



FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI

KATEDRA
FYZIKY

Bakalářská práce

Charakterizace elektrických vlastností tenkovrstvých polovodičů na bázi Cu-O and Cu-O-N

Lukáš Lucák



FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI

KATEDRA
FYZIKY

Bakalářská práce

Charakterizace elektrických vlastností tenkovrstvých polovodičů na bázi Cu-O and Cu-O-N

Lukáš Lucák

Vedoucí práce

Doc. Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.

© Lukáš Lucák, 2024.

Všechna práva vyhrazena. Žádná část tohoto dokumentu nesmí být reprodukována ani rozšiřována jakoukoli formou, elektronicky či mechanicky, fotokopírováním, nahráváním nebo jiným způsobem, nebo uložena v systému pro ukládání a vyhledávání informací bez písemného souhlasu držitelů autorských práv.

Citace v seznamu literatury:

LUCÁK, Lukáš. *Charakterizace elektrických vlastností tenkovrstvých polovodičů na bázi Cu-O and Cu-O-N*. Plzeň, 2024. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, Katedra fyziky. Vedoucí práce Doc. Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lukáš LUCÁK**
Osobní číslo: **A21B0012P**
Studijní program: **B0533A110013 Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Charakterizace elektrických vlastností tenkovrstvých polovodičů na bázi Cu-O and Cu-O-N**
Zadávající katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

- Detailně se seznámit s teorií elektrické vodivosti pevných látek a pásovou strukturou příměsových polovodičů. Dále se seznámit s principy měření elektrické vodivosti a Hallova koeficientu tenkých vrstev pomocí čtyřbodové Van der Pauwovy metody.
- Provést a vyhodnotit měření elektrických vlastností vybraných vrstev Cu-O a Cu-O-N v závislosti na teplotě. Diskutovat zjištěné závislosti, přesnost měření a limity použité metody.
- Pokusit se nafitovat teplotní závislosti měřených veličin na vhodný model pásové struktury materiálu a určit parametry modelu, jako např. koncentrace příměsových stavů a jejich aktivační energie.

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

Seznam doporučené literatury:

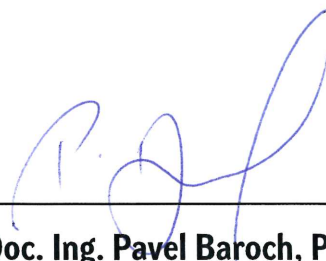
Dle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Doc. Ing. Tomáš Kozák, 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 tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

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

V Plzni dne 31. května 2024

.....

Lukáš Lucák

V textu jsou použity názvy produktů, technologií, služeb, aplikací, společností apod., které mohou být ochrannými známkami nebo registrovanými ochrannými známkami příslušných vlastníků.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zaměřuje na zkoumání elektrických vlastností tenkých vrstev oxidu mědi, které byly dopovány dusíkem (Cu-O, Cu-O-N), ve dvou sériích vzorků s různými depozičními podmínkami. Byla změřena rezistivita, koncentrace nosičů náboje a jejich pohyblivost na čtvercových vzorcích pomocí Van der Pauwovy metody. Pro vybrané vzorky byla navíc změřena teplotní závislost těchto veličin v rozmezí teplot od 200 K do 580 K. Pomocí fitování teplotní závislosti koncentrace nosičů náboje byla na základě modelu příměsového polovodiče typu P určena koncentrace akceptorových hladin a jejich aktivační energie. Práce ukázala, že dopování dusíkem zvyšuje koncentraci nosičů náboje a snižuje jejich pohyblivost. S rostoucí koncentrací dusíku v materiálu také klesala rezistivita vrstev.

Abstract

This bachelor thesis focuses on the investigation of the electrical properties of copper oxide thin films doped with nitrogen (Cu-O, Cu-O-N) in two series of samples with different deposition conditions. Resistivity, charge carrier concentration and mobility were measured on square samples using the Van der Pauw method. In addition, the temperature dependence of these quantities was measured for selected samples in the temperature range from 200 K to 580 K. By fitting the temperature dependence of the charge carrier concentration, the concentration of acceptor levels and their activation energies were determined based on the P-type semiconductor model. The work showed that nitrogen doping increases the concentration of charge carriers and decreases their mobility. The resistivity of the films also decreased with increasing nitrogen concentration in the material.

Klíčová slova

CuO • CuON • rezistivita • koncentrace nosičů náboje • van der Pauwova metoda • Hallův jev

Poděkování

Rád bych poděkoval všem lidem, kteří mi pomohli a podporovali během tvorby mé bakalářské práce. Zejména děkuji vedoucímu mé práce, panu Doc. Ing. Tomáši Kozákovi, Ph.D., za jeho vedení a užitečné rady při průběhu celé práce. Také bych chtěl poděkovat panu Ing. Janu Kolorosovi a Ing. Jiřímu Rezkovi, Ph.D., za přípravu a poskytnutí vzorků použitých při měření.

Obsah

1	Úvod	3
2	Teoretická část	5
2.1	Teorie elektrické vodivosti pevných látek	5
2.1.1	Elektrický náboj	6
2.1.2	Elektrický proud	6
2.1.3	Intenzita elektrického pole a potenciál	7
2.1.4	Elektrické napětí	7
2.1.5	Hallův jev	8
2.1.6	Pásová struktura	9
2.1.7	Pohyblivost a koncentrace	12
2.2	Metody měření elektrické vodivosti	13
2.2.1	Přímá metoda měření	13
2.2.2	Čtyřbodová metoda	14
2.2.3	Van der Pauwova metoda	16
3	Metody zpracování	19
3.1	Popis sérií vzorků	19
3.2	Příprava vzorků	20
3.3	Postup měření - čtyřbodová metoda	22
3.4	Měření při pokojové teplotě	22
3.5	Měření v závislosti na teplotě	23
4	Výsledky	25
4.1	Vzorky připravené bez výhřevu substrátu	25
4.2	Vzorky připravené při teplotě substrátu 300 °C	27
4.3	Teplotní závislost elektrických vlastností vzorků Cu-O a Cu-O-N	32
4.3.1	Naměřené elektrické vlastnosti	33
4.3.2	Určení parametrů v modelu příměsového polovodiče	37
4.3.3	Opakované měření po předchozím zahřátí	40

5 Závěr	44
Bibliografie	46

V roce 1959 představil Richard Feynman, držitel Nobelovy ceny myšlenku nanotechnologie, která odstartovala rychlý vývoj v oblasti nanovrstev. Od té doby bylo vyvinuto několik metod pro přípravu nanovrstev, které nacházejí široké uplatnění v různých oborech. Tenké vrstvy, jako například i zkoumané vrstvy Cu-O a Cu-O-N, jsou klíčové v aplikacích, jako je výroba solárních článků. Tento výzkum je v současnosti velmi aktuální, jelikož svět hledá způsoby, jak se stát nezávislým na fosilních palivech, jako je ropa a uhlí, které mají omezené zásoby. [1] [2]

Fotovoltaické systémy, které přeměňují sluneční energii na elektrickou, představují jednu z nejslibnějších variant využití obnovitelných zdrojů energie. Některé materiály využívané ve fotovoltaice jsou již komerčně dostupné, zatímco jiné jsou stále ve fázi experimentálního výzkumu. Rostoucí poptávka po levnějších a netoxických materiálech v posledních letech vedla k intenzivnímu hledání nových materiálů a ke snahám o zvýšení jejich účinnosti. Jedním z nejjednodušších způsobů, jak dosáhnout úspor, bylo zmenšení použité aktivní vrstvy. Tento přístup vedl k využívání tenkých vrstev v solárních článcích, což zvýšilo zájem o jejich vlastnosti. [3] [4] [5]

V této bakalářské práci se zaměříme na zkoumání elektrických vlastností tenkých vrstev Cu-O a Cu-O-N, konkrétně na jejich rezistivitu, pohyblivost a koncentraci nosičů náboje. Prozkoumáme dvě série vzorků, které byly připraveny za různých depozičních podmínek. Elektrické vlastnosti každého připraveného vzorku budeme měřit za pokojové teploty a u dvou vybraných vzorků také provedeme měření v závislosti na teplotě. Z těchto měření odvodíme parametry elektronové struktury materiálu, jako je aktivační energie příměsových hladin. Cílem této práce je získání podrobného přehledu o elektrických vlastnostech tenkých vrstev Cu-O a Cu-O-N, což může přispět k jejich efektivnějšímu využití.

Práce je členěna do čtyř hlavních částí. V první části se nachází krátký úvod, který představuje téma a cíle práce. Druhá část je věnována teorii, konkrétně teorii elektrické vodivosti pevných látek. V této části definujeme jednotlivé veličiny používané v práci a následně se zaměříme na metody měření vodivosti. Třetí část se soustředí na popis přípravy vzorků, měření a vytvoření závislosti vodivosti na teplotě. Čtvrtá část je zaměřena na výsledky obou sérií měření, kde jsou zobrazeny

jednotlivé grafy ukazující naměřené hodnoty vrstev rezistivity, pohyblivosti a koncentrace nosičů náboje. Poslední část je věnována závěru, ve kterém jsou shrnuty výsledky a propojeny s teoretickou částí práce.

V této části se seznámíme s teorií elektrické vodivosti v pevných látkách, která je pro tuto bakalářskou práci nezbytná a budeme ji při práci využívat. Dále si představíme základní fyzikální vztahy a definujeme jednotlivé veličiny (elektrický náboj, proud atd.), které se budou v práci vyskytovat.

2.1 Teorie elektrické vodivosti pevných látek

Elektrická vodivost je definována jako schopnost materiálu vést elektrický proud, což znamená, že umožňuje usměrněný pohyb elektronů.

Měřítkem elektrické vodivosti je konduktivita, označovaná σ , s jednotkou Siemens na metr ($S \cdot m^{-1}$). Elektrická vodivost úzce souvisí s rezistivitou, která představuje měrný elektrický odpor materiálu. Elektrický odpor je důsledkem rozptylu elektronů na atomech materiálu, což vede na zahřívání materiálu při průchodu proudem. [6] Rezistivita je převrácenou hodnotou elektrické vodivosti, pokud zapíšeme pomocí vztahu:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (2.1)$$

kde σ je elektrická vodivost (konduktivita) a ρ je rezistivita.

V pevných látkách se můžeme setkat s vyjádřením přímé úměrnosti mezi proudovou hustotou a intenzitou elektrického pole v materiálu (tzv. Ohmův zákon), kde konstantou úměrnosti je právě elektrická vodivost, která je dána vztahem:

$$J = \sigma \cdot E, \quad (2.2)$$

kde E je intenzita elektrického pole a σ je elektrická vodivost daná vztahem výše. [7]

V kapitole se dále zaměříme na definování fyzikálních veličin, které úzce souvisí s elektrickou vodivostí.

2.1.1 Elektrický náboj

Elektrický náboj je fyzikální veličina, která vyjadřuje schopnost částice působit elektrickou silou. Je to vlastnost částic, která se projevuje ve vzájemném působení mezi tělesy, podobně jako hmotnost souvisí s gravitačním polem. Přítomnost náboje je nezbytná pro vznik elektrického nebo magnetického pole.

Elektrický náboj se obvykle označuje písmenem Q nebo q , v závislosti na tom, zda plní aktivní nebo pasivní roli (působí na těleso nebo je ovlivňován jiným tělesem). Jeho jednotkou je coulomb, označovaný písmenem C.

Náboj je skalární veličina a může mít kladnou nebo zápornou hodnotu. Kladný a záporný náboj je pouze konvence zavedená před objevením elektronu. Podle této konvence směr elektrického proudu vede od kladného k zápornému pólu. Elektrický proud je ale ve skutečnosti způsoben tokem volných nosičů elektrického náboje. Pokud je v tělese více nábojů, celkový elektrický náboj je dán součtem jednotlivých nábojů. Tělesa mohou obsahovat kladné i záporné náboje, takže celkový náboj může být neutrální (když je součet nábojů nulový). I taková tělesa mohou elektricky ovlivňovat své okolí, pokud náboje nejsou rovnoměrně rozloženy. Často se v takových případech těleso nahrazuje bodovým nábojem, podobně jako hmotný bod v klasické mechanice. [8]

Ačkoli se často předpokládá, že náboj může nabývat jakýchkoliv hodnot, dnes víme, že celkový elektrický náboj je celočíselným násobkem elementárního náboje, obvykle označovaného písmenem e . Elementární náboj je přesně změřen a odpovídá velikosti náboje jednoho elektronu nebo protonu (oba mají stejnou velikost náboje, ale opačné znaménko). Proto jsou atomy se stejným počtem elektronů a protonů elektricky neutrální. Hodnota elementárního náboje je velmi důležitá a má hodnotu [9]

$$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{C}.$$

2.1.2 Elektrický proud

Elektrický proud je definován jako uspořádaný pohyb volných částic nesoucích elektrický náboj. Vyjadřuje množství náboje, které projde průřezem vodiče za jednotku času. Jednotkou elektrického proudu je ampér (A). Matematicky je tento vztah vyjádřen jako:

$$I = \frac{dQ}{dt}. \quad (2.3)$$

Elektrický proud lze přirovnat k proudění vzduchu. V místnosti se vzduchové částice pohybují chaoticky ve všech směrech a narážejí do našeho těla, aniž bychom to vnímali. Vzduch začneme vnímat teprve tehdy, když se jeho pohyb ustálí jedním směrem a začne foukat, což je způsobeno rozdíly v tlaku vzduchu a rotací Země. Podobně funguje elektrický proud. Dokud není vodič připojen k elektrickému zdroji,

elektrony se pohybují chaoticky ve všech směrech. Po připojení vodiče ke zdroji napětí se vlivem rozdílného potenciálu se volné částice začnou pohybovat jedním směrem, což je známé jako tok elektrického proudu.

Volné částice jsou ty, které nejsou pevně vázány k jiným částicím, například k jádrům atomů. Aby mohl materiálem procházet elektrický proud, musí být přítomny tyto volné částice.

Pokud v obvodu protéká elektrický proud, musí v něm být přítomno i elektrické napětí. Tyto dvě veličiny jsou neoddělitelné a jsou základními obvodovými veličinami, které budou podrobněji vysvětleny v následujících kapitolách. [8, 9]

2.1.3 Intenzita elektrického pole a potenciál

Náboj hraje v systému jak aktivní, tak pasivní roli. Vytváří kolem sebe elektromagnetické pole, které se projevuje silami. Nejprve se zaměříme na aktivní roli náboje. Každý bod v prostoru má přiřazen vektor síly, přičemž síla je úměrná velikosti náboje, na který působí. Proto se zavedla veličina intenzita elektrického pole. Matematicky je tento vztah vyjádřen:

$$\vec{E} = \frac{d\vec{F}}{dq}, \quad (2.4)$$

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q}{r^2}. \quad (2.5)$$

Ze vztahu je vidět, že velikost intenzity elektrického pole klesá se čtvercem vzdálenosti od náboje. Z tohoto vztahu vyplývá, že intenzita pole je nulová v nekonečnu. Zavedl se také potenciál, pro který platí vztah:

$$E = -\text{grad}(\varphi). \quad (2.6)$$

Hodnota potenciálu klesá se vzdáleností od náboje a je přímo úměrná velikosti působícího náboje.

Nyní se zaměříme na pasivní roli náboje. Na náboj v elektrickém a magnetickém poli působí síla, tzv. Lorentzova, která je definována takto:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}), \quad (2.7)$$

kde \vec{v} je vektor rychlosti náboje, q je velikost náboje, \vec{E} je vektor intenzity elektrického pole, působícího na náboj, \vec{B} je vektor magnetické indukce, působící na náboj.

2.1.4 Elektrické napětí

Elektrické napětí U je definováno jako práce vykonaná elektrickými silami při přemístění kladného jednotkového náboje mezi dvěma body v prostoru. Matematicky

dáno vztahem:

$$U = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \vec{E} \cdot d\vec{r} = \varphi(\vec{r}_1) - \varphi(\vec{r}_2), \quad (2.8)$$

Jednotkou napětí je volt (V). Elektrické napětí může být vyjádřeno jako rozdíl elektrických potenciálů mezi těmito dvěma body. Napětí mezi dvěma deskami, například v kondenzátoru, je popsáno vztahem:

$$U = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \vec{E} \cdot d\vec{r} = Ed. \quad (2.9)$$

Tento vztah bude použit v následující podkapitole, která se zabývá Hallovým jevem.

2.1.5 Hallův jev

V této kapitole se budeme věnovat popisu Hallova jevu, který v roce 1879 objevil americký fyzik Edwin Herbert Hall. Pro tuto bakalářskou práci velice významný, jelikož pomocí něj jsme měřili většinu hodnot.

