



FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI

KATEDRA
FYZIKY

Diplomová práce

Tenkvrstvé materiály na bázi Cu-O připravované pomocí HiPIMS pro rozklad vody

Jan Vosejпка



FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI

KATEDRA
FYZIKY

Diplomová práce

Tenkvrstvé materiály na bázi Cu-O připravované pomocí HiPIMS pro rozklad vody

Bc. Jan Vosejпка

Vedoucí práce

Doc. Ing. Jiří Čapek, Ph.D.

© Jan Vosejпка, 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:

VOSEJPKA, Jan. *Tenkovrstvé materiály na bázi Cu-O připravované pomocí HiPIMS pro rozklad vody*. Plzeň, 2024. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, Katedra fyziky. Vedoucí práce Doc. Ing. Jiří Čapek, Ph.D.

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan VOSEJPKA**
Osobní číslo: **A22N0022P**
Studijní program: **N0533A110046 Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Tenkovrstvé materiály na bázi Cu-O připravované pomocí HiPIMS pro rozklad vody**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

1. Prostudovat a shrnout současný stav problematiky v oblasti přípravy a vlastností fotoaktivních materiálů na bázi Cu-O vhodných pro aplikaci rozkladu vody na plynný vodík a kyslík za použití slunečního záření.
2. Zvládnout přípravu fotoaktivních materiálů na bázi Cu-O pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (HiPIMS).
3. Provést charakterizaci optických, elektrických a fotoelektrochemických vlastností připravených vrstev.
4. Vyhodnotit výsledky měření a pokusit se nalézt korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev.

Rozsah diplomové práce: **40-60 stran**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

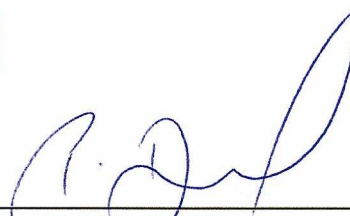
Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Jiří Čapek, Ph.D.**
Katedra fyziky

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



Doc. Ing. Miloš Železný, Ph.D.
děkan



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

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou 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

.....

Jan Vosejпка

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

Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou tenkých vrstev materiálu Cu_2O pomocí vysokovýkonového pulsního magnetronového naprašování (HiPIMS) pro fotokatalytické aplikace s důrazem na fotoelektrochemický rozklad vody. Nejprve jsou diskutovány rozdíly mezi HiPIMS a stejnosměrným magnetronovým naprašováním (DCMS). Uvedené jsou změny struktury a textury vrstvy připravované za různých parciálních tlaků kyslíku p_{O_2} , teplot substrátu a nebo způsobené žíháním. V případě hodnoty $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa vznikal během procesu HiPIMS cílený jednofázový materiál Cu_2O . Při těchto podmínkách byl materiál připraven na substrát bez dodatečného ohřevu, ale i na substrát vyhříváný během depozice na 400°C . Na takto vyhřátém křemíkovém substrátu navíc roste nanostrukturovaná vrstva. Zakázaný pás Cu_2O připraveného pomocí HiPIMS je přibližně 2,5 eV.

Dále je v práci diskutována příprava vrstev Cu_2O na elektrody s vodivou vrstvou FTO a vliv p_{O_2} , teploty substrátu, tloušťky vrstvy a teploty žíhání na fotoelektrochemické vlastnosti vrstev. Míru fotoaktivity nejvíce ovlivňuje teplota žíhání, která má velký vliv na krystalinitu vrstvy, která zase příhodně ovlivňuje fotoelektrochemické charakteristiky vrstvy. Krystalinitu ovlivňuje i teplota substrátu během depozice. Z pohledu fotoelektrochemických vlastností je výhodný vyšší obsah kyslíku ve vrstvě, než odpovídá jednofázovému Cu_2O a tloušťka vrstvy přibližně 200 nm. Vrstva s největší fotoaktivitou měla fotoproud $0,36 \text{ mA/cm}^2$ na potenciálu 0,13 V vs. RHE.

Abstract

This work focuses on the preparation of Cu_2O thin film materials using high power pulsed magnetron sputtering (HiPIMS) for photocatalytic applications with emphasis on photoelectrochemical water decomposition. First, the differences between HiPIMS and direct current magnetron sputtering (DCMS) are discussed. Presented are the changes in the structure and texture of the layer prepared under different oxygen partial pressures p_{O_2} and or substrate temperatures and or due to annealing. In the case of $p_{\text{O}_2} = 0.30$ Pa, a targeted single-phase Cu_2O material was formed during the HiPIMS process. Under these conditions, the material was prepared on a substrate without additional heating, but also on a substrate heated to 400°C during deposition. In addition, a nanostructured layer grows on the thus heated silicon substrate. The bandgap of Cu_2O prepared by HiPIMS is approximately 2.5 eV.

Furthermore, the preparation of Cu_2O layers on electrodes with conductive

(ii)

FTO layer and the effect of p_{O_2} , substrate temperature, layer thickness and annealing temperature on the photoelectrochemical properties of the layers are discussed. The degree of photoactivity is mostly influenced by the annealing temperature, which has a large effect on the crystallinity of the layer, which in turn has a favorable effect on the photoelectrochemical characteristics of the layer. The crystallinity is also affected by the temperature of the substrate during deposition. From the point of view of photoelectrochemical properties, a higher oxygen content in the layer than that corresponding to single-phase Cu_2O and a layer thickness of approximately 200 nm are advantageous. The layer with the highest photoactivity had a photocurrent of 0.36 mA/cm^2 at a potential of 0.13 V vs. RHE.

Klíčová slova

oxidy mědi • Cu_2O • magnetronové naprašování • HiPIMS • fotokatalytický rozklad vody

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval především svému vedoucímu práce doc. Ing. Jiřímu Čapkovi, Ph.D. za mnoho času, který mi věnoval, a neutuchající energii posouvat tuto práci dál. Nemalé poděkování patří i Ing. Radomíru Čerstvému, Ph.D. za provedení velkého množství fázových analýz, Ing. Šárce Zuzjakové, Ph.D. za vyžhání všech potřebných vrstev a Ing. Janu Kolorosovi za zaučení na depoziční aparatuře a dohled nad jejím chodem. Poděkovat bych chtěl i kolektivu katedry fyziky jako celku za pět let skvělé výuky, za přístup, motivaci, a výbornou atmosféru. Velmi vděčný jsem i Mikelu Martínezu Olaizolovi, Ph.D. a Dr. Franciscu Yuberovi Valencia, že se mnou prošli celým měřením fotoelektrochemických vlastností připravených vrstev a že mi umožnili rozvíjet tuto práci i na Ústavu materiálové vědy v Seville, Centra vědeckého výzkumu Isla de la Cartuja, CSIC (*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro de investigaciones científicas Isla de la Cartuja, CSIC*).

Jan Vosejпка,
autor práce
(květen 2024)

Obsah

1	Úvod	3
2	Současný stav problematiky	5
2.1	Materiály na bázi Cu-O	5
2.2	Oxid měďnatý - Cu ₂ O	6
2.2.1	Techniky přípravy	7
2.2.2	Fotokatalytické vlastnosti	10
3	Cíle diplomové práce	13
4	Experimentální metody	15
4.1	Příprava vrstev	15
4.1.1	Depoziční aparatura	15
4.1.2	Depozice vrstev	16
4.1.3	Žihání	17
4.2	Metody výzkum vlastností vrstev	17
5	Výsledky a diskuze	21
5.1	Porovnání depozice DCMS a HiPIMS	21
5.2	První série	23
5.3	Druhá série	27
5.3.1	Příprava elektrod	30
5.3.2	Porovnání s DC naprašováním	32
5.4	Třetí série	33
5.4.1	Fotoelektrochemické vlastnosti	34
6	Závěr	43
	Bibliografie	45
	Seznam obrázků	49

Celosvětová energetika prochází transformací. V rámci snah o odklon od fosilních zdrojů jsou hledány alternativní zdroje energie, které by dokázaly levně a spolehlivě uspokojit poptávku. Oba požadavky zároveň není však lehké splnit [1].

Jaderná energetika dokáže spolehlivě vyrobit velké množství energie, ale je spojena s velmi vysokou počáteční investicí a někdy i odporem obyvatel daného regionu. Potenciál širšího uplatnění jaderné energetiky může skrývat vývoj modulárních a malých reaktorů, které by mohly být levnější a byly by využívány i k dalším účelům, než jen centralizované zdroje elektrické energie [2].

V posledních letech dochází k prudkému rozvoji obnovitelných zdrojů, hlavně solárních a větrných elektráren. Ty sice nejsou spojeny s finanční náročností, ale jejich slabou stránkou je nekonzistentnost dodávek a s tím ohrožení energetické bezpečnosti. Při jejich širším zapojení do energetické soustavy je třeba vykrývat období, kdy mají výkon nižší, než je aktuální energetická poptávka. K tomu jsou potřeba flexibilní zdroje a úložiště energie [1]. Obě tyto úlohy dokáže splnit vodík. V případě přebytku energie lze dělit vodu na kyslík a vodík, vodík přechovávat, a v případě nedostatku energie opačnou reakcí opět získat elektrickou energii a případně i teplo. Mnohé národní i mezinárodní strategie, včetně například Evropské strategie pro rok 2030 RePower EU [3], počítají s intenzivním zapojením vodíku do energetické soustavy. Jedním z nejpálčivějších problémů startu vodíkové ekonomiky je nyní finanční náročnost ekologické (bezemisní) produkce vodíku [4].

V dnešní době je většina vodíkové produkce koncentrována kolem několika průmyslových aplikací, které ho potřebují. Produkční metody vodíku jsou zde nejčastěji založeny na fosilních zdrojích, hlavně zemním plynem [4]. Pro potřeby nízkoemisní energetiky však nejsou tyto zdroje přípustné. Takzvaný zelený vodík je nyní produkován elektrolýzou vody za použití elektrické energie z obnovitelných zdrojů. V ideálním případě by to mělo fungovat tak, že pokud je momentálně vyráběno více elektrické energie, než je aktuální spotřeba, je přebytek využit pro generování vodíku, který je využit později. Prozatímním problémem ovšem je, že elektrody pro elektrolyzéry obsahují vzácné kovy jako například platina a iridium, jejichž velmi omezená dostupnost podstatně limituje rozšiřování produkce zeleného vo-

díku. Z tohoto důvodu je veden velmi intenzivní výzkum nových materiálů pro elektrody v elektrolyzérch, které by umožnily širší produkci [4].

Alternativní možností je produkce vodíku fotokatalytickou cestou. V tomto případě se potenciály nutné pro rozklad vody nevytváří vnějším elektrickým napětím, ale jsou vytvořeny excitovanými elektrony a dírami v polovodiči. K excitaci dochází absorpcí fotonů, nejlépe těch slunečních. Fotoexcitovaný elektron přeskočí do vodivostního pásu a získá tak potenciál, který, pokud je dostatečně velký, může redukovat vodu, resp. vodíkové ionty, za vzniku plynného vodíku. Přeskokem elektronu z vodivostního pásu vznikne v tomto pásu díra, která má také určitý potenciál. Pokud je tento potenciál dostatečně nízký, může se díra zúčastnit oxidační reakce vody, resp. hydroxilových aniontů, za vzniku plynného kyslíku. Celkovou reakci pak jde zapsat vztahem 1.1, kde E je obecně energie. Konkrétní dílčí reakce se liší v závislosti na např. pH roztoku, ve kterém reakce probíhají, a proto zde nebudou uvedeny.



Rozdíl potenciálů, které jsou nutné pro obě půlreakce rozkladu vody, je vždy 1,23 V [5], ale absolutní polohy potenciálů se opět v závislosti na pH posouvají [6]. Proto je jejich diskuzi třeba věnovat zvýšenou pozornost, zvláště ve vztahu k referenční elektrodě elektrochemických měření.

Možnost fotokatalyticky štěpit vodu byla Fujishimou demonstrována již na konci 90. let s využitím tenké vrstvy TiO_2 [7]. Funkčnost tohoto materiálu je ale vázána na ultrafialové světlo a využitelnost slunečního záření je tak minimální. V následujících letech proběhlo mnoho výzkumů s různými materiály, které dosahovaly různých účinností. V literatuře lze dohledat, že aby mohlo být fotokatalytický rozklad vody komercializováno, musí být dle určitých výpočtů dlouhodobá efektivita přeměny sluneční energie do té uložené ve vodíku alespoň 10 % [6]. Těto hodnotě odpovídají fotoproudy vyvolané ozářením dle normy AM 1,5G o velikosti 8,13 mA/cm^2 [5]. Těto hranice zatím nebylo dosaženo. Materiál Cu_2O se jeví jako vhodný kandidát s potenciálně vysokou účinností [8].

Současný stav problematiky

2

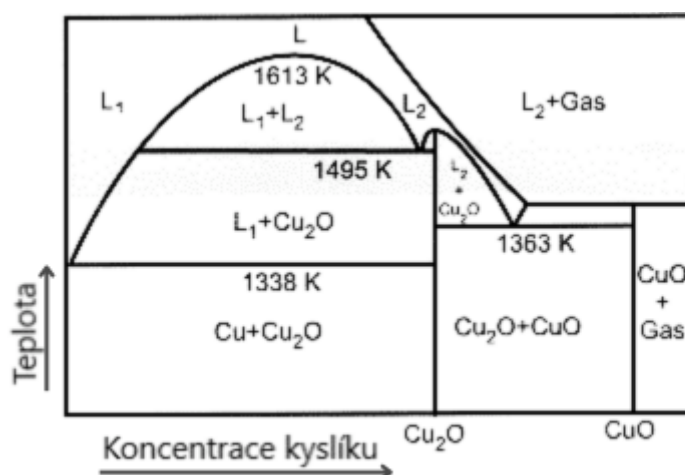
2.1 Materiály na bázi Cu-O

Kyslík tvoří přibližně 49 % zemské kůry a 21 % zemské atmosféry a celkově je tedy nejběžnějším prvkem na naší planetě [9]. Je obsažen ve velkém množství nerostů, tvoří velké množství sloučenin, ať už anorganických, nebo organických. Měď se v čisté, kovové, formě v přírodě také vyskytuje, ale zdaleka největší zdroj je v minerálech, jako je chalkopyrit a bornit. Měď se ze svých rud a minerálů získává tavením, loužením a elektrolýzou [10]. Oba dva prvky, kyslík i měď, se řadí mezi relativně snad dostupné.

Podíváme-li se na zjednodušený binární diagram systému mědi a kyslíku, který je na obrázku 2.1, je zřejmé, že měď s kyslíkem tvoří různé oxidy, které se liší svojí stechiometrií. Dle dostupné literatury to jsou alespoň tyto tři: Cu_2O , CuO a Cu_4O_3 [11]. Poslední zmíněný se nazývá paramelakonit a v přírodě se vyskytuje jen velmi vzácně a ve většině případech jen jako minoritní příměs v jiných minerálech [12]. Jde o černý lesklý minerál v tetragonální krystalové struktuře, kde jsou dva atomy mědi s oxidačním číslem +1 a dva s oxidačním číslem +2 [12]. Paramelakonit se nevyskytuje v rovnovážném diagramu na obrázku 2.1. Podle Neumanna et al. [11] jde o fázi, která vzniká při vyšších tlacích. Uměle ho lze připravit různými nerovnovážnými metodami, jako je třeba naprašování [13].

Druhý zmíněný oxid, CuO , mineralogicky zvaný tenorit, se v přírodě obvykle vyskytuje v místech bývalé vulkanické aktivity. Tvoří poměrně měkké ocelově šedé až černé krystaly. Atomy v něm jsou uspořádány do monoklinické mřížky [12]. Oxidační číslo atomů mědi je zde +2. CuO je polovodič, obvykle je uváděna vodivost typu p v důsledku vakancí atomů mědi. Šířka zakázaného pásu se velmi liší podle způsobu přípravy, v literatuře lze dohledat rozsah od 1, 2 eV až do 2, 1 eV [15].

Cu_2O , nebo také kuprit, je hnědé až načervenalé barvy, typicky průsvitný až průhledný, a vyskytuje se poměrně běžně v oxidovaných částech mnoha ložisek mědi. Tvoří krychlovou mřížku a atomy mědi v něm mají oxidační číslo +1 [12]. Stejně jako CuO má polovodivé vlastnosti typu p. Šířka zakázaného pásu bývá o něco



Obrázek 2.1: Binární systém Cu – O [14].

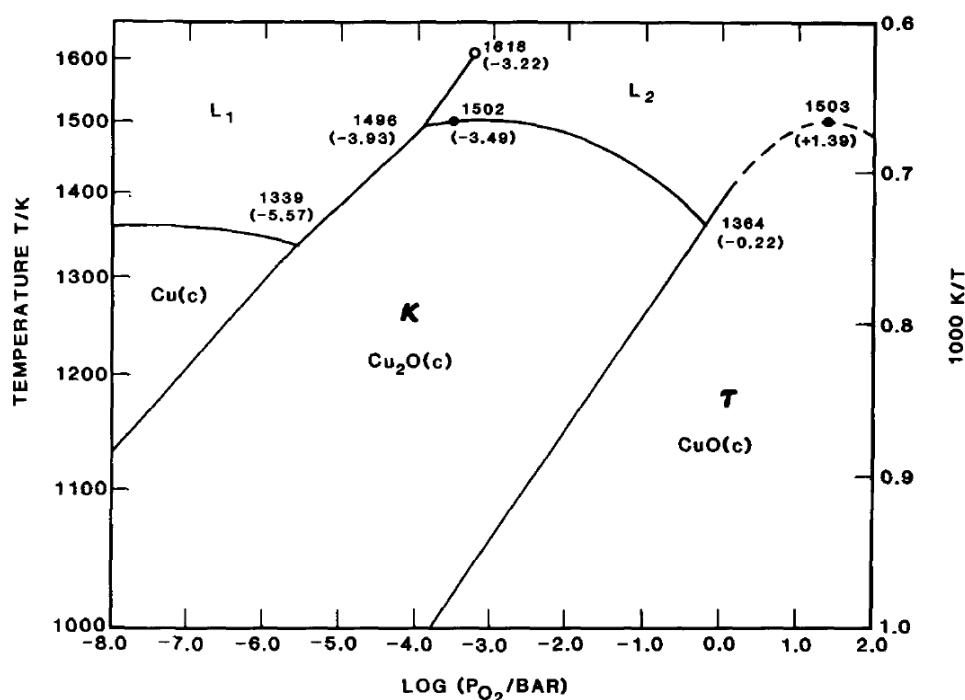
vyšší, než má CuO, proto je typicky více průsvitný a méně absorbuje viditelné světlo. V literatuře lze opět dohledat různé hodnoty, které bývají způsobeny například metodou přípravy, nejčastěji je zakázaný pás zjištěn v rozpětí 2, 1 až 2, 6 eV [16].

