ZKUŠENOSTI S MĚŘENÍM OPTICKÝCH SPEKTER TENKÝCH VRSTEV

Zdeněk Remeš
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Praha

V tomto článku shrnuji některé své zkušeností s měřením optických spekter tenkých vrstev, které jsem získal ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, v.v.i., v Belgii na Universitě v Hasseltu, v Izraeli na Technické Universitě TECHNION v Haifě a ve Francii v laboratořích CEA/Saclay a Institut Néel – CNRS/Grenoble. Spíše než o ucelený systematický výklad se jedná o sbírku praktických rad a zkušeností týkajících se měření optických spekter od ultrafialové po střední infračervenou oblast. Článek má tři části. První část je zaměřena na měření optických spekter ve střední infračervené oblasti, v druhé části jsou diskutovány měření optických spekter tenkých vrstev v blízké ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti a ve třetí části se zabývám možnostmi měření optických spekter v optickém mikroskopu. Důraz je kladen na rozlišování pojmu *optická absorbance* a *optická absorptance*.

1 Úvod

Optická spektroskopie patří k nejdůležitějším technikám používaným k charakterizaci materiálu. Mezi metody optické spektroskopie patří např. transmisní a reflexní spektroskopie v ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, optická emisní spektroskopie (OES), elipsometrie, foto-luminiscence, radio-luminiscence, elektro-luminiscence, a další. Mnohé z uvedených metod optické spektroskopie jsou dostupné ve *Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, v.v.i.* (http://www.fzu.cz). V naší *Laboratoři měření optických vlastností tenkých vrstev*, která je součástí *Oddělení optických materiálů* (http://www.fzu.cz/oddeleni/27/) máme k dispozici následující komerční i nekomerční zařízení k měření optických spekter tenkých vrstev:

1. **Fotoproudová spektroskopie CPM** (*Constant Photocurrent Method*) Měření spekter fotoproudu v amorfních, nanokrystalických a mikrokrystalických tenkých vrstvách polovodičů (a-Si, µc-Si pro sluneční články). Původní metoda [1].

2. Dvě aparatury **infračervené spektroskopie FTIR** (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) Měření spekter fotoproudu ve spektrálním oboru (25000-400/cm). Spektra fotoproudu FTPS (*Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy*). Původní metody [2-3].

3. **Fototermální spektroskopie PDS** (*Photothermal Deflection Spectroscopy*). Měření slabé optické absorpce v tenkých vrstvách. Měření spekter transmise, reflexe a fotoproudu v oblasti 200-2400 nm [4].

4. **Laserová kalorimetrie** (lasery 532 nm, 635 nm, 830 nm a 1064 nm). Absolutní měření malých hodnot absorbance, Pomocná metoda pro PDS

5. **Mikro-spektroskopická aparatura**. Optické rozlišení pod 10 µm, rozsah vlnových délek 200-1600 nm, spektra mikro-transmise, spektra mikro-electroluminiscence a mikro-fotoluminiscence, mikro-reflexe LSOM (Laser Scanning Optical Microscope), LBIC (Light Beam Induced Currents),

7. **Kryostat Oxford Instruments Optistat DN-V** (77-500 K), automatická regulace teploty.

8. **Elektrické přístroje** k měření spekter fotoproudu a elektroluminiscence. Elektrometr Keithey 6517A, picoammeter Keythley 6487, zesilovače Lock-In Amplifier Stanford Research Systems SR830 a Signal Recovery 5105, proudové a napěťové předzesilovače Stanford Research Systems SR570 a SR560, výkonový zdroj Kepco BHK 500-80MG pro měření elektroluminiscence

