



## **Středoškolská technika 2014**

**Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT**

# **STUDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV**

**Lucie Ramplová, Aneta Svobodová**

Střední průmyslová škola chemická,  
Brno, Vranovská 65

## **ANOTACE**

V naší práci se zabýváme přípravou tenkých vrstev a metodami charakterizace jejich optických vlastností. Byly připraveny tenké vrstvy rotačním nanášením při různých otáčkách za minutu. Na vzorcích poté byly změřeny jejich optické vlastnosti. Na základě výsledků jsme poté porovnávaly naměřené výsledky vytvořených tenkých vrstev při různých počtech otáček za minutu spin coateru.

**Klíčová slova:** elipsometrie, profilometrie, rotační nanášení, tenká vrstva, UV – Vis spektroskopie

# 1 Úvod

V dnešní době, kdy zásoby fosilních paliv (ropa, uhlí) pomalu klesají, se zkoumají různé zdroje alternativní energie. V posledních letech se věnuje nejvíce pozornosti přeměně záření Slunce, které je považováno za „nevyčerpatelný“ zdroj energie, na energii elektrickou. Tato přeměna je možná například díky fotovoltaickému jevu, který je způsoben fotony dopadajícími na fotovoltaický článek.

S fotovoltaickými články se dnes můžeme setkat prakticky kdekoli. Slouží jako zdroje energie pro menší elektrická zařízení (kalkulačky, lampy), bývají používány současně s jiným zdrojem elektrické energie a snižují tak provozní náklady zařízení.

Fotovoltaické články jsou v současnosti vyráběny především z křemíku, což je ovšem náročný proces, jak finančně, tak vzhledem k životnímu prostředí. Z těchto důvodů se zkoumají možnosti výroby a studia vlastností polymerů, které mají podobné fotoelektrické vlastnosti, a tudíž je lze využít k sestavení těchto článků.

Ve své práci se zaměříme na přípravu tenkých vrstev vhodných pro výrobu fotovoltaických článků a charakterizaci jejich optických vlastností. Budeme studovat tenké vrstvy na připravených sklíčkách s vrstvou ITO. Sklíčko si připravíme na spin-coateru, který nám poskytne potřebnou vrstvu. Dále budeme používat UV-Vis spektrometr, profilometr.

V případě, že by byly nalezeny struktury, které by přeměňovaly sluneční záření na elektrickou energii s podobnou, případně i vyšší účinností než křemíkové fotovoltaické články, pak by se dalo uvažovat o jejich použití ve větším měřítku.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Tenké vrstvy

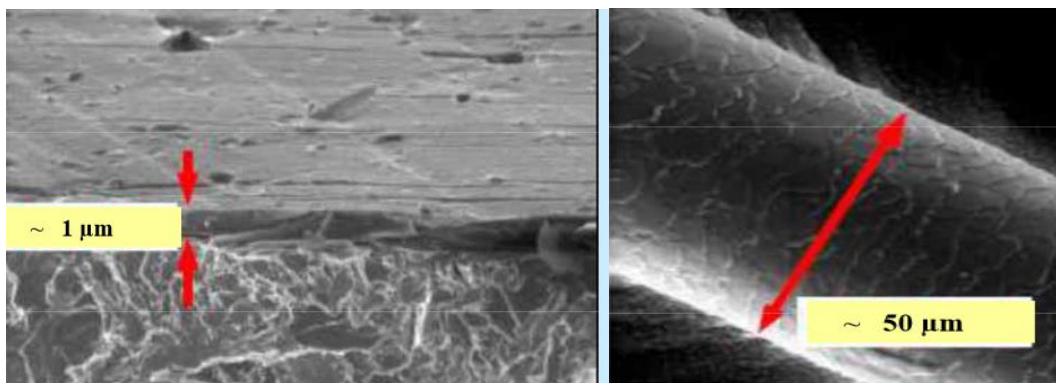
Tenké vrstvy jsou utvořeny na substrátu (podložce) a mají tloušťku od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů.

Už řadu let se používají k povrchovým úpravám základního materiálu – substrátu (např. lom světla, tvrdost, ...). Nyní jsou široké možnosti využití tenkých vrstev ve strojírenství, energetice, dekorační technice nebo v elektrotechnickém průmyslu. Například velmi tvrdé diamantové vrstvy se nanášejí na řezné nástroje (např. frézy, pilky, vrtáky), které pak zvyšují až několikanásobně jejich životnost. Optické vrstvy se využívají třeba jako antireflexní vrstvy na čočkách či sklech. V elektrotechnickém průmyslu se využívají jako pasivní struktury, kontakty na polovodičových čípech nebo funkční vrstvy – senzory, displeje, magnetické vrstvy,...<sup>[3,9]</sup>

#### 2.1.1 Struktura vzorků

Tenké vrstvy mohou být obecně:

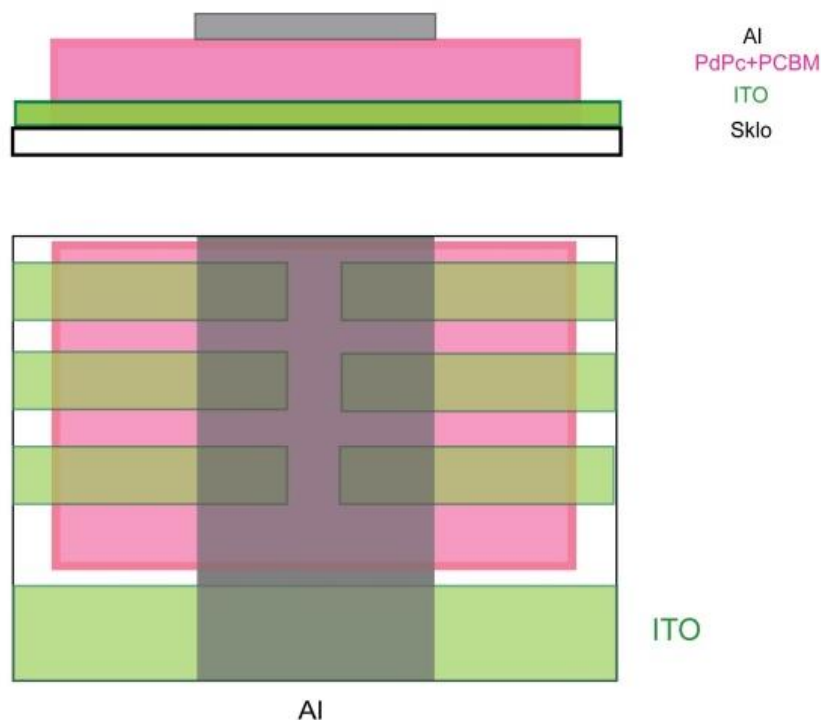
- monokrystalické (uspořádání na makroskopické vzdálenosti)
- polykrystalické (obsahují strukturu amorfni i krystalickou) <sup>[9]</sup>



Obr. 1 Porovnání tloušťky tenké vrstvy a lidského vlasu <sup>[3]</sup>

Na obr. 1 je snímek z elektronového mikroskopu, který znázorňuje průřez tenkou vrstvou a tloušťku lidského vlasu.

Z hlediska aplikací v oblasti elektrotechnického průmyslu je třeba studovat jednak vlastnosti samotných tenkých vrstev (připravených např. na skleněné podložce), ale také celých struktur elektrických součástek. Příklad takové aplikace je uveden na obr. 2. Funkční vzorek elektrotechnické součástky (např. diody, fotodiody) je složen ze spodní elektrody (ITO), aktivní vrstvy (PCBM, PdPc, ZnPc, směs PdPc/PCBM), horní elektrody (Al).<sup>[5,8]</sup>



Obr. 2 Struktura vzorků připravených pro fotoelektrická a fotodielektrická měření<sup>[6]</sup>

### 2.1.2 Podložní sklíčko s kontakty (ITO)

Jedná se o tuhý roztok směsi oxidů india ( $\text{InO}_3$ ) a cínu ( $\text{SnO}_2$ ). V tenkých vrstvách je průhledný, ale v sypké podobě nažloutlý. Vyznačuje se vysokou elektrickou vodivostí, zastává funkci spodní elektrody transparentní pro světlo a je snadné ho nanést na tenkou vrstvu. ITO je silně dopovaný polovodič n-typu s velkým zakázaným pásem (rozdíl energií mezi vodivostním a valenčním pásem) je kolem 4 eV. Většinou je průhledný ve viditelném světle, ale neprůhledný v ultrafialové a v blízkosti infračervené oblasti. Tenké vrstvy oxidu india a cínu se nejčastěji nanášejí na povrchy napařováním.<sup>[5,8]</sup>

### 2.1.3 Aktivní vrstva

Aktivní vrstva neboli polovodič lze definovat jako pevnou látku, jejíž elektrická vodivost závisí na vnějších nebo vnitřních podmínkách, a dá se změnou těchto podmínek

lehko ovlivnit. Nejvýznamnější polovodiče jsou prvky křemík, germanium, selen, sloučeniny arsenid galia (GaAs), sulfid olovnatý (PbS) atd. [5]

