



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

**Fakulta elektrotechnická  
Katedra elektrotechnologie**

**Tenkvrstvé kovové oxidy vytvářené pomocí  
pulsní laserové depozice**

**Pulsed Laser Deposition of Metal Oxide  
Thin Films**

Diplomová práce

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management

Specializace: Technologické systémy

Vedoucí práce: Ing. Eva Horynová

**Michal Ott**

**Praha 2020**



## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Ott** Jméno: **Michal** Osobní číslo: **460534**  
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**  
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**  
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**  
Specializace: **Technologické systémy**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Tenkovrstvé kovové oxidy vytvářené pomocí pulsní laserové depozice**

Název diplomové práce anglicky:

**Pulsed Laser Deposition of Metal Oxide Thin Films**

Pokyny pro vypracování:

- 1) Proved'te rešerši tenkovrstvých technologií se zaměřením na pulsní laserovou depozici.
- 2) Proved'te rešerši na téma oxidy přechodových kovů a jejich využití, zejména se zaměřte na využití v oblasti fotovoltaiky.
- 3) Vytvořte vzorky pomocí pulsní laserové depozice.
- 4) Prozkoumejte vzorky z hlediska jejich materiálových, optických a elektrických vlastností.

Seznam doporučené literatury:

- 1) J. Robertson and B. Falabretti, 'Electronic Structure of Transparent Conducting Oxides', in Handbook of Transparent Conductors, D. S. Ginley, Ed. Boston, MA: Springer US, 2011, pp. 27–50.
- 2) L. G. Gerling et al., 'Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells', Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 145, pp. 109–115, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.08.028.
- 3) D. S. Ginley and J. D. Perkins, 'Transparent Conductors', in Handbook of Transparent Conductors, D. S. Ginley, Ed. Boston, MA: Springer US, 2011, pp. 1–25.
- 4) E. Horynová et al., 'Optical characterization of low temperature amorphous MoOx, WOx, and VOx prepared by pulsed laser deposition', Thin Solid Films, vol. 693, p. 137690, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137690.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**Ing. Eva Horynová, katedra elektrotechnologie FEL**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **12.02.2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **22.05.2020**

Platnost zadání diplomové práce: **30.09.2021**

Ing. Eva Horynová  
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta



## Prohlášení

*Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.*

V Praze, dne 14. 8. 2020

.....

Michal Ott



## Poděkování

*Rád bych tímto poděkoval vedoucí své diplomové práce, Ing. Evě Horynové, za její odborné komentáře a rady k obsahu této práce, jakož i její ochotu, pomoc a čas věnované prováděným experimentálním činnostem. Dále bych chtěl poděkovat doc. Mgr. Jakubu Holovskému, Ph.D., za poskytnutá sdělení, konzultace a možnost měření. Mé poděkování patří i všem dalším lidem, kteří se podíleli na zdárném průběhu experimentů a jejich vyhodnocování, a to jak z řad pracovníků Fakulty elektrotechnické, tak z Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR.*

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se věnuje tematice pulsní laserové depozice a vytváření tenkých vrstev kovových oxidů pomocí zmíněné metody. V první části jsou popsány základní fyzikální principy, na nichž je PLD založena, a její význačná specifika. Dále jsou uvedeny základní vlastnosti oxidů přechodových kovů a některé možnosti jejich uplatnění, zejména v oblasti solárních článků. Následuje druhá část, v níž je popsána experimentální příprava vzorků vrstev oxidu molybdenového a zkoumání laserových stop, sledované vlastnosti a použité měřicí metody. Na závěr jsou vyhodnoceny dosažené výsledky; připravené vrstvy jsou posouzeny z hlediska jejich tloušťky, velikosti zrn a optických vlastností, jimiž jsou transmise, koeficient absorpce, index lomu a koeficient útlumu. Na základě velikosti laserových stop je rovněž posouzena hustota energie laserových pulsů.

## **Klíčová slova**

Tenká vrstva, laserová ablace, pulsní laserová depozice, oxid přechodového kovu, transparentní vodivý oxid, oxid molybdenový, solární článek.

## **Abstract**

This masters's thesis focuses on the subject of the pulsed laser deposition and creating metal oxide thin films using said method. In the first part, the basic physical principles on which PLD is based are described, as well as it's main specifics. Further on, the basic properties of transition metal oxides are stated, also some of the possibilities of their application, especially in the field of solar cells. Following is the second part, which describes the experimental preparation of molybdenum trioxide film samples, examination of laser spots, observed properties, and used measurement methods. In conclusion, the achieved results are evaluated; the films prepared are assessed according to their thickness, grain size, and optical properties, specifically their transmission, absorption coefficient, refractive index, and extinction coefficient. Based on the size of the laser spots, the laser pulse fluence is assessed as well.

## **Keywords**

Thin Film, Laser Ablation, Pulsed Laser Deposition, Transition Metal Oxide, Transparent Conducting Oxide, Molybdenum Trioxide, Solar Cell.



# Obsah

Abstrakt.....	8
Obsah .....	9
1. Úvod.....	11
2. Základní pojmy.....	12
3. Pulsní laserová ablace a depozice.....	13
3.1 Laser .....	13
3.1.1 Obecný princip laseru .....	13
3.1.2 Využití pulsního laseru .....	16
3.1.3 Lasery používané pro PLD .....	17
3.2 Princip pulsní laserové depozice .....	18
3.3 Fyzikální děje v procesu PLD .....	20
3.3.1 Absorpce laserového pulsu materiálem terče.....	20
3.3.2 Relaxace dodané energie.....	22
3.3.3 Přenos tepla v materiálu terče .....	23
3.3.4 Ablace.....	24
3.3.5 Vznik a rozšíření plumu.....	26
3.3.6 Stínění laserového pulsu částicemi plumu .....	28
3.3.7 Růst tenké vrstvy .....	30
3.4 Faktory ovlivňující proces PLD.....	32
3.4.1 Podmínky v průběhu depozice .....	32
3.4.2 Parametry použitého laseru .....	33
3.4.3 Vlastnosti deponovaného materiálu .....	34
4. Oxidy přechodových kovů a transparentní vodivé oxidy.....	35
4.1 Základní vlastnosti.....	35
4.1.1 Elektronová struktura, typ <i>N</i> a <i>P</i> .....	35
4.1.2 Výstupní práce, vytvoření ohmického kontaktu.....	36
4.1.3 Optické vlastnosti, transparentnost .....	37
4.2 Uplatnění.....	39
4.2.1 Využití TCO a TMO v solárních aplikacích.....	39
4.2.2 Solární články s heteropřechodem .....	40

4.2.3 Organické solární články .....	43
4.2.4 Další oblasti využití.....	45
5. Rozbor provedených experimentů .....	47
5.1 Tvorba vrstev MoO <sub>x</sub> pomocí PLD .....	47
5.1.1 Popis experimentu .....	47
5.1.2 Vytvořené vzorky .....	49
5.2 Zkoumání stopy laseru a hustoty energie .....	50
5.2.1 Teoretické podklady .....	51
5.2.2 Popis experimentu .....	53
5.3 Použité měřicí metody .....	56
5.3.1 Elektronová mikroskopie .....	56
5.3.2 Konfokální mikroskopie .....	57
5.3.3 Fototermální vychylovací spektroskopie .....	59
5.3.4 Elipsometrie .....	60
6. Zhodnocení dosažených výsledků.....	63
6.1 Zkoumané vlastnosti a veličiny .....	63
6.2 Připravené vrstvy MoO <sub>x</sub> .....	63
6.2.1 Tloušťka vrstvy .....	63
6.2.2 Průběhy transmise a koeficientu absorpce .....	66
6.2.3 Průběhy indexu lomu a koeficientu extinkce .....	70
6.2.4 Snímky vrstvy a velikost zrn .....	73
6.3 Laserové stopy.....	75
6.4 Reprodukovatelnost výsledků u PLD.....	77
6.5 Závěr.....	79
7. Seznam použité literatury .....	82
8. Seznam obrázků .....	84

# 1. Úvod

Pojem pulsní laserové depozice by snad mohl vyvolávat zdání, že se jedná o technologii velice moderní, takřka horkou novinku, jež stěží spatřila světlo světa. A ačkoli je pravda, že se nejedná o nikterak starou technologii, více než pět desetiletí, která již uplynula od vůbec první demonstrace laserové depozice, nelze jen tak přehlížet [1]. Jak tomu zpravidla bývá, cesta k objevu a využití laserové ablace a depozice musela být nejprve vydlážděna teoretickými poznatky, sahajícími v tomto případě až do 19. století. Z následných teorií a objevů, jež tvořily základní stavební kameny uvedené technologie, lze jmenovat několik málo nejvýznamnějších. Roku 1900 fyzik Max Planck publikoval svou práci pojednávající o kvantování energie; inspirován touto teorií, Albert Einstein předpověděl roku 1917 mechanismus stimulované emise záření, na němž je postavena existence laseru. Trvalo však více než dalších 40 let, než byl roku 1960 sestaven první funkční laser fyzikem Theodorem H. Maimanem [2]. Právě 60. léta 20. století zaznamenala mnoho objevů a zjištění týkajících se laserových technologií, mezi nimi roku 1965 první použití laseru k vytvoření tenké vrstvy. Tyto laserově vytvářené vrstvy byly zpočátku velmi nekvalitní a nemohly se měřit s již etablovanými tenkovrstvými technologiemi. Zatímco lasery a technologie na nich založené se nadále rozvíjely, laserová ablace relativně stagnovala a nenacházela výraznějšího praktického využití až do objevu vysokoteplotních supravodičů na přelomu let 1986 / 1987. Jak se ukázalo, s ohledem na specifické vlastnosti těchto materiálů nabízela laserová depozice výhody, jakými technologie napařování ani napařování nedisponovaly. Nepřekvapivě pak takové zjištění vedlo k zahájení intenzivního výzkumu v oblasti laserové depozice a s ním souvisejícím značným rozvojem této technologie [1][3].

Dnes je laserová depozice již dobře zavedenou a široce využívanou technologií, ceněnou mimo jiné pro širokou paletu materiálů, jež je možno takto deponovat, schopnost pracovat za přítomnosti různých plynů v širokém rozpětí tlaků či značné rozpětí tloušťek vytvářených vrstev, sahajících od těch jednoatomových až po tlusté vrstvy s tloušťkou přesahující 100  $\mu\text{m}$  [3][4]. Obecně však platí, že pulsní laserová depozice není ani lepší, ani horší než ostatní tenkovrstvé depoziční metody. Jedná se zkrátka o jednu z pestré škály metod, jež každá mají své specifické výhody i nevýhody a z nich plynoucí využití v té či oné aplikaci [4]. Tato práce si klade za cíl teoretické shrnutí základních poznatků o pulsní laserové depozici, náhled do využití transparentních vodivých oxidů přechodových kovů a možností jejich vytváření pomocí pulsní laserové depozice. Dalším cílem této práce je pak praktické vytvoření vzorků kovových oxidů, proměření jejich vlastností a porovnání s teoretickými poznatky.

## 2. Základní pojmy

V této práci bude hojně užíváno některých termínů, jež je vhodné pro čtenářovu lepší orientaci v textu na začátku stručně vysvětlit. Detailněji se těmto pojmům budou věnovat pozdější kapitoly.

- **Ablace:** Ablace je dosti širokým pojmem a v obecném významu se jedná o odstranění části materiálu (obvykle pevného) pomocí odpaření, odštěpení, odtavení či jiného erozivního procesu [5][6]. V této práci bude nadále hovořeno o laserové ablací, čili ablací vyvolané působením energie dodané laserem.
- **Pulsní laserová depozice (PLD - Pulsed Laser Deposition):** PLD je jednou z mnoha metod užívaných k vytváření tenkých vrstev - v tomto případě pomocí laserové ablace. PLD spadá mezi takzvané fyzikální metody tvorby tenkých vrstev (PVD - Physical Vapor Deposition), kam spadají především metody založené na napařování či napařování nanášeného materiálu [4][7].
- **Plume:** Pod pojmem „plume“ se v kontextu PLD rozumí plasmatický „obláček“ tvořený částicemi materiálu odpařeného laserovou ablací, který vzniká, když je materiálu dodáno dostatečné množství energie [8]. Vzniklý plume však není tvořen jen jedním typem částic, nýbrž obsahuje odpařený materiál v podobě směsi částic čítající atomy, molekuly, ionty, elektrony, shluky částic i kapičky taveniny [7]. Jelikož „plume“ je standardně užívaný termín ve většině anglické literatury o PLD, bude v tomto textu používán jako terminus technicus (snaha o použití české alternativy jako chochol či oblak by byla pouze zavádějící).
- **Přechodový kov:** Jako přechodové kovy se označují ty chemické prvky, které mají nebo ochotně vytvářejí částečně zaplněné atomové orbitály *d*. Jedná se o prvky bloku *d* skupin 3 až 11 z periodické tabulky prvků (prvky Sc až Cu, Y až Ag, Hf až Au, Rf až Rg). Mnohdy jsou za přechodné kovy označovány i prvky skupiny 12 (Zn, Cd, Hg, Cn), stejně jako La a Ac [9]. V této práci bude dále hovořeno především o **oxidech přechodových kovů (TMO - Transition Metal Oxide)**.
- **Transparentní vodivý oxid (TCO - Transparent Conducting Oxide):** Jak samotný název napovídá, TCO se vyznačuje kombinací optické průhlednosti a elektrické vodivosti. Právě pro tuto kombinaci vlastností mají TCO významnou roli v mnoha moderních aplikacích zahrnujících displeje, přenosnou elektroniku, flexibilní elektroniku, multifunkční okna, solární články či tenkovrstvé tranzistory [10].

## 3. Pulsní laserová ablace a depozice

### 3.1 Laser

Jak již samotný název napovídá, laser je stěžejní součástí pulsní laserové depozice a celá tato technologie je postavena právě na jeho využití. Před osvětlením principu PLD jako celku by tedy bylo vhodné zaměřit se na laser samotný, princip jeho funkce, schopnost práce v pulsním režimu a výčet nejčastěji užívaných laserů pro PLD, což bude účelem této podkapitoly. Úvodem je však třeba zdůraznit, že tato práce se rozhodně nemůže a nebude pohroužet do hlubin kvantové mechaniky, popis některých fyzikálních jevů a skutečností (nejen v této podkapitole) bude tedy nutně zjednodušený - z hlediska současného vědeckého poznání sice ne zcela přesný, avšak pro vysvětlení principů postačující.

#### 3.1.1 Obecný princip laseru

Výraz laser vznikl jako akronym z anglického *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (zesílení světla pomocí stimulované emise záření) a sám o sobě tak vlastně prozrazuje princip, na němž je toto zařízení založeno - stimulovaná emise záření. Pro vysvětlení tohoto jevu je třeba nejprve něco málo říci o fotonu a jeho energii. Jak známo, světlo se skládá z fotonů, elementárních částic vykazujících duální charakter, tedy částicový a vlnový zároveň. energii fotonu  $E$  lze určit, je-li známa jeho frekvence  $\nu$  nebo vlnová délka  $\lambda$ , z rovnice

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $c$  je rychlost světla ve vakuu [11]. V optice se zpravidla pracuje s vlnovými délkami a nikoli s frekvencemi, proto bude nadále uvažován druhý tvar výše uvedené rovnice. K dosažení laserové ablace je zapotřebí dostatečně energetického laserového paprsku, je tedy zjevné, že tento paprsek musí mít krátkou vlnovou délku [5][11].

Elektrony v atomovém obalu se nacházejí v určitých diskrétních energetických (kvantových) stavech. Elektron se může přesunout na vyšší energetickou hladinu, je-li mu dodáno právě takové množství energie, jaké je k tomu zapotřebí (ne více a ne méně). K tomu může dojít mnoha různými způsoby, mezi jinými i kolizí daného elektronu s fotonem (který je při tomto elektronem absorbován), má-li daný foton požadované množství energie [11]. Elektron je excitován, avšak nedokáže v tomto stavu setrvat dlouho (typicky se jedná o dobu v řádu nanosekund, záleží však na mnoha rozličných faktorech) [12]. Po uplynutí této doby dojde k deexcitaci elektronu - vrátí se zpět na nižší energetickou hladinu, přičemž do okolí vyzáří foton o energii odpovídající rozdílu mezi oběma energetickými hladinami. Foton je vyzářen náhodným směrem

a s náhodnou fází. Tento jev je nazýván **spontánní emisí** [11][12]. Jakožto kvantově-mechanický jev je spontánní emise záležitostí statistiky a pravděpodobnosti; pakliže se spontánní emise účastní více elektronů zároveň, jednotlivé vyzářené fotony spolu nejsou vázány žádným vztahem (každý má svůj vlastní náhodný směr a fázi, nezávisle na ostatních) [13].

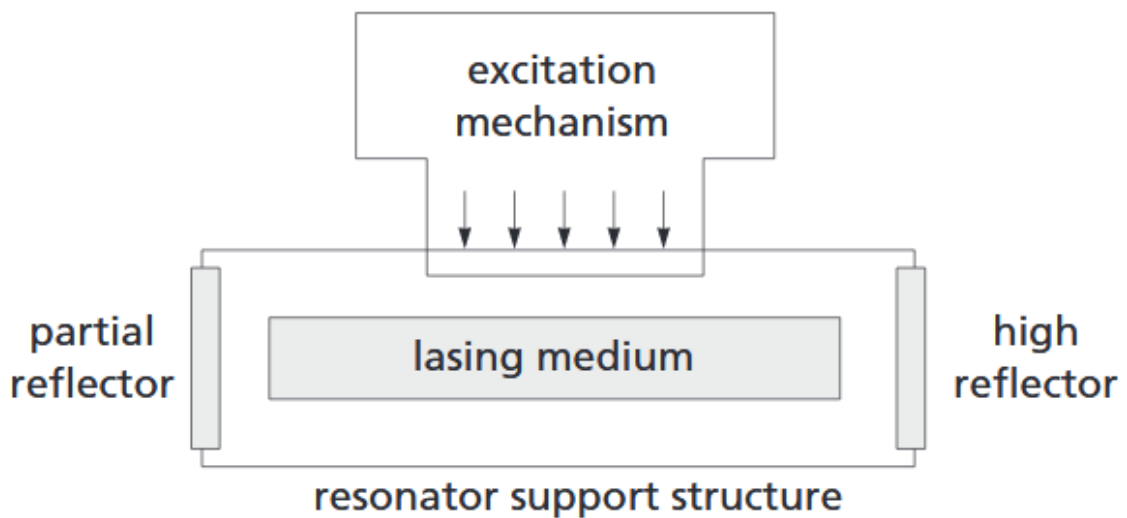
Uvažujme dvě energetické hladiny označené  $E_1$  (nižší energetický stav) a  $E_2$  (vyšší, excitovaný stav) - excitovaný elektron se nachází na hladině  $E_2$  a vlivem spontánní emise by sestoupil na hladinu  $E_1$ . Než však k této události dojde, narazí do elektronu další foton, o energii přibližně odpovídající rozdílu mezi hladinami  $E_1$  a  $E_2$ . Tato kolize způsobí (s určitou mírou pravděpodobnosti), že elektron je nuceně deexcitován na hladinu  $E_1$ , přičemž vyzáří foton se shodnou vlnovou délkou i fází a ve stejném směru jako foton, jenž kolizi způsobil (ten při srážce nezaniká, nýbrž pokračuje v pohybu s tím nově vyzářeným). Tento jev se nazývá **stimulovanou emisí** [11][14].

Stimulovaná emise vede k zesílení příchozího záření - s každým nově vyzářeným fotonem se zvyšuje množství fotonů, které mohou deexcitovat další elektrony. Z uvedeného je zřejmé, že k dosažení stimulované emise je zapotřebí dostatečné množství excitovaných elektronů, jež by se mohly podílet na zesílení světelného paprsku. Naopak přítomnost elektronů na nízkých hladinách je nežádoucí, neboť tyto příchozí fotony pohlcují a záření tak utlumují [14]. Pomocí Boltzmannova distribučního zákona lze vyjádřit poměr populací dvou energetických hladin (jako populace se označuje počet částic, zde elektronů, na dané hladině) při termodynamické rovnováze, a sice

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (2)$$

kde  $N_1$  a  $N_2$  jsou populace obou hladin,  $E_1$  a  $E_2$  jsou energie těchto hladin,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  rovnovážná termodynamická teplota [11]. Z výše uvedeného zákona lze určit, že za obvyklých okolností, obzvláště pak pro systém pouze se dvěma energetickými hladinami, bude vždy více atomů, resp. jejich elektronů, na nižší energetické hladině, tedy příchozí záření se bude více utlumovat než zesilovat. Pro dosažení žádaného zesilujícího efektu je zapotřebí vyvolat stav zvaný **populační inverze**, kdy se naopak větší část elektronů nachází na vyšší hladině [11][14]. Zjednodušeně řečeno je třeba v materiálu pracovního média nalézt (či vytvořit pomocí příměsí) takovou vyšší energetickou hladinu, na níž dokáží excitované elektrony setrvat déle než na ostatních vyšších hladinách (takováto hladina se pak nazývá metastabilní). Uvažme tři energetické hladiny označené (od nejnižší po nejvyšší)  $E_1$ ,  $E_2$  a  $E_3$  s tím, že sestup elektronu z  $E_3$  na  $E_2$  je výrazně pomalejší než z  $E_2$  na  $E_1$ . Ve výsledku se tedy bude více elektronů nacházet na vyšší, metastabilní hladině  $E_3$  než na nižší hladině  $E_2$ , neboli mezi těmito hladinami vznikne populační inverze. Příchozí fotony se tudíž budou mezi těmito dvěma hladinami zesilovat [11].

Ačkoli v některých zařízeních s vysokým energetickým ziskem může k vytvoření laserového paprsku postačovat jediný průchod vstupního proudu fotonů skrze soubor excitovaných elektronů, ve většině zařízení tomu tak není, a je tedy třeba, aby paprsek prošel pracovním médiem několikrát [13]. K tomuto účelu slouží tzv. **rezonátor** - jedná se o optickou dutinu, v níž je umístěno pracovní médium, opatřeno v nejjednodušším případě dvěma protilehlými zrcadly (zrcadla i médium musejí být souosá) - jedním plně odrazivým a jedním částečně propustným [13]. Schematické znázornění jednoduchého laseru je na obrázku 1 níže.



Obr. 1: Schematické znázornění jednoduchého laseru [11]

Laser je buzen pomocí excitačního mechanismu (typicky například světelný zdroj), který excituje elektrony v pracovním médiu. Tyto elektrony podléhají spontánní emisi, a tedy vyzařují fotony v náhodných směrech - na vzniku laserového paprsku se však podílejí pouze fotony vyzářené ve směru osy rezonátoru. Fotony cestující podél osy mají možnost stimulovat elektrony pracovního média a vytvářet tak další fotony ve stejném směru, kterýžto efekt je nadále umocňován odražením proudu fotonů mezi zrcadly rezonátoru. Postupně se tak snižuje počet elektronů podléhajících spontánní emisi a naopak vzrůstá množství těch, jež jsou emitovány odraženými fotony [11][13]. Výsledkem je světelný paprsek s unikátními vlastnostmi, pro něž nalézá laser mnoho nezastupitelných aplikací - monochromaticnost, koherence a vysoká zář. Intenzita paprsku narůstá do určité úrovně, neboť generované záření zároveň uniká skrze částečně propustné zrcadlo [13][15].

### 3.1.2 Využití pulsního laseru

Lasery je možno rozdělit do tří kategorií - kontinuální, pulsní a ultrarychlé. Kontinuální laser vytváří spojitý, nepřerušovaný a ideálně velmi stabilní (co se výstupní energie týče) paprsek. Pulsní laser naproti tomu vytváří krátké laserové pulsy trvající řádově desetiny až stovky nanosekund. Ultrarychlý laser je speciálním případem pulsního laseru, který vytváří pulsy trvající řádově jednotky femtosekund až stovky pikosekund [13].

Při laserové ablaci musí být materiálu terče dodáno natolik velké množství energie, aby došlo k prudkému zahřátí a prakticky okamžitému odpaření malého objemu materiálu [3][8]. Je-li dodaná energie nedostačující, teplota v místě dopadu není dostatečná k rychlému odpaření, v důsledku čehož se energie dodávaná laserem pouze přemění na teplo, které se šíří objemem materiálu a zahřívá jej, nikoli však na teplotu nutnou pro odpaření. Z tohoto důvodu není obvykle možno pro laserovou ablaci použít kontinuálního laseru - tyto jsou běžně schopny dodávat výkony pouze v rozmezí miliwattů až několika stovek wattů. Potřebného energetického výstupu lze lépe dosáhnout právě použitím krátkých laserových pulsů, u nichž je možné docílit výkonů až v řádu terawattů. Takovéto výkony jsou sice udržitelné pouze po velice krátkou dobu (femtosekundy), avšak pro účely laserové ablace se nejedná o překážku, naopak je toho s výhodou využíváno [16]. Uvedené hodnoty jsou však spíše mezní, pro běžný nanosekundový pulsní laser je dosahováno výkonů od desítek kilowattů po jednotky megawattů [13].

Princip popsaný v kapitole 3.1.1 odpovídá jednoduchému kontinuálnímu laseru; pulsní režim pracuje výrazně odlišným způsobem a jeho realizace je složitější [13]. Obecně existují tři možnosti, jak generovat laserové pulsy - použít pulsní zdroj, měnit činitel jakosti rezonátoru (tzv. Q-switching) nebo využít tzv. mode locking [16]. Bez zabíhání do přílišných detailů lze tyto tři možnosti popsat následovně:

**Pulsní režim zdroje:** Po zapnutí excitačního zdroje dochází k přechodnému ději, kdy velikost populační inverze (a s ní i množství vygenerovaných fotonů) po určité době osciluje kolem ustálené hodnoty odpovídající kontinuálnímu režimu. První překmit je poměrně výrazný a vede k výkonové špičce, jež je řádově větší než ustálený výkon. Periodickým spínáním zdroje je tudíž možno dosáhnout výkonových pulsů, ne však kratších než jednotky mikrosekund [16].

**Q-switching:** Do rezonátoru je zařazen další prvek, řízený optický tlumič, který kompletně zakrývá odrazivé zrcadlo. Je-li tlumič vypnutý, proud fotonů jím může procházet s minimálními ztrátami a laser funguje obvyklým způsobem, avšak po zapnutí se tlumič stává pro fotony nepropustným, čímž zabrání zformování laserového paprsku. Zapínání a vypínání tlumiče mění činitel jakosti rezonátoru (*quality factor*, odtud Q-switching). Při zapnutém tlumiči je zdrojem do pracovního média dodávána



energie, jelikož se však fotony nemohou odrážet mezi zrcadly, stimulovaná emise je potlačena a populační inverze na metastabilní hladině dosahuje výrazně vyšších hodnot než při normálním provozu laseru. Energie je tak fakticky „uskladněna“ v materiálu pracovního média. Po vypnutí tlumiče dochází k prudkému zesílení záření a velice rychlé přeměně uskladněné energie v laserový puls [13][16].

**Mode locking:** Reálný laser nevytváří záření s jedinou frekvencí, nýbrž v určitém úzkém frekvenčním pásmu. Při odražení proudu fotonů se také v rezonátoru utvoří několik podélných modů (vidů) - musí platit, že délku rezonátoru lze vyjádřit jako celočíselný násobek půlvln daného modu. Pracovní médium laseru pak zesiluje pouze ty módy, jež spadají do frekvenčního pásma laseru - výstupní spektrum laseru je tedy tvořeno několika diskrétními frekvencemi odpovídajícími zesíleným modům. Jednotlivé módy oscilují v rezonátoru zcela nezávisle s náhodným vzájemným fázovým posuvem. Metoda mode locking spočívá v modulaci jednotlivých modů tak, aby mezi sebou měly určitý pevně stanovený fázový posuv. V důsledku toho spolu jednotlivé módy (jichž mohou být v rezonátoru i tisíce) periodicky interferují a vytvářejí velmi silné laserové pulsy. Modulaci je možno provádět buď vložením optického prvku do rezonátoru, nebo pomocí externího signálu. Mode locking je v dnešní době nejefektivnější metodou pro pulsní lasery a umožňuje dosáhnout až femtosekundových pulsů [13][16].

### 3.1.3 Lasery používané pro PLD

V současné době se pro účely laserové ablace používají především lasery Nd:YAG nebo lasery excimerové [8]. Zde se sluší podotknout, že výraz excimer (excitovaný dimer), který je běžně používán zcela univerzálně, by správně měl být používán pouze v případech, kdy se skutečně jedná o dimer (dvě stejné molekuly či atomy spojené vazbou). Jelikož většina excimerových laserů využívá sloučeniny halogenů a vzácných plynů, nejedná se o dimer a správně by se takový laser měl označovat jako exciplexový (excitovaná komplexní sloučenina). Tento termín je však i v odborné literatuře využíván dosti zřídka [17].

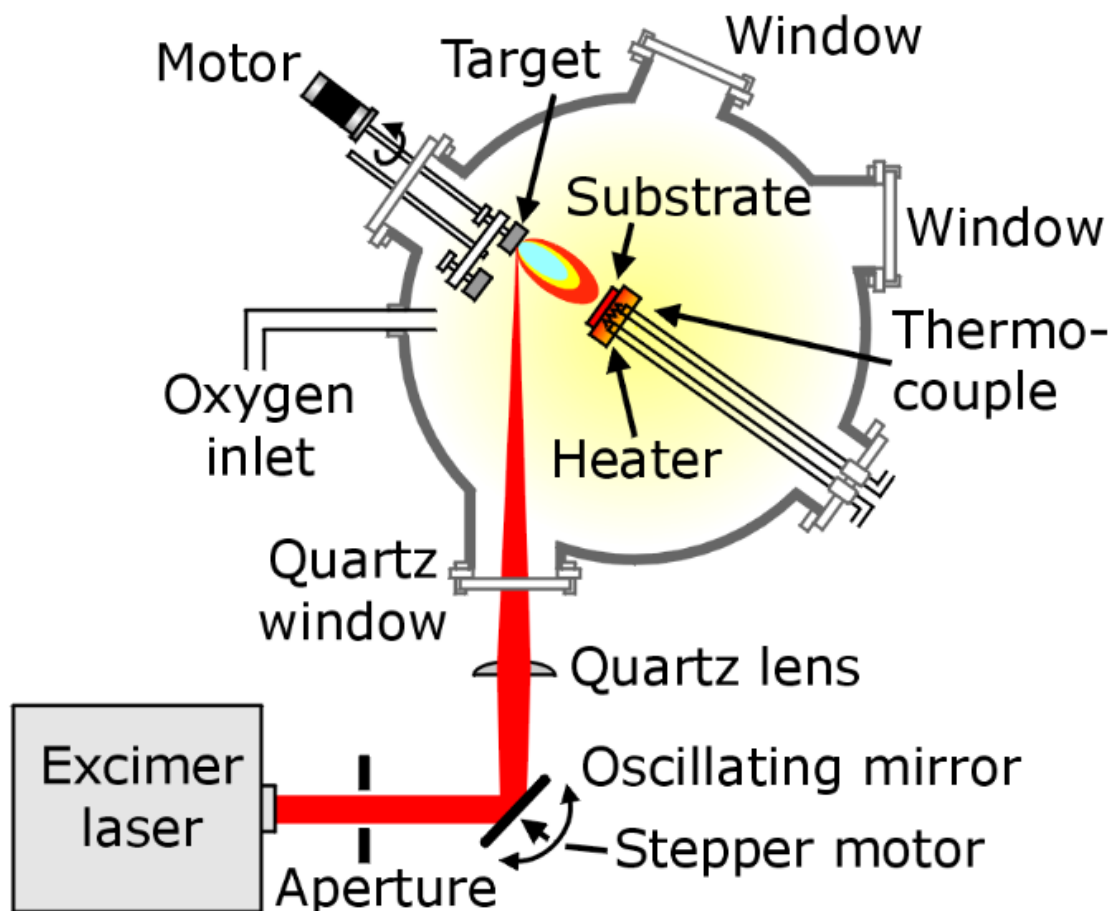
Pod termínem Nd:YAG (chemicky přesněji  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ) se skrývá pevnolátkový laser využívající jako pracovní médium neodymem dopovaný krystal yttrito-hlinitého granátu (Yttrium Aluminium Garnet, chemicky  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Jedná se o čtyř-úrovňový laserový systém (využívají se čtyři energetické hladiny) pracující v poměrně úzkém frekvenčním pásmu, který vykazuje vysokou účinnost (stačí mu dodat relativně malé množství energie k dosažení ustáleného laserového paprsku). Mezi další výhody Nd:YAG laseru patří velmi vysoká koherence vytvářeného paprsku, malá potřeba jejich údržby, poměrně nízká pořizovací cena a malé rozměry (díky nimž je možno tyto lasery snadno implementovat v malých komerčních systémech pro laserovou ablací) [8][18].

Exciplexové lasery využívají jako pracovní médium plyn, a sice zpravidla sloučeninu vzácného plynu a halogenu. Pracují výhradně v pulsním režimu (pulsy v řádu nanosekund), typicky vytvářejí UV záření a jsou schopny vytvořit až několik tisíc pulsů za sekundu. Mezi význačné, typicky využívané pracovní plyny patří  $F_2$ , ArF, KrF, XeBr, XeCl a XeF. Výhodou exciplexových laserů oproti Nd:YAG je výrazně vyšší výstupní výkon a obvykle i lepší profil výsledného paprsku. Naopak mezi nevýhody patří větší rozměrnost a vyšší nároky na údržbu (způsobené možnou korozí rezonátoru, znečištěním pracovního plynu jiným plynem či nečistotami vzniklými elektrickými výboji v plynu) [8][13][19].

### 3.2 Princip pulsní laserové depozice

Pulsní laserová depozice se principiálně velmi podobá známějším metodám napařování a naprašování - z terče tvořeného deponovaným materiálem je tento nějakým způsobem uvolňován, uvolněné částice následně putují směrem k substrátu, na němž se usazují a postupně vytvářejí tenkou vrstvu s požadovanými parametry. Zatímco při napařování je deponovaný materiál zahříván na výparnou teplotu a při naprašování je terč odprašován dopadajícími ionizovanými částicemi pracovního plynu, při PLD je materiál terče uvolňován pomocí na něj dopadajících laserových pulsů [4].