2 Optická absorbance ve střední infračervené oblasti

Infračervená spektroskopie patří mezi nejdůležitější metody optické spektroskopie. Začala se rozvíjet již před 2. světovou válkou jako fyzikální metoda umožňující studium molekulových vibrací a kmitů krystalové mřížky (fononů) [5]. Časté je dnes použití této metody jako metody chemické analýzy ke studiu funkčních skupin organických látek a to v plynném, kapalném i pevném skupenství. Dlouhou dobu se však jednalo o velmi specializovanou, málo dostupnou metodu. Např. v 70-tých letech 20. století fungovalo v Československu jen několik specializovaných laboratoří vybavených klasickými infračervenými disperzními spektrometry. Teprve po roce 1990 se rozšířily moderní infračervené spektrometry založené na metodě FTIR. Zatímco v klasickém disperzním spektrometru je hlavním optickým elementem difrakční mřížka nebo hranol, pracuje FTIR spektrometr na principu Michelsonova interfererometru, kde hlavním optickým elementem je dělič světla (*beamsplitter*). FTIR spektrometry jsou dnes relativně dostupné (již za cenu okolo 10 tis €) a nenáročné na ovládání i údržbu a proto se široce používají nejenom v základním ale i aplikovaném výzkumu. Komerční FTIR spektrometr je řízený počítačem za pomocí uživatelsky přívětivého software a je pro snadnou obsluhu vhodný i pro výuku studentů. V naší laboratoři používáme tzv. *research grade* FTIR spektrometry jak pro měření ve střední infračervené oblasti (MIR: vlnočet 4000–400/cm, tj. vlnová délka 2,5–25 µm) tak v blízké infračervené oblasti (NIR: 15000–4000/cm, tj. 0,7–2,5 µm) a dokonce i ve viditelné oblasti (VIS: vlnočet 25000–15000/cm, tj. vlnová délka 0,4–0,7 µm) .

Spektroskopie ve střední infračervené oblasti je optická měřící metoda využívající interakce molekulových elektrických dipólů a elektromagnetické vlny. Kmity krystalové mřížky či přítomnost polárních

funkčních skupin ať už v objemu či na povrchu vzorku se projeví charakteristickou absorpcí. Pokud molekula nebo krystal nemá elektrický dipól (např. O_2, N_2), pak obvykle neinteraguje s infračerveným světlem nebo jen slabě. Proto je suchý vzduch je v infračervené oblasti dobře propustný. Naopak polární molekuly H_2O silně absorbují v oblasti spektra 3900-3500/cm a 1900-1300/cm V oblasti 2400-2300/cm navíc absorbuje oxid uhličitý [6].

2.1 Vybavení naší FTIR laboratoře

Na našem pracovišti máme nainstalované dva komerční FTIR spektrometry Nicolet Nexus 870, každý v pořizovací ceně okolo 100 tis €. Cena za příslušenství k FTIR spektrometru (tj. různé nástavce, detektory, ATR krystaly, polarizátory, atd.) se obvykle pohybuje v řádu několika tisíců €.

1. Zdroje světla: halogenová lampa (25000-2800/cm), žhavená keramická tyčinka (9500-50/cm)

2. Detektory: Si fotodioda (25000-8600/cm), termoelektricky chlazený pyrodetektor na bázi deuterovaného triglycinu sulfátu DTGS (12500-350/cm), fotodioda MCT (*mercury-cadmium-telurid*) chlazená kapalným dusíkem (11000-800/cm)

3. Děliče světla (beamsplitters): křemen (25000-2800/cm), (a-Ge)-KBr (7400-375/cm), (a-Si)-CaF_2 (14500-1200).

4. B*eam condenser* (Spectra-Tech, Inc.) pro měření transmisních spekter malých vzorků o rozměru několika mm

5. *10SPEC 10 degree specular reflectance accessory* (standardní reflexní spektra)

6. *The Hot-One Transmission Cell for High Temperature Sample Analysis* (do 700°C v ochranné atmosféře dusíku, chlazeno vodou)

7. *Diffuse reflectance accessory* (PIKE Technologies) (reflexní spektra rozptylujících vzorků)

8. *Gateway ATR 6 reflection horizontal accessory* (kapalné a práškové vzorky, ATR hranoly ZnSe, Si a Ge)