**Příměsový polovodič typu P:** Vzniká tak, že polovodičový materiál (germanium, křemík) dopujeme materiálem se třemi valenčními elektrony (bor). Třímocný atom bude mít schopnost vázat na sebe jeden elektron a tím uvolnit jednu díru ve valenčním pásu. Na místě atomu příměsi pak bude vázaný záporný iont příměsi. Opět stačí velmi malá koncentrace příměsi k tomu, aby podstatně ovlivnila koncentraci nosičů, tentokrát děr. Příměsi v tomto případě nazýváme příměsi typu P neboli akceptory, neboť přijímají jeden elektron. Takto dotovanému polovodiči říkáme polovodič typu P. [5]

**Příměsový polovodič typu N:** Vznikne, když polovodičový materiál čtyřmocného prvku (germanium, křemík) obohatíme prvkem s pěti valenčními elektrony (např. arsen, antimon). Pátý valenční elektron má velkou pravděpodobnost odtržení od mateřského atomu. Na místě původního atomu příměsi pak zůstane kladně nabitý iont. Každý atom příměsi tak přispěje k celkové koncentraci volných nosičů jedním elektronem, a protože vlastní koncentrace nosičů v křemíku je malá, stačí velice malá koncentrace příměsi, aby podstatně zvýšila koncentraci elektronů. V tomto případě nazýváme příměs jako příměsi typu N neboli donory, neboť odevzdávají elektron. Takto dopovanému polovodiči říkáme polovodič typu N. [5]

**PdPc, ZnPc (typ P):** Ftalocyaniny PdPc (ftalocyanin palladia) a ZnPc (ftalocyanin zinku) jsou organické sloučeniny, kterou je možné použít jako polovodič typu P při výrobě fotovoltaických článků. [8,10]

**PCBM (typ N):** Je to zkratka pro fullereny derivátu [6,6]-fenyl-C61-máselné kyseliny. Byl poprvé syntetizován v roce 1990. Je to polovodič typu N a je často používán v solárních článcích nebo elektronických součástkách ve spojení s polovodičem typu P, např. derivátem ftalocyaninu. Výhodou je, že oba materiály jsou rozpustné v chlorbenzenu. To umožňuje přípravu směsí, které jsou nezbytné pro "tisk" solárních článků. Avšak s ohledem na vysoké náklady vynaložené na výrobu, není jisté, zda deriváty fullerenů mohou být syntetizovány ve velkém měřítku pro komerční využití [8,10]

**Elektrody:** Elektroda je elektrický vodič v kontaktu s nekovovou částí elektrického obvodu. V elektrochemii lze katodu definovat jako elektroda, na které probíhá redukce, a anoda jako elektroda, na které probíhá oxidace.

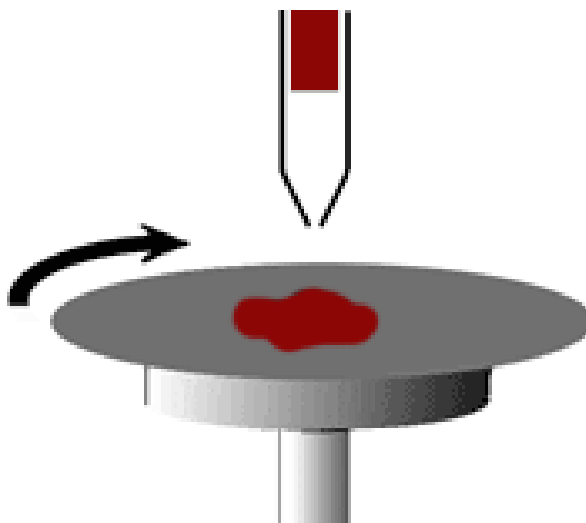
- Hliníková elektroda – hliník je inertní (nereaktivní) kov, velmi dobrý vodič elektrického proudu, lehko se dá zlomit. Elektrodová reakce:  $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$ .

- Zlatá elektroda – zlato je inertní kov, méně náchylný ke změnám elektro-katalytických účinků, méně se projevují adsorpční/desorpční děje. Elektrodová reakce  $\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ . [8,10]

## 2.2 Příprava tenkých vrstev

### 2.2.1 Rotační nanášení

Je to postup používaný na nanášení tenké vrstvy na plošné substráty (anorganických i organických vrstev). Roztok je umístěn na podložku, která se nachází na rotačním disku. Vlivem odstředivé síly se rozptýlí k okrajům podložky a vzniká tak tenká vrstva. Rotace je ukončena tehdy, kdy je dosaženo potřebné tloušťky vrstvy. Malá změna parametrů může změnit vlastnosti vrstvy. Výhodou tohoto nanášení je rovnoměrná tloušťka připravované vrstvy, avšak lze ji uplatnit jen na relativně malé plochy. [6]



Obr. 3 Rotační nanášení [6]

### 2.2.2 Materiálový tisk

Jedná se o moderní metodu přípravy vzorku tenkých vrstev. Výhody nanášení tenkých vrstev pomocí tisku jsou rychlost, přesnost, jednoduchost a výkonnost. Využívá se k přípravě tenkých, rovnoměrných a souvislých filmů. Vrstvy mohou být tištěny na různé substráty (keramika, sklo,...). Lze tisknout širokou škálu kapalin, které splňují požadavky dané výrobcem. Musíme dodržet hodnotu viskozity prekurzoru (jev šíření vln v rozptylujícím

médiu) a obsah pevných částic. Nanášení tiskovou technikou je bezkontaktní. Rozlišujeme dva způsoby tisku: drop-on-demand (DOD) a kontinuální tisk (CS).

CS - kontinuální tisková technika generuje souvislý proud kapiček o daném objemu.

DOD - je založen na základě vystřelování jednotlivých kapek, které tvoří obraz, pouze tehdy, když mají dopadnout na médium.

Roztokem prekursoru se naplní zásobník tiskárny, ze kterého se tento roztok tiskne na substrát. Proces se řídí počítačem připojeným k tiskárně. Principem této techniky je přesné a kontrolované umístění mikrokapek z trysek tiskové hlavy na substrát. Během tisku je třeba průběžně kontrolovat polohu, velikost i počet kapek. Pro monitorování rychlosti kapiček a funkčnosti trysek jsou materiálové tiskárny vybaveny kamerou. Rozlišovací schopnost je dána velikostí stopy kapky. <sup>[6,8]</sup>

## **2.3 Měřicí metody**

### **2.3.1 Profilometrie**

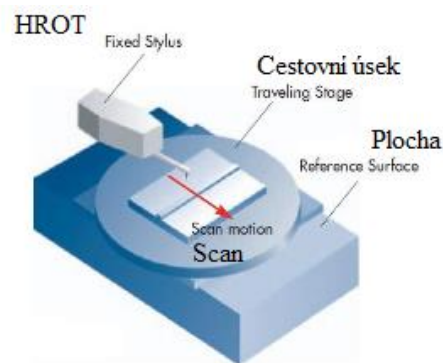
Profilometrie je jeden ze způsobů analýzy morfologie povrchu. Mezi další patří mikroskopie nebo rentgenová reflexe. Cílem těchto měření je většinou zjištění tloušťky deponované tenké vrstvy. Profilometr je přístroj určený k měření profilu povrchu, za účelem zjištění jeho drsnosti, tloušťky vrstvy, tvary struktur a podobně. Svislé rozlišení se obvykle pohybuje v řádu nanometrů, vodorovné rozlišení bývá menší (od 20 nm do 25  $\mu$ m), záleží na konkrétních rozměrech hrotu (stylus) a na nastavení parametrů měření.

U mechanického profilometru dochází k přímému kontaktu hrotu se vzorkem, přitlačná síla může být nastavena. Většinou se pohybuje v rozmezí od 1 mg do 50 mg (v profilometrii se udává v ekvivalentech mg). Tento fakt je považován za výhodu, protože zmírňuje vliv nečistot na výsledky měření. Naopak může dojít k mechanickému poškození (poškrábání) vzorků, pokud je vzorek měkký a síla neúměrně veliká. Při používání mechanického profilometru není potřeba provádět simulace měření, ani není potřeba rozmýšlet nad tím, jak vhodně sestavit aparaturu (na rozdíl od RTG nebo optického měření parametrů povrchu), jedná se o lehce pochopitelnou přímou metodu značně usnadňující manipulaci se vzorkem. Při měření spočívá vzorek na podložce a také je v přímém kontaktu s hrotem. Vzorek se pohybuje vůči nehybnému hrotu, který vykonává

jen vertikální pohyb, tedy měří nerovnosti na vzorku. U některých profilometrů je tomu naopak -vzorek stojí na místě a stylus se pohybuje ve vertikálním i horizontálním směru (tato varianta je však méně častá). [6,8,9,10]



Obr. 4 Mechanický profilometr [6]



Obr. 5 Schéma profilometru [11]

### 2.3.2 UV – Vis spektroskopie

Pod pojmem spektroskopie si můžeme představit obor, který studuje interakce mezi zářením a studovanou látkou. Elektromagnetické záření obsahuje dvě složky elektrickou a magnetickou. Tyto složky kmitají ve vlnách, které mají průběh sinusoidy, přičemž obě složky kmitají v rovinách, které jsou k sobě orientovány kolmo. Obecně lze záření rozdělit na několik oblastí podle toho jakou má energii anebo naopak podle veličiny zvané vlnová délka. Čím kratší je vlnová délka záření, tím má záření větší energii.