Někteří autoři, např. Neumann et al. [11] považují Cu_4O_3 jen za jakousi mezifázi transformace Cu_2O na CuO , nebo obráceně. Fázové přechody mezi Cu_2O a CuO se dějí při zvyšování teploty a nebo koncentrace kyslíku v okolní atmosféře, viz diagram stability systému Cu-O na obrázku 2.2. V literatuře se explicitně neuvádí rozdílné chování objemového materiálu a tenkých vrstev, ale dále se tato práce bude věnovat výhradně tenkým vrstvám, případně nanostrukturám.

Ohřevem vrstev mědi v oxidační atmosféře syntetického vzduchu bylo termogravimetrií zjištěno, že už za nízkých teplot dochází k oxidaci vrstvy na Cu_2O , které se se zvyšující teplotou dále oxiduje na CuO . Při přibližně 500°C byla vrstva kompletně saturována kyslíkem a její složení se stabilizovalo až do 1040°C , kdy došlo k dekompozici vrstvy na $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ [17].

2.2 Oxid měďnatý - Cu_2O

Cu_2O je poměrně intenzivně zkoumán na mnoha výzkumných institucích. Důvodem je je poměrně neobvyklá vodivost typu p, typicky přímý zakázaný pás, využitelná šířka zakázaného pásu a pak taky fakt, že se jedná o materiál z relativně dostupných prvků. Kvůli těmto vlastnostem je brán jako potenciální materiál pro mnoho aplikací a ruku v ruce s tím jde i mnoho metod, kterými byl materiál Cu_2O připravován [13].



Obrázek 2.2: Stabilita systému Cu – O v závislosti na teplotě a parciálním tlaku kyslíku v okolní atmosféře [14].

2.2.1 Techniky přípravy

Oxidy mědi v různých podobách byly připravovány mnoha technikami. Například nanočástice Cu₂O byly připravovány metodou oxidace nanočástic Cu [18], nebo metodou CVD [19]. Oxidací mědi byly připravovány také vrstvy [20]. Při oxidaci za teplot do 200 °C vznikaly hladké vrstvy, zatímco při vyšších teplotách povrch vrstvy značně zhrubl. Pro zkoumaný rozsah teplot platilo, že čím vyšší teplota, tím členitější povrch. Častou metodou přípravy vrstev Cu₂O je i elektrodepozice, při které obvykle vznikají zajímavé povrchové útvary [21, 22, 23, 24]. Dále lze dohledat například přípravu technikami chemické sprejové pyrolýzy [25], atomic layer deposition [26], electron beam evaporation [27], pulsed lased deposition [28] nebo molecular beam epitaxy [29].

Mnoho autorů se zabývalo přípravou jednofázového Cu₂O i pomocí fyzikálních depozičních metod a lze tak dohledat výzkumy vlivu různých parametrů depozic na výsledný materiál. Lakshmann et al. [30] využíval stejnosměrné magnetronové naprašování (DCMS) a ve své práci shrnul, že teplota substrátu během depozice je klíčová pro nukleaci krystalů Cu₂O, které silně ovlivňují jak optické, tak elektrické vlastnosti. Během svého výzkumu připravoval Cu₂O reaktivním DC naprašováním při různých teplotách substrátu, kterým bylo sodnovápenaté sklo. Z analýzy dat rentgenové difrakce zjistil, že za nižších teplot vzniká preferenční růst v rovině

(1 1 1), ale nad 200 °C začíná dominovat růst v rovině (2 0 0). Zároveň ale s tímto růstem teploty se postupně zhoršovala krystalinita vrstev. Provedením analýzy XPS navíc zjistil, že v povrchové vrstvě všech vzorků je obsah fáze CuO, která nebyla zjištěna XRD. Překvapivé je, že rezistivita, koncentrace děr a ani jejich pohyblivost, nebyla teplotou substrátu během depozice ovlivněna. Naproti tomu zakázaný pás těchto vrstev se nemonotónně měnil v rozmezí od 1,82 do 2,07 eV v závislosti na teplotě.

K odlišným závěrům došel Reddy et al. [31], který ve své práci připravoval také Cu₂O pomocí reaktivního DC naprašování. Jeho vrstvy byly připravované za tlaků během depozice v rozpětí od 1,5 do 8 Pa s konstantním parciálním tlakem kyslíku 2 %. Tyto vrstvy se od sebe lišily velikostí zrn, vnitřním pnutím, mřížkovou konstantou atd. Největší krystalová zrna se tvořila při 4 Pa, ale při stejném tlaku se také tvořila nejjemnější hrubost povrchu. Pohyblivost nosičů náboje se u těchto vrstev s depozičním tlakem zmenšovala z 25 na 2,4 cm²/Vs, zakázaný pás se zvětšoval z 1,92 na 2,24 eV.

Závislost vlastností vrstev Cu₂O na parciálním tlaku kyslíku při reaktivním DC naprašování prověřoval Zhu et al. [32]. Celkový tlak v komoře byl vždy 1 Pa, ale měnil se poměr mezi argonem a kyslíkem. Ve své práci ukázal, že jednofázové Cu₂O roste při nižším průtoku kyslíku s preferenční orientací (2 0 0), ale s větším průtokem se objeví orientace (1 1 1), které s dalším zvětšováním průtoku kyslíku dříve zmíněnou orientaci zcela vytlačí. Pokud jde o povrchovou morfologii, tak za nižších průtoků vznikala nepravidelná granulární struktura, zatímco za vyšších průtoků byla pozorována výrazná čtyřúhelníková morfologie se zřetelnými zrny.

Šašek [17] ve své práci při DC reaktivním naprašování vrstev Cu-O také dospěl k závěru, že hlavním faktorem, který ovlivňuje výslednou stechiometrii vrstvy, je parciální tlak kyslíku. Při $p_{O_2} = 0,2$ Pa byla výsledkem depozice jednofázová vrstva Cu₂O, pro jednofázové CuO byl potřeba $p_{O_2} = 0,5$ Pa. Celkový tlak během jeho depozic byl vždy 1 Pa a hlavním pracovním plynem byl Ar. Zvýšená teplota držáku substrátu během depozice vedla na snazší krystalizaci projevující se například ostřejšími reflexemi při rentgenové difrakci, ale složení vrstvy se neměnilo ani při ohřátí substrátu na 500 °C.

Li et al. [33] zkoumala vznik vrstev Cu₂O pomocí technologie HiTUS, která vycházející z technologie radiofrekvenčního (RF) generování plazmatu a DC naprašování. I jí se podařilo najít depoziční podmínky, které vedli na jednofázové složení. Zásadní byly dále pokusy s žíháním připravených vrstev. Žíháním vrstev Cu₂O na 225 °C v oxidativní atmosféře se nezměnili optické vlastnosti, ale velmi podstatně se zlepšila pohyblivost nosičů náboje. Dále byly žíhány ve stejných podmínkách vrstvy připravené s menším průtokem kyslíku, takže obsahovaly malé množství nezoxidované mědi. Vyžháním došlo k oxidaci této mědi a výsledná vrstva byla transparentnější než vrstvy připravené rovnou v ideálních podmínkách pro Cu₂O.

Autorka tento úkaz vysvětluje tak, že by mohlo být výhodné omezit množství kyslíku během depozice, aby se zabránilo tvorbě relativně méně transparentního CuO, zatímco malé množství Cu v Cu₂O může být přijatelné a může vést k lepší kvalitě filmů po následném žíhání. Žíhání tedy může mít zásadní vliv na optické i elektrické vlastnosti.

Ogwo et al. [16] připravoval oxidy mědi pomocí RF naprašování. Ve svých experimentech měnil výkon RF zdroje a průtok kyslíku a ukázal, že depoziční rychlost je přímo úměrná výkonu zdroje. Naproti tomu transmitance na výkonu závisela nepřímoúměrně. Při nižších výkonech měly vrstvy transmitanci na 550 nm přibližně 70 %, ale po zvýšení výkonu klesla pod 10 %. Průtok kyslíku měl na výslednou transmitanci vliv menší, ale pro střední výkony (400 a 600 W) byl také velmi významný. Relativně nejtransparentnější vrstvy bohaté na Cu₂O byly připraveny při výkonu 200 W a zakázaný pás byl u nich zjištěn v hodnotě 2, 4 eV. Ishizuka et al. [34] použil také reaktivní RF magnetronové naprašování, ale zaměřil se na vliv kyslíku a teploty substrátu při konstantním výkonu RF zdroje 60 W. Zajímavým závěrem z jeho práce je zjištění, že se zvyšující se teplotou je rozmezí průtoků kyslíku pro přípravu jednofázového Cu₂O užší, ale v tomto rozmezí jsou s teplotou vrstvy krystaličtější. S rostoucí teplotou substrátu se také zlepšovala mobilita děr z jednotek cm²/Vs pro vrstvy deponované za pokojové teploty až na 60 cm²/Vs pro depozice při 500 °C, dále klesala rezistivita z řádu 10⁴ na 10² Ωcm a rostla velikost krystalových zrn, která tvořila na povrchu vrstvy velmi členitou strukturu.

Cu₂O bylo připravováno také pomocí DC pulsního naprašování. Alajlani et al. [13] využil technologii mikrovlnami aktivovaného pulsního reaktivního naprašování (MARS), které mimo jiné umožnilo využití nižších průtoků kyslíku. Bohužel se ale nepodařilo připravit jednofázové Cu₂O, vrstvy buď obsahovaly nezoxidovanou měď a nebo oxidy mědi s větším obsahem kyslíku. Reaktivním vysokovýkonovým pulsním naprašováním (HiPIMS) připravoval oxidy mědi Hubička et al. [35]. Sérii vrstev připravených za různých průtoků kyslíku a při celkových tlacích 1 nebo 4, 5 Pa podrobil fázové analýze a provedena byla rovněž fotoelektrochemická měření, jejichž výsledky budou probrány v následující kapitole. Vrstvy měly složení od jednofázového Cu₂O až po jednofázové CuO. Takto připravené vrstvy byly dle autorů málo krystalické a porézní, zvláště pokud byly deponovány za tlaku 4, 5 Pa. Pro zlepšení krystalických vlastností byly vrstvy vyžehány v oxidační atmosféře při teplotě 550 °C. Tím došlo ke zlepšení krystalinity, ale také u jednofázového Cu₂O k částečné oxidaci na CuO. Vrstvy obsahující Cu₂O jen z části se tímto zcela proměnily na jednofázové CuO.

Zhao et al. [36] zkoumal elektrické vlastnosti oxidů mědi v závislosti na parciálním tlaku kyslíku při depozici pomocí HiPIMS. Na svých vrstvách ukázal, že s růstem parciálního tlaku kyslíku výrazně klesá koncentrace nosičů náboje ale zároveň řádově roste jejich pohyblivost. Maximum této závislosti určil pro téměř

jednofázové Cu_2O . Při dalším zvýšení obsahu kyslíku se objevila fáze CuO a mobilita nosičů opět výrazně klesla a koncentrace nosičů stoupla. Zakázaný pás vrstev s největší mobilitou nosičů byl 2, 62 eV. Sun et al. [37] také zkoumal Cu_2O připravené pomocí HiPIMS za pokojové teploty. Jeho vrstvy vykazovaly preferenční růst podél roviny (1 1 1) a minoritně se při rentgenové difrakci ukazovala i rovina (2 2 2). Morfologie povrchu se v závislosti na dostupnosti kyslíku během depozice měnila od mēděných klastrů při malém p_{O_2} , přes hladký povrch málo krystalické fáze, hrubší zrnitý povrch v případě fáze Cu_2O , až po protáhlé částice u vrstvy bohaté na Cu_4O_3 . Závislost optických a elektrických vlastností dopadla v této práci podobně jako v práci [36], až na mobilitu nosičů náboje, která se tak výrazně neměnila.

Porovnáním metod DC naprašování a HiPIMS se zabýval Kunti et al. [38]. Všechny jeho depozice probíhaly za pokojové teploty a vrstvy byly následně žíhány ve vakuu. Z dat rentgenové difrakce je patrné, že pro obě metody lze dosáhnout jednofázového složení Cu_2O , a dokonce že preferenční orientace v rovině (1 1 1) je také stejná. Metoda HiPIMS ale potřebovala pro jednofázové složení relativně více kyslíku (přibližně o 67 % více) než metoda DC naprašování. Při HiPIMS naprašování jsou také vrstvy lépe krystalické, což autor vysvětluje větší energií částic dopadajících na substrát, které tak mají dostatek energie na difuzi a reakce. S tím také souvisí zrnitost a morfologie povrchu. Při HiPIMS se na povrchu tvořila větší krystalová zrna, ale méně homogenně rozprostřená, než při DC. Zrna nad povrch vystupovala v průměru 11 nm.

2.2.2 Fotokatalytické vlastnosti

Jednou aplikací, pro kterou jsou oxidy mědi včetně Cu_2O zkoumány, je fotokatalýza. Převážně se jedná o fotodegradaci různých látek, například organických barviv [32, 39], ale největší pozornost je věnována rozkladu vody. Cu_2O má podle teoretických předpovědí vhodnou šířku zakázaného pásu, díky kterému by měl být schopen efektivně předávat energii fotoexcitovaných elektronů a děr molekulám vody, které by tak měl dělit na plynný kyslík a vodík [8]. Poloha zakázaného pásu Cu_2O vůči vakuu je příhodná v tom smyslu, že obě redoxní reakce rozkladu vody by měly ležet uvnitř pásu [40], a proto by měly být tyto redoxní reakce kineticky výhodné. Tento zakázaný pás navíc bývá přímý, což je vhodné pro kombinaci optických a elektrických vlastností a dochází tak v procesu fotokatalytické degradace vody k menším ztrátám. S šířkou zakázaného pásu dále souvisí využitelné optické spektrum. Excitovat elektrony přes zakázaný pás mohou jen ty fotony, které mají energii stejnou a nebo vyšší, než je šířka zakázaného pásu. Proto je tato veličina často diskutována, protože širší zakázaný pás snižuje maximální možnou efektivitu slunečním zářením poháněnému rozkladu vody. Jak již bylo rozebráno výše, šířka zakázaného pásu Cu_2O se dle přípravy pohybuje obvykle v rozmezí 2, 1 až 2, 6 eV [16], což by

mělo vést na fotoaktivitu ve velké části viditelného spektra.

Jakožto polovodič typu p je navíc tento materiál poměrně jedinečný a skýtá jiné možnosti než obvyklejší polovodiče typu n [40]. Ze stejného důvodu také hraje ve fotoelektrochemickém obvodu roli katody a mělo by na něm docházet k redukci vodíkových kationtů na plynný vodík. K tvorbě plynného kyslíku pak dochází na opačné elektrodě. Fotoaktivita v katodové oblasti byla pozorována v mnoha pracích [21, 24, 35, 8, 40, 41, 42]. Nejčastější metodou přípravy Cu_2O pro fotokatalytický rozklad vody je elektrodepozice [21, 22, 23, 24, 8, 40, 41], při kterém se tvoří různé zajímavé nanostrukturované povrchy.

Paracchino et al. [41] během svých experimentů pozorovala, že vyšších fotoproudů během měření dosahují vzorky Cu_2O , kde dominuje preferenční růst v rovině (1 1 1). Velikost fotoproudů korelovala s velikostí reflexe této roviny při rentgenové difrakci. Balik et al. [21] zkoumal elektrochemické vlastnosti svých vzorků v závislosti na žíhací teplotě. Se zvyšující se teplotou se „open circuit potential“ (OCP, spontánní napětí neuzavřeného obvodu) posouval výše a stejně tak se i zvyšovala proudová hustota při osvětlení vzorku. Vzorky ovšem byly žíhány v oxidační atmosféře a postupně se tak z jednofázového Cu_2O stávalo CuO , což by mohlo způsobovat některé udávané trendy. Zajímavá je také míra degradace fotoproudu v okamžiku rozsvícení. Při rozsvícení zdroje světla došlo ke skokovému nárůstu proudu, ale ten začal ihned rychle klesat a ustálil se na hodnotě proudu o přibližně 70 % menší. Tento jev je vysvětlen rekombinací a interakcí polovodiče s elektrolytem. Obdobný pokles fotoproudu pozoroval i Abdelfatah et al. [23]. Ten zkoumal vrstvy Cu_2O dopované atomy Fe a zjistil, že velikost fotoproudu se nemonotonně mění s koncentrací dopantu. Příčinou budou mimo jiné různé morfologické změny krystalků.

Změnu OCP a velikosti fotoproudů v závislosti na morfologii pozoroval Zhao et al. [22]. Ten připravil elektrodepozicí krystalky Cu_2O v různých roztocích a výsledkem byly krystalky dendritické a krychlové. Dendritické krystalky měly větší OCP a také fotoproud, pokud nebylo aplikováno přídavné napětí. Ale pokud bylo aplikováno vnější napětí, lepší krystalické vlastnosti krychlových krystalků vedly na větší fotoproudy.

Hubička et al. [35] ve své práci popsal, že velikost fotoproudů v závislosti na tloušťce vrstvy má maximum. Příliš tenké vrstvy absorbují málo světla, a málo elektronů je tak excitováno do vodivostního pásu, zatímco příliš silné vrstvy dávají velký prostor excitovaným elektronům rekombinovat. Tloušťka vrstvy by se tedy měla volit tak, aby vrstva pohltila co nejvíce světla, ale umožnila i efektivní transport nosičů náboje na zadní kontakt a nebo do elektrolytu.

Ačkoli oxidy často vykazují chemickou stabilitu ve vodném prostředí, Cu_2O je v tomto ohledu výjimka. Oxidační i redukční reakce tohoto materiálu totiž leží uvnitř zakázaného pásu a tak snadno podléhá fotokorozi. Ve vodném prostředí mohou elektrony fotoexcitované do vodivostního pásu redukovat Cu_2O na kovovou měď,

zatímco díry na povrchu mohou oxidovat Cu_2O na CuO [40]. Ne všichni autoři však tuto degradaci pozorovali [24]. Paracchino et al. [41] se zaměřila na tento jev a ukázala, že rychlost degradace závisí na krystalové rovině, která je elektrolytu vystavena.