9. *Monolayer/Grazing Angle Accessory (Specac Ltd.)* vhodné proměření reflexních spekter s variabilním úhlem dopadu (8-85º), polarizátory pokrývají spektrum 11000-600/cm

10. Příslušenství pro měření fotoproudu metodou *Fourier-Transform photocurrent spectroscopy (FTPS)*: Keithley 6517A electrometr (slouží též jako zdroj konstantního napětí), zesilovače Stanford Research Systems SR560 a SR570, EG&G Princeton Applied Research lock-in amplifier 5210

11. Zajímavým rozšířením k FTIR spektrometru je z hlediska aplikací infračervený mikroskop umožňující skenování vzorků s rozlišením až 10 µm (cena nad 10 tis €, zatím nezakoupeno).

Standardní měření ve střední infračervené oblasti spektra 4000-400/cm provádíme pomocí infračerveného zdroje světla a děliče světla (a-Ge)-KBr. Jako detektor používáme buď pyrodetektor nebo fotodiodu. Nevýhodou fotodiody je nutnost chlazení kapalným dusíkem a omezený spektrální rozsah (světlo s vlnočtem nad 800/cm, tj. s vlnovou délkou pod 12,5 µm).

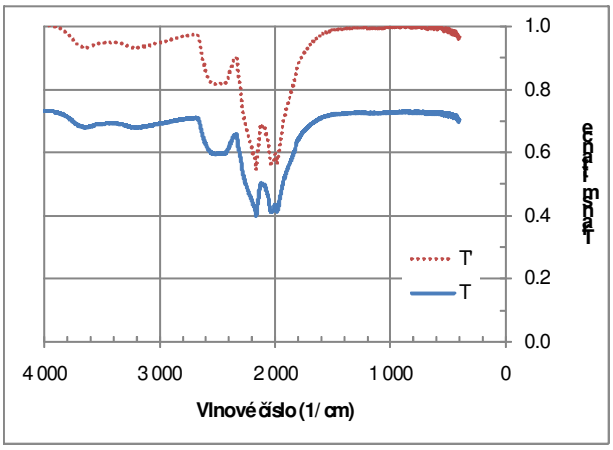
Tabulka 1 *Přehled vybraných metod FTIR spektroskopie.*

Metoda / pozn.	Vzorek
Transmission spectroscopy	Tenká podložka oboustranně leštěná, tenka vrstva na průhledné podložce, membrána, zředěná kapalina v kyvetě (ředidlo např. chloroform), prášek zředěný KBr práškem a slisovaný do tablet.
Infrared reflectance - absorbance spectroscopy (IRRAS) Malý úhel dopadu a nepolarizované světlo	Tenká vrstva na dobře reflektující neabsorbující jednostraně leštěné podložce, vhodné např. pro polymerní vrstvy na jednostranně leštěné křemíkovém podložce, nevhodné pro vrstvy na absorbujících podložkách jako např. na skle
Attenuated total reflectance (ATR) Často nahrazuje metody transmisní spektroskopie	Kapalina, prášek nebo pružná membrana. Prášek je třeba nanést tak aby vytvořil souvislou vrstvu, např. adsorpcí zaschnutím z roztoku); membránu je třeba důkladně přitlačit k ATR hranolu
Grazing angle reflectance (GAR) Měří se podíl reflexe p- a s-polariovaného světla dopadajícího pod velkým uhlem (typ. 70-80°)	Monovrstvy organických látek deponované přímo na kovové podložce, typicky na zlatě
Brewster angle reflectance (BAR) Měří se reflexe p-polarizovaného světla dopadajícího pod Brewsterovým úhlem před a po funkcionalizaci povrchu; výhodou této metody je potlačení interferencí v tenké vrstvě, úhel dopadu se řídí indexem lomu tenké vrstvy. Originální metoda vyvinutá na našem	Studium funkcionalizace povrchu neabsorbující tenké vrstvy deponované na kovové podložce

pracovišti v letech 2008-2010 Tabulka 1 (Pokračování)	
Fourier transform photocurrent spectroscopy (FTPS) Často v kryostatu při nízkých teplotách	Fotocitlivé tenké vrstvy na nevodivých podložkách, např. donory, akceptory a defekty v tenkých vrstvách polovodičů deponovaných na skle