Záření lze tedy rozdělit na oblasti se snižující se energií následovně:

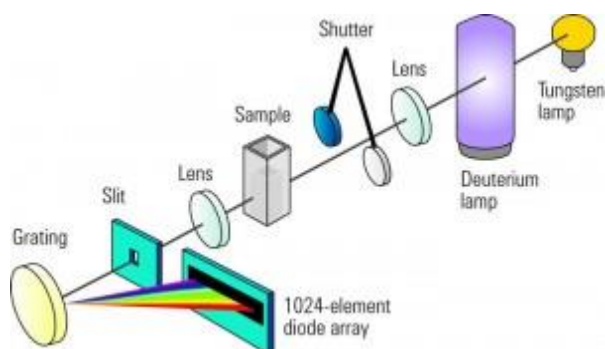
- gama záření
- rentgenové (označované jako paprsky X)
- ultrafialové



- viditelné
- infračervené
- mikrovlnné
- radiové záření.

Ultrafialové-viditelné spektrum (UV-Vis nebo UV/Vis) lze měřit pomocí absorpční spektroskopie nebo spektroskopie odrazivosti ve viditelné a ultrafialové spektrální oblasti. To znamená, že využívá světlo viditelné a přilehlé. Absorpce nebo odraz ve viditelné části spektra přímo ovlivňuje vnímanou barvu chemických látek. Tato technika je komplementární k fluorescenční spektroskopii v tom, že fluorescence se zabývá přechody z excitovaného stavu do základního stavu, kdežto absorpce měří přechody ze základního stavu do excitovaného stavu. [8]

**Princip UV-Vis:** Molekuly, které obsahují nevazebné elektrony, mohou absorbovat energii ve formě ultrafialového nebo viditelného záření, excitovat tyto elektrony na vyšší nevazebné molekulové orbitály. [6,8]



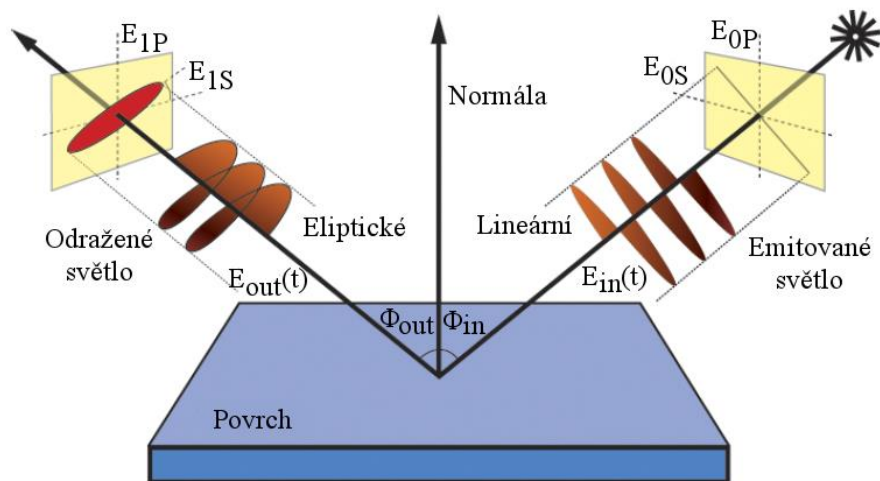
Obr. 6 Princip UV-Vis spektrometru [11]

### 2.3.3 Elipsometrie

Hlavním znakem je měření změny polarizovaného světla při odrazu světla na vzorku. Charakterizuje růst tenkých vrstev a měření jejich povrchu. Měří dvě hodnoty tzv. elipsometrické úhly, představovány poměrem amplitudy  $\psi$  a rozdílů fáze světelných vln  $\Delta$ . Obecně spektroskopická elipsometrie provádí měření v ultrafialové/viditelné oblasti a její oblast použití je široká: mikroelektronika, displeje, optoelektronika, fotovoltaika, chemie, hutnictví apod. Elipsometrie je vhodná zejména na charakterizaci polovodičů a tenkovrstvých filmů v rozmezí od několika nanometrů až desítek mikrometrů. Výhodou elipsometrie je rychlost a nedestruktivnost, které umožňují sledování růstu vrstev v reálném

čas. Nicméně jsou u elipsometrie dvě obecná omezení (1) drsnost povrchu vzorku má být poměrně malá a (2) měření musí být provedeno při šikmém dopadu. Elipsometrie je poměrně výhodná technika, ale nemůžeme určit strukturu vzorku bez vstupních informací daného materiálu. Je třeba zadat některé limity týkající se použitelnosti maximální a minimální tloušťky. Přesto je elipsometrie jedním z nejcitlivějších a nejpřesnějších nástrojů pro měření tloušťek tenkých vrstev. Kromě toho elipsometrie umožňuje stanovení optických konstant (komplexní index lomu  $n$  a  $k$ ) v širokém spektrálním rozmezí od blízké infračervené oblasti do ultrafialové oblasti záření. Měření je prováděno nedestruktivním způsobem, což je důležité pro výzkum a využití v průmyslu.

S narůstajícím pokrokem se technologie spektrální elipsometrie stala důležitým nástrojem ve výzkumu tenkých vrstev. Výhoda měření spočívá ve schopnosti současného stanovení více parametrů. [6,8]



Obr. 7 Schéma uspořádání elipsometru [6]

**Princip elipsometru:** Elektromagnetické záření je vyzařováno pomocí světelného zdroje a projde lineárně polarizovanou částí pomocí polarizátoru. Poté projde kompenzátorem a dopadá na vzorek. Po odrazu záření projde kompenzátorem a přes druhý polarizátor – analyzátor, a dopadá do detektoru. Měří se polarizační stav odraženého světla neboli úhel  $\Phi$ . Jedná se o zrcadlovou optickou metodu (úhel dopadu se rovná úhel odrazu).

Na závěr lze říci, že spektroskopické měření, tím, že zaznamená  $\psi$  a  $\Delta$  v závislosti na vlnové délce, poskytuje informace o materiálech rozptylujících a absorbujících světlo. Navíc spektroskopická měření umožňují stanovit vlastnosti jako optickou anizotropii, drsnost povrchu, nehomogenitu vrstvy, složení slitin, aj. Určitý rozsah vlnové délky elipsometru umožňuje stanovení rychlosti nanášení vrstvy a optické vlastnosti. [6]

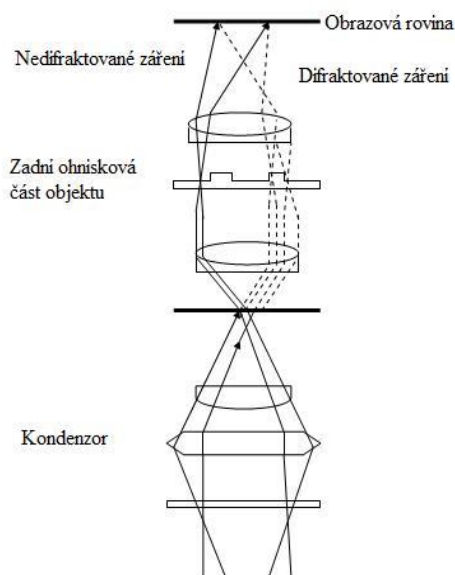
### 2.3.4 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie umožňuje pozorovat mikroskopické objekty a struktury s několikanásobným zvětšením. Systém obrazové analýzy se skládá ze tří částí, a to z optického mikroskopu, záznamového zařízení a osobního počítače umožňujícího provedení obrazové analýzy. Záznamové zařízení je tvořeno fotoaparátem (kamerou) a umožňuje pozorování preparátů v procházejícím i odraženém světle při zvětšení 10× až 40× námi používaného mikroskopu Nikon 2000 Eclipse.

