

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta**

**Příprava tenkých funkčních TCO vrstev a jejich analýza
pro elektrochemickou sensoriku**

Bakalářská práce

Radka Šimerová

Školitel: Mgr. Petr Sezemský

České Budějovice 2021

Bibliografické údaje:

R. Šimerová, 2021: Příprava tenkých funkčních TCO vrstev a jejich analýza pro elektrochemickou senzorku [Preparation of functional TCO thin films and its analysis for electrochemical sensing, Bc. Thesis, in Czech] -63 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic

Anotace:

The aim of this thesis is study, preparation and investigation of thin films from the family of conductive oxides, which are transparent in the visible region of the spectrum, in order to create electrochemically active transparent electrodes with multipurpose applicability. The layers were prepared by a magnetron sputtering using low-temperature plasma discharge. Indium doped Tin Oxide (ITO), which belongs to the mentioned group of oxides, was deposited on silicon and glass substrates in a variety of conditions in the deposition system. The attention was paid to the dependence of the electrochemical activity of the produced films on their thickness and ex-situ thermal annealing during the optimization of deposition conditions. However, the main motivation of the research was to investigate the influence of methods focused on energy supply to the deposited layers, i.e. the influence of working gas pressure, the presence of in-situ annealing during the deposition, and the different power sources connected to the magnetron. In order to investigate the electrochemical properties of the layers, a system for measuring cyclic voltammetry, one of the most common electrochemical methods with high sensitivity, was implemented.

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracovala pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Českých Budějovicích,

dne

Podpis studenta

Radka Šimerová

Poděkování

Především bych chtěla poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce Mgr. Petru Sezemskému za všechny čas a rady, které mi věnoval, a za znalosti, které mi předal, aby tato práce mohla vzniknout. Velmi si toho cením. Dále bych ráda poděkovala doc. RNDr. Vítězslavu Straňákovi za možnost realizovat bakalářskou práci v Laboratoři nízkoteplotního plazmatu na Přírodovědecké fakultě JU a za doporučení, která mi poskytoval. Nakonec bych chtěla poděkovat blízkým členům mé rodiny, kteří mě podporují ve studiu.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Tenké vrstvy	1
2.1	Příprava tenkých vrstev	1
2.1.1	Nízkoteplotní plazma	2
2.1.2	Magnetronové naprašování	4
2.1.2.1.	RF magnetronové naprašování	8
2.1.2.2.	Pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS).....	9
2.1.2.3.	Reaktivní magnetronové naprašování.....	10
2.2	Transparentní vodivé oxidy.....	11
2.2.1	Cínem dopovaný oxid inditý (ITO).....	12
2.3	Měření tloušťky tenkých vrstev.....	14
2.3.1	Optické metody	14
2.3.2	Kontaktní metody.....	15
3	Elektrochemie	16
3.1	Polarografie	17
3.2	Voltametrie na tuhých elektrodách.....	18
3.3	Výměna elektronů u povrchu elektrody	18
3.4	Typy voltametrických metod.....	19
3.5	Cyklická voltametrie	19
3.5.1	Elektrochemická cela	25
3.5.1.1.	Pracovní elektroda (WE)	25
3.5.1.2.	Referentní elektroda (RE).....	26
3.5.1.3.	Pomocná elektroda (CE).....	27
3.5.2	Ohmický pokles	27
4	Cíle práce	28
5	Aparatura, měřicí přístroje a chemické látky.....	28
5.1	Příprava tenkých vrstev	28
5.2	Diagnostika tenkých vrstev	30
6	Experimentální část.....	31
6.1	Postup studie platinové elektrody.....	32
6.2	Postup studie vlivu tloušťky vrstev	33
6.3	Postup studie dodávání energie do vrstvy	36

7	Výsledky a diskuze	39
7.1	Studium platinové elektrody	39
7.2	Studium vlivu tloušťky na elektrochemické vlastnosti.....	42
7.3	Studium dodávání energie do vrstvy.....	46
8	Závěr	53
9	Seznam literatury	55

Seznam zkratek

AFM	(<i>Atomic Force Microscopy</i>) Mikroskopie atomárních sil
ATO	(<i>Antimony Tin Oxide</i>) Antimonem dopovaný oxid cíničitý
AZO	(<i>Aluminium doped Zinc Oxide</i>) Hliníkem dopovaný oxid zinečnatý
CE	(<i>Counter Electrode</i>) Pomocná elektroda
CV	Cyklický voltamogram
DC	(<i>Direct Current</i>) Stejnosměrný proud
DCMS	(<i>Direct Current Magnetron Sputtering</i>) Stejnosměrné magnetronové naprašování
FTO	(<i>Fluorine doped Tin Oxide</i>) Fluorem dopovaný oxid cíničitý
HiPIMS	(<i>High-Power Impulse Magnetron Sputtering</i>) Vysokovýkonné pulzní magnetronové naprašování
IR	(<i>Infrared</i>) Infračervené (záření)
ITO	(<i>Indium Tin Oxide</i>) Cínem dopovaný oxid inditý
LCD	(<i>Liquid Crystal Display</i>) Displej z tekutých krystalů
PVD	(<i>Physical Vapor Deposition</i>) Fyzikální depozice z plynné fáze
RE	(<i>Reference Electrode</i>) Referenční elektroda
RF	(<i>Radio Frequency</i>) Radiofrekvenční
TCO	(<i>Transparent Conductive Oxide</i>) Opticky transparentní a elektricky vodivý oxid
UV	(<i>Ultraviolet</i>) Ultrafialové (záření)
VIS	(<i>Visible</i>) Viditelné (záření)
WE	(<i>Working Electrode</i>) Pracovní elektroda

1 Úvod

Tato práce se zaměřuje na tenké vrstvy ze skupiny vodivých oxidů, které jsou transparentní ve viditelné oblasti spektra, za účelem vytvoření elektrochemicky aktivních transparentních elektrod. Pro transparentní vodivé oxidy se našlo široké uplatnění, setkat se s jejich aplikací můžeme např. v rezistorech, na sklech letadel či automobilů, kde slouží jako transparentní topné prvky, v senzorech plynů či zrcadlech odrážejících teplo [1]. Tato práce se zabývá přípravou tenkých vrstev na ploché skleněné substráty. Motivací této práce bylo připravit technologický postup, který by po snadné technologické modifikaci umožnil pokrývat optická vlákna, která mohou sloužit jako elektrochemické a optické senzory okolního analytu [2]. Transparentní vodivé elektrody lze využít i například ke zkoumání bioprocésů v reálném čase [3], k výrobě solárních článků, světelných diod nebo dotykových obrazovek [4]. Vzhledem k širokému uplatnění transparentních vodivých elektrod se práce věnuje optimalizaci jejich přípravy s cílem dosáhnout optimálních elektrochemických vlastností s ohledem na jejich uplatnění v oblasti sensoriky a detekce.

2 Tenké vrstvy

Povrchové vlastnosti materiálu se mohou značně lišit od objemových. Z toho důvodu se začaly zkoumat vlastnosti a přípravy tenkých vrstev na površích látek a substrátů, které jsou v kontaktu s okolním prostředím. Tenké vrstvy mají jeden rozměr značně menší než své zbylé dva a to tloušťku, jež je v řádech nanometrů až maximálně jednotek mikrometrů. S vývojem tenkých vrstev se rozrůstalo jejich uplatnění a průmyslová výroba [5]. V průmyslu se tenké vrstvy například nanáší pro zabránění nebo alespoň minimalizaci eroze a koroze na předmětech. V optice se používají při výrobě interferenčních filtrů, v optoelektronice při konstrukci LCD displejů nebo v technické praxi nacházejí využití jako antiabrazivní ochranné vrstvy chránící povrch před jeho poškrábáním. S tím, kde všude se s nimi setkáme, bychom mohli pokračovat ještě velmi dlouho [6]. Zde je uvedeno pouze pár příkladů pro vytvoření představy.

2.1 Příprava tenkých vrstev

Příprava tenkých vrstev se rozděluje do dvou základních skupin: chemických a fyzikálních metod [7, 8]. Někdy jsou metody chemické kombinovány s metodami

fyzikálními [7]. V této práci jsou chemické metody zmíněny pouze okrajově a více se práce věnuje těm fyzikálním, a to zejména jedné, magnetronovému naprašování.

Každá chemická metoda má alespoň jedno omezení. Galvanické pokovování lze použít pouze na kovy. Chemickou depozicí par snadno vytvoříme polovodiče, ale musíme při výrobě pracovat ve vysokoteplotním prostředí. Anodizací připravíme tloušťky jen v určitém oboru hodnot. Jejich další nevýhodou je limitovaný výběr kovových materiálů [5]. Oproti tomu fyzikální postupy přípravy nekladou omezení na materiál substrátu a na limit tloušťky tenké vrstvy tak jako chemické. Navíc s vývojem vakuových technologií začalo být možné vytvářet přesně definované vrstvy v extrémně čistém prostředí [7].

V této práci byla k přípravě tenkých vrstev použita metoda magnetronového naprašování, která využívá nízkoteplotního plazmatu a doutnavého výboje.

2.1.1 Nízkoteplotní plazma

Nízkoteplotní plazma je systém složený z fotonů, elektronů, iontů, neutrálních a metastabilních částic. Označujeme jím ionizovaný plyn, ve kterém:

- počet volných nosičů náboje je tak velký, že tyto částice podstatně ovlivňují fyzikální vlastnosti systému,
- dochází k elektromagnetickým interakcím mezi nabitými částicemi,
- počet kladných a záporných nosičů náboje v objemu systému je stejně velký.

Jelikož plazma obsahuje volné nosiče náboje, je elektricky vodivé a může být ovlivněno vnějším elektrickým nebo magnetickým polem, podobně jako ono samo může tato pole ovlivňovat [8].

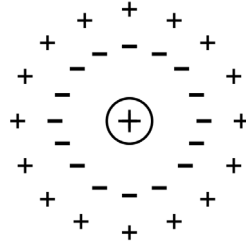
Ve spojení s plazmatem zavádíme důležité pojmy: kvazi-neutralitu a kolektivní chování. K definici kvazi-neutrality bude nejprve objasněn pojem Debyeova stínící vzdálenost.

Máme-li plazma, jehož vlastnosti se nemění s polohou a na nějž nepůsobí vnější elektrické pole, koncentrace elektronů se rovná koncentraci kladně nabitých iontů. Umístíme-li do plazmatu kladný stacionární náboj q , bude tento náboj přitahovat elektrony v jeho blízkosti a odpuzovat kladně nabitě ionty. Plazma se zpolarizuje při snaze odstínit vložený náboj. Z důvodu předpokladu homogenity plazmatu je toto stínění sféricky symetrické. Elektrický potenciál φ vyvolaný vloženým nábojem se exponenciálně zmenšuje s rostoucí

vzdáleností r až po vzdálenost λ_D , která představuje Debyeovu stínící vzdálenost [9], viz Rovnice (1),

$$\varphi(r) = \frac{q}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot e^{-\frac{r}{\lambda_D}} \quad (1)$$

kde ε_0 je permitivita vakua.



*Obrázek 1: Odstínění kladného náboje v plazmatu způsobující polarizaci plazmatu.
Zdroj: [9]*

Obecně se Debyeova stínící vzdálenost definuje vztahem (2):

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n \cdot e^2}}, \quad (2)$$

kde ε_0 je permitivita vakua, k je Boltzmannova konstanta, T_e je teplota elektronů, n jejich koncentrace a e je elementární náboj [10]. Ze vztahu je patrné, že čím větší je koncentrace elektronů v plazmatu, tím menší je Debyeova stínící vzdálenost.

Kvazineutralita

Plazma jakožto celek se jeví elektricky neutrálním, jelikož počet záporných a kladně nabitých nosičů náboje je přibližně stejně velký. Tuto vlastnost nazýváme kvazi-neutralitou a platí pouze pro objemy, jejichž všechny tři rozměry jsou větší než Debyeova stínící vzdálenost [9].

Rozměry plazmatu tedy musí být natolik veliké, aby plazma obsahovalo statisticky dostatečný počet částic s nábojem schopných odstínit všechny poruchy a tím zaručit, že se navenek jedná o elektricky neutrální prostředí.

Kolektivní chování

Mezi nabitými částicemi v plazmatu působí Coulombovské síly. Tyto síly mají daleký rozsah z důvodu vysoké koncentrace částic. Každý nosič náboje ovlivňuje pohyb mnoha jiných nosičů náboje, i těch v poměrně velké vzdálenosti.

Ionizovaný plyn nazveme plazmatem pouze tehdy, splňuje-li tři parametry:

1. $L \gg \lambda_D$ (L ... lineární rozměr plazmatu)
2. $M_D \gg 1$ (M_D ... plazmatický parametr, počet částic v kouli o poloměru Debyeovy stínící vzdálenosti)
3. $\omega\tau > 1$ (ω ... frekvence typických oscilací v plazmatu, τ ... střední doba mezi srážkami nabitých částic s neutrálními částicemi)

Splněním první podmínky se zajistí, že je plazma navenek elektricky neutrální. Druhá podmínka společně s první zajistí kolektivní chování. Tyto podmínky vychází z informací výše. Třetí podmínka je nová, zaručuje, že se nabitě částice příliš nesráží s neutrálními částicemi. Příliš mnoho srážek by vedlo k situaci, kdy by částice už nemusely být převážně řízeny elektromagnetickými silami, ale jinými možnými přítomnými silami, například hydrodynamickou silou [10].

2.1.2 Magnetronové napařování

Magnetronové napařování se společně s vakuovým napařováním řadí mezi nejběžnější metody fyzikální depozice z plynné fáze (anglicky Physical Vapour Deposition, PVD) [11]. Obě tyto metody potřebují nízký tlak v pracovní oblasti [7]. Zatímco u vakuového napařování dochází k zahřátí materiálu nad bod varu, dokud tlak par není větší než okolní tlak, u napařování dochází k „uvolnění“ částic materiálu, který chceme nanášet na substrát, bombardováním jeho povrchu kladnými ionty [12]. Předností metody napařování je její jednoduchost v principu přípravy vrstev vysoké čistoty [7]. V dnešní době lze touto metodou nanášet vrstvy za vysokých depozičních rychlostí dosahujících hodnot až 75 $\mu\text{m}/\text{min}$. Oproti tomu častým nedostatkem je nízká adheze nanášené vrstvy. Naopak pomocí (magnetronového) napařování lze připravit vrstvy, které velmi dobře přilnou k povrchu, a to dokonce za pokojové teploty [11].

Magnetronové napařování využívá nízkoteplotního plazmatu, tzv. doutnavého výboje, který hoří mezi dvěma elektrodami ve vakuové komoře. Teplota elektronů v plazmatu je vysoká, až 10^5 K (tj. necelých 100 000 °C), přesto je teplota plazmatu jakožto celku nízká,

přiřazujeme mu teplotu místnosti, to je dáno přítomností velkého množství neutrálních částic nereagujících na urychlovací napětí. Z tohoto důvodu zde plazma nazýváme nízkoteplotním [9].

Princip fyzikálního naprašování byl objeven v padesátých letech 18. století Grovem v Anglii. Komerčně byl tento proces využit až ve 40. letech 20. století [12]. Více jak 100 let se pro naprašování tenkých vrstev používalo diodové uspořádání. Tato konfigurace se skládala ze dvou elektrod umístěných naproti sobě. Mezi nimi se nacházel držák se substrátem, na který se deponovalo, a záporně nabitý terč, který se rozprašoval. Později se zjistilo, že umístěním vhodně uspořádaných magnetů v blízkosti terče se dosáhne hustšího plazmatu v blízkosti katody, významně se sníží napětí a tlak potřebný na zapálení výboje a mimo jiné se i zvýší depoziční rychlost [13]. Takové uspořádání s magnety nazýváme magnetronovým.

Magnetronové naprašování se tedy liší od ostatních naprašovacích metod využíváním magnetů, jejichž magnetické pole omezuje pohyb elektronů [14]. Na elektrony tak působí elektromagnetické pole a vytváří jejich past. Pohyb nabitých částic v tomto poli popisuje Rovnice (3),

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3)$$

kde \vec{v} označuje rychlost částice, q její náboj a m hmotnost. \vec{E} je elektrické pole a \vec{B} je pole magnetické [14, 15].

Pokud situaci zjednodušíme tak, že vynulujeme velikost elektrického pole, tak aby na částici působilo jen pole magnetické orientované ve směru osy z , bude na tuto částici působit síla F_{mag} , jejíž velikost lze určit ze vztahu (4). Částice se bude pohybovat po šroubovici podél magnetických indukčních čar s nulovým zrychlením ve směru osy z . Pohyb nabitých částic je vždy kolmý k magnetickým indukčním čarám a jeho směr lze určit pravidlem pravé ruky u záporně nabitých částic a pravidlem levé ruky u částic nabitých kladně.

$$\vec{F}_{\text{mag}} = q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (4)$$

Larmorův poloměr krouživého pohybu částice v rovině x - y je dán vztahem (5) a cyklotronová frekvence vztahem (6). Rychlost v_{\perp} je rychlost částice kolmá ke směru magnetických indukčních čar. Velikost složky rychlosti, jež je rovnoběžná s osou z , není magnetickým polem ovlivněna, a tím dochází k silné anizotropii [14, 15].

$$r_g = \frac{mv_{\perp}}{qB} \quad (5)$$

$$\omega_c = q \frac{\vec{B}}{m} \quad (6)$$

Vezmeme-li nyní v úvahu i přítomnost nenulového elektrického pole, musíme rozlišit dva základní případy. První, kdy je směr elektrických siločar rovnoběžný s magnetickými indukčními čarami a druhý, kdy jsou pole \vec{E} a \vec{B} k sobě navzájem kolmá. U první možnosti se nabitě částice opět pohybují po šroubovici jako bez přítomnosti elektrického pole, ale nyní s nenulovým zrychlením ve směru osy z . Elektrické pole částici urychluje. Je-li elektrické pole kolmé k magnetickému, částice se opět bude pohybovat driftovým pohybem, který je kolmý jak k poli elektrickému, tak magnetickému, což lze odvodit ze vztahu (4). Právě tento pohyb vykonávají elektrony v blízkosti terče při magnetronovém naprašování [14].

Při tomto pohybu elektrony narážejí na neutrální částice inertního plynu, jakými jsou například částice argonu, které jsou vháněny do prostoru depoziční komory během procesu deponování. Neelastickými srážkami elektronů a neutrálních částic plynu dochází k excitaci a případné ionizaci neutrálních částic: vznikají elektrony a kladně nabitě ionty. Kationty mají velkou hmotnost, nejsou ovlivněny magnetickým polem, a tudíž jsou urychlovány směrem k záporně nabitě katodě. Katodu představuje terč z materiálu, který se má deponovat. Nárazem iontů do terče se uvolňují atomy nebo molekuly, které dopadají na substrát. Kromě těchto částic se z terče vlivem iontů uvolní i sekundární elektrony, z nichž se po urychlení směrem od katody stanou primární elektrony doutnavého výboje, které se mohou zapojit do ionizačních procesů [13, 14].

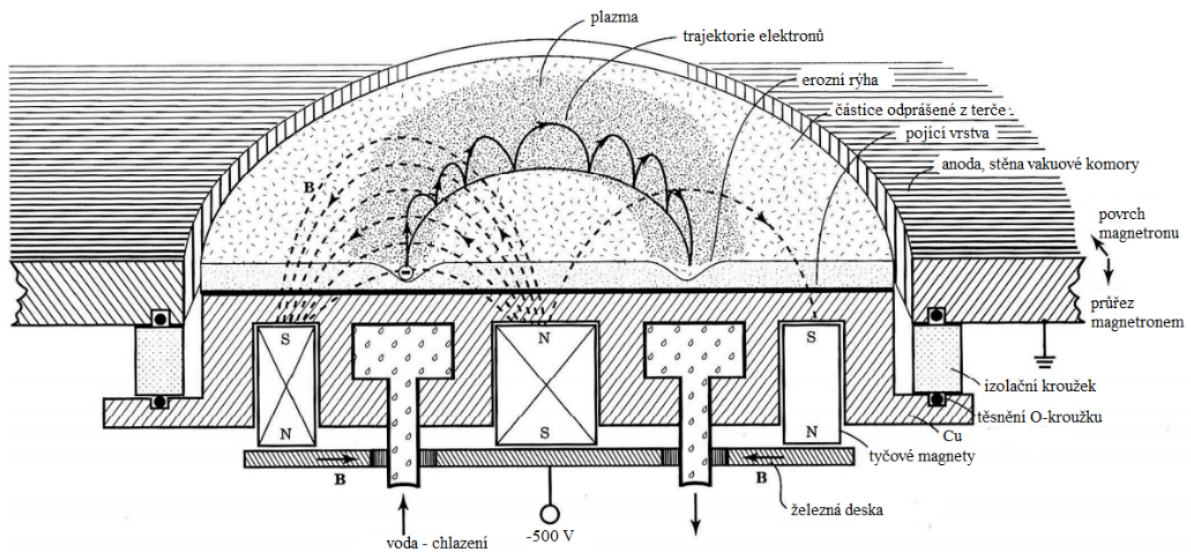
Díky přítomnosti magnetického pole se ionizuje více částic tím, jak magnetické pole silně ovlivňuje pohyb elektronů. Elektrony se nacházejí v magnetické pasti [14]. Bez přítomnosti tohoto pole by více elektronů ionizovalo plyn až ve vzdáleném místě od terče, například u stěn komory. Pohyb kladně nabitých iontů je magnetickým polem také ovlivněn, ale mnohem méně z důvodu jiné velikosti poměru q/m [13].

Aby kationty měly dostatečnou energii na bombardování terče a aby odprášené částice z terče dopadaly na substrát, je zapotřebí nízký tlak ve vakuové komoře, obvykle okolo 1 Pa. U větších tlaků je depoziční rychlost malá. S rostoucím tlakem se totiž zmenšuje střední volná dráha částic, zvyšuje se četnost srážek odprášeného materiálu s atomy plynu. Některé atomy

jsou srážkou odražené směrem k terči. To má také za následek snížení depoziční rychlosti [12].

Již bylo zmíněno několik výhod magnetronového naprašování, zejména pak možnost přípravy vrstev vysoké čistoty za vysokých depozičních rychlostí a s dobrou adhezí na substrátu [12]. Mimo to stojí za zmínku, že pomocí této metody lze deponovat kovy, kompozity, keramiku nebo polymery [15] a to i na substráty citlivé na okolní teplotu [12].

V praxi existuje mnoho konfigurací magnetronového naprašování různých velikostí a geometrií. Nejvíce se využívají pravoúhlé nebo kruhové planární magnetrony. Schéma kruhového planárního magnetronu zobrazuje Obrázek 2.



Obrázek 2: Schéma kruhového planárního magnetronu. Magnetické pole je vykresleno čerchovanými křivkami. Elektronové trajektorie jsou nakresleny tučnými nečerchovanými čarami. Zdroj: [13] (upraveno)

Na Obrázku 2 si lze povšimnout, že se magnetrony chladí, aby se zabránilo jejich přehřátí a následnému nevratnému poškození uložených magnetů [13] (více jak 80 % výkonu přiváděného na katodu se ztrácí v podobě tepla [12]). Mimo to je na Obrázku 2 vyznačena erozní rýha, která se tvoří na terči jeho nerovnoměrným spotřebováváním v důsledku nehomogenního plazmatu. U planárních magnetronových konfigurací se nevyužije i více jak 70 % materiálu, z něhož je terč vyroben. Z tohoto a i jiných důvodů, mezi něž patří nehomogenní růst vrstev na substrátech komplikovanějších tvarů než rovinných (s výstupky atp.), se začaly vyvíjet důmyslnější konfigurace magnetronového naprašování, jako je například uspořádání s rotující katodou, s níž lze využít i 90 % odprašovaného materiálu. Zajímavá jsou i uspořádání bez prostředního magnetu nebo s dvěma magnetrony umístěnými proti sobě, tzv. duální magnetronové výboje [13].

