

Katedra fyziky



**FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD  
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY  
V PLZNI**

Bakalářská práce

**Vyšetřování optických a strukturních vlastností  
tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopovaných dusíkem**

**Michal Polák**

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jiří Rezek, Ph.D.

Plzeň 2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
Fakulta aplikovaných věd  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Michal POLÁK**  
Osobní číslo: **A21B0015P**  
Studijní program: **B0533A110013 Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**  
Téma práce: **Vyšetřování optických a strukturních vlastností tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopovaných dusíkem**  
Zadávající katedra: **Katedra fyziky**

## Zásady pro vypracování

1. Prozkoumat a popsat současný stav problematiky v oblasti p-typových transparentních vodivých oxidů na bázi  $\text{Cu}_2\text{O}$  se zaměřením na ty dopované dusíkem.
2. Provést měření tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopovaných dusíkem například pomocí elipsometrie, Ramanovo spektroskopie či fotoluminiscence.
3. Vyhodnotit naměřená data a nalézt případné korelace s podmínkami přípravy tenkých vrstev.



Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jiří Rezek, Ph.D.**  
Katedra fyziky

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **31. května 2024**



---

**Doc. Ing. Miloš Železný, Ph.D.**  
děkan



---

**Doc. Ing. Pavel Baroch, Ph.D.**  
vedoucí katedry

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jiřího Rezka, Ph.D., výhradně s použitím odborné literatury, jejíž úplný seznam je uveden v závěru této práce.

V Plzni, dne .....

.....

Michal Polák

## **Poděkování**

Rád bych zde poděkoval svému vedoucímu práce Ing. Jiřímu Rezkovi, Ph.D., za odborné vedení bakalářské práce, vysvětlení teoretických základů problematiky zkoumání tenkých vrstev a transparentních vodivých oxidů, poskytnutí vhodné odborné literatury a pomoc s řešením problémů vzniklých při měření. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D., za vysvětlení ovládání použitých přístrojů a měřících metod a Ing. Janu Kolorosovi za přípravu tenkých vrstev měřených vzorků.

## Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá zkoumáním optických a strukturních vlastností transparentních vodivých oxidů (TCO; transparent conductive oxides), specificky oxidů mědi dopovaných dusíkem. Jsou vysvětleny základy problematiky TCO a metody měření vlastností těchto materiálů, konkrétně elipsometrie a Ramanova spektroskopie. Tyto metody jsou použity na změření vlastností vzorků tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopovaných dusíkem, vyrobených reaktivním magnetronovým naprašováním při rozdílných vstupních podmínkách (teplota výroby, průtok reaktivního plynu).

Pro práci jsou důležité primárně hodnoty indexu lomu vrstev, extinkčního koeficientu, šířky zakázaného pásu, a polohy píků Ramanova spektra vzorků, to vše v závislosti na energii světla interagujícího s tenkou vrstvou. Různé podmínky výroby materiálu mohou měnit vnitřní strukturu vrstvy a tím průběh výsledných závislostí zkoumaných parametrů. Jsou porovnávány zjištěné hodnoty všech veličin a změny vlastností v závislosti na výrobních podmínkách, mezi sebou i s dalšími pracemi publikovanými o podobných materiálech.

Klíčová slova: TCO, transparentní vodivé oxidy,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , reaktivní magnetronové naprašování, elipsometrie, Ramanova spektroskopie.

## **Abstract**

This bachelor thesis examines optical and structural properties of transparent conductive oxides (TCO), particularly copper oxides enhanced with nitrogen atoms. Basics of TCO theory and techniques for measuring their parameters are explained, specifically ellipsometry and Raman spectroscopy. Those are then used to measure the properties of thin film samples of nitrogen enhanced  $\text{Cu}_2\text{O}$ , created by reactive magnetron sputtering with several different manufacturing conditions (temperature, reactive gas flow rate).

The most important parameters for this work are the refraction index, extinction coefficient, band gap energy and Raman peaks, with everything depending on the energy of the light interacting with the used thin film. Different manufacturing conditions can produce a difference in the inner structure of the film and thus change the functions of the examined parameters. The measured data and their potential differences are analyzed and compared between both the different samples and potential literature covering similar materials.

Key words: TCO, transparent conductive oxides,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , reactive magnetron sputtering, ellipsometry, Raman spectroscopy.

## Obsah

1. Úvod do problematiky .....	8
1.1 Základní informace .....	8
1.2 Vlastnosti transparentních vodivých oxidů.....	9
1.3 Příprava TCO .....	10
1.4 Významné TCO .....	10
1.5 Děrové transparentní vodivé oxidy (p typ).....	11
1.6 TCO na bázi Cu <sub>2</sub> O .....	12
1.7 Dopování Cu <sub>2</sub> O dusíkem .....	13
2. Cíle práce.....	15
3. Použité experimentální metody .....	16
3.1 Elipsometrie.....	16
3.2 Ramanova spektroskopie .....	17
3.3 Konkrétní podmínky mého měření.....	18
3.4 Magnetronové naprašování .....	19
3.5 Parametry přípravy vzorků .....	20
4. Výsledky práce.....	21
4.1 Analýza elipsometrického měření .....	21
4.2 Použité modely zkoumaných vrstev.....	21
4.3 Měření šířky zakázaného pásu .....	22
4.4 Parametry zjištěné z elipsometrie .....	23
4.5 Nevýhody elipsometrického modelu .....	28
4.6 Výsledky Ramanovy spektroskopie .....	29
4.7 Shrnutí výsledků Ramanovy spektroskopie.....	31
5. Závěr.....	33
6. Literatura.....	35
7. Seznam obrázků .....	37



# 1. Úvod do problematiky

## 1.1 Základní informace

Transparentní vodivé oxidy patří v současné době k nejvíce zkoumaným materiálům s mnoha využitími. Tyto materiály vykazují netradiční kombinaci vlastností transparentnosti v určité části světelného spektra, a zároveň schopnost za určitých podmínek vést elektrický proud [1].

Jedním z nejčastějších využití TCO patří v současné době displeje mobilních dotykových zařízení, vyžadující nutnost propustnosti světla obrazovkou, a zároveň používající vodivost materiálu ke snímání doteku. V tomto směru probíhá v průmyslu rozsáhlý výzkum TCO objevující a zkoumající nové materiály, hlavně díky velké současné poptávce po mobilních telefonech, tabletech a podobných zařízeních [2].

Další možnou aplikací je výroba energie pomocí solárních článků s vrstvou TCO. Standardní současné články používají k odvádění nosičů náboje kovovou mřížku na povrchu panelu, ta však omezuje přilétající světlo a snižuje tak účinnost. Tenká povrchová vrstva schopná odvádět vyražené elektrony a zároveň propouštět světlo by při stejných ostatních mechanismech výroby energie vyrobila více. Tento typ solárních článků již existuje, ale současné adaptace jsou velmi nákladné a nejsou příliš výkonné [2].

Existují i možnosti výroby vodíku pomocí TCO, konkrétně pomocí elektrolytického rozkladu vody. Většina současného vodíku je vyráběna z fosilních paliv, fotoelektrolýza na tenkých vrstvách je jednou z možných budoucích alternativ. Transparentní vodivé oxidy v těchto reakcích slouží jako katalyzátory, na nichž může rozklad vody indukovaný světlem probíhat [3].

K dalším současným aplikacím TCO patří použití těchto materiálů ve formě tenkovrstvých tranzistorů či jiných polovodičových součástek, existují i využití v ohebné elektronice nebo varianty chytrých oken s ovládatelnou tenkou vrstvou TCO přivádějící proud do aktivní části okna [2].

Přes velké množství různých využití, z nichž mnohé jsou již řadu let součástí technické praxe, neexistuje příliš velké množství zatím nalezených materiálů vykazujících vhodné vlastnosti. Nalezení nového materiálu s lepšími vlastnostmi, ať už elektrickými, optickými, či prodloužení životnosti nebo zlevnění ceny výroby, může velmi přispět ke zlepšení fungování velkého počtu moderních technologií [4].

## 1.2 Vlastnosti transparentních vodivých oxidů

Transparentní vodivé oxidy jsou již podle názvu materiály kombinující vlastnosti propustnosti světla a vodivosti. Pomocí pásové struktury pevných látek je možné obě vlastnosti popsat následovně:

Transparentnost vrstvy je zajištěna dostatečně širokým zakázaným pásem. Pro takové materiály nemá procházející světlo dostatečné množství energie (alespoň v určité části spektra, například viditelné světlo s energiemi přibližně 1,5 až 3 eV) na interakci se strukturou látky, proto materiálem pouze projde a vrstva je tedy průhledná [5].

Naopak vodivost materiálu je běžně způsobena dotykem nebo překrytím valenčního a vodivostního pásu. Při nenulové teplotě tak může část elektronů z valenčního pásu snadno přeskočit do pásu vodivostního a zajistit tak možnost vedení elektrického proudu [5].

Obě tyto vlastnosti, transparentnost a vodivost, se tedy určitým způsobem vylučují, jedna z nich, konkrétně vodivost, tedy musí být zajištěna v TCO jiným mechanismem, pro tyto materiály je to nejčastěji dopování dalšími prvky. Při dopování materiálu dochází k nahrazování malé části původních prvků (například pro polovodiče atomy Si v čistém monokrystalickém křemíku) novými prvky s jiným počtem valenčních elektronů (například Ga, As). Tato změna zajistí přidání nových volných nosičů náboje do původního materiálu, čímž zvýší vodivost. V pásové struktuře vrstvy se dopování projeví přidáním nových povolených hladin energie do zakázaného pásu, pro n-dopování (prvkem s větším počtem valenčních elektronů) poblíž hranice s vodivostním pásem, pro p-dopování (prvkem s menším počtem valenčních elektronů) blízko hranice s valenčním pásem [5]. Díky přidání těchto hladin pak stačí malé množství energie pro přeskok elektronů z nových hladin do vodivostního pásu pro n-dopovaný materiál, což zajistí vodivost pomocí elektronů, podobně pro p-dopovaný materiál umožní hladiny přeskok z valenčního pásu, to naopak vytvoří ve valenčním pásemu vodivost pomocí elektronových děr.

