie a spektroskopické elipsometrie. Výše uvedené metody budou stručně charakterizovány v následujících podkapitolách.

### 1.5.1 Ramanova spektroskopie

Jedná se o metodu vibrační molekulové spektroskopie. Tato metoda se používá při analýze pevných látek (krystalické a amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery, atd.), při analýze kapalin, plynů a také při analýze povrchů (elektrody, senzory). Podstata Ramanova rozptylu je v zářivém dvoufotonovém přechodu mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci

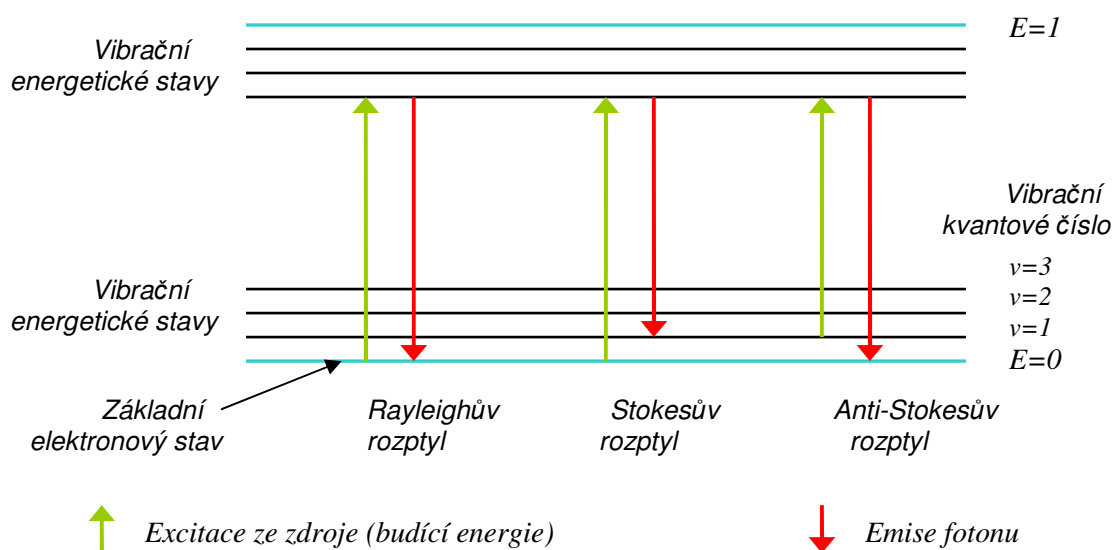
$$\nu_0 > |E_2 - E_1|/h \quad (1.1)$$

kde  $E_1, E_2$  [eV] jsou energie, stavů molekuly,  $h$  [Js] Planckova konstanta.

Tento jev (Ramanův jev) může být popsán jako proces nepružného rozptylu světla. Když se silný zdroj světla (laser) zaměřuje přímo na nějaké látky, většina z této energie bude rozptýlena elasticky. Fotonová energie tohoto rozptýleného světla je stejná jako přicházejícího světla. Tento proces se nazývá Rayleighův rozptyl. V případě, že vyzářený foton má po srážce s molekulou vzorku menší energii, tudíž i větší vlnovou délku, molekula přechází do vyššího vibračního (energetického) stavu - hovoříme o tzv. Stokesově rozptylu (obr. 1.1). V případě Anti-Stokesova rozptylu získává odražený foton energii od molekuly. Tato energie je rovna energii molekuly, která přechází z vyšší energetické hladiny na nižší.

Rozdíl v energii mezi vstupními a rozptýlenými (odraženými) fotony (Ramanův posun) odpovídá rozdílu mezi energií vibračních energetických hladin molekuly. [15, 16]

Jako zdroj záření se používají lasery. Je to z důvodu jejich vysoké intenzity, jedné vlnové délky a koherentního světla. Spektrometry nyní využívají pro detekci světla zařízení CCD čipů. Tato technika je vysoce citlivá, využívá elektronický způsob měření a je schopna měřit celé spektrum najednou. CCD čipy mají schopnost pomocí polovodičů převádět světlo na elektrický signál. [15, 16]



Obr 1.1 Schéma dvoufotonových přechodů (převzato z [15]).

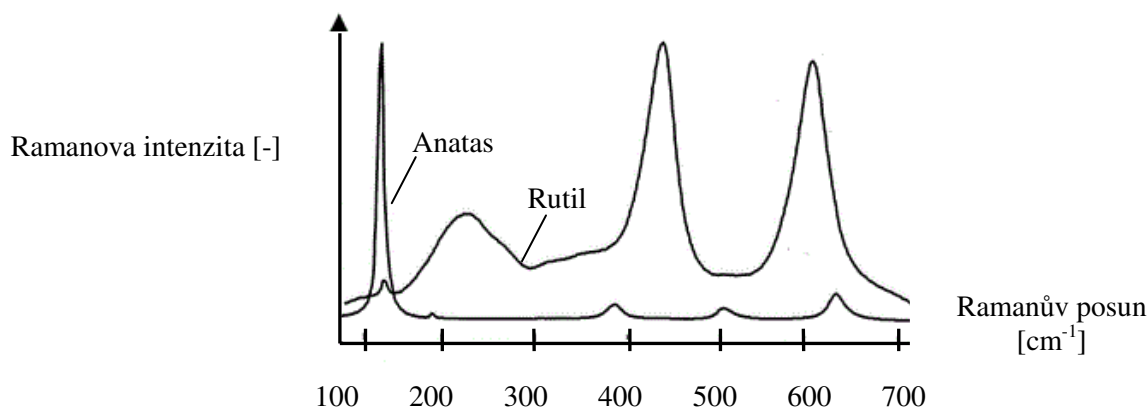
Pomocí této metody lze charakterizovat organické i anorganické materiály. Pomocí Ramanovy spektroskopie lze také dobře identifikovat jednotlivé vazby mezi atomy v analyzovaném materiálu. Ramanovo spektrum je složeno z tzv. Ramanových pásů. Tyto pásy mají přesně danou pozici ve spektru a odpovídají určitému typu vibrace v molekule. Vyhodnocují se jednotlivá naměřená Ramanova spektra. Ve spektrech je možné vidět několik pásů. Tyto pásy odpovídají konkrétnímu typu vibrace. Hlavní informace o zkoumaných látkách se nachází právě v těchto pásích. [17]

Z Ramanova spektra lze určit informace o molekulovém složení materiálu, napětí ve struktuře materiálu (to zapříčiní posun pásu ve spektru), dále můžeme určit orientaci krystalové mřížky podle polarizace Ramanových pásů ve spektru, kvalitu krystalů (to udává šířka pásů) a také množství zkoumaného materiálu (pomocí integrální intenzity pásů). [17]

V této práci budou řešeny optické vlastnosti oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ). V *tab. 1.1* jsou znázorněny polohy a typ modu  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutil). Na *obr. 1.2* je znázorněno Ramanovo spektrum  $\text{TiO}_2$  pro fázi anatase a rutil. Na spektru je možné vidět několik pásů o různé intenzitě.

Tab.1.1 Poloha a typ modu pro fáze anatase a rutil [18, 19]

Anatase		Rutile	
Poloha modu [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ modu	Poloha modu [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ modu
144	$E_g$	143	$B1g$
197	$E_g$	235	Multi-proton proces
399	$B1g$	447	$E_g$
513	$A1g$	612	$A1g$
519	$B1g$	826	$B2g$
639	$E_g$		



Obr. 1.2 Ramanovo spektrum oxidu titaničitého (převzato z [18])

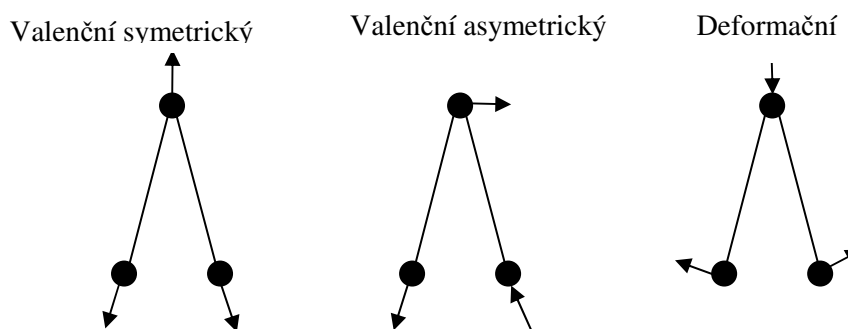
### 1.5.1.1 Vibrační módy

Všechny atomy v molekule jsou neustále v pohybu, zatímco molekula jako celek má konstantní translační a rotační pohyb. Molekuly mohou být buď dvouatomové (vždy jen 1 vibrační pohyb - mód) nebo víceatomové (mají více vibračních pohybů - více vibračních módů).

Víceatomovou molekulu lze popsat jako soustavu hmotných bodů (atomů), které jsou vázány silami chemických vazeb. Vibrace víceatomové molekuly je chápána jako velmi složitá forma kmitavého pohybu, jež lze popsat jako součet jednoduchých harmonických pohybů, normálních vibrací. Každou tuto normální vibraci je možné charakterizovat určitou frekvencí, směrem a velikostí výchylky jednotlivých atomů. Těžiště soustavy atomů však

nevibruje. Rozlišujeme víceatomové molekuly lineární a nelineární. Počet normálních vibrací (pro molekulu) je dán počtem vibračních stupňů volnosti. Každý atom se může pohybovat (může vibrovat) ve 3 směrech, osy  $x$ ,  $y$  a  $z$ . U lineárních molekul je počet stupňů volnosti dán rovnicí  $3 \times N - 6$ , u nelineárních molekul  $3 \times N - 5$ , kde  $N$  je počet atomů. [20]

Základní typy vibrací (vibračních módů) jsou valenční vibrace (tj. periodická změna vazebné délky) a deformační vibrace (periodická změna vazebního úhlu, mají nižší energii, leží ve spektru při nižších vibracích). Valenční vibrační mód může být buď symetrický vazebný vibrační mód, nebo asymetrický vazebný vibrační mód. Vibrační deformační mód lze ještě rozdělit na "nůžkový, kolébavý, kývavý, krouživý". Na *obr. 1.3* viz níže lze vidět jednotlivé působení vibrací na tříatomovou molekulu. [20]



Obr. 1.3 Znárodnění vibračních módů (převzato z [20])

### 1.5.2 Rentgenová difrakce

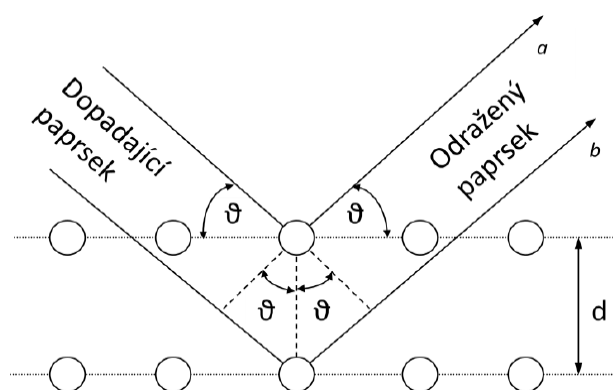
Rentgenová difrakce se používá pro získání informací o struktuře krystalických materiálů. Primární použití této techniky je identifikace a charakterizace sloučenin na základě jejich difrakčního obrazce.

V době, kdy foton dopadá na atom (vlnová délka fotonu odpovídá vlnové délce rentgenového záření), dochází v elektronovém obalu k rozkmitání elektronů. Tyto rozkmitané elektrony se následně stávají zdrojem rtg. záření. Rozptylované záření má různou fázi, v určitých směrech se od jednotlivých atomů v mřížce zesiluje (stejná fáze) a v ostatních směrech se zeslabuje (odlišná fáze). Záření je zesilováno pouze atomy ze sousedních rovin. Difrakční maxima se objevují u krystalických látek. Difrakční maxima je možné pozorovat jen, pokud je dráhový rozdíl vln rozptýlených na sousedních rovinách a jeho hodnota je rovna celočíselnému násobku vlnové délky použitého záření. Je možné určit fázové složení a

strukturu. U amorfních látek tato difrakční maxima nejsou, protože struktura těchto látek není pravidelně uspořádaná, je zobrazen pouze šum. [21] Vztah popisující rozptyl rentgenového záření na krystalové mřížce se nazývá Braggův zákon a je popsán rovnicí

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda, \quad (1.2)$$

Kde  $n$  řád reflexe,  $\lambda$  [nm] vlnová délka dopad. záření,  $d$  [m] vzdálenost mezi rovinami, úhel, jež určuje polohu maxim difrakce,  $h, k, l$  difrakční indexy. [21]



Obr. 1.4 Znárodnění Braggova zákona (převzato z [22])

Dominantní efekt, který nastane, když dopadající paprsek monochromatického rentgenového záření interaguje s cílovým materiálem, je rozptyl tohoto rentgenového záření atomů uvnitř cílového materiálu. U materiálů s pravidelnou strukturou (tj. krystalickou), rozptýlené rentgenové paprsky podstupují konstruktivní a destruktivní zásah (rušení). Směry možných difrakcí závisí na velikosti a tvaru jednotkové buňky materiálu. Intenzity difraktovaných vln závisí na druhu a uspořádání atomů v krystalové struktuře. [23, 24, 25]

Prášková rentgenová difrakce (XRD) používá rentgenové paprsky ke zkoumání a kvantifikování krystalické povahy materiálů pomocí měření difrakce rentgenového záření z rovin atomů v materiálu. Jak již bylo řečeno, metoda je citlivá jak na typ a vzájemnou polohu atomů v materiálu, tak i na velikosti rozsahu, ve kterém přetrvává. Proto může být použita pro měření obsahu krystalických materiálů, identifikaci krystalické fáze, určení vzdálenosti mezi mřížkovými rovinami atd. [23, 24, 25]

Vzorky pro analýzu jsou obvykle ve formě jemně rozdělených prášků. Nicméně vzorky, které lze měřit, mohou být i objemový materiál, popřípadě tenké vrstvy (z těchto vzorků lze



například určit orientace krystalů apod.). Difrakce lze získat z povrchů materiálů obrovského množství typu, včetně anorganických, organických, polymerů, kovů či kompozitů. Pokrývají téměř všechny oblasti výzkumů.

