



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Disertační práce

**Diagnostické metody pro určení prahu perkolace
ultratenkých vrstev wolframu**

**Diagnostic Methods for Percolation Threshold Determination of
Ultra-Thin Tungsten Layers**

Autor: **Ing. Tomáš Martínek**

Studijní program: Inženýrská informatika P3902
Studijní obor: Inženýrská informatika 3902V023

Školitel: doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.
Konzultant: Ing. Milan Navrátil, Ph.D.

Oponenti: prof. Mgr. Petr Vašina, Ph.D.
doc. Mgr. Šimon Kos, Ph.D.
Mgr. Alexej Vetuško, Ph.D.

Zlín, září 2019

© Tomáš Martínek

Klíčová slova: *perkolační práh, ultratenké vrstvy, povrchová rezistance, luminescence*

Key words: *percolation threshold, ultra-thin layers, sheet resistance, luminescence*

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

Abstrakt

Práce je zaměřena na určení perkolačního prahu ultratenkých vrstev wolframu připravených pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování. Charakterizace v nanometrové oblasti byla provedena pomocí mikroskopických technik. Dále bylo provedeno měření stejnosměrné elektrické povrchové vodivosti, dielektrické konstanty pomocí THz spektroskopie v časové doméně, optické propustnosti, optických spekter pomocí UV/VIS spektrofotometrie a luminiscenčních spekter. Z výsledků těchto měření byl určen elektrický perkolační práh na hodnotě $(1,79 \pm 0,28)$ nm.

Abstract

Main goal of this work is to determine percolation threshold of ultra-thin tungsten films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. Nanoscale characterization of these films was done by microscopic techniques. Electrical DC surface conductivity, dielectric constant using THz-TDS, optical transmittance, UV/VIS spectrophotometry and luminescence spectra were measured. Electrical percolation threshold of these films was calculated from results of these measurements at (1.79 ± 0.28) nm.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl vyjádřit své díky všem lidem, kteří se na této práci podíleli a bez kterých by nemohla vzniknout. Mé díky patří zejména mému školiteli doc. RNDr. Vojtěchu Křesálkovi, CSc. a také Ing. Milanu Navrátilovi, Ph.D., který se podílel na této práci jako konzultant. Dále bych rád poděkoval všem svým kolegům a také rodině za veškerou podporu, které se mi dostávalo. Děkuji vám!

Obsah

1. Úvod.....	5
2. Cíle disertační práce.....	6
3. Diagnostické nástroje.....	7
3.1 Mikroskopie skenující sondou.....	7
3.1.1 Mikroskopie atomárních sil.....	7
3.1.2 Skenovací mikrovlnná mikroskopie.....	11
3.2 Skenovací elektronová mikroskopie.....	13
3.3 Terahertzová spektroskopie v časové doméně	15
3.4 Luminiscenční spektroskopie	17
4. Vytváření vrstev.....	19
4.1 RF magnetronové naprašování	20
4.1.1 Thorntonův model	21
4.2 Mechanismy růstu tenkých vrstev	22
5. Perkolační teorie	25
6. Experimentální část.....	29
6.1 Příprava vzorků.....	29
6.2 Topografie.....	29
6.3 Terahertzová spektroskopie v časové doméně	33
6.4 Energiově disperzní spektroskopie.....	37
6.5 Elektrické vlastnosti.....	38
6.6 Optické vlastnosti	43
6.6.1 Optická propustnost.....	43
6.6.2 Spektrofotometrie	44
6.6.3 Luminiscenční spektroskopie	44
6.7 Práh perkolace.....	46
7. Diskuze.....	54
8. Přínos práce pro vědu a praxi	55
9. Závěr	57
10. Seznam použité literatury	58
11. Seznam obrázků a tabulek	64
12. Seznam použitých symbolů a zkratk.....	67

1. ÚVOD

Nanotechnologie jsou jedním z nejperspektivnějších vědních oborů s možným dopadem na všechny části lidského bytí a vědění. Jednou z jejich částí jsou tenké vrstvy. Tyto vrstvy jsou zajímavou oblastí fyziky, protože jejich vlastnosti jsou na pomezí mikrometrických struktur, kde se uplatňuje klasická fyzika, a nanometrických struktur, kde se uplatňuje fyzika kvantová. Jejich vlastnosti se tak mohou dramaticky měnit podle jejich tloušťky, materiálu či substrátu, na kterém jsou nanoseny, proto jsou ultratenké vrstvy zajímavé z aplikačního hlediska.

Z matematického pohledu můžeme tenké vrstvy definovat jako homogenní pevný materiál obsažený mezi dvěma paralelními rovinami sahajícími do nekonečna ve dvou rozměrech (x,y) a omezený podél třetího rozměru (z), který je kolmý k rovině $x-y$. Kde rozměr ve směru z je tloušťka vrstvy. Tenké vrstvy můžeme dále rozdělit do tří oblastí v závislosti na jejich tloušťce a to na ultratenké (obvykle do 100 Å), tenké (obvykle 100 až 1000 Å) a relativně silné (obvykle větší než 1000 Å). [1]

Tenké vrstvy mají veliký potenciál pro uplatnění v průmyslu, například jako difúzní bariéry ve výrobě elektrických komponent [2]. Tyto vrstvy jsou často používány i v polovodičích [3]. Dalšími příklady může být použití ve fotonice [4], optoelektronice [5], spintronice [6] nebo jako povrchová úprava pro zlepšení mechanických vlastností a teplotní stability materiálů [7].

Měřicí a diagnostické metody pro charakterizaci ultratenkých vrstev jsou výrazně omezené kvůli velikosti struktur, která se může blížit i atomárnímu rozlišení. Proto se pro jejich charakterizaci dá použít pouze omezené množství metod – RTG difrakce [8], spektroskopie [9] a mikroskopie – elektronová mikroskopie a mikroskopie se skenující sondou.

Depozice ultratenkých vrstev se dá provést mnoha způsoby a to ať už pomocí fyzikálních nebo chemických metod [10][11][12][13]. V případě této práce byla depozice provedena pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování. Takto byly nanoseny vrstvy wolframu na substráty čištěného křemíku, čištěného křemíku s 200 nm termickou vrstvou oxidu křemičitého a na slídu. Ultratenké vrstvy wolframu jsou používány například v RTG optice pro vícevrstvá materiálová zrcadla [14][15][16][17][18][19][20].

Současným trendem v oblasti ultratenkých vrstev jsou vrstvy monoatomární. Jedná se o vrstvy s dvourozměrným uspořádáním atomů. Mezi jedny ze současně nejvíce zkoumaných patří například grafen [21] či silicen [22]. Jedná se o materiály s unikátními elektrickými a mechanickými vlastnostmi.

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Určení perkolačního prahu je jedním ze základních parametrů při vytváření ultratenkých vrstev a nutný předpoklad pro následné aplikace těchto vrstev ať už v oblasti senzorové elektroniky nebo v oblasti bezpečnosti – například vytváření nanoznaček, které by mohly sloužit pro skryté identifikační značení předmětů, což by představovalo nové využití této technologie.

Na základě spolupráce mezi pracovníky Ústavu přístrojové techniky AV a pracovníky Ústavu elektroniky a měření Fakulty aplikované informatiky při Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně postupně vzniknul požadavek na diagnostiku těchto ultratenkých vrstev.

Wolfram byl zvolen z důvodu jeho využití jako jedné ze složek vícevrstvých materiálových zrcadel pro RTG optiku, která má na Ústavu přístrojové techniky dlouholetou tradici.

Z provedených prací, vlastních zkušeností, kontaktů a konzultací s pracovníky z Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, Ústavu přístrojové techniky AV ČR a Fyzikálního ústavu AV ČR bylo zvoleno zaměření disertační práce na **vývoj diagnostických metod pro určení prahu perkolace ultratenkých vrstev wolframu** připravených pomocí fyzikálních depozičních technik, konkrétně pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování.

Cílem této práce tedy je **určení perkolačního prahu** u ultratenkých vrstev wolframu.

3. DIAGNOSTICKÉ NÁSTROJE

Použitelné metody pro měření a diagnostiku těchto vrstev jsou značně omezené kvůli velikosti těchto struktur, která se může blížit až atomárnímu rozlišení. Níže uvedené metody byly využity během vlastní realizace této práce, jelikož byly k dispozici buď v laboratořích FAI UTB nebo na spřátelených pracovištích, se kterými probíhá spolupráce.

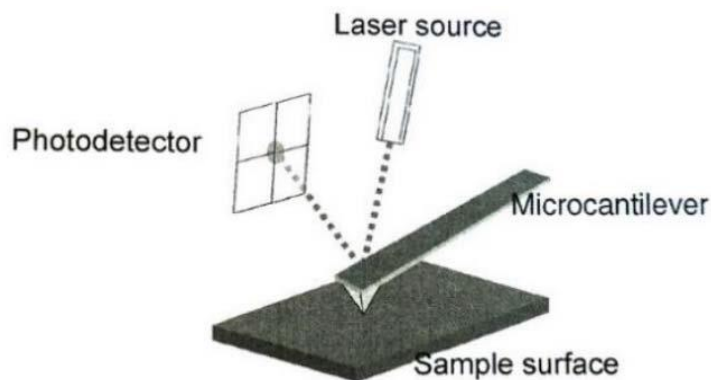
3.1 MIKROSKOPIE SKENUJÍCÍ SONDOU

Jednou z hlavních použitých metod byla mikroskopie skenující sondou (SPM), což je soubor mikroskopických technik, které využívají pohyb měřicí sondy v oblasti blízkého pole vzorku (vzdálenost do 100 nm). Takto malá vzdálenost dovoluje dosáhnout lepší rozlišení, než by u světla odpovídalo difrakční mezi, ovšem za cenu získání pouze lokální informace o vzorku. Pro charakterizaci celého povrchu vzorku je nutné provádět skenování (postupná měření ve více bodech povrchu). [23]

Velká blízkost sondy a vzorku umožňuje snížení energie určené k měření a tím i snížení energetického zatížení vzorku (zvláště v porovnání s elektronovou mikroskopií). Naopak tato blízkost klade velké nároky na mechanickou stabilitu a řízení pohybu, protože může dojít k mechanickému poškození vzorku (což lze i využít k vytváření nanostruktur). [23]

3.1.1 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je jednou z nejrozšířenějších metod SPM schopná měření s velkým rozlišením poskytující trojrozměrnou informaci o měřeném vzorku. AFM měření je založeno na ohybu nosníku skenovací sondy díky silám působícím mezi atomy skenovacího hrotu sondy a atomy měřeného vzorku. Tyto síly mají přitažlivý nebo odpuzivý charakter v závislosti na vzájemné vzdálenosti mezi skenovacím hrotem a měřeným vzorkem. Ohyb nosníku je vyhodnocován pomocí laserového svazku odrážejícího se od horní části nosníku do čtyřsegmentové fotodiody. Pomocí změny napětí v jednotlivých segmentech fotodiody se určuje poloha nosníku a tím i skenovacího hrotu.

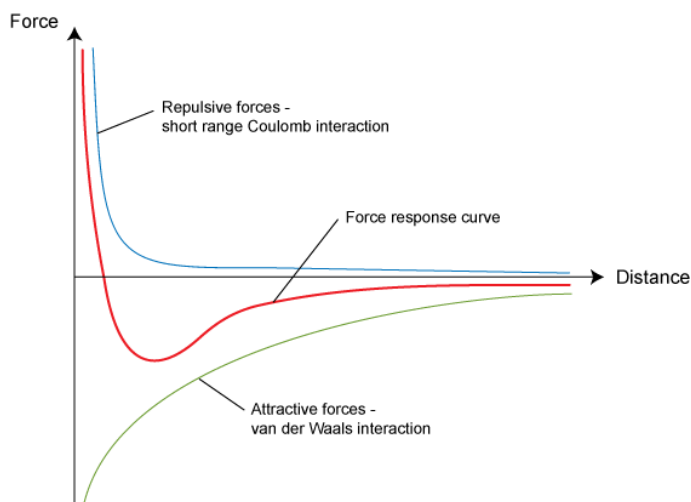


Obrázek 1.: Princip určení polohy skenovacího hrotu u AFM [24]

Síly, které nosník ohýbají, mohou mít různý původ. Nejčastěji se jedná o van der Waalovu sílu, která působí při větších vzdálenostech od vzorku, a repulzivní sílu plynoucí z Pauliho principu, která působí pouze v dotyku. Dále mohou působit síly adhezní, vazebné, třecí, deformační, kapilární, případně i elektrostatické a magnetické. Při všech měřeních působí jedna síla signálově a zbytek pak šumově. [23]

AFM může pracovat v několika režimech:

- kontaktní režim
- bezkontaktní režim
- pokleповý režim



Obrázek 2.: Silové působení v závislosti na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem [25]

Kontaktní režim

Je-li vzdálenost mezi hrotem a vzorkem tak malá, že působí odpudivé síly, dostáváme kontaktní režim měření. Síla (řádově 10^{-7} N) se snaží ohnout nosník směrem od povrchu a pokud je tuhost nosníku menší než odpovídající tuhost,

kteřou drží atomy vzorku pohromadě, tak se nosník vychýlí. V opačném případě dojde k poškozování vzorku. [23]

Měření můžeme provádět s konstantní výškou, kdy se měří vychýlení nosníku. Správně jsou zobrazovány struktury s frekvencí (časovou, která závisí na prostorové rychlosti skenování) menší, než je rezonanční frekvence nosníku. Dále můžeme provádět měření s konstantní silou, kdy se udržuje ohnutí nosníku pohybem sondy v ose z. Toto měření je pomalejší z důvodu odezvy zpětné vazby obstarávající pohyb sondy v ose z. [23]

Při přibližování hrotu k povrchu na něj nejprve nepůsobí nic, pak přitažlivé síly, které nosník mírně ohýbají. V určitém bodě, kde gradient sil překročí hodnotu tuhosti nosníku, dojde k nestabilitě a velmi rychlému přiskočení nosníku k povrchu, až do oblasti odpuzivých sil. Další přibližování vede k nárůstu odpuzivé síly. [23]

Bezkontaktní režim

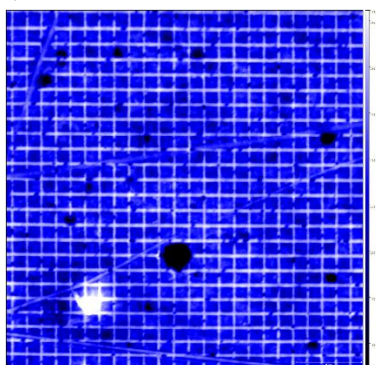
Využívá van der Waalových sil delšího dosahu, a proto se může hrot pohybovat ve vzdálenosti 1 – 10 nm od povrchu. V této vzdálenosti jsou síly slabé (řádově 10^{-12} N), což vyžaduje použití nosníku s menší tuhostí ale zároveň dost tuhého, aby nedošlo k zachycení na povrchu. [23]

Pokleповý režim

Jedná se o kombinaci kontaktního a bezkontaktního režimu, kdy je nosník rozkmitán v okolí své první rezonanční frekvence (typicky 70 – 400 kHz) s amplitudou zvolenou tak, aby byl po krátký čas v dotyku se vzorkem. Bude-li systém nastaven tak, aby laterální posun nastával pouze tehdy, kdy je nosník dál od vzorku získáme výhodu obou metod (nepoškozování vzorku, vyšší rozlišení). [23]

Kalibrace

Kalibrace je nutná pro správné měření. Skener se kalibruje na kalibračních standardech. Nejčastěji se jedná o křemíkovou mřížku s přesně definovanou velikostí a hloubkou vyleptaných čtverců.



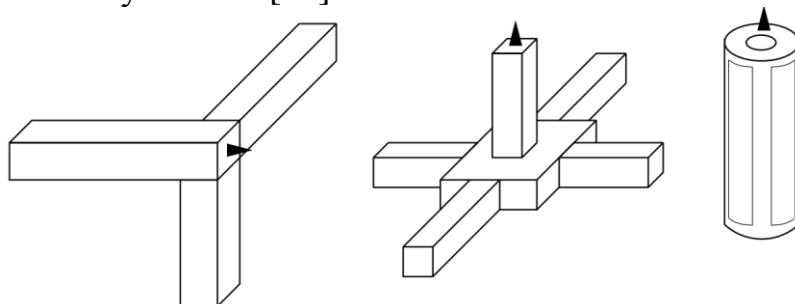
Obrázek 3.: Kalibrační standard 607-AFM od Ted Pella, Inc.

Skener a piezoprvky

Skener je pohybový prvek sloužící k realizaci jemného pohybu během vlastního měření. Jeho konstrukce je téměř výhradně piezokeramická, protože musí splňovat náročné mechanické požadavky. Skener vykonává dvě funkce a to skenování – přesouvání sondy nad vzorkem podle definovaného rastru, a pohyb v kolmém směru ke vzorku ve spolupráci se zpětnovazebním obvodem k udržení požadované vzdálenosti nebo konstantního signálu. [23]

Základním piezokrystalickým materiálem je keramická směs $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ nebo BaTiO_3 vyráběná zpravidla technologií spékání prášků v požadovaném tvaru. Dipóly krystalků jsou v materiálu orientovány náhodně, proto se po spečení materiál zahřeje a vystaví stejnosměrnému elektrickému poli, které krystalky orientuje podle jeho směru. Pro přeorientování krystalků je vzorek prudce zchlazen k zachování orientace těchto dipólů. Piezokeramika umožňuje roztažení od 0,1 nm až do stovek mikrometrů při napětí od 1 mV do 1000 V. Základní charakteristikou piezoelektrik je piezoelektrická konstanta, která udává závislost změny rozměru na přiloženém napětí. [23]

Piezoprvek slouží k realizaci pohybu pouze v jednom směru. Pro realizaci skeneru je tedy nutné piezoprvky sestavit do celků. V současnosti se používají trojnožky, duté trubičky a kříže. [23]



Obrázek 4.: Konstrukční typy skenerů: trojnožka, kříž a trubička [23]

Z vlastností piezokeramiky plynou různé chyby polohování skeneru [23]:

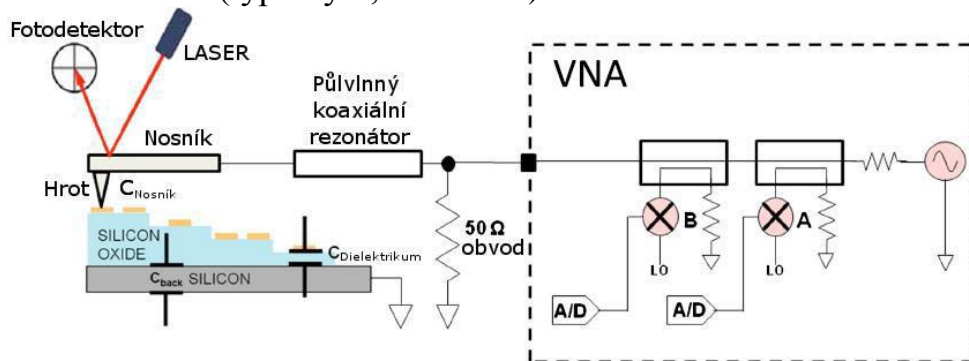
- Nelinearita
- Hystereze
- Creep (tečení)
- Křížový efekt
- Stárnutí
- Drift (ujíždění)

Ke korekci těchto chyb se používají softwarové nebo hardwarové řešení. Z těchto softwarových se jedná o přeměření testovacího vzorku, na jehož základě se určí korekční matice, která se použije k opravě naměřených dat, nebo matematické modelování chování skeneru. Hardwarové korekce jsou založeny na snímání skutečné polohy skeneru pomocí kapacitních, optických nebo piezorezistivních senzorů a úpravě polohy pomocí zpětnovazebních smyček. [23]

3.1.2 Skenovací mikrovlnná mikroskopie

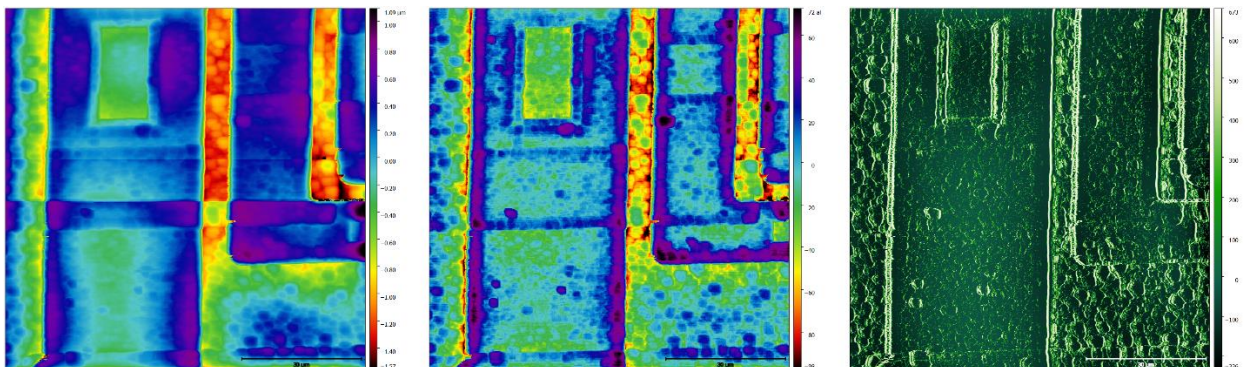
Skenovací mikrovlnná mikroskopie (SMM), kterou je vybavený SPM systém v laboratořích FAI UTB, využívá výkonový obvodový analyzátor (PNA), což je přístroj pro velice přesná a kalibrovaná měření komplexních elektromagnetických signálů. Generovaný signál z obvodového analyzátoru, jehož parametry jsou přesně kvantifikované, je odeslán na vodivou skenovací sondu, která je v kontaktu s měřeným vzorkem (zátěž). Sonda zároveň slouží jako přijímač odraženého signálu z kontaktního bodu mezi skenovacím hrotem a měřeným vzorkem. [26]

Obvodový analyzátor vyhodnocuje S_{11} parametr, což je koeficient odrazu – jinými slovy poměr mezi velikostí odraženého a dopadajícího signálu. Největší citlivost je dosažena, když je impedance zátěže Z_L srovnatelná s charakteristickou impedancí přenosového vedení Z_0 (50Ω). Impedančního přizpůsobení je dosaženo sériovým připojením půlvlnného koaxiálního rezonátoru ke skenovací sondě a paralelním připojením 50Ω externí impedance. SMM pracuje v mikrovlnné oblasti (typicky 1,5 - 6 GHz).



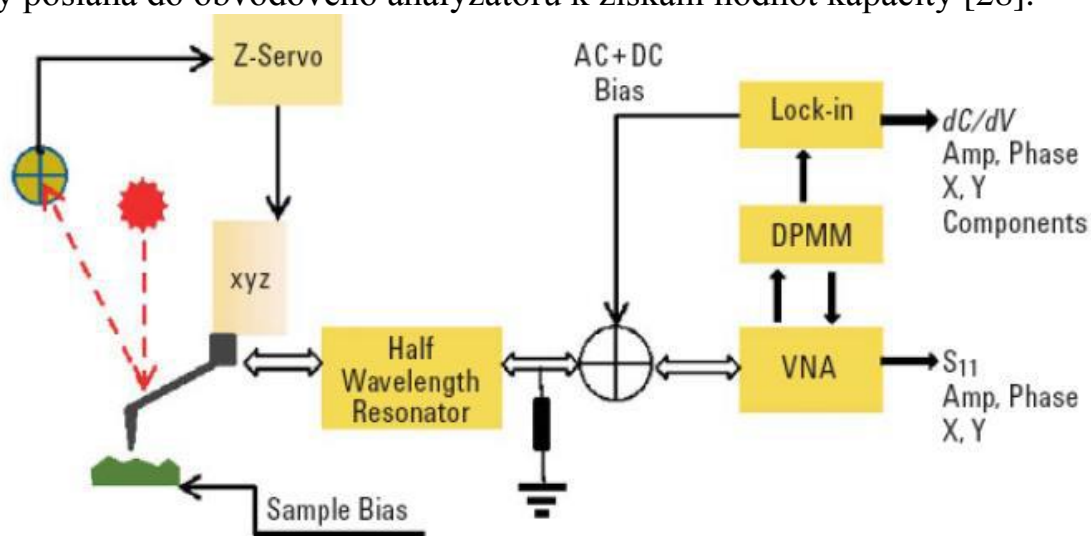
Obrázek 5.: Schéma SMM [26]

Uvedený princip umožňuje měření kapacity, která je po kalibraci určována ze změny impedance (převážně kapacitní reaktance). Tímto je možné měřit změny kapacity s rozlišením v řádu desetin aF a to až do hodnot okolo 0,1 fF [27].



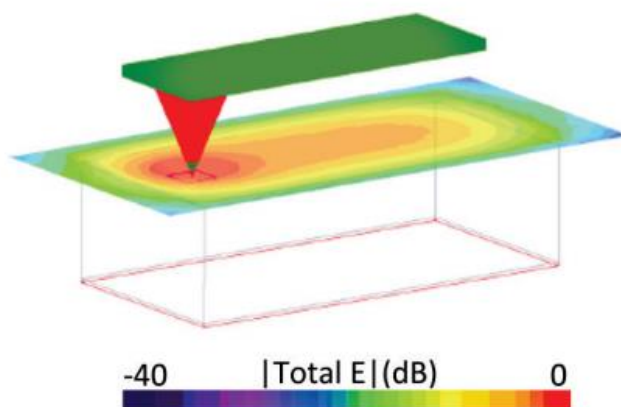
Obrázek 6.: Zleva topografie, nekalibrovaná kapacita a nekalibrovaná koncentrace dopantů na CMOS čipu

S využitím DPMM (Dopant Profile Measurement Module) je tento systém schopen současně měřit AFM, kapacitu a také koncentraci dopantů. Generovaný signál je rozdělen na dvě části, kdy první část je zesílena a použita jako lokální oscilační signál (LO) pro DPMM. Druhá část je po zesílení společně s radiofrekvenčním signálem z MAC kontroléru poslána do sondy [28]. Změny kapacity mezi vzorkem a sondou vyvolané RF signálem vedou ke změnám při odrazu GHz signálu. Signál odražený od vzorku přijatý sondou je rozdělen opět na dvě části, kdy první část je poslána na DPMM, kde je smíšena se signálem LO a demodulována. Tento signál je následně využit lock-in zesilovačem k získání amplitudového a fázového dC/dV signálu. Druhá část odraženého signálu je ze sondy poslána do obvodového analyzátoru k získání hodnot kapacity [28].



Obrázek 7.: Měření kapacity a koncentrace dopantů [28]

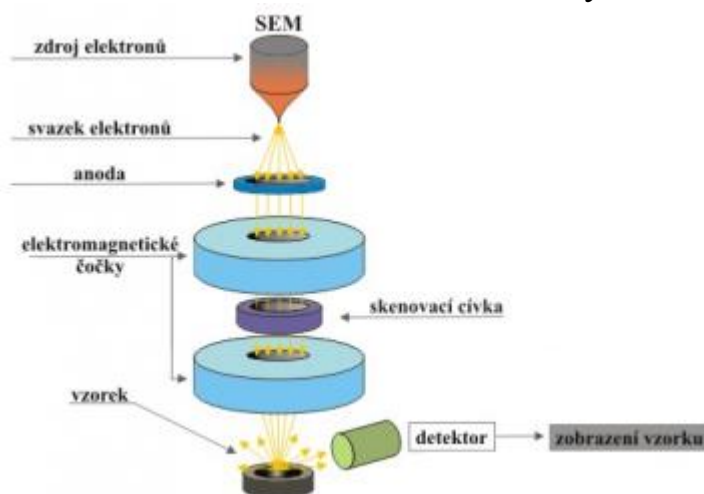
Rozlišení SMM je nižší než u AFM z důvodu použití celokovové nebo pokovené sondy standardně s poloměrem hrotu 20 nm a z důvodu distribuce elektrického pole, které pokrývá větší oblast.



Obrázek 8.: Rozložení elektrického pole v okolí SMM sondy při kontaktu se vzorkem [29]

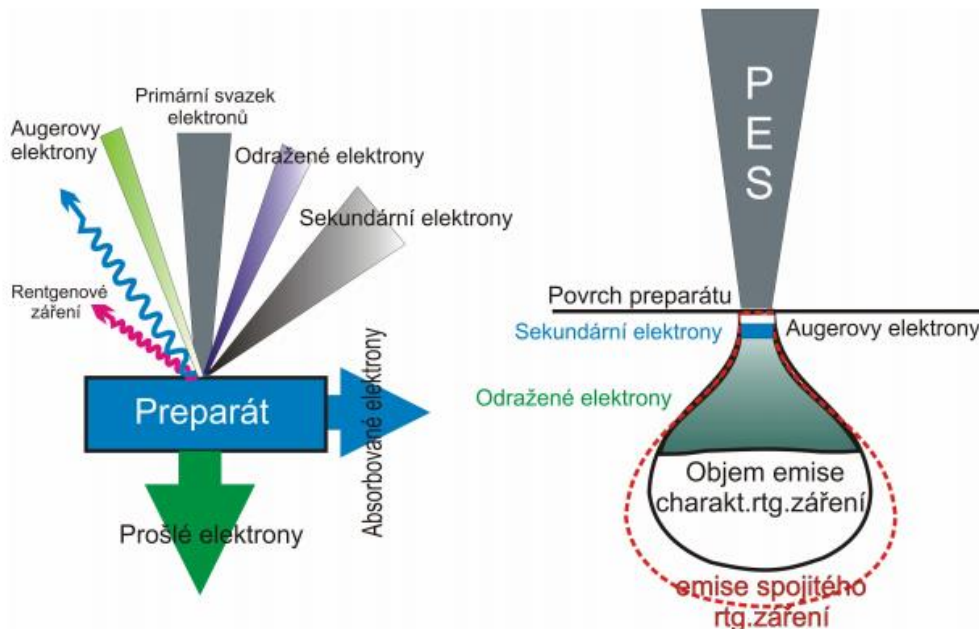
3.2 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Dalším vhodným nástrojem pro práci s tenkými vrstvami je skenovací elektronová mikroskopie (SEM), která používá soustavu elektromagnetických prvků, jenž slouží k usměrňování toku elektronů emitovaných ze zdroje.



