

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD**

Katedra fyziky



**Nalezení optimální konfigurace vzorku  
pro přesné měření elektrických vlastností  
tenkovrstvých materiálů na bázi směsi  
oxidových nanočástic**

**Petr Kučera**

**Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Jiří Čapek, Ph.D.**

Plzeň, 2021

## **Čestné Prohlášení**

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury v závěru práce.

V Plzni dne 12. 7. 2021

.....

Petr Kučera

## **Poděkování**

Děkuji všem, kteří mě podporovali při psaní mé bakalářské práce. Především bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce doc. Ing. Jiřímu Čapkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky při psaní bakalářské práce.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou nalezení optimální konfigurace vzorku pro přesné měření elektrických vlastností tenkovrstvých materiálů na bázi směsi oxidových nanočástic. Dosud se na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni úspěšně měřily elektrické vlastnosti senzorických tenkovrstvých oxidových materiálů klasickou čtyřbodovou metodou. S příchodem nanočásticové struktury ovšem přichází problém měření takto strukturovaných vrstev z důvodu propíchnutí a možného otření nanočástic hrotem měřící sondy. Předložená práce je tedy věnována experimentálnímu ověření vlivu konfigurace vzorku (materiál substrátu, způsob zpracování substrátu, materiál a pozice kontaktů) na měření elektrických vlastností. Jednotlivé konfigurace vzorků jsou vyšetřovány za použití souvislé vrstvy  $\text{CuO}_x$  (tj. vrstvy bez nanočástic). Na základě získaných dat je vybrána optimální konfigurace vzorku pro budoucí přesné měření elektrických vlastností tenkovrstvých materiálů na bázi nanočástic pomocí čtyřbodové metody se speciálně navrženou sondou se čtvercovou konfigurací hrotů. Pro zkoumání homogenity připravených tenkovrstvých materiálů bylo využito elipsometrie. K měření jejich elektrických vlastností byla použita čtyřbodová a van der Pauwova metoda.

**Klíčová slova:** čtyřbodová metoda, van der Pauwova metoda, oxidové nanočástice, senzorické vrstvy pro detekci vodíku

## **Annotation**

This bachelor thesis deals with an investigation of an optimal sample configuration for an accurate measurement of electrical properties of thin-film materials based on a mixture of oxide nanoparticles. So far, the sensing properties of thin-film oxide materials have been successfully measured by the four-point probe method at the Department of Physics, Faculty of Applied Sciences at University of West Bohemia. However, the nanoparticle structure requires a new measuring setup due to a possible perforation and wipe off of the nanoparticles by the tip of the measuring probe. The presented work is therefore devoted to an experimental verification of the influence of the sample configuration (substrate material, method of substrate preparation, material and position of contacts) on the measurement of electrical properties. Individual sample configurations are investigated using a dense  $\text{CuO}_x$  thin film (i.e., without nanoparticles). Based on the obtained data, the optimal sample configuration is selected for a future accurate measurement of the electrical properties of the nanoparticle-based thin-film materials by the four-point probe method with a customized probe head using square configuration of individual probes. Ellipsometry was used to examine the homogeneity of these layers. To measure electrical properties, four-point probe and van der Pauw methods were used.

**Key words:** four-point probe method, van der Pauw method, oxide nanoparticles, sensing layers for Hydrogen gas detection

# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Současný stav problematiky</b> .....	<b>2</b>
2.1. Plynové senzory .....	2
2.2. Konduktometrické polovodičové vrstvy na bázi oxidů kovů .....	3
2.2.1. Princip senzorických polovodičových vrstev na bázi oxidů kovů.....	4
2.3. Radiofrekvenční naprašování .....	5
2.4. Stejnoseměrné magnetronové naprašování a plynná agregace nanočástic .....	6
2.5. Elipsometrie .....	7
2.6. Metoda van der Pauw .....	8
2.7. Čtyřbodová metoda .....	10
<b>3. Cíle bakalářské práce</b> .....	<b>13</b>
<b>4. Experimentální metody</b> .....	<b>14</b>
4.1. Příprava vzorků.....	14
4.1.1. Mechanická příprava substrátů .....	14
4.1.2. Příprava kontaktů .....	15
4.1.3. Depozice vrstvy CuO <sub>x</sub> .....	17
4.2. Měřicí a pozorovací metody .....	19
4.2.1. Elipsometrie .....	19
4.2.2. Metoda van der Pauw .....	19
4.2.3. Čtyřbodová metoda .....	21
4.2.3.1. Speciální čtyřbodová sonda .....	21
4.2.3.2. Kolineární čtyřbodová sonda.....	21
<b>5. Výsledky a diskuse</b> .....	<b>23</b>
5.1. Homogenita deponovaných vrstev .....	23
5.2. Měření rezistivity metodou van der Pauw.....	24
5.3. Měření speciální čtyřbodovou sondou .....	27

5.4.	Měření čtyřbodovou kolineární sondou .....	29
5.5.	Optimální konfigurace vzorku .....	32
<b>6.</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>35</b>
<b>7.</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>37</b>
<b>8.</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>38</b>
8.1.	Program pro vyřešení van der Pauwovy rovnice .....	38

# 1. Úvod

V posledních letech se klade čím dál větší důraz na přechod od neekologických zdrojů energie (spalování fosilních paliv), jež jsou nezanedbatelným producentem znečišťujících látek v ovzduší, na zdroje čistší, ekologičtější. Jednou z možností je využití chemické energie různých plynů, zejména vodíku, k získávání elektrické energie z průběhu redoxních reakcí těchto plynů za přítomnosti oxidačního činidla, tj. palivových článků. Díky bohatému vodstvu naší planety tedy existují téměř neomezené zásoby čistého zdroje elektrické energie (vodíku) s relativně jednoduchou skladovatelností.

Vodíkové palivové články jsou budoucností nejen konvenčního získávání elektrické energie, ale také automobilové dopravy, kde plánují zcela nahradit spalování ropy. Vodíkové technologie se ale samozřejmě již hojně používají v jiných odvětvích jako je např. metalurgie, chemický průmysl, aj. [1].

Vodík tvoří se vzduchem výbušnou směs v širokém rozmezí koncentrací (4–75 %) s nízkou energií vznícení (0,02 mJ), a tak s jeho využíváním přichází i nutná bezpečnostní opatření a detektory úniku. Jelikož je vodík bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu a nelze ho tedy detekovat lidskými smysly, musí být jeho koncentrace hlídána pomocí senzoru. Pro tuto úlohu jsou vhodným kandidátem konduktometrické senzory, jejichž součástí je citlivá senzorická vrstva, která mění svoji vodivost v závislosti na přítomnosti sledovaného plynu [1, 2].

Vhodnými materiály pro konduktometrické senzory vodíku jsou polovodičové materiály na bázi oxidů kovů jako je např. oxid měďnatý (CuO), který je i součástí zkoumání této práce, nebo oxid wolframový (WO<sub>3</sub>), ale i jiné polovodičové vrstvy typu *n* i *p* [2].

Předložená práce se zabývá problematikou nalezení optimální konfigurace vzorku pro přesné měření elektrických (senzorických) vlastností těchto tenkovrstvých materiálů na bázi směsi oxidových nanočástic čtyřbodovou metodou. Je zde zkoumán vliv několika parametrů na měření elektrických vlastností zmíněných vrstev. Homogenita nadeponovaných vrstev byla sledována elipsometrií, elektrické vlastnosti pak čtyřbodovou metodou a metodou van der Pauw.



## 2. Současný stav problematiky

V této kapitole jsou obecně představeny plynové senzory, podrobněji pak konkrétně konduktometrické polovodičové vrstvy na bázi oxidů kovů pro detekci plynů. Dále jsou zde také položeny teoretické základy použitých měřících a depozičních metod.

### 2.1. Plynové senzory

Základními parametry plynového senzoru, který na rozdíl od plynového detektoru dokáže stanovit i koncentraci sledovaného plynu, jsou jeho citlivost, rychlost odezvy a doba obnovy. Citlivost,  $S$ , jež udává míru odezvy na určitou koncentraci měřeného plynu v dané atmosféře, pak např. u konduktometrického senzoru můžeme pro danou koncentraci zkoumaného plynu,  $c$ , určit následovně:

$$S = \frac{R_0 - R_c}{R_0}, \quad (2.1)$$

kde  $R_c$  je odpor senzoru při jeho vystavení dané koncentraci plynu a  $R_0$  je jeho ustálený odpor při nulové koncentraci měřeného plynu. Rychlost odezvy je pak definována jako doba, za kterou dosáhne odezva určité poměrné části (nejčastěji 90 %). Doba obnovy určuje čas potřebný k regeneraci senzoru [1].

Plynové senzory můžeme obecně rozdělit podle jejich principu následovně [1,3]:

- a) **Optické senzory** – využívají změn optických vlastností vznikajících v důsledku interakce analyzovaného plynu s citlivou částí senzoru.
- b) **Gravimetrické senzory** – využívají změn hmotnosti v důsledku absorpce nebo adsorpce molekul analyzovaného plynu na povrchu speciální vrstvy. Tyto senzory pak můžeme ještě dělit na QCM (z anglického „quartz crystal microbalance”) a SAW (z anglického „surface acoustic wave”). QCM senzory využívají změny oscilační frekvence piezoelektrického krystalu v důsledku adsorpce molekul zkoumaného plynu (dochází ke zvýšení hmotnosti, tj. ke změně vlastní frekvence krystalu) na povrchu speciální vrstvy. SAW senzory pracují na principu sledování změn elektrického signálu (změn tvaru akustické vlny) na výstupních elektrodách způsobených změnou hmotnosti povrchu piezoelektrického materiálu.

- c) **Teplotní senzory** – měří změnu teploty způsobenou chemickou reakcí s plynem nebo jeho adsorpcí.
- d) **Magnetické senzory** – využívají změny paramagnetických vlastností.
- e) **Elektrochemické senzory** – zaznamenávají elektrochemickou interakci analytu s elektrodou.
- f) **Elektrické senzory** – detekují změnu elektrických vlastností v důsledku interakce s analyzovaným plynem. Do této skupiny patří např. kapacitní, tranzistorové a konduktometrické senzory. Základem kapacitních sensorů je systém na bázi několika elektrod (nejčastěji dvou), ve kterém přítomností plynu dochází ke změně kapacity. V důsledku různé hodnoty permitivity pro různé plyny je pak možné určit hodnotu koncentrace daného plynu. Tranzistorový (ChemFET) senzor je v podstatě MOSFET tranzistor s nahrazenou gate (G) elektrodou chemicky citlivým materiálem. Princip konduktometrických sensorů je detailně vysvětlen v následující kapitole (viz kapitola 2.2).

## 2.2. Konduktometrické polovodičové vrstvy na bázi oxidů kovů

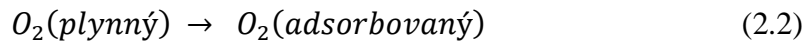
Princip konduktometrického senzoru je, jak již bylo uvedeno v úvodní kapitole, založen na změně jeho odporu v důsledku adsorpce molekul detekovaného plynu na citlivé polovodičové vrstvě (např. oxidu kovu). Senzorické polovodičové vrstvy na bázi oxidů kovů můžeme rozdělit podle polovodičového charakteru na vrstvy typu *n* (např. oxid zinečnatý, oxid cíničitý, oxid titaničitý, nebo oxid wolframový) a typu *p* (např. oxid nikelnatý, oxid kobaltnatý, oxid měďnatý). Oba typy sensorů se dají využít k detekci jak oxidujících, tak redukujících plynů. Redukující plyny (vodík, methan, oxid uhelnatý, sulfan, acetylen) způsobují u vrstev typu *n* typicky snížení elektrického odporu, naproti tomu oxidující plyny (kyslík, chlor, oxidy dusíku) naopak. Pro typ *p* je typicky reakce opačná. Vlastnosti těchto vrstev jsou charakterizovány svojí reakcí, reakční dobou, dobou obnovy a citlivostí (viz kapitola 2.1).

Polovodičové senzorické vrstvy se používají zejména pro své malé rozměry, hmotnost, rychlou odezvu, dlouhou životnost a nízkou cenu [2, 3].

### 2.2.1. Princip senzorických polovodičových vrstev na bázi oxidů kovů

Princip senzorických polovodičových vrstev na bázi oxidů kovů typu  $n$  a  $p$  je podobný, ne však totožný. Následuje tedy již konkrétní popis reakce takovéto vrstvy typu  $n$  na vodík (redukční plyn).

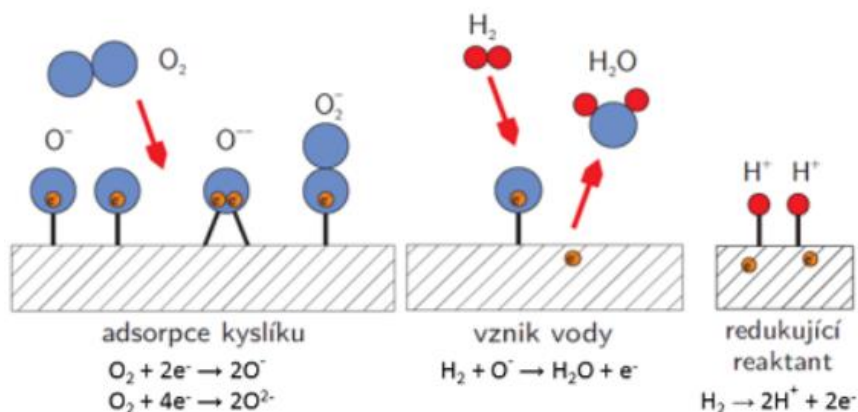
Nejprve dojde k adsorpci kyslíku na povrchu kovové oxidové vrstvy, kde také následně nastává jeho disociace na atomární kyslíkové ionty  $O_2^-$ ,  $O^-$  a  $O^{2-}$ , které získají elektrony z vodivostního pásu kovové oxidové vrstvy. Kinetika této reakce může být popsána následovně [1, 2]:



Přesun elektronů z vodivostního pásu k adsorbovanému kyslíku způsobí pokles elektronové koncentrace (nosičů náboje), a tedy nárůst odporu vrstvy. Senzorické vlastnosti takové vrstvy na vodík vycházejí z desorpce iontů  $O^-$  a  $O^{2-}$  za pracovní teploty  $>300$  °C (vyšší teplota zajišťuje nejen snížení obecně vysokého odporu kovových oxidových vrstev, ale např. u  $WO_3$  i migraci mřížkového kyslíku na povrch, kde se může účastnit probíhající reakce, což má za následek zvýšení citlivosti). Plynný vodík reaguje s adsorbovanými kyslíkovými ionty za vzniku vody a dochází k uvolňování elektronů zpět do vodivostního pásu kovové oxidové vrstvy (viz rovnice 2.6, 2.7), tedy opětovnému snížení odporu (zvýšení vodivosti) této vrstvy. Vodík (obecně redukující plyn) může také po adsorpci přímo předat své elektrony citlivé vrstvě a tím také přímo zvýšit vodivost této vrstvy (viz obr. 2.1) [1, 2].