Pozorovaný předmět je postaven mezi jednoduchou a dvojnásobnou ohniskovou vzdáleností objektivu tak, aby se zobrazil obraz jako skutečný, zvětšený a převrácený. Optický mikroskop se skládá z objektivu, který vytváří obraz objektu, a okuláru, kterým obraz pozorujeme jako pod lupou. Součástí mikroskopu je také i zdroj světla s kondenzorem, který zaručuje optimální osvětlení vzorku. Rozlišovací schopnost mikroskopu závisí na numerické apertuře objektivu, kondenzoru a na optimálním nastavení Köhlerova osvětlení. Výsledkem Köhlerova nastavení je rovnoměrné a maximální osvětlení průhledného preparátu ležícího v předmětové rovině. Současně by měla být dosažena nejlepší kombinace mezi rozlišovací schopností a kontrastem. Zvětšení obrazu mikroskopem je dáno zvětšením okulárů a objektivu. Maximální užitečné zvětšení mikroskopu je určeno i rozlišovací schopností objektivu. Podmínkou je, aby minimální vzdálenost dvou rozlišitelných bodů byla srovnatelná s rozlišovací schopností lidského oka. Zkoumané předměty lze vidět jen díky tomu, že zobrazující záření s nimi nějakým způsobem interaguje. Světlo může být pozorovaným objektem částečně absorbováno, nebo se lomit, odrážet nebo i rozptylovat. Při průchodu objektem se mění fáze světelného vlnění, někdy i jeho polarizace nebo mohou eliminovat fluorescenci. Závisí však na optických vlastnostech objektu jak se bude některý z uvedených jevů podílet na vzniku obrazu. <sup>[6,8]</sup>



Obr. 8 Optický mikroskop <sup>[11]</sup>



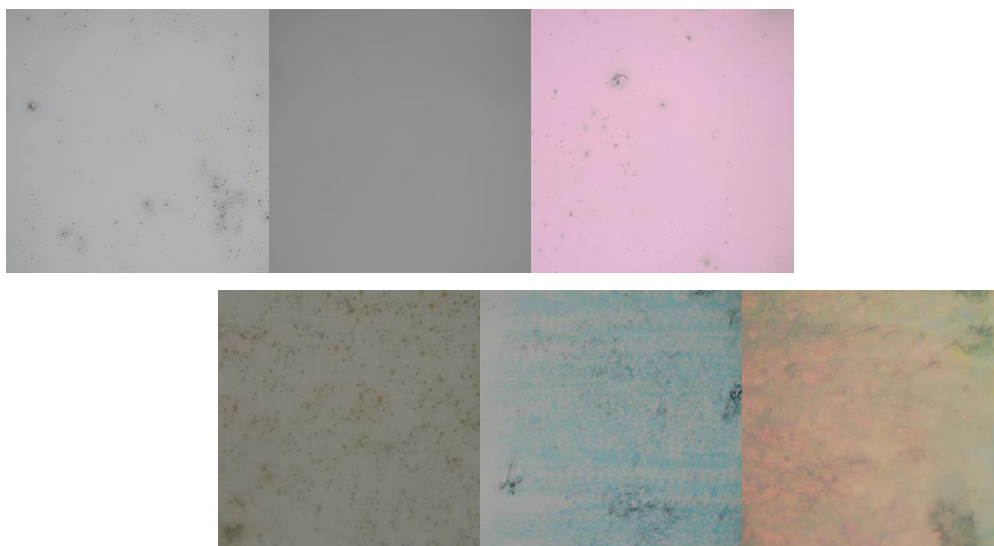
Obr. 9 Schéma optického mikroskopu <sup>[6]</sup>

### 2.3.5 Interferenční mikroskopie

Interferenční mikroskopie je zobrazovací metoda světelné mikroskopie, ta slouží hlavně ke zvyšování kontrastu při pozorování průhledných nebo bezbarvých fázových objektů (při světelném mikroskopu jsou skoro neviditelné). Je to mnohem složitější a technicky náročnější metoda. Principem je hodnocení interference mezi paprskem odraženým od zvoleného povrchu srovnávacího a povrchu zkoumaného. Tato metoda se využívá při studiu topografie povrchu a při kvantitativním hodnocení povrchového reliéfu, v mikrobiologii nebo patologii. Interferenční mikroskop je zařízení sdružující v sobě světelný mikroskop a nějaký typ interferometru (přístroj pro velmi přesná měření, jehož princip je založen na interferenci světla). <sup>[10]</sup>

### 2.4 Parametry tenkých vrstev

Hlavní pozornost byla zaměřena na studium vlivu přípravy vrstev na jejich optické vlastnosti, tloušťku a homogenitu povrchu vrstev. Pro vzorky připravené metodou spin-coating byl studován rozdíl mezi optickými vlastnostmi vrstev připravených ve statickém a dynamickém režimu, v dynamickém režimu také vliv otáček na tloušťku vrstev a jejich strukturu. <sup>[6]</sup>



Obr. 10 Mikrofotografie studovaných vrstev (zleva doprava: PCBM, PdPc, mix) připravených rotačním nanášením (nahore) a materiálovým tiskem (dole) <sup>[6]</sup>

Na obr. 10 jsou uvedeny mikroskopické snímky povrchů vrstev PCBM, PdPc a jejich směsi (poměr PdPc:PCBM byl 9:5) připravených metodou rotačního nanášení a materiálovým tiskem. Z barevných odstínů jsou očividné jednak různé tloušťky vrstev, ale tak rozdíl v jejich homogenitě. Vrstvy PCBM mají větší sklon krystalizovat než vrstvy připravené rotačním nanášením. Vrstvy PdPc a směsi připravené materiálovým tiskem nekrystalizují, ale jejich tloušťka není homogenní což je zřejmé z různé sytosti barev a barevných odstínů v porovnání s mikrofotografiemi vrstev připravenými rotačním nanášením.

**Stanovení tloušťky vrstev:** Tloušťku tenké vrstvy jsme schopni určit analýzou interferenčního obrazce, který vzniká interakcí mezi svazky odraženými od vrchního respektive spodního rozhraní vrstvy. Tloušťku vrstvy je pak možné určit na základě znalosti vzdálenosti píků intenzity v interferenčním obrazci a indexu lomu měřeného materiálu. <sup>[6]</sup>

**Stanovení absorbance:** Udává, jak mnoho světla bylo pohlceno měřeným vzorkem. Je to bezrozměrná veličina. Absorbance spektra se obvykle používají k definování fotopigmentu spektra, protože jejich tvar je nezávislý na pigmentu optické hustoty (koncentrace) pigmentu. Pohltivost spektra, jako je spektrální citlivost lidského subjektu, rozšiřuje, jak se zvyšuje optické hustoty. Praktickou výhodou jeho užití je, že absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující látky. <sup>[7,8]</sup>

**Stanovení indexu lomu:** Je bezrozměrná veličina. Popisuje šíření světla a všeobecně elektromagnetického záření v látkách. Dopadá-li světlo na rozhraní dvou různých optických prostředí, dochází k jeho odrazu (paprsek se vrací do prostředí, ze kterého přišel pod stejným

úhlem a ve stejné rovině) a lomu (paprsek se lomí do druhého prostředí). Při lomu světla paprsek dopadající pod úhlem  $\alpha$  od kolmice na optické rozhraní mění svůj směr a láme se pod úhlem  $\beta$  se změněnou rychlostí, charakteristickou pro druhé prostředí. <sup>[9]</sup>

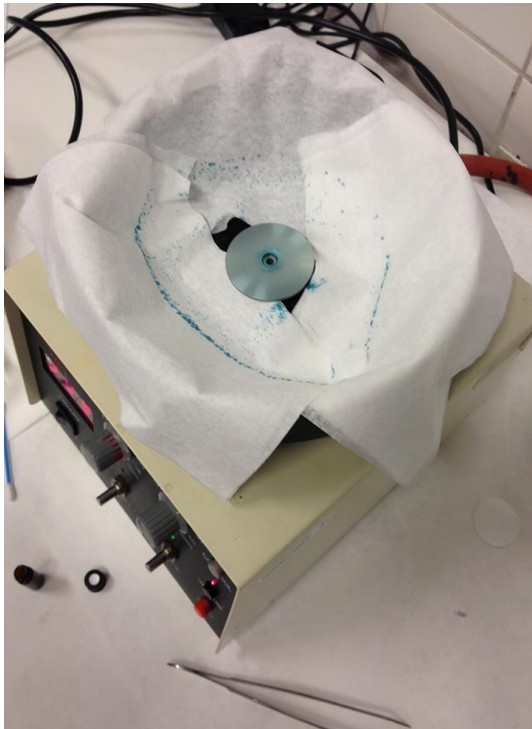
### 3 Experimentální část

Experimentální část je zaměřena na popis přípravy a měření vlastností, tj. charakterizací vzorků tenkých vrstev. Vrstvy pro elektrická měření byly připraveny materiálovým tiskem (Dimatix Materials Printer DMP-2800) na skleněné podložce s ITO vrstvou, pro optická měření byly vzorky připraveny také rotačním nanášením (Chemat technology spin-coater) na skleněné podložce. V rámci práce SOČ byly připraveny tři série vzorků (vliv rotační rychlosti „spin coateru“, vliv způsobu nanesení kapky – statický, dynamický, vliv složení roztoku PdPc, PCBM, PCBM/PdPc s poměrem koncentrací 9:5).

#### 3.1 Postup přípravy vzorků

**Leptání vrstvy ITO:** Sklíčka se položí na podložku (filtrační papír) stranou kde není ITO vrstva. Poté se nalepí izolepa, která se musí dobře vyhladit, aby se nevytvořily bublinky. Následně se sklíčka dají vrchní stranou do nádoby, do které se přilije předem připravený roztok HCl. Nasypou se dvě lžičky práškového Zn, který působí 30 vteřin, poté se zředí demi H<sub>2</sub>O. Sklíčka se vyjmou z nádoby, slepí se izolepu a očistí buničinou + acetonem. Pak se ještě očistí detergentem Star 50P a následně opláchnou pod demi H<sub>2</sub>O. Potom se nechají několik minut čistit v UV vaně.