Pomocí rentgenové difrakce lze zjistit (identifikovat) fázi krystalického materiálu. V našem případě je to zjištění, zda se jedná o fázi rutil nebo o fázi anatas oxidu titaničitého. Tato metoda také může poskytnout informace o rozměrech jednotkové buňky, informace o čistotě vzorku. [26]

Jedná se o kvalitativní fázovou analýzu. Přesné určení polohy difrakční čáry má velký význam pro správný výpočet mezirovinných vzdáleností, a také získání informací o mřížkových parametrech. [27]

Intenzita v maximu difrakční čáry,  $I_0$ , dává informaci o přednostní orientaci krystalitů, tloušťce vrstvy a částečně o dokonalosti struktury TF. Plocha pod difrakční čarou je definovaná jako  $I_{int}$  (integrální intenzita difrakční čáry). Dalším parametrem je FWHM ( $2w$ ), šířka difrakční čáry v polovině výšky. Z parametru FMWH se určuje dislokace a velikosti krystalů. Je to úhlová vzdálenost mezi body s intenzitou do  $1/2 I_0$ . Dalším parametrem je integrální šířka difrakční čáry  $\beta$ , poměr integrální a maximální intenzity difrakční čáry [28]

$$\beta = \frac{I_{int}}{I_0}. \quad (1.3)$$

Pomocí analýzy profilu čáry lze určit průměrnou velikost krystalitů  $\langle D \rangle$  a průměrné velikosti mikrodeformací  $\langle \varepsilon \rangle$ . K určení těchto parametrů se využívá Gaussova a Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry [28]:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G^f}{4 \tan \vartheta}, \quad (1.4)$$

kde  $\beta_G^f$  je Gaussova složka,

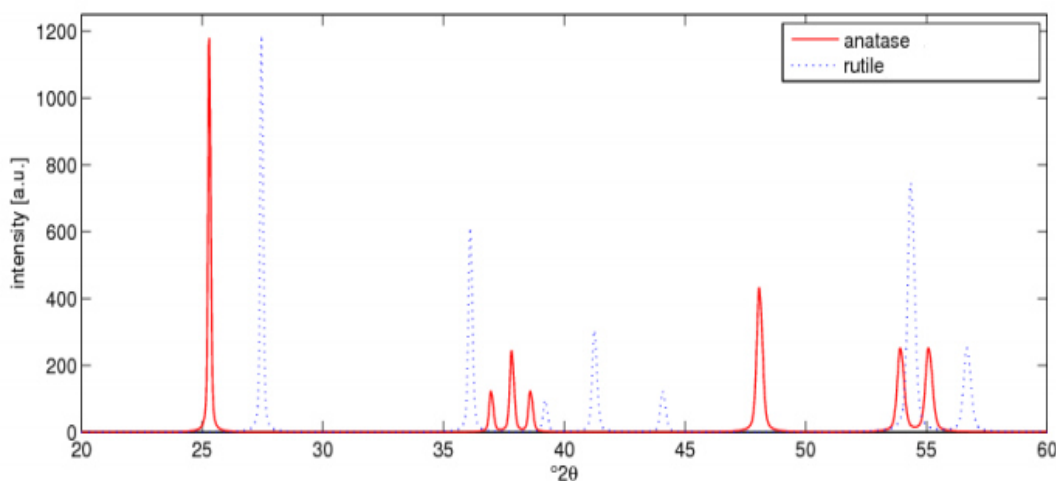
$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \vartheta}, \quad (1.5)$$

$\beta_c^f$  Cauchyho složka,  $\lambda$  [m] vlnová délka použitého záření,  $\vartheta$  [rad] Braggův úhel. [28]

Gaussovo a Cauchyho složky integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry lze získat dekonvolucí dat Gaussovo a Cauchyho funkcí. Pomocí rentgenové difrakce lze dále určit zbytkové napětí, avšak tato práce se tímto problémem zabývat nebude. [28]

Tab. 1.2 Standardní polohy difrakčních linií pro fázi anatase, rutile ( $\text{TiO}_2$ ) [2-theta] (převzato z [29, 30, 31, 32])

Anatase		Rutile	
Poloha difrakční linie [2-theta]	Relativní intenzita difrakční linie [%]	Poloha difrakční linie [2-theta]	Relativní intenzita difrakční linie [%]
25,37	100	27,52	100
36,91	10	36,14	50
37,83	20	39,34	8
38,528	10	41,37	25
48,15	35	44,2	10
54,13	20	54,43	60
55,037	20	56,78	20
62,073	4	62,81	10
62,89	14	64,13	10



Obr. 1.5 Znárodnění difraktogramu rutilu a anatasu (převzato z [33])

Na obr. 1.5 je zobrazen difraktogram náhodně orientovaného oxidu titaničitého. Červeně znázorněn difraktogram rutilu, modře anatasu. Pomocí tohoto difraktogramu lze určit polohy difrakčních linií  $\vartheta_0$  (mřížové parametry - geometrie krystalové mřížce, a z toho vyvodit například poruchy v krystalové mřížce, či zbytková napětí) [33]

### 1.5.3 UV/VIS spektrofotometrie

Tato absorpční spektrofotometrie využívá elektromagnetické záření v rozmezí vlnových délek od 190 nm do 1100 nm. Jak z názvu vyplývá, dělí se na oblast UV záření (190-400 nm) a na oblast viditelného záření (400-800 nm) + část blízké infračervené oblasti. Hranice mezi jednotlivými oblastmi elektromagnetického záření nejsou přesně dané. UV-VIS spektrofotometrie se používá k získání absorbančního spektra sloučeniny v roztoku nebo pevné látky. [34, 35]

Princip UV/VIS spektrofotometrie je následovný. Při absorpci UV a VIS záření dochází k přechodům valenčních elektronů ze základního do excitovaného stavu. Paprsek světla z viditelného nebo UV světelného zdroje je rozdělen do jeho dílčích vlnových délek pomocí difrakční mřížky. Paprsek je dále veden přes měřený vzorek a následně měřen. [34, 35]

Užitím metody UV/VIS spektrofotometrie lze určit absorpční materiálu, rozptýl záření, spektrální rozlišení. Metoda se zabývá měřením elektronových spekter molekul v látkách, jež absorbují světlo (elektromagnetické záření) ve viditelné nebo blízké ultrafialové oblasti spektra. Důležité pojmy UV/VIS spektrofotometrie: **Transmittance**, **absorbance**, **absorptance**.

**Transmittance T [%]** je propustnost. Lze ji definovat jako intenzitu záření, jež prošlo vzorkem v poměru s intenzitou záření, které dopadá na vzorek. Pokud  $T = 100\%$ , nedochází k absorpci. **Absorbance A** (nebo také extinkce) udává, jaké množství světla je při měření vzorku, tímto vzorkem pohlceno. Slouží pro vyjádření zeslabení elektromagnetického záření. Na zeslabení toku elektromagnetického záření má velkým vliv absorpce. Absorbanci lze stanovit na základě již zmíněné transmittance

$$A = -\log T = \log \frac{I_{PR}}{I}, \quad (1.6)$$

kde  $A [-]$  je absorbance,  $T [%]$  transmittance,  $I_{pr}$  [cps] záření prošlé vzorkem,  $I$  [cps] dopadající záření. [36]

Z rovnice vyplývá, že pokud se absorbance bude blížit k nekonečnu, transmitance bude nulová. Posledním pojmem je **Absorptance "a"** [%]. Je to podíl toku monochromatického záření (absorbovaného) a toku záření, jež vstupuje. [36]

Pokud má molekula přejít z nižšího do vyššího stavu energií, musí absorbovat záření o frekvenci  $\nu$  odpovídající rozdílu energií mezi energetickými hladinami kvantových stavů:

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1.7)$$

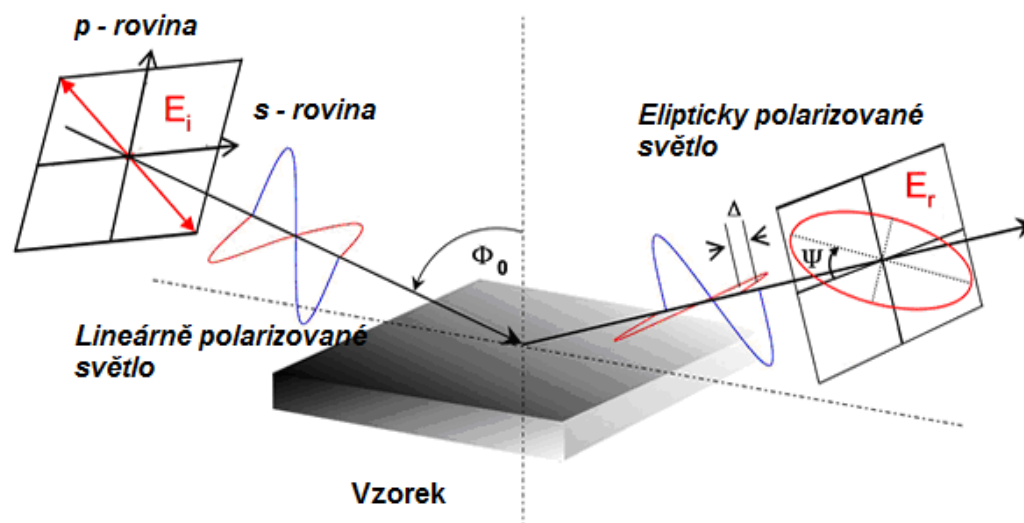
kde  $E_p$  [eV] excitovaná energetická hladina,  $E_q$  [eV] základní energetická hladina,  $h$  Planckova konstanta ( $6,626 \text{E} - 34 \text{ Js}$ ),  $c$  rychlost světla ve vakuu ( $2,998 \text{E}8 \text{ m.s}^{-1}$ ),  $\lambda$  vlnová délka. [36]

#### 1.5.4 Spektroskopická elipsometrie

Princip spektroskopické elipsometrie spočívá v měření změny polarizace světla elektromagnetické vlny (dopadající na vzorek) po odrazu od měřeného vzorku, popřípadě při průchodu této vlny měřeným vzorkem. Tato metoda využívá šikmého dopadu monochromatického světla. Je to optická metoda určující optické parametry tenkých vrstev a povrchů. Změna polarizace světla se vyjadřuje poměrem amplitudy  $\psi$  a fázového rozdílu  $\Delta$ . Vlastnosti změny polarizace závisí na tloušťce vzorku či komplexním indexu lomu. [37]

Mezi výhody spektroskopické elipsometrie patří nedestruktivní a bezkontaktní způsob měření, rychlé měření a poměrně rychlý sběr dat. Touto metodou je možné měřit pouze pevné vzorky. Elipsometrie je schopna přesně měřit ultratenké vrstvy o tloušťce menší než 10 nm. Nevýhodou této metody měření je omezení v drsnosti povrchu měřeného prvku. Drsnost nesmí být příliš velká. [38]

Na Obr. 1.6 je znázorněn princip spektroskopické elipsometrie.



Obr. 1.6 Zjednodušené schéma elipsometru (převzato z [39])

Slouží pro vyhodnocování optických vlastností materiálů. Mezi tyto optické vlastnosti patří index lomu a extinkční koeficient. Komplexní index lomu

$$N = n + ik, \quad (1.8)$$

kde  $n$  je index lomu popisující grupovou rychlost šíření světla v daném materiálu,  $k$  je extinkční koeficient, který udává pokles intenzity světla, které prochází materiálem. [39]

Index lomu definuje poměr rychlosti světla ve vakuu a zkoumaném optickém prostředí. Je to bezrozměrná veličina. V praxi je možné se setkat velmi často s takovými materiály, které vykazují útlum intenzity světla v době, kdy prochází materiálem. Tento jev je popsán tzv. absorpčním koeficientem. Mnohem častěji se však absorpce materiálů v oblasti definice optických konstant popisuje tzv. indexem absorpce (nebo-li extinkčním koeficientem). [40]

V této práci se zabýváme dielektrickými vrstvami. Absorpce dielektrických materiálů je v tenkých vrstvách zanedbatelná a z tohoto důvodu závisí index lomu pouze na vlnové délce. U vrstev kovů a polovodičů absorpce nulová však není a proto se zavádí komplexní index lomu. [40]

Pomocí této metody lze určit tloušťka vrstev, drsnost na povrchu vrstvy a na rozhraní dvou vrstev. Dále pak dokáže identifikovat změnu optických konstant (v jedné vrstvě), optické parametry v UV-VIS-IR oblasti vlnových délek. Polarizace je dána parametry charakterizující zkoumaný materiál. Jsou to: index lomu, drsnost, dále pak tloušťka vrstvy atd. Při spektroskopickém měření lze měřit  $\Psi$ ,  $\Delta$  pro každou vlnovou délku. Obecný vzorec elipsometrie

$$(\Psi, \Delta) = f(\varepsilon_0, \varepsilon_1, d, \lambda, \vartheta), \quad (1.9)$$

kde  $\varepsilon_0$  znázorňují optické vlastnosti vzduchu,  $\varepsilon_1$  optické vlastnosti vrstvy,  $\varepsilon_2$  optické vlastnosti substrátu,  $\lambda$  vlnová délka světla,  $d$  tloušťka tenké vrstvy,  $\vartheta$  úhel dopadu paprsku. [41]

Základní rovnice elipsometrie

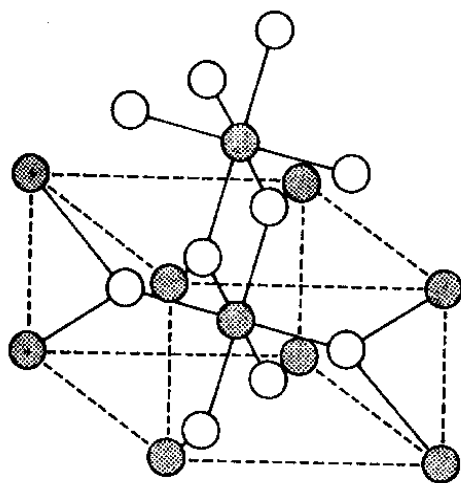
$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (1.10)$$

kde indexy  $p$  a  $s$  představují tzv. komponenty (do těchto dvou komponent může být rozložen stav polarizace paprsku světla):  $s$  - oscilace, které jsou paralelní k povrchu vzorku,  $p$  - oscilace, jež jsou paralelní s rovinou místa dopadu vybraného paprsku,  $R$  jsou intenzity komponent. Hodnoty  $\Psi$ ,  $\Delta$  jsou vztažené k poměru Fresnelových reflexních koeficientů [42, 43]

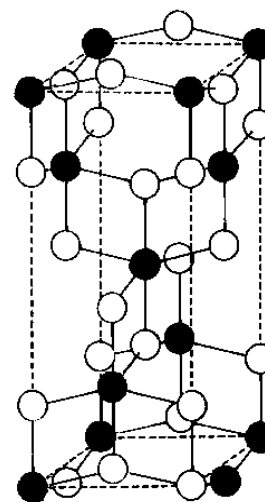
## 1.6 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) v krystalickém stavu je polymorfní materiál se širokou škálou fází, který se nejčastěji vyskytuje ve třech krystalografických strukturách, fázích: anatas, rutil, brookit. První dvě z těchto fází, anatas a rutil, jsou stabilnější. Nicméně, velmi stabilní může být i fáze amorfnní. K tomu, aby oxid titaničitý začal v amorfnní fázi krystalizovat, je potřeba dostatečná aktivační energie. Vyskytovat se však může i směs amorfnní a krystalické fáze.  $\text{TiO}_2$  má vysokou dielektrickou konstantu a má dobrou propustnost ve viditelné a v blízké infračervené oblasti. Dále se vyznačuje nízkými dielektrickými ztrátami.

Strukturu rutilu lze popsat tetragonální mřížkou. Jedná se o vysokoteplotní modifikaci oxidu titaničitého. Okolo atomu titanu (Ti) je oktaedricky uspořádaná skupina šesti atomů kyslíku (O). Každý atom kyslíku leží ve středu rovnostranného trojúhelníka, jenž je tvořen třemi atomy Ti. Struktura oxidu titaničitého ve fázi anatasu je odvozena od nejtěsnějšího kubického uspořádání. Oproti rutilu se jedná o nízkoteplotní modifikaci  $\text{TiO}_2$ . Okolo atomu titanu nejsou pravidelně uspořádané skupiny atomů kyslíku, tudíž lze koordinaci atomu Ti považovat pouze přibližně za oktaedrickou. Atomy kyslíku vytváří zploštělý tetraedr. Tyto atomy neleží přesně v rovině procházející středovým atomem, jako to bylo u rutilu, ale vždy jsou vysunuty dvojice atomů kyslíku ve směru jedné hrany nad a ve směru druhé hrany pod tuto základnu (rovinu). [44]



Obr 1.7 Struktura rutilu (převzato z [44])



Obr 1.8 Struktura anatasu (převzato z [44])

Vybarvené kruhy znázorňují titan Ti a nevybarvené kruhy znázorňují kyslík O.