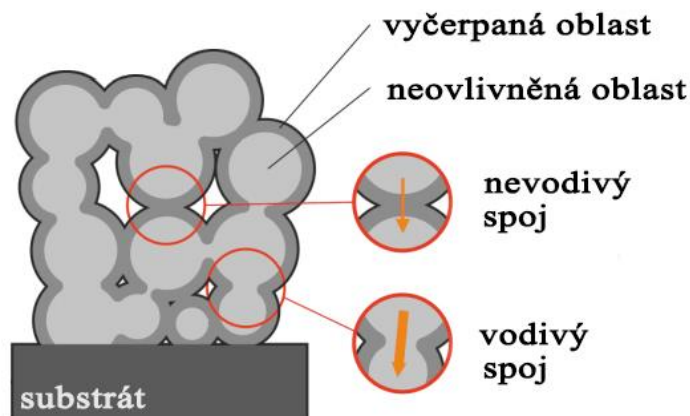


Z výše uvedeného principu je zřejmé, že detekovaný plyn ovlivňuje pouze elektrony blízké povrchu. Tloušťka elektronově ochuzené vrstvy u kompaktních kovových oxidových vrstev odpovídá Debyeově délce v daném materiálu, což jsou řádově nanometry [1].



Obr. 2.1: Princip konduktometrického senzoru typu  $n$  s redukcijícím reaktantem [1].

Nanočásticová konfigurace těchto vrstev se používá pak zejména pro svůj větší reakční povrch, na kterém může probíhat výše popsaná reakce (viz obr. 2.2), a tedy rychlejší odezvu na přítomnost sledovaného plynu.



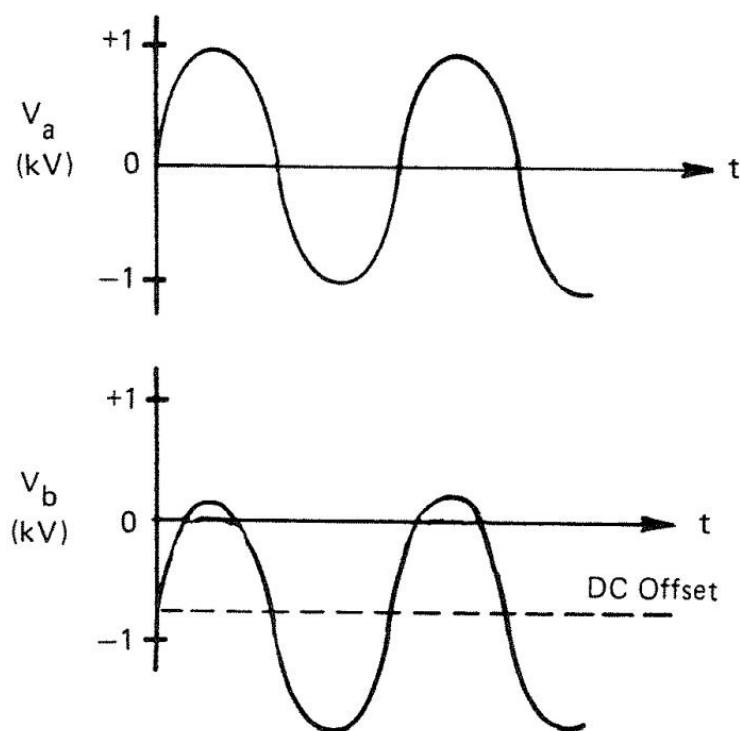
Obr. 2.2: Tenká vrstva na bázi směsi oxidových nanočástic.

### 2.3. Radiofrekvenční naprašování

Radiofrekvenční (RF) naprašování je depoziční metoda využívající střídavého napětí přiloženého na rozprašovaný materiálový terč. Frekvence přiloženého napětí bývá obvykle 13,56 MHz. Výhodou RF naprašování oproti jiným depozičním metodám je zejména možnost naprašování nevodivých materiálů [4].

Princip RF naprašování spočívá v rozdílné pohyblivosti elektronů a kladných iontů. Uvažujeme dvě elektrody, z nichž jedna je rozprašovaný terč, a plazma mezi nimi. Při

kladné půlčlenně přiloženého napětí dochází k rychlému zápornému nabíjení povrchu terče z důvodu vysoké pohyblivosti elektronů. Následkem vyšší pohyblivosti elektronů oproti kladným iontům je proces záporného nabíjení povrchu terče (proud elektronů) mnohem rychlejší než proces kladného nabíjení (proud kladných iontů). Ve výsledku tedy dojde k posunutí přiloženého sinusového signálu na povrchu terče o určitou hodnotu (DC Offset, viz obr. 2.3). Vzniklý iontový proud pak po dobu záporné hodnoty napětí vyráží atomy rozprašovaného terče, které dopadají na povlakovaný substrát. [5]



Obr. 2.3: Přiložené napětí při RF naprašování ( $V_a$ ) a výsledné napětí na povrchu rozprašovaného terče ( $V_b$ ) [5].

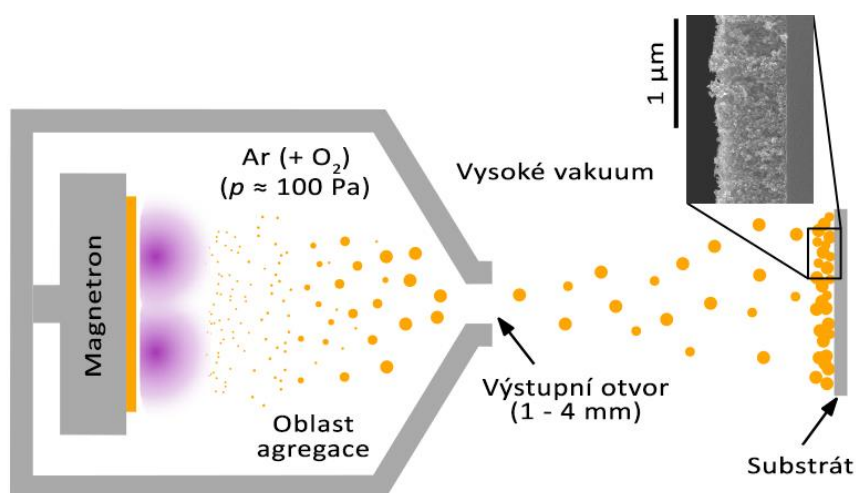
## 2.4. Stejnsměrné magnetronové naprašování a plynná agregace nanočástic

Stejnsměrné magnetronové naprašování (DC MS – z anglického „direct current magnetron sputtering“) je depoziční metoda založená na aplikaci záporného stejnsměrného napětí na rozprašovaný terčový materiál za sníženého tlaku (typicky 0,5–1 Pa) pracovního plynu (argonu) ve vakuové komoře. Po zapálení doutnavého výboje dochází k tvorbě kladných iontů pracovního plynu, které jsou urychlovány přiloženým

napětím k terči. Díky interakci urychlených iontů s terčem dochází k uvolňování jednotlivých atomů terče (tzv. proces rozprašování), které následně letí směrem od terče a ulpívají na substrátu a stěnách komory. Díky použití velmi silných magnetů pro vytvoření magnetického pole v blízkosti terče je proces efektivnější (je možné použít nižší tlak a vyšší rozprašovací výkony). Pro přípravu sloučeninových materiálů je potřeba do komory připustit i reaktivní plyn (např. kyslík či dusík) [6].

Proces produkce nanočástic agregací inertního plynu je znám již od 30. let minulého století. Rozprašované částice z naprašovacích depozičních metod jsou nejčastěji za vysokého tlaku přítomného inertního plynu (např. argon, xenon) přivedeny do tzv. stavu přesycené páry. V tomto stavu dochází k nukleaci a růstu částic za finálního vzniku nanočástic určité velikosti [7].

Často využívaným zdrojem oxidových nanočástic pak je tzv. plynný agregační zdroj s magnetronem, který využívá obou výše popsanych jevů (viz obr. 2.4).



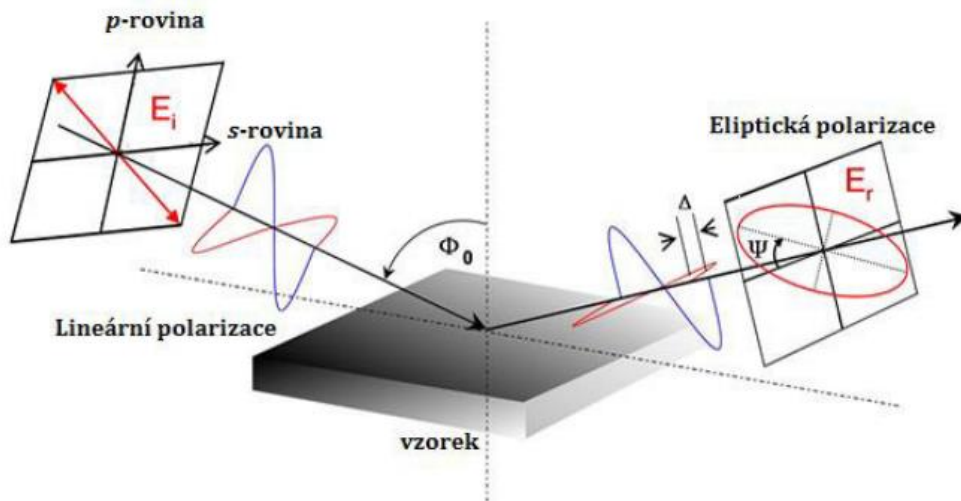
Obr. 2.4: Schéma plynového agregačního zdroje s magnetronem jakožto zdroje oxidových nanočástic.

## 2.5. Elipsometrie

Elipsometrie je optická měřicí metoda, která studuje změny polarizace světla způsobené interakcí světla se vzorkem a určuje z nich fyzikální vlastnosti vzorku. Název elipsometrie je odvozen z faktu, že dopadající polarizované světlo se po odrazu od vzorku stává elipticky polarizovaným (viz obr. 2.5). Měří se elipsometrické úhly, které určují míru změny parametrů polarizace světla způsobenou vzorkem (poměr amplitudy  $\psi$

a rozdílu fáze světelných vln  $\Delta$ ). Z těchto dat je pak možno matematicky velmi přesně dopočítat fyzikální vlastnosti vzorku jako např. tloušťku vrstvy, optické parametry (index lomu a extinkční koeficient), šířku zakázaného pásu a v jistých případech dokonce i drsnost povrchu [8, 9].

Mezi hlavní výhody metody patří zejména její nedestruktivnost, vysoká citlivost, široká aplikační oblast a rychlá odezva. Elipsometrická měření jsou relativně necitlivá na fluktuace intenzity zdroje i teplotní změny parametrů elektronických prvků přístroje. Data získaná touto metodou explicitně obsahují informaci o fázi, což činí elipsometrii mimořádně citlivou na stav povrchu a vhodnou pro měření velmi tenkých vrstev [9].



Obr. 2.5: Princip elipsometrie [8].

## 2.6. Metoda van der Pauw

Van der Pauwova metoda se využívá zejména v polovodičovém průmyslu k měření rezistivity vzorků. Jak původně navrhl L. J. van der Pauw, používá se tenkovrstvý, libovolně tvarovaný (ovšem bez otvorů nebo nevodivých ostrůvků či vměstků) vzorek obsahující čtyři velmi malé ohmické kontakty umístěné na obvodu (nejlépe v rozích) vzorku [10].

Cílem měření je stanovit plošný odpor,  $R_S$ . Van der Pauw prokázal, že ve skutečnosti existují dva charakteristické odpory,  $R_A$  a  $R_B$ , odpovídající daným kontaktům (viz obr. 2.6).  $R_A$  a  $R_B$  souvisí s  $R_S$  prostřednictvím van der Pauwovy rovnice (2.8) [10]:

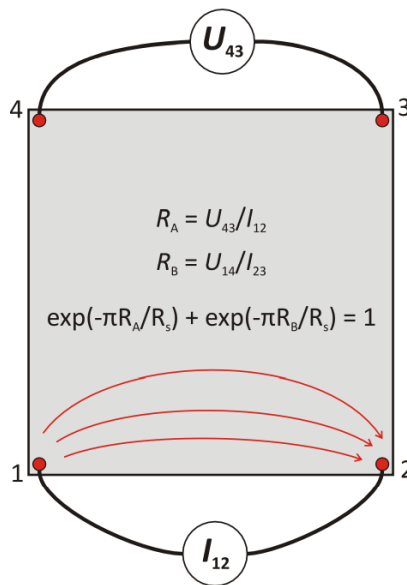
$$e^{-\pi \frac{R_A}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_B}{R_S}} = 1 \quad (2.8)$$

$$R_{S_0} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{R_A + R_B}{2} \quad (2.9)$$

Tu je možno následně vyřešit numericky (iteračně) s počáteční hodnotou  $R_{S_0}$  (2.9) a získat tak  $R_S$ . Odtud už pak jednoduše rezistivita:

$$\rho = R_S d, \quad (2.10)$$

kde  $d$  je tloušťka měřené vrstvy.