Hallův jev pozorujeme, pokud je vodivá destička (například kov nebo polovodič) umístěna do homogenního magnetického pole. Destička je nastavena tak, aby vektor magnetické indukce byl kolmý k její ploše. Pokud destičkou prochází elektrický proud I , vzniká mezi jejími bočními hranami elektrické napětí, známé jako Hallovo napětí U_H . Příčinou tohoto jevu je magnetická síla \vec{F}_m , která působí na volné nosiče náboje tvořící proud v destičce. Zde uvažujeme přítomnost pouze jednoho typu náboje. Tyto náboje jsou vychylovány ze svého původního směru a jejich koncentrace v příčném řezu se mění. Na jedné straně destičky se hromadí více nábojů, zatímco na druhé je jich méně, což vede k potenciálovému rozdílu a vytvoření elektrického pole o intenzitě \vec{E} . Směr tohoto pole je opačný než směr magnetické síly. [10]

Velikost Hallova napětí je určena rovností mezi magnetickou silou, která působí na elektrony procházející v destičce a elektrickou silou, která vytváří příčné elektrické pole. Elektrické pole má intenzitu E , který působí na celkový volný náboj Q . Pokud chceme zapsat matematicky tak platí:

$$F_e = F_m, \quad (2.10)$$

po dosazení:

$$QE = BI l, \quad (2.11)$$

pokud si šířku destičky označíme b , můžeme přepsat takto:

$$E = \frac{U_H}{b}. \quad (2.12)$$

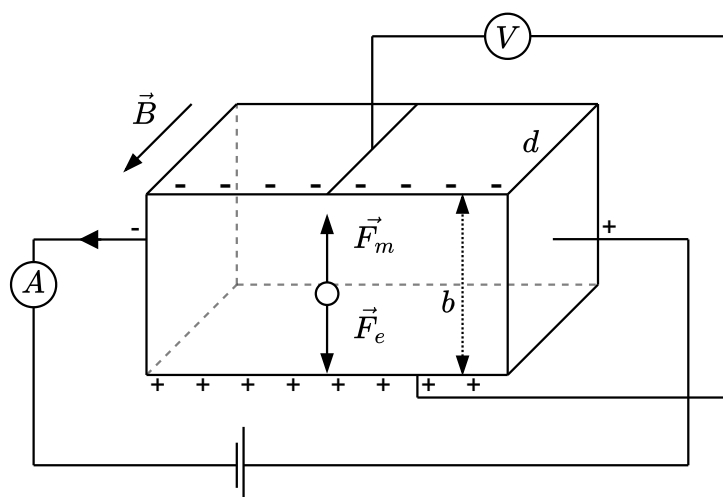
Tento vzorec můžeme ještě upravit a dostáváme:

$$U_H = \frac{BI lb}{Q} = \frac{BI lb}{enlb d} = R_H \frac{BI}{d}, \quad (2.13)$$

kde e je elementární náboj, n je koncentrace nosičů náboje, d je třetí rozměr destičky a R_H je Hallova konstanta vyjádřena jako:

$$R_H = \frac{1}{e \cdot n}. \quad (2.14)$$

Pro lepší pochopení je tento jev znázorněn na obrázku 2.1. Směr magnetické síly je odvozen z matematické definice Lorentzovy síly (konkrétně její magnetické složky).



Obrázek 2.1: Hallův jev

Na základě Hallovy konstanty lze rozhodnout, jaký náboj mají dominantní nosiče náboje, pokud má zápornou hodnotu jedná se elektron a pokud kladnou, tak o díru.

2.1.6 Pásová struktura

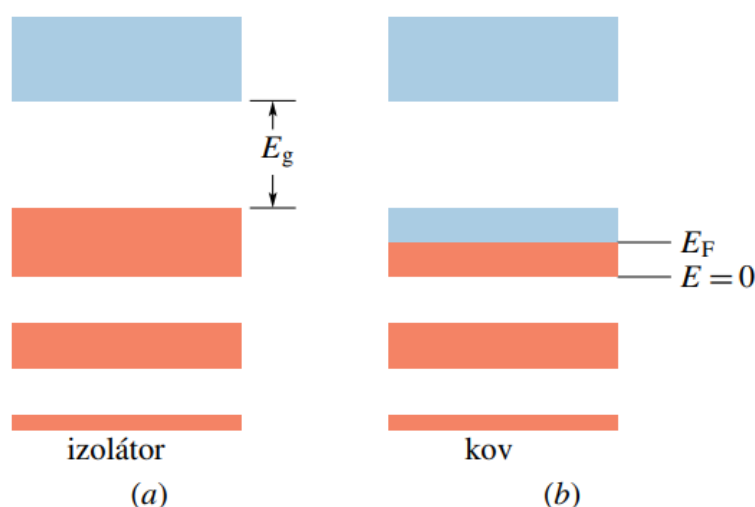
Elektrickou vodivost lze vysvětlit pomocí pásové teorie vodivosti pevných látek nebo Drudeho modelu, i když druhý se používá méně často. Pásová teorie popisuje překryv elektronových obalů v krystalické mřížce, což vytváří tzv. pásy dovolených energií. Elektrony se snaží zaplnit nejnižší dostupné energetické hladiny.

V pásové teorii se vyskytují tzv. pásy povolených energií, což jsou oblasti energetického spektra, ve kterých se mohou nacházet elektrony. Rozlišujeme mezi vodivostním pásem a valenčním pásem. Valenční pás je poslední pás energií v pásovém energetickém spektru, který je zcela zaplněný elektrony. Naopak vodivostní pás je ten, který již není zcela obsazen elektrony.

Kromě těchto dvou pásů existuje také tzv. zakázaný pás. V tomto pásu se elektrony nemohou vůbec vyskytovat, protože je umístěn mezi valenčním a vodivostním

pásem a představuje energetickou mezeru. Velikost této energetické mezery, tedy zakázaného pásu, určuje, zda materiál bude fungovat jako vodič, polovodič nebo izolant.

Ještě je důležité zmínit, co je tzv. Fermiho hladina nebo také Fermiho energie. Jedná se o nejvyšší energetickou hladinu, která je zaplněna elektrony při absolutní nule ($T = 0 \text{ K}$). Fermiho energie je rovna chemickému potenciálu volných elektronů v pevné látce, což znamená, že určuje energii potřebnou k přidání dalšího elektronu do systému.



Obrázek 2.2: Pásová struktura izolantu a kovu. Převzato z [11].

Pro vodiče, jako jsou kovy, je charakteristické, že Fermiho hladina se nachází uvnitř některého z pásů, kde je k dispozici velké množství volných energetických hladin. V důsledku toho je přítomna vysoká hustota stavů u Fermiho energie. Tato situace nastává zejména pokud je lichý počet elektronů v primitivní buňce. Pokud je v primitivní buňce sudý počet elektronů, ale Fermiho hladina protíná několik překrývajících se pásů, které jsou částečně zaplněny, opět bude vysoká hustota stavů u Fermiho energie. Tyto vlastnosti vedou k tomu, že kovy mají vysokou elektrickou vodivost, protože volné elektrony mohou snadno přecházet mezi energetickými hladinami. Pásová struktura vodiče (kovu) je zobrazena na obrázku 2.2b.

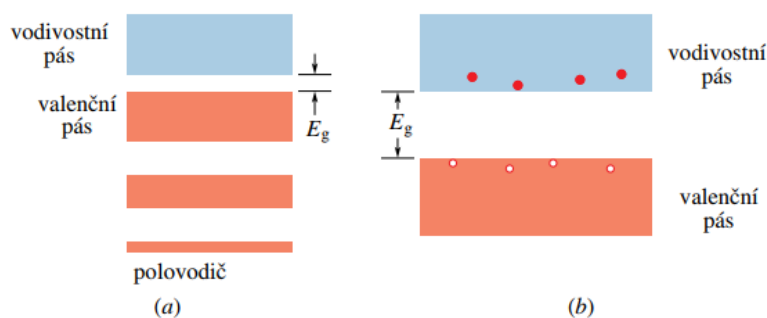
U izolátorů je přítomný zakázaný pás, který odděluje valenční pás od vodivostního. Jeho šířka u izolátoru je velká (větší než 3 eV). To znamená, že na Fermiho energii nejsou k dispozici žádné delokalizované stavy a Fermiho hladina neprotíná žádný pás. Pásová struktura izolátoru je zobrazena na obrázku 2.2.

U polovodičů je přítomný zakázaný pás, který je však užší než v případě izolátorů. Fermiho hladina se pak nachází uprostřed mezi oběma pásy a hustota stavů u Fermiho hladiny je nulová. Pokud máme v primitivní buňce sudý počet elektronů,

Fermiho hladina může protínat několik pásů, avšak jen velmi těsně, někdy pouze v jediném bodě. Pásová struktura polovodiče je zobrazena na obrázku 2.3.

V dynamické rovnováze polovodiče s prostředím dochází ke generaci volných nosičů náboje, kdy elektrony přecházejí z valenčního pásu do vodivostního pásu a zanechávají za sebou díry, viz obr. 2.3b. Současně však probíhá i opačný proces, nazývaný rekombinace. Při rekombinaci elektron přeskakuje z vodivostního pásu zpět do valenčního pásu, kde se spojí s dírou, a tím se vytvoří exciton (neutrální náboj).[12]

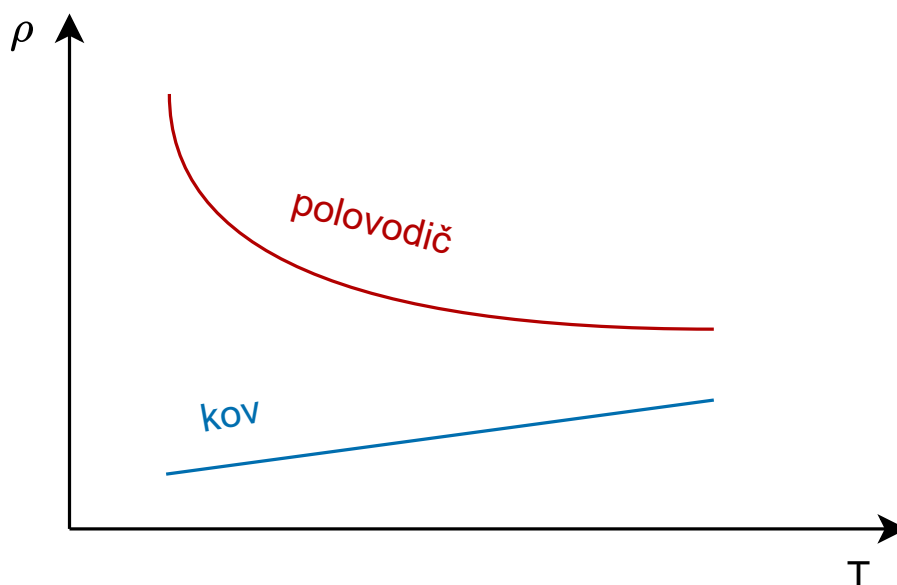
Dosud uvedené představy předpokládaly čisté polovodiče. Existují ale i příměsové polovodiče, které vznikají, když je základní polovodičový materiál, například germanium (Ge) nebo křemík (Si), dopován atomy, které mají méně valenčních elektronů, jako je bor (B), nebo více valenčních elektronů jako je fosfor (P). Atom boru má pak schopnost vázat jeden elektron, čímž vytváří lokalizovaný stav na horní hranici valenčního pásu. Takovéto příměsi nazýváme akceptory nebo příměsi typu P. Valenční elektron pak může obsadit tento stav, čímž vyváří díru ve valenčním pásu (aktivace příměsi). V místě, kde se nachází atom příměsi, se pak vyskytuje záporný iont příměsi. Naopak atom fosforu vytváří obsazený lokalizovaný stav pod spodní hranicí vodivostního pásu. Takové příměsi nazýváme donory nebo příměsi typu N. Tento elektron může snadno přeskočit do vodivostního pásu. I velmi malé množství této příměsi může podstatně ovlivnit koncentraci volných nosičů náboje (elektronů a děr). Polovodiče, kde převažují donory jsou polovodiče typu P (mají více volných děr než elektronů). Naopak, polovodiče, kde převažují akceptory jsou polovodiče typu N (mají více volných elektronů než děr). Donorové a akceptorové hladiny v zakázaném pásu mohou vznikat i v důsledku defektů v krystalové struktuře materiálu, jako jsou vakance nebo intersticiální atomy. [13]



Obrázek 2.3: Pásová struktura polovodiče. Převzato z [11].

Rezistivita souvisí s velikostí a obsazeností valenčního pásu: vodič má nejmenší hodnotu rezistivity, obvykle mezi 10^{-8} a 10^{-6} Ωm ; polovodič má rezistivitu mezi 10^{-6} Ωm a 10^8 Ωm ; a izolant má největší rezistivitu, větší než 10^8 Ωm .

Je důležité poznamenat, že s rostoucí teplotou roste měrný elektrický odpor u kovů. Tento jev je způsoben zvýšeným počtem srážek mezi ionty a elektrony v kovové mřížce. Naopak u polovodičů s rostoucí teplotou měrný elektrický odpor klesá. To je způsobeno tím, že přidáním energie ve formě tepla jsme umožnili elektronům překonat zakázaný pás nebo se aktivují příměsové hladiny, což vede na zvýšení koncentrace volných nosičů náboje a tudíž zvýšení elektrické vodivosti. Tyto závislosti jsou graficky znázorněny na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Závislost rezistivity na teplotě u polovodiče a vodiče.

2.1.7 Pohyblivost a koncentrace

Nyní když máme definované všechny veličiny, uvedeme poslední vztah pro elektrickou vodivost, díky které postupně odvodíme pohyblivost a koncentraci dominantních nosičů náboje. Vztah vypadá následovně:

$$\sigma = en\mu, \quad (2.15)$$

kde e je elementární náboj, n je koncentrace nosičů náboje, kterou vyjádříme dle vztahu 2.14 a μ je pohyblivost příslušných nosičů.

Pohyblivost je charakteristika pohybu volných nosičů náboje v polovodiči pod vlivem elektrického pole, vyjádřená matematicky jako:

$$\mu = \frac{v}{E}, \quad (2.16)$$

kde v je střední hodnota rychlosti nosiče náboje a E je intenzita elektrického pole.

Existují různé typy pohyblivosti, přičemž nejčastějšími jsou driftová pohyblivost a Hallova pohyblivost. Driftová pohyblivost značí průměrnou rychlost nosičů náboje vyvolanou jednotkovou intenzitou elektrického pole E_x ve směru pohybu x . V anizotropních krystalech je to obecně tenzor.

Hallova pohyblivost, označená jako μ_H , je výslednou pohyblivostí zjištěnou z měření Hallovy konstanty R_H a vyjadřuje se jako:

$$\mu_H = \sigma R_H = \frac{R_H}{\rho}, \quad (2.17)$$

kde σ je elektrická vodivost. Ze vzorce je patrné, že změříme rezistivitu a následně mobilitu dopočítáme pomocí tohoto vzorce.

Koncentrace volného náboje, označená jako n , vyjadřuje, kolik volných nosičů náboje se nachází v materiálu. Je podobná jako koncentrace nosičů v kovech a pro výpočty proudu nebo proudových rychlostí se používá stejným způsobem. Volné nosiče mohou být jak elektrony ve vodivostním pásu, tak elektronové díry ve valenčním pásu. [13] Koncentraci volných nosičů náboje lze vypočítat ze vztahu:

$$R_H = \frac{1}{en}, \quad (2.18)$$

jak jsme již dříve uvedli a v praxi opět koncentraci dopočítáme z Hallova koeficientu.

2.2 Metody měření elektrické vodivosti

V této kapitole se zaměříme na metody měření vodivosti (konduktivity) tenkých vrstev. Při měření nás obvykle zajímají tři parametry. První parametr je rezistivita, což je převrácená hodnota konduktivity podle vztahu (2.1). Dále nás většinou zajímá koncentrace nosičů náboje a pohyblivost, které lze získat ze vztahů (2.17) a (2.18).

Při vysvětlení všech metod předpokládáme, že tenká vrstva, kterou měříme je homogenní, izotropní, má homogenní tloušťku a je umístěna na nevodivém substrátu. Uvedeme hlavní metody měření: přímou metodu, někdy také dvoubodovou metodu, čtyřbodovou metodu a Van der Pauwovu metodu. V této bakalářské práci jsme se převážně soustředili na Van der Pauwovu metodu a čtyřbodovou metodu.