Tab. 1.3 Parametry  $\text{TiO}_2$  (převzato z [45])

	Anatase	Rutile
Index lomu [-] ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ )	2,493	2,903
Hustota [ $\text{g. cm}^{-3}$ ]	3,9	4,2 - 4,3
Tepelná stabilita [ $^{\circ}\text{C}$ ]	< 700	> 1000
Krystalová struktura [-]	Tetragonální	Tetragonální
Parametr a [pm]	378,5	459,4
Parametr c [pm]	951,4	296,2
Tvrdość	5,5 - 6	6 - 6,5
Optická šířka zakázaného pásu [eV]	~ 3.2	~ 3
Rozpustnost	v kyselinách nerozpustný	v kyselinách nerozpustný
Vryp	bílý	žlutohnědý, hnědočervený
		Dvojlomný

Rutil má vyšší index lomu než anatase. Index lomu je bezrozměrná veličina, která popisuje šíření světla a elektromagnetického záření v látkách. Značí se písmenem " $n$ ". Je to poměr rychlosti šíření elektromagnetických vln ve vakuu v závislosti na jeho fázové rychlosti v uvažovaném prostředí. Existuje index lomu absolutní a index lomu relativní. V *tab.1.3* je uveden absolutní index lomu, protože se nejedná o přechod mezi jednotlivými prostředími. Fáze rutil má také vysokou optickou disperzi. [45]



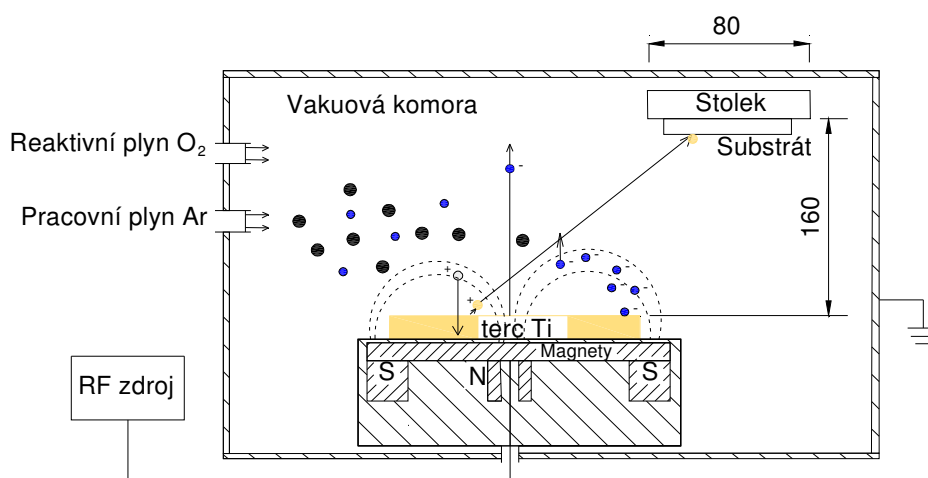
## 2 Experimentální část

Experimentální část je rozčleněna do několika podskupin. V první kapitole, *kap. 2.1*, bude popsána příprava  $\text{TiO}_2$  vrstev a stručně popsán princip depozičního systému. Druhá kapitola, *kap. 2.2*, se bude zabývat experimentálními metodami pro charakterizaci tenkých vrstev, resp. pro vrstvu  $\text{TiO}_2$ . Pro získání strukturních charakteristik bude použita rentgenová difrakční analýza a Ramanova spektroskopie. Optické charakteristiky budou vyhodnoceny z UV/VIS spektrofotometrie a spektroskopické elipsometrie. V kapitole 2.2.1 bude nejprve změřen vzorek postupně tepelně zpracovaný. V kapitole 2.2.2 budou poté měřeny vzorky pro vyhodnocení experimentu.

### 2.1 Příprava $\text{TiO}_2$ vrstev

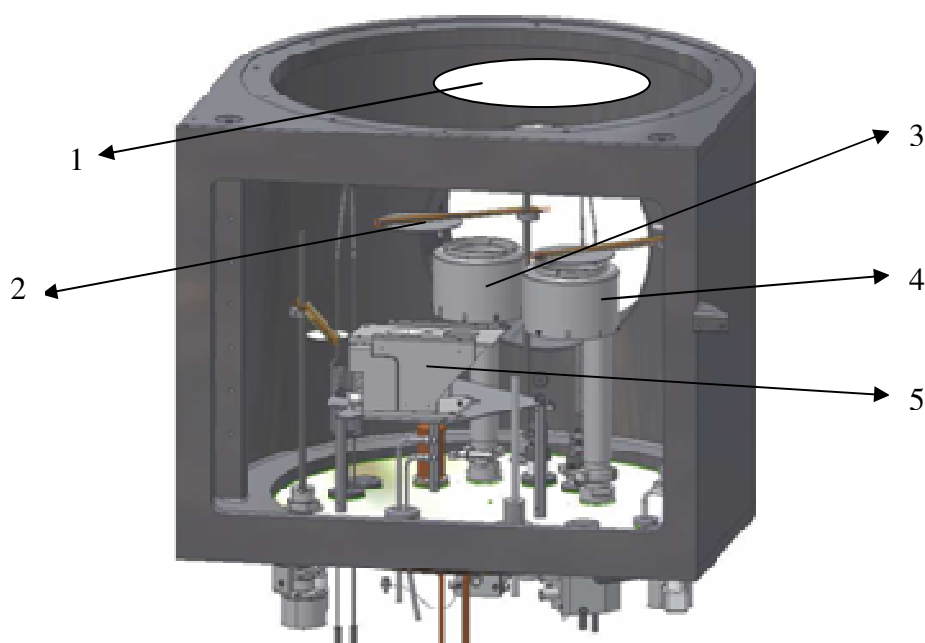
Pro přípravu vrstev byla zvolena metoda reaktivního radiofrekvenčního (RF) magnetronového naprašování.

Při této metodě je do vyčerpané komory napuštěn pracovní plyn. V komoře je zapálen doutnavý výboj při tlaku v řádech desetin až jednotek pascalu. Ionty generované v plazmatu jsou urychlovány záporným napětím stovek voltů na terč. Při dopadu iontů na terč dochází k uvolnění (rozprášení) atomů z terče, které následně kondenzují, a vzniká z nich vrstva. Při kondenzaci těchto uvolněných atomů vzniká vrstva. Při reaktivní depozici je do komory vpouštěn i reaktivní plyn, např.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , acetylen, a lze tak vytvořit vrstvu oxidů, nitridů a karbidů.



Obr. 2.1 Schéma magnetronového naprašování, hodnoty uvedeny v mm (převzato z [46])

Vrstvy byly deponovány v depozičním systému BOC Edwards TF 600 (obr. 2.2 viz níže). Před depozicí byla komora vyčerpána na tlak menší než  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa rotační a turbo-molekulární pumpou. Vrstvy  $\text{TiO}_2$  byly naprášeny z titanového terče (čistota Ti 99,99 %, průměr terče je 72,6 mm) v argonu a kyslíku. Depoziční parametry jsou uvedeny v Tab. 2.1. Vrstvy byly deponovány na Si (100) substráty. Tyto substráty byly na plovoucím potenciálu, nebyly externě vyhřívané, ale v průběhu depozice vzrostla jejich teplota na 136 °C. Teplota byla měřena termočlánkem ve stolku, na kterém byly substráty umístěny.



Obr. 2.2 BOC Edwards TF 600 - schéma komory; (1) držák substrátu, (2) clonka, (3) RF zdroj, (4) DC zdroj, (5) napařování el. svazkem

Pro zajištění homogenity byl substrát umístěn mimo oblast terče a stolek se substráty rotoval. Substrát nebyl umístěn přímo nad terčem z důvodu vysokoenergetických kyslíkových iontů  $\text{O}_2$ . Tyto ionty vznikají na povrchu terče roztržením vazby Ti - O a jsou urychlovány napětím na terči, v našem případě - 1000 V. Dopad iontů zásadně ovlivňuje strukturu vrstvy. [2]

Tab. 2.1 Parametry depozice, výkon na terči  $P_t$ , čas depozice  $t$ , průtok argonu  $\Phi_{ar}$ , průtok kyslíku  $\Phi_{O_2}$ , napětí na terči na konci depozice  $U_t$ , celkový tlak v komoře  $p_t$ .

$P_t$ [W]	$t$ [min]	$\Phi_{ar}$ [sccm]	$\Phi_{O_2}$ [sccm]	$U_t$ [V]	$p_t$ [Pa]
600	300	2	8	-1025	1,4

Vzorek byl umístěn vcelku do depoziční komory, kde byl přichycen (část vzorků ZA, ZB, ZC, ZD, ZE), *obr. 2.3*. Následovalo deponování vrstvy a nařezání prvků na vzorky (1 x 1) cm. Barevně jsou označené vzorky, které jsou použité. Tloušťka vrstvy se pohybovala přibližně kolem hodnoty 180 nm. Ostatní vzorky byly poškozené při řezání.

ZE	J	K	L	M	U
ZD	F	D	G	N	V
ZC	B	A	C	O	W
ZB	I	E	H	P	X
ZA	T	S	R	Q	Y

*Obr. 2.3 Označení vzorků*

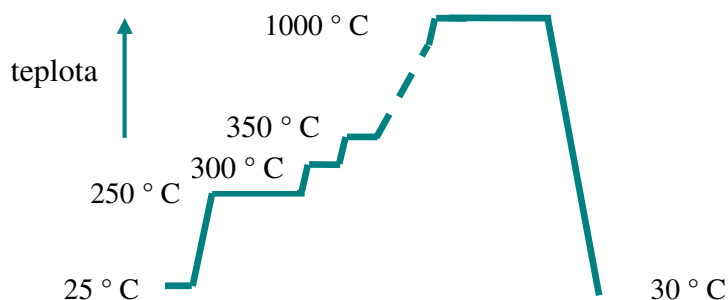
## 2.2 Metody pro charakterizaci vrstev TiO<sub>2</sub>

V první části projektu je vyhodnocen vzorek postupně tepelně zpracovaný ve vakuu do maximální teploty 1000 °C, tzv. zkušební vzorek. Na tomto vzorku byly hledány teploty fázových přechodů ve vakuové atmosféře – vzorek byl měřen „*in-situ*“ ve vysokoteplotní komoře rentgenového difraktometru.

V druhé části jsou uvedené vzorky pro samotný výzkum. U všech vzorků byla nejprve vyhodnocena data z rentgenové difrakční analýzy a z Ramanovy spektroskopie, poté ze spektroskopické elipsometrie a UV/Vis spektrofotometrie.

### 2.2.1 Zkušební vzorek

Vzorek je tepelně zpracovaný na 1000 °C tzv. postupným tepelným zpracováním. Ideální teplotní profil na *obr. 2.4*. Vzorek byl tepelně zpracován ve vakuu ve vysokoteplotní komoře rentgenového difraktometru v NTC.



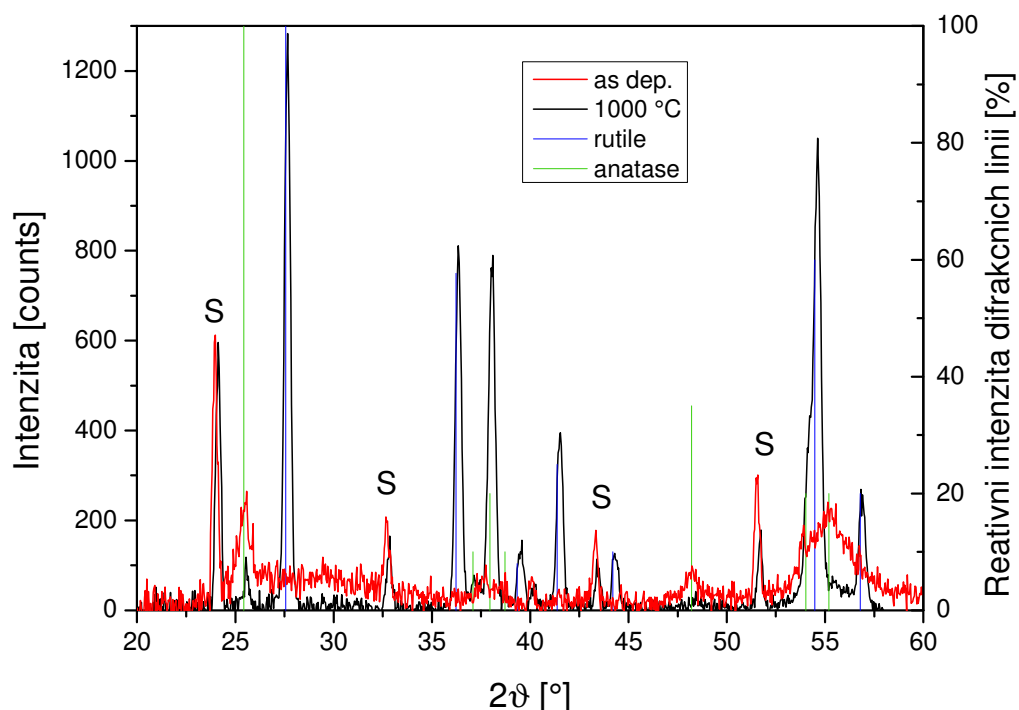
Obr. 2.4 Ideální teplotní profil postupně tepelně zpracovaného vzorku

Vzorek byl ohříváný do teploty 250 °C. Před snímáním difraktogramu proběhlo odplynění komory a následně byla zvyšována teplota tepelného zpracování po 50 °C až do hodnoty 1000 °C. Na každé teplotě byl snímán „*in-situ*“ difraktogram. Na maximální teplotě proběhly tři měření, kdy každé měření trvalo přibližně 33 minut. Po vychladnutí vzorku na teplotu 30 °C byl sejmout finální difraktogram. Veškerá měření ve vysokoteplotní komoře byla provedena v konfiguraci symetrické geometrie theta – theta. Pro tuto geometrii ale nejsou vhodné příliš tenké vrstvy – rentgenové záření projde příliš hluboko do substrátu, signál z vrstvy je velmi malý a informace o zkoumaném materiálu zaniká. Proto byly vrstvy po tepelném zpracování ve vakuu změřené na tenkovrstvém nástavci, kde nejsou měřeny roviny rovnoběžné s povrchem substrátu, ale odkloněné o úhel  $(2\vartheta - \omega)/2$ , kde  $2\vartheta$  je difrakční úhel [°] a  $\omega$  je fixní úhel [°], pod kterým dopadá rentgenový paprsek na povrch vzorku, v našem případě 0,5 °.

### 2.2.1.1 Rentgenová difrakční analýza

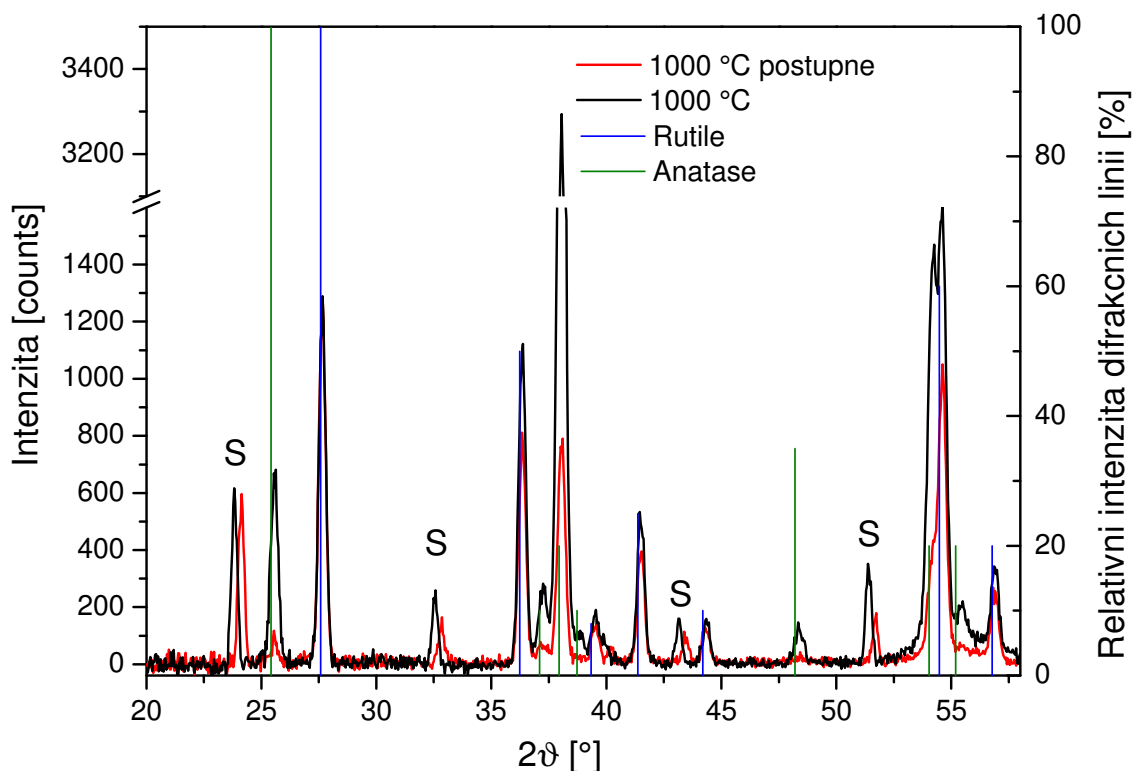
Pro analýzu struktury tenkých vrstev byl použit automatický práškový difraktometr X'Pert Pro (včetně přípravku pro měření tenkých vrstev s paralelním svazkem, difrakčním úhlem  $2\vartheta$ ). Detektor se pohyboval v rozmezí 20° až 60°  $2\vartheta$  s krokem 0,026°. Výsledky z difrakční analýzy byly nejprve upraveny (určení a odečtení pozadí) v softwaru X'Pert High Score plus. Výsledky snímány pomocí tenkovrstvého nástavce TFA.

Na obr. 2.5 je porovnáván vzorek postupně tepelně zpracovaný se vzorkem v původním stavu "as dep."