Obr. 2.6: Schéma čtvercové van der Pauwovy konfigurace.

Přesnost tohoto měření je možno ještě zvýšit zavedením redundance. Konkrétně tedy mimo využívání pouze konfigurací otočených o  $90^\circ$  ( $R_A, R_B$ ) se použijí ještě prohozené stavy napěťových a proudových svorek  $R_{A_{1243}}, R_{A_{4312}}$  a  $R_{B_{1423}}, R_{B_{2314}}$  (první dvojčísle popisuje umístění proudových svorek a druhé pak napěťových svorek, viz konfigurace na obr. 2.6). Když se ještě zavede změna polarity, výsledkem je celkem osm hodnot. Čtyři z těchto hodnot odpovídají horizontální konfiguraci,  $R_h$ , a zbylé čtyři pak vertikální konfiguraci,  $R_v$ :

$$R_h = \frac{R_{A_{1243}} + R_{A_{4312}} + R_{A_{2134}} + R_{A_{3421}}}{4} \quad (2.11)$$

$$R_v = \frac{R_{B_{1423}} + R_{B_{2314}} + R_{B_{4132}} + R_{B_{3241}}}{4} \quad (2.12)$$



Odtud tedy:

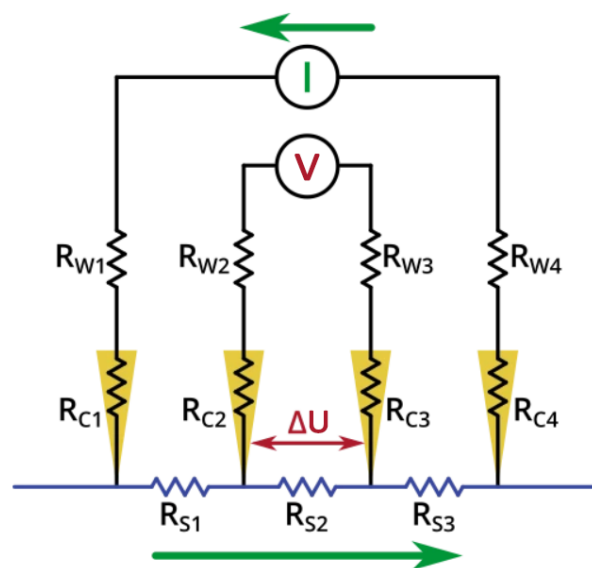
$$e^{-\pi \frac{R_h}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_v}{R_S}} = 1 \quad (2.13)$$

$$R_{S0} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{R_h + R_v}{2} \quad (2.14)$$

## 2.7. Čtyřbodová metoda

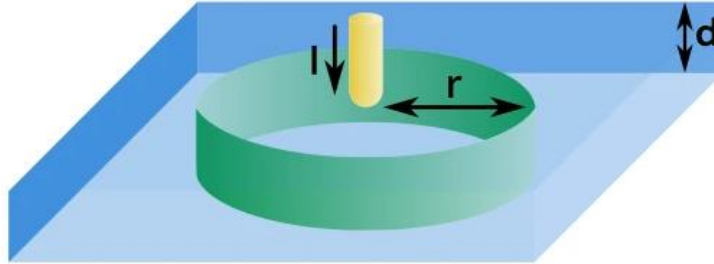
Čtyřbodová metoda je nejčastěji používanou metodou pro měření plošného odporu (respektive rezistivity). Tato technika zahrnuje použití čtyř rovnoměrně rozmístěných kolineárních sond (známých jako čtyřbodová sonda) k elektrickému měření dle obr. 2.7 [11].

Jednou z hlavních výhod této metody je eliminace odporu přívodních vodičů a kontaktů (sond) z výsledku měření (viz obr. 2.7). Aplikovaný proud,  $I$ , vstupuje, protéká a opouští vzorek přes vnější sondy. Voltmetr připojený na vnitřních sondách má z principu vysokou impedanci, aby neovlivňoval měřený obvod. Z tohoto důvodu tedy vnitřními sondami nebude protékat žádný proud. Mezi vnitřními sondami se měří pouze napětí, což znamená, že odpory přívodních vodičů,  $R_{W2}$  a  $R_{W3}$ , a kontaktní odpory,  $R_{C2}$  a  $R_{C3}$ , k měření nepřispívají. Jakákoli změřená hodnota změny napětí  $\Delta U$  bude proto zcela odpovídat odporu vzorku,  $R_{S2}$  [11].



Obr. 2.7: Schéma čtyřbodové sondy [11].

Výpočet rezistivity z takovéto měřicí konfigurace pro tenkou vrstvu (tedy případ, kdy tloušťka měřené vrstvy,  $d$ , je daleko menší než vzdálenost jednotlivých sond,  $s$ ) pak vychází z předpokladu nekonečně malých styčných ploch hrotů sond se vzorkem a distribuce proudu ve válcových ekvipotenciálních skořepinách s poloměrem,  $r$ , směrem od hrotů vnějších sond (viz obr. 2.8) [11].



Obr. 2.8: Schéma šíření proudu tenkou vrstvou směrem od hrotu sondy [11].

V takovém případě je proudová hustota rovna:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{I}{2\pi r d} \quad (2.15)$$

Pokud nyní aplikujeme Ohmův zákon s intenzitou elektrického pole rovnou v každé skořepině úbytku napětí na tloušťce skořepiny, tedy

$$E = -\frac{\Delta U}{\Delta r} = \rho J, \quad (2.16)$$

kde  $\rho$  je rezistivita, a tloušťkou takovéto skořepiny nekonečně malou, získáme:

$$\frac{dU}{dr} = -\rho \frac{I}{2\pi r d} \quad (2.17)$$

$$\frac{dU}{dr} = -R_S \frac{I}{2\pi r}, \quad (2.18)$$

kde  $R_S$  je plošný odpor. Odtud:

$$\int_{U'}^U dU = -\frac{IR_S}{2\pi} \int_{r'}^r \frac{dr}{r} \quad (2.19)$$

$$U - U' = \frac{IR_S}{2\pi} \left( \ln \frac{1}{r} - \ln \frac{1}{r'} \right) = \frac{IR_S}{2\pi} (\ln r' - \ln r) \quad (2.20)$$

Pro výše uvedenou konfiguraci sond (viz obr. 2.7) pak zřejmě:

$$U = \frac{IR_S}{2\pi} (\ln r_4 - \ln r_1) \quad (2.21)$$

$$U_2 = \frac{IR_S}{2\pi} (\ln 2s - \ln s) \quad (2.22)$$

$$U_3 = \frac{IR_S}{2\pi} (\ln s - \ln 2s) \quad (2.23)$$

$$\Delta U = U_2 - U_3 = \frac{IR_S}{2\pi} (2 \ln 2s - 2 \ln s) = \frac{IR_S}{\pi} \ln 2 \quad (2.24)$$

A finálně tedy:

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta U}{I} = \frac{\rho}{d} \quad (2.25)$$

### **3. Cíle bakalářské práce**

1. Seznámit se s teorií elektrické vodivosti pevných látek se zaměřením na polovodiče. Dále se seznámit s principy měření elektrické vodivosti u tenkovrstvých materiálů pomocí čtyřbodové metody.
2. Seznámit se s principem přípravy tenkovrstvých materiálů pomocí radiofrekvenčního zdroje a zdroje nanočástic.
3. Prozkoumat vliv typu substrátu a kontaktů na přesnost měření elektrické vodivosti. Vyhodnotit a diskutovat získané výsledky. Vybrat optimální konfiguraci vzorku pro přesné měření tenkovrstvých materiálů na bázi směsi oxidových nanočástic.

## 4. Experimentální metody

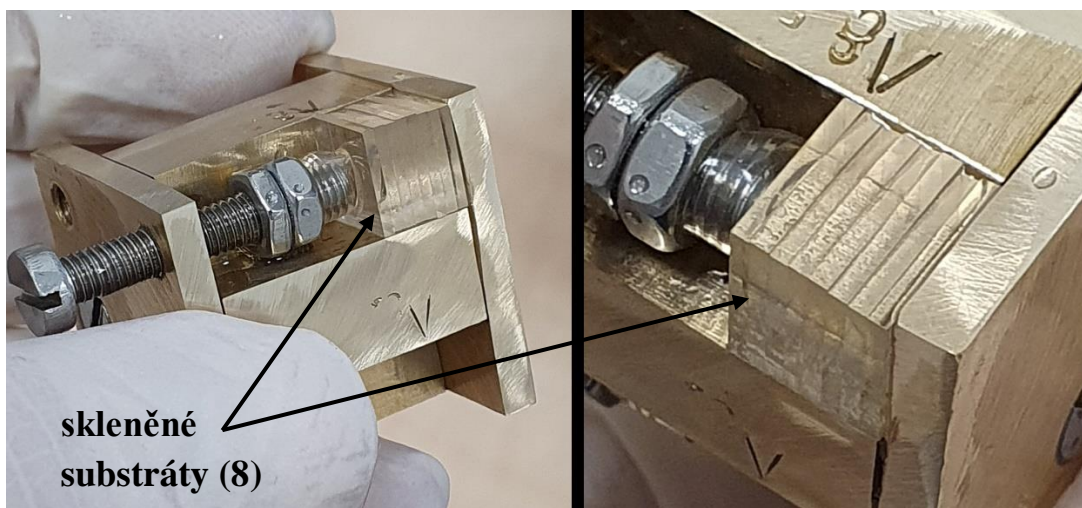
V této kapitole je popsán průběh přípravy vzorků (příprava substrátu, kontaktů, depozice vrstvy) a jejich následné měření. Celkem bylo v této práci připraveno několik konfigurací vzorků lišících se v materiálu substrátu (křemíkový wafer, sklo), materiálu kontaktů (zlato nebo zlato + chrom) a jejich pozici (pod nebo nad měřenou vrstvou).

### 4.1. Příprava vzorků

#### 4.1.1. Mechanická příprava substrátů

Jako základní polotovar pro přípravu substrátů byly použity: leštěný křemíkový wafer, oxidovaný leštěný křemíkový wafer a křemenné laboratorní podložní sklíčko. Z těchto materiálů byly následně připraveny dva druhy křemíkových substrátů (oxidované před nebo po řezání a broušení) a substráty z křemenného skla.

Substráty byly nejdříve nařezány z polotovarů pomocí diamantového hrotu na velikost 10 x 10 mm. Takto připravené substráty bylo dále třeba upravit na požadovanou finální velikost 8,7 x 8,7 mm při zachování čtvercového tvaru vzorku. Nutnost takto konkrétních rozměrů substrátů (respektive vzorků) je zapříčiněna velikostí čtyř-hrotových sond čtvercové konfigurace pro měření elektrických vlastností vzorků (viz kapitoly 4.2.2 a 4.2.3.1). Finálních rozměrů bylo dosaženo broušením (respektive leštěním) na abrazivním papíru pod vodou za použití speciálně připraveného přípravku pro uchycení vzorků (viz obr. 4.1). Substráty nařezané z neoxidovaného křemíkového waferu byly následně oxidovány na vzduchu při teplotě 1200 °C po dobu 540 min, což vedlo k přípravě křemíkových substrátů, u kterých byly zoxidovány i boční hrany (na rozdíl od substrátů nařezaných z předem oxidovaného křemíku, u kterých byla izolační oxidová vrstva porušena řezáním a broušením).

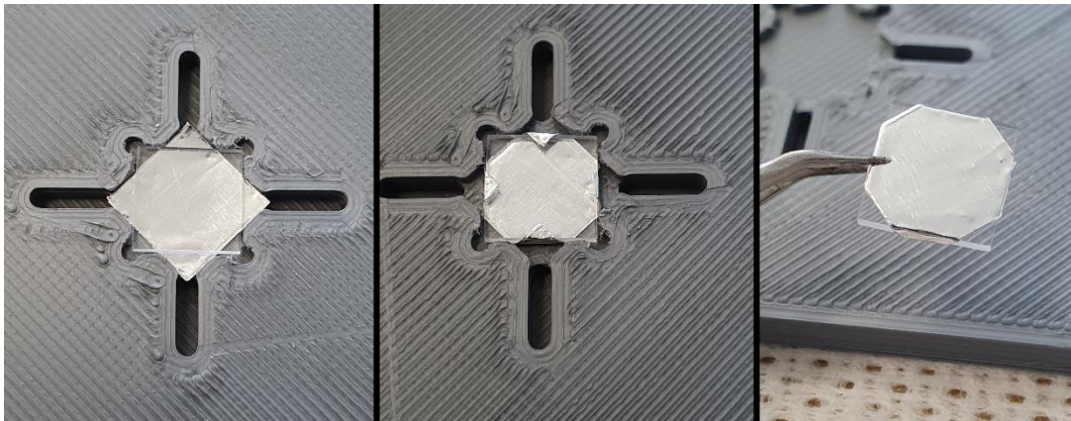


Obr. 4.1: Přípravek pro uchycení vzorků při přesném broušení.

