



Diplomová práce

**Příprava a charakterizace tenkých vrstev
transparentních vodivých oxidů pomocí
magnetronového naprašování**

Bc. Jan Koloros

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

Plzeň, 2023

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan KOLOROS**
Osobní číslo: **A21N0082P**
Studijní program: **N0533A110046 Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Příprava a charakterizace tenkých vrstev transparentních vodivých oxidů pomocí magnetronového naprašování**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

- 1) Prozkoumat současný stav problematiky v oblasti transparentních vodivých oxidů (TCO) s ohledem na metody přípravy a optoelektronické vlastnosti.
- 2) Podílet se na přípravě tenkých vrstev TCO v laboratořích katedry fyziky.
- 3) Navrhnout různé geometrie naprášené vrstvy a prozkoumat její vliv na měření elektrických vlastností připravených TCO vrstev pomocí Hallovy sondy.
- 4) Nalézt korelace mezi procesními parametry přípravy TCO vrstev a jejich elektrickými a optickými vlastnostmi.

Rozsah diplomové práce: **50-80**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

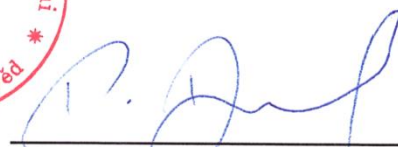
Seznam doporučené literatury:
Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

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

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2023**



Doc. Ing. Miloš Železný, Ph.D.
děkan



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

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že diplomovou práci, kterou předkládám k obhajobě, jsem vypracoval samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a zdrojů, jejichž úplný seznam je její součástí v závěru práce.

V Plzni dne 26.5.2023

.....

Bc. Jan Koloros

Poděkování

Velice rád bych zde vyjádřil své poděkování panu Ing. Jiřímu Rezkovi, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce, zejména za vysvětlení postupu deponování tenkovrstvých oxidových vrstev a doporučení vhodných odborných článků a postupů k vypracování mé diplomové práci. Dále bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. Tomášovi Kozákovi, Ph.D. za konzultaci odborných článků a pomoc při měření pomocí van der Pauwovy metody. Mé poděkování patří také panu Ing. Michalovi Kaufmanovi za vysvětlení ovládání přístrojů k měření tloušťky a optické transparentnosti transparentních vodivých oxidů (dektak, spektrofotometr). Za pomoc při rentgenové difrakční analýze (XRD) transparentních vodivých oxidů mědi bych chtěl poděkovat panu Ing. Radomíru Čerstvému, Ph.D. Panu RNDr. Stanislavovi Haviarovi, Ph.D. bych rád poděkoval za pomoc při broušení vzorků do čtvercových rozměrů. Poslední velké poděkování patří mé rodině a mé přítelkyni za podporu při mém studiu i mimo něj.

Anotace

Hlavním tématem této diplomové práce je depozice transparentních vodivých oxidů mědi pomocí magnetronového naprašování a měření jejich elektrických a transparentních vlastností, jako je elektrická rezistivita, koncentrace, pohyblivost volných nosičů náboje a optická transparentnost připravovaných tenkých vrstev. Jednotlivé připravované tenké vrstvy se liší svými depozičními podmínkami, jako stěžejní se uvažuje vliv změny průtoku reaktivního plynu (kyslíku a dusíku). V závislosti na množství průtoku kyslíku při depozici dochází ke změnám optické transparentnosti a elektrické rezistivity připravovaných transparentních vodivých oxidových vrstev. Kyslík je zde dodáván za účelem vytvoření tenké transparentní vodivé vrstvy s p-typovou vodivostí. V případě změny průtoku dusíku, za konstantního množství kyslíku v depozicích, se také mění elektrické a transparentní vlastnosti transparentních vodivých oxidů. Jako další byly v praktické části práce vybrány depoziční parametry, které poskytují ideální kompromis mezi optickou transparentností a elektrickou rezistivitou, aplikovány na čtyři vybrané geometrie za účelem zkoumání přesnějších výsledků měření koncentrace a pohyblivosti volných nosičů náboje s použitím van der Pauwovy metody.

Klíčová slova: TCO, Transparentní vodivé oxidy, CuO, CuON, oxidy mědi, reaktivní magnetronové naprašování, HiPIMS, van der Pauwova metoda, Hallův jev

Abstract

The main topic of this diploma thesis is the deposition of transparent conductive copper oxides using reactive magnetron sputtering and the measurement of their electrical and transparent properties, such as electrical resistivity, concentration and mobility of free charge carriers and optical transparency of the prepared thin layers. The individual prepared thin layers differ in their deposition conditions, the influence of the change in the flow of reactive gas (oxygen and nitrogen) is considered as a key influence. Depending on the amount of oxygen flow during deposition, there are changes in the optical transparency and electrical resistivity of the prepared transparent conductive oxide layers. Oxygen is supplied here in order to create a thin transparent conductive layer of p-type. In the case of a change in the nitrogen flow, with a constant amount of oxygen in the deposits, the electrical and transparent properties of the transparent conductive oxides also change. Next, in the practical part of the work, deposition parameters that provide an ideal compromise between optical transparency and electrical resistivity were selected and applied to four selected geometries in order to investigate more accurate results of concentration and mobility measurements of free charge carriers using the van der Pauw method.

Key words: TCO, Transparent conductive oxides, CuO, CuON, copper oxide, reactive magnetron sputtering, HiPIMS, van der Pauw method, Hall effect.

Obsah

1. Úvod	- 9 -
2. Současný stav problematiky.....	- 11 -
2.1. Transparentní vodivé oxidy (TCO).....	- 11 -
2.2. TCO s děrovou vodivostí, zejména TCO na bázi Cu ₂ O	- 12 -
2.3. Příprava transparentních vodivých oxidů na bázi Cu ₂ O	- 14 -
2.3.1. Magnetronové naprašování	- 15 -
2.3.2. Reaktivní magnetronové naprašování	- 16 -
2.3.3. DC napařování (katodové)	- 17 -
2.3.4. Radiofrekvenční naprašování	- 17 -
2.3.6. Metoda sol-gel	- 18 -
2.3.7. Metoda PECVD	- 20 -
2.4. Optoelektrické vlastnosti TCO.....	- 20 -
2.5. Hallův jev.....	- 22 -
3. Cíle diplomové práce.....	- 25 -
4. Příprava vzorků a postup měření	- 26 -
4.1. Podmínky depozice	- 26 -
4.2. Způsoby přípravy požadovaných geometrií	- 28 -
4.3. Měření tloušťky vrstev	- 30 -
4.4. Spektrofotometr Agilent Cary 7000	- 31 -
4.5. Čtyřbodová metoda	- 32 -
4.6. Měření pomocí van der Pauwovy metody	- 33 -
4.7. Metoda GIXRD.....	- 34 -
5. Výsledky měření	- 35 -
5.1. Depoziční parametry	- 35 -
5.2. Výbojové charakteristiky pulzního magnetronového naprašování	- 36 -
5.3. Závislost optické propustnosti a rezistivity na množství kyslíku a dusíku.....	- 38 -
5.4. Porovnání rezistivity a optické transparentnosti jednotlivých vrstev pomocí metody Haacke FOM	- 42 -
5.5. Vývoj depoziční rychlosti při změně množství kyslíku a dusíku	- 45 -

5.6. GIXRD spektra vzorků při změnách množství dusíku	- 48 -
5.7. Porovnání geometrie stejných depozic a porovnání vrstev s nulovým a maximálním průtokem dusíku	- 52 -
5.7.1. Výsledky měření elektrické rezistivity	- 53 -
5.7.2. Výsledky měření pohyblivosti volných nosičů náboje.....	- 56 -
5.7.3. Výsledky měření koncentrace volných nosičů náboje	- 58 -
6. Závěr.....	- 62 -
7. Použitá literatura.....	- 64 -

1. Úvod

Transparentní vodivé oxidy v současné době představují skupinu materiálů, která nalézají široké uplatnění v řadě technických aplikací, zejména v podobě elektrooptických součástí. Moderním trendem je snaha snížit náklady na množství dodávané energie nebo naopak zvýšit účinnost přístrojů či aplikací, které získávají elektrickou nebo jinou formu energie.

Možná jedním z nejvíce diskutovaných témat je využití transparentních vodivých oxidů v solárních článcích, což by umožnilo získávání energie ekologicky méně náročnou cestou, než je tomu v případě využití jiných energetických zdrojů a přispělo by tak ke zlepšení klimatu. Transparentní vodivé oxidy poskytují cestu, jak zvýšit účinnost těchto článků a celý proces zefektivnit.

Dalším, ale určitě ne posledním využitím TCO, je možnost výroby vodíku. Tento proces je založen na rozkladu vody při dopadu slunečních paprsků a materiál, který má nanosenou tenkou transparentní vrstvu na svém povrchu, může být využit jako spouštěč nebo katalyzátor.

Transparentní vodivé oxidy jsou také součástí řady přístrojů, které jsou běžně využívány v každodenním životě. Můžeme se s nimi setkat na dotykových obrazovkách, displejích s tekutými krystaly nebo například na organických LED diodách. V odborných kruzích je jako jeden z nejvíce využívaných a známých materiálů používána transparentní vodivá vrstva připravená z oxidu cínitého dopovaného indiem (ITO). Nevýhoda ITO spočívá ve vysokých nákladech, jelikož indium používané při dopování je málo se vyskytující prvkem na Zemi, a proto existuje snaha najít lepší alternativy k oxidům ITO.

Tato diplomová práce je zaměřena na depozici a měření elektrických vlastností transparentních vodivých oxidů. Zkoumání probíhá na vzorcích CuO a CuON, které byly připraveny pomocí reaktivního magnetronového naprašování.

Transparentní vodivé oxidy mají stále rostoucí význam v moderní technologii, zejména v oblasti elektroniky a fotovoltaických aplikací. Proto je velmi důležité

zkoumat a vyvíjet nové materiály s vylepšenými vlastnostmi a nižšími náklady na výrobu. Polovodiče oxidů n–typu dosahují daleko větší mobility volných nosičů náboje, než je tomu u polovodivých oxidů p–typu. Proto polovodičové součástky n–typu jsou daleko výkonnější. Aplikace, které využívají spojení polovodičů n–typu a p–typu, což jsou například solární články, mají velký potenciál spočívající ve zvýšení účinnosti, právě díky zlepšení výkonnosti polovodičů p–typu. [1]

V této práci se zaměřujeme na zkoumání vlastností oxidů mědi. Tyto oxidy jsou velmi slibným kandidátem pro výrobu elektricky výkonných součástek p–typových polovodičů. Vývoj v této oblasti přispívá ke snížení spotřeby energie u tranzistorů CMOS a zvyšuje účinnost solárních článků. Cílem je zlepšit měření jejich elektrické vodivosti a ověřit jejich použitelnost v praxi. Výsledky této práce by mohly přispět k rozvoji moderní technologie a zlepšení našeho každodenního života. [1]

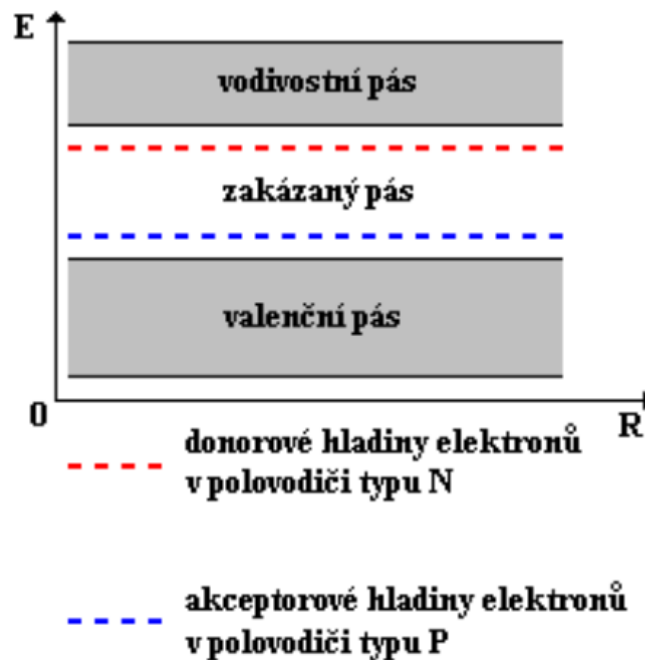
2. Současný stav problematiky

V této části diplomové práce budou představeny způsoby depozice TCO, které byly využity při přípravě zkoumaných tenkých deponovaných vrstev. Dále jsou zde vysvětleny optické a elektrické vlastnosti tenkých transparentních vodivých vrstev a měření těchto vlastností na spektrofotometru, Hallovo sondě a s použitím čtyřbodové metody. Také jsou v této kapitole porovnány různé druhy TCO, hlavní důraz je zde kladen zejména na transparentní vodivé oxidy připravené z mědi.

2.1. Transparentní vodivé oxidy (TCO)

Existuje velké množství druhů transparentních vodivých oxidů. Všechny tyto vodivé vrstvy lze rozdělit do dvou kategorií, a to sice na polovodiče n-typu, tedy polovodiče s elektronovou vodivostí, nebo na polovodiče p-typu, tedy polovodiče s děrovou vodivostí. Rozdíly mezi obsazeností jednotlivých vodivostních pásů pro n-typy a p-typy polovodičů jsou popsány na Obr. 2.1. Více jsou prozkoumány a větší množství využívaných TCO poskytují vodivé oxidy n-typu. Hlavně z důvodu obtížnější přípravy TCO s p-typovou vodivostí. Prvkové složení TCO má předpis $A_xO_y:D$, kde A představuje nejčastěji kov, O je kyslík a D je dopovaný prvek, může se jednat o kov i o nekov. Mezi pravděpodobně nejznámější oxidy n-typu patří oxidy s příměsí cínu a india (ITO), které se připravují ze směsi In_2O_3 a SnO_2 , obvykle z 90 %_{wt} In_2O_3 a 10 %_{wt} SnO_2 [2]. Tyto oxidy jsou velmi využívány z důvodu dobrého kompromisu mezi elektrickou vodivostí a optickou transparentností na průchod světla. Jejich nevýhodou jsou ovšem vysoké výrobní náklady vlivem nedostatečného výskytu india v zemské kůře a s tím související vysoké ceny india, které se využívá při dopování. Jako perspektivní náhrada se zkoumá a používá jiný typ transparentních vodivých oxidů n-typu, a to AZO, což je tenká vrstva připravená z oxidu zinečnatého dopovaná hliníkem. Tato vrstva vykazuje podobné vlastnosti, co se týče transparentnosti a elektrické vodivosti jako dříve zmíněné vrstvy ITO. Kromě vytváření vrstev oxidu zinečnatého s hliníkem můžeme místo hliníku použít jako dopand jiný prvek, na výběr je velké množství prvků, například měď, stříbro, galium, hořčík, kadmium, kobalt, bor, chrom. V tomto případě změna dopandu nezmění typ vodivosti. Ovšem v případě, že jako dopand použijeme

fosfor nebo dusík, dostaneme jiný typ vodivosti, a to vodivosti p-typu. Nutno ovšem znovu připomenout, že příprava je náročnější. [2]



Obr. 2.1. Schéma elektronových pásov pro n-ty a p-ty polovodiče [3]

2.2. TCO s děrovou vodivostí, zejména TCO na bázi Cu_2O

Transparentní vodivé oxidy s děrovou vodivostí představují větší výzvu pro začlenění do průmyslových aplikací. Je to především z důvodu jejich horších elektrických vlastností, než je tomu u TCO s elektronovou vodivostí. O opticky transparentních a zároveň elektricky vodivých materiálech se začíná mluvit už od začátku 20. století. Transparentní vodivé vrstvy n-tytu se objevují na vědecké scéně po roce 1954. Ale o transparentních oxidech s p-tytovou vodivostí byl publikován první článek až v roce 1993. Jednalo se o materiál vyrobený z oxidu niklu. Od té doby bylo objeveno několik dalších druhů p-tytových transparentních vodivých oxidů s lepšími elektronickými a optickými vlastnostmi. V roce 1997 se začínají zkoumat transparentní p-tytové vodivé oxidy z příměsí mědi (CuAlO_2), které mají optickou propustnost přes 40 %. [4]

Vytvoření tenkých transparentních kovových oxidů s p-typovou vodivostí je náročnější díky jejich elektronové struktuře. U kovů v maximálním valenčním pásu dominují 2p orbitály. To způsobuje větší lokalizaci a větší efektivní hmotnost děr. Velká efektivní hmotnost děr způsobuje jejich nižší pohyblivost, než je tomu u elektronů. Ke zmírnění problému s vysokou lokalizací se doporučuje hybridizace 2p orbitalů s přechodným kovem 3d orbitalů. Oxid měďný (Cu_2O) vykazuje menší lokalizaci a větší pohyblivost děr, protože má plně obsazený pás $3d^{10}$ a hybridizovaný 2p pás. Oxid měďný (Cu_2O) má zakázaný pás 2,1 - 2,6 eV. [1,5,6,7]

Delafossity mají prvkové složení ve tvaru $\text{Cu}_x\text{A}_y\text{O}_z$, kde na prvním místě je měď, na druhém místě je dopovaný kov a na posledním místě kyslík. Jako dopovaný kov se používá přechodný kov nebo prvek ze skupiny vzácných zemin z Mendělejevovy tabulky, například železo, kobalt, chrom, hliník, galium, indium nebo stroncium. Typickým znakem krystalové struktury delafossitu je kvazi-dvourozměrná vrstvená supermřížka. Například se může jednat o supermřížku, kde je jedna vrstva tvořena oktaedrickým FeO_6 a druhou vrstvu tvoří hexagonální měď, která se různě vrství, buď paralelně nebo střídavě. Toto vrstvení zvyšuje pravděpodobnost tvorby mikrostruktur a bodových defektů. Jednotlivé defekty, například vakance zaplněné mědí u transparentního vodivého oxidu CuAlO_2 , způsobují vodivost p-typu. [2,8]

Uplatnění delafossitu nabývá v posledních letech na významu. Aplikace nachází jako součást elektrod sloužících pro výrobu vodíku fotoelektrochemickým štěpením vody nebo v optoelektronických součástkách, zejména ve formě transparentních vodivých oxidů. [8]

Ve fotovoltaických aplikacích se ukazuje jako nejslibnější delafossit CuFeO_2 . Vodivost p – typu je způsobena přítomností iontů Cu^{2+} , které působí jako akceptory z důvodu přebytku kyslíku. Pro tuto sloučeninu je typická vysoká absorpce světla, vynikající elektrická vodivost, dlouhodobá stabilita, a navíc se nejedná o nedostatkové prvky. Další aplikací může být produkce vodíku při rozkladu vody nebo rozklad nečistot ve vodě. Mezi další delafossity, které se zde využívají, patří například CuGaO_2 , CuYO_2 nebo CuLaO_2 . [8]

V této diplomové práci byly všechny depozice a měření prováděny na vrstvách transparentních vodivých oxidů p-typu na bázi Cu_2O . Oxid měďný Cu_2O je polovodič p – typu se šířkou zakázaného pásu kolem 2,2 eV [6].

2.3. Příprava transparentních vodivých oxidů na bázi Cu_2O

Tato část diplomové práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev. V diplomové práci jsou popsány možné typy přípravy transparentních vodivých oxidů, hlavní důraz se snaží věnovat přípravám uskutečněným na vrstvách na bázi Cu_2O . Přípravu tenkých vrstev můžeme rozdělit na dva typy, a to na přípravu pomocí metody CVD a PVD. Některé vrstvy se dají připravit i kombinací těchto dvou typů metod.