Obrázek 9.: Schématické znázornění SEM [30]

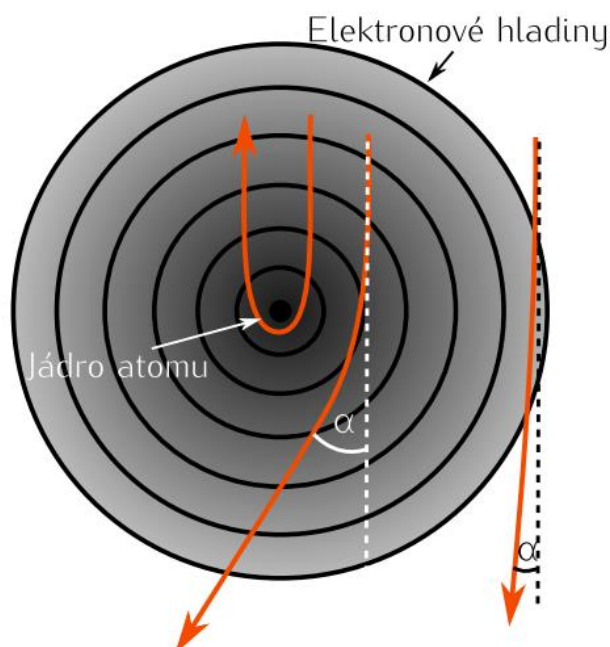
Primární elektrony, které jsou urychlené pomocí elektrického pole, mohou reagovat s měřeným vzorkem několika způsoby. Jejich energie, daná urychlovacím napětím, ovlivňuje tvar oblasti pod povrchem, ve které se uvolňují jednotlivé signály – excitační objem [23].



Obrázek 10.: Signály uvolněné z preparátu po dopadu primárních elektronů (vlevo) a excitační objem [23]

Termoemise je nejčastěji využívaný princip, kdy je zdroj elektronů (například wolframové vlákno) zahříván, čímž se zvyšuje jeho vnitřní energie. Po dosažení mezní teploty dochází k uvolňování elektronů. [23]

Po dopadu urychlených primárních elektronů na preparát dochází k tomu, že se začnou pohybovat náhodným způsobem. Na své dráze mohou generovat další signály (sekundární elektrony, Augerovy elektrony, rentgenové záření). Jestliže elektron proniká elektronovým obalem a blíží se jádru, je jádrem silně přitahován a může se rozptýlit pod většími úhly. Tímto pružným rozptylem vznikají také zpětně odražené elektrony. [23]



Obrázek 11.: Pružně rozptýlené elektrony [23]

Nepružné procesy můžeme rozdělit na:

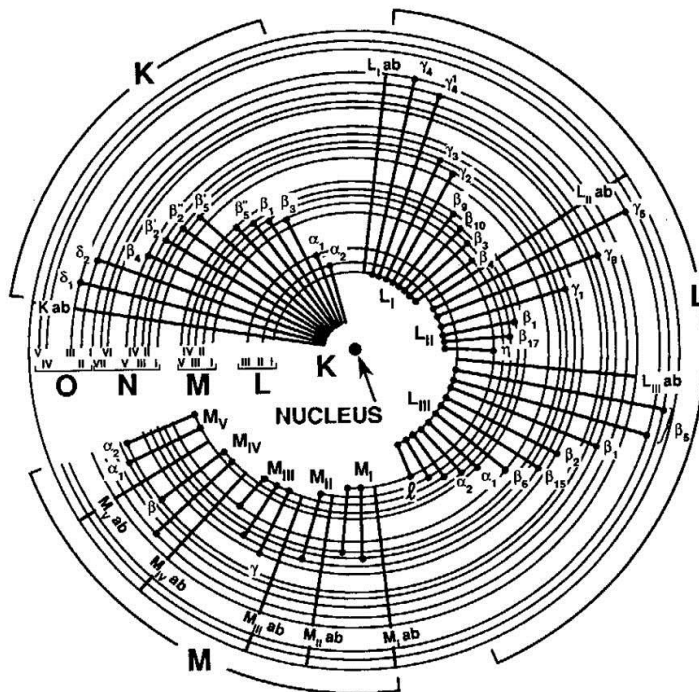
- procesy generující RTG záření
- procesy generující sekundární elektrony
- procesy vyplývající z kolektivních interakcí s mnoha atomy.

K zobrazení topografie se v režimu SEM využívají sekundární nebo zpětně odražené elektrony. Sekundární elektrony mají energii přibližně 50 eV a vystupují z hloubky řádově desítek nm. Odražené elektrony vystupují z větší hloubky a reagují citlivě na změnu složení (průměrné lokální protonové číslo). [23]

Spojité RTG záření (označované také jako brzdné záření) vzniká zpomalením urychleného primárního elektronu ve zkoumaném vzorku. Elektron nepružně interaguje s jádry atomů. Energetické ztráty jsou spojité a závislé na příslušném urychlovacím napětí a na úhlu dopadu mezi primárním svazkem a vzorkem. Spojitá složka RTG záření zhoršuje výsledky analýzy charakteristického RTG záření. [23]

Charakteristické RTG záření vzniká, když primární urychlený elektron vyrazí některý elektron z atomu vzorku na některé vnitřní hladině. K vyrazení dojde pouze za předpokladu, že je předaná energie větší, než je energie kritická pro danou vrstvu. Po vyrazení elektronu vznikne prázdné místo, které je obsazeno

elektronem z některé vyšší energetické hladiny. Rozdíl energií dvou hladin, mezi kterými se přeskok odehrál, je vyzářen ve formě kvanta RTG záření nebo je energie předána Augerovu elektronu. Každý prvek má své jedinečné rozložení energetických hladin a také jedinečné hodnoty energií při všech možných povolených přechodech mezi hladinami. [23]

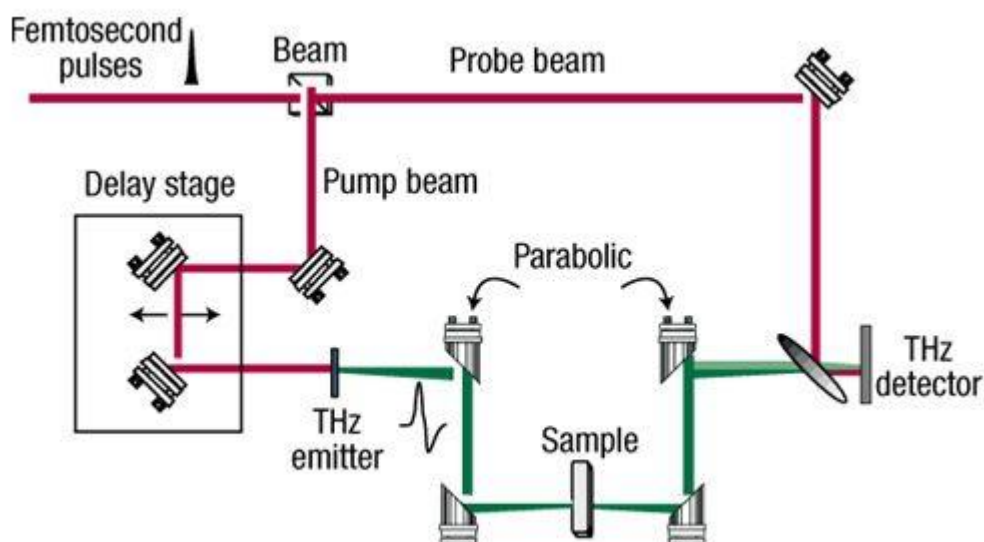


Obrázek 12.: Přechody mezi hladinami vedoucí k emisi charakteristického RTG záření [31]

K získání RTG spektra se využívá energeticky nebo vlnově disperzní spektroskopie (EDS nebo WDS).

3.3 TERAHERTZOVÁ SPEKTROSKOPIE V ČASOVÉ DOMÉNĚ

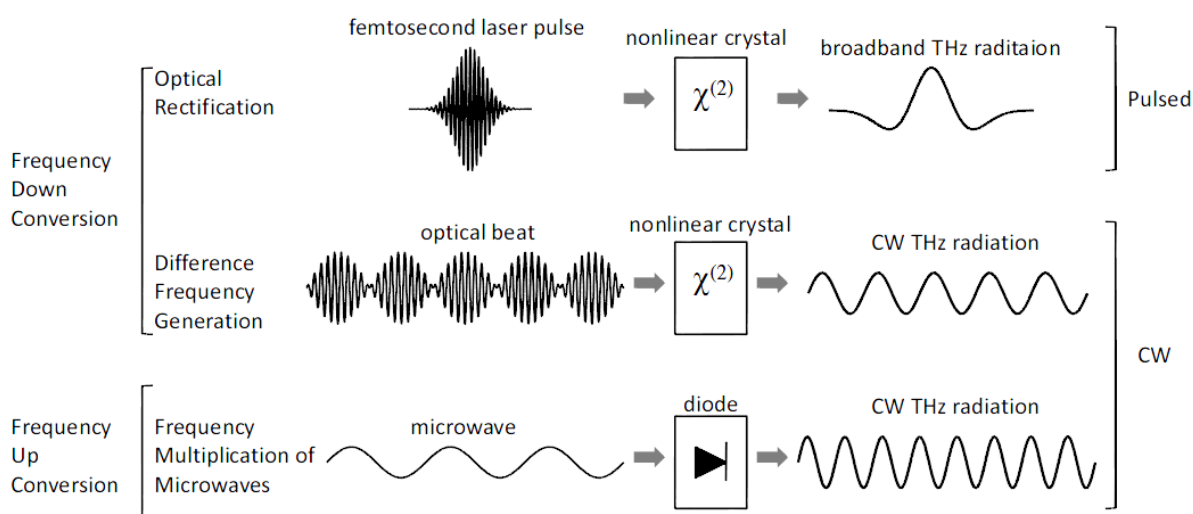
Dalším dostupným vybavením v laboratořích FAI UTB je terahertzová spektroskopie v časové doméně (THz-TDS), což je moderní spektroskopická metoda, která využívá záření v oblasti 100 GHz až 10 THz [32][33][34][35]. Toto záření prochází celou řadou materiálů, které jsou opticky neprůsvitné, což umožňuje nedestruktivní a neinvazivní analýzu materiálových parametrů. THz-TDS je založena na časově závislé metodě pumpa-sonda, která slouží k měření intenzity a tvaru THz vln prozářených nebo odražených od vzorku. Dva signály v časové doméně jsou změřeny a srovnány – referenční (obvykle vzduch) a signál ze vzorku. Odpovídající frekvenční spektra jsou z těchto signálů získána pomocí Fourierovy transformace, tudíž získáme informaci o amplitudě a fázi, což umožňuje přímé měření reálné i imaginární části dielektrické konstanty [36].



Obrázek 13.: Schéma THz-TDS [37]

Jako zdroj THz záření může sloužit například nelineární médium, na kterém dochází k nelineární frekvenční konverzi dopadajícího elektromagnetického záření. Puls femtosekundového laseru dopadající na nelineární krystal generuje širokopásmový THz puls. [38]

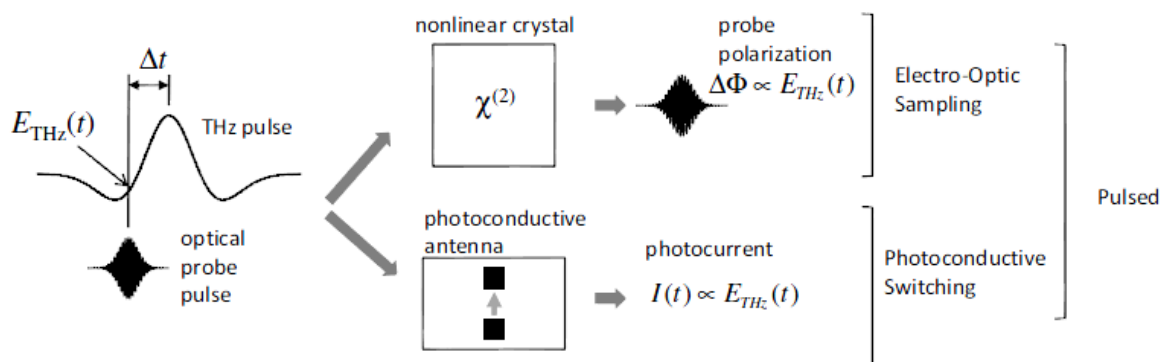
Další možností může být použití diod se silně nelineární charakteristikou, které mění mikrovlny na THz záření. [39]



Obrázek 14.: Zdroje THz záření využívající nelineární média [38]

Detektory THz záření můžeme rozdělit na koherentní – měří amplitudu i fázi, a nekoherentní – měří pouze intenzitu záření. Metody koherentní detekce využívající například nelineární média nebo fotoelektricky vodivé antény. U těchto metod jsou THz pulzy měřeny v časové doméně. THz záření vytváří na nelineárním krystalu dvojlom, který je přímo úměrný amplitudě tohoto dopadajícího záření. Časový průběh tohoto signálu je určen měřením slabého optického pulzu ovlivněného vytvářeným dvojlomem. Při použití fotoelektricky

vodivé antény vytváří přichozí THz záření napětí v prostoru mezi elektrodami, pokud se zde nacházejí fotoelektricky nabitě částice – optické pulzy. Vzniklé napětí je úměrné amplitudě dopadajícího THz signálu. Jeho průběh je zaznamenán pomocí změny časového zpoždění mezi THz pulzem a optickými pulzy. [38][39]



Obrázek 15.: Metody koherentní detekce THz záření [38]

3.4 LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

Luminiscence pevných látek je přebytek elektromagnetického záření, které látka vysílá nad zářením rovnovážným popsaným Planckovým vyzařovacím zákonem. To znamená, že látce je zapotřebí dodat nadbytečnou energii oproti té, kterou si těleso recipročně vyměňuje se svým okolím pomocí rovnovážného elektromagnetického záření. Tato nadbytečná energie se v látce promění na světelné luminiscenční záření. Nazývá se excitační (budící) energií a podle způsobu dodání se luminiscenční děje klasifikují na: [40]

- Fotoluminiscence – je buzena světlem (obvykle $\lambda_{ex} \leq \lambda_{em}$)
- Elektroluminiscence – v důsledku přiložení elektrického pole a průchodu elektrického proudu látkou
- Chemiluminiscence, bioluminiscence – dodávaná energie má původ v chemických a biologických procesech
- Katodoluminiscence – vzniká při dopadu vysokoenergetického elektronového svazku na stínítko
- Mechanoluminiscence – při deformaci pevné látky
- etc.

Dále musí ještě platit, že záření vysílané látkou má dobu dohasínání delší, než je perioda světelných oscilací ($10^{-14} - 10^{-15}$ s), což odlišuje luminiscenci od jiných typů sekundárního záření, které vznikají jako akty velmi rychlé interakce fotonu s hmotou a u rozptylů nedochází k výměně energie mezi dopadajícím fotonem a elektronovým systémem pevné látky. U luminiscence jsou elektrony excitovány do vyšších energetických stavů, dochází tedy k reálné absorpci elektronové excitační energie v látce a její postupné transformaci, což vede k tomu, že posloupnost všech dějů trvá relativně dlouho. Proto po přerušení dodávky excitační energie dohasíná luminiscence ještě po jistou dobu. [40]

Luminiscenci vykazuje většina organických látek a množství látek anorganických. [40]

V organických látkách je nositelem charakteristického luminiscenčního záření molekula. Molekuly jsou ze základního stavu S_0 vzbuzeny do vyšších elektronových stavů (S_1, S_2, S_3, \dots). Vyšší vzbuzené singlety S_2, S_3, \dots velmi rychle relaxují do stavu S_1 , přechod $S_1 \rightarrow S_0$ vede k vyzáření luminiscenčního fotonu. Tento zářivý přechod je spinově dovolený a tedy rychlý (řádově 10^{-9} s) a nazývá se fluorescence. Existují také vzbuzené tripletní stavy T_1, T_2, T_3, \dots . Přechod $T_1 \rightarrow S_0$ je také doprovázen vyzářením fotonu, je však spinově zakázaný a tedy je pomalý (10^{-3} s). Nazývá se fosforescence. [40]

U anorganických látek v pevném stavu jsou fyzikální vlastnosti podmíněny existencí minimálního souboru alespoň několika desítek atomů (klastr). Skutečných vlastností objemového materiálu, a tedy i charakteristického luminiscenčního projevu, však dosahují útvary o laterálním rozměru asi 1 μm . [40]

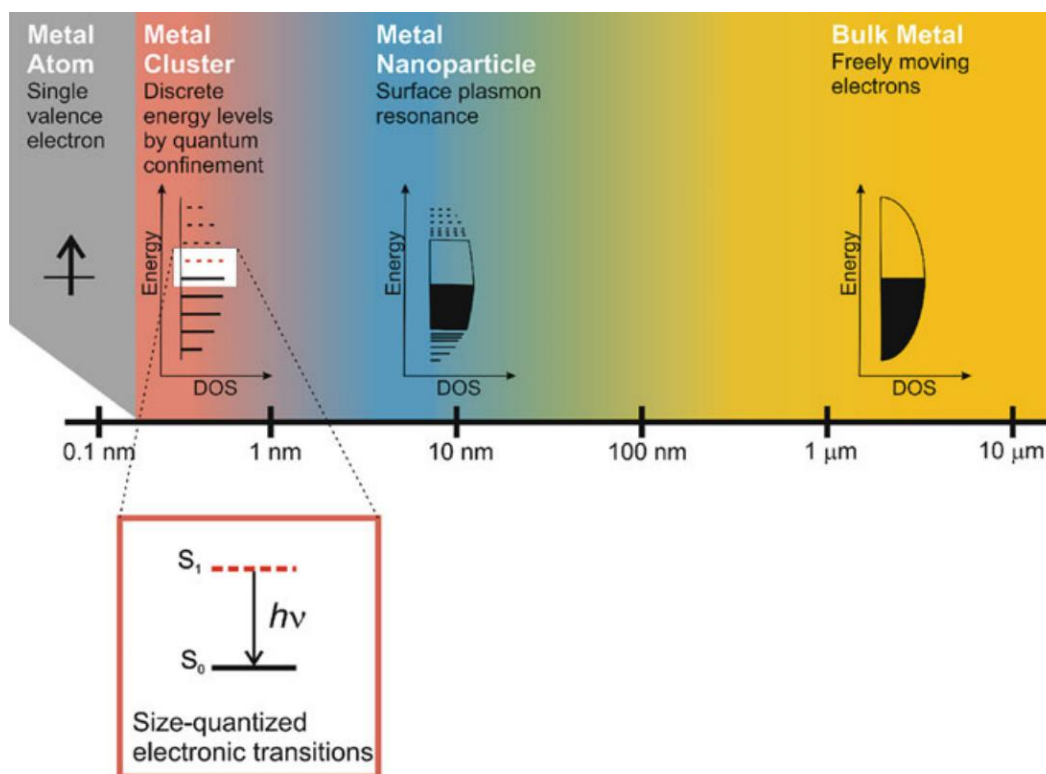
Luminiscenci pevných látek můžeme rozdělit na:

- Intrinsickou (vlastní)
- Extrinsickou (příměsovou)

Intrinsická luminiscence vzniká v ideálně čisté a neporušené krystalové mřížce, extrinsická v poruchách či příměsích mřížky. U extrinsické luminiscence má hostitelská látka (krystalická nebo amorfní matrice) více funkcí. Představuje nosné prostředí náhodně rozptýlených luminiscenčních center, slouží k zachycení excitační energie, kterou předává těmto centrům, a vlivem interakce elektronového obalu příměsového centra s matricí a jejími kmity dochází k podstatným změnám ve struktuře elektronových hladin centra a tudíž k modifikacím jeho optického spektra. [40]

Luminiscence nízkodimenzionálních struktur patří k jednomu z nejvíce zkoumaných fenoménů. U těchto struktur je často pozorována luminiscence i za vyšších teplot, často až do teploty pokojové. [41]

Chování kovů se mění s jejich velikostí, kdy lze zaznamenat několik významných přechodů. Kovy s makroskopickými rozměry jsou často lesklé a mají dobrou elektrickou vodivost. Toto chování lze vysvětlit tím, že atomy v kovu sdílejí valenční elektrony s homogenní distribucí oblasti, ve které se mohou volně pohybovat. V kovu jsou energetické hladiny elektronů stlačeny do takové míry, že se jeví jako kontinuum. Vzhledem k tomu, že kovy nemají zakázaný pás mezi valenčním a vodivostním pásem, elektrony nepřekonávají bariéru, aby se mohly pohybovat ve vodivostním pásmu. V kovu je rozptýl elektronů určen střední volnou dráhou elektronu, která je u wolframu 19,1 nm [42]. [43]



Obrázek 16.: Vliv velikosti kovu na jeho vlastnosti [43]

Pokud je velikost kovu srovnatelná střední volnou dráhou elektronu (nebo menší), potom je pohyb elektronu omezen velikostí této nanočástice. Interakce se budou odehrávat většinou na povrchu. To vede ke zvýšení povrchové plazmonové rezonance, při které jsou optické vlastnosti určeny kolektivní oscilací vodivých elektronů vyplývající z interakce se světlem. Plazmonické kovové nanočástice a nanostruktury jsou známé schopností silné absorpce světla, ale obvykle jsou luminiscenční jen velmi slabě za nízkých teplot (kapalného hélia) nebo vůbec. [44][45]

Další snižování velikosti částic k 1 nm nebo méně vede k rozbití pásové struktury na diskrétní energetické hladiny, protože množství atomů v této struktuře je omezené. Klastř v tomto měřítku není vodičem, protože energetické hladiny jsou příliš vzdálené. Proto je zabráněno kolektivní oscilaci elektronů a klastř není plazmonický. Interakce se světlem je stále možná díky přechodům elektronů mezi energetickými hladinami. Kovové klastř mají molekulární chování a proto luminiscují. [43]

4. VYTVÁŘENÍ VRSTEV

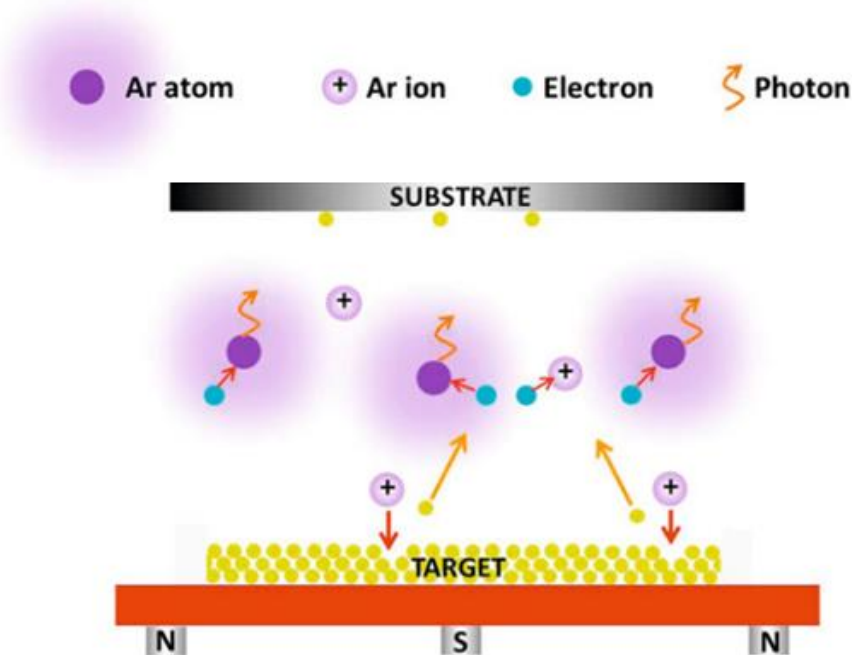
Existuje celá řada různých depozičních technologií pro vytváření tenkých vrstev. Základní dělení těchto technologií je na metody fyzikální, chemické a fyzikálně-chemické. V této kapitole je popsána fyzikální depoziční metoda

naprašování, která byla využita při realizaci této práce. Dále je zde popsán Thorntonův růstový model, který se nejčastěji vztahuje na naprašování.

4.1 RF MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ

Naprašování je jednou z metod fyzikální depozice z plynné fáze (PVD - Physical Vapor Deposition) sloužící k nanášení tenkých vrstev. Je založena na odprašování zdrojového materiálu (terč) pomocí iontového bombardu. Pracovní komora se po odčerpání na vysoké vakuum naplní pracovním inertním plynem (typicky argon, případně i reaktivním plynem – pak se jedná o reaktivní naprašování). Na tento terč je přiveden záporný potenciál (řádově kV). Před terčem se zapálí doutnavý výboj, přičemž kladné ionty bombardují terč a elektrony dopadají na uzemněnou kostru pracovní komory. Ionty důsledkem velké pohybové energie vyraží jednotlivé atomy z terčíku, které se usazují na vnitřních površích. Pro zajištění lepší homogenity vrstvy substráty rotují pod terčíkem. [46]

Magnetronové naprašování je rozdílné v tom, že se používá také silné magnetické pole poblíž terče vytvořené elektromagnetem nebo permanentním magnetem. Elektrony se v důsledku působení Lorentzovy síly pohybují po šroubovici podél siločar, čímž se výrazně prodlužuje jejich dráha v blízkosti terčíku a tím i doba setrvání v oblasti výboje [46]. Tyto elektrony mohou způsobovat další ionizaci atomů pracovního plynu a tím vytváří stabilnější plazmat s větší koncentrací iontů, což vede k větší účinnosti celého naprašovacího procesu a umožňuje využívat nižších tlaků a napětí (stovky V). U magnetronového naprašování lze použít vyvážený magnetron, kdy je síla vnějších i vnitřních magnetů přibližně stejná, nebo nevyvážený magnetron, kdy je jeden z magnetů silnější než druhý.



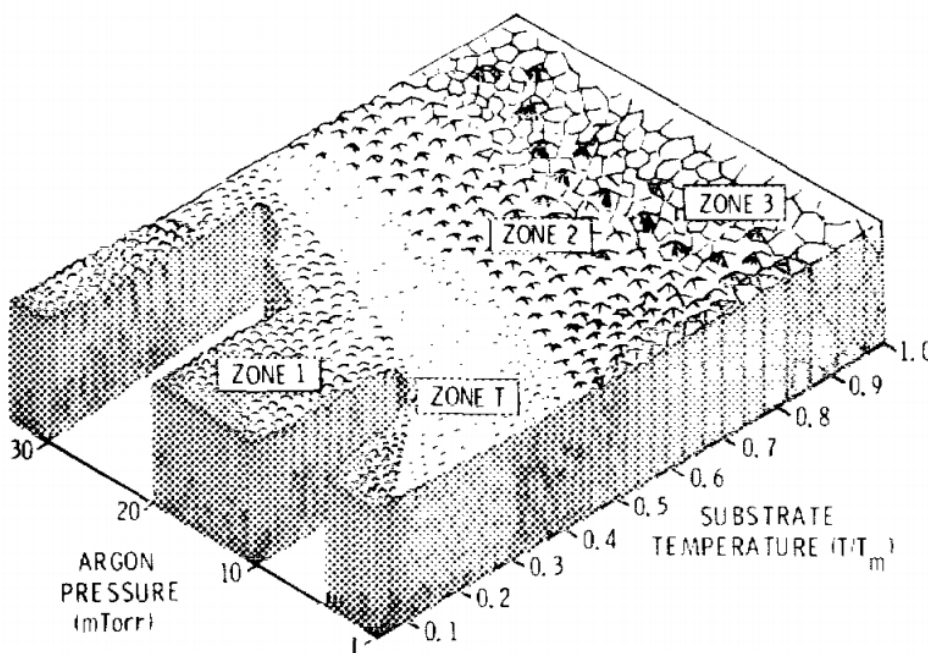
Obrázek 17.: Prostorové rozložení částic uvnitř naprašovací komory [1]

Dále můžeme naprašování rozdělit na stejnosměrné (DC) a radiofrekvenční (RF). DC naprašování je nejstarší naprašovací technologií. Nedá se použít k naprašování nevodivých materiálů, protože dochází k postupné akumulaci náboje na terčičku. Naopak RF naprašování lze použít k depozici polovodivých i nevodivých materiálů. V první půlperiodě je výboj zapálen a dochází k odprašování terče. V druhé půlperiodě je výboj zhašen. Využívá se vysokofrekvenčního signálu uvolněného pro průmyslové aplikace (nejčastěji 13,56 MHz).

V rámci vlastní práce byla zvolena metoda radiofrekvenčního magnetronového naprašování wolframových vrstev, jelikož má tento kov vysokou teplotu tání a tato metoda byla k dispozici.

4.1.1 Thorntonův model

Tento nejčastěji využívaný strukturální zónový model popisuje vztahy mezi depozičními parametry a strukturou vytvářených vrstev během naprašování. U kovových vrstev byly popsány 3 definované zóny. [47]



Obrázek 18.: Thorntonův model [48]

První zóna $T_s/T_m < 0,3$ (kde T_s je teplota substrátu a T_m je teplota tání terče). V této zóně jsou formována malá a podlouhlá zrna vytvářející sloupovitou strukturu s porézní morfologií se slabými vazbami. Tato struktura je vytvořena nízkou difuzí a malou pohyblivostí absorbovaných atomů povrchem substrátu. [47]

Jelikož vlastní depozice probíhala při pokojové teplotě substrátu a teplota tání wolframu je přibližně 3683 K, tak tato zóna odpovídá depozici vrstev vytvořených v rámci této práce.