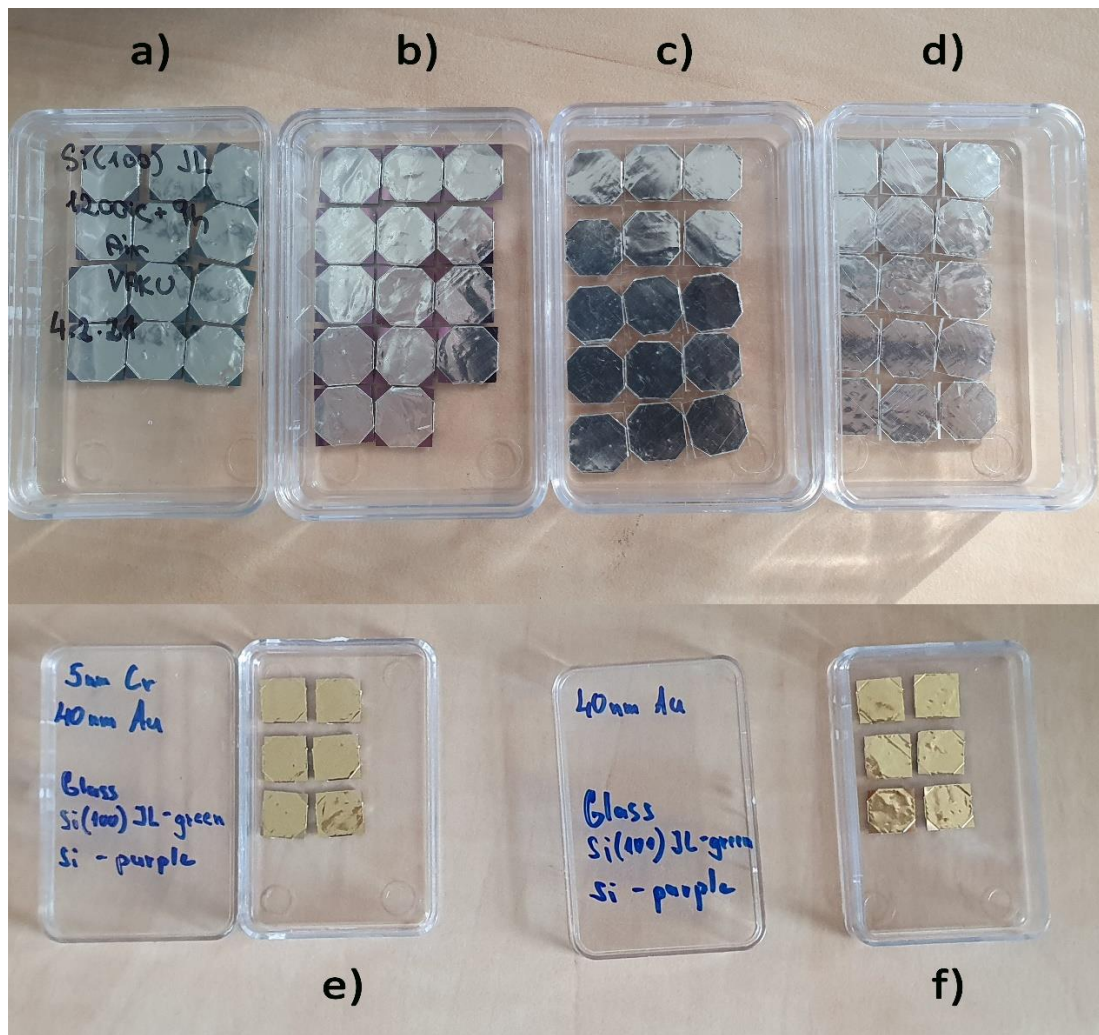
#### 4.1.2. Příprava kontaktů

Pro měření elektrických, senzorických vlastností materiálů na bázi nanočástic pomocí speciální čtyřbodové (s hroty ve čtvercovém uspořádání – obdoba van der Pauwovy sondy) a van der Pauwovy sondy (viz kapitoly 2.6, 2.7, 4.2.2, 4.2.3) bylo třeba připravit čtyři rohové kontakty na každém ze vzorků. Důvodem nutnosti speciálních kontaktních ploch je možnost mechanického poškození (otření) nanočástic v místě kontaktu s hrotem sondy.

Příprava kontaktů začínala nařezáním tenkých hliníkových fólií o rozměrech 10 x 10 mm pro zakrytí (ochranu) nepovlakovaných ploch substrátů a vymezení ploch pro kontakty. Takto připravené fólie se následně využitím speciálního přípravku pro „balení“ vzorků aplikovaly na jednotlivé substráty dle obr. 4.2. Díky tomu byly plochy rohů, na které se následně nanášel materiál pro kontakty, až na nepatrnou odchylku, stejně velké (viz obr. 4.2, 4.3). Následovala již samotná depozice vrstvy kontaktního materiálu metodou magnetronového naprašování. Nakonec byly tímto způsobem vytvořeny dva druhy kontaktů: zlaté (40 nm Au) a zlaté s tenkou chromovou podkladovou vrstvou (5 nm Cr + 40 nm Au).



Obr. 4.2: Aplikace hliníkové fólie pomocí speciálního přípravku na substrát z křemenného skla.

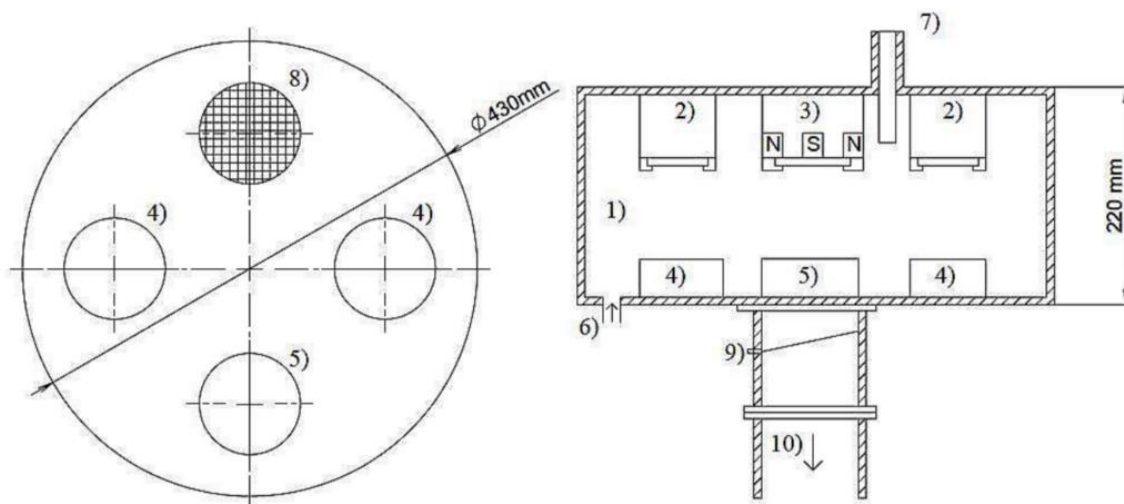


Obr. 4.3: Substráty s aplikovanou ochrannou hliníkovou fólií – křemíkový substrát oxidovaný po mechanické úpravě (a), křemíkový substrát oxidovaný před mechanickou úpravou (b), substrát z křemenného skla (c, d), chrom-zlatá (e) a zlatá (f) vrstva nadeponovaná na každý typ z výše uvedených substrátů.

Jelikož součástí této práce bylo také experimentálně zjistit vliv polohy kontaktů vzhledem k polovodičové oxidové vrstvě (tj. kontakty pod × kontakty nad touto vrstvou) na naměřených hodnotách elektrických vlastností, bylo třeba obdobně připravit tyto kontakty i pro nové substráty s již nadeponovanou senzoricou oxidovou vrstvou (viz nadcházející kapitola 4.1.3).

### 4.1.3. Depozice vrstvy $\text{CuO}_x$

Zkoumané spojitě tenké vrstvy  $\text{CuO}_x$  byly připraveny pomocí depozičního systému LEYBOLD-HERAEUS LH Z400 (schéma viz obr. 4.4). Depoziční systém je tvořen ocelovou vakuovou komorou se třemi katodami a třemi stolky a umožňuje nastavit libovolnou katodu nad libovolný stolec. Jedna z katod je vyvážený magnetron. Jeden ze stolků disponuje možným řízeným vyhříváním. Vzdálenost mezi terčem a stolkem je 70 mm. Systém je vybaven stejnosměrným i radiofrekvenčním zdrojem pro naprašování. K udržení stejné čerpací rychlosti pro všechny depozice disponuje systém škrťací klapkou umístěnou mezi primární a sekundární vývěvou [4].



Obr. 4.4: Depoziční systém: 1) ocelová komora, 2) katoda, 3) magnetron, 4) stolec, 5) vyhříváný stolec, 6) přívod pracovních plynů, 7) vstup pro chlazení dusíkem, 8) připojení ke škrťací cloně a čerpacímu systému, 9) otočná clona pro regulaci čerpací rychlosti, 10) připojení k čerpacímu systému [4].

V rámci bakalářské práce byly na tomto depozičním systému připraveny vrstvy  $\text{CuO}_x$  tloušťky 100 nm. Byl použit měděný terč a kyslík jako reaktivní plyn. Vrstvy byly



připraveny RF naprašováním na vyhřívaném stolku (parametry depozice viz. tab. 4.1). Celkem bylo tímto způsobem připraveno 10 různých vzorků s rozdílnou konfigurací a materiálem kontaktů (viz obr. 4.5) a 3 vzorky bez kontaktů. Pro snazší odkazování na jednotlivé vzorky budou pojmenovány následovně: (Substrát)\_(materiál kontaktů)\_(pozice kontaktů), kde v případě oxidovaného křemíku jako substrátu se bude rozlišovat ještě oxidace před a po mechanických úpravách (viz kapitola 4.1.1). Vzorek tedy např. ponese název Si\_oxpo\_CrAu\_bottom, což tedy znamená křemíkový substrát oxidovaný po mechanických úpravách s chrom-zlatými kontakty pod tenkou vrstvou  $\text{CuO}_x$ .

pracovní frekvence	$f = 2,45 \text{ MHz}$
napětí	$U = 2,9 \text{ kV}$
proud	$I = 1,4 \text{ A}$
DC offset	$U_{DC} = 1,3 \text{ kV}$
tlak argonu	$p_{Ar} = 0,5 \text{ Pa}$
celkový tlak	$p = 0,7 \text{ Pa}$
průtok argonu	$\varphi_{Ar} = 10 \text{ sccm}$
průtok kyslíku	$\varphi_{O_2} = 5 \text{ sccm}$
teplota	$T = 350 \text{ °C}$

Tab. 4.1: Parametry depozice RF naprašování.



Obr. 4.5: Připravené vzorky s kontakty pod (vlevo) a nad (vpravo)  $\text{CuO}_x$  vrstvou.

## 4.2. Měřicí a pozorovací metody

### 4.2.1. Elipsometrie

Spektroskopickou elipsometrií byla zjišťována tloušťka nadeponovaných vrstev, jejich index lomu a extinkční koeficient. Sledovaly se celkem 3 vzorky, konkrétně vzorek senzorické  $\text{CuO}_x$  vrstvy na křemenném skle s kontakty pod homogenní vrstvou (Glass\_Au\_bottom), vzorek stejné vrstvy na zoxidovaném křemíku po mechanické úpravě opět s kontakty pod touto vrstvou (Si\_oxpo\_Au\_bottom) a následně s kontakty nad touto vrstvou (Si\_oxpo\_Au\_top). Z tohoto výběru byly vzorky s kontakty pod senzorickou vrstvou ze stejné depozice a vzorek s kontakty nad senzorickou vrstvou z jiné depozice. Cílem bylo zjistit, zda při depozici dochází k produkci homogenních vrstev v závislosti na druhu použitého substrátu a dané depozici.

### 4.2.2. Metoda van der Pauw

Touto metodou byla měřena rezistivita zkoumaných vrstev. Měření sloužilo zejména jako kontrolní pro měření čtyřbodovou metodou se speciální čtyř-hrotovou sondou čtvercové konfigurace (viz kapitola 4.2.3.1).

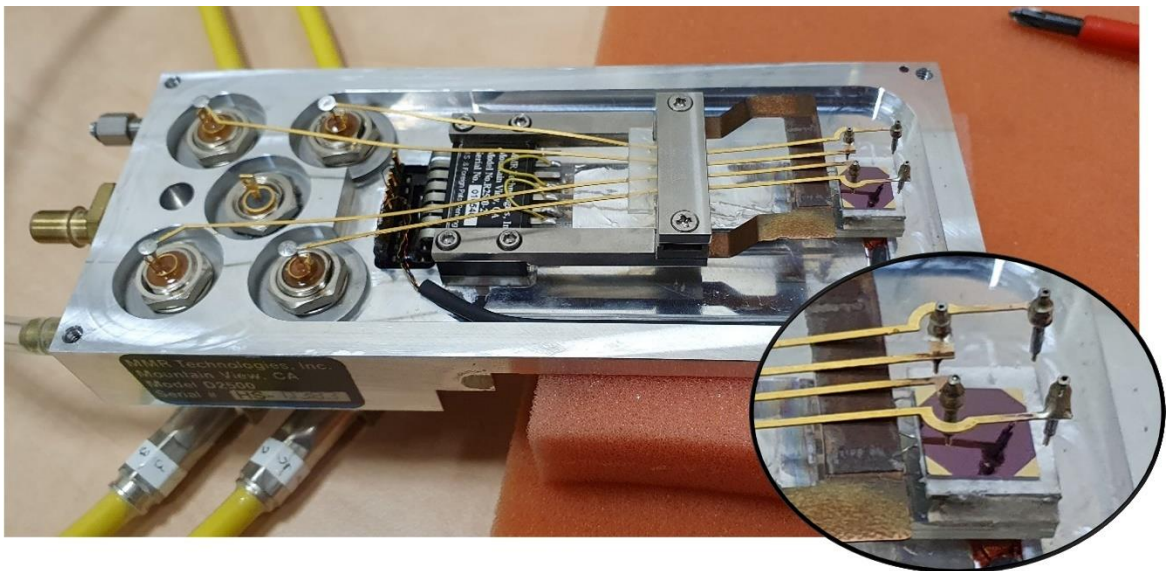
Pro měření rezistivity van der Pauwovou metodou se využívá aparatura pro měření Hallova jevu, která je standardně složena z pěti částí: měřícího ovladače Hallova jevu a van der Pauwovy metody, vakuové komory se sondou ve čtyř-hrotové konfiguraci, elektromagnetu (obvykle 0,5–1,4 T), vodního chlazení elektromagnetu a zdrojů proudu v bipolární konfiguraci. Je možné měřit elektrické vlastnosti touto metodou v závislosti na teplotě. V takovém případě je aparatura rozšířena o další dvě části: teplotní ovladač a vakuovou pumpu. Van der Pauwova metoda pro měření rezistivity využívá pouze prvních dvou výše uvedených částí, tedy měřícího ovladače a vakuové komory se sondou (viz obr. 4.6) [12].