Obr. 2.5 Srovnání postupně tepelně zpracovaného vzorku ve vakuu se vzorkem v původním stavu (S reprezentuje Laueho difrakční linie ze substrátu)

Na obr. 2.5 je zobrazen difraktogram vzorku postupně tepelně zpracovaného na 1000 °C doplněný o vzorek as dep. (v původním stavu). Písmeno "S" symbolizuje difrakční linie ze substrátu (Si). V difraktogramech jsou zobrazeny difrakční linie rutilu a anatasu. Ve vzorku as dep. se vyskytuje pouze krystalická fáze  $\text{TiO}_2$  anatasu + amorfní složka reprezentovaná širokými difrakčními liniemi okolo pozic silnějších difrakčních linií anatasu. Tato složka ukazuje, že materiál, i když stále neuspořádaný, při dodání energie, bude mít tendenci se formovat se ve fázi anatasu. Vzorek tepelně zpracovaný na 1000 °C prošel z původního stavu anatasu + amorfní složka přes plně krystalickou anatasovou fázi a při vyšší teplotě opět rekrystalizoval část anatasové fáze do směsi anatasu + rutil, kde je 68% rutilu.



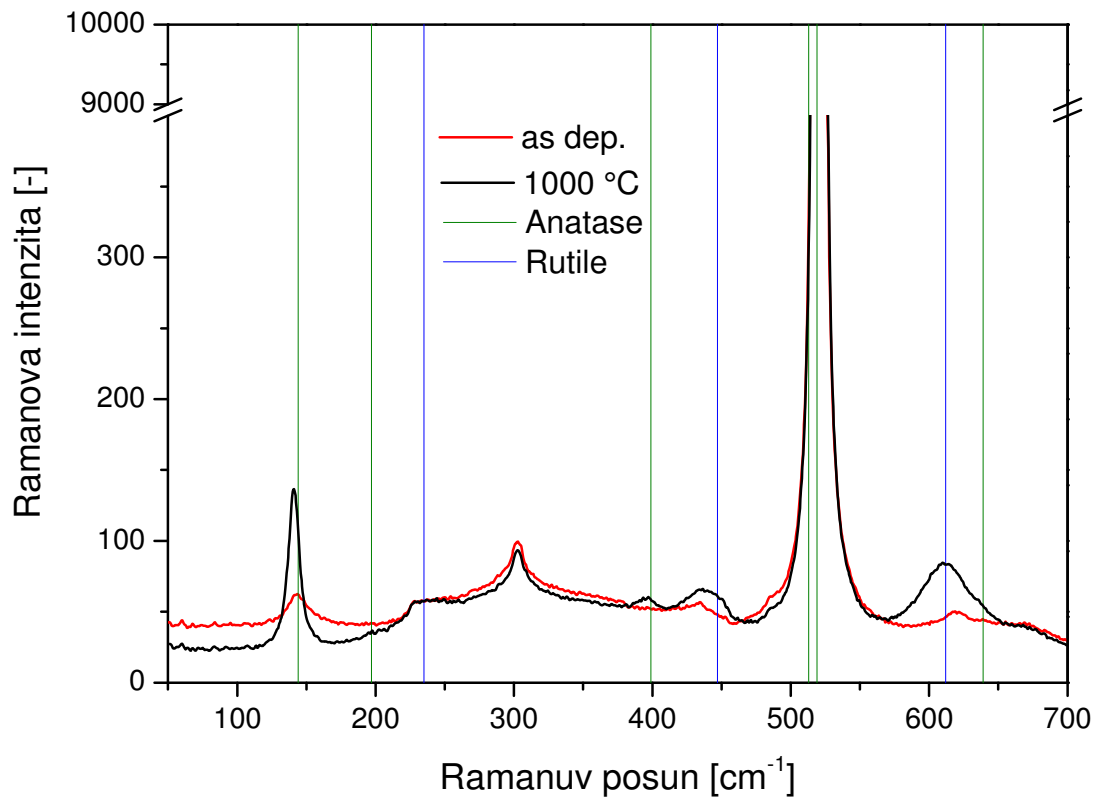
Obr. 2.6 Difraktogramy vzorků tepelně zpracovaných na 1000 °C ve vakuu (S reprezentuje Laueho difrakční linie ze substrátu)

Na obr. 2.6 je znázorněn difraktogram vzorku postupně tepelně zpracovaného a vzorku tepelně zpracovaného přímo na 1000 °C. Vzorky se téměř shodují. Vzorky tepelně zpracované na 1000 °C prošly z původního stavu anatase + amorfni složka přes plně krystalickou anatasovou fázi a při vyšší teplotě opět rekrystalizovaly, část anatasové fáze do směsi anatase + rutile, kde u vzorku tepelně zpracovaného (přímo na 1000 °C) je ve směsi anatase + rutile - 45 % rutilu a ve vzorku postupně tepelně zpracovaného 68 % rutilu.

### 2.2.1.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie se v tomto experimentu využila jako doplňková metoda Rentgenové difrakční analýzy, aby se potvrdil výskyt krystalické fáze  $\text{TiO}_2$  v nadeponované vrstvě. K měření byl použit disperzní Ramanův spektrometr DXR Raman Microscope s vlnovou délkou excitačního laseru 532 nm. Spektra byla měřena v rozsahu od 100 do  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Doba osvitů byla 1 s a provedlo se 100 snímků (skenů). Výkon laseru byl nastaven na výkon 1 mW. Dále byla použita HIGH RESOLUTION mřížka s přesností  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Na obr. 2.7 je zobrazeno Ramanovo spektrum vzorků tepelně zpracovaných na 1000 °C.



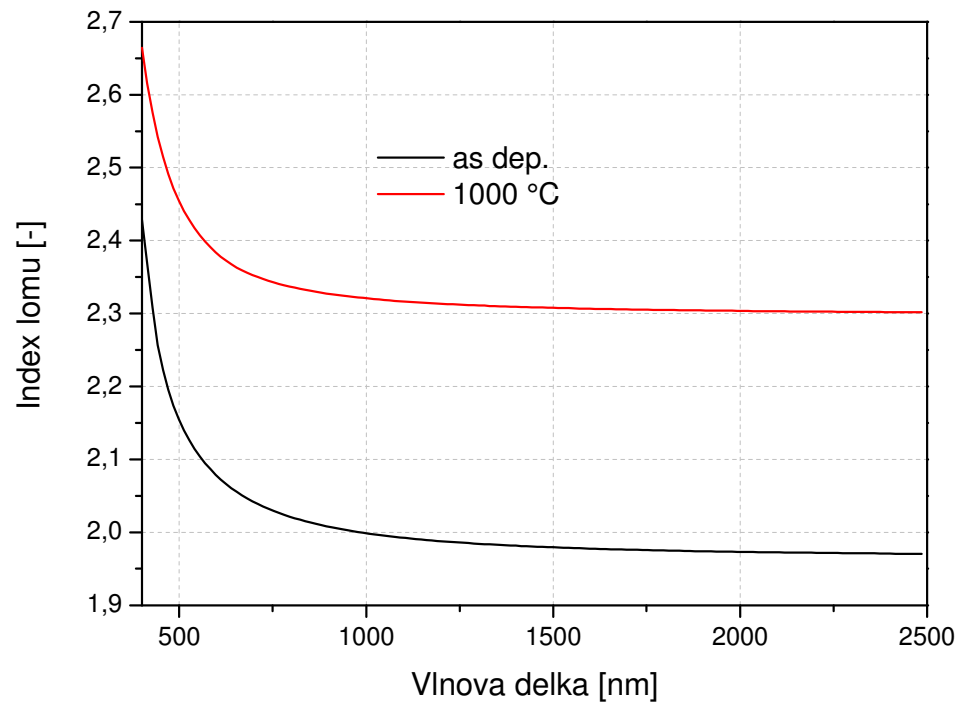
Obr. 2.7 Srovnání postupně tepelně zpracovaného vzorku ve vakuu se vzorkem v původním stavu

Na obr. 2.7 je srovnání vzorku v původním stavu se vzorkem postupně tepelně zpracovaným na 1000 °C. Ramanova spektroskopie potvrdila přítomnost anatasu ve stavu as deposited a směsi anatasové a rutilové fáze po postupném tepelném zpracování ve vakuu. Kvantitativní analýza se díky překryvu dvou anatasových vibračních linií s vibrační linií transverzálního optického módu křemíku nedá provést.

### 2.2.1.3 Vyhodnocení optických vlastností

Vyhodnocení bude provedeno pomocí metody Spektroskopické elipsometrie a metody UV/Vis spektrofotometrie, díky kterým dostaneme indexy lomu jednotlivých vzorků. Na obr. 2.8 je zobrazen index lomu vzorku postupně tepelně zpracovaného, doplněný o index lomu ve stavu as deposited, v závislosti na vlnové délce. K měření byl spektroskopický elipsometr Sentech SE 850 s maximálním rozsahem 240 – 2500 nm a dvoupaprskový

UV-Vis spektrofotometr Specord 210 s měřicím rozsahem 190 – 1100 nm, krok měření 1 nm, integrační čas na jeden krok je 0,1 s.



Obr. 2.8 Index lomu vzorku postupně tepelně zpracovaného na 1000 °C doplněný o index lomu vzorku ve stavu as deposited

Na obr. 2.8 je znázorněn index lomu vzorku postupně tepelně zpracovaného na 1000 °C doplněný o index lomu vzorku ve stavu as deposited. Index lomu prvku v původním stavu je 2,06. Po tepelném zpracování na 1000 °C se zvýšil na hodnotu 2,36. Index lomu byl definován na hodnotě 589 nm (Fraunhoferova linie pro sodíkovou výbojku). Pro vyhodnocení optických vlastností byl použit Tauc-Lorentzův model.

#### 2.2.1.4 Diskuse ke zkušebnímu vzorku

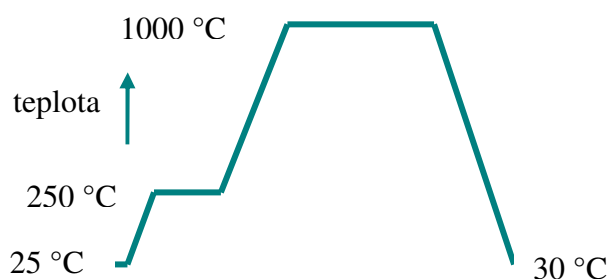
Pomocí rentgenové difrakce bylo zjištěno, že u vzorku postupně tepelně zpracovaného na 1000 °C se vyskytuje fáze anatase i rutil. Vzorek tepelně zpracovaný na 1000 °C prošel z původního stavu anatase + amorfni složka přes plně krystalickou anatasovou fázi a při vyšší teplotě opět rekrystalizoval, část anatasové fáze do směsi anatase + rutil, kde je 68% rutilu. Index lomu v původním stavu je 2,06. Po tepelném zpracování na 1000 °C se jeho hodnota zvýšila na 2,36, na což má vliv uspořádávání struktury vrstvy.



## 2.2.2 Vzorky použité pro vyhodnocení experimentu

K dispozici bylo celkem jedenáct vzorků. Prvních deset vzorků bylo na křemíkovém substrátu, jeden na skleněném substrátu Corning. Vzorek na skleněném substrátu není dále tepelně zpracován z důvodu nízké teploty tání materiálu.

Čtyři vzorky (vzorky Q, W, S, O) byly tepelně zpracovány (dále jen žháný) ve vakuu v NTC. Jednotlivé vzorky byly tepelně zpracovány na 400 °C, 600 °C, 800 °C a 1000 °C. Jeden vzorek, vzorek E, zůstal pro srovnání s ostatními vzorky ve stavu "as deposited".



Obr. 2.9 Ideální teplotní profil tepelného zpracování

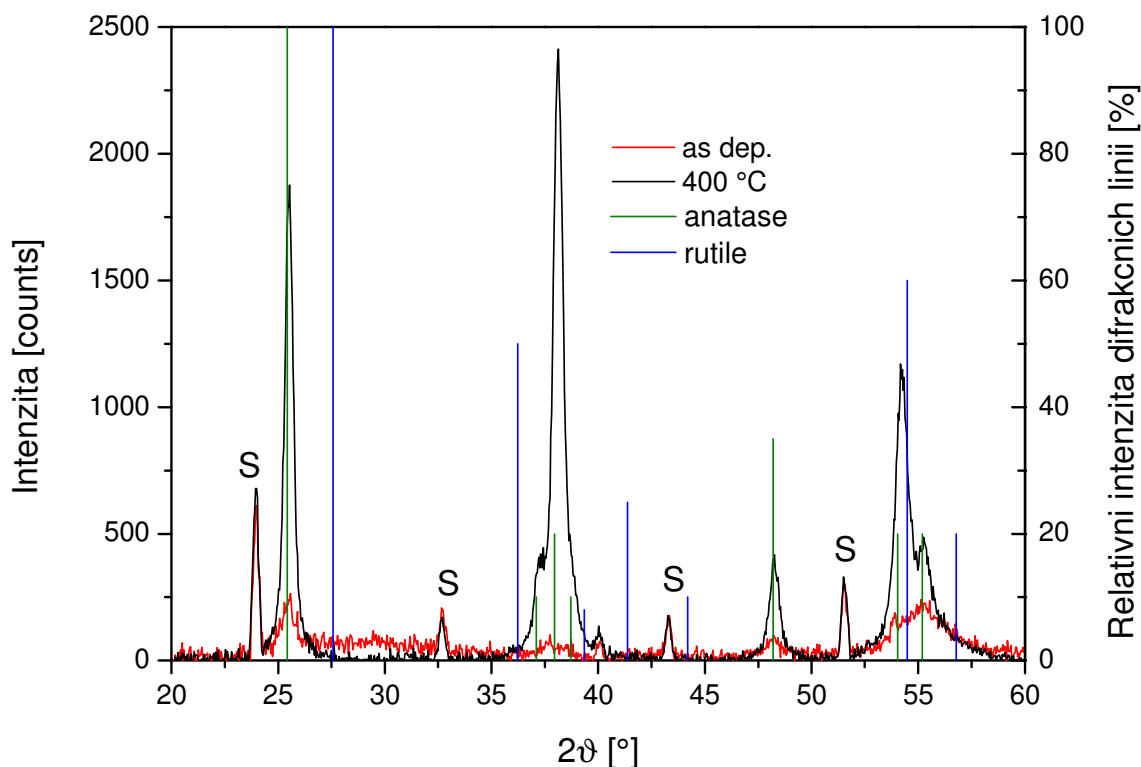
Na obr. 2.9 je znázorněn ideální teplotní profil tepelného zpracování jednotlivých vzorků. Teplotní profil začínal na 25 °C do teploty 250 °C, kdy proběhlo odplynění. Pak se nastavila konkrétní teplota (max. teplota). Při dosažení maximální teploty byla provedena tři měření na theta-theta geometrii s krátkou prodlevou. Doba jednoho měření trvala přibližně 33 minut. Poté se nechal vzorek vychladnout na hodnotu 30 °C. Tepelně zpracované vzorky byly po vychladnutí změřeny na TFA.

Zbylé vzorky, vzorky (L, M, N, V, Z) byly odeslány do Mezinárodního laserového centra v Bratislavě (MLC), kde probíhalo tepelné zpracování na vzduchu, tepelné zpracování opět na teplotách 400 °C, 600 °C, 800 °C a 1000 °C.