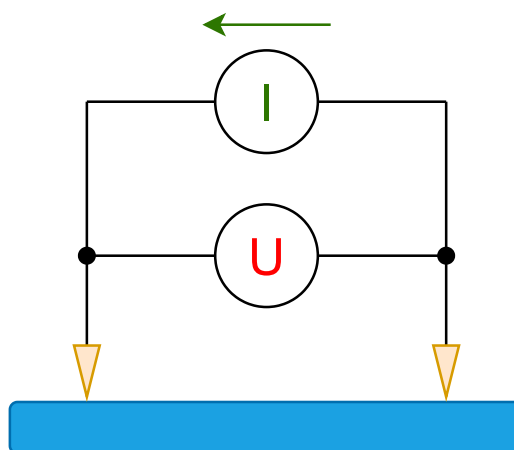
2.2.1 Přímá metoda měření

Metoda přímá vychází přímo z definice odporu a patří mezi nejjednodušší způsoby měření. Vycházíme základního vztahu pro odpor, který lze snadno přepsat na:

$$\sigma = \frac{l}{RS} = \frac{Il}{US}. \quad (2.19)$$

Pro měření přímou metodou se vyžadují jednoduché geometrie vzorku. Při měření připojíme ampérmetr sériově s měřeným vzorkem a k obvodu připojíme zdroj stejnosměrného napětí. Poté měříme proud, který obvodem protéká, a napětí na vzorku. Tato metoda však má svá omezení, protože nelze vyloučit odpor kontaktů a vodičů, což může vést k nepřesnostem ve výsledcích měření, dále bychom měli znát přesné rozměry vzorku.

Někdy se můžeme setkat s metodou, která funguje velmi podobně někdy označovanou jako dvoubodová metoda. Měření rezistivity touto metodou je v podstatě jen modifikací přímé metody. Platí pro ni stejné požadavky, tedy jednoduchost geometrie vzorků. Hlavním rozdílem je umístění elektrod pro měření napětí přímo na vzorku. Rezistivitu (nebo konduktivitu) lze opět vypočítat pomocí vhodného vztahu, kde za délku l dosadíme vzdálenost mezi elektrodami pro měření napětí. Princip této metody je zobrazen na obrázku 2.5.



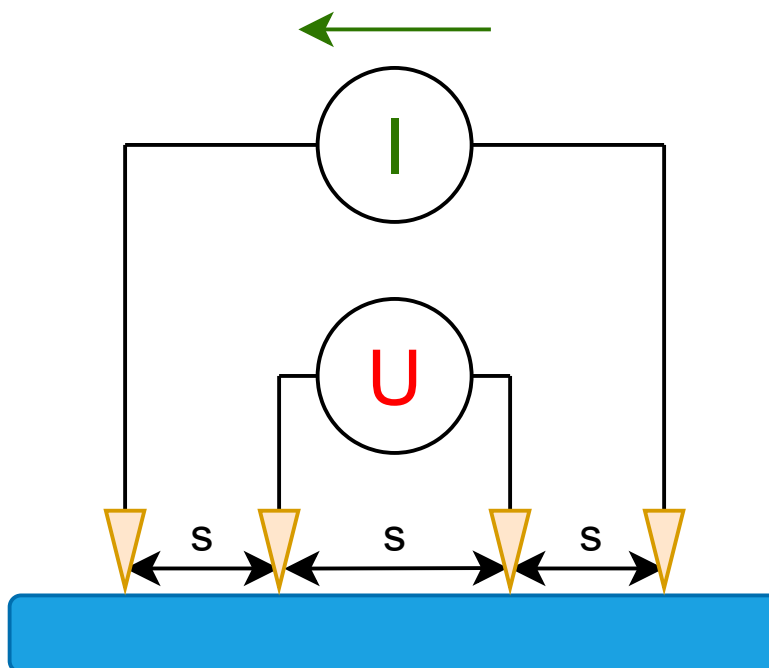
Obrázek 2.5: Schéma dvoubodové metody.

Provedení této metody není složité. Eliminuje odporový vliv vodičů, což bylo potřeba zohlednit u přímé metody. Abychom dosáhli co nejpřesnějších výsledků, je vhodné, aby vzdálenost mezi napěťovými elektrodami byla co nejmenší. Nevýhodou je, že nemůžeme ignorovat odpor kontaktů.

2.2.2 Čtyřbodová metoda

Čtyřbodová metoda (angl. four-point probe method) měření rezistivity je jedním z důležitých postupů pro hodnocení vodivosti materiálů, zejména vodičů a polovodičů. Hlavní výhodou čtyřbodového přístupu je, že kromě tloušťky vrstvy nevyžaduje znalost dalších vlastností materiálu ani přesných rozměrů vzorku, pokud jsou tyto rozměry výrazně větší než vzdálenost mezi měřícími body. [14]

Princip metody spočívá v použití čtyř stejně vzdálených bodů pro přivádění proudu a měření napětí na povrchu vzorku. Tato konfigurace eliminuje vliv odporu kontaktů na výsledky měření, což zvyšuje přesnost výsledků. Proud je přiváděn do prvního bodu a odebrán z posledního, zatímco napětí se měří mezi druhým a třetím bodem, viz obrázek 2.6.



Obrázek 2.6: Schéma čtyřbodové metody.

Pro výpočet rezistivity (konduktivity) lze použít vzorec, který vychází z Ohmova zákona je definován takto:

$$\rho = 2\pi s \frac{U}{I}, \quad (2.20)$$

kde s je vzdálenost mezi elektrodami, pro zjednodušení výpočtu se uvažuje, že tato vzdálenost je konstantní. Tento vztah je pouze teoretický a platí pouze v případě, kdy jsou splněny následující předpoklady:

- 1) Vzdálenost (s) mezi elektrodami musí být oproti rozměrům vzorku malá.
- 2) Vzdálenost krajních hrotů by měla být od okraje $4s$.

Pro měření v praxi, kde potřebujeme změřit vodivost tenkých vrstev se používá vzorec:

$$\rho = \frac{U}{I} h, \quad (2.21)$$

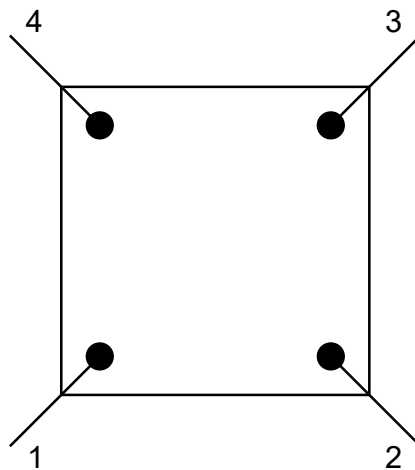
kde h je tloušťka vrstvy. Dále zde můžou být korekční faktory jako například tloušťky, korekční faktor plochy, korekční faktor teploty a korekční faktor rozměrů hlavičky. Tyto faktory, ale v bakalářské práci nepoužíváme.

Tato metoda je oblíbená díky své rychlosti a široké škále aplikací, zejména při měření rezistivity masivních polovodičových vzorků. Čtyřbodové měření je také vhodné pro měření vzorků s komplikovanější geometrií, protože nevyžaduje znalost přesných rozměrů vzorku. I přes své výhody má čtyřbodová metoda určitá omezení, jako je potřeba zajistit, aby vzorek měl dostatečně velké rozměry vzhledem k vzdálenosti mezi měřícími body. Přesto je tato metoda důležitým nástrojem pro rychlé a spolehlivé měření elektrické vodivosti různých materiálů.

2.2.3 Van der Pauwova metoda

Metoda Van der Pauw pojmenovaná po nizozemském fyzikovi L. J. van der Pauwovi, byla poprvé podrobně popsána v roce 1958. Nyní je běžně využívanou technikou pro měření rezistivity a pohyblivosti nosičů v plošných tenkých polovodičových vzorcích, a to i přes jejich libovolný tvar. Musí být ovšem splněny následující podmínky: kontakty se dotýkají vzorku na jeho okrajích, vzorek má homogenní tloušťku měřené vrstvy, vzorek nemá izolované otvory a kontakty jsou dostatečně malé. [15]

Metoda funguje tak, že jsou na obvod vzorku přivedeny čtyři kontakty viz obrázek. Kontakty 1 a 2 jsou proudové kontakty a 3, 4 jsou napěťové a následně je změřena hodnota napětí a proudu. Z Ohmova zákona následně zjistíme odpor $R_{12,43}$. Dalším krokem je záměna proudových kontaktů na 2 a 3 a napěťových na 1 a 4. Opět naměříme hodnoty proudu a napětí a získáme odpor $R_{23,14}$ takto postupujeme dokud vzorek nezměříme celý dokola, viz obrázek 2.7.



Obrázek 2.7: Ukázka Van der Pauw metody.

Mimo jiné po změření by měl platit vztah:

$$e^{-\pi \frac{R_{12,34}}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_{41,23}}{R_S}} = 1, \quad (2.22)$$

kde R_S je plošný odpor.

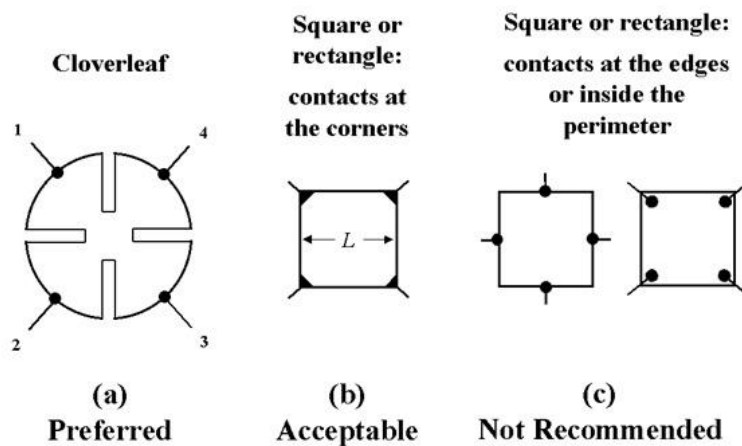
Plošný odpor můžeme matematicky vyjádřit jako

$$R_S = \frac{\pi R}{\ln 2} \quad (2.23)$$

a pro rezistivitu pak platí vztah

$$\rho = R_S \cdot h, \quad (2.24)$$

kde h je tloušťka vrstvy. Při používání Van der Pauwovy metody se doporučuje používat tvary vzorků, které jsou uvedeny na obrázku 2.8.



Obrázek 2.8: Doporučené tvary vzorků, převzato z [16].

Měření Hallova jevu je úzce spojeno s Van der Pauwovou metodou. Při tomto měření je nezbytné použít homogenní magnetické pole, které musí být kolmé na povrch měřené vrstvy, jak je popsáno v kapitole 2.1.5.

Při samotném měření se na kontakty přivádí proud a napětí diagonálně. Například proud je přiveden na kontakty 1 a 3, zatímco napětí je měřeno na kontaktech 2 a 4. Tímto způsobem získáme hodnotu odporu pro kladné směry magnetického pole podle následujícího vzorce:

$$R_+ = \frac{U_{42}}{I_{13}}, \quad (2.25)$$

kde R_+ představuje odpor při kladném magnetickém poli, tedy pro $B > 0$. Hodnotu odporu pro záporné magnetické pole lze získat pomocí stejného vzorce (2.25), ale označujeme ji jako R_- , což odpovídá hodnotě $B < 0$, tedy magnetické pole má opačný směr.

Pokud známe hodnoty R_+ a R_- , můžeme vypočítat veličinu r_H z rozdílu těchto dvou odporů pomocí následujícího vztahu:

$$r_H = \frac{R_+ - R_-}{B_+ - B_-}, \quad (2.26)$$

kde, B_+ je velikost magnetického pole v kladném směru a B_- je velikost magnetického pole v záporném směru. Jakmile máme vypočítanou hodnotu r_H , můžeme stanovit Hallův koeficient R_H pomocí následujícího vzorce:

$$R_H = r_H \cdot h, \quad (2.27)$$

kde R_H je Hallův koeficient a h je tloušťka měřené vrstvy.

Metody zpracování

3

V této kapitole si ukážeme celý proces od přípravy vzorků až po finální měření. Podrobně představíme podmínky a postupy, za kterých byly vzorky připraveny a změřeny. Zaměříme se na specifické metody jejich přípravy, popíšeme kroky prováděné před samotným měřením a následně se podrobně seznámíme s celým postupem měření.

3.1 Popis sérií vzorků

Pro naše měření byly připraveny vzorky s tenkou vrstvou Cu_2O , které byly dopovány dusíkem. Vrstvy připravené bez dusíku budou označovány obecně jako Cu-O, zatímco vrstvy obsahující různé množství dusíku budou označovány jako Cu-O-N. U každého vzorku se podíl dusíku v plynné směsi ve vakuové komoře lišil. Vzorky byly připraveny na podložku ze standardního laboratorního skla. Celkem byly připraveny dvě série vzorků pomocí reaktivního vysokovýkonného magnetronového naprašování. První série byla připravena bez výhřevu substrátu. Druhá série byla připravena při teplotě substrátu 300°C . Podrobný přehled i s označením všech vzorků je v 3.1.

Označení vzorku	CuO-210	CuON-212	CuON-214	CuON-220
Procentuální obsah N_2 (%)	0	3,2	14,28	90
Depoziční rychlost (nm/min)	197	171	129	137
Tloušťka (nm)	230	200	150	160
Tlak O_2 (Pa)	0,275	0,275	0,275	0,275
Průtok O_2 (sccm)	24	23	29,2	64,4
Průtok Ar (sccm)	30	30	30	5,6
Průtok N_2 (sccm)	0	1	5	50
Celkový tlak (Pa)	0,5	0,51	0,5	0,503

Tabulka 3.1: Tabulka parametrů přípravy měřených vzorků na nevyhřátém substrátu.

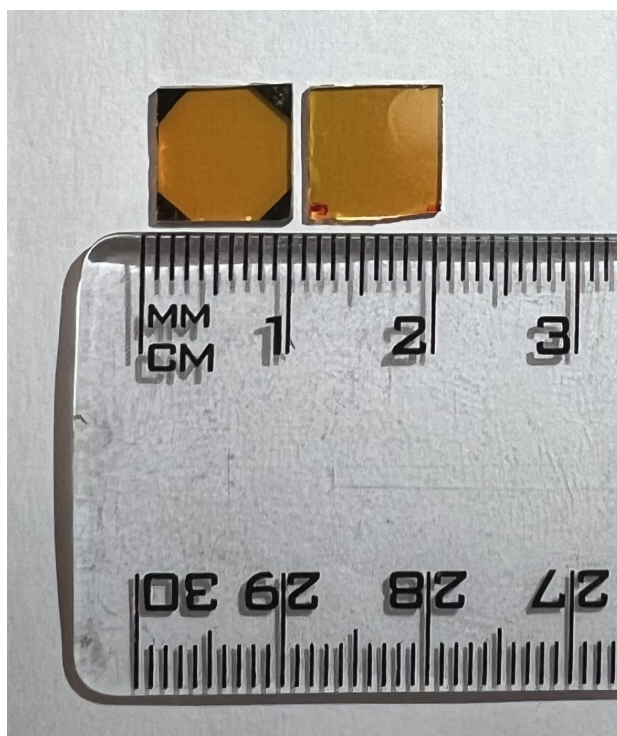
Označení vzorku	CuO-234	CuON-235	CuON-237	CuON-243
Procentuální obsah N ₂ (%)	0	3,2	14,28	90
Depoziční rychlost (nm/min)	167	184	150	130
Tloušťka (nm)	235	245	187	195
Tlak O ₂ (Pa)	0,34	0,34	0,34	0,34
Průtok O ₂ (sccm)	29,4	29,8	36,8	84
Průtok Ar (sccm)	30,3	30	30	5,6
Průtok N ₂ (sccm)	0	1	5	50
Celkový tlak (Pa)	0,5	0,502	0,5	0,496

Tabulka 3.2: Tabulka parametrů přípravy měřených vzorků na vyhřátém substrátu.

3.2 Příprava vzorků

Naprášené vzorky bylo nutné upravit, aby byly vhodné pro přesné pro měření rezistivity a Hallova jevu ve Van der Pauwově konfiguraci (Hall measurement system H5000, MMR Technologies). Prvním krokem bylo zajistit, aby vzorky měly správný tvar. Pro naše účely jsme obdrželi vzorky ve tvaru čtverce s rozměry 9×9 mm, což je ideální velikost pro metodu van der Pauw, která byla v tomto případě použita. Tato metoda vyžaduje, aby elektrické kontakty (s danou roztečí) byly umístěny v rozích měřeného čtvercového vzoru, viz obr. 2.8. Proto bylo důležité, aby vzorky splňovaly tyto požadavky již od počátku jejich přípravy.