**Nanášení aktivní vrstvy:** Předpřipravené sklíčko (odmaštěné, očištěné) bylo vloženo doprostřed rotačního disku „spin coateru“ a pomocí vakua bylo přisáto k disku. Následně byl nastaven počet otáček potřebný k přípravě tenké vrstvy na sklíčku. Pomocí mikropipety byl na sklíčko kápnut roztok a zapnuta rotace (statická metoda). Tímto způsobem byly připraveny vzorky zinkového a palladiového ftalocyaninu z roztoku při 2000, 3000, 4000, 5000 a 6000 otáčkách za minutu. Následně byly připraveny další vzorky, ale ty byly připraveny metodou dynamickou, to znamená, že nejprve bylo sklíčko roztočeno a poté byl přikápnut roztok zinkového či palladiového ftalocyaninu. Všechny připravené vzorky byly po nanesení vrstvy z rubové strany očištěny pomocí vatové tyčinky namočené acetonu.



*Obr. 11 Ukázky spin coateru*

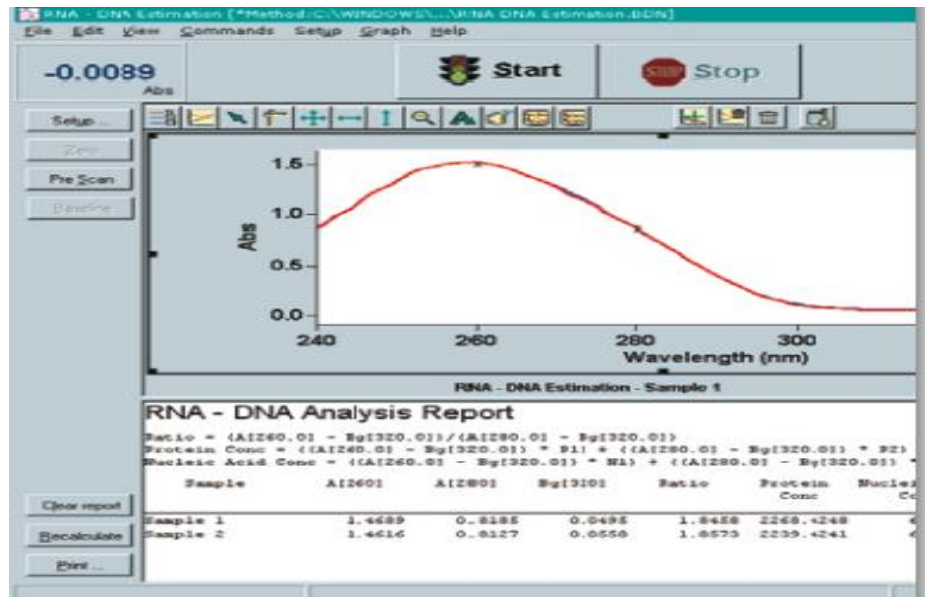
### **3.2 Optické měření**

Pro kontrolu homogenity povrchu vytvořených vrstev byl použit optický mikroskop Nikon 2000 Eclipse. Pracoval v odraženém světle a při zvětšení  $20\times$ . K měření byl použit program s názvem CameraControl pro (fotoaparát), viz Obr. 10.

### **3.3 UV – Vis spektrometrie**

Pomocí pipety jsme do přístroje opatrně vložily sklíčko. Před měřením vlastních vzorků jsme musely do spektrometru vložit a proměřit slepý vzorek (blank), pro určení základní čáry (baseline) byla použita křemenná destička bez jakýchkoli nanesených vrstev. Jeho absorbance se poté odečte od absorbance naměřených vzorků (přijatelná chyba je v intervalu 0,1-1, pokud je větší než 1, musí se přeměřit znova). Jeho absorbance byla změřena pomocí software v počítači. <sup>[6]</sup>



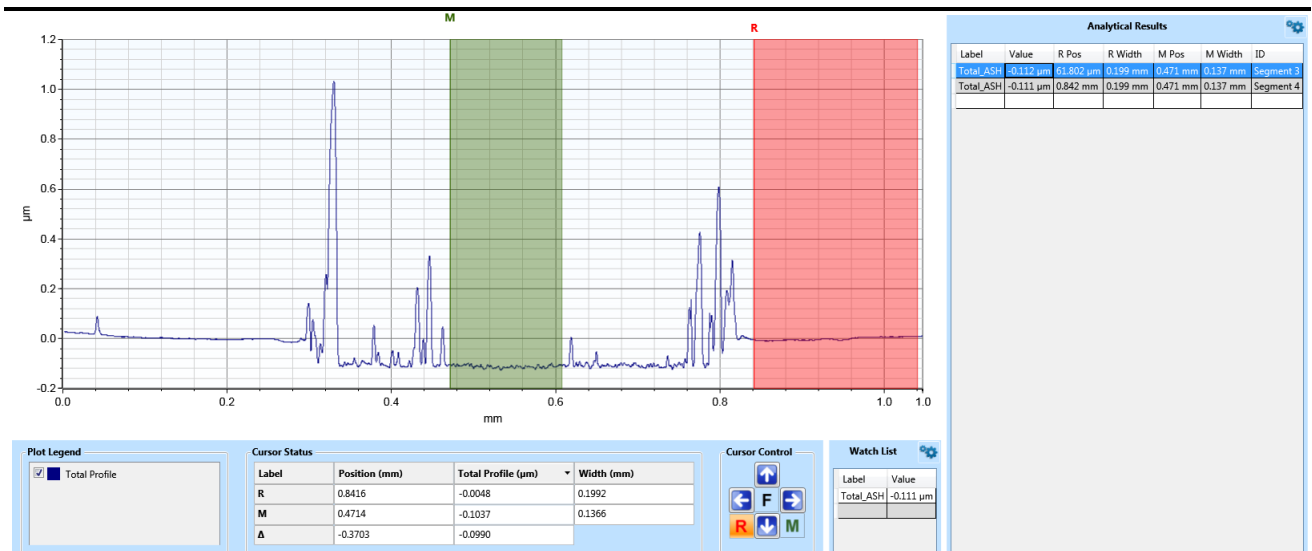


Obr. 12 Ukázka použitého softwaru [11]

### 3.4 Profilometrie

Měření tloušťky vzorku na profilometru jsme prováděly v laboratoři na VUT v Brně. Používaly jsme k tomu mechanický profilometr firmy Bruker a to Dektak XT (obr. 4). Došlo k přímému kontaktu hrotu se vzorkem, který měl délku 12,5  $\mu\text{m}$ . Přítlačná síla byla nastavena na 3  $\mu\text{g}$ . V přístroji byla vestavěna kamera, díky které jsme viděly vzorek na počítači. Pomocí hrotu jsme udělaly na vrstvě rýhu a díky té se změnila tloušťka vytvořené vrstvy.

Příklad profilu rýhy v tenké vrstvě směsi PdPc/PCBM připravené rotačním nanášením a stanovený pomocí mechanického profilometru je znázorněn na obr. 10. Z obrázku je zřejmá poměrně homogenní tloušťka vrstvy mimo rýhu (do 0,28  $\mu\text{m}$  a od 0,84  $\mu\text{m}$ ) a výraznější nehomogenita v oblasti rýhy (0,28  $\mu\text{m}$  – 0,84  $\mu\text{m}$ ). Ze změny profilu byla stanovena tloušťka 0,112  $\mu\text{m}$ . [6]



Obr. 14 Příklad měření tloušťky vrstvy pomocí mechanického profilometru [11]

### 3.5 Elipsometrie

Tato metoda měření je velmi složitá, a proto jsme u ní pouze asistovaly. Měření probíhalo na elipsometru Jobin Yvon UVISEL 2. Je to přístroj určený k měření povrchu tenké vrstvy a charakterizaci rozhraní. [4]

## 4 Experimentální výsledky

Byly měřeny tři série vzorků:

- tloušťkové závislosti PdPc, ZnPc (vliv rotační rychlosti)
- statický a dynamický režim (vliv režimu dopadu kapky)
- tenké vrstvy PdPc, PCBM, PCBM-PdPc (mix) – vliv složení roztoku

### 4.1 Měření tloušťky vrstvy

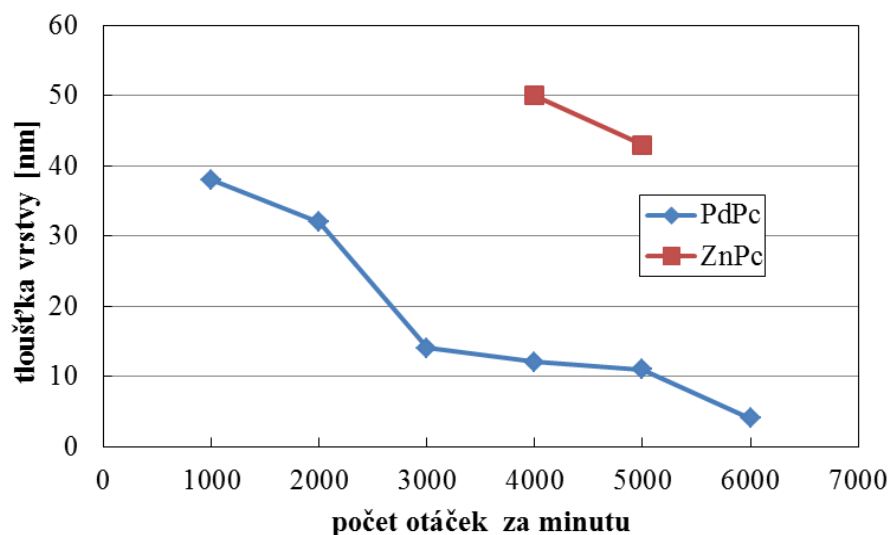
Výsledky měření tloušťkových závislostí stanovených pomocí profilometru ftalocyaniny PdPc a ZnPc jsou uvedeny v tabulce 1 a v tabulce 2. Závislosti jsou pak znázorněny i v grafu 1. Z grafu 1 lze vyzorovat závislost tenké vrstvy na počtu otáček za minutu. Závěrem tedy můžeme říct, že čím méně počtu otáček za minutu, tím je tenká vrstev tlustší a má i tmavší barvu.