K názornému vysvětlení principu pulsní laserové depozice nejlépe poslouží obrázek 2 níže. Celý proces probíhá v uzavratelném recipientu, v němž se nachází terč z deponovaného materiálu (*target*) a proti němu je vložen substrát, na němž bude tenká vrstva vytvářena (*substrate*) [7]. Terč i substrát mohou během depozice rotovat, čímž je dosaženo rovnoměrnější výsledné vrstvy [3] - každý je poháněn vlastním motorkem (na obrázku není namalován motor pro substrát), které jsou navzájem nezávislé. Držák substrátu je dále vybaven ohříváčem (*heater*), jenž umožňuje substrát vyhřát na požadovanou teplotu; teplota je sledována a udržována pomocí termočlánku (*thermocouple*). Vyhřátí substrátu je pak jednou z možností, jak zlepšit difúzi a usazování částic nanášeného materiálu na substrátu [4]. Po založení substrátu a uzavření recipientu následuje vyčerpání vzduchu z aparatury - proces PLD může probíhat jak ve vakuu, tak v atmosféře pracovního plynu (odvíjí se od požadavků na vytvářenou vrstvu), v každém případě je však třeba nejprve z recipientu vyčerpat vzduch [3]. Jako u jiných fyzikálních tenkovrstvých metod, i zde probíhá čerpání zpravidla dvoufázově, tedy nejprve předčerpání hrubou vývěvou na snížený tlak následované vyčerpáním na požadovanou hloubku vakua pomocí jemné vývěvy. Po vyčerpání vzduchu je možno začít se samotnou depozicí, nebo ještě předtím napustit do recipientu žádaný pracovní plyn (často je využíván kyslík pro vytváření vrstev oxidů; na obrázku je vyobrazen právě přívod kyslíku - *oxygen inlet*) [3][7].



Obr. 2: Schematické znázornění principu PLD [4]

Pomocí sady čoček je terč ostřelován laserovými pulsy skrze jedno z oken recipientu - na obrázku je uveden excimerový (exciplexový) laser, avšak může být použit i jiný, jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.3. Elektromagnetická energie přenášená fotony laseru se při dopadu na povrch terče přeměňuje na excitační energii elektronů, dochází k relaxaci energie a její přeměně na energii tepelnou [4][7]. Aby mohlo dojít k ablaci materiálu terče, musí být překročen takzvaný ablační práh (*ablation threshold*); k tomu je zapotřebí dostatečně vysoké fluence dopadajících fotonů (fluence je časový integrál intenzity laserového pulsu po dobu trvání pulsu [3], prakticky se jedná o plošnou hustotu dopadajících fotonů). Je-li příliš nízká laserová fluence nebo schopnost materiálu terče absorbovat použitou vlnovou délku laseru, dopadající pulsy budou terč jen ohřívat a ten se v konečném důsledku začne pouze vypařovat - v takovém případě bude navíc tok odpařených částic záviset na tlaku vzniklých par. O překročení ablačního prahu lze hovořit tehdy, je-li terči laserem dodáváno větší množství energie, než jaké by bylo zapotřebí k pouhému odpařování, čehož lze dosáhnout předně použitím vysoké laserové fluence. Hodnota ablačního prahu je však závislá i na absorptanci materiálu terče (a ta závisí na použité vlnové délce laseru) [15]. Při správné volbě uvedených podmínek pak dochází k absorpci energie dodané

laserovým pulsem pouze v malém objemu materiálu terče, jenž se v důsledku velmi vysoké hustoty energie prudce odpaří v podobě plasmatického obláčku - plumu [3][8]. Plume se následně rozpíná směrem k substrátu, přičemž vykazuje hydrodynamický charakter [7].

Použití či nepoužití pracovního plynu výrazně ovlivňuje způsob, jakým částice plumu vytvářejí deponovanou vrstvu. Je-li recipient napuštěn reaktivním pracovním plynem (například kyslíkem pro tvorbu vrstev oxidů), dochází k chemické reakci mezi částicemi plumu a plynem, a tedy vzniku molekul žádaného materiálu (oxidu). Mnohdy je ovšem pracovního plynu užíváno i při depozicích, kdy není žádná chemická reakce požadována - v takovém případě je samozřejmě nutno použít inertní plyn. Důvodem je kinetická energie částic plumu, jež může dosahovat natolik vysokých hodnot, aby negativně ovlivňovala vytvářenou vrstvu. Pracovní plyn pak slouží jako moderátor, který snižuje kinetickou energii odpařovaných částic na příhodnější úroveň [3]. Kromě (ne)přítomnosti pracovního plynu závisí kinetika růstu vytvářené vrstvy na řadě dalších faktorů, mezi jinými na toku částic nanášeného materiálu, teplotě, při níž je vrstva tvořena, materiálu substrátu, tlaku v recipientu či délce intervalu mezi jednotlivými laserovými pulsy [8]. Po ukončení depozice je možno recipient opět zavzdušnit (respektive recipient napustit na atmosférický tlak, nejlépe inertním plynem - například dusíkem) a vyjmout substrát s vytvořenou vrstvou.

### **3.3 Fyzikální děje v procesu PLD**

V předchozí části byl ve stručnosti popsán princip pulsní laserové depozice. Následující pasáž se zaměří na podrobnější popis některých význačných fyzikálních dějů odehrávajících se v procesu PLD. Opět je však třeba zdůraznit, že popisované děje budou obsahovat četná zkrácení a zjednodušení, neboť úplný popis by byl dalece nad rámec této práce.

#### **3.3.1 Absorpce laserového pulsu materiálem terče**

Při dopadu světelného paprsku (nikoli pouze laseru) na povrch materiálu dochází k odrazu části dopadajícího záření vlivem rozdílných hodnot komplexního indexu lomu okolní atmosféry a cílového materiálu; neodražené záření pak proniká do objemu materiálu. Míra odraženého záření závisí na polarizaci dopadajícího záření, úhlu dopadu a obou (komplexních) indexech lomu; odrazivost povrchu (tedy i index lomu) konkrétního materiálu je dána především frekvencí dopadajícího záření a teplotou materiálu. Na procesech probíhajících uvnitř objemu materiálu (včetně ablace) se pak podílí pouze záření pronikající a následně absorbované, odražené nikoliv [15][20][21].

Záření pronikající do objemu materiálu je jím postupně (se vzrůstající hloubkou vniku) absorbováno - intenzitu záření v určité hloubce pod povrchem materiálu lze vyjádřit z Lambertova-Beerova zákona jako

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad , \quad (3)$$

kde  $I(z)$  je intenzita záření v hloubce  $z$ ,  $I_0$  je intenzita záření na povrchu materiálu (ovšem již po odečtení odražené složky),  $\alpha$  je absorpční koeficient konkrétního materiálu a  $z$  hloubka vniku [20]. Absorpční koeficient lze vypočítat ze vztahu

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad , \quad (4)$$

kde  $k$  je koeficient extinkce (útlumu; jedná se o imaginární část komplexního indexu lomu) a  $\lambda$  je vlnová délka procházejícího záření [21]. Vysoký absorpční koeficient, jaký mají např. kovy, tak sice zvyšuje absorpci, ale zároveň přispívá k vyššímu komplexnímu indexu lomu a tedy k vysoké odrazivosti kovů. Laserová ablace čistě kovových terčů proto může představovat problém [15].

Konkrétní mechanismus absorpce závisí na typu materiálu (vodič, polovodič, izolant), obecně však platí, že příchozí fotony se (v závislosti na své energii) přidávají do dostupných elektronových nebo vibračních stavů molekul materiálu [20]. Na absorpci záření se podílejí takřka výhradně elektrony, neboť jádra atomů, která jsou výrazně těžší, nedokáží reagovat na vysoké frekvence používaného záření (toto platí pro viditelné světlo a nutně tedy i pro záření s ještě vyššími frekvencemi jako UV, které je produkováno exciplexovými lasery). Absorpci je možno rozdělit na mřížkovou, absorpci na valenčních elektronech a na elektronech vnitřních slupek - jelikož vazebná energie mřížkových elektronů je často výrazně vyšší než energie dodávaná zářením, hrají stěžejní roli zbylé dva typy absorpce [15][21]. V izolantech a polovodičích dochází k absorpci především mechanismem rezonanční excitace, například přesunem excitovaného elektronu z valenčního do vodivostního pásu, případně pouze v rámci valenčního pásu. V prvním z uvedených případů vznikají v polovodičích páry nosičů náboje elektron-díra, přičemž k absorpci přispívají oba nosiče. Tyto nosiče mají určitou kinetickou energii a srážejí se jak navzájem, tak s částicemi mřížky - srážky s mřížkou vedou k jejímu zahřívání a termální excitaci elektronů, tedy k produkci dalších volných nosičů. Vodiče (kovy) mají již samy o sobě k dispozici velké množství volných elektronů. Volným nosičům náboje je dodávána kinetická energie absorbováním příchozích fotonů a při jejich dostatečně vysoké koncentraci převáží vzájemné kolize nosičů nad kolizemi s mřížkou. Nosiče se termalizují a vytvářejí plasma (jedná se o plasma volných nosičů náboje uvnitř materiálu, nezaměňovat s plumem). Vzniklé plasma se chová nezávisle na mřížce a má rozdílnou teplotu - ve výsledku je příchozí záření nejprve absorbováno plasmatem, než je následně přijatá energie předána krystalové mřížce, která se tímto ohřívá [20][21].

Dosáhne-li plasma velmi vysoké hustoty (je tzv. degenerované), začnou nosiče silně difundovat do okolního objemu materiálu (mimo oblast plasmatu, v níž je absorbováno příchozí záření) - v důsledku pak již nelze absorpci popisovat exponenciální závislostí z Lambertova-Beerova zákona, nýbrž pomocí difúzní délky difundujících nosičů. Na schopnost terče absorbovat laserové záření má značný vliv cokoli, co se nachází mezi terčem a laserem, a to včetně samotného plumu (dokonce i pouhá neionizovaná pára) [21]. Více o tomto jevu však bude zmíněno v kapitole 3.3.6.

### 3.3.2 Relaxace dodané energie

Pod pojmem relaxace je ve fyzikálním smyslu chápán proces návratu systému do rovnovážného stavu - v tomto konkrétním případě je rovnováha v objemu terče narušena absorpcí laserového pulsu. Termalizace, zmíněná v předchozí části v souvislosti se vznikem plasmatu, pak označuje proces dosažení stavu tepelné rovnováhy, a to skrze vzájemné interakce jednotlivých částí systému (zde vzájemné srážky volných nosičů náboje) [22]. Laserová ablace je procesem nerovnovážným, neboť je třeba malému objemu materiálu v krátkém čase dodat velké množství energie, musí však stále dojít k relaxaci energie v rámci tohoto malého objemu [3].

Jak bylo popisováno v předešlé části, absorbovaná energie laserových pulsů je přeměňována na excitační energii elektronů, kinetickou energii volných nosičů náboje a vibrační energii (vytváření fononů) - teprve poté je skrze relaxační procesy přeměňována na teplo [21]. Proces relaxace lze rozdělit do dvou navazujících fází - termalizace a tzv. chladnutí [23]. K termalizaci dochází především již zmíněnými vzájemnými srážkami volných nosičů náboje, jejichž pohyb se v průběhu tohoto procesu „randomizuje“ v čase i prostoru (jednotlivé nosiče se začínají pohybovat zcela náhodným způsobem namísto uspořádaného toku). V závislosti na typu materiálu však mohou k termalizaci přispívat i další jevy, kupříkladu v polovodičích dochází kromě vzájemných srážek nosičů i ke srážkám nosičů s optickými fonony. Oba typy srážek jsou velice rychlé, a to v řádu jednotek femtosekund. Termalizace je završena dosažením tepelné rovnováhy a vznikem plasmatu [21][23]. Takzvané chladnutí je proces, při němž je energie vzniklého plasmatu předávána částicím mřížky, a sice prostřednictvím značného množství mechanismů, z nichž každý má svou vlastní časovou konstantu, která se odvíjí od materiálu a parametrů laserového záření [21]. Nejvýznamnějšími z těchto mechanismů jsou elektron-fononová interakce a rekombinace (může, ale nemusí být zářivá) [23]. V porovnání s termalizací je chladnutí „pomalým“ procesem, jehož průběh trvá v řádu jednotek pikosekund [21].

Relaxační procesy (především termalizace) jsou charakterizovány množstvím přechodných dějů, jež se odehrávají na poli velmi vzdáleném rovnovážnému stavu systému - význam těchto přechodných jevů je závislý na míře excitace vyvolávané laserovými pulsy. Je-li rychlost, s jakou laser excituje další elektrony, nízká v porovnání

s rychlostí termalizace, lze vliv přechodných dějů zanedbat a na celý proces je možno pohlížet zjednodušeně tak, že absorbovaná laserová energie se přímo přeměňuje na teplo - takovéto procesy jsou pak označovány jako fototermální. Naopak dochází-li k excitaci nových elektronů rychleji, než se tyto stíhají termalizovat, excitační energie se v materiálu „hromadí“ a může vést ke vzniku dalších doprovodných jevů (tzv. fotodekompozice) - tyto děje se poté souhrnně označují jako fotochemické. V případě, že materiál vykazuje oba typy chování (termální i netermální), nazývají se dané procesy fotofyzické [20][23].

Obecně jsou relaxační procesy velice komplexním a složitým jevem, jež se pro svůj popis neobejde bez hlubokých znalostí z oblasti kvantové mechaniky. Leccos je navíc stále ve fázi pouhých teorií a raných výzkumů, neboť právě zkoumání zmíněných přechodných dějů je nesmírně obtížné [23]. Tuto podkapitolu je tedy třeba vnímat jen jako velmi povrchní popis toho, co se v materiálu terče odehrává mezi absorpcí laserového záření a samotnou ablací.

### 3.3.3 Přenos tepla v materiálu terče

Relaxace absorbované laserové energie je dovršena předáním této energie částicím mřížky materiálu terče, čímž dochází k jeho zahřívání. Dodané teplo se pak šíří do okolních, chladnějších oblastí terče (množství tepla, jež se šíří do okolní atmosféry, je výrazně nižší a lze jej zanedbat) [4][21]. Jakým způsobem se teplo šíří však záleží na okolnostech, především tedy na typu probíhající relaxace [20].

Jsou-li laserové pulsy použité k ablaci relativně dlouhé, dochází k relaxaci energie rychleji než k excitaci dalších elektronů (fototermální relaxace) - mřížka a elektrony tedy mají čas dosáhnout vzájemné tepelné rovnováhy [4]. Pro popis tohoto stavu lze využít Fourier-Kirchhoffovu rovnici pro sdílení tepla:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \rho c_p \vec{v} \cdot \nabla T = Q \quad , \quad (5)$$

kde  $\rho$  je hustota materiálu terče,  $c_p$  je měrná tepelná kapacita materiálu terče při konstantním tlaku,  $T$  je teplota,  $t$  je čas,  $\lambda$  je součinitel tepelné vodivosti materiálu terče,  $\vec{v}$  je vzájemná rychlost pohybu terče a zdroje tepla (laserového paprsku) a  $Q$  je tepelný výkon v objemu terče dodávaný laserem. Vyjma rychlosti jsou všechny veličiny v uvedené rovnici obecně funkcí více proměnných -  $\rho$ ,  $c_p$  a  $\lambda$  jsou závislé na prostorové souřadnici a na teplotě,  $T$  a  $Q$  závisí na prostorové souřadnici a na čase. V reálných materiálech navíc dochází ke změnám optických parametrů (a na nich závislejícím tepelném výkonu  $Q$ ) s teplotou a intenzitou laseru [20].

Rovnice (5) je nelineární, parciálně-diferenciální rovnicí, jejíž řešení je dosti složité - k řešení je zpravidla nutno použít některou z numerických metod, nebo zavést určitá zjednodušení, která umožní i analytické řešení. Právě na základě jistých

zjednodušujících předpokladů lze zavést význačnou veličinu pro šíření tepla v materiálu, a sice takzvanou tepelnou difúzní délku  $l_T$ , již lze přibližně určit jako

$$l_T \approx \xi \sqrt{D\tau} \quad , \quad (6)$$

kde  $\xi$  je konstanta charakterizující geometrii materiálu,  $\tau$  je časová konstanta a  $D$  je tepelná difuzivita, již je možno vyjádřit ze vztahu

$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad . \quad (7)$$

Tepelná difúzní délka  $l_T$  udává vzdálenost, na níž dochází ke změnám teploty s charakteristickou časovou konstantou  $\tau$ . Konstanta  $\tau$  je obvykle považována za časovou délku laserového pulsu, lze tedy alternativně použít vyjádření, že teplo vytvořené absorpcí laserového pulsu je rozptýleno (difundováno) v materiálu terče během trvání pulsu  $\tau$  na délce (tedy do hloubky)  $l_T$ . Je-li  $\tau$  doba trvání pulsu, je pak možno tepelnou difúzní délku považovat za měřítko toho, jak daleko se energie dodaná laserem dokáže během trvání pulsu rozšířit [20][21].

Dosud popisované děje a uváděné vztahy se týkaly pouze případu, kdy byl proces absorpce a následné relaxace dostatečně pomalý, nebylo tudíž třeba uvažovat vliv přechodných dějů. Pakliže budou použity velice rychlé laserové pulsy, případně bude laser fokusován na velice malý objem terče, nebude model vycházející z Fourier-Kirchhoffovy rovnice platit pro počáteční procesy v materiálu, kdy dominují přechodné jevy - teprve po jejich odeznění je možné uvedenou rovnici sdílení tepla znovu považovat za platnou. Pro správný popis těchto počátečních stavů je nezbytné zvolit jiný, složitější způsob modelování, například tzv. molekulární dynamickou simulaci [20].

### 3.3.4 Ablace

Reakce materiálu terče na dodanou energii přeměněnou v teplo se různí v závislosti na okolnostech. Při fototermálním procesu lze odezvu materiálu charakterizovat měrou lokálního zahřívání a chladnutí, maximální dosaženou teplotou a teplotním gradientem - všechny tyto parametry jsou získatelné řešením Fourier-Kirchhoffovy rovnice při známých parametrech laserového paprsku. Co přesně se s materiálem bude dít, pak závisí na laserové fluenci. Není-li překročen ani bod tání, dochází pouze ke strukturním změnám uvnitř materiálu (difúze dopantů či nečistot, reorganizace krystalické struktury, spékání porézních materiálů atp.). Překročí-li fluence bod tání, může dojít k přechodnému vytvoření taveniny na povrchu materiálu, jež po pomnutí laserového pulsu rychle tuhne, což vede k výraznějším změnám v materiálu; tím spíše, je-li bod tání značně překročen. Teprve při ještě vyšších laserových fluencích však může dojít k překročení ablačního prahu a k ablaci [20].



Pro odebrání atomu z povrchu terče (tedy pro dosažení ablace) je třeba tomuto atomu dodat množství energie vyšší, než jaká je jeho vazebná energie. Pro odstranění většího množství materiálu musí být tudíž dodána taková energie (zde ve formě laserového pulsu), aby u každého ablatovaného atomu byla překročena jeho vazebná energie [3]. Ablace nastává v momentě překročení prahové fluence, jejíž velikost se liší pro každý konkrétní případ a závisí na mnoha faktorech - mechanismu absorpce, materiálu terče a jeho specifických vlastnostech, mikrostruktuře a morfologii materiálu, defektech v materiálu či parametrech laseru jako použitá vlnová délka a doba trvání pulsu. Typické hodnoty prahové fluence pro kovy se pohybují v rozmezí 1 až 10 J.cm<sup>-2</sup> (neboli 10 až 100 mJ.mm<sup>-2</sup>; energie laserového paprsku se většinou udávají v milijoulech). Velikost ablačního prahu se navíc může postupně, s jednotlivými za sebou jdoucími pulsy snižovat, neboť ablace vyvolaná každým z pulsů způsobuje v materiálu hromadící se defekty [20]. Rychlost ablace, tedy odebraná tloušťka či objem materiálu terče, závisí na fluenci laseru a zpravidla vykazuje logaritmický nárůst s rostoucí fluencí podle Lambertova-Beerova zákona [3][20].

Jaký mechanismus či mechanismy se při ablaci uplatní, závisí, stejně jako velikost ablačního prahu, na vlastnostech materiálu a parametrech laseru. Při nízkých fluencích zahrnují probíhající fototermální procesy také odpařování a sublimaci materiálu terče; pro terče tvořené z chemické sloučeniny o několika složkách může dokonce dojít k rychlejšímu odstranění méně stálých složek, čímž se fakticky mění chemické složení terče. Vyšší fluence vedou k varu ozařovaného objemu terče, a pokud je tento zahřán dostatečně rychle na dosažení kritické teploty, nastává tzv. explozivní var (či fázová exploze) - z povrchu terče jsou uvolňovány celé fragmenty materiálu, a to jak pevné, tak kapalné. Obecně lze všechny tyto fototermální procesy charakterizovat jako termodynamické fázové změny, jimiž materiál terče reaguje na své intenzivní zahřívání [20].

Jiné mechanismy se uplatňují v případě fotochemické ablace, tedy když excitace částic terče probíhá rychleji než jejich relaxace, což nastává při použití velmi krátkých laserových pulsů („krátký“ puls je definován dobou trvání kratší, než je doba potřebná k relaxaci excitovaných nosičů náboje [3]). Užitím ultrarychlého laseru lze dosáhnout přímé ionizace a termalizace vedoucí ke zformování hustého plasmatu volných nosičů náboje (elektronů a děr). Tento stav následně může vést k atermálním fázovým přechodům, přímému rozbíjení vazebných sil mezi atomy či k takzvané coulombovské explozi (elektronové odpudivé síly dosáhnou takové velikosti, že roztrhají mřížku) [20].

Často dochází k tomu, že materiál terče reaguje na dodanou energii více než jedním způsobem zároveň, a tak kromě požadované ablace mohou nastávat i jiné zmíněné jevy jako vytváření taveniny a strukturní změny v objemu terče - zbytkové teplo po ablaci může dokonce roztavit okolní materiál. V součtu pak mohou tyto jevy poměrně výrazným a komplexním způsobem modifikovat materiál terče [20].

### 3.3.5 Vznik a rozšíření plumu

Výsledkem ablace je obláček materiálu uvolněného z terče - plume - jenž v závislosti na proběhlých ablačních mechanismech může obsahovat pevné i kapalné shluky materiálu. Při dostatečně vysoké intenzitě laseru může být pak značná část plumu ionizována a vytvořit plasma [20]. Vznik kapalných a plynných složek ablatovaného materiálu je doprovázen prudkým poklesem jejich hustoty, jenž způsobí vyvržení uvolněného materiálu z terče vysokou rychlostí [5]. Vzniklý plume se dále rozšiřuje a způsob jeho expanze velmi závisí na využití či nevyužití pracovního plynu. Stejně jako u ostatních popisovaných procesů, i zde hraje významnou roli rychlost použitého laseru. Nebude-li řečeno jinak, bude v následujícím výkladu uvažována depozice pomocí nanosekundového (tedy ne ultrarychlého) laseru [8][24].

Probíhá-li depozice ve vakuu a nedochází-li k přenosu hmoty ani energie mezi plumem a jeho okolím, je expanze plumu považována za adiabatickou a takřka bezkolizní. Dle Anisimovova analytického modelu lze také expanzi plumu ve vakuu přibližně charakterizovat pomocí elipsoidu [8]. Zpočátku expanze se ablatované částice nacházejí při povrchu terče ve vrstvě s vysokou hustotou pohybující se v rozmezí  $10^{18}$  až  $10^{20}$  částic na  $\text{cm}^3$ . Částice v této vrstvě mají anizotropní rozdělení rychlostí; vektory jejich rychlostí směřují pryč od povrchu terče [24]. V důsledku vzájemných srážek ablatovaných částic však dochází k tepelnému vyrovnání plasmatu a ustanovení izotropního rozdělení rychlostí. Celý tento proces se odehrává v rámci několika málo středních volných drah od povrchu terče a vzniklá vrstva se nazývá Knudsenova. Teplota plasmatu se v této fázi expanze typicky pohybuje okolo  $10\,000\text{ °C}$  [8][24].

Další fáze nastává po skončení laserového pulsu. Vzájemné kolize částic plumu vyvolávají silně anizotropní expanzi, zpravidla probíhající ve směru normály k povrchu terče. Šíření plumu je možno modelovat jako plyn podléhající adiabatické expanzi, kde výsledkem modelu je zjištění rychlostí a zrychlení šíření částic v různých směrech. Nejrychleji se částice šíří právě ve směru normály k povrchu terče a důsledkem je potom expanze plumu v podobě již zmíněného elipsoidu směřujícího kolmo od povrchu terče [24]. Rychlosti částic v čele tohoto elipsoidu se typicky pohybují v řádu  $10^4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , s čímž korespondují poměrně značné hodnoty kinetické energie částic dopadajících na substrát. Některé ionty mohou dosahovat kinetické energie až v řádu jednotek keV, neutrální atomy vykazují rychlosti a energie nižší než ionty, pohybující se v jednotkách až desítkách eV [8][24].

Složení plumu je velice komplexní, zvláště pak při ablaci vícesložkových terčů, a může se měnit i v průběhu expanze. Plume může obsahovat jak částice v základním energetickém stavu, jež mívají širší rozpětí dosahovaných rychlostí, tak částice excitované, které mají užší rychlostní rozdělení a ovlivňují chování plumu různými mechanismy emise. V plumu se rovněž mohou vyskytovat rychlé neutrální atomy vzniklé kupříkladu rekombinací rychlého iontu s elektronem [24].

Jak již bylo řečeno dříve, pracovní plyn se při PLD používá nejen při vytváření chemických sloučenin materiálu terče jako oxidů či nitridů. Plyn přítomný při depozici v recipientu rozptyluje, tlumí a termalizuje plume a mění parametry růstu tenké vrstvy na substrátu jako prostorové rozložení, rychlost depozice a kinetickou energii dopadajících částic [8][24]. Jak výrazný bude vliv přítomného plynu, pak samozřejmě závisí na jeho množství v depoziční komoře (a tedy na jeho tlaku). Při nízkém tlaku pracovního plynu (menším než 1 Pa) probíhá expanze plumu podobným způsobem jako ve vakuu. Je-li tlak plynu vyšší, začne se proces expanze v některých ohledech významně odlišovat od šíření ve vakuu [8].

Jedním z často pozorovaných efektů je silnější fluorescence částic plumu, neboť částice v čele plumu kolidují s částicemi pracovního plynu, což následně vede i k nárůstu vzájemných srážek částic plumu [24]. Plume při své expanzi tlačí na pracovní plyn (dá se říci, že jej hrne před sebou) - v důsledku zmenšení střední volné dráhy částic plumu vzniká rázová vlna, která se projeví ostrým čelem plumu, a dochází k vyrovnání tlaků plumu a pracovního plynu [8][24]. Je-li tlak plynu dostatečně vysoký, dochází již po několika mikrosekundách ke zřetelnému zpomalení expanze plumu v porovnání s depozicí ve vakuu, až nakonec dojde k vyrovnání rychlostí iontů a dalších rychlých částic plumu s pomalejšími částicemi ablatovanými z materiálu terče. O jak velké zpomalení se jedná, pak záleží i na použitém plynu - nejvyšší rychlosti částic je dosaženo pro hélium, nejnižší naopak pro argon (z používaných pracovních plynů). Naopak při nižších hodnotách tlaku (pod 1 Pa) se plume obvykle rozdělí do dvou složek - rychlé (tzv. bezkolizní) a pomalé (tzv. rozptýlené) [24].

Dalším z významných vlivů pracovního plynu na expanzi plumu je změna jeho úhlové distribuce (rozdělení úhlů od povrchu terče, do jakých jednotlivé částice plumu směřují). Již v počátcích vzniku plumu je toto rozdělení narušeno srážkami s částicemi plynu, které vychylují částice plumu z jejich původní trajektorie a způsobují rozšiřování úhlové distribuce - expandující plume pak místo elipsoidu svým tvarem připomíná spíše kouli. Tento efekt se zpravidla začíná projevovat při takových tlacích, kdy je střední volná dráha  $\Lambda$  částice pracovního plynu již menší než vzdálenost mezi terčem a substrátem  $h$ . Experimentálně bylo zjištěno, že pro běžné vzdálenosti terče od substrátu (několik málo cm) se změny v úhlové distribuci stávají nezanedbatelně významnými při poměru  $h/\Lambda \approx 10$  [24]. Při vysokých hodnotách tlaku (přes 100 Pa) je expanze plumu citelně omezena pracovním plynem a může dojít i k jejímu úplnému zastavení na vzdálenosti kratší, než je vzdálenost mezi terčem a substrátem - částice terče pak mohou pronikat k substrátu pouze difúzí skrz částice plynu [8].

### 3.3.6 Stínění laserového pulsu částicemi plumu

Ultrarychlé femtosekundové lasery vytvářejí pulsy natolik krátké, že tyto v zásadě skončí dříve, než se z povrchu terče stačí uvolnit materiál v podobě plumu. Trvá-li však puls delší dobu (již od řádu pikosekund), vzniká plume dříve, než laserový puls skončí, a nutně tak dochází k interakci konce laserového pulsu s plumem jím vytvořeným. Obdobná situace nastává, jsou-li pulsy vytvářeny s natolik vysokou frekvencí, že plume vytvořený jedním pulsem nestačí zaniknout před příchodem pulsu následujícího. Částice plumu absorbují a rozptylují průchozí laserové záření, čímž mění (snižují) množství záření dopadající na povrch terče. Na tomto stínícím efektu se podílí několik fyzikálních jevů, z nichž čtyři nejvýznačnější budou dále popsány [5][8][24].

Prvním z uvedených jevů je tzv. inverzní brzdné záření. Brzdné záření, též běžně označované německým výrazem *bremsstrahlung*, vzniká při vychýlení pohybující se nabitě částice (například elektronu) z její původní trajektorie jinou nabitou částicí (například atomovým jádrem). Pohybující se částice je při tomto zpomalena a ztracená kinetická energie je vyzářena do okolí v podobě fotonu. Jako inverzní *bremsstrahlung* se pak označuje opačný případ - elektron pohybující se v elektrickém poli atomového jádra (iontu) absorbuje přichodící foton a přijatá energie je zpravidla přeměněna na teplo. Do jaké míry v plumu dochází k tomuto jevu je silně závislé na míře jeho ionizace (více iontů znamená více příležitostí k projevu inverzního brzdného záření). Úroveň ionizace částic plumu (resp. plasmatu obecně) závisí na jeho teplotě a lze ji vyjádřit pomocí Sahovy rovnice [5]:

$$\frac{n_{i+1}n_e}{n_i} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2g_{i+1}}{g_i} e^{-\frac{\chi}{kT}}, \quad (8)$$

kde indexy  $i$  a  $i+1$  značí dva ionty stejného prvku, jeden v nižším ( $i$ ) a druhý ve vyšším ( $i+1$ ) stavu ionizace;  $n_i$ ,  $n_{i+1}$  a  $n_e$  jsou hustoty (počet částic na jednotku objemu) těchto iontů, resp. volných elektronů;  $g_i$ ,  $g_{i+1}$  jsou statistické váhy základního stavu iontů  $i$ ,  $i+1$ ;  $\chi$  je ionizační potenciál iontu  $i$  (energie potřebná k jeho ionizaci ze základního stavu);  $m$  odpovídá hmotnosti elektronu,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  teplota a  $h$  Planckova konstanta [25]. V mnoha případech lze říci, že použití laserového záření o kratších vlnových délkách (tedy vyšších energiích), které vede k takzvané „studené“ ablaci (nestačí se příliš projevit šíření tepla v materiálu terče), vede i k redukci vlivu inverzního brzdného záření [5].

Druhým význačným jevem je absorpce fotonů laseru velkými pevnými a kapalnými částicemi plumu. Jak již bylo řečeno, při ablaci mohou být z povrchu terče uvolňovány mimo jiné i kapičky taveniny a větší pevné částice, tyto však mohou mít významně větší průměr, než jaká je vlnová délka laserového paprsku. V důsledku pak dochází k lokálnímu zachytávání fotonů procházejících plumem těmito částicemi.

Stejně jako u bremsstrahlungu, i zde platí, že použití krátkých pulsů o vysoké energii (a s tím spojené větší uplatnění fotochemické ablace na úkor procesů fototermálních) potlačuje vliv tohoto jevu [5].

Mimo výše zmíněné absorpce mohou částice plumu rovněž způsobovat rozptyl laserového paprsku, jenž lze rozdělit na dvě skupiny dle velikosti částic, které jej způsobily - jedná se o rozptyl na částicích o velikosti podobné či ještě menší než vlnová délka laseru a rozptyl na částicích výrazně větších. V prvním případě se jedná o malé kapalné či pevné částičky, zpravidla shluky atomů či molekul, jež svou velikostí přibližně odpovídají vlnové délce laseru. Při kolizi fotonu s takovou částicí pak dochází k jeho rozptylu. Zpravidla ovšem dochází k většímu počtu individuálních interakcí s jednou částicí ve stejném čase a následné interferenci vzniklých vln - výsledkem je difrakční efekt, který si lze představit na příkladu vodní vlny procházející úzkou štěrbinou. Tento typ rozptylu se nazývá Rayleighův. Naopak druhá možnost nastává v případě částic výrazně větších než vlnová délka záření, avšak pro toto záření propustných (takže nedochází k absorpci popisované výše). K rozptylu dochází na zakřiveném povrchu těchto částic, jež se prakticky chovají jako miniaturní čočka s velice krátkou ohniskovou vzdáleností a způsobují značný útlum ovlivněného záření. Velikost útlumu je nepřímo úměrná vlnové délce, tedy pro lasery s krátkou vlnovou délkou, u nichž se na stínícím efektu nebude příliš podílet inverzní brzdné záření, bude rozptyl naopak hrát význačnou roli [5].