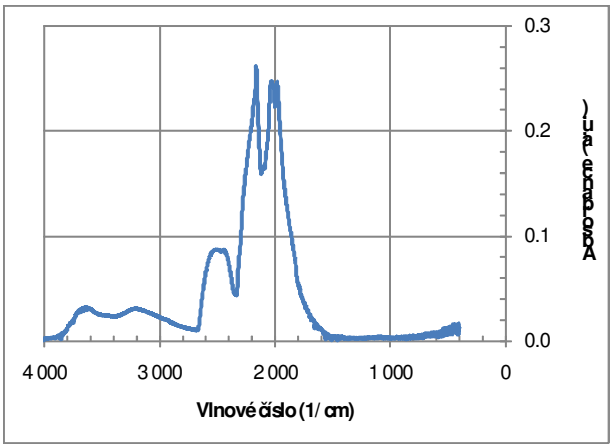
Naopak podstatnou výhodou je asi o 2 řády vyšší citlivost oproti pyrodetektoru. V Tabulce 1 uvádím přehled metod infračervené spektroskopie, které používáme v naší laboratoři

Laboratoř FTIR spektroskopie musí být klimatizovaná, neboť FTIR spektrometr je citlivý ke změnám teploty. FTIR spektrometry musí být umístěné na stabilních, nejlépe antivibračních optických stolech. Při měření ve střední infračervené oblasti je nutné měřit v ochranné atmosféře, např. suchý vzduch nebo destilovaný dusík o průtoku 10 litru/min za standardní teploty a tlaku. To představuje spotřebu kapalného dusíku asi 1 litr/hod (tj. cca 7€/den), pokud je FTIR spektrometr používán celoročně vycházejí náklady na spotřebu kapalného dusíku okolo 2500 €/rok. Je třeba si dávat pozor na kontaminaci FTIR spektrometru organickými látkami, např prachem usazeným na optickýchsoučástkách, která se projeví hlavně absorpcí v oblasti okolo 2900-2800/cm (vibrace CH_3/CH_2 vazeb). K potlačení prašnosti v optické laboratoři je třeba udržovat v laboratoři mírný přetlak pomocí ventilátoru, který vhání do místnosti teplotně stabilizovaný a čištěný vzduch (přes HEPA filtry).



Obr. 1. Transmitance monokrystalu diamantu tloušťky 0,5 mm, měřená (T) a přepočítaná na interní (T'). Spektrum zachycuje multi-fononovou absorpci kmitů diamantové krystalové mřížky. V minulosti se infračervená spektra zobrazovala jako funkce vlnové délky λ[μm]=10000/v[1/cm]. Dnes je zvykem vynášet spektra jako funkce vlnočtu v[1/cm] v obráceném pořadí

V FTIR spektroskopii vždy měříme za stejné konfigurace podíl dvou spekter. První spektrum měříme bez vzorku (background B) a druhé se vzorkem (sample S). Např. pokud měříme v transmisním módu, měříme referenční spektrum B s prázdným držáčkem bez vzorku, do kterého poté vložíme vzorek a změříme spektrum S a vypočteme transmitanci T=S/B. V reflexním modu měříme spektrum reflektance R různě, např. tak, že při měření referenčního spektra použijeme zlaté zrcátko nebo podložku bez tenké vrstvy. Absorpční spektra v módu ATR měříme vždy tak, že nejprve změříme referenční spektrum s čistým hranolem a poté hranol pokryjeme zkoumanou látkou. V infračervené spektroskopii se většinou měří buď jen spektra T nebo R, případně ATR, protože v infračervené spektroskopii nás zajímá hlavně změna ΔT, ΔR nebo ΔATR vzhledem k referenčnímu spektru. Navíc důležité nejsou ani tak změny celkové (např. ΔT) jako spíše změny interní (např. ΔT') korigované na ztráty reflexí na rozhraní tenké vrstvy a vzduchu, případně tenké vrstvy a podložky.