Na vzorcích, jak bude uvedeno v následujících kapitolách, byl zkoumán vývoj krystalické fáze ve vrstvě TiO<sub>2</sub> při různých teplotách tepelného zpracování. Cílem této práce je zjistit, jak lze podepozičním tepelným zpracováním měnit strukturní a optické vlastnosti a také zda na tyto vlastnosti má vliv prostředí, ve kterém jsou tepelně zpracovány. Strukturní vlastnosti

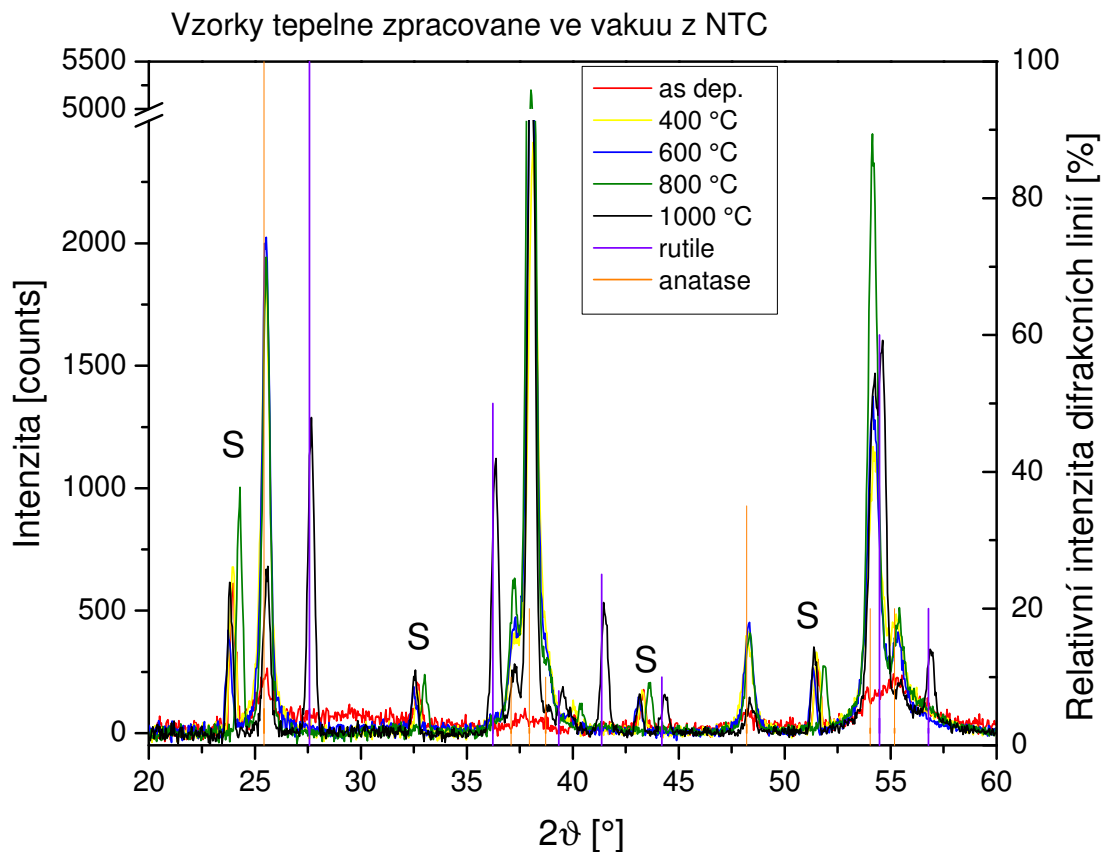
ovlivňují optické vlastnosti. Pomocí změny strukturálních parametrů je možné dosáhnout takových optických parametrů, které budou pro danou oblast použití nejvíce vhodné.

### 2.2.2.1 Rentgenová difrakční analýza



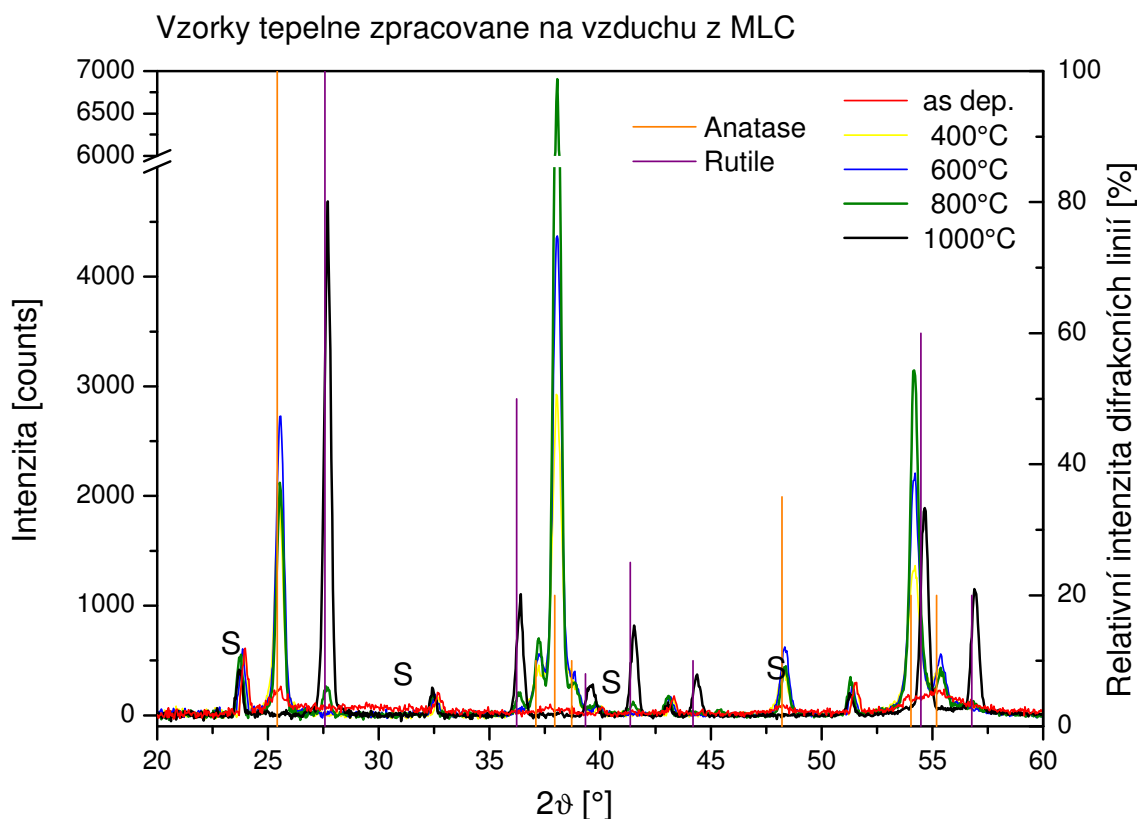
Obr. 2.10 Difraktogram vzorku tepelně zpracovaného na 400 °C ve vakuu se vzorkem ve stavu *as deposited* (S reprezentuje Laueho difrakční linie ze substrátu)

Na obr. 2.10 je znázorněn difraktogram vzorku tepelně zpracovaného na 400 °C doplněný o vzorek v původním stavu. Je patrný výskyt pouze fáze anatasu. Na hodnotě 37° 2θ je patrná nesymetrie difrakční linie. Tato nesymetrie může být dána přítomností i malého množství fází vyskytujících se v terči, tzv. krystalografických fází. Vzorek tepelně zpracovaný na 400 °C prošel z původního stavu anatasu + amorfni složka přes plně krystalickou anatasovou fázi. Aby proběhla rekrystalizace do směsi anatasu a rutile, je potřeba vyšší teplota tepelného zpracování.



Obr. 2.11 Porovnání naměřených difraktogramů vrstev tepelně zpracovaných ve vakuu při různých teplotách (S reprezentuje Laueho difrakční linie ze substrátu)

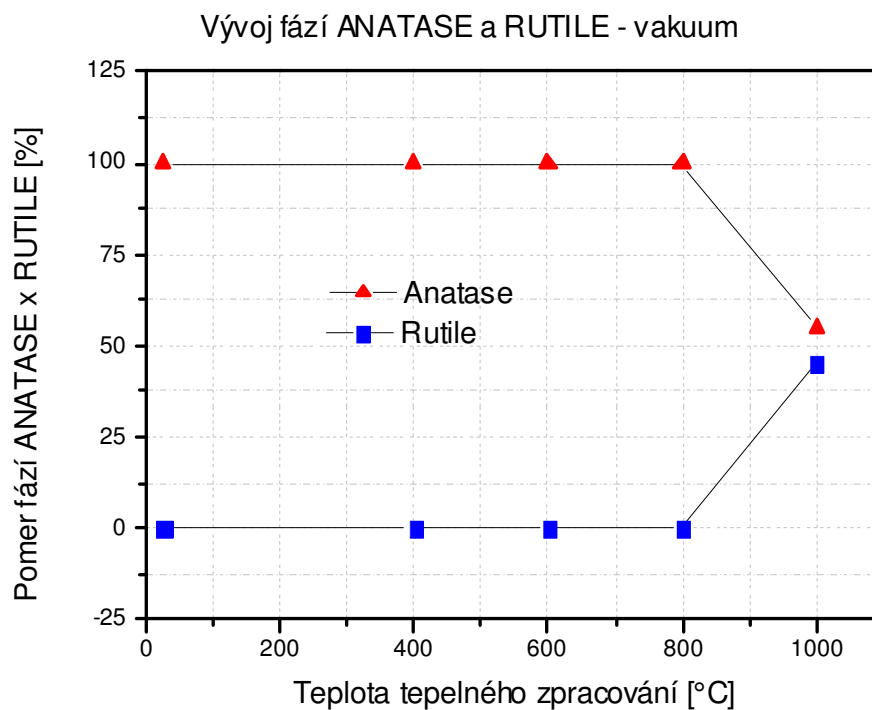
Na obr. 2.11 je porovnání výsledků naměřených pomocí rentgenové difrakce. Vzorek v původním stavu obsahuje směs anatasu + amorfni složka. Při zvyšování teploty tepelného zpracování na hodnoty 400, 600, 800 °C prošly vzorky z původního stavu anatasu + amorfni složka přes plně krystalickou anatasovou fázi. Při zvýšení teploty tepelného zpracování na hodnotu 1000 °C opět rekrystalizoval, část anatasové fáze do směsi anatasu + rutil, kde je 45% rutilu.



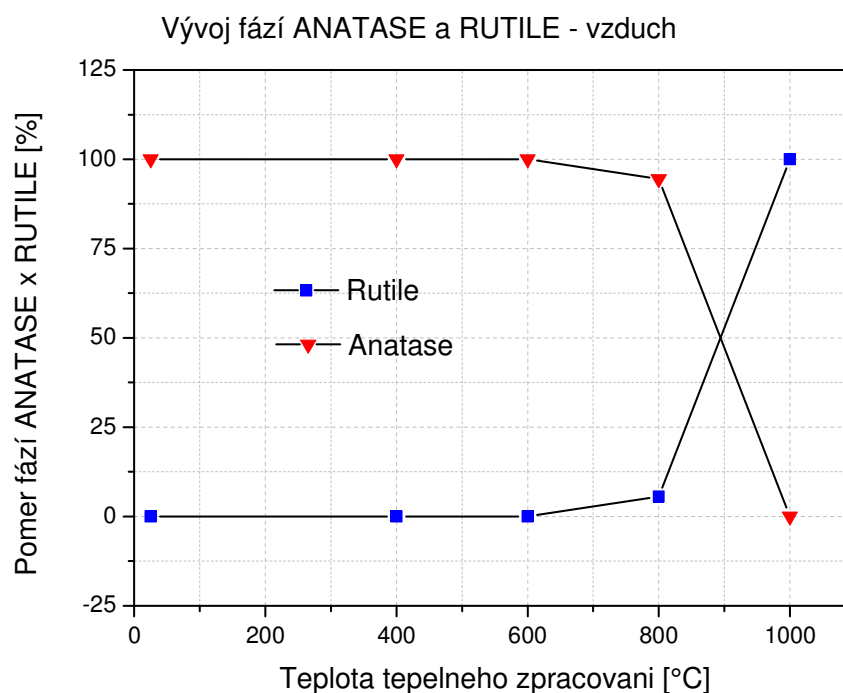
Obr. 2.12 Porovnání naměřených difraktogramů vrstev tepelně zpracovaných na vzduchu při různých teplotách (S reprezentuje Laueho difrakční linie ze substrátu)

V porovnání se vzorky tepelně zpracované ve vakuu, kdy se krystalická fáze rutile začala projevovat až u vzorku tepelně zpracovaného na 1000 °C, fáze rutile je patrná již na teplotě tepelného zpracování 800 °C.

Vzorek v původním stavu obsahuje směs anatasu + amorfni složka. Vzorky tepelně zpracované na 400, 600 °C prošly z původního stavu anatasu + amorfni složka přes plně krystalickou anatasovou fázi. Při teplotě tepelného zpracování 800 °C opět rekrystalizoval, část anatasové fáze do směsi anatasu + rutile, kde je 5% rutilu. Při zvýšení teploty tepelného zpracování na 1000 °C opět rekrystalizoval, anatasová část ze směsi anatasu + rutile plně přes krystalickou rutilovou fázi.



Obr. 2.13 a) Vývoj poměru fází anatase a rutile při tepelném zpracování ve vakuu, as dep (25°C), 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C.



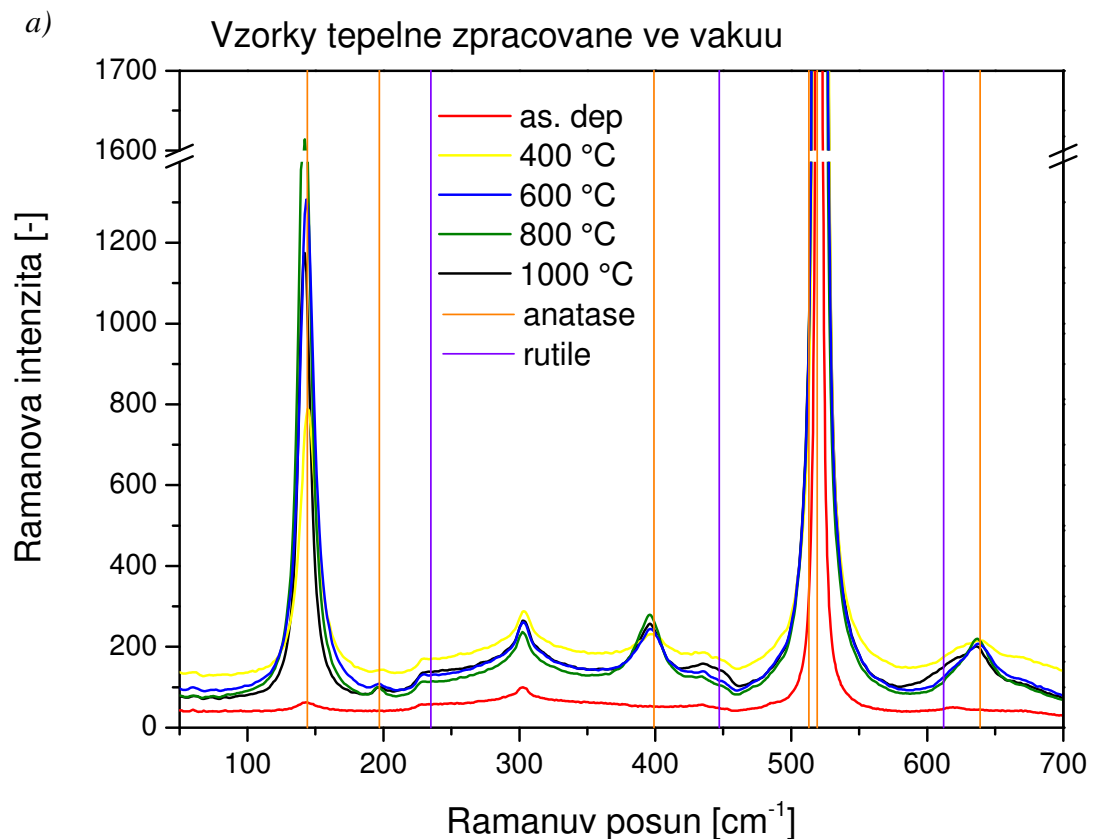
Obr. 2.13 b) Vývoj poměru fází anatase a rutile při tepelném zpracování na vzduchu, as dep (25°C), 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C.

Obr. 2.13 a), b) popisuje vývoj krystalických fází  $\text{TiO}_2$  anatase a rutile. V difraktogramu a) jsou hodnoty z tepelného zpracování ve vakuu, v difraktogramu b) hodnoty z tepelného zpracování na vzduchu. Poměry fází jsou řešeny jen z pohledu přítomnosti fáze anatase/rutile.

U vzorku v původním stavu je přítomna i amorfní fáze, což zde pro přehlednost není zohledněno. Poměr fází anatase a rutile se liší pouze při teplotě žhání 800 °C, kde již při teplotě žhání 800 °C dochází k přeměně anatase na rutile.