Posledním z popisovaných jevů je lom laserového paprsku na rázové vlně plumu. Prudký pokles hustoty ablatovaného materiálu (který se z čistě pevného skupenství terče náhle změní v oblak výparů a částiček) způsobí značný ráz plumu do okolního pracovního plynu - část kinetické energie plumu je předána plynu, v němž se šíří v podobě rázové vlny postupným předáváním mezi jeho molekulami [3][5]. Rázová vlna postupuje směrem od místa svého vzniku, a to rychlostí zvuku pro daný plyn. Výsledkem je krátká, leč výrazná změna hustoty plynu v místě rázové vlny - spolu s hustotou se však mění i index lomu, kterýžto efekt způsobí lom laserového paprsku při střetu s rázovou vlnou. Je ale vhodné zde poznamenat, že zatímco při depozici je tento jev samozřejmě nežádoucí, s výhodou je vlastností rázové vlny využíváno v některých zobrazovacích technikách, kupříkladu i pro zkoumání expanze plumu [5].

### 3.3.7 Růst tenké vrstvy

Poté, co částice expandujícího plumu dorazí k substrátu, začínají se na něm usazovat a postupně vytvářet tenkou vrstvu. Typický průběh růstu tenké vrstvy na substrátu při použití PLD lze popsat následovně:

První vlna materiálu uvolněného z terče vyvolá na substrátu nukleaci v podobě malých shluků částic o vysoké hustotě. Tyto shluky jsou v důsledku svých rozměrů nestabilní (jsou tzv. subkritické) a jejich nestabilita se začíná projevovat krátce (asi 1 ms) po ustání první vlny výparů. Subkritické shluky mají tendenci se rozpadat na menší, pohyblivé části, které způsobují nukleaci nových shluků o jiné velikosti; tento proces se odehrává v době „klidu“, kdy k substrátu nepřichází žádný nový materiál (délka klidového intervalu logicky závisí na frekvenci vytváření laserových pulsů, např. při frekvenci 20 Hz bude mezi jednotlivými pulsy prodleva 50 ms). Následující vlna vyvolá stejný proces, přičemž některé z pohyblivých částic se namísto nukleace nových shluků budou přidávat k těm stávajícím, vytvořeným během předešlé vlny [8][24].

Výše uvedené procesy podílející se na růstu tenké vrstvy mají samozřejmě své časové konstanty a na výslednou podobu vytvářené vrstvy má jejich délka nemalý vliv. Probíhají-li tyto růstové procesy mnohem rychleji, než jaká je perioda PLD cyklu, nedochází k výraznějšímu ovlivňování rostoucí vrstvy; naopak jsou-li si časové konstanty svou délkou blízké s periodou PLD cyklu, může dojít ke změně způsobu formování tenké vrstvy [24].

Z hlediska termodynamiky lze za dva nejdůležitější parametry pro růst vrstvy při PLD považovat teplotu substrátu  $T_s$  a takzvanou supersaturaci  $m$ , pro niž platí

$$m \sim T_s \ln \frac{R_a}{R_e} , \quad (9)$$

kde  $R_a$  je skutečná rychlost depozice a  $R_e$  je rovnovážná rychlost depozice při teplotě  $T_s$ . Vysoká teplota substrátu mimo jiné vede ke zvýšené míře difúze adsorbovaných částic do substrátu, čímž může docházet ke změnám vlastností tvořené vrstvy. Co se skutečné rychlosti depozice týče, její velikost lze pro typické podmínky PLD řídit pomocí změn depozičních parametrů v poměrně širokém rozpětí, přibližně od  $10^{14}$  do  $10^{22}$  (částic)  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Kromě již zmíněných parametrů mají na růst vrstvy jednoznačný vliv i další, kupříkladu druh, velikost toku, energie a míra ionizace dopadajících částic či fyzikálně-chemické vlastnosti samotného substrátu [24].

V následující části bude ve stručnosti popsán vývoj struktury deponované vrstvy. Tento závisí především na čtyřech parametrech, a sice na teplotě substrátu  $T_s$ , teplotě tání materiálu vrstvy  $T_m$ , difúzní délce adsorbovaných částic  $\Lambda_D$  a vzájemné vzdálenosti adsorpčních míst  $a$  (vzdálenost mezi místy na povrchu substrátu, na nichž

došlo k úspěšné adsorpci nanášených částic). Vzájemných porovnáním velikosti těchto parametrů lze definovat čtyři hlavní tzv. strukturní zóny dle toho, jak se bude vznikající vrstva formovat [24]:

- **Zóna 1:** Vyznačuje se nízkou teplotou substrátu. Poměr  $T_s / T_m$  je natolik malý, aby platilo  $\Lambda_D < a$ ; vliv difúze adsorbovaných částic do povrchu substrátu je zanedbatelný. Vzniklá vrstva typicky sestává ze sloupků o průměru desítek nanometrů, vzájemně izolovaných prázdnými oblastmi širokými několik nanometrů. Tyto sloupky vykazují chabou krystalinitu, případně jsou přímo amorfního charakteru.
- **Zóna T:** Nastává při vyšších teplotách substrátu než u zóny 1. Pakliže stále platí, že  $\Lambda_D < a$ , může vrstva obsahovat sloupky podobné těm v zóně 1, ovšem tyto se utvářejí s menší vzájemnou vzdáleností a prázdná místa mezi nimi jsou minimální nebo žádná.
- **Zóna 2:** Teplota substrátu je poměrně vysoká, poměr  $T_s / T_m > 0,3$ . Povrchová difúze částic nabývá na významu a vrstva bývá tvořena sloupky s těsně přiléhajícími hranicemi zrn. Sloupky jsou krystalického charakteru, vykazují menší množství defektů než v případě zón 1 a T a jejich povrch často sestává z fazet. Obdobu této struktury se může vyskytovat i u amorfních vrstev.
- **Zóna 3:** Substrát je ohřát na ještě vyšší teplotu, platí  $T_s / T_m > 0,5$ . Během depozice zpravidla dochází k žíhání nanosené vrstvy. Vzniklá vrstva se mnohdy vyznačuje hladkým povrchem a může sestávat z více izotropních a vyrovnaných krystalických sloupků. Na hranicích zrn se nicméně mohou vytvářet drážky.

Pro vytvoření tenké vrstvy s co nejkvalitnější strukturou bývá obecně za optimální teplotu substrátu považována taková hodnota, aby platilo  $0,3 < T_s / T_m < 0,5$ . Za těchto podmínek je vliv difúze dostatečný na to, aby adsorbované částice na povrchu substrátu dosáhly termodynamicky stabilní polohy, aniž by zároveň hrozily negativní dopady příliš vysoké teploty substrátu [24].

Poslední důležitou poznámkou k tvorbě tenkých vrstev pomocí PLD je vliv větších částic dopadajících na substrát. Jedná se jak o již několikrát zmíněné pevné kousky materiálu terče nebo kapičky taveniny, tak o shluky částic zkondenzované z plynných složek plumu v důsledku supersaturace (tento jev bývá nejčastěji pozorován během depozic za použití pracovního plynu). Pevné a kapalné částice ablatované z terče typicky nabývají rozměrů v řádu mikrometrů či ještě menších, částice zkondenzované z plynu pak velikostí v řádu nanometrů. Zpravidla platí, že velikost a množství těchto větších částic deponovaných na substrát se zvyšuje jak s rostoucí laserovou fluencí, tak se vzrůstající vlnovou délkou laseru. Nelze však v tomto ohledu opomíjet ani další faktory, jako jsou tlak pracovního plynu či velikost plošky na povrchu terče, na niž je laser fokusován [24].

## 3.4 Faktory ovlivňující proces PLD

Při popisu fyzikálních dějů podílejících se na procesu PLD byla zmíněna řada faktorů majících větší či menší vliv na průběh depozice. Tyto lze v zásadě rozdělit do tří kategorií, a sice na depoziční podmínky, parametry laseru a vlastnosti materiálu terče. V následující pasáži budou ve stručnosti popsány ty nejvýznamnější faktory a způsoby, jakými mohou ovlivňovat depozici [26].

### 3.4.1 Podmínky v průběhu depozice

Depozičními podmínkami jsou zde míněny především použití pracovního plynu, hloubka vakua, pakliže plyn použit není, vzájemná vzdálenost terče od substrátu a počet laserových pulsů užitých k depozici. Důležitými jsou ovšem i další faktory, kupříkladu rotace terče a substrátu. Uniformní ablace je dosaženo pohybem terče vůči laseru (laser zpravidla není namířen na střed terče, takže během depozice opisuje na povrchu terče kružnici). Uniformitu vytvářené vrstvy pak lze zlepšit právě třeba rotací substrátu. V neposlední řadě nelze opomíjet ani teplotu substrátu, mající vliv na morfologii, mikrostrukturu a krystalinitu vrstvy, jak bylo podrobněji popsáno v předcházející kapitole 3.3.7 [26].

Depozice při vakuu, bez použití moderátoru v podobě pracovního plynu, trpí již zmiňovaným problémem velmi vysoké kinetické energie ablatovaných částic, která běžně dosahuje stovek elektronvoltů (zavedením pracovního plynu ji lze snížit hluboko pod 1 eV) [3]. Takto vysoce energetické částice poté způsobují poškození na vznikající vrstvě, a to jak odprašováním adsorbovaných částic, tak vytvářením defektů a strukturních poruch v podobě dislokací, trhlin či děr. S každým laserovým pulsem a jím vytvořenou vlnou materiálu dochází k těmto poškozením a výsledkem je pak značně neuspořádaná vrstva s množstvím defektů, jež se makroskopicky projevují tmavým, až černým zbarvením vrstvy [26]. Kromě toho způsobené poškození nezřídka vede rovněž ke vzniku mechanického napětí v tlaku, jež může v některých případech dosahovat i řádu GPa. U tenkých substrátů poté může dokonce docházet k prohnutí celé struktury [3].

Již bylo zmíněno, že vzdálenost mezi terčem a substrátem bývá u běžných PLD sestav několik málo centimetrů. Z hlediska homogenity, uniformity a stechiometrie deponované vrstvy bývá optimální vzdálenost terče od substrátu identická s délkou plumu (tedy vzdáleností, do jaké je plume schopen při daném tlaku pracovního plynu expandovat). Je-li vzdálenost terč-substrát kratší, může plume během depozice částice ze substrátu zároveň i odstraňovat, nejen dodávat. Naopak při vzdálenosti delší dojde k zastavení expanze plumu dříve, než dosáhne substrátu, částice se mohou k substrátu dostávat jen pomocí difúze a rychlost depozice je tím výrazně snížena [26].



Počet laserových pulsů použitých při depozici zpravidla určuje, jak velké množství materiálu bude nanášeno, a tedy i tloušťku vytvářené vrstvy. Jeden puls typicky poskytne dostatek materiálu pouze pro depozici zlomku jedné monovrstvy; depoziční rychlost bývá za běžných podmínek 0,1 pm až 0,1 nm na jeden puls [3]. Velmi nízký počet pulsů (kolem 100) nanese na substrát pouze soubor izolovaných částic, jeho postupným zvyšováním je dosaženo vytváření ostrůvků materiálu a pro dostatečný počet (běžně se používá několika desítek tisíců pulsů) nakonec i souvislé vrstvy [26].

### 3.4.2 Parametry použitého laseru

Klíčovými parametry laserového paprsku jsou v tomto kontextu jeho vlnová délka, doba trvání pulsu a laserová fluence [26].

Pro dodání dostatečné energie k ablaci jsou stěžejní jak energie laserového pulsu, tak dobrá schopnost terče jej absorbovat - oboje závisí na použité vlnové délce [3]. Vztah mezi energií a vlnovou délkou je zřejmý z rovnice (1), schopnost ablatovaného materiálu absorbovat laserové záření pak lze vyjádřit pomocí optické hloubky vniku  $l_s$ , tedy tloušťky vrstvy terče, v níž dojde k absorpci, jako

$$l_s = \frac{1}{\alpha} , \quad (10)$$

kde  $\alpha$  je absorpční koeficient vypočtený dle rovnice (4). Nicméně je třeba dodat, že pro mnohé materiály je vztah mezi absorpčním koeficientem a vlnovou délkou podstatně složitější kvůli vlivu různých absorpčních mechanismů [26]. Rovněž tak je v některých případech výhodnější použití infračerveného laseru (tedy s delší vlnovou délkou a tomu odpovídající menší energií), a to u materiálů terče, jejichž vibrační mód koresponduje právě s nižší energií IR laseru [3].

Délka pulsu je dalším nesmírně důležitým parametrem, který má výrazný vliv na průběh depozice. Zpravidla se rozlišují pulsy nanosekundové a femtosekundové (ultrarychlé). Femtosekundová ablace skýtá řadu výhod oproti delším pulsům - obecně platí, že energie dodaná kratšími pulsy je absorbována v tenčí vrstvě materiálu během výrazně kratší doby, což vede k dosažení vyšších teplot a tlaků. Objem materiálu, v němž je energie absorbována, nemá dostatek času k výraznějšímu přenosu energie do okolí. V důsledku tak dochází k prudšímu odstranění ablatovaného objemu, zatímco okolní materiál není tak výrazně ovlivněn jako u delších pulsů - zůstává v něm uložena menší zbytková energie a oblast, do níž se během trvání pulsu stihne rozšířit dodané teplo, je rovněž menší. Proces ablace je pak převážně fotochemického charakteru, plume obsahuje méně kapiček taveniny a dalších větších částic a vzniklá vrstva bývá hladší. Další nespornou výhodou fs pulsů je absence stínícího efektu plume, neboť ten se nestihne vytvořit před skončením pulsu. Na druhou stranu mohou fs pulsy skýtat

i určité komplikace. Vyšší hustota fotonů dodaných terči během pulsu vyvolává coulombovskou explozi, v jejímž důsledku nabývají částice plumu vysokých hodnot kinetické energie. Vysoké energie fs pulsů mohou také způsobit tzv. optický průraz, jehož následkem je výrazná změna optických vlastností materiálu, například snížení optické hloubky vniku či značné navýšení absorpce v jinak transparentním, málo absorbujícím materiálu [3][20][26].

Posledním z uvedených významných parametrů laseru je jeho fluence. Jak bylo už dříve zmíněno, fluenci lze chápat jako plošnou hustotu optické energie (fotonů) dodané povrchu terče. Z tohoto pohledu je evidentní, že fluenci laseru je možno měnit buď změnou jeho energie, nebo změnou velikosti plochy, na niž je paprsek fokusován. S fluencí je spojen rovněž dříve popisovaný ablační práh materiálu terče, který je nezbytné překročit k dosažení ablace a následné depozice. Pro zvolenou vlnovou délku a materiál je velikost laserové fluence stěžejním faktorem, co se týče velikosti a množství částic dopadajících na substrát. Jednoduše řečeno vyšší fluence povede (při jinak stejných parametrech) k vyššímu počtu částic deponovaných na substrát [26].

### **3.4.3 Vlastnosti deponovaného materiálu**

Kromě volených a nastavovaných parametrů depozičního procesu a k němu užitého laseru nelze opomíjet ani vliv samotného deponovaného materiálu. Jeho vlastnosti jako teplota tání, tepelná vodivost, optická odrazivost a pohltivost a mnoho dalších hrají v celém procesu důležitou roli [26]. Na rozdíl od výše uváděných parametrů však materiálové vlastnosti zpravidla příliš měnit nelze a zvolenému materiálu je třeba uzpůsobit jak depoziční podmínky, tak nastavení laseru.

## 4. Oxidy přechodových kovů a transparentní vodivé oxidy

Oxidy přechodových kovů (TMO) a transparentní vodivé oxidy (TCO) jsou skupiny materiálů, které se do značné míry překrývají, obecně se však jedná o dvě samostatné kategorie. Oxidy přechodových kovů jsou velice obsáhlou skupinou materiálů, jež se vyznačují nepřebornou škálou elektrických a magnetických vlastností - lze mezi nimi nalézt takřka vše od materiálů s vlastnostmi typickými pro kovy na jedné straně až po výborné izolanty na straně druhé. Některé TMO se mohou dokonce dotýkat toho i onoho konce, a to v závislosti na změně teploty, tlaku či jejich složení [27]. Je tedy zřejmé, že ne každý TMO lze označit za vodivý oxid. Stejně tak ne všechny transparentní vodivé oxidy jsou tvořeny přechodovým kovem. Například v současnosti hojně využívaný oxid india dopovaný cínem, ITO (Indium Tin Oxide), standard na poli transparentních polovodičů [28], v sobě žádný přechodový kov obsažen nemá.

S tímto rozdílem vyjasněným, v rámci této práce bude nadále pojednáváno předně o materiálech spadajících do obou kategorií, tedy transparentních vodivých oxidech obsahujících přechodový kov. Mezi typické zástupce takových materiálů lze zařadit oxidy molybdenu ( $\text{MoO}_3$ ), wolframu ( $\text{WO}_3$ ), vanadu ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), zinku ( $\text{ZnO}$ ) či rhenia ( $\text{ReO}_3$ ) [28][29].

### 4.1 Základní vlastnosti

#### 4.1.1 Elektronová struktura, typ *N* a *P*

Kovové oxidy jsou skupinou materiálů vykazujících takřka nepřebornou škálu rozličných fyzikálních vlastností, sahajících od charakteru vodiče či dielektrika, přes feromagnetikum, feroelektrikum či multiferoikum, až po magnetorezistivní či supravodivou povahu [10]. Za velké množství oxidů, jež mohou přechodové kovy vytvářet, jakož i za jejich metastabilitu v mnoha oxidačních stavech jsou zodpovědné jejich částečně zaplněné orbitály *d*. Mezi těmito stavy mohou TMO přecházet dodáním malého množství aktivační energie, ať již ve formě tepla, světla, elektrického pole či tlaku. Výsledkem je jejich schopnost výrazně a reverzibilně měnit své elektrické, optické i další vlastnosti [30].

Většina zajímavých a unikátních vlastností TMO vychází právě z již zmíněných částečně zaplněných atomových orbitalů *d* přechodového kovu a z elektron-elektronových interakcí v těchto orbitalech. Během vzniku TMO dochází k výměně náboje mezi silně elektronegativním kyslíkem a méně elektronegativním přechodovým kovem. Kyslík obsahuje čtyři elektrony ve svém vnějším orbitalu *2p* a k jeho zaplnění potřebuje další dva. Tyto jsou dodány přechodovým kovem, jehož vnitřní *d* orbitály jsou nekompletní a vnější *s* orbitály kompletní - přechodový kov vydá své *s* elektrony a potřebný počet *d* elektronů k vytvoření příslušného oxidu (může se jednat

o monoxid, dioxid, trioxid i komplexní oxidy vyšších řádů). V závislosti na množství  $d$  elektronů, které atomům přechodového kovu zůstanou v jejich vnějším obalu, pak dochází k vytvoření různých oxidů s odlišnými vazbami a rozličnými strukturami i fázemi výsledného TMO [30].

Valná většina transparentních (polo)vodivých TMO je polovodičem typu N, tedy vykazují elektronovou vodivost - příčinou jsou přirozeně se vyskytující, intrinzické defekty v atomární struktuře oxidu, jako jsou kyslíkové vakance [28][29]. Pro mnohé aplikace, kupříkladu v elektronice či solárních článcích, je však zapotřebí rovněž polovodiče typu P k vytvoření PN přechodu [28]. Jednou z možností, po dlouhou dobu považovanou za zdánlivě jedinou rozumně použitelnou, jsou oxidy mědi, jako jsou  $\text{Cu}_2\text{O}$  a později objevené  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  či  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  [10]. Postupem času byly objeveny i další možnosti, například hydrogenovaný amorfní křemík ( $\alpha\text{-Si:H}$ ) s vhodným dopantem (užívá se pro typ P i N), nebo organické polovodivé materiály, jako jsou polymery P3HT a PEDOT:PSS. Kovové oxidy s výstupní prací větší než 5 eV, zejména výše zmíněné oxidy  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ , lze pak s výhodou využít ve spojení právě s organickými polovodiči typu P či s krystalickým křemíkem [28][29].

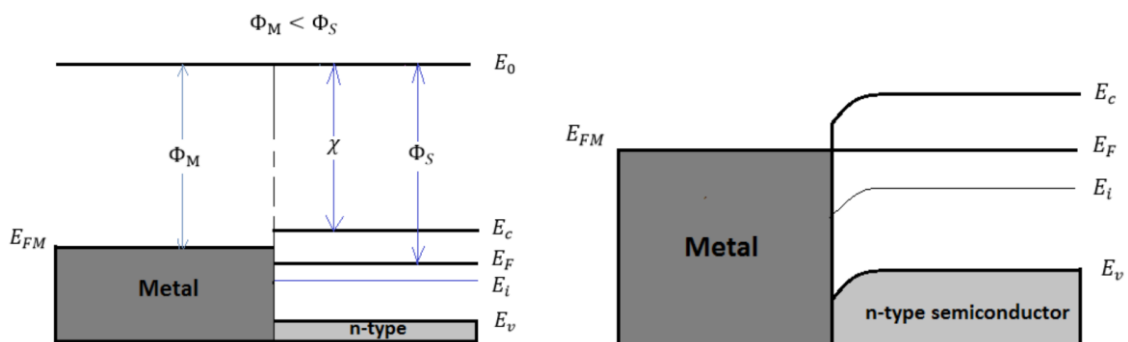
#### 4.1.2 Výstupní práce, vytvoření ohmického kontaktu

Důležitou aplikací transparentních TMO je jejich využití jakožto elektrod v polovodičových zařízeních, jakými jsou například (organické) solární články či organické svítivé diody (OLED). Klíčovým je pro tyto elektrody vytvoření ohmického kontaktu na rozhraní kovu (resp. kovového oxidu) a polovodiče, nikoliv kontaktu usměrňujícího (Schottkyho). Jakého charakteru vzniklý kontakt nabude, závisí na vzájemném zarovnání pásových struktur obou materiálů [10].

Dojde-li ke kontaktu kovového vodiče s polovodičem, přičemž hodnoty jejich výstupních prací a Fermiho hladin jsou navzájem různé, dochází k zarovnání jejich pásových struktur. Situaci názorně ilustruje obrázek 3 níže. Znázorněna je zde situace, kdy dojde ke kontaktu kovu s výstupní prací  $\phi_M$  a Fermiho energií  $E_{FM}$  s polovodičem typu N s výstupní prací  $\phi_S$  a Fermiho energií  $E_F$ , přičemž  $\phi_M < \phi_S$ . Levý obrázek ukazuje situaci těsně po spojení obou materiálů, tedy nerovnovážený stav. Po uskutečnění kontaktu začnou elektrony přecházet z materiálu s nižší výstupní prací (zde z kovu) do toho s vyšší výstupní prací (zde polovodič). V důsledku toho dochází ke zvyšování Fermiho hladiny polovodiče, dokud se nevyrovná Fermiho hladině kovu, čímž zároveň dojde k vyrovnání jejich výstupních prací a ukončení toku elektronů, neboť bylo dosaženo rovnovážného stavu (pravý obrázek). V tomto případě byl vytvořen ohmický kontakt, tedy takový, jímž může téci proud bez obtíží v obou směrech (VA charakteristika je lineární). Druhým možným typem kontaktu je usměrňující neboli Schottkyho kontakt, který, jak již jeho název napovídá, má charakter usměrňující součástky a funguje jako dioda (Schottkyho dioda). Příčinou je vznik potenciálové

(Schottkyho) bariéry na rozhraní kovu a polovodiče, která brání obousměrnému toku proudu jako u ohmického kontaktu. Jaký typ kontaktu spolu oba materiály utvoří, závisí na jejich výstupních pracích a na typu polovodiče. Zjednodušeně platí mezi kovem (M) a polovodičem (S) následující relace [31]:

- Je-li  $\phi_M > \phi_S$ , pak
  - pro polovodič typu **N** vznikne **usměrňující** kontakt,
  - pro polovodič typu **P** vznikne **ohmický** kontakt.
- Je-li  $\phi_M < \phi_S$ , pak
  - pro polovodič typu **N** vznikne **ohmický** kontakt,
  - pro polovodič typu **P** vznikne **usměrňující** kontakt.



Obr. 3: Schematické znázornění pásových struktur kovu a polovodiče typu N v okamžiku jejich kontaktu (vlevo) a po ustanovení rovnovážného stavu (vpravo);  
 Znázorněné veličiny:  $\phi_M / \phi_S$  je výstupní práce kovu / polovodiče,  $E_0$  hladina vakua,  $E_c$  první hladina vodivostního pásu,  $E_v$  poslední hladina valenčního pásu,  $\chi$  elektronová afinita,  $E_{FM} / E_F$  Fermiho hladina kovu / polovodiče,  $E_i$  i-tá energetická hladina [31]

Právě vysoké hodnoty výstupní práce, přesahující 5 eV, mají blízko k energii nejvyššího obsazeného molekulárního orbitalu (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital) několika organických polovodičů typu P. Díky tomu s nimi TMO s takto vysokou výstupní prací snadno vytvářejí ohmický kontakt, a jsou tedy vhodnými kandidáty nejen pro využití ve zmíněných organických solárních člancích či OLED [29].

#### 4.1.3 Optické vlastnosti, transparentnost

Stěžejní vlastností transparentních oxidů je zákonitě jejich transparentnost, respektive obecně jejich optické spektrum. Aby byl TCO zajímavým pro využití v displejích a obdobných aplikacích, bývá požadována transparentnost v rozsahu vlnových délek přibližně 400 až 1 500 nm. Takovýto rozsah průsvitnosti, zároveň zkombinovaný s elektrickou vodivostí, pak přímo vychází z elektronové struktury materiálu a hustoty i pohyblivosti nosičů náboje [10].

Horní a spodní hranice transparentnosti jsou ovlivněny dvěma různými skutečnostmi. Pro spodní hranici se jedná o šířku zakázaného pásu daného oxidu - pro transparentnost ve viditelné oblasti optického spektra je zapotřebí materiálu s dostatečně širokým zakázaným pásem, a sice větším než zhruba 3 eV (šířka 3 eV přibližně odpovídá hranici 400 nm); větší šířka odpovídá kratším vlnovým délkám a naopak. Díky takto širokému zakázanému pásu nedochází k přeskokům elektronů mezi valenčním a vodivostním pásem v rámci viditelné části spektra, nýbrž mimo ni, a materiál se pak jeví opticky transparentním. Rozšiřování zakázaného pásu směrem do UV oblasti spektra je možno silným dopováním materiálu, neboť dochází k takzvanému Burstein-Mossovu posuvu - zvyšování hustoty nosičů náboje způsobuje postupné zaplňování spodních hladin vodivostního pásu a zvyšování Fermiho energie, a to až natolik, že se může Fermiho hladina dostat dovnitř vodivostního pásu. Pro elektrony z valenčního pásu se pak zakázaný pás jeví širším, neboť nemohou být excitovány do již zcela zaplněných spodních hladin pásu vodivostního. Platí, že tato zdánlivá šířka zakázaného pásu vzrůstá (a tedy dochází k posuvu spodní hranice ke kratším vlnovým délkám) s rostoucí hustotou nosičů náboje  $n$ , konkrétně s  $n^{3/2}$  [10].

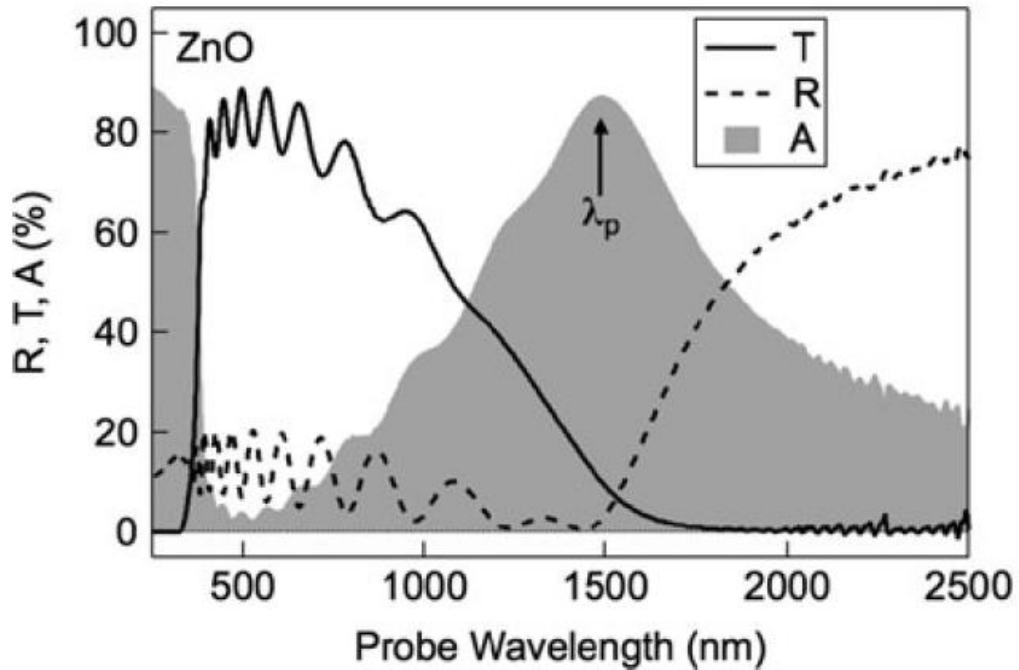
Velikost horní hranice je rovněž závislá na hustotě volných nosičů náboje, avšak ze zcela jiného důvodu. Jak bylo popisováno v kapitolách 3.3.1 a 3.3.2, v materiálu absorbujícím dostatečné množství energie v podobě příchozího optického záření dochází ke vzniku plasmatu volných nosičů náboje. Horní hranice transparentnosti se poté odvíjí od oscilací tohoto plasmatu, respektive velikosti jeho rezonanční frekvence, neboť optická propustnost začíná strmě klesat právě v blízkosti rezonanční frekvence plasmatu. Její hodnotu lze určit z následujícího vztahu [10]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}}, \quad (11)$$

kde  $\omega_p$  je rezonanční frekvence plasmatu,  $n$  koncentrace volných nosičů náboje,  $e$  náboj elektronu,  $\varepsilon_0$  permitivita vakua,  $\varepsilon_\infty$  vysokofrekvenční permitivita a  $m^*$  efektivní hmotnost nosičů náboje. Zde je nutno poukázat na rozpor mezi elektrickou vodivostí a optickou propustností - zvyšováním koncentrace volných nosičů náboje dochází ke snižování odporu, tedy k dosažení (žádané) lepší vodivosti. Zároveň s tím se však horní hranice transparentnosti posouvá směrem ke kratším vlnovým délkám, což z optického hlediska žádoucím rozhodně není [10].

Pro ilustraci optických vlastností TCO poslouží následující obrázek, znázorňující typické optické spektrum ZnO. Z obrázku 4 je patrné, že ve viditelné části spektra (cca 400 až 700 nm) je ZnO transparentní přibližně z 80 %. Zřetelné oscilace propustného i odrazivého spektra jsou důsledkem interferenčních jevů na tenké vrstvě. Výrazný pokles transmise a s tím korespondující vzrůst reflexe, jasně pozorovatelný v rozmezí cca 1 000 až 2 000 nm, je právě důsledkem zmíněných oscilací plasmatu

nosičů náboje. V tomto konkrétním případě dochází v důsledku těchto oscilací rovněž ke značnému nárůstu absorpce, jejíž maximum nastává při charakteristické vlnové délce plazmatu  $\lambda_p$ ; obecně tomu tak ovšem být nemusí [10].



Obr. 4: Optické spektrum ZnO, procentuální závislost transmise (T), reflexe (R) a absorpce (A) dopadajícího záření na jeho vlnové délce [10]

## 4.2 Uplatnění

### 4.2.1 Využití TCO a TMO v solárních aplikacích

Solární aplikace jsou velice významným odvětvím, kde transparentní vodivé materiály nacházejí své uplatnění. Důležitou není jen kombinace optické propustnosti a elektrické vodivosti, nýbrž i to, jakým způsobem jsou transparentní - přesněji se jedná zejména o jejich spektrální a úhlovou selektivitu, případně i tzv. chromogenezi, v tomto kontextu schopnost měnit své optické vlastnosti v závislosti na okolních podmínkách, jako jsou vnější elektrické či magnetické pole, teplota, tlak či dopadající elektromagnetické záření [10][30].

Spektrální selektivita neboli schopnost propouštět, odrážet či pohlcovat dopadající záření v omezeném a dobře definovaném rozpětí vlnových délek je jednou z významných charakteristik transparentních vodičů. Je tak možné vytvářet například materiály transparentní ve viditelné části spektra (cca 400 až 700 nm), jež zároveň odrážejí IR záření a pohlcují UV záření. Úhlová selektivita je naproti tomu schopnost reagovat na dopadající záření odlišnými způsoby, a to v závislosti na úhlu, pod jakým

záření dopadá. Pod jedním úhlem pak může být materiál vysoce propustný, zatímco pod jiným úhlem téměř nepropustný - lze tak kupříkladu dosahovat různé propustnosti nebo odrazivosti v různé denní dobu či ročním období [10]. Zcela samostatnou a velice obsáhlou kapitolou je pak chromogeneze a chromogenní materiály. Slovo „chromogenní“ vyjadřuje doslova schopnost tvořit či měnit barvu, obecně je však užíváno, jak již bylo zmíněno, k označení materiálů schopných měnit své optické vlastnosti v důsledku působení vnějších stimulů. Důležité je zde zdůraznit, že se jedná o změny reverzibilní. Podle toho, na jaké podněty je ten který materiál citlivý, lze pak hovořit mj. o látkách elektrochromických (elektrické pole), fotochromických (elektromagnetické záření), termochromických (teplo), piezochromických (tlak), magnetochromických (magnetické pole) či chemichromických (vystavení chemickým změnám) [30].