Metoda PVD je zkratkou z anglického Physical Vapour Deposition. Jedná se o metodu nanášení tenkých vrstev fyzikálním napařováním nebo napařováním. Tento proces například probíhá ve vakuové komoře za nízkých teplot a tlaku. Vakuová komora je vyplněna inertními a reaktivními plyny, například dusíkem či argonem. Částice se uvolňují z terčů za použití rozprašování, odpařování či metodou odporového ohřevu. Rozprašené částice jsou následně ionizovány a po reakci s plyny uvnitř komory jsou urychlovány záporným napětím směrem k povrchu substrátu, kde tvoří tenkou vrstvu. Substráty mohou být umístěny na podstavci a může s nimi být otáčeno konstantní rychlostí tak, aby byl povlak rovnoměrně nanesen na celou plochu substrátu. Metody PVD lze rozdělit na metody na principu napařování nebo napařování nanášených vrstev. Povlaky připravené těmito dvěma metodami se vzájemně liší především svými vlastnostmi, jako je tepelná či chemická odolnost nebo tvrdost. Mezi další sledované parametry důležité především pro transparentní vodivé vrstvy patří elektrická vodivost a optická transparentnost těchto povlaků. Tenké vrstvy připravené metodami PVD jsou charakterizovány svými vynikajícími vlastnostmi jako jsou vysoká odolnost vůči otěru, tvrdost nebo například odolnost vůči korozi. Nástroje, které jsou pokryty těmito povlaky, mají delší životnost, mohou být například využity při obrábění těžko opracovatelných materiálů. S delší dobou životnosti klesají finanční náklady, jelikož stroje není potřeba tak často obměňovat. Jsou zde také nižší náklady na elektrickou energii z důvodu menšího odporu řezu ve srovnání se stroji bez naneseného povlaku. Při porovnání s metodou CVD je zde výhodou potřeba nižší

teploty předmětu, na kterém je vytvářen povlak, a také to, že příprava probíhá z pevné fáze. [9,10,11]

PVD metoda nemusí být vždy poslední provedenou úpravou povrchu materiálu. V konkrétních případech se nejdříve pomocí odpařování měděného drátku při proudu 150 A, atmosféře $5 \cdot 10^{-5}$ a teploty kolem 23 °C nanese vrstva mědi na skleněný substrát (PVD). Následně dochází k postupnému ohřívání substrátu za atmosférického tlaku, a tím zároveň k procesu oxidace. Při teplotě 250 °C se nejvíce vytvářejí vrstvy z Cu_2O , za použití vyšších teplot od 300 až 400 °C začíná převažovat vznik vrstev z CuO . Naměřená hodnota zakázaného pásu se pro vrstvu Cu_2O pohybuje kolem 2,21 eV a pro vrstvu CuO se nachází v rozmezí od 1,54 eV až 1,62 eV v závislosti na teplotě, při které dochází k oxidaci. [12]

Chemical Vapor Deposition je technika přípravy tenkých vrstev, při které se vytváří tenká vrstva na substrátu pomocí chemické reakce v plynné fázi. Princip této metody spočívá v umístění substrátu do rozehrátého reaktoru s plynnou atmosférou, která obsahuje látky, jenž se mají na substrátu usadit. Poté se vytváří tenká vrstva materiálu na povrchu substrátu, kdy se chemické sloučeniny rozkládají a na substrátu vznikají atomy, které mohou reagovat s atomy substrátu a vytvářet tenkou vrstvu. Oproti PVD metodě je potřeba větších teplot, což může způsobit degradaci podkladového substrátu. Další nevýhodou je potřeba vytvoření plynného prostředí, ze kterého se budou deponované prvky vytvářet. Běžně se jedná o chloridy kovů, které bývají toxické. [6]

Při přípravě oxidů mědi metodou CVD je přiváděným materiálem směs dipivaloylmethanátu mědi a kyslíku za atmosférického tlaku. Jako nosný plyn se využívá dusík. Dipivaloylmethanát mědi má teplotu tání kolem 200 °C, proto se při přípravě tenkých vrstev CuO nebo Cu_2O využívá reakční teplota nad 280 °C. Podle obsahu kyslíku v atmosféře dochází ke vzniku CuO nebo Cu_2O . [6]

2.3.1. Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je široce využívanou metodou, která se používá při nanášení tenkých vrstev. První magnetrony se začaly používat v 70. letech minulého

století. Při naprašování dochází k přivádění vysokého záporného napětí, v našem případě na měděný terč umístěný ve vakuové komoře. Do vakuové komory je přiváděn inertní plyn a je zde udržován tlak v řádech jednotek až desítek pascalů. Připojením stejnosměrného napětí mezi substrát a měděný terč dochází k zapálení doutnavého výboje, který ionizuje inertní plyn, většinou se využívá argon. Kationty putují směrem k terči, zatímco anionty putují směrem k substrátu. Terč je dopadajícími ionty bombardován, a ten je tak rozprašován směrem k substrátu. Cestou dochází ke srážkám s inertním plynem a celý proces se opakuje. Při kontaktu rozprášených částic se substrátem dochází na jeho povrchu ke vzniku tenké vrstvy. [13,14]

Přidáním magnetu je vytvořeno silné permanentní magnetické pole, díky kterému se ionty pohybují pouze po drahách magnetických siločar okolo terče, místo toho, aby byly rozprášeny směrem k substrátu. To zvyšuje účinnost magnetronu, jelikož je vyšší pravděpodobnost srážek s atomy argonu, kvůli prodloužení dráhy, po které se částice pohybují. Další výhodou je, že se vznikající plazma udržuje v blízkosti terče a nepoškodí tak vznikající tenkou vrstvou. V závislosti na volbě použitého materiálu terče určujeme tenkou vrstvou, která se poté vytváří na substrátu. Terč může být vyroben z různých typů materiálu, nejčastěji jsou voleny vodivé materiály. Tuto metodu lze použít i v případě, že je terč vyroben z nevodivého materiálu. Je však potřeba přivést na terč střídavý vysokofrekvenční signál. [13,14]

2.3.2. Reaktivní magnetronové naprašování

V případě, že v depoziční komoře je směs inertních a reaktivních plynů, jedná se o reaktivní magnetronové naprašování. Jako reaktivní plyn se bere nejčastěji kyslík nebo dusík. Díky přítomnosti těchto reaktivních plynů vznikají na substrátu tenké vrstvy oxidů, nitridů nebo oxinitridů. Problém reaktivního magnetronového naprašování spočívá při použití většího množství kyslíku, než kolik dokáže absorbovat deponovaná vrstva. V takovém případě dochází k otrávení (oxidaci) vodivé katody, a tím dochází ke snížení výtěžku terče, což následně způsobí snížení depoziční rychlosti. Tento typ depozice byl použit v této diplomové práci. [15]

2.3.3. DC napařování (katodové)

Jedná se o historicky první použité napařování materiálu, které je zároveň i pro svůj princip nejjednodušší. Další výhodou, kromě jednoduchosti procesu, je i možnost využití levnějšího DC zdroje, než je tomu například u radiofrekvenčního napařování. Záporné střídavé napětí v řádech kV je připojeno na terč (katoda) a deponovaný substrát v této konfiguraci vytváří anodu. Při tomto typu depozice je potřeba udržovat konstantní tlak na hodnotě kolem 1,33 Pa. Při nižším tlaku dochází k uhasínání výboje a pro vyšší tlaky se snižuje depoziční účinnost. Mezi nevýhody této metody patří nemožnost napařovat dielektrické materiály, nízká depoziční rychlost, potřeba chladicího systému a držet optimální tlak v komoře. [11,15]

2.3.4. Radiofrekvenční napařování

Ve srovnání s metodou katodového napařování je hlavní výhodou této metody možnost depozice nevodivých materiálů. Na elektrody je přivedeno střídavé napětí o frekvenci 13, 56 MHz a dochází k tvorbě výboje. Elektroda, na kterou je napětí připojeno, je záporně nabitá, zatímco druhá elektroda obsahující dielektrikum je střídavě nabíjena a vybíjena. Pokud použijeme dostatečně vysokou frekvenci přiváděného napětí, plazma je udržováno střídáním směru toku elektronů a zvyšováním jejich rychlosti. Díky tomu získáme dostatečnou kinetickou energii pro tvorbu ionizovaného plynu. Na terči se snižuje napětí z důvodu větší rychlosti záporně nabitých částic oproti částicím kladným, až nabývá záporných hodnot. Elektroda s dielektrikem se zde chová jako terč, který je rozprašován kladně nabitými ionty. Z důvodu nízké efektivity této metody, není v praxi metoda radiofrekvenčního napařování příliš využívána. Jelikož je rychlost depozice velmi nízká a vysokofrekvenční zdroj finančně nákladný, našla tato metoda využití především při napařování za laboratorních podmínek, průmyslové využití je téměř nulové. [10,11]

Transparentní vodivé vrstvy oxidů mědi se způsobem radiofrekvenčním napařováním dají připravovat při teplotě substrátu 350 °C, výkonu 300 W, průtoku argonu 5 sccm, průtoku kyslíku 2,2 sccm a napětím na terči -720 V. Doba depozice takových tenkých

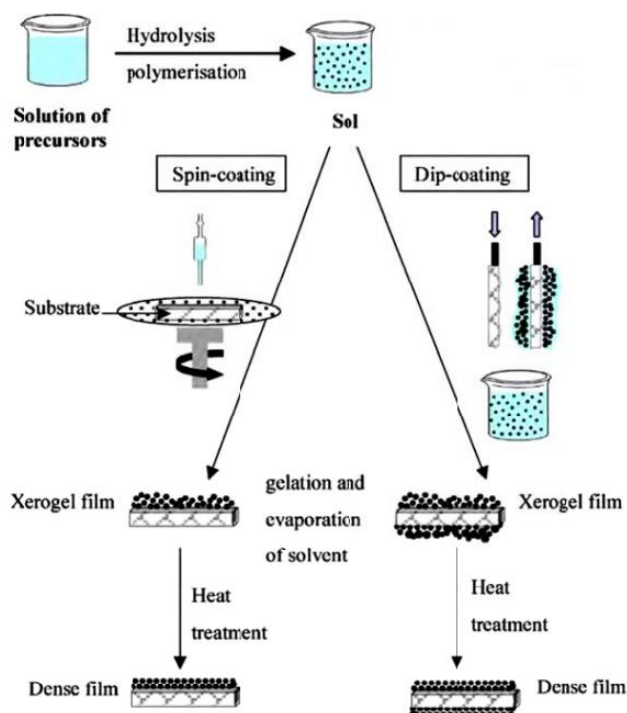
vrstev s tloušťkou kolem 317 nm je 15 minut. Oproti jiným metodám je to tedy velmi malá depoziční rychlost. [15]

2.3.5. Vysokovýkonné impulsní magnetronové naprašování (HiPIMS)

Tato metoda spojuje magnetronové naprašování s použitím pulsů o vysokém výkonu. Energie je zde přiváděna v oddělených pulzech, mezi nimiž není žádná, nebo jen malá přiváděná energie. Na katodu je přiveden vysokoenergetický puls s délkou trvání v řádech mikrosekund. Pulsem o velké energii dochází k tvorbě většího množství iontů, které jsou poté přiváděny na substrát. Ostřelováním terče pulsy vzniká plazma o vysoké hustotě. Vysoká hustota plazmatu má za cíl udržet výboj v plynu po delší dobu a podporuje tvorbu vznikající tenké vrstvy. Vlivem vysoké energie, kterou použité pulsy obsahují dochází s každým pulsem k samorozprašování kovového terče vlivem vysoké energie. Dodání reaktivního plynu například dusíku či kyslíku zvyšuje množství vznikajících iontů. Tento typ naprašování byl využit při depozici tenkých transparentních vrstev v této práci. [14]

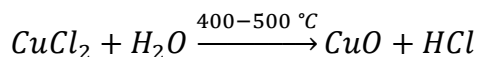
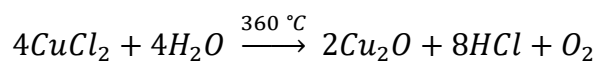
2.3.6. Metoda sol-gel

Pro přípravu tenkých transparentních vrstev chemickou cestou se často používá metoda nazývaná sol-gel, která patří mezi chemické syntézy prováděné za nízkých teplot. Tato metoda spočívá v nanesení přesně odměřeného množství koloidního roztoku prekurzorů (solu) na substrát. Následně dochází k tzv. gelaci, což je proces zvýšení viskozity a ztuhnutí, který je dosažen pomocí hydrolýzy. Během tohoto procesu se sol přemění na gel, který se na povrchu substrátu zpevní. Abychom dosáhli požadovaných vlastností, je nutné provést tepelnou úpravu. Metoda sol-gel umožňuje přípravu tenkých vrstev s vysokou homogenitou a kontrolou jejich tloušťky. Princip a možné modifikace v rozsahu nanášení jsou znázorněny na Obr. 2.2. [16,17]



Obr. 2.2. Nanášení vrstev metodou sol-gel [17].

Methanolický roztok chloridu měďnatého se bere jako výchozí roztok pro depozici oxidů mědi za použití 0,25 kg chloridu měďnatého v jednom litru methanolu. Čistý substrát se poté ponoří do výchozího roztoku a za atmosférického tlaku je nanesen na substrát. Následně dochází k zahřátí roztoku na teplotu kolem 360 až 500 °C po dobu 5 minut. Při tomto procesu se rozkládá voda, dochází tedy k hydrolýze. Výchozí reakce jsou tyto [18]:



S použitím této techniky můžeme získat povlak substrátu velké plochy ve srovnání s technikami fyzikálního odpařování či se sprejovou pyrolýzou. Další výhodou techniky namáčení je to, že je velmi snadná. Natřou se obě strany podkladu najednou a nanese se i jinak nepřístupné povrchy. [18]

2.3.7. Metoda PECVD

Metoda PECVD je založena na zvýšení energie plynné atmosféry, čehož se dosahuje ionizací za použití plazmového výboje. Díky kombinaci těchto procesů je potřeba nižší teploty a dosahuje se větší přesnosti depozice. Na začátku procesu dojde ke smíchání kapalného prekurzoru s nosným plynem (Ar). Tato směs se vstříkuje do vyhřívané odpařovací komory, kde dochází k jejímu rychlému odpařování. V této vyhřívané odpařovací komoře dosahuje směs velkých tlaků mezi 3,5 a 4,5 bary. V dalším kroku dojde díky vysokému rozdílu tlaků k rychlému nasátí směsi prekurzoru a nosného plynu do procesní komory s vysokým vakuem, kde dojde k nanesení tenké vrstvy na substrát při působení doutnavého plazmového výboje. PECVD metodou se dají připravovat i tenké vrstvy Cu_2O . [1,19]

2.4. Optoelektrické vlastnosti TCO

V oblasti fyziky pevných látek existují dva principy: látka, která je průhledná pro viditelné světlo, je většinou elektricky nevodivá a látka, která je vodivá, je opticky neprůhledná pro viditelné světlo. Pro pochopení principu TCO (Transparent Conductive Oxides) je v této části textu diskutována problematika koncentrace a mobility majoritních nosičů náboje, což představuje hlavní omezení a zároveň možnosti pro zlepšení nebo zhoršení transparentnosti a elektrické vodivosti u TCO.

Materiály, které jsou opticky průhledné a zároveň jsou izolanty, mají dostatečně široký zakázaný pás. Dostatečně široký v tomto případě znamená, že energie k přeskočení šířky zakázaného pásu je větší, než je energie fotonů dopadajících s vlnovými délkami z oblasti viditelného spektra. Můžeme zapsat rovnici pro energii fotonu ve tvaru [20]:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad [2.1]$$

kde h je Planckova konstanta ($h \cong 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c je rychlost světla ve vakuu ($c \cong 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) a λ je vlnová délka pro viditelné spektrum světla ($\lambda = 380$ až 780 nm). Po dosazení všech veličin do rovnice [2.1] vychází energie fotonů v oblasti viditelného světla přibližně mezi 1,5 eV až 3 eV. Opticky průhledné a zároveň elektricky nevodivé materiály jsou ty, které mají šířku zakázaného pásu větší než 3 eV. Naopak opticky

neprůhledné a elektricky vodivé materiály mají nízkou energii zakázaného pásu pod 1,5 eV. Například elektricky vodivý a opticky neprůhledný křemík má šířku zakázaného pásu kolem 1,1 eV. Existují materiály, které jsou zároveň elektricky nevodivé a opticky neprůhledné, například guma nebo dřevo. Tyto materiály jsou složeny z neuspořádané změti molekul (nemají síť atomů). Jednotlivé molekuly mají vysokou excitační energii, ale dopadající foton není pohlcován, od molekul se odráží a mění směr, dokud nevyletí ven. Poslední, pro tuto diplomovou práci podstatnou skupinu, tvoří materiály, které jsou opticky průhledné a elektricky vodivé. Zejména transparentní vodivé oxidy, které mají šířku zakázaného pásu mezi 1,5 až 3 eV. Jak bylo již zmíněno v kapitole 2.3. naměřené hodnoty šířek zakázaného pásu se pro vrstvu Cu₂O pohybují kolem 2,21 eV a pro vrstvu CuO dosahuje pás rozmezí od 1,54 eV až 1,62 eV [12]. Změna šířky zakázaného pásu se u transparentních vodivých vrstev provádí dvěma způsoby. Za použití materiálového inženýrství se do vrstvy dopují nebo se z ní ubírají jednotlivé prvky, tak abychom se dostali do požadovaného rozpětí šířky zakázaného pásu. Ve druhém případě se snažíme zvýšit kyslíkové vakance, které tak přispívají k větší vodivosti. [5]

Pomocí jedné Maxwellovy rovnice lze vyjádřit elektrický proud jako [21]:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\delta \rho}{\delta t} = 0, \quad [2.2]$$

kde \mathbf{J} je proudová hustota, ρ je hustota náboje.

V pevných látkách lze elektrický proud vyjádřit pomocí proudové hustoty \mathbf{J} , kterou lze formulovat jako součin elektrického pole \mathbf{E} a elektrické vodivosti σ podle vztahu:

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad [2.3]$$

Elektrická vodivost σ je definována jako převrácená hodnota měrného odporu ρ , který se rovná součinu elementárního náboje e , pohyblivosti nosičů náboje μ a koncentrace nosičů náboje n , platí:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e\mu n \quad [2.4]$$

Tato rovnice platí v případě, že jeden z nosičů náboje je dominantní. Je známo, že u polovodičů s rostoucí teplotou roste i měrný elektrický odpor. Elektrická vodivost je mimo jiné závislá na koncentraci nosičů náboje n a efektivní srážkové době τ . Navíc platí, že se zvyšujícím se obsahem volných nosičů náboje se snižuje průhlednost z důvodu malého extinkčního koeficientu. Proto je snaha dosáhnout malé koncentrace vysoce pohyblivých nosičů náboje, jelikož s rostoucí pohyblivostí se zvyšuje počet srážek mezi nosiči náboje. Této malé koncentrace je možné dosáhnout tím, že elektrony budou delokalizovány u hran zakázaného vodivostního pásu. To je nejčastěji možné dopováním nebo ubíráním obsahu jednotlivých prvků. Veličina, která určuje delokalizaci jednotlivých elektronových stavů, se zkráceně nazývá IPR (z anglického Inverse Participation Ratio). Čím vyšší je index IPR, tím je elektron lokalizován na méně atomech, tzn. je méně pohyblivý a materiál je tím pádem méně elektricky vodivý [5].

2.5. Hallův jev

Pokud se vodič nachází v magnetickém poli a protéká jím elektrický proud, měříme kolmo na směr protékajícího proudu a magnetické pole vznikajícího napětí. Tento jev je znám jako Hallův jev a vysvětluje se působením Lorentzovy síly na nosiče náboje v magnetickém poli, která vede k jejich vychýlení kolmo na směr pohybu. Základní princip tohoto jevu je znázorněn na Obr. 2.3.

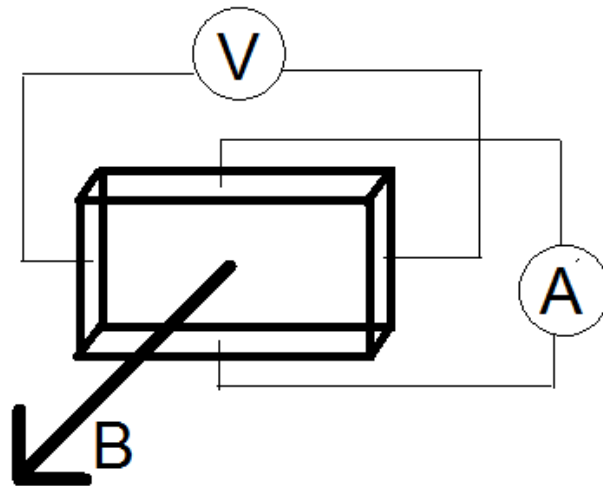
V rovnovážném stavu musí elektrická síla a magnetická síla působící na nosiče náboje dosahovat stejné velikosti, což vede k rovnosti těchto sil. Tento vztah můžeme využít k odvození rovnice [22,23]:

$$Q \cdot E = B \cdot I \cdot l, \quad [2.5]$$

kde Q je celkový náboj volných elektronů, E je elektrická intenzita, B je velikost magnetické indukce, I je procházející proud a l je délka destičky.

Velikost elektrické intenzity E lze vyjádřit pomocí Hallova napětí U_H a tloušťky vzorku b vztahem:

$$E = \frac{U_H}{b}. \quad [2.6]$$



Obr. 2.3. Hallův jev [9]

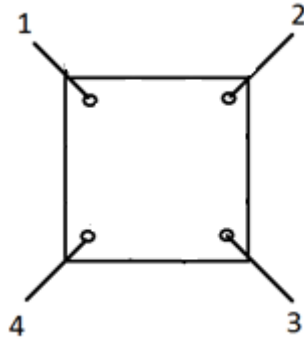
Po úpravě je možné získat vztah pro určení Hallova napětí:

$$U_H = \frac{B \cdot I}{e \cdot n \cdot d}, \quad [2.7]$$

kde B je velikost magnetické indukce, I je procházející proud, d je rozměr vzorku ve směru magnetického pole, e je elementární náboj elektronu a n je koncentrace nosičů náboje [22,23].