Výsledné nadeponované vrstvy ovlivňuje mimo uspořádání magnetronu i zdroj jeho napájení. Kromě stejnosměrného napájení (DC) může být magnetron napájen i střídavým zdrojem napětí (RF¹), jehož frekvence je nejčastěji 13,56 MHz. Další možností je dodávání stejnosměrného výkonu v pulzech s frekvencí pod 10 kHz a střídou v jednotkách procent [16]. V anglické literatuře se pro toto pulzní magnetronové naprašování místo zdlouhavého názvu *High-Power Impulse Magnetron Sputtering* používá zkratka HiPIMS, jež bude využívána i v následujících kapitolách této práce. Dále bude používaná zkratka DCMS pro DC magnetronové naprašování.

2.1.2.1. RF magnetronové naprašování

Pomocí DC zdroje není možné odprašovat terče z nevodivého materiálu. V takovém případě je řešením RF magnetronové naprašování. S ním lze deponovat jak vodivé materiály, tak polovodiče a izolanty [17], kterými jsou například polymery nebo keramika [12].

RF zdroje nejčastěji pracují s frekvencí 13,56 MHz, která byla přidělena FCC² [17]. U jiných frekvencí může docházet k narušení důležitých signálů, např. k řízení letecké dopravy.

U RF magnetronového naprašování je zdroj střídavého napětí nejčastěji kapacitně vázaný s terčem, na kterém vzniká záporné předpětí, jelikož elektrony a ionty mají rozdílnou mobilitu, a tak v měnícím se elektrickém poli urazí rozdílné vzdálenosti během každé půlvlny. Mobilnější elektrony dopadají na terč ve větší míře než ionty a nabíjejí jej záporně. Vytvořené záporné předpětí na terči zajišťuje, že je terč bombardován kladnými ionty podobně jako u DCMS a že průměrný proud tekoucí na terč v jednom cyklu je nulový [12].

Nevýhodou RF magnetronového naprašování je cena RF výkonového zdroje, který musí být doplněn RF přizpůsobovacím členem s proměnlivou impedancí, který minimalizuje množství odraženého výkonu, aby se co nejvíce dodávaného výkonu spotřebovalo na výboj. Výhodou je možnost odprašování nevodivých materiálů. Ty nelze rozprašovat pomocí DCMS, byť třeba i s nižšími depozičními rychlostmi [12].

¹ RF z anglického radio frequency, v literatuře najdeme i označení AC (alternating current) nebo VF od českého slova vysokofrekvenční

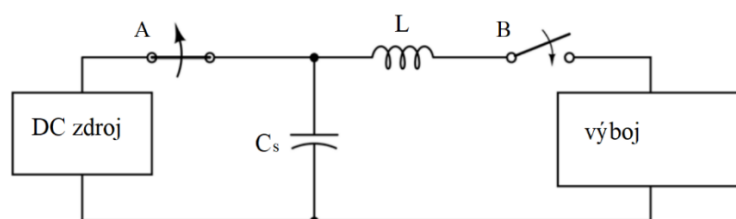
² FCC – z anglického Federal Communications Commission, Federální komise Spojených států amerických pro komunikaci

2.1.2.2. Pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS)

O HiPIMS výboji jakožto o jednom ze způsobů naprašování, které se řadí mezi metody fyzikální depozice z plynné fáze, vyšly první články na přelomu 20. a 21. století. Ukázalo se, že je to slibná technika k přípravě tenkých vrstev a s plynoucím časem o ni rostl zájem [16].

Bylo známo, že s rostoucím přiváděným výkonem z DC zdroje na terč se zvětšuje hustota plazmatu [18]. Při vysokých průměrných hodnotách výkonu přiváděného do magnetronu se ale magnetron příliš zahřívá. Může dojít k poškození terče, magnetů nebo k tavení terče. U HiPIMS výbojů je průměrný výkon srovnatelný s výkonem u DCMS. Výkon se tu ale přivádí v pravidelně se opakujících unipolárních pulzech a v těchto jednotlivých pulzech je maximální hodnota výkonu typicky o dva řády větší než průměrná [16]. Tím v pulzu získáváme hustší plazma při zachování nízkého středního výkonu. Konkrétně plazmová elektronová hustota u HiPIMS výbojů dosahuje hodnoty až 10^{19} m^{-3} . Tato hodnota je o tři řády větší v porovnání s DCMS [19]. V důsledku vyšší hustoty plazmatu se ionizuje více částic odprášených z terče, jež dopadají na substrát. Stupeň ionizace je závislý na materiálu, z něhož je terč vyroben [16].

HiPIMS se tedy od DC magnetronového naprašování neliší napájecím zdrojem magnetronu, ale pouze jeho operačním módem. Jednoduchý pulzní generátor zobrazuje Obrázek 3. Obvod se skládá z DC zdroje připojeným přes spínač A ke kondenzátoru. Je-li tento spínač sepnutý, kondenzátor se nabíjí. Po jeho nabití se spínač rozezne a kondenzátor následně dodá výkon potřebný na zapálení výboje mezi elektrodami. Výkon jde z kondenzátoru přes sériově zapojenou cívku k výbojové části a spínač B, který je sepnutý vždy a jen tehdy, je-li spínač A rozeznutý. Účelem cívky je omezit velikost proudu přicházejícího k elektrodě ve výbojové části, jelikož bez ní by proud mohl dosahovat vysokých hodnot [18]. Po přivedení výkonu na elektrody dojde k zapálení výboje. Po zvoleném čase (délce pulzu), se rozezne spínač B a sepne spínač A, což vede k opětovnému nabíjení kondenzátoru. Tento cyklus se opakuje.



Obrázek 3: Zjednodušené HiPIMS napájení. Zdroj: [18] (upraveno)

Jednotlivé pulzy trvají 10 μs – 500 μs a opakují se s frekvencí 10 Hz – 10 kHz. Pracovní tlak u HiPIMS výbojů má podobný rozsah jako u DCMS výbojů [19]. Napětí většinou dosahuje hodnot od -500 V do -1000 V a střída bývá v jednotkách procent. Depozice probíhá v době mezi jednotlivými pulzy. Odprášený materiál se musí přemístit z terče až na substrát [16]. Jeho rozptylování se minimalizuje relativně nízkým tlakem [18]. Převážně se setkáme s 1 cm dlouhou střední volnou dráhou částic. Přibližně 50 \times menší než u DCMS při typických depozičních podmínkách. Průměrná energie elektronů bez záporného předpětí na substrátu dosahuje až cca 20 eV [16].

Zatímco u DC magnetronového naprašování tvoří tok částic dopadajících na substrát převážně neutrální částice, u HiPIMS výbojů jej tvoří až z 90 % ionty odprášeného materiálu. V důsledku toho má tok prostorový náboj a lze ho ovlivňovat magnetickým nebo elektrickým polem (urychlovat a zakřivovat). Větší podíl iontů dopadajících na substrát vede k lepší adhezi vrstev, jejich větší hustotě [19] a homogenitě na substrátech komplexních tvarů [16].

Nevýhodou HiPIMS je nižší depoziční rychlost. Příčina tohoto jevu je velmi diskutovaným tématem, a ne zcela probádaným. Ukazuje se, že největší vliv na depoziční rychlosti mají ionty vznikající blízko terče. Ten se svým opačným nábojem tyto ionty zachycuje a dochází k jejich redepozici na terč, tzn. že odprášené atomy nedopadají na substrát. Přestože je tok částic dopadajících na substrát i o řád menší ve srovnání s DCMS, energie jednotlivých částic je větší. Depoziční rychlosti jsou menší o 20 až 80 % v porovnání s těmi u DCMS a lze je mimo jiné zvýšit zkrácením délky pulzů [16].

Bombardování tenké vrstvy ionty je jeden ze způsobů dodávání energie do vrstvy. Mikrostruktura krystalických látek je primárně závislá na jejich objemových a povrchových vlastnostech. Vysokoenergetické ionty dopadající na vrstvu spouští difúzní povrchové a objemové procesy, mění chemickou strukturu vrstvy a generují v ní vnitřní napětí [16], podporují růst krystalových struktur [18], ovlivňují elektrické, optické a mechanické vlastnosti vrstev [16].

2.1.2.3. Reaktivní magnetronové naprašování

Pokud do vakuové komory během depozice vpouštíme kromě inertního plynu, jakým je argon, i reaktivní plyn (O_2 , N_2 , H_2 , H_2S , CH_4 , ...) jedná se o reaktivní magnetronové naprašování. Připravují se jím vrstvy oxidů, nitridů, sulfidů, karbidů, silicidů nebo fluoridů. Reaktivní plyn vytváří sloučeniny na povrchu terče a na površích, na které se deponuje [13]. V případě O_2 reaktivního plynu se tyto povrchy oxidují včetně terče. Ten se tak stává

otráveným [12]. Dochází ke snížení depoziční rychlosti, jelikož se oxidy deponují pomaleji než ku příkladu kovy, z nichž bývají terče vyrobeny [20]. Množství přiváděného plynu se kontroluje přes hmotnostní průtokoměr a přivádí se ho právě potřebné množství. Regulace průtoku plynu umožňuje kontrolu stechiometrických vlastností připravované vrstvy [13].

Přítomnost reaktivního plynu iniciuje plazma-chemické procesy v objemu výboje nebo na povrchu substrátu. Proto je možné deponovat elektricky dielektrické vrstvy pomocí DCMS (odprašuje se kovový terč), které by jinak bylo možné deponovat jen pomocí RF magnetronového naprašování [13, 14].

Reaktivní naprašování našlo uplatnění ku příkladu při výrobě tvrdých vrstev na náčiních nebo dekorativních předmětech, při produkci transparentních vodivých oxidů v LCD displejích nebo při zhotovování vrstev spotřebovávajících energii u architektonických skel [12].

2.2 Transparentní vodivé oxidy

Magnetronové naprašování je rozšířenou metodou používanou k nanášení tenkých vrstev z terčů z materiálů ze skupiny vodivých transparentních oxidů, mezi něž řadíme např. ITO (Indium-Tin-Oxide) používané v praktické části této bakalářské práce, FTO (Fluorine doped Tin Oxide), ATO (Antimony Tin Oxide) [1], AZO (Aluminium doped Zinc Oxide) nebo grafén [21]. Většinou se jedná o polovodiče typu N, kdy oxidová matrice je dopována příměsí [22].

Transparentní vodivé oxidy, jak název napovídá, jsou oxidy s dvěma zásadními vlastnostmi: elektrickou vodivostí a optickou transparentností ve viditelné oblasti spektra. Ke splnění této podmínky musejí mít zakázaný pás větší než 3,3 eV, aby nedošlo k absorpci záření z viditelné oblasti spektra. Vodivost transparentních vodivých oxidů je v rozsahu od $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do $10\,000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [23]. Typicky jsou to sloučeniny dvou až čtyř prvků, z nichž jeden, nebo dva jsou ze skupiny kovů [22]. Jejich vodivost je větší než vodivost většiny polovodičů a menší, nebo rovna vodivosti jednotlivých kovů [23]. Proto se skupina transparentních vodivých oxidů někdy nazývá dotované nebo degenerované polovodiče. Mají-li vodivost menší než většina kovů, je to s největší pravděpodobností z důvodu menšího počtu nosičů náboje. Obecně se vodivost kovů i polovodičů spočítá podle vztahu (7),

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (7)$$

kde n je koncentrace nosičů náboje, e elementární náboj a μ pohyblivost nosičů náboje. Velkou vodivost tak mají látky s velkou koncentrací vysoce pohyblivých nosičů náboje [22].

Tenké vrstvy z transparentních vodivých oxidů mají široké uplatnění. Používají se ku příkladu v plochých displejích nebo při fotovoltaických měřeních jako průhledné elektrody. Využívají se v tranzistorech, polovodičových laserech nebo světelných diodách [22].

2.2.1 Cínem dopovaný oxid inditý (ITO)

Cínem dopovaný oxid inditý (Indium Tin Oxide, ITO) je materiál nejvíce využívaný k přípravě tenkých vrstev ze skupiny transparentních vodivých oxidů [22] díky jeho vysoké transparentnosti v oblasti viditelného světla (VIS), vodivosti téměř na úrovni kovů a vykazování vysoké odrazivosti v infračervené oblasti světla (IR) [24].



Obrázek 4: Pásová struktura transparentního vodivého oxidu (jakým může být ITO). Materiál propouští viditelné záření (VIS), ale ne infračervené (IR) nebo ultrafialové (UV) záření. (vlastní)

Vlastnosti ITO tenkých vrstev silně závisí na způsobu jejich přípravy [24]. Lze je připravit nejen pomocí magnetronového napařování, ale i pomocí vakuového napařování, chemické depozice z plynné fáze, sprejové pyrolýzy nebo například pomocí pulzní laserové depozice [25]. Podmínky, za kterých jsou vrstvy připravovány, ovlivňují výslednou koncentraci dopantu a také velikost zakázaného pásu [24], jehož hodnoty bývají v rozsahu od 3,5 eV do 4,3 eV. Změny velikosti zakázaného pásu způsobené změnou podmínek přípravy látky jsou známy jako Burstein–Moss efekt [26]. Fermiho hladina se nachází až nad zakázaným pásem [25]. Lze připravit vrstvy s rezistivitou menší než $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [27].

Cínem dopovaný oxid inditý vzniká z In_2O_3 nahrazením některých atomů india atomy cínu. Zatímco atom india má 3 valenční elektrony, cín má 4. Každý atom cínu tak poskytuje 1 elektron vodivostnímu pásu a představuje donor. Dopováním se tedy zvyšuje koncentrace n volných nosičů náboje. Experimentálně se ukázalo, že nahrazováním atomů india atomy cínu

se zlepšuje vodivost látky jen do určité mezní hodnoty. Johnson and Lark-Horovitz odvodili rovnici pro úplnou degeneraci, Rovnici (8) závislosti mobility μ těchto nosičů náboje na jejich koncentraci,

$$\mu = \frac{4e}{h} \cdot \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{-\frac{2}{3}} = 9,816 \cdot 10^{14} \cdot n^{-\frac{2}{3}} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (8)$$

kde e je elementární náboj a h Planckova konstanta.

Účinného dopování lze dosáhnout při výběru dopovacích atomů menších nebo stejných rozměrů jako mají ionty, které nahrazují. Navíc mezi těmito ionty a dopanty nesmí docházet ke vzniku chemických sloučenin [24].

Vodivost oxidů india dopovaných cínem neovlivňují pouze dopanty, ale také vakance kyslíku, donory poskytující 2 elektrony [26]. Koncentrace nosičů náboje lze zvýšit i tepelným žíháním ITO vrstvy. Vrstvu lze žíhat během její přípravy a i po ní. Výsledný efekt žíhání závisí na tlaku, teplotě a plynech přítomných během zahřívání v bezprostředním okolí vzorku [24]. V článku [28] o přípravě ITO vrstev RF magnetronovým naprašováním měl efekt vyžíhání po depozici významný vliv na rezistivitu vrstev. Snížilo ji to o 2 řády. Během vyžíhání se zvětšila krystalová zrna. Zlepšila se krystalová struktura ITO vrstvy. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při teplotě žíhání cca 550 °C. V článku [29] je uvedena příprava ITO vrstev pyrolýzou. Autoři také vzorky žíhali a vedlo to ke snížení rezistivity a vzniku homogennějších vrstev v důsledku difúze atomů titanu v In_2O_3 matici. Snížily se poruchy v krystalové mřížce a narostla mobilita nosičů náboje.

Vztah (7) ukazuje, že elektrickou vodivost kromě koncentrace částic ovlivňuje i jejich mobilita μ , kterou ovlivňují poruchy v krystalové mřížce. S tím souvisí rozptyl nosičů náboje. Je důležité zmínit, že mobilita nezávisí na povrchovém rozptylu, ale pouze na vnitřním, pokud je střední volná dráha elektronů, nosičů náboje, zanedbatelná v porovnání s tloušťkou vrstvy. K nejvýznamnějšímu rozptylu dochází kolem center ionizovaných nečistot, které mohou být ve vrstvách záměrně i nezáměrně; méně významný je rozptyl kolem neutrálních center. Dále dochází k rozptylu například u hranice zrn. U nich je rozptyl znatelný, zvláště pokud elektrony mají dlouhou střední volnou dráhu a krystaly mají malý rozměr [24].

U některých metod přípravy ITO vrstev se nedosáhne nízké rezistivity a dobrých optických vlastností bez přítomnosti kyslíku. Článek [26] je důkazem, že metoda magnetronového naprašování mezi ně nepatří.

Dalším faktorem ovlivňujícím výslednou rezistivitu je tloušťka tenké vrstvy. Nejprve se na substrátu tvoří amorfnní vrstva, která se od určité tloušťky mění v krystalickou [30].

Kritická hodnota tloušťky závisí nejen na způsobu přípravy vrstvy [24], ale i na druhu substrátu [30].

Přestože je ITO nejvíce využívaný materiál ze skupiny transparentních vodivých oxidů, hledají se jeho alternativy. Příčinou je nedostatek india a s tím spojená jeho vysoká cena [22].

Při rozhodování se, kterou z metod použít na přípravu ITO vrstev a konkrétních podmínek, se musí vybírat na základě účelu jejich výroby. Existuje mnoho aplikací ITO vrstev. Setkat se s nimi můžeme v tranzistorech [31], na vyhřívaných sklech např. na vlacích [32], na plochých panelových displejích [33],... ITO se používá také při výrobě solárních panelů [34] nebo biosenzorů určených ke klinické analýze nebo analýze potravin [35].

2.3 Měření tloušťky tenkých vrstev

Tloušťka vrstvy je jedním z klíčových parametrů tenkých vrstev, protože téměř všechny vlastnosti tenkých vrstev jsou na ní více či méně závislé [7]. Tloušťky deponovaných vrstev lze měřit již během deponování (například křemennými mikrováhami [36]) nebo až po vyndání z vakuové komory [37] kontaktními nebo optickými metodami.

2.3.1 Optické metody

Z optických metod stojí za zmínku reflektometrie, elipsometrie či interferometrie [39, 40].

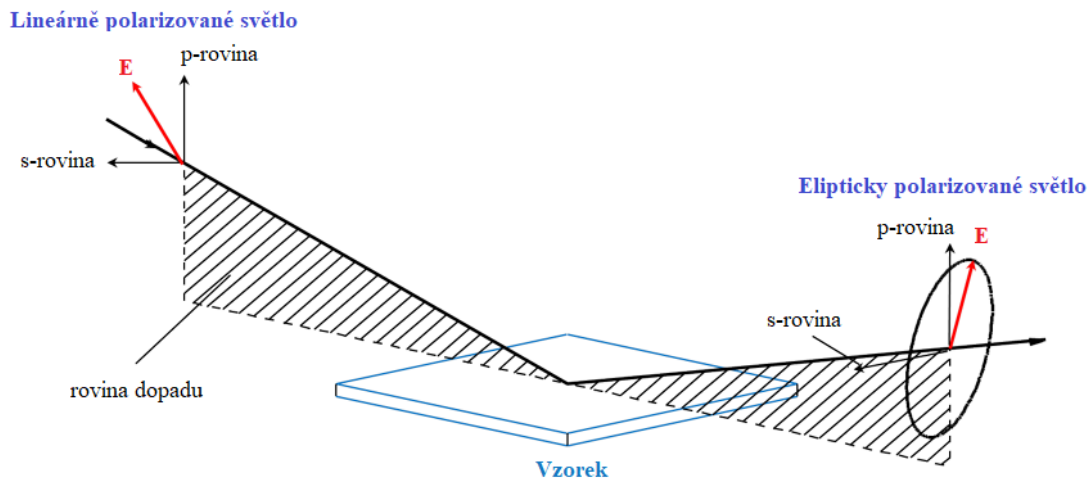
Interferometrie měří spektrální odrazivost nepolarizovaného světla podobně jako elipsometrie, která však pracuje s polarizovaným světlem. Reflektometrie existuje pro polarizované i nepolarizované světlo a také pracuje s odrazivostí. Její nevýhodou ale je, že na makroskopicky drsných površích se světlo může rozptýlit a v důsledku toho nedopadnout na detektor. To u elipsometrie nevádí, tam totiž není zapotřebí absolutní intezity světla [38].

Více do detailu se zaměříme na spektroskopickou elipsometrii. Již byla zmíněna jedna její výhoda. Nyní budou zmíněny výhody další. Kromě tloušťky vrstev poskytuje elipsometrie informace o indexu lomu nebo absorpčním koeficientu [37]. Je snadná, rychlá, neničí vzorek. Měří s citlivostí okolo 0,1 Angströmu. Našlo se pro ni široké uplatnění [39]. Na druhou stranu k měření složek potřebujeme optický model. Hodnoty se měří nepřímo a k získání přesných výsledků se často neobejdeme bez znalostí počtu vrstev, jejich struktury nebo například drsnosti povrchu [40].

U elipsometrie vycházejí z laseru s- a p-polarizované vlny na alespoň částečně transparentní vzorek pod Brewsterovým úhlem. Tloušťka vrstvy se dopočítává ze změny polarizačního stavu ρ po jeho odrazu definovaném vztahem (9) [39]. Důležité jsou dvě

$$\rho \equiv \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (9)$$

veličiny: poměr amplitud ψ a změna fázového rozdílu Δ mezi p- a s-polarizací. Pokud je struktura vzorku jednoduchá, z Fresnelových vzorců můžeme přímo získat index lomu n a absorpční koeficient k . (ψ, Δ) je rovno buď poměru koeficientu odrazivosti nebo poměru koeficientů propustnosti v závislosti na tom, zda měříme reflektanci nebo transmitanci [39].



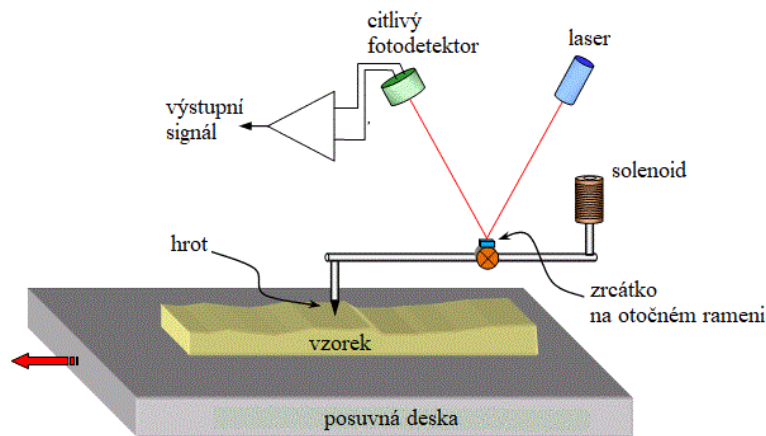
Obrázek 5: Odraz lineárně polarizovaného světla na vzorku při měření elipsometrie.
Zdroj: [41] (upraveno)

2.3.2 Kontaktní metody

Máme-li neprůhlednou vrstvu, její tloušťku optickou metodou nezměříme, ale kontaktní ano. Jednou z těchto kontaktních mechanických metod je profilometrie. Tloušťka tenké vrstvy se u ní měří pomocí hrotu, který projíždí povrch samotného substrátu, následně narazí na podeponovanou část tohoto vzorku a pokračuje v pohybu. Při pozorování shora neboli kolmo na vzorek, se hrot pohybuje po přímce, zatímco z pohledu z boku vykresluje schod o výšce tloušťky vrstvy. Další z možností je, že se posouvá vzorek pod hrotem, který se pohybuje pouze nahoru a dolů po povrchu vzorku. Abychom této metody mohli využít, musíme před deposicí zakrýt část substrátu maskou nebo odstranit část nanesené vrstvy po vyndání vzorku z komory. K získání přesných výsledků musí být krycí maska v těsném kontaktu s podkladem, aby vzniklo ostré rozhraní mezi povrchy po jejím odstranění [37]. Metoda je vhodná na vzorky s plochou o velikosti v řádech desítek milimetrů čtverečních

a vrstvy tlusté od stovek nanometrů po stovky mikronů. Hrot musí přesně dosedat na povrch a často ho i svým přejezdem ničí. To má za následek špatnou interpretaci naměřených dat [42].