Následně bylo nezbytné zajistit, aby přístroj poskytoval přesné a nezkreslené výsledky měření. Ke zkreslení může dojít kvůli odporu mezi měřicími hroty a povrchem vzorku, což je problém, protože měřené vzorky mají relativně nízkou vodivost. Tento odpor lze eliminovat aplikací tenké vrstvy vysoce vodivého materiálu na místa kontaktu každého vzorku. V našem případě jsme použili zlato, které je ideální díky své vynikající vodivosti. Použití zlata nemění měřené elektrické vlastnosti, protože jeho vodivost je výrazně vyšší než vodivost samotného vzorku. Pro nanesení těchto tenkých vrstev zlata jsme využili technologii magnetronového naprašování. Tento postup zajišťuje rovnoměrnou a kvalitní vrstvu, která minimalizuje kontaktní odpor a umožňuje přesná měření. Na rohy vzorků byla pomocí masky z hliníkové fólie nanášena tenká vrstva zlata o tloušťce 50 nanometrů. Konečný vzorek připravený k měření je zobrazen na obrázku 3.1, kde je patrná kvalitní povrchová úprava zlatem, která byla aplikována na potřebná místa.



Obrázek 3.1: Zobrazení připravených vzorků na měření.

Před samotným měřením jsme na elektronovém mikroskopu analyzovali složení jednotlivých vzorků, abychom zjistili, jak se jejich složení mění v závislosti na obsahu dusíku v plynné směsi během přípravy. Tuto analýzu jsme provedli pomocí metody WDS (vlnově disperzní spektrometrie). WDS je metoda, která slouží k přesnému určení prvkového složení zkoumaného materiálu.

Metoda WDS funguje na principu měření rentgenového záření, které vznikne díky dopadajícímu elektronovému paprsku na vzorek. Rentgenové záření má pro každý prvek jinou vlnovou délku. Metoda funguje podobně jako běžněji používaná metoda EDS (energiová disperzní spektrometrie) na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Nicméně, díky vyššímu spektrálnímu rozlišení, které WDS nabízí, přináší tato metoda několik významných výhod:

1. Schopnost rozlišit rentgenové píky, které se ve spektru EDS překrývají, což vede k přesnější identifikaci a kvantifikaci prvků.
2. Vyšší poměry píků k pozadí, což znamená nižší detekční limity (méně než 100 ppm pro mnoho prvků).

Touto metodou jsme změřili vzorky první série tedy připravené na nevyhřátém substrátu. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce níže:

Označení vzorku	Cu (%)	N (%)	O (%)	N ₂ / (N ₂ +Ar) (%)
CuO-210	66,0	0,3	33,8	0,0
CuON-212	65,8	0,3	33,9	3,2
CuON-215	65,9	1,0	33,2	25,0
CuON-217	66,0	1,0	33,0	40,0
CuON-220	66,0	2,0	33,0	90,0

Tabulka 3.3: Tabulka prvkového složení měřených vrstev.

V tabulce jsou zaznamenány výsledky prvkového složení vzorků, tedy vrstvy Cu₂O, která je dopována dusíkem. Výsledky byly určeny pomocí metody WDS. Výsledky jsou seřazeny podle obsahu dusíku v plynné směsi při přípravě, a to od nejmenšího po nejvyšší podíl dusíku. Přesný podíl dusíku v plynné směsi je uveden v posledním sloupci tabulky. Jak je patrné z tabulky, obsah dusíku ve vzorcích se příliš neměnil. I když byl při přípravě vzorků použita směs plynů obsahující 90% dusíku, ve výsledném vzorku bylo pouze 2% atomů dusíku.

3.3 Postup měření - čtyřbodová metoda

U čtyřbodové metody se využívá čtyř kontaktů umístěných v přímce na povrchu vzorku, jak je popsáno v teoretické části. Vzorek se umístí pod měřicí hlavu, která se přitlačí na vzorek. Měřicí hroty jsou pomocí pružiny drženy v kontaktu s povrchem vzorku. Díky tomu dojde k vodivému spojení a vzorek můžeme začít měřit. Pro naši práci jsme čtyřbodovou metodu používali výhradně pro ověření správnosti výsledků z Van der Pauowy metody.

3.4 Měření při pokojové teplotě

Celý měřicí přístroj je složen z několika základních částí. První a nejdůležitější částí je vakuová komora, do které se vkládá měřený vzorek. Uvnitř vakuové komory jsou umístěny čtyři hroty, které slouží k přivedení proudu do vzorků a k měření napětí. Dále je součástí přístroje sada ovladačů, které slouží k měření pomocí Van der Pauovy metody. Pro měření Hallova jevu je nutné přidat dva silné elektromagnety, které vytvářejí potřebné magnetické pole o velikosti 1,4 T. Tyto elektromagnety jsou chlazeny pomocí speciálních chladičů, aby bylo zajištěno jejich stabilní a účinné fungování. Při měření závislosti na teplotě je nutné použít teplotní ovladač, který umožňuje přesné řízení teploty vzorku uvnitř vakuové komory. Pro vytvoření vakua se používá rotační vývěva, která odsává vzduch z komory a vytváří požadované vakuum. K chlazení vakuové komory se používá stlačený dusík, který pomocí tzv.

Joule-Thomsonova chladiče zajišťuje dosažení velmi nízkých teplot potřebných pro některá měření.

Při měření Hallova jevu, tedy také při měření rezistivity pomocí Van der Pauwovy metody, jsme nejprve prováděli měření při pokojové teplotě. Pro toto měření nebylo nutné, aby byl vzorek ve vakuu. Proces měření probíhá tak, že se vzorek vloží do komory, kde se nacházejí čtyři hroty. Tyto hroty jsou následně přitlačeny na vzorek. Je velmi důležité zajistit, aby se hroty dotýkaly vzorku v místech, která byla pokryta zlatem (jak je popsáno v kapitole 3.2). Pokud by se hroty nedotýkaly zlatých ploch, měření by mohlo být méně přesné nebo by vůbec nešlo provést. Poté se celá komora i se vzorkem umístí mezi dva elektromagnety, které během měření vytvářejí potřebné magnetické pole.

Před každým měřením je nutné ověřit, zda máme kvalitní kontakt mezi vzorkem a měřicími hroty. To se provádí měřením lineární závislosti, kde se vždy měří odpor mezi dvěma hroty pro různé velikosti procházejícího proudu. Postupně se proměří všechny hroty. V ideálním případě by měla rezistivita naměřená pro všechny čtyři hroty vyjít stejná, nebo alespoň přibližně stejná a být nezávislá na velikosti proudu. Pokud je tomu tak, můžeme pokračovat v měření. Pokud však zjistíme, že u jednoho z hrotů naměříme výrazně odlišnou hodnotu než u ostatních nebo je závislost na proudu nelineární, pak tento výsledek signalizuje, který hrot má špatný kontakt. V takovém případě je nutné vzorek manuálně posunout nebo očistit, aby bylo možné provést správné měření.

Každý vzorek jsme měřili několikrát, přičemž jsme pokaždé postupně zvyšovali elektrický proud použitý při měření. Po každém měření jsme z naměřených hodnot udělali průměr, což nám umožnilo dosáhnout přesnějšího výsledku. Takto jsme změřili vzorky v obou sériích. Tímto postupem jsme získali komplexní představu o elektrických vlastnostech všech měřených vzorků jako je rezistivita, koncentrace a pohyblivost nosičů náboje a Hallův koeficient.

3.5 Měření v závislosti na teplotě

Při měření elektrických vlastností při různých teplotách jsme se zaměřili na dva vzorky, které byly připraveny za zvýšené depoziční teploty. Konkrétně šlo o vzorek 234, který nebyl dopován dusíkem, a vzorek 237, který měl při přípravě podíl dusíku 14,28%. Tyto dva vzorky jsme zvolili, abychom mohli pozorovat rozdíly mezi nedopovaným a dopovaným vzorkem. Důvod, proč jsme nezvolili vzorek s vyšším obsahem dusíku v plynné směsi během přípravy, je ten, že u těchto vzorků bychom mohli narazit na limity měřitelnosti Hallova koeficientu.

Při tomto měření jsme využívali velmi podobný postup jako při měřeních prováděných při pokojové teplotě, což je podrobně popsáno v kapitole 3.4. Nicméně, proces se lišil v tom, že vzorek byl umístěn ve vakuu, aby ho bylo možné vychladit

na požadovanou teplotu. Měření jsme zahajovali při teplotě 200 K a postupně jsme teplotu zvyšovali v krocích po 20 K až na 380 K. Následně jsme provedli měření s krokem 40 K až do teploty 580 K, tento krok měření jsme uskutečnili později, aby se minimalizovala rizika spojená s možnými změnami struktury vzorku, jak bude později ukázáno. Pro každou teplotu jsme prováděli tři měření s různými hodnotami proudu a následně jsme vypočítali průměrné hodnoty. Celkově jsme tedy pro každý vzorek získali 15 průměrných hodnot rezistivity, Hallova koeficientu, koncentrace a pohyblivosti nosičů náboje.

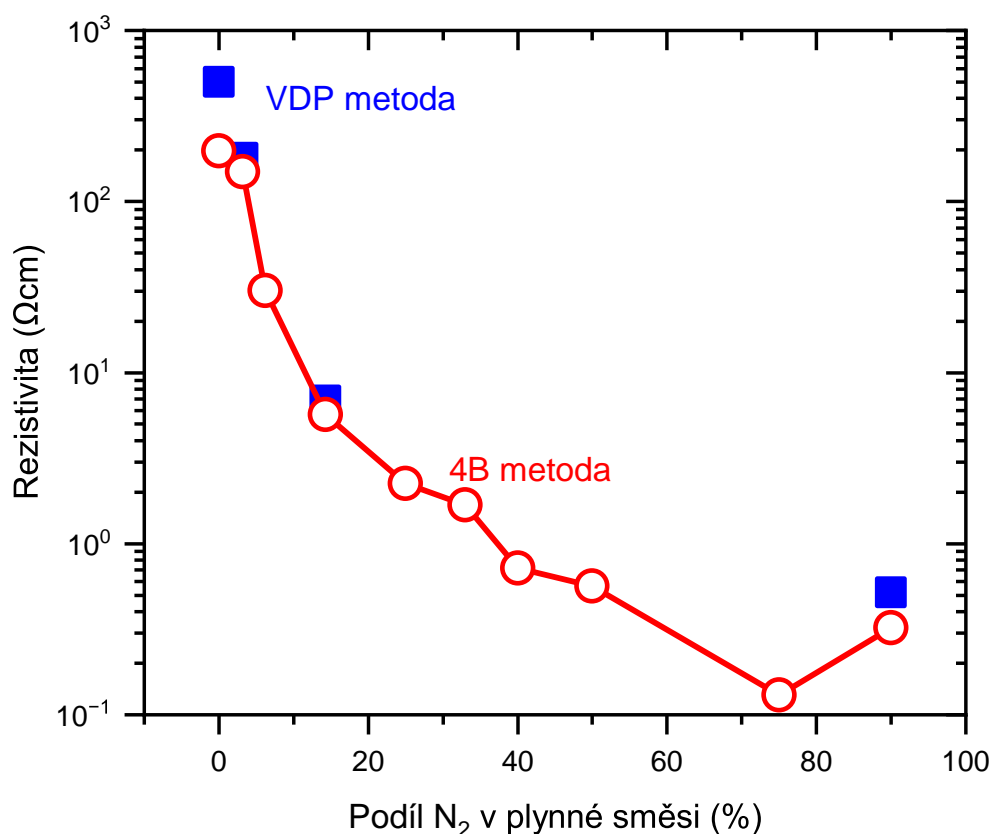
Výsledky

4

V této kapitole se podíváme na naměřené a vypočítané hodnoty. V první části se podíváme na první a druhou sérii, kterou jsme měřili při pokojové teplotě a v druhé části se podíváme na teplotní závislost, kde je navíc udělaný fit.

4.1 Vzorky připravené bez výhřevu substrátu

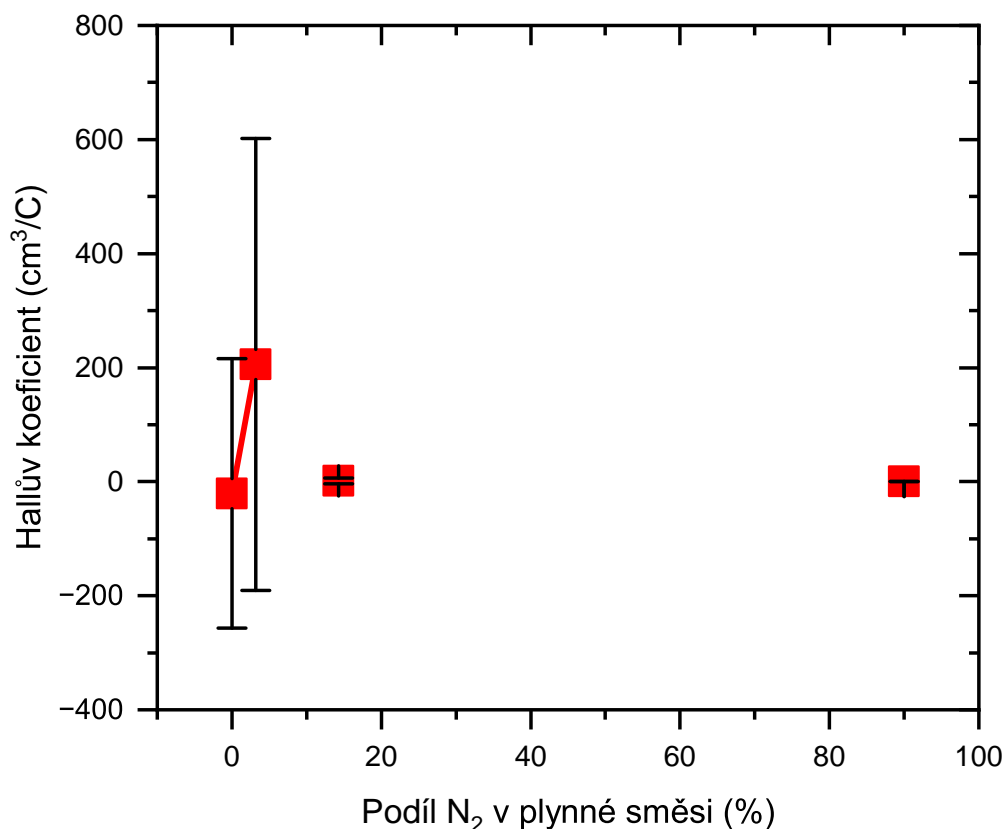
První série vzorků byla připravena za pokojové teploty a následně změřena pomocí čtyřbodové metody, kde jsme zjistili rezistivitu, kterou jsme následně ověřili při měření Van der Pauwovou metodou, kde jsme zjistili ostatní elektrické vlastnosti vzorků. Zbylé vzorky byly změřeny Ing. Janem Kolorosem, kterému bych tímto rád poděkoval za poskytnutí výsledků. Jeho pomoc byla pro náš výzkum velmi cenná a umožnila nám získat komplexní přehled o elektrických vlastnostech připravených vzorků.



Obrázek 4.1: Rezistivita vzorků připravených bez výhřevu substrátu změřená čtyřbodovou a van der Pauwovou metodou v závislosti na podílu N₂ v plynné směsi.

Na obrázku 4.1 je znázorněna závislost rezistivity na podílu dusíku v plynné směsi. Modrou barvou jsou vyznačeny vzorky, které jsme měřili pomocí Van der Pauwovy metody, konkrétně vzorky, které obsahovaly 0; 3,2; 14,28; 90% dusíku v plynné směsi při přípravě, viz tabulka 3.2. Červenou barvou jsou označeny výsledky měření provedené čtyřbodovou metodou. Čtyřbodová metoda byla použita především k ověření správnosti našich výsledků. Touto metodou jsem znovu změřil naše čtyři vzorky, zatímco dodatečné hodnoty jsem sám neměřil, ale byly nám poskytnuty jako součást širšího souboru dat.

Z obrázku je patrné, že rezistivita klesala s rostoucím podílem dusíku v plynné směsi a to z hodnoty 501,4 Ωcm při hodnotě 0% dusíku až na hodnotu 0,5 Ωcm pro 90% dusíku v plynné směsi.