Proti fotodegradaci se dá bránit takzvaným pasivováním, kdy se povrch materiálu úplně, nebo z části, překryje vhodnou látkou, která umožní efektivní běh fotokatalytických reakcí, ale zároveň zamezí degradaci elektrody. Jednou z možných pasivací je překrytí vrstvou TiO_2 , která je transparentní a ve vodním prostředí stabilní. Několik prací takto opakovaně prokázalo prodloužení životnosti fotokatody [8, 40]. Tilley [8] ve své práci popisuje pokusy, kdy byla vrstva Cu_2O překryta vrstvou TiO_2 a na ní byly dále nanočástice platiny. Tyto nanočástice měly zajistit nízký aktivační potenciál redukce vodíku, ale ukázalo se, že nanočástice degradují. Autor předpokládá, že se nanočástice Pt během provozu buď uvolňují z povrchu, nebo jsou otráveny nečistotami ze solí použitých k přípravě roztoků elektrolytů, protože opětovné nanesení platiny často zcela obnovilo výkon fotokatody. A navíc fotoelektrony ve vrstvě TiO_2 nemohou být investovány do redukce vodíku kvůli velkému aktivačnímu potenciálu a tak místo toho redukují atomy titanu, což dále podporuje degradaci katody. Toto ovšem není jediná možná kombinace, dále lze využít např. RuO_x apod. Tabulka s přehledem kombinací multivrstev od různých autorů a jejich výsledky uvádí ve své práci Wick a Tilley [40].

Cíle diplomové práce

3

Cíle této práce byly vytyčeny ve čtyřech bodech:

1. Prostudovat a shrnout současný stav problematiky v oblasti přípravy a vlastností fotoaktivních materiálů na bázi Cu-O vhodných pro aplikaci rozkladu vody na plynný vodík a kyslík za použití slunečního záření.
2. Zvládnout přípravu fotoaktivních materiálů na bázi Cu-O pomocí vysokovýkonného pulsního magnetronového naprašování (HiPIMS).
3. Provést charakterizaci optických, elektrických a fotoelektrických vlastností připravených vrstev.
4. Vyhodnotit výsledky měření a pokusit se nalézt korelace mezi dopozičními parametry a vlastnostmi vrstev.

Experimentální metody

4

4.1 Příprava vrstev

V této části práce je nejprve stručný popis technických zařízení a postupů využitých pro výrobu zkoumaných vrstev v rámci práce. Vrstvy (s výjimkou těch označených DC) byly připraveny vysokovýkonovým pulsním reaktivním magnetronovým napařováním (HiPIMS - z anglického High-Power Impulse Magnetron Sputtering) z měděného terče v atmosféře Ar + O₂. Některé vrstvy byly dále žíhány ve vakuu i v oxidující atmosféře. V části 4.2 je pak stručný přehled užitých metod při zkoumání vlastností připravených vrstev.

4.1.1 Depoziční aparatura

Depozice vrstev probíhala v nerezové aparatuře válcového tvaru s vnitřním průměrem 50 cm a výškou 40 cm. Těleso komory bylo uzemněno. V horní přírubě byl excentricky umístěn nevyvážený magnetron, na který byl osazen měděný terč o průměru 100 mm. Osou komory procházela osa otáčení excentricky umístěného držáku substrátu, který bylo možné nastavit do polohy přesně pod magnetron do vzdálenosti 100 mm od terče. Tento stolek bylo možné odporově vyhřívat, kontrola teploty byla prováděna pomocí termostatu s tepelným čidlem uvnitř držáku substrátu. Pro přesné určování teploty na povrchu držáku substrátu bylo provedeno kontrolní měření a níže uváděné teploty držáku substrátu během depozic jsou tedy skutečné teploty povrchu držáku substrátu, resp. substrátu. Stolek je od komory elektricky izolován a je na plovoucím potenciálu. Pro čištění magnetronu a zabránění nechtěné depozici na substráty lze využít clonku magnetronu.

V boční stěně byl kromě příruby pro otevírání komory a výměnu vzorků a příruby pro přívod plynů (argon, kyslík, dusík) také vstup čerpacího systému. Ten byl dvoustupňový. Primární šneková vývěva byla určena pro čerpání aparatury z atmosférického tlaku na tlaky řádu 10¹ Pa, druhým stupněm byla turbomolekulární vývěva, která vyčerpala komoru na tlak řádově 10⁻⁴ Pa, kterýžto byl během depozic

základním tlakem. Pro měření tlaku byl vakuový systém opatřený třemi měrkami, duální měrka Pirani/Bayard-Alpert měřila tlak v komoře v rozsahu od atmosférického tlaku až do základního tlaku. Tlak během depozic byl sledován membránovou kapacitní měrkou. Výstup turbomolekulární vývěvy byl opatřen vlastní Piraniho měrkou.

4.1.2 Depozice vrstev

Vrstvy byly deponovány na různé typy substrátů podle toho, pro jaké další analýzy byly určeny. Pro fázové, prvkové, strukturní a optické vlastnosti byly využity vrstvy na křemíkovém a nebo skleněném substrátu. Pro depozice za pokojové teploty bylo využito sklo sodnovápenaté, pro depozice za zvýšených teplot bylo zvoleno sklo borosilikátové, které má vyšší tepelnou stabilitu. Pro fotoelektrochemická měření byl zvolen sodnovápenatý substrát, na kterém byla nanášena vodivá vrstva tvořená fluorem dopovaným oxidem cíničitým (FTO - z anglického fluorine-doped tin oxide), nebo 40nm vrstva chromu s vrstvou zlata o tloušťce 50 nm. Mezivrstva Cr byla vhodná pro zvýšení koheze. Tyto substráty se zlatou vrstvou byly připravovány v depoziční aparatuře Quorum Q150T. Před samotnou depozicí byly všechny substráty čištěny v ultrazvukové čističce, nejprve 5 minut v izopropylalkoholové lázni, stejný čas pak i v deionizované vodě. Poté byly substráty usušeny proudem stlačeného dusíku.

Takto ošetřené substráty byly umístěny do depoziční aparatury na držák a pro zvýšení stability na držáku a k lepšímu kontaktu s ním byly přichyceny pomocí přítlačných plíšků. Stolek se během depozice nepohyboval a proto bylo nutné umisťovat substráty do středu držáku pro dosažení co možná nejhomogennější tloušťky připravené vrstvy, neb se vzdáleností od osy držáku značně klesala depoziční rychlost (přibližně o 9 % ve vzdálenosti 2 cm od osy držáku). Poté byla komora vyčerpána na základní tlak a v případě depozice s ohřevem byl zapnut ohřev. Po ustálení podmínek v komoře byl připuštěn pracovní plyn (argon), jehož parciální tlak 0,50 Pa byl dán nastavením konstantního průtoku. Po zažehnutí výboje a ustálení podmínek byl připuštěn kyslík. Jeho parciální tlak, resp. průtok, byl kontrolován pomocí PID regulátoru. Odklopením clonky magnetronu byla zahájena depozice. Hodnoty parametrů depozice jsou uvedeny v tab 4.1. Pro vysokovýkonové pulsní naprašování jsou nejdůležitějšími parametry veličiny popisující jednotlivé pulsy. Délka pulsu byla 100 μs , doba mezi pulsy 9900 μs . Opakovací frekvence tak byla 100 Hz. Střední výkon výboje v periodě byl zvolen 500 W, čemuž odpovídá střední výkonová hustota v pulsu 625 W/cm^2 . Tyto výbojové parametry byly zvoleny na základě předchozích zkušeností a nejsou předmětem zkoumání této práce. V případě depozice s ohřevem bylo po ukončení naprašování vyčkáno se zavzdušněním komory na vychladnutí držáku substrátu pod 40 °C, v případě depozice za pokojové teploty bylo vyčkáno

Tabulka 4.1: Parametry depozic při přípravě vrstev.

Parametr depozice	hodnota	pozn.
P	500 W	střední výkon výboje v periodě
S_d	$\sim 625 \text{ W/cm}^2$	plošný výkon pulsu na terči
t_{on}	100 μs	délka pulsu
t_{off}	9900 μs	doba mezi pulsy
t	dle depozice	celková doba depozice
T	dle depozice	teplota držáku substrátu
p_{Ar}	0, 5 Pa	parciální tlak argonu
p_{O_2}	dle depozice	parciální tlak kyslíku

minimálně 15 min.

4.1.3 Žihání

Vybrané vrstvy byly žihány ve vysokorychlostní peci Annealsys AS-One 100. Žihání probíhalo ve vakuu (při tlaku 2×10^{-3} Pa). Rychlost ohřevu i chlazení byla $30 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Cílová teplota pro vrstvy ze série 1 i 2 byla $400 \text{ }^\circ\text{C}$, vrstvy pro elektrochemická měření byly žihány na 400 nebo $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Při cílové teplotě probíhalo žihání 15 min.

4.2 Metody výzkum vlastností vrstev

Pro měření tloušťky připravené vrstvy byla část křemíkového substrátu zakryta tak, aby v tomto místě bylo zamezeno nadeponování vrstvy. Rozdíl výšek vzorku v místě s vrstvou a bez ní byl následně zkoumán na kontaktním profilometru Veeco Dektak-8 se zatížením 10 mg. Pomocí stejného zařízení bylo měřeno i pnutí v připravených vrstvách. Pro tento účel byly připraveny křemíkové substráty o rozměrech 35 mm na 5 mm (výška křemíkového waferu $535 \mu\text{m}$). Nejprve bylo skenem o délce 30 mm se zatížením 15 mg změřeno jejich prohnutí po délce vzorku před naprášením vrstvy a identické měření bylo provedeno i po aplikaci vrstvy. Ze změny prohnutí program zařízení vypočetl pomocí Stonyho rovnice 4.1 [43] pnutí ve vrstvě. E_s je Youngův modul substrátu, h_s a h_f jsou tloušťky substrátu a tenké vrstvy a R je poloměr zakřivení.

$$\sigma \approx -E_s \frac{h_s^2}{6h_f} \frac{1}{R} \quad (4.1)$$

Fázová analýza byla provedena na rentgenovém difraktometru PANalytical X'Pert PRO s využitím měděné rentgenky a jejím zářením K_α . Měření probíhalo buď v geometrii Bragg-Brentano, nebo metodou GIXRD, tedy měřením pod velmi malým úhlem (konkrétně 1°), aby se omezil vliv substrátu na difrakci a zesílily se reflexe vrstvy. Takto zkoumané vrstvy byly většinou na křemíkovém substrátu.

Struktura v příčném řezu vrstev na křemíkovém substrátu byla pozorována pomocí analytického skenovacího elektronového mikroskopu Hitachi SU-70 s urychlujícím napětím 15 kV. I prvková analýza vlnově disperzní rentgenovou spektroskopií byla provedena za pomoci stejného mikroskopu, v tomto případě s urychlujícím napětím 5 kV, s využitím vlnově disperzního rentgenového spektrografu Thermo Scientific MagnaRay. Pro zlepšení odvodu elektrického náboje z analyzovaného povrchu byla na vrstvy na křemíkovém substrátu naprášena vrstva uhlíku o tloušťce 14 nm, k naprášení byla použit depoziční systém Quorum Q150T.

Extinkční koeficient a zakázaný pás vrstev na křemíkovém substrátu byl určen měřením na spektroskopickém elipsometru J.A. Woollam VASE. Data byla vyhodnocena fitováním jednoho Cody-Lorentzova a jednoho či dvěma Lorentzovými oscilátory. Transmittance byla měřena u vrstev na sodno-vápenatém substrátu s FTO ve spektrofotometru Aligent Cary 7000.

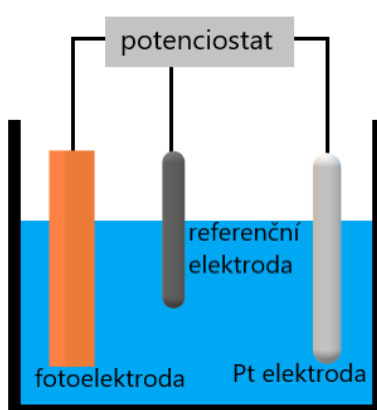
Elektrochemická měření probíhala v krychlové komoře, schématicky zakreslené na obr. 4.1, n o hraně 40 mm z transparentního PEEK (polyetheretherketon). Platinová elektroda stočená do spirály byla ve vzdálenosti od pracovní elektrody přibližně 20 mm. Referenční elektrodou, umístěnou přibližně 10 mm od pracovní elektrody, byla elektroda Ag/AgCl s potenciálem 0, 53 V vs. RHE. Elektrolytem byl 0, 1 mol vodný roztok Na₂SO₄ s pH 5, 66. Elektrolyt byl v průběhu měření probubláván plynným dusíkem. Osvit probíhal wolframovou halogenovou lampou s plošným výkonem na povrchu vrstvy 100 mW/cm². Osvit byl ze zadní strany vrstvy. S jednotlivými elektrodami s připravenými vrstvami probíhala následující měření:

1. Lineární voltametrie (LSV), třikrát v rozsahu potenciálů 0 V až -0, 4 V vs. REF (tedy 0, 53 až 0, 13 V vs. RHE) bez osvitů.
2. Lineární voltametrie (LSV), pětikrát v rozsahu potenciálů 0 V až -0, 4 V vs. REF s osvitem.
3. Chronoamperometrie (CA) po dobu 5 min s přerušovaným osvitem při referenčním potenciálu -0, 2 V.
4. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) s osvitem v rozsahu frekvencí 0, 1 MHz až 0, 1 Hz při referenčních napětích 0 V, -0, 2 V vs. REF a tzv. „open circuit potential“ (OCP).
5. Mott-Schottkyho měření (MS) s osvitem v rozsahu referenčních napětí 0 V až -0, 5 V vs. REF při frekvencích 1000, 100 a 10 Hz.
6. Měření elektrochemicky aktivní oblasti povrchu (EASA) v rozsahu potenciálů 0 V až -0, 2 V vs. REF bez osvitů.

První tři měření byla provedena na všech vrstvách, zbylá jen na těch vybraných. Procedury byly řízeny potenciostatem Metrohm AUTOLAB PGSTAT302N.

Dále v práci jsou využívány tyto fotoelektrochemické pojmy:

- temné proudy: Jde o proudovou hustotu naměřenou během měření 1, tedy proudovou hustotu vyvolanou pouze elektrickým napětím.
- fotoproudy: Proudová hustota změřená v metodě 2 (tedy při osvětlení vrstvy) od které je odečtena proudová hustota z měření 1 (temný proud). Jedná se tedy o proudovou hustotu, které je důsledkem osvětlení vrstvy.
- OCP, (z angl. open circuit potential): Potenciál (typicky při osvětlení vrstvy), který se ustanoví na fotoelektrodě, pokud není spojena s platinovou elektrodou.
- flat-band potential: Potenciál, při kterém není zakřiven zakázaný pás polovodiče na rozhraní s elektrolytem a tedy kdy je koncentrace elektronů a děr v celém objemu polovodiče stejná. Jeho hodnotu lze získat z měření č. 5.
- kapacitance dvouvrstvy: Kapacitance, která se vytváří v elektrolytu u rozhraní s fotoelektrodou. Někdy se také nazývá Helmholtzova vrstva nebo vyčerpaná vrstva. Její hodnota je získána z měření č. 6.
- kapacitance a rezistivita vrstvy: Jedná se o impedanční charakteristiky polovodičové vrstvy, které jsou získány zpracováním měření č. 4
- časová konstanta rekombinace: Konstanta získaná z fitování poklesu proudu při rychlém osvětlení vrstvy (tedy při přerušovaném osvětlení) během měření 3.



Obrázek 4.1: Schématický diagram fotoelektrochemické komory v tříelektrodovém zapojení.

Výsledky a diskuze

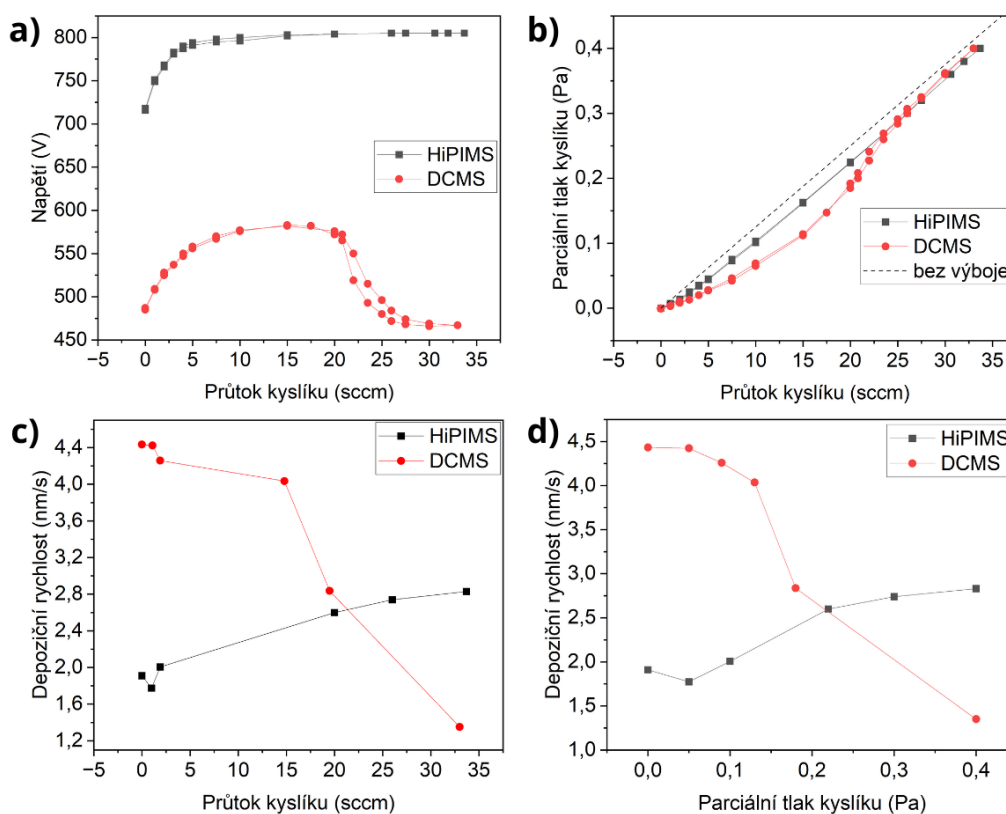
5

V této kapitole bude nejprve krátce diskutováno porovnání depozic využívajících DCMS a HiPIMS, následně budou v jednotlivých podkapitolách představeny série připravených vrstev s diskuzí jejich výsledků. Účelem první série bylo nalezení depozicičních podmínek, při kterých vzniká jednofázový materiál Cu_2O . Druhá série pak byla určena k jemnému ladění struktury a vlastností zakázaného pásu. Třetí série vrstev byla připravena pro potřeby fotoelektrochemických měření a zjištění závislosti fotokatalytických vlastností na depozicičních podmínkách.