Obr. 2.4. znázorňuje umístění hrotů u van der Pauwovy metody pro měření elektrické vodivosti vzorku, která se běžně využívá při měření na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd na Západočeské univerzitě v Plzni. Tato metoda předpokládá čtyři podmínky [22]:

- kontakty jsou co nejmenší
- měřený vzorek má homogenní tloušťku a homogenní materiál v celém objemu
- na vzorku se nenachází izolované plochy
- měřicí kontakty jsou co nejbližší okraji



Obr. 2.4. Znáznění pozice kontaktů měřících hrotů se vzorkem u van der Pauwovy metody

Podle van der Pauwa může čtyřlístková geometrie nejlépe eliminovat nedostatky jako jsou velké kontakty nebo jejich nedostatečné umístění blízko okrajů měřeného vzorku. Také se předpokládá, že výřez do středu vzorku je zaoblený. [22,24]

3. Cíle diplomové práce

1. Prozkoumat současný stav problematiky v oblasti transparentních vodivých oxidů (TCO) s ohledem na metody přípravy a optoelektrické vlastnosti.
2. Podílet se na přípravě tenkých vrstev TCO v laboratořích Katedry fyziky.
3. Navrhnout různé geometrie naprášené vrstvy a prozkoumat její vliv na měření elektrických vlastností připravených TCO vrstev pomocí Hallovy sondy.
4. Nalézt korelace mezi procesními parametry přípravy TCO vrstev a jejich elektrickými a optickými vlastnostmi.

4. Příprava vzorků a postup měření

Tato kapitola diplomové práce pojednává o kvantitativní přípravě tenkých vrstev CuO a CuON od samotné depozice až po geometrii vzorků, které byly využity v případech, kde byla snaha modifikovat vzorky určené k měření Hallova jevu a zjistit tak pohyblivost a koncentraci částic v takto připravených vrstvách.

4.1. Podmínky depozice

Depozice transparentních vodivých oxidů byly uskutečněny ve vakuové komoře, viz Obr. 4.1, kde výměna vzorků probíhala pomocí otevírání bočního krytu, viz bod číslo jedna. Bod číslo dva ukazuje umístění magnetronu. Naproti otevíracímu bočnímu krytu se nachází čerpací systém, který vytváří vakuum ve vakuové aparatuře. Tento čerpací systém se skládá ze dvou vývěv. První rotační vývěva snižuje atmosférický tlak na tlak v řádech 10^{-2} Pa. Za rotační vývěvou následuje turbomolekulární vývěva, která vyčerpá tlak na hodnoty kolem 10^{-4} . Bod číslo tři znázorňuje přibližné umístění topného tělesa, které vytápí držák na deponované vzorky umístěný uvnitř vakuové komory. Před samotnou depozicí tenkých transparentních vrstev byl tento držák předehřátý na teplotu 300 °C. Samotná teplota substrátu byla menší, mohla se pohybovat přibližně kolem 250 °C. Depoziční aparatura dále obsahovala dva vysokovýkonné zdroje, osciloskop, několik tlakoměrů a průtokoměr na měření průtoku argonu, kyslíku a dusíku.



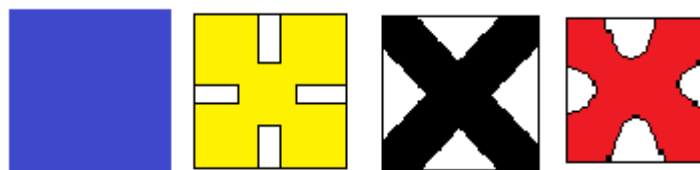
Obr. 4.1. Vakuová komora použitá při deponování tenkých transparentních vodivých oxidů

Prvním krokem na začátku depozice bylo umístění připraveného skleněného substrátu a křemíkového substrátu do nádoby s izopropylalkoholem. Nádoba se umístila do ultrazvukové čističky a zapnula se na dobu 5 minut. Stejný proces se opakovat ještě jednou, ale místo propylalkoholu byla použita deionizovaná voda. Následovalo vysušení jejich povrchů pomocí stlačeného kyslíku a vložení takto usušených substrátů do vakuové komory. V dalším kroku se zapnula rotační vývěva a topné těleso. Když tlak ve vakuové komoře klesnul pod 1 Pa, došlo k přepnutí na turbomolekulární pumpu. Po zhruba třech hodinách, kdy se tlak ve vakuové komoře dostal k hodnotám v řádech 10^{-4} a teplota na 300°C , se nahodily dva vysokovýkonné pulzní zdroje a začal se do vakuové komory přivádět přes průtokoměr argon. Průtok argonu byl kolem 30 sccm. Pomocí škrtícího ventilu se snížilo odčerpávání plynů uvnitř vakuové komory a vhodným nastavením polohy se dosáhlo konstantního tlaku v komoře přibližně na hodnotu 0,5 Pa. V další části se nastavily požadované parametry výboje, jako je například délka pulzu, výkon pulzu, maximální rozsah napětí a proudu. S takto nastavenými parametry se zapálil výboj a otevřela se clonka umístěná před magnetronem uvnitř vakuové komory. Po drobném doladění průtoku kyslíku za účelem dorovnání na tlak kolem 0,5 Pa se spustilo automatické zvyšování tlaku dusíku v komoře na požadovanou hodnotu. Po ustálení tlaku na požadovanou hodnotu

se přesunul držák se vzorky přímo pod magnetron a začal se měřit čas depozice. Jakmile došlo k ukončení depozice, vypnul se magnetron, topné těleso, průtoky všech plynů, vakuové čerpání a vysokovýkonné pulzní zdroje. Po dobu minimálně následujících tří hodin se substrát s nanesenou tenkou vrstvou nechal vychladnout ve vakuové komoře. Poté se otevřel napouštěcí ventil vakuové komory a po vyrovnání tlaků došlo k vyndání depozičních vzorků, které byly nanesený na křemíkovém a skleněném substrátu.

4.2. Způsoby přípravy požadovaných geometrií

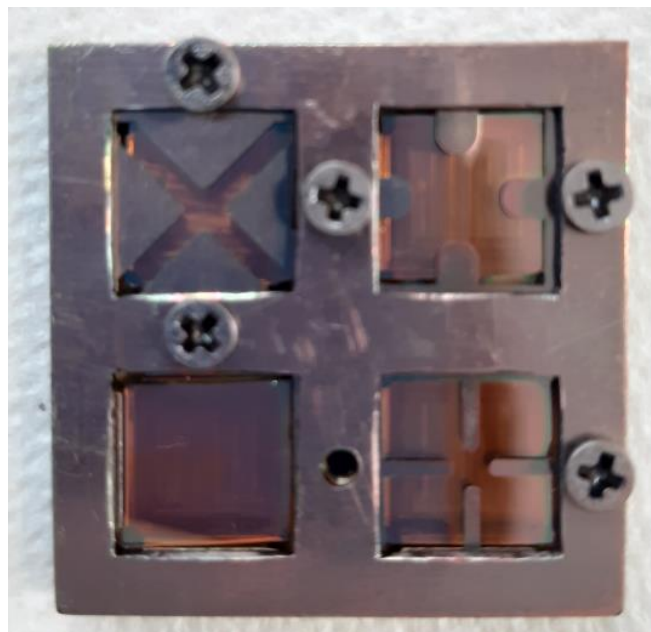
Měřené vzorky použité v praktické části této diplomové práci byly inspirovány odborným článkem publikovaným v roce 2015 s názvem: Electrical conductance sensitivity functions for square and circular cloverleaf van der Pauw geometries, Koon, D. W., Heřmanová, M., & Náhlík, J. (2015). *Measurement Science and Technology*, 26(11). Tento výzkum byl zaměřen na vliv defektu na čtvercovou a kruhovou geometrii různých rozměrů využívaných při měření van der Pauwou metodou [24]. Na základě výsledků měřených na čtvercové a kruhové geometrii a jejich citlivosti na defekty a délky rozměrů, byly vybrány k měření v této diplomové práci geometrické tvary znázorněné na Obr. 4. 2.



Obr. 4. 2. Geometrie použité při měření

Pro depozici přesně daných geometrických rozměrů byl použit čtvercový držák, který byl vyroben obráběním duralové slitiny, což je slitina z hliníku, mědi, hořčíku a manganu s větší pevností a tvrdostí, než má samotný hliník a je oproti hliníku obtížněji svařitelná [25]. Jednotlivé plíšky s geometrickými útvary byly připraveny pomocí laserového řezání a při depozici byly umístěny mezi vnitřní plochy držáku.

Pro každou depozici bylo nutné připravit čtyři čtvercová sklíčka přesných rozměrů tak, aby se vešla do připravených prostorů uvnitř držáku a zároveň vyplňovala co největší možnou plochu. Prvním způsobem, který se ukázal jako nevhodný, bylo nalámání podložního skla do požadovaných rozměrů a jeho následné zabroušení pomocí diamantové brusky. Takto připravované vzorky nebyly pro měření vhodné, protože u nich docházelo k zaoblení rohů a díky tomu se snížila úspěšnost při měření pomocí van der Pauwovy metody. Jako vhodnější způsob, ač byl materiálově nákladnější, se ukázala varianta připravit požadované geometrie přímým nalámáním do požadovaných čtvercových rozměrů. Takto připravená čtvercová sklíčka byla vyčištěna v ultrazvukové čističce a následně umístěna do vnitřku držáku. Pro lepší prohřátí držáku a skleněných čtvercových substrátů bylo nutné zvýšit dobu působení topného tělesa minimálně o jednu hodinu. Po uskutečnění depozice tenké vrstvy se držák z vakuové komory vyndal. Takto vyndaný vzorek s již nanesenou vrstvou oxidu mědi je vidět na Obr 4.3. U takto deponovaných vzorků se do míst dotyku hrotů nanasla tenká vrstva zlata, která měla tloušťku kolem 40 nm a zaručovala vodivější propojení mezi hrotem a nadeponovanou tenkou vrstvou oxidu mědi.

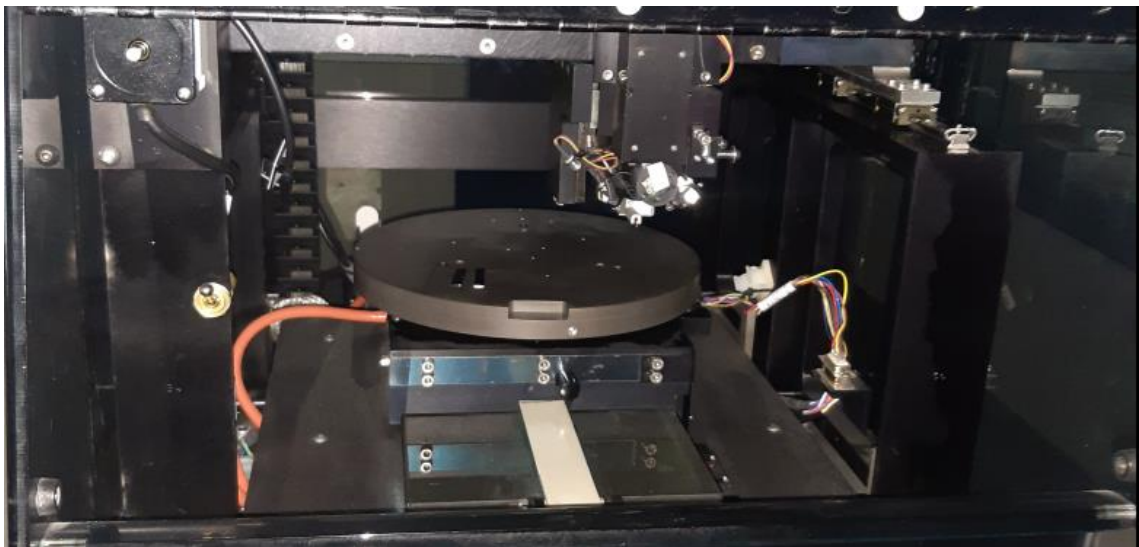


Obr. 4.3. Přípravek pro přípravu požadovaných geometrických rozměrů

4.3. Měření tloušťky vrstev

Tloušťka jednotlivých tenkých transparentních vrstev byla určena na základě měření na kontaktním profilometru Veeco Dektak 8. Tento měřicí systém dokáže měřit tloušťku nanesené vrstvy, drsnost, napětí a defekty na vzorcích. Měření jsou prováděna pomocí diamantového hrotu, který se pohybuje na měřeném vzorku. Vnitřní pohled na měřicí systém Veeco Dektak 8 je na Obr.4.4. [26,27]

Měřené nanesené tenké vrstvy se nacházely na křemíkovém substrátu. Aby bylo možné realizovat měření tloušťky, musela se při depozici část křemíkového substrátu zakrýt. Tloušťka vrstvy se určila na základě rozdílu mezi deponovanou a nedeponovanou částí. Naměřené tloušťky vrstvy se pro různé depozice měnily, jelikož se lišily depoziční rychlosti růstu vrstev. Podle změny v po sobě jdoucích depozicích v jedné sérii se upravoval depoziční čas vždy tak, aby nově deponované vrstvy dosahovaly podobných hodnot tloušťky. Jako ideální se braly vrstvy, které měly rozsahy tloušťek od 180 do 250 nm. Když byla deponovaná tenká vrstva mimo tento rozsah, provedla se nová depozice se stejnými depozičními parametry s upraveným depozičním časem.



Obr. 4.4. Vnitřní pohled na přístroj Veeco Dektak 8

4.4. Spektrofotometr Agilent Cary 7000

Spektrofotometr se používá při zjišťování vlastností měřeného vzorku jako je absorpance či transmitance světla určité vlnové délky zasahující od infračervené oblasti až do oblasti UV po průchodu světla zkoumaným vzorkem. Základní částí je zdroj bílého světla, nejčastěji žárovka vyrobená z wolframu, která vyzařuje světlo o vlnových délkách 350-1000 nm. Další částí je monochromátor, který může být tvořen difrakční mřížkou, hranolem či spektrálními filtry, které mají za úkol rozložit přicházející bílé světlo na jednotlivé barevné složky a oddělit požadovanou vlnovou délku světla. Vzniká tak monochromatické záření, které poté prochází měřeným vzorkem. Při použití spektrálních filtrů nezískáme světlo plně monochromatické, ale vzniká světlo v úzkém rozmezí vlnových délek cca ± 10 nm. Součástí spektrofotometru je držák na umístění měřených vzorků. Paprsek světla po průchodu monochromátorem a měřeným vzorkem dopadá na detektor, který vyhodnocuje absorpaci či transmitanci prošlého záření. [28]

Na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity se nachází spektrofotometr Agilent Cary 7000, viz Obr.4.5, který má jako zdroj světla wolframovou halogenovou žárovku a deuteriovou obloukovou lampu. Tyto dva zdroje umožňují měřit vlnové délky v rozsahu od 175 do 3300 nm [29]. Pro provádění měření v této diplomové práci byly použity vzorky na skleněném substrátu, které byly proměřeny v rozmezí vlnových délek od 300 do 2500 nm. Na začátku měření se proměřila „Baselina“, čímž došlo ke kalibraci nuly na začátku měření. V dalším kroku se umístil do držáku měřený vzorek a byla změřena optická propustnost.



Obr. 4.5. Spektrofotometr Agilent Cary 7000 [31]

Optická propustnost T_{lum} v oblasti viditelného světla se vypočetla pomocí váženého průměru transmitance vzhledem k φ_{lum} a φ_{sol} v rozsahu vlnových délek 380 až 780 nm. Vztah pro výpočet T_{lum} :

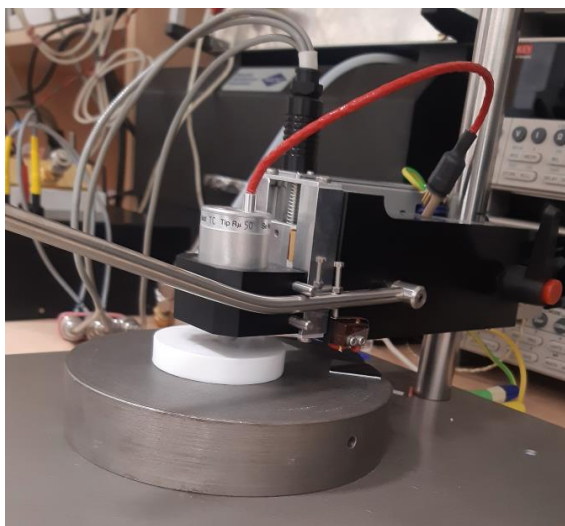
$$T_{lum} = \frac{\int_{380}^{780} \varphi_{lum}(\lambda) \cdot \varphi_{sol}(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{380}^{780} \varphi_{lum}(\lambda) \cdot \varphi_{sol}(\lambda) \cdot d\lambda}, \quad [4.1.]$$

Kde φ_{lum} je spektrální citlivost lidského oka, T je změřená transmitance na spektrofotometru a φ_{sol} je spektrální intenzita slunečního záření při vzdušné hmotnosti AM =1,5 pro sklon zemského povrchu 37° na nulové nadmořské výšce. [30]

4.5. Čtyřbodová metoda

Tato metoda se používá při měření relativně malých měrných odporů vzorku. Využívá se v případech, kdy je velikost vzorku výrazně větší než vzdálenost mezi elektrodami. Čtyři elektrody jsou umístěny symetricky na vzorek, na vnější elektrody je přiváděn proud I, ty se označují jako zdroj. Proud teče mezi vnějšími elektrodami přes vzorek. Na vnitřních elektrodách se měří napětí mezi těmito dvěma elektrodami. Vzdálenosti mezi každými dvěma elektrodami jsou stejně velké. Závislost mezi proudem a napětím se označuje jako voltampérová charakteristika vzorku a využívá se pro určení měrného odporu. [32]

Měřený vzorek se umístí na bílé kolečko, následně se pomocí mechanické páčky přitlačí čtyři hroty na tenkou transparentní vrstvu měřeného vzorku. Vodivé spojení hrotů a povrchu měřené vrstvy nastane při slyšitelném cvaknutí. Hardwarové vybavení se čtyřmi hroty je ukázáno na Obr. 4.6.



Obr.4.6. Hardware pro měření čtyřbodové metody

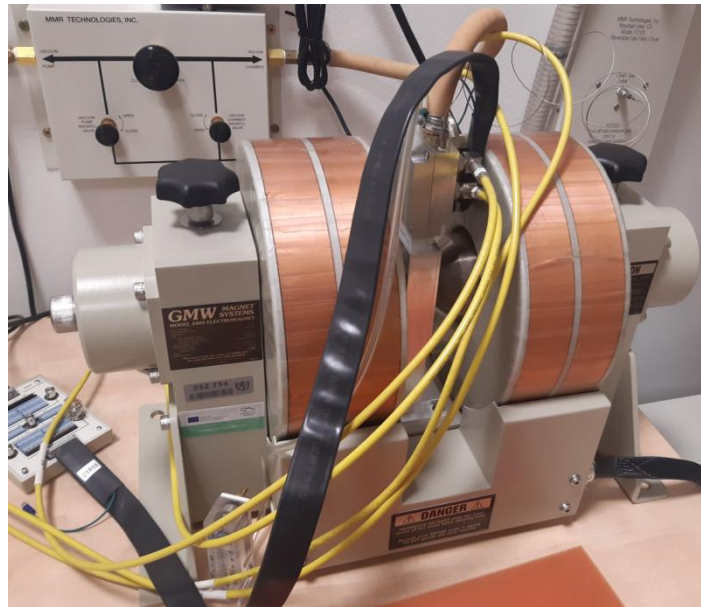
4.6. Měření pomocí van der Pauwovy metody

Metoda je založena na principu Hallova jevu, kde na základě působení magnetického pole dochází k vychýlování drah protékajících dominantních nosičů náboje. Podle znaménka vychýlení se určuje, zda dominantními nosiči jsou elektrony nebo neobsazené stavy (díry).

Měření prováděná v rámci této diplomové práce na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni byla uskutečňována na elektromagnetu modelu 5403 od firmy GMW, který vytváří magnetické pole 1,4 T. K příslušenství patří chladicí systém elektromagnetu, dva zdroje stejnosměrného napětí a digitální kontrolér Hallova jevu a komora pro umístění měřených vzorků. V této komoře se nachází čtyři hroty, které mají mezi sebou konstantní vzdálenost a jsou v těsném kontaktu na vodivé tenké vrstvě. V případě, že by se měřily změny v rezistivitě, koncentraci nebo pohyblivosti volných nosičů náboje v závislosti na změně teploty, měřicí systém by dále obsahoval digitální teplotní kontrolér, topné těleso a průtokový chladicí systém s dusíkem, který má za úkol chladit měřený vzorek.