Mezi typické oxidy přechodových kovů vykazující chromogenní vlastnosti patří  $WO_3$ ,  $V_2O_5$  a  $MoO_3$ . Jedná se o polovodivé oxidy vyznačující se velkou šířkou zakázaného pásu a vysokou hodnotou výstupní práce, avšak jsou-li plně stechiometrické, chovají se jako izolanty. Polovodiče (typu N) z nich dělají již dříve zmiňované kyslíkové vakance, které do jinak izolujícího materiálu přivádějí volné náboje - proto bývají někdy uváděny jako  $WO_x$ ,  $VO_x$  a  $MoO_x$ . Oxid wolframový ( $WO_3$ ) je slibným a hojně zkoumaným elektrochromickým materiálem s výstupní prací 6,7 eV a šířkou zakázaného pásu 3,3 eV. Oxid vanadičtý ( $V_2O_5$ ) je znám svými elektro- a termochromickými vlastnostmi (společně s oxidem vanadičitým  $VO_2$ ), hodnota jeho výstupní práce činí 7 eV a šířka zakázaného pásu 2,8 eV. Oxid molybdenový ( $MoO_3$ ) se vyznačuje velmi dobrými elektro- a fotochromickými vlastnostmi, vykazuje výstupní práci 6,9 eV a šířku zakázaného pásu 3 eV. Uvedené hodnoty výstupních prací však pocházejí z měření vrstev deponovaných v prostředí ultravysokého vakua, a to bezprostředně po skončení depozice. Je-li TMO vystaven okolnímu vzduchu na dobu alespoň v řádu desítek sekund, klesne jeho výstupní práce o více než 1 eV v důsledku chemisorpce vzdušné vlhkosti, kyslíku a dalších částic. I takto redukováná výstupní práce ovšem stále přesahuje hodnotu 5,5 eV [30][32].

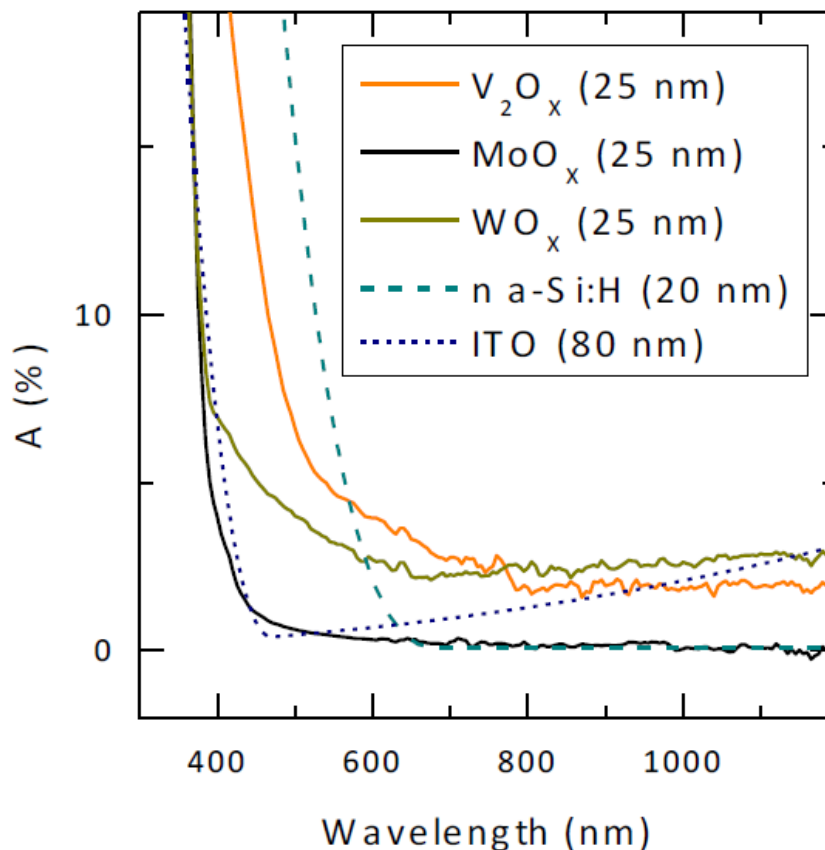
#### 4.2.2 Solární články s heteropřechodem

Oxidy přechodových kovů se osvědčily již v několika aplikacích v oblasti solárních článků, je však zapotřebí zdůraznit, že výzkum na toto téma je poměrně nový a jedná se tedy spíše o novou, slibnou a stále se rozvíjející technologii než o něco již dobře zavedeného a léty prověřeného [29]. Z úspěšně demonstrovaných aplikací  $WO_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$  a  $MoO_3$  lze jmenovat jejich využití v křemíkových solárních článcích s heteropřechodem, hybridních perovskitových solárních článcích či, konkrétně u  $MoO_x$  a  $VO_x$ , využití jakožto kontaktních elektrod u organických solárních článků [28].



Jak bylo řečeno, výstupní práce těchto TMO (označme ji  $\phi_{TMO}$ ) přesahuje 5,5 eV, což je hodnota blízká hodnotě ionizačního potenciálu krystalického křemíku (5,1 eV), díky čemuž mezi oběma materiály snadno nastává vyrovnání Fermiho hladin. V závislosti na typu dopantů v krystalickém křemíku je možno oxidy využít při tvorbě článků s heteropřechodem dvojitým způsobem. V případě křemíku typu N (N-Si) je rozdíl výstupních prací ( $\phi_{TMO} - \phi_{N-Si}$ ) velký; výsledkem je vznik elektrostatického potenciálu následovaný odvedením majoritních nosičů náboje (elektronů) z povrchu křemíku. TMO se pak chová jako emitor typu P. Naopak u křemíku dopovaného na typ P (P-Si) je rozdíl výstupních prací ( $\phi_{TMO} - \phi_{P-Si}$ ) malý a dochází k vytvoření ohmického kontaktu. TMO akumuluje majoritní nosiče z křemíku (díry) u svého povrchu a funguje jako BSF (Back Surface Field) typu P [29].

Velká šířka zakázaného pásu, přesahující 2,8 eV, zase nabízí výhody v porovnání s emitory vyráběnými z běžně užívaného hydrogenovaného amorfního křemíku (šířka zakázaného pásu cca 1,7 eV). TMO vykazují nižší absorpční ztráty ve viditelné a blízké UV části spektra než a-Si:H při použití jakožto vrstvy na okně (či solárním článku). Názorně toto dokládají výsledky studie [29] na obrázku 5 níže:



Obr. 5: Změřené procentuální závislosti absorpce na vlnové délce dopadajícího záření pro vrstvy  $MoO_x$ ,  $WO_x$  a  $V_2O_x$  o tloušťce 25 nm; pro porovnání jsou dále zobrazeny absorpční průběhy vypočtené pomocí koeficientů extinkce, a to pro vrstvy a-Si:H a ITO [29]

Jak si lze povšimnout, všechny tři TMO vykazují nižší hodnoty absorpce než a-Si:H, a to do zhruba 600 nm vlnové délky dopadajícího záření. Pro vrstvu MoO<sub>x</sub> byla rovněž zjištěna největší transparentnost. Na druhou stranu všechny oxidy vykazovaly za pokojové teploty poměrně nízkou laterální vodivost (zhruba řádu 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>), z čehož plynula nutnost je v konečné aplikaci doplnit o sběrnou elektrodu z ITO, který má vodivost řádu 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> [29].

Jak může schematicky vypadat solární článek s heteropřechodem využívající TMO, znázorňuje následující obrázek doplněný o procesní diagram postupu výroby takového článku. Obrázek 6 byl rovněž převzat ze studie [29], jejíž součástí byla i samotná výroba solárních článků obsahujících TMO - v tomto případě se jedná o článek s heteropřechodem kombinující TMO s krystalickým křemíkem (c-Si) typu N. Následovat bude popis toho, jak může vypadat proces výroby takového článku, a to na příkladu postupu autorů studie [29].



Obr. 6: Schematické znázornění struktury solárního článku s heteropřechodem kombinujícího TMO a c-Si typu N (vlevo) a procesní diagram postupu při výrobě článku tohoto druhu (vpravo) [29]

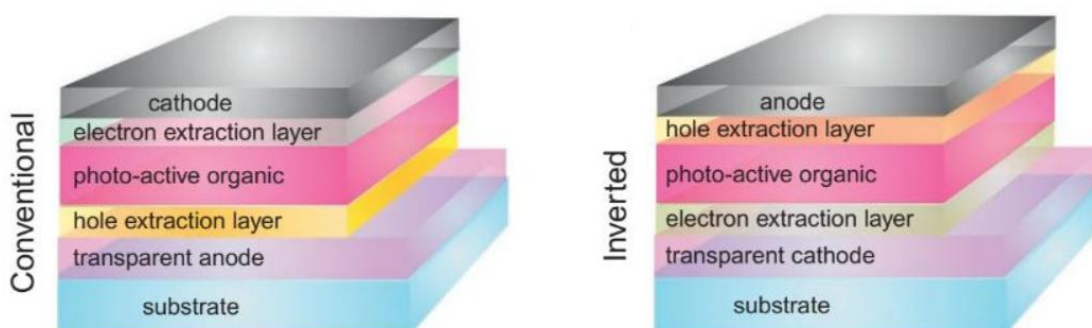
Křemíkové destičky (již nadopované na typ N) byly náhodně texturovány pomocí alkalického leptání a následně vyčištěny čistícím procesem RCA a máčením v 1% roztoku kyseliny fluorovodíkové (HF). Bezprostředně poté byly vloženy do depoziční komory a pomocí PECVD na ně byly zezadu (na obrázku zesponu) deponovány postupně tři vrstvy, a sice intrinzická pasivující vrstva a-SiC<sub>x</sub>:H, fosforem dopovaná vrstva a-Si:H a vrstva a-SiC<sub>x</sub>:H sloužící jako zadní reflektor. Dalším krokem bylo vytvoření lokálně difundovaných bodových kontaktů s velmi nízkým přechodovým odporem na zadní straně destiček, a to s využitím laseru. Po dalším máčení v 1% roztoku HF přišla na řadu depozice TMO na přední stranu destiček, v tomto případě pomocí napařování s odporovým ohřevem. Destičky s nanesenou vrstvou TMO byly

krátce ponechány na vzduchu, než na ně byla magnetronovým RF naprašováním nanese antireflexní vrstva ITO. Na přední straně byla posléze litograficky vytyčena aktivní oblast článku, pročež byl zadní kontakt pokoven titanem (napařen elektronovým svazkem) a hliníkem (napařen odporově), zatímco na povrchu ITO byla vytvořena mřížka předních kontaktů ze stříbra (odporovým napařením) [29].

### 4.2.3 Organické solární články

Organickým solárním článkem je takový článek, jehož foto-aktivní oblast je tvořena organickým materiálem, sevřeným mezi dvěma elektrodami (anodou a katodou). Tuto strukturu je možno dále podstatně vylepšit vložení vrstev na rozhraní mezi organickou aktivní oblastí a elektrodami, čímž lze docílit nejen zvýšení účinnosti a stability systému [33]. Vkládané vrstvy jsou takzvaně nábojově selektivní, upřednostňují tedy buď elektronovou, nebo děrovou vodivost [29]. Na takovéto mezivrstvy je kladena řada požadavků - musejí utvořit dobrý ohmický kontakt s aktivní oblastí a vykazovat selektivní vodivost, což znamená fakticky blokovat jiné než požadované nosiče náboje, aby byly minimalizovány ztráty rekombinací. K dosažení tohoto efektu u mezivrstev s děrovou vodivostí jsou vhodné materiály s vyšší hladinou HOMO než jakou má anoda i aktivní materiál, s nižší hladinou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - nejnižší neobsazený molekulový orbital) a se širším zakázaným pásem než aktivní materiál. Co více, mezivrstvy by měla být tvořena chemicky stabilním a odolným materiálem, aby zamezila chemickým reakcím mezi aktivní oblastí a elektrodou, jakož i difúzi kovových iontů elektrody do organické aktivní oblasti [32].

Schematické znázornění vrstev organického solárního článku lze nahlédnout na obrázku 7 níže. V levé části obrázku je zobrazena struktura konvenčního organického článku, v části pravé pak struktura takzvaně invertovaného článku.



Obr. 7: Schematické znázornění jednotlivých vrstev organického solárního článku, a to s konvenční (vlevo) a invertovanou (vpravo) strukturou [33]

Zavedeným a úspěšně používaným materiálem pro mezivrstvu s děrovou vodivostí (hole extraction layer na obrázku 7) je polymer PEDOT:PSS neboli poly(3,4-ethyldioxythiofen): polystyrenulfonát. Mezi jeho příznivé vlastnosti patří vysoká elektrická vodivost, vysoká míra transparentnosti ve viditelné části spektra, snadné zpracování či netoxičita [32]. Skvělým materiálem pro mezivrstvy v organických článcích se však v posledních letech ukazují být transparentní vodivé oxidy, konkrétně pro vrstvy s děrovou vodivostí jde především o již několikrát zmiňované  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{WO}_3$ . Prokázána u nich byla efektivně fungující děrová vodivost ve spojení s mnoha organickými foto-aktivními materiály [32][33]. Stejně jako jejich organické protějšky jsou TMO zpracovatelné při relativně nízkých teplotách a dokonce i ve formě roztoku, zřejmou výhodou TMO je však vyšší stabilita. Hygroskopický a kyselý charakter PEDOT:PSS je běžným zdrojem problémů se spolehlivostí a může vést k silné degradaci článku, naproti tomu TMO takovýmto neduhem netrpí [29][33]. Další z výhod TMO je vyšší hodnota výstupní práce, která, jak už bylo uvedeno, sahá až k 7 eV u  $\text{V}_2\text{O}_5$  - přestože po vystavení okolnímu vzduchu klesne o více než 1 eV, stále převyšuje výstupní práci PEDOT:PSS (5,0 až 5,1 eV), což umožňuje použití aktivních materiálů s vyšší hladinou HOMO. Naproti tomu nedostatkem TMO je mnohem nižší elektrická vodivost (cca  $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) v porovnání s PEDOT:PSS (typicky  $10^{-3}$  až  $10^0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ); optimální tloušťka mezivrstvy TMO je proto výrazně menší (3 až 5 nm) než u mezivrstvy z PEDOT:PSS (20 až 40 nm). Nicméně tato skutečnost nemá na jejich použití v mezivrstvách organických článků příliš omezující vliv - bylo totiž zjištěno, že i mezivrstvy silné okolo 5 nm jsou dostačující například ke zvýšení výstupní práce ITO elektrody ze 4,4 na 6,9 eV [32][33].

TMO jsou obecně v mnoha ohledech kompatibilní s materiály používanými k výrobě organických solárních článků. Anorganické TMO jsou schopny odolat většině organických rozpouštědel, a jsou tak dobře použitelné v obyčejných i tandemových organických článcích. TMO mohou být rovněž tepelně deponovány na povrch řady různých materiálů, a to bez ohledu na hydrofobní povahu, již mnoho organických látek vykazuje. Často užívanou depoziční metodou u organických článků je vakuové napařování - nejnižší depoziční teplotu (pro odpaření terče) při tomto procesu vyžaduje  $\text{MoO}_3$  (cca 400 °C), který je v organické fotovoltaice nejčastěji užívaným TMO pro děrově vodivé vrstvy. Výhodou této relativně nízké teploty je minimalizace sálání a s tím i kontaminace substrátu. Napařování  $\text{WO}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$  je naproti tomu citelně obtížnější, neboť vyžaduje teploty mnohem vyšší. Stále více se však do popředí dostává depozice z roztoků procesem sol-gel, jelikož používané vakuové napařování je příliš pomalé a drahé pro komerční využití TMO v nízkonákladové výrobě organických článků [32][33]. Za zmínku stojí i schopnost mezivrstvy TMO fungovat jako bariéra chránící aktivní oblast před difúzí částic vody a kyslíku - u článků s  $\text{MoO}_3$  byla díky tomu pozorována významně prodloužená životnost oproti strukturám s mezivrstvou PEDOT:PSS [32].

Dosud popisovány byly mezivrstvy s děrovou vodivostí (tudíž blokující elektrony), avšak TMO mohou být využívány rovněž jako vrstvy s vodivostí elektronovou a blokující díry. K tomuto jsou analogicky s dříve uvedeným vhodné materiály s poměrně nízkou výstupní prací, jež jsou pak využívány jako mezivrstvy na katodové straně článku. Nejčastěji užívanými jsou oxidy  $TiO_x$  a  $ZnO$ , z nichž druhý jmenovaný postupem času výrazně převážil, neboť oproti  $TiO_x$  má  $ZnO$  řádově vyšší pohyblivost nosičů náboje, jejichž hustotu lze navíc snadno zvýšit dopováním hliníkem za poměrně nízkých teplot; navíc pro  $ZnO$  existuje řada komerčně dostupných možností depozice z roztoku. Co více, mezi nejúčinnější organické solární články v současnosti patří právě ty využívající elektronově vodivou mezivrstvu  $ZnO$  [33].

#### 4.2.4 Další oblasti využití

Mimo oblast solárních článků existuje samozřejmě pro TCO a TMO řada dalších uplatnění v nejrůznějších odvětvích, v nichž se využívá specifických vlastností těchto materiálů. Patří mezi ně mj. povlaky pro energeticky efektivní okna a skleněné fasády, tenké vrstvy zabraňující ochlazování těles sáláním, fotokatalytické aplikace či flexibilní elektrochromické fólie [10].

Pro využití v povlacích energeticky efektivních oken, označovaných také jako „chytrá okna“, je stěžejní schopnost spektrální selektivity. Taková vrstva může být bez problémů propustná pro viditelné světlo a přitom absorbovat UV záření a odrážet IR záření. Dokáže-li povlak okna odrážet záření z IR oblasti (cca 0,7 až 3  $\mu m$ ), lze tak výrazně omezit nežádoucí ohřívání vnitřních prostor, jelikož právě infračervená část slunečního spektra obsahuje asi 50 % energie slunečního záření. Materiál odrazivý i v oblasti tepelného záření (3 až 50  $\mu m$ ) zase dokáže potlačit sálání a snížit tak ztráty vyzařováním uvnitř nahromaděného tepla do okolí. Nejedná se však pouze o okna a skleněné fasády, nýbrž například i o skleníky, neboť rostliny využívají při fotosyntéze zhruba stejný rozsah vlnových délek slunečního záření jako lidské oko. Kromě spektrální selektivity může být u oken využíváno i té úhlové - například je možno dosáhnout nízké transmise pro záření dopadající z bodu vysoko na obloze, aby se zabránilo zbytečnému přehřívání, a zároveň mít vysokou transmissi pro záření přicházející z přibližně horizontální roviny, aby bylo přes okno bez obtíží vidět. Ještě další možností uplatnitelnou pro úsporná okna je pak použití povlaku  $VO_2$ , jenž vykazuje termochromické vlastnosti [10].

Tepelné záření ze zemského povrchu vystaveného jasné obloze je silně absorbováno zemskou atmosférou, existují však takzvaná „atmosférická okna“, což jsou rozsahy vlnových délek, v nichž je atmosférická absorpce naopak velmi malá; největší („hlavní“) atmosférické okno se nachází v rozsahu vlnových délek asi 8 až 13  $\mu m$ . Není-li vzdušná vlhkost příliš vysoká, může být takové okno vysoce propustné pro tepelné záření, a povrchy orientované směrem k obloze se tak mohou

sáláním ochladit na teplotu i o 20 °C nižší, než je teplota okolí. Tento efekt byl pozorován u pevných desek, flexibilních fólií i u plynů. Dobře známými projevy sálavého ochlazování jsou kondenzace vody na skleněných površích (okna, fasády) či zamrzání oken automobilů v zimním období. Praktickým způsobem, jak tyto problémy eliminovat, nebo alespoň výrazně omezit, je vrstva transparentního vodiče s nízkou emisivitou v oblasti hlavního atmosférického okna, tedy 8 až 13 μm. V případě zamlženého či zamrzlého okna je pak možno využít vodivosti této vrstvy a průchodem elektrického proudu okno ohřát (čehož lze využívat kupříkladu i k udržování dostatečné odolnosti oken v letadlech, neboť sklo při nižších teplotách křehne) [10].

Fotokatalytická látka je taková látka, která za přispění (slunečního) záření dokáže rozkládat organické molekuly či hubit mikroorganismy. Umožňuje tak rozkládat nebezpečné či jinak nežádoucí, znečišťující látky na takové, jež jsou bez chuti i zápachu a nezávadné, či alespoň méně závadné než ty původní. Je-li fotokatalytický povrch vystaven slunečnímu záření, lze jej považovat za svým způsobem samočisticí; stejně tak je možné použít nanočástice fotokatalyzátoru rozptýlené v čištěné látce (například ve vodě). Mezi známé fotokatalyzátory patří oxidy Cd, Fe, Ti, W, Zn a Zr, mimo oblast přechodových kovů pak ještě oxidy Ce, Sb a Sn. Nejznámějším a nejrozšířenějším fotokatalyzátorem je  $\text{TiO}_2$ , jehož nevýhodou je nutnost použití UV záření. Pro odstranění tohoto nedostatku (tedy možnost použití i viditelného světla) lze ovšem využít přidaných dopantů - prokázáný je účinek u dusíku a dalšího zlepšení lze dosáhnout přidáním  $\text{WO}_3$ . Fotokatalytické povrchy jsou rovněž typické svou světlem vyvolanou superhydrofilií, což znamená, že voda se k jejich povrchu těsně přimyká a rovnoměrně rozprostírá namísto tvorby oddělených kapiček, takže rozptyl světla na částech vody je zanedbatelný, přítomnost vody na povrchu prakticky není pozorovatelná a navíc nedochází ke vzniku skvrn a zaschlých nečistot po odpaření vody. Pro povrchy s nanoskopickou drsností lze zase dosáhnout samočištění pomocí opačné vlastnosti, a sice superhydrofobie - kupříkladu u drsných povrchů na bázi  $\text{TiO}_2$  byla pozorována schopnost přecházet mezi těmito dvěma stavy v závislosti na dodávaném UV záření [10].

Pro výrobu elektrochromických fólií jsou využívány předně vrstvy  $\text{WO}_3$  a NiO. Hlavním důvodem pro využívání flexibilního PET substrátu namísto pevného skla je možnost použít k výrobě takzvanou „roll-to-roll“ technologii, neboli převíjení substrátu, což vede ke snížení nákladů na výrobu. Zatímco elektrochromický  $\text{WO}_3$  absorbuje záření především z červené oblasti viditelné části spektra, NiO absorbuje naopak zejména v modré oblasti - jejich kombinací je dosaženo neutrálního šedého zabarvení v neaktivním stavu (tj. bez aplikovaného elektrického pole), což je vlastnost považovaná za výhodnou v architektonických aplikacích. Připojením takového materiálu na elektrické napětí lze poté přecházet mezi barevným a odbarveným stavem [10].

## 5. Rozbor provedených experimentů

V rámci praktické části této práce byly prováděny dvě experimentální činnosti. První a stěžejní byla tvorba tenkých vrstev  $\text{MoO}_x$  pomocí pulsní laserové depozice, a to na různých substrátech a za různých depozičních podmínek. Druhým původně zamýšleným experimentem byla depozice čistého molybdenu v kyslíkové atmosféře a zkoumání toho, zdali je možné při dostatečném tlaku kyslíku v depoziční komoře dosáhnout rovněž vytvoření vrstvy  $\text{MoO}_x$ . Vzhledem k počátečnímu neúspěchu a následným potížím s funkcí depozičního zařízení však bylo přistoupeno k náhradnímu experimentu, a sice zkoumání velikosti stopy laseru a laserové fluence v závislosti na konfiguraci optické dráhy.

### 5.1 Tvorba vrstev $\text{MoO}_x$ pomocí PLD

#### 5.1.1 Popis experimentu

V rámci obou částí experimentu bylo využíváno stejné depoziční zařízení na Katedře elektrotechnologie, a sice *Systém pro pulsní laserovou depozici* (dále jen PLD zařízení) od nizozemské společnosti *TSST (Twente Solid State Technology)*. K zařízení dále přísluší exciplexový KrF laser *COHERENT COMPexPro 50 F*, rovněž použitý pro oba experimenty. Fotografie obou částí aparatury lze zhlédnout na obrázku 8 níže.



Obr. 8: Fotografie PLD zařízení (v pravé části obrázku) a laseru s optickou drahou (v pozadí)

Vrstvy byly vytvářeny depozicí na tři různé substráty, a to na sklo, křemen a křemík, v podobě malých destiček o rozměrech přibližně 10 x 10 mm (substráty byly rozlamovány z větších kusů na požadované rozměry přímo na fakultě). Tloušťka substrátů byla různá, u skla a křemene odhadem 1 mm, u křemíku méně. Substráty byly vkládány vedle sebe do držáku, jenž byl posléze zasunut do úchyťů uvnitř depoziční komory. Každá depozice byla prováděna vždy na všech třech substrátech zároveň, takže výsledkem jednoho depozičního procesu byla sada tří vzorků, po jednom od každého substrátu. Každá depozice byla prováděna za určitých parametrů (měněna byla pouze teplota substrátů, ostatní byly ponechávány stejné). Výsledkem několika za sebou vytvořených sad vzorků byla jedna série s jedním cíleně měněným parametrem (postupně zvyšovanou teplotou) a ostatními podmínkami konstantními. Celkem byly vytvořeny tři série vzorků, aby byla ověřena reprodukovatelnost výsledků, případně aby různé výsledky mohly být porovnány a zkoumány důvody jejich odlišností.

Depozice byla prováděna z terče z oxidu molybdenového ( $\text{MoO}_3$ ) v kyslíkové atmosféře o nízkém tlaku. Držák substrátů (a spolu s ním i substráty samotné) byl odporově ohříván na požadovanou teplotu, která byla po dobu depozice automaticky udržována (v jistém rozmezí) pomocí termostatu. Jak držák se substráty, tak i terč v průběhu depozice rotovaly tak, aby bylo dosaženo rovnoměrnější vrstvy i opotřebení terče. Samotná depozice byla prováděna předem nastaveným počtem laserových pulsů o dané opakovací frekvenci i energii. Po skončení depozice byla komora několikrát automatizovaně propláchnuta kyslíkem, načež byla napuštěna dusíkem pro dosažení atmosférického tlaku. Většinu z uvedených činností bylo možno pohodlně a jednoduše provádět díky ovládacímu programu příslušejícímu k PLD zařízení (*PLD System Control v4.8.1* od *TSST*), a to od zapínání i vypínání obou vývěv, přes nastavení počtu a opakovací frekvence laserových pulsů, až po automatizovaný průplach kyslíkem na nastavenou hodnotu tlaku.

Je zde nutno poznamenat, že během experimentu docházelo k nemalému kolísání energie laserových pulsů dopadajících na terč - v průběhu dne, jak byl laser používán, energie pulsů jdoucích do komory postupně klesala, byť laser samotný byl nastaven na udržování konstantní hodnoty energie a tato energie se skutečně neměnila (je-li možné věřit údajím na ovládacím panelu laseru). Na začátku dalšího pracovního dne však byla energie pulsů opět na přibližně stejné úrovni jako na začátku dne předcházejícího. Je zřejmé, že tato nežádoucí změna jednoho z důležitých parametrů depozičního procesu nutně ovlivnila výsledky experimentu. Jelikož její příčina nebyla v průběhu experimentu odhalena, a to ani po konzultaci s výrobcem PLD zařízení, byla alespoň před každou depozicí změřena a zaznamenána hladina energie laserových pulsů pomocí externí sondy.



Pro vytvářené vzorky byla zaznamenávána řada depozičních parametrů, jejichž značení a popis budou dále uvedeny:

- Změřená energie laserových pulsů, a to na dvou místech:
  - $E_{out}$  ... energie před poslední čočkou optické dráhy, která fokusuje laserové pulsy přes vstupní okénko na terč uvnitř komory
  - $E_{in}$  ... energie uvnitř komory, těsně za vstupním okénkem
- $t$  ... teplota, na niž byly substráty ohřáty
- $p_v$  ... tlak vzduchu v depoziční komoře těsně před přivedením kyslíku pro depozici (na tento tlak byla komora vyčerpána pomocí vývěv)
- $p_{O_2}$  ... tlak kyslíku v depoziční komoře, při němž byla prováděna depozice
- $f$  ... opakovací frekvence laserových pulsů neboli počet pulsů za sekundu
- $n$  ... celkový počet laserových pulsů provedených v rámci jedné depozice
- $E_L$  ... energie laseru nastavená na kontrolním panelu a automaticky udržovaná na konstantní hodnotě v průběhu depozice (jedná se o energii na výstupu laseru, tedy před absolvováním optické dráhy)
- $U_L$  ... napětí laseru, které se postupně měnilo, aby byla zachována konstantní energie

### 5.1.2 Vytvořené vzorky

Následovat bude tabulka se soupisem vytvořených a následně měřených a vyhodnocovaných vzorků. V rámci praktické části této práce bylo již dříve vytvořeno poměrně velké množství zkušebních vzorků, které však sloužily především k osvojení si depozičního procesu a k nalezení vhodných parametrů pro budoucí depozice; tyto vzorky v tabulce uvedené nebudou.

<b>Označení sady</b>	<b><math>t</math> [°C]</b>	<b><math>p_v</math> [mbar]</b>	<b><math>p_{O_2}</math> [mbar]</b>	<b><math>f</math> [Hz]</b>	<b><math>n</math> [-]</b>	<b><math>E_{out}</math> [mJ]</b>	<b><math>E_{in}</math> [mJ]</b>	<b><math>E_L</math> [mJ]</b>	<b><math>U_L</math> [kV]</b>
E016_1a	100	9,8E-06	0,1	30	50 000	47,5	38,0	120	20,2
E016_2a	25	9,8E-06	0,1	30	50 000	54,5	43,0	120	19,3
E016_3a	50	9,5E-06	0,1	30	50 000	53,5	41,5	120	19,9
E016_4a	200	9,4E-06	0,1	30	50 000	49,0	37,0	120	20,3
E016_5a	300	9,9E-06	0,1	30	50 000	47,5	35,0	120	20,4
E016_6a	400	9,9E-06	0,1	30	50 000	51,5	38,0	120	20,1
E016_7a	500	9,9E-06	0,1	30	50 000	48,5	35,5	120	20,5

<b>Označení sady</b>	<b><math>t</math> [°C]</b>	<b><math>p_v</math> [mbar]</b>	<b><math>p_{O_2}</math> [mbar]</b>	<b><math>f</math> [Hz]</b>	<b><math>n</math> [-]</b>	<b><math>E_{out}</math> [mJ]</b>	<b><math>E_{in}</math> [mJ]</b>	<b><math>E_L</math> [mJ]</b>	<b><math>U_L</math> [kV]</b>
E016_1b	100	9,9E-06	0,1	30	50 000	48,0	33,5	120	20,6
E016_2b	25	9,9E-06	0,1	30	50 000	54,0	38,0	120	20,1
E016_3b	50	9,9E-06	0,1	30	50 000	50,5	35,0	120	20,5
E016_4b	200	9,9E-06	0,1	30	50 000	48,5	33,5	120	20,8
E016_5b	300	9,9E-06	0,1	30	50 000	54,5	36,5	120	22,5
E016_6b	400	9,9E-06	0,1	30	50 000	52,5	35,0	120	22,6
E016_1c	100	9,9E-06	0,1	30	50 000	49,5	31,5	120	23,6
E016_2c	25	9,9E-06	0,1	30	50 000	56,0	36,5	120	22,4
E016_3c	50	9,9E-06	0,1	30	50 000	54,5	34,5	120	22,7
E016_4c	200	9,9E-06	0,1	30	50 000	46,0	29,0	120	24,4
E016_5c	300	9,9E-06	0,1	30	50 000	45,0	28,5	120	24,6

Tabulka 1: Vytvořené sady vzorků vrstev MoO<sub>x</sub> a jejich depoziční parametry

## 5.2 Zkoumání stopy laseru a hustoty energie

Zatímco v první experimentální části byla prováděna depozice z MoO<sub>3</sub> terče v mírné kyslíkové atmosféře, druhým původně zamýšleným experimentem bylo využití terče z čistého molybdenu za zvýšeného tlaku kyslíku. V ideálním případě by mělo dojít k depozici vrstvy MoO<sub>x</sub> s různým poměrem Mo a O dle použitého tlaku - cílem bylo zjistit, zdali je možné kýženého efektu dosáhnout na používaném PLD zařízení, a pokud ano, pak při jakém (minimálním) tlaku kyslíku k tomu dojde. Za tímto účelem byly provedeny dvě zkušební depozice - jedna při obvyklém tlaku kyslíku (0,1 mbar) a druhá při velice vysokém tlaku kyslíku (cca 13 mbar). Výsledkem měl být buď vznik vrstvy MoO<sub>x</sub>, pakliže by se experiment vydařil, nebo vrstvy čistého Mo v případě neúspěchu. Tento předpoklad se ukázal být chybným, neboť ani v jednom případě nebylo na substrát deponováno vůbec nic (tj. zůstal zcela čistý). Pro kontrolu byla provedena ještě jedna depozice z jiného terče (wolframového), avšak s identickým výsledkem. Podle sdělení výrobce PLD zařízení by příčinou mohla být nedostatečná laserová fluence - pro ablaci oxidu je typicky zapotřebí hustoty energie 1 až 2 J.cm<sup>-2</sup>, ovšem pro

kov je to 8 až 10 J.cm<sup>-2</sup>. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k náhradnímu experimentu, a sice zkoumání toho, jak změny v konfiguraci optické dráhy laseru ovlivňují laserovou fluenci, při jaké konfiguraci nastává maximum fluence a je-li toto maximum dostatečné pro úspěšnou depozici z čistě kovového terče.

### 5.2.1 Teoretické podklady

Optická dráha laseru je vidět již na obrázku 8, o něco lepší záběr však nabízí obrázek 9 níže (optická dráha je pro bezpečnost lidí v laboratoři obklopena plexisklem). Červenou čarou je zde vyznačena dráha laserového paprsku (šipky udávají směr od výstupu z laseru až ke vstupu do komory PLD zařízení), oranžovými číslicemi pak vyznačné body optické dráhy:

1. Obdélníková apertura o rozměrech 6 x 18 mm, dává laserovému paprsku jasně definovanou, obdélníkovou stopu; od místa apertury se počítá začátek optické dráhy pro další účely (apertura je na snímku z větší části zakryta rámem ochranné konstrukce).
2. Stupnice poslední čočky optické dráhy; po této stupnici lze čočku libovolně posouvat a měnit tak její vzdálenost od apertury a od terče umístěného v komoře PLD zařízení. Stupnice je číslována po milimetrech, a to ve směru červené šipky (čím vyšší číslo je na stupnici, tím blíže je čočka k PLD komoře).