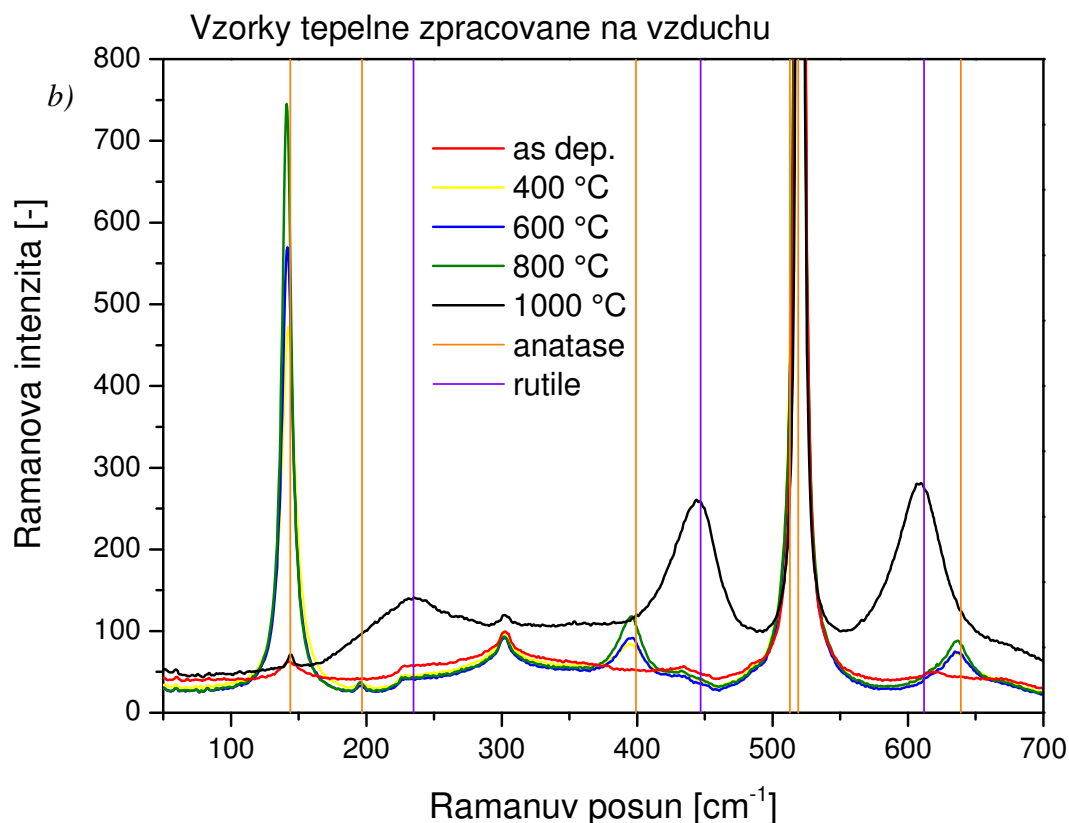
### 2.2.2.2 Ramanova spektroskopie

Na obr. 2.14 a), b) jsou zobrazena a srovnána jednotlivá spektra Ramanovy spektroskopie. Na pozici 520  $\text{cm}^{-1}$  je linie od substrátu Si s vysokou intenzitou.



Obr. 2.14 a) Ramanova spektra vzorků tepelně zpracovaných ve vakuu.

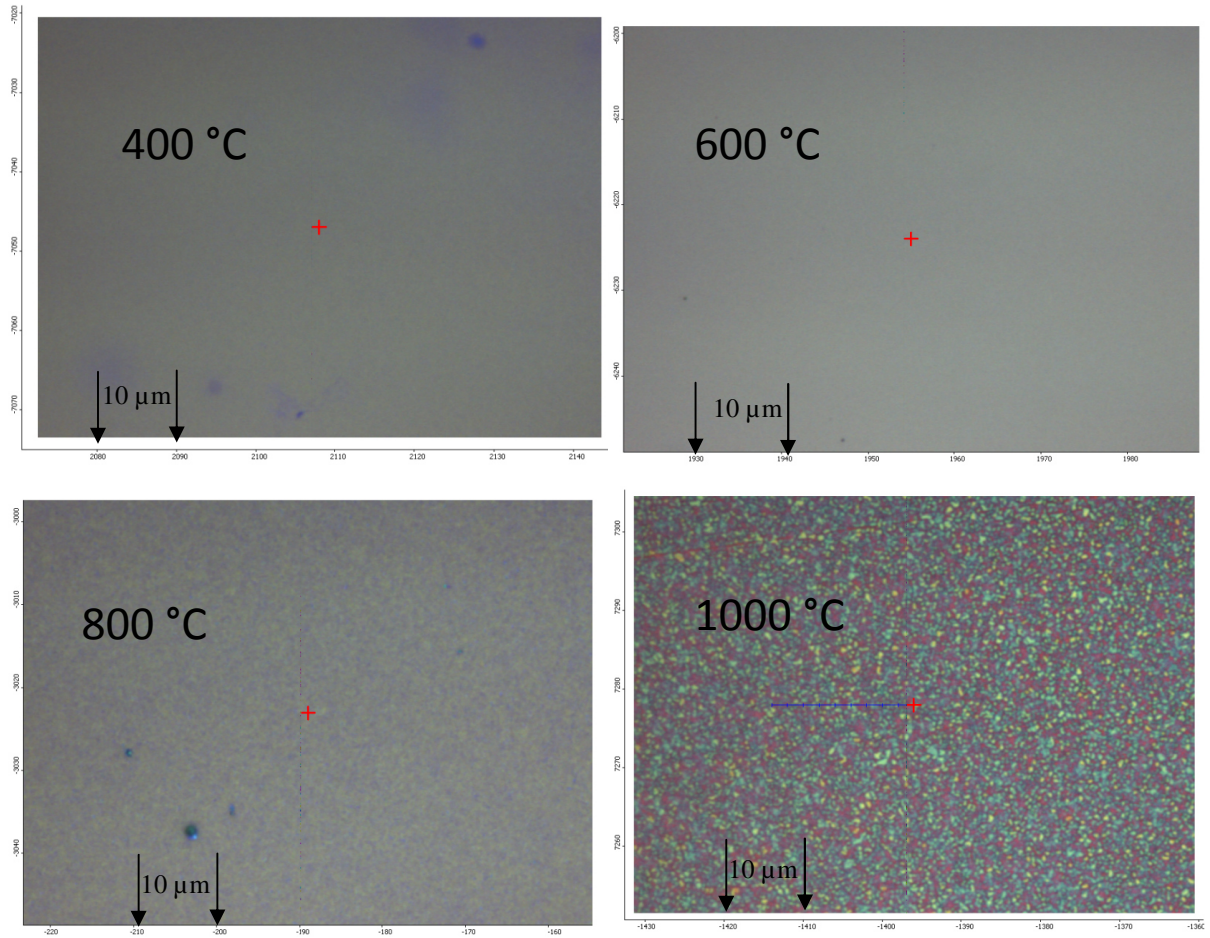
Na vývoji spekter, obr. 2.14 a), je zřetelné, že tepelné zpracování při vyšších teplotách má za následek úbytek krystalické fáze anatase a poté jeho přeměnu na fázi rutile. Ramanův posun je řešen v rozmezí 50 - 700  $\text{cm}^{-1}$ , další oblasti nejsou pro tento experiment významné.



Obr. 2.14 b) Ramanova spektra vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu.

Obr. 2.14 b) znázorňuje Ramanova spektra vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu z MLC. U vzorku tepelně zpracovaného na 1000° C lze je patrný jednoznačný výskyt pouze fáze rutil. Toto spektrum potvrdilo výsledky z rentgenové difrakční analýzy, že u vzorku tepelně zpracovaného na vzduchu při 1000 °C se vyskytuje pouze fáze rutilu. Ve srovnání vzorku tepelně zpracovaného na 1000 °C na vzduchu a ve vakuu je dobře patrná změna v průbězích Ramanových spekter.

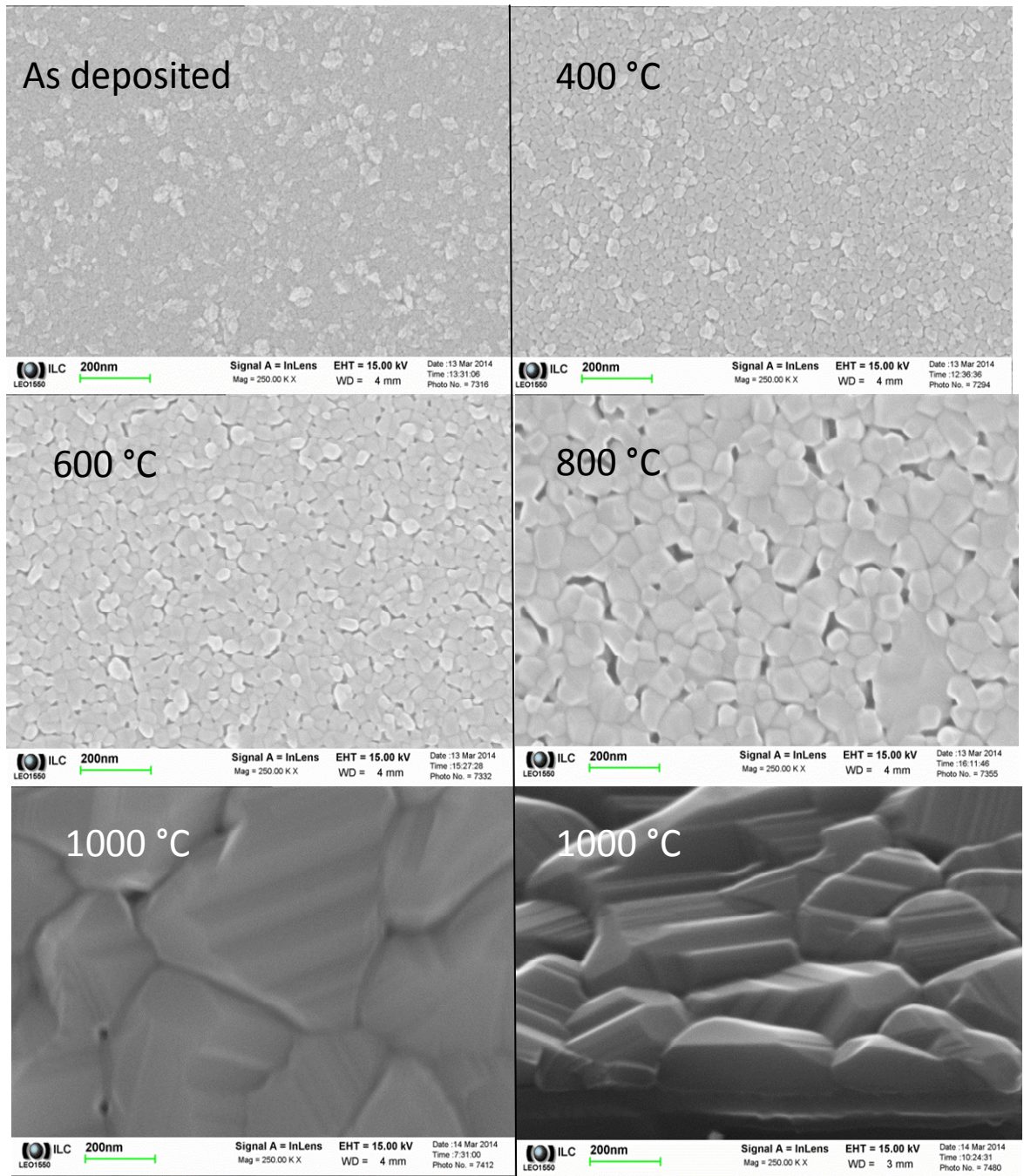
Povrchy vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu, získané z optického mikroskopu, se nijak podstatně neliší od povrchů vzorků tepelně zpracovaných ve vakuu. Na obr. 2.15 jsou zobrazeny povrchy vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu snímány optickým mikroskopem Ramanova spektrometru.



Obr. 2.15 Povrchy vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu snímány optickým mikroskopem Ramanova spektrometru.

Na obr. 2.14 jsou snímky povrchů vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu z MLC. Z povrchu vzorků tepelně zpracovaných na konkrétní teploty je zřetelná změna struktury vrstvy. Na první pohled je vidět rozdíl mezi povrchem vzorku tepelně zpracovaného na 400 °C (600 °C) a vzorku tepelně zpracovaného na 1000 °C. Povrch u vzorku tepelně zpracovaného na 1000 °C vypadá velice nehomogenně, ale jak je patrné ze SEM snímků (obr. 2.16), vrstva nemusí být nehomogenní z hlediska fázového složení (u tohoto vzorku se vyskytuje pouze rutil), nehomogenita je způsobena odrazy záření od různě orientovaných ploch velkých krystalů. Na obr. 2.16 je znázorněn vývoj krystalické fáze vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu z MLC.

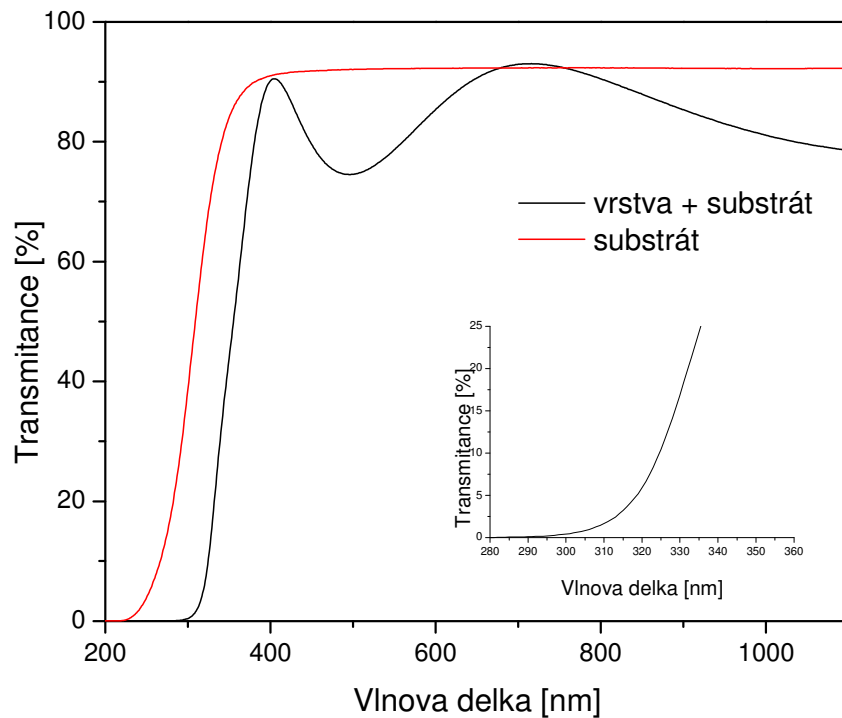




Obr. 2.16 Vývoj povrchu vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu detekovaný pomocí skenovacího elektronového mikroskopu

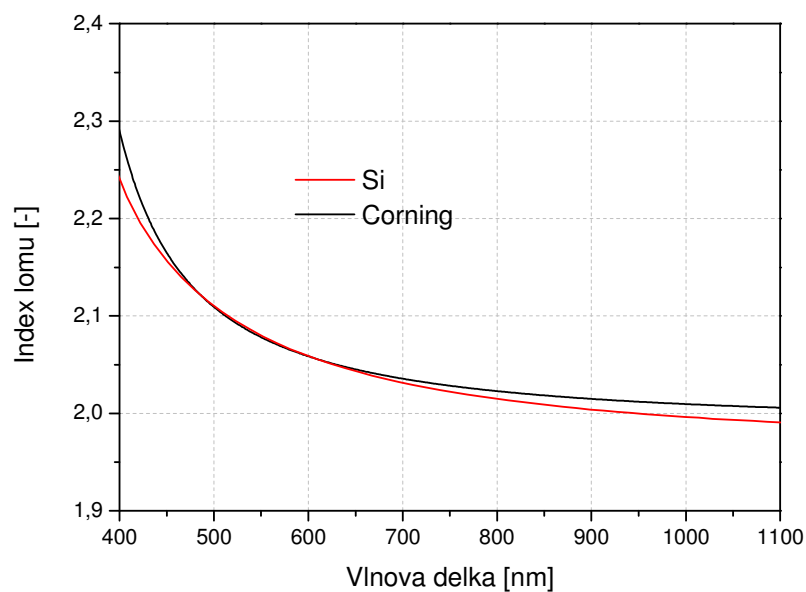
### 2.2.2.3 Vyhodnocení optických vlastností

Pro tuto část experimentu je hodnocen navíc jeden vzorek, vrstva  $\text{TiO}_2$  nadeponovaná na skleněný substrát corning.