*Tabulka 1 Tloušťka tenkých vrstev měřená na profilometru ZnPc*

Počet otáček za minutu	Tloušťka vrstvy [nm]
4000	50
5000	43

*Tabulka 2 Tloušťka tenkých vrstev měřená na profilometru PdPc*

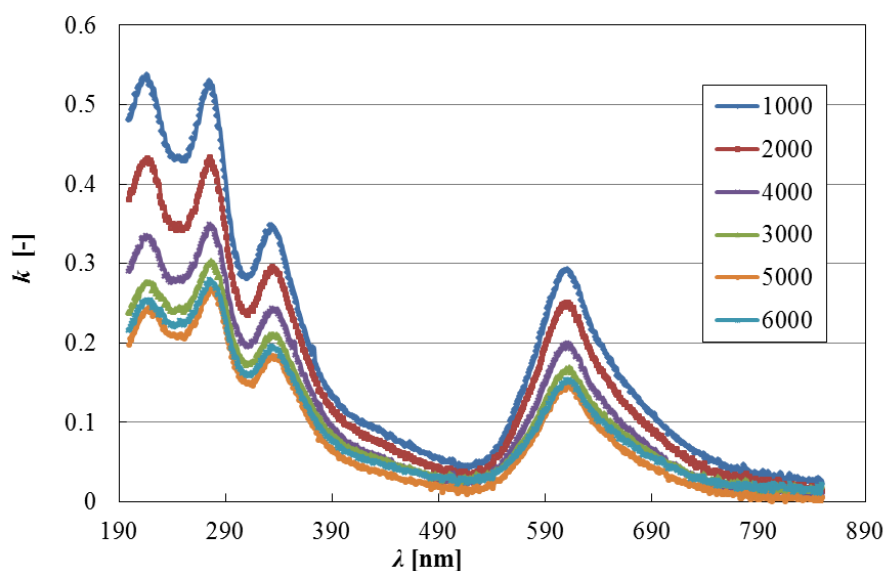
Počet otáček za minutu	Tloušťka vrstvy[nm]
1000	38
2000	32
3000	14
4000	12
5000	11
6000	4



Graf 1 Porovnání tloušťky vrstev v závislosti na počtu otáček. PdPc a ZnPc

## 4.2 Měření absorpčních spekter

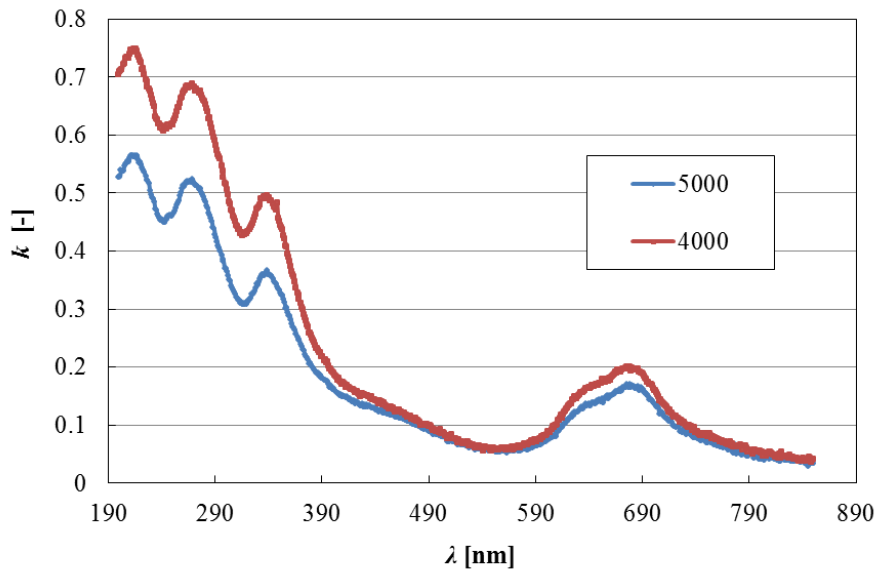
Měření absorpce světla bylo prováděno na UV-Vis spektrometru Varion Cary 50 Probe. V grafech jsou uvedeny výsledky tloušťkových závislostí. Absorbance obou látek byla změřena ve spektru od 200 nm do 850 nm. Píky na grafu nám znázorňují, jak látka pohlcuje světlo při různých vlnových délkách (tj. absorpční spektrum), což závisí i na struktuře vzorku.



Graf 2 Závislost absorpce na vlnové délce u PdPc

U vzorku PdPc (graf 2) je nejvyšší absorpce při vlnové délce 200 nm. Ve viditelném světle (od 400 do 750 nm) je nejvyšší absorpce při vlnové délce 610 nm. Z grafu lze vyčíst,

že čím méně otáček za minutu, tím je absorpce vyšší, ale všechny vzorky mají velmi podobný průběh.



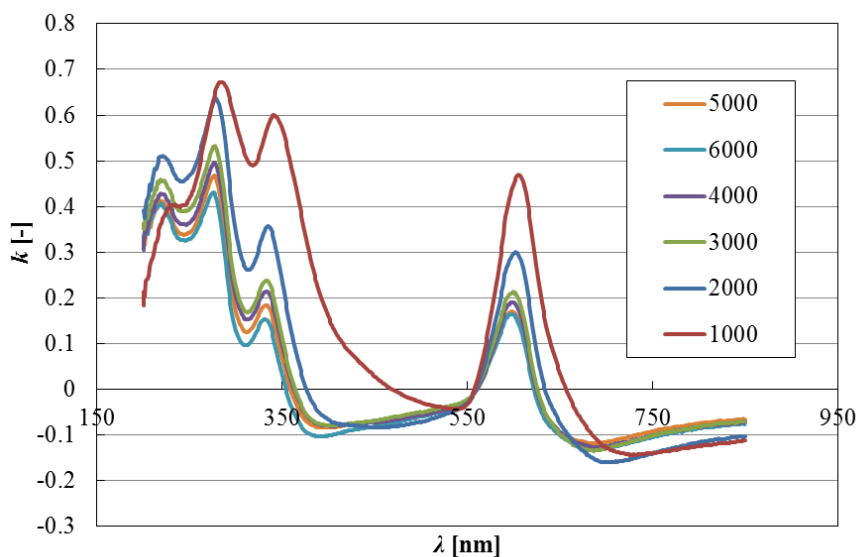
*Graf 3 Závislost absorpce na vlnové délce u ZnPc*

U vzorku ZnPc (graf 3) je nejvyšší absorpce při vlnové délce také 200 nm. Ale ve viditelném světle je nejvyšší absorpce při vlnové délce 680 nm. U zinkových vzorků lze vypořadovat, že tu také platí, že čím méně otáček za minutu, tím je absorpce vyšší.

Z obou grafů (2 a 3) můžeme usoudit, že tenké vrstvy v IČ světle (vlnová délka větší než 750 nm) neabsorbují vůbec.