Obr. 9: Fotografie optické dráhy laseru PLD zařízení, červenou čarou se šipkami je vyznačena dráha laserového paprsku, oranžovými číslicemi pak apertura (1), stupnice poslední čočky (2) a poslední čočka (3)

3. Poslední čočka optické dráhy, fokusuje laserový paprsek na terč. Posouváním této čočky podél stupnice lze měnit konfiguraci optické dráhy a zaostřovat či rozostřovat tak laserovou stopu na terči. Hned za čočkou se nachází vstupní okénko komory, skrze něž paprsek prochází.

Pro výpočet optimální polohy poslední čočky je třeba znalost dvou vztahů, a sice takzvané čočkové rovnice (12) a vztahu pro příčné zvětšení (13), které zní:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{x_a} + \frac{1}{x_t} , \quad (12)$$

$$z = \frac{x_t}{x_a} , \quad (13)$$

kde  $f$  je ohnisková vzdálenost poslední čočky,  $x_a$  je vzdálenost mezi aperturou a poslední čočkou (tzv. předmětová vzdálenost),  $x_t$  je vzdálenost mezi poslední čočkou a terčem v PLD komoře (tzv. obrazová vzdálenost) a  $z$  je příčné zvětšení [15].

Stupnice poslední čočky měří asi 450 mm, ale čočku nelze přisunout blíže než na hodnotu 435 mm (při dalším přiblížení již upevňovací konstrukce čočky naráží do konstrukce PLD zařízení, takže ji pak nelze správně upevnit rovnoběžně se vstupním okénkem). Označme za výchozí polohu takovou, když čočka je upevněna na hodnotě stupnice 405 mm (právě tato nastavená hodnota byla používána při prováděných depozicích MoO<sub>3</sub>). Potom lze provést následující výpočet:

- 1) Vzdálenost mezi poslední čočkou a terčem v PLD komoře je  **$x_t = 340$  mm**.
  - a) Od čočky ke vstupnímu okénku je to 76 mm.
  - b) Vstupní okénko je tlusté cca 4 mm.
  - c) Od vstupního okénka k terči je to 260 mm.
- 2) Optická vzdálenost mezi aperturou a poslední čočkou je  **$x_a = 3\,260$  mm**.
- 3) Naměřená ohnisková vzdálenost poslední čočky činí  **$f = 337$  mm**, avšak výstup laseru není na terč fokusován, aby hustota energie na terči nebyla pro depozici oxidu zbytečně vysoká. Ohnisková vzdálenost čočky je v daném prostředí konstantní (jedná se vlastnost čočky a nezávisí na její poloze), a pokud má být obraz dokonale zaostřen, nesmí se  $f$  v rovnici (12) měnit ( $f = \text{konst.}$ ) [15].
- 4) Polohu apertury lze měnit, při tomto experimentu však měněna nebyla. Při pevné poloze apertury je pevnou i optická vzdálenost mezi aperturou a terčem, nutně tedy musí platit  **$x_t + x_a = 3\,600$  mm = konst.**
- 5) Příčné zvětšení za uvedených podmínek je přibližně  **$z = 0,104$** .
- 6) Uvažujme, že energie laserových pulsů uvnitř komory činí  **$E_{in} = 40$  mJ**.
- 7) Změřené rozměry apertury jsou  **$a = 6$  mm a  $b = 18$  mm**.
- 8) Velikost stopy laseru těsně po průchodu aperturou je tedy  **$S_a = 108$  mm<sup>2</sup>**.
- 9) Velikost stopy laseru na terči pak činí zhruba  **$S_t = 1,175$  mm<sup>2</sup>**.
- 10) Výše uvedenému odpovídá hustota energie  **$w = 3,4$  J.cm<sup>-2</sup> = 34 mJ.mm<sup>-2</sup>**.

- 11) Předpokládejme, že k úspěšné ablaci kovu je zapotřebí hustoty energie  $w_m = 10 \text{ J.cm}^{-2} = 100 \text{ mJ.mm}^{-2}$ , jak sdělil výrobce PLD zařízení.
- 12) Za tímto účelem je nutno zmenšit stopu laseru na terči na  $S_{tm} = 0,4 \text{ mm}^2$ .
- 13) Příčné zvětšení proto musí být sníženo asi na  $z_m = 0,061$ .
- 14) Rovnice (12) a (13) spolu s podmínkou  $x_t + x_a = \text{konst.}$  pak dávají soustavu tří rovnic o třech neznámých  $x_{am}$ ,  $x_{tm}$  a  $f$ , jejímž vyřešením lze zjistit optimální konfiguraci optické dráhy pro úspěšnou ablaci kovu. Vypočtené hodnoty jsou  $x_{am} = 3\ 393 \text{ mm}$  a  $x_{tm} = 207 \text{ mm}$  pro čočku s  $f = 195 \text{ mm}$ . Je zjevné, že tuto konfiguraci není možné prakticky provést, neboť čočka by musela být umístěna přímo v PLD komoře ( $207 \text{ mm} < 260 \text{ mm}$  od terče k okénku).
- 15) Alternativně lze požadované hustoty energie dosáhnout, pokud umožníme měnit polohu apertury. Při zachování  $f = 337 \text{ mm}$  pak vypočtené optické vzdálenosti činí  $x_{am} = 5\ 874 \text{ mm}$  a  $x_{tm} = 358 \text{ mm}$ . Ani této možnosti nelze dosáhnout, protože držák apertury je již v současné poloze téměř na konci kolejnice, po níž jej lze posouvat.

Výše provedený výpočet ukazuje, že pouhou změnou konfigurace optické dráhy (tedy bez zásahu do konstrukce) nelze na využívaném PLD zařízení dosáhnout dostatečné laserové fluence pro úspěšnou ablaci kovu.

## 5.2.2 Popis experimentu

Laserové stopy byly zkoumány na dvou různých terčích, a sice na terči z oxidu molybdenového a terči z čistého molybdenu. Jelikož oba terče byly již předtím používány při depozicích (obzvláště terč  $\text{MoO}_3$ ), předcházelo samotnému experimentu jejich obroušení pomocí brusného papíru (resp. dvou papírů, jednoho hrubšího a dále jemnějšího pro dosažení méně narušeného povrchu) tak, aby měly pokud možno rovný povrch, na němž budou laserové stopy dobře pozorovatelné. Takto připravené terče byly poté umístěny do otočného držáku terčů v komoře PLD zařízení (laser je vždy zaměřen pouze na jeden terč dle toho, jak se držák natočí). Pro každou zvolenou polohu poslední čočky pak byl na terč vypálen jeden laserový puls pro vytvoření stopy, načež byl terč manuálně pootočen tak, aby na něm mohla být vytvořena další stopa. Zpravidla byly při stejné poloze čočky vytvořeny dvě nebo tři stopy, aby se případné rozdíly mezi nimi daly částečně vyrovnat zprůměrováním výsledků. Po každém vyjmutí terče z komory a proměření vytvořených stop bylo nutné terč znovu lehce obrousit a odstranit vypálené stopy. Z důvodu efektivity celého procesu bylo tedy snahou vměstnat na terč co nejvíce stop, které se však samozřejmě nesměly navzájem překrývat, aby se minimalizoval počet nutných obroušení terče.

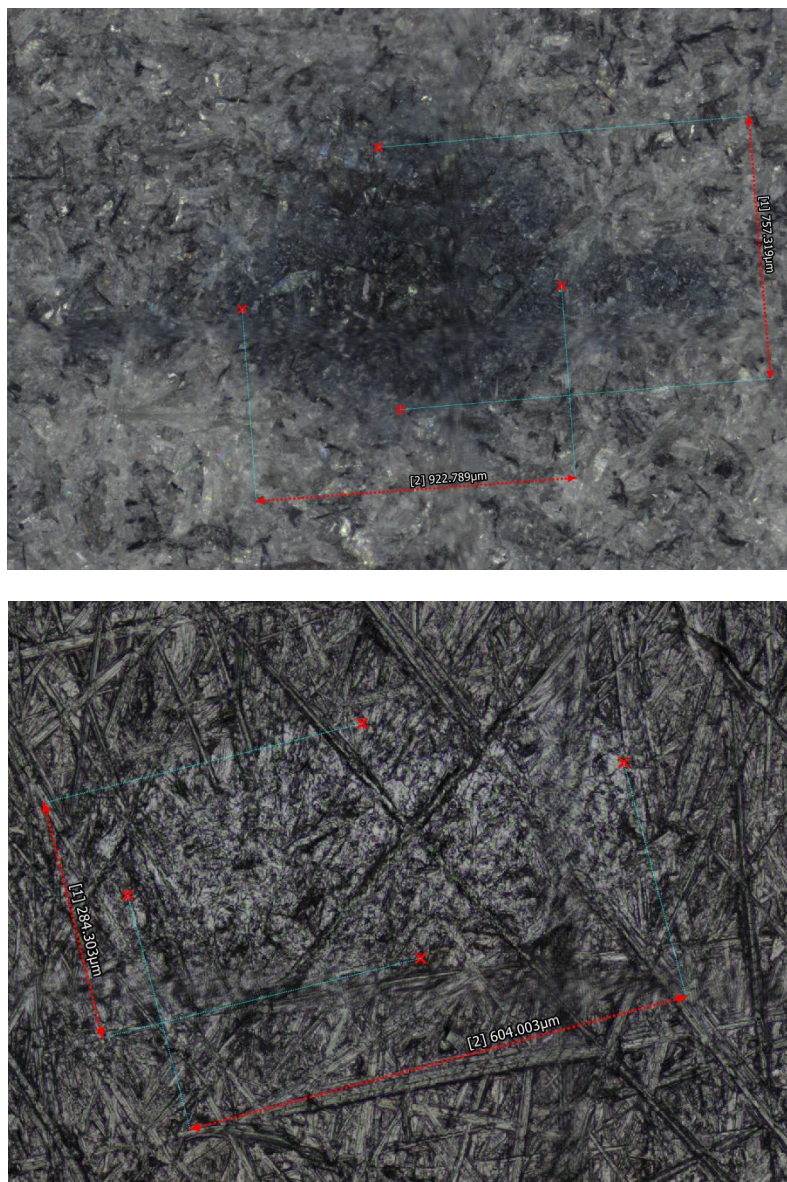
Samotné měření bylo prováděno na laserovém konfokálním mikroskopu *KEYENCE VK-X1100* v laboratoři Katedry elektrotechnologie. Terč s vypálenými stopami byl umístěn pod objektiv mikroskopu se zvoleným zvětšením (používáno bylo obvykle

dvacetinásobné zvětšení). Tento byl posléze zaostřen a zaměřená stopa byla nasnímana pomocí funkce mikroskopu *stitching* - jelikož celá stopa by se nevešla do jednoho snímku, pořídil mikroskop několik snímků různých částí stopy a následně je „slepil“ do jednoho celistvého obrazu. Zákonitě platí, že počet snímků nutných pro pokrytí sledované oblasti závisel na zvoleném zvětšení mikroskopu. Celkem bylo vytvořeno a proměřeno na 54 laserových stop, přičemž nasnímání většiny z nich vyžadovalo 4 až 6 snímků. Je nasnadě, že volbou objektivu s výraznějším zvětšením by bylo docíleno detailnějšího záběru jednotlivých stop a potenciálně i o něco přesnějších výsledků - zejména u Mo terče, na němž byly stopy velmi špatně pozorovatelné. Na druhou stranu by tak došlo k neúměrnému prodloužení měření. Neboť samotné měření nasnímané stopy nebylo nejpresnější, lze volbu rychlejšího procesu na úkor menšího zvětšení považovat za rozumnou.

Software konfokálního mikroskopu bohužel neposkytuje zrovna exaktní možnosti proměřování získaných snímků, a zjištěné rozměry laserových stop je proto zapotřebí brát s jistou tolerancí. Měřicí postup byl v principu poměrně primitivní. Očekávaný tvar laserové stopy byl obdélníkový, a jelikož software umožňoval měřit délkové rozměry, bylo účelem měření zjistit délky stran tohoto obdélníku a vypočíst z nich obsah. Jako značně komplikující se ukázal být fakt, že zdaleka ne všechny stopy vykazovaly skutečně obdélníkový tvar - ty nejmenší stopy bývaly deformovány do oválného tvaru, velké stopy mívaly navíc i protažené výstupky do stran, jak lze nahlédnout na níže uvedeném obrázku 10. Při měření byl proto vždy zjištěn podélný rozměr dané stopy na několika místech s přibližně stejným rozestupem, totéž bylo provedeno ve směru příčném. Získané hodnoty byly posléze zprůměrovány, a výsledkem tak byly rozměry fiktivní obdélníkové stopy, jejíž obsah by měl být zhruba ekvivalentní s obsahem skutečné stopy na terči. Co více, všechny rozměry byly v zobrazovacím programu mikroskopu měřeny jednoduše jako vzdálenosti dvou uživatelem definovaných bodů, a jelikož strany laserových stop nebyvaly ostře definované, bylo nutno zapojit velkou dávku odhadu (a tudíž i nepřesnosti).

V neposlední řadě je třeba zmínit výrazný rozdíl mezi stopami na terči z  $\text{MoO}_3$  oproti terči čistě molybdenovému. Ačkoli by stopa laseru měla být při stejné konfiguraci čočky i stejně velká bez ohledu na materiál terče, ve skutečnosti byly stopy na oxidovém terči znatelně větší. Důvodem může být rozostření dopadajícího laserového pulsu (patrně z deformovaných tvarů stop) v kombinaci s vlastnostmi materiálu terče. Lze předpokládat, že nejvyšší hustoty energie laserového pulsu bylo dosaženo ve středu stopy, kdežto výčnělky z teoretického obdélníkového tvaru byly důsledkem citelně nižší hustoty energie (tyto oblasti ostatně vypadaly spíše jen jako opálené). Na bílém (lehce nazelenalém) oxidovém terči vznikaly poměrně dobře viditelné, černé stopy, u nichž nebylo dost dobře možné rozpoznat, kde je hranice mezi skutečně ablatovaným materiálem a pouhou „spáleninou“ (pro zjednodušení bude používán tento nepřesný výraz, z hlediska chemické struktury se patrně jednalo o fázi

s menším obsahem kyslíku [15]). Naproti tomu stopy na šedostříbrném molybdenovém terči vykazovaly pouze mírně světlejší odstín než okolní kov, avšak po nalezení a zaostření příslušné stopy byla oblast s nejvyšší laserovou fluencí celkem dobře rozpoznatelná. Naopak opálené okolí této oblasti se vyznačovalo jen velmi jemným, sotva pozorovatelným zabarvením. Ve výsledku byly tedy do měření stop na  $\text{MoO}_3$  terči zahrnuty i okolní „spáleniny“, kdežto u Mo terče byla brána v potaz pouze oblast s maximální hustotou energie (navíc pro výpočet byla v obou případech užitá stejná hodnota energie laseru, a to 40 mJ). Právě v tomto zřejmě tkví důvod tak výrazného rozdílu mezi stopami na obou terčích, jenž bude graficky prezentován spolu s ostatními výsledky v kapitole 6.



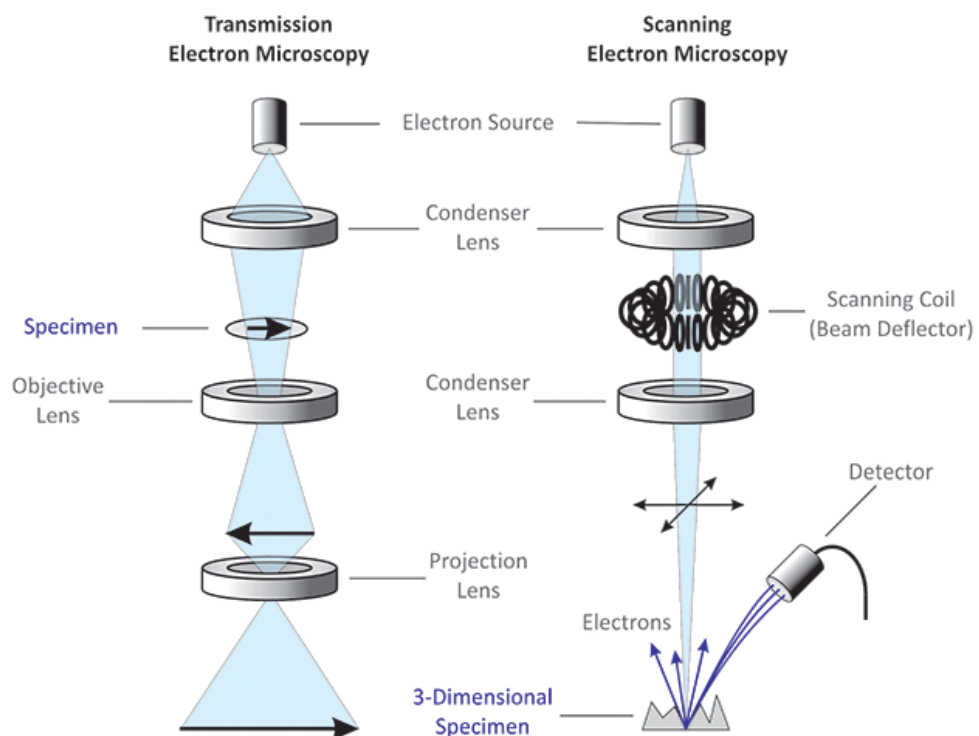
Obr. 10: Snímky laserových stop zachycené konfokálním mikroskopem, včetně zjištěných rozměrů; nahoře stopa na  $\text{MoO}_3$  terči při poloze čočky 425 mm, dole stopa na Mo terči při poloze 415 mm

## 5.3 Použité měřicí metody

Ke zjišťování fyzikálních vlastností vytvořených vzorků bylo využíváno hned několik rozličných měřicích metod. Vzhledem ke složitosti a nárokům na odborné znalosti i zkušenosti většinu z těchto měření prováděli k tomu povolání odborníci, a to jak z řad pracovníků Fakulty elektrotechnické ČVUT, tak i z externích institucí. Základní principy jednotlivých používaných měřicích metod budou ve stručnosti popsány v této sekci.

### 5.3.1 Elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop využívá ke zkoumání vzorku paprsek urychlených elektronů. Poskytuje obraz o vysokém rozlišení a je schopen zobrazit předměty o rozměrech v řádu nanometrů. Existují dva základní typy elektronového mikroskopu, a sice transmisní (TEM) a skenovací (SEM), jež se odlišují principem funkce a zobrazovacími schopnostmi [34]. Schematické znázornění obou typů elektronového mikroskopu lze nahlédnout na obrázku 11 níže:



Obr. 11: Schematické znázornění konstrukce a principu funkce transmisního (vlevo) a skenovacího (vpravo) elektronového mikroskopu



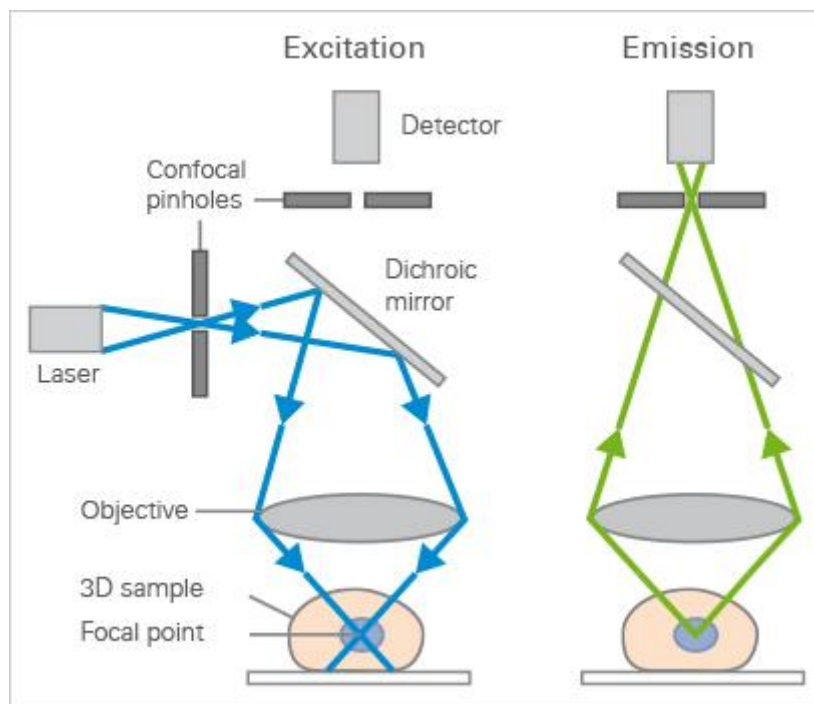
U obou typů je základem elektronové dělo, které slouží jako zdroj elektronového svazku, jenž dále prochází skrze kondenzorovou čočku. Transmisní EM slouží především k zobrazení vnitřní struktury vzorku tenkého natolik, aby skrz něj některé elektrony dokázaly projít - vzorek je tedy umístěn hned za první čočkou. Elektrony dopadající na vzorek se rozptylují či procházejí v závislosti na tloušťce či indexu lomu jednotlivých částí vzorku. Prošlé elektrony dále putují přes objektiv a projektiv a dopadají na detektor nebo fluorescenční stínítko, kde vzniká výsledný zvětšený obraz struktury vzorku. Naproti tomu skenovací EM slouží k detailnímu zobrazení povrchu vzorku, k čemuž využívá sekundárních elektronů a/nebo zpětně rozptýlených elektronů. Po projití první kondenzorovou čočkou prochází elektronový svazek skenovací cívkou, která jej vychyluje za účelem rastrování povrchu vzorku. Svazek pak prochází přes druhou kondenzorovou čočku a dopadá na povrch zkoumaného vzorku - některé elektrony se zpětně odrážejí a rozptylují, jiné způsobují emisi sekundárních elektronů. Tyto jsou zachytávány speciálními detektory a dále vyhodnocovány a převáděny na obraz povrchu vzorku [34].

Elektronový mikroskop byl využit ke zjištění velikosti zrn deponované oxidové vrstvy. Toto měření probíhalo ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, vzhledem k nižší důležitosti těchto výsledků oproti jiným měřením však byla zkoumání na elektronovém mikroskopu podrobena pouze první připravená série vzorků, tedy E016\_a. Následné dvě série, jejichž příprava byla z důvodu technických potíží s PLD zařízením dokončena mnohem později, na toto měření již dány nebyly.

### 5.3.2 Konfokální mikroskopie

Konfokální mikroskop je typem optického mikroskopu, který využívá laserového paprsku ke skenování vzorku. Umožňuje získat ostrý obraz o vysokém rozlišení, a to z definované roviny v rámci vzorku (tedy i uvnitř vzorku, nikoli jen na povrchu, byť hloubka vniku je limitovaná). Poskládáním několika různých optických rovin za sebe je dokonce možné vytvářet i 3D obraz zkoumané struktury [35]. Schematický princip funkce konfokálního mikroskopu poskytuje obrázek 12 níže.

Laserový paprsek prochází velice malou, konfokální aperturou, odráží se od dichroického zrcadla a přes objektiv je fokusován na definované místo v určité hloubce uvnitř vzorku. Vzorek je na tomto místě excitován a následně ze stejného místa světlo emituje (dochází k fluorescenci) - toto světlo je opět fokusováno přes objektiv, prochází skrze dichroické zrcadlo (neodráží se) a dopadá na detektor. Před detektorem je umístěna další velmi malá, konfokální apertura, která umožňuje projít pouze odraženým paprskům z excitovaného místa na vzorku a ostatní signály odstíní. Laser postupně skenuje vzorek v rastrovém vzoru a utváří tak obraz jedné optické roviny - naskenováním více rovin a zpracováním ve vhodném softwaru lze pak získat 3D obraz zkoumané oblasti, je-li požadován [15][35].



Obr. 12: Schematické znázornění principu funkce konfokálního mikroskopu, v levé části excitace vzorku pomocí laseru, v pravé části emise světla vzorkem a jeho detekce [35]

Konfokálního mikroskopu bylo užito ke dvěma různým měřením, a sice ke zjištění tloušťky vytvořených vrstev a k určení velikosti zkoumaných laserových stop (toto bylo již dostatečně popsáno v kapitole 5.2.2). Primárním zdrojem informací o tloušťce vrstev byla fototermální vychylovací spektroskopie, jež bude popsána v následující části - měření na konfokálním mikroskopu mělo tyto výsledky spíše jen potvrdit a sloužit k porovnání s jinou metodikou měření. Ke zjišťování profilu a tloušťky vrstvy je software konfokálního mikroskopu vybaven sofistikovanějšími metodami, než tomu bylo při určování obsahu laserových stop. Naneštěstí se zde vyskytly problémy a nedostatky, které hodnotu výsledků poněkud srážely.

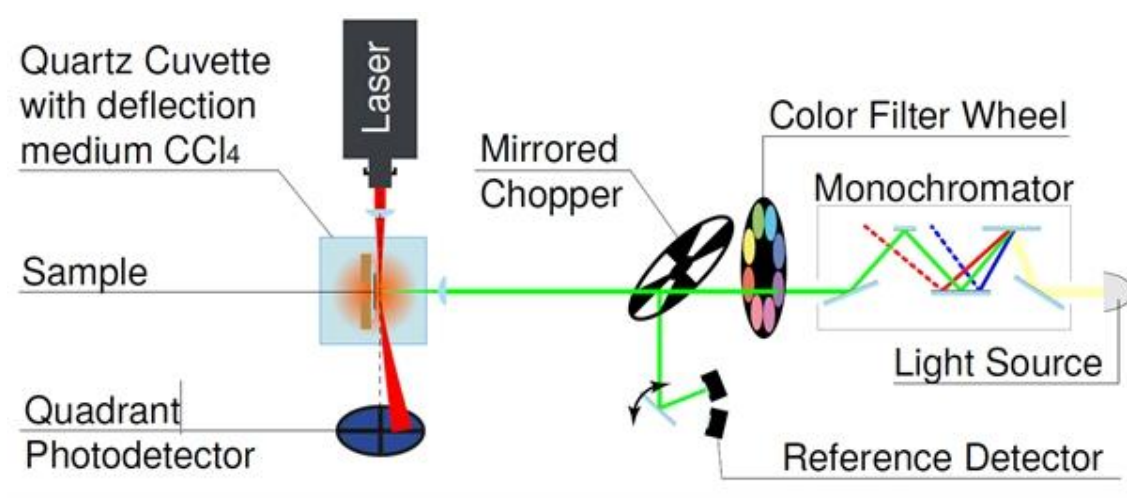
Pro účely tohoto měření bylo více než vhodné (pro dobré výsledky prakticky nutné) použít objektiv s maximálním zvětšením (150x). Konfokální mikroskop je sice schopen nasnímat vzorek od jednoho konce ke druhému i při tomto zvětšení, jedná se však o úkon velice časově náročný, a proto od této možnosti bylo upuštěno - namísto toho byl vzorek vždy nasnímán jen zhruba do třetiny od okraje. Potíž nastává při následném určování tloušťky vrstvy, k čemuž je třeba nejprve určit nulovou hladinu, neboli říci, kde je povrch substrátu a tedy i začátek vrstvy. Byl-li by vzorek nasnímán od jednoho konce ke druhému, tedy včetně záběrů samotného substrátu na obou koncích, mohla by být nulová hladina definována vcelku jednoduše jako přímka určená dvěma body, jedním na každé straně substrátu. Jelikož toto provedeno nebylo, musela být přímka definující nulovou hladinu určena dvěma body na téže straně substrátu, z čehož v kombinaci s nedokonalou rovinností substrátů plynuly určité potíže. Protože

polohu bodů přímky musí programu zadat uživatel, nebylo určení nulové hladiny vždy přesné - výsledkem pak u některých vzorků byla vrstva, jejíž tloušťka zdánlivě stoupala či klesala směrem ke středu vzorku, byť ve skutečnosti tomu tak nebylo.

Druhou překážkou, jež měření na konfokálním mikroskopu poznamenala, bylo samotné snímání. Při použitím maximálním zvětšení nepříjemně často docházelo k chybnému zaznamenání některých snímků, kdy daný snímek byl z větší či menší části pokryt prázdnými, černými místy. Zatímco některé vzorky se podařilo nasnímat zcela bez problému, u jiných (případně i v jiné části téhož vzorku) mohla být poškozena klidně i polovina či více z pořízených snímků. Co více, ani opakované pořízení poškozeného snímku negarantovalo lepší výsledek, neboť některé z nich vady vykazovaly i po několikerém znovupořízení. V důsledku se tak časová náročnost každého měření (která už sama o sobě nebyla nízká) citelně navyšovala.

### 5.3.3 Fototermální vychylovací spektroskopie

Fototermální vychylovací spektroskopie, zkráceně PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*), je velmi citlivou měřicí technikou zjišťující absorptanci zkoumaného vzorku [15][36]. Pro názornější popis poslouží následující obrázek 13.



Obr. 13: Schematické znázornění principu fototermální vychylovací spektroskopie [37]

Měřený vzorek je umístěn v kvetě naplněné kapalinou - je zapotřebí, aby se jednalo o kapalinu, jejíž index lomu je výrazně závislý na teplotě, například tetrachlormethan (CCl<sub>4</sub>) či fluorinert (ten byl použit při PDS měření pro tuto práci). Na ponořený vzorek je fokusován paprsek monochromatického světla s modulovanou intenzitou (pravá část obrázku 13). Vzorek je v důsledku absorpce dopadajícího paprsku ohříván, vznikají periodické tepelné fluktuace a vzorkem i okolní kapalinou se šíří tepelné vlny. Jelikož index lomu je teplotně závislý, dochází tudíž i k periodickým změnám indexu lomu kapaliny. Paralelně se vzorkem a kolmo k monochromatickému

paprsku je umístěn laser, jenž tyto změny detekuje. Laserový paprsek prochází podél povrchu vzorku tak, aby byl ovlivňován pouze změnami v kapalině - jako důsledek změn indexu lomu kapaliny je laserový paprsek vychylován a dopadá na poziční detektor. Signál zaznamenaný pozičním detektorem je přímo úměrný množství světla absorbovaného vzorkem a tudíž i jeho absorptanci [15][36][37].

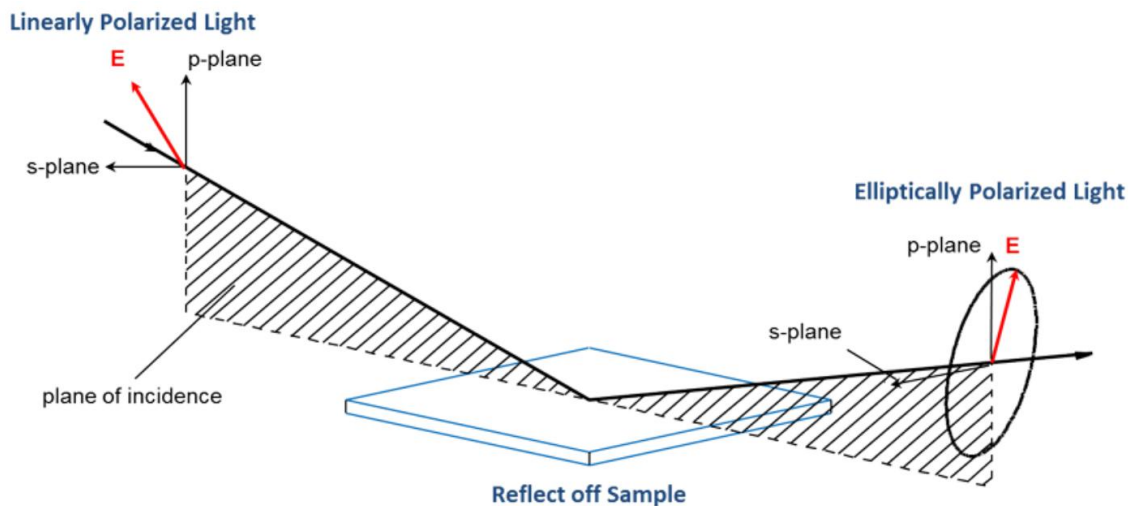
PDS byla v rámci této práce využívána jak ke zjišťování tloušťky deponovaných vrstev, tak i k proměření průběhu transmise, absorpce, reflexe a koeficientu útlumu. Za účelem změření byly vzorky na křemenném skle zasílány na externí pracoviště ve Fyzikálním ústavu AV ČR, odkud byly zpátky na katedru posílány datové soubory se změřenými parametry vzorků, z nichž podstatné byly pro další zpracování hodnoty transmise, reflexe a absorpce pro postupně se měnící energii fotonů monochromatického světla. Tyto hodnoty byly následně vloženy do souboru aplikace *Microsoft Office Excel*, v němž bylo prováděno další zpracování dat. Úkolem zpracování v tomto souboru byla co nejlepší aproximace vložených dat - k tomuto účelu byl ve výpočtech použit Cauchyho vztah (také znám jako Cauchyho disperzní vzorec), jenž umožňuje vypočítat index lomu  $n$  při určité vlnové délce  $\lambda$  jako

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots , \quad (14)$$

kde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  atd. jsou koeficienty pro daný materiál získatelné nafitováním Cauchyho vztahu na naměřená data [38]. Z předpokládaného indexu lomu a předpokládané tloušťky lze pomocí Ritter-Weiserovy formule určit přímým výpočtem absorpční koeficient. V posledním kroku jsou takto určené optické konstanty použity pro výpočet transmise a reflexe s využitím Fresnelových vzorců, a ty jsou porovnávány s naměřenými průběhy. K tomu byl využíván doplněk *Řešitel*, jenž je součástí aplikace *Excel*. Aby *Řešitel* našel co nejlepší aproximaci průběhů, bylo třeba prvotní výsledky dále doladovat více či méně drobnými úpravami tak, aby si aproximace co nejlépe odpovídala s naměřenými daty. Po dosažení dostatečné shody mohl být aproximovaný průběh exportován a použit jako výsledný průběh reprezentující daný vzorek [15].