TCO jsou tedy složeny většinou ze základního materiálu se zakázaným pásem, nejčastěji je to oxid přechodového kovu, dopovaného malým množstvím prvků s rozdílným počtem valenčních elektronů. Tyto prvky mohou v materiálu nahrazovat jak základní kov (například dopování oxidu zinku hliníkem s elektronem navíc), tak atomy kyslíku (dopování oxidů mědi dusíkem s elektronem méně) [2].

### 1.3 Příprava TCO

Existuje několik možných způsobů výroby TCO, zde jsou shrnuty některé běžně používané. Jedním z nejčastějších (použitým i pro vzorky analyzované v této práci, přesněji popsán dále) je výroba pomocí PVD (physical vapour deposition) metod, například magnetronového napařování. V těchto metodách je pevný terčový materiál bombardován energetickými částicemi, které vyrážejí atomy povrchu, ty následně putují k substrátu, na němž jsou zachyceny a navázány. Jinou možností jsou CVD (chemical vapour deposition) metody, zde mezi sebou reagují molekuly v plynných fázích vháněné nad substrát, kde formují pevnou tenkou vrstvu. Existuje možnost reakce podpořit a lépe ovládat vytvořením plazmatu nad substrátem (PECVD, plasma enhanced CVD). Další možností je využití metody sol-gel, v níž je nanášena vrstva koloidního roztoku na substrát, kde následně dochází pomocí hydrolýzy ke gelaci, ztuhnutí, a po tepelné úpravě zpevnění. [1] Existují i další méně časté metody přípravy, například pomocí sprejové pyrolýzy, vakuového napařování, nebo využitím laserů k erozi terčových materiálů [4].

### 1.4 Významné TCO

V současné době existuje řada materiálů používaných na aplikace vyžadující zároveň vodivost i transparentnost. Všechny používané materiály je možné dělit na dva základní typy podle dopování, elektronové a děrové TCO. Elektronové transparentní vodivé oxidy jsou mnohem více prozkoumané, mají lepší vodivostní vlastnosti a jsou jednodušší na výrobu. Hlavním limitujícím faktorem děrových TCO je lokalizovanější charakter 2p valenčních orbitalů kovů a kyslíku, který má za následek zvýšenou efektivní hmotnost nosičů náboje a tím jejich menší pohyblivost a vodivost [1]. Děrová vodivost je navíc výrazně limitována přítomností nechtěných defektů krystalové struktury, které mohou v materiálu zvyšovat koncentraci volných elektronů a rekombinace [4].

Jedním z prvních zkoumaných TCO byl oxid kadmnatý dopovaný indiem nebo cínem, tento materiál se však již téměř nepoužívá kvůli toxicitě kadmia a jeho sloučenin [4].

Nejvýznamnějším dnes používaným TCO je směs oxidů india a cínu, ITO (indium tin oxide), který je základním materiálem pro výrobu displejů dotykových zařízení. Tento materiál má dobrou optickou propustnost i vodivost, a představuje tak ideální kompromis mezi těmito vlastnostmi, velkou nevýhodou je však vzácnost a

malý výskyt india na Zemi a s tím související cena, překážkou je také toxicita india. Perspektivním levnějším materiálem s podobnými vlastnostmi je AZO (aluminium zinc oxide), oxid zinečnatý dopovaný hliníkem, případně jinými přechodovými kovy, častá je například kombinace IGZO (indium galium zinc oxide) nebo dopování borem [2]. V současné době je také zkoumán efekt dalších příměsí v materiálu na vlastnosti AZO a GZO, například obsah malého množství vodíku zlepšující elektrické vlastnosti. Materiálem zkoumaným pro možnosti použití ve formě katalyzátoru pro rozklad vody je sloučenina tantalu, kyslíku a dusíku, zatím však kvůli obtížné přípravě nebyly dosaženy potřebné parametry, hlavně nedostatečné množství volných nosičů náboje [6].

Kromě TCO jsou zkoumány i další varianty transparentních vodivých materiálů, například nanokompozity kovů a uhlíku, grafen, či materiály s polymerním základem [4].

## 1.5 Děrové transparentní vodivé oxidy (p typ)

Děrové TCO jsou méně prozkoumaná varianta těchto materiálů, absence použitelných materiálů s dostatečně dobrými vlastnostmi výrazně limituje využití TCO obecně (na mnoho aplikací v elektronice je třeba existence PN přechodů, které bez p-dopovaných součástí není možné vytvořit, například CMOS unipolární tranzistory nebo optoelektronické převodníky) [2].

Praktická část této práce se zabývá analýzou tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopovaných dusíkem, zde malé množství atomů dusíku nahradí kyslík v krystalické struktuře materiálu. Protože dusík obsahuje o 1 valenční elektron méně než kyslík, vznikne v materiálu nová elektronová díra schopná vést proud. Samotný  $\text{Cu}_2\text{O}$  se chová jako p-typový polovodič, jeho volné nosiče náboje jsou zajištěny vakancemi atomů mědi v krystalické mřížce [2]. Podobným materiálem jsou vrstvy  $\text{ZnO}$  dopované dusíkem, opět s děrovou vodivostí, v tomto materiálu se však s vyšším dopováním výrazněji snižuje propustnost světla [4].

Existuje řada materiálů, v nichž je oproti předchozím zmíněným nahrazen ve struktuře kov místo kyslíku, například vrstvy na bázi  $\text{CuCrO}_2$ , které ale vykazují sloupcovou strukturu a menší propustnost světla [4]. Materiály, obsahující měď, kyslík a další přechodový kov (železo, kobalt, nikl, chrom), případně vzácné zeminy (hliník, galium, stroncium, indium), se souhrnně nazývají delafossity. Tyto materiály tvoří často kombinace krystalických mřížek oxidů obou kovů, čímž

vznikají časté bodové defekty způsobující p-typovou vodivost. Mezi tyto materiály patří například  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuGaO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$ ,  $\text{CuLaO}_2$  [1]. Vynikající kombinace elektrických a optických vlastností byly zjištěny u  $\text{InCdO}_2$  (nevýhodou je však cena a toxicita) [4]. Existují i další perspektivní sloučeniny mědi vykazující vlastnosti vhodné pro TCO, například kombinace mědi s halogeny, hlavně  $\text{CuI}$ , tyto materiály mají skvělé vodivostní i optické vlastnosti, jsou však méně stabilní a obtížné na přípravu [2].

## 1.6 TCO na bázi $\text{Cu}_2\text{O}$

Oxid měďný je vhodným materiálem pro základ TCO s děrovou vodivostí z důvodu menší lokalizace a tím způsobené větší pohyblivosti děr, ta je způsobena plně obsazeným  $3d^{10}$  a hybridizovaným  $2p$  orbitalem [1]. Zároveň jde o snadno dostupný a levný materiál, který je na rozdíl od mnoha TCO netoxický, z těchto důvodů patří  $\text{Cu}_2\text{O}$  a delafossity mezi nejpoužívanější TCO s děrovou vodivostí. Hlavním zdrojem děr jako volných nosičů náboje v samotném  $\text{Cu}_2\text{O}$  je formace vakancí atomů mědi, jejich efektivní hmotnost se může teoreticky pohybovat až do 0,24násobku klidové hmotnosti elektronu [2].

Oxid měďný se tedy fyzikálním chováním nejvíce blíží polovodičům p-typu, jeho zakázaný pás je běžně přibližně 2,1-2,6 eV v závislosti na konkrétní výrobě a vnitřní struktuře, díky tomu je průhledný pro část viditelného světla [1]. Předpokládá se, že velikost zakázaného pásu je takto malá díky silným interakcím atomů mědi mezi sebou, zavedením dalšího prvku nahrazujícího měď do této struktury (například již zmíněné  $\text{CuAlO}_2$ ) by pak bylo možné energii zakázaného pásu zvýšit a zlepšit tak optickou propustnost. Takovéto úpravy však deformacemi krystalické mřížky snižují mobilitu elektronových děr více než desetkrát, což se pro využití vyžadující přenos náboje příliš nehodí [2].

Příprava tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  probíhá nejčastěji použitím PVD (physical vapour deposition) nebo CVD (chemical vapour deposition) metod. V případě PVD se jedná o metody využívající fyzikální napařování nebo napařování atomů na substrát za nízkého tlaku, takto připravené vrstvy se vyznačují velmi dobrou kvalitou, vysokou tvrdostí a chemickou odolností. Během CVD metod dochází k chemickým reakcím v plynné fázi, vytvořené produkty za vysokých teplot reagují se substrátem a usazují se na něm [1]. Tyto metody umožňují rychlé rovnoměrné

pokrytí vrstev složitých tvarů a jsou výrazně jednodušší na provedení, vyžadují však vysoké teploty a toxické a korozivní prekurzory reakcí [7].

Dnes je  $\text{Cu}_2\text{O}$  významně studován kvůli využití v MOSFET tranzistorech jako materiál tvořící vodivý kanál, zde se ale potýká s problémy s malou vodivostí, způsobenými hlavně sekundární fází  $\text{CuO}$ , částečně vytvořenou ve struktuře při přípravě vrstvy [2]. Oxid měďný i oxid měďnatý patří k materiálům využívaných v celooxidových solárních panelech, v těchto aplikacích je často  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopován sodíkem [4].

## 1.7 Dopování $\text{Cu}_2\text{O}$ dusíkem

Samotný  $\text{Cu}_2\text{O}$  se chová jako polovodič typu p hlavně díky vakancím atomů mědi. Množství volných nosičů náboje je možné zvýšit dopováním materiálu jinými prvky, jak už bylo zmíněno dříve. Atomy dusíku nahradí část atomů kyslíku v krystalické struktuře, což za každý nahrazený atom vytvoří ve vrstvě novou elektronovou díru, protože dusíky obsahují o jeden valenční elektron méně než kyslíky. Takto vytvořený materiál má oproti samotnému  $\text{Cu}_2\text{O}$  lepší vodivost, která se zvyšujícím se množstvím dusíku při přípravě roste, zavedení dusíku však také zhoršuje optickou propustnost, hlavně při použití konvenčních metod magnetronového naprašování [1].