5.1 Porovnání depozice DCMS a HiPIMS

Na obr. 5.1a) je vidět porovnání průběhů napětí na terči v závislosti na průtoku kyslíku pro metodu HiPIMS i DCMS. Během obou metod byl průměrný výkon zdroje 500 W. Při HiPIMS došlo už i při velmi malých průtocích k rychlému otrávení terče a zvýšení napětí na něm. Z tohoto zvýšení napětí lze usuzovat, že oxidová vrstva, která se na terči otravou tvořila, měla nižší sekundární emisi elektronů než čistý měděný terč. Při dalším zvyšování průtoků v rámci zkoumaného rozsahu bylo napětí téměř konstantní. Při následném snižování průtoků systém nevykazoval hysterezní chování. Naproti tomu z křivky pro DCMS je patrné, že k otravování terče docházelo pozvolněji, byť také hned od malých průtoků, a při průtoku vyšším než 20 sccm došlo k poklesu napětí. Na terči se tedy nejspíše vytvořila vrstva s jinou stechiometrií s vyšší sekundární emisí elektronů. Rychlejší otravování terče při HiPIMS oproti například DCMS je běžný jev způsobený hlavně návratem ionizovaného materiálu zpět na terč, přičemž stupeň ionizace u HiPIMS je výrazně vyšší [44]. Při snižování průtoku kyslíku se na křivce pro DCMS projevuje hysterezní chování v oblasti průtoků mezi 20 a 30 sccm, při změně napětí při průtocích pod 10 sccm je hystereze minimální.

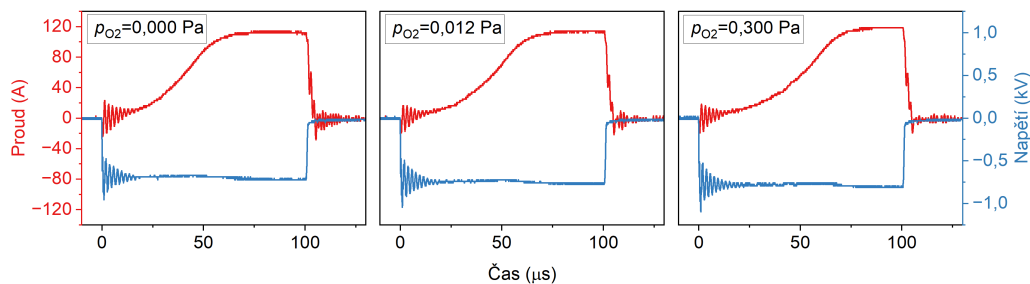
Podíváme-li se na obr. 5.1b) znázorňující parciální tlak kyslíku p_{O_2} v závislosti na průtoku kyslíku, kde přerušovaná čára značí případ bez zapnutí výboje, vidíme, že getrování kyslíku rozprášeným materiálem při HiPIMS je méně účinné než při DCMS. Důvodem bude nejspíše nižší depoziciční rychlost při depozici využívající



Obrázek 5.1: Porovnání parametrů depozice technikou HiPIMS a DCMS, a) porovnání napětí na terči v závislosti na toku kyslíku, b) porovnání parciálního tlaku kyslíku v závislosti na jeho průtoku, c) porovnání depoziční rychlosti v závislosti na průtoku kyslíku, d) porovnání depoziční rychlosti v závislosti na parciálním tlaku kyslíku. Data metody HiPIMS jsou černě, DCMS červeně.

HiPIMS oproti DCMS (viz dále). Se zvyšováním průtoku kyslíku ve zkoumaném rozsahu roste jeho parciální tlak lineárně, vyjma průtoků do přibližně 5 sccm, kdy dochází k otravě terče. Naproti tomu u DC depozice, při které se terč plně otravuje až na vyšších průtocích, je nejprve getrování kyslíku efektivnější, ale po změně povrchové vrstvy dojde k velkému poklesu depoziční rychlosti (viz obr. 5.1c) a getrování kyslíku poklesne na úroveň HiPIMS.

Depoziční rychlost obou metod v závislosti na průtoku kyslíku, resp. na parciálním tlaku kyslíku je na obr. 5.1c) resp. 5.1d). Z těchto závislostí a předchozích úvah lze vidět, že při HiPIMS je oproti DCMS značně menší depoziční rychlost v kovovém módu bez přítomnosti kyslíku. Tento rozdíl v depoziční rychlosti v kovovém módu obou metod je způsoben tvorbou značného počtu měděných iontů při HiPIMS, které jsou elektrickým polem vráceny zpět na terč. Metoda DCMS produkuje obecně méně iontů terčových částic v porovnání s neutrálními částicemi a k navracování terčových částic zpět nedochází tak často. Z depoziční rychlosti



Obrázek 5.2: Časový průběh proudu (červeně) a napětí (modře) během pulsu dlouhého $100 \mu\text{s}$ při (středním) výkonu zdroje 500 W a parciálním tlaku argonu $0,5 \text{ Pa}$, vlevo bez přítomnosti kyslíku, uprostřed a vpravo s parciálním tlakem kyslíku $0,012$, resp. $0,300 \text{ Pa}$.

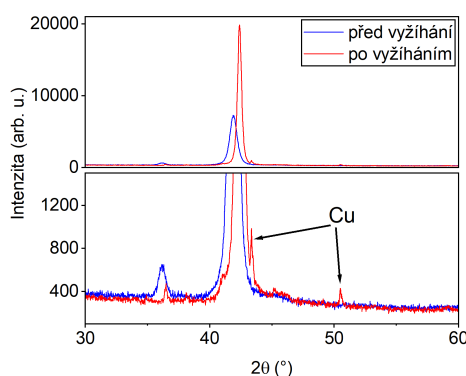
pro HiPIMS dále vidíme, že po malém poklesu depoziční rychlosti vlivem otravy terče začne tato rychlost významně růst. To by se dalo odůvodnit tím, že dochází k rozprašování stále podobného množství atomů mědi, ale na substrátu se tvoří stále prooxidovanější vrstva tvořená vedle přibližně stejného množství atomů mědi i rostoucím počtem atomů kyslíku. Mezi $p_{\text{O}_2} = 0,2$ a $0,4 \text{ Pa}$ vzniká při HiPIMS převážně Cu_2O (viz kap. 5.2), tedy množství kyslíku ve vrstvě stoupá jen pozvolna oproti nižším p_{O_2} , a stejný trend vidíme i v depoziční rychlosti. Pod $0,2 \text{ Pa}$ depoziční rychlost roste výrazněji, než nad touto mezí. Depoziční rychlost DCMS je maximální pro kovový mód, do průtoků přibližně 20 sccm (oblast vyššího napětí na terči a vyššího sorbení kyslíku) klesá mírněji, ale při průtocích vyšších než 20 sccm depoziční rychlost rychle klesá.

Na obr. 5.2 je průběh proudu a napětí během jednoho pulsu zdroje bez přítomnosti kyslíku a pro $p_{\text{O}_2} = 0,012$, a $0,300 \text{ Pa}$. S přidáním kyslíku k pracovnímu plynu dochází k oddalování růstu proudu, což je způsobeno nižší sekundární emisí elektronů povrchu terče kvůli jeho pokrytí oxidem. S oddálením náběhu pak roste i maximální hodnota proudu a napětí, protože je zdroj elektrického pole nastaven na konstantní výkon 500 W .

5.2 První série

V této první sérii vrstev došlo k základnímu prozkoumání depozičních podmínek. Hlavní pozornost byla kladena na parciální tlak kyslíku p_{O_2} , podružně byl zkoumán i vliv teploty substrátu při depozici. Celkem bylo připraveno 10 různých vrstev, které se při depozici lišily hodnotou p_{O_2} a nebo teplotou substrátu. Jejich seznam a základní charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 5.1.

Velmi zajímavá byla už jen závislost vzhledu vrstvy na depozičních podmínkách.



Obrázek 5.3: Porovnání difraktogramů vrstev připravených na křemíkový substrát bez ohřevu substrátu při $p_{\text{O}_2} = 0,22$ Pa před vyžiháním (modře) a po žihání vrstvy (červeně).

Při malých koncentracích kyslíku měly vrstvy na skle vzhled velmi podobný čisté mědi. Vrstva z depozice s $p_{\text{O}_2} = 0,16$ Pa byla stříbrná. S dalším přidáním kyslíku byly vrstvy průsvitné a zabarveny do oranžova. Výjimkou jsou vrstvy deponované za vyšší teploty při $p_{\text{O}_2} = 0,22$ Pa. Ty jsou velmi tmavé a neprůhledné.

Z výsledků rentgenové difrakce vyplývá (viz. difraktogramy na obr. 5.4), že Cu_2O se při depozici za pokojové teploty tvoří již od velmi malých parciálních tlaků kyslíku a jednofázové byly vrstvy od $p_{\text{O}_2} = 0,22$ Pa. Ovšem při zvýšení teploty substrátu na 400°C byla kubická fáze mědi identifikována i pro $0,30$ Pa O_2 . Tento výsledek naznačuje, že zabudovávání atomů kyslíku do rostoucí vrstvy není při zvýšené teplotě substrátu tak efektivní, pravděpodobně z důvodu nižšího koeficientu ulpění kyslíkových atomů na povrchu se zvýšenou teplotou. Při zvýšení p_{O_2} na $0,40$ Pa (depozice č. 10) byla identifikována vedle majoritní fáze Cu_2O také fáze CuO . Vrstva z depozice bez ohřevu a s $p_{\text{O}_2} = 0,22$ Pa byla dále vyžihána na 400°C ve vakuu a následná fázová analýza (obr. 5.3) objevila opět měď.

V difraktogramech je dále zřejmý posun charakteristických difrakčních úhlů pro vrstvy deponované bez ohřevu substrátu. To je důsledkem pnutí ve vrstvě. Žiháním bylo pnutí vyrelaxováno, šlo tedy nejspíše o pnutí vnitřní způsobené například krystalovými poruchami. Při depozicích za vyšší teploty k tomuto posunu nedochází, je tedy možné, že je termální pnutí vykompenzováno pnutím vnitřním. Pro své jednofázové složení za pokojové teploty a minimální obsah mědi za zvýšené teploty byl vybrán interval parciálních tlaků kyslíku od $0,30$ do $0,40$ Pa pro další výzkum v rámci série 2.

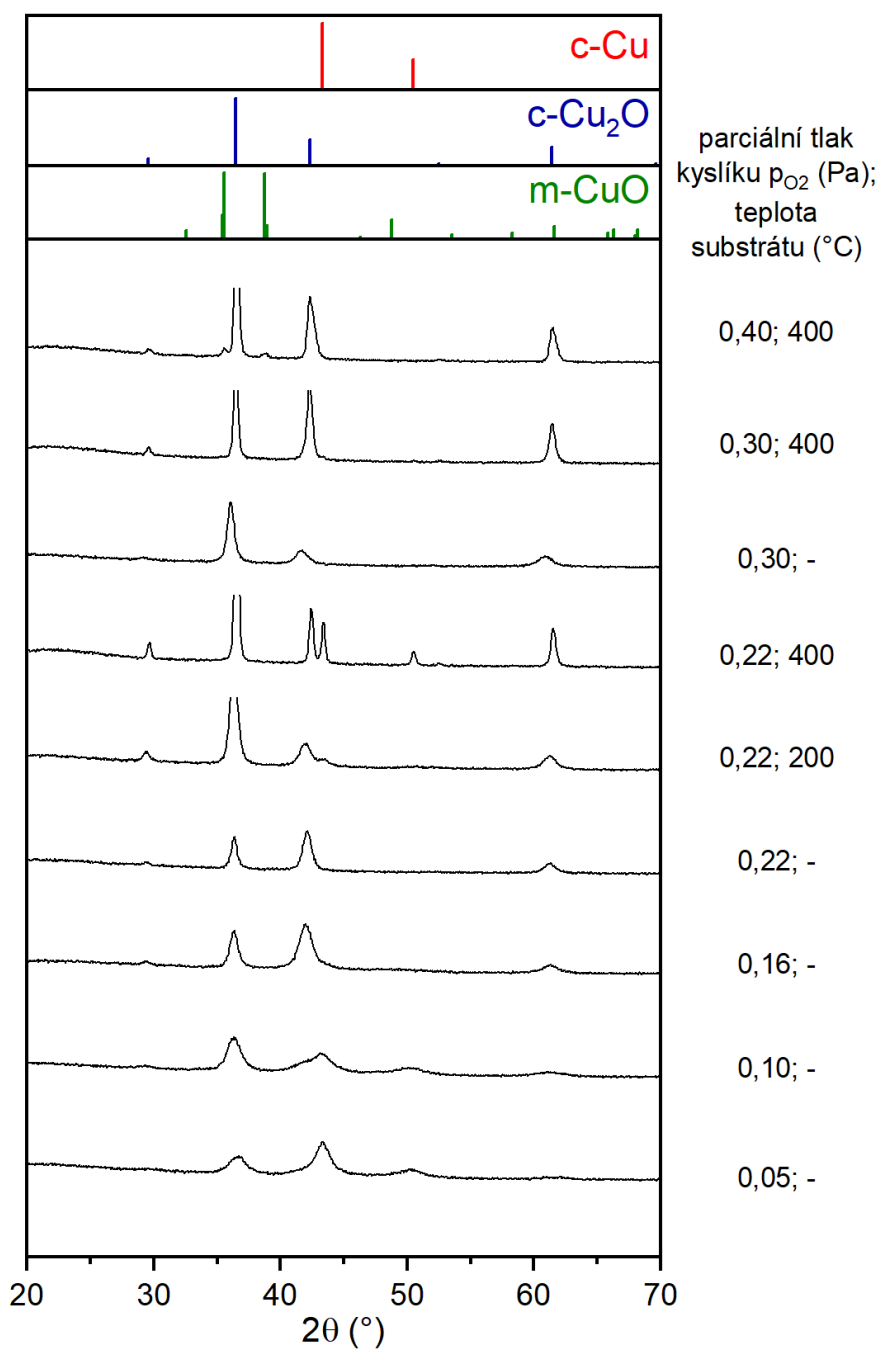
Difraktogramy prezentované na obr. 5.4 odpovídají vrstvám na skleněných substrátech. Pro fázi Cu_2O můžeme vidět dvě dominantní reflexe. Ta nejvýraznější pro úhel $2\theta = 36,5^\circ$ odpovídá rovině $(1\ 1\ 1)$, $2\theta = 42,5^\circ$ odpovídá rovině $(2\ 0\ 0)$, dále pak reflexe pro úhly 30 a $61,5^\circ$ odpovídají rovinám $(1\ 1\ 0)$ a $(2\ 2\ 0)$. Vrstvy

Tabulka 5.1: Seznam připravených vrstev první série.

Číslo depozice	p_{O_2} (Pa)	Teplota substrátu (°C)	Identifikovaná fáze	Vzhled
1	0,00	RT	Cu	měď
2	0,05	RT	Cu + Cu ₂ O	méně lesklá měď
3	0,10	RT	Cu ₂ O + Cu	matná měď
4	0,16	RT	Cu ₂ O + Cu	stříbrná lesklá vrstva
5	0,22	RT	Cu ₂ O	oranžovožlutá, průsvitná, lesklá
6	0,22	200	Cu ₂ O + Cu	černostříbrná, lesklá, neprůhledná
7	0,22	400	Cu ₂ O + Cu	černá, matná, neprůhledná
8	0,30	RT	Cu ₂ O	oranžovožlutá, průsvitná, lesklá
9	0,30	400	Cu ₂ O + Cu	oranžovožlutá, průsvitná, matná
10	0,40	400	Cu ₂ O + CuO	žlutooranžová, průsvitná, lesklá

na křemíkovém substrátu mají poměr reflexí odlišný, viz obr. 5.3. Zde dominuje rovina (2 0 0). Vyžiháním vrstvy deponované bez ohřevu při $p_{O_2} = 0,22$ Pa se navíc tento poměr ještě násobně zvětšil. Textura vrstvy je tedy závislá na substrátu, na kterém vrstva roste. Dominance rovin (1 1 1) a (2 0 0) je ve shodě s literaturou představenou v kapitole 2.2.1.

Později byla vyhotovena prvková analýza a výsledná množství v atomových procentech jsou uvedeny v tabulce 5.2. Pro vrstvu deponovanou při teplotě substrátu 400 °C a $p_{O_2} = 0,22$ Pa nebylo možné data spolehlivě vyhodnotit. Data potvrzují výsledky rentgenové difrakce v tom, že se zvýšením teploty je ve vrstvě vyšší obsah mědi. Naměřený obsah Cu je však vyšší než by odpovídal fázím identifikovaných pomocí XRD. V čisté fázi Cu₂O je 67 % mědi a 33 % kyslíku, ale ve zkoumaných vrstvách je mědi o jednotky procent více. Vzhledem k tomu, že tato měď nebyla detekována pomocí XRD, bude nejspíše amorfně rozptýlena např. na hranicích krystalů, nebo v jiných krystalových poruchách. Pokud by měď ve vrstvách tvořila samostatnou fázi, pravděpodobně by byla, alespoň po vyžihání, identifikována pomocí rentgenové difrakce. Zjištění vyššího obsahu mědi vedlo ke zkoumání vlastností vrstev vytvořených v rozmezí parciálních tlaků kyslíku od 0,30 do 0,40 Pa, které je popsáno v následující kapitole.



Obrázek 5.4: Porovnání difraktogramů vrstev 1. série, které byly připraveny na skleněné substráty při různých parciálních tlacích kyslíku p_{O_2} a teplotě substrátu. Není-li uvedena teplota substrátu, nebyl během depozice vyhříván.

Tabulka 5.2: Výsledky prvkové analýzy 1. série vrstev metodou WDS.