Druhá zóna $0,3 \leq T_s/T_m \leq 0,45$. Zvyšování teploty substrátu vede k vyšší difuzi absorbovaných atomů, které vytvářejí hustou strukturu se silnějšími vazbami v rámci sloupců a hranic mezi nimi, které formují jednotlivá zrna. [47]

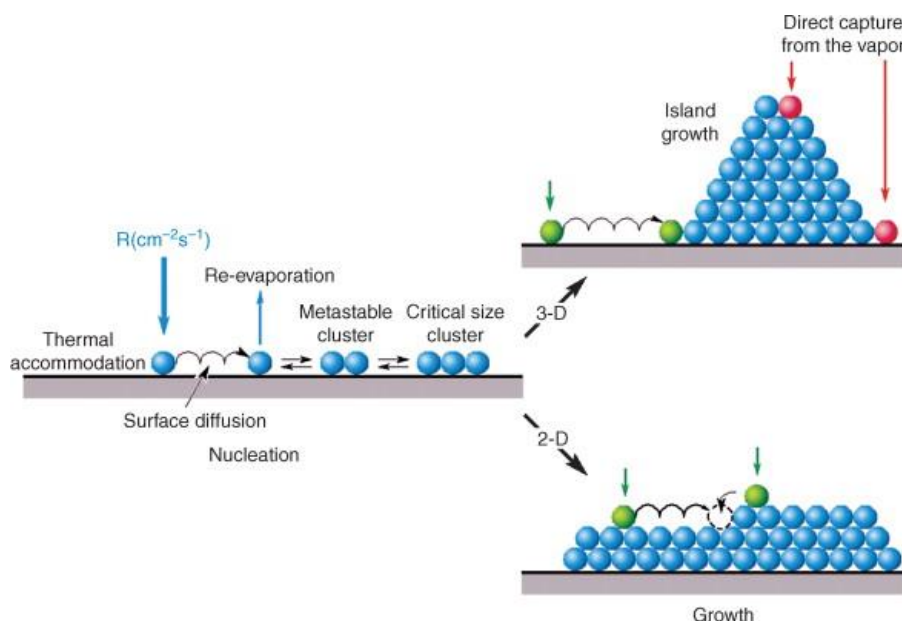
Třetí zóna $T_s/T_m > 0,45$. V této zóně dochází k růstu zrn, formování rovnoosých zrn a rekrystalizaci. [47]

Zóna T je přechodová mezi první a druhou zónou. Povrch má menší hrubost. [47]

4.2 MECHANISMY RŮSTU TENKÝCH VRSTEV

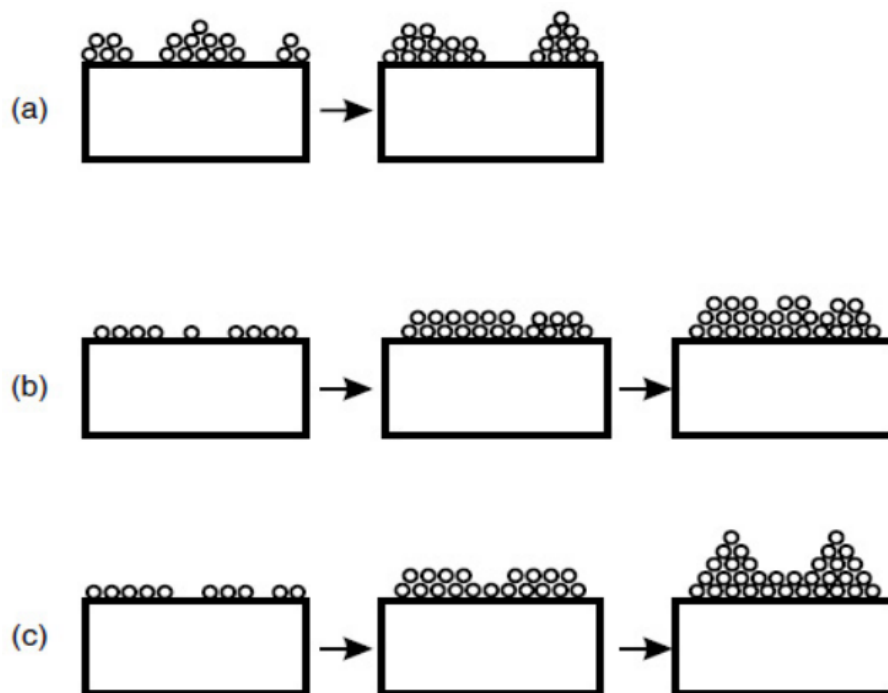
Nukleace na povrchu substrátu odpovídá fázovému přechodu, ve kterém atomy plynné nebo kapalné fáze deponují a formují nové struktury. [49]

Obrázek 19. schematicky znázorňuje základní kroky vedoucí k nukleaci na substrátu. Dopadající tok atomů musí být nejprve tepelně přizpůsoben se substrátem. To se odehraje během několika vibračních period (i pro naprášené atomy, které dopadají s energií několika eV). Tyto atomy následně difundují na povrchu a reagují s dalšími absorbovanými atomy nebo desorbují (v závislosti na deponovaném materiálu, substrátu a jeho teplotě). Vytvářejí se metastabilní klastry, které mohou růst v klastry stabilní. Stabilní v tomto smyslu znamená, že tyto klastry mají větší pravděpodobnost růstu než disociace.



Obrázek 19.: Počáteční fáze nukleace s přechodem do 2D nebo 3D růstu [49]

Studie provedené pomocí RTG, optické a elektronové difrakce odhalily existenci tří základních mechanismů nukleace a růstu tenkých vrstev, které závisí na termodynamických parametrech depozice, interakci mezi povrchem substrátu a absorbovanými atomy a materiálem substrátu. [37][50] Tyto tři základní modely jsou: Volmer-Weber, Frank-Van der Merwe a Stranski-Krastanov. Schematická ilustrace těchto růstových modelů je na Obrázku 20.



Obrázek 20.: Modely růstu vrstev a) Volmer-Weberův růst ostrůvků b) Frank-Van der Merweův monovrstvový růst c) Stranski-Krastanovův růst monovrstvy a ostrůvků [51]

V modelu Volmer-Weber se stabilní trojrozměrné klastry postupně rozrůstají v trojrozměrné ostrůvky, až se spojí ve vrstvu. [47] Tento růst se objevuje tehdy, kdy jsou vazby mezi absorbovanými atomy mnohem silnější než mezi těmito atomy a substrátem. Tento růstový model se často objevuje mezi kovovými filmy a nevodiči nebo kontaminovanými povrchy [49]. Tento růstový model byl pozorován během vlastních AFM a SEM měření na připravených vzorcích.

V 2D modelu Frank-Van der Merwe nukleace nastává ve formě ostrůvků monovrstvy, které se postupně rozrůstají, až se spojí v jednu kontinuální monovrstvu. Na této vrstvě může růst další monovrstva [47]. Tento růstový model se objevuje, když jsou vazební energie mezi absorbovanými atomy rovny nebo menší než mezi těmito atomy a substrátem. Tento růst nastává během homoepitaxe a v některých případech 2D heteroepitaxe (například kov/kov – Cd na W, kov/polovodič – Fe na GaAs, polovodič/polovodič – Si dopovaný Ge na Si) [49].

V modelu Stranski-Krastanov se objevuje kombinace předchozích. Dojde k postupnému růstu jedné nebo více monovrstev, na kterých začnou růst trojrozměrné ostrůvky. [47]

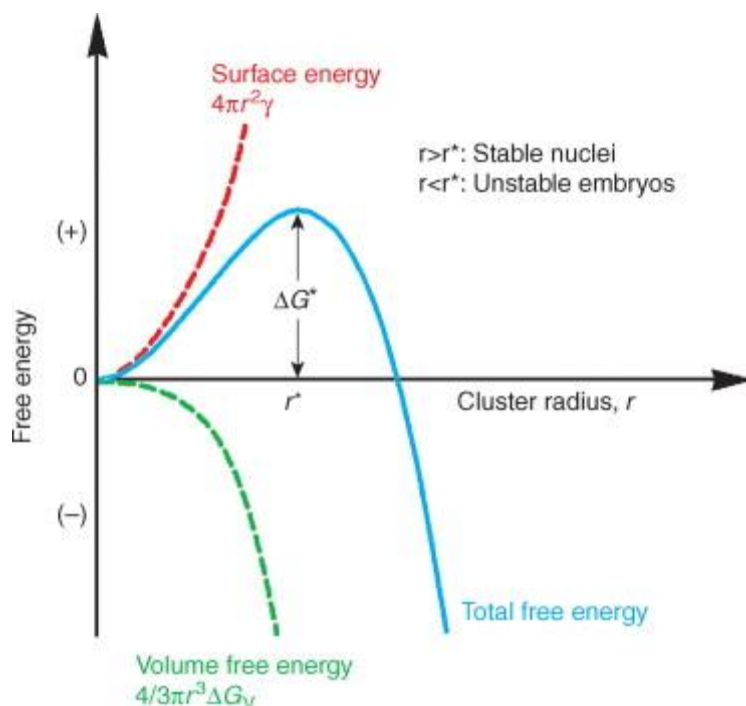
Dále se k popisu růstu používá termodynamický model. Systém má určitou volnou Gibbsovu energii. Vznik malého objemu pevné fáze v systému představuje negativní příspěvek, ale také je zde kladný příspěvek energie spojený s vytvořením rozhraní pevná-plynná/kapalná fáze. V případě izotropie povrchové

energie vznikne kulovitá částice o poloměru r . Změna Gibbsovy volné energie bude mít následující tvar [52]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

kde ΔG je změna Gibbsovy volné energie, r je poloměru klastru, ΔG_V je Gibbsova volná energie pevné fáze vztažená na jednotku objemu a γ je povrchová energie rozhraní pevná-plynná/kapalná fáze.

Výsledná funkce se vyznačuje maximem na křivce Gibbsovy volné energie, které odpovídá klastru kritické velikosti r^* . Růst klastrů o velikosti $r < r^*$ by vedl ke zvyšování Gibbsovy energie soustavy, což není možné, a proto bude docházet k rozpadu klastrů podkritické velikosti. To je doprovázeno snižováním Gibbsovy volné energie systému. Teprve při nadkritických rozměrech klastru $r > r^*$ způsobuje jejich růst snižování Gibbsovy volné energie soustavy, a proto růst těchto zárodků probíhá samovolně. [52]



Obrázek 21.: Změna Gibbsovy volné energie spojená s nukleací sférických jader o poloměru r [49]

Kritická hodnota poloměru klastru r^* a změna Gibbsovy volné energie potřebné k jeho vzniku ΔG^* jsou důležité parametry nukleace:

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\gamma\pi^3}{3(\Delta G_V)^2}$$

kde r^* je kritická hodnota poloměru klastru, ΔG^* je změna Gibbsovy volné energie potřebné k jeho vzniku, ΔG_V je Gibbsova volná energie pevné fáze vztažená na jednotku objemu a γ je povrchová energie rozhraní pevná-plynná/kapalná fáze.

Skutečná situace je samozřejmě mnohem komplexnější. Všechny termodynamické modely trpí několika nedostatky. Těmi hlavními jsou hodnoty povrchové energie, energie fázového rozhraní, etc., které jsou zadávány do rovnic a které jsou obvykle neznámé pro malé klastry, tudíž se používají objemové hodnoty, které se mohou velmi odlišovat. [50]

5. PERKOLAČNÍ TEORIE

Neuspořádanost systému hraje zásadní roli v mnoha průmyslových a vědeckých procesech a aplikacích. Jedny z nejvíce zkoumaných neuspořádaných systémů jsou polymerní, porézní a kompozitní materiály. Vývoj nových experimentálních technik umožnil nejen studium struktur těchto systémů, ale také hlubší porozumění jejich vlastnostem. Tyto nové techniky také umožnily návrh struktur těchto systémů tak, aby vykazovaly požadované vlastnosti. Během posledních dekad došlo také k významnému vývoji teoretických metod, které umožnily interpretovat výsledky z experimentálního pozorování a předpovědět mnoho vlastností těchto neuspořádaných systémů. Právě perkolační teorie hrála jednu z nejvýznamnějších rolí v současném porozumění těchto systémů a jejich vlastností. [53]

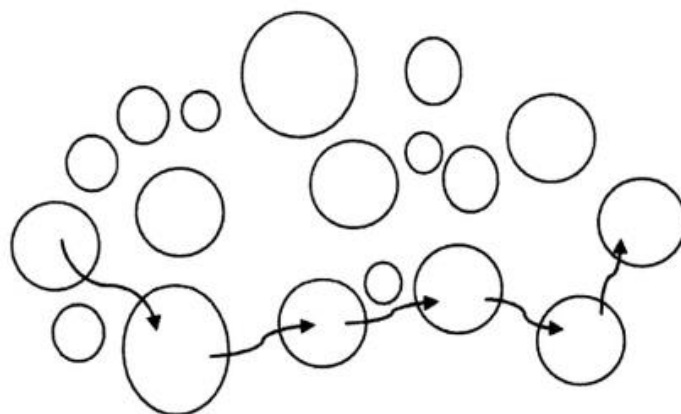
Broadbente a Hammersley představili perkolaci v roce 1957, která popisovala tok hypotetických částic tekutiny skrze náhodné prostředí. Na termíny tekutina a prostředí bylo nahlíženo naprosto obecně. Tekutina mohla být například: pára, tepelný tok, elektrický proud, infekce, solární systém atd. Prostředí (nositel tekutiny) mohlo být například: řada stromů, póry v kamenech, vesmír atd. Šíření této tekutiny neuspořádaným prostředím zahrnuje některé prvky náhody, ale základní mechanismy šíření jsou dva:

- Difuze – částice tekutiny se náhodně šíří prostředím.
- Perkolace – prostředí předurčuje cestu šíření částic tekutiny.

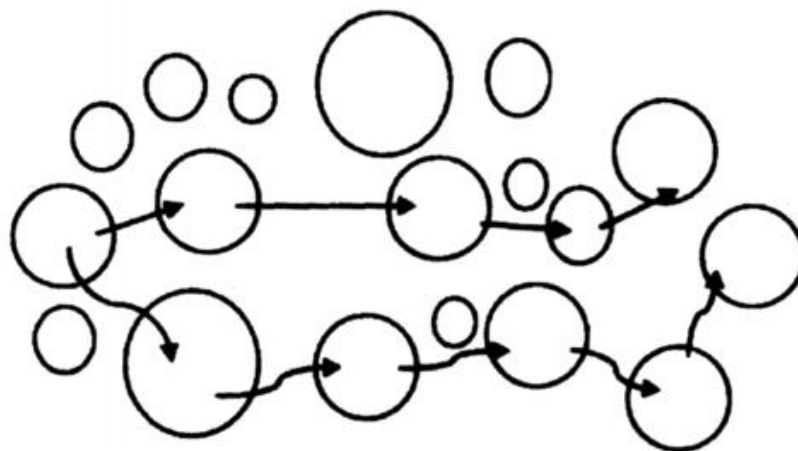
Perkolace tedy popisuje, kdy je systém makroskopicky otevřen danému fenoménu. Například kdy elektrický proud daným systémem může téct z jedné strany na druhou. Perkolační přechod mezi otevřeným a uzavřeným systémem se nazývá perkolační práh. Vlastnosti daného systému se v okolí prahu perkolace dramaticky mění. O uzavřenosti či otevřenosti systému rozhoduje, zda se v něm nachází řetězec propojených sousedících částic v mřížce (dvourozměrné systémy) či matici (trojrozměrné systémy), který prochází od jedné strany systému k druhé.

Pravděpodobnost p označuje, zda je dané místo v mřížce obsazené (site percolation) nebo jestli v něm existuje propojení (bond percolation) mezi sousedními částmi mřížky. Místo, které není obsazené nebo které není propojené se sousedními částicemi, existuje s pravděpodobností $1 - p$. Dvě místa v systému jsou tedy propojena tehdy, existuje-li mezi nimi minimálně jedna cesta vedoucí přes obsazená místa v mřížce. Pokud má mřížka velký rozsah a p je dostatečně malé, velikost propojených řetězců je malá. Pokud se ale p blíží 1, mřížka by měla být téměř celá propojená. Dosáhne-li pravděpodobnost p určité hodnoty, tak dojde ke změně v topologické struktuře v daném systému. Tento systém, který před dosažením této hodnoty byl z makroskopického pohledu uzavřený, se začne jevit jako otevřený. Právě tato hodnota p_c se nazývá perkolační práh. [53]

Jedny z hlavních faktorů, které ovlivňuje elektrickou vodivost tenkých vrstev, jsou množství a velikost vodivých částic na povrchu nevodivého substrátu. Množství a velikost těchto částic jsou dány parametry a dobou depozice. S rostoucí dobou depozice se tedy zvětšuje množství těchto částic, které se mohou podílet na vytváření vodivých řetězců.



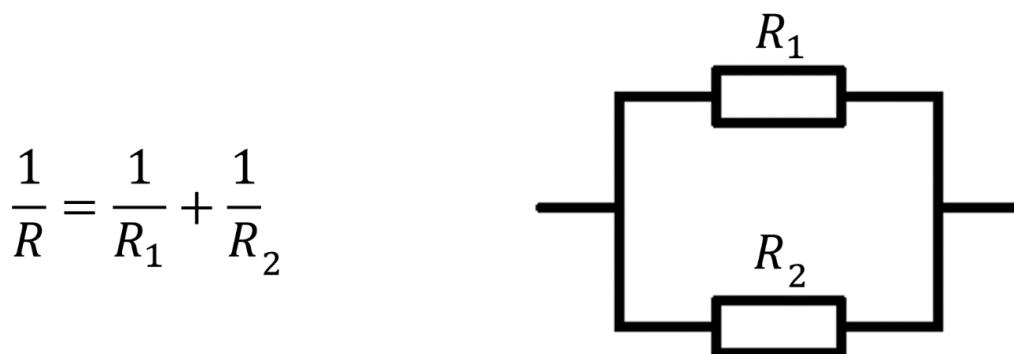
Obrázek 22.: Vodivý řetězec částic o odporu R_1 [54]



Obrázek 23.: Dva paralelní řetězce částic o odporu R_1 a R_2 [54]

Přenos elektrického náboje může být realizován pomocí tunelovacího, skokového nebo jiného přenosového mechanismu vysokého elektrického pole. [55]

První vodivý řetězec má určitý elektrický odpor R_1 . Při zvyšování napětí dochází také ke zvětšování intenzity elektrického pole, čímž se vytváří další paralelní vodivé řetězce s větším elektrickým odporem R_2 . Právě paralelní uspořádání těchto řetězců snižuje celkový elektrický odpor R , který můžeme určit analogicky z elektrického obvodu s paralelním zapojením rezistorů. Každý další řetězec je delší a má i větší elektrický odpor. [54]



$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

Obrázek 24.: Analogické zapojení dvou elektricky vodivých řetězců. Kdy $R_2 > R_1$

Nad prahem perkolace platí:

$$\sigma \sim \sigma_m (p - p_c)^t \quad ; \text{ pro } p > p_c$$

Pro dvourozměrné systémy je kritický exponent t roven μ . [53]

$$\sigma \sim \sigma_m (p - p_c)^\mu$$

Zajistíme-li splnění podmínky, že všechny parametry jsou během depozice konstantní, potom je jediným parametrem ovlivňující pravděpodobnost lokalizace vodivé částice v systému čas depozice. Budeme-li tedy pravděpodobnost škálovat k době depozice a vezmeme-li v úvahu pravidlo univerzality [56], potom platí:

$$\sigma = \sigma_m \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)^\mu \quad ; \text{ pro } t > t_c$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_m} \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)^\mu$$

$$\log \frac{\rho_m}{\rho} = \mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$$

$$\log \frac{\rho}{\rho_m} = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$$

Při rozložení měřicích sond do čtverce potom přímo platí:

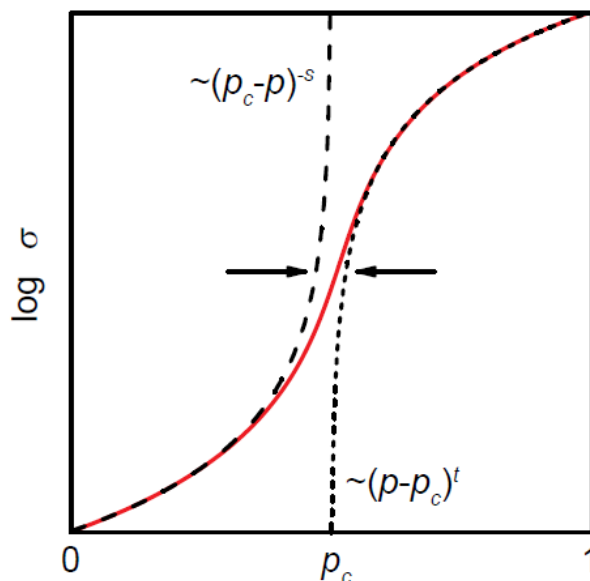
$$\log R_s = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right) + \log c$$

kde σ je celková konduktivita, σ_m je konduktivita deponovaného materiálu, t je doba depozice, t_c je kritická doba depozice, μ je kritický exponent, ρ je celková rezistivita, ρ_m je rezistivita deponovaného materiálu, R_s je povrchový elektrický odpor a c je konstanta.

Získáváme tedy rovnici funkce:

$$\log R_s(t) = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right) + \log c \quad ; \text{ pro } t > t_c$$

Obecně přijímaná hodnota transportního kritického exponentu μ pro dvourozměrné systémy je $\mu = 1,3$ [53][57].



Obrázek 25.: Průběh vodivosti dle perkolační teorie v okolí prahu perkolace [53]

Průběh křivky nad prahem perkolace p_c je možné určit pomocí měření elektrické konduktivity, kdy je nejdůležitější pro určení kritické doby depozice t_c a kritického exponentu μ linearizovaná oblast v těsné blízkosti p_c .

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ

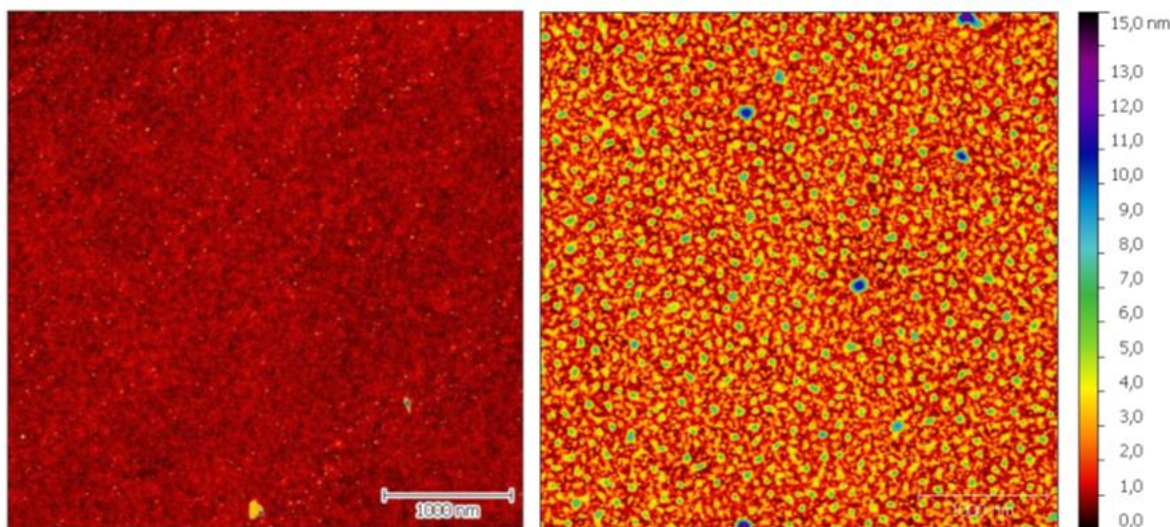
Ultratenké vrstvy byly připravovány ve spolupráci s Ústavem přístrojové techniky AV ČR. Bylo vytvořeno postupně několik sad vzorků a to pomocí radiofrekvenční magnetronové naprašovačky Leybold Z550.

Pro depozici byla použita 150 mm wolframová katoda o čistotě 99,95%. Depoziční tlak argonu byl udržován na hodnotě 165 mPa pomocí membránového vakuometru Baraton. Výkon magnetronu byl nastaven na 150 W. Vzdálenost mezi držákem substrátů a terčem byla 48 mm. Substrát rotoval pod magnetronem rychlostí 2725 otáček za minutu po dobu 8 sekund, kdy byla vytvořena vrstva přibližně 0,3 nm. Tato hodnota byla spočítána pomocí Taylor-Hobsonova profilometru po změření 200 průchodů pod magnetronem. První testovací vzorek měl naměřenou průměrnou tloušťku 62,7 nm a druhý testovací vzorek 64,9 nm. Takto byly vytvořeny vrstvy o nominální tloušťce 0,3 nm až 3 nm wolframu s krokem 0,3 nm. Jako substrát byl zvolen čištěný křemík, křemík s 200 nm vrstvou termického oxidu křemičitého a slída.

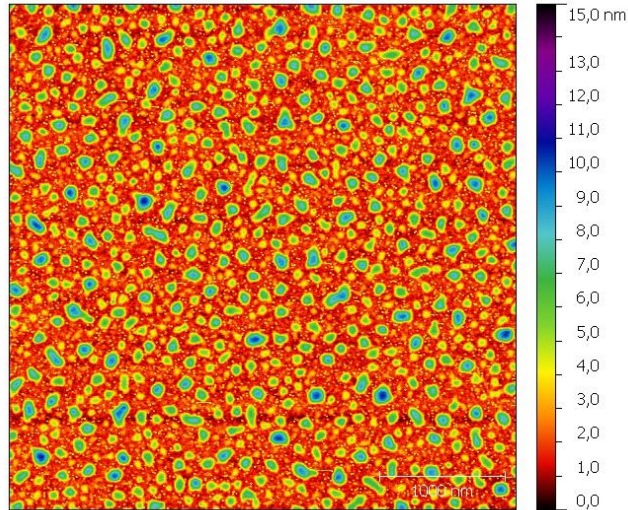
6.2 TOPOGRAFIE

První pokusné vzorky byly zobrazeny pomocí AFM v laboratořích Fyzikálního ústavu AV ČR a to na mikroskopu Bruker Dimension ICON. Byla použita křemíková sonda Multi78Al o velikosti 225 x 28 μm , s tuhostí 3 N/m, rezonanční frekvence 75 kHz s poloměrem hrotu méně než 10 nm. Byly vybrány různá místa na skenování o velikosti 4 x 4 μm . Ke zpracování map topografie byl použit software Gwyddion [58]. Tyto vzorky byly také zobrazeny pomocí SEM TESCANA MAIA3.

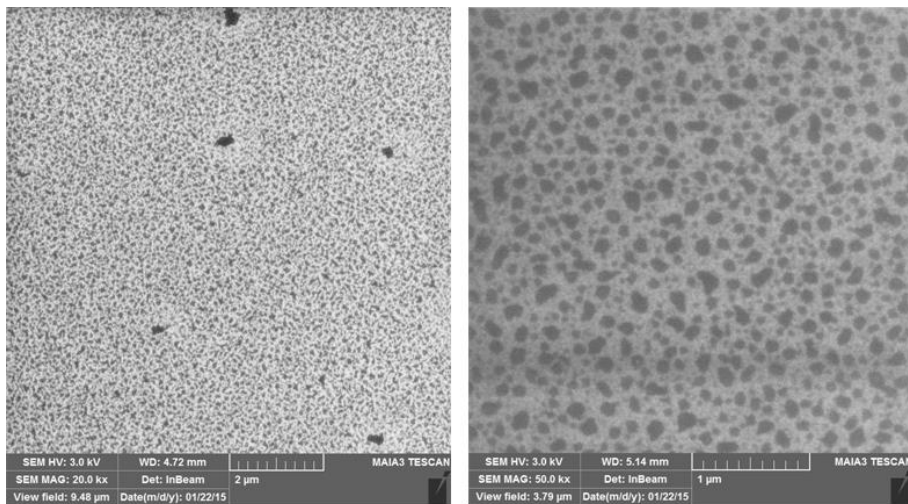
Nejprve byl zobrazený křemíkový substrát jako referenční měření a následovalo zobrazení vzorků s nanesenou vrstvou wolframu.



Obrázek 26.: Křemíkový substrát (vlevo) a křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,3 nm – AFM



Obrázek 27.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,6 nm – AFM

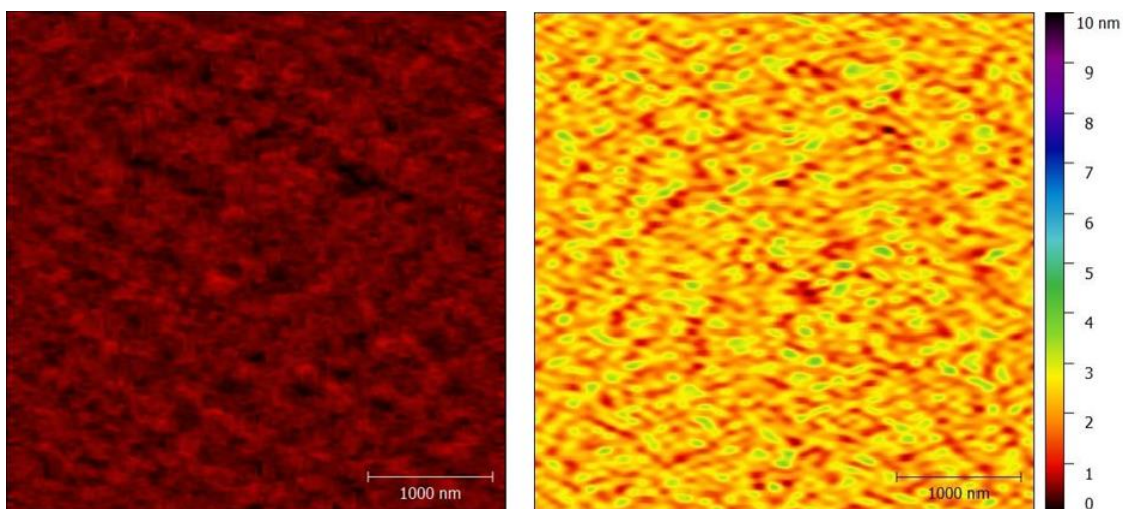


Obrázek 28.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,3 nm (vlevo) a 0,6 nm – SEM

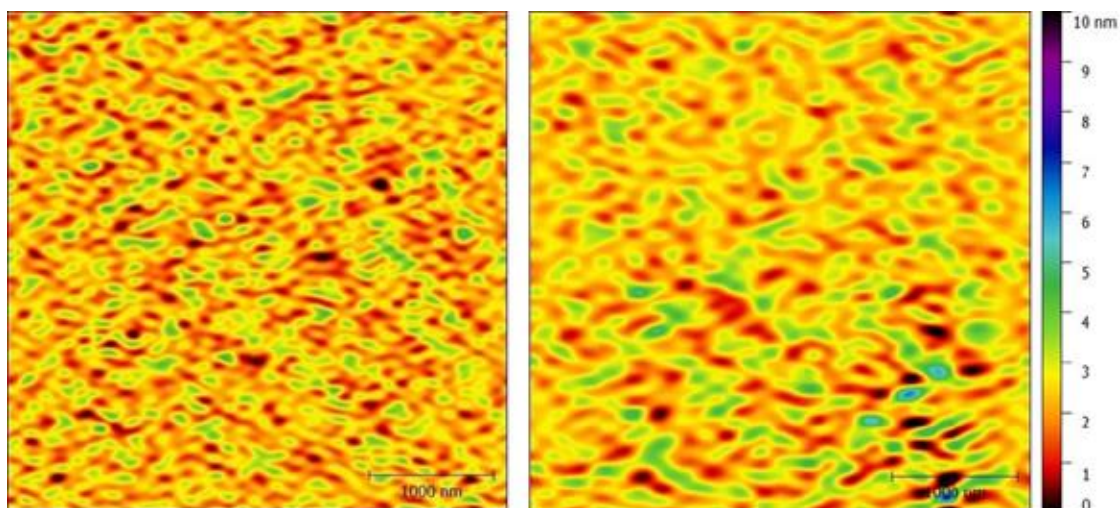
Výsledky ze SEM nejsou příliš vypovídající, za což může nízká vodivost substrátu a s tím související hromadění elektrického náboje na povrchu měřeného vzorku. Nicméně výsledky z AFM a SEM jsou odpovídající.