### 4.3 Měření elipsometrických spekter

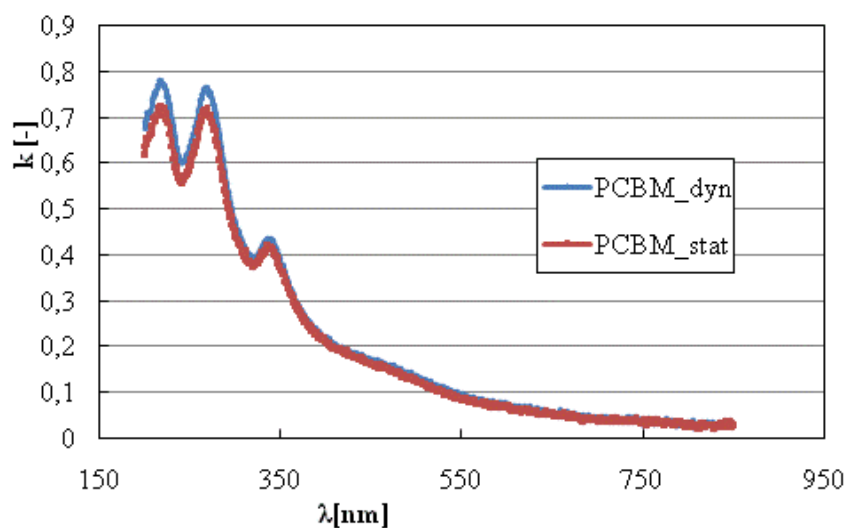
V grafu 4 jsou uvedena absorpční spektra tloušťkové závislosti PdPc stanovená elipsometricky. Na rozdíl od UV Vis spekter, která byla měřena v prošlém kolmém světle, byla tato spektra měřena v odraženém světle pro světlo dopadající pod úhlem  $70^\circ$ . Spektra jsou mnohem složitější, protože odrážejí optické vlastnosti všech vrstev, ale navíc interferenční jevy (to vede k zápornému absorpčnímu - extinkčnímu koeficientu  $k$ ). Pomocí programu DeltaPsi firmy Horriba lze vliv vrstev známých vlastností a vliv interference odstranit a získat tak absorpční spektra neznámého materiálu



Graf 4 Závislost absorpce PdPc na vlnové délce

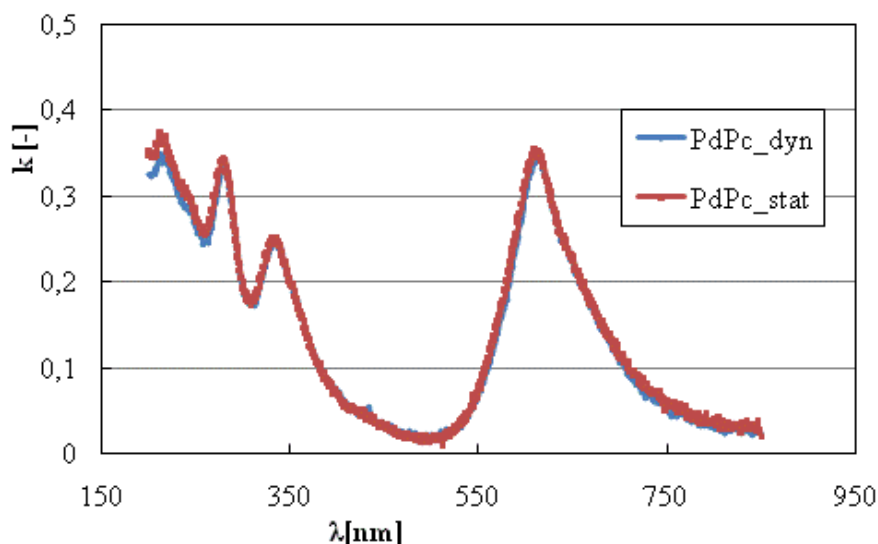
#### 4.4 Měření vlastností reálných struktur

K měření vlastností reálných struktur jsme použily vzorky připravované v druhé sérii (PCBM, PdPc a PCBM/PdPc). Vzorky jsme měřily na UV-Vis spektrometru a elipsometru.



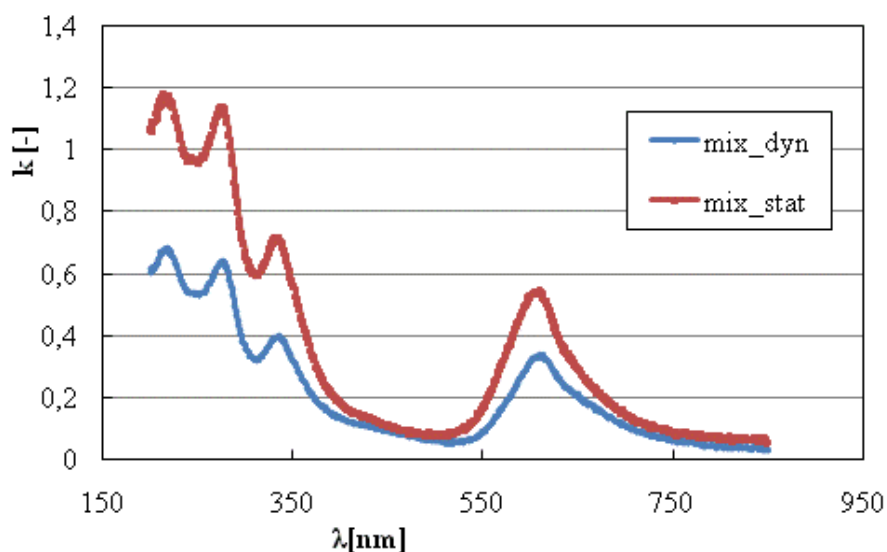
Graf 5 Porovnání závislosti absorpce PCBM na vln. délce připravovaný dynamicky či staticky – UV – Vis

V grafu 5 je znázorněna závislost absorpce na vlnové délce pro PCBM jak režimem dynamickým tak i statickým. Z grafu lze vypožorovat, že vzorky dávají shodné výsledky.



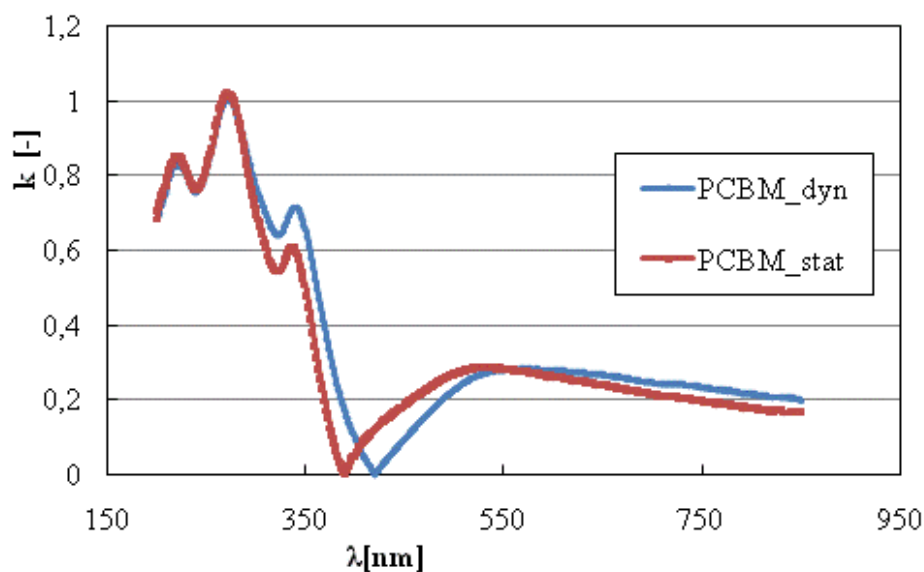
Graf 6 Porovnání závislosti absorpce PdPc na vlnové délce připravované dynamicky či staticky – UV – Vis

V grafu 6 je znázorněna závislost absorpce na vlnové délce pro PdPc jak režimem dynamickým tak i statickým. Z grafu lze vypočítat, že vzorky dávají také shodné výsledky.



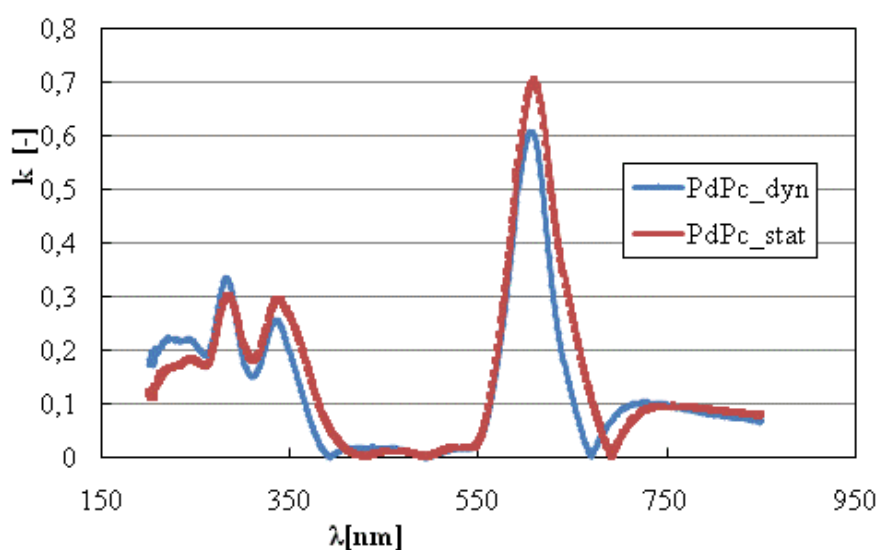
Graf 7 Porovnání závislosti absorpce PdPc/PCBM na vlnové délce připravované dynamicky či staticky – UV – Vis

V grafu 7 je znázorněna závislost absorpce na vlnové délce pro PdPc/PCBM jak režimem dynamickým tak i statickým. Z grafu lze vypočítat, že vzorky nedávají shodné výsledky, vzorky připravené ve statickém režimu mají větší absorpci, byly by vhodnější jako fotodiody.