### 5.3.4 Elipsometrie

Elipsometrie je měřicí metodou zjišťující změnu polarizace světla procházejícího či odrážejícího se od struktury materiálu; změna polarizace je reprezentována poměrem amplitud a fázovým posunem. K jaké odezvě materiálu dojde, záleží na jeho optických vlastnostech a tloušťce - elipsometrie je proto využívána především ke zjišťování optických konstant a tloušťky vrstvy materiálu. Je však možno ji použít i k dalším měřením souvisejícím s optickou odezvou materiálu, jako jsou kupříkladu charakterizace chemického složení, krystalinity, drsnosti či koncentrace dopantů [38]. Základní princip elipsometrie shrnuje následující obrázek 14.

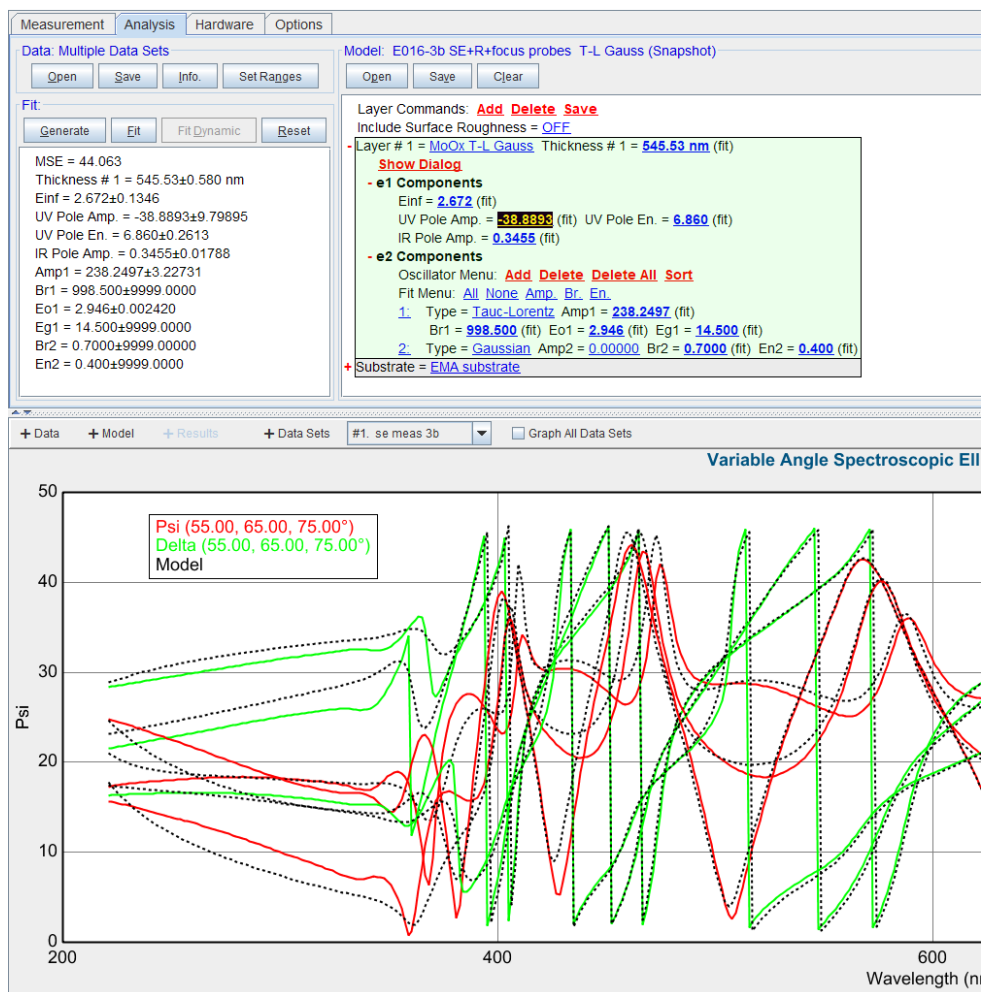


Obr. 14: Schematické znázornění základního principu elipsometrie [38]

Světelný paprsek dopadající na nějaký povrch lze rozdělit na dvě navzájem kolmé složky, a sice složku paralelní ( $p$ -polarizovanou) a složku kolmou ( $s$ -polarizovanou) k rovině dopadu paprsku. Tyto složky jsou na sobě nezávislé a lze s nimi počítat odděleně. Při elipsometrickém měření vysílá světelný zdroj (doplňený polarizátorem) směrem k měřenému vzorku lineárně polarizované paprsky světla ( $p$  a  $s$  složka jsou ve fázi). Při odrazu paprsků od povrchu měřeného vzorku dochází ke změně amplitudy i fáze obou složek (obecně různým způsobem, neboť jsou nezávislé). Odražené světlo již není polarizováno lineárně, nýbrž elipticky ( $p$  a  $s$  složka jsou navzájem fázově posunuté; speciálním případem je kruhová polarizace při fázovém posunu  $90^\circ$ ). Právě od eliptické polarizace odraženého světla dostala elipsometrie svůj název. Takto odražené paprsky pak procházejí přes analyzátor a dopadají na detektor, který je převádí na elektrický signál pro další, softwarové zpracování. Polarizace dopadajícího paprsku je známa, neboť vychází z nastavení vstupního polarizátoru - lze ji tedy porovnat s paprskem odraženým a vyhodnotit změny v polarizaci. Pro zjištění optických i dalších vlastností vzorku je však třeba naměřená data patřičným způsobem zpracovat. Musí být vytvořen model popisující měřený vzorek a tento je zapotřebí upravit tak, aby co nejlépe odpovídal experimentálně získaným datům (tzv. jej nafitovat). Z patřičně upraveného modelu lze poté vyčíst hledané materiálové vlastnosti [38].

Elipsometrické měření probíhalo na Katedře elektrotechnologie na spektroskopickém elipsometru *J.A. Woollam M-2000* a podrobena mu byla série vzorků E016\_b, přesněji vzorky z této série deponované na křemíkovém substrátu. Toto měření bylo částečně propojeno s měřeními pomocí PDS, neboť k datům naměřeným elipsometrií (amplituda a fázový posun) byly pro každý vzorek naimportovány hodnoty reflexe získané z PDS. Ze softwarové knihovny elipsometru byl zvolen základní Tauc-Lorentz-Gaussovský model, jenž byl poté změnou jeho parametrů

přibližován naměřeným datům (jedním z parametrů byla i předpokládaná tloušťka vrstvy, takže se i zde s výhodou využily výsledky z PDS). Výsledkem úspěšně naitovaného modelu byly průběhy poměru amplitud a rozdílu fázových posunů pro tři různé úhly dopadu monochromatického světla (55°, 65° a 75°), dále modelový průběh reflexe a především průběhy indexu lomu a koeficientu útlumu. Rovněž byla z modelu získána tloušťka vrstvy, jež se zpravidla mírně lišila od tloušťky získané z PDS, na rozdíl od měření konfokálním mikroskopem však byla získána mnohem exaktnějším (a důvěryhodnějším) způsobem, takže ji lze beze všeho považovat za dobrou alternativu k výsledkům z PDS. Ukázkou softwarového zpracování elipsometrických dat lze zhlédnout na následujícím obrázku:



Obr. 15: Výřez snímku obrazovky při zpracování elipsometrických dat, vzorek E016\_3b

V horní části obrazovky se nachází ovládací prvky programu a také tabulka s čtenými parametry používaného modelu, jež lze v poměrně širokém rozpětí měnit. V dolní části jsou změřené průběhy poměru amplitud  $\Psi$  (červeně) a fázových rozdílů  $\Delta$  (zeleně) pro zmíněné tři úhly. Černou tečkovanou čarou jsou pak vyznačeny průběhy modelu.

## 6. Zhodnocení dosažených výsledků

### 6.1 Zkoumané vlastnosti a veličiny

V kapitole 5.3 o použitých měřicích metodách již bylo řečeno, k čemu byly jednotlivé metody použity, a tedy i jaké vlastnosti připravených vzorků byly sledovány. Pro přehlednost však bude níže uvedena stručná rekapitulace. Naměřeno (případně vypočteno z naměřených hodnot) bylo následující:

- Tloušťka deponované vrstvy, průběhy transmise, koeficientu absorpce a koeficientu útlumu (extinkce) této vrstvy, a to pomocí fototermální vychylovací spektroskopie (PDS).
- Tloušťka deponované vrstvy, průběhy indexu lomu a koeficientu útlumu, a to s využitím elipsometrie.
- Tloušťka některých deponovaných vrstev a hustota energie laserového pulsu pomocí konfokálního mikroskopu.
- Snímky vytvořených vrstev s velmi vysokým zvětšením a velikost zrn těchto vrstev, s použitím elektronového mikroskopu.

Následovat bude prezentace uvedených výsledků, jejich popis, zhodnocení a diskuze nad možnými nepřesnostmi, chybami a odlišnostmi od předpokladů či mezi jednotlivými vzorky / sériemi vzorků.

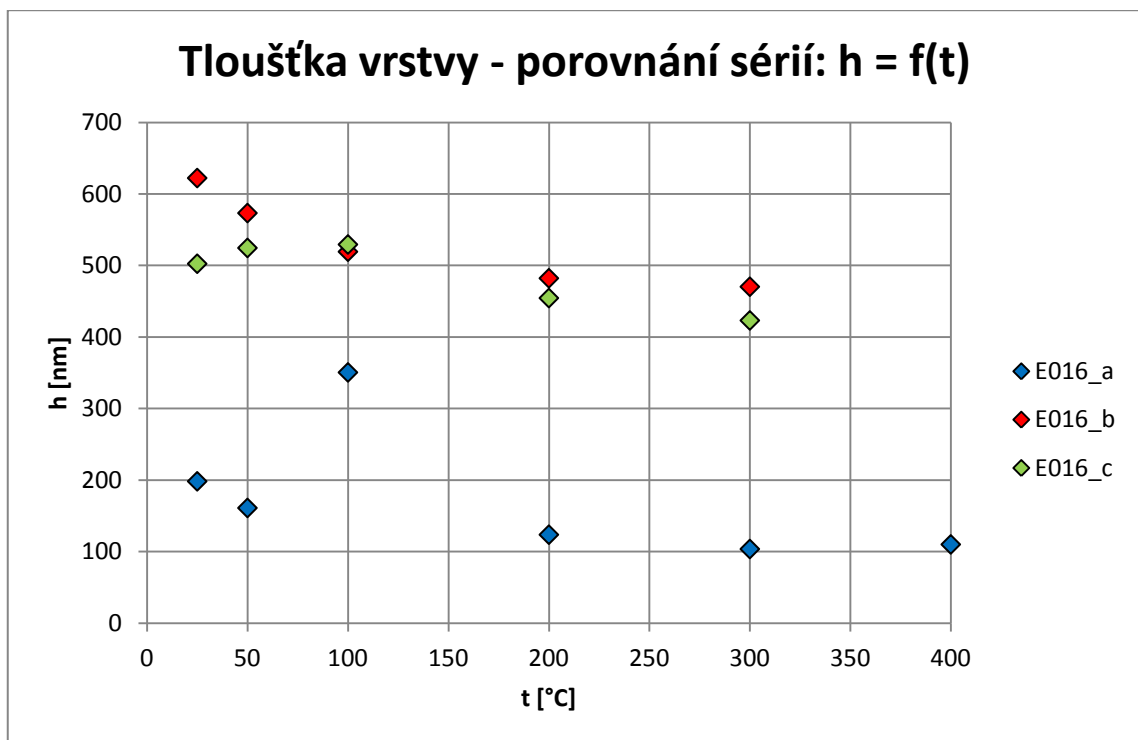
### 6.2 Připravené vrstvy MoO<sub>x</sub>

#### 6.2.1 Tloušťka vrstvy

Tloušťka vytvořené tenké vrstvy závisí na celé škále faktorů, v první řadě pak na počtu laserových pulsů a jejich energii, neboť tyto dvě veličiny přímo ovlivňují množství materiálu ablatovaného z terče. Cílem bylo mimo jiné studovat vliv teploty substrátu v průběhu depozice - jak vyplývá z grafu 1 uvedeného dále, se vzrůstající teplotou tloušťka vrstvy zpravidla klesá. Důvodů může být vícero, od desorpce částic z povrchu substrátu v důsledku zvýšené teploty, přes utvoření lépe strukturované vrstvy o vyšší hustotě až po lepší schopnost dopadajících částic rovnoměrně se rozprostírat po povrchu substrátu, díky čemuž vytvářejí homogennější vrstvu.

V následujícím grafu je zobrazeno porovnání tlouštěk určených pomocí dat z PDS mezi všemi třemi sériemi vzorků, tedy E016\_a (modře), E016\_b (červeně) a E016\_c (zeleně). Série E016\_a byla z neodhalených příčin celkově poněkud nevydařená, což demonstruje již výrazný rozdíl v grafu 1 oproti zbylým dvěma sériím. S výjimkou extrémního výkyvu při 100 °C a menšího výkyvu při 400 °C je zde patrný pokles tloušťky s rostoucí teplotou, avšak celkově jsou tloušťky této série

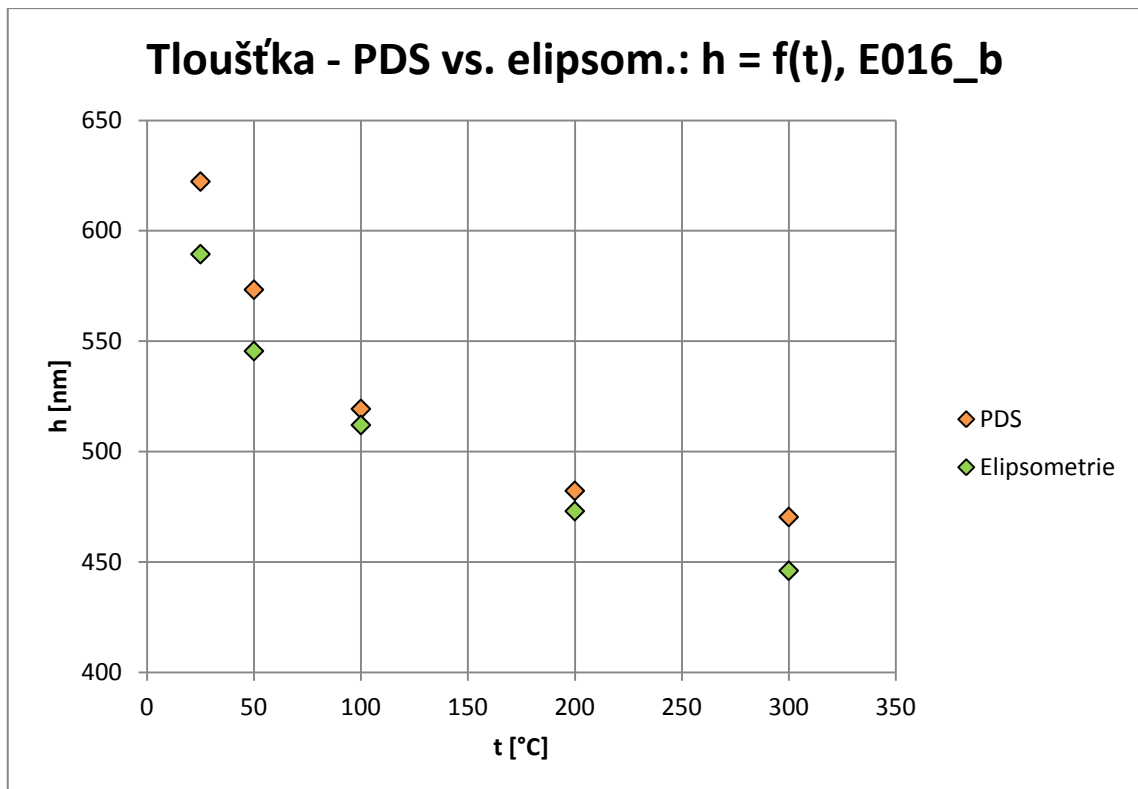
několikanásobně menší. Důvod výkyvu u vzorku E016\_1a (100 °C) není znám, zaznamenané parametry (viz tabulku 1 na str. 49) mezi ostatními vzorky nikterak nevybočují. Série E016\_b a E016\_c jsou si dosaženými výsledky (a to nejen u tloušťek) již mnohem podobnější. E016\_b vykazuje takřka ukázkový průběh tloušťky v závislosti na teplotě substrátu, na druhou stranu E016\_c opět obsahuje určitou anomálii, a to při 25 °C, kdy je tloušťka nižší, než by odpovídalo očekávanému průběhu. Porovnáme-li depoziční podmínky z tabulky 1 mezi sérií \_b a \_c, zjistíme, že i energie laserových pulsů uvnitř komory  $E_{in}$  sledují stejný trend, tudíž by bylo zcela logické předpokládat i podobný tvar obou průběhů. Je zřejmé, že na výskyt této anomálie musel mít vliv nějaký jiný faktor, jenž nebyl (a snad ani dost dobře nemohl být) sledován.



Graf 1: Porovnání závislostí tloušťek vrstvy  $h$  na teplotě  $t$  pro všechny série vzorků, hodnoty tloušťek získány zpracováním dat z PDS

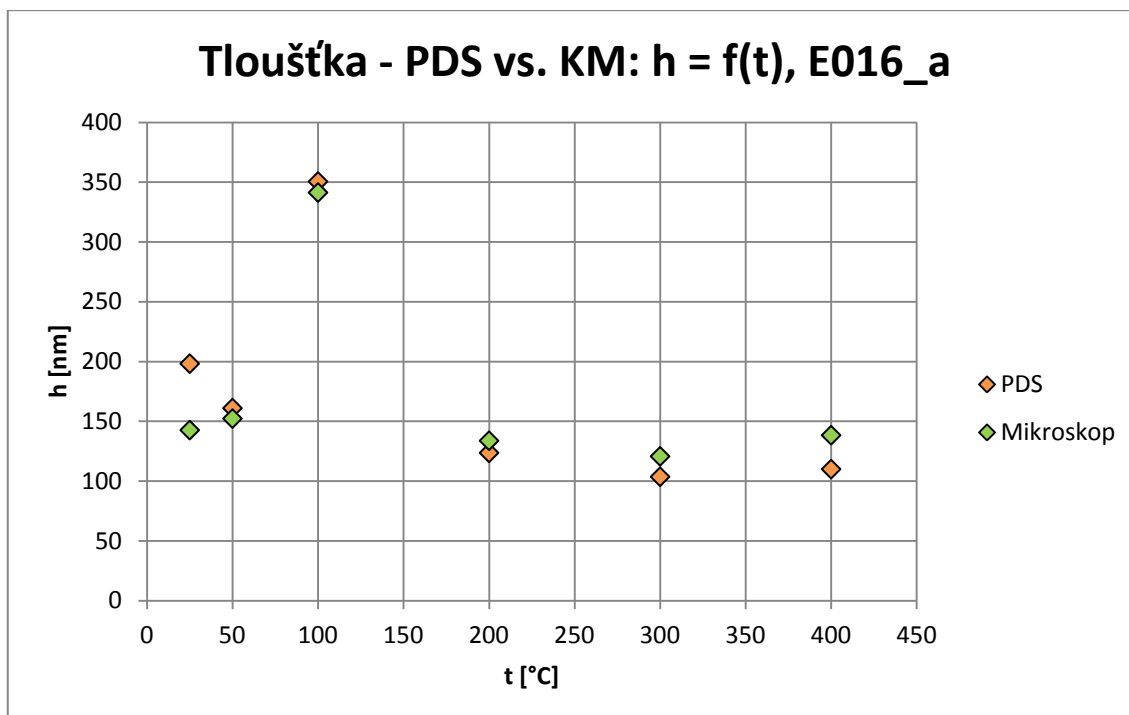
Níže uvedený graf 2 nabízí srovnání tloušťek pouze pro sérii E016\_b, a sice jde o data získaná z PDS a data z elipsometrie. Je patrné, že výsledky se od sebe vzájemně liší, ovšem jedná se o odlišnosti v řádu pouhých jednotek či menších desítek nanometrů. Obě sady dat splňují předpoklad klesající tloušťky s rostoucí teplotou, obě vykazují velmi podobný, přibližně logaritmický trend poklesu. Které hodnoty lze považovat za důvěryhodnější, patrně není možno říci. Zpracování dat z měření PDS se provádí kombinací výpočtů a modelování, u elipsometrie se jedná o čisté modelování, v obou případech se však jedná o snahu data co nejlépe a nejrozumněji aproximovat. Nejpresnějším vyjádřením by nejspíše bylo říci, že skutečná tloušťka zkoumaných vzorků se pravděpodobně nachází mezi hodnotami poskytnutými PDS a elipsometrií, případně v těsné blízkosti jedné z nich.





Graf 2: Porovnání závislosti tloušťky vrstvy  $h$  na teplotě  $t$  pro sérii E016\_b, a to mezi hodnotami získanými pomocí PDS a daty z elipsometrie

Tloušťky vrstev byly zpočátku měřeny i pomocí konfokálního mikroskopu, proměřena byla celá série E016\_a a část série E016\_b. O potížích s tímto měřením již bylo pojednáváno - co může činit údaje o tloušťce získané z konfokálního mikroskopu méně přesnými oproti PDS či elipsometrii je nutnost uživatele manuálně určit polohu dvou bodů definujících nulovou hladinu (graficky tažením těchto bodů po vyobrazeném profilu vzorku). U některých změřených profilů prakticky nebylo možné definovat nulovou hladinu, aniž by tato měla mírný, přesto však nežádoucí klesající či rostoucí trend. Na druhou stranu je třeba dodat, že i přes veškeré potíže s měřením na konfokálním mikroskopu jsou zjištěné hodnoty dosti podobné hodnotám pocházejícím z PDS. Srovnání tlouštěk získaných oběma zmíněnými metodami, a to pro sérii E016\_a, lze nahlédnout v dalším grafu. U prvních tří vzorků série jsou tloušťky změřené konfokálním mikroskopem menší než ty poskytnuté PDS, u dalších tří vzorků je tomu naopak. Klesající tendence po zhruba logaritmické křivce není u dat z mikroskopu rozhodně tak patrná, ovšem zjištěné hodnoty jsou si velmi blízké s údaji z PDS pro všechny teploty (ani rozdíl cca 60 nm při 25 °C nelze považovat za nikterak závažnou odlišnost). Evidentně lze tedy i z konfokálního mikroskopu v tomto ohledu získat relevantní a vcelku přesné výsledky, pokud je zapojena dostatečná pečlivost a notná dávka trpělivosti.

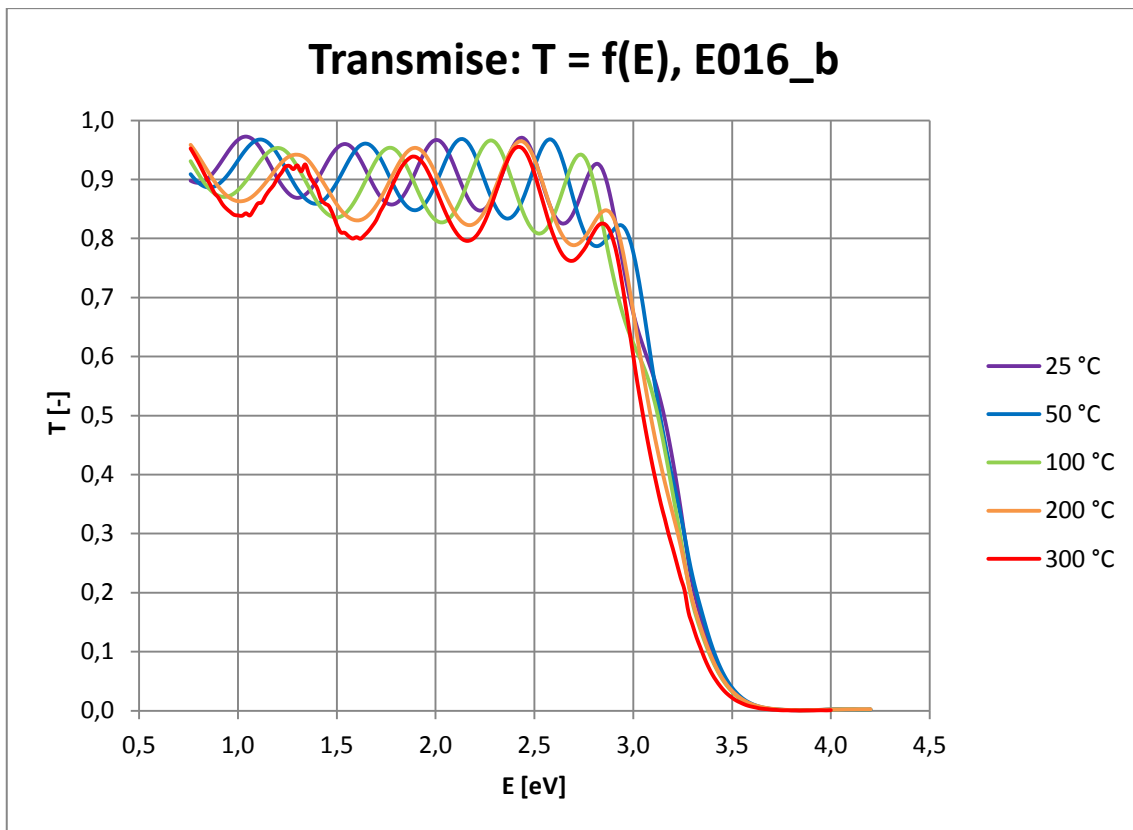


Graf 3: Porovnání závislosti tloušťky vrstvy  $h$  na teplotě  $t$  pro sérii E016\_a, a to mezi hodnotami získanými pomocí PDS a hodnotami změřenými konfokálním mikroskopem (KM)

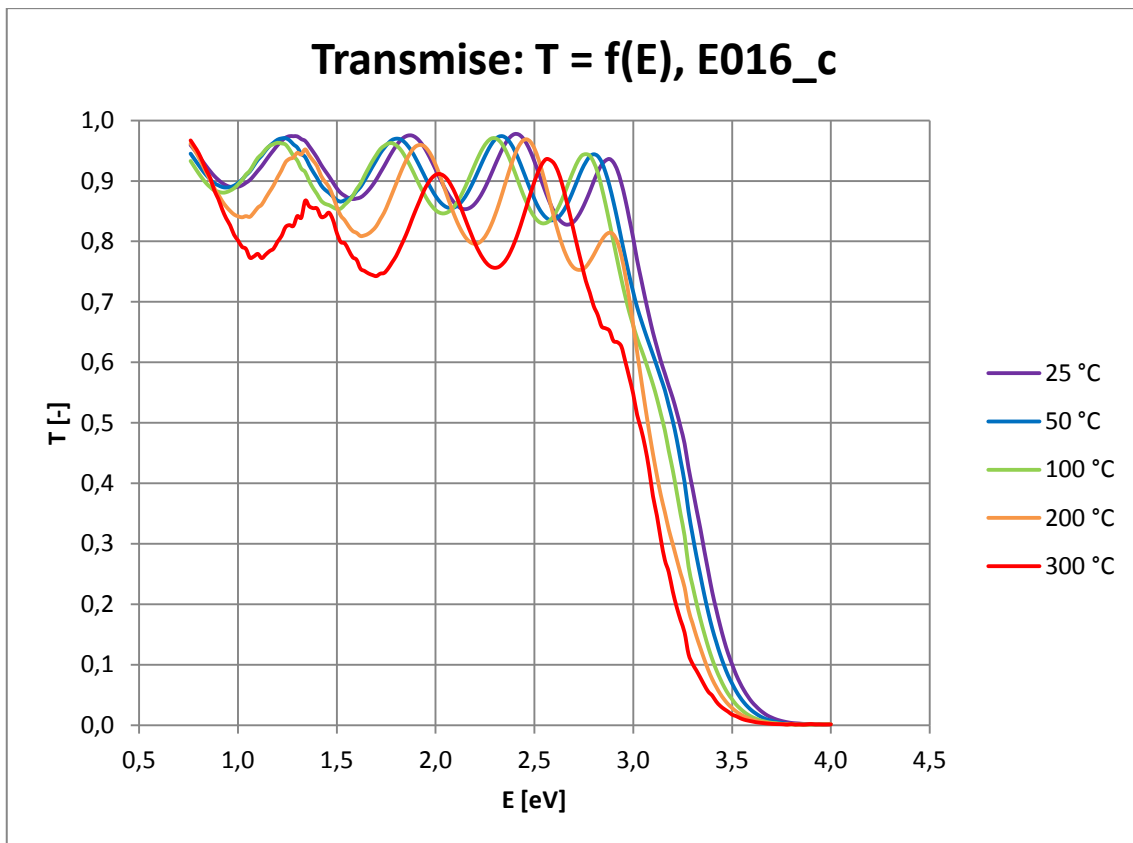
## 6.2.2 Průběhy transmise a koeficientu absorpce

Transmise a koeficient absorpce jsou jedněmi ze stěžejních veličin definujících optické chování transparentních vrstev a jejich měření lze, společně se zjišťováním tloušťky, považovat v rámci této práce za nejdůležitější. Tyto průběhy byly výsledkem zpracování dat z PDS a byly vykresleny pro všechny připravené vzorky ve všech sériích, průběhy pro nepovedenou sérii E016\_a zde však uvedeny nebudou.