Celá finální sada vzorků byla zobrazena pomocí mikroskopu Agilent Technologies 5420 SPM/AFM v laboratořích FAI UTB. Byla použita křemíková sonda AAC o velikosti 225 x 38 μm, s nominální tuhostí 48 N/m, nominální rezonanční frekvence 190 kHz s poloměrem hrotu méně než 10 nm.

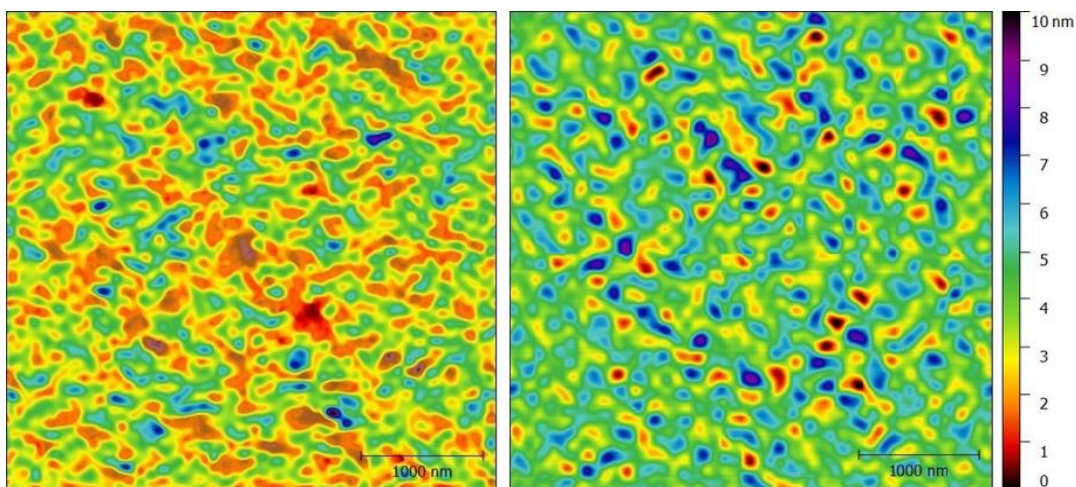
Byly vybrány různá místa na skenování o velikosti 4 x 4 μm. Ke zpracování map topografie byl použit software Gwyddion [58].



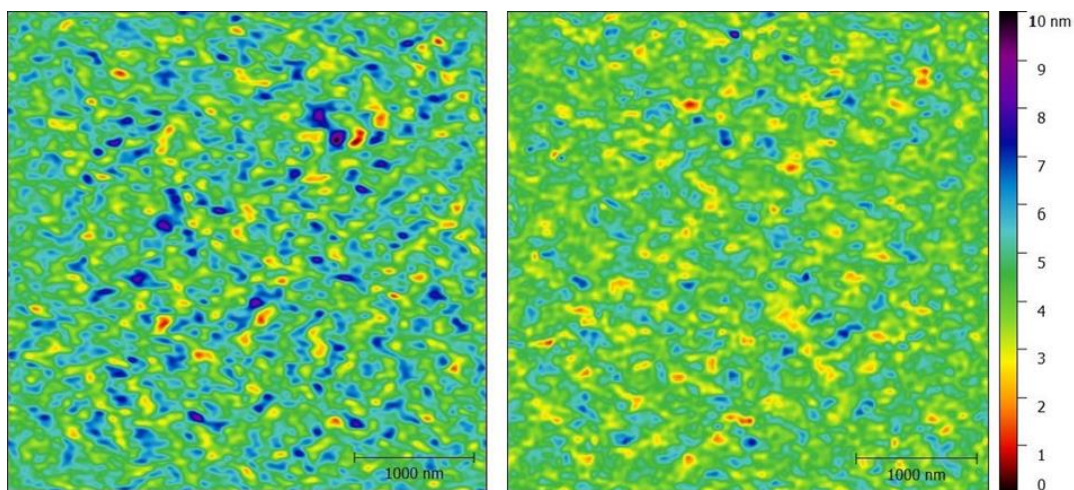
Obrázek 29.: Referenční vzorek křemíku (vlevo) a křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,3 nm



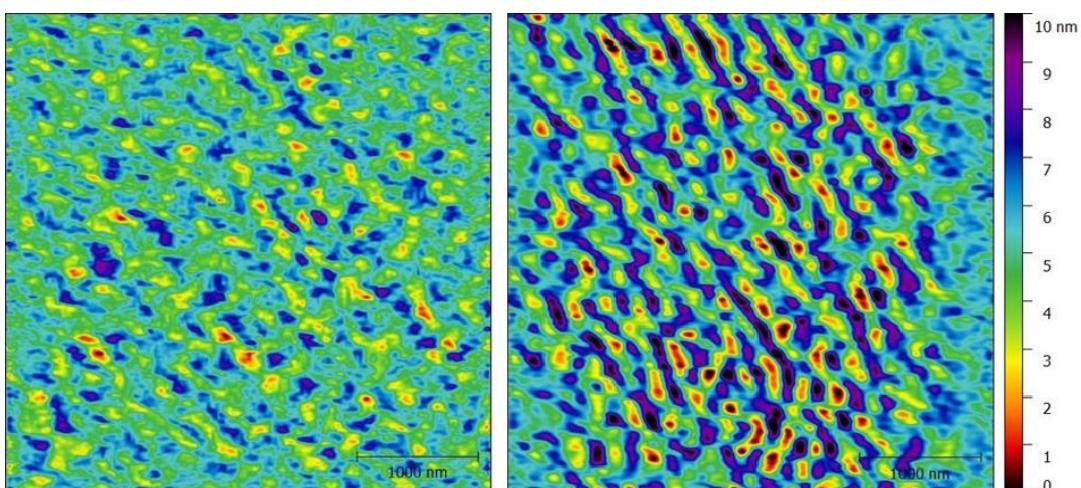
Obrázek 30.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,6 nm (vlevo) a 0,9 nm



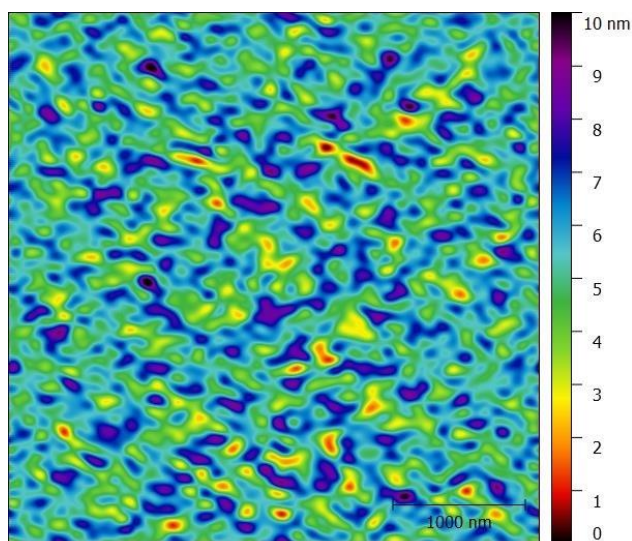
Obrázek 31.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 1,2 nm (vlevo) a 1,5 nm



Obrázek 32.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 1,8 nm (vlevo) a 2,1 nm



Obrázek 33.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 2,4 nm (vlevo) a 2,7 nm



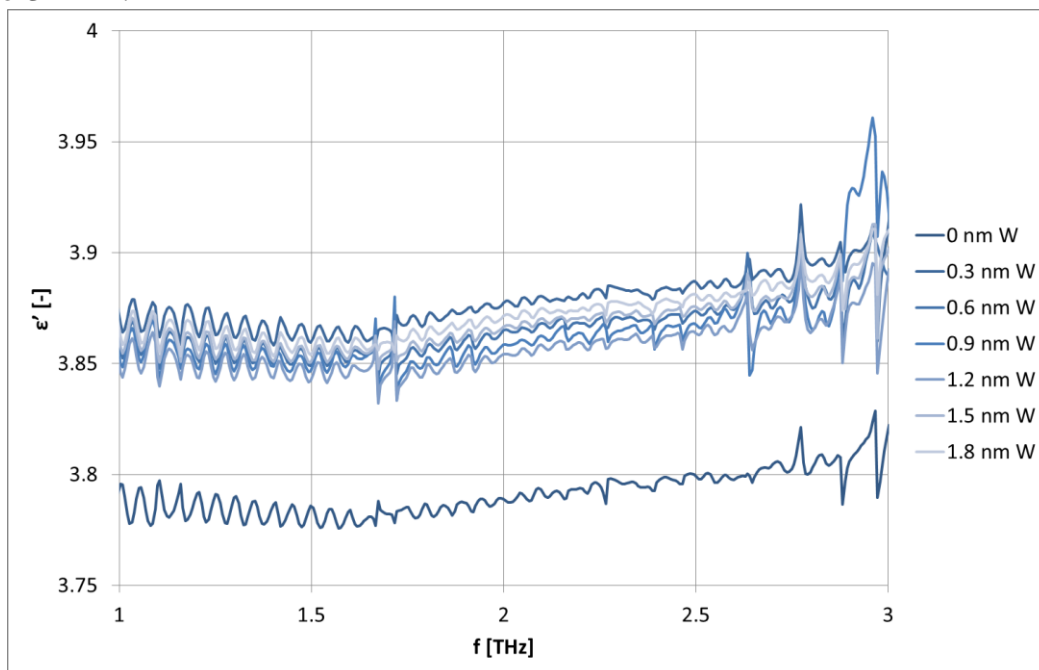
Obrázek 34.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 3,0 nm

Výsledky získané ze sad vzorků změřených v laboratořích Fyzikálního ústavu AV ČR nejsou plně korespondující s výsledky získanými z kompletní sady vzorků v laboratořích FAI UTB. Struktura zhruba odpovídá, ale jsou zde patrné rozdíly. Tyto rozdíly mohou být přisuzovány rozdílným umístěním substrátu v naprašovací komoře [59][60] a obecně i obtížnosti dosažení uniformity vrstev pomocí naprašovacích depozičních technik.

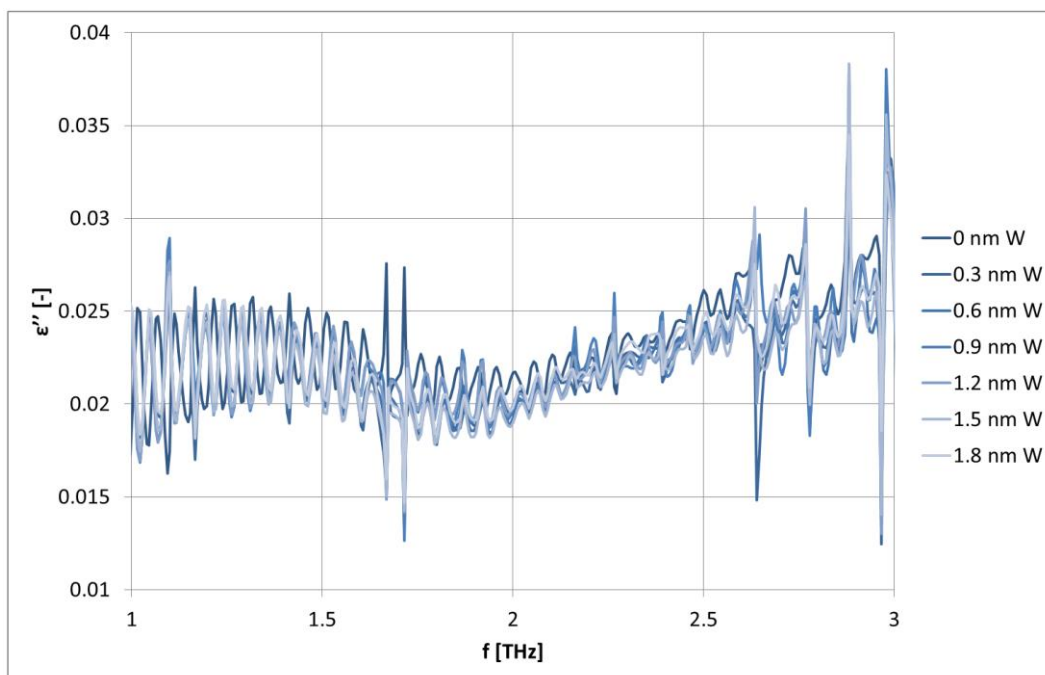
6.3 TERAHERTZOVÁ SPEKTROSKOPIE V ČASOVÉ DOMÉNĚ

U jedné sady vzorků bylo provedeno měření pomocí THz-TDS. Tato metoda byla vybrána, protože umožňuje měření dielektrické konstanty. Byl použit systém TPS Spectra 3000 od TeraView Ltd. Před samotným měřením je potřeba znát celkovou tloušťku vzorku kvůli následným výpočtům jednotlivých parametrů. Naměřená průměrná tloušťka byla 529 μm pro Si s 200 nm vrstvou termického SiO_2 a 1573 μm pro křemíkový substrát. Nejprve bylo provedeno referenční měření (vzduch bez vzorku). Následovalo umístění jednotlivých vzorků do dráhy THz záření a měření THz odezvy. Extrakce materiálových parametrů závisí na srovnání THz odezvy s referenčním signálem. Měření každého vzorku bylo opakováno pětkrát a výsledný signál byl získán po jejich zprůměrování.

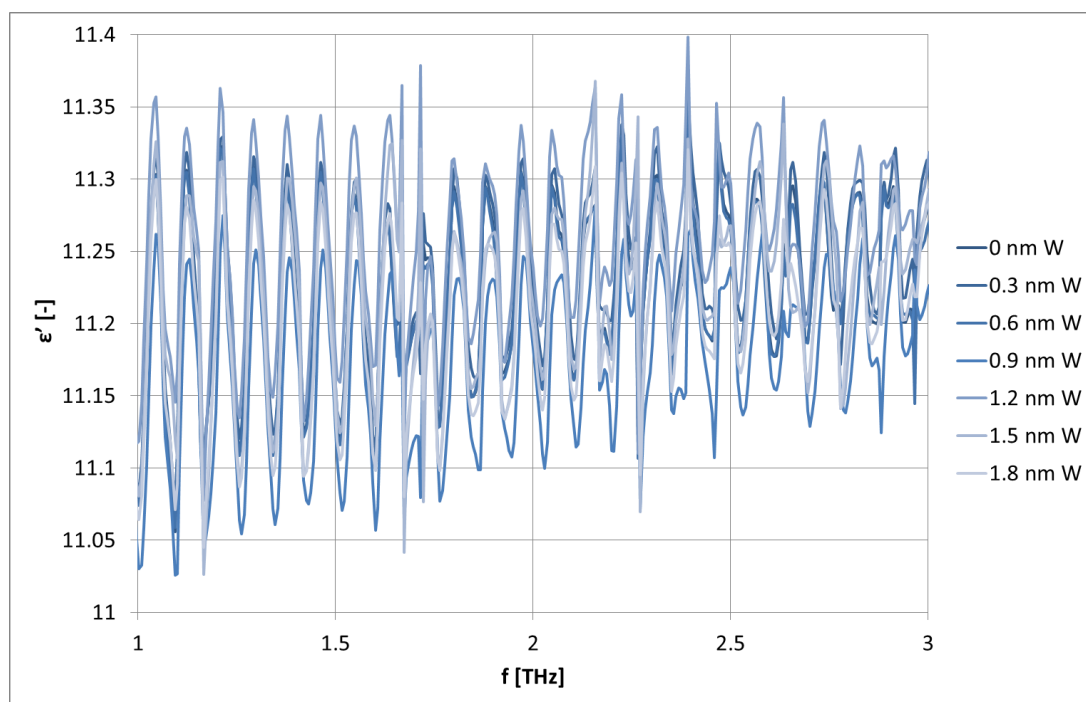
U všech vzorků byla sledovaná skutečná ϵ' a imaginární ϵ'' část dielektrické konstanty. Na první pohled byly všechny signály silně ovlivněny Fabry-Pérotovým efektem způsobujícím oscilace, což bylo způsobeno několikanásobnými vnitřními odrazy ve vzorku. Tento efekt komplikuje srovnání signálů. Pro částečné odstranění tohoto zkreslení byl frekvenční rozsah omezen od 1 do 3 THz.



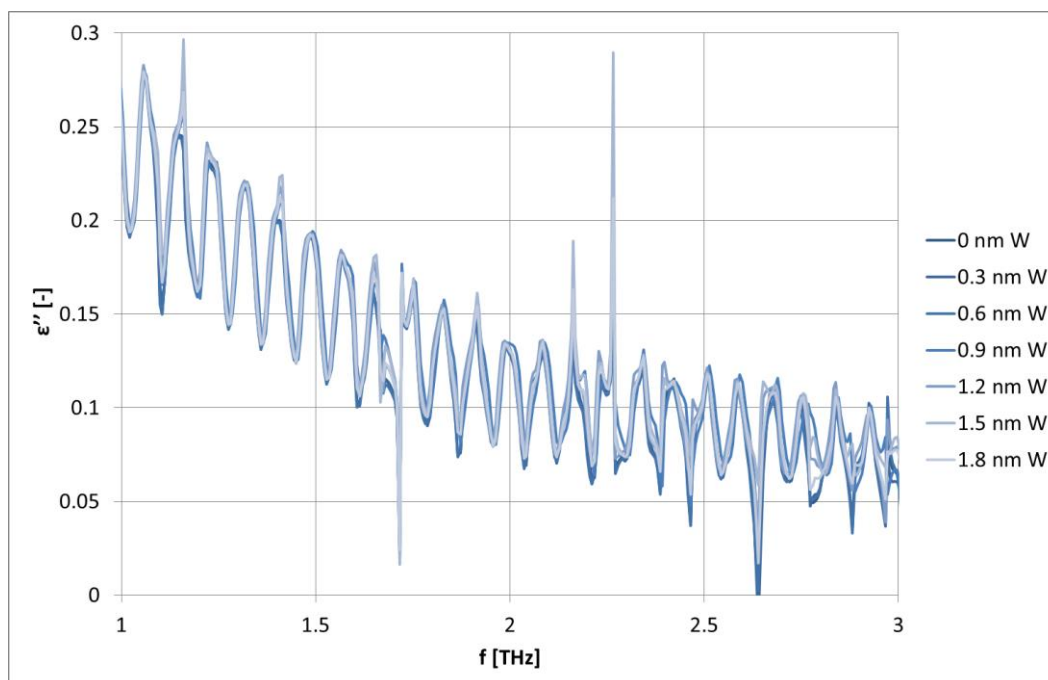
Obrázek 35.: Reálná část dielektrické konstanty ϵ' pro vrstvy na Si



Obrázek 36.: Imaginární část dielektrické konstanty ϵ'' pro vrstvy na Si

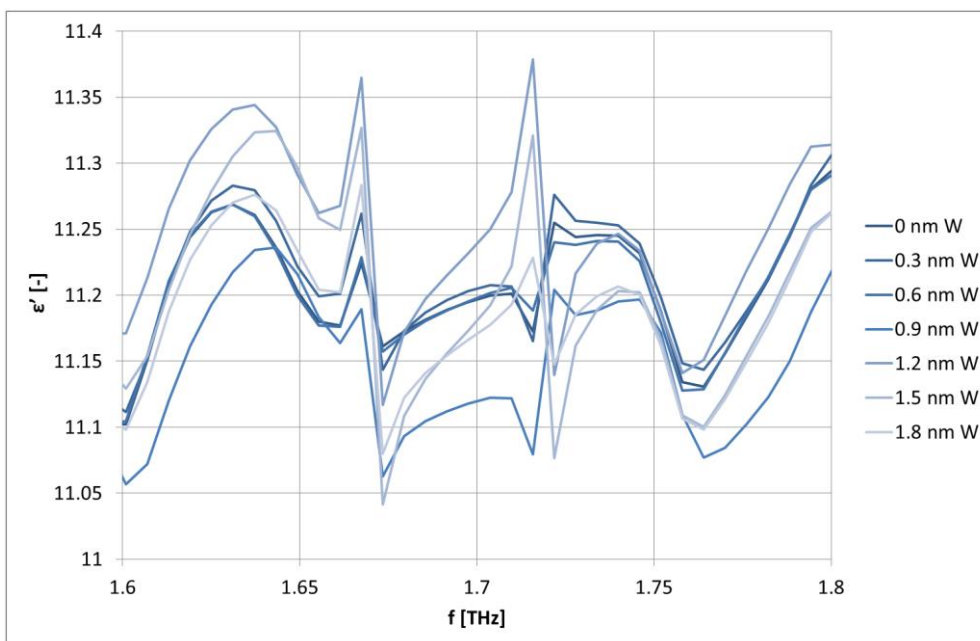


Obrázek 37.: Reálná část dielektrické konstanty ϵ' pro vrstvy na Si s 200 nm vrstvou termického SiO_2

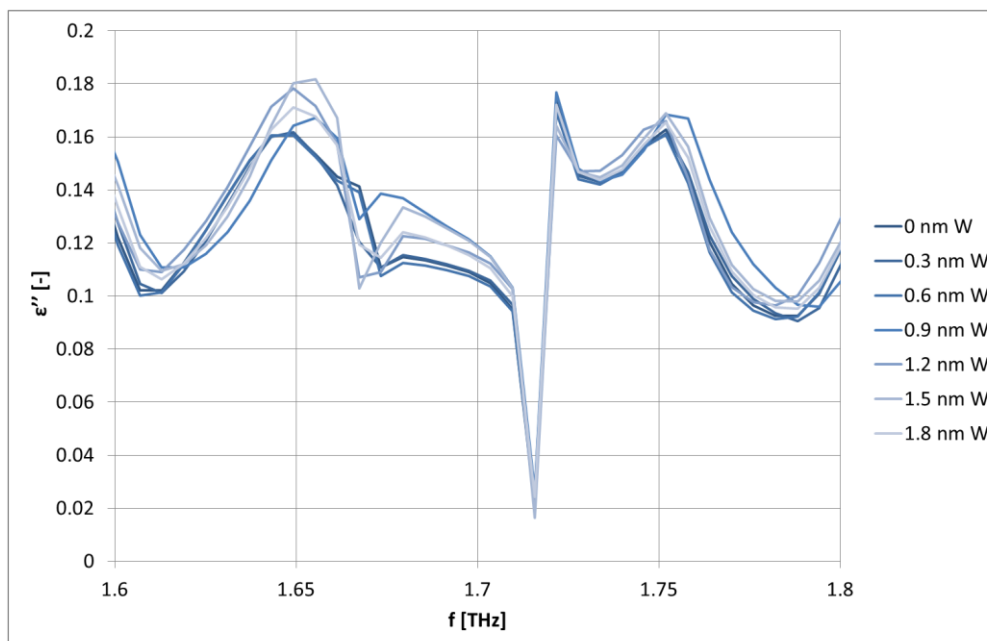


Obrázek 38.: Imaginární část dielektrické konstanty ϵ'' pro vrstvy na Si s 200 nm vrstvou termického SiO_2

Výsledky na čistěném křemíku zobrazují změnu dielektrické konstanty v celém měřeném spektru a také specifické změny na určitých frekvencích. Velikost reálné části dielektrické konstanty křemíku okolo 3,8 je srovnatelná s výsledky v některých publikacích v této části elektromagnetického spektra [61]. Na obrázku 35. můžeme pozorovat, že substrát bez wolframové vrstvy má nižší reálnou část dielektrické konstanty při srovnání se vzorky s nanosenou vrstvou. Vzorky s nanosenou vrstvou wolframu mají podobnou reálnou část dielektrické konstanty v celém měřeném spektru. Dále můžeme na vzorcích s nanosenou vrstvou wolframu pozorovat zajímavé změny okolo frekvencí 1,7 THz, 2,25 THz a 2,64 THz, které nejsou na čistém substrátu pozorovatelné. Tyto změny jsou pozorovatelné i na jednotlivých spektrech imaginární části dielektrické konstanty, kde spektrum vzorku bez vrstvy je posunuté a spektrální vrcholy na frekvencích okolo 1,7 THz a 2,64 THz jsou oproti vzorkům s nanosenou vrstvou obrácené.



Obrázek 39.: Detail reálné části dielektrické konstanty ϵ' pro vrstvy na SiO_2

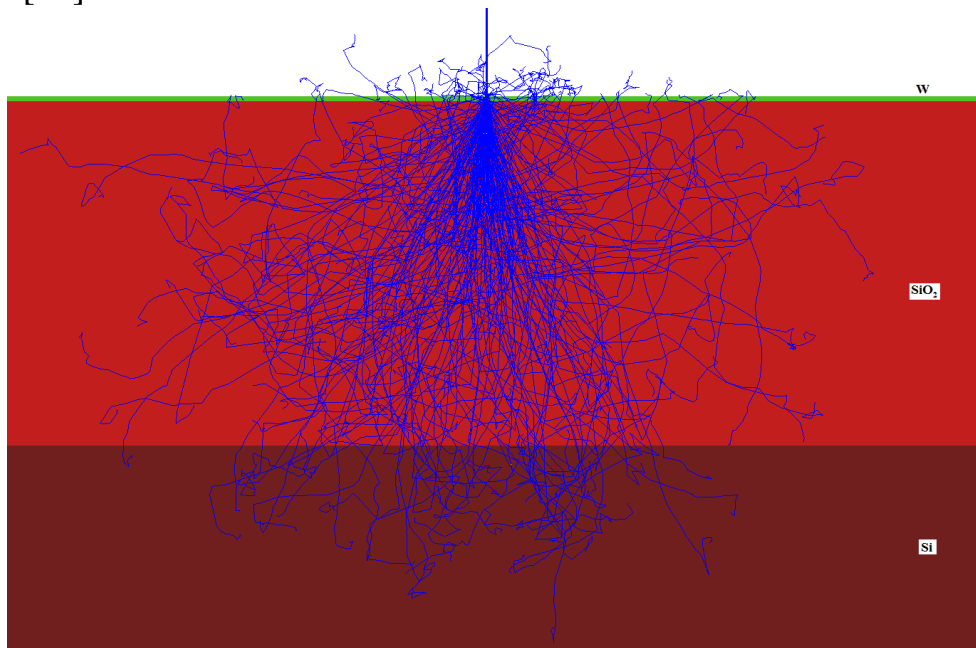


Obrázek 40.: Detail imaginární části dielektrické konstanty ϵ'' pro vrstvy na SiO_2

Při bližším zkoumání spekter vzorků na Si s 200 nm vrstvou termického SiO_2 můžeme pozorovat zajímavé změny na frekvencích 1,71573 THz a 1,72177 THz u reálné části dielektrické konstanty. Vrstvy 0 až 0,9 nm vykazují pokles hodnoty a vrstvy 1,2 až 1,8 nm naopak vykazují růst hodnoty reálné části dielektrické konstanty na frekvenci 1,71573 THz respektive naopak na frekvenci 1,72177 THz. Nicméně na spektrech imaginární části dielektrické konstanty toto pozorovatelné není.

6.4 ENERGIIVĚ DISPERZNÍ SPEKTROSKOPIE

Další dílčí částí bylo měření pomocí SEM EDS a to na Ústavu fyziky plazmatu AV ČR na mikroskopu Zeiss EVO MA 15 s detektorem Bruker XFlash 5010 a dále na FAI UTB na stejném mikroskopu s detektorem Bruker XFlash 360M. Nicméně výsledky z těchto měření nebyly úspěšné. Excitační objem sahal příliš hluboko do materiálu i při malých urychlovacích napětích ve srovnání s velikostí vrstvy. Tudíž bylo měřeno spektrum samotného substrátu, nikoliv deponované vrstvy, což můžeme pozorovat na následujícím obrázku ze simulačního software CASINO [62].