Graf 8 Porovnání závislosti absorpance PCBM na vlnové délce připravované dynamicky či staticky – elipsometrie

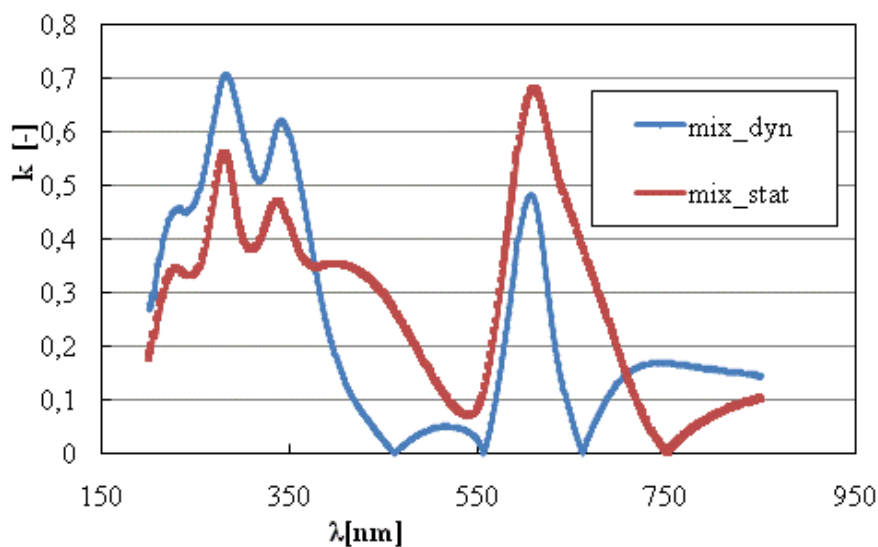
V grafu 8 je znázorněna závislost absorpance na vlnové délce pro PCBM jak režimem dynamickým tak i statickým, ale měřené na elipsometru. Z grafu lze vypožorovat, že vzorky dávají téměř shodné výsledky.



Graf 10 Porovnání závislosti absorpance PdPc na vlnové délce připravované dynamicky či staticky – elipsometrie

V grafu 10 je znázorněna závislost absorpance na vlnové délce pro PdPc jak režimem dynamickým tak i statickým, ale měřené na elipsometru. Z grafu lze vypožorovat, že vzorky dávají téměř shodné výsledky.





*Graf 11 Porovnání závislosti absorbance PdPc/PCBM na vlnové délce připravované dynamicky či staticky – elipsometrie*

V grafu 11 je znázorněna závislost absorbance na vlnové délce pro PCBM jak režimem dynamickým tak i statickým, ale měřené na elipsometru. Z grafu lze vyzorovat, že vzorky nedávají shodné výsledky.

Je třeba si uvědomit, že absorpční spektra zjištěná pomocí UV/Vis spektroskopie a elipsometricky se liší také tím, že se jedná od dvě zcela rozdílné metody. Absorpční vlastnosti aktivní vrstvy a její tloušťku je třeba stanovit pomocí software DeltaPsi dodávaného s elipsometrem. Tímto jsme se v práci nezabývaly.

## 5 Diskuse výsledků

V práci byly použity tři metody pro stanovení tloušťek tenkých vrstev – profilometrem, elipsometricky, relativně pomocí UV-Vis. Jak je zřejmé z tabulky výsledků (tabulka 3) jsou ve shodě. V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky měření na strukturách vhodných pro aplikace ve fotoelektronice.

Tab. 3: Výsledky měření tloušťky vrstev pomocí mechanického profilometru a elipsometru

	dynamický režim			statický režim		
	1. vzorek [nm]	2. vzorek [nm]	elipsometr [nm]	1. vzorek [nm]	2. vzorek [nm]	elipsometr [nm]
PCBM	25	30	21 ± 3	16	20	19 ± 3
PdPc	28	51	30 ± 1	28	60	29 ± 1
PCBM/PdPc	34	45	50 ± 1	112	94	64 ± 5

Tloušťky ostatních vrstev znázorněných na obr. 10 připravené metodou rotačního nanášení dynamicky a staticky jsou uvedeny v tabulce 3. Z ní je zřejmé, že jde o velmi tenké vrstvy, jejichž tloušťka je menší než 100 nm. Dále můžeme usoudit, že vrstvy PCBM připravené ve statickém režimu mají menší tloušťku než v režimu dynamickém, vrstvy PdPc mají přibližně stejné tloušťky, a naopak tloušťka vrstev připravených ze směsi PCBM/PdPc nanášených v dynamickém režimu je větší. Souvisí to jednak s viskozitou připraveného roztoku, ale také s rychlostí odpařování rozpouštědla.

Absorpční spektra byla měřena dvěma metodami, a to UV - Vis spektroskopicky a elipsometricky. Z grafu 2,3,4 je zřejmé, že absorbance je menší než 1. V grafu 4 jde absorbance i do záporných čísel a to, protože spektra odrážejí optické vlastnosti všech vrstev, ale navíc interferenční jevy.

Výsledky absorpčních měření jsou ve shodě s měřením uvedeném v literatuře<sup>[12]</sup>. Celkově není moc literatury, která by uváděla výsledky tohoto druhu měření.

Elipsometrická spektra nejsou publikovaná vůbec. Nemohly jsme je najít i v obecné knihovně DeltaPsi, kde jsou uvedeny všechny záznamy o měření různých typů materiálu.

## 6 Závěr

Hlavním cílem naší práce bylo seznámit se metodami příprav tenkých vrstev a charakterizací tenkých vrstev a dále připravit sérii tenkých vrstev rotačním nanášením a změřit jejich optické vlastnosti.

V teoretické části práce jsme popsaly tenké vrstvy a jejich vlastnosti, shrnuly jsme jejich metody charakterizace. Dále jsme vysvětlily dva odlišné postupy příprav tenkých vrstev.

V experimentální části jsme nejprve popsaly proces přípravy měřených vzorků tenkých vrstev metodou rotačním nanášením. Dále jsme popisovaly, jaké přístroje jsme využívaly. Byl to spin coater, profilometr, UV – VIS spektrometr, elipsometr.

Měřily jsme tři série vzorků: tloušťkové závislosti PdPc, ZnPc, dále pak statický a dynamický režim a tenké vrstvy PdPc, PCBM, PCBM-PdPc (mix). Zjistily jsme, že čím méně počtu otáček za minutu nastavené na spin coateru, tím byla tenká vrstva tlustší a měla i tmavší barvu.

Dále jsme zjistily, že v IČ světle nám tenké vrstvy neabsorbovaly vůbec. Naše vzorky souvisely s viskozitou připraveného roztoku a s rychlostí odpařování rozpouštědla, tudíž jsme mohly pozorovat různé tloušťky.

## 7 Použitá literatura

- [1] ČECH, Radovan. Studování povrchu mechanickým profilometrem [online]. Brno, 2010 [citováno 6.2.2014]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf). Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [2] LACINOVÁ, Eva. Studium homogenity tenkých vrstev organických materiálů [online]. Brno, 2008 [citováno 6.2.2014]. Dostupné z: [https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/11887/Lacinova\\_DP.pdf?sequence=1](https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/11887/Lacinova_DP.pdf?sequence=1). Diplomová práce. VUT Brno.
- [3] ATEAM. Tenké vrstvy [online]. Plzeň [citováno 6.2.2014]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf). Učební text. Západočeská univerzita Plzeň.
- [4] HORIBA Explore the future [online]. Kyoto, 1996, 2014 [citováno 9.2.2014]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/>
- [5] SOČ 2013. STRNAD Ondřej. Měření stejnosměrných a střídavých charakteristik tenkých vrstev organických polovodičů. Brno, Středoškolská odborná činnost 2013, [citováno 1.2.2014]
- [6] VUT Brno. Studijní materiály. Brno [citováno 1.2.2014]
- [7] Princeton University [online]. New Jersey, 2014 [citováno 9.2.2014]. Dostupné z: <http://www.princeton.edu>
- [8] WIKIPEDIE Otevřená encyklopedie [online]. 2014 [citováno 9.2.2014]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD\\_strana](https://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD_strana)
- [9] Tenké vrstvy + Hybridní integrované obvody [online]. Brno [citováno 10.2.2014]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2012-03A-TV+HIO%28Bc%29.pdf>. Učební text. VUT Brno.
- [10] WikiSkripta [online]. ČR, 2014 [citováno 9.2.2014]. Dostupné z: <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Home>

- [11] Google: Obrázky [online]. 2014 [citováno 9.2.2014]. Dostupné z:  
<https://www.google.cz/imghp?hl=cs&tab=wi&authuser=0&ei=h9X3UqPyJIP74QSZ9YHABA&ved=0CAQQqi4oAg>
- [12] TMEJOVÁ, Kateřina. Senzorické vlastnosti organických materiálů. Brno, 2009 [citováno 11.2.2014]. Dizertační práce. VUT Brno