Na začátku měření se měřený vzorek umístí mezi čtyři hroty a pomocí měření linearity se zkontroluje, zda má měřený vzorek ideální umístění a žádný bod není nijak izolován. Po prověření linearity mezi jednotlivými body se komora zasune mezi dva elektromagnety (viz Obr.4.7.), zapne se elektromagnet a chladicí systém

elektromagnetu. Na závěr se spustí měření van der Pauwovy metody. Umístění vzorku a jeho přitlaku pomocí čtyř hrotů je velmi důležité a má velký vliv na následné měření. V menším množství případů může docházet k situaci, kdy je nutné měření v průběhu zastavit, protože došlo k posunutí měřeného vzorku.



Obr. 4.7. Měřicí systém s Hallovo sondou a komora se vzorkem

4.7. Metoda GIXRD

XRD analýza tenkých transparentních vodivých vrstev byla provedena metodou GIXRD. GIXRD (Grazing incidence X-Ray diffraction) je metoda, kdy na povrchu měřeného vzorku dopadá rentgenový paprsek pod velmi malým úhlem, typické hodnoty dopadajícího úhlu jsou méně než jeden stupeň. Rameno se zdrojem záření je po celou dobu nehybně nakloněno pod stejným úhlem a pohyblivý zůstává pouze detektor. Protože rentgenový paprsek dopadá na měřený vzorek pod velmi malým úhlem, dochází k difrakci pouze na povrchu měřeného substrátu. Díky této metodě se dá proměřit krystalová struktura a mřížkové parametry nanesených tenkých vrstev bez zahrnutí podkladového substrátu. Z tohoto důvodu je tato metoda vhodná pro tenké vrstvy, tedy i pro tenké transparentní vrstvy CuO připravované v této diplomové práci. [33, 34]

5. Výsledky měření

V této části diplomové práce jsou představeny a diskutovány získané výsledky. První podkapitoly porovnávají depoziční parametry použité při samotných depozicích tenkých transparentních vodivých vrstev. Za nimi následují podkapitoly, které jsou zaměřeny na výsledky získané při měření elektrických a optických vlastností TCO.

5.1. Depoziční parametry

Všechny transparentní vodivé vzorky byly připraveny pomocí magnetronového naprašování. Celkově bylo provedeno přes 35 depozic. Všechny depozice byly připraveny při předehřevu na 300 °C a pulzním výkonu 500 W. Tyto depozice byly rozděleny do čtyř kategorií. V první kategorii byly vzorky připravené pomocí vysokovýkonného pulzního magnetronového naprašování (High power impulse magnetron sputtering – HiPIMS). V další kategorii byly vzorky připravené pomocí konvenčního magnetronového naprašování (Mid-frequency magnetron sputtering). Jednotlivé vzorky připravované pomocí konvenčního magnetronového naprašování a pomocí metody HiPIMS se lišily v rozdílných tlacích kyslíku v depoziční komoře. V obou případech byla vybrána nejvhodnější depoziční koncentrace kyslíku, která při měření elektrické rezistivity a optické transparentnosti dosahovala nejlepších hodnot. Na takto vybraných depozičních parametrech byl zkoumán vliv koncentrace dusíku za neměnné koncentrace kyslíku. Konvenční magnetronové naprašování má dobu pulzu 100 μs , za kterou následuje pauza 100 μs . HiPIMS má dobu pulzu také 100 μs , za kterou následuje pauza 9900 μs . Průměrná výkonová hustota v pulzu $\langle S_d \rangle$ byla pro HiPIMS přibližně $637 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ a pro konvenční magnetronové naprašování $\langle S_d \rangle \cong 13 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$. Průměrná výkonová hustota se vypočetla ze vztahu:

$$\langle S_d \rangle = \frac{\langle P \rangle}{S \cdot \frac{t_{on}}{(t_{off} + t_{on})}}, \quad [5.1]$$

kde $\langle P \rangle$ je průměrný výkon, S je obsah terče ($78,54 \text{ cm}^2$) a poměr $\frac{t_{on}}{(t_{off} + t_{on})}$ je střída výboje (duty cycle).

Obecné neměnné depoziční parametry jsou přehledně znázorněny v Tab. 5.1.

Depozice	p_{Ar+N} [Pa]	T [°C]	T_{off} [μ s]	T_{on} [μ s]	P [W]	$\langle S_d \rangle$ [$\frac{W}{cm^2}$]
HiPIMS	0,5	300	9900	100	500	637
Konvenční magnetronové naprašování	0,5	300	100	100	500	13

Tab. 5.1. Neměnné depoziční parametry

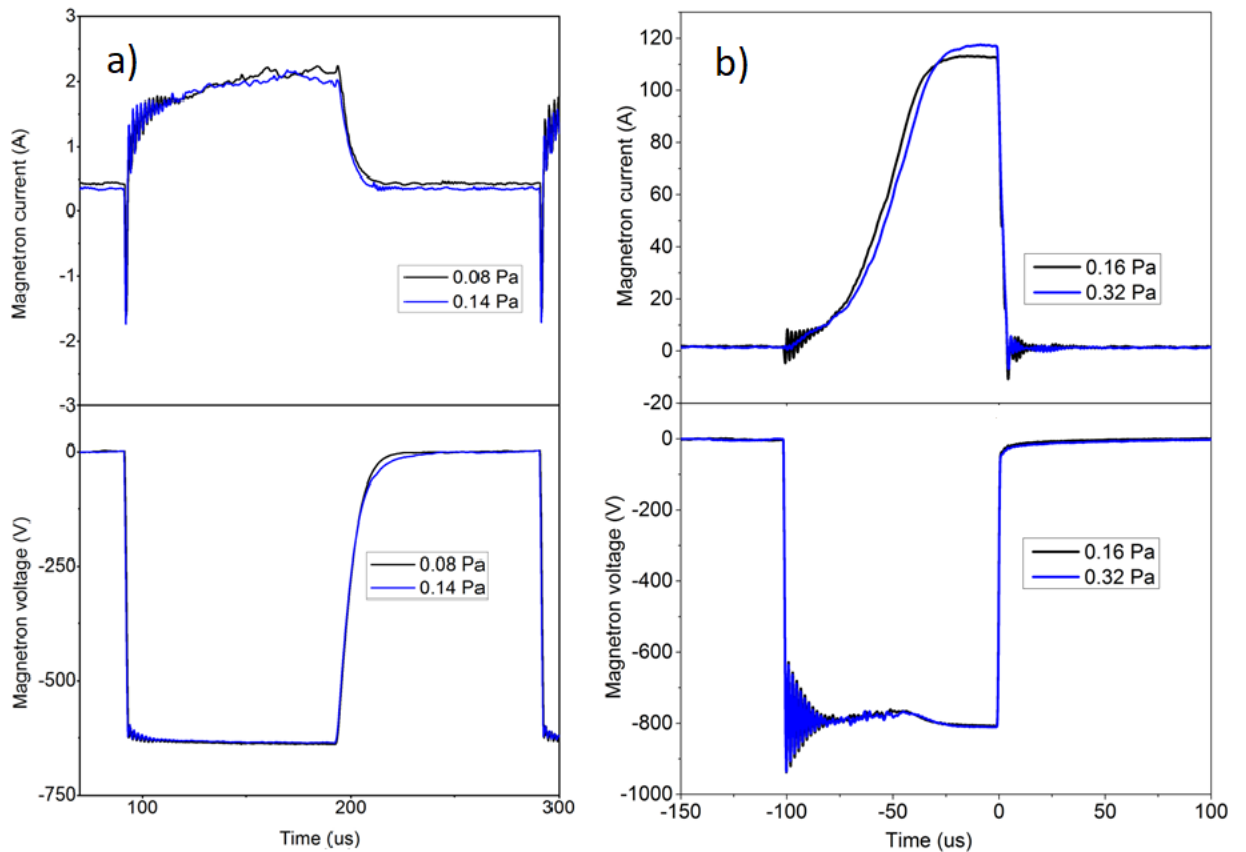
5.2. Výbojové charakteristiky pulzního magnetronového naprašování

Pomocí digitálního osciloskopu byly v závislosti na čase změřeny a vykresleny průběhy elektrického proudu a napětí pro jednotlivé uskutečněné depoziční metody.

Na Obr. 5.1. jsou znázorněny jednotlivé průběhy elektrického proudu a napětí změřené na digitálním osciloskopu. Graf znázorňuje změnu elektrického proudu a napětí pro HiPIMS a konvenční magnetronové naprašování v závislosti na čase pro různé tlaky kyslíku. Pro obě metody výbojové charakteristiky při různých tlacích kyslíku dosahují u stejných metod velmi podobných průběhů. U metody HiPIMS jsou větší naměřené hodnoty proudu než pro konvenční magnetronové naprašování. Střída (duty cycle) konvenčního magnetronového naprašování je 50 % a HiPIMS má střídu (duty cycle) hodnoty 1 %.

Pro konvenční magnetronové naprašování dochází na začátku výboje u elektrického proudu ke skoku do záporných hodnot kolem -1,8 A. Za tímto skokem následuje druhý skok do kladných hodnot proudu. Následně dochází k pozvolnému růstu elektrického proudu magnetronu až do hodnoty kolem 2 A. Na konci výboje proudu prudce klesá na nulovou hodnotu. Pro naprašování metodou HiPIMS na začátku výboje dochází k oscilaci magnetronového proudu. Po zhruba 20 mikrosekundách tyto oscilace ustávají a měřený proud začíná růst k hodnotám kolem 110 A. Po dosažení svého maxima má výboj zhruba 25 mikrosekund konstantní hodnotu. Na konci výboje hodnota proudu téměř okamžitě klesá k nule. U grafu pro průběh napětí pro konvenční magnetronové naprašování na začátku výboje dochází k prudkému poklesu napětí na hodnotu kolem -625 V a po vypnutí výboje dochází k postupnému vyrovnání na nulovou hodnotu napětí. Pro HiPIMS má graf pro napětí v závislosti na čase

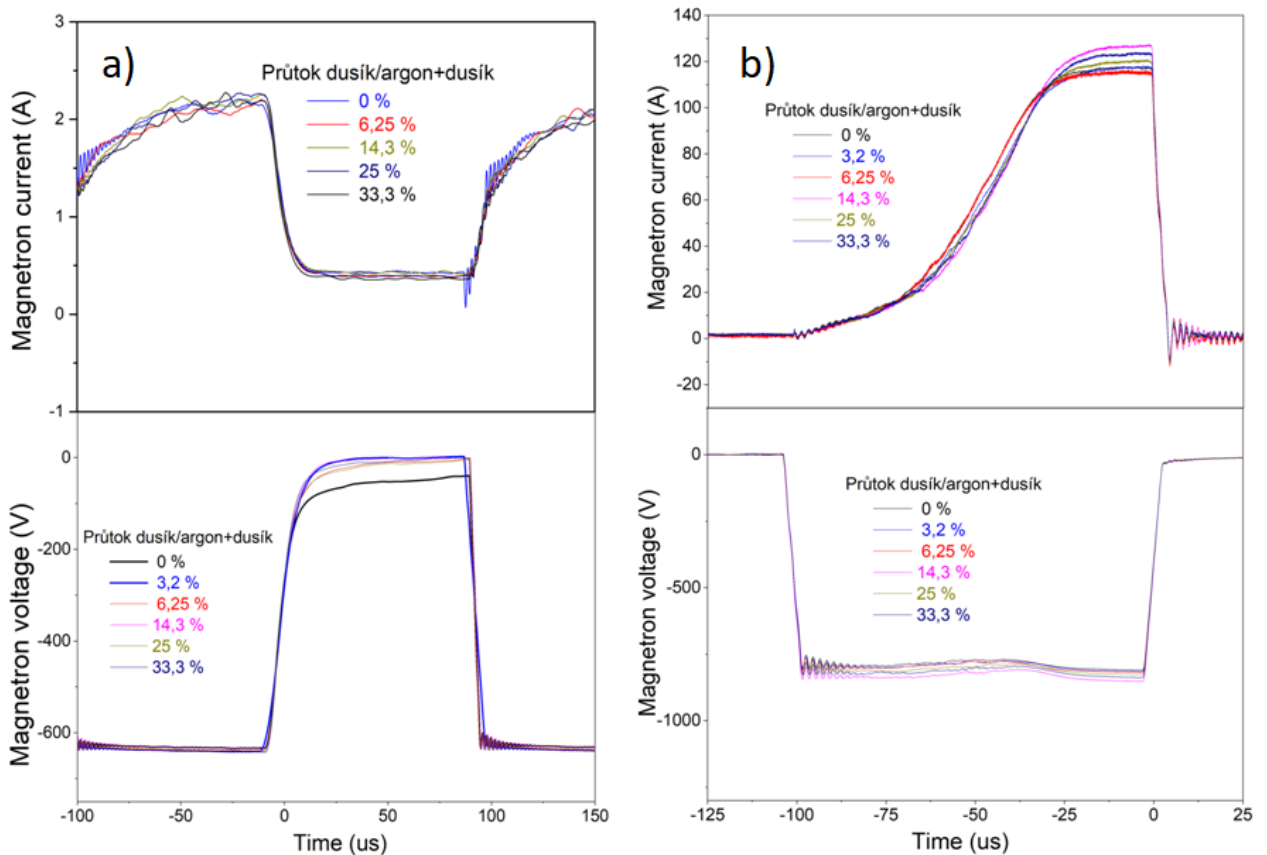
podobný průběh. Napětí klesá na hodnotu kolem -800 V, následně více osciluje kolem této hodnoty, než je tomu u konvenčního magnetronového naprašování. Oproti konvenčnímu magnetronovému naprašování docházelo u HiPIMS k rychlému skokovému ustálení na nulové hodnotě napětí.



Obr. 5.1. Výbojové charakteristiky při změně množství kyslíku pro konvekční magnetronové naprašování (a) a HiPIMS (b)

V případě výbojových charakteristik při změně množství dusíku se výbojové charakteristiky výrazně nelišily ani u konvenčního magnetronového naprašování ani u HiPIMS. Vynesené výbojové charakteristiky pro konvenční magnetronové naprašování zobrazené na Obr. 5.2. byly připravovány za konstantního depozičního tlaku kyslíku $p_o = 0,12 \text{ Pa}$. Výbojové charakteristiky pro HiPIMS jsou připravovány při stálém tlaku kyslíku $p_o = 0,31 \text{ Pa}$. Při měření výbojových charakteristik u některých depozic docházelo vlivem nestability sondy k posunutí naměřených hodnot proudu a napětí. Takto posunuté výbojové charakteristiky nebyly zobrazeny

v grafech, pro správné nastavení těchto výbojových charakteristik je potřeba upravit offset.

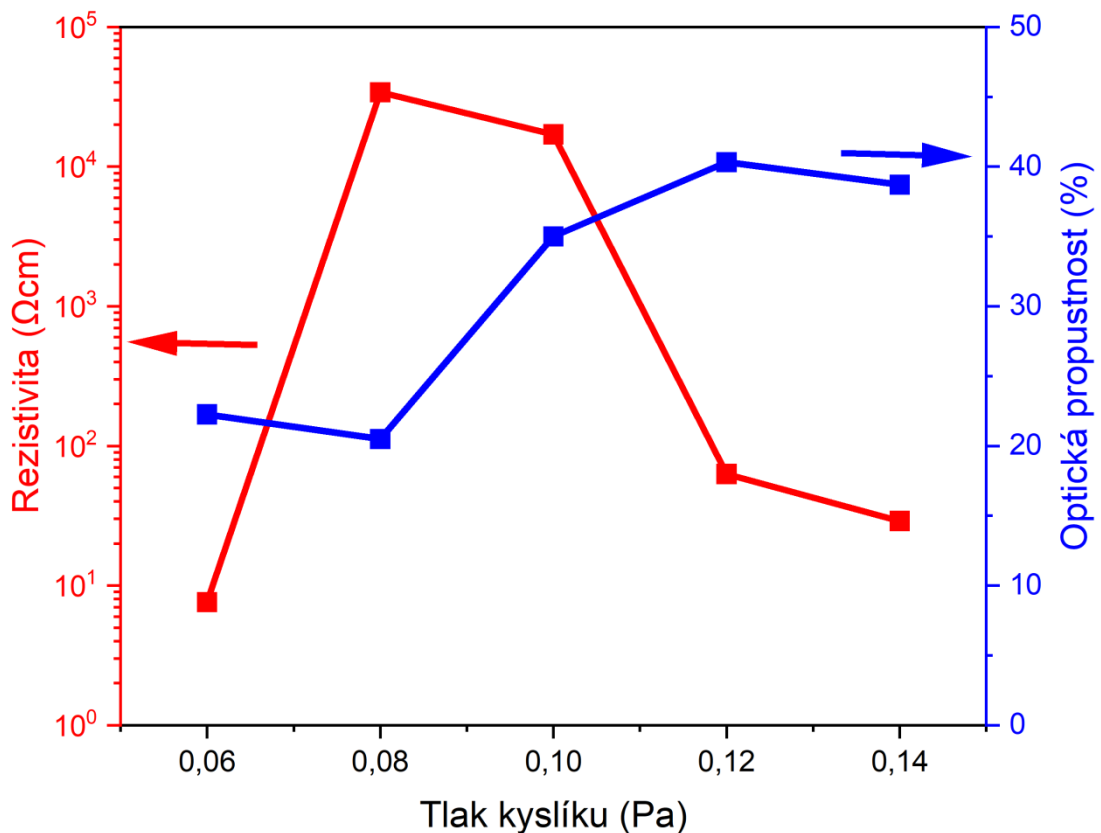


Obr. 5.2. Výbojové charakteristiky při změně průtoku dusíku pro konvekční magnetronové napařování (a) a HiPIMS (b)

5.3. Závislost optické propustnosti a rezistivity na množství kyslíku a dusíku

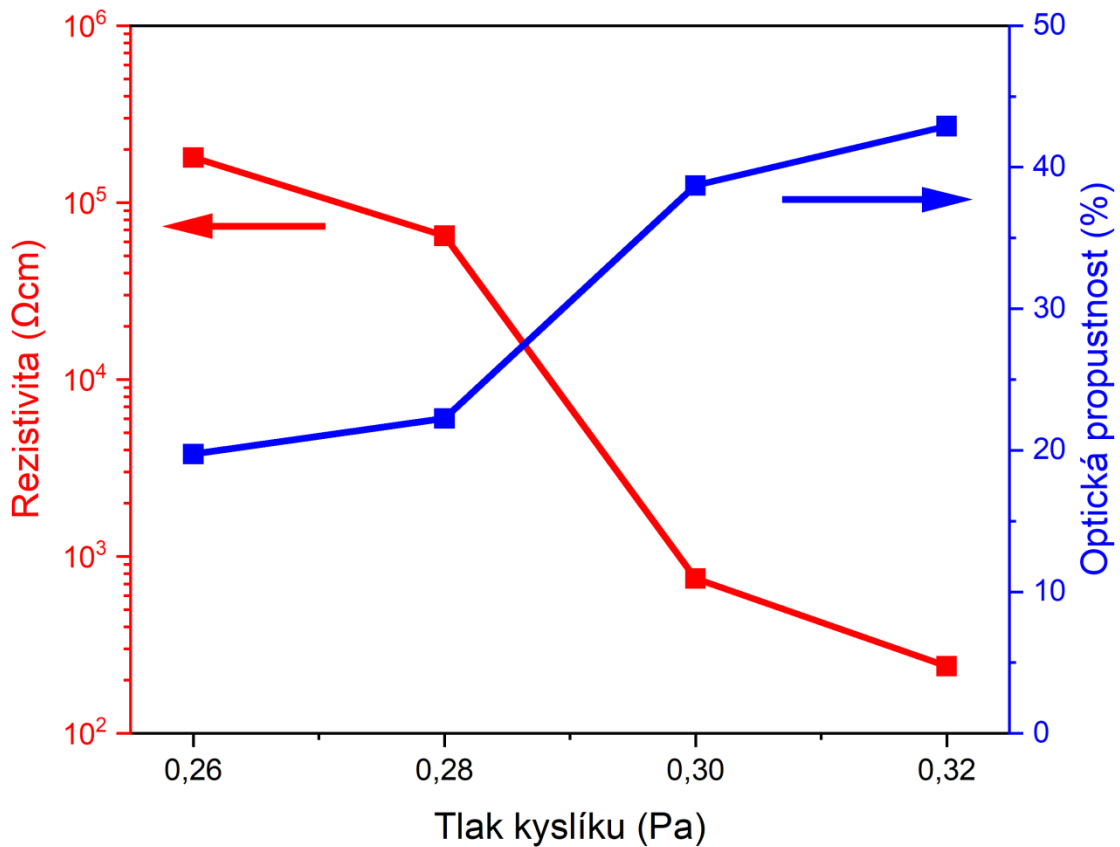
Tenké transparentní vodivé vrstvy při konvenčním magnetronovém napařování s rostoucím množstvím kyslíku při depozici zvyšují svojí optickou propustnost, viz Obr.5.3. Největší optické propustnosti dosahují při depozičním tlaku kyslíku kolem 0,12 Pa. Elektrická rezistivita tenkých vrstev připravovaných pomocí konvenčního magnetronového napařování dosahovala nejnižší hodnoty při nejnižším množství kyslíku, ale při tomto množství zároveň dosahovala velmi nízké optické transparentnosti lehce nad 20 %. Druhé nejnižší hodnoty rezistivity dosahovala při tlaku kyslíku kolem 0,12 Pa. Z průběhu grafů optické propustnosti a rezistivity můžeme předpokládat, že tenká transparentní vodivá vrstva připravovaná při tlaku

kyslíku kolem hodnot 0,12 Pa bude poskytovat nejlepší optické a zároveň elektrické vlastnosti.