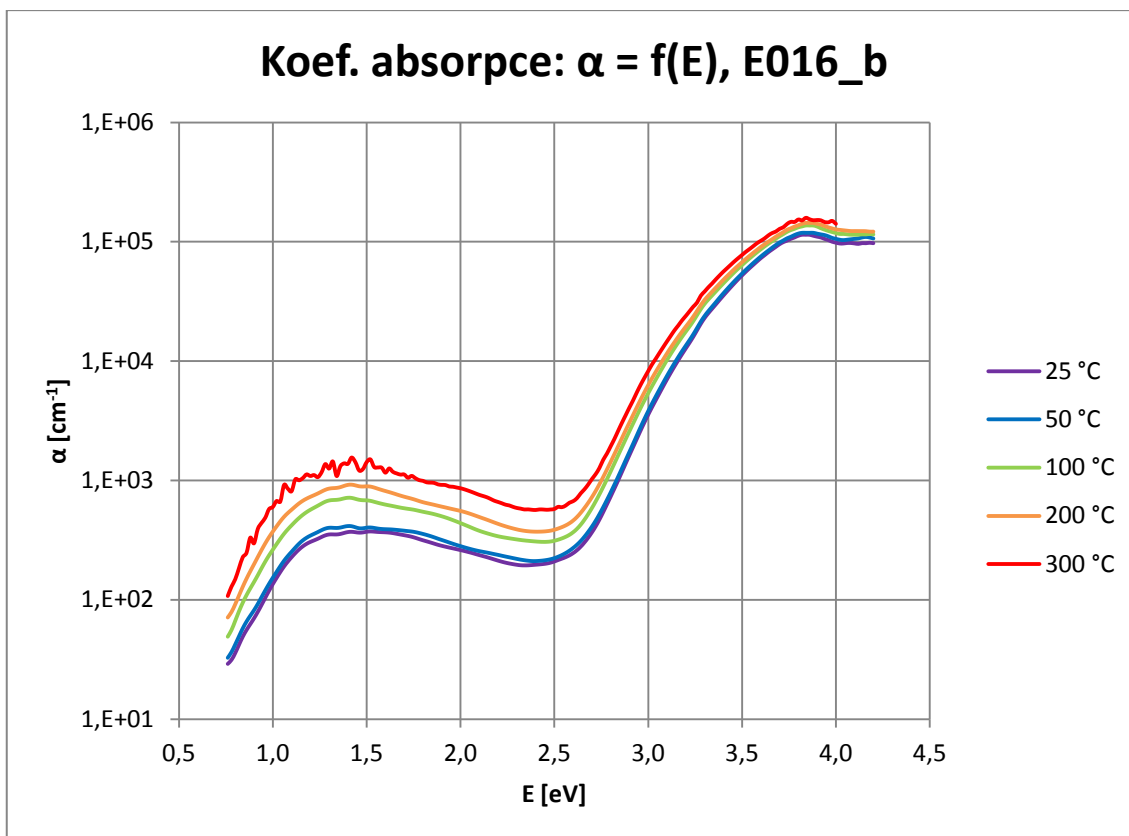
Na následujících dvou stránkách jsou umístěny průběhy transmise  $T$  a absorpčního koeficientu  $\alpha$  v závislosti na energii fotonů  $E$  dopadajících na měřený vzorek, a to pro vzorky ze sérií E016\_b a E016\_c. Grafy 4 a 5 poskytují náhled na průběhy transmise obou sérií, jež lze mezi sebou snadno porovnat. U série E016\_b se transmise všech vzorků pohybuje v rozmezí 80 a 100 % přibližně do energie 2,5 eV (což odpovídá vlnové délce 496 nm), ještě při zhruba 2,8 eV (443 nm) neklesá pod 75 %, načež v okolí 3 eV (413 nm) dochází k prudkému poklesu transmise až na nulu, jíž všechny vzorky dosahují při 3,6 až 3,7 eV (okolo 340 nm). Je patrné, že se vzrůstající depoziční teplotou se míra transparentnosti snižuje, jedná se však o pokles dosti nevýrazný (na druhou stranu, připraven byl i vzorek E016\_6b při 400 °C, zde nezařazen do průběhů, na jehož poněkud opáleném vzhledu byla již od pohledu patrná výrazně snížená propustnost). V porovnání s tím vzorky ze série E016\_c vykazují o trochu větší rozdíly mezi jednotlivými teplotami, stále však nejde o nijak výrazný rozdíl. Nejhuře je na tom evidentně z hlediska transmise vzorek E016\_5c (300 °C), i ten si však zachovává



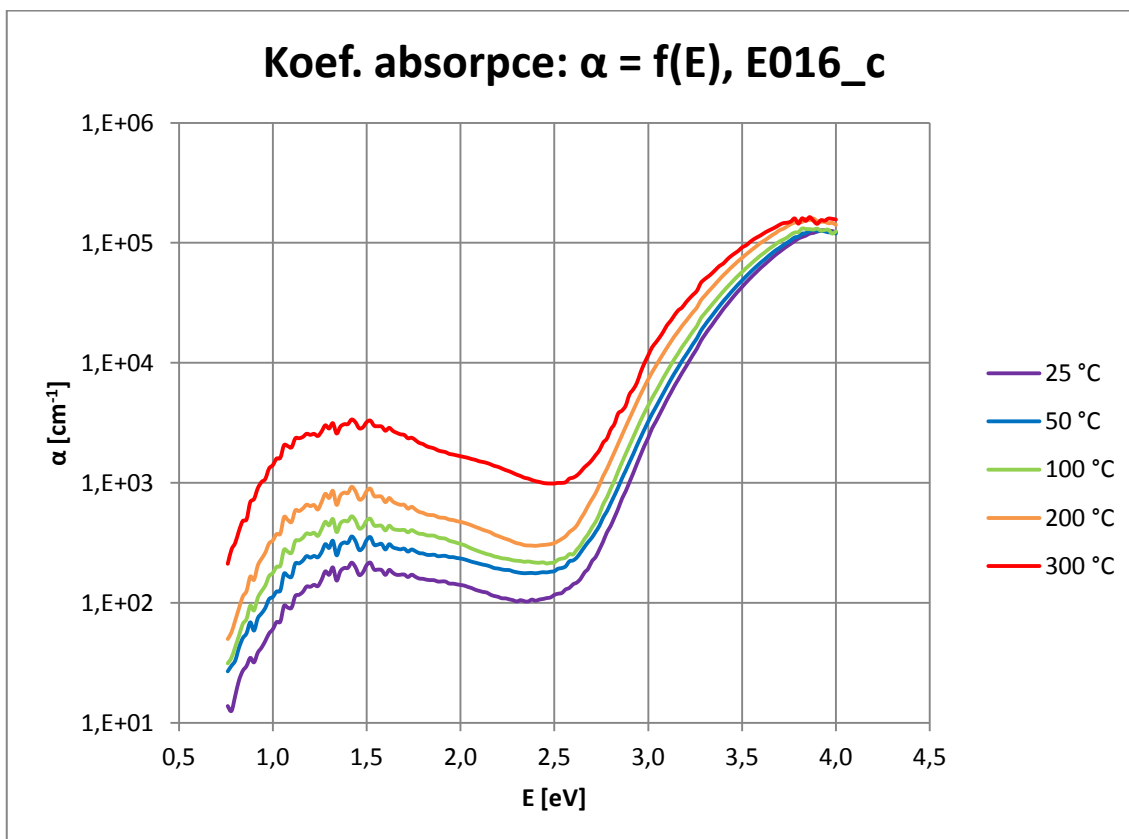
Graf 4: Průběhy transmise  $T$  v závislosti na energii dopadajících fotonů  $E$  pro sérii E016\_b



Graf 5: Průběhy transmise  $T$  v závislosti na energii dopadajících fotonů  $E$  pro sérii E016\_c



Graf 6: Průběhy koeficientu absorpce  $\alpha$  v závislosti na energii dopadajících fotonů  $E$  pro sérii E016\_b

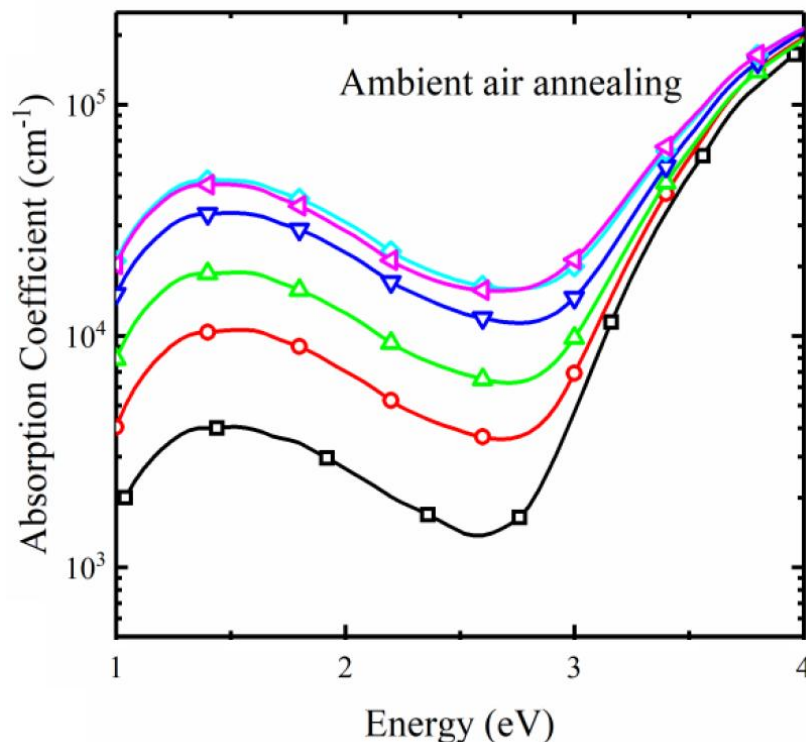


Graf 7: Průběhy koeficientu absorpce  $\alpha$  v závislosti na energii dopadajících fotonů  $E$  pro sérii E016\_c

transmisi neklesající pod cca 75 % až do energie záření přibližně 2,7 eV (459 nm). Celkově lze z tohoto hlediska obě série považovat za vydařené a TCO s takovými hodnotami transmise by nejspíše byl uplatnitelný v praxi, například ve fotovoltaických člancích, neboť všechny vzorky jsou alespoň ze 75 % propustné jak pro infračervené záření, tak i pro většinu vlnových délek viditelného světla, kdežto propustnost pro ultrafialové záření je velmi nízká až nulová.

Grafy 6 a 7 nabízejí průběhy koeficientu absorpce pro vzorky z obou sérií. Hodnocení je velmi podobné tomu, co již bylo řečeno u transmise - série E016\_b vykazuje menší rozdíly mezi jednotlivými teplotami oproti sérii E016\_c, v níž zdaleka nejvíce vyčnívá vzorek připravený při 300 °C. Hodnoty koeficientu absorpce se u obou sérií pohybují v rozmezí 10 až 1 000  $\text{cm}^{-1}$  do energie zhruba 2,7 eV, s výjimkou nejvrchnějších průběhů (300 °C), které tuto hranici překračují (velmi málo a v malém rozpětí energií u \_5b, mnohem více a v poměrně širokém rozpětí u \_5c). V okolí 2,5 eV dochází u všech vzorků obou sérií k prudkému vzrůstu koeficientu absorpce, a sice o dva až tři řády v rozmezí 1,5 eV. Analogicky s transmisí lze pro všechny vzorky konstatovat, že IR záření i většina viditelné části spektra jsou absorbovány výrazně méně než záření o vyšších energiích.

Výše uvedené průběhy koeficientu absorpce lze porovnat s výsledky publikovanými v článku [39], jež jsou zachyceny na následujícím obrázku:



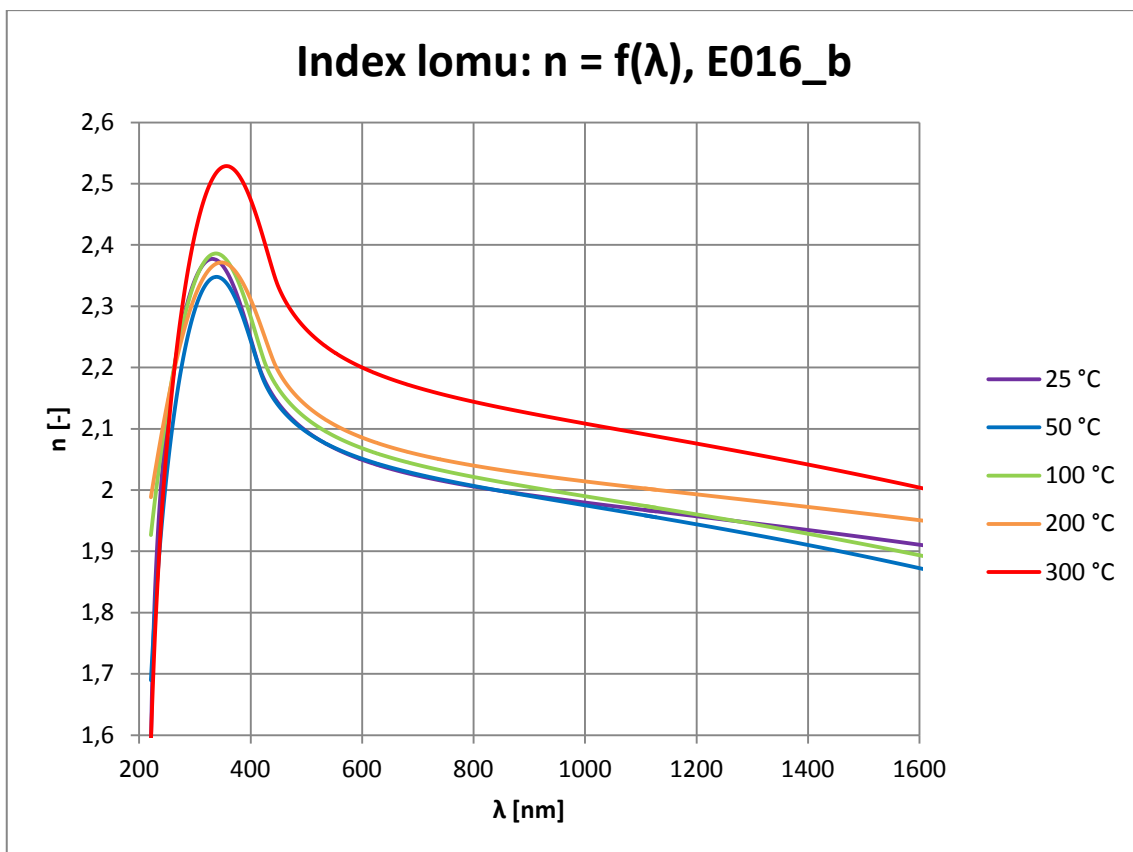
Obr. 16: Průběhy koeficientu absorpce vrstev  $\text{MoO}_x$  o tloušťce 20 nm připravených za atmosféry okolního vzduchu, publikované v článku [39]

Zjištěné hodnoty absorpčního koeficientu v uvedeném článku jsou asi o dva řády větší, než u průběhů změřených v rámci této práce, což však lze pravděpodobně přisoudit velkému rozdílu v tloušťce (20 nm oproti 475 až 625 nm u E016\_b). V čem se však výsledky velmi dobře shodují, je pozorovaný trend těchto průběhů - v oblasti nízkých energií koeficient absorpce vzrůstá a dosahuje lokálního maxima v okolí 1,5 eV, načež opět klesá až do lokálního minima, jež se nachází v okolí 2,5 eV, a poté přechází do prudkého, přibližně exponenciálního vzrůstu. V oblasti vyšších energií (cca 3 až 4 eV) jsou hodnoty jednotlivých průběhů velmi podobné a rozdíly mezi jednotlivými teplotami jsou velice malé. Naproti tomu při nižších energiích (oblast viditelného světla a blízkého IR záření) jsou rozdíly mnohem patrnější a naměřené lokální maximum má tendenci se s rostoucí teplotou posouvat směrem k vyšším hodnotám absorpčního koeficientu. Nejedná se navíc jen o shodu s výsledky uvedeného článku, podobné trendy byly popsány i v dalších odborných publikacích [39].

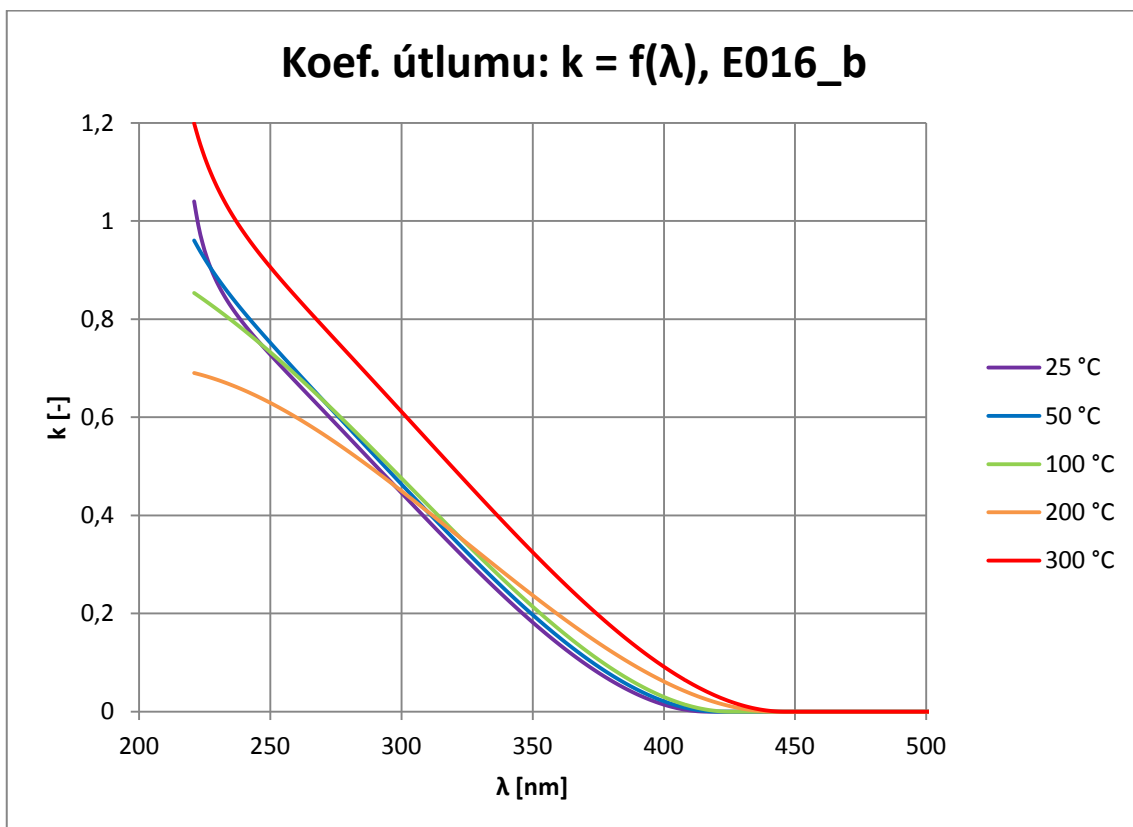
### 6.2.3 Průběhy indexu lomu a koeficientu extinkce

Je-li řeč o stěžejních optických veličinách charakterizujících daný materiál, nelze opomenout index lomu, respektive komplexní index lomu, jehož reálná část odpovídá klasickému indexu lomu  $n$  a imaginární část pak útlumovému koeficientu  $k$ . Průběhy právě těchto dvou veličin byly, společně s alternativními hodnotami tloušťky, nejdůležitějším výstupem elipsometrického měření, jemuž byla podrobena série E016\_b. Zároveň je však extinkční koeficient získatelný i z PDS měření (absorpční koeficient z PDS lze přepočíst na extinkční koeficient). PDS dokonce umožňuje určit koeficient útlumu s vyšší citlivostí, čehož je využíváno u vlnových délek, na jejichž správné proměření elipsometrie nestačí (toto bude dobře patrné z dále uvedených grafů) [15].

Získané průběhy jsou k nahlédnutí v následujících třech grafech. Sluší se podotknout, že průběhy  $k$  v grafu 9 jsou vyobrazeny pouze do vlnové délky 500 nm, aby byly rozdíly mezi jednotlivými vzorky lépe viditelné. Na první pohled je patrné, že teplotní závislost obou veličin je v daném rozsahu teplot velmi malá, obzvláště pro první tři vzorky průběhy téměř splývají. Vzorek \_4b (200 °C) se zjevně vymyká trendu (jasně patrné na průběhu  $k$ ), což může být způsobeno chybou vyhodnocení. Rovněž vzorek \_5b (300 °C) více vybočuje, zejména jeho index lomu, na druhou stranu však sleduje trend prakticky shodný s prvními třemi vzorky. V rozmezí vlnových délek cca 400 až 450 nm koeficient útlumu zdánlivě klesá pro všechny vzorky k nule - ve skutečnosti se zde projevuje nižší citlivost elipsometrie a chování extinkčního koeficientu za tímto bodem zlomu lze zkoumat pomocí dat z PDS. Tento bod koresponduje i s hodnotou vlnové délky, při níž transmise vzorků klesá pod 75 % a koeficient absorpce prudce vrůstá nad  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  [15].

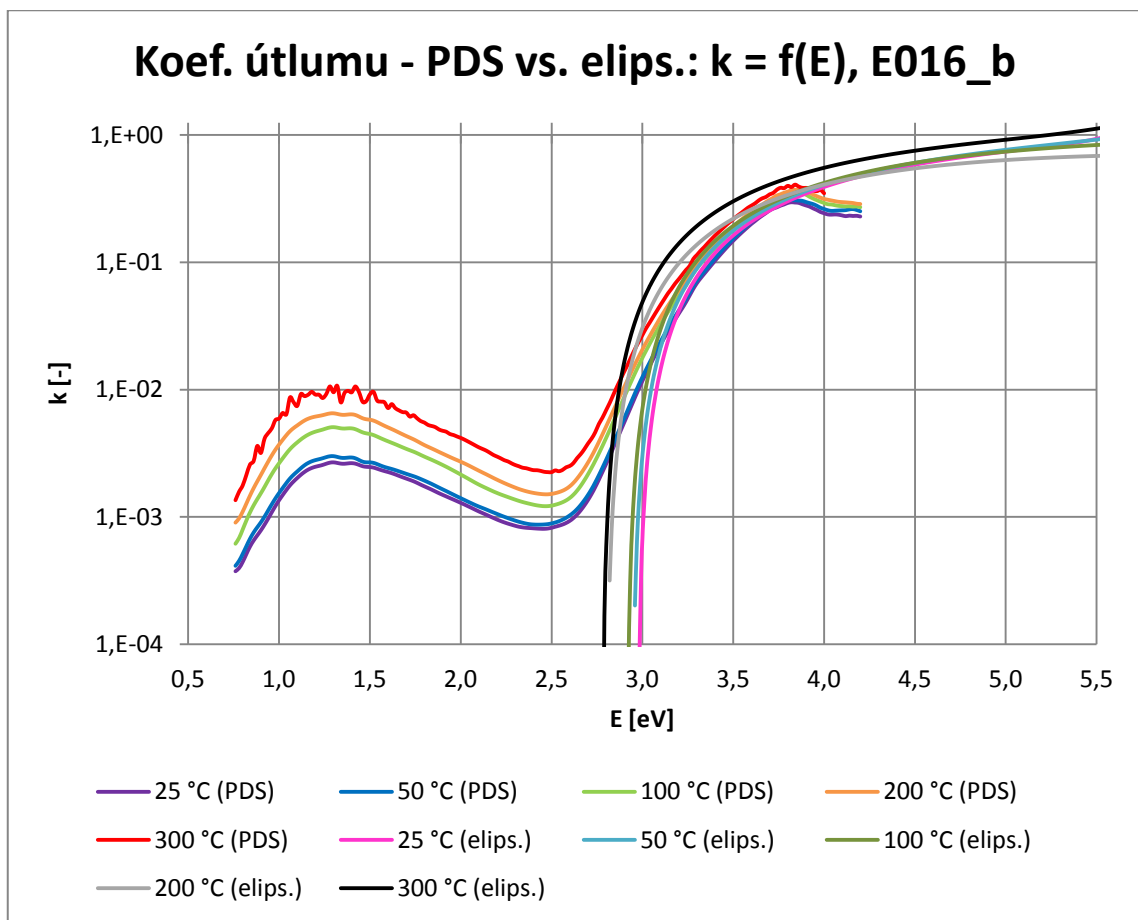


Graf 8: Průběhy indexu lomu  $n$  v závislosti na vlnové délce  $\lambda$  dopadajícího záření pro sérii E016\_b



Graf 9: Průběhy koeficientu útlumu  $k$  v závislosti na vlnové délce  $\lambda$  dopadajícího záření pro sérii E016\_b

Průběh indexu lomu nabývá svého maxima při zhruba 350 nm (3,5 eV), přičemž útlumový koeficient je v tomto místě asi ve dvou třetinách svého poklesu, na hodnotě okolo 0,3. Následně průběh indexu lomu opět klesá a tento pokles se výrazně zpomaluje přibližně při téže vlnové délce, při níž koeficient extinkce zdánlivě dosahuje nuly. Od vlnové délky cca 600 nm (2,1 eV) je další pokles indexu lomu vcelku mírný (asi o 0,2 v rozmezí 1 000 nm) a přibližně lineární. Lze učinit závěr, že v oblasti vysoké propustnosti a nízké pohltivosti zkoumaných vzorků nedochází k prudkým změnám indexu lomu vrstvy, se vzrůstající vlnovou délkou dopadajícího záření klesá, a sice relativně pozvolně a zhruba lineárně.



Graf 10: Průběhy koeficientu útlumu  $k$  v závislosti na energii fotonů  $E$  dopadajícího záření pro sérii E016\_b; porovnání výsledků z PDS a z elipsometrie

Jaký je skutečný průběh extinkčního koeficientu v oblasti, pro niž elipsometrie již nestačí a udává nulu, lze spatřit v grafu 10 výše, který zároveň přináší porovnání průběhů  $k$  zjištěných z PDS s těmi z elipsometrie, jež byly uvedeny výše. Vlnové délky byly v tomto grafu přepočteny na energii fotonů a koeficient je vykreslen v logaritmickém měřítku (proto průběhy z elipsometrie se svými „nulovými“ hodnotami tak prudce klesají). Na první pohled je zřejmé, jak dramaticky se od sebe obě sady dat liší - v rozsahu vlnových délek / energií, v němž elipsometrie udává nulu, evidentně zdaleka žádná nula není. Naopak, průběhy koeficientu útlumu jsou tvarově

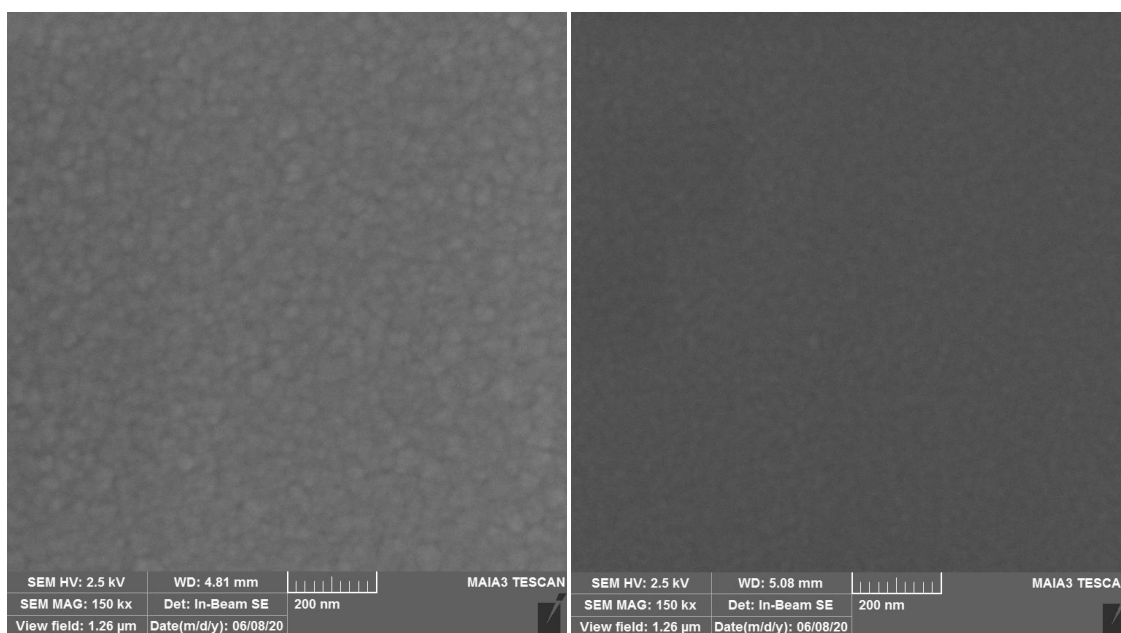


shodné s průběhy koeficientu absorpce (graf 6), neboť, jak bylo řečeno, tyto dvě veličiny lze mezi sebou přepočítat. Tento výsledek je krásnou ukázkou toho, jak se PDS a elipsometrie, dvě zcela různé měřicí metody, mohou vzájemně doplňovat.

Na závěr je vhodné poznamenat, že části grafů 8 a 9 zcela vlevo (přibližně do 250 nm) a části grafů 4, 5, 6, 7, 10 zcela vpravo (asi od 4 eV dál) je nutno brát s velkou rezervou, dokonce spíše nedůvěrou. Vyhodnocení PDS je totiž spolehlivé, pouze je-li  $n \gg k$ , což v místě, kde  $n$  se pohybuje mezi 1,8 a 2 a  $k$  mezi 0,8 a 1, zjevně neplatí [15].

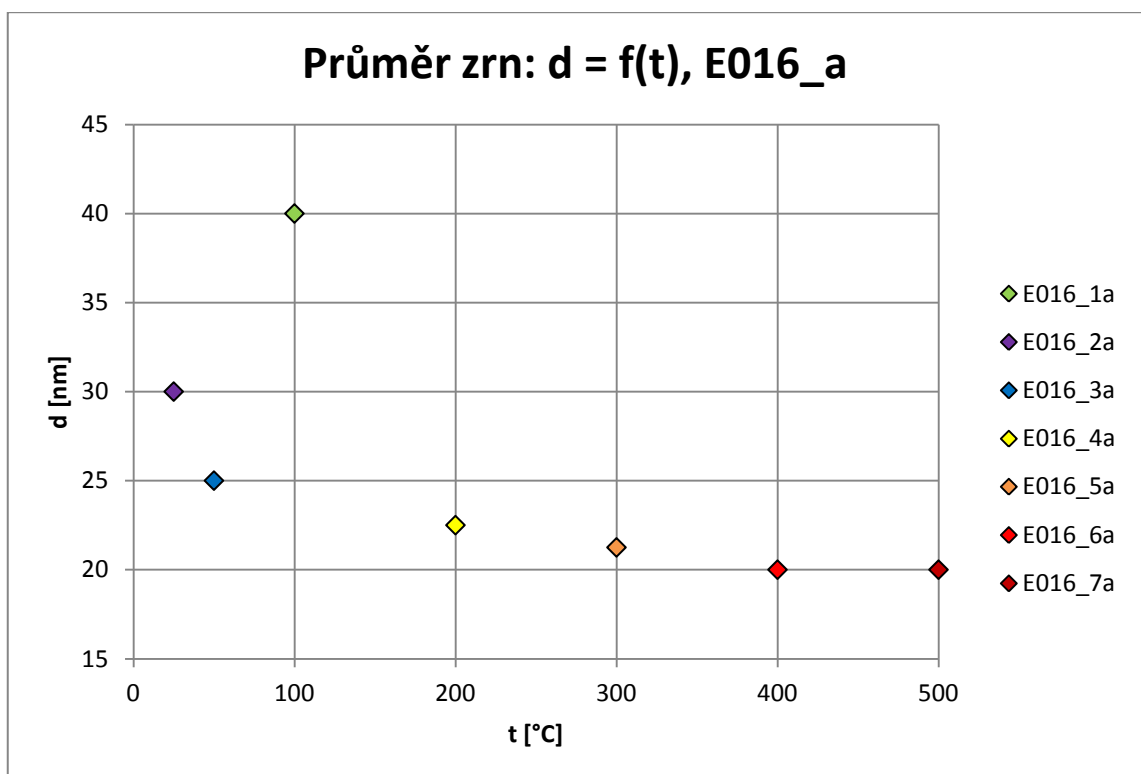
#### 6.2.4 Snímky vrstvy a velikost zrn

Pozorování vrstev pod elektronovým mikroskopem a s tím související určování velikosti zrn bylo spíše doplňkovým měřením, rozhodně však není bez zajímavosti. Podrobeny mu byly pouze vzorky z první vytvořené série, tedy E016\_a. Snímky vrstev byly pořízeny při různých hodnotách zvětšení, a sice 30 000, 50 000, 100 000, 140 000 a 150 000. Potíž s určováním velikosti zrn tkví v rozporu mezi zvětšením a ostrostí obrazu. Snímky pořízené při nižších zvětšeních jsou relativně ostré, avšak zvětšení není dostatečné pro jakkoli přesné určení rozměrů zrn - tyto se na snímku jeví jen jako malé tečky. Naopak při zvětšení dostatečném pro pozorování jednotlivých zrn je snímek rozostřený mnohdy natolik, že zrna vypadají jako soubor navzájem se prolínajících skvrn. Na obrázku 17 jsou uvedeny dva snímky vzorku pořízené při maximálním zvětšení (150 000), a sice vzorků E016\_1a (100 °C), jehož zrna byla zdaleka největší a jsou proto poměrně dobře pozorovatelná, a E016\_5a (300 °C), jehož zrna jsou mnohem menší. V dolní části obou snímků je umístěna stupnice.



Obr. 17: Snímky vzorků E016\_1a (vlevo) a E016\_5a (vpravo) pořízené na elektronovém mikroskopu, a to při zvětšení 150 000

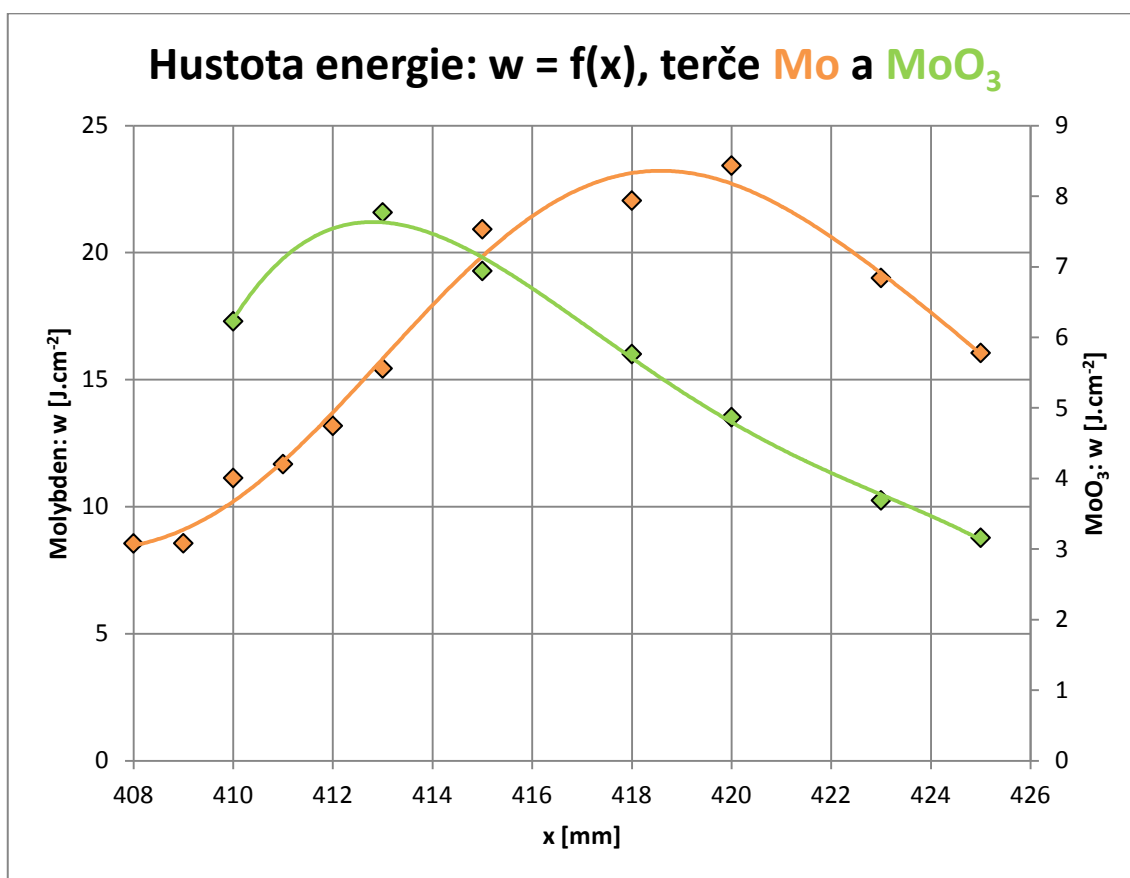
Velikosti zrn jsou samozřejmě i v rámci téže vrstvy různé, zpravidla se však zrna svými rozměry lišila v řádu jednotek nanometrů. Zrna mají na snímcích zhruba kruhový tvar, za účelem vzájemného porovnání byly proto zjišťovány jejich průměry. Zjištěné průměry zrn pro jednotlivé vzorky jsou k nahlédnutí v grafu 11 níže. Je třeba zdůraznit, že se jedná jen o velmi hrubý odhad - výše uvedený obrázek 17 názorně ukazuje, jak stejná úroveň zvětšení a stejné rozostření nutně vedlo k obtížnějším odhadům u vzorků s menšími zrny. Vzorek E016\_7a (500 °C), jenž byl už po vizuální stránce velmi špatný (opálený vzhled a nízká transparentnost), se na snímku podobal spíše jednolitému šedému obrazu než množství malých zrn, takže odhad pro tento vzorek je nutno brát vysloveně jako výstřel do tmy. Na druhou stranu odhad průměru zrn pro prvních pět vzorků lze považovat do jisté míry za spolehlivý - je zde totiž evidentní podoba mezi rozmístěním bodů pro velikosti zrn a pro tloušťky vrstvy (viz graf 3 na str. 66). Platilo by pak, že existuje souvislost mezi tloušťkou deponované vrstvy a velikostí jejích zrn, a sice taková, že silnější vrstvy jsou tvořeny zrny o vyšších rozměrech. V grafu 11 je dokonce evidentní i extrémní výkyv prvního vzorku, jenž byl pozorován i v případě jeho tloušťky, což jen dále nahrává existenci uvedené souvislosti a také relativní správnosti provedených odhadů.