Pro měření je nutno nejprve vložit vzorek do vakuové komory na speciální podložku tak, aby se kontakty (roh) takového vzorku nacházely přesně pod pružinovými hroty čtyřbodové sondy (viz obr. 4.7). Takto připravená měřící konfigurace je následně uzavřena a hroty sondy jsou přitlačeny na kontaktní plošky v rozích měřeného vzorku.

Následně už je možno počítačově nastavit parametry měření a spustit program, který v komunikaci s měřicím ovladačem van der Pauwovy metody obstarává toto měření. Konkrétně zaznamenává hodnoty napětí a proudu v různých směrech dle konfigurace napěťových a proudových svorek na kontaktech vzorku (viz kapitola 2.6). Napsáním jednoduchého programu (např. v Matlabu, viz. kapitola 8. Přílohy) lze následně tyto hodnoty zpracovat, vyřešit nelineární van der Pauwovu rovnici a získat výslednou hodnotu rezistivity měřené tenké vrstvy vzorku.



Obr. 4.6: Měřicí ovladač Hallova jevu a van der Pauwovy metody (vlevo) a vakuová komora se čtyř-hrotovou sondou (vpravo) [12].



Obr. 4.7: Vakuová komora se čtyř-hrotovou sondou a vzorkem Si\_oxpo\_Au\_top.

### **4.2.3. Čtyřbodová metoda**

Čtyřbodovou metodou se měřila rezistivita standardních sensorických vrstev. Byly použity dva druhy sond, tedy speciální čtyřbodová sonda s hroty uspořádanými do čtverce a klasická kolineární čtyřbodová sonda. Měření jednotlivými sondami je popsáno v následujících kapitolách (viz kapitoly 4.2.3.1 a 4.2.3.2).

#### **4.2.3.1. Speciální čtyřbodová sonda**

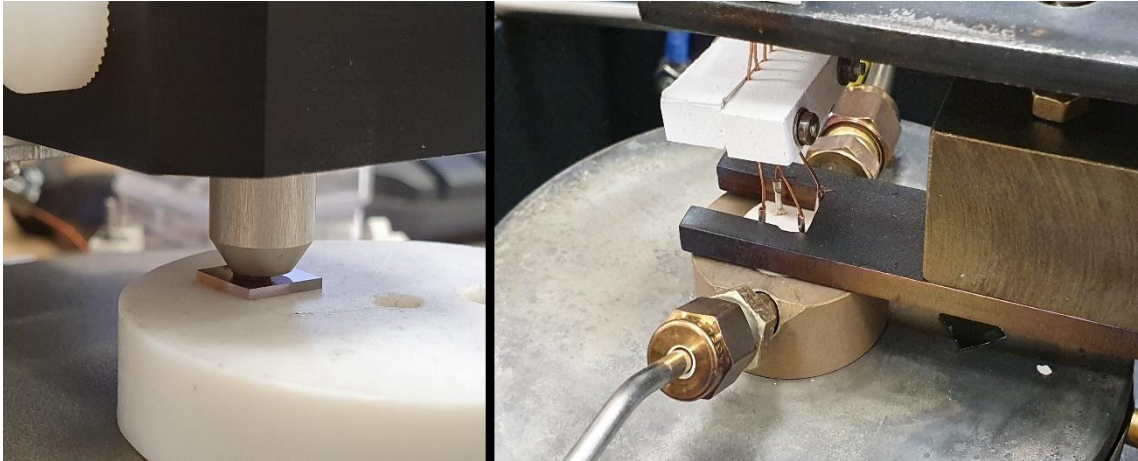
Speciální čtyřbodová sonda byla navržena primárně pro měření sensorických vlastností polovodičových vrstev na bázi oxidových nanočástic. Díky čtvercové konfiguraci hrotů sondy je možno měřit v rozích vzorků, tedy na předem vytvořených kontaktních ploškách vzorků. Tato skutečnost eliminuje možné propíchnutí, otření nanočásticové vrstvy hrotem sondy. V této práci byla speciální čtyřbodová sonda použita pro měření rezistivity různých konfigurací vzorků standardních (spojitých) sensorických vrstev, a tedy nalezení optimální konfigurace vzorku pro měření elektrických, sensorických vlastností těchto vrstev. Optimální konfigurace pro měření standardních sensorických vrstev pak může být použita jako optimální konfigurace pro měření těchto vrstev na bázi směsi oxidových nanočástic.

Metoda s touto speciální sondou je využívána pro měření sensorických vlastností polovodičových vrstev na bázi oxidů kovů zejména pro možnost měření v komůrce o malém objemu s definovanou atmosférou (syntetický vzduch + vodík). Další výhodou oproti van der Pauwově metodě je pak relativně snadná a rychlá výměna vzorku (umístění do komory a přiložení sondy). Aparatura použitá v této práci se skládala z komory pro umístění vzorku, speciální čtyřbodové sondy (viz obr. 4.8), ovladače stejnosměrného proudu pro řízené vytápění komory, velice přesných elektrometrů pro měření nízkých proudů a samozřejmě proudového zdroje.

#### **4.2.3.2. Kolineární čtyřbodová sonda**

Užitím klasické čtyřbodové metody (kolineární uspořádání měřících hrotů čtyřbodové sondy, viz obr. 4.8) se opět měřila rezistivita vzorků standardních oxidových vrstev.

Měřením se získaly, stejně jako v případě měření van der Pauwovou metodou, porovnávací hodnoty rezistivity k ověření správnosti (přesnosti) hodnot získaných čtyřbodovou metodou se speciální sondou. Aparatura pro měření čtyřbodovou metodou s klasickou kolineární sondou se skládala z kolineární sondy, velice přesných elektrometrů pro měření nízkých proudů a proudového zdroje.



Obr. 4.8: Probíhající měření čtyřbodovou metodou s klasickou čtyřbodovou kolineární sondou (vlevo) a speciální sondou s hroty uspořádanými do čtverce (vpravo).

## 5. Výsledky a diskuse

V této části jsou prezentovány naměřené a vypočtené hodnoty z prováděných elektrických měření spolu s výsledky z pozorovacích metod. Nejdříve je prezentována homogenita spojitých senzorických vrstev  $\text{CuO}_x$ . V dalších částech jsou předloženy výsledky z elektrických měření, tedy výsledky pro měření rezistivity vzorků spojitých homogenních vrstev pro různé substráty a konfigurace kontaktů metodou van der Pauw a čtyřbodovou metodou se speciální a kolineární sondou. Z těchto výsledků je nakonec určen vliv typu substrátu a kontaktů na měření elektrických vlastností a je diskutována optimální konfigurace vzorku pro tato měření.

### 5.1. Homogenita deponovaných vrstev

Nejprve byla pomocí spektroskopické elipsometrie zkoumána homogenita spojitých vrstev  $\text{CuO}_x$  z hlediska chemického složení a tloušťky napříč několika vzorky. Cílem bylo ověřit produkci stejných vrstev pro různé depozice a různé substráty. Homogenita vrstev z hlediska chemického složení a tloušťky napříč všemi druhy vzorků je pro nadcházející přesné měření elektrických vlastností velmi důležitá. Všechny uvedené měřené parametry by se tedy ideálně pro všechny vzorky měly shodovat. Je zřejmé, že v reálné situaci tyto parametry zcela shodné nebudou (viz tab. 5.1), a že tedy půjde o zkoumání velikosti odchylek naměřených hodnot pro dané vzorky (viz tab. 5.2).

VZOREK	TLOUŠŤKA [nm]	INDEX LOMU [-]	EXTINKČNÍ KOEFICIENT [-]
Si_oxpo_Au_top	93	3,07	0,6
Si_oxpo_Au_bottom	89	3,09	0,6
Glass_Au_bottom	86	2,92	0,5

Tab. 5.1: Výsledky elipsometrického měření.

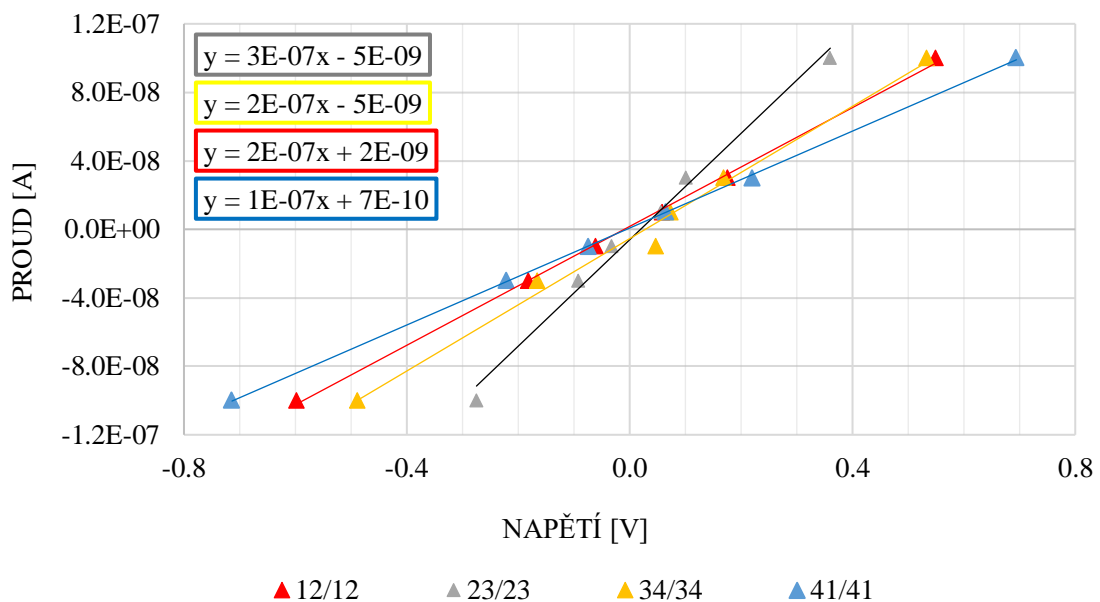
ODCHYLKA	TLOUŠŤKA [%]	INDEX LOMU [%]	EXTINKČNÍ KOEFICIENT [%]
mezi depozicemi	4,30	0,65	0
mezi substráty	3,37	5,50	16,67

Tab. 5.2: Odchyly hodnot parametrů elipsometrických měření mezi vzorky.

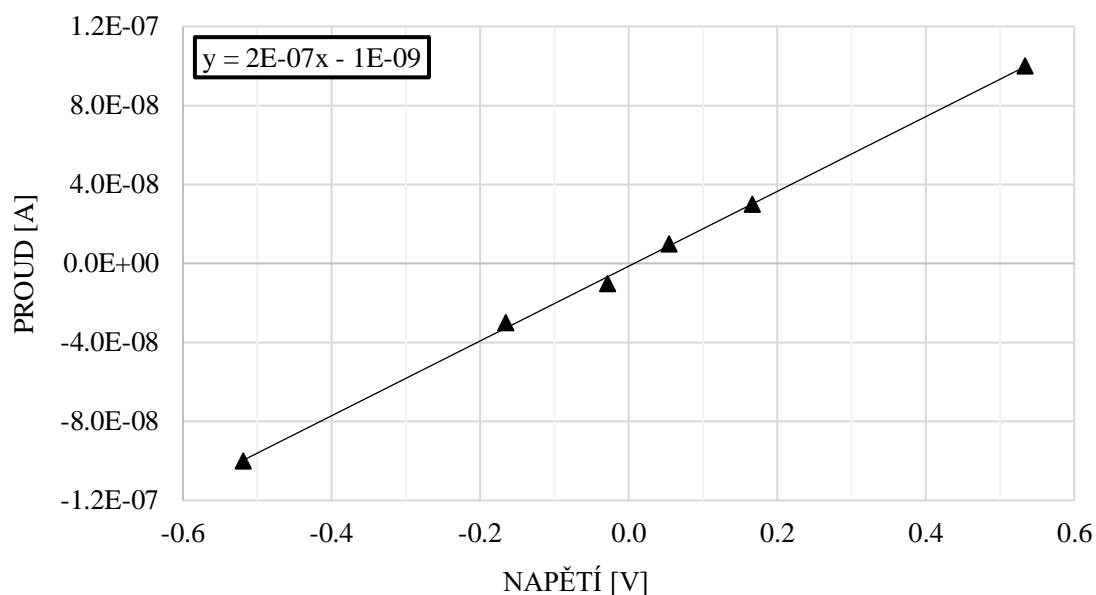
Určité rozdíly v tloušťce vrstev mezi jednotlivými depozicemi jsou, a to tedy v řádech jednotek procent. Ostatní parametry, tj. index lomu a extinkční koeficient, se v tomto případě téměř nebo zcela shodují. Pro vzorky s různým materiálem substrátu (křemíkové sklo × zoxidovaný křemík) se odchylka tloušťky pohybuje v podobných hodnotách jako v případě různé depozice, ale na druhou stranu dochází k mnohem větším rozdílům u indexu lomu a extinkčního koeficientu. Se znalostí těchto odchylek je možné provést plánované měření elektrických vlastností.