Vlastnosti vytvořené vrstvy mohou výrazně záviset na typu vytvořených defektů zabudovaných do struktury dopováním, kromě substitucí hrají důležitou roli i intersticiální atomy dusíku [8]. Bylo zjištěno, že při výrobě vrstev pomocí HiPIMS magnetronového naprašování se již optická propustnost se zvyšujícím se obsahem dusíku příliš nemění a přesahuje 30 %, rezistivita s dopováním klesá a dosahuje minima pro poměr průtoku dusíku ku součtu průtoků dusíku a argonu v atmosféře kolem 14 %, řádově s hodnotami jednotek  $\Omega\text{cm}$  [1]. Jiné práce také významné změny absorpce s množstvím dusíku nezaznamenaly [8, 9], což znamená zlepšení elektrických vlastností dopováním bez významného zhoršení optické propustnosti.

Dopování dusíkem je tedy velmi účinné pro ovládání elektrických vlastností vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$ . S dopováním se zvyšuje koncentrace elektronových děr, kterou je možné zvýšit i o dva [1, 8] nebo tři [9] řády oproti čistému  $\text{Cu}_2\text{O}$ , zároveň ale dochází ke snížení pohyblivosti volných nosičů náboje. Ta se s dopováním snižuje kvůli vytváření defektů v krystalické struktuře základního oxidu mědi, pohybuje se pro

tyto vrstvy v řádech menších desítek až jednotek  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [8, 9]. Celková rezistivita materiálu přesto s dopováním výrazně klesá [9].

Různé práce také teoreticky předpověděly a naměřily zvětšení optického zakázaného pásu  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopováním dusíkem [8, 9], zakázané pásy odvozené Taucovým plotem se například pro zkoumané vzorky v [9] pohybovaly spíše na horní hranici zmíněného standardního rozmezí  $\text{Cu}_2\text{O}$ , kolem 2,53 eV. Je zde však důležité zmínit, že různé práce z nedávné doby zkoumající tenké vrstvy na bázi  $\text{Cu}_2\text{O}$  dospěly k velmi rozdílným výsledkům měření šířky zakázaného pásu a jejich zdůvodněním [9], šířka zakázaného pásu je tedy jedním z nejméně debatovaných parametrů.

Oxid měďný dopovaný dusíkem je dnes velmi atraktivním materiálem pro potenciální použití hlavně ve fotovoltaické technice [9]. Je možné ho ve formě heterogenního PN přechodu zkombinovat s n-typovými polovodiči, například  $\text{ZnO}$ , což by při dostatečné efektivitě (která se zatím pohybuje maximálně kolem 8 %) znamenalo možnost výroby solárních panelů z levných, běžně dostupných a netoxických materiálů [9], která ukazuje důležitost směřování výzkumu na tyto materiály.

## 2. Cíle práce

1. Prozkoumat a popsat současný stav problematiky v oblasti p-typových transparentních vodivých oxidů na bázi  $\text{Cu}_2\text{O}$  se zaměřením na ty dopované dusíkem.
2. Provést měření tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopovaných dusíkem například pomocí elipsometrie, Ramanovo spektroskopie či fotoluminiscence.
3. Vyhodnotit naměřená data a nalézt případné korelace s podmínkami přípravy tenkých vrstev.



## 3. Použité experimentální metody

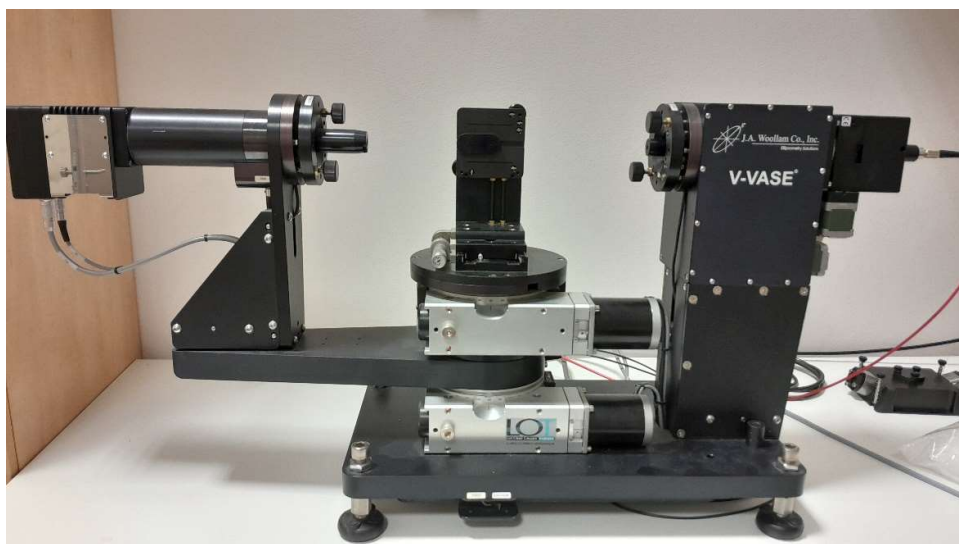
### 3.1 Elipsometrie

Elipsometrie je metoda umožňující určovat optické vlastnosti materiálu a vlastnosti s nimi související. Od vzorku vrstvy je odraženo polarizované monochromatické světlo, které je následně zachyceno a změna polarizace po odrazu je zaznamenána. Toto měření je provedeno pro řadu energií světla a několik úhlů odrazu, výsledkem experimentu je sada naměřených hodnot, definujících, jak se odrazem změnila amplituda a úhel sklonu polarizace pro každou jednotlivou energii a úhel. Tyto změny (definované pomocí veličin  $\Delta$  a  $\phi$ ) je možné definovat jako poměr Fresnelových koeficientů  $r$  odrazu p-složky (v rovině dopadu světla) a s-složky (v rovině kolmé na rovinu dopadu) světla následovně [5]:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\phi) \cdot e^{i\Delta}$$

Fresnelovy koeficienty je možné pro jednoduchou vrstvu vyjádřit pomocí komplexního indexu lomu (reálná část je index lomu, imaginární extinkční koeficient) a úhlu odrazu, inverzí Fresnelových rovnic lze tedy teoreticky z naměřených veličin  $\Delta$  a  $\phi$  optické konstanty určit. V praxi se používá výpočet optických konstant pomocí různých disperzních vztahů, definujících chování materiálu v závislosti na odrazu světla. Veličiny charakterizující změnu amplitudy a úhlu vlnění  $\Delta$  a  $\phi$  je možné vyjádřit v závislosti na mnoha materiálových parametrech (například tloušťka vrstvy, index lomu, extinkční koeficient, šířka zakázaného pásu, konkrétní disperzní model materiálu a jeho parametry), které je cílem změřit [5].

Po měření je v elipsometrickém softwaru vytvořen přibližný model vrstvy vzorku a v závislosti na něm jsou vypočítány teoretické hodnoty veličin  $\Delta$  a  $\phi$ , následně jsou porovnávána naměřená a spočítaná data. Model je fitován pro dosažení co nejmenší chyby mezi experimentem a předpovězenými hodnotami, nalezené minimum chybové funkce mezi těmito daty dá nejlepší odhad materiálových vlastností [10].



Obrázek 1: Elipsometr použit pro měření vzorků. Měřená vrstva je umístěna na střední část elipsometru, zprava je vysláno monochromatické polarizované světlo, jehož změna je zaznamenána v detektoru vlevo po odrazu od vrstvy.

### 3.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je schopna měřit interakce různých vlnových délek světla s vazbami materiálu. Vazby mezi atomy jsou schopny kmitání a vibrací, úhlové frekvence jsou pro daný materiál charakteristické. Energie fotonu vyslaného světla se může ve vazbách absorbovat a změnit dipólový moment a kmitání, což ovlivní celý elektronový oblak. Při Ramanově spektroskopii je na materiál vyslán energetický foton (viditelný-UV), ten se od vazeb může odrazit s původní energií (takové jsou odfiltrovány), nebo s energií sniženu či zvýšenu o charakteristickou energii vazby. Intenzita odraženého světla pro vlnové délky v měřeném rozsahu je následně zaznamenána, a výsledkem měření je graf závislosti této intenzity [5]. Tento graf obsahuje pro většinu vlnových délek jen malé množství zaznamenané intenzity rovné okolnímu šumu, v některých konkrétních hodnotách se vyskytnou píky signalizující interakci materiálu se světlem. Porovnáním naměřených píků a tvaru závislosti s dříve naměřenými daty konkrétních čistých materiálů v různých databázích a publikacích je možné určit složení a typ vazeb zkoumaného vzorku, případně podobnost jiným dříve zkoumaným materiálům a strukturám. Výsledek samotného měření je standardně zaznamenán jako závislost intenzity na Ramanově posuvu neboli převrácené hodnotě vlnové délky světla. Vlnovou délku interagujícího světla  $\lambda$  je možné přepočítat na jeho energii  $E$  pomocí Planckovy konstanty  $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  a rychlosti světla  $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , pomocí známého vztahu  $E = \frac{hc}{\lambda}$  [1].



Obrázek 2: Vnitřní část Ramanova spektrometru použitého k měření vzorků. Měřená vrstva je umístěna na sklíčko pod mikroskop, shora je vysílán signál laseru zaznamenávan detektorem umístěným také nad vzorkem.

### 3.3 Konkrétní podmínky mého měření

Měření elipsometrie proběhlo na přístroji VASE Ellipsometer J. A. Woollam. Měření bylo provedeno pro tři úhly odrazu paprsku světla, 55°, 60° a 65°, pro rozsah světla od 0,496 eV do 4,096 eV s krokem 0,05 eV. Pro analýzu naměřených dat byl následně použit software WVASE [10].