Číslo depozice	Parciální tlak kyslíku (Pa)	Teplota substrátu (°C)	Cu (at. %)	O (at. %)
1	0,00	RT	99	1
2	0,05	RT	88	12
3	0,10	RT	83	17
4	0,16	RT	78	22
5	0,22	RT	75	25
6	0,22	200	76	24
7	0,22	400		
8	0,30	RT	73	27
9	0,30	400	76	24
10	0,40	400	76	24

5.3 Druhá série

Smyslem této série vrstev bylo vyladění depozičních podmínek před depozicí finálních vrstev určených pro elektrochemii. Pro tyto účely byly připraveny vrstvy na křemíkové substráty bez výhřevu substrátu při p_{O_2} v rozsahu od 0,26 Pa do 0,40 Pa s krokem 0,02 Pa. Křemíkové substráty byly zvoleny pro svou vhodnost ve všech metodách, které byly pro výzkum vlastností vrstev této série použity. Parciální tlaky kyslíku 0,26 a 0,28 Pa byly do série přidány na základě výsledků vrstev této série. Navíc pro p_{O_2} v rozsahu 0,30 až 0,40 Pa byly připraveny i vrstvy při vyhřívání substrátu na 400 °C. Část vrstev z depozic bez ohřevu pak byla vyžihána ve vakuu při teplotě 400 °C. Detaily k dalším depozicím série jsou v podkapitolách 5.3.2 a 5.3.1.

Rentgenová analýza vrstev připravených za pokojové teploty odhalila, že materiál se samotnou fází Cu_2O byl připraven jen při p_{O_2} do 0,30 Pa. Při dalším přidávání kyslíku se ve vrstvách objevuje fáze CuO . Při $p_{\text{O}_2} = 0,36$ Pa a více se navíc objevila fáze Cu_4O_3 , která při $p_{\text{O}_2} = 0,40$ Pa dominovala. Na tyto výsledky je ovšem třeba hledět opatrně. Vzhledem k omezenému počtu reflexí, jejich šířce, posunu vlivem pnutí a strukturním nedokonalostem je velmi obtížné odlišit jednotlivé oxidy mědi. Některé závislosti jsou však zřejmé. Pro vrstvy bez vyžihání, viz porovnání na obr. 5.5 vlevo, je vidět, že nejužší dominantní reflexe je pro $p_{\text{O}_2} = 0,26$ Pa a s jeho přidáváním se reflexe snižuje a rozšiřují, což ukazuje na klesající krystalinitu. Paralelně s tím roste jiná reflexe, tedy mění se textura materiálu. Pro vrstvu připravenou při $p_{\text{O}_2} = 0,40$ Pa byla zaznamenána reflexe v okolí $2\theta = 17,6^\circ$, kterážto odpovídá standardu pro Cu_4O_3 . S přidáváním kyslíku také dochází k posunu reflexe od standardu pro Cu_2O , což ukazuje na zvyšující se počet nedokonalostí krystalů.

Na obr. 5.5 vpravo jsou difraktogramy téže vrstev, ale po vyžihání na 400 °C. Pro možnost porovnání je ve všech grafech 5.5 použito stejné měřítko a některé reflexe

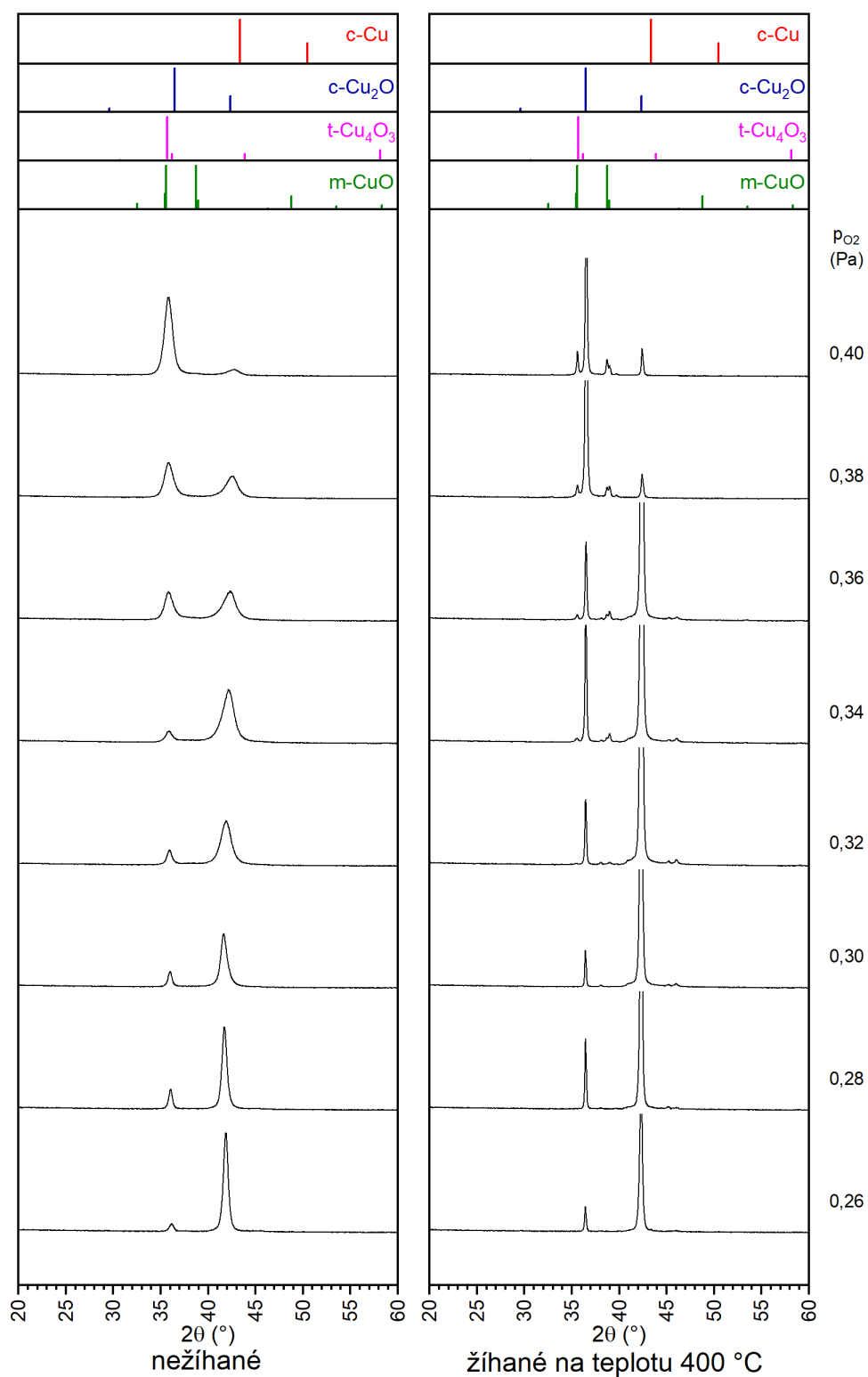
vyžíhaných vrstev tak svou výškou až násobně přesahují zobrazovaný rozsah. V první řadě je třeba podotknout, že nejvyšší reflexe pro $2\theta \approx 42,5^\circ$ má vrstva deponovaná při $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa. S přidáváním kyslíku se postupně projevuje vznik CuO. U žádné vrstvy nedochází k výraznějšímu posunu reflexí od standardů, z čehož lze usuzovat na vyrelaxování vnitřních pnutí.

Pro vrstvy připravované bez ohřevu substrátu, ale následně vyžíhané, bylo provedeno elypsometrické měření. Během vyhodnocování výsledků byl dominantně použit jeden Cody-Lorentzův oscilátor a k tomu jeden nebo dva Lorentzovy, jeden centrováný kolem 430 nm a druhý v oblasti 600 nm. Potřeba doplnit hlavní oscilátor napovídá, že připravené vrstvy nejsou plně stechiometrické, nebo že nejsou jednofázové. Když se podíváme na amplitudu oscilátoru centrovaného kolem 600 nm v závislosti na parciálním tlaku kyslíku během depozice (viz obr. 5.6), vidíme, že ubíráním kyslíku se amplituda oscilátoru zmenšuje, pro vrstvy odpovídající $p_{\text{O}_2} = 0,32$ až $0,28$ Pa je jeho amplituda nulová. Porovnáním těchto výsledků s fázovou analýzou lze usuzovat, že tento oscilátor souvisí s výskytem fáze CuO. Vrstva připravená při $p_{\text{O}_2} = 0,26$ měla kvalitativně jiný charakter napovídající elektrickou vodivost, lze tedy usuzovat na výskyt fáze mědi.

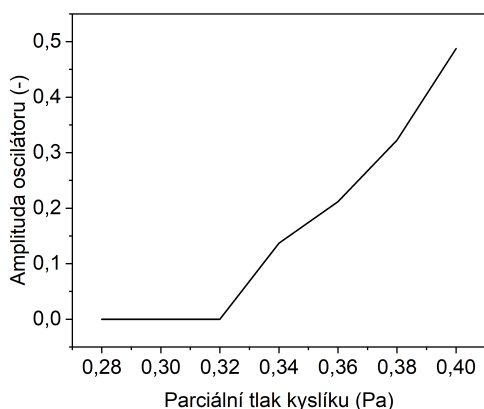
Na obr. 5.7 je porovnání vypočtených extinkčních koeficientů pro tři různé vrstvy. Nejostřejší hrany zakázaného pásu vycházejí pro $p_{\text{O}_2} = 0,30$. S růstem p_{O_2} během depozice se postupně pokles extinkčního koeficientu v závislosti na energii zpomaluje. Pro fitování Cody-Lorentzova oscilátoru byla použita šířka zakázaného pásu 2,7 eV, ale z poklesu extinkčního koeficientu lze usuzovat na zakázaný pás okolo 2,5 eV. Tato hodnota by i lépe odpovídala hodnotám dohledatelným v literatuře, viz kap. 2.2.1.

Pro vrstvy připravené při $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa bylo analyzováno jejich pnutí. Nejprve je třeba konstatovat, že všechna naměřená pnutí jsou relativně malá, jsou menší než 0,5 GPa. Depozice bez výhřevu se při analýze pomocí XRD vyznačovaly posunem charakteristických úhlů reflexí na nižší hodnoty. Toto pozorování naznačovalo tlakové pnutí a jeho změření tuto tezi následně potvrdilo, když bylo zjištěno tlakové pnutí 0,39 GPa. Poklesem tohoto napětí na 0,27 GPa se také potvrdilo i částečné vyrelaxování tohoto pnutí žíháním. Depozice za zvýšené teploty se vyznačuje nejmenším pnutím s 0,084 GPa, které se po vyžíhání zvětší na 0,23. Příčina tohoto zvětšení nebyla zjištěna. Jedním možným vysvětlením je, že použitá metoda měření pnutí je založena na měření prohnutí substrátu před a po depozici, proto mohou např. velmi členité povrchy těchto vrstev připravovaných s ohřevem substrátu (viz dále) vykazovat větší chybu měření a následného výpočtu.

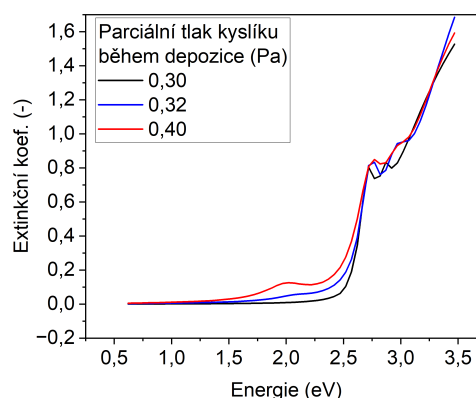
Snímky příčných řezů vrstev, připravovaných při $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa, ze skenovacího elektronového mikroskopu jsou na obr. 5.8a) až d). Vrstva připravovaná za pokojové teploty (viz obr. 5.8a) vykazuje kolumnární strukturu bez zřetelných pórů mezi jednotlivými sloupci. Vyžíháním této vrstvy na 400°C ve vakuu (viz obr. 5.8b) došlo k



Obrázek 5.5: Porovnání difraktogramů vrstev 2. série, které byly připraveny na křemíkové substráty bez ohřevu substrátu za různých parciálních tlaků kyslíku p_{O_2} , v levém panelu jsou vrstvy nežíhané, v pravém vyžíhané na 400 °C.



Obrázek 5.6: Vývoj amplitudy druhého Lorentzova oscilátoru v závislosti na p_{O_2} během depozice.



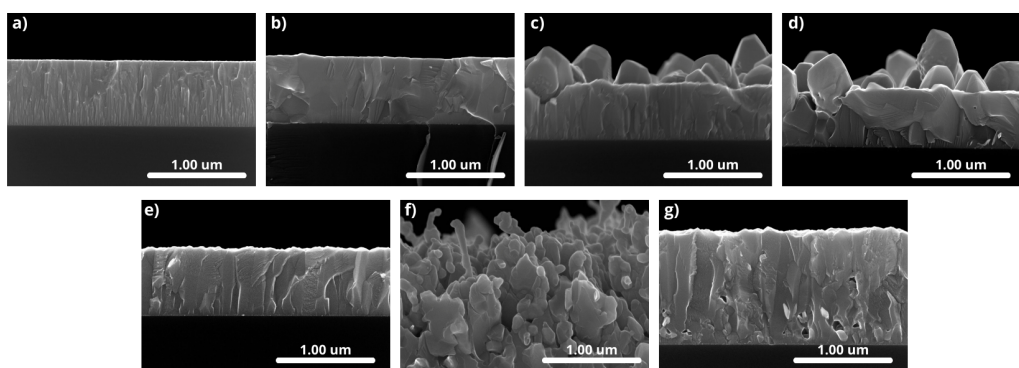
Obrázek 5.7: Porovnání extinkčního koeficientu vrstev připravovaných při různém p_{O_2} .

rekrytalizaci a při bližším ohledání lze identifikovat krystalová zrna. Povrch vrstvy před i po vyžhání je při tomto zvětšení relativně hladký. Vrstva připravená při teplotě substrátu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ velmi odlišná. Depozicí vznikla struktura tvořená vrstvou a zrny, která výrazně vystupují nad povrch vrstvy. Vrstva je před vyžháním (obr. 5.8c) opět kolumnární, ale jednotlivé sloupce jsou mohutnější a struktura působí densifikovaněji, než na obr. 5.8a). Krystaly o průměru kolem 400 nm vyrostly do výšky až dvojnásobku výšky spodní vrstvy. Vyžháním se zrna výrazně nezměnila, ale ve spodní vrstvě proběhla rekrytalizace a densifikace, viz obr. 5.8d).

Výrazněji krystalická struktura vrstvy Cu_2O byla publikována mnoha autory (viz kap. 2.2.1), ale žádná z nich není podobná struktuře z obr. 5.8c) a 5.8d). Příčiny a mechanismy růstu této vrstvy nejsou nyní známy a měly by být podrobeny dalšímu výzkumu. V první řadě by bylo dobré prověřit orientaci jednotlivých velkých zrn a zrn ve spodní vrstvě pomocí např. metody EBSD. Pokud by byla všechna velká zrna orientována stejně a spodní vrstva odlišně, dalo by se usuzovat na preferenční růst rovin jedné orientace, které by rostly až dvojnásobně rychleji, než roviny s odlišnou orientací. Při vyšším p_{O_2} o $0,04\text{ Pa}$ se tato struktura netvoří a roste opět hladká, zahuštěná, kolumnární vrstva, která při žhání částečně rekrytalizuje, viz obr 5.8e). Při $p_{O_2} = 0,32\text{ Pa}$ měla vrstva smíšený charakter a část vzorku byla hladká a část matná.

5.3.1 Příprava elektrod

V rámci druhé série byly připraveny i elektrody pro elektrochemii. Na skleněný substrát s vodivou vrstvou (FTO nebo Au) byly naneseny vrstvy s tloušťkou přibližně 700 nm bez výhřevu substrátu, a poté i s výhřevem na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vrstva deponována bez výhřevu na vrstvu zlata způsobila odloupení této vodivé vrstvy od skla a proto



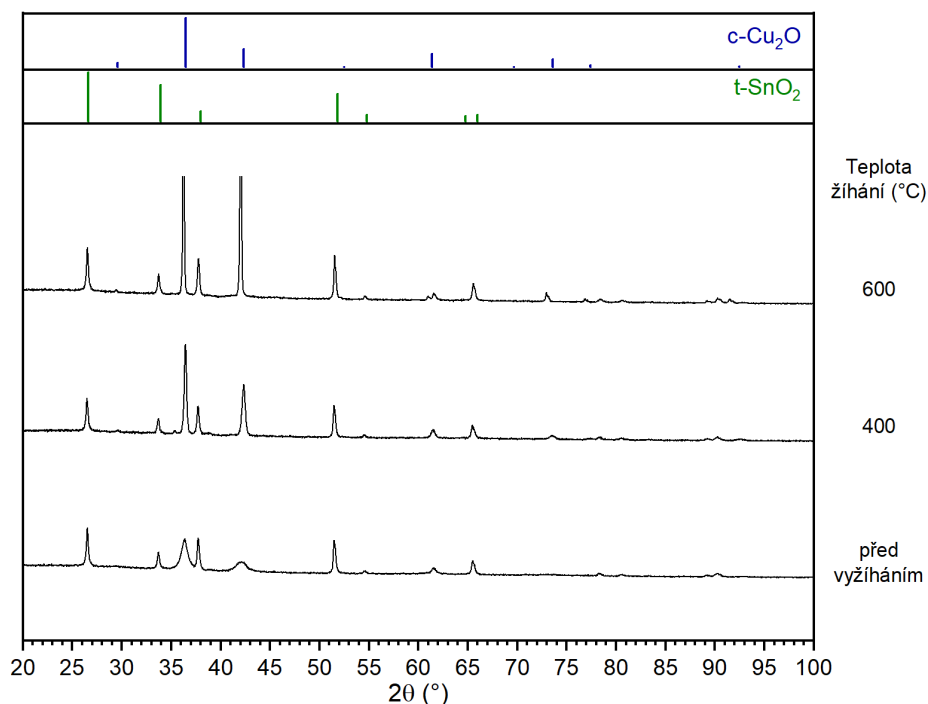
Obrázek 5.8: Snímky příčných řezů vrstev na křemíkových substrátech deponovaných bez ohřevu substrátu při $p_{O_2} = 0, 30$ Pa a) před vyžiháním, b) po vyžihání, vrstev deponovaných s ohřevem substrátu při $p_{O_2} = 0, 30$ Pa c) před vyžiháním; d) po vyžihání; e) vyžihané vrstvy deponované s ohřevem při $p_{O_2} = 0, 34$ Pa a vyžiháných vrstev deponovaných pomocí DCMS f) při $p_{O_2} = 0, 05$ Pa a g) při $p_{O_2} = 0, 09$ Pa.

byly později dodělány vrstvy tenčí aby se zmenšily síly působící dekohezi.