## 5.2. Měření rezistivity metodou van der Pauw

Měření rezistivity vzorků spojitých vrstev  $\text{CuO}_x$  van der Pauwovou metodou proběhlo dle kapitoly 2.6 a 4.2.2. Naměřené a vypočtené hodnoty z tohoto měření jsou pro všechny vzorky, které jsou podrobněji popsány v kapitole 4.1.3, k vidění v tabulce 5.4. Před každým měřením byla provedena kontrola linearit V-A charakteristiky, tj. kontrola, zda kontakty vzorků jsou skutečně ohmické. Všechny vzorky tuto podmínku splnily a na grafech 5.1, 5.2 je ukázka takové kontrolní charakteristiky pro vzorek  $\text{Si}_{\text{oxpo\_Au\_top}}$ .



Graf 5.1: Kontrolní voltampérová charakteristika vzorku  $\text{Si}_{\text{oxpo\_Au\_top}}$ ; legenda říká na jakých svorkách (kontaktech) se příslušné hodnoty měřily (např. 12/12 znamená tok proudu mezi svorkami 1, 2 ve směru od 1 k 2 a měření napětí na svorkách 1, 2 ve stejném směru; obecně tedy (proudové svorky)/(napěťové svorky) ve směru zleva doprava).



Graf 5.2: Kontrolní voltampérová charakteristika vzorku Si\_oxpo\_Au\_top z průměrných hodnot každého ze směrů (12/12, 23/23, ...).

Po úspěšné kontrole linearity tedy již proběhlo samotné měření. Následuje ukázka naměřených hodnot pro jeden vzorek, konkrétně opět pro vzorek Si\_oxpo\_Au\_top (viz tab. 5.3), a finálně tedy vypočtené hodnoty rezistivity (respektive plošného odporu) všech měřených vzorků z van der Pauwovy rovnice (viz tab. 5.4).

12/43, 21/34 ( $\in R_h$ )		23/14, 32/41 ( $\in R_v$ )		34/21, 43/12 ( $\in R_h$ )		41/32, 14/23 ( $\in R_v$ )	
I [nA]	U [mV]	I [nA]	U [mV]	I [nA]	U [mV]	I [nA]	U [mV]
10,01	12,95	10,01	7,50	10,01	11,27	10,01	8,50
-10,00	-12,01	-10,00	-6,76	-10,00	-14,28	-10,00	-6,56
30,06	36,75	30,06	22,87	30,06	36,36	30,06	21,58
-30,00	-37,71	-30,00	-20,24	-30,00	-35,89	-30,00	-21,17
100,05	103,34	100,05	77,65	100,05	117,63	100,05	63,12
-99,98	-121,39	-99,98	-60,29	-99,98	-82,48	-99,98	-71,79

Tab. 5.3: Naměřené hodnoty z van der Pauwovy metody pro vzorek Si\_oxpo\_Au\_top; kde např. 21/34 znamená prohození polaritv obou svorek původní konfigurace 12/43 (v daném sloupci jsou hodnoty takovýchto konfigurací záporné).



VZOREK	PLOŠNÝ ODPOR [MΩ]	REZISTIVITA [Ω · cm]
Si_oxpred	0,24	2,44
Si_oxpo	5,59	55,92
Glass	2,11	21,09
Si_oxpred_CrAu_bottom	0,18	1,84
Si_oxpred_Au_bottom	0,14	1,40
Si_oxpo_CrAu_top	4,23	42,30
Si_oxpo_Au_top	4,19	41,93
Si_oxpo_CrAu_bottom	0,43	4,25
Si_oxpo_Au_bottom	2,39	23,90
Glass_CrAu_top	2,62	26,21
Glass_Au_top	3,12	31,19
Glass_CrAu_bottom	1,14	11,36
Glass_Au_bottom	1,40	13,96

Tab. 5.4: Plošný odpor a rezistivita vzorků sensorických vrstev CuO<sub>x</sub> měřené van der Pauwovou metodou.

Získané hodnoty rezistivity se pohybují řádově v jednotkách až desítkách Ω · cm, což odpovídá obecně známým hodnotám pro polovodiče. Je zřejmé, že hodnoty rezistivity se pro vzorky tenkých vrstev na různých substrátech liší. Významně nižší hodnotu rezistivity oproti trendu vykazují vzorky s křemíkovým substrátem oxidovaným před mechanickou úpravou a vzorek Si\_oxpo\_CrAu\_bottom. Důvodem takto rozdílných hodnot právě pro substrát, se kterým bylo mechanicky manipulováno (řezání diamantovým hrotem, broušení na finální velikost) až po vytvoření oxidové vrstvy může být její mechanické poškození, a tedy přímý kontakt tenké vrstvy CuO<sub>x</sub> s čistým křemíkem. Navíc při depozici kontaktů na substrát došlo k naprášení určitého množství materiálu i na neoxidované boční hrany substrátu. Díky tomu mohl proud během měření téct i skrz křemíkový substrát a ovlivnit tak měření. U vzorku Si\_oxpo\_CrAu\_bottom mohlo také dojít k poškození oxidové vrstvy křemíkového substrátu např. na hranách substrátu při manipulaci po oxidaci. V takovém případě by měření mohlo být opět ovlivněno "zkratováním" měřené vrstvy přes křemíkový substrát po naprášení kontaktů. Další možností je, že se jedná o chybnou naměřenou hodnotu např. z důvodu neideálního kontaktu hrotu měřící sondy se vzorkem. Tato možnost však byla vyloučena díky měření čtyřbodovou metodou se speciální sondou (viz následující kapitola 5.3).

### 5.3. Měření speciální čtyřbodovou sondou

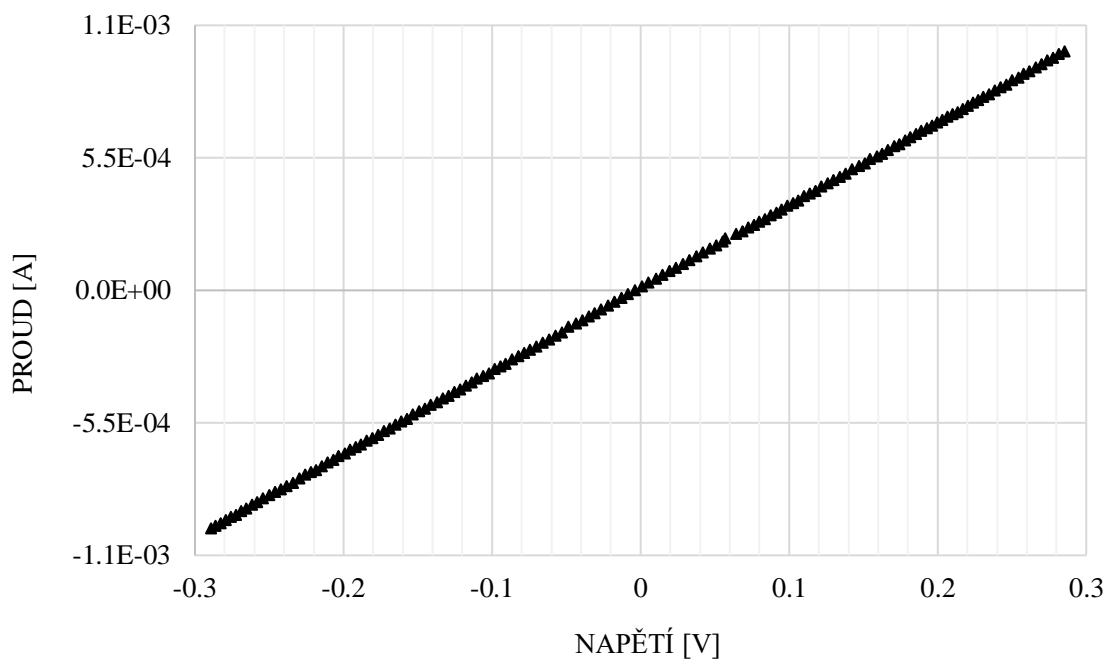
Dalším měřením bylo opětovné měření rezistivity všech vzorků čtyřbodovou metodou se speciální čtyřbodovou sondou s hroty uspořádanými do čtverce (obdobu van der Pauwovy sondy, viz kapitola 4.2.3.1). Jak již bylo zmíněno dříve, cílem této práce je najít optimální konfiguraci vzorku pro přesné měření elektrických vlastností tenkovrstvých materiálů na bázi směsi oxidových nanočástic čtyřbodovou metodou právě s touto speciální sondou. Z důvodu velkého souboru naměřených dat zde nebudou uváděny jednotlivé naměřené hodnoty, ale pouze jejich aritmetické průměry (viz tab. 5.5).

VZOREK	PLOŠNÝ ODPOR [ $M\Omega$ ]	REZISTIVITA [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
Si_oxpred	0,09	0,9
Si_oxpo	3,11	31,1
Glass	2,50	25,0
Si_oxpred_CrAu_bottom	0,01	0,1
Si_oxpred_Au_bottom	0,004	0,04
Si_oxpo_CrAu_top	4,27	42,7
Si_oxpo_Au_top	4,92	49,2
Si_oxpo_CrAu_bottom	0,35	3,5
Si_oxpo_Au_bottom	2,02	20,2
Glass_CrAu_top	2,59	25,9
Glass_Au_top	2,88	28,8
Glass_CrAu_bottom	1,19	11,9
Glass_Au_bottom	1,35	13,5

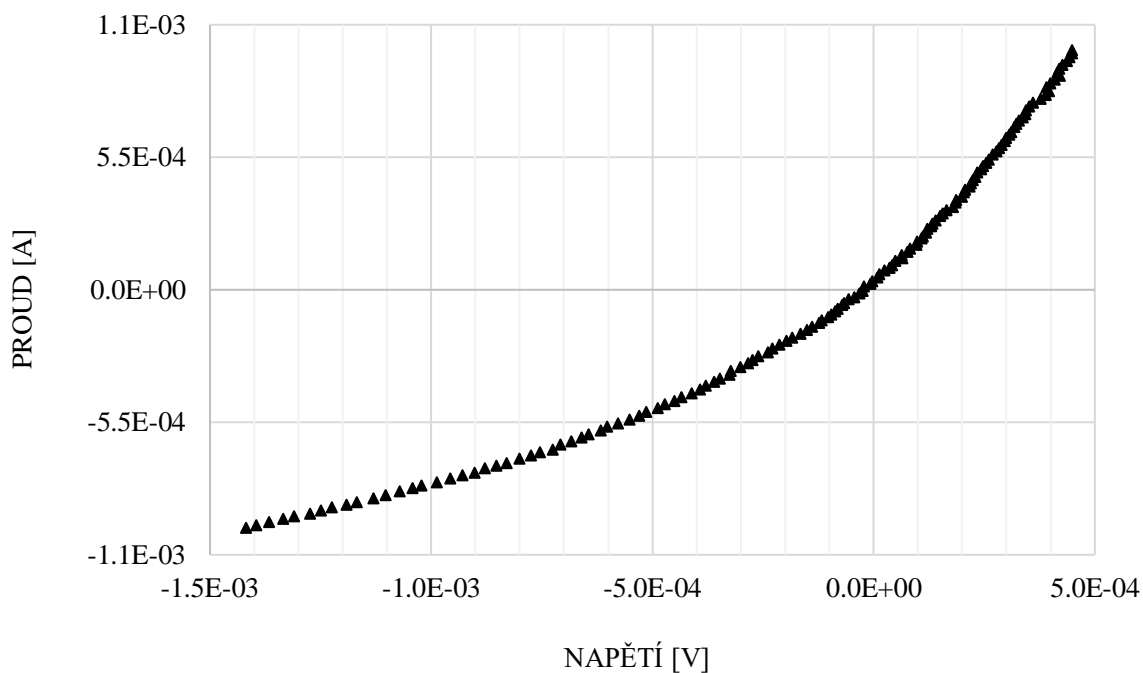
Tab. 5.5: Plošný odpor a rezistivita vzorků senzorických vrstev  $\text{CuO}_x$  měřené čtyřbodovou metodou se speciální sondou.

Při porovnání hodnot rezistivity získaných touto metodou s předchozími hodnotami z van der Pauwovy metody je zřejmé, že hodnoty jsou velmi podobné. Tento výsledek tak potvrzuje vhodnou konstrukci speciální sondy. Hodnoty pro vzorky s křemíkovým substrátem oxidovaným před mechanickou úpravou a vzorek Si\_oxpo\_CrAu\_bottom vykazují stejně jako při předchozím měření abnormální chování. Tento fakt naznačuje skutečnost, že se s největší pravděpodobností nejedná o chybně naměřené hodnoty, ale o vadný vzorek (viz. předchozí kapitola 5.2). Další ověření tohoto tvrzení poskytne voltampérová charakteristika vzorků, u které očekáváme typický lineární tvar. Kontrola linearity byla sice již provedena při měření van der Pauwovou metodou, ale v případě tohoto měření je k dispozici daleko větší soubor naměřených dat a samotné měření bylo provedeno při rozdílných hodnotách proudu. Na grafu 5.3 je zobrazena voltampérová

charakteristika vzorku Glass\_Au\_bottom, pro který se naměřené hodnoty z obou použitých metod shodují. Její lineární tvar je patrný. Oproti tomu na grafu 5.4 je charakteristika pro problémový vzorek Si\_oxpred\_CrAu\_bottom. Je zřejmé, že v tomto případě charakteristika již není lineární.



Graf 5.3: Voltampérová charakteristika vzorku Glass\_Au\_bottom.



Graf 5.4: Voltampérová charakteristika vzorku Si\_oxpred\_CrAu\_bottom.