Měření Ramanovy spektroskopie bylo provedeno na přístroji LabRAM Odyssey HR Evolution Raman Spectrometer od společnosti Horiba Scientific. Měření intenzity proběhlo v rozsahu od 100  $\text{cm}^{-1}$  do 2500  $\text{cm}^{-1}$  s akvizičním časem 180 s a trojnásobnou akumulací pro vyloučení anomálií. Byl použit detektor Synapse snímající signál přes mikroskop se stonásobným zvětšením měřené vrstvy, pro generování světla laser s vlnovou délkou 532 nm, omezený filtrem propouštějícím 10 % záření. Dlouhý akviziční čas v kombinaci s filtrem byl použit z důvodu propalování tenké vrstvy při použití 100% intenzity, které bylo zjištěno naměřením pouze šumu pro použité vzorky a ověřeno optickým mikroskopem.

Obě měření proběhla v laboratořích katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

### 3.4 Magnetronové naprašování

Vzorky tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopovaných dusíkem byly připraveny pomocí HiPIMS reaktivního magnetronového naprašování v laboratoři katedry fyziky Západočeské univerzity v Plzni. Během magnetronového naprašování jsou vyraženy atomy substrátu pomocí urychlování iontů argonu z atmosféry komory, v níž je umístěn magnetron. Vyražené atomy následně putují komorou do dosažení rostoucí vrstvy, kde se usadí, navážou a způsobí postupnou tvorbu tenké vrstvy [7]. V HiPIMS (high power impulse magnetron sputtering) variantě procesu nejsou atomy vyraženy kontinuálním výkonem, ale rychlými vysoce energetickými pulsy s nízkou střídou, což má za následek vyšší ionizaci vyražených atomů. Díky tomu je možné lépe řídit proces depozice a ovládat vlastnosti výsledné vrstvy [11]. Zavedením reaktivního plynu do komory k pracovnímu plynu je dosaženo reakcí na povrchu tvořícího se vzorku a dochází k tvorbě sloučeninové vrstvy místo jednoatomové struktury.

Zavedením více reaktivních plynů dochází k tvorbě vrstvy skládající se z atomů substrátu společně se všemi zavedenými plyny, skutečný výsledný poměr atomů plynů ve vrstvě závisí na reaktivitě plynů oproti sobě, jejich parciálnímu tlaku v komoře magnetronu i dalších podmínkách přípravy [12].



Obrázek 3: Měřené vzorky  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopované dusíkem. V horní řadě jsou umístěny vzorky připravené při pokojové teplotě, ve spodní řadě vzorky připraveny při teplotě  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , směrem doprava se zvyšuje množství dusíku při přípravě.

### 3.5 Parametry přípravy vzorků

Pro praktickou část této práce bylo magnetronovým naprašováním vyrobeno osm vzorků tenkých vrstev Cu<sub>2</sub>O dopovaných dusíkem. Jednotlivé vzorky byly vytvořeny s různým množstvím dusíku v atmosféře a při dvou různých teplotách. Tabulka 1 zobrazuje rozdíly v parametrech výroby vrstev, množství dusíku v komoře je určeno jako poměr průtoku par dusíku ku součtu průtoků dusíku a argonu, tvořícího pracovní atmosféru magnetronu:  $f = \frac{\varphi_{N_2}}{\varphi_{N_2} + \varphi_{Ar}}$

Vzorek	$T [^{\circ}C]$	$p_{O_2} [Pa]$	$Q_{O_2} [sccm]$	$Q_{Ar} [sccm]$	$Q_{N_2} [sccm]$	$p_{Ar+O_2} [Pa]$	$f [\%]$
<b>210</b>	RT	0,275	24,0	30,0	0,0	0,500	<b>0</b>
<b>212</b>	RT	0,275	23,0	30,0	1,0	0,510	<b>3,2</b>
<b>214</b>	RT	0,275	29,2	30,0	5,0	0,500	<b>14,3</b>
<b>220</b>	RT	0,275	64,4	5,6	50,0	0,503	<b>90</b>
<b>234</b>	300	0,340	29,4	30,3	0,0	0,500	<b>0</b>
<b>235</b>	300	0,340	29,8	30,0	1,0	0,502	<b>3,2</b>
<b>237</b>	300	0,340	36,6	30,0	5,0	0,500	<b>14,3</b>
<b>243</b>	300	0,340	84,0	5,6	50,0	0,496	<b>90</b>

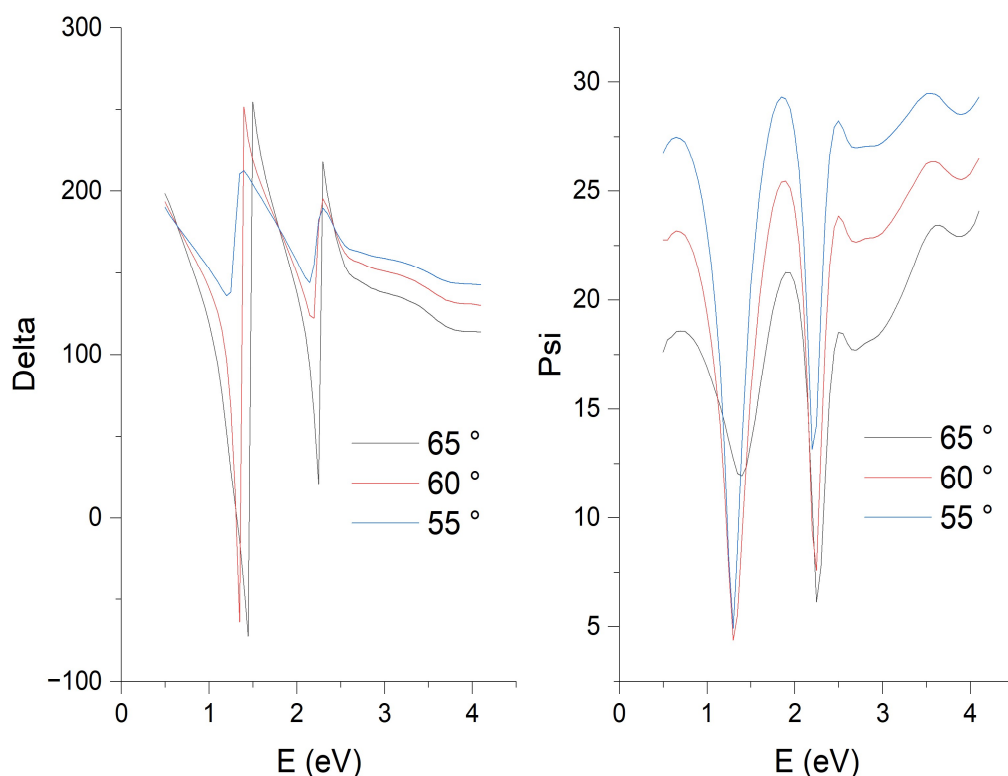
Tabulka 1: Porovnání parametrů přípravy vzorků zkoumaných vrstev.  $T$  je teplota přípravy, kde RT = room temperature,  $p_x$  je tlak plynu X v komoře magnetronu,  $Q_x$  je průtok plynu X komorou,  $f$  poměr průtoků dusíku ku součtu dusíku a argonu.

Naprašování probíhalo pro všechny vzorky při průměrném výkonu **500 W**. Parametry pulsů byly  $T_{on} = 100 \mu s$  (doba sepnutí),  $T_{off} = 15608 \mu s$  (doba vypnutí). Vrstvy byly v magnetronu deponovány na skleněný základ (destičku), na němž následně probíhalo měření vlastností. Příprava vzorků byla provedena Ing. Janem Kolorosem.

## 4. Výsledky práce

### 4.1 Analýza elipsometrického měření

Výsledkem měření vrstvy elipsometrem je závislost veličin  $\Delta$  a  $\phi$  (změny amplitudy a úhlu polarizace) na energii v definovaném rozsahu, pro tři různé použité úhly odrazu, 55°, 60°, 65°. Pro vrstvu je vytvořen teoretický model, jehož parametry jsou fitovány pro dosažení nejlepší podobnosti experimentálním datům.



Graf 1: Příklad závislosti veličin  $\Delta$  a  $\phi$  na energii odraženého světla pro tři různé úhly odrazu, surová data naměřené elipsometrem pro vzorek s nulovým obsahem dusíku vyrobený při pokojové teplotě, ostatní vzorky mají podobný průběh.

### 4.2 Použité modely zkoumaných vrstev

Pro analýzu naměřených elipsometrických dat byl vytvořen teoretický model zkoumané tenké vrstvy. Tento model definuje reakci materiálu na dopadající světlo a způsobené rozkmitání krystalické mřížky, je složen z vrstev definujících konkrétní typy oscilací struktury s řadou parametrů. Model použitý pro měřené vzorky se

skládá ze skleněného podkladu, na němž jsou vrstvy deponovány, generalizovaného oscilátoru a hrubosti vrstvy na vnějším povrchu TCO (při uvažování hrubosti vrstvy mezi TCO a sklem pro ni byla zjištěna nulová tloušťka, je tedy zanedbatelně malá a není ji potřeba uvažovat). Generalizovaný oscilátor určuje samotný typ reakce materiálu, je definován jako kombinace Cody Lorentzova oscilátoru, který je vhodný pro popis reakce materiálů se zakázaným pásem, a ze 2 jednodušších Lorentzových oscilátorů, které dobře definují chování vodivých kovových materiálů. Hrubost vrstvy má pak definované vlastnosti jako vrstva složená z 50 % z obou okolních vrstev (na povrchu z 50 % z nejvyšší vrstvy a z 50 % ze vzduchu) [10]. Tato soustava dohromady předpovídá teoretické hodnoty veličin  $\Delta$  a  $\phi$ .

Využitím většího množství oscilátorů v modelu je možné dosáhnout přesnějších výsledků, jedním z cílů analýzy naměřených dat je nalezení vhodného kompromisu mezi složitostí a přesností [5]. Nejmenších hodnot chybové funkce bylo dosahováno s použitím zmíněných 3 oscilátorů, složitější model výpočet zlepšoval jen zanedbatelně. Parametry modelu byly fitovány do dosažení nejlepší shody s naměřenými daty, výsledkem analýzy je závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na energii a sada materiálových parametrů jako je tloušťka vrstvy, hrubost povrchu, šířka zakázaného pásu a další parametry použitých oscilátorů.