Polovodiče typu p obvykle vyžadují pro vodivé spojení kovy s vyšší výstupní prací [5], tedy např. Au, ale někdy vznikne ohmický kontakt i s FTO [24], které má výstupní práci obecně nižší. Z tohoto důvodu byl před depozicí vrstev pro elektrochemická měření nejprve zkoumán typ kontaktu vrstev s vodivou vrstvou na substrátu. Pomocí měření volt-ampérové charakteristiky bylo ověřeno, že zkoumané vrstvy tvoří ohmický kontakt jak s Au, tak s FTO.

Následně bylo provedeno první ohledání fotoelektrochemických vlastností těchto vrstev. Všechny vrstvy projevovaly známky chování typické pro polovodič typu p. Oblast s malým temným proudem byla v katodové oblasti. Fotoaktivita byla potvrzena pro vrstvy připravované za zvýšené teploty i pro všechny vrstvy vyžihané. Jedině vrstvy deponované bez ohřevu a bez vyžihání na světlo zjevně nereagovaly. Podrobnější informace k fotoelektrochemickým vlastnostem jsou v kapitole 5.4.

V neposlední řadě bylo nutné zkontrolovat, jak se odlišuje vrstva připravená na vodivou vrstvu FTO od té na křemíkovém substrátu. Vrstvy připravené za teploty $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ vypadají na pohled leskle a hladce, nejspíše na nich tedy neroste stejná struktura, jako v případě křemíku (viz obr. 5.8c) a d). Na obr. 5.9 je fázová analýza vrstvy připravené bez ohřevu substrátu před vyžiháním a po vyžihání na 400 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ve všech případech bylo potvrzeno jednofázové složení Cu_2O . Nežihaná vrstva má široké a nízké reflexe Cu_2O , což poukazuje na nízkou krystalinitu. Žiháním dochází k rekrytalizaci vrstvy a reflexe se zvyšují a zužují. Před vyžiháním jsou reflexe stejně jako na křemíku posunuty k menším difrakčním úhlům oproti standardu, vyžiháním na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo ke značnému posunu reflexí ke standardu (opět jako v případě křemíku), ale dalším ohřevem na vyšší teplotu se difrakční maxima od standardu opět lehce oddálily. Maximální reflexe je pro rovinu (1 1 1), intenzita reflexe roviny



Obrázek 5.9: Porovnání difraktogramů vrstvy připravené bez ohřevu substrátu při $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa na FTO v závislosti na žíhání.

(2 0 0) je o něco menší. Pozorování lze tedy shrnout tak, že změnou substrátu z křemíku na FTO se nezmění složení, ale textura se změní poměrně výrazně.

5.3.2 Porovnání s DC naprašováním

Vzhledem ke vzniku zajímavé nanostruktury při depozici za využití HiPIMS při $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa a teplotě substrátu 400 °C bylo ověřováno, jestli je možné replikovat obdobnou strukturu pomocí DCMS. Pro tyto účely bylo provedeno několik depozic, při kterých byly nalezeny depoziční podmínky, při kterých vzniká Cu₂O bez ohřevu substrátu a následně i s teplotou substrátu 400 °C.

Cu₂O vznikalo v okolí $p_{\text{O}_2} = 0,05$ Pa. Při tomto parciálním tlaku kyslíku bylo zjištěno malé množství kubické fáze mědi. Naproti tomu při $p_{\text{O}_2} = 0,09$ Pa byla vrstva vedle Cu₂O tvořena také malým množstvím fáze CuO. DCMS je tedy v porovnání s HiPIMS více citlivé na množství kyslíku a pro depozici Cu₂O stačí přibližně čtvrtinový p_{O_2} . Nižší koeficient ulpění kyslíku na stěnách komory a substrátu při HiPIMS v porovnání s DCMS je způsobený obecně vyšší energií rozprášených terčových atomů v případě HiPIMS. Energie iontů terčového materiálu je navíc navýšena při jejich dopadu na uzemněnou stěnu komory či substrát na plovoucím potenciálu o

energii odpovídající rozdílu plazmového potenciálu a potenciálu komory/substrátu. To může být jeden z důvodů, proč je při HiPIMS depozici Cu_2O potřeba výrazně více kyslíku, než v případě DCMS.

Na obr. 5.8f) a g) jsou příčné průřezy vyžíhaných vrstev, které byly deponovány pomocí DCMS s výhřevem substrátu na $400\text{ }^\circ\text{C}$ při $p_{\text{O}_2} = 0,05$ resp. $0,09$ Pa. Druhá jmenovaná, na povrchu relativně hladká vrstva, tvoří v prostřední a horní části densifikovanou kolumnární strukturu, která při žíhání částečně rekrystalizovala. V její spodní části je několik drobnějších krystalů a pórů. Vrstva deponovaná při $p_{\text{O}_2} = 0,05$ je svou strukturou zcela odlišná. Vůbec netvoří kompaktní vrstvu, ale je složená z velkého množství různě velikých a nepravidelných krystalů mezi kterými je velké množství pórů. Pro bližší popis této struktury nebyl proveden další výzkum.

Závěrem této podkapitoly tedy lze konstatovat, že pomocí DC magnetronového naprašování se nepodařilo připravit strukturu Cu_2O , která by odpovídala struktuře na obr. 5.8d) nadeponované metodou HiPIMS při ohřevu substrátu. Tato struktura by tedy mohla být výsledkem specifických vlastností HiPIMS depozice, jako například vyšší stupeň ionizace plazmatu, nebo vyšší energie částic dopadajících na substrát. V literatuře nebyl nalezen žádný výzkum HiPIMS depozice jednofázového Cu_2O při zvýšených teplotách substrátu.

5.4 Třetí série

Třetí série vrstev byla vyhotovena pro výzkum fotoelektrocemických vlastností a vlivu depozičních parametrů a teploty žíhání na tyto vlastnosti. Vzhledem k závěrům v kapitole 5.3.1 byly všechny vrstvy vyhotoveny na skleněné substráty s vodivou vrstvou FTO. Celkem bylo provedeno 9 depozic s využitím HiPIMS (přehled depozičních parametrů je v tab. 5.3), jejichž výsledkem byly vždy 3 vzorky. Následně byl jeden z těchto tří vzorků ponechán bez vyžíhání, druhý byl vyžíhán na $400\text{ }^\circ\text{C}$, třetí na $600\text{ }^\circ\text{C}$. Dále byla provedena jedna depozice s využitím DCMS při $p_{\text{O}_2} = 0,07$ Pa bez ohřevu držáku substrátu, žíhání tří různých vzorků proběhlo dle stejného schématu jako vzorky připravované pomocí HiPIMS.

Výběr depozičních parametrů pro depozice za využití HiPIMS byl zvolen tak, aby postihl různé závislosti. Zvolené parciální tlaky kyslíku odpovídají oblasti kolem nejostřejšího zakázaného pásu ($p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa), změnou o $0,04$ Pa na obě strany byly pozorovány kvalitativní změny jak v extinkčním koeficientu, tak i ve strukturní analýze. Závislost na teplotě je reprezentována vrstvami deponovanými bez ohřevu substrátu a s ohřevem na $400\text{ }^\circ\text{C}$. Pro $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa je teplotní závislost doplněna ještě o depozici při $200\text{ }^\circ\text{C}$. Dále je zahrnuta závislost na tloušťce. Připraveny byly vrstvy ($p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa, bez ohřevu substrátu) s tloušťkou 100, 200 a 300 nm (všechny ostatní vrstvy mají tloušťku přibližně 300 nm). A poslední závislostí je vliv žíhací

Tabulka 5.3: Přehled parametrů depozic vrstev 3. série připravovaných metodou HiPIMS. (Není-li uvedena teplota substrátu, nebyl vyhříván.)

Parciální tlak kyslíku (Pa)	Teplota substrátu (°C)	Tloušťka vrstvy (nm)
0, 26	-	300
0, 26	400	300
0, 30	-	100
0, 30	-	200
0, 30	-	300
0, 30	200	300
0, 30	400	300
0, 34	-	300
0, 34	400	300

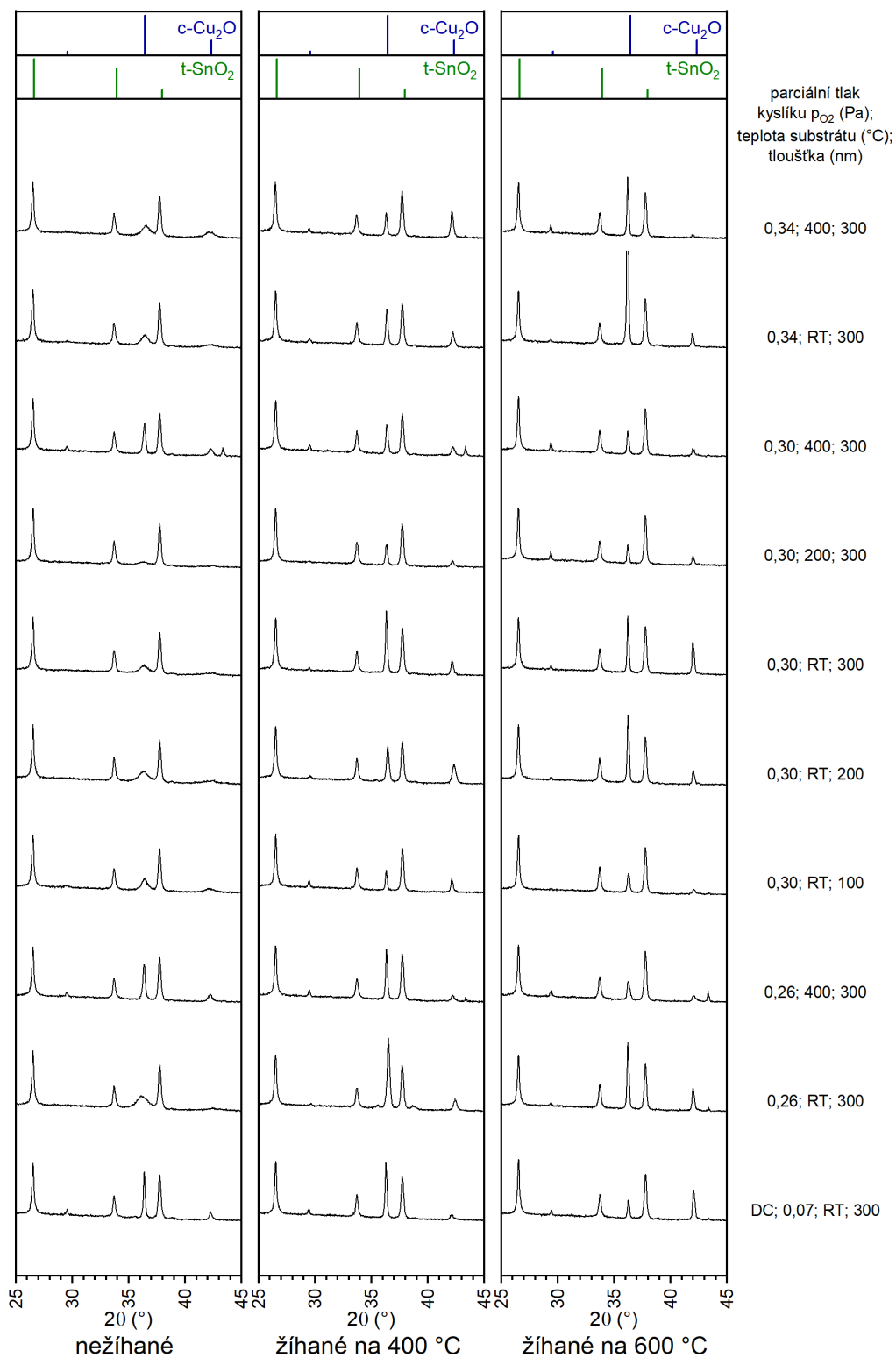
teploty. Jak bylo popsáno výše, výsledkem jedné depozice byly tři vzorky a jeden je nežíhaný, a zbylé dva jsou žíhané na 400 nebo 600 °C.

Podíváme-li se na difraktogramy těchto vrstev na FTO na obr. 5.10, lze pozorovat, že před vyžíháním jsou stejně jako na křemíku reflexe Cu_2O výraznější pro depozice s ohřevem držáku substrátu, ale zajímavé je, že po vyžíhání zvláště na 600 mají vyšší intenzitu reflexe vrstev, které byly deponovány bez ohřevu. Vypadá to tedy, že vrstvy deponované bez ohřevu mají lepší schopnost rekrystalizovat.

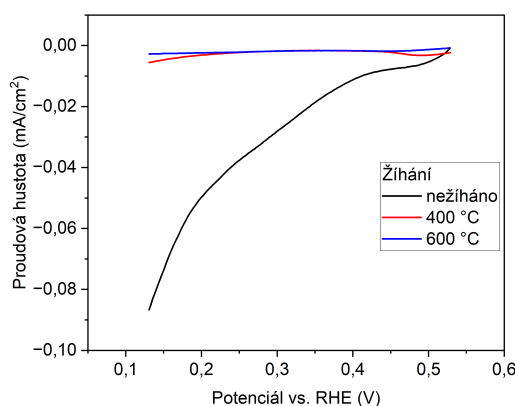
5.4.1 Fotoelektrochemické vlastnosti

Při výzkumu fotoelektrochemických vlastností byla pro každou vrstvu provedena měření dle seznamu 4.2. Pořadí měření bylo stejné jako je uvedeno v seznamu. Jedinou výjimkou byly vrstvy, které nevykazovaly fotoaktivitu. Pro ty byla provedena jen měření 1 až 3, tedy lineární voltametrie bez i s osvitem a chronoamperometrie. Všechna měření probíhala s referenční elektrodou typu Ag/AgCl , ale všechny potenciály byly následně přepočítány na reverzibilní vodíkovou elektrodu (RHE). Všechny hodnoty potenciálů uvedené v této práci jsou tedy vztaženy vůči RHE.

Jediné vrstvy, které nevykazovaly výraznější fotoaktivitu byly ty, které byly deponovány bez ohřevu a nebyly ani vyžíhané. Jejich fotoproudy (tedy rozdíl mezi proudovou hustotou s osvitem a bez osvitů) byly typicky menší než $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tyto vrstvy byly dle fázové analýzy málo krystalické (viz nízké a široké píky v difraktogramech na obr. 5.10), a proto u nich lze usuzovat i na vysokou rekombinaci a velkou rezistivitu, které jejich fotoaktivitu utlumily. Tyto málo aktivní vrstvy také vykazovaly podstatně vyšší temné proudy. Na obr. 5.11 je ukázáno porovnání temných proudů vrstev z téže depozice bez vyhřevu substrátu s $p_{\text{O}_2} = 0,34 \text{ Pa}$, které se liší jen v teplotě následného žíhání. Nevyžíhaná vrstva má o řád vyšší proudovou hustotu bez osvitů. Vrstvy žíhané na 400 a 600 °C mají temné proudy v tomto



Obrázek 5.10: Porovnání difraktogramů vrstev 3. série připravených na FTO při různých parciálních tlacích kyslíku p_{O_2} a teplotách substrátu, v levém panelu vrstvy bez vyžihání, uprostřed po vyžihání na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vpravo po vyžihání na $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.



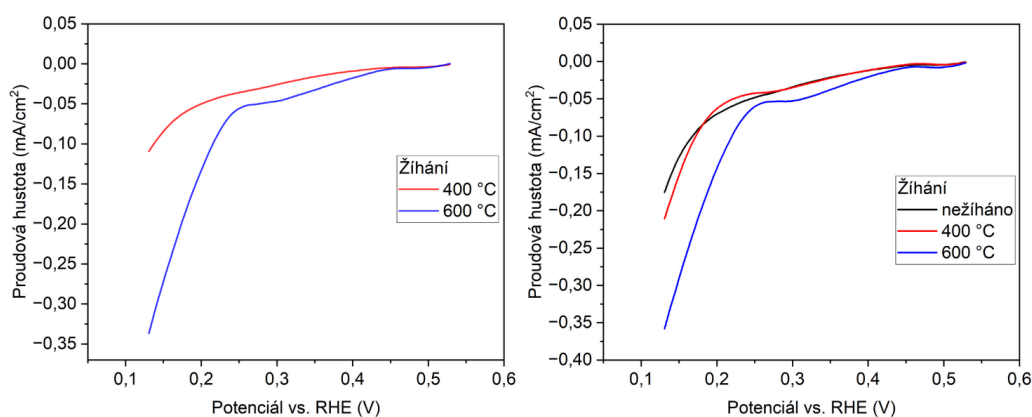
Obrázek 5.11: Porovnání proudové hustoty bez osvětlení vrstev v závislosti na teplotě žíhání. Ukázáno na vrstvě deponované bez ohřevu substrátu při $p_{\text{O}_2} = 0,34$ Pa.

potenciálovém okně v řádu jednotek $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Všechny fotoaktivní vrstvy byly fotoaktivní v katodové oblasti (od napětí, které se na pracovní elektrodě spontánně ustálí směrem k záporným potenciálům), kde měly i nízké temné proudy. Zároveň i flat-band potential byl u všech vrstev kladný. Nicméně jeho hodnota se lišila podle frekvence, při které byl měřen. Při měřeních Mott-Schottkyho metodou s frekvencí 1000 Hz byl flat-band potential přibližně 0,10 V, z měření s frekvencí 10 Hz byl flat-band potential okolo 0,18 V. Všechny vrstvy tedy vykazovaly chování polovodiče typu p.