Obrázek 41.: Simulace v CASINO pro $E_0 = 4 \text{ keV}$, $W = 3 \text{ nm}$, $\text{SiO}_2 = 200 \text{ nm}$

Střední hloubku penetrace ve vzorku lze přibližně vypočítat podle vzorce [23]:

$$R_p \approx 0,33 \frac{(E_0^2 - E_c^2)}{\rho}$$

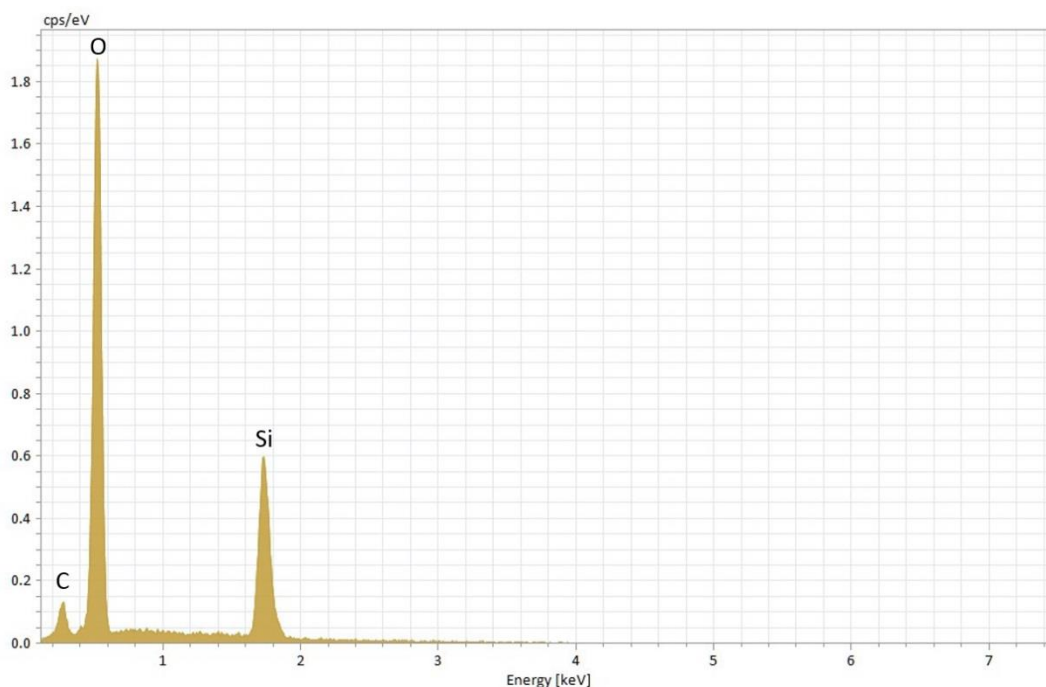
kde R_p je střední hloubka penetrace, E_0 (keV) je energie primárního elektronu, E_c (keV) je kritická ionizační energie (pro $W_{M_{\alpha 1}} = 1,775 \text{ keV}$) a ρ je hustota vzorku ($\rho_w = 19,25 \text{ g/cm}^3$).

Tabulka 1.: Střední hloubka penetrace pro jednotlivá urychlovací napětí.

E_0 [keV]	3	4	5	10	15
R [nm]	10	22	38	168	384

Dále bylo zkoušeno měření i pod velkým úhlem pro zvětšení excitačního objemu nanesené vrstvy, při kterém byl vzorek umístěn téměř rovnoběžně k dopadajícímu primárnímu svazku, nicméně ani tohle nevedlo ke zlepšení výsledků. Celé měření navíc komplikuje kombinace Si substrátu a W vrstvy,

jelikož energie charakteristického RTG záření $W_{M_{\alpha 1}} = 1,775$ keV a $Si_{K_{\alpha}} = 1,740$ keV jsou poměrně blízké a při využití EDS se vzájemně překrývají.

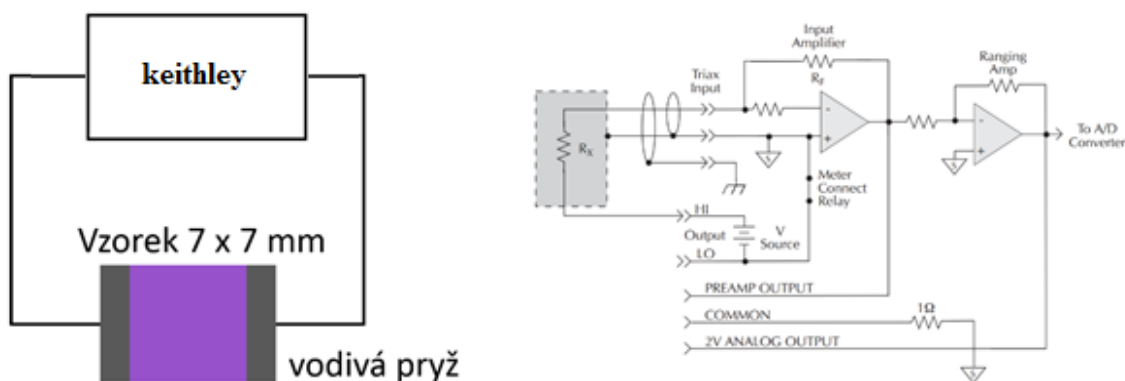


Obrázek 42.: RTG spektrum vzorku s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 3 nm pro $E_0 = 4$ keV

Z výše uvedené vyplývá, že tato metoda je z principu nepoužitelná pro takto tenké vrstvy.

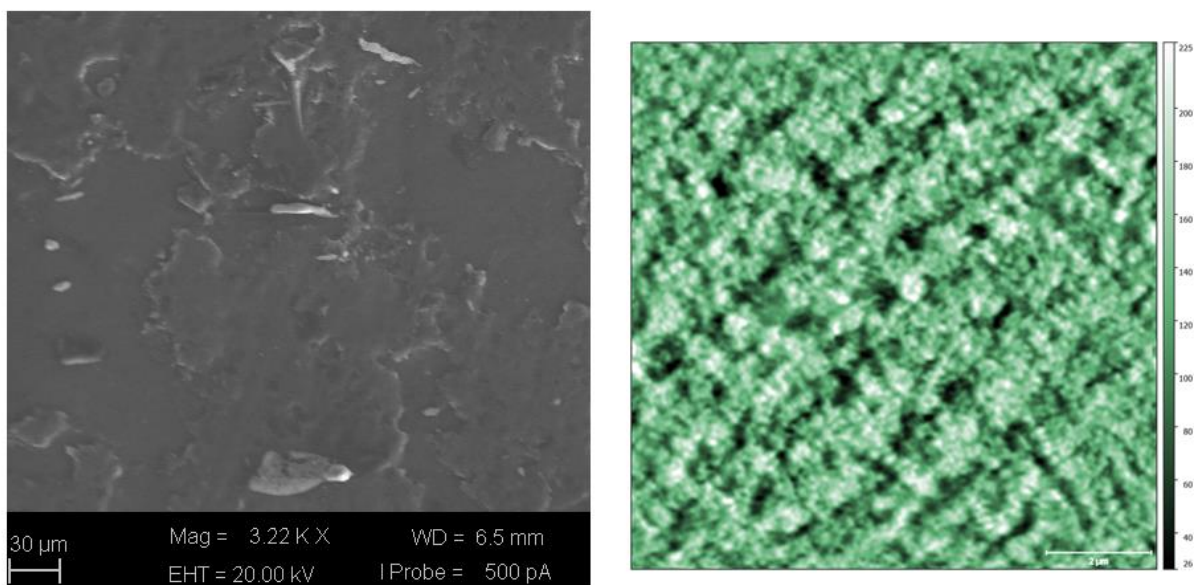
6.5 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

Z perkolační teorie vyplývá, že dochází u tenkých vrstev k fázovému přechodu vodivosti. Proto bylo pomocí elektrometru Keithley 6517A, který je určen pro měření velmi malých proudů, provedeno měření stejnosměrného povrchového odporu pro určení prahu perkolace. Pomocí tohoto přístroje byl změřen elektrický proud protékající vzorkem při stálém napětí a z něj vypočítán elektrický povrchový odpor vzorku. Každý bod grafu představuje 100 naměřených hodnot, které byly zprůměrovány.



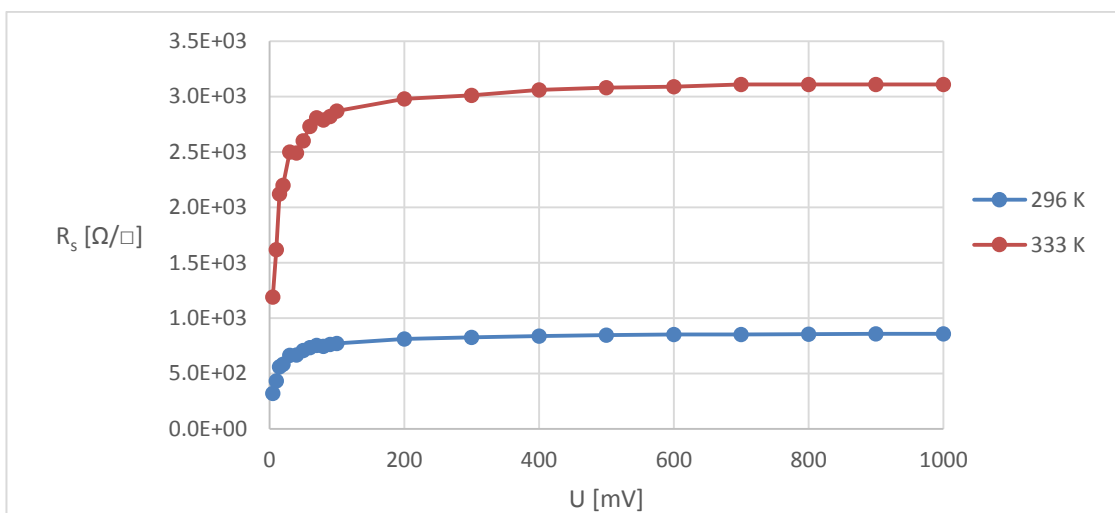
Obrázek 43.: Schéma měření pomocí elektrometru Keithley 6517A (vlevo) a odpovídající obvod

Tato měření byla provedena v laboratorní peci Memmert UNP 200, která sloužila k odstínění vnějšího elektromagnetického rušení, při pokojové teplotě (≈ 295 K) a při teplotě 333 K. Na měřicích sondách byla použita silikonová pryž plněná sazemi o vysoké elektrické vodivosti. Tento kompozitní materiál byl zobrazen na SEM a AFM kvůli zjištění povrchové struktury a homogenity. Rezistance tohoto materiálu byla řádově menší ($\approx 350 \Omega$) ve srovnání s naměřenými hodnotami, které jsou uvedeny v grafech.

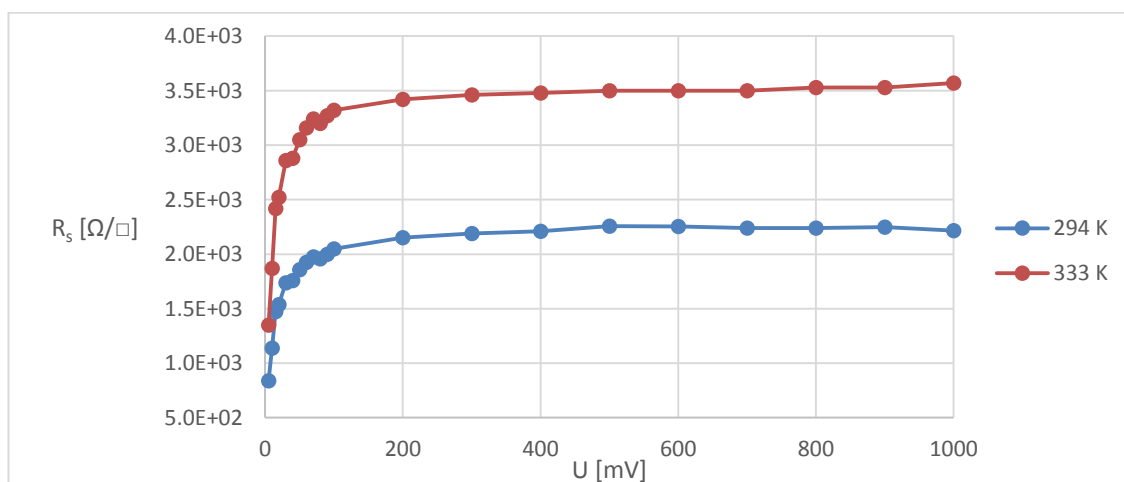


Obrázek 44.: Topografie pryže použité ke kontaktu sonda-vzorek ze SEM (vlevo) a AFM

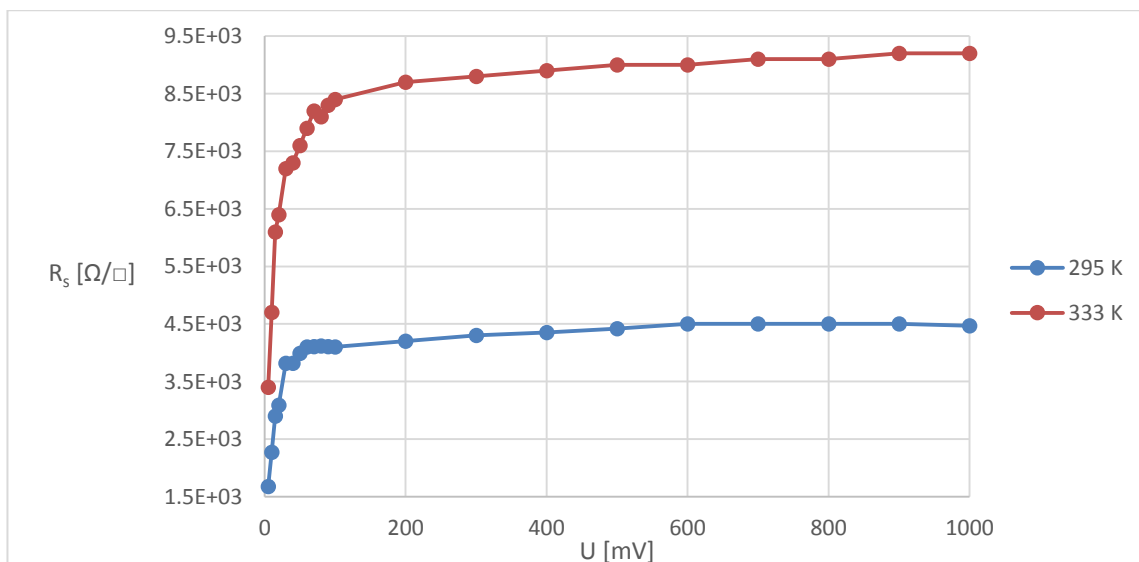
Na následujících grafech jsou zobrazena naměřená data.



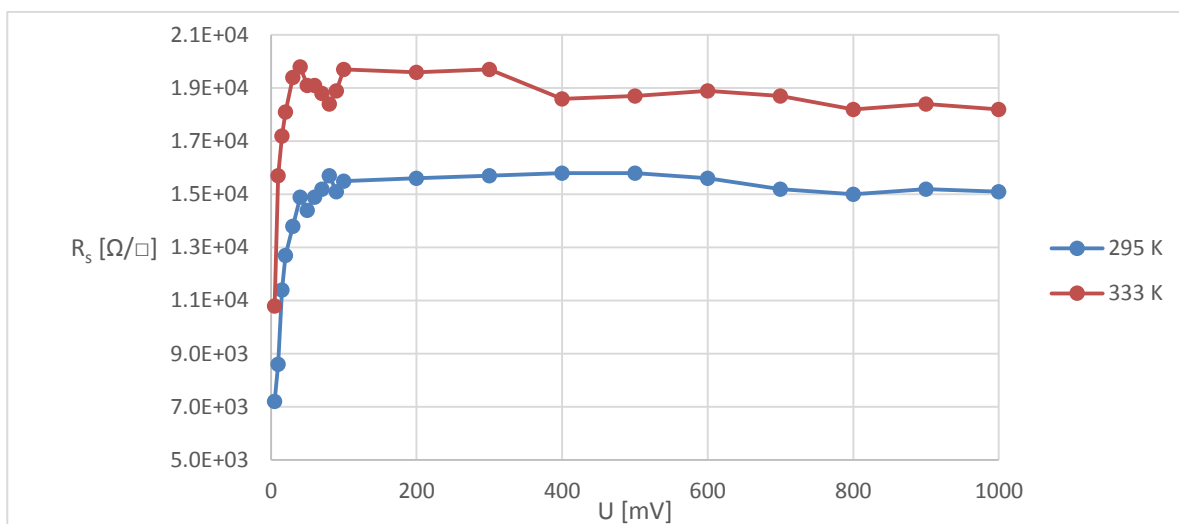
Obrázek 45.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 3 nm



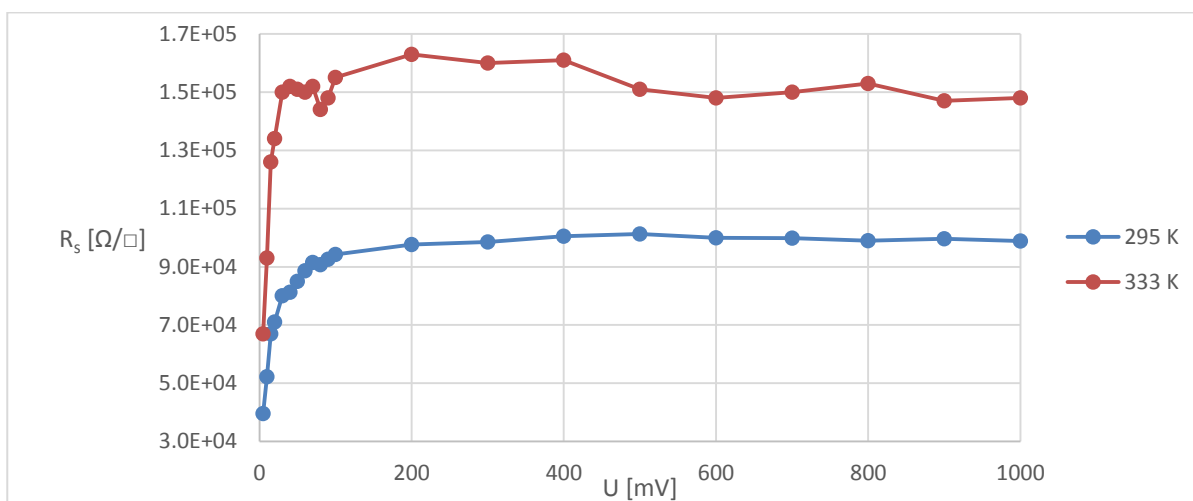
Obrázek 46.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 2,7 nm



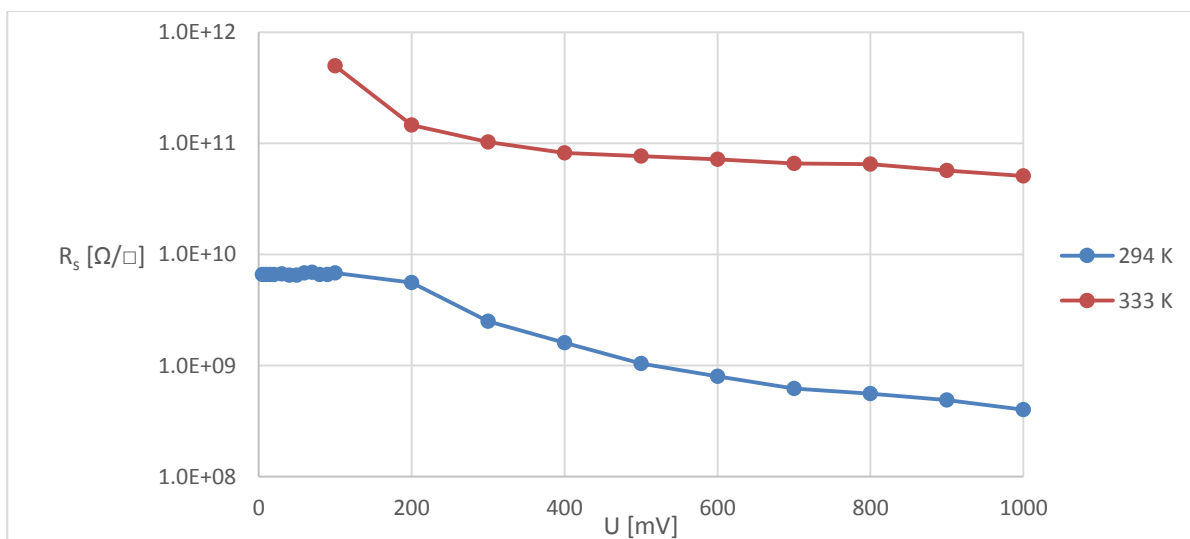
Obrázek 47.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 2,4 nm



Obrázek 48.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 2,1 nm

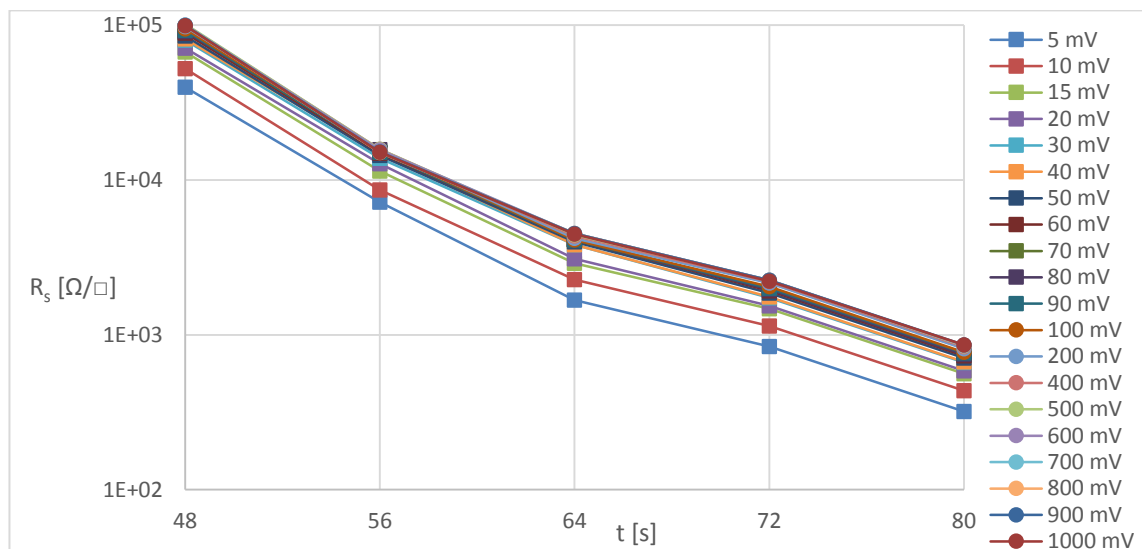


Obrázek 49.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 1,8 nm

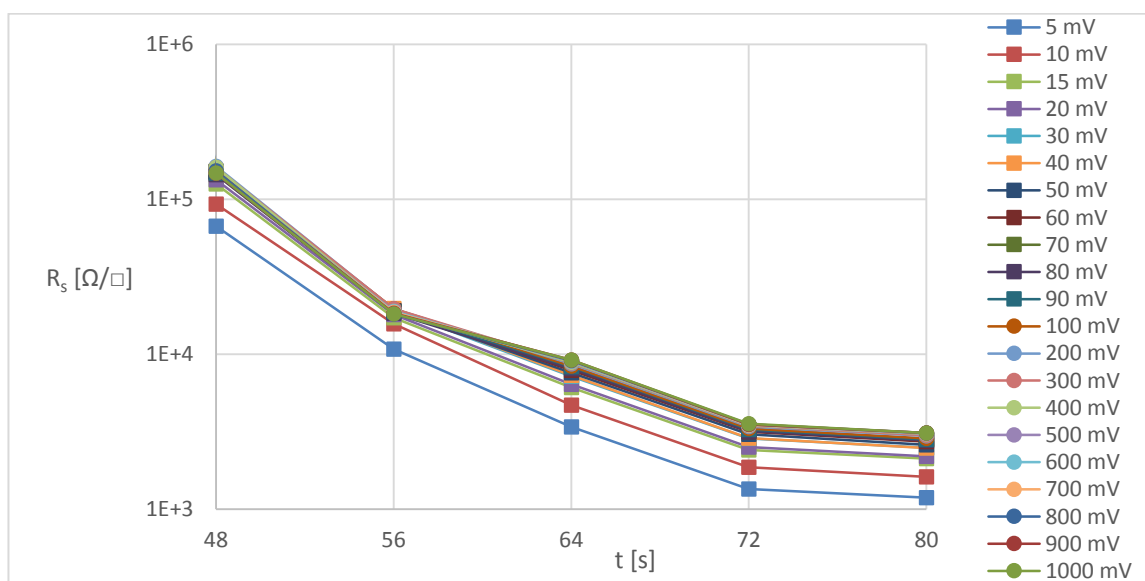


Obrázek 50.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 1,5 nm

Relativní chyba měření se pohybovala pod 5 % u vrstev s nominální tloušťkou nad 1,5 nm. Vrstva s nominální tloušťkou 1,5 nm byla obtížně měřitelná z důvodu velkých fluktuací proudu. Relativní chyba měření byla odhadnuta na 40 %.



Obrázek 51.: Závislost povrchového odporu vrstvy na času depozice pro různá napětí při pokojové teplotě



Obrázek 52.: Závislost povrchového odporu na času depozice pro různá napětí při teplotě 333 K

Vrstvy s nominální tloušťkou pod 1,5 nm byly neměřitelné. Přístroj nebyl schopen změřit procházející proud. Hodnoty proudu se měnily v průběhu měření při konstantním elektrickém napětí i o několik řádů nebo přístroj ukazoval, že jsou měřené hodnoty mimo jeho měřicí rozsah (pod 0,1 pA).

Při nárůstu teploty došlo k nárůstu elektrického odporu, což je typická charakteristika kovů. Z naměřených dat byl vypočítán teplotní součinitel elektrického odporu $\alpha = 0,028 \text{ K}^{-1}$ (platí v rozsahu 295 až 333 K, tabulková

hodnota teplotního součinitele elektrického odporu pro objemový wolfram je 0,0044 K⁻¹) podle:

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R_0 \Delta t}$$

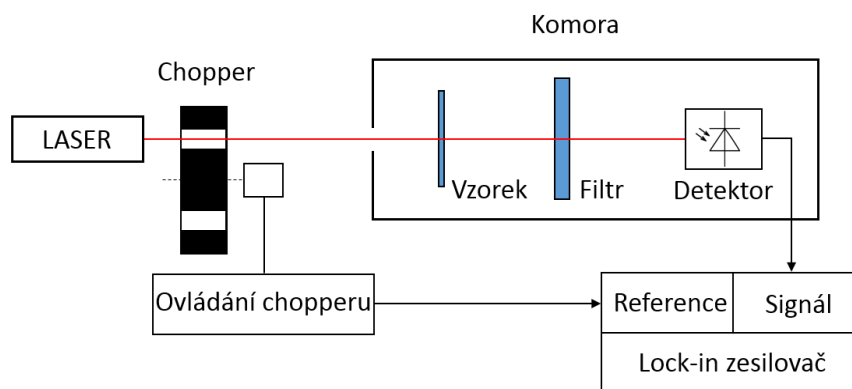
kde α je teplotní součinitel elektrického odporu, ΔR je změna elektrického odporu, R_0 je odpor při počáteční teplotě a Δt je změna teploty.

6.6 OPTICKÉ VLASTNOSTI

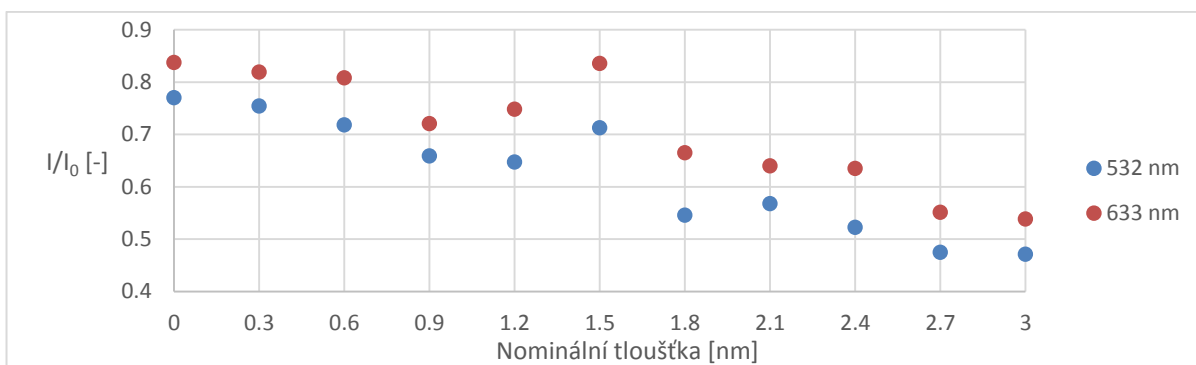
Optické vlastnosti kovů jsou obvykle studovány pomocí experimentů využívajících odrazu světla. Ovšem tenké kovové vrstvy jsou současně částečně průhledné i vodivé (komplexní index lomu, blízkost plazmové frekvence), což umožňuje měření transmitance a absorpance. Nejzajímavější změny bývají pozorovány při kritické tloušťce vrstvy – přechod mezi ostrůvkovou strukturou a souvislou vrstvou. [63] Měření optických vlastností bylo provedeno na vrstvách deponovaných na V1 slídě. Velikou výhodou je rychlost a snadná příprava vzorků při měření optickými metodami.

6.6.1 Optická propustnost

Bylo provedeno měření optické propustnosti pomocí laserů o vlnových délkách 532 nm (Nd:YAG, Suwtech DPGL-3020F) a 633 nm (He-Ne, JDS Uniphase 1125P). Lock-in zesilovač (Stanford Research System SR830 DSP) byl nastaven na frekvenci otáčení optického chopperu. V optické komoře byl dále umístěn filtr pro snížení intenzity světla dopadajícího na fotodiodu. Signál z fotodiody byl přiveden na lock-in zesilovač. Každé měření bylo provedeno dvacetkrát na pěti různých místech vzorku a výsledná hodnota zprůměrována.