Schéma kontaktní povrchové profilometrie zobrazuje Obrázek 6, na kterém je vykreslen fotodetektor snímající laserový paprsek, který se odráží od zrcátka připevněného na rameni, na jehož konci je umístěn hrot, pod nímž se v tomto případě posouvá vzorek, jehož povrch snímáme. Fotodetektor je citlivý na úhly, pod kterými paprsek dopadá. Dále je na snímku solenoid, jímž protéká proud, jehož velikost se mění tak, aby hrot působil na vzorek stále stejnou silou.



Obrázek 6: Schéma kontaktní povrchové profilometrie. Zdroj: [43] (upraveno)

Na změření tloušťky lze použít i mikroskopii atomárních sil (Atomic Force Microscopy, AFM). Ta stejně jako profilometrie využívá hrotu pohybujícího se v těsné blízkosti u vzorku. Hrot je zde upevněn na dlouhém rameni, které se ohýbá v důsledku přitažlivých a odpuzivých sil mezi hrotem a podeponovanou vrstvou. Jak sám název metody napovídá, získáme informace o rozložení atomárních sil na povrchu vzorku [44], a proto se uplatňuje především ke zkoumání topografie povrchu.

3 Elektrochemie

Elektrochemie je oblast klasické chemie studující vzájemné přeměny elektrické a chemické energie [45]. Její značná část se zabývá studiem chemických změn způsobených průchodem elektrického proudu a vznikem elektrické energie v důsledku chemických reakcí. Nesmíme ale opomíjet i jiné oblasti jako vývoj nových technologií a zařízení, z nichž nejznámější jsou baterie či elektroanalytické senzory [46].

Elektrochemické (jinými slovy elektroanalytické) metody mají oproti jiným metodám značné výhody. Lze s nimi stanovit koncentraci určité látky s daným mocenstvím

a koncentraci stejné látky s mocností jiným a nejenom celkovou koncentraci té látky. Navíc velmi často můžeme místo koncentrací měřit aktivitu látek. To může být výhodné ve fyziologii. Další výhodou je finanční stránka experimentů. Elektrochemická zařízení jsou i o více jak polovinu levnější než kupříkladu spektroskopická [47].

Moderní elektrochemické metody tak našly uplatnění nejen v chemii a materiálovém inženýrství, ale i biologii, medicíně, v environmentálním výzkumu a studiích o ochraně přírody [48].

Elektrochemické postupy lze rozdělit podle toho, zda probíhají v objemu roztoku, nebo u povrchu elektrody. Budeme-li se soustředit na děje na rozhraní elektroda-roztok, musíme rozlišovat mezi metodami statickými a dynamickými. Liší se v tom, zdali v elektrochemické cele teče proud, nebo je nulový. Kategorie s nulovým proudem zahrnuje potenciometrii a potenciometrickou titraci [47].

Ve zbytku textu se budeme zabývat pouze celami s nenulovým protékajícím proudem, jehož velikost se navíc bude v čase měnit, takže nebude konstantní. Tam totiž patří voltametrie, která se vyvinula z polarografie.

3.1 Polarografie

Polarografii vynalezl profesor Jaroslav Heyrovský, československý rodák. V roce 1959 mu za ni byla udělena Nobelova cena [48]. Měří se při ní proud v závislosti na měnícím se napětí mezi kapkovou rtuťovou elektrodou a pomocnou elektrodou [49].

Kapkovou elektrodu si lze představit jako skleněnou kapiláru, ze které odkapávají malé kapky rtuti působením gravitační síly [51, 52]. Každá nová kapka představuje čistý povrch, na němž probíhají redoxní procesy [50]. Kapky rtuti jsou snadno polarizovatelné [45]. S tím, jak kapka roste, se zvětšuje procházející proud. Od chvíle, kdy kapka padá, proud se zmenšuje. Tato metoda není vhodná pro zkoumání analytů v oblasti kladných potenciálů, protože rtuť oxiduje již při hodnotě 0,2 V vzhledem k pomocné elektrodě, kterou bývá velká plocha rtuti nebo kalomelová elektroda [51, 52]. Kvůli tomu a dalším nevýhodám jakou je i citlivost, byla polarografie s postupem času zastíněna jinými metodami. S dalším vývojem elektroniky a zdrojů střídavého proudu se pak vrátila do hry především v podobě square-wave a pulsní polarografie, jejichž citlivost konkuruje spektroskopickým metodám [51].

3.2 Voltametrie na tuhých elektrodách

Polarografii nahradily jiné voltametrické metody, jež se od polarografie prakticky liší jen v pracovní elektrodě [47]. Elektrody jsou tuhé, ale opět snadno polarizovatelné [45]. Jelikož se jejich povrch v průběhu měření neobnovuje, dochází na nich často k adsorpci roztoku. Povrch tuhé elektrody může redukovat nebo oxidovat s roztokem, a tak se materiál, z něhož se vyrábí, musí dobře promýšlet. Na druhou stranu tuhé elektrody na rozdíl od kapkové jsou vhodné k měření v oblasti kladných potenciálů. Nemusejí být toxické jako rtuť a lze na ně záměrně navázat jiné látky a tím měnit jejich vlastnosti. Navíc mohou být používány dokonce v živých organismech při jejich zmenšení na mikroelektrody a nalezli bychom i další výhody [51].

3.3 Výměna elektronů u povrchu elektrody

Na rozhraní dvou fází, jakým je i elektroda a roztok, může docházet k heterogenní výměně elektronů. K homogenní výměně elektronů dochází mezi stejnými fázemi [52].

Energii elektronů na elektrodě můžeme ovlivňovat vnějším zařízením (potenciostatem/ galvanostatem). Elektronům na elektrodě jsou dostupné všechny energie až po Fermiho hladinu.³ Elektron, který je na elektrodě na obsazené energetické hladině, může přejít na neobsazenou energetickou hladinu molekuly roztoku o stejné energii a tím způsobit redukci látky v roztoku. K oxidaci analytu naopak dochází při přechodu elektronů z obsazených energetických hladin molekul roztoku na neobsazené energetické hladiny o stejné energii na elektrodě. Pokud přivedeme na elektrodu takové napětí, že energie Fermiho hladiny je rovna energii nejnižší neobsazené energetické hladiny molekuly roztoku, systém se ustálí. Nastane dynamická rovnováha. Poměr redukované a oxidované složky analytu je roven jedné. Přiložíme-li na elektrodu napětí nižší, Fermiho hladina na elektrodě má vyšší energii než v předchozím případě, a proto dochází k redukci molekul roztoku, protože pro elektrony na elektrodě v obsazených energetických hladinách o energii vyšší, než je energie neobsazených molekulových orbitalů molekul analytu, je elektronový přechod energeticky výhodnější. V posledním případě, při aplikaci vyššího napětí na elektrodu, se snižuje potenciální energie elektronů v elektrodě. Elektrony přechází z roztoku na elektrodu a látka v roztoku oxiduje. Počet přecházejících elektronů je úměrný přiloženému napětí [54, 55].

³ Pro jednoduchost uvažujeme teplotu blízkou nule.

3.4 Typy voltametrických metod

U všech voltametrických metod se měří závislost proudu procházejícího roztokem na aplikovaném napětí na elektrodu. Pro každou jednotlivou metodu je ale jiný charakteristický průběh aplikovaného napětí.

U lineární a cyklické voltametrie, jak název napovídá, napětí lineárně roste (popřípadě klesá) s časem. Příímka může být hladká nebo schodovitá s jemným rastrem (anglicky CV staircase) [45].

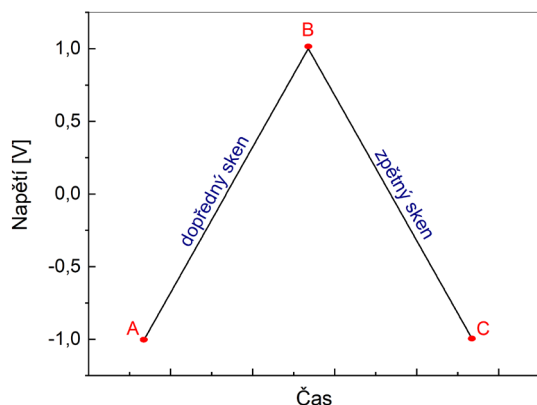
U pulzních voltametrických technik je typická sekvence potenciálových kroků, pulzů s určitou pulzní šířkou, délkou trvání každého pulzu. U normální pulzní voltametrie roste amplituda přikládaného napětí. Hodnota potenciálu každého kroku končí na jeho počáteční hodnotě [53]. Existuje ještě diferenční pulzní voltametrie s konstantní malou amplitudou pulzů, ale rostoucím potenciálem počátku každého pulzu [50].

Do metod se střídavou složkou potenciálu patří AC-voltametrie se sinusovým průběhem potenciálu a square-wave voltametrie, jejíž český překlad: voltametrie se čtvercovými vlnami, se moc nepoužívá [47, 57]. Průběh napětí zde připomíná diferenční pulzní voltametrii, ale pro lepší citlivost měření se proud měří pouze na konci každého pulzu. Tím se snižuje příspěvek nabíjecího proudu [54]. K již zmíněným průběhům napětí se používají i jejich různé modifikace.

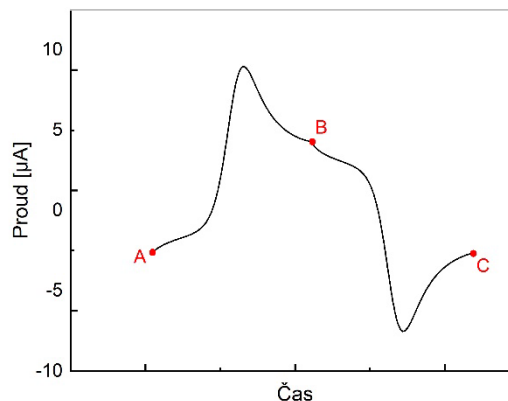
3.5 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je jednou z nejrozšířenějších elektrochemických metod. Voltametrická metoda slouží k získání informací o analytu, o jeho oxidačních a redukčních vlastnostech. Dále slouží například ke studiu adsorpčních procesů nebo katalýzy [49, 59, 60].

Výstupem měření je cyklický voltamogram, graf závislosti naměřeného proudu na napětí. Rozsah napětí dosahuje jen jednotek voltů a jeho časový průběh znázorňuje Graf 1 [47]. y -ová hodnota bodu A je počáteční potenciál, napětí přivedené na elektrodu na začátku měření. Mezi body A a B dochází k lineárnímu nárůstu napětí. Tento segment se nazývá dopředný sken. Následuje bod B , „zlomový“ [55] potenciál, po kterém napětí lineárně klesá do bodu C , zpětný sken. Celý tento cyklus se může několikrát opakovat. Výstupem cyklické voltametrie může být i závislost naměřeného proudu na čase, Graf 2.



Graf 1: Časový průběh potenciálu při měření cyklické voltametrie. (vlastní)

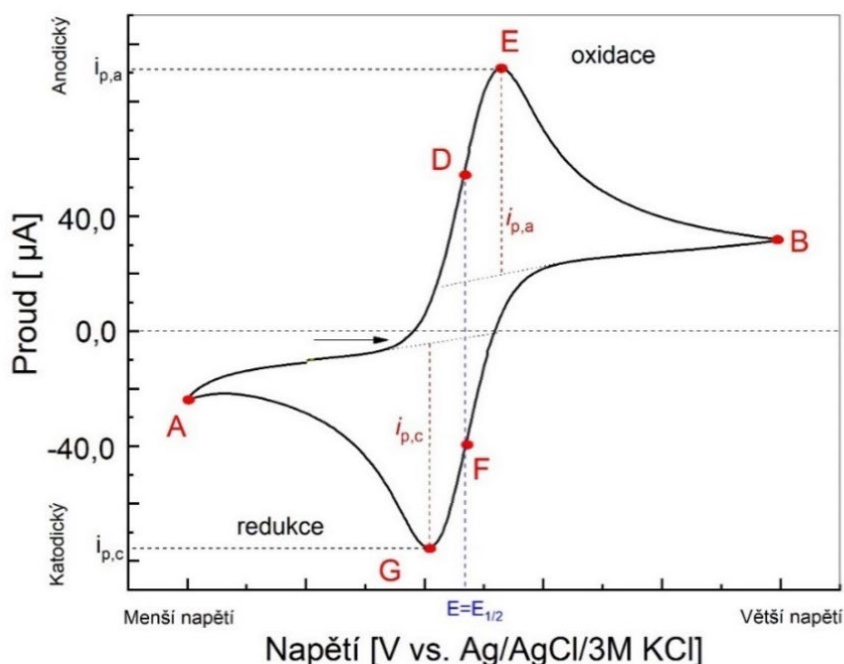


Graf 2: Časový průběh proudu při měření cyklické voltametrie. (vlastní)

Během měření se napětí měří mezi pracovní a referenční elektrodou, zatímco proud se měří mezi elektrodou pracovní a pomocnou [49, 59, 62]. Vzhledem k tomu, že zároveň měříme jak proud, tak napětí, bez tří výše zmíněných elektrod se neobejdeme, pokud nechceme, aby napětí na pracovní elektrodě, která je středem našeho zájmu, neovlivňovaly změny potenciálu na pomocné elektrodě. Napětí pracovní elektrody se tedy musí měřit vzhledem k elektrodě, která si během měření drží konstantní (referenční) napětí. Toho lze dosáhnout, v ideálním případě, pokud referenční elektrodou neprotéká žádný proud. Pokud přeci jen nějaký velmi slabý proud protéká, nesmí měnit napětí této elektrody [56]. Ze stejného důvodu je u cyklického voltamogramu důležité u napětí zmínit vzhledem k jaké referenční elektrodě bylo měřeno [57].

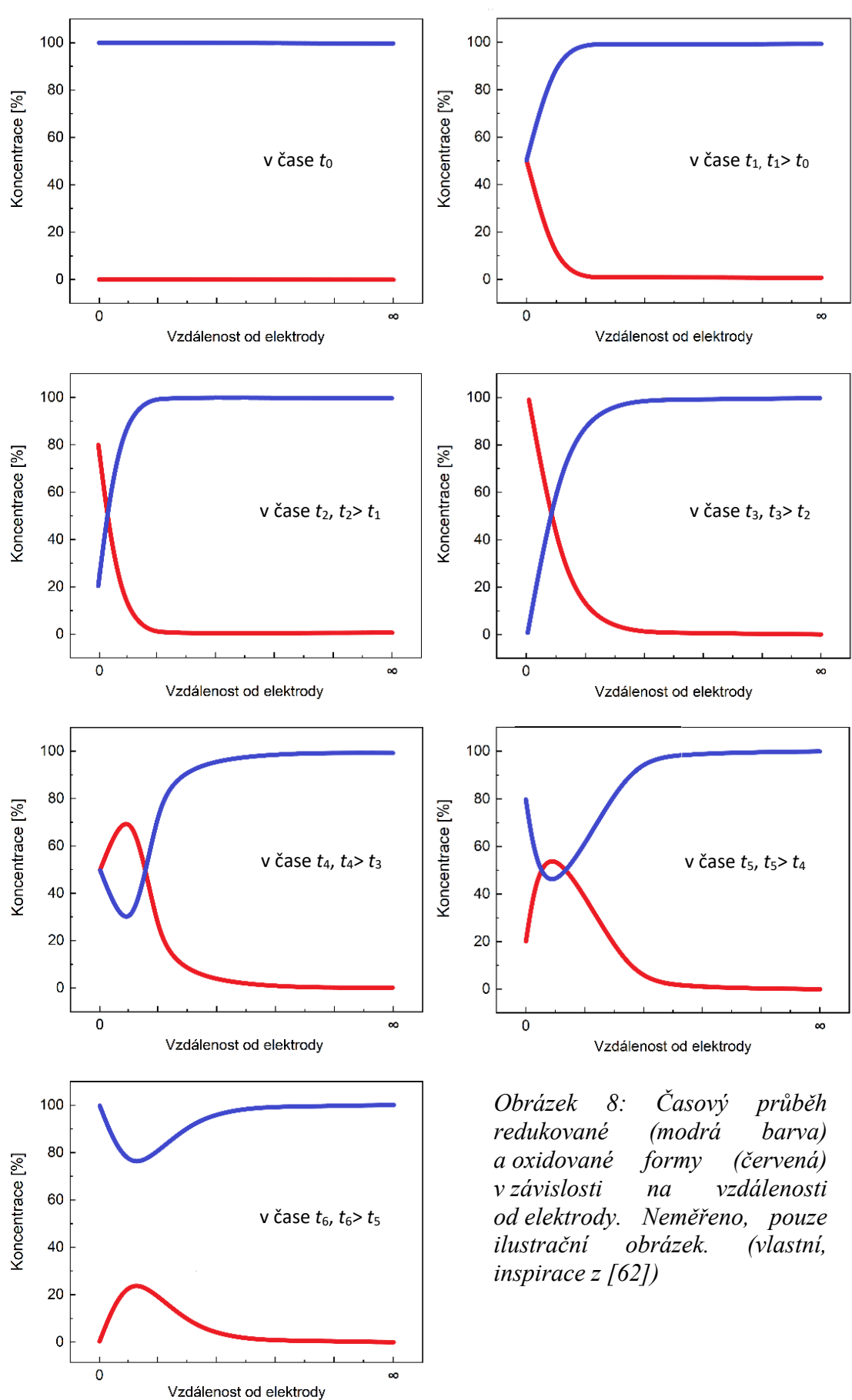
Ukázku cyklického voltamogramu (CV) zobrazuje Obrázek 7, kde šipka znázorňuje počátek a směr měření. Uvažujme roztok 0,1M KCl obsahující $C_{12}H_{14}FeO_2$ (1mM 1,1'-ferrocenedimethanol), který se v průběhu měření nemíchá. Na počátku měření začíná nejdříve pozvolný, pak prudký růst anodického (kladného) proudu [47]. Dochází k oxidaci u povrchu elektrody odebráním elektronu z $C_{12}H_{14}FeO_2$ [58]. V bodě E dosáhne anodický proud své maximální hodnoty $i_{p,a}$. Napětí roste, až dosáhne zlomové hodnoty a začne plynule klesat na svoji původní hodnotu [49, 59]. Přestože za zlomovým bodem B napětí klesá, stále se ještě objevuje anodický proud. Napětí ještě není dostatečně záporné k redukci [47]. Když se napětí stane dostatečně záporným, dojde k plynulému spotřebování $C_{12}H_{14}Fe(O_2)^+$ naakumulovaných u povrchu elektrody během dopředného skenu [49, 59], roste katodický proud [47]. Bod G označuje lokální minimum katodického proudu $i_{p,c}$ ovlivněného difúzí dalších $C_{12}H_{14}Fe(O_2)^+$ z objemu roztoku [57]. Na elektrodě se vytváří difúzní vrstva

redukovaného $C_{12}H_{14}FeO_2$ brání difúzi dalších $C_{12}H_{14}Fe(O_2)^+$. Důsledkem toho klesá velikost katodického proudu k bodu *A* [57]. Za bodem *A* se v grafu CV může stále ještě objevovat slabý katodický proud, který následně se zvětšujícím se napětím vymizí [47].



Obrázek 7: Ukázka cyklického voltamogramu 1mM $C_{12}H_{14}FeO_2$ s 0,1M KCl a rychlosti skenování 0,02 V/s. (vlastní)

Extrémy *E* a *G* CV jsou tedy z důvodu měnící se difúzní vrstvy u povrchu elektrody. Odráží neustálé změny koncentrace oxidované a redukované formy v čase. Obrázek 8 vyobrazuje typické změny koncentrace oxidované a redukované formy nějaké látky během prvního skenu [59].



Obrázek 8: Časový průběh redukované (modrá barva) a oxidované formy (červená) v závislosti na vzdálenosti od elektrody. Neměřeno, pouze ilustrační obrázek. (vlastní, inspirace z [62])

Horizontální vzdálenost extrémů ΔE_p u reverzibilních systému udává Rovnice (10):

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{0,0592}{n}. \quad (10)$$

E_{pa} značí napětí maxima anodického proudu, E_{pc} napětí minima katodického proudu a n počet vyměňovaných elektronů mezi páry. U těchto systémů s rychlou výměnou elektronů potenciálový rozdíl oxidačního a redukčního píku odpovídá 59,2 mV při 25 °C pro jedoelektronovou výměnu [47]. Tento vztah lze odvodit z Nernstovy rovnice (11):

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}, \quad (11)$$

kde R označuje univerzální plynovou konstantu, T teplotu v Kelvinech, n počet vyměňovaných elektronů a F je Faradayova konstanta.

Nernstova rovnice dává do souvislosti potenciál elektrochemické cely E a standardní elektroodový potenciál E° , který by měla elektroda, pokud by se poměr aktivity redukované formy a_{red} a aktivity oxidované komponenty a_{ox} rovnal jedné [60].

Nernstova rovnice platí výhradně pro systémy v dynamické rovnováze, to znamená elektrochemicky reverzibilní systémy [60], kde dochází k rychlé výměně elektronů u povrchu elektrod a tím okamžitěmu ustálení rovnováhy [61]. V tomto ideálním případě je E° rovno $E_{1/2}$, půlvlnnému potenciálu, potenciálu přesně mezi dvěma hlavními píky [61]. Máme-li zředěný roztok, můžeme aktivity nahradit relativními látkovými koncentracemi [60]. To znamená, že byl by systém, kterému patří CV na Obrázku 7, elektrochemicky reverzibilní, v bodech D a F CV by platilo, že koncentrace $C_{12H_{14}Fe(O_2)^+}$ by se rovnala koncentraci $C_{12H_{14}FeO_2}$ u povrchu elektrody, což by korespondovalo s Nernstovou rovnicí, E by se rovnalo $E_{1/2}$. Body D a F se nachází mezi lokálním maximem E a lokálním minimem G [57]. Z cyklického voltamogramu lze vyčíst hodnoty anodického $i_{p,a}$ a katodického $i_{p,c}$ proudu [59], které lze u reverzibilních systémů spočítat spolu s difúzním koeficientem z Randles-Ševčíkovy rovnice (12), která má pro proudy měřené při 25° C tvar:

$$i_p = 2,686 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} A c D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}. \quad (12)$$

V Rovnici 12 je A plocha elektrody [cm^2], c koncentrace [mol/cm^3], D difúzní koeficient a v skenovací rychlost [V/s] [59].

Výšku extrémů E a G tedy ovlivňuje skenovací rychlost v , neboli časová změna aplikovaného napětí na elektrodě. Čím větší skenovací rychlost, tím větší absolutní velikost

maximálního a minimálního proudu. Randles-Ševčíkova rovnice nám umožňuje spočítat koncentraci, a proto je často využívána v praxi při analytických měřeních. [49, 60, 66].