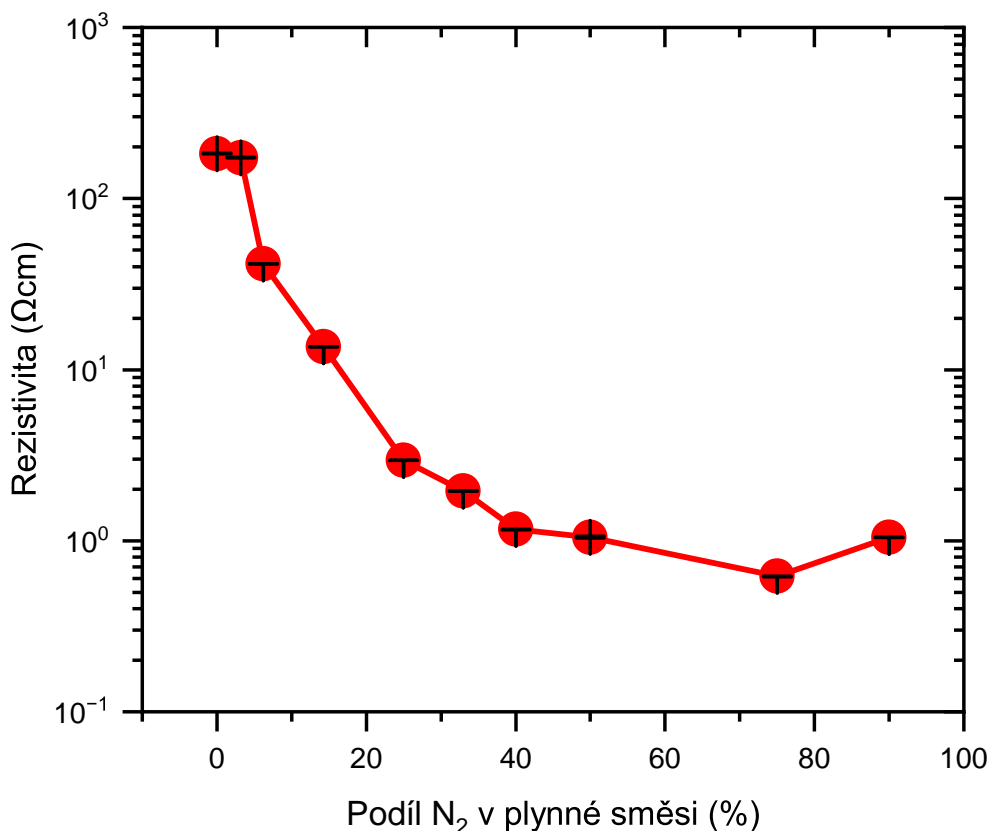


Obrázek 4.2: Změřený Hallův koeficient pro vzorky připravené bez výhřevu substrátu v závislosti na podílu N₂ v plynné směsi.

Na obrázku 4.2 je znázorněna závislost Hallova koeficientu na podílu dusíku v plynné směsi. Vyznačené chyby naměřených hodnot, ukazují, že hodnoty Hallova koeficientu se velmi lišily i pro opakovaná měření jednoho vzorku. To, že hodnoty nabývají malých kladných i záporných hodnot nám brání jednoznačně určit, zda jsou hlavními nosiči náboje elektrony nebo díry. Očekávali jsme, že nosiči náboje budou díry, avšak podle výsledků to platí pouze pro vzorky 212 a 214. U ostatních vzorků výsledky naznačují, že nosiči náboje jsou elektrony. Pravděpodobnější vysvětlení je, že jsme dosáhli limitu přesnosti měření při určení velmi malé hodnoty Hallova napětí.

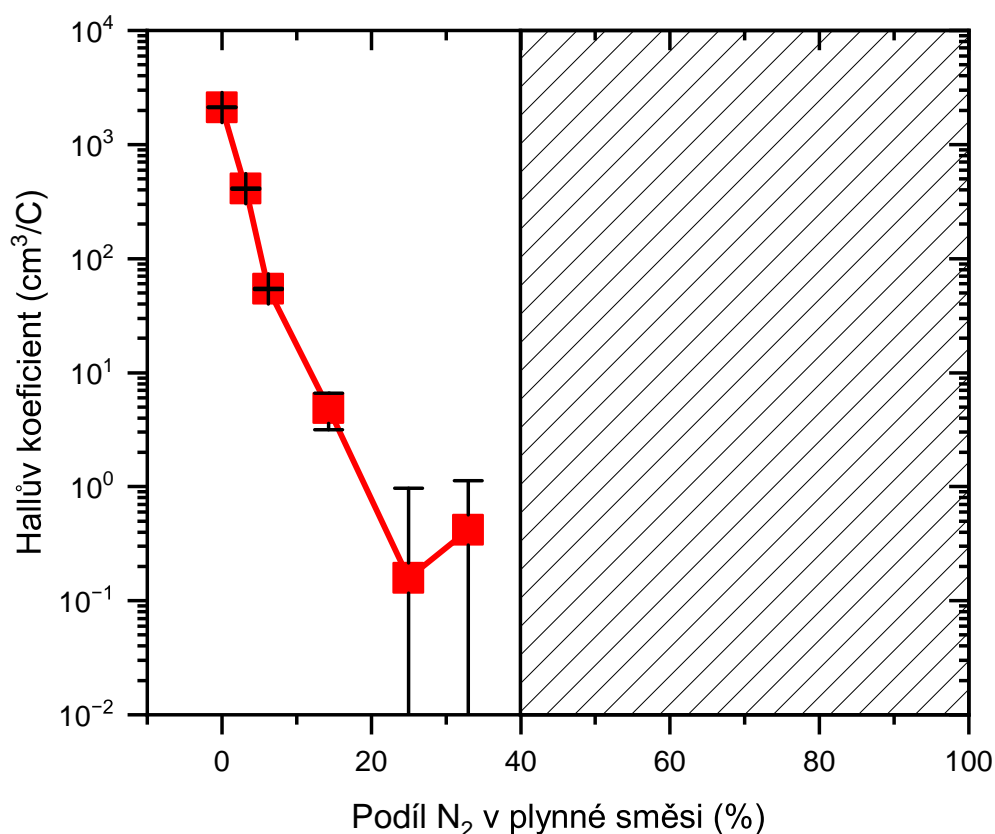
4.2 Vzorky připravené při teplotě substrátu 300 °C

Druhá série vzorků byla připravena za zvýšené teploty substrátu, konkrétně 300 °C.



Obrázek 4.3: Změřená rezistivita vzorků připravených při teplotě substrátu 300 °C v závislosti na podílu N₂ v plynné směsi.

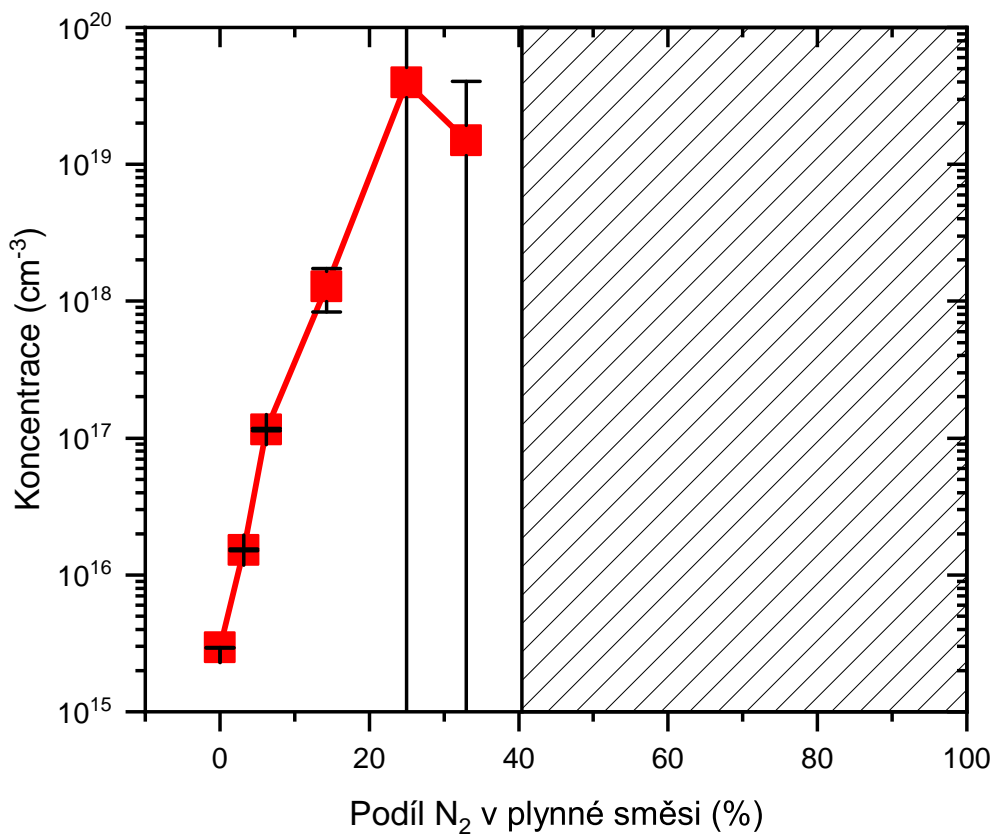
Z obrázku 4.3, kde máme závislost rezistivity na podílu dusíku v plynné směsi, je patrné, že při zvyšování obsahu dusíku nám stejně jako u první série klesala rezistivita. Když jsme měli podíl plynné směsi 0 % tak rezistivita byla 183,2 Ωcm a pro 90% dusíku, byla 1 Ωcm. Oproti první sérii je vidět, že pro vzorek, který neobsahoval žádný dusík byla rezistivita přibližně o polovinu menší.



Obrázek 4.4: Změřený Hallův koeficient vzorků připravených při teplotě substrátu 300 °C v závislosti na podílu N₂ v plynné směsi.

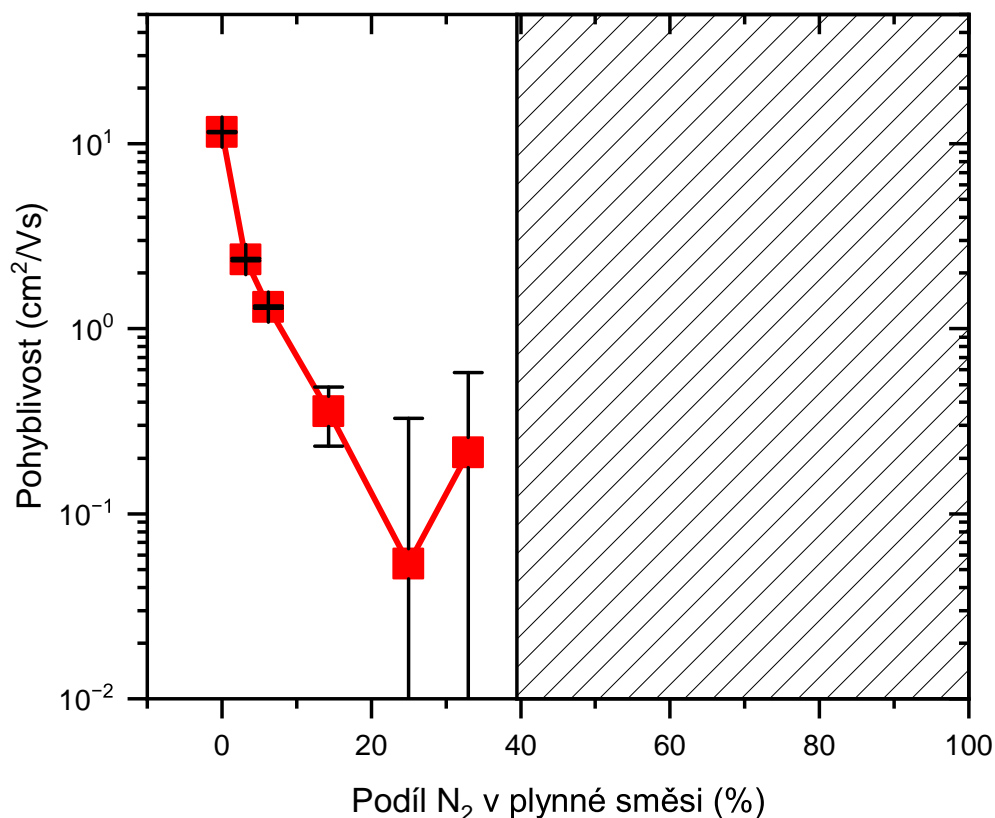
Na obrázku 4.4 je znázorněna závislost Hallova koeficientu na podílu dusíku v plynné směsi. Z grafu je zřejmé, že Hallův koeficient je kladný, což indikuje, že dominantními nosiči náboje jsou díry. To znamená, že se jedná o polovodič typu P. S rostoucím podílem dusíku hodnota Hallova koeficientu klesá, což je jasně viditelné u prvních šesti vzorků. Tento trend ukazuje, že přidání dusíku ovlivňuje koncentraci nosičů náboje.

Nicméně, u dalších vzorků se hodnoty Hallova koeficientu začaly opět měnit, přičemž některé byly záporné a jiné kladné. Tento jev je pravděpodobně způsoben dosažením limitu měřicího přístroje, což ovlivnilo přesnost měření. V grafu je tato problematická oblast vyšrafována, což naznačuje, že měření v této oblasti již nejsou spolehlivá. Kvůli tomu nelze s jistotou určit typ vodivosti u těchto vzorků.



Obrázek 4.5: Změřená koncentrace nosičů náboje vzorků připravených při teplotě substrátu 300 °C v závislosti na podílu N₂ v plynné směsi.

Na obrázku 4.5 je znázorněna závislost koncentrace nosičů náboje na podílu dusíku v plynné směsi. Koncentrace nám roste se zvyšujícím obsahem dusíku. Pro obsah dusíku 0% je koncentrace nejmenší, konkrétně $2,94 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Nejvyšší hodnotu jsme naměřili při 25% dusíku a to hodnotu $3,95 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Hodnoty nad 40% obsahu dusíku se již opět nedaly spolehlivě měřit.



Obrázek 4.6: Změřená pohyblivost nosičů náboje vzorků připravených při teplotě substrátu 300 °C v závislosti na podílu N₂ v plynné směsi.

Na obrázku 4.5 je znázorněna závislost pohyblivosti nosičů náboje na podílu dusíku v plynné směsi. Pohyblivost nám oproti koncentraci klesá, pokud zvyšujeme obsah dusíku. Pro obsah dusíku 0% je pohyblivost největší konkrétně 11,5 cm²/Vs. Úplně nejmenší pohyblivost byla při obsahu dusíku 25% tedy 0,053 cm²/Vs. Poslední hodnota, kterou jsme byli schopni naměřit byla při 33% obsahu dusíku, kde hodnota pohyblivosti byla 0,21 cm²/Vs.

Oproti první sérii vzorků připravené bez výhřevu substrátu pozorujeme výrazné snížení koncentrace nosičů náboje a zároveň zvýšení pohyblivosti. To je zřejmě důsledkem toho, že vrstvy byly připraveny s menším počtem defektů.

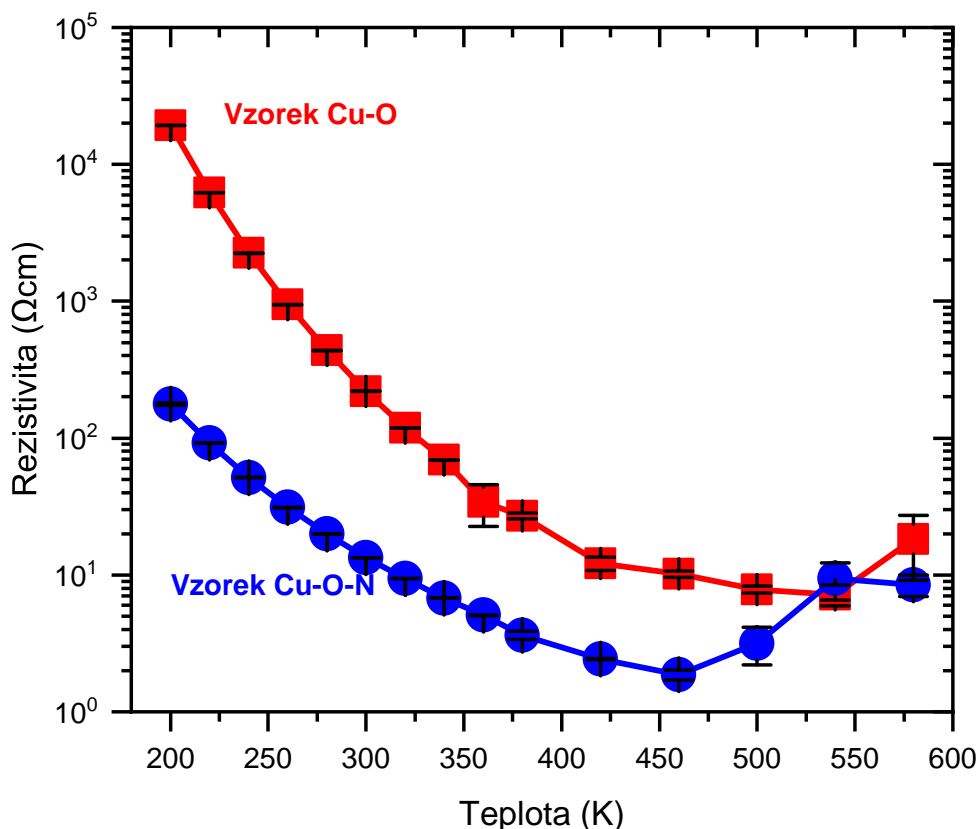
4.3 Teplotní závislost elektrických vlastností vzorků Cu-O a Cu-O-N

V této kapitole se podíváme na porovnání na měření teplotní závislosti u našich dvou vzorků tedy u vzorku CuO-234, který neobsahoval při přípravě žádný dusík v plynné směsi a u vzorku CuON-237, který obsahoval 14,28 % dusíku v plynné směsi. Ukážeme si, jak se měnily hodnoty rezistivity, Hallova koeficientu, koncentrace a pohyblivosti nosičů náboje v závislosti na teplotě.