Obr. 2. Absorbance monokrystalu diamantu tloušťky 0,5 mm. Spektrum zachycuje slabou multi-fononovou absorpci kmitů krystalové mřížky. Absorbance byla korigována na základní čáru v oblasti zanedbatelné absorpce pod 1500/cm.

Pro lepší názornost slouží následující příklad. Změříme infračervené spektrum T krystalu diamantu vyleštěného do tvaru destičky tlusté 0,5 mm jako podíl FTIR spektra měřeného se vzorkem (S) a bez vzorku (B), tj. T=S/B, viz *Obr. 1*. Vzhledem k tomu, že diamant vykazuje poměrně silnou ale spektrálně málo závislou reflexi R≈0.27, vypočteme interní transmitanci jako T'≈T/(1-0,27). Spektrum interní transmitance zachycuje multi-fononovou absorpci kmitů krystalové mřížky diamantu. Energie optického fononu odpovídá vlnočtu 1332/cm a je dobře známá z měření spekter Ramanova rozptylu. V diamantové mřížce je jednofononová optická absorpce zakázaná v důsledku symetrie mřížky. Proto nedopovaný diamant slabě absorbuje až v pásu kolem 2000/cm odpovídající dvoufononové absorpci infračerveného světla na kmitech krystalové mřížky.

Nevýhodou zobrazování FTIR spekter v lineárním měřítku, je omezený dynamický rozsah, kvůli kterému

není možné detailně zobrazit zároveň slabé i silné absorpční pásy. Je proto výhodnější zobrazovat optickou absorpci v logaritmickém měřítku, viz *Obr. 2*. V praxi se vžilo užívání *optické absorbance* $A = -\log(S/B) - C$ definované jako *záporně vzatý dekadický logaritmus podílu spektra vzorku S a referenčního spektra B a normovaný pomocí volitelného parametru C na nulovou hodnotu* v té oblasti spektra, ve které předpokládáme zanedbatelnou absorpci. Výhodou takto definované *optické absorbance* je to, že stejnou definici lze použít nejen pro transmisní, ale i reflexní a ATR spektra.

Veličina *C* se nazývá korekce základní čáry (*background correction*) a obvykle se jedná o konstantu, v odůvodněných případech lze použít i spektrálně závislou korekci, např. přímku rostoucí s vlnočtem pro korekci spektra na rozptyl. Čtenář získá cit pro hodnoty optické absorbance pomocí Tabulky 2.

Tabulka 2 *Typické hodnoty optické absorbance A.*

$A > 1$	0,01 – 1	0,001– 0,01	$A < 0{,}001$
Příliš silná	Optimální	Slabá	Extrémně slabá, velmi náročné měření
Zmenšit tloušťku vrstvy, zředit prášek nebo kapalinu	DTGS detektor	MCT(77K) detektor, pečlivá příprava vzorků	pouze spec. metody jako např. GAR, ATR s mnohonásobným odrazem nebo FTPS

Pro organické tenké vrstvy, např. polymery, platí pravidlo, že hodnoty *A* řádově odpovídají tloušťce vrstvy v mikrometrech. Z toho vyplývá, že *optimální tloušťka pro měření optické absorpce v organických tenkých vrstvách je 100-1000 nm.* Pro anorganické látky toto pravidlo neplatí, např. tenká vrstva diamantu tloušťky několika set nm vykazuje neměřitelně malou absorbanci v infračerveném spektru (A<0,001). To je výhodné, pokud používáme diamant jako neabsorbující podložku. Např. v současné době řešíme problém jak měřit FTIR spektra monovrstvy proteinů (tloušťka několik nm) adsorbovaných na diamantovém povrchu. Zdá se, že vhodnou metodou je měření reflexe p-polarizovaného světla dopadajícího na tenkou vrstvu nanokrystalického diamantu pod Brewsterovým úhlem za předpokladu, že diamantová vrstva je deponována na kovové podložce. Jedná se o originální metodu vyvinutou v naší laboratoři. Výsledky budou presentovány formou přednášky na mezinárodní konferenci *21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2010)* konané 5-9. Září v Budapešti.