Mimo reverzibilní systémy existují i systémy nereverzibilní a kvazi-reverzibilní. Standardní rychlostní konstanta k° u nereverzibilních systémů je menší než $10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [59]. U nereverzibilních systémů je výměna elektronů mezi elektrolytem a povrchem elektrody pomalá. U CV se to projeví zvětšením ΔE_p , potenciálového rozdílu mezi extrémy [62]. Pro tyto systémy je také charakteristický posun extrémů se změnou skenovací rychlosti. Tuto skutečnost lze vyčíst ze vztahu (13) [59]:

$$E_p = E^\circ - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \left[0,78 - \ln \frac{k^\circ}{\sqrt{D}} + \ln \sqrt{\frac{\alpha \cdot n_a \cdot F \cdot v}{R \cdot T}} \right]. \quad (13)$$

α značí koeficient přenosu, n_a počet elektronů vyměněných během jedné malé změny napětí, během jednoho potenciálového kroku⁴ a k° označuje standardní rychlostní konstantu.

Velikost anodického a katodického proudu lze vypočítat z Rovnice (14). Výsledné hodnoty jsou zde nižší než u reverzibilních systémů, přibližně o 20 % z důvodu menších velikostí koeficientů přenosu [59].

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 n(\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} A c D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

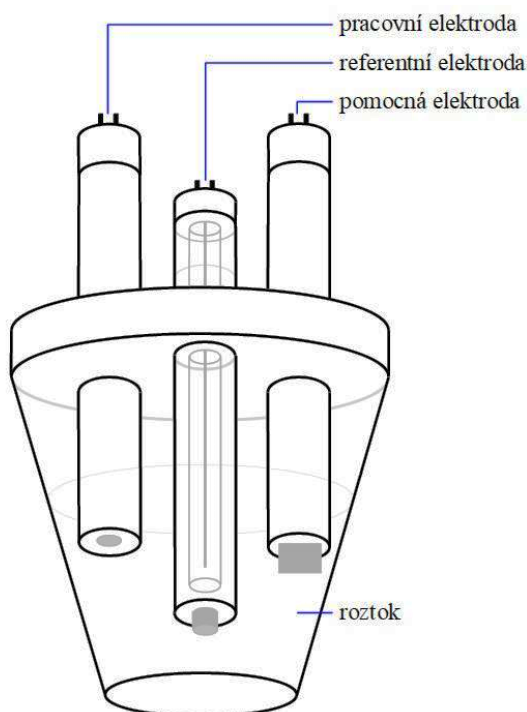
Poslední skupina systémů, kvazi-reverzibilní, jak název napovídá, jsou něco mezi reverzibilními a nereverzibilními. Standardní rychlostní konstanta k° zde nabývá hodnot od $10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ do $10^{-1} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, je větší než u nereverzibilních systémů a menší než u reverzibilních systémů [59]. CV této skupiny mají zakulacenější křivky v okolí extrémů oproti reverzibilním. Pro zahájení redoxních reakcí zde potřebujeme větší absolutní hodnoty potenciálů. Důsledkem toho jsou zde větší hodnoty ΔE_p než u reverzibilních systémů [63]. U kvazi-reverzibilních systémů v grafu závislosti naměřeného proudu na odmocnině skenovací rychlosti dochází k odchylce od linearity [57]. Proud zde ovlivňuje přenos hmoty (mass transport) jako konvekce, migrace a difúze [60, 59]. Avšak v praxi velká hodnota ΔE_p může být způsobena i adsorpcí částic na elektrodě. U adsorpce ale nebude docházet k posouvání pozice extrémů se změnou skenovací rychlosti [57].

⁴ V praxi se během měření cyklické voltametrie napětí přikládá po malých infinitezimálních krocích.

V laboratoři CV mohou nabývat mnohem komplikovanějších tvarů, než znázorňuje Obrázek 7. Voltamogramy u víceelektronových přenosů mají více lokálních minim a maxim. Příkladem může být voltamogram 4mM Li_2S_{12} jako je tomu v článku [63].

3.5.1 Elektrochemická cela

Měření probíhá v elektrochemické cele, nádobě se třemi elektrodami: pracovní (z anglického spojení working electrode, WE), referentní (RE) a pomocnou (z angl. counter electrode, CE) ponořenými do roztoku se zkoumaným analytem a pomocným (indiferentním [55]) elektrolytem, který je oproti analytu v nadbytku [64]. Schéma elektrochemické cely s elektrodami zobrazuje Obrázek 9.



Obrázek 9: Schéma elektrochemické cely skládající se z nádoby s roztokem, v němž jsou ponořeny tři elektrody - pracovní, referentní a pomocná. (vlastní)

3.5.1.1. Pracovní elektroda (WE)

Pracovní elektroda se nejvíce vyrábí z ušlechtilých kovů (zlata, platiny) nebo skelného uhlíku [64], mimo jiné se také může jednat o polovodiče (oxid indium, cín), kompozitní materiály jako grafen- TiO_2 [65], $\text{MnO}_x\text{-C}$ [66] či polymery [67]. V polarografii, metodě, ze které se cyklická voltametrie vyvinula, byla nejpoužívanější pracovní elektrodou rtuť [47].

WE nabývá nejrůznějších tvarů o přesně definovaných plochách. Jejich vlastnosti se optimalizují pro speciální aplikace a získání nejrůznějších potenciálových oken [64]. Nejčastěji

se jedná o malý vodivý plochý disk zabudovaný v dlouhém inertním válci (jakým je například teflon) s vodičem uprostřed [47].

Na pracovní elektrodu se přivádí napětí z potenciostatu. Pracovní elektroda je ta, na které probíhají analytické reakce našeho zájmu. Vzhledem k tomu, že napětí přikládáné na elektrodu se během dopředného i zpětného skenu mění lineárně, ale proud ne, jak je také vidět na Grafu 1, je tato elektroda polarizovaná, nezachovává si rovnovážnou hodnotu danou Nernstovou rovnicí [49, 71].

Vysoký důraz musí být kladen na čistotu elektrody. Čistící metody jsou různé, od leštění pohyby ve tvaru osmičky, přes sonikaci ultrazvukovými vlnami, až po skeny v elektrochemické cele přes celé potenciálové okno za účelem odstranění adsorbovaných částic. Skeny lze opakovat do té doby, dokud se jednotlivé skeny nepřekrývají. K vyloučení silné adsorpce slouží „vyplachovací“ test. Po klasickém záznamu cyklického voltamogramu se WE opláchne a ponoří do roztoku obsahující pouze pomocný elektrolyt a opět se proměří. Pokud se na cyklickém voltamogramu neobjeví žádná elektrochemické funkce, lze silnou adsorpci vyloučit. Slabou adsorpci test nevyloučí [57].

3.5.1.2. Referentní elektroda (RE)

Další z elektrod, referentní, je zajímavá tím, že její potenciál je dostatečně konstantní, aby mohl být vzat jako referenční standard, podle kterého je měřen potenciál ostatních elektrod v elektrochemické cele [57].

Jako referentní elektrodu lze použít Ag|AgCl elektrodu, Hg|HgCl₂ elektrodu a také jen platinový nebo stříbrný drátek [64].

Chloridostříbrnou elektrodu si můžeme představit jako stříbrný drátek pokrytý tenkou vrstvou chloridu stříbrného, potopeného v roztoku chloridu draselného o známé koncentraci. Chlorid draselný je ve skleněné tubě. Elektroda je od okolí oddělena pórovitou přepážkou [57]. Potenciál chloridostříbrné elektrody lze vypočítat pomocí Rovnice (15), z níž je patrná závislost na koncentraci, tedy aktivitě [68] chloridových iontů a teplotě [69],

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[Cl^-] \quad (15)$$

kde E_0 označuje standardní potenciál elektrody, R – univerzální plynovou konstantu a T - teplotu v kelvinech [69].

Potenciál elektrody s nasyceným roztokem KCl se výrazně mění s teplotou a obnovení stabilního potenciálu může být pomalé. Koncentrované roztoky nejsou tak náchylné na změny teploty, a proto se používají u měření s potřebou velké přesnosti [68].

3.5.1.3. Pomocná elektroda (CE)

Účelem pomocné elektrody je uzavření elektrického obvodu. Jako pomocná elektroda se nejčastěji používá kousek platinové folie, či platinový nebo titanový drátek. Lze se setkat i s uhlíkovými tyčkami. Povrch pomocné elektrody by měl být značně větší než povrch elektrody pracovní. Pokud je to splněno, pomocná elektroda neovlivňuje měření proudu [67].

3.5.2 Ohmický pokles

U cyklické voltametrie záleží na uspořádání elektrod. Mezi referentní a pracovní elektrodou vzniká potenciálový spád ΔE_{Ohm} způsobený velikostí procházejícího proudu, vodivostí elektrolytu a vzdáleností mezi elektrodami. Potenciálový spád nepříznivě mění výsledky měření. Jeho velikost získáme z Ohmova zákona Rovnicí (16), vynásobením proudu Ohmickým nevykompenzovaným odporem [70].

$$\Delta E_{\text{Ohm}} = i \cdot R_{\Omega} \quad (16)$$

Skutečné napětí E_{skut} na pracovní elektrodě se tak liší od přivedeného napětí $E_{\text{přiv}}$, Je-li splněna podmínka, že proud procházející roztokem neovlivňuje potenciál referentní elektrody, udává skutečné napětí na pracovní elektrodě vztah (17) [70].

$$E_{\text{skut}} = E_{\text{přiv}} - \Delta E_{\text{Ohm}} = E_{\text{přiv}} - i \cdot R_{\Omega} \quad (17)$$

Již pouze pro proud o velikosti 100 μA a odpor 10 $\text{k}\Omega$, který je reálný u málo vodivých roztoků, nabývá velikost 1 V. Chyba napětí tak dosahuje desítek procent [70].

Pro minimalizaci potenciálového spádu se doporučuje umístit referentní elektrodu co nejbližší pracovní, zatímco pomocnou elektrodu naopak co nejdále a také používat co nejmenší skenovací rychlost. Tento důvod lze pochopit z Rovnice (18) pro skutečné napětí na pracovní elektrodě. Při velké skenovací rychlosti vzniká dočasný proud nabíjením a vybíjením dvojvrstvy.

$$E_{\text{skut}} = E_{\text{přiv}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{R_{\Omega} \cdot C}}\right) \quad (18)$$

Odpor dvojvrstvy je v Rovnici (18) pro skutečné napětí na pracovní elektrodě značen C a čas t [70].

Pro příliš velkou skenovací rychlost v (tudíž pro malé t) se exponent v rovnici blíží k nule a rozdíl mezi skutečným a přiváděným elektrochemickým potenciálem je vysoký.

Rovnice (18) dále napovídá snížit povrch pracovní elektrody za účelem minimalizace *C*. Posledním doporučením je zvýšit vodivost elektrolytu. Toho se dá dosáhnout používáním roztoku s pomocným elektrolytem [70]. Ten brání tendenci nabitých částic migrovat roztokem [61].

4 Cíle práce

Cílem této práce byla depozice tenkých funkčních TCO (z anglického Transparent Conductive Oxides) vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu za účelem přípravy elektrochemicky aktivních elektrod.

Dílními kroky této práce bylo:

- 1) připravení tenkých vrstev ITO, které patří do skupiny TCO, metodou magnetronového naprašování a
- 2) měření elektrochemické aktivity připravených vrstev pomocí cyklické voltametrie. Za tímto účelem bylo zapotřebí provést implementaci systému pro elektrochemická měření.

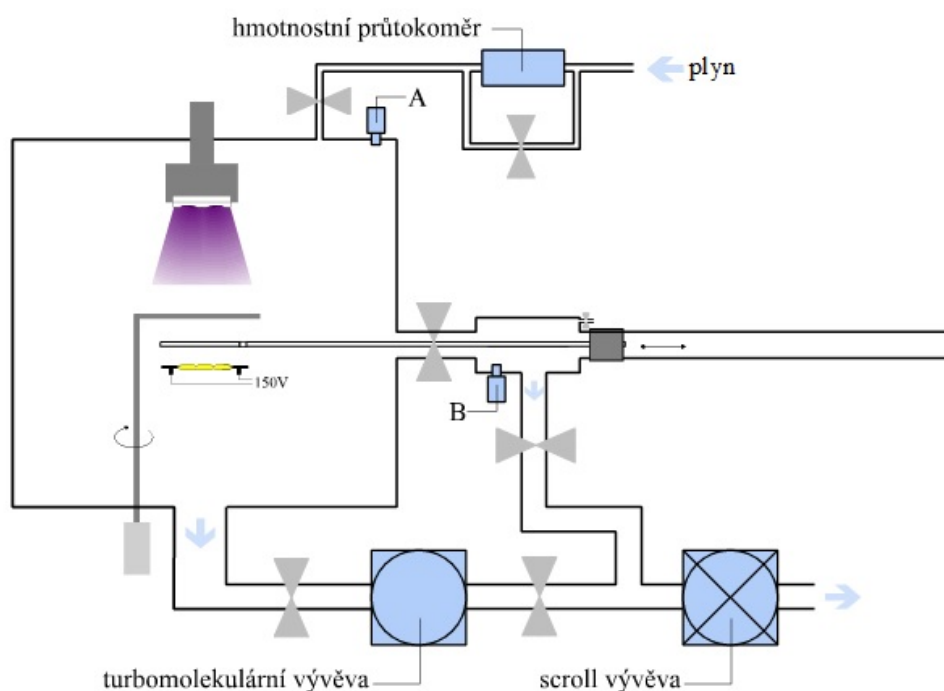
Hlavním úkolem této práce byla optimalizace depozičního procesu. Konkrétně bylo zkoumáno, jak elektrochemickou aktivitu připravených vrstev ovlivní tloušťka deponované vrstvy a *ex-situ* žíhání. Nicméně hlavní motivací výzkumu bylo zkoumání vlivu metod zaměřených na dodávání energie do deponované vrstvy, tj. vliv tlaku pracovního plynu, přítomnost *in-situ* žíhání během depozice a metoda napájení magnetronového výboje.

5 Aparatura, měřicí přístroje a chemické látky

5.1 Příprava tenkých vrstev

Příprava tenkých vrstev probíhala ve válcové depoziční komoře o průměru 50 cm a výšce 52 cm. Schéma komory zobrazuje Obrázek 10. Tato vakuová komora je opatřena dvoustupňovým čerpáním, které tvoří bezolejová vývěva XDS 35i č. A73001983 typu scroll od firmy EDWARDS (sériové č. 149529411) a turbomolekulární vývěva od výrobce PFEIFFER VACUUM, model TC 400 (sériové č.73118763). Samotná scroll vývěva je schopna zčerpat objem komory s mezním tlakem v jednotkách pascal. Od těchto hodnot je bezpečné používání turbomolekulární vývěvy, díky které je možné dosáhnout v komoře mezního tlaku až 10^{-5} Pa. Tlak v komoře byl kontrolován dvěma měrkami, na Obrázku 10

označenými jako A a B. A je měřka PFEIFFER IKR 251 měřící v rozsahu od $2 \cdot 10^{-7}$ Pa do 1 Pa a B je měřka typu PFEIFFER PCR 260 měřící tlak v rozsahu od $5 \cdot 10^{-3}$ Pa do $1,5 \cdot 10^5$ Pa. Na substráty se při všech depozicích odprašoval ITO terč 9003-D7 firmy Testbourne Ltd o průměru 7,62 mm a výšce 6,35 mm. K zapálení výboje byl používán buď DC zdroj Heinzinger PNC 1500-1200 nebo RF zdroj COMET Cito 1310-ACNA-P37A-FF. DC zdroj byl používán pro buzení HiPIMS výbojů v kombinaci s pulzním zdrojem. K vyhřívání vzorků uvnitř komory (tzv. in-situ) byly používány 4 halogenové žárovky Müller Licht R7s/190W/230V napájené ze zdroje EA-PS 3150-04 B 35320179 (150 V, 2,41A) a k žihání vzorků mimo komoru byla používána muflová pec MP 05-0.0 DR 1 K. Tyto žárovky byly postaveny kolmo k držáku vzorků ve vzdálenosti 7 cm od něj.



Obrázek 10: Schéma depoziční komory, A a B označuje tlakové měřky. (vlastní)

Substráty, na něž se deponovalo, byly připravovány z mikroskopických sklíček Menzel Gläser (26 x 76 x (1,1 - 1,2) mm). Také byl pokrýván křemíkový plochý substrát Si(100) o ploše ~ 1 cm², tento substrát byl používán pouze k zjištění depozičních rychlostí, ne k elektrochemickým měřením.

5.2 Diagnostika tenkých vrstev

Ke stanovení tloušťky vrstev byl používán spektroskopický elipsometr J. A. Woollam M-2000 se světelným zdrojem FLS-860 (75W Xe).

K elektrochemickým měřením byl využíván potenciostat Autolab PGSTAT204 od firmy Metrohm (sériové č. AUT51853). Dále od této firmy byla používána 12,5 cm dlouhá referentní elektroda Ag/AgCl/3M KCl (6.0726.107) vyrobená převážně ze skla, pomocná platinová elektroda (3.109.0790) s pracovním povrchem aproximovaným na 1 cm² a platinová pracovní elektroda skládající se z univerzální násady (6.1241.060) o délce 7 cm a hlavní válcové části (RDE.PT50.S) dlouhé 5,25 cm s platinovým diskem na konci o průměru 5 mm. V této práci byly dále používány ITO pracovní elektrody vlastní výroby, jejichž postup přípravy je uveden v následující kapitole.

K měření CV byl používán software Nova 2.1.4. Tento software nabízí jak již předem připravené procedury, tak si uživatel může vytvořit vlastní, z nabízených již sestavených jednotlivých kroků, v nichž je možné měnit jednotlivé parametry. K měřením prováděným v rámci této práce byly vytvořeny vlastní procedury. Důležité nastavované parametry v těchto procedurách jsou uvedeny v jednotlivých postupech měření. Software měří v maximálním rozsahu potenciálů o velikosti 10 V.

Software Nova 2.1.4 zobrazuje CV již během měření, ale zobrazuje závislost proudu naměřeného na pracovní elektrodě jako funkci napětí aplikovaného na elektrodu. Proto bylo ve vlastních procedurách nastaveno zobrazování CV závislosti naměřeného proudu na naměřeném napětí. Z těchto grafů bylo možno v softwaru automaticky, popřípadě ručně generovat potřebné údaje z jednotlivých skenů jakými jsou pozice oxidačních a redukčních píků, velikost anodického a katodického proudu v extrémech CV atp., a tak toho bylo ve většině případů využito.

Z chemických látek byl na přípravu roztoků používán 1,1'-Ferrocenedimethanol (382250010, šarže A0386023, registrační číslo 1291-48-1) od ACROS ORGANICS (neutrálně nabitá látka rozpustná ve vodě. Díky této vlastnosti vhodná pro experimenty s biosenzory [58]). Dále byl využit chlorid draselný od Honeywell (60130, šarže J2080, 10286835). Potřebné množství pro přípravu roztoku se odvažovalo na vahách HR-100A od společnosti A&D Company.

6 Experimentální část

Jak již bylo zmíněno, cílem této práce bylo připravit magnetronovým naprašováním tenké vrstvy z materiálu ze skupiny transparentních vodivých oxidů za účelem vzniku elektrochemicky aktivních elektrod. Jako tento materiál bylo zvoleno ITO, které bylo naprašováno na jednu ze dvou největších ploch skleněných substrátů o rozměrech (10,0 x 26,0 x 1,1 mm), která byla svépomocí vyrobena řezáním zakoupených mikroskopických sklíček diamantovou tužkou. Před depozicí ITO byla nařezaná mikroskopická sklíčka čištěna ve třech krocích v ultrazvukové vaně vždy po dobu 15 minut. Nejprve za účelem odmaštění v acetonu, následně v methanolu, který dobře rozpouští např. tuky nebo soli, a nakonec v destilované vodě, tzn. v polárním rozpouštědle. Do depoziční komory byly vzorky vždy umístovány suché, osušené stlačeným vzduchem z kompresoru. V druhé části experimentu, při zkoumání závislosti tloušťky nadeponované vrstvy na elektrochemické aktivitě těchto vrstev, byla sklíčka v ultrazvukové vaně na volno ve skleněné kádince s danou chemikálií. V následujících experimentech již byly vzorky umístovány do ultrazvukové vany v barvicích skleněných nádobkách, aby nedocházelo k možnému poškrábání vzorků během sonikačního čištění.

Experimentální část měla tři hlavní části. V první části experimentu bylo zapotřebí proměřit cyklickou voltametrií v přesně daném elektrochemickém roztoku „ideální“ komerční vysoce vodivou platinovou pracovní elektrodu, aby bylo v dalších krocích s čím srovnávat připravené tenké ITO vrstvy na skleněných substrátech, které se měly proměřovat právě cyklickou voltametrií v tomto roztoku po zapojení jako pracovní elektrody u těchto elektrochemických měření. Z CV s komerční platinovou pracovní elektrodou byla zjištěna mimo jiné hodnota potenciálového rozdílu oxidačního a redukčního píku (ΔE_p).

Další kroky se tedy již zaobíraly pouze vlastními ITO vrstvami. V druhém kroku bylo zkoumáno, zdali jsou rozdílné elektrochemické vlastnosti vzorků lišících se pouze v depozičním čase deponování tenké ITO vrstvy, s kterým souvisí výsledná tloušťka vrstev. V posledním kroku, tedy třetím, bylo snahou pomocí řízeného dodávání energie do vrstev během magnetronového naprašování připravit transparentní elektrody s hodnotou ΔE_p blížící se hodnotě ΔE_p , jakou měla platinová elektroda při obdobném měření cyklické voltametrie se stejnou referenční a pomocnou elektrodou. Byly zkoumány vlivy změn depozičních podmínek na ΔE_p stále ve stejném druhu roztoku. V grafech uvedených ve výsledcích této bakalářské práce jsou uvedeny výsledky z šestých skenů, kdy došlo k ustálení systému během měření a nebyl patrný rozdíl mezi tímto a předcházejícím/i skenem/y.

6.1 Postup studie platinové elektrody

V prvním kroku byly proměřeny CV s platinovou komerční elektrodou. Jako referenční elektroda byl používán stříbrný drátek v roztoku AgCl a 3M roztoku KCl udržující si během měření konstantní napětí a jako pomocná elektroda byl používán platinový plíšek o značné velikosti pracovní plochy (1 cm^2), aby se minimalizoval vliv této elektrody na měření proudu. Jako roztok byl používán 1mM 1,1'-ferrocenedimethanol, žlutý prášek rozpouštěný v 1M KCl. 1M KCl sloužilo jako pomocný analyt, proto bylo množství KCl v destilované vodě oproti 1,1'-ferrocenedimethanolu v nadbytku. Při jednotlivých elektrochemických měřeních bylo vždy používáno 10 ml roztoku o teplotě 25°C , tedy teplotě, která byla i v laboratoři vždy během elektrochemických měření. Elektrody byly umístěny v pořadí: WE, RE, CE. Nejprve bylo zjištěno potenciálové okno platinové elektrody (0 až 0,8 V), a pak byla cela spolu s elektrodami vyčištěna destilovanou vodou a byl vyměněn roztok. V softwaru Nova byla k měření CV vytvořena vlastní procedura měření. Parametry, které byly nastaveny před měřením CV obsahuje Tabulka 1.

Tabulka 1: Parametry při měření CV s platinovou komerční elektrodou.

	počáteční potenciál [V]	konečný potenciál [V]	maximální potenciál [V]	minimální potenciál [V]	počet skenu	potenciál. krok [V]	skenovací rychlost [mV·s ⁻¹]
Pt pracovní elektroda	0,2	0,2	0,53	0	6	0,00244	20

Po tomto měření byly změřeny CV platinové pracovní elektrody, stále v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu ve vodném roztoku 1M KCl, s různými skenovacími rychlostmi: 1, 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80 a 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Ostatní parametry se shodovaly s údaji v Tabulce 1. Po aplikaci počátečního potenciálu na pracovní elektrodu, bylo v proceduře vždy nastaveno čekání 10 s před prvním potenciálovým krokem k minimalizaci píku, který může vzniknout během počátečních potenciálových kroků v prvním skenu [61].