V následující části této kapitoly se zaměříme na určení parametrů modelu pro dva konkrétní vzorky, přičemž budeme specificky určovat aktivační energii a koncentraci akceptorů, tedy energetických hladin umístěných v zakázaném pásu blízko valenčního pásu, a jejich aktivační energii. Tyto parametry jsme získali pomocí fitování teplotních závislostí měřených veličin.

Na závěr této kapitoly se budeme věnovat opakovaným měřením teplotní závislosti vzorků. Při těchto měřeních jsme zaznamenali změny ve vlastnostech vzorků, které pravděpodobně nastaly v důsledku vystavení vysokým teplotám.

4.3.1 Naměřené elektrické vlastnosti

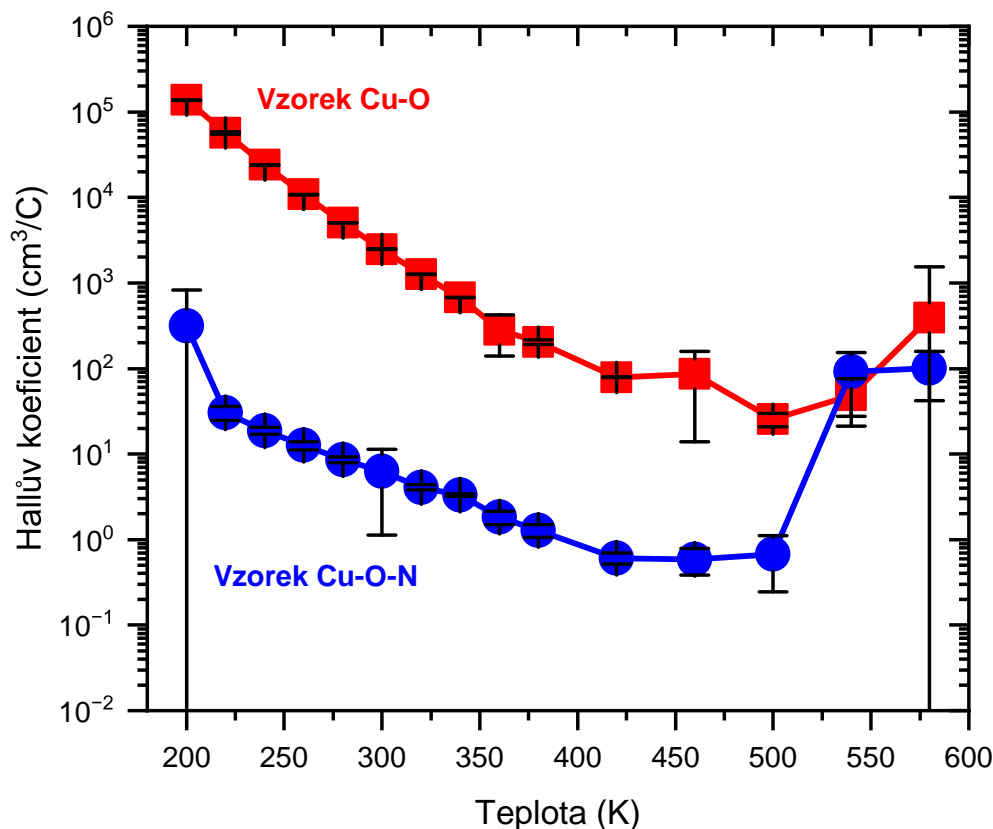


Obrázek 4.7: Změřená rezistivita vzorků Cu-O a Cu-O-N v závislosti na teplotě.

Na obrázku 4.7 je znázorněna závislost rezistivity na teplotě. Z grafu je patrné, že s rostoucí teplotou rezistivita klesá u obou vzorků, až do teploty přibližně 500 K. Při této teplotě se rezistivita začne zvyšovat. Hodnoty naměřené při teplotách nad 500 K vykazují mnohem větší odchylky než hodnoty naměřené při nižších teplotách. Tento jev naznačuje, že při teplotě kolem 500 K mohlo dojít ke změně vnitřní struktury materiálu, což je pravděpodobně způsobeno výrazným zahřátím vzorku.

Pro vzorek Cu-O byla při teplotě 200 K naměřena hodnota rezistivity $19,2 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Při zvýšení teploty na 580 K se tato hodnota snížila na $18,25 \Omega\text{cm}$, což jasně ukazuje na pokles rezistivity s rostoucí teplotou. Nejmenší hodnota rezistivity u tohoto vzorku byla dosažena při teplotě 540 K, kdy byla naměřena hodnota $7,19 \Omega\text{cm}$.

U vzorku Cu-O-N byla při teplotě 200 K naměřena hodnota rezistivity $17,6 \cdot 10^1 \Omega\text{cm}$. Při teplotě 580 K se rezistivita snížila na $8,44 \Omega\text{cm}$. Nejnižší hodnota rezistivity u tohoto vzorku byla dosažena při teplotě 460 K, kde byla naměřena hodnota $1,85 \Omega\text{cm}$. Tento pokles nastal při nižší teplotě ve srovnání se vzorkem Cu-O.



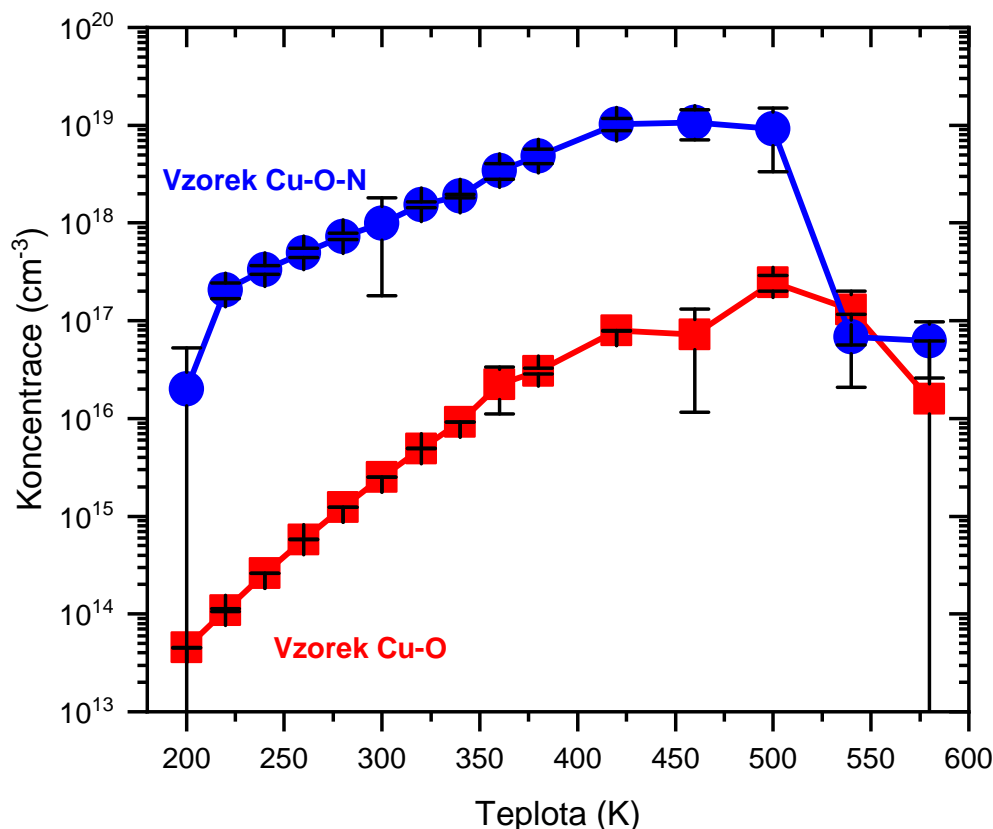
Obrázek 4.8: Změřený Hallův koeficient vzorků Cu-O a Cu-O-N v závislosti na teplotě.

Na obrázku 4.8 je znázorněna závislost Hallova koeficientu na teplotě. Chování Hallova koeficientu je velmi podobné chování rezistivity. U obou vzorků Hallův koeficient nejprve klesá s rostoucí teplotou, a po dosažení určité teploty se začíná opět zvyšovat. Tento efekt je u Hallova koeficientu mnohem výraznější než u rezistivity, což je na grafu zřetelně vidět.

Hodnota Hallova koeficientu pro vzorek Cu-O byla při teplotě 200 K naměřena na úrovni $13,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{C}$. S rostoucí teplotou tato hodnota postupně klesala a dosáhla svého minima při teplotě 500 K, kde byla zaznamenána hodnota $25,42 \text{ cm}^3/\text{C}$. Po této teplotě začaly hodnoty opět růst, a při teplotě 580 K byla naměřena hodnota

$39,2 \cdot 10^1 \text{ cm}^3/\text{C}$.

U vzorku Cu-O-N byla hodnota Hallova koeficientu při teplotě 200 K naměřena na úrovni $313 \text{ cm}^3/\text{C}$. Nejnižší hodnota byla dosažena při teplotě 460 K, kdy byla zaznamenána hodnota $0,58 \text{ cm}^3/\text{C}$. Po překročení teploty 500 K došlo k výraznému nárůstu hodnot Hallova koeficientu, přičemž při teplotě 580 K byla naměřena hodnota $100,52 \text{ cm}^3/\text{C}$.



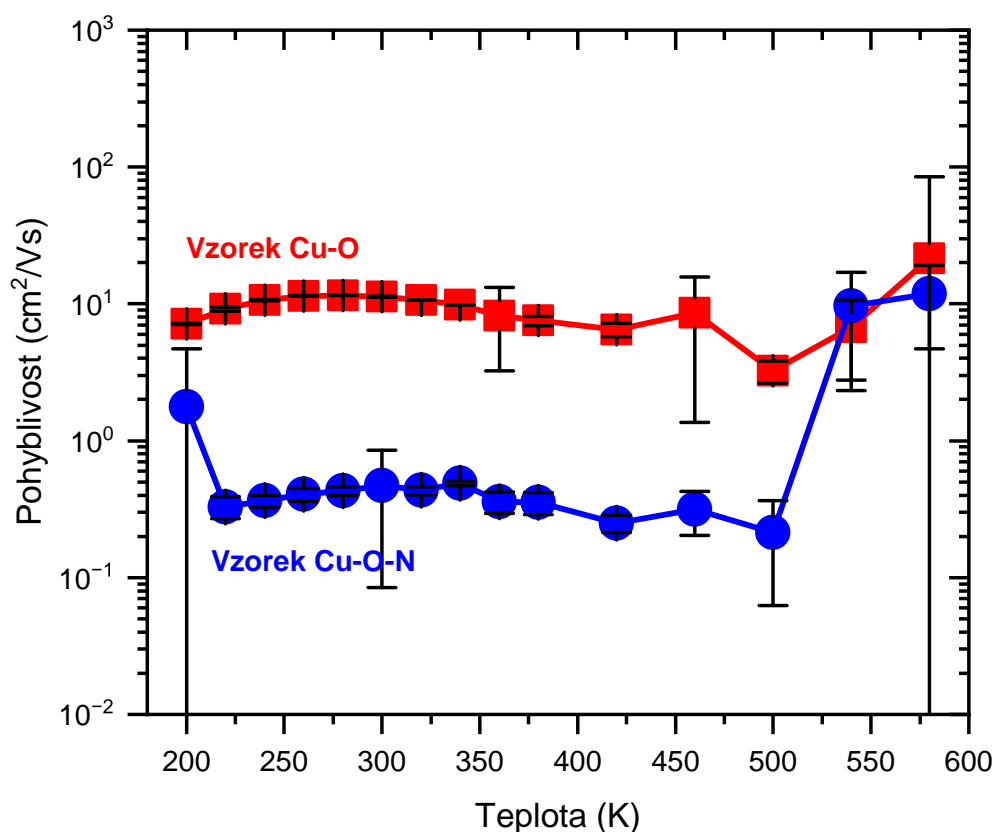
Obrázek 4.9: Změřená koncentrace nosičů náboje vzorků Cu-O a Cu-O-N v závislosti na teplotě.

Na obrázku 4.9 je znázorněna závislost koncentrace nosičů náboje na teplotě. U obou vzorků je patrné, že se při zahřívání koncentrace nosičů náboje pozvolna zvyšuje. Nicméně, kolem teploty 500 K dochází k výraznému poklesu koncentrace. Tento jev je jasně viditelný v grafu a naznačuje, že při teplotě kolem 500 K dochází k významným změnám ve vzorku, které ovlivňují koncentraci nosičů náboje.

Hodnoty koncentrace nosičů náboje pro vzorek Cu-O byly při teplotě 200 K naměřeny na hodnotě $4,54 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. S rostoucí teplotou se koncentrace zvy-

šovala a dosáhla svého maxima při teplotě 500 K, kdy byla naměřena hodnota $2,45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Pro nejvyšší měřenou teplotu, tedy 580 K, byla naměřena koncentrace nosičů náboje $1,58 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

U vzorku Cu-O-N byla nejnižší hodnota koncentrace nosičů náboje při teplotě 200 K, a to $1,99 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Nejvyšší hodnota koncentrace byla stejně jako u předchozího vzorku dosažena při teplotě 500 K a činila $1,07 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Poslední měřená hodnota při teplotě 580 K byla $6,21 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, což je velmi podobné jako u vzorku Cu-O.



Obrázek 4.10: Změřená pohyblivost nosičů náboje vzorků Cu-O a Cu-O-N v závislosti na teplotě.

Na obrázku 4.10 je znázorněna závislost pohyblivosti nosičů náboje na teplotě. Jsou zde pouze malé změny v pohyblivosti nosičů náboje u obou vzorků. Od 200 K do cca 400 K pohyblivost nejdříve mírně roste a pak klesá. U vzorku Cu-O-N byly občas pozorovány větší výkyvy. Tyto výkyvy jsou zvláště patrné po překročení teploty 500 K, kdy se pohyblivost začala zvyšovat. U vzorku Cu-O-N je v této oblasti dokonce vidět výrazný skok v hodnotách pohyblivosti. Tento jev naznačuje, že

vysoká teplota kolem 500 K má významný vliv na pohyblivost nosičů náboje, což může být způsobeno změnami ve struktuře materiálu.

Pro vzorek Cu-O byla hodnota pohyblivosti nosičů náboje při teplotě 200 K naměřena na úrovni $7,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. S rostoucí teplotou tato hodnota klesala a dosáhla svého minima při teplotě 500 K, kdy byla naměřena hodnota $3,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Při nejvyšší měřené teplotě, tedy 580 K, byla pohyblivost nejvyšší a činila $21,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

U vzorku Cu-O-N byla hodnota pohyblivosti při teplotě 200 K poněkud odlišná od ostatních měření a dosahovala $1,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Následující hodnoty již vykazovaly podobné chování jako u vzorku Cu-O. Například při teplotě 300 K byla hodnota pohyblivosti $0,46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nejnižší hodnota pohyblivosti byla zaznamenána při teplotě 500 K a činila $0,21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, zatímco nejvyšší hodnota byla opět při teplotě 580 K a dosahovala $11,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Při porovnání obou vzorků se ukázalo, že se chovaly velmi podobně, jak bylo popsáno výše. Nicméně vzorek Cu-O měl vyšší rezistivitu a vyšší pohyblivost nosičů náboje. Naopak Hallův koeficient a koncentrace nosičů náboje byly u tohoto vzorku nižší. Z těchto pozorování lze vyvodit, že dopováním vzorku Cu-O dusíkem dochází ke snížení rezistivity a pohyblivosti, zatímco koncentrace nosičů náboje se zvyšuje. Toto nám naznačuje, že dusík jako dopant významně ovlivňuje elektrické vlastnosti vzorků.