### 4.3 Měření šířky zakázaného pásu

Šířka zakázaného pásu je jedním z nejdůležitějších materiálových parametrů, je možné ji měřit různými způsoby. Elektrickými měřeními je možné změřit pouze nepřímý zakázaný pás, opticky je možné změřit přímý i nepřímý [5]. Jak již bylo zmíněno, v dopovaných materiálech se v elektronové struktuře vytváří nové hladiny energie poblíž hranic zakázaného pásu odpovídající p-dopantům a n-dopantům, defekty krystalické mřížky mohou vytvořit další hladiny energie v zakázaném pásu i mimo něj [5]. Dopování materiálu tak může „rozmazat“ hranice zakázaného pásu [13] a různé měřicí techniky mohou produkovat odlišné hodnoty. Pro naměřené hodnoty je tedy důležité vždy specifikovat, jakou metodou byly vyprodukovány.

V elipsometrii patří k fitovaným parametrům hodnoty energie  $E_g$  a  $E_t$ . Energie  $E_g$  zde znamená šířku užší části zakázaného pásu mezi přítomnými energiemi vzniklými dopováním neboli rozdíl nejnižší energie n-dopantu a nejvyšší hladiny energie p-

dopantu. Součet  $E_g + E_t$  je pak šířka celého zakázaného pásu bez uvažování hladin přidaných dopováním [10]. Tato hodnota je dále popisována jako přímý optický zakázaný pás a je hodnotou analyzovanou v této práci.

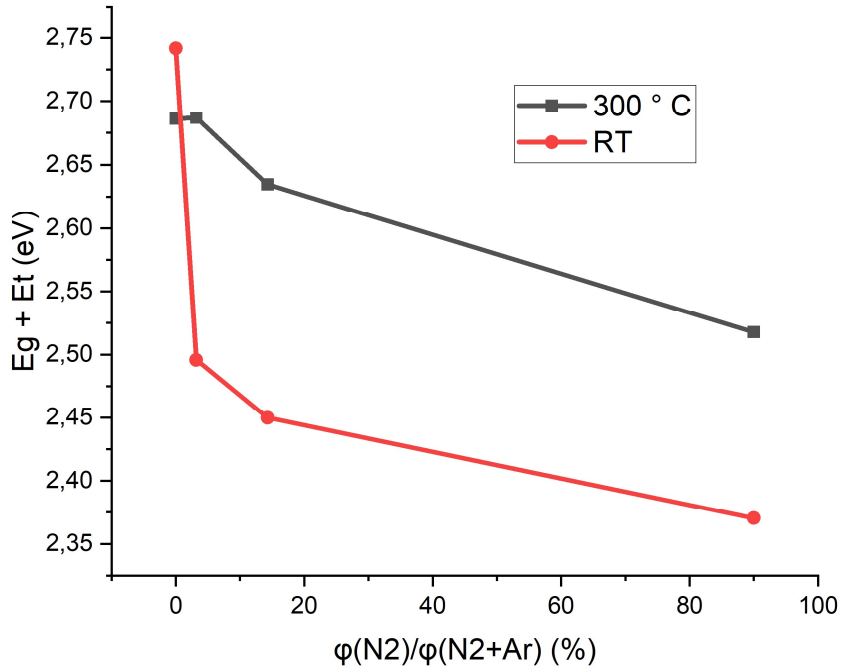
#### 4.4 Parametry zjištěné z elipsometrie

Pro porovnání vlastností jednotlivých vrstev v závislosti na obsahu dusíku v atmosféře při přípravě a depoziční teplotě byly vybrány některé z nejdůležitějších zjištěných materiálových parametrů, konkrétně šířka zakázaného pásu vrstvy, následně index lomu a extinkční koeficient zjištěný pro vlnovou délku 550 nm. Hrubost vrstev vyšla pro všechny vrstvy pod 9 nm (šířky celých vrstev se pohybovaly od 190 do 250 nm), což značí vysokou rovnoměrnost pokrytí povrchu.

Graf 2 zobrazuje vypočítanou závislost energie zakázaného pásu v eV na teplotě přípravy a poměru průtoku dusíku ku součtu dusíku a argonu v atmosféře magnetronu. Energie zakázaného pásu čistého  $\text{Cu}_2\text{O}$  vyšla pro vzorek připravený při pokojové teplotě 2,74 eV, při teplotě 300 ° C 2,69 eV. Obě tyto hodnoty jsou v porovnání s běžnou použitou literaturou zkoumající  $\text{Cu}_2\text{O}$  vyšší, předpokládané hodnoty byly 2,1-2,6 eV [1, 4], případně ještě nižší, 1,9-2,2 eV [2]. Naměřená data se blíží trochu lépe vyšším hodnotám literatury zkoumající přímo vrstvy oxidu měďného dopovaného dusíkem, 2,53 eV [9], zmíněná práce však tuto stejnou hodnotu jen s malými odchylkami spočítala z Taucova plotu pro všechny tamější množství dopovaného dusíku, zde se s obsahem dusíku zakázaný pás výrazněji měnil.

Rozdíl v hodnotách čistého  $\text{Cu}_2\text{O}$  mohl být částečně způsoben odlišnou vnitřní strukturou způsobenou různými parametry přípravy, například průtokem kyslíku, výkonem a střídou nebo celkovými použitými parciálními tlaky složek při reaktivním magnetronovém napařování, případně rozdílnou technikou výroby jiných prací (napařování, CVD, konvenční napařování, HiPIMS...). Velký rozdíl byl také pravděpodobně v konkrétní měřené veličině, zde naměřené hodnoty odpovídají optickému přímému zakázanému pásu  $E_g + E_t$ , v literatuře jsou většinou uvedeny hodnoty bez specifikace metody měření, nejspíše získané jako optický zakázaný pás Taucova plotu, u něhož je očekávaným výsledkem hodnota mezi  $E_g$  a  $E_g + E_t$ , tudíž menší než zde zkoumaná.





Graf 2: Vypočítaná závislost energie zakázaného pásu na průtoku dusíku při přípravě pro vrstvy vytvořené při pokojové teplotě (RT) a při teplotě 300 ° C.

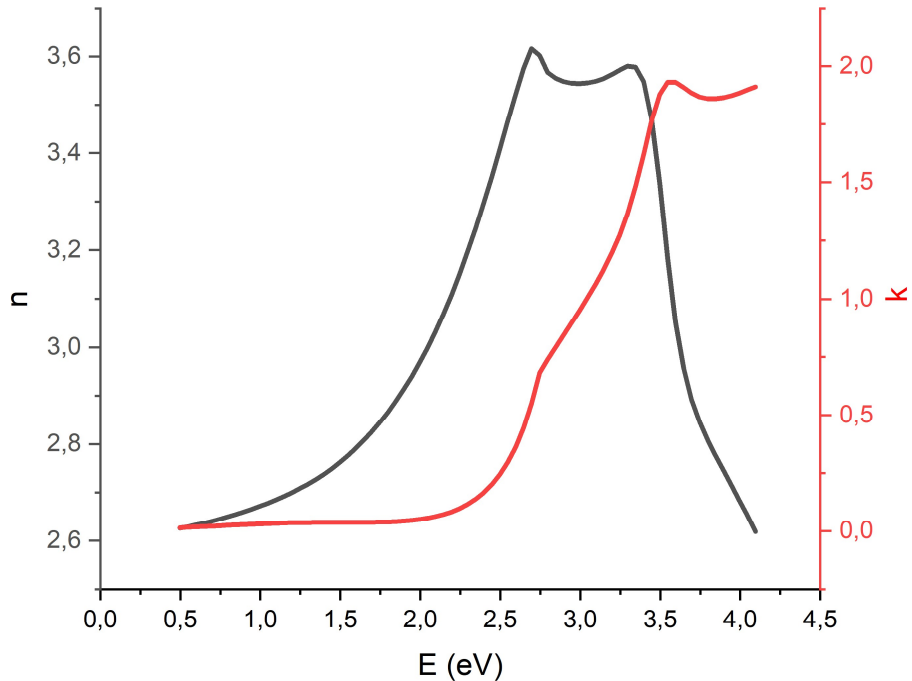
Se zvyšujícím se obsahem dusíku při přípravě se energie zakázaného pásu postupně snižovala, je patrný monotónně klesající trend pro vzorky vyrobené při pokojové teplotě i při teplotě 300 ° C. Zároveň pro všechny vzorky obsahující dusík byla energie zakázaného pásu při zvýšené teplotě přípravy výrazně vyšší, rozdíly byly se zvyšujícím se obsahem dusíku postupně 0,19 eV, 0,19 eV a 0,15 eV. Naměřené hodnoty zakázaných pásů dopovaných vzorků přibližně odpovídají dříve zaznamenaným datům v [9].

Tyto rozdíly mohly být způsobeny lepší kvalitou krystalů připravených při vyšší teplotě, případně různými typy pnutí vznikajících v materiálu při ochlazení po výrobě. Při vyšší teplotě krystalizace zároveň může růst poměr malého množství vznikající fáze CuO nebo Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> v základním rostoucím krystalu Cu<sub>2</sub>O [1], což může způsobit vznik nových defektů a poruch mřížky, které dokážou materiálové parametry výrazně ovlivňovat (v měřených vrstvách však pomocí Ramanovy spektroskopie nebyly sekundární fáze u většiny vrstev zjištěny, viz dále). Je možné i uplatnění Burstein-Mossova efektu, podle něhož se zakázaný pás silně dopovaných materiálů jeví větší, než skutečně je, kvůli úplnému zaplnění nižších

hladin vodivostního pásu dopovanými elektrony, případně ekvivalentně kvůli úplnému uvolnění vyšších hladin valenčního pásu dopovanými elektronovými dírami [5].

V rámci jiné bakalářské práce na katedře fyziky (autor Lukáš Lucák), pod vedením doc. Ing. Tomáše Kozáka, Ph.D. byly provedeny měření elektrických vlastností vzorků TCO totožných s těmi porovnávanými v této práci. V uvedené práci byl zjištěn rozdíl v mobilitě volných nosičů náboje a v jejich koncentraci mezi teplotami přípravy. Pro všechny vzorky byla mobilita vzorků vyrobených při zvýšené teplotě přibližně o jeden až tři řády větší, koncentrace volných nosičů byla pro vyšší teplotu menší. To ověřuje předpoklad o lepší krystalinitě vzorků vyrobených při vyšší teplotě.