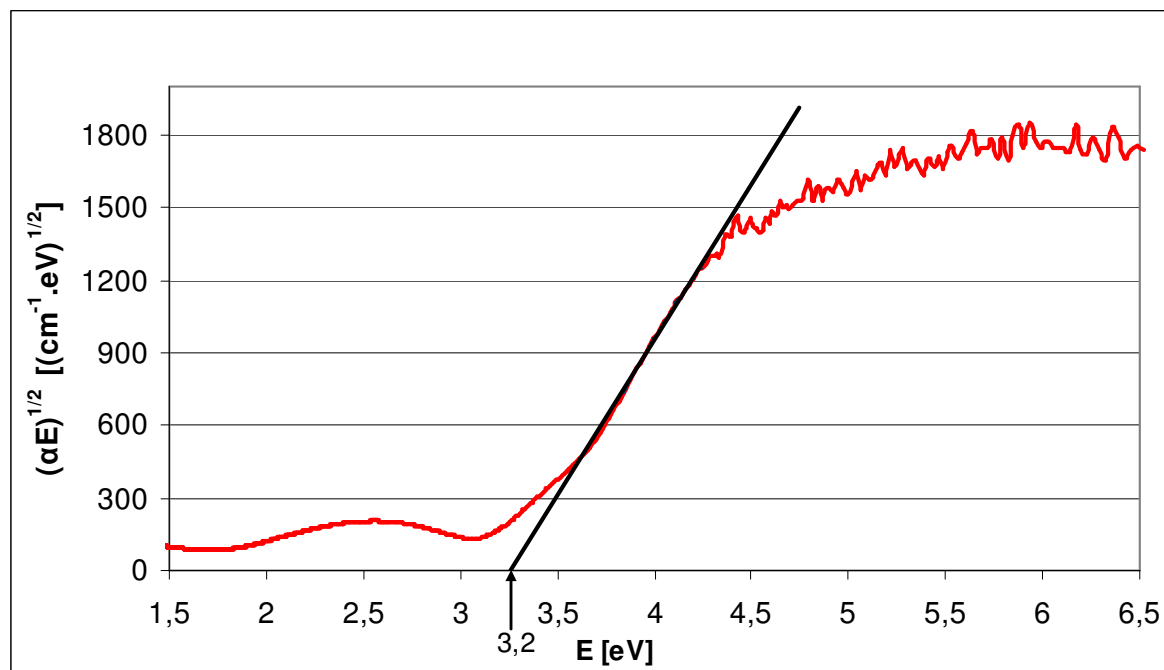
Obr. 2.17 Transmittanční spektrum vzorku se substrátem corningu

Na obr. 2.17 je znázorněno transmittanční spektrum samotného substrátu s transmittančním spektrem celého vzorku (substrát + nadeponovaná vrstva). V dolním rohu transmittančního spektra je zobrazena absorpční hrana, která naznačuje, kde bude detekována optická šířka zakázaného pásu materiálu. Po vyhodnocení transmittančního spektra pomocí Swanepoelovy metody [47] je určena tloušťka vrstvy a index lomu materiálu (viz obr. 2.18).



Obr. 2.18 Index lomu vzorku na skleněném a Si substrátu

Na obr. 2.18 je znázorněn index lomu vrstvy nadeponované na substrát corning a index lomu vrstvy na Si substrátu v původním stavu. Index lomu je stejný pro oba vzorky. Hodnota indexu lomu je pro vlnovou délku 589 nm 2,06.



Obr.2.19 Určení optické šířky zakázaného pásu

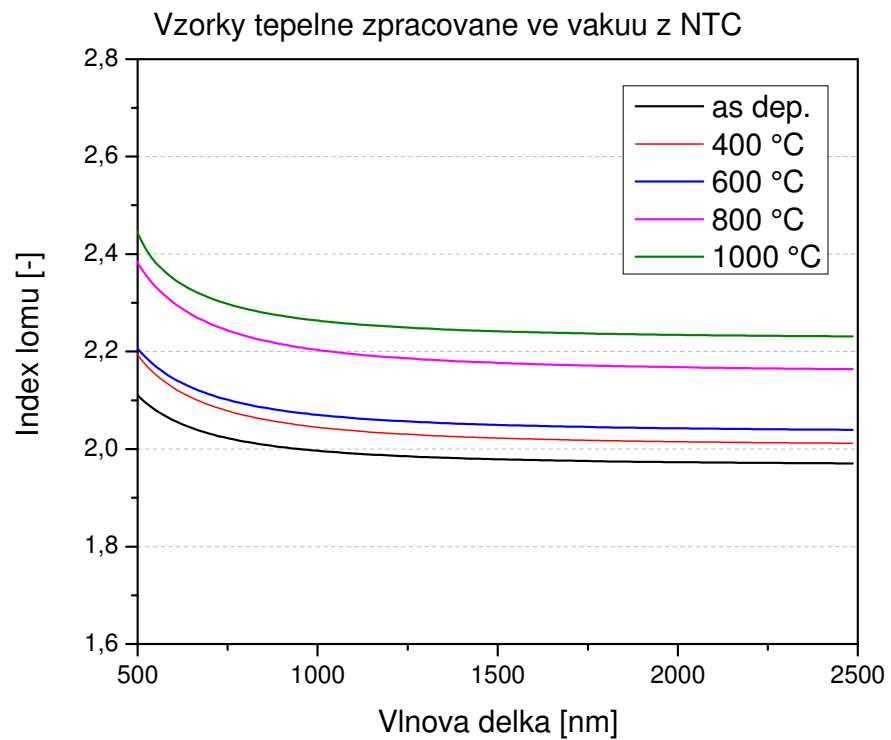
Obr. 2.19 znázorňuje optickou šířku zakázaného pásu. Optická šířka zakázaného pásu se pohybuje okolo 3,2 eV. Tato hodnota byla zjištěna pomocí softwaru TF-SpecGap. Software využívá Taucovy definice

$$(ah\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g). \quad (2.1)$$

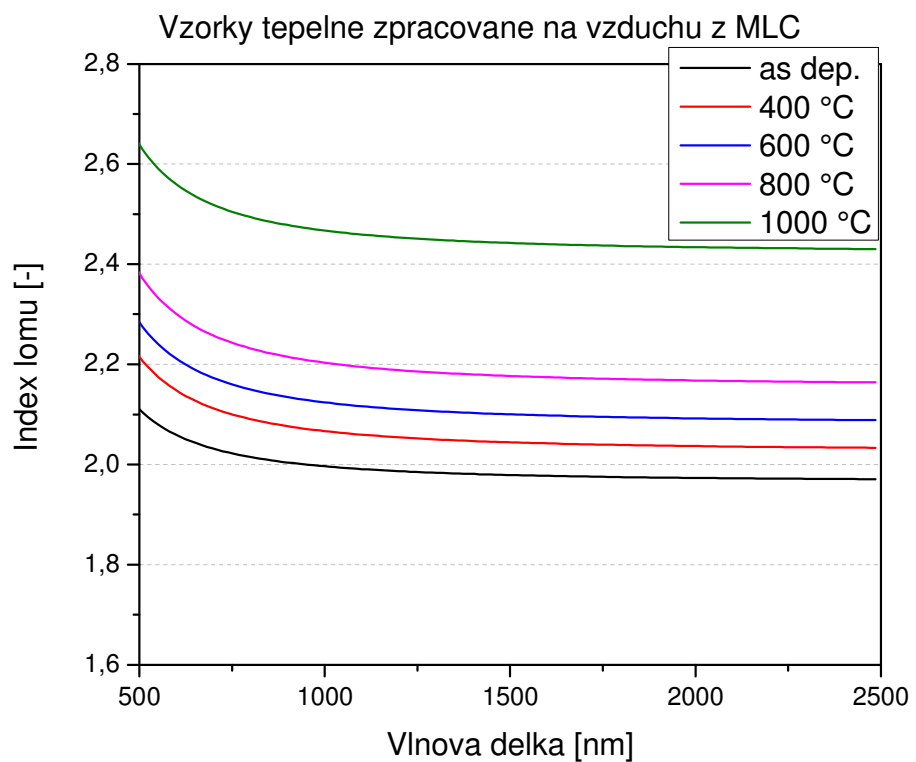
Za pomoci výše uvedené definice byla určena závislost  $(aE)^{1/2}$  na energii fotonů  $E$  (resp. rovnice křivky, která tuto závislost popisuje). Lineární část grafu se extrapoluje k ose energií fotonu. Místo, kde se osa protne s extrapolací čarou, je optická šířka zakázaného pásu.

Při porovnání indexu lomu vrstvy  $\text{TiO}_2$  ve stavu as deposited na skleněném substrátu určeného pomocí UV-Vis spektrofotometrie s indexem lomu vzorku as deposited na křemíkovém substrátu určeného pomocí spektroskopické elipsometrie je index lomu stejný, což indikuje, že materiál substrátu nemá vliv na výsledné optické vlastnosti vrstvy.

Na obr. 2.20 a obr. 2.21 je patrné, že při zvyšování teploty tepelného zpracování se zvětšují i indexy lomu při tepelném zpracování na vzduchu i ve vakuu.



Obr. 2.20 Indexy lomu vzorků tepelně zpracovaných ve vakuu



Obr. 2.21 Indexy lomu vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu

U vzorku tepelně zpracovaného ve vakuu ve stavu as deposited je index lomu po 2,06. Po tepelném zpracování na 1000 °C se index lomu zvýšil na hodnotu 2,36. Vzorky tepelně zpracované na vzduchu vykazují větší index lomu. Ve stavu as deposited je index lomů stejný. Po tepelném zpracování na 1000 °C se index lomu zvýšil na hodnotu 2,57.

Hodnota indexu lomu vzorku postupně tepelně zpracovaného na 1000 °C je stejná jako hodnota indexu lomu vzorku tepelně zpracovaného přímo na 1000 °C ve vakuu. Index lomu obou vzorků je 2,36. Pro vyhodnocení optických vlastností byl použit Tauc-Lorentzův model viz [48].

### 3 Shrnutí výsledků a diskuse

Všechny zkoumané vzorky byly deponovány najednou během jedné depozice pomocí reaktivního magnetronového naprašování.

Pro vyhodnocení strukturních parametrů byla primárně použita rentgenová difrakční analýza. Na difraktogramech vzorků tepelně zpracovaných ve vakuu i na vzduchu je patrná přeměna, jak amorfni fáze na fázi krystalickou, tak i při vyšších teplotách přeměna krystalické fáze anatase na krystalickou fázi rutile.

Vrstvy tepelně zpracované při teplotách 400 a 600 °C vykazují plně krystalickou anatasovou strukturu v obou použitých prostředích, ve kterých probíhalo tepelné zpracování (vakuum a vzduch). Při zpracování ve vakuu se pouze anatasová struktura vyskytuje ještě u teploty 800°C a při teplotě 1000°C se vyskytuje již směs fází anatase/rutil, kde je 45 % rutilu. Oproti tomu ve vrstvách tepelně zpracovaných na vzduchu nastává změna již při teplotě tepelného zpracování 800 °C, kde u vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu se vyskytuje fáze rutile. Procentuální zastoupení fáze anatase a rutile je 94,5 % anatase a 5,5 % rutile. Zásadní změna nastává při teplotě žíhání 1000 °C na vzduchu, kdy se fáze anatase zcela přeměnila na fázi rutile. Jako doplňková metoda rentgenové difrakční analýzy byla pro nás Ramanova spektroskopie. Pomocí této metody bylo ověřeno tvrzení z rentgenové difrakční analýzy o výskytu jednotlivých fází.

Ve srovnání se vzorkem postupně tepelně zpracovaným na 1000 °C je objem fáze rutile menší. Ve vzorku postupně tepelně zpracovaném je 68 % rutilu z celkové směsi anatase + rutile. Pro ověření výsledků z rentgenové difrakce byla opět použita metoda Ramanova spektroskopie. Ověření potvrdilo výsledky z rentgenové difrakce, výskyt rutilu.

Na základě těchto zjištěných strukturních parametrů je možné říci, že při vyšších teplotách dochází k vývoji fáze rutile a také můžeme s jistotou říci, že při vyšších teplotách žíhání se na vývoji krystalické fáze zásadně podílí vzduch. Dále lze předpokládat, že krystalická fáze rutile se bude vyvíjet i s rostoucí dobou tepelného zpracování.

Při vyhodnocování optických vlastností byl kladen důraz na index lomu. Ve stavu as deposited dosahuje index lomu hodnoty 2,06. Během zvyšování teplot tepelného zpracování se zvyšuje index lomu, na což má zásadní vliv uspořádávání a zhutňování struktury. Po tepelném zpracování ve vakuu na 1000 °C se index lomu zvýšil na hodnotu 2,36 a po tepelném zpracování na vzduchu na stejnou teplotu se dokonce zvýšil na 2,57. Na první pohled je zřetelný rozdíl indexu lomu po tepelném zpracování na 1000 °C na vzduchu a ve vakuu. Pro srovnání, index lomu vzorku postupně tepelné zpracovaného je 2,36.

U vzorků tepelně zpracovaných na vzduchu i ve vakuu se index lomu zvyšoval s teplotou tepelného zpracování. U teploty tepelného zpracování 400, 600 °C se u obou vzorků vyskytuje pouze fáze anatase a i indexy lomu jsou téměř stejné. Indexy se liší v setinách, kde například index lomu vzorku tepelně zpracovaného na 400 °C ve vakuu je 2,13 a na vzduchu 2,15. U vzorku tepelně zpracovaného na 800 °C je index lomu stejný (z rentgenové difrakční analýzy byl sice v malém množství, 5,5% ze směsi anatase + rutile, zjištěn objem krystalické fáze rutil, avšak na vývoj indexu lomu to nemá zásadní význam). Index lomu u obou vzorků je 2,31.

Vzorek tepelně zpracovaný ve vakuu na 1000 °C obsahuje směs anatase + rutile. U tohoto vzorku jsme předpokládali zvýšení indexu lomu, což se potvrdilo. U vzorku tepelně zpracovaného na vzduchu při 1000 °C se předpokládá pouze výskyt krystalické fáze rutile a index lomu by měl být 2,903. Index lomu u vzorku tepelně zpracovaného na vzduchu na 1000 °C je 2,57. Chyba je zapříčiněná příliš drsným povrchem, což je limitující pro elipsometrii – dopadající paprsek se odráží vlivem naklonění povrchu krystalů mimo dosah detektoru. Standardy pro indexy lomů pro fáze anatase a rutile se pohybují na vyšších hodnotách než vyšlo v tomto experimentu. Výsledky z toho experimentu mohou být ovlivněny nestechiometrickou sloučeninou oxidu titaničitého nebo také dutinami ve vrstvě. Na snímkách ze SEM je znázorněn vývoj krystalitů ve vrstvě.

Dalším bodem bylo vyhodnocení optické šířky zakázaného pásu. Pomocí spektroskopické elipsometrie byla optická šířka zakázaného pásma definována na hodnotě 3,2 eV. Tato hodnota se při různých teplotách tepelného zpracování téměř neměnila.

Posledním bodem tohoto experimentu byl zjistit, zda na optické vlastnosti bude mít i vliv jiného substrátu. Zjistilo se, že hodnoty změřené se substrátem z křemíku a substrátem

z corningu jsou téměř totožné. Index lomu byl u obou 2,06 a optická šířka zakázaného pásu také stejná, 3,2 eV.

Na základě těchto zjištěných parametrů lze říci, že index lomu se bude zvětšovat při zvyšování teploty tepelného zpracování. Při vyšších teplotách má vliv na index lomu i prostředí, ve kterém tepelné zpracování probíhá. Dále jsme zjistili, že vývoj indexu lomu téměř nezávisí na době tepelného zpracování.



## Závěr

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na optické vlastnosti dielektrických tenkých vrstev. Pro tento experiment byl vybrán oxid titaničitý. Díky svým vlastnostem a díky dostupnosti je oxid titaničitý jedním z perspektivních materiálů používaných například jako anti-reflexní vrstva.

Práce byla rozdělena do několika částí. V první teoretické části byl vysvětlen pojem tenká vrstva, dále pak stručně popsány metody depozice tenkých vrstev, oblasti použití TF a charakterizace způsobu měření. Druhá část byla zaměřena na experiment. Nejprve byl měřen vzorek postupně tepelně zpracovaný na 1000 °C, tzv. zkušební vzorek. Poté následovalo měření a vyhodnocování vzorků pro vlastní experiment.

Nejprve se provedlo deponování vrstvy na substrát. Deponování se provádělo pomocí magnetronového naprašování. Pět vzorků na křemíkovém substrátu bylo odesláno do MLC v Bratislavě, kde proběhlo tepelné zpracování na vzduchu při teplotách 400, 600, 800, 1000 °C. Další vzorky na křemíkovém substrátu byly tepelně zpracovány v NTC ve vakuu. Po nadeponování vrstvy proběhla měření pomocí rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektroskopie, pomocí kterých byly určeny strukturní vlastnosti. Následovalo měření pomocí spektroskopické elipsometrie a UV/Vis spektrofotometrie. Díky těmto optickým metodám jsme mohli určit indexy lomů.