4.3.2 Určení parametrů v modelu příměsového polovodiče

Z předchozích výsledků vyplynulo, že zkoumané vzorky jsou polovodiče typu P. Rozhodli jsem se proto nafitovat naměřené teplotní závislosti koncentrace nosičů náboje (děř) pomocí modelu příměsového polovodiče s jednou akceptorovou hladinou. Vycházíme z předpokladu neúplné ionizace akceptorů v námi měřeném rozsahu teplot. Můžeme potom použít rovnici [13]

$$p(T) = (g_A \cdot N_A \cdot N_V)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_A}{2kT}}, \quad (4.1)$$

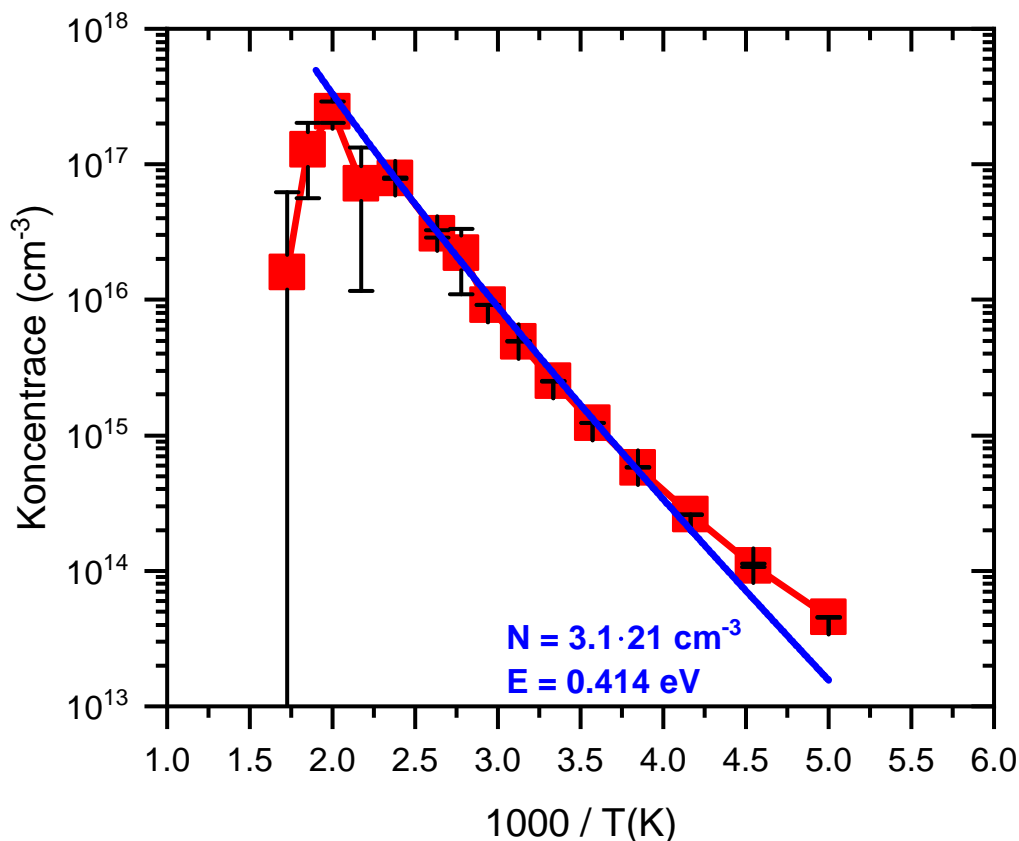
kde $p(T)$ představuje koncentraci děř v závislosti na teplotě, g_A je degenerace akceptorové hladiny, u které jsme použili hodnotu 2, N_A je koncentrace akceptorů, N_V je efektivní hustota stavů v pásu, E_A je aktivační energie akceptorů, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota. Hlavními parametry modelu tedy je koncentrace akceptorů N_A a jejich aktivační energie E_A . Aktivační energie představuje vzdálenost energetické hladiny od vrcholu valenčního pásu.

Proložení jsme prováděli na grafu závislosti koncentrace na $1000/T$, abychom dosáhli lepší viditelnosti proložené přímky. Tento postup by bylo možné provést i na grafu závislosti koncentrace na teplotě, ale volba závislosti na $1000/T$ poskytuje jasnější výsledky.

Po dosazení za N_V a substituci $x = 1000/T$ jsme výše uvedenou rovnicí upravili do finální podoby, která měla tvar:

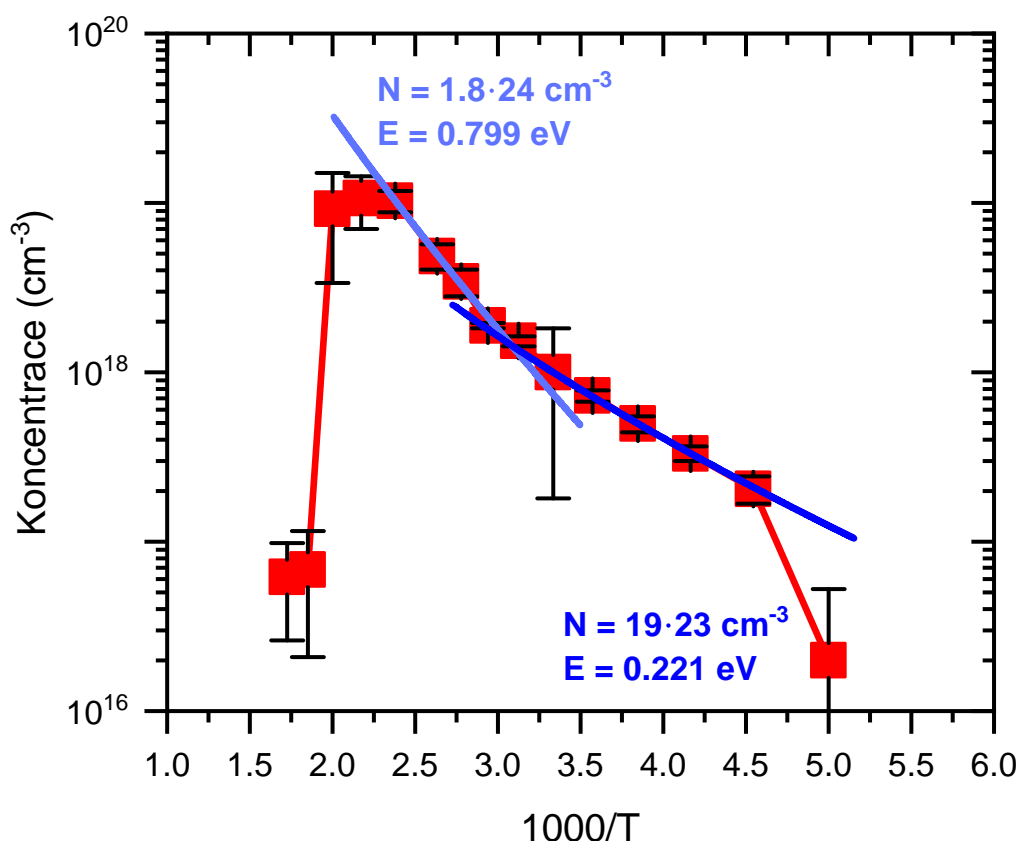
$$p(T) = (g_A \cdot N_A)^{\frac{1}{2}} \cdot 8,234 \cdot 10^9 \cdot x^{-\frac{3}{4}} \cdot e^{-5,802 \cdot E_A \cdot x}, \quad (4.2)$$

kde $p(T)$ a N_A je v cm^{-3} , E_A je v eV a x je v K^{-1} . Tato úprava nám umožnila přímo nafitovat naměřená data v programu Origin.



Obrázek 4.11: Nafitování hodnot u vzorku Cu-O.

Na obrázku 4.11 je prezentován fit dat pro vzorek Cu-O, tedy vzorek, který neobsahuje žádný dusík. V grafu jsou také zobrazeny hodnoty parametrů fitovací funkce. Získané hodnoty pro aktivací energii jsou $E = 0,414$ eV a pro koncentraci akceptorů $N = 3,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 4.12: Nafitování hodnot u vzorku Cu-O-N.

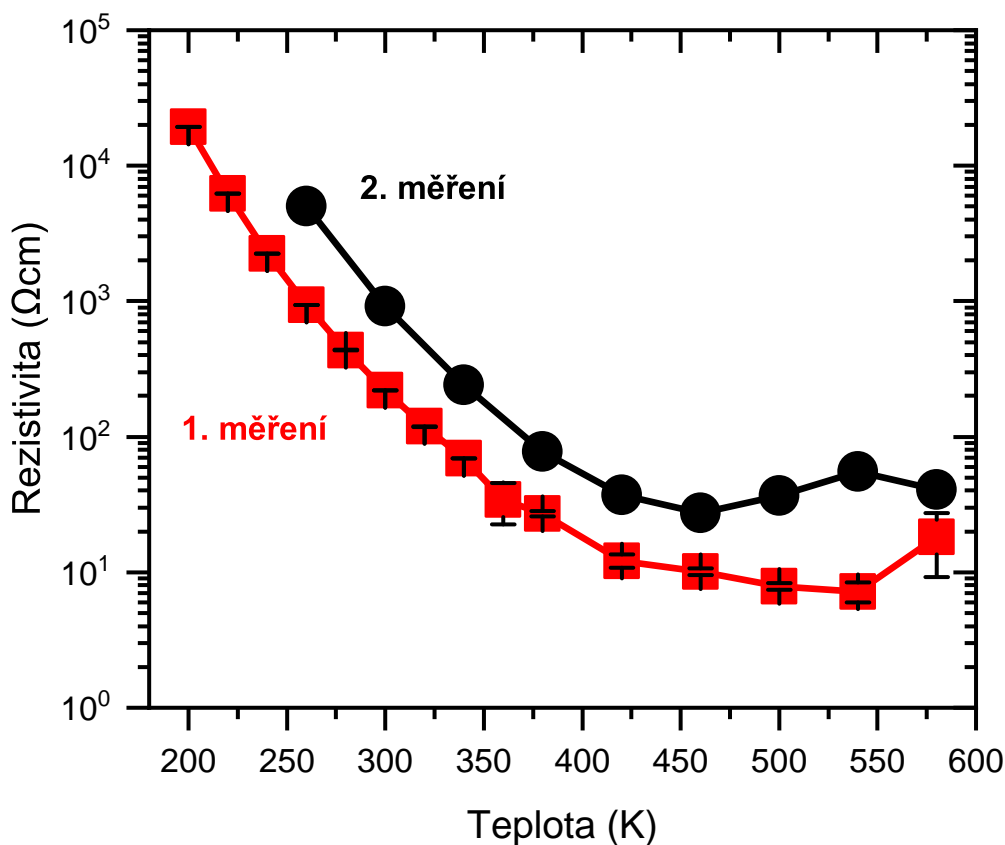
Na obrázku 4.12 je zobrazen fit dat pro vzorek Cu-O-N, tedy vzorek s nenulovým obsahem dusíku. Graf ukazuje dva provedené fity. První fit je aplikován na počáteční body od druhého bodu až po sedmý, kde koncentrace nosičů náboje změny postupovala pozvolněji. První bod byl vynechán, protože nespadal do trendu s ostatními body a je nejspíše ovlivněn větší chybou měření. Druhý fit byl proveden na konečných bodech, tedy od sedmého po jedenáctý, kde byl pozorován výraznější růst koncentrace. Pro fit počátečních bodů byly získány hodnoty aktivační energie $E = 0,221$ eV a koncentrace akceptorů $N = 19 \cdot 10^{23}$ cm⁻³, zatímco pro fit konečných bodů byly získány hodnoty aktivační energie $E = 0,799$ eV a koncentrace akceptorů $N = 1,8 \cdot 10^{24}$ cm⁻³.

Porovnáním výsledků obou fitů lze pozorovat přibližně dvojnásobné až trojnásobné změny hodnot koncentrace akceptorů. Vyšší hodnoty byly zaznamenány u dopovaného vzorku. Pokud však výsledky porovnáme s údaji uvedenými v odborné literatuře [17], zjistíme, že tamní koncentrace akceptorů se pohybují v rádech 10¹³, což je výrazně méně než hodnoty naměřené v naší studii. Tento rozdíl může být způsoben vyšším množstvím defektů přítomných v našich měřených vzorcích.

Na druhou stranu, aktivační energie naměřená v naší práci byla velmi podobná hodnotám uvedeným v odborné literatuře. To naznačuje, že naše měření byla provedena správně a že fit modelu byl vhodně aplikován.

4.3.3 Opakované měření po předchozím zahřátí

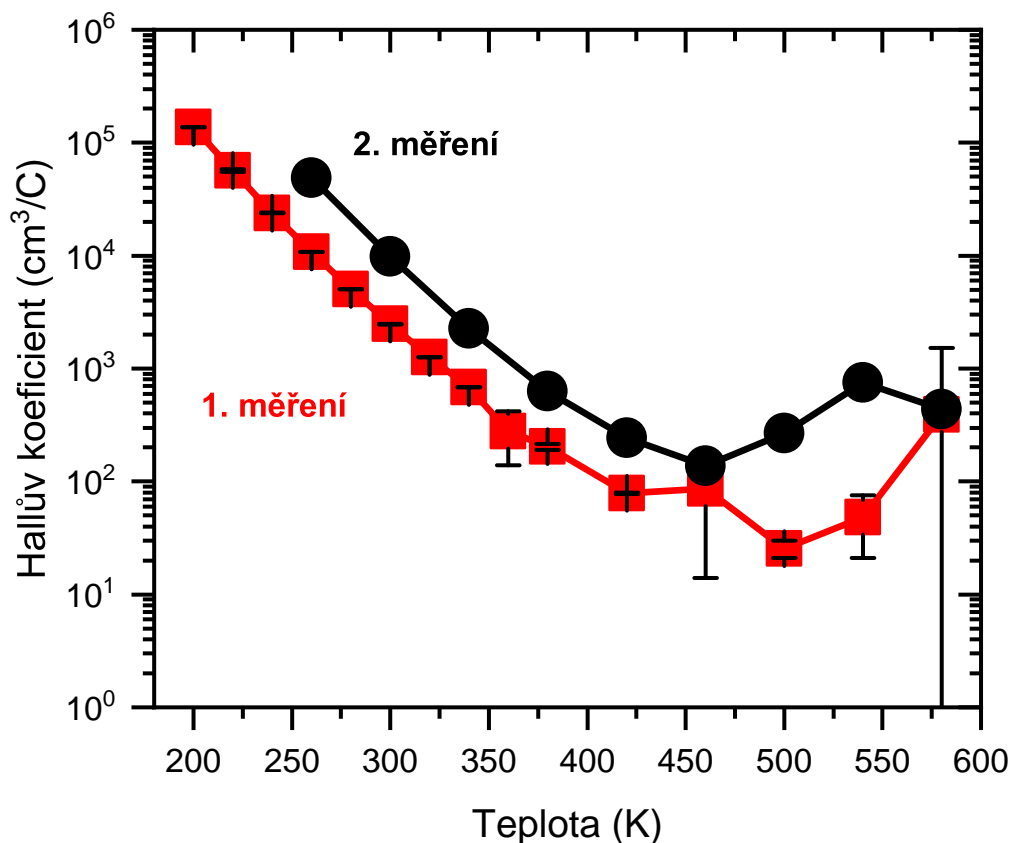
S ohledem na překvapivé změny v trendech koncentrace a pohyblivosti na nejvyšší měřené teploty jsme se rozhodli ověřit, zda při vyhřátí na teplotou 580 K během měření nedošlo k trvalé změně vlastností vzorku. Proto byl vzorek Cu-O kolegou Danielem Malíkem změřen ještě jednou v podobném rozsahu teplot. Já jsem je použil k vytvoření grafu. Na základě těchto dat budeme analyzovat, zda se vlastnosti vzorku po zahřátí významně mění a zda lze pozorovat nějaké strukturální změny.



Obrázek 4.13: Změřená rezistivita pro celou sérii vzorku CuO-234 po zahřátí nad kritickou teplotou.