Jako nejvýraznější zdroj rozdílů ve velikosti fotoproudů se během měření ukázala krystalinita vrstev, resp. teplota žíhání, která tuto krystalinitu silně ovlivňovala. Na obr. 5.12 je porovnání fotoproudů vrstev deponovaných při $p_{\text{O}_2} = 0,34$ Pa s různou teplotou žíhání, v levém panelu jsou vrstvy deponované bez ohřevu substrátu, vrstvy v pravém panelu jsou deponovány s ohřevem. Jak bylo popsáno výše, vrstva deponovaná bez ohřevu a nežíháná měla fotoproudy blízké nule (proto není pro přehlednost v grafu uvedena), vyžíháním na 400 °C se fotoaktivita už výrazněji projevila a vyžíháním na 600 °C se fotoproudy dále zvýšily. Na potenciálu 0,13 V se proudová hustota přibližně ztrojnásobila. Pokud byla vrstva deponována s ohřevem, projevila se fotoaktivitou i bez vyžíhání a vyžíháním na 400 °C se výsledek zásadně nezlepšil. Po vyžíhání na 600 °C se fotoproudy přibližně zdvojnásobily nezávisle na množství kyslíku ve vrstvě (viz obr. 5.12 vpravo). Pro ostatní vrstvy deponované při nižších parciálních tlacích kyslíku to bylo podobné.

Se zlepšující se krystalinitou klesala i rezistivita vrstev. Vrstvy deponované bez ohřevu a vyžíháné na 400 °C měly rezistivitu větší než 300 Ω , ale po vyžíhání na 600 °C klesla tato rezistivita k hodnotám přibližně 120 Ω . Vrstvy připravované s ohřevem a vyžíháné na 600 °C měly rezistivitu menší než 100 Ω . OCP, jehož hodnota byla řádově 10^{-2} V, se vyžíháním na vyšší teplotu typicky zvýšil o 0,2 V. S lepší

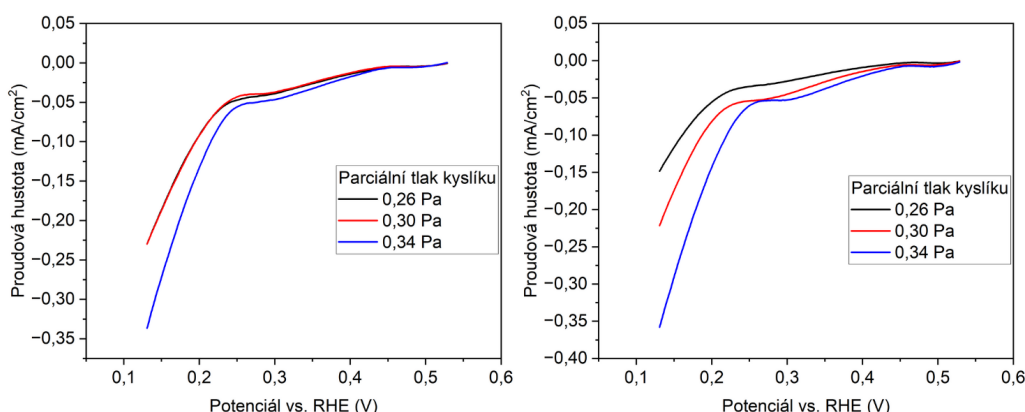


Obrázek 5.12: Naměřené fotoproudy pro různé teploty žihání vrstev, které byly připraveny při $p_{\text{O}_2} = 0,34$ Pa. V levém panelu jsou zobrazeny fotoproudy pro vrstvy deponované bez ohřevu substrátu a v pravém panelu vrstvy deponované s ohřevem substrátu na 400 °C.

krystalinitou vrstvy se typicky zvětšovala i kapacitance dvouvrstvy, ale její změny nejsou tak pravidelné, jako v případě OCP. Hodnoty kapacitance dvouvrstvy se pohybovaly v rozmezí 53 až 312 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Vzhledem k důležitosti krystalinity vrstvy by bylo vhodné pokusit se v rámci dalšího výzkumu o replikaci nanostrukturované vrstvy s velkými zrny diskutované v kap. 5.3 na vodivou vrstvu. Takováto elektroda by mohla dosáhnout dalších zlepšení, třeba i kvůli většímu aktivnímu povrchu v kontaktu s elektrolytem, oproti kompaktním vrstvám.

Parciální tlak kyslíku p_{O_2} během depozice měl na velikosti fotoproudů také významný vliv, zvláště v případě vrstev deponovaných s ohřevem. U nich velikost fotoproudů rostla spolu s rostoucím p_{O_2} , jak je vidět v porovnání na obr. 5.13 vpravo. Při maximálních proudových hustotách na potenciálu $0,13$ V je fotoproud dané vrstvy vždy přibližně $1,5$ násobkem fotoprodu vrstvy deponované při nižším p_{O_2} . Podobný rozdíl je i mezi vrstvami deponovanými bez ohřevu s $p_{\text{O}_2} = 0,34$ a $0,30$ Pa, jak je vidět na obr. 5.13 vlevo. Jen vrstva s $p_{\text{O}_2} = 0,26$ Pa dosáhla stejného výsledku jako vrstva s $p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa. Nejlepších výsledků mezi vrstvami bez ohřevu při depozici tedy nedosáhla vrstva vyznačující se nejostřejšími hranami zakázaného pásu (uvažováno podle extinkčního koeficientu) a nejostřejšími reflexemi při fázové analýze ($p_{\text{O}_2} = 0,30$ Pa), ale vrstva s větším obsahem kyslíku.

Teplota substrátu během depozice výrazně ovlivňovala velikost fotoproudů u vrstev, které nebyly žihány. Jak bylo popsáno výše, vrstvy deponované bez ohřevu nevykazovaly bez vyžhání výraznější fotoaktivitu a byly také málo krystalické. Reflexe roviny $(2\ 0\ 0)$ vrstvy deponované při teplotě substrátu 200 °C byla sice ještě méně výrazná než u vrstvy deponované bez ohřevu (viz obr. 5.10), ale přesto byla tato vrstva fotoaktivní. Dokonce dosáhla vyšší proudové hustoty než vrstva deponovaná při 400 °C, která má reflexi roviny $(2\ 0\ 0)$ výraznější. Následným žiháním

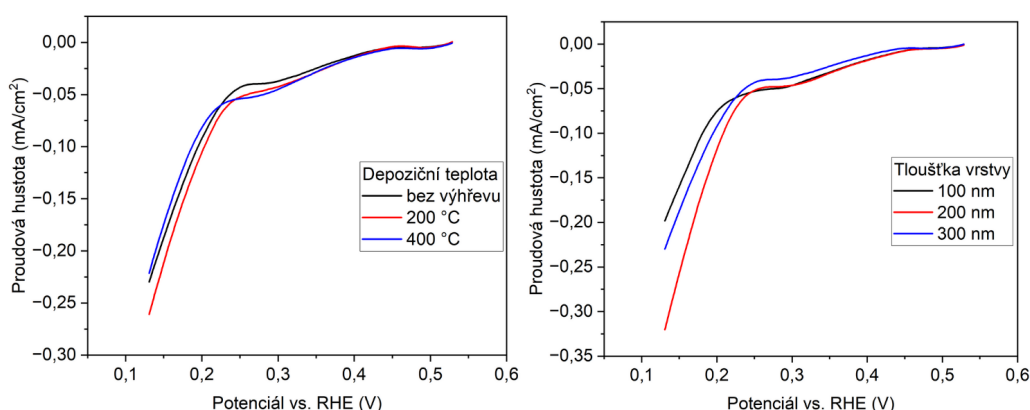


Obrázek 5.13: Porovnání fotoproudů v závislosti na parciálním tlaku kyslíku během depozice (ukázáno pro vrstvy vyžehané na 600 °C), vlevo vrstvy deponované bez ohřevu substrátu, vpravo s ohřevem substrátu na 400 °C.

a rekrystalizací se s růstem velikosti fotoproudů rozdíly mezi vrstvami zmenšovaly. Na obr. 5.14 vlevo je porovnání lineární voltametrie vrstev deponovaných za různých teplot, ale následně vyžeháných na 600 °C. Proudová hustota je pro všechny tři vykreslené vrstvy téměř stejná, byť dle difraktogramů (obr. 5.10) nejsou vrstvy stejně krystalické, nebo mají odlišnou texturu. Z tohoto pozorování tedy lze usuzovat závěr, že výhřev substrátu během depozice není potřebný, pokud jsou vrstvy vyžehány.

Na obr. 5.14 vpravo je porovnání fotoproudů vrstev deponovaných bez ohřevu při $p_{\text{O}_2} = 0,30 \text{ Pa}$ a vyžeháných na 600 °C, které měly tloušťky 100, 200 a 300 nm. Výrazně vyšších fotoproudů, vyšších přibližně o polovinu, dosáhla vrstva s tloušťkou 200 nm, zbylé dvě vrstvy jsou na podobné úrovni. Zajímavé ovšem je sledovat vývoj fotoproudů těchto vrstev v závislosti na žíhání. Vrstva s tloušťkou 100 nm měla po vyžehání na 400 °C relativně vyšší fotoproudy, ale po vyžehání na 600 °C se fotoproudy zvýšily přibližně jen o 8,5 %. Vrstva s dvojnásobnou tloušťkou dosahovala po vyžehání na 400 °C přibližně stejných fotoproudů jako vrstva tenčí, ale vyžeháním na 600 °C se její maximální proudová hustota zvýšila o 70 %. Vrstva s tloušťkou 300 nm měla i po vyžehání na 400 °C malé fotoproudy, ale vyžeháním na 600 °C se zvýšily na 300 %. Z tohoto pozorování lze usuzovat, že nejtenčí vrstva je omezena malou absorpcí světla, ale fotoexcitované nosiče náboje dokáží z této tenké vrstvy uniknout, a žíhání na vyšší teplotu už velkou změnu nepřinese. U vrstvy s tloušťkou 300 nm je hlavním omezením transport nosičů náboje skrz vrstvu a zlepšení krystalinity po vyžehání na vyšší teplotu hraje velmi významnou roli. Při tloušťce vrstvy 200 nm je zajištěna vyšší absorpce světla, než pro tenčí vrstvu, ale na druhou stranu i méně ztrátový transport nosičů náboje skrz vrstvu, než je tomu u vrstvy tlustší.

Nejvyšších fotoproudů dosáhla vrstva deponovaná s ohřevem při $p_{\text{O}_2} = 0,34 \text{ Pa}$,

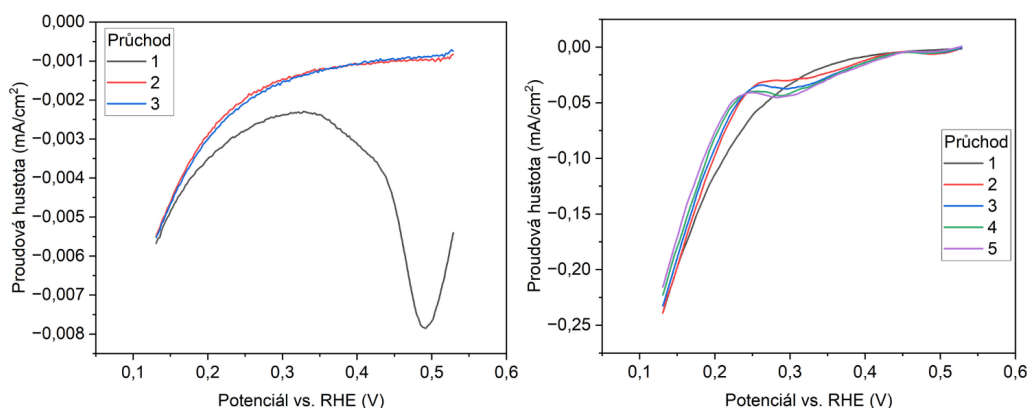


Obrázek 5.14: V levém panelu porovnání fotoproudů v závislosti na teplotě substrátu během depozice (zobrazeno pro vrstvy deponované při $p_{\text{O}_2} = 0,30 \text{ Pa}$ a žíhané na $600 \text{ }^\circ\text{C}$), v pravém panelu porovnání fotoproudů v závislosti na tloušťce vrstvy (zobrazeno pro vrstvy deponované při $p_{\text{O}_2} = 0,30 \text{ Pa}$ a žíhané na $600 \text{ }^\circ\text{C}$).

s tloušťkou 300 nm a vyžíhaná na $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Proudová hustota této vrstvy na potenciálu 0,13 V byla $0,36 \text{ mA/cm}^2$. Podobné hodnoty dosáhla vrstva s téže parametry, jen deponovaná bez ohřevu a vrstva deponovaná bez ohřevu při $p_{\text{O}_2} = 0,30 \text{ Pa}$, s tloušťkou 200 nm a vyžíhaná opět na $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Ostatní vrstvy dosahovaly proudové hustoty $0,26 \text{ mA/cm}^2$ a méně. Nejlepšími parametry pro vrstvu podle výše zkoumaných závislostí jsou tedy $p_{\text{O}_2} = 0,34 \text{ Pa}$, tloušťka vrstvy přibližně 200 nm, žíhání na teplotu $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota substrátu během depozice se ukázala jako nejméně důležitá, nicméně nejlepších výsledků v dané závislosti při $p_{\text{O}_2} = 0,30 \text{ Pa}$ dosáhla vrstva deponovaná při $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro další měřené vlastnosti vrstev nebyly nalezeny žádné průkazné závislosti na depozičních parametrech (vyjma teploty žíhání, viz výše), ale obecně lze konstatovat, že vrstvy dosahující vyšších fotoproudů mají vyšší OCP, flat-band potential, kapacitanci dvouvrstvy i časovou konstantu rekombinace, rezistivita a kapacitance vrstvy oxidu byla typicky menší. Tento obecný vztah je v souladu s teoretickými poznatky i pozorováními dalších autorů. Výhodnost vyššího obsahu kyslíku ve vrstvě může být způsobena buď zúžením zakázaného pásu vrstvy Cu_2O (viz obr. 5.7) vlivem příměsi CuO , které má užší zakázaný pás a absorbuje více světla, nebo níže popsaným fenoménem redukční degradace vrstvy, kdy by mohly vrstvy s větším obsahem kyslíku pomaleji degradovat.

Dosažené proudové hustoty vyvolané osvětlením v této práci jsou podobné, jako byly fotoproudy pozorované s vrstvami směsi CuO a Cu_2O připravovaných pomocí HiPIMS [35], a nebo s nanostrukturami připravenými pomocí elektrodepozice [36].

Vrstva deponovaná pomocí DCMS při $p_{\text{O}_2} = 0,07 \text{ Pa}$ a vyžíhaná na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dosáhla na proudovou hustotu na potenciálu 0,13 V přibližně $0,22 \text{ mA/cm}^2$, což je stejná hodnota jako např. vrstva se stejnou tloušťkou a teplotou žíhání, deponovaná s ohřevem substrátu pomocí HiPIMS při $p_{\text{O}_2} = 0,30 \text{ Pa}$. Lze tedy usuzovat, že po



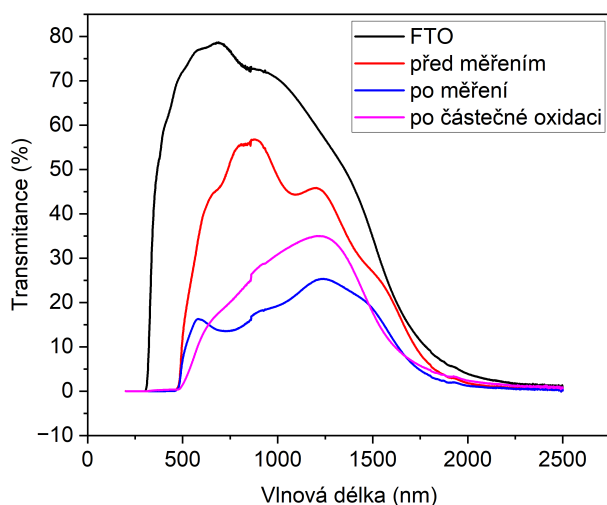
Obrázek 5.15: Degradace vrstev během jednotlivých cyklů lineární voltametrie, vlevo proudová hustota bez osvětlení vrstvy, vpravo s osvětlením vrstvy.

určité optimalizaci p_{O_2} a teploty substrátu při depozici by bylo možné dosáhnout i s vrstvami deponovanými pomocí DCMS na fotoproudy výše uvedených nejlepších vrstev připravených pomocí HiPIMS. Využití metody HiPIMS pro depozici fotokatalytického Cu_2O tedy neukázalo význačné výhody oproti DCMS. Nicméně určitý potenciál může být skryt v nanostrukturované vrstvě (viz obr. 5.8d), kterou se podařilo připravit jen na křemíkový substrát pomocí metody HiPIMS.

K výše uvedeným výsledkům měření fotoelektrochemických vlastností musí být přihlíženo s jistou opatrností, protože všechny vrstvy do určité míry degradovaly. Při prvním průchodu lineární voltametrie bez osvětlení došlo obvykle ke zvýšení proudu v oblasti potenciálu 0, 5 V, jak je patrné i na obr. 5.15 vlevo. Během tohoto zvýšení proudů nejspíše docházelo k redukci iontů Cu^+ na kovovou měď, standardní redukční potenciál Cu^+ je 0, 521 V [45]. Při zbylých dvou cyklech lineární voltametrie bez osvětlení už k reakcím nedocházelo.

Při lineární voltametrii s osvětlením byly během prvního průchodu fotoproudy obvykle lehce vyšší, ale na křivce nebyly identifikovány žádné reakce, viz obr. 5.15 vpravo. Při dalších průchodech probíhaly reakce opět v oblasti 0, 5 V, jako v případě bez osvětlení, ale zároveň probíhala i další reakce v oblasti 0, 3 V, která by mohla odpovídat redukci iontů Cu^{2+} , jejichž standardní redukční potenciál je 0, 337 V [45]. Měřené vrstvy těmito reakcemi postupně tmavnou, jak je ukázáno na změně transmitance na obr. 5.16.

Vizuálním hodnocením vrstev po doměření byl vyzorován vztah mezi krystalinitou vrstvy a stupněm její degradace po měření. Málo krystalické vrstvy, které se vyznačovaly velmi malou fotoaktivitou, degradovaly výrazně méně, než vrstvy lépe krystalické. Vrstvy vyžítané na 600 °C byly po doměření pokryty černou vrstvou. Transmitance degradované vrstvy na obr. 5.16 odpovídá vrstvě s přibližně středním stupněm degradace. Po doměření této vrstvy byl proveden pokus o její zpětnou



Obrázek 5.16: Změna transmittance vrstvy po degradaci způsobené měřením a po částečné oxidaci degradované vrstvy. Černá křivka s názvem FTO odpovídá elektrodě bez vrstvy Cu_2O , červená a modrá křivka odpovídá transmittanci elektrody s vrstvou před a po měření. Růžová křivka odpovídá vrstvě po pokusu o reverzi degradace.

oxidaci při napětí 0,63 V po dobu 30 min. To se částečně podařilo, vrstva se zbarvila dožluta, ale optické parametry byly oproti původní vrstvě stále značně odlišné. Pro potvrzení přítomnosti a rozsahu výše zmíněných reakcí by bylo potřeba provést další měření, stejně tak pro ověření možnosti zpětné oxidace vrstvy. Bylo by potřeba vyjasnit přítomnost iontů Cu^{2+} , které byly nejspíše produkovány a hned i redukovány na povrchu vrstvy během měření. Ty se mohou tvořit z Cu^+ za pomoci děr v blízkosti povrchu vrstvy, jak ve své práci zmiňuje Wick et al. [40]. Závěrem je třeba říci, že pro budoucí další výzkum Cu_2O pro fotokatalytické aplikace bude vhodné věnovat pozornost i mechanismům ochrany vrstvy proti degradaci například ochranou vrstvou.