6.2 Postup studie vlivu tloušťky vrstev

V druhém kroku se deponovalo celkem na 9 sklíček za použití RF zdroje (13,56 MHz). Do zčerpané vakuové komory bylo nejdříve na držák vzorků umístěno šest sklíček. Na tato sklíčka byla deponována ITO vrstva za těchto podmínek:

- tlak p : 0,1 Pa
- výkon P : 150 W
- průtok plynu, Ar: 24,2 sccm
- vzdálenost mezi terčem a vzorky: 16 cm

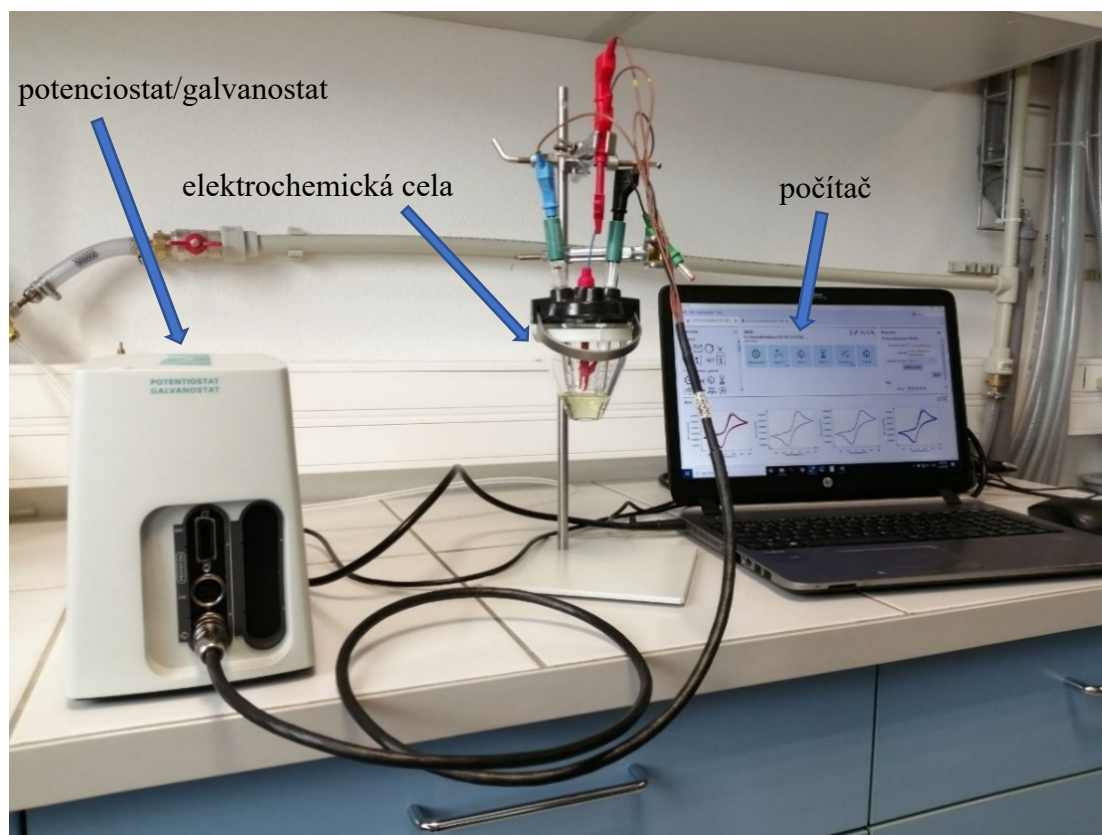
Po 15 minutách depozice nebyl výboj ukončen, ale půlka vzorků byla odebrána po jejich posunutí do přechodové komory (s tlakovou měrkou B), kterou lze oddělit od zbylých částí komory dvěma ventily a následně zavzdušnit a otevřít. Odebrané vzorky byly nahrazeny novými vyčištěnými sklíčky (substráty) a po zčerpání přechodové komory nejprve pouze přes scroll vývěvu a následně i přes turbomolekulární vývěvu byly tři nové vzorky spolu s třemi původními posunuty posuvným držákem vzorků pod magnetron, kde stále hořel výboj a deponovalo se ně 30 minut za stejných depozičních podmínek. Tím byly získány 3 vzorky s celkovým depozičním časem $t = 15$ minut, 3 vzorky s $t = 30$ min a 3 vzorky s $t = 45$ (15 + 30) minut. Depozice byla prováděna pouze v přítomnosti argonu bez reaktivního plynu. Vzhledem k tomu, že ITO je keramický materiál, byl průměrný výkon přiváděný na terč (při těchto i všech následujících depozicích včetně HiPIMS) zvyšován postupně o 10 až 15 W/min tak, aby nedošlo k jeho poškození vlivem tepelné dilatace (stejně tak byl přivedený průměrný výkon přiváděný na terč postupně snižován po ukončení deponování před vypnutím zdroje napájení).

Následně byla změřena tloušťka každého z podeponovaných vzorků pomocí elipsometru. U vrstev s celkovým depozičním časem 15 minut byla výsledná průměrná tloušťka vzorků stanovena na 141 nm s relativní chybou 5 %, u vzorků s depozičním časem 30 minut: 280 nm s relativní chybou 4 % a u vzorků s celkovým depozičním časem 45 minut byly vrstvy tlusté 442 nm, což bylo stanoveno s 1% relativní chybou.

Takto připravené vzorky již známé tloušťky byly následně připraveny na elektrochemická měření cyklickou voltametrií. Jelikož tato měření závisí na velikosti efektivního povrchu v roztoku během měření CV, viz např. Randles-Ševčíkova rovnice (12), byla část vzorků přelepena přibližně 5 mm širokým pruhem keptonové pásky. Substráty s tenkou vrstvou se ponořovaly do roztoku jen po tuto pásku, aby roztoku byl vystaven vždy

jen 1 cm². Na to, zdali tato velikost plochy není příliš velká, byly provedeny pilotní testy. (Plocha o této velikosti byla příhodná vzhledem k faktu, že se v některých případech zobrazují CV ne jako závislost velikosti proudu na elektrochemickém potenciálu vzhledem k referenční elektrodě, ale jako závislosti proudové hustoty na elektrochemickém potenciálu vzhledem k referenční elektrodě, jelikož velikost proudu je závislá na velikosti plochy vzorku vystavovaného roztoku během těchto měření). Podeponovaná sklíčka byla následně zapojena jako pracovní elektroda přes krokosvorku při měření CV. Při měřeních byl používán stejný druh roztoku, stejná referenční a stejná pracovní elektroda jako u měření s platinovou pracovní elektrodou. Elektrody se do elektrochemické cely umísťovaly do řady v pořadí WE, RE, CE. Pracovní elektrody (podeponovaná sklíčka) byly natáčeny podeponovanou stranou směrem k referenční elektrodě kvůli optimalizaci velikosti proudu. Elektrochemická cela byla společně s pracovní a pomocnou elektrodou před jednotlivými měřeními čištěna destilovanou vodou.

Zapojení elektrochemické cely k potenciostatu a k počítači s nainstalovaným softwarem pro elektrochemická měření vyobrazuje Obrázek 11 (na obrázku je akorát pořadí elektrod RE, WE, CE používané v třetí části bakalářské práce).



Obrázek 11: Schéma zapojení elektrochemické cely.

Parametry, které byly nastaveny před měřením CV obsahuje Tabulka 2 (parametry se lišily pro vzorky rozdílné tloušťky). Na každý vzorek byl použit nový roztok.

Tabulka 2: parametry při měření CV pro ITO pracovní elektrody s rozdílnými depozičními časy (různými tloušťkami ITO vrstvy).

depoziční čas	počáteční potenciál [V]	konečný potenciál [V]	maximální potenciál [V]	minimální potenciál [V]	počet skenů	potenciál. krok [V]	skenovací rychlost [mV·s ⁻¹]
15 minut	0	0	0,80	-0,3	6	0,00244	20
30 a 45 minut	0	0	0,75	-0,2	6	0,00244	20

Následně byly postupně se dvěma vzorky změřeny CV během různých skenovacích rychlostí (10, 20, 40, 60, 80 a 100 mV·s⁻¹). Jednalo se o jeden vzorek ze skupiny s průměrnou tloušťkou 141 nm a o jeden vzorek ze skupiny sklíček s průměrnou tloušťkou 280 nm. Mezi změnami skenovacích rychlostí nedocházelo k výměně roztoku. Ostatní parametry se shodovaly s parametry během předchozích měření, jejichž nastavení jsou uvedeny v Tabulce 2.

Jeden ze vzorků s tloušťkou vrstvy 444 nm byl následně proměřen při skenovací rychlosti 20 mV·s⁻¹ mimo rozsah svého potenciálového okna. Konkrétně byl proměřen v rozsahu od -2 V do 2 V vzhledem k referentní elektrodě s počátečním a konečným potenciálem 0 V a potenciálovým krokem 0,00244 V.

Poté byly všechny vzorky kromě jednoho vzorku s tloušťkou 444 nm, který byl poškozen skenováním mimo rozsah svého potenciálového okna, viz kapitola 7.1, vyžehány v muflové peci při teplotě 500 °C po dobu jedné hodiny a opět byly proměřeny CV stále ve stejném roztoku jako výše, při 25 °C s parametry, které tentokrát obsahuje Tabulka 3. V tomto případě byly parametry shodné pro všech 8 vzorků.

Tabulka 3: Parametry nastavené před měřením CV s ITO elektrodami různé tloušťky po vyžehání v muflové peci po dobu 1 h při 500 °C.

depoziční čas	počáteční potenciál [V]	konečný potenciál [V]	maximální potenciál [V]	minimální potenciál [V]	počet skenů	potenciál. krok [V]	skenovací rychlost [mV·s ⁻¹]
15, 30 a 45 minut	0	0	0,75	-0,2	6	0,00244	20

I v tomto případě byly dva vzorky (jeden ze skupiny vzorků s průměrnou tloušťkou 141 nm a jeden ze skupiny s průměrnou tloušťkou 280 nm, jednalo se ovšem o jiná sklíčka vždy z dané trojice než v přechozím případě) proměřeny po nastavení různých skenovacích rychlostí: 10, 20, 40, 60, 80, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ostatní parametry se nelišily od parametrů uvedených v Tabulce 3.

Nakonec byl cyklickou voltametří proměřen jeden vzorek o tloušťce 444 nm jedním skenem mimo své potenciálové okno v rozsahu od -1 V do 1 V s potenciálovým krokem 0,00244 V, počátečním a konečným potenciálem 0 V a skenovací rychlostí 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

6.3 Postup studie dodávání energie do vrstvy

Třetí, hlavní část bakalářské, práce se věnovala optimalizaci depozičních podmínek ITO tenkých vrstev za cílem vytvoření pracovních elektrod, jejichž některé elektrochemické vlastnosti, jako např. ΔE_p nebo poměr anodického a katodického proudu, by se při měření cyklické voltametrie ve stejném roztoku přibližovaly výsledkům naměřeným s komerční platinovou elektrodou. Na připravených vrstvách byly zkoumány 3 efekty:

- 1) Vliv typu zdroje používaného k napájení výboje, rozdíl mezi vrstvami připravovanými RF magnetronovým naprašováním a HIPIMS,
- 2) vliv depozičního tlaku, rozdíl mezi vrstvami připravovanými při 0,2, 0,5, 1, 3 a 5 Pa,
- 3) efekt in-situ zahřívání, rozdíl mezi vrstvami, které byly zahřívány během depozice a mezi vrstvami, které zahřívány nebyly.

Vzhledem k výsledkům v první části bakalářské práce, kdy se experimenty prokázalo, že tloušťka nadeponované vrstvy výrazně ovlivňuje elektrochemické vlastnosti vrstev (viz kapitola 7.1), bylo zapotřebí nejdříve zjistit depoziční rychlosti všech zkoumaných depozičních podmínek. Před depozicí na skleněné substráty byly provedeny depozice na křemíkové destičky, jejichž půlka byla zakryta keptonovou páskou, aby po depozici, po odstranění této pásky, bylo možné změřit profilometrii na těchto vzorcích. Pro každou z možných kombinací se provedla depozice celkem na 3 křemíkové substráty, kdy se na jeden substrát deponovalo ITO 5 minut, na jeden 10 minut a na třetí minut 15 (5 + 10) minut. Všechny podeponované křemíkové destičky byly za účelem stanovení depoziční rychlosti proměřeny nejen profilometrem, ale i elipsometrem. Jelikož ale výsledné vrstvy byly příliš tenké (desítky nanometrů) profilometr nebyl dostatečně citlivý na proměření tlouštěk vrstev,

změřil je s velikou chybou, a tak ke stanovení depozičních rychlostí byly používány výsledky z měření s elipsometrem.

Všechny následující depozice byly prováděny na skleněné substráty o rozměrech (10,0 x 26,0 x 1,1 mm) stejně jako při zkoumání vlivu délky depozičního času na elektrochemické vlastnosti připravených vrstev. Výsledná tloušťka všech vrstev byla 300 nm. Skleněné substráty byly opět před depozicemi čištěny ve třech fázích v acetonu, následně v methanolu, a nakonec v destilované vodě v ultrazvukové vaně. Tentokrát ale nařezaná sklíčka nebyla na volno v kádince, ale byla ukotvena v barvicích skleněných nádobkách.

Některé depoziční parametry byly pro všechny depozice, některé se vzhledem ke zmíněné studii měnily. Fixní i proměnné parametry shrnuje Tabulka 4. Před depozicí s in-situ zahříváním byly vzorky vždy umístěny pod zakrytý magnetron po dobu 3 minut, aby došlo k prohřátí substrátu. Obdobně byly zahřívány i křemíkové destičky při hledání depozičních rychlostí při depozicích se zapnutými halogenovými žárovkami.

Tabulka 4: Fixní a proměnné parametry při depozicích v 3. části experimentu.

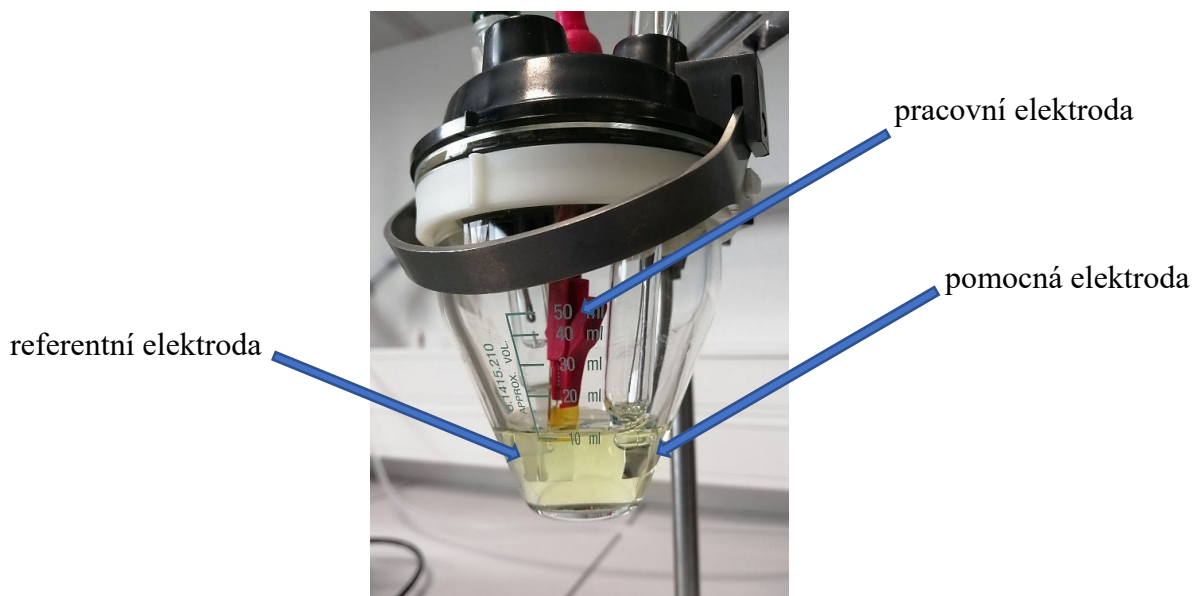
Fixní parametry

substrát	vzdálenost mezi terčem a vzorky	průměrný výkon	průtok plynu		výsledná tloušťka vrstvy	nejkratší vzdálenost od středu vzorků k halogen. žárovkám
			Ar	O ₂		
skleněný, 7 ks	16 cm	150 W	48 sccm	2 sccm	300 nm	7 cm

Proměnné parametry

zdroj napájení	tlak	výkon v halogen. žárovkách
RF DC (pro HIPIMS)	0,2 Pa	0 W 361,5 W
	0,5 Pa	
	1 Pa	
	3 Pa	
	5 Pa	

Po nadeponování různých tenkých vrstev na skleněné substráty dle parametrů v Tabulce 4, byly vzorky proměřeny cyklickou voltametrií po zapojení do aparatury jako pracovní elektrody v roztoku 1M KCl s 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolem, v pořadí RE, WE, CE jako je tomu na Obrázku 12. Pracovní elektroda byla vždy podeponovanou stranou směrem k referentní elektrodě.



Obrázek 12: Detail elektrochemické cely s ITO pracovní elektrodou, jejíž část je zakryta keptonovou páskou, Ag/AgCl/3M KCl referenční elektrodou a platinovou pomocnou v 10 ml roztoku

U vzorků, které vykazovaly elektrochemickou aktivitu, byly nastavovány parametry, které uvádí Tabulka 5.

Tabulka 5: Parametry shodné pro vzorky všech tloušťek.

počáteční potenciál [V]	konečný potenciál [V]	počet skenů	potenciál. krok [V]	skenovací rychlost [mV·s ⁻¹]
0,1	0,1	6	0,00244	20

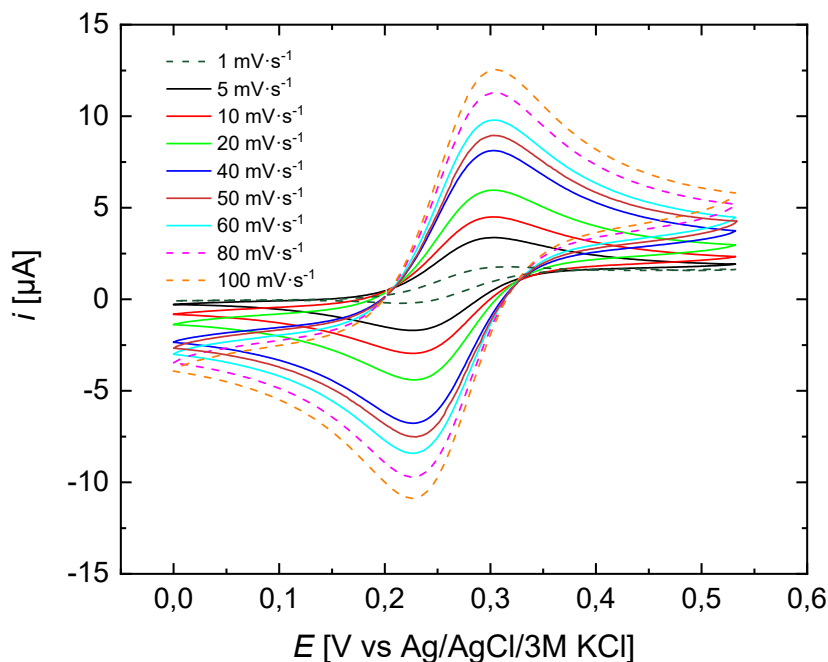
Maximální a minimální aplikovaný potenciál se lišil u různých typů vzorků. Jeden ze vzorků připravený HiPIMS při 1 Pa s in-situ zahříváním a jeden ze vzorků připravený HiPIMS při stejném depozičním tlaku, ale bez zahřívání, byl následně proměřen různými skenovacími rychlostmi (10, 20, 40, 50, 60, 80, 100 mV·s⁻¹), kdy mezi jednotlivými měřeními byl vzorek společně s elektrochemickou celou a ostatními elektrodami opláchnut v destilované vodě.

Nakonec bylo jednou nadeponováno ITO na skleněný substrát RF magnetronovým naprašováním bez in-situ zahřívání při tlaku 0,2 Pa a jednou při tlaku 0,5 Pa. Vzorky byly opět vzdáleny 16 cm od terče, průměrný výkon byl 150 W a výsledná tloušťka 300 nm, ale v tomto případě se do komory vhněl pouze argon o průtoku 50 sccm bez kyslíku. Tyto vzorky byly také proměřeny cyklickou voltametrií obdobně jako vzorky, na něž se deponovalo s přítomností kyslíku.

7 Výsledky a diskuze

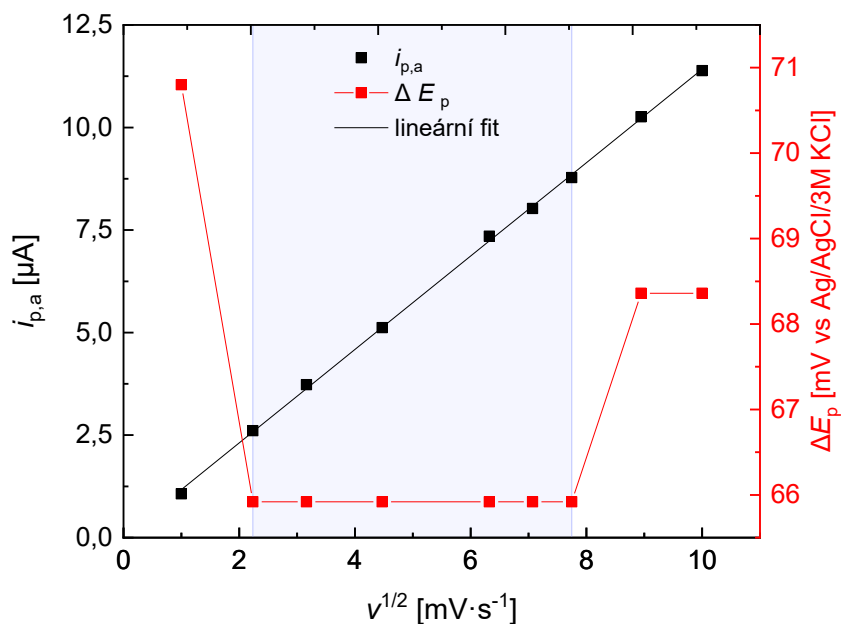
7.1 Studium platinové elektrody

V roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu s pomocným indiferentním analytem 1M KCl byla cyklickou voltametrií proměřena nejprve komerční platinová elektroda. Snahou bylo zjistit, jakých nejnižších hodnot potenciálového rozdílu redoxních píků ΔE_p lze v tomto roztoku dosáhnout s vysoce vodivým materiálem, jakým je např. právě platina. Byl zkoumán efekt změny skenovací rychlosti v při zachování neměnnosti všech ostatních parametrů ovlivňujících elektrochemická měření. Výsledky vždy z šestých skenů těchto měření zobrazují Grafy 3-5. Byly zkoumány konkrétně tyto skenovací rychlosti: 1, 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a jejich CV vyobrazuje Graf 3. Graf ukazuje, že v rozsahu skenovacích rychlostí od 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ do 60 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ nedocházelo ke změně ΔE_p na cyklických voltamogramech a změřená hodnota byla $\Delta E_p = 65,92 \text{ mV}$. Konkrétně je závislost ΔE_p na $v^{1/2}$ vykreslena v Grafu 4, z kterého lze vyčíst, že mimo rozsah od 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ až do 60 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ bylo ΔE_p větší než hodnota 65,92 mV. Jedná se o hodnoty, které jsou v Grafu 4 mimo modrou oblast. V Grafu 3 jsou křivky CV těchto měření zaznamenány čerchovaně.