Naměřený průběh indexu lomu a extinkčního koeficientu v závislosti na energii je zobrazen v grafu 3, zde opět pro vzorek s nulovým obsahem dusíku připravený při pokojové teplotě, všechny vzorky mají podobný průběh. Z dat je vidět typický průběh vypočítaných veličin způsobený použitým Cody-Lorentzovým oscilátorem [10]: extinkční koeficient je velmi blízký nule pro malé energie s pomalým exponenciálním růstem od dosažení energie nepřímého zakázaného pásu (díky dopování je nenulový na celém měřeném spektru), kolem energie přímého zakázaného pásu (zlom křivek v grafu) se začíná rychle zvyšovat, se světlem o takovéto energii je materiál již schopný účinně interagovat, v tomto místě zároveň index lomu běžně nabývá svého lokálního maxima [5]. Index lomu má pro všechny vrstvy přibližně stejný rostoucí charakter při nízkých hodnotách energie interagujícího světla, pro viditelné světlo se pohybuje přibližně od 2,8 do 3,6. Pro vysoké hodnoty energie monotónně klesá až do konce měřicí oblasti. Maxima indexů lomu je pro všechny vzorky dosaženo mezi 2,6 až 3 eV.



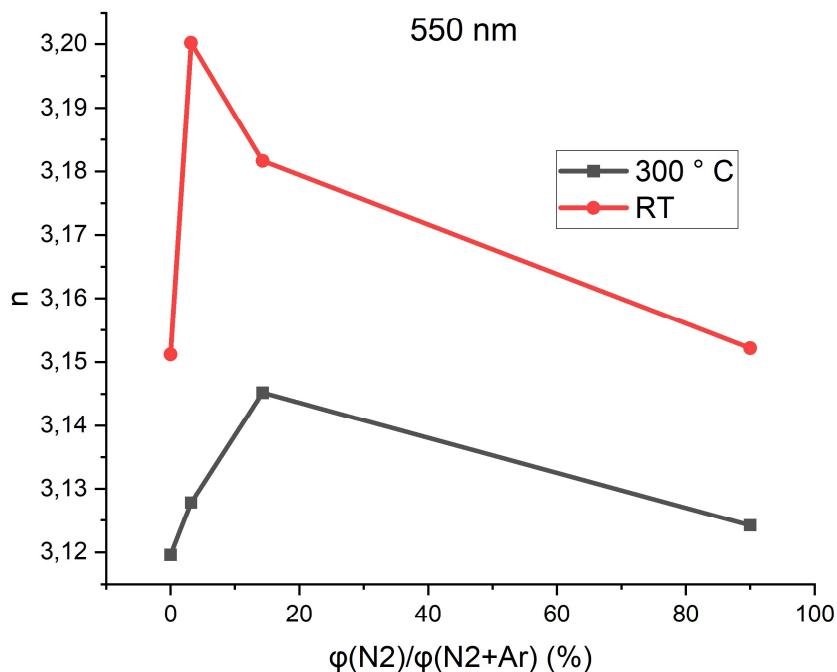
Graf 3: Příklad závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu na energii odraženého světla, vypočítaná data pro vzorek s nulovým obsahem dusíku připravený při pokojové teplotě, ostatní vzorky mají podobný průběh.

Konkrétní porovnání optických konstant pro odražené světlo o vlnové délce 550 nm je zachyceno v grafech 4 a 5. Vlnová délka 550 nm byla vybrána pro analýzu z důvodu největší citlivosti lidského oka na světlo o této vlnové délce. Index lomu zobrazený v grafu 4 byl pro všechny obsahy dusíku přibližně o 1-2 % větší pro vrstvy vyrobené při pokojové teplotě oproti vrstvám připraveným při 300 °C.

Rozdíly mezi vzorky se stejným obsahem dusíku vyrobenými při různých teplotách byly pravděpodobně způsobeny kvalitnější strukturou vrstvy krystalizující při vyšší teplotě, v níž se vlnění pohybuje snáze, proto menší index lomu. Podobně jako rozdíly v energii zakázaného pásu mohlo index lomu ovlivnit různé materiálové pnutí, případně některé sekundární vznikající fáze s odlišnou strukturou.

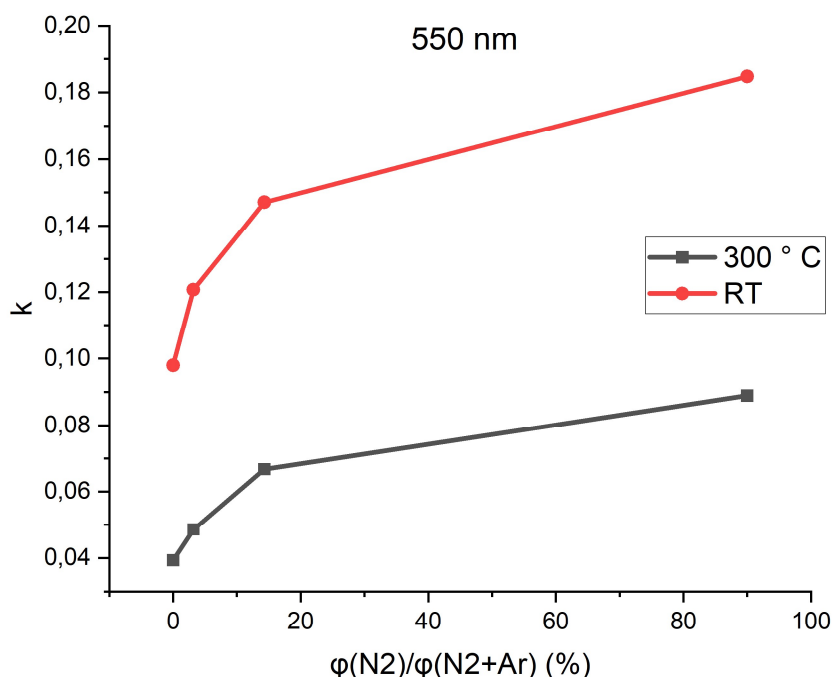
S rostoucím průtokem dusíku se index lomu vyvíjel pro obě teploty podobně, nejdříve se hodnota zvyšovala, po dosažení maxima ve 3,2 % pro pokojovou teplotu a ve 14,3 % pro zvýšenou teplotu dále klesal, k přesnému určení maxima této závislosti by však bylo potřeba naměřit mnohonásobně větší množství vzorků.

Všechny naměřené hodnoty se od sebe výrazně nelišily, pohybovaly se v rozmezí indexů lomu 3,12-3,20.



Graf 4: Vypočítaná závislost indexu lomu vrstev pro světlo o vlnové délce 550 nm na průtoku dusíku v atmosféře při přípravě pro vzorky vyrobené při pokojové teplotě (RT) a při 300 ° C.

Porovnání extinkčních koeficientů v závislosti na obsahu dusíku je pro vlnovou délku 550 nm zobrazeno v grafu 5. Všechny naměřené hodnoty jsou blízké nule a se zvyšujícím se obsahem dusíku rostoucí. Malé hodnoty jsou způsobeny analyzovanou vlnovou délkou 550 nm, která po přepočtu na energii světla odpovídá 2,256 eV. Protože je tato energie menší, než zjištěná energie zakázaného pásu všech měřených vzorků (viz graf 2), je pro světlo materiál téměř průhledný (nenulové hodnoty značí alespoň přesažení energie nepřímého zakázaného pásu). Rostoucí charakter v závislosti na zvyšujícím se obsahu dusíku značí větší absorpci světla v materiálu, což odpovídá předpokladu o zhoršování optické propustnosti dopováním. Extinkční koeficienty vzorků připravených při pokojové teplotě byly všechny vyšší než pro vzorky vyrobené za teploty 300 ° C. To je opět pravděpodobně způsobeno primárně horší kvalitou vzniklých krystalů při nižší teplotě, které absorbují více procházejícího světla.



Graf 5: Vypočítaná závislost extinkčního koeficientu vrstev pro světlo o vlnové délce 550 nm na průtoku dusíku v atmosféře při přípravě pro vzorky vyrobené při pokojové teplotě (RT) a při 300 ° C.

## 4.5 Nevýhody elipsometrického modelu

Elipsometrie je velmi silná metoda určování optických vlastností materiálu a umožňuje zjistit o vrstvě velké množství informací, má však kromě výhod i nevýhody. Fitování modelu sledované vrstvy přináší možnost vytvořit jednoduchý model s menším množstvím parametrů, který bude méně přesný, zároveň je možné vytvořit složitý, přesnější model s větším množstvím fitovaných parametrů, je důležité najít dobrý kompromis mezi složitostí a přesností modelu [5]. Dalším problémem je hledání nejlepšího modelu, jelikož fitování může odhalit množství lokálních minim chybové funkce mezi experimentem a modelem. V praxi to může znamenat existenci více různých sad parametrů modelu, pro něž vychází podobná celková přesnost, které se ale některými vypočítanými parametry mohou lišit. Ač tyto rozdíly většinou nejsou příliš významné (většinou maximálně v řádech procent), mohou ovlivnit výsledné nalezené trendy hledaných veličin v závislosti na parametrech přípravy vzorků (v tomto měření například šířku zakázaného pásu)

[10]. Těmto problémům lze předejít použitím dalších měřících metod mimo elipsometrii, které přesněji určí některé z hledaných parametrů, v takovém případě je možné nalézt přesnější výsledný fit na základě těchto hodnot.

## 4.6 Výsledky Ramanovy spektroskopie

Naměřené hodnoty zaznamenaného spektra jsou pro vzorky měřené při pokojové teplotě uvedeny v grafu 6 červenou barvou, pro zvýšenou teplotu černě. Měření bylo provedeno v rozsahu  $100\text{ cm}^{-1}$  až  $2500\text{ cm}^{-1}$ , toto spektrum bylo následně oříznuto na analyzovanou část  $100\text{ cm}^{-1}$  až  $750\text{ cm}^{-1}$  pro vzorky obou měřených sérií (připravené při pokojové teplotě a při teplotě  $300\text{ ° C}$ ). Tato oblast byla zvolena z důvodu absence významných píků ve vyšších hodnotách Ramanova posuvu.