Obrázek 53.: Schéma měření optické propustnosti

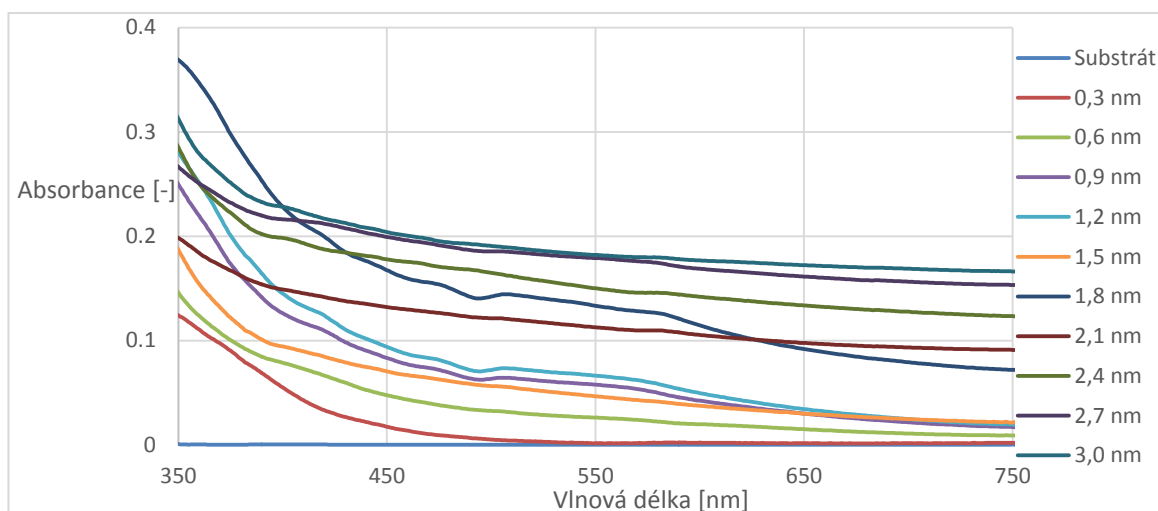


Obrázek 54.: Závislost transmittance na nominální tloušťce

Relativní chyba při měření transmittance byla pod 1 %. Pro nominální tloušťku vzorku 1,2 až 1,8 nm lze pozorovat změnu chování transmittance. Lze tedy předpokládat, že v této oblasti je dosaženo kritické tloušťky – prahu perkolace.

6.6.2 Spektrofotometrie

Dále bylo provedeno měření absorpance na UV/VIS spektrofotometru Lambda 25 od PerkinElmer pro vlnové délky od 350 do 750 nm.

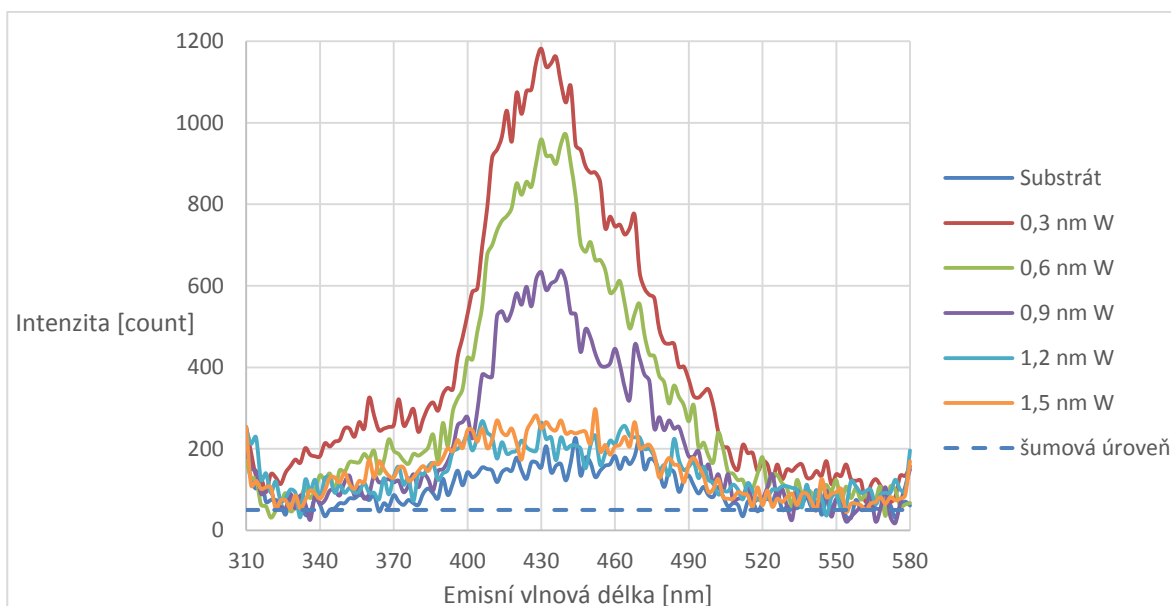


Obrázek 55.: Závislost absorpance na vlnové délce

Vzorky můžeme rozdělit do dvou skupin a to do 1,5 nm a nad 1,8 nm, kdy právě tyto hraniční vzorky vykazují zajímavé chování. Vzorek 1,5 nm má nižší absorpaci ve srovnání se vzorkem 1,2 nm v téměř celém měřeném spektru. Vzorek 1,8 nm má vyšší absorpaci než 2,1 nm do přibližně 620 nm.

6.6.3 Luminiscenční spektroskopie

Neměřitelnost elektrické vodivosti vrstev pod 1,5 nm vedla k hledání další metody pro určení prahu perkolace, respektive pro omezení jeho spodní hranice. Touto metodou byla právě luminiscenční spektroskopie.



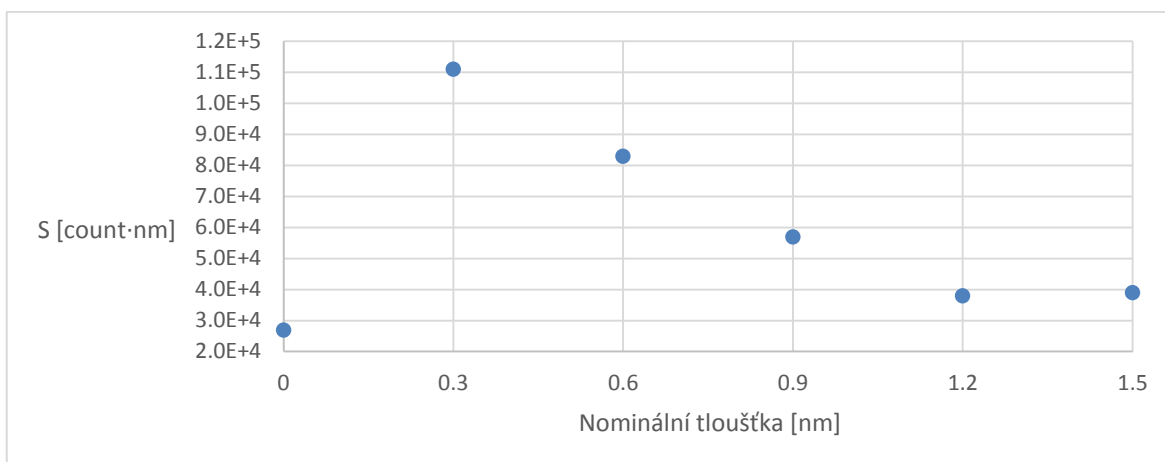
Obrázek 56.: Luminiscenční spektra W na slídě při pokojové teplotě. $\lambda_{ex}=300$ nm

Při měření na spektrofluorimetru PC1 od ISS při pokojové teplotě se objevily luminiscenční vlastnosti u vrstev s nominální tloušťkou 0,3 až 0,9 nm. Mírná luminiscence se objevila i u vrstev 1,2 a 1,5 nm, což z grafu nemusí být přímo patrné, a proto byla spočítána plocha pod jednotlivými křivkami v rámci měřeného spektra pomocí funkce *trapz* výpočetního a vývojového prostředí MATLAB, která počítá aproximační numerickou integraci pomocí lichoběžníkové metody.

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f(\lambda) d\lambda \approx \frac{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}}{2 \cdot N} \left[f(\lambda_{\min}) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} f(\lambda_i) + f(\lambda_{\max}) \right]$$

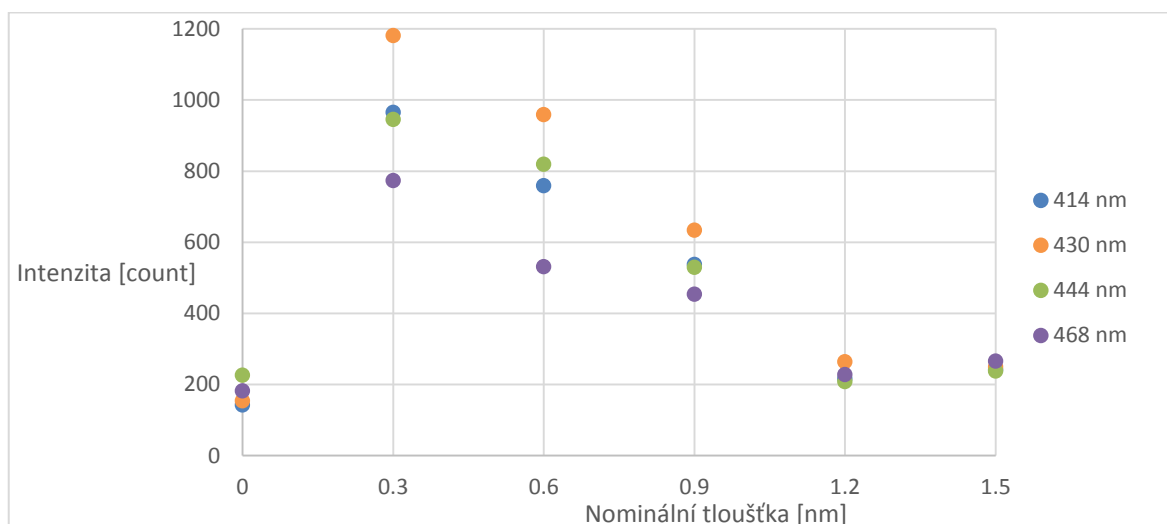
Tabulka 2.: Aproximační numerická integrace pomocí MATLAB funkce *trapz*

Nominální tloušťka wolframu [nm]	substrát	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Plocha pod spektrální křivkou [count · nm]	$2,7 \cdot 10^4$	$1,11 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$



Obrázek 57.: Závislost plochy pod spektrální křivkou na nominální tloušťce

Z grafu luminiscenčních spekter lze pozorovat nejen zmenšování intenzity luminiscence mezi jednotlivými vzorky, ale také zužování šířky luminiscenčního spektra.



Obrázek 58.: Závislost intenzity luminiscence na nominální tloušťce pro vybrané emisní vlnové délky

Vrstvy nad 1,5 nm nevykazovaly žádnou luminiscenci. Lze tedy předpokládat, že se práh perkolace nachází nad vrstvou s nominální tloušťkou 1,5 nm, jelikož kovy neluminiskují.

V publikacích se objevují luminiscenční vlastnosti WO_3 vrstev [64][65]. Nicméně kdyby došlo k oxidaci deponované vrstvy, tak by se luminiscence pravděpodobně projevila na celé sérii vzorků.

6.7 PRÁH PERKOLACE

Z předchozích měření se dá odhadnout, kde se nacházejí hranice, mezi nimiž se nachází práh perkolace. Horní hranicí představuje měřitelnost povrchové vodivosti, přičemž nejtenčí bezpečně změřitelná vrstva měla nominální tloušťkou

1,8 nm. Omezení dolní hranice perkolačního prahu vycházelo z měření optických vlastností. Tato hranice byla stanovena pro vrstvu s nominální tloušťkou 1,5 nm. Z tohoto ohraničení tedy vychází, že se perkolační práh nachází mezi těmito dvěma tloušťkami (tedy v době depozice 40 - 48 s).

Pro výpočet kritické doby depozice t_c a kritického transportního exponentu μ bylo potřeba sestavit rovnice vycházející z:

$$\log R_s = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t} \right) + \log c \quad ; \text{ pro } t > t_c$$

Dosažením hodnot z grafu závislosti povrchového odporu na času depozice získáváme soustavu rovnic:

$$\log R_1 = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t_1} \right) + \log c$$

$$\log R_2 = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t_2} \right) + \log c$$

$$\log R_3 = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t_3} \right) + \log c$$

$$\log R_4 = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t_4} \right) + \log c$$

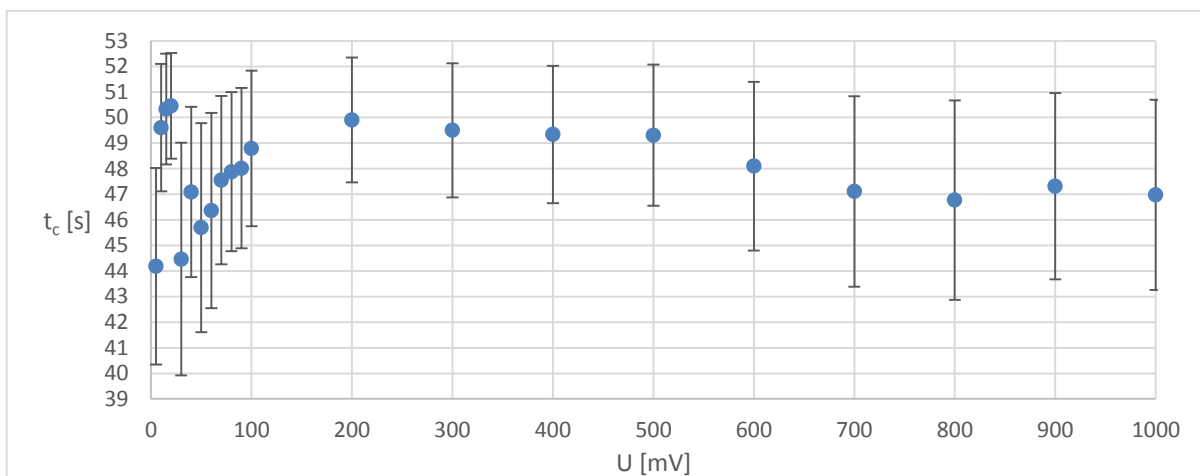
Odečtením těchto rovnic získáváme soustavu dvou rovnic o dvou neznámých:

$$\log \frac{R_1}{R_2} = \mu \log \left(\frac{1 - \frac{t_c}{t_2}}{1 - \frac{t_c}{t_1}} \right)$$

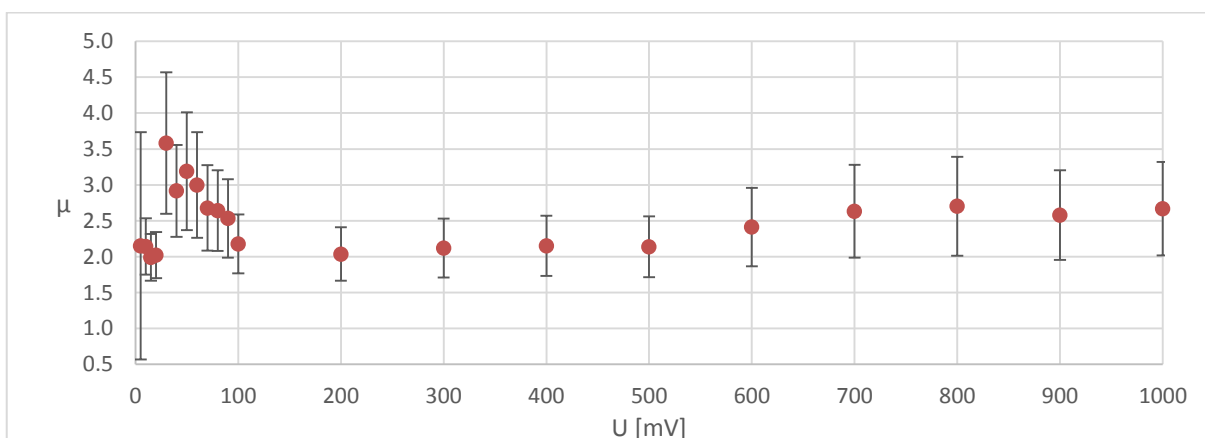
$$\log \frac{R_3}{R_4} = \mu \log \left(\frac{1 - \frac{t_c}{t_4}}{1 - \frac{t_c}{t_3}} \right)$$

Vzhledem k velkému množství naměřených dat, která se dají do těchto rovnic dosadit, byl vytvořen program ve výpočetním a vývojovém prostředí MATLAB. Dva propojené cykly dosazovaly do rovnic všechny možné kombinace pro jednotlivé křivky. K řešení rovnic byla použita funkce *vpasolve*, která slouží k numerickému řešení soustavy rovnic.

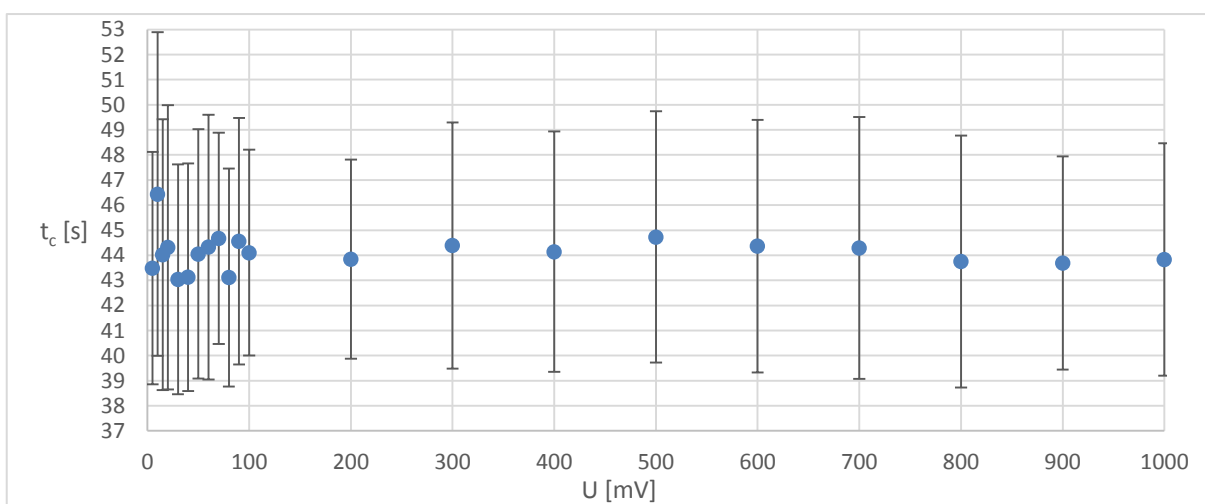
Ze všech řešení (celkem 1890) byly vyfiltrovány smysluplné výsledky a z nich zprůměrovány hodnoty t_c a μ pro jednotlivá napětí.



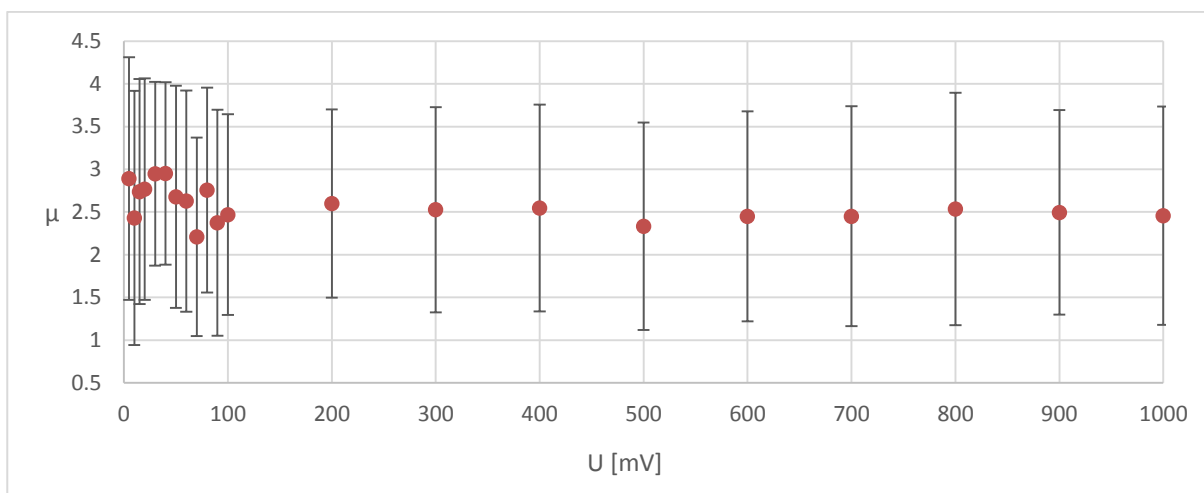
Obrázek 59.: Závislost t_c na napětí při pokojové teplotě



Obrázek 60.: Závislost μ na napětí při pokojové teplotě

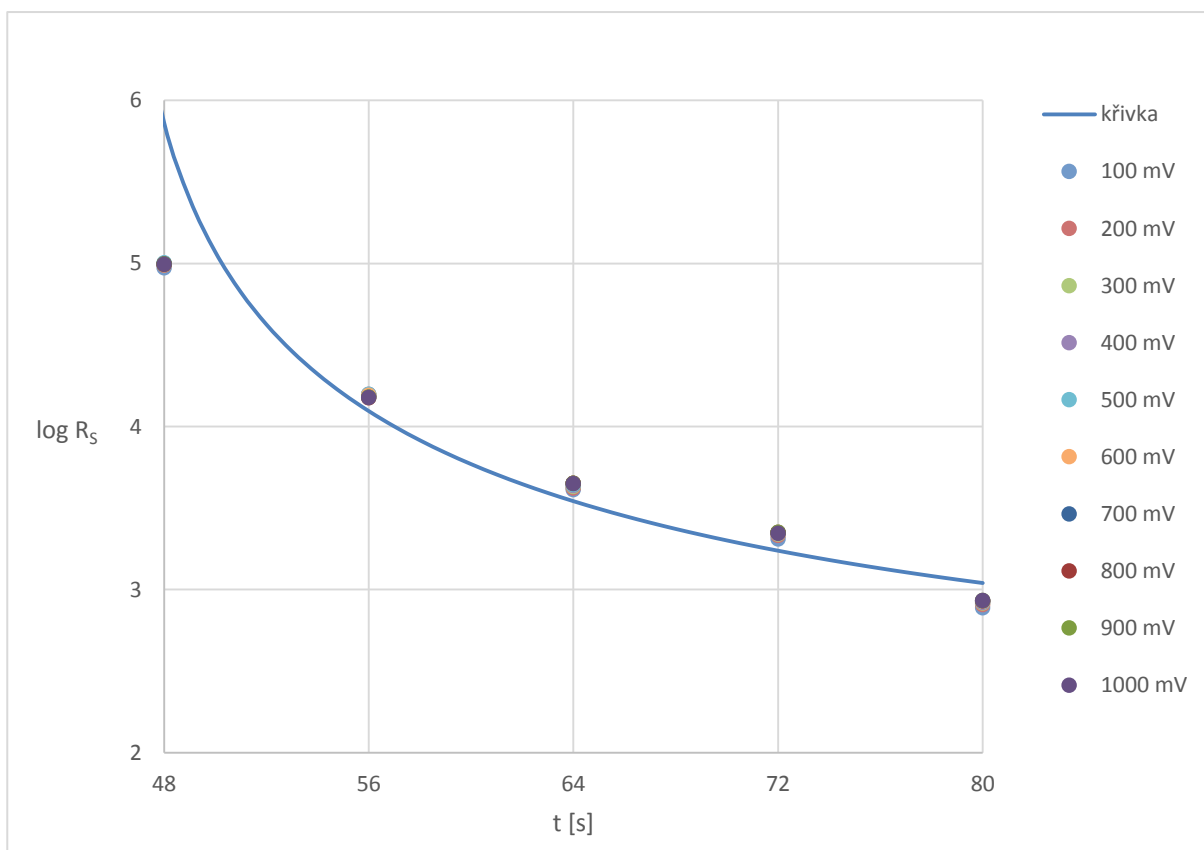


Obrázek 61.: Závislost t_c na napětí při teplotě 333 K

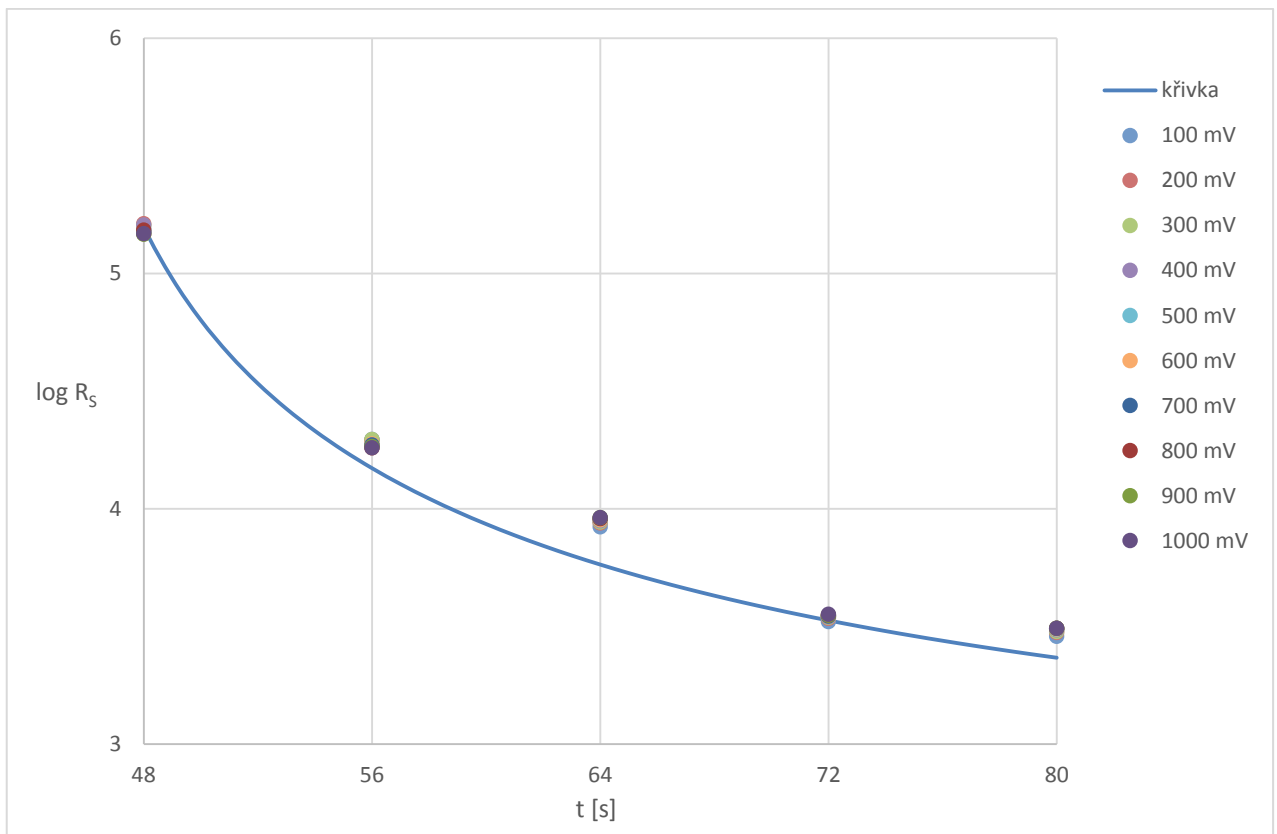


Obrázek 62.: Závislost μ na napětí při teplotě 333 K

Pro napětí do 100 mV se objevují fluktuace, proto byly tyto hodnoty pro určení t_c a μ vynechány. Z ostatních hodnot vyplývá $t_c = (46 \pm 5)$ s a $\mu = 2,8 \pm 1,0$ při pokojové teplotě (≈ 295 K) a při teplotě 333 K byly hodnoty stanoveny na $t_c = (44 \pm 5)$ s a $\mu = 2,5 \pm 1,3$



Obrázek 63.: Proložení naměřených dat při pokojové teplotě křivkou ze získaných hodnot t_c a μ



Obrázek 64.: Proložení naměřených dat při teplotě 333 K křivkou ze získaných hodnot t_c a μ

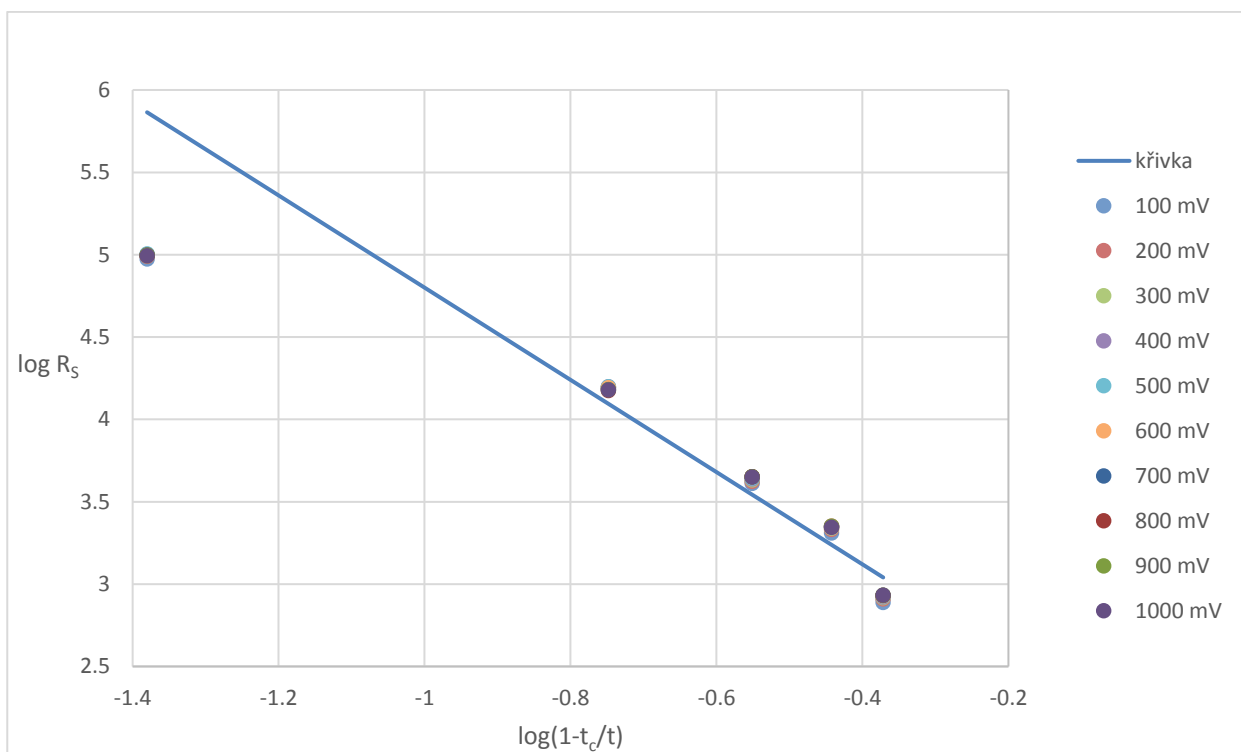
Největší rozdíl mezi vypočítanou křivkou a křivkami naměřenými je v oblasti $t = 48$ až 56 s z důvodu blízkosti hodnot t_c a t (na a pod perkolačním prahem platí jiné koeficienty).