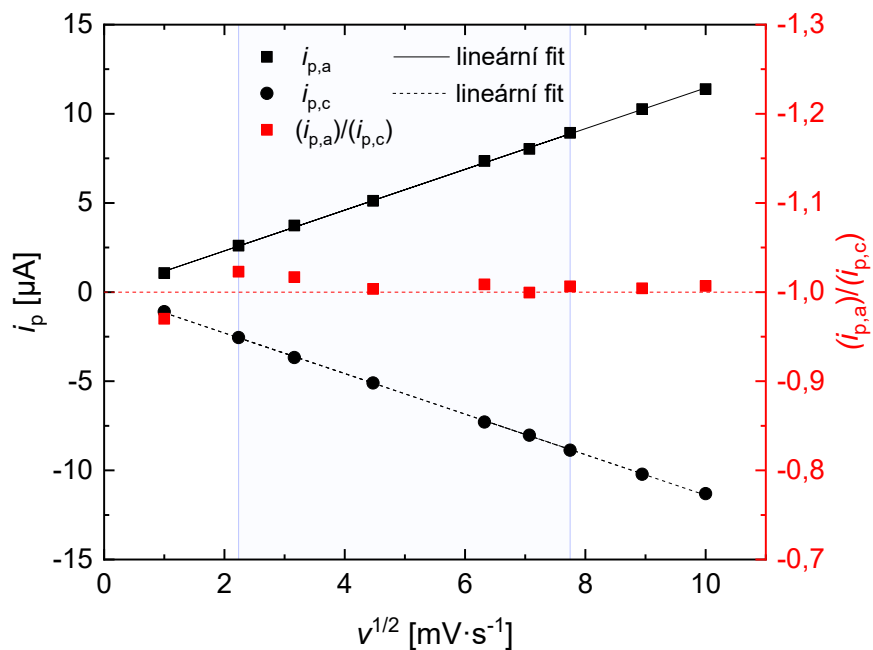
Graf 3: Cyklické voltamogramy šestých skenů měření s platinovou pracovní elektrodou v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl při skenovacích rychlostech (1, 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). CV, které mají stejnou hodnotu potenciálového rozdílu redoxních píků, jsou v grafu vyznačeny nečerchovaně, plnými křivkami.

Pro skenovací rychlost $\nu = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ bylo $\Delta E_p = 70,8 \text{ mV}$. Při této příliš malé skenovací rychlosti byl pohyb částic v roztoku negativně ovlivněn konvekcí [57]. Při skenovacích rychlostech $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, kdy tato hodnota měla velikost $68,36 \text{ mV}$, měl na zvětšení ΔE_p vliv nevykompenzovaný ohmický spád. Pro ν zobrazené v Grafu 3 plnými křivkami, se koncentrace kationtů a neutrálních částic 1,1'-ferrocenedimethanolu měnila u pracovní elektrody okamžitě s každou sebemenší změnou přiváděného potenciálu [61].



Graf 4: Závislost anodického proudu ($i_{p,a}$) a potenciálového rozdílu redoxních piků (ΔE_p) na druhé odmocnině skenovací rychlosti ($\nu^{1/2}$). V modré oblasti ΔE_p nebylo ovlivněno konvekcí ani nevykompenzovaným ohmickým spádem.

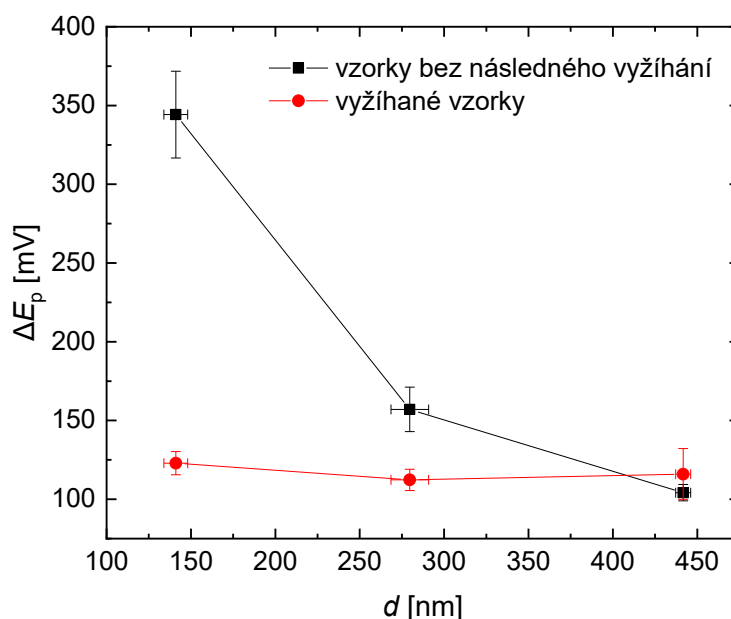
Na Grafu 5 je vyobrazena závislost anodického ($i_{p,a}$) a katodického proudu ($i_{p,c}$) v extrémních CV na $\nu^{1/2}$ při měřeních s platinovou elektrodou v daném roztoku. V modrém obdélníku jsou výsledky měření, pro které bylo $\Delta E_p = 65,92 \text{ mV}$. Data lze proložit lineárním fitem s vysokým korelačním faktorem 0,999, což opět koresponduje s Randles-Ševčíkovou rovnicí a odpovídá skutečnosti, že se jedná o čistě difúzní proces [61]. Ve stejném Grafu 5 je i závislost poměru $i_{p,a}$ a $i_{p,c}$ v picích CV na $\nu^{1/2}$, který by pro ideální reverzibilní systémy měl být roven (-1). Nejvíce se od této hodnoty liší poměr pro skenovací rychlost $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a to o 0,03. S důrazem na data zobrazená pouze uvnitř modrého obdélníka, kde měření nebylo negativně ovlivněno konvekcí ani nevykompenzovaným ohmickým odporem [57], se poměr $i_{p,a}$ a $i_{p,c}$ lišil maximálně o 0,009 a to pro skenovací rychlost $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Graf 5: Závislost anodického ($i_{p,a}$) a katodického ($i_{p,c}$) proudu v extrémních CV na druhé odmocnině skenovací rychlosti spolu s jejich poměrem vzhledem k druhé odmocnině skenovací rychlosti ($v^{1/2}$). Výsledky z CV měřených s platínovou pracovní elektrodou v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl s Ag/AgCl/3M KCl referenční elektrodou. V modré oblasti ΔE_p nebylo ovlivněno konvekcí ani nevykompenzovaným ohmickým spádem.

7.2 Studium vlivu tloušťky na elektrochemické vlastnosti

V dalším kroku byl zkoumán vliv tloušťky d tenké ITO vrstvy nadeponované na vyčištěný skleněný substrát RF magnetronovým naprašováním při tlaku 0,1 Pa na její elektrochemické vlastnosti. Vždy se deponovalo na 3 sklíčka při daném experimentu. Jednotlivé experimenty se ale lišily celkovým depozičním časem, a tak byly získány 3 vzorky o $d = (141 \pm 7)$ nm, 3 vzorky o $d = (280 \pm 11)$ nm a 3 vzorky o $d = (442 \pm 4)$ nm. Dále byl zkoumán efekt následného vyžihání vzorků v muflové peci po dobu jedné hodiny při 500 °C na tyto vlastnosti. Hlavní výsledky těchto experimentů uvádí Graf 6.

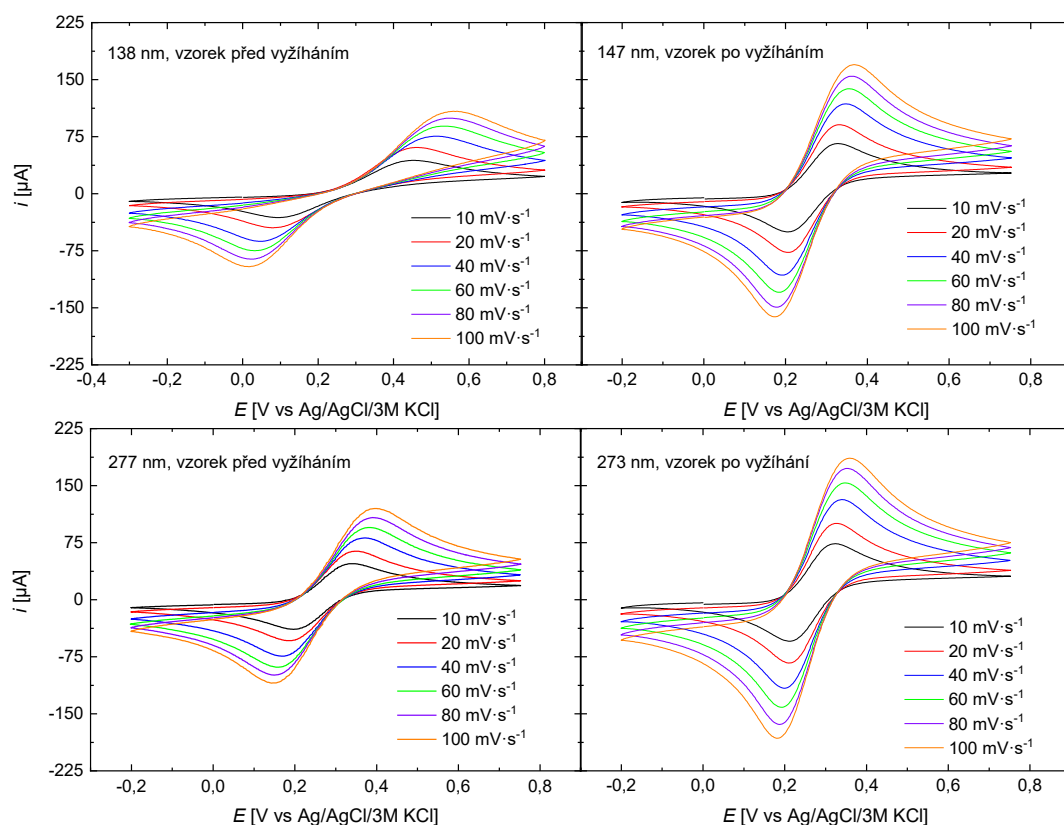


Graf 6: Závislost potenciálového rozdílu redoxních piků (ΔE_p) při měřeních cyklických voltamogramů s referenční elektrodou Ag/AgCl/3M KCl vždy ve stejném roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl se stejnou skenovací rychlostí (v) 20 mV·s⁻¹ na tloušťce d nanášené ITO vrstvy při RF magnetronovém naprašování na skleněný substrát.

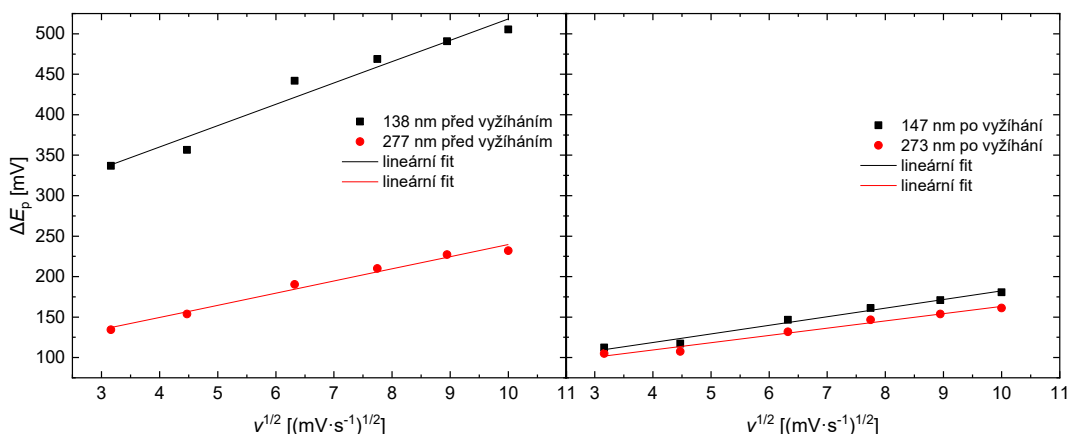
Je důležité zmínit, že po vyžihání byly elektrochemicky měřeny už jen 2 vzorky ze 3 nejtlustších, jelikož 1 ze vzorků byl před tímto měřením poškozen (viz níže). Z Grafu 6 je patrné, že se změnou d vrstvy se výrazně mění ΔE_p při měření cyklických voltamogramů za v 20 mV·s⁻¹. Lze si povšimnout, že tlustší ITO vrstvy před vyžiháním mají tuto hodnotu menší, než vrstvy tenčí. Po vyžihání je trend podobný, ale sporné jsou vzorky s d okolo 442 nm. Tam se u jednoho vzorku hodnota ΔE_p vůbec nezměnila a u jiného se zvětšila dokonce o 22 mV. V tomto případě vzhledem k malému počtu vzorků nelze přesně určit, zdali se ΔE_p snižuje s d jen do určité mezní hodnoty, nebo existuje mez nad níž se naopak zvětšuje, nebo snižuje. Dále lze z Grafu 6 vypožorovat, že vyžihání značně zmenšuje rozdíly ΔE_p mezi vzorky rozdílné tloušťky a že ve zkoumaném rozsahu tlouštěk je tento parametr možné považovat za nezávislý

na tloušťce vrstvy. Zatímco před vyžiháním měly vzorky s d 141 nm ΔE_p 344 mV a vzorky s d 280 nm ΔE_p 157 mV, po vyžihání byly hodnoty ΔE_p 122 mV a 112 mV pro stejné pořadí vzorků. V článku [71] autoři vysvětlují efekt následného vyžihání vzorků růstem monokrystalů ve vrstvě, které přispívají k jednodušší struktuře povrchu vzorků. I oni získali vyžiháním vrstvy s vyšší vodivostí.

Kromě těchto měření stále se stejnou v byl jeden vzorek s d 138 nm a jeden vzorek s d 277 nm před vyžiháním přeměřen různými skenovacími rychlostmi: 10, 20, 40, 60, 80 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Šesté skeny z těchto naměřených CV obsahuje levý sloupec grafů na Obrázku 13. Obdobně byly proměřeny CV jednoho vzorku s d 147 nm a jednoho s d 273 nm, ale až po jejich vyžihání. CV z levého sloupce jsou protáhlé do šířky a již na první pohled se liší od CV reverzibilních systémů standardně zobrazovaných v odborných knihách. Avšak vyžiháním vzorků se povedlo získat voltamogramy, které se učebnicovým grafům reverzibilních systémů podobají mnohem více, i přesto, že stále nejsou plně reverzibilní, jelikož u nich dochází ke změně velikosti ΔE_p se změnou v . Konkrétně se jedná o lineární ΔE_p se změnou v , jak potvrzuje Graf 7.

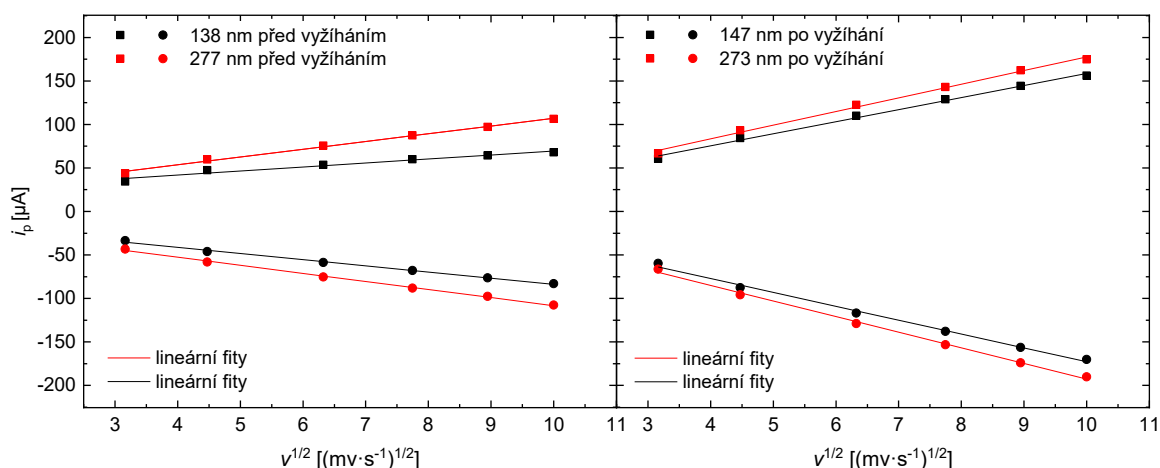


Obrázek 13: Cyklické voltamogramy z šestých skenů měření s ITO pracovními elektrodami různých tlouštěk v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl při skenovacích rychlostech 10, 20, 40, 60, 80 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Vlevo pro vzorky před vyžiháním, vpravo pro vzorky po vyžihání při 500° C po dobu 1 h.



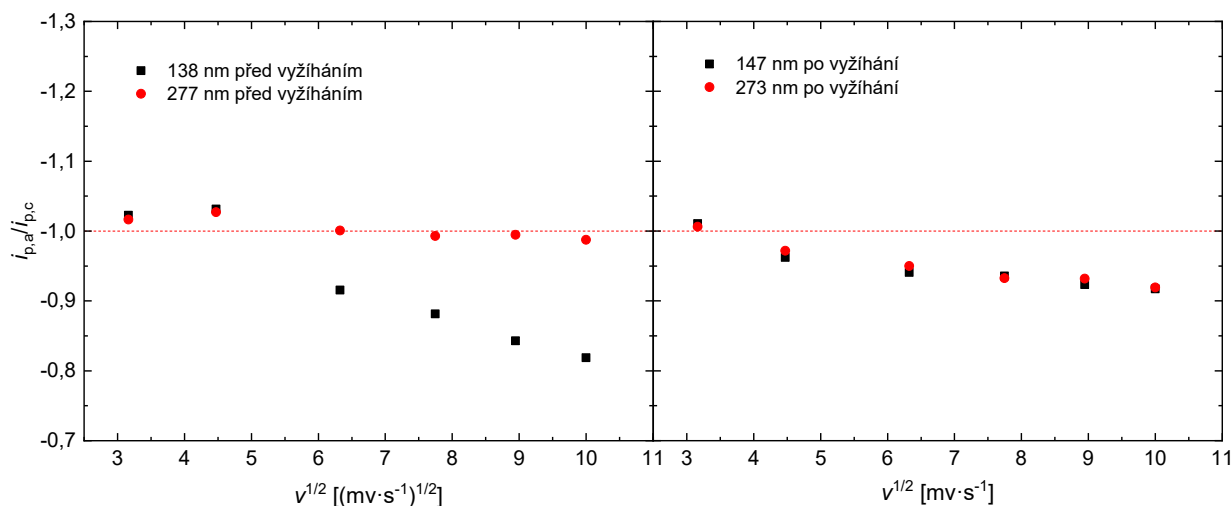
Graf 7: Závislosti potenciálového rozdílu redoxních píků ΔE_p na druhé odmocnině skenovací rychlosti ($v^{1/2}$) z šesti skenů cyklických voltamogramů vzorků s rozdílnou ITO tloušťkou v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl. Vlevo – hodnoty pro nevyžháné vzorky, vpravo pro vzorky po vychladnutí po žhání po dobu 1 h v muflové peci při 500 °C. Každá ze křivek je proložena lineárním fitem.

Mimo změnu ve velikosti ΔE_p docházelo se zvětšující se skenovací rychlostí k nárůstu $i_{p,a}$ a poklesu $i_{p,c}$, viz Obrázek 13. Závislost na $v^{1/2}$ vykresluje Graf 8. Tato skutečnost koresponduje s Randles-Ševčíkovou rovnicí. Vzhledem ke skutečnosti, že tyto grafy lze s přesností více jak 96 % proložit lineárním fitem, lze se domnívat, že nedocházelo k adsorbci analytu na elektrodě a lze tvrdit, že k elektronové výměně docházelo mezi elektrodou a molekulou v roztoku, ne molekulou adsorbovanou na elektrodě [61].



Graf 8: Závislosti velikosti anodického ($i_{p,a}$) a katodického ($i_{p,c}$) proudu v extrémních CV na druhé odmocnině skenovací rychlosti ($v^{1/2}$) při měření dvou vzorků rozdílných tloušťek. Vlevo pro ITO pracovní elektrody bez jejich vyžhání měřené v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl s Ag/AgCl/3M KCl referentní elektrodou. Vpravo pro vzorky vychladlé po žhání po dobu 1 h v muflové peci při 500 °C.

Nereverzibilitu těchto systémů s ITO elektrodami potvrzuje i Graf 9 závislosti poměru $i_{p,a}$ a $i_{p,c}$ na $v^{1/2}$. Tento poměr by měl být v ideálním reverzibilním případě roven -1. Dobrých výsledků v tomto ohledu dosáhl vzorek s d 138 nm, než se vyžihl. I z Grafu 9 je očividné, že vyžihání značně zmenšilo rozdíly mezi vrstvami s různou tloušťkou. Zatímco se poměry proudů mezi vzorky s rozdílnou tloušťkou o rozdílu 139 nm liší i o 0,168 před jejich vyžiháním, po vyžihání vzorků je rozdíl maximálně o 0,010.

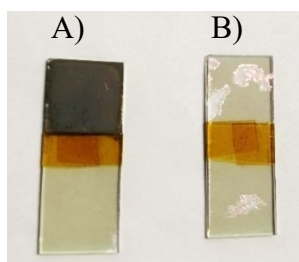


Graf 9: Závislosti velikosti poměru anodického ($i_{p,a}$) a katodického ($i_{p,c}$) proudu na druhé odmocnině skenovací rychlosti ($v^{1/2}$) při měření dvou vzorků rozdílných tlouštěk. Vlevo pro ITO pracovní elektrody bez jejich vyžihání měřené v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl s Ag/AgCl/3M KCl referenční elektrodou. Vpravo pro vzorky vychladlé po žihání po dobu 1 h v muflové peci při 500 °C.

U vzorků s d okolo 442 nm docházelo již před vyžiháním k malému sloupávání ITO vrstvy během elektrochemických měření. Jedním z důvodů mohlo být nedostatečné čištění sklíček před depozicí nebo jejich poškrábání během čištění, kdy byly společně na volno v tekutinách v kádince v ultrazvukové vaně. V budoucnu už proto byla sklíčka umísťována do barvicích skleněných nádobek. V článku [72] ITO začalo zvyšovat rezistivitu a začalo se rozpouštět při přivedení záporného potenciálu. Možná se tedy jednalo o jeho nerovnoměrné rozpouštění. To bylo totiž výraznější u vzorku o tloušťce 444 nm, který byl až nakonec po všech měřeních ještě proměřen až do -1 V. Výsledek ITO vrstvy po tomto měření zobrazuje Obrázek 14 B. Pravděpodobně byly vzorky i při skenování do -0,2 V skenovány mimo svá potenciálová okna. Tato skutečnost vedla k úpravě procedury měření v ostatních částech bakalářské práce.

Další z těchto vzorků s d okolo 442 nm byl také navíc přeměřen mimo potenciálové okno (od -2 V do 2 V vzhledem k referenční elektrodě) při $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, kde u něj došlo

ke změnám ve vlastnostech vrstvy. Vzorek postupně ztrácel na transparentnosti a šednul/černal, viz Obrázek 14 A. Vzhledem k článku [73] a k těmto výsledkům se struktura ITO vrstvy pravděpodobně měnila na kovovou, složenou z india a cínu. Použití ITO elektrod jako katod se obecně nedoporučuje. Ke skenování směrem k záporným potenciálům by mělo být na základě zmíněného článku vhodnější FTO, které nemá takovou tendenci se měnit v chemicky neutrálním roztoku s analytem [73]. Dle článku [72] by se tento efekt měnění ITO vrstev při záporném skenování měl utlumovat např. zvyšováním pH roztoku.