## 5.4. Měření čtyřbodovou kolineární sondou

Nakonec proběhlo měření rezistivity čtyřbodovou metodou s kolineární sondou dle 2.7 a 4.2.3.2. V tomto případě se tedy měřila rezistivita vzorku ve směru přiložených kolineárních sond a výsledná hodnota závisela na poloze sondy vůči vzorku. Z tohoto důvodu byl nejprve určen obecný vliv polohy sondy na naměřené hodnotě rezistivity při konstantním proudu pro 3 vzorky na různých substrátech (viz. tab. 5.6).

REZISTIVITA [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]		
Glass_Au_top	Si_oxpo_CrAu_top	Si_oxpred
28,30	64,23	33,51
28,57	63,16	33,37
27,71	65,90	34,38
27,79	64,23	34,26
VARIČNÍ KOEFICIENT [%]		
1,46	1,76	1,51

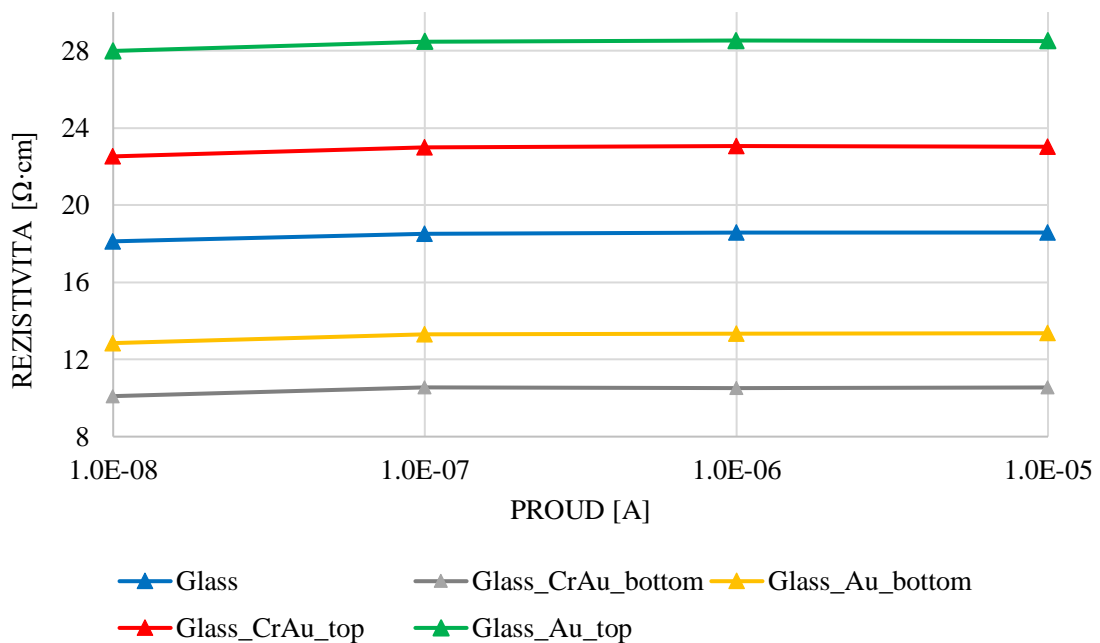
Tab. 5.6: Vliv polohy kolineární sondy na naměřené hodnotě rezistivity pro tři vzorky s různými substráty.

Z předložených hodnot variačních koeficientů (poměru směrodatné odchylky a aritmetického průměru) je možno konstatovat, že vliv polohy sondy vůči měřenému vzorku je relativně malý. Konkrétně pro tvar a velikost vzorků měřených v této práci variační koeficient nepřesáhne 2 %, a tak i pro různá měření s nepatrnými odchylkami polohy sondy jsou naměřené hodnoty vcelku přesné.

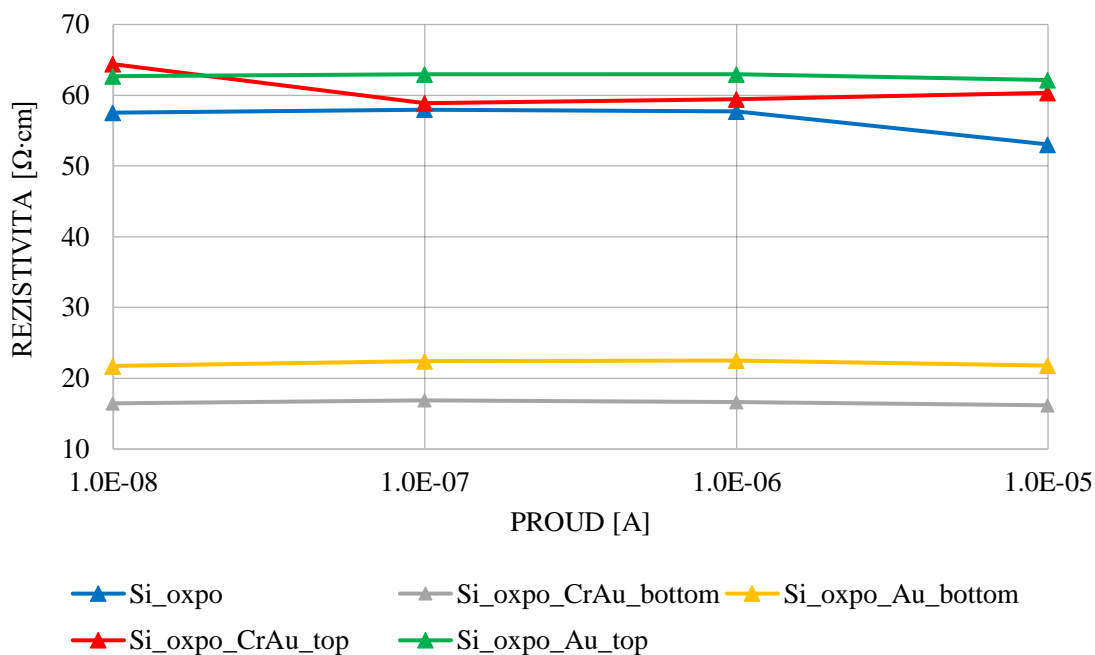
Dále proběhlo již samotné měření rezistivity vzorků. Každý ze vzorků byl měřen v rozsahu proudů od 10 nA do 10  $\mu\text{A}$  pro určení vlivu velikosti proudu na naměřené hodnotě rezistivity. Z důvodu značného množství hodnot zde nebudou uváděny všechny naměřené hodnoty rezistivity v uvedeném rozsahu proudů, ale pouze variační koeficient získaný z těchto hodnot a průměrná hodnota (viz. tab. 5.7). Na grafech 5.5–5.7 jsou pak zobrazeny závislosti rezistivity na velikosti proudu pro jednotlivé vzorky.

VZOREK	PLOŠNÝ ODPOR [MΩ]	REZISTIVITA [Ω · cm]	VARIAČNÍ KOEFIČIENT [%]
Si_oxpred	3,3	33	3,68
Si_oxpo	5,7	57	4,16
Glass	1,84	18,4	1,18
Si_oxpred_CrAu_bottom	1,23	12,3	1,74
Si_oxpred_Au_bottom	1,18	11,8	2,10
Si_oxpo_CrAu_top	6,2	62	4,09
Si_oxpo_Au_top	6,2	62	0,61
Si_oxpo_CrAu_bottom	1,57	15,7	1,77
Si_oxpo_Au_bottom	2,11	21,1	1,81
Glass_CrAu_top	2,21	22,1	1,12
Glass_Au_top	2,73	27,3	0,91
Glass_CrAu_bottom	1,04	10,4	2,12
Glass_Au_bottom	1,32	13,2	1,86

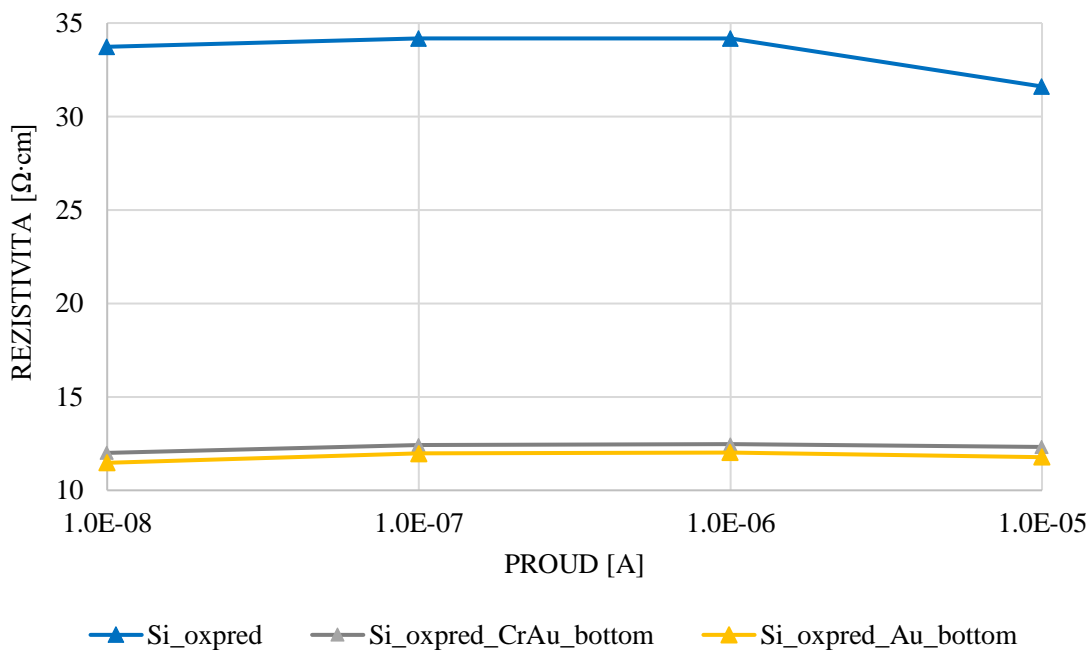
Tab. 5.7: Plošný odpor a rezistivita vzorků měřené čtyřbodovou kolineární sondou.



Graf 5.5: Závislost naměřených hodnot rezistivity čtyřbodovou kolineární sondou na velikosti proudu u vzorků se skleněnými substráty.



Graf 5.6: Závislost naměřených hodnot rezistivity čtyřbodovou kolineární sondou na velikosti proudu u vzorků s křemíkovými substráty oxidovanými po mechanické úpravě.



Graf 5.7: Závislost naměřených hodnot rezistivity čtyřbodovou kolineární sondou na velikosti proudu u vzorků s křemíkovými substráty oxidovanými před mechanickou úpravou.

Ze zobrazených závislostí naměřených hodnot rezistivity na velikosti proudu a variačních koeficientů uvedených v tabulce 5.7, které se pro většinu vzorků pohybují v rozmezí 1–2 % s výjimkami dosahujícími ~ 4 %, je vidět relativně dobrá přesnost měření. Samotné naměřené hodnoty vykazují podobný trend jako u předchozích měření. Výjimku tvoří hodnoty pro dříve problematické vzorky, které se v tomto případě jeví reálně. To by naznačovalo, že na vině budou u těchto vzorků právě jejich kontakty, nebo poškozená oxidová vrstva křemíkových substrátů po okraji vzorku.

## 5.5. Optimální konfigurace vzorku

Pro stanovení optimální konfigurace vzorku pro přesné měření elektrických vlastností tenkovrstvých materiálů na bázi směsi oxidových nanočástic je třeba detailně rozebrat vliv materiálu substrátu, způsob zpracování substrátu, pozice kontaktů a materiálu kontaktů. V tabulce 5.8 jsou uvedeny naměřené hodnoty rezistivity pro jednotlivé měřicí metody, na které bude v průběhu této kapitoly odkazováno.

VZOREK	REZISTIVITA [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]		
	VAN DER PAUW	SPECIÁLNÍ ČTYŘBODOVÁ SONDA	KOLINEÁRNÍ ČTYŘBODOVÁ SONDA
Si_oxpred	2,44	0,9	33
Si_oxpo	55,92	31,1	57
Glass	21,09	25,0	18,4
Si_oxpred_CrAu_bottom	1,84	0,1	12,3
Si_oxpred_Au_bottom	1,40	0,04	11,8
Si_oxpo_CrAu_top	42,30	42,7	62
Si_oxpo_Au_top	41,93	49,2	62
Si_oxpo_CrAu_bottom	4,25	3,5	15,7
Si_oxpo_Au_bottom	23,90	20,2	21,1
Glass_CrAu_top	26,21	25,9	22,1
Glass_Au_top	31,19	28,8	27,3
Glass_CrAu_bottom	11,36	11,9	10,4
Glass_Au_bottom	13,96	13,5	13,2

Tab. 5.8: Naměřené hodnoty rezistivity vzorků jednotlivými metodami.

Z výše uvedených hodnot je zřejmé, že materiál substrátu (křemenné sklo  $\times$  zoxidovaný křemík) má určitý vliv na výsledné elektrické vlastnosti vzorku. Tuto skutečnost již naznačovaly výsledky kontroly homogenity deponovaných vrstev  $\text{CuO}_x$

v závislosti na materiálu substrátu získané elipsometrií v kapitole 5.1. Křemíkový substrát oxidovaný před mechanickými úpravami se jeví jako nejhorší varianta hlavně z důvodu pokrytí nezoxidovaných hran substrátů vodivým materiálem kontaktů, což může vést ke "zkratování" měřené vrstvy přes křemíkový substrát. Tuto skutečnost dobře reprodukuje i naměřené hodnoty pro tento substrát uvedené v tabulce 5.8 a variační koeficienty těchto hodnot napříč měřícími metodami uvedené v tabulce 5.9. V případě substrátu z křemíku oxidovaném až po jeho mechanických úpravách jsou výsledné hodnoty rezistivity mnohem stabilnější napříč měřícími metodami. U takto připraveného substrátu jsou i hrany substrátu pokryty oxidovou (nevodivou) vrstvou a naprašení vodivého materiálu kontaktů na hrany tak neovlivňuje měření. V případě mechanického poškození oxidové vrstvy (např. na hranách substrátu při manipulaci se vzorkem) však může vést také ke "zkratování" měřené vrstvy přes křemíkový substrát obdobně jako v případě substrátu, který byl oxidován před mechanickými úpravami. K tomuto jevu mohlo dojít např. u vzorku Si\_oxpo\_CrAu\_bottom, kde při pohledu na tabulku 5.8 je patrná podobnost hodnot při měření sondami se čtvercovou konfigurací hrotů (van der Pauw a speciální čtyřbodová sonda), tj. měření na rohových kontaktech, a při měření kolineární sondou, tedy měření uprostřed vzorku, je hodnota značně odlišná. Zcela nejstabilnější naměřené hodnoty vzorků jsou pak výsledkem použití skleněných substrátů, u kterých nemůže dojít k žádnému z výše uvedených problémů.