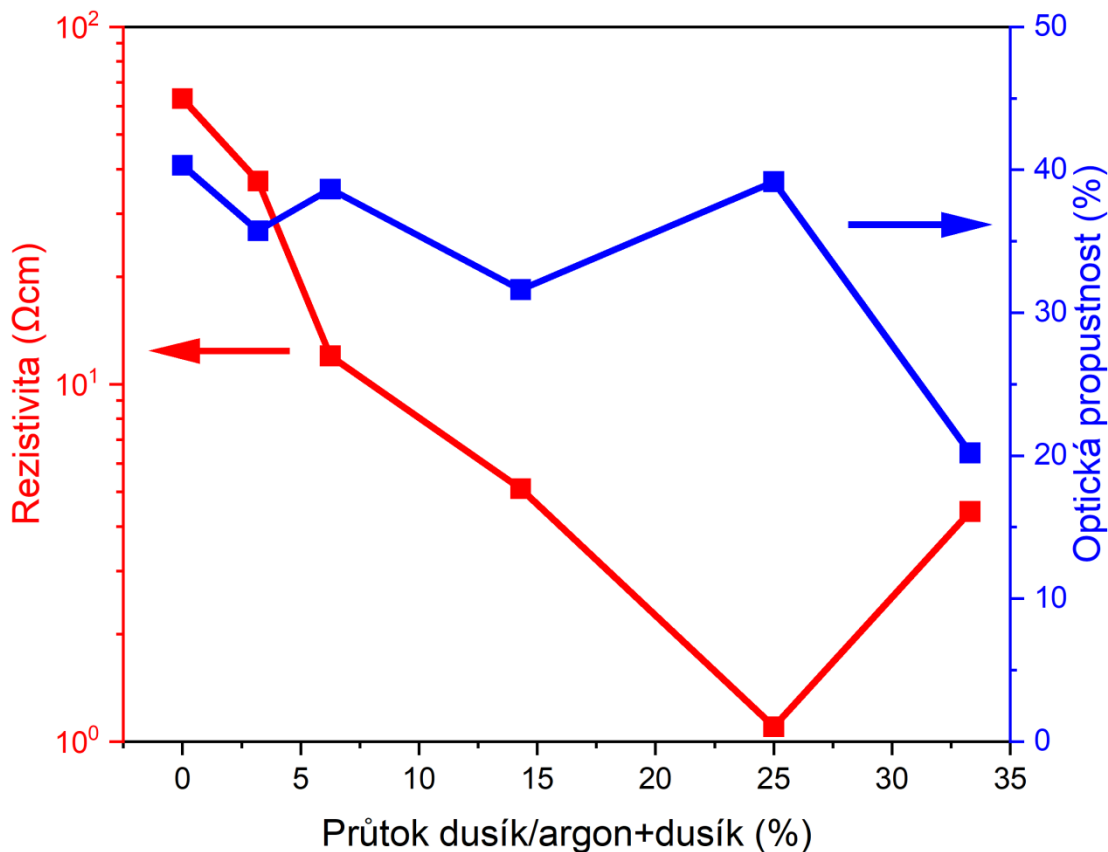
Obr. 5.3. Naměřená rezistivita a optická propustnost při změně tlaku kyslíku u konvenčního magnetronového naprašování

Pro tenké transparentní vodivé vrstvy připravované HiPIMS metodou dochází s rostoucím množstvím kyslíku k nepřerušovanému poklesu rezistivity, viz Obr.5.4. Naopak s rostoucím množstvím kyslíku dochází k nepřerušovanému růstu hodnot optické propustnosti. Tento trend poklesu a růstu pro tyto dvě veličiny znamená, že s přibývajícím množstvím kyslíku se zlepšují optické a elektrické vlastnosti nově deponovaných vrstev a nejlepší vlastnosti dosahuje poslední vrstva deponovaná při tlaku kyslíku kolem hodnot 0,32 Pa.



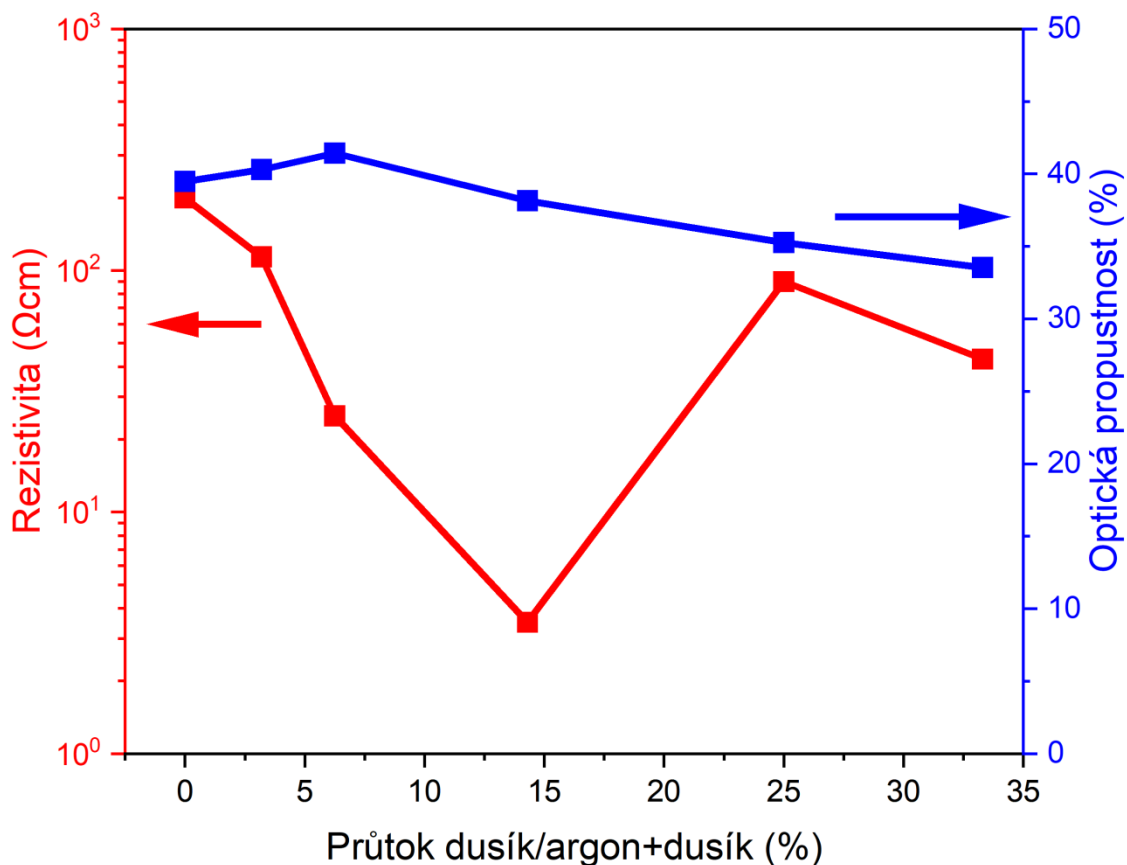
Obr. 5.4. Naměřená rezistivita a optická propustnost při změně tlaku kyslíku u HiPIMS

Obr. 5.5. znázorňuje vývoj rezistivity a optické transparentnosti u transparentních vodivých vrstev při procentuální změně průtoku dusíku a při konstantní hodnotě tlaku kyslíku ($p_o = 0,12 \text{ Pa}$). Tyto vrstvy byly připraveny pomocí konvenčního magnetronového naprašování. Elektrická rezistivita má klesající trend až do hodnoty průtoku dusíku kolem 25 %, po této hodnotě začíná růst. Optická propustnost dosahuje při nulovém průtoku dusíku vysoké optické propustnosti kolem 40 %. S rostoucím průtokem dusíku optická propustnost kolísá mezi 30 až 40 % a pro největší procentuální průtok dusíku (33 %) klesá na hodnotu 20 %. Vrstva připravená při tlaku kyslíku na hodnotě 0,12 Pa a průtoku dusíku 25 % poskytuje nejefektivnější hodnoty optických a elektrických vlastností z připravených vrstev pomocí konvenčního magnetronového naprašování.



Obr. 5.5. Změna rezistivity a optické propustnosti v závislosti na změně průtoku dusíku u konvenčního magnetronového naprašování

Vrstvy připravované metodou HiPIMS z Obr. 5.6. mají všechny optickou propustnost větší než 30 % a naměřené hodnoty mají nejvíce konstantní průběh ze všech grafů zobrazených v této podkapitole. Dá se tedy říci, že při tlaku kyslíku na hodnotě 0,31 Pa změna průtoku dusíku nemá zásadní vliv na změnu optické propustnosti u transparentních vodivých vrstev připravovaných pomocí HiPIMS. Mnohem větší vliv má procentuální průtok dusíku na rezistivitu těchto vrstev. Nejnižší rezistivitu má vrstva připravovaná při průtoku dusíku kolem 14 %. Nejvhodnější vrstva z této série transparentních vodivých vrstev vhodná k dalšímu zkoumání a použití v průmyslových aplikacích se zdá vrstva připravovaná při průtoku dusíku kolem 14 %.



Obr. 5.6. Změna rezistivity a optické propustnosti v závislosti na změně průtoku dusíku u HiPIMS

5.4. Porovnání rezistivity a optické transparentnosti jednotlivých vrstev pomocí metody Haacke FOM

Naměřené hodnoty rezistivity a optické transparentnosti pro danou depozici jsme pomocí Haackeho metody početně a graficky srovnávali. Protože měřené vzorky dosahovaly nižších hodnot optické propustnosti, nejvyšší hodnoty optické propustnosti byly kolem 45 %, k srovnání jsme použili rovnici nazvanou: „FOM Haacke High Resolution“. Více než na elektrickou rezistivitu klade tato rovnice důraz na optickou propustnost. Rovnice je definována jako [35]:

$$FOM = \frac{T}{n\sqrt{R_s}}, \quad [FOM] = \frac{1}{\Omega} = S, \quad [5.1]$$

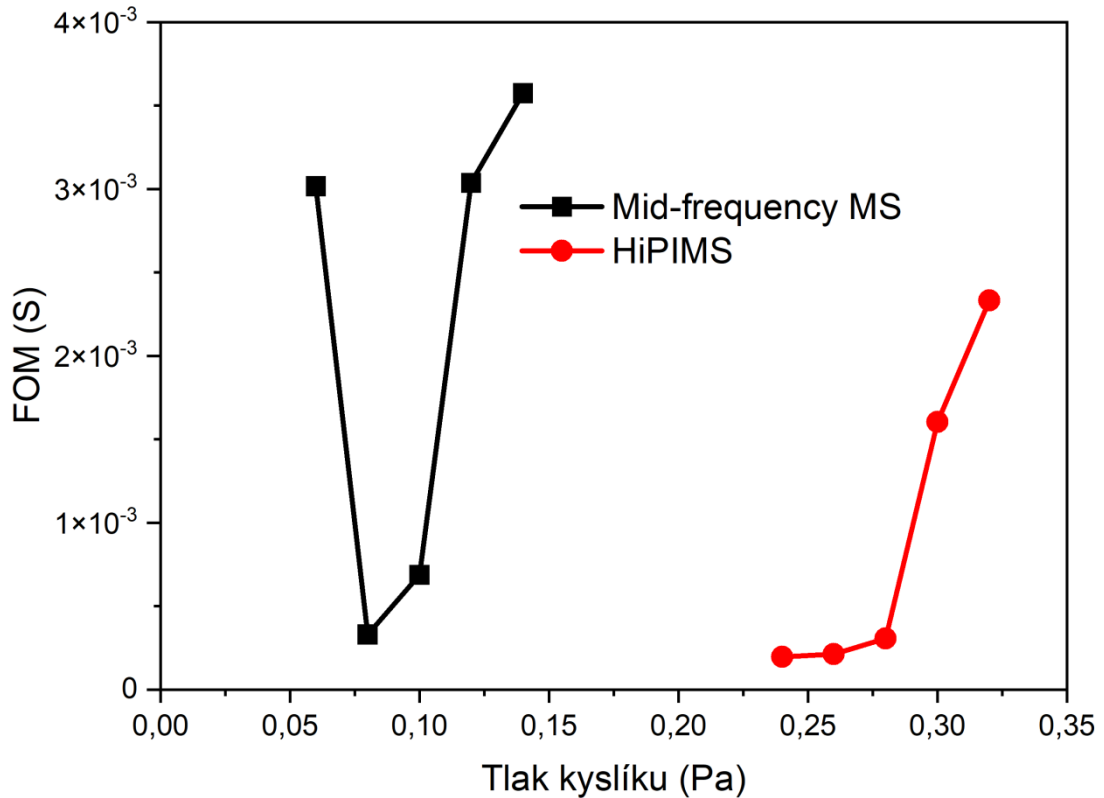
kde T je optická transparentnost, R_s je plošný odpor a n je koeficient určující důležitost optické transparentnosti, v našem případě má hodnotu 4. Kdyby byl tento koeficient menší (nabýval by hodnot menších než čtyři), tak by se u měřeného vzorku kladl větší

důraz na lepší vlastnosti elektrické rezistivity než optické transparentnosti. V opačném případě, kdyby tento koeficient nabýval větších hodnot, než je číslo čtyři, by byl důraz na elektrickou rezistivitu upozaděn za důležitostí optické transparentnosti. Pro výslednou hodnotu vypočítanou podle předchozího vzorce platí, že čím větších hodnot daná depozice dosáhne, tak tím je daná depozice vhodnější, co se týče parametrů optické transparentnosti a elektrické rezistivity.[35]

Graf na Obr. 5. 7. zobrazuje FOM číslo daných deponovaných vrstev v závislosti na tlaku kyslíku při depozici. Podle vypočtených hodnot deponované vzorky s přibývajícím tlakem kyslíku dosahují lepšího FOM čísla. U konvenčního magnetronového naprašování (Mid-frequency MS) nelze vrstvu připravovanou při tlaku kyslíku 0,06 Pa považovat za ideální transparentní vodivou vrstvu, přestože má vyšší FOM číslo, než dvě po ní následující depozice. Vysoké FOM číslo je díky nízké hodnotě plošného odporu, ale další podstatná vlastnost TCO, tedy optická transparentnost, je na velmi nízké hodnotě. Pro konvenční magnetronové naprašování i vysokovýkonné pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS) by měly hodnoty s největší hodnotu FOM čísla ležet ve středu vykreslených bodů. V takovém případě víme, že jsme dosáhli ideálního poměru optické transparentnosti a plošného odporu. Při stále klesajícím/rostoucím průběhu FOM čísla a dosažení vrcholu při první/poslední zobrazené depozici nelze s jistotou říct, že daná depozice poskytuje nejlepší kombinaci optické transparentnosti a plošného odporu. V případě, že se jedná o depozice, kde se mění tlak kyslíku a nejvyšší hodnoty dosahuje FOM číslo při nejvyšším tlaku kyslíku, nelze stanovit, zda bude depozice při navýšení tlaku kyslíku dosahovat většího nebo menšího FOM čísla. V případě, že by dosahovala většího FOM čísla, mohla by poskytovat ještě lepší optimální kombinaci optické propustnosti a plošného odporu. Z tohoto důvodu lze přepokládat, že konkávní průběh vykreslených hodnot zaručí nalezení co neoptimálnější kombinace optické transparentnosti a plošného odporu.

Tato konkávnost není na Obr. 5.7. zřejmá, aby byla vidět, bylo by potřeba přidat do grafu další depozice s větším množstvím kyslíku. Další depozice s větším množstvím kyslíku nebyly uskutečněny, neboť u posledních vzorků z každé série docházelo k poklesu optické transparentnosti a tento trend by pokračoval. Můžeme tedy říct, že poslední vzorky mají nejvhodnější depoziční parametry pro vrstvy CuO s optimální

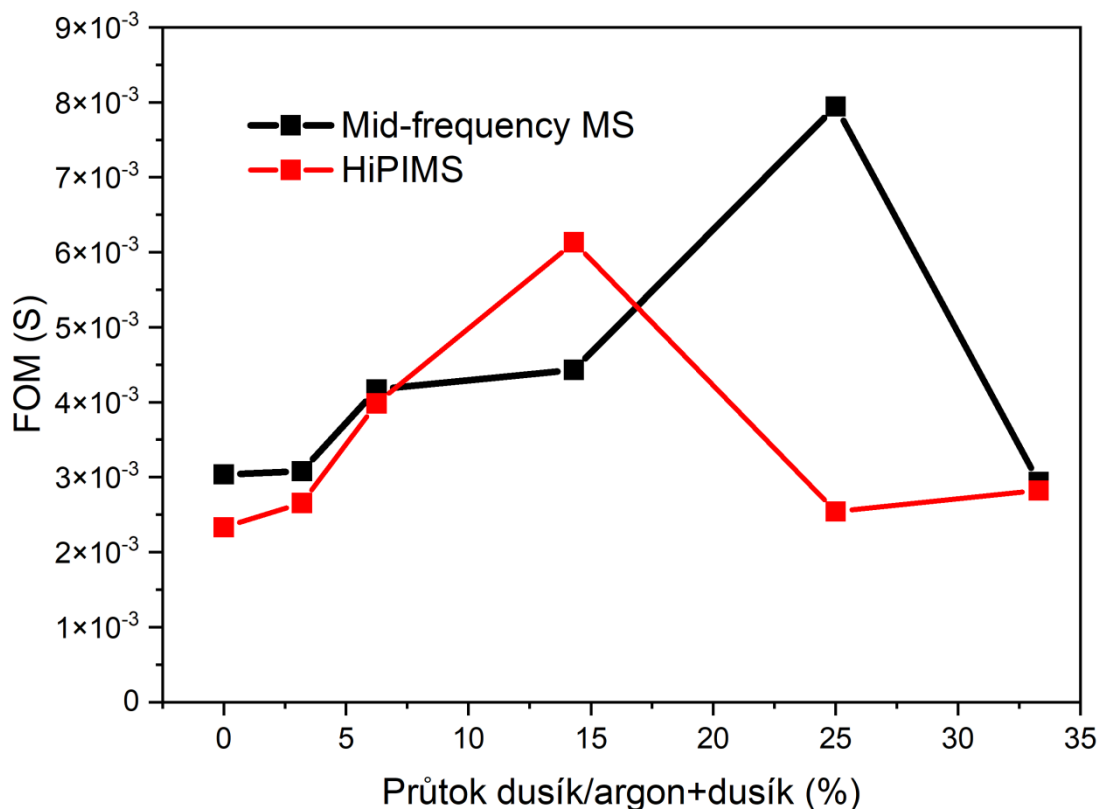
elektrickou rezistivitou a optickou transparentností. V případě, že potřebujeme více opticky transparentní vzorek, použijeme dané depoziční podmínky s tlakem kyslíku 0,12 Pa (Mid-frequency MS) nebo 0,3 Pa (HiPIMS).



Obr. 5.7. FOM čísla pro HiPIMS a konvenční magnetronové naprašování v závislosti na změně kyslíku

Na Obr. 5.8., kde dochází ke změně průtoku kyslíku, je konkávní průběh dobře vidět, nejlepší depoziční podmínky z optického a elektrického pohledu představují depozice, které se vyskytují na vrcholech těchto konkávních křivek. U konvenčního magnetronového naprašování má největší hodnotu FOM čísla depozice provedená při průtoku dusík/dusík+argon 25 %. V případě HiPIMS nastává největší hodnota FOM čísla při průtoku dusík/dusík+argon 15 %. Průběhy pro obě depoziční série dosahují velkých skoků ve FOM čísle mezi jednotlivými body a pro přesnější určení optimálních depozičních podmínek by bylo v budoucnu vhodné zvolit menší přírůstek průtoku dusíku.

Při porovnání grafů na Obr. 5.7. a 5.8. dosahují FOM čísla vyšších hodnot u depozic s přidaným dusíkem. Většího FOM čísla dosahují depozice prováděné metodou konvenčního magnetronového naprašování ve srovnání s metodou vysokovýkonného magnetronového naprašování. Z tohoto důvodu lze tvrdit, že lepších optických a elektrických vlastností budou dosahovat vrstvy připravované pomocí konvenčního magnetronového naprašování.