Obrázek 14: A) zčernání ITO vrstvy po skenování do záporného potenciálu -2 V vzhledem k referenční elektrodě Ag/AgCl/3M KCl B) sloupání vrstvy po měření CV do -1 V vzhledem ke stejné referenční elektrodě.

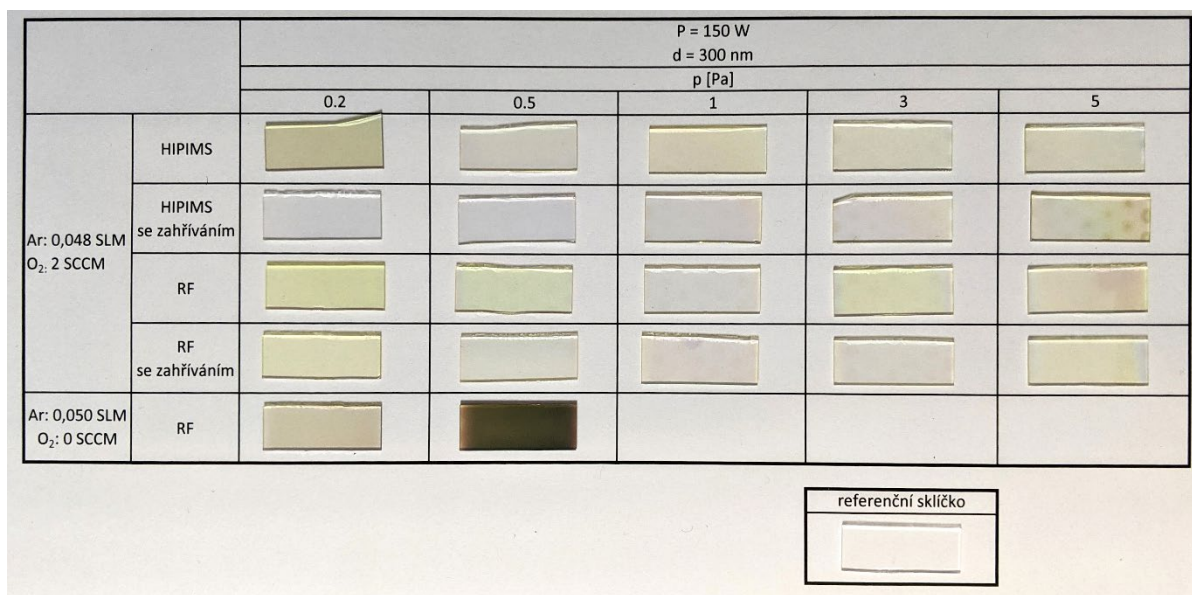
Na základě výsledků z těchto měření bylo jasné, že při zkoumání vlivu depozičních podmínek (např. tlaku) na elektrochemické vlastnosti vrstev bude zapotřebí srovnávat vrstvy stejné tloušťky. Proto v dalších částech praktické části této bakalářské práce byly všechny vzorky připravovány se stejnou tloušťkou, která byla stanovena na 300 nm. S vysokou pravděpodobností by vzhledem k výsledkům této části tlustší vrstvy dopomohly k lepší reverzibilitě systému, ale jejich příprava by byla časově náročnější. Tato tloušťka byla vybrána i vzhledem k vyšší stabilitě vrstev. 300 nm tak bylo stanoveno jako kompromis mezi reverzibilitou vrstev a jejich časovou náročností přípravy a mechanickou stabilitou.

7.3 Studium dodávání energie do vrstvy

Ve třetí, hlavní části bakalářské práce, byl zkoumán vliv depozičních podmínek na elektrochemické vlastnosti vrstev. Ukázky podeponovaných skleněných substrátů zobrazuje Obrázek 15, na kterém je vyfoceno vždy jedno podeponované sklíčko z každé skupiny vrstev připravených za jiných depozičních podmínek. Z tohoto obrázku je vidět, že ITO bylo nanášeno buď HiPIMS, nebo RF magnetronovým naprašováním při a bez in-situ zahřívání při tlacích 0,2, 0,5, 1, 3 a 5 Pa s průtokem plynu argonu 48 sccm a průtokem kyslíku 2 sccm. Kromě toho byla připravena dvě sklíčka pouze s průtokem argonu a to o velikosti

50 sccm RF magnetronovým naprašováním při tlacích 0,2 a 0,5 Pa. Ve spodní části Obrázku 15 je také referenční vyčištěný skleněný substrát bez jakékoliv ITO vrstvy.

Cílem práce bylo vytvořit transparentní vrstvy. Přestože kvantitativní popis optických vlastností nebyl cílem této práce, vizuálně nejprůhlednější byly vrstvy připravené HiPIMS při in-situ zahřívání. Transparentnost se u těchto vzorků zhoršovala s rostoucím tlakem. Opačný trend měly vzorky připravené HiPIMS bez zahřívání. Tam byly nejméně průhledné vzorky připravené za tlaku 0,2 Pa, které měly žluto-hnědý nádech. Vrstvy připravené RF magnetronovým naprašováním s přítomností kyslíku byly nejvíce transparentní při tlaku 1 Pa. V těchto řadách měly vzorky nažloutlý až lehce narůžovělý nádech způsobený interferencí záření a jejich absorbancí, kterou ovlivňuje způsob a podmínky přípravy vrstev [74].



Obrázek 15: Fotografie vždy jednoho ze vzorků připraveným RF magnetronovým naprašováním nebo HiPIMS s a bez in-situ zahřívání při různých tlacích s přítomností argonu a kyslíku. V dolní řádce jsou dva vzorky deponované RF magnetronovým naprašováním bez přítomnosti kyslíku a in-situ zahřívání při tlacích 0,2 a 0,5 Pa.

Připravení transparentních vrstev se nepodařilo při nadeponování 300 nm vrstvy ITO RF magnetronovým naprašováním bez přítomnosti kyslíku při tlaku 0,5 Pa. Tento vzorek byl hnědé barvy a pouhým okem velmi málo průhledný. To ukazuje na nutnost přidávat do procesu kyslík, pro výraznější prooxidování deponované vrstvy. Hnědý odstín měl i vzorek deponovaný za 0,2 Pa, byl průhlednější než předešle zmíněný vzorek, ale všechny vzorky deponované s přítomností kyslíku byly transparentnější než on.

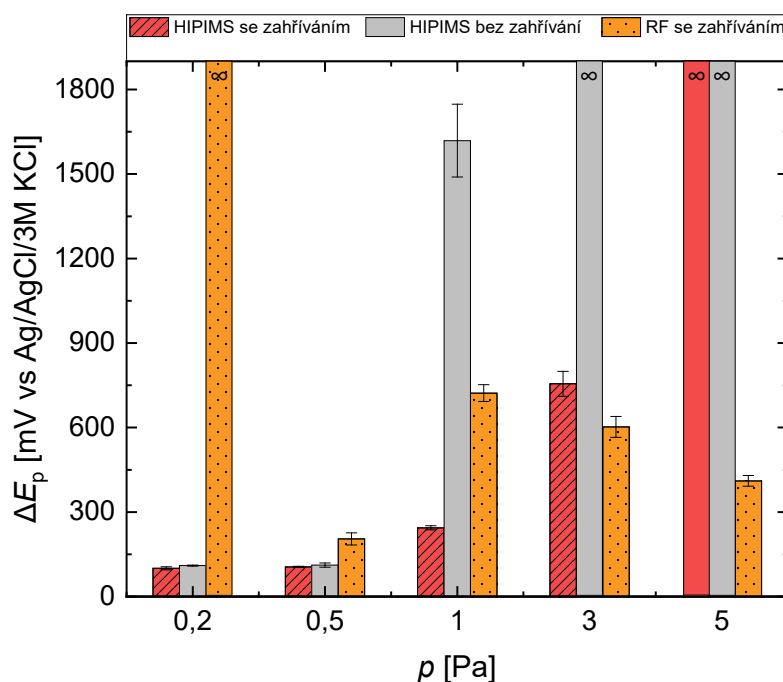
Výsledky z měření cyklické voltametrie vzorků vyfotografovaných na Obrázku 15 kromě vzorků připravených bez přítomnosti kyslíku jsou uvedeny v Grafu 10. Na tomto grafu také nejsou znázorněny výsledky vzorků připravených RF magnetronovým naprašováním

bez in-situ zahřívání, protože ani jeden z těchto vzorků nebyl elektrochemicky aktivní při těchto měřeních. Tyto vrstvy pravděpodobně zoxidovaly příliš. ITO vrstvy jsou vodivé díky kyslíkovým vakancím nebo Sn^{4+} iontům. Kyslíkový průtok snížil počet kyslíkových vakancí, donorů [75]. Naopak ale pomohl k lepší propustnosti viditelného záření. V porovnání s těmito vzorky, vrstvy připravené RF magnetronovým naprašováním s nulovým průtokem kyslíku byly elektrochemicky aktivní. Menší potenciálový rozdíl redoxních píků ΔE_p měl vzorek připravený za nižšího tlaku 0,2 Pa, 102 mV vzhledem k referenční elektrodě Ag/AgCl/3M KCl. Vzorek deponovaný za tlaku 0,5 Pa měl tuto hodnotu o velikosti 174 mV. Přesto ani jeden ze vzorků deponovaný RF magnetronovým naprašováním bez in-situ zahřívání nesplnil obě podmínky požadovaných vrstev, transparentnost v oblasti viditelného záření a zároveň elektrochemickou aktivitu při daných měřeních cyklické voltametrie.

Stěžejní výstup tohoto výzkumu, Graf 10, znázorňuje závislost ΔE_p na tlaku, za kterého byly vrstvy deponovány. Nejmenších hodnot ΔE_p bylo dosaženo se vzorky deponovanými prostřednictvím HiPIMS s in-situ zahříváním za tlaku 0,2 Pa, kdy tato hodnota měla průměrnou velikost 100 mV s relativní chybou 5 %. Srovnatelných výsledků bylo dosaženo i pomocí samotného HiPIMS bez zahřívání, kdy ΔE_p bylo měřením stanoveno na 110 mV s relativní chybou 2 %. S rostoucím tlakem se u vzorků ΔE_p zvětšovalo. Nárůst byl větší pro sklička s ITO vrstvami deponovanými HiPIMS bez zahřívání, kdy už při 3 Pa nebylo možné naměřit CV v rozsahu, který byl povolen přístrojem. U vzorků přichystaných HiPIMS s in-situ žiháním nebyl v rozsahu přístroje měřitelný pouze vzorek deponovaný za 5 Pa. Ze vzorků připravených RF magnetronovým naprašováním s in-situ zahříváním byl měřitelný až vzorek připravený za tlaku 0,5 Pa, při měřeních v pořadí od nejnižšího tlaku k nejvyššímu. Tyto vzorky měly $\Delta E_p = 205$ mV s relativní chybou 11 %, což je téměř dvojnásobná velikost ΔE_p než byla pro vzorky připravené HiPIMS za stejného tlaku. Vzorky připravené RF se zahříváním za 1 Pa měly 3,5krát větší hodnotu ΔE_p než vzorky připravené za tlaku 0,5 Pa. Se stále se zvětšujícím tlakem ale tato sklička s ITO vrstvou měla jiný trend při měření cyklických voltamogramů. Cyklické voltamogramy bylo možné naměřit i pro vzorky s depozičním tlakem 3 a 5 Pa a dokonce pro $p > 1$ Pa se velikosti ΔE_p zmenšovaly s rostoucím tlakem.

Před depoziací tenkých vrstev pomocí RF magnetronového naprašování na skleněné substráty skončila životnost ITO terče, se kterým byly zjišťovány depoziční rychlosti za všech zkoumaných depozičních podmínek a se kterým byly deponovány všechny vzorky připravované pomocí HiPIMS. Výměnou ITO terče ale došlo ke změně depozičních rychlostí, což bylo zjištěno až dodatečným proměřením. Ukázalo se, že nový terč měl depoziční rychlosti

až dvakrát vyšší za stejných depozičních podmínek než původní. Rozdíly v depozičních rychlostech původního a nového terče se zvětšovaly s rostoucím tlakem. Zlepšení elektrochemických vlastností ITO vrstev připravovaných RF magnetronovým naprašováním s rostoucím tlakem od 1 Pa tak připisovat větší tloušťce vrstev. Přičemž je potřeba zdůraznit poznatek z přechodí části, že ΔE_p neklesá s rostoucí tloušťkou lineárně. Přesto i takto zvýhodněné vzorky nebyly lepší než nejlepší vzorky z experimentů využívajících HiPIMS.



Graf 10: Graf závislosti potenciálového rozdílu oxidačního a redukčního píku ΔE_p v cyklických voltamogramech na tlaku za něhož byly připravovány pracovní elektrody, skleněné substráty podeponované pomocí ITO terče HiPIMS nebo RF magnetronovým naprašováním s nebo bez in-situ zahřívání, které byly zapojovány jako pracovní elektrody při měření cyklických voltamogramů s Ag/AgCl/3M KCl referenční elektrodou v 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu s 1M KCl.

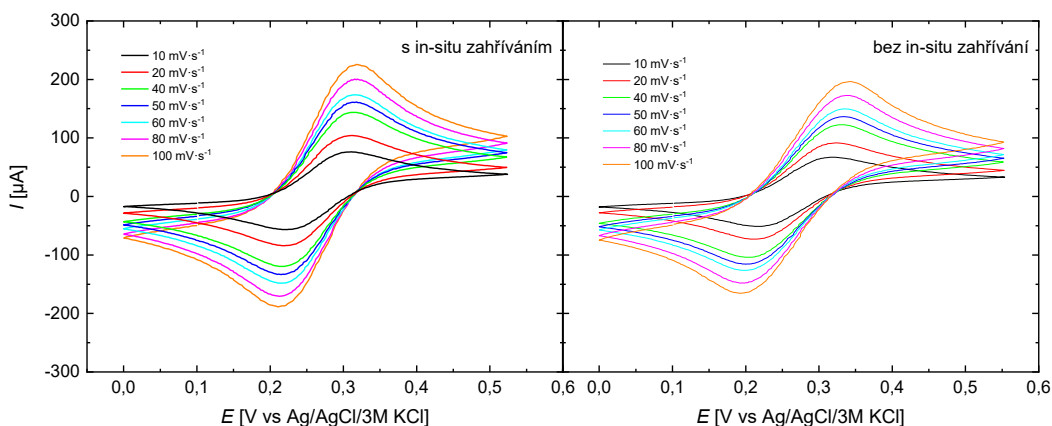
Nejllepších dvou výsledků tak bylo dosaženo pomocí HiPIMS a to jak s in-situ zahříváním, tak i bez něj při tlaku 0,2 Pa. U HiPIMS na rozdíl od RF dopadaly na substráty vysokoenergetické ionty, které mohou iniciovat povrchové i objemové procesy, které podporují růst krystalových struktur [18]. Tyto procesy mohly mít pozitivní efekt na elektrochemické vlastnosti vrstev, a proto lze HiPIMS považovat za efektivnější způsob přípravy ITO vrstev. Změřená data umožňují srovnání HiPIMS a in-situ žhání z hlediska dodávání energie do vrstvy během depozice, které je možné porovnáním závislosti ΔE_p na tlaku pro HiPIMS s a bez in-situ zahřívání. Vyšší tlak v depozičním systému má za následek ztrátu energie odprášených částic v důsledku většího počtu srážek na cestě od terče k substrátu. Na druhou stranu ale větší počet částic umožňuje účinnější přenos tepla

z topných těles na substrát. Nicméně vzhledem k tomu, že ΔE_p s tlakem rostlo u obou sérií (jen méně strmě v případě depozice s in-situ žiháním) a že pro nízké tlaky bylo ΔE_p téměř identické, je možné vyvodit, že HiPIMS jako metoda dodávání energie do vrstev je nadřazená metodě in-situ žihání. Je potřeba také zdůraznit, že vzorky deponované s použitím HiPIMS za 0,2 a 0,5 Pa ať už s nebo i bez in-situ žihání dosáhly dokonce nižší nebo stejné velikosti ΔE_p než ex-situ vyžihané vrstvy popsané v předcházející části. Tento výsledek je velice překvapivý vzhledem k tomu, že při ex-situ žihání byly vzorky umístěny na 1 h do 500 °C, zatímco při in-situ žihání byly vzorky vystaveny teplotám pod 200 °C a to jen po dobu depozice (30 min) a bez in-situ žihání měly vzorky dokonce přibližně pokojovou teplotu. To vyzdvihuje HiPIMS jako metodu vhodnou pro přípravu transparentních vodivých ITO vrstev.

Další výhodou byly již zmíněné vyšší depoziční rychlosti a tím kratší doba přípravy vrstev. Depoziční rychlost kromě zdroje napájení magnetronu ovlivňuje i tlak v depoziční komoře. Nižší depoziční tlak znamená vyšší depoziční rychlost a vyšší energii dopadajících částic na substrát, protože nižší tlak znamená méně srážek částic a srážkami částice ztrácejí energii. Proto je velmi příhodné, že nejlepších výsledků bylo dosaženo za nejnižšího tlaku [76]. Vzorky deponované za tlaku 0,2 Pa se deponovaly i šestkrát rychleji na výslednou tloušťku 300 nm, než jak tomu bylo za vyšších tlaků. Dále je velmi příhodné, že vzorek připravený metodou HiPIMS bez zahřívání dosahuje obdobných kvalit jako vzorek připravený s in-situ zahříváním, jelikož jeho příprava je výhodnější právě o spotřebu vzniklou tímto ohřevem.

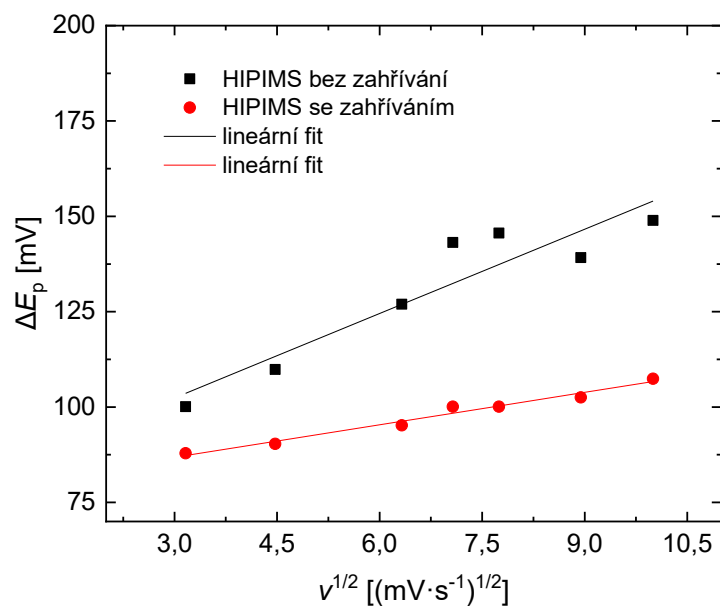
Z prezentovaných výsledků vyplývá význam HiPIMS pro depozice ITO vrstev. Jejich výhodou jsou kratší depoziční časy, větší využití odprášeného materiálu kvůli snížené difúzi odprášených částic na cestě k substrátu, a to, že není potřeba vzorky dodatečně žíhat.

Jelikož nejlepších dvou výsledků tedy bylo dosaženo pomocí HiPIMS s a bez in-situ zahřívání při tlaku 0,2 Pa, jedny z dalších sklíček podeponovaných za těchto podmínek byly proměřeny různými v : 10, 20, 40, 50, 60, 80 a 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ při neměnnosti ostatních parametrů při měření cyklických voltamogramů. Mezi změnami v docházelo k očištění elektrod i elektrochemické cely destilovanou vodou. Šesté skeny z těchto CV zobrazuje Graf 11.



Graf 11: Cyklické voltamogramy z šestých skenů měření s ITO pracovními elektrodami připravenými pomocí HiPIMS za tlaku 0,2 Pa v roztoku v 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl při skenovacích rychlostech 10, 20, 40, 50, 60, 80, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Vlevo pro vzorek připravovaný s in-situ zahříváním, vpravo pro vzorek deponovaný bez in-situ zahřívání.

Opět se projevil efekt růstu proudu se zvětšující se skenovací rychlostí daný Randles-Ševčíkovo rovnicí.

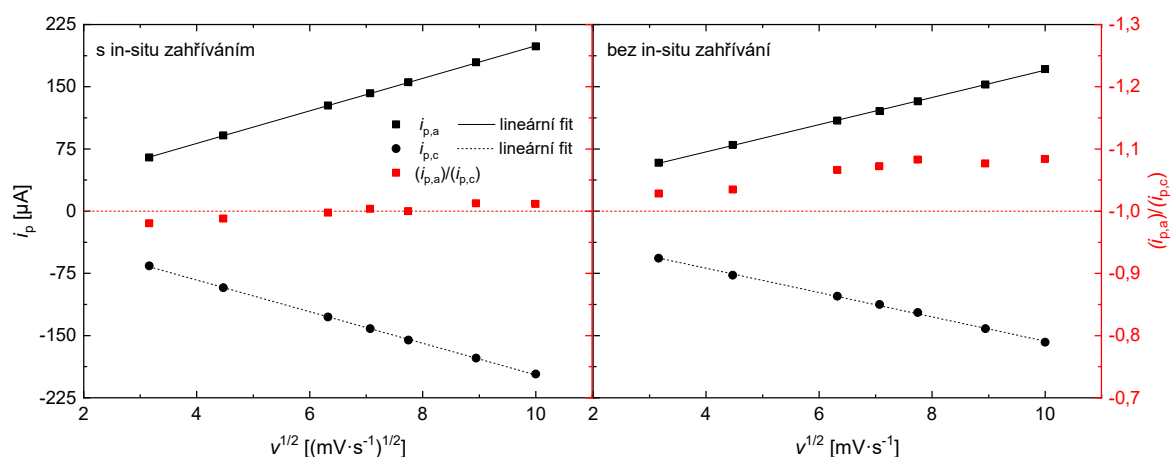


Graf 12: Graf závislosti potenciálového rozdílu redoxních piků při měření CV při různých skenovacích rychlostech (10, 20, 40, 50, 60, 80, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) na druhé odmocnině skenovací rychlosti ($v^{1/2}$) při měření ITO pracovních elektrod připravených HiPIMS za tlaku 0,2 Pa s in-situ zahříváním (červená) a bez něho (černá). Výsledky z CV měření v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl s Ag/AgCl/3M KCl referenční elektrodou.

V porovnání s Grafem 4, kde je tato závislost s platinovou pracovní elektrodou ve stejném roztoku, kde pro skenovací rychlosti v rozmezí od 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ do 60 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se neměnila velikost ΔE_p , zde dochází k postupnému nárůstu ΔE_p s rostoucí $v^{1/2}$, jak lze vidět přímo z Grafu 12, ve kterém je vynesena tato závislost. Tyto systémy proto nejsou reverzibilní,

k elektronovému přechodu je u těchto vrstev zapotřebí větších změn potenciálu přiváděného na pracovní elektrodu [61].

Stejně jako s platinovou pracovní elektrodou byl zkoumán i poměr $i_{p,a}$ a $i_{p,c}$ v CV měřených vzorků během rozlišných $v^{1/2}$. Ten je jak pro vzorek připravený HiPIMS s in-situ zahříváním, tak pro vzorek připravený HiPIMS bez jakéhokoliv zahřívání společně se závislostí $i_{p,a}$ a $i_{p,c}$ na $v^{1/2}$ vyneseno v Grafu 13. Zahřívání vzorek měl větší absolutní hodnoty anodického a katodického proudu než druhý vzorek, byl vodivější a poměr $i_{p,a}$ a $i_{p,c}$ se od ideální hodnoty (-1) lišil maximálně o 0,02, a to je dokonce méně než jak tomu bylo s platinovou elektrodou. Vzorek připravovaný bez vyhřívání se průměrně od (-1) lišil o 0,06. Ke snížení proudu u něj mohlo docházet pomalým znovu-doplňováním difúzní vrstvy [61].