Jelikož byla tato práce zaměřena primárně na optické vlastnosti ve vztahu ke strukturním vlastnostem, lze pro získání dalších informací o nadeponované vrstvě použít další metody. Pro zpřesnění a dovysvětlení nízké hodnoty indexu lomu by bylo vhodné použít například metody SIMS, EDS (EDX), které by mohly pomoci potvrdit/vyvrátit diskutovanou stechiometrii zkoumaného materiálu. Díky možnostem využití oxidu titaničitého ve fotovoltaických aplikacích by bylo vhodné určit elektrické vlastnosti.

## Použitá literatura

- [1] DOC. ING. IVAN SZENDIUCH, CSC., Ivan. *Tenké vrstvy, Hybridní integrované obvody* [online]. Vysoké Učení Technické v Brně, 2010, 76 s., 2010 [cit. 5. 2. 2014]. Dostupné z: [http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2012-03A-TV+HIO\(Bc\).pdf](http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2012-03A-TV+HIO(Bc).pdf)
- [2] GAWALE, S.N. Thin Film Deposition and Characterization Techniques: Thin Film Deposition Processes, Characterization Techniques. [online]. 2012 [cit. 2014-02-05]. Dostupné z: [http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4025/8/08\\_chapter%202.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4025/8/08_chapter%202.pdf)
- [3] ROUSE, Margaret. Electronics: dielectric material. [online]. 2010 [cit. 2014-02-18]. Dostupné z: <http://whatis.techtarget.com/definition/dielectric-material>
- [4] ING. FIŠEROVÁ, Pavla. Tenké vrstvy: Depozice tenkých vrstev. [online]. s. 36, 14. 1. 2014 [cit. 2014-02-05]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)
- [5] WASA, Kiyotaka, Hideaki ADACHI a Makoto KITABATAKE. *Thin film materials technology sputtering of compound materials*. Norwich: William Andrew Publishing, c2004. ISBN 08-155-1483-2
- [6] Oxford Vacuum Science: High vacuum science and technology. OXFORD. *Thin Film Deposition* [online]. Oxfordshire [cit. 2014-02-06]. Dostupné z: [http://www.oxford-vacuum.com/background/thin\\_film.htm](http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film.htm)
- [7] AZOM. Chemical Vapour Deposition (CVD): An Introduction. In: *AZoM* [online]. 2002, 2. 1. 2014 [cit. 2014-02-06]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1552>
- [8] SESHAN, Edited by Krishna. *Handbook of thin film deposition: techniques, processes, and technologies. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier*. ISBN 978-143-7778-731.
- [9] RAUFF M., Rnjdar a Ali BAKR ALI . Optical Properties of Thin Film. [online]. University of Sulaimani, 2006 [cit. 2014-02-06]. Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/15818830/Optical-Properties-of-Thin-Film>
- [10] TRUMPF HÜTTINGER. Plasma Excitation: PVD. [online]. Freiburg [cit. 6.2.2014]. Dostupné z: <http://www.trumpf-huettinger.com/en/solutions/plasmaexcitation/pvd.html>
- [11] CHEMPOINT. Magnetronové naprašování. [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 15. 02. 2012 [cit. 2014-02-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/magnetronove-naprasovani>

- [12] DOC. ING. LIBRA, CSC., Martin. *Naprašování tenkých vrstev: ITO – tenké vrstvy pro elektrotechniku*. In: *Elektro: odborný časopis pro elektrotechniku* [online]. Praha: FCC PUBLIC s. r. o., [cit. 2014-02-05]. ISSN 1210-0889. Dostupné z: [http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=25484](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=25484)
- [13] DR. SINGH, Veer. THIN FILM TECHNOLOGY: An introduction to depositon techniques and overview. [online]. s. 52 - s. 58 [cit. 2014-02-05]. Dostupné z: <http://www.itmindia.edu/images/ITM/pdf/Thin%20Film%20Technology%20An%20Introduction%20to%20Deposition.pdf>
- [14] CEZ. Fotovoltaika: Solární (fotovoltaické) články [online]. [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/k32.htm>
- [15] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. RAMANOVA SPEKTROMETRIE [online]. [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [16] University of Cambridge. Method (dispersive Raman spectroscopy). [online]. University of Cambridge [cit. 2014-02-05]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/method.php>
- [17] LIU, Yong, Hai WANG, Li HAIBO, Wenxia ZHAO, Chaolun LIANG, Hong HUANG a Youjun DENG. Journal of Colloid and Interface Science 2011; s. 504:510. [online]. [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711009799>
- [18] J.MEIER, Robert. *Vibrational spectroscopy: a 'vanishing' discipline*. [online]. 2005, 19.7.2005 [cit. 2014-02-23]. DOI: 10.1039/B503880D.
- [19] A. ORENDORZ, A. BRODYANSKI, J. LÖSCH, LH BAI, ZH CHEN, YK LE, C. ZIEGLER, H. GNASER. Surface Science. [online]. 4390 - 4394 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960280700444X>
- [20] DOC. RNDR.TRCHOVÁ, CSC., Miroslava. Jak vibrují atomy v molekulách. Akademie věd ČR: projekt: Otevřená věda [online]. [cit. 2014-02-09]. Dostupné z: [http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH\\_2006pdf/15.pdf](http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH_2006pdf/15.pdf)
- [21] ING. ŠATAVA, Václav. *Reaktivní magnetronová depozice vybraných oxidových vrstev a jejich vlastnosti*. Plzeň, 2011. Dostupné z: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/15441/Dizertacni%20prace.pdf?sequence=1>. Dizertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.
- [22] KRÁLOVÁ R., NOVOTNÁ Z., BUDINSKÝ R. Rentgenová difrakce: Okno do materiálu. [online]. [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: [http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbc/rtg\\_difrakce/zuzstr1.html](http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbc/rtg_difrakce/zuzstr1.html)

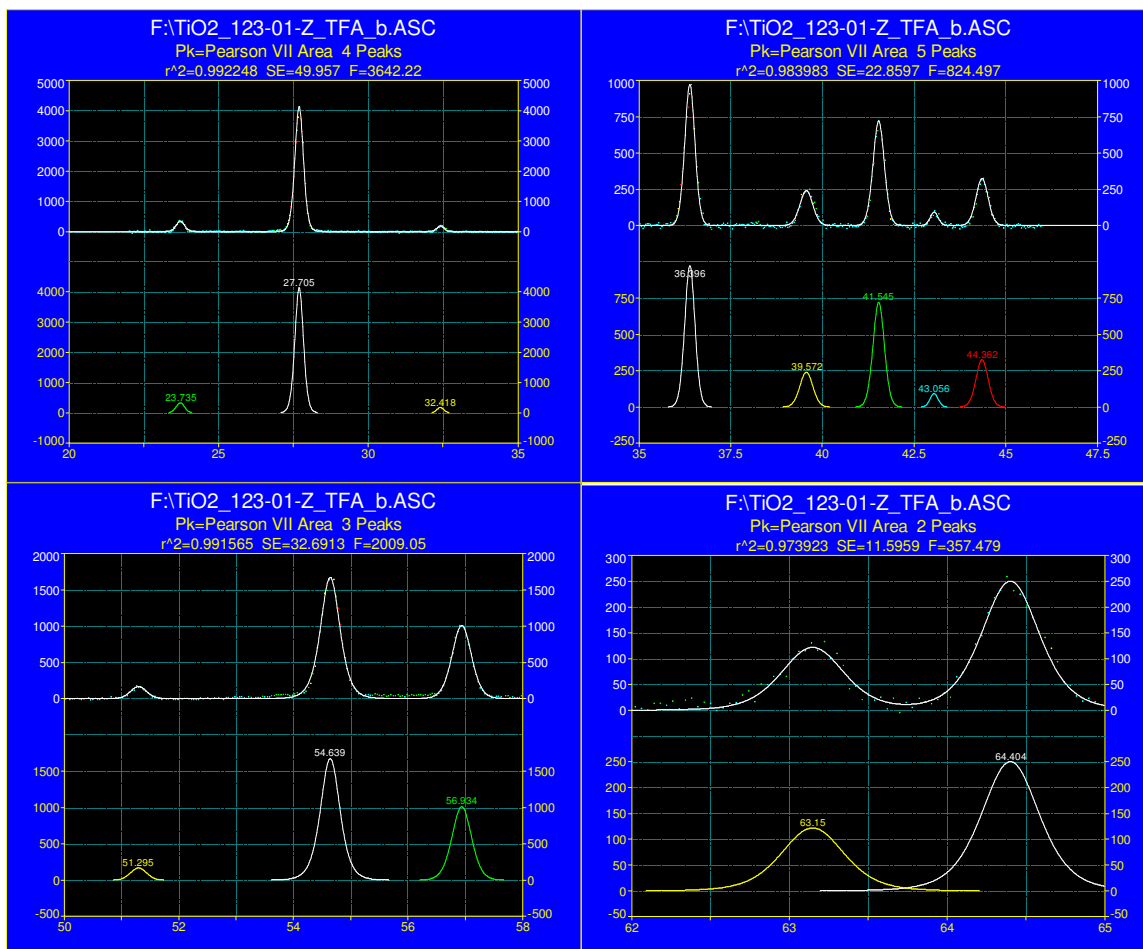
- [23] THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND. *XRD: X-Ray Diffraction* [online]. Brisbane, St Lucia [cit. 2014-02-05]. Dostupné z: <http://www.uq.edu.au/nanoworld/index.html?page=160084>
- [24] XOS. *X-ray Diffraction (XRD)* [online]. USA [cit. 2014-02-05]. Dostupné z: <http://www.xos.com/techniques/xrd/>
- [25] NORTON, M. Grant a C. SURYANARAYANA. *X-Ray diffraction: A practical approach*. New York: Plenum Press, 1998. ISBN 03-064-5744-X.
- [26] SCIENCE EDUCATION RESOURCE CENTER. Integrating Research and Education: Geochemical Instrumentation and Analysis. [online]. Carleton Collage, 28.8.2013 [cit. 2014-02-16]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)
- [27] CSCA. Krystalografická společnost: Vyhodnocení práškového difraktogramu. [online]. Praha [cit. 2014-03-04]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/pattern.htm>
- [28] RNDR. ŠUTTA PH.D, Pavol. Analysis of X-ray diffraction line profiles. Plzeň, 2013.
- [29] THAMAPHAT, Kheamrutai, Pichet LIMSUWAN a Boonlaer NGOTAWORNCHAI. Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM. [online]. 2008 [cit. 2014-03-04]. Dostupné z: [http://kasetsartjournal.ku.ac.th/kuj\\_files/2009/A090320093517781-2.pdf](http://kasetsartjournal.ku.ac.th/kuj_files/2009/A090320093517781-2.pdf)
- [30] NGAMTA, Songpon, Nattakritta BOONPRAKOB, Natda WETCHAKUN, Kontad OUNNUNKAD, Sukon PHANICHPHANT a Burapat INCEESUNGVORN. Materials Letters. [online]. 76–79 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X13005387>
- [31] THEIVASANTHI, Thirugnanasambandan a Marimuthu ALAGAR. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles: XRD Analyses – An Insight. [online]. Centre for Research and Post Graduate Department of Physics, Tamilnadu, India, 7.1.2014 [cit. 2014-03-04]. Dostupné z: <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1307/1307.1091.pdf>
- [32] AL, T.A. Quantitative Phase Analysis for Titanium Dioxide From X-Ray Powder: Diffraction Data Using The Rietveld Method. In: Iraqi [online]. University of Baghdad, 2013, 2.5.2013 [cit. 2014-03-04]. ISSN 2222-8373. Dostupné z: <http://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=73258>
- [33] Combined in situ small and wide angle X-ray scattering studies of TiO<sub>2</sub> nano-particle: Supplementary information [online]. journals.iucr.org, 2010, 3 s. [cit. 4.3.2014]. Dostupné z: <http://journals.iucr.org/j/issues/2010/06/00/aj5162/aj5162sup1.pdf>

- [34] PROF. SUBODH, Kumar. ORGANIC CHEMISTRY [online]. Guru Nanak Dev University, 2006, s.36 [cit. 2014-02-04]. Dostupná z: <http://nsdl.niscair.res.in/bitstream/123456789/793/1/-spectroscopy+of+organic+compounds.pdf>
- [35] PERKAMPUS, Heinz-Helmut. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications: Springer Lab Manuals*. London: Springer London, 2012. ISBN 978-3-642-77479-9.
- [36] KUBIŠTOVÁ, Vladimra. *SPEKTROFOTOMETRICKÉ STUDIUM ANTIOXIDAČNÍ AKTIVITY*. Olomouc, 2010. Dostupné z: <http://theses.cz/id/jh1tzw/54740-457198606.pdf>. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce Ing. David Milde, Ph. D.
- [37] PASCU, ROVENA a MARIA DINESCU. NATIONAL INSTITUTE FOR LASER, Plasma and Radiation Physics. OPTICS, SPECTROSCOPY, LASERS: Spectroscopic ellipsometry [online]. Romania, 12. 7. 2010, 8 s. [cit. 7. 2. 2014]. Dostupné z: [http://www.rfp.infim.ro/2012\\_64\\_1/art12Pascu.pdf](http://www.rfp.infim.ro/2012_64_1/art12Pascu.pdf)
- [38] GONCALVES, Débora a Eugene A.IRENE. FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY [online]. University of North Carolina at Chapel Hill, 2001, 8.11.2001 [cit. 7. 2. 2014]. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000500015](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000500015)
- [39] Surface and Interface Physics: Ellipsometry. [online]. [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>
- [40] ING. ČUDEK, Vladimír. *Studium tenkých mazacích filmů spektroskopickou reflektometrií*. Brno, 2010. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. Ing. Ivan Křupka, Ph.D.
- [41] GARCIA-CAUREL, E., A. DE MARTINO, J-P. GASTON a L. YAN. Application of Spectroscopic Ellipsometry and Mueller Ellipsometry to Optical Characterization. [online]. France, USA [cit. 2014-03-06]. Dostupné z: [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/73/80/27/PDF/Apl\\_Spec\\_Application\\_of\\_Spectroscopic\\_Ellipsometry\\_and\\_Mueller\\_Ellipsometry\\_to\\_Optical\\_Characterization.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/73/80/27/PDF/Apl_Spec_Application_of_Spectroscopic_Ellipsometry_and_Mueller_Ellipsometry_to_Optical_Characterization.pdf)
- [42] ING. NETRVALOVÁ, Marie. *STUDIUM MORFOLOGIE POVRCHU A OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ TRANSPARENTNÍCH VODIVÝCH OXIDŮ*. Plzeň, 2012. Dizertační práce. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D.
- [43] PH.PIEL, J. Introduction to ellipsometry. *CENTER OF MICRONANOTECHNOLOGY* [online]. 2008 [cit. 2014-03-06]. Dostupné z: <http://cmi.epfl.ch/metrology/files/Sopra%20GES%205E/Introduction%20to%20ellipsometry.pdf>
- [44] LÖBL, Jiří. Strukturní typy: Oxid titaničitý (anatas, rutil). [online]. Brno [cit. 2014-02-16]. Dostupné z: <http://www.chemi.muni.cz/~lobl/Projekt/Projekt.html#16>

- [45] CERAM RESEARCH LTD. Titanium Dioxide. [online]. Queens Road, United Kingdom, 2013, 11. 7. 2013 [cit. 2014-02-16]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1179>
- [46] TOMINAGA, Kikuo, Daisuke ITO a Yoshinori MIYAMOTO. Vacuum. [online]. s. 654-657 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X05003507>
- [47] OČENÁŠEK, J., M. NETRVALOVÁ a P. ŠUTTA. *Applied physics of condensed matter* 2011. s. 110-113. ISBN 978-80-554-0386-1.
- [48] EIMCHAI, Pitak, Pongpan Chindaudom, Artorn Pokaipisit a Pichet Limsuwan. Current Applied Physics. [online]. s. 654-657 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173908001314>

# Přílohy

## Příloha A



Obr. 2.11 Vyrovnaná spektra pomocí funkce PEARSON IIV. V tomto případě se jedná o vzorek, který byl tepelně zpracovaný na 1000°C.