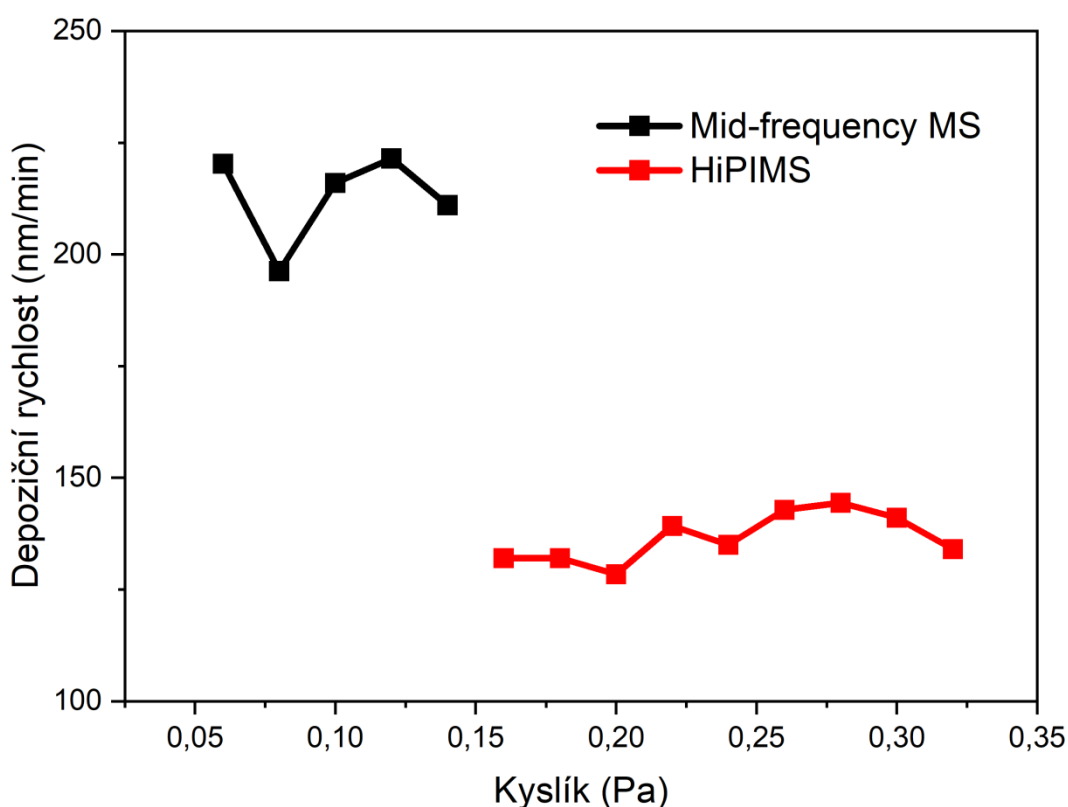
Obr. 5.8. FOM čísla pro HiPIMS a konvenční magnetronové naprašování v závislosti na změně průtoku dusíku

5.5. Vývoj depoziční rychlosti při změně množství kyslíku a dusíku

V této části diplomové práce je diskutován vliv množství kyslíku a průtoku dusíku na změnu depoziční rychlosti procesu.

S přibývajícím množstvím kyslíku docházelo k nárůstu depoziční rychlosti pro vysokovýkonné pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS). Tento nárůst nebyl lineární, ale při srovnání prvních třech a posledních třech naměřených depozičních

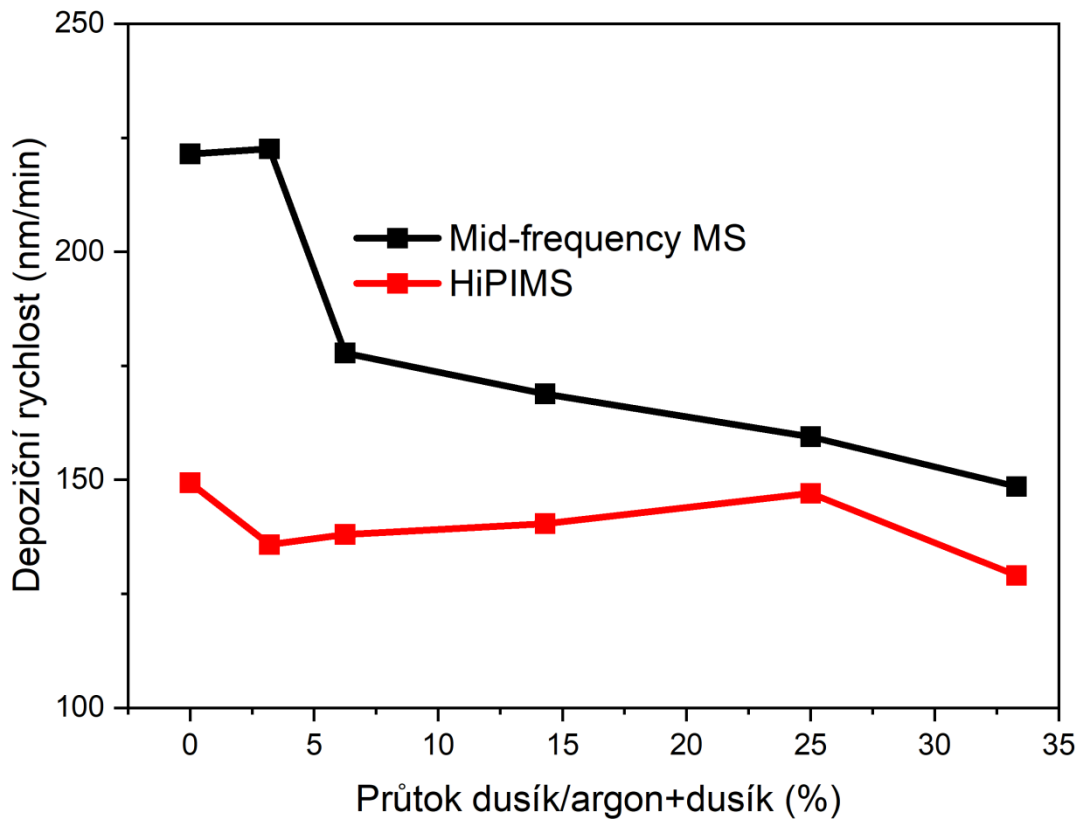
rychlostí dosahují první tři depozice menší depoziční rychlosti, viz Obr.5.9. Z tohoto důvodu se s přibývajícím tlakem kyslíku snižovala depoziční doba nanášení tenké transparentní vrstvy. Pro konvenční magnetronové naprašování (Mid-frequency MS) nelze kvalitativně určit změnu depoziční rychlosti. Depoziční rychlost pro HiPIMS sérii začínala na hodnotě okolo 125 nm/min a na konci depozice dosahovala hodnoty 140 nm/min. Pro konvenční magnetronové naprašování byly depoziční rychlosti kolem 190 až 240 nm/min.



Obr. 5.9. Depoziční rychlost pro konvenční magnetronové naprašování a HiPIMS v závislosti na množství kyslíku

Se zvětšujícím se množstvím průtoku dusíku u konvenčního magnetronového naprašování (Mid-frequency MS) dochází k poklesu depoziční rychlosti v celém průběhu naměřených hodnot pro všechny depozice, viz Obr.5.10. Důležitým poznatkem je skutečnost, že v případě HiPIMS série je vliv změny průtoku dusíku mnohem méně zanedbatelný. Pro vzorky ze série konvenčního magnetronového naprašování je potřeba s každou změnou průtoku dusíku počítat se změnou depoziční rychlosti a prodloužit depoziční čas nanášení dané tenké vrstvy.

Depoziční rychlost pro HiPIMS sérii začínala na 150 nm/min a klesla na hodnotu 125 nm/min. V případě konvenčního magnetronového naprašování depoziční rychlost začínala na hodnotě 223 nm/min a klesla až na hodnoty kolem 150 nm/min.



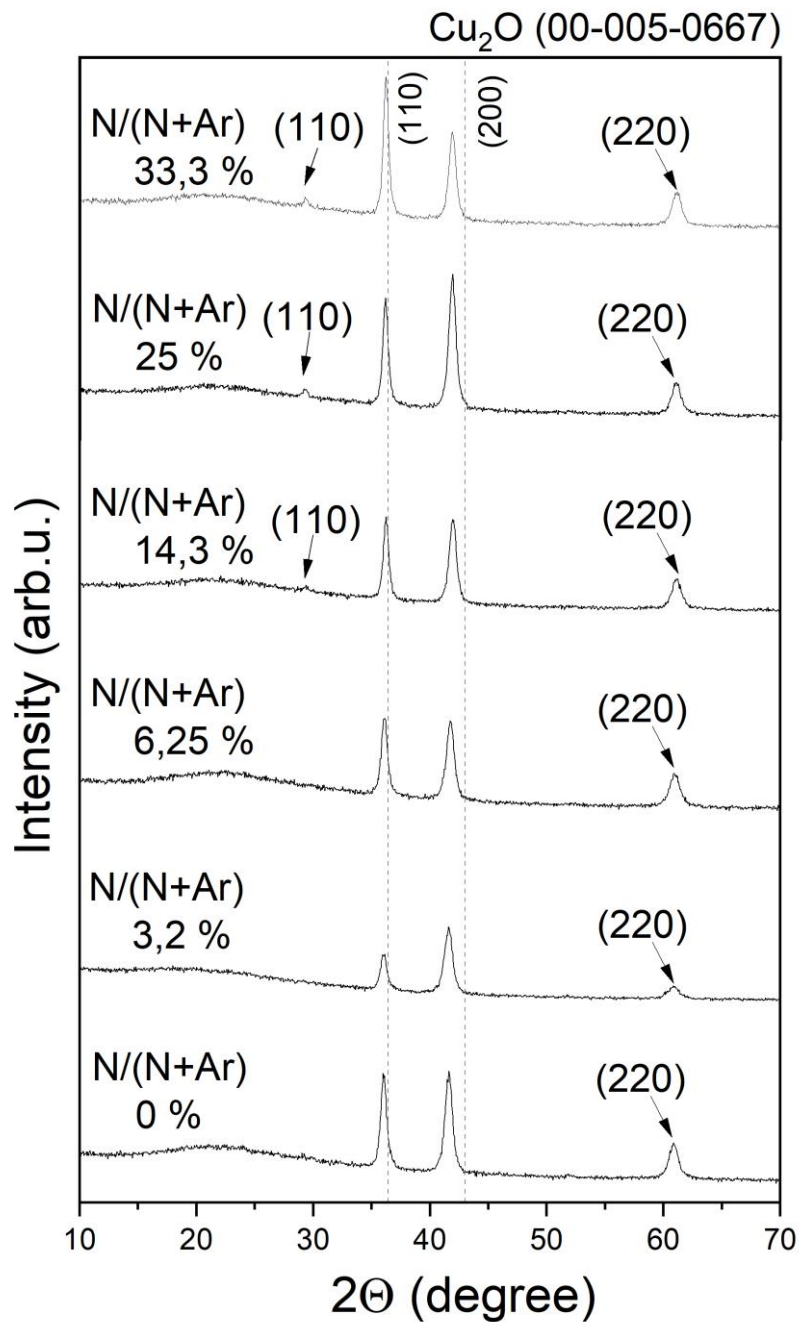
Obr. 5.10. Depoziční rychlost pro konvenční magnetronové naprašování a HiPIMS v závislosti na změně průtoku dusíku

Naměřené hodnoty tloušťek na přístroji Dektak Veeco 8 nemusí zcela odpovídat tloušťce nanesené vrstvy, protože hodnoty vynesené do grafu jsou průměrovány z většího množství měření v různých místech na křemíkovém substrátu. Naměřené hodnoty měly rozptyl i kolem 40 nm.

5.6. GIXRD spektra vzorků při změnách množství dusíku

Pomocí XRD analýzy bylo zjištěno krystalové složení daných transparentních vodivých vrstev. Prezentované výsledky XRD v této části diplomové práce změřil pan Ing. Radomír Čerstvý, Ph.D. Tyto difraktogramy byly seřazeny do daných sérií. Vznikly tak grafy pro HiPIMS při změně množství dusíku, pro konvenční magnetronové naprašování při změně množství dusíku a pro konvenční magnetronové naprašování při změně množství kyslíku. Použité databázové standardy byly Cu (00-004-0836), Cu₂O (00-005-0667) a Cu₄O₃ (04-007-2184).

Pro depozice HiPIMS, kde docházelo k většímu průtoku dusíku, se více detekovaly jednotlivé píky, které se přiřazovaly k jednotlivým krystalovým orientacím pro Cu₂O. U krystalové orientace (200) pro Cu₂O docházelo s přibývajícím průtokem dusíku k přibližování píku vzhledem ke standartu. Jako možné vysvětlení je možné uvést, že došlo k relaxaci mřížkového parametru pnutí, tedy k snížení tetragonalizace kubické mřížky. Deponovaná transparentní vodivá vrstva připravovaná při nulovém průtoku dusíku má oproti vrstvě připravované s nejnižším průtokem dusíku větší výšku píku pro krystalovou fázi (220). Nutno ovšem brát v úvahu, že tato skutečnost může být způsobena změnou depozičních podmínek. Mezi těmito dvěma depozicemi došlo k provedení čtrnácti jiných depozic.



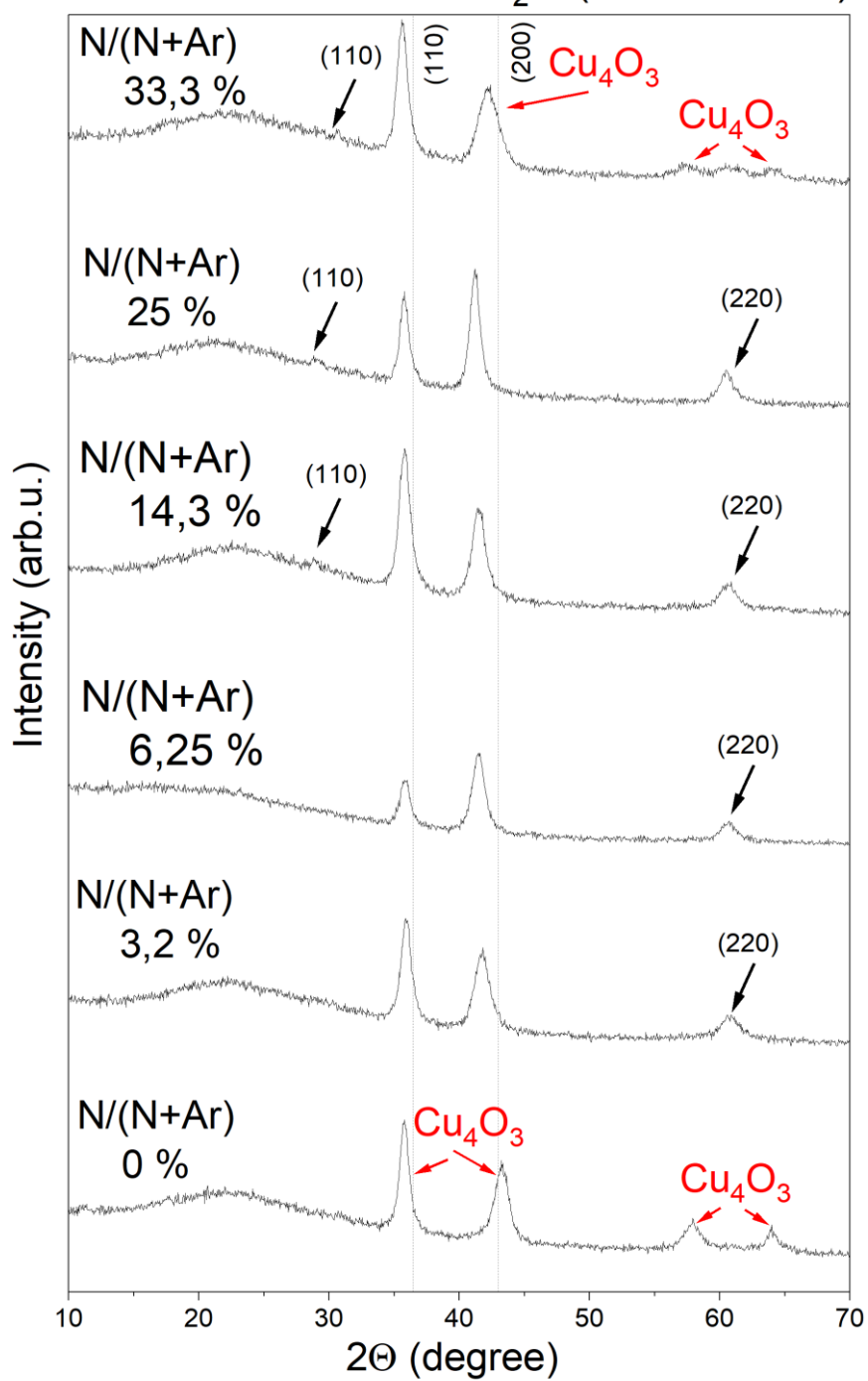
Obr. 5.11. Změřené difraktogramy pro metodu HiPIMS
v závislosti na změně průtoku dusíku

U depozic připravovaných pomocí konvenčního magnetronového napařování dochází k opačnému jevu než u sérií HiPIMS. Také zde dochází k detekci pozic krystalových orientací pro Cu₂O, ale s rostoucím průtokem dusíku je posun píku směrem od krystalové orientace (200). Dochází zde k tetragonalizaci z kubické mřížky, roste mřížkový parametr c . Jinak řečeno krystalová orientace (200) pro Cu₂O,

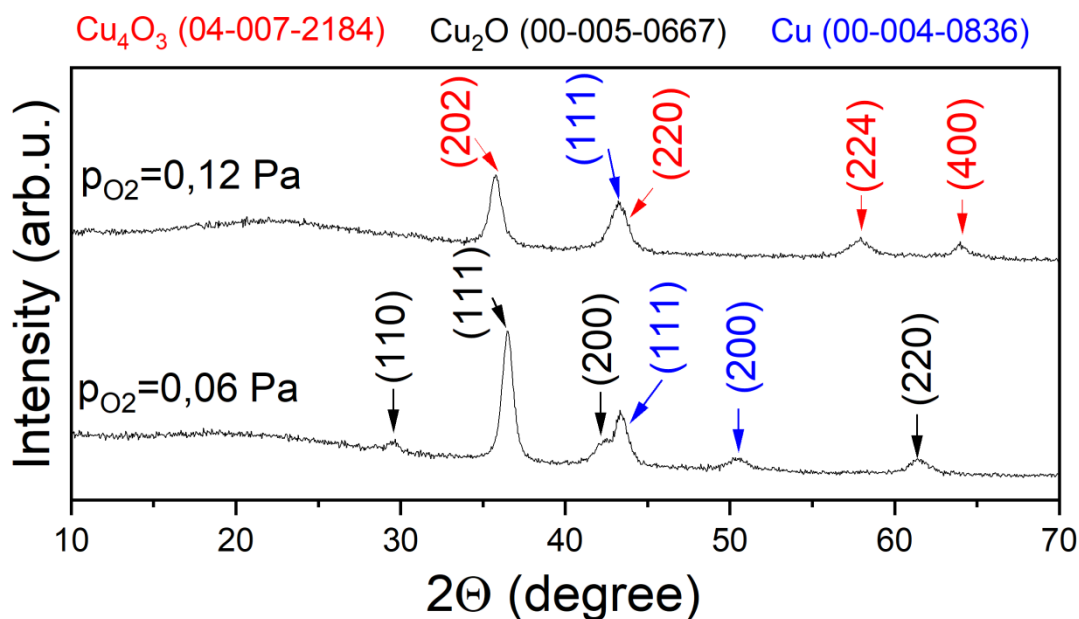
od které se pík oddaluje má orientaci ve tvaru kubické mřížky. Krystalová orientace pro Cu_4O_3 , ke které se pík s přibývajícím průtokem dusíku více přibližuje, má tetragonální mřížku. Pro depozici s nulovým průtokem dusíku pravděpodobně došlo k chybě a zadané depoziční parametry nesouhlasí se skutečnými. Svůj nezanedbatelný vliv může mít a má depoziční kontinuita vzorků. Mezi vzorkem s nulovým depozičním průtokem dusíku a s nejmenším průtokem dusíku při depozici se uskutečnilo 16 depozic. Jako pravděpodobné vysvětlení se jeví možnost většího průtoku kyslíku u pokažené depozice, protože s rostoucím množstvím kyslíku dochází ke změně složení deponovaných vrstev. Při malém množství kyslíku se nejčastěji ve vrstvě vyskytuje čistá měď a oxid měďný (Cu a Cu_2O). S přibývajícím množstvím kyslíku dochází k častější detekci oxidu měďnatého (CuO), přechodovou fází mezi těmito oxidy tvoří Cu_4O_3 [28]. Pro srovnání je zde uveden graf rentgenové difrakce dvou depozic tenkých vrstev, kde spodní rentgenogram zobrazuje depozici s nižším obsahem kyslíku, viz Obr. 5.3. Pro tento rentgenogram se detekovaly krystalové struktury specifické pro měď a oxid měďný. Druhý rentgenogram pro depozici s větším množstvím kyslíku má charakteristické píky typické pro jednotlivé krystalové struktury oxidu Cu_4O_3 .