Rozdíly mezi parametry, které byly získány při různých teplotách, jsou statisticky zanedbatelné, vezmeme-li v úvahu nejistotu měření. Průměrná hodnota $t_c = (45 \pm 7)$ s odpovídá nominální tloušťce **(1,79 ± 0,28) nm** wolframu.

Výše uvedené výsledky platí pro celou měřenou oblast, ale perkolační teorie a tedy i průběh konduktance platí pouze v oblasti blízké perkolačnímu prahu, což je zjevné při zobrazení závislosti $\log R_s$ na $\log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$ vycházející z:

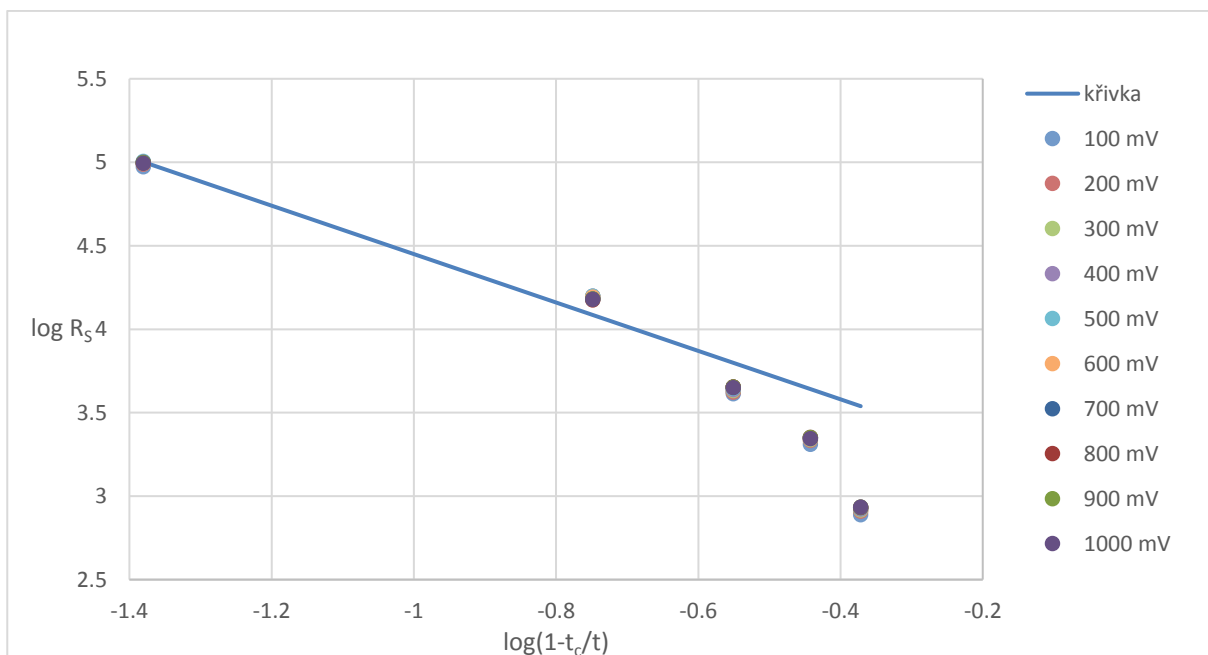
$$\log R_s = -\mu \log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right) + \log c$$

kde μ popisuje sklon přímky.



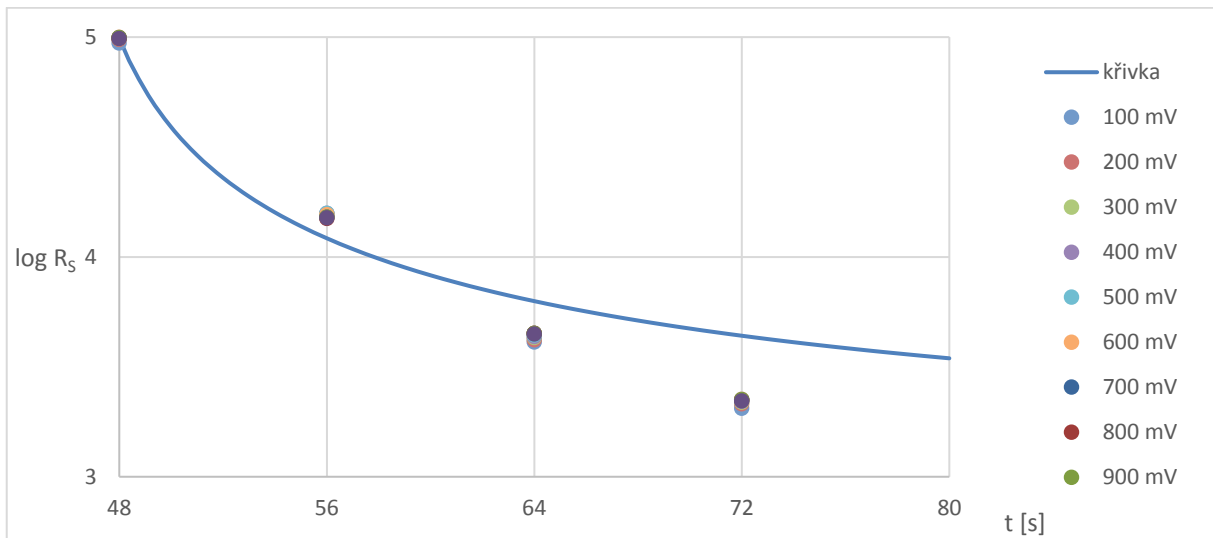
Obrázek 65.: Závislost $\log R_s$ na $\log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$ při pokojové teplotě s hodnotami platnými pro celou měřenou oblast

Z grafu je zřejmé, že v oblasti blízké t_c fitovaná křivka nesedí, proto bylo potřeba parametry upravit. Nejlepší shody je možné v oblasti blízké t_c (3 nejbližší body) dosáhnout při $\mu = 1,45 \pm 0,03$ pro $t_c = 46$ s.



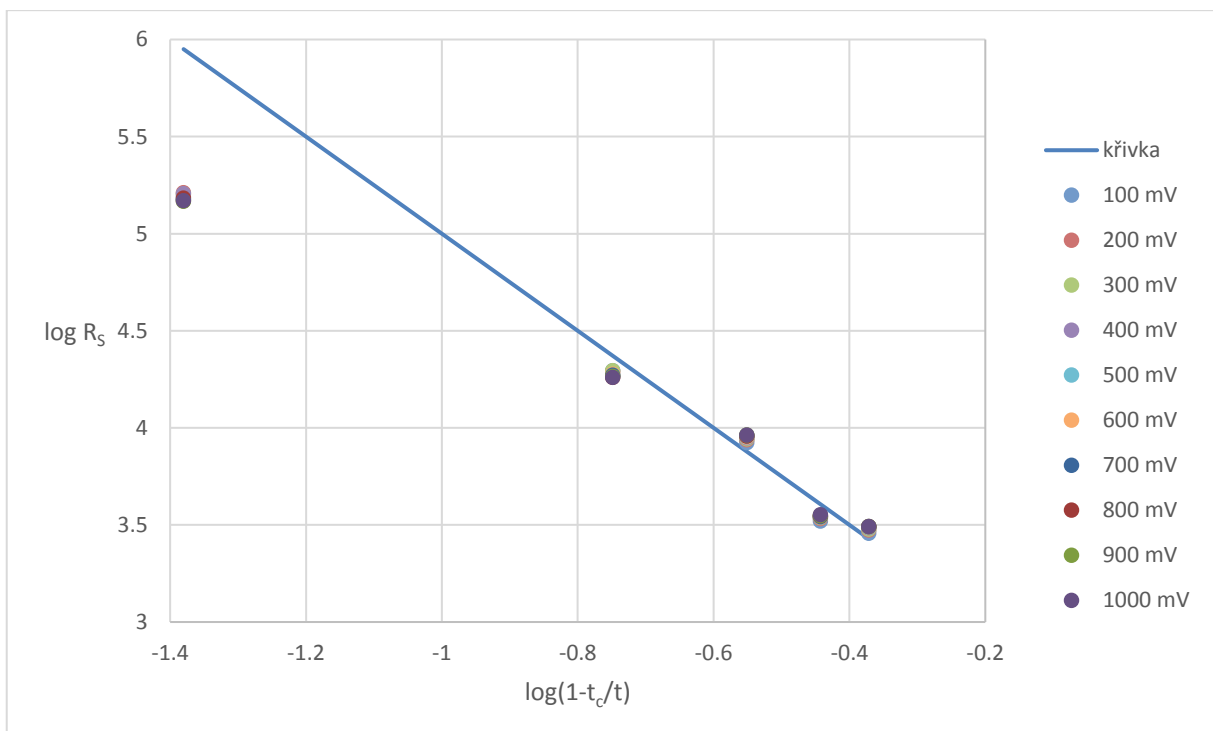
Obrázek 66.: Závislost $\log R_s$ na $\log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$ při pokojové teplotě s hodnotami platnými pro oblast blízkou t_c

Pro závislost $\log R_s$ na $\log\left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$ lze pozorovat lepší shodu v bodech blízkých t_c . Fitovaná křivka s těmito upravenými parametry:



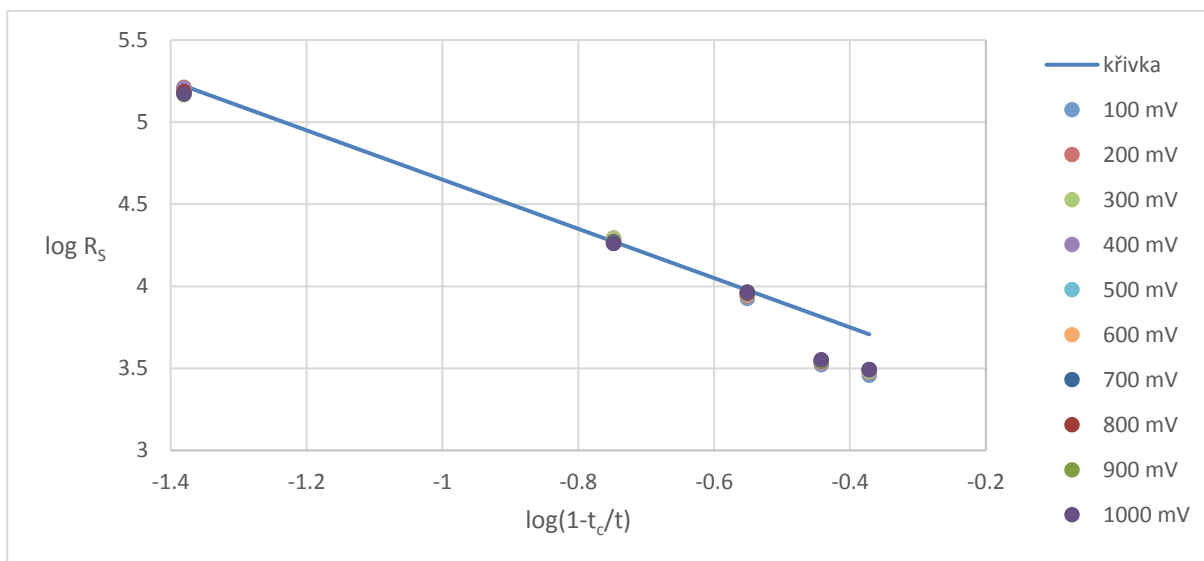
Obrázek 67.: Proložení naměřených dat při pokojové teplotě křivkou ze získaných hodnot t_c a μ po úpravě

To stejné platí i pro výsledky, které byly získány při teplotě 333 K.



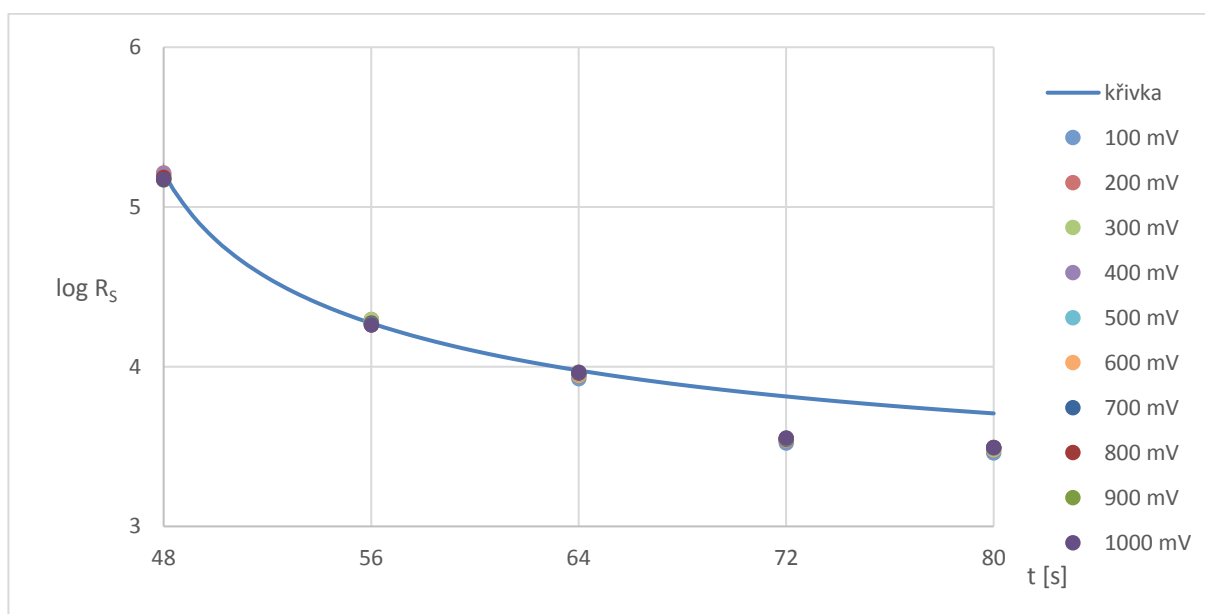
Obrázek 68.: Závislost $\log R_s$ na $\log\left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$ při teplotě 333 K s hodnotami platnými pro celou měřenou oblast

Nejlepší shody je možné v oblasti blízké t_c při teplotě 333 K dosáhnout při parametrech $\mu = 1,47 \pm 0,03$ a $t_c = 46$ s.



Obrázek 69.: Závislost $\log R_s$ na $\log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$ při teplotě 333 K s hodnotami platnými pro oblast blízkou t_c .

Pro závislost $\log R_s$ na $\log \left(1 - \frac{t_c}{t}\right)$ při teplotě 333 K můžeme pozorovat mnohem lepší shodu v bodech blízkých t_c . Také můžeme pozorovat lepší shodu fitované křivky v bodech blízkých t_c u závislosti R_s na době depozice:



Obrázek 70.: Proložení naměřených dat při teplotě 333 K křivkou ze získaných hodnot t_c a μ po úpravě

Hodnota transportního kritického koeficientu byla v oblasti blízké t_c pro teplotu 333 K stanovena na $\mu = 1,47 \pm 0,03$.

7. DISKUZE

Kritická doba depozice pro ultratenké vrstvy wolframu připravené pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování byla stanovena pro daný systém na $t_c = (45 \pm 7)$ s. Kritické době depozice $t_c = (45 \pm 7)$ s odpovídá nominální tloušťka $(1,79 \pm 0,28)$ nm wolframové vrstvy. Kritický koeficient byl stanoven na $\mu = 2,8 \pm 1$ respektive $2,5 \pm 1,3$ přes celou měřenou oblast. V případě stanovení kritického koeficientu pouze v oblasti blízké t_c (3 nejbližší vzorky nad prahem perkolace představující zlinearizovanou oblast v blízkosti t_c – Obr. 25) byl tento kritický koeficient stanoven na $\mu = 1,45 \pm 0,03$ respektive $\mu = 1,47 \pm 0,03$ při $t_c = 46$ s, přičemž obecně přijímaná hodnota je $\mu = 1,3$. Tyto hodnoty byly stanoveny z experimentálně získaných dat stejnosměrné povrchové vodivosti nad perkolačním prahem (Obr. 45 až 50).

Principiální neměřitelnost stejnosměrné povrchové vodivosti vrstev pod prahem perkolace vedla k hledání dalších podpůrných metod, které by sloužily k jeho určení.

Jednou z těchto metod bylo zobrazení povrchové struktury pomocí AFM, kdy lze pozorovat rozložení deponovaných struktur na povrchu substrátu a jejich průběžný růst (Obr. 26 až 34). Tato metoda poskytuje nejvíc informací v prvotních fázích růstu vrstvy, kdy lze ještě bezpečně určit, kde se nachází substrát a kde deponovaný materiál (Obr. 26 až 28 a Obr. 29 až 30). V případě delší doby depozice a tím i větších deponovaných struktur, které vzájemně přerůstají, již není možné ze samotného AFM určit, kde se nachází deponovaný kov a kde samotný substrát (Obr. 31 až 34), nicméně stále tato metoda poskytuje informace a povrchové struktury jako takové.

Další skupinou podpůrných metod byla optická měření. Pro měření optické transmittance byly použity dva lasery o vlnových délkách ve viditelné oblasti (532 a 633 nm, Obr. 53). Tyto lasery byly zvoleny z důvodu, že jejich frekvence se s největší pravděpodobností nachází pod plazmovou frekvencí deponovaných vrstev a tudíž bude možné změřit změny v transmittanci způsobené částečným odrazem laserového paprsku. Jelikož se tento jev při měření transmittance projevil (Obr. 54), bylo také provedeno měření absorpance ve viditelné oblasti (350 až 750 nm), kdy lze pozorovat zajímavý průběh spekter a jejich vztahy mezi jednotlivými vzorky s různou dobou depozice respektive s různou nominální tloušťkou deponované vrstvy (Obr. 55). Dále byla ze stejných důvodů vyzkoušena metoda THz spektroskopie (Obr. 35 až 40), která se neukázala být metodou vhodnou. Další podpůrnou metodou bylo měření luminiscence, která se projevila u vrstev s nejmenší nominální tloušťkou (Obr. 56 až 58) respektive u vzorků, u kterých byly u AFM měření pozorovány izolované shluky deponovaného materiálu (klastry). Intenzita stejně jako šířka luminiscenčního spektra se zmenšovala se zvětšující se velikostí klastrů. U vzorků s nominální tloušťkou deponované vrstvy, která se blížila nebo byla větší, než byla odpovídající tloušťka u

perkolačního prahu se luminiscence neprojevila vůbec (nebo byla pod šumovou úrovní měřicího přístroje).

Z výpočtů založených na měření stejnosměrné povrchové vodivosti (Obr. 59 až 70) a z výsledků z dalších zvolených podpůrných metod lze tedy konstatovat, že perkolační práh odpovídá vrstvě o nominální tloušťce ($1,79 \pm 0,28$) nm.

Pro určování perkolačního prahu u tenkých kovových vrstev existuje poměrně omezené množství prací, přestože se jedná o fundamentální problém pro následné aplikace těchto vrstev.

Z obdobných studií, které se zabývají problematikou určování kritických exponentů respektive stanovení perkolačního prahu tenkých kovových vrstev, lze zmínit autory Liang et al. [66], kteří připravili různé materiály na SiO_2 s výsledkem $\mu = 1,15$. Papandreou a Nédellec [67] připravili Pd vrstvy o tloušťce okolo 10 nm nanesené pomocí odpařování elektronovým svazkem na substrát NaCl s 15 nm SiO_2 s výsledkem $\mu = 1,3$. Kapitulnik a Deutscher [68] připravili Al-Ge vrstvy pomocí odpařování na sklo s výsledkem $\mu = 2,1 \pm 0,5$ pro silné vrstvy (do 400 nm) a $\mu = 0,9 \pm 0,25$ pro vrstvy tenké (nad 60 nm). Oates et al. [69] připravili Ti vrstvy o tloušťce 2 až 17 nm pomocí naprašování a určili perkolační práh pro tloušťku ($3,3 \pm 0,1$) nm. Hověl et al. [70] připravili Au vrstvy o tloušťce 3 až 10 nm na křemíku s 200 nm SiO_2 a určili perkolační práh pro tloušťku ($6,5 \pm 0,1$) nm. [53]

Tato práce je zajímavá v tom, že je zaměřena na určení perkolačního prahu pro vrstvy ultratenké a zobrazení jejich povrchové struktury a postupného růstu.

8. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Problematikou určení perkolačního prahu z výsledků měření elektrické povrchové vodivosti se v minulosti zabývalo hodně pracovišť, tudíž se publikací v literatuře objevuje velké množství. Všechny tyto práce se věnují makroskopickým systémům, kde je mechanismus vzniku elektricky vodivé cesty přes vzorek materiálu celkem zřejmý. Studie se zabývají 2D systémy, což je vlastně vodivá deska, nebo 3D systémy, což je obvykle kompozitní materiál, který se skládá z nevodivé matrice a vodivých příměsí. Z těchto experimentů a myšlenkových pokusů plynou obecné matematické modely, které se uvádějí ve většině knih, které byly o tomto jevu publikovány. Již z těchto celkem jednoduchých modelů plyne silná závislost prahu perkolace na tvaru vodivých příměsí, na struktuře jejich uložení a samozřejmě na objemovém zlomku plniva. Odtud také plynou odhady kritických exponentů, kterých se i my v této práci držíme.

Historicky vznikly uvedené výsledky v době, kdy pojmy jako mezoskopická fyzika či nanotechnologie byly pouze teoretickými spekulacemi bez experimentálně podložených údajů. V současné době obrovského rozvoje nanotechnologických aplikací se opět ke studiu procesů a dějů v oblasti prahu perkolace vracíme s pochopitelnými praktickými požadavky, které vychází

z potřeb konstruovaných systémů či součástek. Zde se ovšem již experimentální data získávají obtížně a publikací v současné době není mnoho. Většina z nich je založena na ideálních perkolačních modelech případně simulacích.

V oblasti ultratenkých vrstev jsou přenosy nosičů náboje složitými jevy nutně založenými na kvantově mechanickém popisu. Také příprava vzorků se komplikuje, přičemž podstatnou podmínkou je jejich reprodukovatelnost, což v oblasti blízké se velikosti atomů a molekul je problémem. Diagnostika takto vytvořených vrstev je složitým technologickým procesem. Již stanovení základní veličiny při tvorbě ultratenkých vrstev, což je tloušťka, je docela složitý problém, který se zjednodušuje zavedením pojmu nominální tloušťka, což je technologicky rozumné číslo, které nám ale o struktuře vrstvy zase tak mnoho neřekne.

V literatuře uvedené hodnoty prahu perkolace jsou rozdílné pro různé deponované materiály, substráty ale i pro různé použité technologie tvorby těchto vrstev. Proto je zjištění odhadu tloušťky vrstvy nutné pro vytvoření prahu perkolace zajímavé z vědeckého pohledu a zde si myslíme, že je předložená práce přínosem. Je nutno ovšem poznamenat, že práh perkolace je situace, kdy vznikne první vodivá cesta z jedné makroskopické elektrody na druhou. Vrstva není ani homogenní ani celistvá. Teprve dalším přidáváním atomů se vyplňuje. V této situaci asi není vhodné hovořit o dimenzi problému. Jedná se o systém dvojrozměrný, trojrozměrný nebo se jedná o systém s neceločíselnou dimenzí? Proto i určení příslušných kritických exponentů je důležitý vědecký výsledek.

Přínos pro praxi je odtud plynoucí. Pro vytváření senzorických vrstev potřebujeme jistou porezitu připravované vrstvy (větší plocha povrchu), pro tvorbu ochranné vrstvy zase naopak homogenní vrstvu, stejně jako pro přípravu RTG optických vrstevnatých systémů, které na Ústavu přístrojové techniky AV ČR v Brně již léta připravují. Pro toto pracoviště jsou naše výsledky užitečné.

Tato práce určuje elektrický práh perkolace z výsledků měření, respektive minimální nominální tloušťku wolframové vrstvy, kdy dochází k fázovému přechodu z elektricky nevodivé vrstvy na vrstvu elektricky vodivou v makroskopické oblasti. Právě zajištění této minimální tloušťky je základní předpoklad pro další práci s těmito vrstvami ať už pro aplikace v senzorce, RTG optice nebo v oblasti bezpečnostních značek vytvořených pomocí litografických metod.

Perkolační práh byl stanovený pro radiofrekvenční magnetronovou naprašovačku Leybold Z550 s kritickou dobu depozice $t_c = (45 \pm 7)$, což odpovídá vrstvě wolframu o nominální tloušťce $(1,79 \pm 0,28)$ nm (tyto hodnoty jsou platné pro parametry depozice uvedené v experimentální části).

9. ZÁVĚR

Tato práce je zaměřena na vývoj diagnostických metod pro určení elektrického perkolačního prahu ultratenkých wolframových vrstev.

V první části této práce jsou stručně popsány využití diagnostické metody a to zejména režimy mikroskopie se skenující sondou: mikroskopie atomárních sil a skenovací mikrovlnná mikroskopie. Dále je zde zmíněna skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní spektroskopií, terahertzová spektroskopie v časové doméně a luminiscenční spektroskopie.

V druhé části jsou stručně popsány fyzikální principy naprašovacích technik a mechanismy růstu tenkých vrstev společně s teoretickými modely, které se k popisu jejich růstu využívají.

Třetí část stručně popisuje perkolační teorii vztaženou na elektrickou vodivost ultratenkých vrstev respektive 2D kompozitů.

V experimentální části jsou shrnuty vybrané výsledky a to zejména topografické mapy získané pomocí mikroskopie atomárních sil, měření voltampérových charakteristik s následným výpočtem elektrické povrchové rezistance vrstev v závislosti na době depozice a teplotě, optická transmise, spektra z UV/VIS spektrofotometrie a v neposlední řadě luminiscenční spektra.

Právě z výsledků, které byly získány pomocí optických metod (luminiscence, optické transmise a absorbance) a měřením povrchové rezistance, byl omezen pravděpodobný rozsah, ve kterém se nachází elektrický perkolační práh. Z těchto naměřených dat byl vypočítán transportní kritický exponent pro celou měřenou oblast $\mu = 2,8 \pm 1$ respektive $2,5 \pm 1,3$ a hlavně čas kritické depozice vztažený na systém, na kterém byly vrstvy připraveny s výsledkem $t_c = (46 \pm 5)$ s pro teplotu 295 K respektive $t_c = (44 \pm 5)$ s pro teplotu 333 K. Doba kritické depozice pro překročení prahu perkolace byla stanovena na $t_c = (45 \pm 7)$ s. **Z této hodnoty byla vypočítána nominální tloušťka wolframové vrstvy odpovídající perkolačnímu prahu ($1,79 \pm 0,28$) nm, při které dojde k překročení elektrického perkolačního prahu a vrstva se začne jevit jako elektricky vodivá a začne vykazovat kovové vlastnosti. Transportní kritický koeficient v oblasti blízké t_c (3 vzorky nad prahem perkolace nacházející se ve zlinearizované oblasti) byl stanoven na $\mu = 1,45 \pm 0,03$ respektive $\mu = 1,47 \pm 0,03$ (platí pro $t_c = 46$ s).**

10. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] D. S. Ghosh, *Ultrathin Metal Transparent Electrodes for the Optoelectronics Industry*. Springer. DOI: 10.1007/978-3-319-00348-1_2. 2013.
- [2] I. Fernandez, X. Borris and F. Pérez-Murano, Atomic force microscopy local oxidation of silicon nitride thin films for mask fabrication, *Nanotechnology*, 16(11), pp. 2731–2737, ISSN 0957-4484. Nov. 2005.
- [3] N. Bornemann, N. H. Sauer, E. Dörsam, Gravure printed ultrathin layers of small-molecule semiconductors on glass, *Journal of Imaging Science and Technology*, 55(4), July 2011, pp. 402011-402018, ISSN 1062-3701.
- [4] T. Pauporte, D. Lincot, Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results of zinc oxide, *Electrochimica Acta*, 45(20), pp. 3345-3353, ISSN 0013-4686, 2000.
- [5] H. Yonezu, Y. Furukawa and A. Wakahara, III–V epitaxy on Si for photonics applications, *Journal of Crystal Growth*, 310(23), pp 4757-4762, 2008.
- [6] M. Akabori, V. A. Guzenko, T. Schäpers and H. Hardtdegen, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ selective area metal-organic vapor phase epitaxy for non-magnetic semiconductor spintronics, *Journal of Crystal Growth*, 310(23), pp 4821-4825, 2008.
- [7] Z. Pesina, J. Sopousek and J. Bursik, Mechanical properties of joints created by silver nanoparticles, *Annals of DAAAM for 2012 and Proceedings of the 23rd International DAAAM Symposium*, ISBN 978-3-901509-91-9, ISSN 2304-1382, pp 0139 - 01421, Vienna, Austria, 2012.
- [8] A. Stierle, F. Renner, R. Streitl, H. Dosch, W. Drube and B. C. Cowie, X-ray Diffraction Study of the Ultrathin Al_2O_3 Layer on $\text{NiAl}(110)$, *Science*, Vol. 303, Issue 5664, pp. 1652-1656, ISSN 0036-8075, 2004.
- [9] R. A. Bennett, J. S. Mulley, M. A. Newton and M. Surman, Spectroscopy of ultrathin epitaxial rutile $\text{TiO}_2(110)$ films grown on $\text{W}(100)$, *Journal of Chemical Physics*, 127(8), article no. 084707, ISSN 0021-9606, 2007.
- [10] T. P. Niesen and M. R. Guire, Deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions, *Solid State Ionics*, 151(1-4), pp. 61-68, ISSN 0167-2738, 2000.
- [11] E. Kondoh, Deposition of Ru thin films from supercritical carbon dioxide fluids, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(7B), pp. 5799-5802, ISSN 0021-4922, 2005.
- [12] S. M. Rossnagel, Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 21(5), pp. S74-S87, ISSN 0734-2101, 2003.