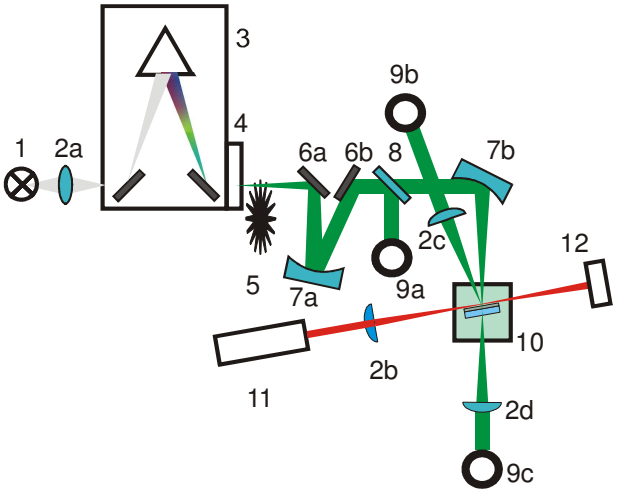
Přítomnost volných nositelů náboje ovlivňuje optická spektra reflexe v infračervené oblasti. Tohoto jevu využíváme k bezkontaktní analýze difuzních profilů křemíkových desek vyráběných průmyslově firmou Solartec s.r.o. v Rožnově pod Radhoštěm. V roce 2010 jsme podali v rámci soutěže Technologické Agentury ČR (TAČR) přihlášku projektu „Modifikace jednotlivých technologických zařízení dávkových procesů pro zvýšení výtěžnosti výroby vysoce účinných křemíkových solárních článků s využitím modelovacích softwarů technologických procesů CFD-ACE+ a Flow Simulation“. Projekt je plánován na roky 2011-2014. Úhlově závislá optická reflexe dopovaných křemíkových desek bude měřená ve FZU AV ČR, v.v.i. pomocí infračerveného spektrometru Nicolet FTIR Nexus vybaveného příslušenstvím pro měření polarizované reflexe pod proměnným úhlem 8-85° v oboru spekter 1 - 20 µm.

3 Optická spektra tenkých vrstev v ultrafialové, ve viditelné a v blízké infračervené oblasti

3.1 Popis aparatury pro měření optických spekter tenkých vrstev v ultrafialové, ve viditelné a v blízké infračervené oblasti