Cu_4O_3 (04-007-2184)

Cu_2O (00-005-0667)



Obr. 5.12. Difraktogramy pro konvenční magnetronové napařování v závislosti na změně průtoku dusíku



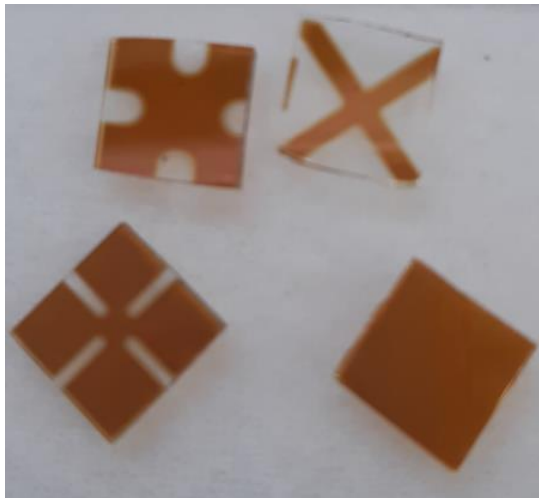
Obr. 5.13. Srovnání depozic konvenčního magnetronového naprašování pro rozdílné množství kyslíku

Závěrem lze říci, že pro konvenční magnetronové naprašování v případě rostoucího průtoku dusíku dochází ke vzdalování píku od krystalové orientace (200) pro Cu_2O , což je pravděpodobně způsobeno pnutím. Naopak u HiPIMS difraktogramy s rostoucím množstvím dusíku dochází k postupnému přibližování píku ke krystalové orientaci (200) pro Cu_2O . To je také způsobeno pnutím. Pro HiPIMS difraktogramy jsou změřené píky užší. To značí lepší krystalitu a výskyt větších zrn v těchto vrstvách. Pro detailnější analýzu by bylo potřeba použít i jiné metody než pouze GIXRD.

5.7. Porovnání geometrie stejných depozic a porovnání vrstev s nulovým a maximálním průtokem dusíku

K dalšímu zkoumání nadeponovaných vzorků byly ze série HiPIMS vybrány depoziční parametry s tlakem kyslíku 0,31 Pa, kde jeden měl nulový obsah dusíku a druhý největší procentuální obsah dusíku 33,3 %. Celkem byly tedy připraveny dvě depozice, kde každá depozice obsahovala čtyři různé geometrie. Konkrétní depoziční parametry pro oba vzorky jsou vyobrazeny v Tab.5.2. Tyto depozice byly náročné na přesnou přípravu čtvercových geometrií. U těchto depozic je důležité i přesné umístění čtvercového skla přímo do středu pole určeného pro vkládání substrátu, protože jakékoliv vychýlení způsobí nesymetričnost v daných geometriích,

viz geometrie s kruhovou výsečí na Obr. 5.14. Tato depozice se z tohoto důvodu musela opakovat.



Obr. 5.14. Geometrie nadeponované na tenké skleněné substráty

Depozice	p_o [Pa]	$p_{(Ar+N)}$ [Pa]	T [°C]	t_{off} [μs]	t_{on} [μs]	P [W]	t_{DEP} [s]	I_N [sccm]	I_{Ar} [sccm]
CuO -94	0,31	0,5	300	9900	100	500	95	0	30
CuON - 95	0,31	0,5	300	9900	100	500	100	6,25	12,5

Tab. 5.2. Depoziční parametry vzorků použitých pro měření u van der Pauwovy metody

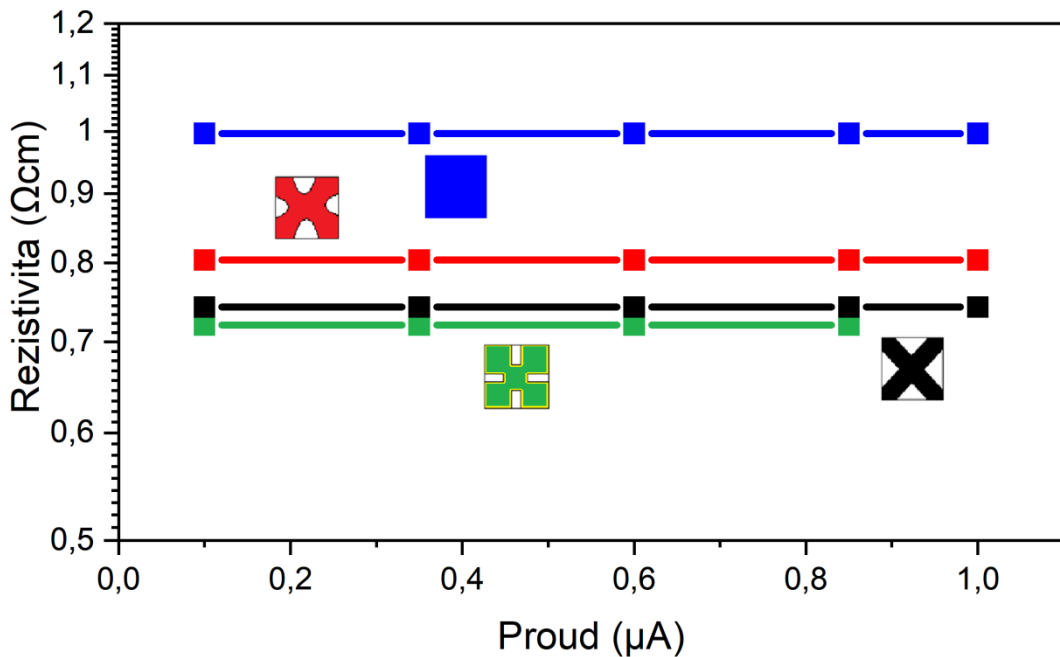
Takto nadeponované geometrie byly navíc v rozích pokryty tenkou vrstvou zlata a následně byly umístěny do komory se čtyřmi hroty, kde se poté pomocí Hallovy sondy a van der Pauwovy metody proměřovala elektrická rezistivita, koncentrace a pohyblivost volných nosičů náboje.

5.7.1. Výsledky měření elektrické rezistivity

V této části diplomové práce je diskutován vliv na přesnost měření rezistivity různých geometrií jednotlivých tenkých transparentních vodivých vrstev připravených při stejné depozici. Také je zde porovnán vliv nulového průtoku dusíku a maximálního průtoku dusíku, který činí 33,3 % vůči argonu při depozici.

Na Obr. 5.15. jsou zobrazené naměřené hodnoty rezistivity v závislosti na změně elektrického proudu. Měření všech geometrií probíhalo od proudu $0,1 \mu A$ do proudu $1 \mu A$, celkem došlo k proměření pěti bodů. Z naměřených hodnot je patrné, že měřená rezistivita jednotlivých geometrií se v průběhu měření neměnila a držela se konstantní hodnoty. Rezistivita se pro depozici 95 (tedy depozici s maximálním

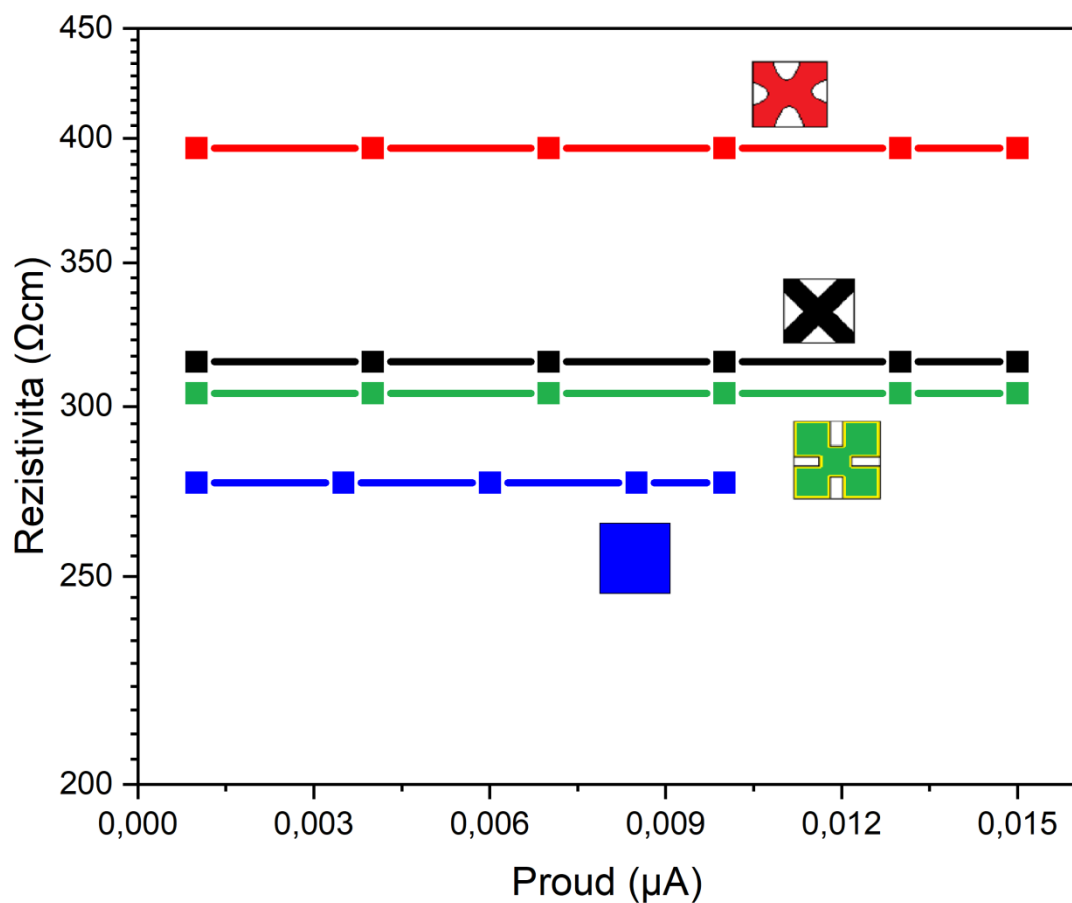
průtokem dusíku) pohybovala pro všechny geometrie v rozmezí 0,7 až 1 $\Omega \cdot cm$. Největší rezistivity dosahovala čtvercová geometrie (modrá barva). Geometrie s kruhovými výřezy (červená barva) dosahovala hodnot kolem 0,8 $\Omega \cdot cm$. Nejmenší rozdíl naměřených hodnot byl mezi křížovou geometrií (černá barva) a geometrií s obdélníkovým výřezem (zelená barva).



Obr. 5.15. Naměřená rezistivita pro vzorek 95 - vzorek s nízkou rezistivitou

Obr. 5.16. znázorňuje naměřené hodnoty rezistivity v závislosti na změně elektrického proudu pro vzorek 94 (vzorek s nulovým průtokem dusíku). Měření všech vzorků probíhala od proudu 0,001 μA do proudu 0,015 μA . Celkem došlo k proměření šesti bodů. Měřená rezistivita jednotlivých geometrií se v průběhu měření neměnila a držela se konstantní hodnoty, jako tomu bylo u vzorků s maximálním průtokem dusíku. Naměřená rezistivita dosahovala větších hodnot než u vzorku 95 a pohybovala se mezi 275 až 400 $\Omega \cdot cm$. Naměřená rezistivita těchto geometrií byla o dva řády vyšší než u vzorku 95. Největší rezistivity dosahovala geometrie s kruhovou výsečí (červená barva). Čtvercová geometrie (modrá barva) dosahovala nejmenších hodnot. Nejmenší rozdíl naměřených hodnot byl opět mezi křížovou geometrií (černá barva) a geometrií s obdélníkovým výřezem (zelená barva).

Závěrem při porovnání Obr. 5.15. a Obr. 5.16. nám vychází, že vzorek deponovaný při nulovém průtoku dosahuje vyšší rezistivity než vzorek deponovaný při maximálním průtoku dusíku. Proto pro další popis vzorků se místo označení vzorek 94 a vzorek 95 bude používat označení vzorek s vysokou rezistivitou a vzorek s nízkou rezistivitou. Když se zaměříme na porovnání jednotlivých geometrií pro oba vzorky, tak v obou případech dochází k nejmenšímu rozdílu mezi naměřenými hodnotami jednotlivých geometrických útvarů pro geometrii s obdélníkovým výřezem a křížovou geometrií. Tyto geometrické útvary pravděpodobně budou poskytovat přesnější naměřené hodnoty při měření pomocí van der Pauwovy metody.



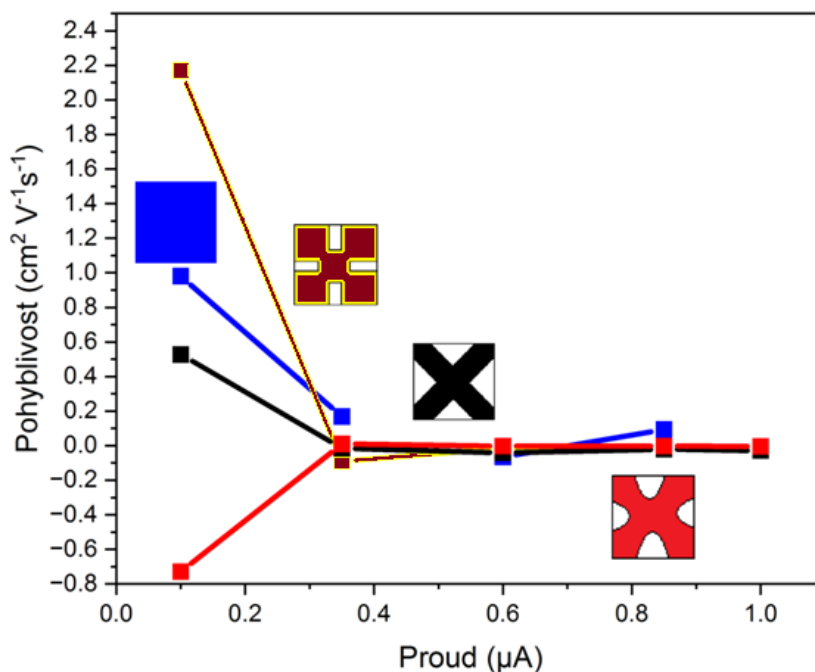
Obr. 5.16. Naměřená rezistivita pro vzorek 94 - vzorek s vysokou rezistivitou

5.7.2. Výsledky měření pohyblivosti volných nosičů náboje

V této části diplomové práce je diskutován vliv pohyblivosti volných nosičů náboje různých geometrií jednotlivých tenkých transparentních vodivých vrstev připravených při stejné depozici na přesnost měření. Také je zde porovnán vliv nulového průtoku dusíku při depozici a maximálního průtoku dusíku 33,3 % při depozici na výslednou pohyblivost takto připravených tenkých transparentních vodivých vrstev.

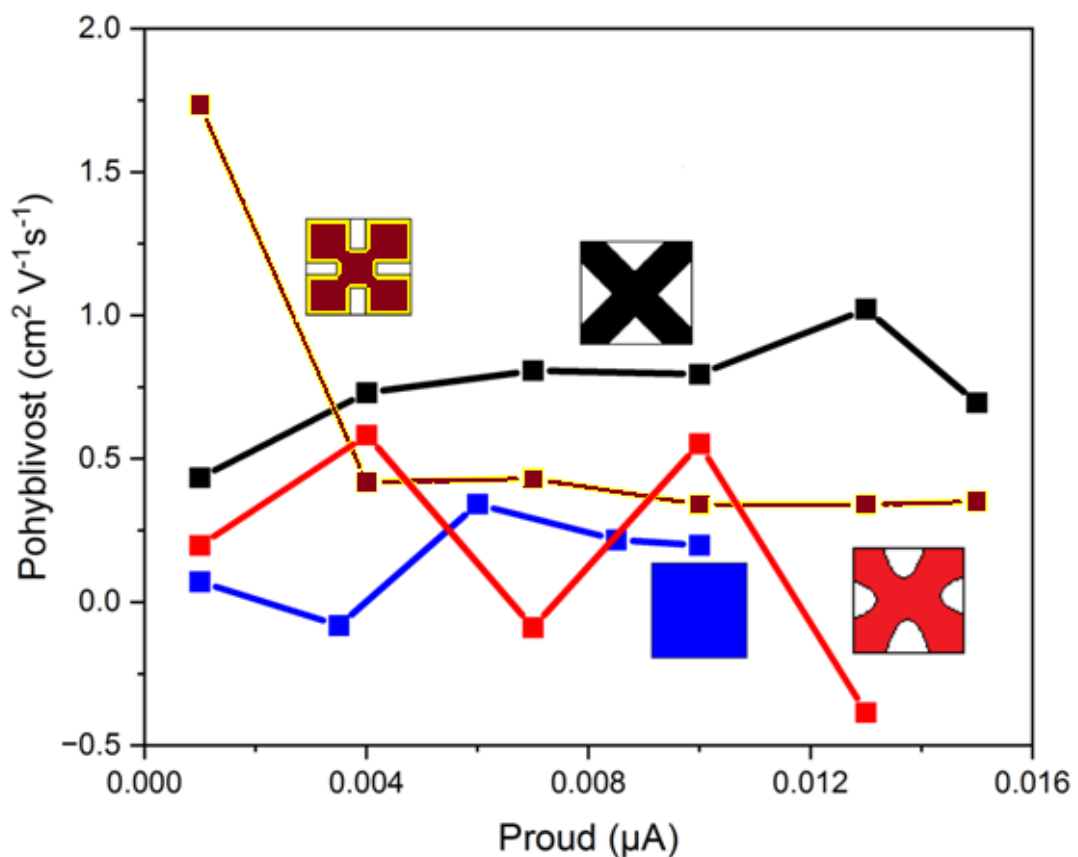
Protože deponované tenké transparentní vodivé vrstvy byly na bázi Cu_2O a jejich vodivost je p-typu, předpokládáme, že naměřené hodnoty pohyblivosti budou dosahovat kladných hodnot.

Na Obr. 5.17. jsou zobrazené naměřené hodnoty pohyblivosti volných nosičů náboje v závislosti na změně elektrického proudu. Měření všech geometrií probíhalo od proudu $0,1 \mu\text{A}$ do proudu $1 \mu\text{A}$, celkem došlo k proměření pěti bodů. Pro nejnižší hodnotu proudu mají naměřené hodnoty pohyblivosti volných nosičů náboje pro různé geometrie různou hodnotu. Pro vyšší hodnoty proudu se všechny geometrie sbíhají k sobě. Jejich hodnoty nabývají záporných i kladných hodnot v řádech setin. Protože se jedná o transparentní oxidy p-typové vodivosti, měly by naměřené hodnoty být jenom kladné.



Obr. 5.17. Naměřená pohyblivost pro vzorek 95- vzorek s nízkou rezistivitou

Na Obr. 5.18. jsou zobrazené naměřené hodnoty pohyblivosti volných nosičů náboje v závislosti na změně elektrického proudu. Měření všech geometrií probíhalo od proudu $0,001 \mu A$ do proudu $0,015 \mu A$, celkem došlo k proměření šesti bodů. Na začátku měření mají všechny geometrie až na geometrii s obdélníkovým výřezem velmi nízký rozsah změřené pohyblivosti. S rostoucím proudem dochází u čtvercové geometrie a geometrie s kruhovým výřezem k výrazným odchýlením od průběhu křivky a v některých bodech dosahují i záporných hodnot. Oproti tomu geometrie s obdélníkovým výřezem se po první vychýlené hodnotě srovnala na velmi konstantní průběh. Pro křížovou geometrii je patrná také určitá konstantnost. Navíc jak křížová geometrie, tak geometrie s obdélníkovým výřezem dosahují v celém rozsahu měření kladných hodnot. Tím nám potvrzují, že se jedná o p-typové transparentní vodivé oxidy.