V rámci této práce je diskutovaný rozdíl vlastností depozice vysokovýkonovým pulsním magnetronovým naprašováním (HiPIMS) a stejnosměrným magnetronovým naprašováním (DCMS) při přípravě tenkých vrstev oxidů mědi pro fotokatalytický rozklad vody. Podařilo se najít depozici podmínky pro metodu HiPIMS vhodné pro depozici jednofázového materiálu Cu_2O a navíc ověřit tyto podmínky i pro depozice s ohřevem substrátu na $400\text{ }^\circ\text{C}$. Jednofázová vrstva vzniká pro $p_{\text{O}_2} = 0,30\text{ Pa}$. Na křemíkovém substrátu převládá dle XRD orientace podél roviny (2 0 0), pro skleněné substráty i elektrody (sklo + vrstva FTO) jsou nejvýznamnější roviny (1 1 1) a (2 0 0). Žíháním vrstev dochází k rekrystalizaci a denzifikaci původně kolumnární struktury. Zakázaný pás vrstvy deponované při $p_{\text{O}_2} = 0,30\text{ Pa}$ je přibližně 2,5 eV. Pokud je během depozice křemíkový substrát vyhříván na $400\text{ }^\circ\text{C}$, dochází k růstu nanostruktury tvořené vrstvou a krystalovými zrny, které vystupují nad povrch vrstvy až do výšky dvojnásobku tloušťky spodní vrstvy. Takováto struktura by mohla mít díky své dobré krystalinitě dobré fotokatalytické vlastnosti, ale pro replikaci struktury na vodivou vrstvu FTO je potřeba další výzkum.

Všechny připravené elektrody s vrstvou Cu_2O vykazují chování polovodiče typu p. S vodivou vrstvou FTO tvoří ohmický kontakt. Z výsledků fotoelektrochemických analýz vyplývá, že nejdůležitějším parametrem vrstev ovlivňujícím jejich fotoaktivitu je krystalinita vrstvy. Nejméně krystalické vrstvy, které byly deponované bez ohřevu substrátu a nebyly vyžíhané, nejsou fotoaktivní. Nejvyšších fotoproudů naopak dosahují vrstvy, které jsou vyžíhané na $600\text{ }^\circ\text{C}$. Teplota substrátu depozice je podstatná jen pro nežíhané vrstvy, ale po vyžíhání už svůj význam ztrácí. Nejvhodnější tloušťkou vrstvy se ukazuje přibližně 200 nm. Vyšších fotoproudů také dosahují vrstvy, které byly připraveny s vyšším obsahem kyslíku, tedy ty deponované při $p_{\text{O}_2} = 0,34\text{ Pa}$. Depozicí pomocí HiPIMS nezískávají vrstvy Cu_2O kvalitativně odlišně fotokatalytické vlastnosti. Vrstvy deponované pomocí DCMS dosahují podobných výsledků. Nejvyšší proudová hustota $0,36\text{ mA/cm}^2$ na potenciálu 0,13 V, které dosahuje vrstva deponovaná s ohřevem substrátu při $p_{\text{O}_2} = 0,34\text{ Pa}$, tloušťkou 300 nm a vyžíhaná na $600\text{ }^\circ\text{C}$, je podobná s výsledky jiných autorů využívajících pro přípravu vrstev HiPIMS i elektrodepozici.

Měřením fotokatalytických vlastností vrstev Cu_2O v elektrolytu dochází k jejich redukční degradaci. Více krystalické vrstvy degradují více nežli vrstvy méně krystalické. Pro další výzkum by tak bylo vhodné zjistit, jak této degradaci předcházet například změnou elektrolytu a nebo ochrannou vrstvou na povrchu Cu_2O .

Bibliografie

1. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach*. 2023. International Energy Agency.
2. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Advances in Small Modular Reactor Technology Developments*. 2022. International Atomic Energy Agency.
3. EUROPEAN COMMISSION, Directorate-General for Communication. *RE-PowerEU, joint European action for more affordable, secure and sustainable energy*. 2022. Publications Office of the European Union.
4. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Global Hydrogen Review 2023*. 2023. International Energy Agency.
5. KROL, R. van de; GRÄTZEL, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. New York, NY: Springer US, 2011. Electronic Materials: Science & Technology.
6. DIAS, Paula; MENDES, Adélio. Hydrogen Production from Photoelectrochemical Water Splitting. In: *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Ed. MEYERS, Robert A. New York, NY: Springer New York, 2017, s. 1–52.
7. FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC, 1999.
8. TILLEY, David. Will Cuprous Oxide Really Make It in Water-Splitting Applications? *ACS Energy Letters*. 2023, roč. 8, s. 2338–2344.
9. *Oxygen - Element information, properties and uses*. Royal Society of Chemistry, 2024-03-16. Dostupné také z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/8/oxygen>.
10. *Copper - Element information, properties and uses*. Royal Society of Chemistry, 2024-03-16. Dostupné také z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/29/Copper>.
11. NEUMANN, J. P.; ZHONG, T.; CHANG, Y. A. The CuO (Copper-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984, roč. 5, s. 136–140.

12. ANTHONY, J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. *Handbook of Mineralogy*. Mineralogical Society of America, 2024-03-16. Dostupné také z: <https://handbookofmineralogy.org/>.
13. ALAJLANI, Yahya et al. Characterisation of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO mixed phase thin films produced by microwave-activated reactive sputtering. *Vacuum*. 2017, roč. 144, s. 217–228.
14. DREIZIN, E.L. Phase changes in metal combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2000, roč. 26, č. 1, s. 57–78.
15. XU, Linhua; ZHENG, Gaige; PEI, Shixin; WANG, Junfeng. Investigation of optical bandgap variation and photoluminescence behavior in nanocrystalline CuO thin films. *Optik*. 2018, roč. 158, s. 382–390.
16. OGWU, A A et al. The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005, roč. 38, č. 2, s. 266.
17. MARTIN, Šašek. *Magnetronová depozice oxidových a nitridových vrstev s vysokou teplotní stabilitou*. 2013. Dis. pr. Západočeská univerzita v Plzni.
18. AMEKURA, Hiro; PLAKSIN, O.A.; KONO, K; TAKEDA, Yoshihiko; KISHIMOTO, Naoki. Production of Cu₂O nanoparticles in SiO₂ by ion implantation and two-step annealing at different oxygen pressures. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006, roč. 39, s. 3659.
19. NASIBULIN, Albert et al. Nanoparticle Synthesis by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition in the Presence of Oxygen. *Aerosol Science Technology*. 2002, roč. 36, s. 899–911.
20. STAROWICZ, Z. et al. Materials studies of copper oxides obtained by low temperature oxidation of copper sheets. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021, roč. 121, s. 105368.
21. BALIK, Meral; BULUT, Veysel; ERDOGAN, Ibrahim Y. Optical, structural and phase transition properties of Cu₂O, CuO and Cu₂O/CuO: Their photoelectrochemical sensor applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, roč. 44, č. 34, s. 18744–18755.
22. ZHAO, Wenyan et al. Electrodeposition of Cu₂O films and their photoelectrochemical properties. *CrystEngComm*. 2011, roč. 13, s. 2871–2877.
23. ABDELATAH, Mahmoud et al. Improvement of physical and electrochemical properties of Cu₂O thin films with Fe ions doping towards optoelectronic applications. *Optical Materials*. 2022, roč. 130, s. 112583.

24. JONGH, Petra; VANMAEKELBERGH, Daniel; KELLY, J. Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu₂O. *Journal of The Electrochemical Society*. 2000, roč. 147, s. 486–489.
25. ZARE ASL, Hassan; ROZATI, Seyed. Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process. *Materials Research*. 2018, roč. 21.
26. MAENG, Wanjoo; LEE, Seung-Hwan; KWON, Jung-Dae; PARK, Jozeph; PARK, Jin-Seong. Atomic layer deposited p-type copper oxide thin films and the associated thin film transistor properties. *Ceramics International*. 2016, roč. 42, č. 4, s. 5517–5522.
27. OOMMEN, Rachel; RAJALAKSHMI, Usha; SANJEEVIRAJA. Characteristics of Electron Beam Evaporated and Electrodeposited Cu₂O thin films - Comparative study. *International Journal of Electrochemical Science*. 2012, roč. 7, č. 9, s. 8288–8298.
28. FARHAD, Syed Farid Uddin; CHERNS, David; SMITH, James A.; FOX, Neil A; FERMÍN, David J. Pulsed laser deposition of single phase n- and p-type Cu₂O thin films with low resistivity. *Materials Design*. 2020, roč. 193, s. 108848.
29. KRACHT, M.; SCHÖRMANN, J.; EICKHOFF, M. Plasma assisted molecular beam epitaxy of Cu₂O on MgO(001): Influence of copper flux on epitaxial orientation. *Journal of Crystal Growth*. 2016, roč. 436, s. 87–91.
30. LAKSHMANAN, A.; ALEX, Zachariah C.; MEHER, S.R. Cu₂O thin films grown by magnetron sputtering as solar cell absorber layers. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022, roč. 148, s. 106818.
31. REDDY, A. Sivasankar; UTHANNA, S.; REDDY, P. Sreedhara. Properties of dc magnetron sputtered Cu₂O films prepared at different sputtering pressures. *Applied Surface Science*. 2007, roč. 253, č. 12, s. 5287–5292.
32. ZHU, Hailing et al. Cu₂O thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2009, roč. 517, č. 19, s. 5700–5704.
33. LI, Flora M. et al. Low temperature (<100°C) deposited P-type cuprous oxide thin films: Importance of controlled oxygen and deposition energy. *Thin Solid Films*. 2011, roč. 520, č. 4, s. 1278–1284.
34. ISHIZUKA, Shogo; MARUYAMA, Takahiro; AKIMOTO, Katsuhiko. Thin-Film Deposition of Cu₂O by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000, roč. 39.
35. HUBIČKA, Z.; ZLÁMAL, M.; ČADA, M.; KMENT, Š.; KRÝSA, J. Photo-electrochemical stability of copper oxide photocathodes deposited by reactive high power impulse magnetron sputtering. *Catalysis Today*. 2019, roč. 328, s. 29–34.

36. ZHAO, Ming-Jie et al. Effect of oxygen flow rate ratio on crystalline phase and properties of copper oxide films prepared by room-temperature high-power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2022, roč. 434, s. 128215.
37. SUN, Hui et al. Microstructures and optoelectronic properties of Cu₂O films deposited by high-power impulse magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, roč. 688, s. 672–678.
38. KUNTI, Arup; SHARMA, Shailendra; GUPTA, Mukul. A Comparative Study on Structural Growth of Copper Oxide Deposited by dc-MS and HiPIMS. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2016, roč. 5, P627–P632.
39. ZEGHIOUD, Hichem et al. Photocatalytic Performance of Cu₂O/TiO₂ Deposited by HiPIMS on Polyester under Visible Light LEDs: Oxidants, Ions Effect, and Reactive Oxygen Species Investigation. *Materials*. 2019, roč. 12, č. 3.
40. WICK, René; TILLEY, S. David. Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Cu₂O. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015, roč. 119, č. 47, s. 26243–26257.
41. PARACCHINO, Adriana; BRAUER, Jan Cornelius; MOSER, Jacques-Edouard; THIMSEN, Elijah; GRAETZEL, Michael. Synthesis and Characterization of High-Photoactivity Electrodeposited Cu₂O Solar Absorber by Photoelectrochemistry and Ultrafast Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, roč. 116, č. 13, s. 7341–7350.
42. YANG, Yang et al. In-situ growth of self-assembled 3D Cu₂O@Cu foam with enhanced electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2016, roč. 221, s. 56–61.
43. SCHWARZER, Norbert; RICHTER, Frank. On the determination of film stress from substrate bending: STONEY's formula and its limits. *On the Determination of Film Stress from Substrate Bending: STONEY's Formula and Its Limits*. 2006.
44. KADLEC, Stanislav; ČAPEK, Jiří. Return of target material ions leads to a reduced hysteresis in reactive high power impulse magnetron sputtering: Model. *Journal of Applied Physics*. 2017, roč. 121, s. 171910.
45. CHEN, Kunfeng; XUE, Dongfeng. Reaction Route to the Crystallization of Copper Oxides. *Applied Science and Convergence Technology*. 2014, roč. 23.

Seznam obrázků

2.1	Binární systém Cu – O [14].	6
2.2	Stabilita systému Cu – O v závislosti na teplotě a parciálním tlaku kyslíku v okolní atmosféře [14].	7
4.1	Schématický diagram fotoelektrochemické komory v tříelektrodevém zapojení.	19
5.1	Porovnání parametrů depozice technikou HiPIMS a DCMS, a) porovnání napětí na terči v závislosti na toku kyslíku, b) porovnání parciálního tlaku kyslíku v závislosti na jeho průtoku, c) porovnání depoziční rychlosti v závislosti na průtoku kyslíku, d) porovnání depoziční rychlosti v závislosti na parciálním tlaku kyslíku. Data metody HiPIMS jsou černě, DCMS červeně.	22
5.2	Časový průběh proudu (červeně) a napětí (modře) během pulsu dlouhého 100 μ s při (středním) výkonu zdroje 500 W a parciálním tlaku argonu 0, 5 Pa, vlevo bez přítomnosti kyslíku, uprostřed a vpravo s parciálním tlakem kyslíku 0, 012, resp. 0, 300 Pa.	23
5.3	Porovnání difraktogramů vrstev připravených na křemíkový substrát bez ohřevu substrátu při $p_{O_2} = 0, 22$ Pa před vyžítáním (modře) a po žítání vrstvy (červeně).	24
5.4	Porovnání difraktogramů vrstev 1. série, které byly připraveny na skleněné substráty při různých parciálních tlacích kyslíku p_{O_2} a teplotě substrátu. Není-li uvedena teplota substrátu, nebyl během depozice vyhříván.	26
5.5	Porovnání difraktogramů vrstev 2. série, které byly připraveny na křemíkové substráty bez ohřevu substrátu za různých parciálních tlaků kyslíku p_{O_2} , v levém panelu jsou vrstvy nežítané, v pravém vyžítané na 400 °C.	29
5.6	Vývoj amplitudy druhého Lorentzova oscilátoru v závislosti na p_{O_2} během depozice.	30

5.7	Porovnání extinkčního koeficientu vrstev připravovaných při různém p_{O_2}	30
5.8	Snímky příčných řezů vrstev na křemíkových substrátech deponovaných bez ohřevu substrátu při $p_{O_2} = 0, 30$ Pa a) před vyžiháním, b) po vyžihání, vrstev deponovaných s ohřevem substrátu při $p_{O_2} = 0, 30$ Pa c) před vyžiháním; d) po vyžihání; e) vyžihané vrstvy deponované s ohřevem při $p_{O_2} = 0, 34$ Pa a vyžiháných vrstev deponovaných pomocí DCMS f) při $p_{O_2} = 0, 05$ Pa a g) při $p_{O_2} = 0, 09$ Pa.	31
5.9	Porovnání difraktogramů vrstvy připravené bez ohřevu substrátu při $p_{O_2} = 0, 30$ Pa na FTO v závislosti na žihání.	32
5.10	Porovnání difraktogramů vrstev 3. série připravených na FTO při různých parciálních tlacích kyslíku p_{O_2} a teplotách substrátu, v levém panelu vrstvy bez vyžihání, uprostřed po vyžihání na 400°C a vpravo po vyžihání na 600°C	35
5.11	Porovnání proudové hustoty bez osvětlení vrstev v závislosti na teplotě žihání. Ukázáno na vrstvě deponované bez ohřevu substrátu při $p_{O_2} = 0, 34$ Pa.	36
5.12	Naměřené fotoproudy pro různé teploty žihání vrstev, které byly připraveny při $p_{O_2} = 0, 34$ Pa. V levém panelu jsou zobrazeny fotoproudy pro vrstvy deponované bez ohřevu substrátu a v pravém panelu vrstvy deponované s ohřevem substrátu na 400°C	37
5.13	Porovnání fotoproudů v závislosti na parciálním tlaku kyslíku během depozice (ukázáno pro vrstvy vyžihané na 600°C), vlevo vrstvy deponované bez ohřevu substrátu, vpravo s ohřevem substrátu na 400°C	38
5.14	V levém panelu porovnání fotoproudů v závislosti na teplotě substrátu během depozice (zobrazeno pro vrstvy deponované při $p_{O_2} = 0, 30$ Pa a žihané na 600°C), v pravém panelu porovnání fotoproudů v závislosti na tloušťce vrstvy (zobrazeno pro vrstvy deponované při $p_{O_2} = 0, 30$ Pa a žihané na 600°C).	39
5.15	Degradace vrstev během jednotlivých cyklů lineární voltametrie, vlevo proudová hustota bez osvětlení vrstvy, vpravo s osvětlením vrstvy.	40
5.16	Změna transmitance vrstvy po degradaci způsobené měřením a po částečné oxidaci degradované vrstvy. Černá křivka s názvem FTO odpovídá elektrodě bez vrstvy Cu_2O , červená a modrá křivka odpovídá transmitanci elektrody s vrstvou před a po měření. Růžová křivka odpovídá vrstvě po pokusu o reverzi degradace.	41

Seznam tabulek

4.1	Parametry depozic při přípravě vrstev.	17
5.1	Seznam připravených vrstev první série.	25
5.2	Výsledky prvkové analýzy 1. série vrstev metodou WDS.	27
5.3	Přehled parametrů depozic vrstev 3. série připravovaných metodou HiPIMS. (Není-li uvedena teplota substrátu, nebyl vyhříván.)	34