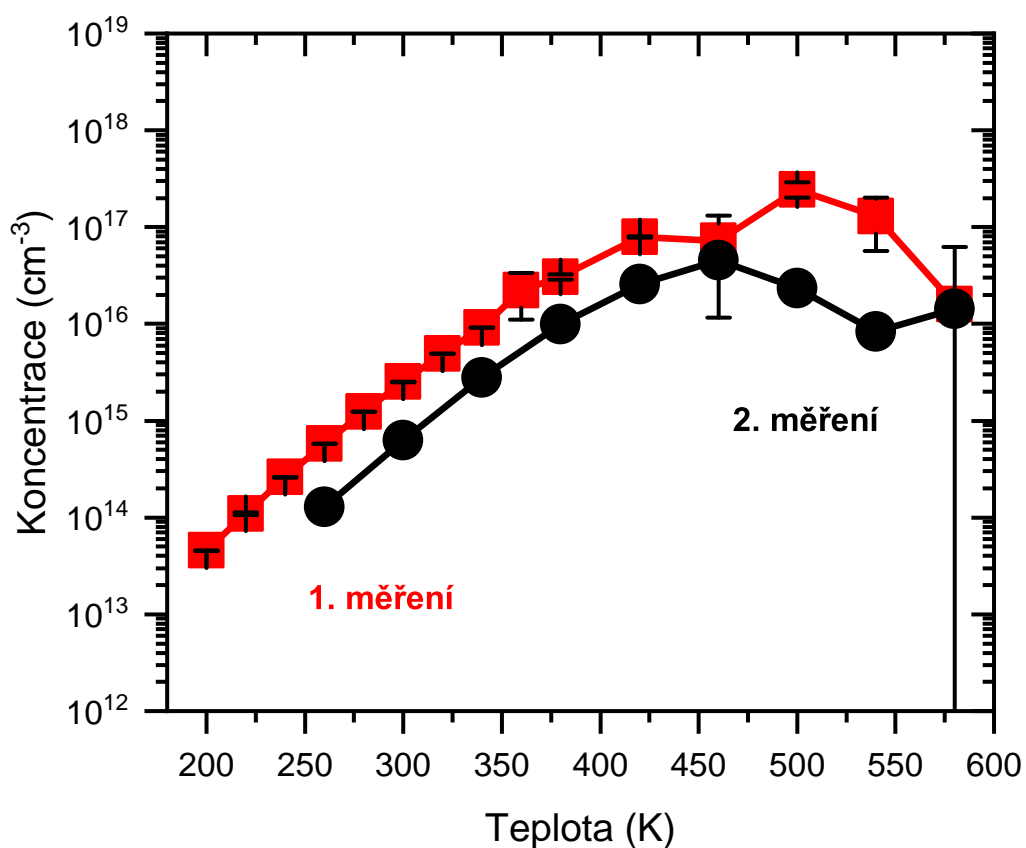
Na obrázku 4.13 je zobrazena závislost rezistivity na teplotě. Z grafu je patrné, že obě měření vykazují velmi podobné chování. Nicméně měření provedené po zahřátí

ukazuje o něco vyšší hodnoty rezistivity při všech teplotách ve srovnání se stejným vzorkem před výrazným zahřátím nad kritickou teplotu, která byla přibližně 500 K. Například pro pokojovou teplotu tedy pro 300 K mělo první měření hodnotu $219,8 \Omega\text{cm}$ a při druhém měření $912,8 \Omega\text{cm}$. Je zde tedy vidět jednoznačné zvětšení při druhém měření.



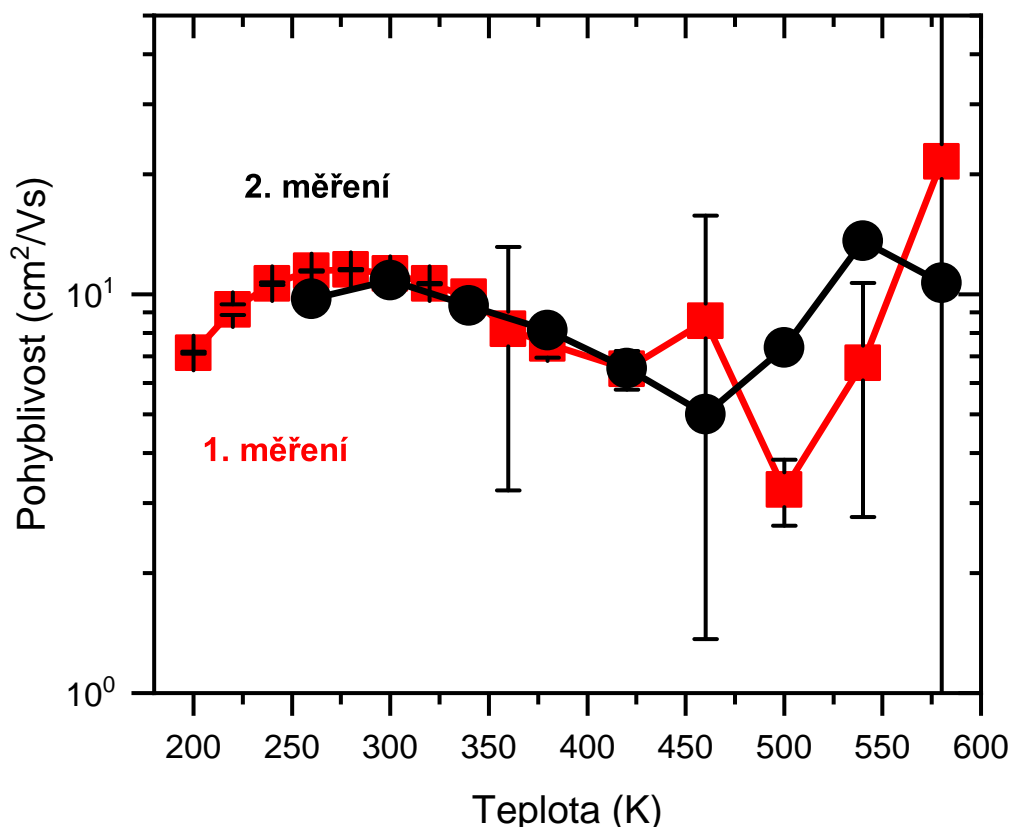
Obrázek 4.14: Změřený Hallův koeficient pro celou sérii po zahřátí nad kritickou teplotu.

Na obrázku 4.14 je zobrazen Hallův koeficient v závislosti na teplotě. Chování Hallova koeficientu vykazuje velmi podobné změny jako rezistivita. Vzorek se při měření před i po zahřátí projevuje stejně, s tím rozdílem, že po zahřátí má Hallův koeficient vždy o něco vyšší hodnoty než před zahřátím. Pokud si opět vezmeme hodnoty při pokojové teplotě tedy 300 K, ta pro první měření byla hodnota $24,78 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{C}$ a pro druhé měření $98,79 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{C}$.



Obrázek 4.15: Změřená koncentrace pro celou sérii po zahřátí nad kritickou teplotu.

Na obrázku 4.15 je znázorněna závislost koncentrace nosičů náboje na teplotě. Z grafu je patrné, že po zahřátí dochází ke snížení koncentrace nosičů náboje u všech naměřených teplot. Při teplotě 300 K byla hodnota $6,31 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pro první měření a pro druhé měření $2,52 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 4.16: Změřená pohyblivost pro celou sérii po zahřátí nad kritickou teplotu.

Na obrázku 4.16 je znázorněna závislost pohyblivosti nosičů náboje na teplotě. Pozorujeme, že pohyblivost nosičů náboje vykazuje téměř identické chování u obou vzorků pro všechny naměřené teploty. Možná je pozorovatelný mírný nárůst pohyblivosti nosičů náboje po zahřátí. Pro teplotu 300 K je hodnota prvního měření $11,27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a pro druhé měření $10,82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, je zde vidět že hodnoty jsou téměř identické.

Z obrázků je patrné, že po výrazném zahřátí zřejmě došlo k nevratným změnám ve struktuře vzorku, což má za následek změnu jeho elektrických vlastností. Vzorek po zahřátí vykazuje vyšší rezistivitu a Hallův koeficient, zatímco koncentrace nosičů náboje je o něco nižší. Pohyblivost nosičů náboje zůstává téměř nezměněna, případně se může mírně zvýšit. Tyto pozorované změny naznačují, že strukturální transformace vzorku po zahřátí má vliv na jeho elektrické vlastnosti, což je důležitým faktorem při dalším zkoumání jeho chování.

Prvním cílem této bakalářské práce bylo detailně se seznámit s teorií vodivosti pevných látek a pásovou strukturou příměsových polovodičů. Tento cíl byl podrobně rozpracován v první části práce, kde byly vysvětleny všechny potřebné vzorce a nezbytná teorie.

Dalším úkolem bylo seznámení se s principy měření elektrické vodivosti a Hallova koeficientu u tenkých vrstev, konkrétně pomocí čtyřbodové a Van der Pauwovy metody. Tyto principy jsou rovněž detailně rozebrány v teoretické části práce. Největší pozornost byla věnována Van der Pauwově metodě, kterou jsem využíval nejvíce při každém měření. Čtyřbodová metoda, ačkoli také velmi důležitá, byla v této práci použita především pro ověření naměřených dat.

Dalším cílem této bakalářské práce bylo provést měření elektrických vlastností vybraných vrstev Cu-O a Cu-O-N. U vzorků jsem nejprve nanas zlaté kontakty, které zajistily lepší kvalitu kontaktů mezi vzorkem a měřicími hroty, a umožnily tak přesnější měření. Následně jsem provedl měření elektrických vlastností dvou sérií vzorků. První série byla připravena na nevyhřátém substrátu, zatímco druhá série byla připravena na substrátu vyhřátém na 300°C, jak bylo popsáno v kapitole 3. Výsledky těchto měření jasně ukázaly, že mezi těmito dvěma sériemi existují významné rozdíly. Série připravená na vyhřátém substrátu měla koncentraci nosičů náboje přibližně o dva řády nižší a mobilitu nosičů přibližně o dva řády vyšší než série připravená na nevyhřátém substrátu. Tyto rozdíly zajišťují, že vzorky z vyhřáté série lze snadněji měřit, aniž by se, při měření Hallova koeficientu, dosáhlo limitů měřicího přístroje, což vedlo k nejednoznačným výsledkům při měření velmi nízkých hodnot Hallova napětí. Jinak hodnoty rezistivity byly přibližně stejné pro obě série. Tento výsledek naznačuje, že teplota substrátu má významný vliv na koncentraci a mobilitu nosičů náboje, ale ne na samotnou rezistivitu materiálu.

Dále jsme provedli měření v závislosti na teplotě pro dva vybrané vzorky z druhé série. Prvním vzorkem byl čistý Cu-O (Cu_2O) bez přítomnosti dusíku v plynné směsi při přípravě, a druhým vzorkem byl Cu-O-N obsahující přibližně 17 % dusíku v plynné směsi. Vybrali jsme tyto dva vzorky, abychom mohli pozorovat, jak se změní chování čisté vrstvy Cu_2O oproti vrstvě dopované dusíkem. U obou vzorků

jsme provedli měření v rozsahu teplot od 200 K do 580 K. Chování obou sérií bylo téměř totožné, ale výsledky se lišily v konkrétních hodnotách. Rezistivita vzorku Cu-O-N byla přibližně o dva řády nižší než rezistivita vzorku Cu-O, což odpovídalo našim očekáváním, že dopování dusíkem zvýší elektrickou vodivost. Pohyblivost nosičů náboje u vzorku Cu-O-N byla o více než jeden řád nižší než u vzorku Cu-O. Naopak, koncentrace nosičů náboje byla u vzorku Cu-O-N přibližně o dva řády vyšší. Při zahřátí vzorku nad 500 K jsme pozorovali zajímavý jev: vnitřní struktura materiálu se zřejmě změnila, což vedlo k výraznému zvýšení rezistivity při opakovaném měření, přibližně čtyřikrát. Stejně tak se zvýšil Hallův koeficient a koncentrace nosičů náboje se snížila přibližně čtyřikrát. Nicméně mobilita nosičů náboje zůstala nezměněna a byla stejná jako při prvním měření před kritickým zahřátím. Tento jev naznačuje, že struktura materiálu hraje klíčovou roli v jeho elektrických vlastnostech, a že zahřívání může významně ovlivnit chování nosičů náboje.

Jako poslední cíl bakalářské práce bylo pokusit se nafitovat teplotní závislost měřených veličin u zkoumaných vzorků a tím určit parametry příměsového polovodiče, jako je koncentrace akceptorů a jejich aktivační energie. Tento fit jsme provedli opět na vzorcích Cu-O a Cu-O-N. Výsledky jsme následně porovnali s údaji z odborných článků, abychom ověřili správnost získaných parametrů. U vzorku Cu-O jsme zjistili, že aktivační energie je $E = 0,414$ eV, což přibližně odpovídá hodnotám uvedeným v odborné literatuře. To naznačuje, že naše měření a použitý fit byly provedeny správně. Koncentrace akceptorů náboje však byla $N = 3,1 \cdot 10^{21}$ cm⁻³, což je o dost vyšší než hodnoty uváděné v odborných článcích. Tento rozdíl může být způsoben vyšším množstvím defektů ve vzorku, které zvyšují koncentraci nosičů náboje. U vzorku Cu-O-N jsme provedli dva fity aktivační energie. U prvního fitu byla aktivační energie $E = 0,221$ eV a koncentrace nosičů náboje $N = 19 \cdot 10^{23}$ cm⁻³. U druhého fitu byla aktivační energie $E = 0,799$ eV a koncentrace nosičů náboje $N = 1,8 \cdot 10^{24}$ cm⁻³. Výsledky a závěry z těchto měření jsou velmi podobné výsledkům získaným u vzorku Cu-O. Oba fity ukazují na variabilitu parametrů v závislosti na podmínkách přípravy a měření, což potvrzuje, že dopování dusíkem a teplotní úpravy mají významný vliv na elektrické vlastnosti těchto materiálů. Tyto výsledky jsou v souladu s teoretickými předpoklady a údaji z odborné literatury, což potvrzuje správnost provedených experimentů a analýz.

Bibliografie

1. ZHANG, Lijie; WEBSTER, Thomas J. Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration. *Nano Today*. 2009, roč. 4, č. 1, s. 66–80. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2008.10.014>.
2. BEHNOUDNIA, Fatemeh; DEHGHANI, Hossein. Copper(II) oxalate nanospheres and its usage in preparation of Cu(OH)₂, Cu₂O and CuO nanostructures: Synthesis and growth mechanism. *Polyhedron*. 2013, roč. 56, s. 102–108. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.03.051>.
3. ARENAS, M.A.; PADILLA, I.; ROBLA, J.I.; VÁZQUEZ, A.J.; LÓPEZ-DELGADO, A. The use of concentrated solar energy for the reduction of CuO in H₂. *Solar Energy*. 2019, roč. 180, s. 640–647. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.064>.
4. AKIMOTO, K. et al. Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells. *Solar Energy*. 2006, roč. 80, č. 6, s. 715–722. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.10.012>.
5. CHEN, Daqin; WANG, Yuansheng; HONG, Maochun. Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application. *Nano Energy*. 2012, roč. 1, č. 1, s. 73–90. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.004>.
6. FRIEDMAN, Shmulik P. Soil properties influencing apparent electrical conductivity: a review. *Computers and Electronics in Agriculture*. 2005, roč. 46, č. 1, s. 45–70. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compag.2004.11.001>.
7. SUN, Lei; CAMPBELL, Michael G.; DINCĂ, Mircea. Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016, roč. 55, č. 11, s. 3566–3579. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201506219>.
8. HORÁK, Zdeněk. *Fyzika*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1976.
9. ŠANDEROVÁ, Věra; KRACÍK, Jiří. *Fyzika*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989.

10. O'HANDLEY, R. C. Hall Effect Formulae and Units. In: *The Hall Effect and Its Applications*. Ed. CHIEN, C. L.; WESTGATE, C. R. Boston, MA: Springer, 1980, s. 417–419. ISBN 978-1-4757-1367-1. Dostupné z DOI: 10.1007/978-1-4757-1367-1_15.
11. HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. *Fyzika, část 5, Moderní fyzika*. 1. vyd. Brno, Praha: Vutium, Prometheus, 2001. ISBN 80-214-1868-0.
12. HOUŠKA, Jiří. *Fyzika pevných látek 1+2, Západočeská univerzita v Plzni* [Online]. 2024. Dostupné také z: https://home.zcu.cz/~jhouska/FPL1+2_CZ.pdf. [citováno 28.5.2024].
13. ECKERTO VÁ, Ludmila. *Fyzikální elektronika pevných látek*. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-535-1.
14. WAREMRA, Richard S; BETAUBUN, Philipus. Analysis of electrical properties using the four point probe method. In: *E3S Web of conferences*. EDP Sciences, 2018, sv. 73, s. 13019. Dostupné z DOI: 10.1051/e3sconf/20187313019.
15. PAUW, Leo J. van der. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Reports*. 1958, roč. 13, s. 1–9. Dostupné z DOI: 537.723.1:53.081.7+538.632:083.9.
16. *Hall effect measurements* [Online]. 2024. Dostupné také z: <https://www.nist.gov/pml/nanoscale-device-characterization-division/popular-links/hall-effect>. [citováno 28.5.2024].
17. AGGARWAL, Garima; MAURYA, Sandeep Kumar; SINGH, Akhilender Jeet; SINGH, Ashish K; KAVAIPATTI, Balasubramaniam. Intrinsic acceptor-like defects and their effect on carrier transport in polycrystalline Cu₂O photocathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019, roč. 123, č. 43, s. 26057–26064. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06562.