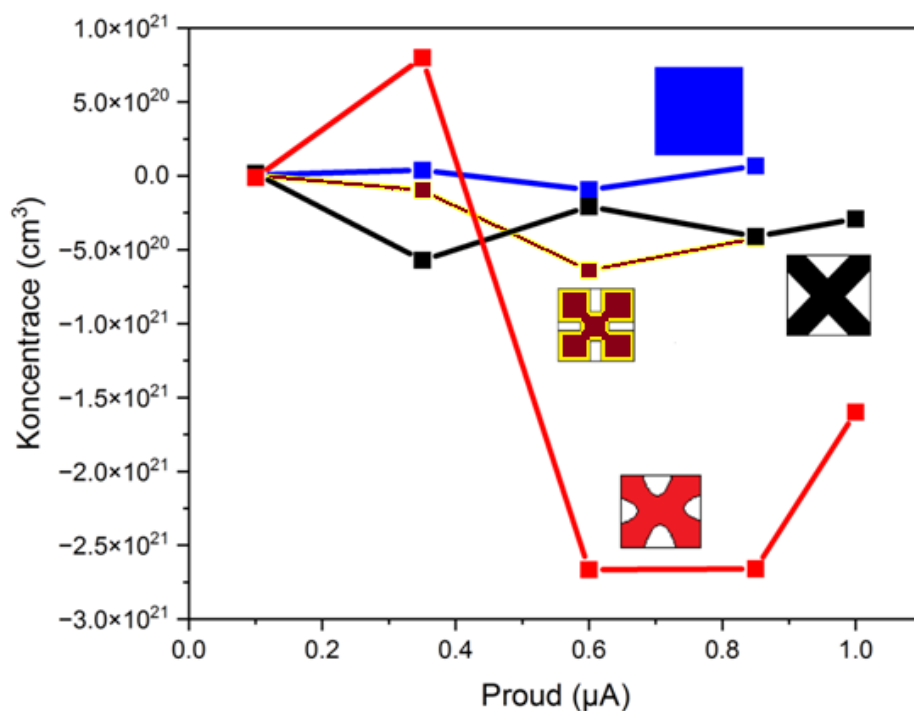
Obr. 5.18. Naměřená pohyblivost pro vzorek 94- vzorek s vysokou rezistivitou

Závěrem lze konstatovat, že naměřené hodnoty pohyblivosti u vzorku s menší rezistivitou dosahují nepřesných výsledků a nelze přesně určit o jaký typ vodivosti se jedná. V tomto případě nelze určit, která z geometrií je nejpřesnější. U vzorku s vysokou rezistivitou se většina měřených hodnot nachází v kladném prvním kvadrantu. Navíc při porovnání samotných geometrií je patrná větší konstantnost u křížové geometrie a geometrie s obdélníkovým výřezem. Tyto geometrie navíc mají po celou dobu kladné hodnoty, tudíž se ukazují jako přesnější při porovnání se dvěma dalšími typy.

5.7.3. Výsledky měření koncentrace volných nosičů náboje

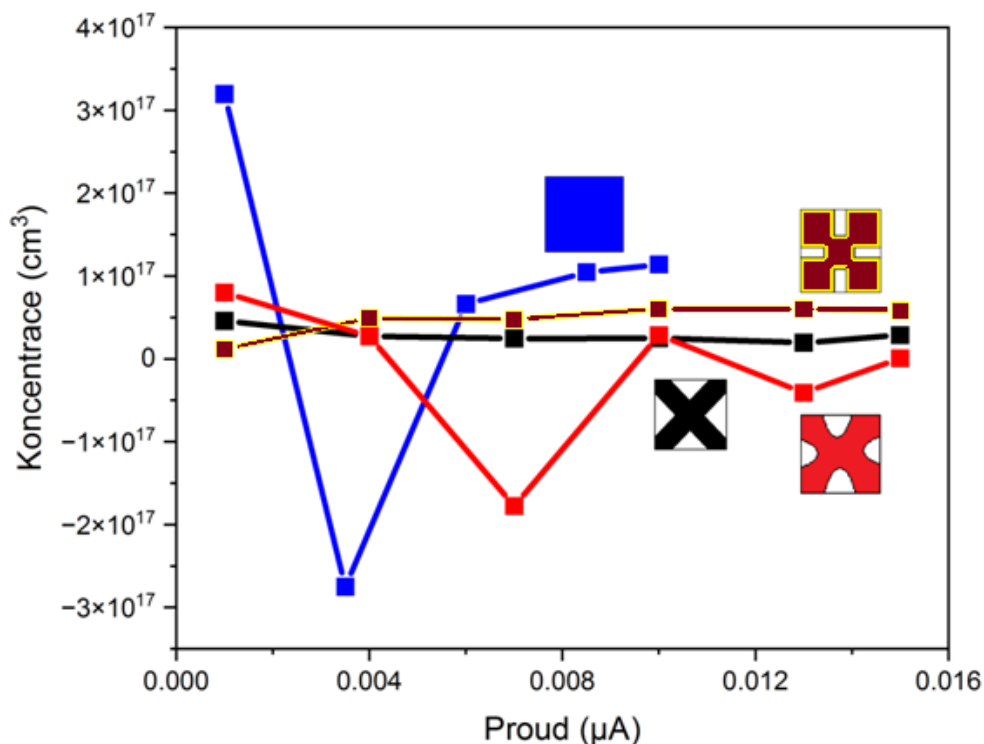
V poslední podkapitole této části jsou probrány naměřené hodnoty koncentrace volných nosičů náboje pro vzorek s menší elektrickou rezistivitou a pro vzorek s větší elektrickou rezistivitou a jejich jednotlivé geometrické tvary.

Na Obr. 5.19. jsou zobrazené naměřené hodnoty koncentrace volných nosičů náboje v závislosti na změně elektrického proudu. Měření všech geometrií probíhalo od proudu $0,1 \mu A$ do proudu $1 \mu A$. Celkem došlo k proměření pěti bodů. Pro nejnižší hodnotu proudu mají naměřené hodnoty koncentrace děr pro všechny geometrie přibližně stejnou hodnotu. Z naměřených hodnot nelze stanovit, zda se jedná o p-typ nebo n-typ polovodiče. Naměřené hodnoty se řádově pohybují kolem 10^{20} . Při porovnání geometrických tvarů je vidět, že geometrie s kruhovou výsečí má velmi nepředvídatelný průběh koncentrace volných nosičů náboje.



Obr. 5.19. Naměřená koncentrace pro vzorek 95 - vzorek s nízkou rezistivitou

Obr. 5.20. znázorňuje naměřené hodnoty rezistivity v závislosti na změně elektrického proudu pro vzorek s větší rezistivitou. Měření všech vzorků probíhala od proudu $0,001 \mu A$ do proudu $0,015 \mu A$, celkem došlo k proměření šesti bodů. Naměřené hodnoty koncentrace volných nosičů náboje byly pro většinu naměřených hodnot kladné. Z tohoto důvodu lze tvrdit, že se jedná o transparentní vrstvu s p-typovou vodivostí. Z porovnávaných geometrií se jako nejpřesnější geometrie znovu ukazuje křížová geometrie a geometrie s obdélníkovým výřezem. Koncentrace volných nosičů náboje (děr) se pohybovaly řádově kolem 10^{16} .



Obr. 5.20. Naměřená koncentrace pro vzorek 94- vzorek s vysokou rezistivitou

Zjištěné poznatky pro tuto kapitolu jsou následující: Vzorek připravovaný při nulovém průtoku dusíku při depozici vykazuje pro měření rezistivity vyšší hodnoty než vzorek připravovaný při maximálním průtoku dusíku. Naměřené hodnoty koncentrace a pohyblivosti volných nosičů náboje vykazují pravidelnější průběh pro geometrie s vyšší rezistivitou a jejich hodnoty odpovídají více p-typové vodivosti. Při srovnání geometrií se jako nejlepší geometrie vhodná pro měření na van der Pauwovo metodě, jeví křížová geometrie a geometrie s obdélníkovým výřezem. Naopak nejméně vhodná se jeví geometrie s kruhová výsečí. Pro ověření této hypotézy by bylo potřeba provedení většího množství depozic, a to i na jiných typech transparentních vodivých oxidů.

Naměřená rezistivita ($\Omega \cdot \text{cm}$)	315		0,743	
Geometrie	Obdélníková	Křížová	Obdélníková	Křížová
Koncentrace (cm^3)	4,8E+16	2,8E+16	-3,9E+20	-3,7E+20
Pohyblivost ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,603	0,747	-0,041	-0,026

Tab. 5.3. Průměrné naměřené hodnoty pro vybrané geometrie

Z koncentrace volných nosičů náboje a jejich pohyblivosti při využití literatury v kapitole 2.4. lze soudit, že více opticky transparentní materiály budou mít větší hodnoty pohyblivosti volných nosičů náboje a naměřené hodnoty koncentrace těchto volných nosičů náboje budou co nejmenší. Když porovnáme tyto hodnoty pro vzorek s vysokou rezistivitou a pro vzorek s nízkou rezistivitou, tak opticky průhlednější bude vzorek s vysokou rezistivitou.

K přehlednějšímu porovnání byla vytvořena Tab. 5.3, ve které jsou zaznamenány průměrné hodnoty změřených veličin pro křížovou geometrii a geometrii s obdélníkovým výřezem. Do těchto průměrných hodnot nebyly zahrnuty hodnoty s výraznou odchylkou a pravděpodobně tedy došlo při jejich měření k chybě. Koncentrace volných nosičů náboje vzorku s vysokou rezistivitou je nižší a pohyblivost těchto nosičů náboje vyšší, než je tomu u druhého vzorku s nízkou rezistivitou. Konkrétně vzorek s vysokou rezistivitou má pro vybrané geometrie průměrné hodnoty koncentrace volných nosičů náboje 4,8E+16 a 2,8E+16 cm^3 a průměrné hodnoty jejich pohyblivosti jsou 0,603 a 0,747 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Vybrané geometrie pro vzorek s nízkou rezistivitou mají průměrné hodnoty koncentrace volných nosičů náboje -3,9E+20 a -7E+20 cm^3 a průměrné hodnoty jejich pohyblivosti jsou -0,041 a -0,026 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Při porovnání hodnot optické propustnosti naměřených na spektrofotometru pro jiné vrstvy připravované za stejných depozičních podmínek by vzorek s nižší rezistivitou měl mít hodnotu optické propustnosti kolem 33 % a vzorek s vyšší rezistivitou by měl dosahovat hodnoty optické propustnosti kolem 40 %.

6. Závěr

Diplomová práce se zabývala přípravou tenkých, opticky transparentních, elektricky vodivých vrstev, které byly připravovány z měděného terče pomocí pulzního magnetronového naprašování při různých depozičních parametrech. U těchto vrstev se měřily elektrické a optické vlastnosti, kterými jsou například elektrická rezistivita, koncentrace a pohyblivost volných nosičů náboje a optická transparentnost těchto tenkých vrstev v oblasti viditelného záření.

Obsah a cíle diplomové práce jsou vymezeny ve třetí kapitole. Prvním úkolem bylo prozkoumat současný stav problematiky v oblasti transparentních vodivých oxidů (TCO) z hlediska metod jejich přípravy a optoelektrických vlastností. Tohoto cíle bylo dosaženo ve druhé kapitole, kde jsou popsány metody využívané při nanášení tenkých vrstev. Například je zde vysvětlen princip nanášení tenkých vrstev pomocí metody magnetronového naprašování, metody sol-gel, metody CVD atd. Také zde jsou probrány optické a elektrické vlastnosti a jejich souvislosti. Nejdůležitější je zde především vysvětlení, jak lze docílit opticky průhledných, a přitom elektricky transparentních vrstev. Tohoto lze docílit díky vysoké pohyblivosti malého množství volných nosičů náboje.

Splnění druhého cíle, tedy podílet se na přípravě tenkých vrstev TCO v laboratořích Katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni, je úspěšně dosaženo ve čtvrté kapitole. Dochází zde k představení používaných přístrojů, k přípravě a následnému zkoumání tenkých transparentních vodivých vrstev. Tyto vrstvy jsou připravovány za rozdílných depozičních podmínek, nejčastěji se jedná o rozdílný tlak v depoziční komoře nebo o jiné procentuální zastoupení jednotlivých reakčních nebo inertních plynů.

Dalšími dvěma cíli bylo navrhnout různé geometrie naprášené vrstvy a prozkoumat její vliv na měření elektrických vlastností připravených TCO vrstev pomocí Hallovovy sondy a nalézt korelace mezi procesními parametry přípravy TCO vrstev a jejich elektrickými a optickými vlastnostmi. Tyto cíle jsou svým obsahem nejdůležitější, přinášejí další otázky pro budoucí zkoumání v oblasti TCO a vyskytují

se napříč všemi kapitoly, ale jejich výsledky a závěry jsou nejvíce diskutovány v kapitole páté.

V praktické části diplomové práce byly zjištěny tyto výsledky: Vykreslené výbojové charakteristiky pro jednotlivé depozice se výrazně nelišily a nedocházelo k velkým změnám hodnot elektrického proudu a napětí. Nejlepší parametry pro depozici tenkých transparentních vodivých oxidů mědi z hlediska optických a elektrických vlastností představují u konvenčního magnetronového naprašování depozice s tlakem kyslíku kolem 0,12 Pa. U HiPIMS to jsou depozice připravované při tlacích kolem 0,30 Pa. Při zavedení průtoku dusíku do těchto depozic dosahují nejlepších optických a elektrických vlastností u konvenčního magnetronového naprašování vzorky, při kterých dosahoval průtok dusíku okolo 25 %. U HiPIMS je optimální průtok dusíku kolem 14 %. Tyto průtoky dusíku vychází při porovnání hodnot optické propustnosti a rezistivity pro jednotlivé depozice s rozdílnými průtoky dusíku, tyto průtoky následně potvrzuje metoda Haacke FOM. Dalším důležitým poznatkem je, že při větším množství průtoku dusíku klesá depoziciční rychlost naprašování jak pro konvenční magnetronové naprašování, tak i pro HiPIMS. Při stanovování krystalových struktur pomocí metody GIXRD byly zjištěny krystalové struktury těchto prvků: Cu_2O , Cu , Cu_4O_3 . Ze zkoumaných geometrií se jako nejpřesnější prezentuje geometrie s křížovým tvarem společně s geometrií, která má čtvercový tvar a ve středu jednotlivých stran má vyříznutý obdélník. Při měření na Hallovo sondě došlo k ověření teorie vyplývající z rovnice pro elektrickou vodivost z kapitoly 2.4. Potvrdilo se, že větší optické propustnosti dosahují vrstvy s menší koncentrací vysoce pohyblivých volných nosičů náboje.

Deponované vrstvy v této diplomové práci, které byly připraveny na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity, by mohly pomoci k prohloubení vědeckých poznatků o transparentních vodivých oxidech mědi.

7. Použitá literatura

- [1] Plasma enhanced chemical vapor deposition of p-type Cu₂O from metal organic precursors | Journal of Applied Physics | AIP Publishing. Accessed May 23, 2023. <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/131/21/215301/2837030/Plasma-enhanced-chemical-vapor-deposition-of-p>
- [2] STADLER A. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. *Materials*. 2012; 5(4):661-683. <https://doi.org/10.3390/ma5040661>
- [3] Elektrické vlastnosti pevných látek. [online] Fyzika.JReichl [cit. 28.4.2023] Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/773-elektricke-vlastnosti-pevnych-latek>
- [4] GÖTZENDÖRFER, Stefan. *Synthesis of copper-based transparent conductive oxides with delafossite structure via sol-gel processing*. Würzburg, 2010. Disertační práce. Julius-Maximilians-Universität Würzburg. Dostupné z: <https://d-nb.info/1015500552/34>
- [5] Fyzika pevných látek 1+2. [online] HOUŠKA, Jiří. [cit. 5.12.2021] Dostupné z: http://home.zcu.cz/%7Ejhouska/FPL1+2_CZ.pdf
- [6] Maruyama T. Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998;56(1):85-92. doi:10.1016/S0927-0248(98)00128-7
- [7] Shi J, Zhang J, Yang L, Qu M, Qi DC, Zhang KHL. Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices. *Advanced Materials*. 2021;33(50):2006230. doi:10.1002/adma.202006230
- [8] Liu QL, Zhao ZY, Yi JH. Excess oxygen in delafossite CuFeO₂+ δ : Synthesis, characterization, and applications in solar energy conversion. *Chemical Engineering Journal*. 2020;396:125290. doi:10.1016/j.cej.2020.125290
- [9] PVD. [online] pvd. [cit. 25.4.2023] Dostupné z:<https://www.pvd.cz/pvd.html>
- [10] KANTAR, Filip. *PVD povlaky nové generace*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.

- [11] KOTRLOVÁ, Michaela. *Pulzní magnetronové naprašování multikomponentních vrstev a měření jejich elektrických vodivosti a mechanických vlastností*. Plzeň, 2014. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [12] Santos-Cruz D, Mayén-Hernández SA, de Moure-Flores F, Campos-Álvarez J, Pal M, Santos-Cruz J. CuOX thin films by direct oxidation of Cu films deposited by physical vapor deposition. *Results in Physics*. 2017;7:4140-4144. doi:10.1016/j.rinp.2017.10.022
- [13] Magnetronové naprašování. [online] MATCA. [cit. 6.5.2023] Dostupné Z: <https://matca.cz/technologie/plazmaticke-technologie/magnetronove-naprasovani/>
- [14] Anders A. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *Journal of Applied Physics*. 2017;121(17):171101. doi:10.1063/1.4978350
- [15] MELIŠ, Marcel. *Příprava tenkých vrstev oxidu mědi pro fotovoltaické aplikace*. Plzeň, 2015. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.
- [16] DVORSKÝ, Vojtěch. *Transparentní elektricky vodivé vrstvy oxidu cíničitého připravené z anorganických prekurzorů*. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická.
- [17] Znaidi L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*. 2010;174(1):18-30. doi:10.1016/j.mseb.2010.07.001
- [18] Ray S. Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells - SOLAR ENERG MATER SOLAR CELLS*. 2001;68:307-312. doi:10.1016/S0927-0248(00)00364-0
- [19] Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) coatings. [online] NCT advanced cooling technologies. [cit. 17.5.2023] Dostupné z: <https://www.1-act.com/innovations/advanced-coatings/plasma-enhanced-chemical-vapor-deposition-pecvd-coatings/>

- [20] Foton. [online] Fyzika.JReichl. [cit. 16.5.2023] Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/726-foton>
- [21] Elektrodynamika, Maxwellovy rovnice. [online] astronuklfyzika, [cit. 28.3.2023] Dostupné: <https://astronuklfyzika.cz/Gravitace1-5.htm>
- [22] L. J. van der Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape," Philips Research Reports, Vol. 13, February 1958, pp. 1-9.
- [23] REICHL, Jaroslav, VŠETIČKA, Martin. *Encyklopedie fyziky, Hallův jev* [online] 2006. [cit. 3.5.2021] Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/294-halluv-jev>
- [24] Koon, D. W., Heřmanová, M., & Náhlík, J. (2015). Electrical conductance sensitivity functions for square and circular cloverleaf van der Pauw geometries. *Measurement Science and Technology*, 26(11). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/11/115004>
- [25] Hliník. [online] proal. [cit. 6.5.2023] Dostupné z: <https://proal.cz/hlinik/>
- [26] Dektak 8 stylus profilometr. [online] Univerzity of Waterloo [cit.5.5.2023] Dostupné z: <https://uwaterloo.ca/giga-to-nanoelectronics-centre/dektak-8-stylus-profilometer>
- [27] Dektak 8 profilometr. [online] UCLA Nanolab.[cit.5.5.2023] Dostupné z: <https://nanolab.ucla.edu/project/dentak8-profilometer/>
- [28] Spektrofotometrie. [online] Eparo, [cit. 14.4.2023] Dostupné z: <http://vyuka.eparo.cz/isame/spektrofotometrie.pdf>
- [29] Cary 7000 universal measurement spectrophotometer (UMS). [online] Agilent. [cit. 7.5.2023] Dostupné z: <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-7000-universal-measurement-spectrophotometer-ums>
- [30] Kaufman, Michal. *Příprava a charakterizace termochromických povlaků na bázi VO₂ pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování*. Plzeň, 2019. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.

- [31] Spektrofotometr Agilent technologies Cary 7000. [online] NTIS. [cit. 15.5.2023]
Dostupné z: <https://www.ntis.zcu.cz/cs/Research/New-nanostructured-thin-film-materials/Characterization.html#opticke>
- [32] HRABOVSKÝ, Miloš. *Výroba nanostruktur na grafitových/Grafenových vrstvách a měření jejich transportních vlastností za pokojové teploty*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
- [33] ŠAŠEK, Martin. *Magnetronová depozice oxidových a nitridových vrstev s vysokou teplotní stabilitou*. Plzeň, 2012. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [34] Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). [online] Malvern Panalytical. [cit. 17.5.2023]
Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction/grazing-incidence-x-ray-diffraction>
- [35] Anand A, Islam MM, Meitzner R, Schubert US, Hoppe H. Introduction of a Novel Figure of Merit for the Assessment of Transparent Conductive Electrodes in Photovoltaics: Exact and Approximate Form. *Advanced Energy Materials*. 2021;11(26):2100875. doi:10.1002/aenm.202100875