Graf 13: Závislost anodického ($i_{p,a}$) a katodického ($i_{p,c}$) proudu na druhé odmocnině skenovací rychlosti spolu s jejich poměrem vzhledem k druhé odmocnině skenovací rychlosti. Vlevo pro vzorek připravený HiPIMS s in-situ zahříváním při tlaku 0,2 Pa, vpravo pro vzorek také připravený HiPIMS za tlaku 0,2 Pa, ale bez in-situ zahřívání. Výsledky z CV měřených v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl s Ag/AgCl/3M KCl referentní elektrodou.

Vzhledem k faktu, že každou ze skupiny bodů závislosti i_p na $v^{1/2}$ v Grafu 13 lze s přesností přes 99 % proložit lineárním fitem, jednalo se v obou případech o difúzně kontrolované procesy [61].

8 Závěr

Pomocí reaktivního naprašování ITO terče na skleněné substráty se podařilo připravit vysoce transparentní vzorky v oblasti viditelného záření, které jsou současně elektrochemicky aktivní při měření v roztoku 1mM 1,1'-ferrocenedimethanolu v 1M KCl pomocí cyklické voltametrie. V rámci práce byl zkoumán především: (i) efekt dodávání energie do vrstvy snižováním tlaku během depozice, (ii) vliv dodávání energie do vrstev ohříváním substrátu in-situ a (iii) rozdíl mezi HiPIMS využívající vysokoenergetické ionty a standardním RF magnetronovým naprašováním. Všechny vytyčené cíle bakalářské práce byly splněny.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo se vzorky připravenými HiPIMS s in-situ zahříváním při tlaku 0,2 Pa, tedy při nejnižším studovaném tlaku. Tyto vzorky měly potenciálový rozdíl redoxních píků (101 ± 5) mV vzhledem k referentní elektrodě Ag/AgCl/3M KCl. Srovnatelných výsledků, (110 ± 2) mV, bylo dosaženo i pomocí HiPIMS bez zahřívání za stejného depozičního tlaku. Přestože poměr anodického a katodického píku v extrémech CV se nepřibližoval hodnotě -1 tak jako u vzorků připravených HiPIMS s in-situ zahříváním, tudíž u nich pravděpodobně docházelo k pomalejšímu znovu-doplňování difúzní vrstvy [61], celková energetická spotřeba na jejich přípravu byla snížena právě o vyhřívání substrátů. Navíc v porovnání se vzorky deponovanými za vyšších tlaků měly tyto vzorky i šestkrát vyšší depoziční rychlost. ITO vrstvy se ukázaly jako efektivní k měření CV v kladných potenciálech, avšak nevhodné k proměřování při aplikaci záporného napětí na elektrodu.

HiPIMS metoda se prokázala jako mnohem efektivnější k přípravě homogenních krystalových struktur. RF magnetronovým naprašováním bez in-situ zahřívání se nepodařilo získat elektrochemicky aktivní vzorky. Jev lze vysvětlit ztrátou kyslíkových vakancí ve vrstvách [75]. Vrstvy deponované RF magnetronovým naprašováním s in-situ zahříváním byly elektrochemicky aktivní od tlaku 0,5 Pa včetně, ale žádný ze vzorků se svými výsledky nevyrovnal nejlepším vzorkům připraveným HiPIMS, viz Graf 10. Elektrochemická aktivita u těchto vzorků je připisována pravděpodobně větší tloušťce vrstev v porovnání s ostatními vzorky (vyšší depoziční rychlost byla způsobena technickými náležitostmi, které nešly přímo ovlivnit).

Reverzibilita systémů by se dala vylepšit prodloužením depozičního času a tím pádem získáním tlustších vrstev. Výsledné kvality vrstev by pravděpodobně ovlivnila změna frekvence pulzů HiPIMS, úprava koncentrace kyslíku, popřípadě přidání příměsi jiného plynu,

ale to by mohlo být na úkor transparentnosti vrstev. Další možností by mohla být stabilizace výboje pro dosažení ještě nižších tlaků při depozici.

Mimo to by se studie dala zlepšit zavedením kalorimetrické sondy do vakuové komory, která by mohla poskytovat informace o celkovém energetickém toku během každé z depozic [77]. K další studii a zisku detailnějších informací o připravených tenkých vrstvách by bylo zajímavé a efektivní změřit například odpor jednotlivých vrstev čtyřbodovou metodou k lepšímu porovnání jejich vodivosti a XRD pro určení krystalické struktury. Dále by se výsledky získané z měření elipsometrem daly využít například k zjištění indexu lomu jednotlivých vrstev. Mimo to proměření vzorků skenovacím elektronovým mikroskopem by pomohlo odhalit povrchovou strukturu vrstev. Obdobně nápomocná by byla i mikroskopie atomárních sil poskytující informace o elektrických, magnetických a mechanických vlastnostech tenkých vrstev. Tyto návrhy mohou posloužit jako motivace pro další samostatnou práci.

9 Seznam literatury

- [1] K. L. CHOPRA, S. MAJOR, D. K. PANDYA. Transparent conductors—A status review. *Thin Solid Films* [online]. 1983, **102**(1), 1-46 [cit. 2021-02-25]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0)
- [2] M. SMIETANA, M. SOBASZEK, B. MICHALAK et al. Optical Monitoring of Electrochemical Processes With ITO-Based Lossy-Mode Resonance Optical Fiber Sensor Applied as an Electrode. *Journal of Lightwave Technology* [online]. 2018, **36**(4), 954-960 [cit. 2021-03-28]. ISSN 0733-8724. doi:10.1109/JLT.2018.2797083
- [3] I. SCHMIDT, A. GAD, G. SCHOLZ et al. Gold-modified indium tin oxide as a transparent window in optoelectronic diagnostics of electrochemically active biofilms. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2017, **94**, 74-80 [cit. 2021-04-03]. ISSN 0956-5663. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.02.042>
- [4] S. SHARMA, S. SHRIWASTAVA, S. KUMAR, K. BHATT, C. C. TRIPATHI. Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices. *Opto-Electronics Review* [online]. 2018, **26**(3), 223-235 [cit. 2021-04-03]. ISSN 1230-3402. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2018.06.004>
- [5] A. WAGENDRISTEL, Y. WANG. *An introduction to physics and technology of thin films*. Singapore: World Scientific Publishing Company, 1994, 160 p. ISBN 9810216165.
- [6] J. THIRUMALAI. Introductory Chapter: The Prominence of Thin Film Science in Technological Scale. *Thin Film Processes - Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets*. InTech, 2017. ISBN 978-953-51-3067-3. doi:10.5772/67201
- [7] L. ECKERTO VÁ. *Physics of Thin Films*. 1st ed. Prague: Plenum Publishing Corporation and SNTL - Publishers of Technical Literature, 1977, 254 s. ISBN 978-1-4615-7591-7. doi:10.1007/978-1-4615-7589-4
- [8] A. K. RUMAIZ, S. FRANKLIN, S. BUZBY, S. I. SHAH. Thin Film Formation Techniques. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0609121313012020.a01.pub2>

- [9] H. FREY, H. R. KHAN, ed. *Handbook of Thin-Film Technology*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2015. ISBN 978-3-642-05430-3. doi:10.1007/978-3-642-05430-3
- [10] V. MARTIŠOVITŠ. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava, 2004.
- [11] F. F. CHEN, *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 1984.
- [12] H. O. PIERSON, Physical Vapor Deposition (PVD). *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications*. Norwich: Noyes Publications, 1992, s. 410-413. ISBN 0-8155-1432-8.
- [13] S. SWANN. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*. IOP Publishing, 1988, **19**(2), 67-75.
- [14] R. HIPPLER, H. KERSTEN, M. SCHMIDT, K. H. SCHOENBACH, ed. *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies, and Techniques*. Second. Berlin: WILEY-VCH, 2007.
- [15] S. L. ROHDE, Unbalanced magnetron sputtering. *Physics of thin films*. Vol. 18. San Diego: Academic Press, 1994, s. 235-288. ISBN 0-12533018-9. ISSN 0079-1970.
- [16] D. G. CONSTANTIN, M. APREUTESEI, R. ARVINTE, A. MARIN, O. C. ANDREI, D. MUNTEANU. Magnetron sputtering technique used for coatings deposition. *Technologies and applications* [online]. 2011, **12**(1), 29-33 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/267686049>
- [17] D. LUNDIN, K. SARAOKINOS. An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering. *Journal of Materials Research* [online]. Cambridge University Press, 2012, **27**(5), 780–792 [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.8>
- [18] RF Sputtering. R. F. BUNSHAH. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. Second edition. Park Ridge: Noyes Publications, 1994, s. 318-326. ISBN 978-0-8155-2031-3.
- [19] J. T. GUDMUNDSSON, N. BRENNING, D. LUNDIN, U. HELMERSSON. High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A* [online]. 2012, **30**(030801) [cit. 2021-02-24]. doi:10.1116/1.3691832
- [20] High Power Impulse Magnetron Sputtering: Current Research and Diagnostic. In: A. KAPRAN, M. TICHÝ, Z. HUBIČKA, M. ČADA. *WDS'19 Proceedings*

of Contributed Papers: Physics. Prague: MATFYZPRESS, 2019, s. 66-71. ISBN 978-80-7378-409-6

- [21] R. P. HOWSON, The reactive sputtering of oxides and nitrides. *Pure&Appl. Chem.* 1994, **66**(6), 1311-1318.
- [22] J. K. WASSEI, R. B. KANER. Graphene, a promising transparent conductor. *Materials Today* [online]. 2010, **13**(3), 52-59 [cit. 2021-02-28]. ISSN 1369-7021. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70034-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70034-1)
- [23] R. A. AFRE, N. SHARMA, M. SHARON a M. SHARON. Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review. *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE* [online]. 2018, **53**(1), 79-89 [cit. 2021-02-25]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0006>
- [24] H. HOSONO, K. UEDA. Transparent Conductive Oxides. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* [online]. 2nd ed. 2017. Imprint: Springer, 2017, s. 1391-1404 [cit. 2021-02-25]. Springer Handbooks. ISBN 9783319489339. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_58
- [25] R. B. H. TAHAR, T. BAN, Y. OHYA, Y. TAKAHASHI. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics* [online]. 1998, **83**(5), 2631-2645 [cit. 2021-02-25]. ISSN 0021-8979. doi:10.1063/1.367025
- [26] O. BIERWAGEN. Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. *Semiconductor Science and Technology* [online]. 2015, **30**(2), 16 s. [cit. 2021-02-27]. ISSN 0268-1242. doi:10.1088/0268-1242/30/2/024001
- [27] O. TUNA, Y. SELAMET, G. AYGUN a L. OZYUZER. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2010, **43**(5), 055402, 7 s. [cit. 2021-02-27]. ISSN 0022-3727. doi:10.1088/0022-3727/43/5/055402
- [28] C. G. GRANQVIST, A. HULTÅKER. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films* [online]. 2002, **411**(1), 1-5 [cit. 2021-02-28]. ISSN 00406090. doi:10.1016/S0040-6090(02)00163-3
- [29] W. WU, B. CHIOU. Effect of annealing on electrical and optical properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide films. *Applied Surface Science* [online]. 1993,

- 68(4), 497-504 [cit. 2021-02-28]. ISSN 0169-4332. Dostupné z:
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90233-2](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90233-2)
- [30] L. A. RYABOVA, V. S. SALUN, I. A. SERBINOV. Transparent conductive films of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ prepared by the pyrolysis method. *Thin Solid Films* [online]. 1982, **92**(4), 1391-1404 [cit. 2021-02-28]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90156-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90156-0)
- [31] G. MEI-ZHEN, R. JOB, X. DE-SHENG, W. R. FAHRNER. Thickness Dependence of Resistivity and Optical Reflectance of ITO Films. *Chinese Physics Letters* [online]. 2008, **25**(4), 1380-1383 [cit. 2021-02-28]. ISSN 0256-307X. doi:10.1088/0256-307X/25/4/059
- [32] Y. WANG, Z. WANG, K. HUANG, X. LIANG, Ch. LIU, CH. CHEN, CH. LIU. Solution-processed ITO thin-film transistors with doping of gallium oxide show high on-off ratios and work at 1 mV drain voltage. *Applied Physics Letters* [online]. 2020, **116**(14) [cit. 2021-02-28]. ISSN 0003-6951. doi:10.1063/1.5141140
- [33] ITO Coated Heated Train Windows. *Diamond Coatings* [online]. Halesowen: Diamond coatings, 2020 [cit. 2021-02-28]. Dostupné z:
<https://diamondcoatings.co.uk/ito-coated-heated-train-windows/>
- [34] U. BETZ, M. K. OLSSON, J. MARTHY, M. F. ESCOLÁ, F. ATAMNY. Thin films engineering of indium tin oxide: Large area flat panel displays application. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **200**(20-21), 5751-5759 [cit. 2021-02-28]. ISSN 02578972. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.144
- [35] M. G. SOUSA, A. F. DA CUNHA. Optimization of low temperature RF-magnetron sputtering of indium tin oxide films for solar cell applications. *Applied Surface Science* [online]. 2019, **484**(1), 257-264 [cit. 2021-02-28]. ISSN 01694332. doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.275
- [36] E. B. AYDIN, M. K. SEZGINTÜRK. Indium tin oxide (ITO): A promising material in biosensing technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2017, **97**, 309-315 [cit. 2021-02-28]. ISSN 01659936. doi:10.1016/j.trac.2017.09.021
- [37] What are Quartz Crystal Microbalances or QCMs?. *Phillip Technologies* [online]. Greenville: Phillip Technologies, 2020 [cit. 2020-11-13]. Dostupné z:
<https://www.philliptech.com/qcm/>

- [38] A. PIEGARI, E. MASETTI. Thin film thickness measurement: A comparison of various techniques. *Thin Solid Films* [online]. 1985, **124**(3-4), 249-257 [cit. 2020-11-13]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90273-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90273-1)
- [39] T. GALY, M. MARSZEWSKI, S. KING, Y. YAN, S. H. TOLBERT, L. PILON. Comparing methods for measuring thickness, refractive index, and porosity of mesoporous thin films. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2020, **2020**(291), 109677 [cit. 2020-11-15]. ISSN 1387-1811. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109677>
- [40] K. SESHAN. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications*. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002. ISBN 0-8155-1442-5.
- [41] H. FUJIWARA. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Japanese Edition. Tokyo: Maruzen, 2007, 388 s. ISBN 978-0-470-06019-3.
- [42] M. JAKOVLJEVIC, R. GAJIC. Ellipsometry and Correlation Measurements. LOSURDO, M a K HINGER, ed., M LOSURDO, K HINGER. *Ellipsometry at the Nanoscale*. Berlin Heidelberg: Springer, 2013, s. 669-703. ISBN 978-3-642-33955-4. Dostupné také z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-33956-1_20
- [43] Ellipsometry. In: *J.A. Woollam* [online]. Lincoln: J. A. Woollam, 2021 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-faq#toggle-id-2>
- [44] V. SIDEROV, D. MLADENOVA, R. YORDANOV, V. MILENKOV, M. OHLIDAL, O. SALYK, I. ZHIVKOV, M. WEITER. Film thickness measurement by optical profilometer MicroProf® FRT. *Bulgarian Chemical Communications* [online]. 2013, **45**, 194-197 [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/289136814_Film_thickness_measurement_by_optical_profilometer_MicroProfR_FRT
- [45] Stylus Profilometry: Basic elements of a stylus profilometer. In: *Australia Surface Metrology Lab* [online]. Warrnambool [cit. 2021-03-01]. Dostupné z: <https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page>
- [46] R. KUBÍNEK, M. VŮJTEK, R. HOLUBOVÁ. *Mikroskopie atomárních sil* [online]. In: Omlomouc: Katedra experimentální fyziky přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého, 2001, 8 s. [cit. 2020-11-14]. Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/mfi.pdf>

- [47] I. ŠVANCARA. *Elektroanalýza: Vybrané kapitoly (učební text)* [online]. Vydání první. Fakulta chemicko-technologická: Univerzita Pardubice, 2019 [cit. 2020-10-23]. ISBN 978-80-7560-247-3 (pdf). Dostupné z:
<https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/74271/978-80-7560-247-3%20Elektroanal%C3%BDza.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [48] A. BARD, L. FAULKNER. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: Wiley, 2001. ISBN 04-710-4372-9.
- [49] D. SKOOG, S. CROUCH. *Principles of Instrumental Analysis*. Seventh Edition. Boston, USA: Cengage Learning, 2016. ISBN 978-1-305-57721-3.
- [50] J. BAREK, K. NESMĚRÁK, ed. *Proceeding of the Modern Electroanalytical Methods 2009* [online]. Department of Chemistry, Faculty of Science: Charles University, 2009 [cit. 2020-10-23]. Dostupné z:
https://web.natur.cuni.cz/heyrovsky/Heyrovsky2009_Proceedings_complete.pdf
- [51] O. FISCHER. *Fyzikální chemie: termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, n.p., 1984, 333 s. Učebnice pro vysoké školy.
- [52] P. S. JOSHI, D. S. SUTRAVE. A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. *International Journal of ChemTech Research*. 2018, **11**(9), 77-88. ISSN 09744290. doi:10.20902/IJCTR.2018.110911
- [53] J. BAREK, F. OPEKAR, K. ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [54] R. COMPTON, E. LABORDA, K. WARD. *Understanding voltammetry: simulation of electrode processes*. London: Imperial College Press, 2014. ISBN 978-1783263233.
- [55] D. J. GRAHAM. *Standard Operating Procedures for Cyclic Voltammetry*. Graham, 2018. ISBN 978-1-387-51430-4.
- [56] A. ESCARPA, M. GONZÁLEZ, M. LÓPEZ. *Agricultural and Food Electroanalysis*. 1st edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2015, 512 p. ISBN 978-1-119-96186-4, DOI: 10.1002/9781118684030.ch3.
- [57] J. BAREK, F. OPEKAR, K. ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 2005. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-1146-5.

- [58] V. MIRCESKI, S. SKRZYPEK, L. STOJANOV. Square-wave voltammetry. *ChemTexts*. 2018, **4**(4). ISSN 2199-3793. doi:10.1007/s40828-018-0073-0
- [59] N. ELGRISHI, K. J. ROUNTREE, B. D. MCCARTHY, E. S. ROUNTREE, T. T. EISENHART, J. L. DEMPSEY. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 2017, **95**(2), 197-206. ISSN 0021-9584. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [60] J. WANG. *Analytical electrochemistry*. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 2000. ISBN 04-712-8272-3.
- [61] Pokročilé cvičení z fyzikální chemie 1: Cyklická voltametrie. *Katedra fyzikální chemie: Přírodovědná fakulta Univerzity Palackého v Olomouci* [online]. Olomouc, 2015 [cit. 2020-07-24]. Dostupné z: https://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [62] T. KIKUCHI, Y. SAITO, ed. *VOLTAMMETRY: Theory, types and applications*. 1st ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. ISBN 978-1-62948-058-9.
- [63] Application NOTE: Two-, Three-, and Four-Electrode Experiments. *Garmy Instruments* [online]. Rev 3.0. Warminster: Gamry Instruments, Inc., 2019 [cit. 2020-09-06]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/assets/Uploads/2-3-4-Electrodes-rev-3a.pdf>
- [64] P. NIEDZIAŁKOWSKI, W. BIAŁOBRZESKA, D. BURNAT, P. SEZEMSKY, V. STRANAK, H. WULFF, T. OSSOWSKI. Electrochemical performance of indium-tin-oxide-coated lossy-mode resonance optical fiber sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2019, **2019**(301127043) [cit. 2020-08-14]. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127043>
- [65] P. KLOUDA. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [66] P. KISSINGER, W. HEINEMAN. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* [online]. 1983, **60**(9) [cit. 2020-08-16]. ISSN 0021-9584. doi:10.1021/ed060p702
- [67] X. HUANG, Z. WANG, R. KNIBBE, B. LUO, S. A. AHAD, D. SUN, L. WANG. Cyclic Voltammetry in Lithium–Sulfur Batteries—Challenges and Opportunities. *Energy Technol.* [online]. 2019, (7), 1801001 [cit. 2020-08-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ente.201801001>

- [68] T. TSAI, S. CHIOU, S. CHEN. Enhancement of dye-sensitized solar cells by using graphene-TiO₂ composites as photoelectrochemical working electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**(6), 3333-3343.
- [69] P. BEZDIČKA, et al. MnO_x/C composites as electrode materials. I. Synthesis, XRD and cyclic voltammetric investigation. *Electrochimica Acta.* **1999**(456), 913-920.
- [70] F. SCHOLZ, ed. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Second, Revised and Extended Edition. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-02914-1.
- [71] Nerovnovážné elektrodové děje. *Univerzita Karlova: Přírodovědecká fakulta* [online]. Praha: Zusková [cit. 2020-08-15]. Dostupné z: https://web.natur.cuni.cz/~zuskova/el_3_so.pdf
- [72] *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. Fifth edition. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1989. ISBN 0-582-44693-7.
- [73] M. KRÍŽEK, J. ŠÍMA. *Analytická chemie*. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2015. ISBN 978-80-7394-486-5.
- [74] *Autolab Application Note 03: Ohmic drop, Part 1 - Basic Principles*. Herisau (Švýcarsko): Metrohm Autolab B.V., 2011.
- [75] N. M. AHMED, F. A. SABAH, H. I. ABDULGAFOR, A. ALSADIG, A. SULIEMAN, M. ALKHOARYEF. The effect of post annealing temperature on grain size of indium-tin-oxide for optical and electrical properties improvement. *Results in Physics*. 2019, **2019**(13), 1021593. ISSN 2211-3797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102159>
- [76] L. LIU, S. YELLINEK, I. VALDINGER, A. DONVAL, D. MANDLER. Important Implications of the Electrochemical Reduction of ITO. *Electrochimica Acta*. 2015, **2015**(176), 1374-1381. ISSN 0013-4686. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.129>
- [77] C. C. PLÁ CID, E. R. SPADA, M. L. SARTORELLI. Effect of the cathodic polarization on structural and morphological proprieties of FTO and ITO thin films. *Applied Surface Science: a journal devoted to applied physics and chemistry of surfaces and interfaces*. 2013, **2013**(273), 603-606. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.085>

- [78] M. SHAKIBA, A. KOSARIAN, E. FARSHIDI. Effects of processing parameters on crystalline structure and optoelectronic behavior of DC sputtered ITO thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017, **28**(1), 787-797. ISSN 0957-4522. doi:10.1007/s10854-016-5591-1
- [79] J. TXINTXURRETA, E. G-BERASATEGUI, R. ORTIZ, O. HERNÁNDEZ, L. MENDIZÁBAL, J. BARRIGA. Indium Tin Oxide Thin Film Deposition by Magnetron Sputtering at Room Temperature for the Manufacturing of Efficient Transparent Heaters. *Coatings* [online]. 2021, **11**(1) [cit. 2021-03-25]. ISSN 2079-6412. doi:10.3390/coatings11010092
- [80] N. BRENNING, H. HAJIHOSEINI, M. RUDOLPH, M. A RAADU, J. T. GUDMUNDSSON, T. M MINEA, D. LUNDIN. HiPIMS optimization by using mixed high-power and low-power pulsing. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2021, **30**(1) [cit. 2021-04-06]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/abd79a>
- [81] H. KERSTEN, D. ROHDE, J. BERNDT, H. DEUTSCH, R. HIPPLER. Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe. *Thin Solid Films*. 2000, **377-378**, 585-591. Dostupné z:[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01442-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01442-5)