Graf 11: Odhad průměru zrn  $d$  jednotlivých vzorků série E016\_a připravených při teplotě  $t$

### 6.3 Laserové stopy

Sledování laserových stop a z nich vypočtené hustoty energie by se dalo označit za sekundární experimentální činnost v rámci této práce, proto i množství získaných dat a z nich vyhodnocených závěrů je citelně menší než u výše popisovaných oxidových vrstev, které byly tím hlavním cílem. Rozhodně to však neznamená, že by tato část byla jakkoli méněcenná či nezajímavá. Naopak výsledky tohoto experimentu, znázorněné v grafu 12 níže, přináší mnoho otázek a námětů k zamyšlení. Předně jde o zjevný rozpor mezi teoretickým výpočtem provedeným v sekci 5.2.1 a reálně změřenými průběhy, který, jak vidno z grafu 12, není zrovna zanedbatelný.



Graf 12: Vypočtené hodnoty hustoty energie laseru  $w$  na terčích z molybdenu (Mo, hlavní svislá osa) a oxidu molybdenového ( $\text{MoO}_3$ , vedlejší svislá osa) pro různé polohy poslední čočky  $x$ ; hodnoty proloženy polynomickými průběhy

Jednotlivé body v grafu 12 vznikly zprůměrováním zpravidla dvou až tří hodnot hustoty energie zjištěné pro tu kterou polohu poslední čočky - body byly pro větší názornost proloženy polynomickými průběhy. Opět se sluší upozornit, že každý terč má svou vlastní svislou osu (Mo hlavní, vlevo;  $\text{MoO}_3$  vedlejší, vpravo). Na první pohled jsou patrné dvě značné nesrovnalosti. Za prvé, dosažené hustoty energie výrazně překračují předpoklady plynoucí z dříve provedeného teoretického rozboru. Za druhé, oba průběhy nabývají svého maxima při různých polohách čočky (kolem 419 mm pro Mo,

okolo 413 nm pro  $\text{MoO}_3$ ), což zcela nedává smysl, neboť materiál terče by neměl mít prázdňový vliv na velikost laserové stopy. Následující text se pokusí objasnit příčiny obou těchto nesrovnalostí.

Co se vypočtených hodnot hustoty energie týče, primární zdroj chybných výsledků lze hledat v již dříve nadneseném problému se samotným určováním rozměrů jednotlivých stop. Zejména u molybdenu, kde měřené stopy nezahrnovaly okolní opálenou oblast, neboť tato byla téměř nepozorovatelná. Ve výsledku se pak stopa vytvořená na molybdenu jevila jako mnohem menší než stopa na  $\text{MoO}_3$  při stejné konfiguraci čočky, přičemž energie byla v obou případech uvažována stejně vysoká. Zákonnitě tedy stopa na molybdenu musela vykazovat mnohem vyšší hustotu energie. Tímto lze z větší části vysvětlit, proč laserové fluence zjištěné pro molybden dosahují tak absurdně vysokých hodnot (okolo  $23 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  v maximu). Svůj podíl na vině má, pro oba dva průběhy, nepochybně i předpoklad, že v komoře PLD zařízení jsou k dispozici laserové pulsy o energii 40 mJ, což, jak plyne z tabulky 1 na str. 49, nejspíše nebyla pravda. Vypočtené hodnoty u obou průběhů by tedy měly být adekvátně nižší - je ovšem pravdou, že právě s hodnotou 40 mJ bylo počítáno i v provedeném výpočtu, takže rozpor s teoretickými předpoklady je třeba hledat ještě někde jinde. Obtížné určování obsahu stop se jistě projevilo i u  $\text{MoO}_3$  terče, u nějž sice byla do rozměrů zahrnuta i okolní spálená oblast, s velkou pravděpodobností však ne v plném rozsahu (opět už bylo uvedeno, hranice této oblasti byly neostré, mnohdy velice špatně definovatelné). Navíc ne na všech oblastech zasažených částí laserového pulsu musely být následky okem viditelné, a to ani při zvětšení konfokálním mikroskopem (ten nabízí i laserový obraz, případně kombinaci optického a laserového, avšak tyto byly v případech zkoumaných stop zpravidla ještě méně čitelné).

Nesrovnalost navzájem posunutých průběhů s různými polohami maxima lze přičíst nejspíše také nepřesnému určení rozměrů (a obsahu) stop u obou materiálů. U molybdenu nebyly mezi jednotlivými polohami čočky pozorovány přílišné rozdíly ve tvaru stopy, pouze v jejích rozměrech. Oproti tomu u oxidu byly rozdíly ve tvaru stopy značné, protože do stopy byla zahrnuta i okolní opálená oblast, která se ukázala být značně náchylnou k tvarovým deformacím vlivem rozostření laserového paprsku. Určitou roli mohl u obou nesrovnalostí hrát stav povrchu terčů. Především oxidový terč byl od mnoha předchozích depozic již velmi nerovný a výrazně prohloubený na některých místech - bylo tedy třeba jej silně obrousit (nejméně o polovinu tloušťky, spíše až o dvě třetiny). I při nejlepší snaze však nebylo možné dosáhnout zcela rovného povrchu o stejné tloušťce ve všech místech terče. Molybdenový terč byl k nerovnoměrnému obroušení podstatně méně náchylný, neboť jeho mechanická odolnost je významně větší než u  $\text{MoO}_3$ .

Téměř není pochyb o tom, že na vzniklých nepřesnostech a rozporech s teorií měly svůj podíl i další, skryté faktory, jejichž sledování bylo mimo možnosti měření. Pro detailnější prozkoumání závislosti laserové fluence na konfiguraci optické dráhy by samozřejmě bylo záhodno nasbírat mnohem větší množství dat - alespoň pět měření při každé poloze čočky, a tu měnit v okolí vrcholu po jednom milimetru. Následně pak data statisticky zpracovat včetně určení směrodatných odchylek. Takto pečlivý, exaktní postup je nicméně zcela zbytečný, pokud v první řadě nebudou odstraněny nepřesnosti a nesrovnalosti popisované výše - především se pak jedná o nalezení preciznější metody vyhodnocení velikosti laserové stopy, což je úkon, který se při tomto experimentu ukázal být oním příslovečným kamenem úrazu.

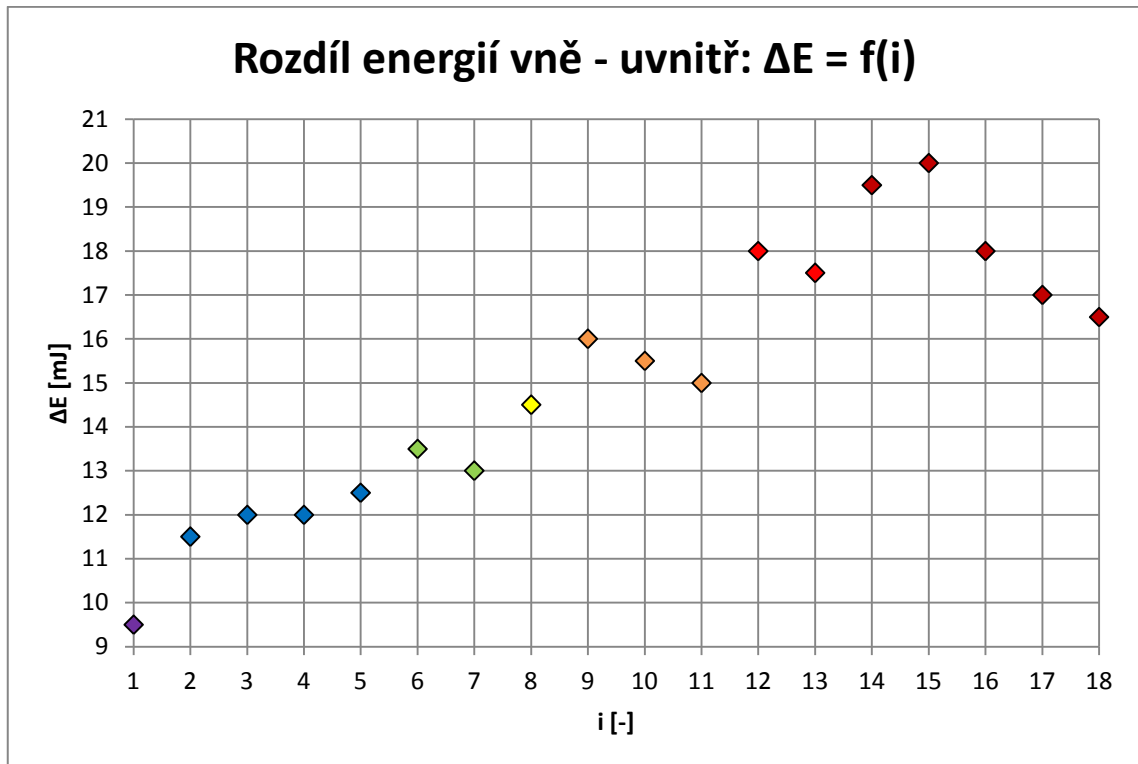
## 6.4 Reprodukovatelnost výsledků u PLD

Schopnost opakovaně dosáhnout stejných či alespoň velmi podobných výsledků, pakliže jsou dodrženy stejné podmínky a stejný postup, je nedílnou součástí úspěšného výzkumu i uplatnění v praxi. V rámci experimentální části této práce bylo nutno se potýkat s některými skutečnostmi, které měly nebo mohly mít negativní dopad na reprodukovatelnost těchto experimentů - tyto budou v následující části ve stručnosti shrnuty.

Již několikrát bylo v této práci zmíněno, že provádění její experimentální části bylo poznamenáno technickými potížemi s PLD zařízením, k nimž došlo dvakrát. První incident proběhl ještě v době, kdy byly vytvářeny pouze zkušební vzorky, takže k žádnému ovlivnění dosažených výsledků ani nemohlo dojít. Druhý problém se ovšem vyskytl již v průběhu přípravy vzorků určených k měření a zahrnutí do obsahu práce, konkrétně během přípravy série E016\_b. Tento problém s plynulou rotací terče si vyžádal opravu příslušné části PLD zařízení, jež ze strany výrobce vyústila v dodání vylepšeného držáku terčů. Každopádně až po několikátýdenní pauze mohla být série E016\_b dokončena (jednalo se o vzorky 5 a 6) a následována vytvořením série E016\_c. Za zmínku tento fakt stojí, protože na průbězích transmise a koeficientu absorpce pro sérii E016\_b je evidentní, že vzorek \_5b se svým průběhem od ostatních liší velmi specifickým způsobem. Zejména u koeficientu absorpce je zřejmé zvlnění průběhu na jeho počátku, které se u dříve připravených vzorků nevyskytuje; totéž zvlnění je přítomno i na všech průbězích série E016\_c. Jedná se však pravděpodobně pouze o šum vzniklý nedokonalou kalibrací PDS před daným měřením [15].

Dalším potenciálním zdrojem obtíží bylo rovněž již vícekrát zmiňované kolísání energie laseru. Skutečnost, že energie dostupná v PLD komoře byla nejenže nižší než před poslední čočkou, nýbrž že rozdíl mezi oběma hodnotami měl tendenci se s přibývajícemi vytvořenými vzorky prohlubovat, by nemusela být vlastně až tak překvapivou. Mezi poslední čočkou a vnitřkem PLD komory nutně dochází k optickým

ztrátám, neboť paprsek musí přejít přes čtyři rozhraní (2x u čočky, 2x u okénka komory) s různými indexy lomu. Rovněž je faktem, že se okénko PLD komory postupným průchodem laseru špiní (vytváří se na něm tmavý obtisk laserové stopy) - vyčištěno bylo kombinací mechanického a chemického působení nějakou dobu před započítáním přípravy zkoumaných vzorků, byť ne zcela dokonale. Zjištěné rozdíly mezi energií vně a uvnitř komory jsou ovšem mnohem větší, než by odpovídalo výše uvedeným zdrojům optických ztrát, jak si lze povšimnout v následném grafu.



Graf 13: Rozdíl energií laserových pulsů ( $\Delta E$ ) naměřených před poslední čočkou optické dráhy a uvnitř PLD komory  $i$ -tý vytvořený vzorek; stejně barevné body značí stejný den vytvoření vzorků

V grafu 13 jsou uvedeny rozdíly energií  $E_{out}$  a  $E_{in}$  vzatých z tabulky 1, a to pro každou vytvořenou sadu vzorků, jež je na vodorovné ose zastoupena svým pořadovým číslem v rámci všech zkoumaných vzorků. Barevné označení slouží pouze k odlišení jednotlivých dnů, během nichž byly vzorky vytvářeny - stejnou barvu mají vzorky připravené v tentýž den. První rozdíl, přesahující 9 mJ, by snad byl ještě vysvětlitelný kombinací optických ztrát na rozhraních a na nedokonalě čistém okénku komory, avšak u dalších vzorků se již toto vysvětlení zdá být krajně nepravděpodobným. Zejména maximální naměřený rozdíl 20 mJ, který v daném případě představuje ztrátu téměř 37 % energie laserového pulsu před poslední čočkou, je až zarážející. Nabízí se možnost, že okénko PLD komory je ve skutečnosti mnohem více znečištěné, než se pouhým okem může zdát - jelikož laser produkuje UV záření, může okénko vypadat na pohled čistě a pro viditelné světlo transparentně, leč pro UV záření se může jednat

o významně méně transparentní prostředí. I tak se ovšem ztráta 37 % procent energie jeví jako příliš vysoká. Navíc nevyznívá příliš pravděpodobně, že by se okénko dokázalo špinit tak rychle, aby se mezi dvěma za sebou jdoucími dny energetická ztráta zvýšila v řádu jednotek mJ. Skutečná příčina tohoto jevu tak zůstává neznámou, stejně jako důvod kolísání energie paprsku vystupujícího z laseru. Lze však soudit, že vliv kolísající energie pulsů nebyl rozhodně tak významný jako teplota substrátu - série E016\_b byla vytvořena v průběhu tří různých dnů (a poslední dva vzorky dokonce s několikátýdenním odstupem) s různě kolísající energií, přesto jsou průběhy např. koeficientu absorpce seřazené přesně tak, jak by dle teploty substrátu bylo očekáváno.

Určitý vliv na reprodukovatelnost výsledků má dozajista i opotřebení terče. V průběhu depozice samozřejmě dochází k ablací materiálu terče a s ní spojeným změnám v jeho povrchové struktuře - laser do terče postupně hloubí prohlubně v podobě soustředných kružnic (mírným posunutím terče lze měnit poloměr těchto kružnic tak, aby nebyla prohlubována stále jedna a tatáž, což je však vhodné dělat pouze mezi depozicemi, nikoli v jejím průběhu). Ve výsledku se proto během depozice nepřetržitě mění vzdálenost mezi čočkou a terčem - jedná se samozřejmě o změnu velmi nepatrnou, avšak při tvorbě nanometrových vrstev má jistě svůj (třeba malý) vliv. S opotřebením terčů souvisí potřeba je čas od času obrousit pro obnovu rovného povrchu, případně vyměnit, je-li terč již příliš tenký (následně je třeba ještě doladit nástavec, na němž je terč přilepen, na adekvátní výšku, aby byla zachována žádaná vzdálenost terč - čočka). Postupnou ablací totiž mohou vzniknout prohlubně sahající milimetr i více pod původní povrch terče, a jelikož rozměry a vzdálenosti v PLD komoře jsou pro optimální funkci definovány na milimetry, nelze prodloužení či zkrácení některé z nich být o jediný milimetr považovat za zanedbatelné.

## 6.5 Závěr

Vytvořeno bylo celkem 18 sad vzorků rozdělených do tří sérií - E016\_a, E016\_b a E016\_c, z nichž první jmenovanou lze označit za nevydařenou vzhledem k výsledkům, které příliš neodpovídají očekáváním. Zbylé dvě série je naopak možno zhodnotit pozitivně, zejména pak sérii E016\_b, která svými hodnotami tloušťky i průběhy transmise a koeficientu absorpce velice dobře odpovídá očekávaným (a především žádaným) výsledkům. Vzorky ze série E016\_c sice nedosahují tak „příkladných“ výsledků - vykazují lehce horší transmisi i absorpci a u naměřených tloušťek se vyskytly dvě menší anomálie - nicméně i přesto lze tuto sérii brát za kvalitní a povětšinou zdařilou. Nepochybně zajímavou i přínosnou by byla tvorba dalších sérií za jiných podmínek - zejména s konstantní teplotou a měnícím se tlakem kyslíkové atmosféry a následně s oběma parametry proměnnými současně. Vyžadovalo by to však čas, jenž při vzniku této práce již k dispozici zkrátka nebyl.

Prozkoumáno bylo dále na 54 laserových stop na dvou různých terčích, molybdenovém a oxidovém ( $\text{MoO}_3$ ), s cílem zjistit optimální polohu poslední čočky optické dráhy pro dosažení úspěšné depozice čistého molybdenu. Jednalo se o experiment s potenciálně velmi užitečnými výsledky - ostatně celý proces PLD stojí na využití laserových pulsů fokusovaných na malou oblast terče. Navíc bylo zkoumání laserových stop stěžejní součástí přípravy na původně zamýšlený, velice zajímavý experiment s depozicí čistého molybdenu za silné kyslíkové atmosféry. Z výsledků je zjevné, že tento experiment je dosti citlivý na určité typy nepřesností, a zaslouhoval by proto postup lépe uzpůsobený jeho specifikům. Je zapotřebí buď software schopný z pořízeného snímku zjistit velikost vyobrazené stopy přesnějším a exaktnějším způsobem, nebo volba takového zkušebního terče, na němž bude laserová stopa jasně a zřetelně rozpoznatelná včetně ostrých, dobře definovaných okrajů. Ideálním by pak samozřejmě byla kombinace obého.

Na základě několikaměsíční rešerše na téma pulsní laserové depozice, příprav poměrně značného množství vzorků a následného vyhodnocování jejich změřených vlastností zde lze uvést několik pozorování. Předně, jedná se o technologii, jejíž popis je nejen velice obsáhlý, nýbrž i nesmírně složitý a komplexní. Úplné a řádné vysvětlení mnoha fyzikálních dějů, jež se v průběhu PLD odehrávají, by vyžadovalo poměrně hluboké znalosti z pokročilých odvětví fyziky, zejména pak z kvantové mechaniky. S tím se pojí i dosti obtížné hledání příčin různých nesrovnalostí, odlišností a anomálií, k nimž při depozici může dojít, neboť zde zároveň probíhá řada velice komplexních, navzájem se ovlivňujících fyzikálních dějů - obejít se v tomto ohledu bez sofistikovaných (a extrémně složitých) počítačových modelů je téměř jistě nemyslitelné. Některé z takových interakcí patrně ještě ani nejsou vědecky prozkoumány tak, jak by se patřilo. V porovnání s relativně „jednoduchými“ depozičními metodami, jako jsou vakuové napařování a napařování, je pak skutečné podchycení principu pulsní laserové depozice se všemi jejími specifiky na zcela odlišné úrovni.

Z dalších pozorování lze zmínit časovou náročnost depozic. Stejně jako v případě napařování a napařování, i u PLD je tou časově nejnáročnější operací čerpání depoziční komory na žádanou hladinu vakua. Při tvorbě většiny zkušebních vzorků byla komora čerpána na tlak  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar, kterýžto proces nepatřil zrovna k nejrychlejším, třebaže v porovnání s jinými obdobnými aparaturami byla rychlost čerpání dokonce nadstandardní. Nicméně každá minuta, po kterou byla komora napuštěna okolním vzduchem (např. při zandávání nové sady substrátů), se výrazně podepisovala na době následného čerpání, které běžně trvalo okolo jedné a půl hodiny, byť se nezřídka blížilo i ke třem hodinám. Nedlouho před započítáním přípravy zkoumaných vzorků bylo rozhodnuto snížit požadovanou hloubku vakua na  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar - nebylo pozorováno žádné zhoršení kvality vytvořených vrstev a časová náročnost čerpání se přitom výrazně snížila na pouhých 30 až 45 minut.



Závěrečným poznatkem, a možná i nejdůležitějším výstupem celé práce, jsou pozorované trendy teplotní závislosti. Jak se ukázalo, tloušťka deponované vrstvy má tendenci klesat se vzrůstající teplotou substrátu během depozice, a to po přibližně logaritmické křivce - jedná se o pokles zpravidla v řádu desítek nanometrů. Ve shodě s tloušťkou a se zhruba stejným trendem dochází rovněž k poklesu velikosti zrn vytvořené vrstvy. S rostoucí teplotou dále dochází ke snižování transmisivnosti, ovšem u kvalitně připravených vrstev se jedná o pokles relativně malý a nepříliš výrazný. O něco výraznějšími jsou pak změny v hodnotách koeficientu absorpce, který s rostoucí teplotou vzrůstá, a to zejména v oblasti blízkého IR záření a viditelného světla, kdežto v oblasti UV záření doznává jen změn velmi malých. Prakticky totožnou tendenci lze spatřit také u extinkčního koeficientu. Index lomu (resp. reálná část komplexního indexu lomu) doznává změn s narůstající teplotou a vzrůstá, byť jen vcelku mírně. Je evidentní, že optické i materiálové vlastnosti připravených vrstev jsou nezanedbatelným způsobem závislé na teplotě substrátů v průběhu depozice. Vyšší depoziční teploty vedou k tenčím a kompaktnějším vrstvám s relativně horšími (třebaže nijak výrazně) optickými vlastnostmi.

## 7. Seznam použité literatury

- [1] MILLER, J. C. a R. F. HAGLUND. *Laser ablation and desorption*. San Diego: Academic Press, c1998. ISBN 0124759750.
- [2] ROSE, Melinda a Hank HOGAN. A History of the Laser: 1960 - 2019. *Photonics* [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=42279>
- [3] EASON, Robert. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, c2007. ISBN 978-0-471-44709-2.
- [4] Pulsed Laser Deposition [online]. Lisboa: Técnico Lisboa [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779573814974/Pulsed%20Laser%20Deposition.pdf>.
- [5] LAWRENCE, Jonathan, ed. *Advances in laser materials processing: technology, research and applications*. Oxford: Woodhead Publishing, 2010. Woodhead Publishing in mechanical engineering. ISBN 978-1-84569-474-6.
- [6] Ablation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ablation>
- [7] VOROBIEV, Andrei. *Pulsed laser deposition of thin films of functional materials* [přednáška] [online]. Göteborg: Chalmers tekniska högskola. [cit. 2019-11-29]. Dostupné z: [https://www.chalmers.se/en/researchinfrastructure/NFL/Documents/Lecture\\_9.pdf](https://www.chalmers.se/en/researchinfrastructure/NFL/Documents/Lecture_9.pdf)
- [8] SCHNEIDER C. W., LIPPERT T. (2010) *Laser Ablation and Thin Film Deposition*. In: SCHAAF P. (eds) *Laser Processing of Materials. Springer Series in Materials Science*, vol 139. Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-642-13280-3.
- [9] PETRUCCI et al. General Properties of Transition Metals. *Chemistry LibreTexts* [online]. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_General\\_Chemistry\\_\(Petrucci\\_et\\_al.\)/23%3A\\_The\\_Transition\\_Elements/23.1%3A\\_General\\_Properties\\_of\\_Transition\\_Metals](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/23%3A_The_Transition_Elements/23.1%3A_General_Properties_of_Transition_Metals)
- [10] GINLEY, D. S., Hideo HOSONO a David C. PAINE. *Handbook of transparent conductors*. New York: Springer, c2010. ISBN 978-1-4419-1637-2.
- [11] Introduction to Laser Technology. *CVI Melles Griot* [online]. [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: <https://www.astro.caltech.edu/~lah/ay105/pdf/Laser-Guide.pdf>
- [12] PASCHOTTA, Rüdiger. Upper-state Lifetime. *RP Photonics Encyclopedia* [online]. [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: [https://www.rp-photonics.com/upper\\_state\\_lifetime.html](https://www.rp-photonics.com/upper_state_lifetime.html)
- [13] COHERENT INC. Lasers: Understanding the Basics. *Photonics* [online]. [cit. 2020-07-15]. Dostupné z: [https://www.photonics.com/Articles/Lasers\\_Understanding\\_the\\_Basics/a25161](https://www.photonics.com/Articles/Lasers_Understanding_the_Basics/a25161)
- [14] PASCHOTTA, Rüdiger. Stimulated Emission. *RP Photonics Encyclopedia* [online]. [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: [https://www.rp-photonics.com/stimulated\\_emission.html](https://www.rp-photonics.com/stimulated_emission.html)
- [15] HOLOVSKÝ, Jakub. *Ústní sdělení* [2020-03 až 2020-08].
- [16] *Laser in pulsed operation* [přednáška] [online]. Aachen: RWTH Aachen University [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: <https://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/FK08-Nd-YAG-part2-Feb-2017.pdf>.
- [17] Excimer laser. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-12-14]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Excimer\\_laser](https://en.wikipedia.org/wiki/Excimer_laser)
- [18] PASCHOTTA, Rüdiger. YAG Lasers. *RP Photonics Encyclopedia* [online]. [cit. 2019-12-14]. Dostupné z: [https://www.rp-photonics.com/yag\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/yag_lasers.html)
- [19] PASCHOTTA, Rüdiger. *Field Guide to Lasers* [online]. SPIE, 2008 [cit. 2019-12-14]. DOI: 10.1117/3.767474. ISBN 9780819478269.
- [20] BROWN M. S., ARNOLD C. B. (2010) *Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification*. In: SUGIOKA K., MEUNIER M., PIQUÉ A. (eds) *Laser Precision Microfabrication*. Springer Series in Materials Science, vol 135. Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-642-10522-7.
- [21] SIEGEL, Jan. *Structural transformation dynamics in Ge films upon ultrashort laser pulse irradiation*. Madrid, 1998. Disertace. Universidad Autónoma de Madrid.
- [22] Thermalisation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-12-21]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermalisation>

- [23] RODRIGUEZ-MEZA, Mario & CARRILLO, J.. (2008). *Thermalization process of a photo-generated plasma in semiconductors*. Revista Mexicana de Física. 48.
- [24] POPOVICI, Nicoleta. *Oxide thin films for spintronics application growth and characterization*. Lisboa, 2009. Disertace. Universidade de Lisboa.
- [25] KNAPP, Jill. *Ionization and the Saha Equation* [přednáška] [online]. Princeton: Princeton University [cit. 2020-01-18]. Dostupné z: <https://www.astro.princeton.edu/~gk/A403/ioniz.pdf>.
- [26] POPESCU, Camelia, Gabriela DORCIOMAN a Andrei C. POPESCU. *Laser Ablation Applied for Synthesis of Thin Films: Insights into Laser Deposition Methods*. YANG, Dongfang, ed. *Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification* [online]. InTech, 2016, 2016-12-21 [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.5772/65124. ISBN 978-953-51-2811-3. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/applications-of-laser-ablation-thin-film-deposition-nanomaterial-synthesis-and-surface-modification/laser-ablation-applied-for-synthesis-of-thin-films-insights-into-laser-deposition-methods>
- [27] RAO, C N R. Transition Metal Oxides. *Annual Review of Physical Chemistry* [online]. 1989, 40(1), 291-326 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1146/annurev.pc.40.100189.001451. ISSN 0066-426X. Dostupné z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.pc.40.100189.001451>
- [28] HORYNOVÁ, Eva, Oleksandr ROMANYUK, Lukáš HORÁK, et al. *Optical characterization of low temperature amorphous MoOx, WOx, and VOx prepared by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films [online]. 2020, 693 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137690. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609019307175>
- [29] GERLING, Luis G., Somnath MAHATO, Anna MORALES-VILCHES, Gerard MASMITJA, Pablo ORTEGA, Cristobal VOZ, Ramon ALCUBILLA a Joaquim PUIGDOLLERS. *Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2016, 145, 109-115 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.08.028. ISSN 09270248. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024815004225>
- [30] ASHRIT, Pandurang. *Transition metal oxide thin film-based chromogenics and devices*. Cambridge, MA, United States: Elsevier, [2017]. ISBN 978-0-08-101899-6.
- [31] CUI, Sherry. Metal-Semiconductors Contacts. *Engineering LibreTexts* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/Supplemental\\_Modules\\_\(Materials\\_Science\)/Semiconductors/Metal-Semiconductors\\_Contacts](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Semiconductors/Metal-Semiconductors_Contacts)
- [32] HUANG, Hui a Jinsong HUANG. *Organic and Hybrid Solar Cells*. Imprint: Springer, 2014. ISBN 978-3-319-10855-1.
- [33] LIRA-CANTÚ, Monica, ed. *The future of semiconductor oxides in next-generation solar cells*. Waltham, MA: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-12-811165-9.
- [34] ARYAL, Sagar. Electron microscope - definition, principle, types, uses, images. *Microbe Notes* [online]. [cit. 2020-06-27]. Dostupné z: <https://microbenotes.com/electron-microscope-principle-types-components-applications-advantages-limitations/>
- [35] Microscopy Techniques and Culture Surfaces: Find the Perfect Match. *Ibidi* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://ibidi.com/content/216-confocal-microscopy>
- [36] Photothermal Deflection Spectroscopy. *IMO - IMOMEC* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://www.uhasselt.be/UH/IMO/Services/Electro-optical-techniques/Electro-optical-techniques-container/Photothermal-deflection-spectroscopy.html>
- [37] Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS). *Institute of Energy and Climate Research: IEK-5 Photovoltaics* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: [https://www.fz-juelich.de/iek/iek-5/EN/Forschung/Abteilung%20AS/AG%20OH/AnlExpMeth/PDS/PDS\\_node.html](https://www.fz-juelich.de/iek/iek-5/EN/Forschung/Abteilung%20AS/AG%20OH/AnlExpMeth/PDS/PDS_node.html)
- [38] Ellipsometry Tutorial. *J.A. Woollam: Ellipsometry Solutions* [online]. [cit. 2020-07-05]. Dostupné z: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial>
- [39] SCIRÈ, Daniele, Paul PROCEL, Antonino GULINO, Olindo ISABELLA, Miro ZEMAN a Isodiana CRUPI. *Sub-gap defect density characterization of molybdenum oxide: an annealing study for solar cell applications*. [cit. 2020-08-12]. ISSN 1998-0124.

## 8. Seznam obrázků

- [1] *Schematic diagram of a basic laser*. In: Introduction to Laser Technology. *CVI Melles Griot* [online]. [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: <https://www.astro.caltech.edu/~lah/ay105/pdf/Laser-Guide.pdf>
- [2] [*Schematický princip PLD*]. In: Pulsed Laser Deposition [online]. Lisboa: Técnico Lisboa [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779573814974/Pulsed%20Laser%20Deposition.pdf>
- [3] *Energy band diagram for ideal MS contacts at an instant after contact*. In: CUI, Sherry. Metal-Semiconductors Contacts. *Engineering LibreTexts* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/Supplemental\\_Modules\\_\(Materials\\_Science\)/Semiconductors/Metal-Semiconductors\\_Contacts](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Semiconductors/Metal-Semiconductors_Contacts)
- [4] Optical spectra of typical (ZnO) transparent conductor. In: GINLEY, D. S., Hideo HOSONO a David C. PAINE. *Handbook of transparent conductors*. New York: Springer, c2010. ISBN 978-1-4419-1637-2.
- [5] *Absorbance measurements for transition metal oxide films*. In: GERLING, Luis G., Somnath MAHATO, Anna MORALES-VILCHES, Gerard MASMITJA, Pablo ORTEGA, Cristobal VOZ, Ramon ALCUBILLA a Joaquim PUIGDOLLERS. *Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2016, 145, 109-115 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.08.028. ISSN 09270248. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024815004225>
- [6] *Schematic of TMO/n-type c-Si solar cells. Process flow diagram*. In: GERLING, Luis G., Somnath MAHATO, Anna MORALES-VILCHES, Gerard MASMITJA, Pablo ORTEGA, Cristobal VOZ, Ramon ALCUBILLA a Joaquim PUIGDOLLERS. *Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2016, 145, 109-115 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.08.028. ISSN 09270248. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024815004225>
- [7] *Layer sequence of a conventional and inverted organic solar cell*. In: LIRA-CANTÚ, Monica, ed. *The future of semiconductor oxides in next-generation solar cells*. Waltham, MA: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-12-811165-9.
- [8] PLD a laser v laboratoři Katedry elektrotechnologie, vlastní fotografie
- [9] Optická dráha laseru v laboratoři Katedry elektrotechnologie, vlastní fotografie
- [10] Snímky laserových stop z konfokálního mikroskopu, obrázek z vlastního měření
- [11] *Light Microscope and Electron Microscope* [online] [cit. 2020-06-27]. Dostupné z: <https://microbiologyinfo.com/wp-content/uploads/2015/04/Light-Microscope-and-Electron-Microscope.png>
- [12] *Excitation and emission light pathways in a basic confocal microscope configuration*. In: Microscopy Techniques and Culture Surfaces: Find the Perfect Match. *Ibidi* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://ibidi.com/content/216-confocal-microscopy>
- [13] *Schematic representation of a PDS setup*. In: Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS). *Institute of Energy and Climate Research: IEK-5 Photovoltaics* [online]. [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: [https://www.fz-juelich.de/iek/iek-5/EN/Forschung/Abteilung%20AS/AG%20OH/AnExpMeth/PDS/PDS\\_node.html](https://www.fz-juelich.de/iek/iek-5/EN/Forschung/Abteilung%20AS/AG%20OH/AnExpMeth/PDS/PDS_node.html)
- [14] *Ellipsometry definition*. In: Ellipsometry Tutorial. *J.A. Woollam: Ellipsometry Solutions* [online]. [cit. 2020-07-05]. Dostupné z: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial>
- [15] Výřez snímku obrazovky zpracování elipsometrických dat, obrázek z vlastního měření
- [16] *Absorption spectra of MoOx layers 20 nm thick annealed in ambient air*. In: SCIRÈ, Daniele, Paul PROCEL, Antonino GULINO, Olindo ISABELLA, Miro ZEMAN a Isodiana CRUPI. *Sub-gap defect density characterization of molybdenum oxide: an annealing study for solar cell applications*. [cit. 2020-08-12]. ISSN 1998-0124.
- [17] Snímky z elektronového mikroskopu, z měření provedeného na Katedře elektrotechnologie