Schéma a fotografie aparatury používané na našem pracovišti ve FZÚ AVČR, v.v.i. k měření optických vlastností tenkých vrstev jsou na obr. 3 a oObr. 4. Aparatura je umístěna na dvou oddělených stolech. Jako zdroj světla od ultrafialové přes viditelnou do blízké infračervené (UV-VIS-NIR) slouží 150 W Xe lampa fokusovaná na vstupní štěrbinu monochromátoru čočkou z křemenného skla. Alternativně používáme v oblasti spektra od viditelné po blízkou infračervenou (VIS-NIR) jako zdroj světla 50 W halogenovou žárovku. Monochromátor je vybaven třemi mřížkami optimalizovanými pro ultrafialovou (1800 vrypů/mm), viditelnou (1200 vrypů/mm) a blízkou infračervenou (600 vrypů/mm) část spektra. Takto zvolené mřížky umožňují měření spekter 200-2400 nm s poměrně vysokým rozlišením kolem 3 nm@700nm. Bezprostředně za výstupní štěrbinou monochromátoru je umístěn mechanický přerušovač světla (*chopper*) a soustava optických filtrů a zrcadel, které zajišťují optickou rotaci obrazu výstupní štěrbiny o 90º (z vertikální do horizontální polohy) a fokusaci výstupní štěrbiny monochromátoru do nekonečna. Detekční část aparatury je umístěna na druhém stole na kovové desce položené na těžké mramorové desce. Mezi kovovou a mramorovou deskou jsou pneumatické antivibrační podstavce. Světlo je rozděleno do dvou paprsků, takže spektrometr funguje jako dvoupaprskový (*dual beam spectrometer*). První paprsek slouží k monitorování intensity světla pomocí dvou fotodiod: *UV-enhanced Si* (200-1000nm) a *InGaAs* (800-1600 nm). Druhý paprsek je fokusován na vzorek zrcadlem, které vytváří stopu 2x0,5 mm. Během měření je vzorek obvykle umístěn v křemenné kyvetě a ponořen v neabsorbující kapalině s indexem lomu blízkým indexu lomu skla, např. chloroform je propustný pro vlnové délky nad 300 nm až do NIR a má index lomu kolem 1,45. Světlo po průchodu či odrazu od vzorku je fokusováno křemennou čočkou do integrační koule vybavené dvěma fotodiodami (UV-enhanced Si a InGaAs). Pro měření v NIR oblasti 1600-2400 nm používáme pyrodetektor. Střídavý elektrický proud z detektoru je detekován zesilovačem naladěným na frekvenci mechanického přerušovače umístěného za výstupní štěrbinou monochromátoru a normován na intensitu světla vycházejícího z monochromátoru. Pro každou vlnovou délku je zaznamenán jak signál z detektoru zachycujícího světlo propuštěné či odražené

od vzorku tak i signál z pomocných detektorů monitorujících intenzitu světla vycházejícího z monochromátoru.



Obr. 3. Schéma nekomerčního prototypu aparatury pro měření optických spekter tenkých vrstev: (1) zdroj světla, (2) křemenná čočka, (3) monochromátor, (4) optické filtry, (5) mechanický přerušovač světla, (6) rovinná zrcadla otáčející obraz štěrbiny monochromátoru o 90°, (7) fokusující zrcadla, (8) dělič světla, (9) detektory, (10) kyveta s kapalinou a vzorkem, (11) laser, (12) detektor vychýlení laserového svazku.

Obr. 4. Fotografie aparatury PDS postavené ve FZU AV ČR, v.v.i. (pouze optické prvky 8 – 12 na Obr. 3) na antivibračním stole).

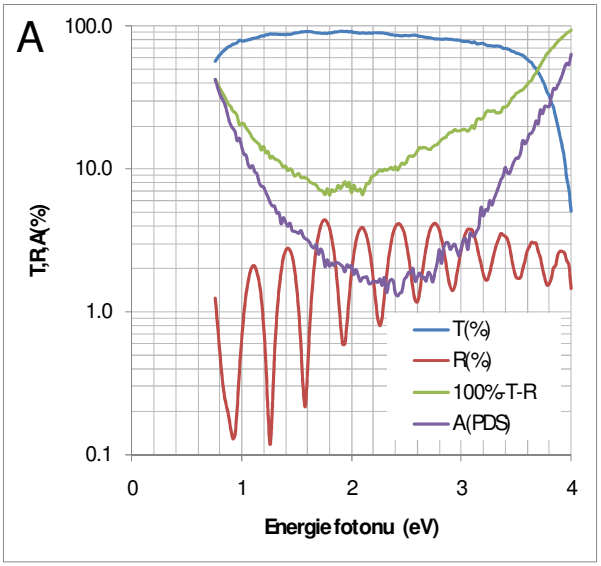
3.2 Měření optických spekter tenkých vrstev v ultrafialové, ve viditelné a v blízké infračervené oblasti