- [13] L. Meda and E. E. Maxie, Lipon thin films grown by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition in a N₂-H₂-Ar gas mixture, *Thin solid films*, 520(6), pp. 1799-1803, ISSN 0040-6090, 2012.
- [14] Z. Wang, X. Cheng, J. Zhu, Q. Huang, Z. Zhang and L. Chen, Investigation of aperiodic W/C multi-layer mirror for X-ray optics, *Thin Solid Films*, 519(20), 2011, pp. 6712-6715, ISSN 0040-6090.
- [15] Ch. Morawe, P. Pecci, J. Ch. Peffen and E. Ziegler, Design and performance of graded multilayers as focusing elements for x-ray optics, *Review of Scientific Instruments*. 70(8), pp. 3227-3232, DOI: 10.1063/1.1149897, 1999.
- [16] F. Uhlén et al., Damage investigation on tungsten and diamond diffractive optics at a hard x-ray free-electron laser, *Optics express*, 21(7). 2013.
- [17] Ch. Lie, R. Conley, A. T. Macrander, J. Maser, H. C. Kang and G. B. Stephenson, A multilayer nanostructure for linear zone-plate applications, *Thin Solid Films*, 515(2), 2006, pp. 654-657. ISSN 0040-6090.
- [18] P. Hoghoj, E. Ziegler, J. Susini, A. K. Freund, K. D. Joensen, P. Gorenstein, J. L. Wood, Focusing of hard x-rays with W/Si supermirror, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 132. pp. 528-533. 1997
- [19] S. Komatani, K. Nakamachi, K. Nakano, S. Ohzawa, H. Uchihara, A. Bando, K. Tsuji, Fundamental characteristics of hybrid X-ray focusing optics for micro X-ray fluorescence analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 309, pp. 260-263. 2013.
- [20] A. E. Yakshin, I. I. Khodos, I. M. Zhelezniak, A. I. Erko, Fabrication, structure and reflectivity of W/C and W/B₄C multilayers for hard X-ray, *Optics Communications*. 118. pp. 133-142. 1995.
- [21] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, 306(5696), pp. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896
- [22] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray and H. A. Oughaddou. A review on silicene - New candidate for electronics, *Surface Science Reports*, 2012, 67(1), pp. 1-18. DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.10.001
- [23] M. Vojkůvka, R. Kubínek, M. Mašláň. *Nanoskopie*. Univerzita Palackého v Olomouci, Katedra experimentální fyziky, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [24] V. Tsukruk and S. Singamaneni, *Scanning Probe Microscopy of Soft Matter: Fundamentals and Practices*. Wiley, pp 9-68, 2011.
- [25] Tip Surface Interaction. In: *DoITPoMS - TLP Library Atomic Force Microscopy - Tip Surface Interaction* [online]. Cambridge: University of

- Cambridge, 2009. Accessible from: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/images/force%20graph.png>
- [26] Agilent AN 1287-1. AGILENT TECHNOLOGIES. *Understanding the Fundamental Principles of Vector Network Analysis: Application Note*. USA, 2010.
- [27] M. Serry. AGILENT TECHNOLOGIES. *Scanning Microwave Microscope Mode*. USA, 2010.
- [28] S. Wu and T. Hopson. AGILENT TECHNOLOGIES. *SMM Imaging of Dopant Structures of Semiconductor Devices: Application Note*. USA, 2012.
- [29] M. Kasper, R. Feger, A. Stelzer. Keysight Technologies. *SMM EMPro: Application Note*. USA, 2015.
- [30] A. Jäger, V. Gärtnerová. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. *Fyzikální ústav Akademie Věd ČR* [online]. (c) 2017, Accessible from: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [31] Practical Electron Microscopy and Database - An Online Book. *GlobalSino* [online]. (c) 2017. Accessible from: <http://www.globalsino.com/micro/TEM/images/TEM9995b.jpg>
- [32] E. Bründermann, H. W. Hübers, M. F. Kimmitt, *Terahertz Techniques*. Berlin: Springer, 2012. ISBN 978-3-642-02591-4.
- [33] A. Dobroiu, Ch. Otani, K. Kawase, Terahertz-wave sources and imaging applications. *Measurement Science and Technology*. 2006, vol. 17, p. R161 – R174. ISSN 0957-0233.
- [34] W. L. Chan, J. Deibel, D. M. Mittelman, Imaging with terahertz radiation. *Reports on Progress in Physics*. 70(8), 2007, pp. 1325 - 1379. ISSN 0034-4885.
- [35] K. E. Peiponen, J. A. Zeitler, M. Kuwata-Gonokami, *Terahertz Spectroscopy and Imaging*. Berlin: Springer, 2013. 641 pages. ISBN 978-3-642-29563-8.
- [36] M. Naftaly, *Terahertz Metrology*. Boston: Artech House, 2015. ISBN 978-1-60807-776-2.
- [37] B. Ferguson, X.-Ch. Zhang, Material for terahertz science and technology, *Nature materials*, 1, 2002, pp. 26-33. DOI: 10.1038/nmat708
- [38] Y.-S. Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. 2009. ISBN: 978-0-387-09539-4.
- [39] T. Gavenda. *Spektroskopie látek mm a submilimetrových vln*. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta aplikované informatiky. 2017.
- [40] I. Pelant, J. Valenta. *Luminiscenční spektroskopie. I. Objemové krystalické polovodiče*. 2006. ISBN 80-200-1447-0

- [41] I. Pelant, J. Valenta. *Luminiscenční spektroskopie. II. Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise*. 2010. ISBN 978-80-200-1846-5
- [42] D. Choi et al. Electron mean free path of tungsten and the electrical resistivity of epitaxial (110) tungsten films. *Physical review B, Condensed matter*. 86(4). 2012. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.045432.
- [43] I. Díez, R. H. A. Ras. Few-Atom Silver Clusters as Fluorescent Reporters. *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology II*. ISBN 978-3-642-04699-5
- [44] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, M. A. El-Sayed. The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chemical Physics Letters*. 317(6). 2000. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)01414-1.
- [45] C. D. Geddes, A. Parfenov, I. Gryczynski, J. R. Lakowicz. Luminescent Blinking from Silver Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*. 107(37). 2003. DOI: 10.1021/jp030290g
- [46] M. Libra. Naprašování tenkých vrstev. *Elektro – odborný časopis pro elektrotechniku*. Vol. 7, 2003. ISSN 1210-0889
- [47] *Crystallization – Science and Technology*. Chapter 15. E. Alfonso, J. Olaya and G. Cubillos. Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications. ISBN 978-953-51-0757-6. 2012.
- [48] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 11, 666. 1974. Published online 2000. DOI: 10.1116/1.1312732
- [49] *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Chapter 12. Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View. J. E. Greene. pp. 554-620. 2010. ISBN: 978-0-8155-2031-3.
- [50] J. E. Greene. Nucleation, Film Growth and Microstructural Evolution. *Deposition processes for Films and Coating*, Ch. 13. 1994.
- [51] K. S. Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, 2005.
- [52] V. Vodárek. *Fázové přeměny*. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3376-7.
- [53] M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory*, 1994, ISBN 0-7484-0076-0
- [54] M. A. S. Boff, B. Canto, F. Mesquita, R. Hinrichs, G. L. F. Fraga, and L. G. Pereira. Non-ohmic behavior of metal-insulator granular thin films in low-field regime ($e\Delta V \ll kBT$). *Journal of Applied Physics*. Vol. 120. 2016. doi: 10.1063/1.4965870
- [55] S. Baranovski. *Charge transport in disordered solids with applications in electronics*. Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications. c2006. ISBN 978-0-470-09504-1.

- [56] H. E. Stanley. Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*. 71(2). 1999. ISSN: 0034-6861
- [57] D. Stauffer, A. Aharony. *Introduction to PERCOLATION THEORY*. Rev. 2. ed., transferred to digital print. London. 2003. ISBN 0-7484-0253-5
- [58] D. Nečas, P. Klapetek. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Central European Journal of Physics*, 10(1), pp. 181-188, 2012. ISBN: 978-3-527-32743-0
- [59] F. Couzinié-Devy, N. Barreau, J. Kessler. Dependence of ZnO:Al properties on the substrate to target position in RF sputtering. *Thin Solid Films*, 516(20), 2008, pp. 7094-7097, ISSN 0040-6090
- [60] D. Horwat, A. Billard. Effects of substrate position and oxygen gas flow rate on the properties of ZnO:Al films prepared by reactive co-sputtering. *Thin Solid Films*, 515(13), 2007, pp. 5444-5448, ISSN 0040-6090
- [61] A. Sengupta, A. Bandyopadhyay, J. Federici and N. M. Ravindra. Far Infrared Studies of Silicon using Terahertz Spectroscopy. Conference: Materials Science & Technology 2005, Pittsburgh, Pennsylvania, Volume: *The Physics and Materials Challenges for Integrated Optics - A Step in the Future for Photonic Devices*. pp. 39-48. 2005.
- [62] D. Drouin, A. R. Couture, R. Gauvin, P. Hovington, P. Horny, H. Demers. *Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids (CASINO)*
- [63] A. Axelevitch, B. Gorenstein, G. Golan. Investigation of Optical Transmission in Thin Metal Films. *Physics Procedia*, 32. 2012. pp. 1-13, DOI:10.1016/j.phpro.2012.03.510.
- [64] M. B. Johansson, B. Zietz, G. A. Niklasson, L. Österlund. Optical properties of nanocrystalline WO₃ and WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 115(21). 2014. DOI: 10.1063/1.4880162.
- [65] V. Madhavi, P. Kondaiah, O. Hussain, S Uthanna. Structural, Optical, and Luminescence Properties of Reactive Magnetron Sputtered Tungsten Oxide Thin Films. *ISRN Optics*. 2012. DOI: 10.5402/2012/801468.
- [66] N. T. Liang, Y. Shan, S.-Y. Wang. Electronic conductivity and percolation theory in aggregated films. *Physical Review Letters*. 37(9). 1976. DOI: 10.1103/PhysRevLett.37.526.
- [67] N. Papandreou, P. Nédellec. Interplay between microscopic and macroscopic disorder in percolation Pd films. *Journal de Physique I*, 2(5). 1992. DOI: 10.1051/jp1:1992175.
- [68] A. Kapitulnik, G. Deutscher. 2D to 3D percolation crossover in the resistivity of co-evaporated Al-Ge mixture films. *Journal of Physics A*:

Mathematical and General, 16(12). 1983. DOI: 10.1088/0305-4470/16/12/538

[69] T. W. H. Oates, D. R. McKenzie, M. M. Bilek. Percolation threshold in ultrathin titanium films determined by in situ spectroscopic ellipsometry. *Physical Review B*, 70(19). 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.195406

[70] M. Hövel, B. Gompf, M. Dressel. Electrodynamics of ultrathin gold films at insulator-to-metal transition. *Thin Solid Films*, 519(9). 2011. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.041

11. SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1.: Princip určení polohy skenovacího hrotu u AFM [24].....	8
Obrázek 2.: Silové působení v závislosti na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem [25].....	8
Obrázek 3.: Kalibrační standard 607-AFM od Ted Pella, Inc.	9
Obrázek 4.: Konstrukční typy skenerů: trojnožka, kříž a trubička [23].....	10
Obrázek 5.: Schéma SMM [26].....	11
Obrázek 6.: Zleva topografie, nekalibrovaná kapacita a nekalibrovaná koncentrace dopantů na CMOS čipu.....	11
Obrázek 7.: Měření kapacity a koncentrace dopantů [28]	12
Obrázek 8.: Rozložení elektrického pole v okolí SMM sondy při kontaktu se vzorkem [29].....	12
Obrázek 9.: Schématické znázornění SEM [30]	13
Obrázek 10.: Signály uvolněné z preparátu po dopadu primárních elektronů (vlevo) a excitační objem [23].....	13
Obrázek 11.: Pružně rozptýlené elektrony [23].....	14
Obrázek 12.: Přejechy mezi hladinami vedoucí k emisi charakteristického RTG záření [31].....	15
Obrázek 13.: Schéma THz-TDS [37]	16
Obrázek 14.: Zdroje THz záření využívající nelineární média [38]	16
Obrázek 15.: Metody koherentní detekce THz záření [38].....	17
Obrázek 16.: Vliv velikosti kovu na jeho vlastnosti [43].....	19
Obrázek 17.: Prostorové rozložení částic uvnitř naprašovací komory [1].....	20
Obrázek 18.: Thorntonův model [48].....	21
Obrázek 19.: Počáteční fáze nukleace s přechodem do 2D nebo 3D růstu [49]	22
Obrázek 20.: Modely růstu vrstev a) Volmer-Weberův růst ostrůvků b) Frank-Van der Merweův monovrstvový růst c) Stranski-Krastanovův růst monovrstvy a ostrůvků [51].....	23
Obrázek 21.: Změna Gibbsovy volné energie spojená s nukleací sférických jader o poloměru r [49].....	24
Obrázek 22.: Vodivý řetězec částic o odporu R_1 [54].....	26
Obrázek 23.: Dva paralelní řetězce částic o odporu R_1 a R_2 [54]	26
Obrázek 24.: Analogické zapojení dvou elektricky vodivých řetězců. Kdy $R_2 > R_1$	27
Obrázek 25.: Průběh vodivosti dle perkolační teorie v okolí prahu perkolace [53].....	28
Obrázek 26.: Křemíkový substrát (vlevo) a křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,3 nm – AFM	29
Obrázek 27.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,6 nm – AFM	30

Obrázek 28.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,3 nm (vlevo) a 0,6 nm – SEM.....	30
Obrázek 29.: Referenční vzorek křemíku (vlevo) a křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,3 nm	31
Obrázek 30.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 0,6 nm (vlevo) a 0,9 nm.....	31
Obrázek 31.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 1,2 nm (vlevo) a 1,5 nm.....	31
Obrázek 32.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 1,8 nm (vlevo) a 2,1 nm.....	32
Obrázek 33.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 2,4 nm (vlevo) a 2,7 nm.....	32
Obrázek 34.: Křemík s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 3,0 nm.....	32
Obrázek 35.: Reálná část dielektrické konstanty ϵ' pro vrstvy na Si	33
Obrázek 36.: Imaginární část dielektrické konstanty ϵ'' pro vrstvy na Si.....	34
Obrázek 37.: Reálná část dielektrické konstanty ϵ' pro vrstvy na Si s 200 nm vrstvou termického SiO ₂	34
Obrázek 38.: Imaginární část dielektrické konstanty ϵ'' pro vrstvy na Si s 200 nm vrstvou termického SiO ₂	35
Obrázek 39.: Detail reálné části dielektrické konstanty ϵ' pro vrstvy na SiO ₂	36
Obrázek 40.: Detail imaginární části dielektrické konstanty ϵ'' pro vrstvy na SiO ₂	36
Obrázek 41.: Simulace v CASINO pro $E_0 = 4$ keV, $W = 3$ nm, SiO ₂ = 200 nm	37
Obrázek 42.: RTG spektrum vzorku s vrstvou wolframu o nominální tloušťce 3 nm pro $E_0 = 4$ keV.....	38
Obrázek 43.: Schéma měření pomocí elektrometru Keithley 6517A (vlevo) a odpovídající obvod.....	39
Obrázek 44.: Topografie pryže použité ke kontaktu sonda-vzorek ze SEM (vlevo) a AFM.....	39
Obrázek 45.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 3 nm.....	40
Obrázek 46.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 2,7 nm.....	40
Obrázek 47.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 2,4 nm.....	40
Obrázek 48.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 2,1 nm.....	41
Obrázek 49.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 1,8 nm.....	41
Obrázek 50.: Povrchový odpor vrstvy s nominální tloušťkou 1,5 nm.....	41
Obrázek 51.: Závislost povrchového odporu vrstvy na času depozice pro různá napětí při pokojové teplotě.....	42
Obrázek 52.: Závislost povrchového odporu na času depozice pro různá napětí při teplotě 333 K.....	42
Obrázek 53.: Schéma měření optické propustnosti	43
Obrázek 54.: Závislost transmitance na nominální tloušťce	44

Obrázek 55.: Závislost absorpance na vlnové délce	44
Obrázek 56.: Luminiscenční spektra W na slídě při pokojové teplotě. $\lambda_{ex}=300$ nm	45
Obrázek 57.: Závislost plochy pod spektrální křivkou na nominální tloušťce	46
Obrázek 58.: Závislost intenzity luminiscence na nominální tloušťce pro vybrané emisní vlnové délky	46
Obrázek 59.: Závislost t_c na napětí při pokojové teplotě	48
Obrázek 60.: Závislost μ na napětí při pokojové teplotě.....	48
Obrázek 61.: Závislost t_c na napětí při teplotě 333 K.....	48
Obrázek 62.: Závislost μ na napětí při teplotě 333 K.....	49
Obrázek 63.: Proložení naměřených dat při pokojové teplotě křivkou ze získaných hodnot t_c a μ	49
Obrázek 64.: Proložení naměřených dat při teplotě 333 K křivkou ze získaných hodnot t_c a μ	50
Obrázek 65.: Závislost $\log R_S$ na $\log 1 - tct$ při pokojové teplotě s hodnotami platnými pro celou měřenou oblast	51
Obrázek 66.: Závislost $\log R_S$ na $\log 1 - tct$ při pokojové teplotě s hodnotami platnými pro oblast blízko t_c	51
Obrázek 67.: Proložení naměřených dat při pokojové teplotě křivkou ze získaných hodnot t_c a μ po úpravě.....	52
Obrázek 68.: Závislost $\log R_S$ na $\log 1 - tct$ při teplotě 333 K s hodnotami platnými pro celou měřenou oblast	52
Obrázek 69.: Závislost $\log R_S$ na $\log 1 - tct$ při teplotě 333 K s hodnotami platnými pro oblast blízko t_c	53
Obrázek 70.: Proložení naměřených dat při teplotě 333 K křivkou ze získaných hodnot t_c a μ po úpravě	53
Tabulka 1.: Střední hloubka penetrace pro jednotlivá urychlovací napětí.....	37
Tabulka 2.: Aproximační numerická integrace pomocí MATLAB funkce trapz	45

12. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Å	Ångström (10^{-10} m)
RTG	Rentgenové záření
AV ČR	Akademie věd České republiky
SPM	Scanning Probe Microscopy – mikroskopie skenující sondou
AFM	Atomic Force Microscopy – mikroskopie atomárních sil
SMM	Scanning Microwave Microscopy – skenovací mikrovlnná mikroskopie
Z	Impedance
DPMM	Dopant Profile Measurement Modul – modul měření profilu dopantů
LO	Lokální oscilace
MAC	Magnetic Alternating Contact – magnetický pokleповý režim
SEM	Scanning Electron Microscopy – skenovací elektronová mikroskopie
EDS	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy – Energiově disperzní spektroskopie
WDS	Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy – Vlnově disperzní spektroskopie
THz-TDS	Terahertzová spektroskopie v časové doméně
λ	Vlnová délka ($_{ex}$ – excitační, $_{em}$ – emisní)
PVD	Physical Vapor Deposition – Fyzikální depozice z plynné fáze
RF	Radiofrekvenční
DC	Stejnoseměrný
T	Teplota
ΔG	Změna Gibbsovy volné energie ($_v$ – pevné fáze)
γ	Povrchová energie rozhraní pevné a plynné/kapalné fáze
R	Rezistance ($_s$ – povrchová)
σ	Měrná elektrická vodivost
ρ	Měrný elektrický odpor (případně hustota)
t	Čas ($_c$ – kritická doba depozice)
ϵ	Dielektrická konstanta
E_0	Urychlovací napětí
R_p	Střední hloubka penetrace
E_c	Kritická ionizační energie
U	Napětí
α	Teplotní součinitel elektrického odporu
I	Intenzita ($_0$ – nominální)
S	Plocha
UV/VIS	Ultraviolet/Visible – ultrafialové/viditelné spektrum

PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORA

NAVRÁTIL, Milan, Vojtěch KŘESÁLEK, Josef KUDĚLKA, Tomáš MARTÍNEK. Zobrazení polovodičových struktur metodou mikrovlnné skenovací mikroskopie. *Jemná mechanika a optika*, 59 (1), 2014. ISSN 0447-6441.

NAVRÁTIL, Milan, Vojtěch KŘESÁLEK, František HRUŠKA, Tomáš MARTÍNEK, Josef KUDĚLKA, Jaroslav SOBOTA. Scanning Probe Microscopy Method for Diagnostics of Ultra-thin Tungsten Films on Silicon Substrate. *18th International Conference*. Santorini Island, Greece, 2014, s. 338-343. ISBN 978-1-61804-243-9.

NAVRTÁIL, Milan, Vojtěch KŘESÁLEK, Josef KUDĚLKA, Tomáš MARTÍNEK. Mikrovlnná skenovací mikroskopie. *Perspektivy elektroniky*, 2014, s. 59-68. ISBN 978-80-260-5776-5.

KUDĚLKA, Josef, Vojtěch KŘESÁLEK, Tomáš MARTÍNEK, Milan NAVRÁTIL. Zobrazení magnetického záznamu v IT pomocí mikroskopie magnetických sil. *Jemná mechanika a optika*, 59(10), 2014, ISSN 0447-6441.

NAVRÁTIL, Milan, Vojtěch KŘESÁLEK, František HRUŠKA, Tomáš MARTÍNEK, Josef KUDĚLKA, Jaroslav SOBOTA. Diagnostics of Ultra-thin Tungsten Films on Silicon Substrate Using Atomic Force Microscopy. *International Journal of Materials*. 2014. ISSN 2313-0555.

MARTÍNEK, Tomáš, Josef KUDĚLKA, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK, Eva JOHANIDESOVÁ. Measuring Dopant Density of Silicon Wafer with Multiple P-N Junction Using Scanning Microwave Microscopy. *XVII. Annual Linz Winter Workshop*, 2015. Linz, Austria.

MARTÍNEK, Tomáš, Josef KUDĚLKA, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK, Antonín FEJFAR, Matěj HÝVL, Jaroslav SOBOTA. Nanoscale Characterization of Ultra-thin Tungsten Films Deposited by Radio-Frequency Magnetron Sputtering. *15th IEEE International Conference on Nanotechnology*, 2015. Rome, Italy, ISBN 978-1-4673-8156-7.

MARTÍNEK, Tomáš, Josef KUDĚLKA, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK. Characterization of epitaxial layers using scanning microwave microscopy. *Annals of DAAAM for 2015 and Proceedings of the 26th International DAAAM Symposium Intelligent Manufacturing and Automation: Focus on Sustainability*, 2015. Zadar, Croatia. ISBN 978-3-902734-06-8.

KUDĚLKA, Josef, Tomáš MARTÍNEK, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK. Mapping differences in surface elasticity using force modulation microscopy. *Annals of DAAAM for 2015 and Proceedings of the 26th International DAAAM Symposium Intelligent Manufacturing and Automation: Focus on Sustainability*, 2015. Zadar, Croatia. ISBN 978-3-902734-06-8.

NAVRÁTIL, Milan, Tomáš MARTÍNEK, Josef KUDĚLKA, Vojtěch KŘESÁLEK. Design of scanning system for mechanoscopic analysis. *Annals of DAAAM for 2015 and Proceedings of the 26th International DAAAM Symposium*

Intelligent Manufacturing and Automation: Focus on Sustainability, 2015. Zadar, Croatia. ISBN 978-3-902734-06-8.

MARTÍNEK, Tomáš, Josef KUDĚLKA, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK. Scanning System for Ballistic Analysis. *Advances in Intelligent Systems and Computing (466). Automation Control Theory Perspectives in Intelligent Systems*. 2016. ISSN 2194-5357. ISBN 978-3-319-33387-8.

MARTÍNEK, Tomáš, Josef KUDĚLKA, Milan NAVRÁTIL, Tomáš FOŘT, Vojtěch KŘESÁLEK. Characterization of ultra-thin tungsten layers. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(11), 2016. ISSN 0973-4562.

KUDĚLKA, Josef, Tomáš MARTÍNEK, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK. Nano-steganography using atomic force microscopy. *16th IEEE International Conference on Nanotechnology*, 2016. Sendai, Japan. ISBN 978-1-5090-3914-2.

KUDĚLKA, Josef, Tomáš MARTÍNEK, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK. Quality control in microelectronics using scanning microwave microscopy. *21st International Conference on Microwave, Radar and Wireless Communications*, 2016. Krakow, Poland. ISBN 978-1-5090-2215-1.

KUDĚLKA, Josef, Tomáš MARTÍNEK, Milan NAVRÁTIL, Vojtěch KŘESÁLEK. The effect of tip speed in AFM scratching. *International Conference on Information and Digital Technology*, 2016. Rzeszów, Poland. ISBN 978-1-4673-8860-3.

KUDĚLKA, Josef, Tomáš MARTÍNEK, Milan NAVRÁTIL and Vojtěch KŘESÁLEK. The effect of scratching direction in AFM nanolithography. *7th International Conference on Information Science and Technology*, 2017. Da Nang, Vietnam. ISBN 978-1-5090-5402-2.

MARTÍNEK, Tomáš. Stanovení podmínek a požadavků pro implementaci prvků biometrické identifikace v zabraňovacích (turniketových) systémech. Výzkumná zpráva. 2017. CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004581 - MODULÁRNÍ SYSTÉM ENTER, UTB ve Zlíně pro COMINFO, a.s.

MARTÍNEK, Tomáš. Obecná doporučení pro testování a ověřování funkcí prototypů zařízení Multifunkční čtecí hlava a odebírače karet Card Collector. Výzkumná zpráva. 2017. CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004581 - MODULÁRNÍ SYSTÉM ENTER, UTB ve Zlíně pro COMINFO, a.s.

KOVÁŘ, Stanislav, Tomáš MARTÍNEK, Václav MACH, Martin POSLÍŠILÍK. Composite Materials to Protect Security Devices Against Electromagnetic Interference. 2017 Progress in Electromagnetic Research Symposium – Fall (PIERS – FALL), 2017. Singapore. DOI: 10.1109/PIERS-FALL.2017.8293546

KOVÁŘ, Stanislav, Tomáš MARTÍNEK, Jan VALOUCH, Martin POSLÍŠILÍK and Milan ADÁMEK. Recyclable Materials as Means of Electromagnetic Shielding. 2018 International Symposium on Antenna

Technology and Applied Electromagnetics (ANTEM), 2018. Waterloo. DOI: 10.1109/ANTEM.2018.8572946

MARTÍNEK, Tomáš. Komparativní srovnání bezlicenčních rádiových pásem ISM/SRD z hlediska globální (celosvětové) nebo regionální (region, světadíl, stát,...) použitelnosti. Výzkumná zpráva. 2018. CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004581 - MODULÁRNÍ SYSTÉM ENTER, UTB ve Zlíně pro COMINFO, a.s.

MARTÍNEK, Tomáš. Komparativní srovnání bezlicenčních rádiových pásem (ISM/SRD) z hlediska rádiového dosahu, rychlosti přenosu dat, odolnosti proti rušení, zabezpečení přenosu dat,... Výzkumná zpráva. 2018. CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004581 - MODULÁRNÍ SYSTÉM ENTER, UTB ve Zlíně pro COMINFO, a.s.

MARTÍNEK, Tomáš. Rešerše aktuálních řešení v oblasti vzdáleného monitoringu a správy zabraňovacích systémů. Výzkumná zpráva. 2019. CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004581 - MODULÁRNÍ SYSTÉM ENTER, UTB ve Zlíně pro COMINFO, a.s.

MARTÍNEK, Tomáš. Definice požadavků zákazníků v oblasti přístupových a návštěvnických systémů. Výzkumná zpráva. 2019. CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_019/0004581 - MODULÁRNÍ SYSTÉM ENTER, UTB ve Zlíně pro COMINFO, a.s.

ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORA



OSOBNÍ ÚDAJE Tomáš Martínek

Komárov 228, 78372 Velký Týnec (Česká republika)

+420608722790

tomas.martinek.88@email.cz

Datum narození 26/09/1988

PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

01/2014–do současnosti **Projektový výzkum**
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, CEBIA-Tech, Zlín (Česká republika)

09/2017–do současnosti **Akademický pracovník - Asistent**
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Zlín (Česká republika)

VZDĚLÁNÍ, ODBORNÁ PŘÍPRAVA A KURZY

2013–do současnosti **Ph.D. Studium**
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Zlín (Česká republika)

2008–2013 **Titul Ing. - Inženýrská informatika (Bezpečnostní technologie, systémy a management)**
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Zlín (Česká republika)
Diplomová práce: Zobrazování struktur elektronických systémů pomocí skenovací mikroskopie
Bakalářská práce: Skenovací impedanční mikroskopie

OSOBNÍ DOVEDNOSTI

Mateřský jazyk čeština

Další jazyky

	POROZUMĚNÍ		MLUVENÍ		PÍSEMNÝ PROJEV
	Poslech	Čtení	Ústní interakce	Samostatný ústní projev	
angličtina	C1	C1	C1	C1	C1
ruština	B1	B1	B1	B1	B1

Úroveň: A1 a A2: základní uživatel - B1 a B2: samostatný uživatel - C1 a C2: zkušený uživatel
Společný evropský referenční rámec pro jazyky

Tomáš Martínek

**Diagnostické metody pro určení prahu perkolace ultratenkých
vrstev wolframu**

Diagnostic Methods for Percolation Threshold Determination of Ultra-Thin
Tungsten Layers

Disertační práce

Sazba: Tomáš Martínek

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2019