Vliv materiálu a pozice kontaktů je opět patrný z naměřených hodnot uvedených v tabulce 5.8. Zkoumání vlivů těchto parametrů je provedeno na vzorcích se skleněným substrátem kvůli možným výše uvedeným problémům s křemíkovými substráty. Rozdílný materiál kontaktů (zlato × chrom + zlato) nepůsobí žádný problém pro měření elektrických vlastností. Způsobuje ovšem patrný rozdíl v naměřených hodnotách: mezi naměřenými hodnotami rezistivity pro vzorky Glass\_Au\_bottom a Glass\_CrAu\_bottom je 13,3% rozdíl a mezi vzorky Glass\_Au\_top a Glass\_CrAu\_top je tento rozdíl roven 11,5 %. Pozice kontaktů (nad × pod tenkovrstvým materiálem) rovněž nepůsobí problém z hlediska kvalitativního měření rezistivity. Přináší pouze další rozdíl naměřených hodnot rezistivity pro různé konfigurace kontaktů. Z hlediska kontaktů je tedy pro přesné měření elektrických vlastností důležité držet se jedné konfigurace a stejného materiálu pro všechny vzorky.



Optimální konfigurace vzorku pro přesné měření elektrických vlastností tenkovrstvých materiálů na bázi směsi oxidových nanočástic je tedy taková, kde:

- **substrátem** je ideálně křemenné sklo nebo po eliminaci možného mechanického poškození oxidové vrstvy na okraji substrátu i křemík oxidovaný po mechanických úpravách
- **materiálem kontaktů** je jakýkoli dobře vodivý materiál s dobrou přilnavostí, který tvoří ohmický kontakt a vydrží dlouhodobé vystavení vysokým teplotám (~ 350 °C, viz princip sensorických polovodičových vrstev na bázi oxidů kovů v kapitole 2.2.1)
- **kontakty** jsou naneseny libovolně nad nebo pod měřený tenkovrstvý materiál (pro vrstvu na bázi nanočástic je zřejmou volbou pozice kontaktů pod touto vrstvou)

Konkrétně pro v této práci zkoumaný soubor vzorků by se z analýzy naměřených hodnot jako nejlepší konfigurace jevila ta pro vzorky se skleněnými substráty a kontakty pod měřeným tenkovrstvým materiálem (tedy vzorky Glass\_Au\_bottom a Glass\_CrAu\_bottom, viz tabulka 5.8). Variační koeficient pro tyto vzorky napříč měřícími metodami dosahuje 2,8 a 6,6 % (viz tabulka 5.9).

VZOREK	VARIAČNÍ KOEFICIENT [%]
Si_oxpred	149,2
Si_oxpo	30,3
Glass	15,3
Si_oxpred_CrAu_bottom	139,0
Si_oxpred_Au_bottom	145,8
Si_oxpo_CrAu_top	22,4
Si_oxpo_Au_top	19,7
Si_oxpo_CrAu_bottom	87,6
Si_oxpo_Au_bottom	8,9
Glass_CrAu_top	9,2
Glass_Au_top	6,7
Glass_CrAu_bottom	6,6
Glass_Au_bottom	2,8

Tab. 5.9: Variační koeficienty pro rezistivitu vzorků napříč měřícími metodami.

## 6. Závěr

Prvním cílem bakalářské práce bylo seznámit se s teorií a fyzikálním principem polovodičových sensorických vrstev pro detekci vodíku, principy jejich elektrických měření (zejména čtyřbodovou metodou) a principem přípravy tenkovrstvých materiálů pomocí radiofrekvenčního zdroje a zdroje nanočástic. Hlavním cílem bylo pak prozkoumat vliv typu substrátu a kontaktů na přesnost měření elektrické vodivosti čtyřbodovou metodou se speciální čtvercovou konfigurací hrotů sondy. Vyhodnotit a diskutovat získané výsledky a vybrat optimální konfiguraci vzorku pro přesné měření tenkovrstvých materiálů na bázi směsi oxidových nanočástic.

Senzorické vrstvy, elektrické měření a depoziční metody jsou teoreticky popsány v první části této práce, konkrétně ve druhé kapitole, kde jsou nejprve obecně popsány plynové senzory, podrobněji pak konkrétně konduktometrické polovodičové vrstvy na bázi oxidů kovů a jejich princip. Dále jsou zde položeny teoretické základy depozičních metod (radiofrekvenční naprašování, zdroj nanočástic) spolu s použitými měřicími a pozorovacími metodami (elipsometrie, metoda van der Pauw a čtyřbodová metoda). V kapitole čtyři je popsána příprava několika vzorků s různým materiálem substrátu, kontaktů a pozicí kontaktů. Je zde také konkrétně popsána depozice sensorických tenkých vrstev ( $\text{CuO}_x$ ) spolu s průběhem měření a použitými aparaturami.

Kapitola pět přináší shrnutí naměřených a vypočítaných výsledků spolu s jejich diskusí. Jak je konkrétněji v této kapitole popsáno, byl zjištěn negativní vliv křemíkového substrátu oxidovaného před mechanickými úpravami na měření elektrických vlastností. Důvodem je pokrytí nezoxidovaných hran tohoto substrátu vodivým materiálem kontaktů, což může vést ke "zkratování" měřené vrstvy přes křemíkový substrát. Jako ideální substrát pro elektrická měření se jeví křemenné sklo nebo po eliminaci možného poškození izolační oxidové vrstvy na hranách substrátu a následného vodivého spojení mezi materiálem kontaktu a křemíkovým substrátem pod oxidovou vrstvou (podrobněji viz kapitola 5.2) i křemík oxidovaný po mechanických úpravách. Dále bylo zjištěno, že různý materiál (zlato, chrom + zlato) a pozice (nad, pod sensorickou tenkou vrstvou) kontaktů reálně nepřinášejí žádný problém pro přesné měření elektrických vlastností tenkých sensorických vrstev. Konfigurace a materiál kontaktů pouze přímo ovlivňují velikost naměřené hodnoty rezistivity (respektive vodivosti), a proto by se pro všechny vzorky měla vždy použít stejná konfigurace i materiál kontaktů.

Hlavním poznatkem této práce je tedy ověření možnosti přesného měření elektrických vlastností čtyřbodovou metodou se speciální sondou a výběr optimální konfigurace vzorku pro toto měření. Při konkrétním výběru nejlepší konfigurace vzorku analýzou naměřených a vypočtených hodnot pro soubor vzorků zkoumaných v této práci se jako nejlepší jeví vzorky se skleněnými substráty a kontakty pod měřeným tenkovrstvým materiálem. Variační koeficient pro tyto vzorky napříč měřícími metodami dosahuje pouhých 2,8 a 6,6 %. Nejlepších hodnot variačního koeficientu napříč měřícími metodami v případě použití křemíkového substrátu pak dosahuje vzorek s tímto substrátem oxidovaným po mechanické úpravě a zlatými kontakty pod měřenou senzorickou vrstvou. Vzorek s touto konfigurací dosahuje velikosti variačního koeficientu 8,9 %.

## 7. Použitá literatura

- [1] J. VOJÍK: Senzorické vlastnosti modifikovaných vrstev oxidu wolframu, (diplomová práce), MFF UK, Praha, 2017
- [2] S. PANICHPHANT: Semiconductor Metal Oxides as Hydrogen Gas Sensors, *Procedia Engineering*, Volume 87, Pages 795-802, 2014, ISSN 1877-7058
- [3] M. ŠEDIVÝ: Polovodičové senzory plynů pro detekci organických plynů a par, (bakalářská práce), Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT, Brno, 2015
- [4] M. FIALOVÁ: Příprava a charakterizace nanostrukturních oxidových vrstev, (diplomová práce), Fakulta aplikovaných věd, ZČU, Plzeň, 2016
- [5] B. N. CHAPMAN: *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, New York: Wiley, Pages 139-146, 1980, ISBN 978-0471078289
- [6] Magnetron sputtering: Overview [online], *Angstrom Engineering*, [cit. 14.6.2021] Dostupné z: <https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/>
- [7] S. A. KOCH: Functionality and dynamics of deposited metal nanoclusters (PhD thesis), s.n., University of Groningen, 2005, ISBN 9036722896
- [8] J. KUCHARČÍK: Příprava a optické vlastnosti tenkých vrstev a vrstevnatých struktur pomocí plazmochemické depozice, (diplomová práce), Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT, Brno, 2014
- [9] J. ŠIK: Studium optických funkcí polovodičů pomocí spektroskopické elipsometrie, (habilitační práce), Přírodovědecká fakulta, MUNI, Brno, 2012
- [10] The Hall Effect [online], Physical Measurement Laboratory, National Institute of Standards and Technology, June 2, 2021, [cit. 16.6.2021] Dostupné z: <https://www.nist.gov/pml/nanoscale-device-characterization-division/popular-links/hall-effect/hall-effect>
- [11] Sheet Resistance: A Guide to Theory [online], Ossila, [cit. 16.6.2021] Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory>
- [12] Hall Measurement Systems [online], MMR Technologies, [cit. 1.7.2021] Dostupné z: <https://www.equipx.net/uploads/MMR%20Technologies/MMRtechnologiesHallProductBrochure.pdf>

## 8. Přílohy

### 8.1. Program pro vyřešení van der Pauwovy rovnice

#### Naměřené hodnoty

```
%ilustrováno na hodnotách pro vzorek Si_oxpo

%pro I = 1E-8 A
R1243p1 = +1.1333E-02/+1.0004E-08;
R1243n1 = -1.0450E-02/-9.9960E-09;
R2341p1 = +1.4400E-02/+1.0005E-08;
R2341n1 = -1.3790E-02/-9.9960E-09;
R3421p1 = +8.9920E-03/+1.0005E-08;
R3421n1 = -1.2773E-02/-9.9960E-09;
R4132p1 = +1.5545E-02/+1.0004E-08;
R4132n1 = -1.3679E-02/-9.9960E-09;

%pro I = 3E-8 A
R1243p2 = +3.2370E-02/+3.0060E-08;
R1243n2 = -3.2090E-02/-2.9990E-08;
R2341p2 = +4.2850E-02/+3.0060E-08;
R2341n2 = -4.0800E-02/-2.9990E-08;
R3421p2 = +3.1070E-02/+3.0060E-08;
R3421n2 = -3.4400E-02/-2.9990E-08;
R4132p2 = +4.3350E-02/+3.0050E-08;
R4132n2 = -4.3140E-02/-2.9990E-08;

%pro I = 1E-7 A
R1243p3 = +1.0115E-01/+1.0004E-07;
R1243n3 = -1.0505E-01/-9.9960E-08;
R2341p3 = +1.3854E-01/+1.0005E-07;
R2341n3 = -1.2872E-01/-9.9960E-08;
R3421p3 = +1.0903E-01/+1.0005E-07;
R3421n3 = -1.0790E-01/-9.9950E-08;
R4132p3 = +1.3343E-01/+1.0005E-07;
R4132n3 = -1.4684E-01/-9.9960E-08;

%směry
Rv1 = (R1243p1+R1243n1+R3421p1+R3421n1)/4; %vertikální odpor
Rh1 = (R2341p1+R2341n1+R4132p1+R4132n1)/4; %horizontální odpor

Rv2 = (R1243p2+R1243n2+R3421p2+R3421n2)/4;
Rh2 = (R2341p2+R2341n2+R4132p2+R4132n2)/4;

Rv3 = (R1243p3+R1243n3+R3421p3+R3421n3)/4;
Rh3 = (R2341p3+R2341n3+R4132p3+R4132n3)/4;
```

#### van der Pauw

```
R01 = pi/log(2) * (Rv1+Rh1)/2; %počáteční hodnota
R02 = pi/log(2) * (Rv2+Rh2)/2;
R03 = pi/log(2) * (Rv3+Rh3)/2;
```

```

vdp1 = @(R1) exp(-pi*Rv1/R1)+exp(-pi*Rh1/R1)-1;
vdp2 = @(R2) exp(-pi*Rv2/R2)+exp(-pi*Rh2/R2)-1;
vdp3 = @(R3) exp(-pi*Rv3/R3)+exp(-pi*Rh3/R3)-1;

% R1 = fzero(vdp1, R01);
% R2 = fzero(vdp2, R02);
% R3 = fzero(vdp3, R03);

R = (fzero(vdp1, R01)+fzero(vdp2, R02)+fzero(vdp3, R03))/3; %odpor

```

## Rezistivita (ohm\*cm)

```

d = 1E-5; %tloušťka 0.1 um

% ro1 = fzero(vdp1, R01)*d;
% ro2 = fzero(vdp2, R02)*d;
% ro3 = fzero(vdp3, R03)*d;

ro = (fzero(vdp1, R01)*d+fzero(vdp2, R02)*d+fzero(vdp3,
R03)*d)/3; %finální rezistivita

```