Ramanova spektra všech naměřených vzorků jsou podobná a odpovídají spektru  $\text{Cu}_2\text{O}$  [14], z něhož by se většinou měly vrstvy skládat.  $\text{Cu}_2\text{O}$  je materiál standardně krystalizující v kubické plošně středěné mřížce atomů mědi, atomy kyslíku jsou umístěny v podmřížce prostorově středěné kubické struktury [15]. Pro vzorky měřené v této práci je zároveň část atomů kyslíku nahrazena atomy dusíku, čímž je struktura mírně deformována, množství dopantů je však zanedbatelné pro výrazné projevení v Ramanově spektru. Naměřená spektra vykazují nevýrazný profil s jen malými píky, což je způsobeno neschopností Ramanovy spektroskopie měřit kovové materiály jako měď [5, 16].

Přítomnost kyslíku tuto nevýhodu částečně neutralizuje, spektra obsahují hlavní píky v  $138\text{-}142$  a  $205\text{-}209\text{ cm}^{-1}$ , které se s množstvím dusíku příliš neměnily (pro vzorky připravené při pokojové teplotě s 3,2 % a 90 % dusíku byly trochu méně výrazné). Oba tyto píky jsou pro  $\text{Cu}_2\text{O}$  typické, dříve byly naměřeny v [14]. Mírný rozdíl nastal pro tyto píky mezi vzorky připravenými při různých teplotách, maximum nastalo pro vzorky vyrobené při  $300\text{ ° C}$  později než u vzorků z pokojové teploty, největší rozdíl se objevil u vzorku s 14,3 % dusíku, pro pokojovou teplotu byly píky v  $138,5\text{ cm}^{-1}$  a  $205\text{ cm}^{-1}$ , pro vzorek připravený při teplotě  $300\text{ ° C}$  v  $142\text{ cm}^{-1}$  a  $209\text{ cm}^{-1}$ . Rozdíly nejsou příliš výrazné u ostatních vzorků, mohly být způsobeny různou krystalizací vrstev při různých teplotách, různá místa měření vzorku také mohla obsahovat trochu odlišnou a rozdílně orientovanou vnitřní strukturu. Píky jsou také ve svých maximech dostatečně široké a změna mohla být způsobena částečně i teplotou místnosti při měření, šířkou části spektra vysílaného na vzorek laserem nebo nepřesnostmi snímačů spektroskopu. Při měření Ramanovy

spektroskopie při vyšších teplotách v jiných pracích, např. 150 ° C [16], se píky posouvaly do vyšších hodnot (150 a 217  $\text{cm}^{-1}$ ), což nejspíše odpovídá celkové teplotní expanzi materiálu a větší energii a rozkmitání vazeb.

Nízký a široký pík stabilně se objevující u všech vzorků byl nalezen kolem 404  $\text{cm}^{-1}$ , všechny vzorky také obsahovaly soustavu tří píků vyskytujících se v 494  $\text{cm}^{-1}$ , 530  $\text{cm}^{-1}$  a 605  $\text{cm}^{-1}$ . Všechny tři tyto píky se s rostoucím obsahem dusíku mírně zmenšovaly, pro pokojovou teplotu byly lehce užší s menším množstvím šumu okolo. Tyto tři píky také odpovídají spektru  $\text{Cu}_2\text{O}$  [14]. Jeden ze vzorků (nulový obsah dusíku připravený při teplotě 300 ° C) měl třetí pík anomálně posunutý do 613  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrum  $\text{CuO}$  obsahuje pík v 616  $\text{cm}^{-1}$  [17], je tedy možné, že tento pík odpovídá spíše fázi  $\text{CuO}$ , která krystalizuje v materiálu více při zvýšené teplotě [1].

Dva výrazné píky se objevily pouze u jednoho vzorku (s nulovým obsahem dusíku při zvýšené teplotě) v 283  $\text{cm}^{-1}$  a 331  $\text{cm}^{-1}$ , náznak prvního z těchto píků se vyskytoval u všech vzorků připravených při zvýšené teplotě. Tyto píky odpovídají spektru  $\text{CuO}$  [17], což dále podporuje předpoklad krystalizace části vrstvy v této sekundární fázi při vyšší teplotě.

Přítomnost fáze  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , která je často analyzována společně s  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$  [1, 12], a může se sekundárně tvořit při přípravě tenkých vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  pomocí reaktivního magnetronového naprašování v malém množství podobně jako  $\text{CuO}$  [1], v této práci nebyla zaznamenána.

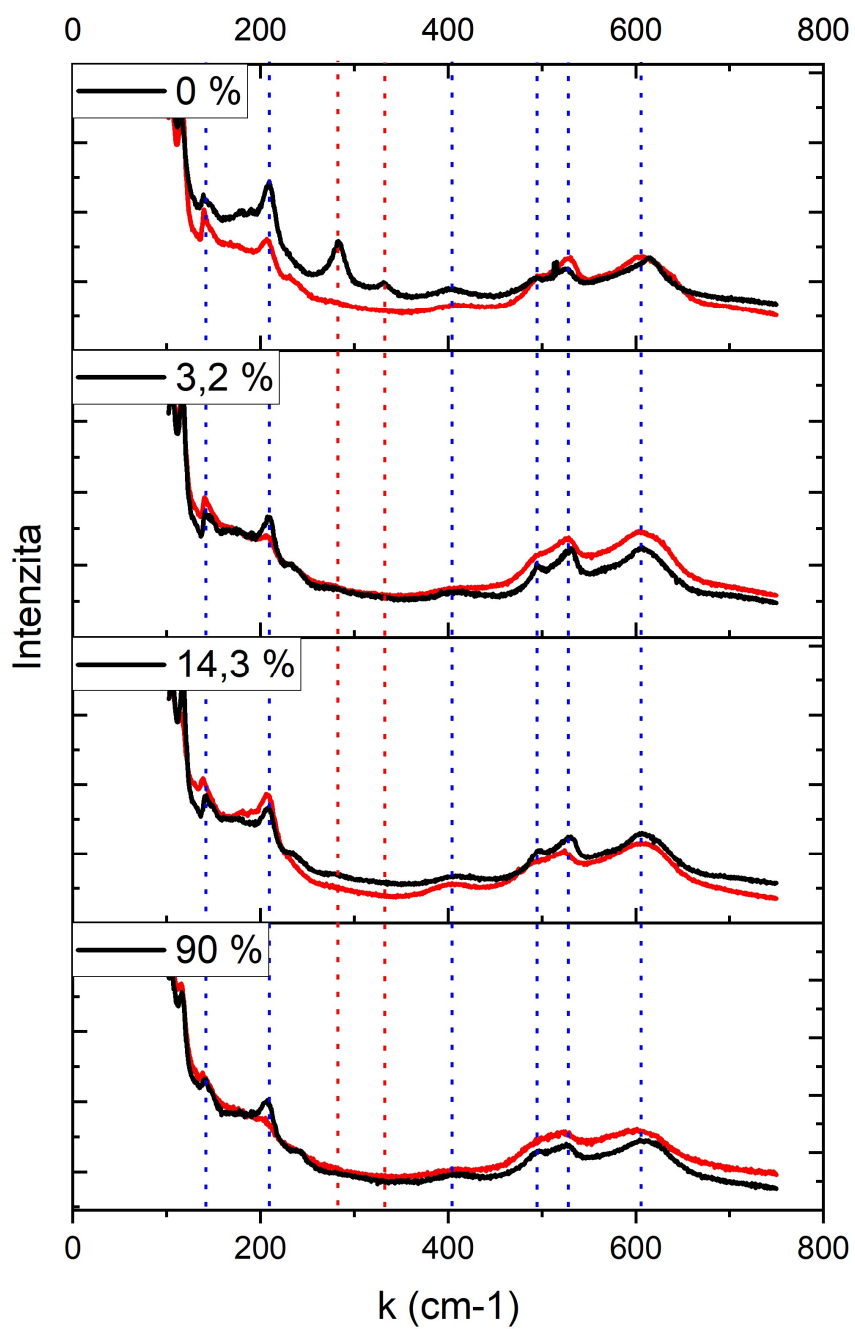
Jediný pík vyskytující se ve vysokých hodnotách Ramanova posuvu byl nalezen v 2247  $\text{cm}^{-1}$  (mimo analyzovanou oblast v grafu 6), pro obě série vzorků připravené při obou teplotách byl velmi výrazný u vzorku s obsahem dusíku 88,3 % a méně výrazný s přibližně polovičním maximem pro vzorek s 14,3 % dusíku, vrstvy s menším množstvím dusíku tento pík nezaznamenaly. Tento pík odpovídá nejspíše přítomnosti dusíku ve vrstvách, jelikož se jako jediný v závislosti na obsahu dusíku významně měnil, v plynné podobě je navíc pík dusíku ze vzduchu v závislosti na měřicích podmínkách zaznamenáván kolem 2300  $\text{cm}^{-1}$  [18].

## 4.7 Shrnutí výsledků Ramanovy spektroskopie

Naměřená spektra Ramanovy spektroskopie se mezi vzorky příliš nelišila, primárně ověřila základní složení materiálu ve formě  $\text{Cu}_2\text{O}$ , naměřené průběhy téměř dokonale odpovídaly čistému  $\text{Cu}_2\text{O}$  [14]. Hlavně ve vzorku s nulovým obsahem dusíku připraveného při zvýšené teplotě byla odhalena přítomnost sekundární fáze  $\text{CuO}$  se všemi obvykle měřenými píky v  $283\text{ cm}^{-1}$ ,  $331\text{ cm}^{-1}$  a  $613\text{ cm}^{-1}$ , vzorky obsahující dusík však tyto píky neobsahovaly. Přítomnost dusíku tak nejspíše zabránila vrstvě krystalizovat ve formě  $\text{CuO}$  nebo tuto krystalizaci výrazně omezila, případně mohla překrýt schopnost Ramanovy spektroskopie píky spojené s touto strukturou zaznamenat. Vzhledem k naměření těchto výrazných píků jen u jednoho z měřených vzorků existuje také možnost, že se v ostatních vrstvách fáze  $\text{CuO}$  také vyskytovala, ale ne konkrétně v měřeném místě vrstvy, se kterou světlo během spektroskopie interagovalo, vrstvy nemusely být zcela homogenní složením a mohly tvořit celkovou kompozitní strukturu.

Přítomnost dusíku byla zaznamenána u všech čtyřech vzorků s jeho největším průtokem při přípravě pomocí píku v  $2247\text{ cm}^{-1}$ , mimo šum se mezi  $750\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  jiné píky nevyskytovaly.





Graf 6: Naměřené hodnoty intenzity zaznamenaného světla z Ramanovy spektroskopie pro vzorky připravené při pokojové teplotě červeně, pro vzorky připravené při teplotě 300 ° C černě. Modře jsou zvýrazněny píky vyskytující se u všech vzorků, červeně označené píky byly nalezené jen někde, vyvíjely se s obsahem dusíku.

## 5. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala transparentními vodivými oxidy a měřením jejich optických a strukturních vlastností. V teoretické části byly prozkoumány základní vlastnosti a chování transparentních vodivých oxidů, následně byly diskutovány různé metody příprav tenkých vrstev TCO a byla zmíněna řada konkrétních současných používaných materiálů. Dále se práce soustředila pouze na méně časté děrové transparentní vodivé oxidy, podrobněji na oxidy mědi, a nakonec materiály na bázi  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopované dusíkem. Tím bylo dosaženo prvního cíle práce, prozkoumat a popsat současnou problematiku transparentních vodivých oxidů se zaměřením na  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopované dusíkem.

Tato práce používala dvě hlavní metody měření vzorků tenkých vrstev, elipsometrii a Ramanovu spektroskopii. Obě tyto metody byly teoreticky popsány, z pohledu samotného měření i následné analýzy získaných dat.

V praktické části této práce bylo analyzováno osm vzorků  $\text{Cu}_2\text{O}$  pomocí elipsometrie a Ramanovy spektroskopie. Tyto vzorky byly připraveny pomocí reaktivního magnetronového naprašování ve dvou sériích při dvou různých teplotách, vzorky každé série obsahovaly při přípravě rozdílná množství poměru průtoku dopovaného dusíku ku součtu dusíku a argonu. Pomocí elipsometrie byla zjištěna pro každou z tenkých vrstev řada parametrů, tato práce se soustředila hlavně na analýzu naměřených energií zakázaných pásů, indexů lomu a extinkčních koeficientů. Ramanovou spektroskopií bylo pro každý vzorek naměřeno spektrum intenzity v závislosti na Ramanově posuvu, tato spektra byla následně porovnávána mezi vzorky a s další literaturou. Měřením vzorků byl splněn druhý cíl práce, analýzou a zpracováním výsledných dat bylo dosaženo posledního cíle.

V práci byly zjištěny následující výsledky:

Pomocí elipsometrií byla zjištěna monotónní klesající závislost velikosti zakázaného pásu vzorků na množství dusíku, hodnoty zakázaného pásu vrstev připravených při zvýšené teplotě byly navíc u všech vzorků (kromě vrstvy neobsahující dusík) větší. Extinkční koeficienty vrstev byly s rostoucím obsahem dusíku naopak rostoucí, což odpovídá větší absorpci světla se zvýšeným množstvím dopantů. Naměřené hodnoty indexů lomu byly všechny velmi podobné, s obsahem dusíku měla funkce indexu lomu mírný konkávní charakter.

Hodnoty indexů lomu i extinkčních koeficientů všech vzorků byly pro vzorky připravené při zvýšené teplotě nižší.

Důvodem všech rozdílů hodnot mezi vzorky připravenými při různých teplotách byla nejspíše hlavně lepší kvalita krystalické struktury vrstev připravených při vyšší teplotě, dále mohly být hodnoty ovlivněny sekundární fází přítomného CuO nebo jinými defekty, možnou existencí rozdílného vnitřního pnutí vzorků po ochlazení, případně dalšími vlivy, jako je například Burstein-Mossův efekt. Největší rozdíl v naměřených hodnotách oproti použité literatuře nastal v šířce zakázaného pásu, která zde byla naměřena pro čistý Cu<sub>2</sub>O výrazně větší než v dřívějších pracích, dopované vzorky již literatuře lépe odpovídaly.

Ramanova spektra všech naměřených vzorků se mezi sebou výrazně nemění, odpovídají spektrům standardně naměřeným pro čisté Cu<sub>2</sub>O. Tato skutečnost potvrzuje hlavní složení zkoumaného materiálu. Kromě Cu<sub>2</sub>O byly Ramanovou spektroskopií hlavně u vzorku připraveného při vyšší teplotě s nulovým obsahem dusíku nalezeny píky odpovídající sekundární fázi CuO, je možné že přítomnost dusíku růst této fáze omezila ve prospěch většinového Cu<sub>2</sub>O. Obsah dusíku byl zaznamenán v jediném píku ve vyšších hodnotách Ramanova posuvu, píky byly velmi výrazné pro vzorky s maximálním obsahem dusíku a pro vzorky obsahující jen 14,3 % dusíku byly přibližně poloviční, ostatní vzorky s menším množstvím dusíku je neměly rozeznatelné.

Měření elipsometrie i Ramanovy spektroskopie proběhlo v laboratořích na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Doufám, že práce přispěje k budoucímu zkoumání děrových transparentních vodivých oxidů a jejich optických a strukturních vlastností.

## 6. Literatura

- [1] KOLOROS, Jan. Příprava a charakterizace tenkých vrstev transparentních vodivých oxidů pomocí magnetronového naprašování. Plzeň 2023. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [2] SHI, J. ZHANG, J. Yang, L. et al. Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices. *Adv. Mater.* 2021;33:2006230. doi: 10.1002/adma.202006230
- [3] VOSEJPKA, Jan. Studium elektrických a elektrochemických vlastností tenkovrstvých materiálů pro rozklad vody. Plzeň 2022. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [4] ROZATI, S M , ZIABARI S A M, A review of various single layer, bilayer, and multilayer TCO materials and their applications, *Materials Chemistry and Physics*, 2022;292:126789. doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126789.
- [5] Fyzika pevných látek 1+2. [online] HOUŠKA, Jiří. [cit 20. 4. 2024]. Dostupné z: [https://home.zcu.cz/~jhouseska/FPL1+2\\_CZ.pdf](https://home.zcu.cz/~jhouseska/FPL1+2_CZ.pdf)
- [6] ČAPEK, J, BATKOVÁ, Š, HAVIAR, S, HOUŠKA, J, ČERSTVÝ, R, ZEMAN, P. Effect of annealing on structure and properties of Ta–O–N films prepared by high power impulse magnetron sputtering. *Ceramics International*, 2019;45:7:B:9454-9461. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.019.
- [7] Úvod do plasmových technologií. [online] ČAPEK, Jiří. [cit. 24.4.2024]. Dostupné z: [https://phix.zcu.cz/moodle/pluginfile.php/629608/mod\\_resource/content/1/UPT\\_cela\\_prednaska.pdf](https://phix.zcu.cz/moodle/pluginfile.php/629608/mod_resource/content/1/UPT_cela_prednaska.pdf)
- [8] LI, J. et al. Probing Defects in Nitrogen-Doped Cu<sub>2</sub>O. *Sci. Rep.* 2014; 4, 7240; doi: 10.1038/srep07240

- [9] NORDSETH Ø, KUMAR R, BERGUM K et al. Nitrogen-Doped Cu<sub>2</sub>O Thin Films for Photovoltaic Applications. *Materials* (Basel). 2019; 19;12(18):3038. doi: 10.3390/ma12183038.
- [10] J. A. Woollam Co., Inc.. Guide to using WVASE Spectroscopic Ellipsometry DataAcquisition and Analysis Software. 2012; 284-286: Software documentation.
- [11] KOLENATÝ, David. Nízko-teplotní depozice vysoce funkčních termochromických povlaků na bázi VO<sub>2</sub> použitím pulzního reaktivního magnetronového naprašování. Plzeň 2018. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [12] REZEK, J, VLČEK, J, HOUŠKA, J, ČERSTVÝ, R. High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of Ta–O–N films with tunable composition and properties. *Thin Solid Films*. 2014;566: 70–77. doi:10.1016/j.tsf.2014.07.033
- [13] DIXON, S, SCANLON, D, CARMALT, C, et al. n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview. *Royal society of Chemistry*. 2016; 4, 6946-6961. doi: 10.1039/C6TC01881E.
- [14] ZOOLFAKAR, A. ABDUL R. R. MORFA, A. et al. Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. C*. 2014;2. doi: 10.1039/C4TC00345D
- [15] GAO, L., PANG, C., HE, D. et al. Synthesis of Hierarchical Nanoporous Microstructures via the Kirkendall Effect in Chemical Reduction Process. *Sci Rep* 5, 16061 (2015). doi:10.1038/srep16061
- [16] VALVO, M, THYR, J, EDVINSSON, T. Defect-Induced Raman Scattering in Cu<sub>2</sub>O Nanostructures and Their Photocatalytic Performance. *Chemistry Europe*, 2023;10:22. doi:10.1002/celec.202300376
- [17] AHMED, M. RUSING, M. BERTH, G. et al. CuO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, 2013 doi:10.1155/2013/714853.

- [18] KIEFER, J. STODT, M. FRITSCHING, U. Thermometry by vibrational Raman spectroscopy of nitrogen: Identification and impact of spatial averaging effects. Journal of Raman spectroscopy. 2021: 52(9), 1582. doi: 10.1002/jrs.6104

## 7. Seznam obrázků

Obrázek 1: Elipsometr (vlastní foto).....	16
Obrázek 2: Ramanův spektrometr (vlastní foto).....	17
Obrázek 3: Měřené vzorky (vlastní foto).....	19
Logo FAV (zdroj: <a href="https://fav.zcu.cz/cs/">https://fav.zcu.cz/cs/</a> ).....	titulní strana