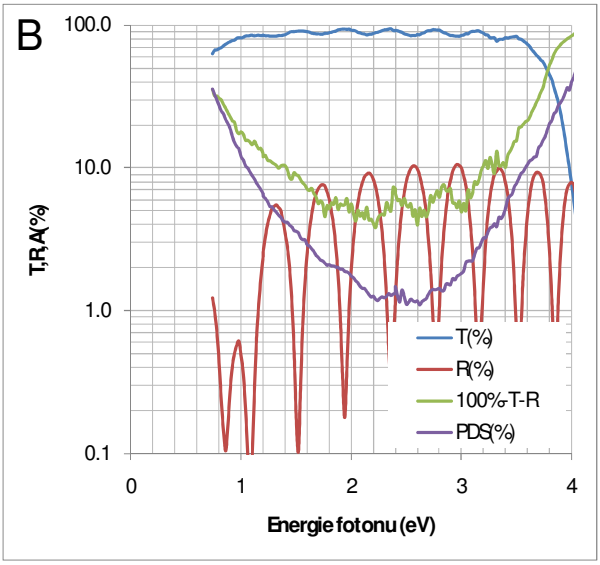
Základní metodou charakterizace optických vlastností tenkých vrstev je měření transmisních a reflexních spekter při průchodu a odrazu světla. V naší laboratoři často měříme optická spektra tenkých vrstev oxidů (např. thin conductive oxides-TCO) [7], polovodičů (např. hydrogenovaného amorfního křemíku a-Si:H), tenkých vrstev nanokrystalického diamantu [8] a jiné. Optická spektra tenkých vrstev jsou modulovaná interferenčními jevy, které nesou informaci o tloušťce vrstvy Vzhledem k výskytu interferencí je ale nutné měřit spektra ve stejném místě vzorku, neboť i poměrně malá změna tloušťky tenké vrstvy se projeví spektrálním posunem interferenčních maxim a minim. Podmínku, aby transmisní i reflexní spektrum byla měřena přesně ve stejném místě vzorku s přesně stejnou stopou dopadajícího světla většinou nesplňují komerční spektrometry. Proto jsem již v rámci své dizertační práce postavil spektrometr ve kterém zůstává vzorek po dobu měření na stejném místě vůči dopadajícímu světlu, zatímco detektor se kolem vzorku otáčí [9]. Spektrum optické *transmitance T* se spočítá pro každou vlnovou délku jako podíl signálu při pozici detektoru za vzorkem a referenčního signálu (background) při stejné pozici detektoru bez vzorku. Optická *reflektance R* je podíl signálu při pozici detektoru před vzorkem a referenčního signálu. *Optickou absorptanci definujeme jako podíl energie absorbované ve vzorku a energie dopadající na vzorek. U* nerozptylujících tenkých vrstev se často používá vzorec A=100%-T-R. V základní konfiguraci měříme s nepolarizovaným světlem při skoro kolmém dopadu světla. Vzorek je mírně nakloněný takže při měření R detektor nestíní dopadající světlo. Citlivost detektorů a kvalita monochromátoru (nízká hladina rozptýleného světla, *scattered light background*) dovolují měřit slabé T i R (pod 0.1%). Můžeme tedy měřit i spektra vzorků s velmi slabou propustností (silně absorbující vrstvy) nebo nízkou odrazivostí (např. antireflexní vrstvy).

V našem systému s pohyblivým detektorem jsou reflexní spektra vždy zatížena chybou, protože otáčející se detektor při měření reflexe není osvětlen zcela stejně jako při referenčním měření (chyba reprodukovatelností měření reflektance R). Měříme s relativní chybou asi 1 %, tzn. R=100% ± 1%, R=10%± 0.1% R=1%± 0.01%. Navíc se ukazuje, že v důsledku šumu ze spektrální funkce 100%-T-R spolehlivě vyhodnotit slabou absorptanci menší než 1% ani v případě že obě spektra byli změřeny ve stejném místě vzorku a reflexe vzorku byla malá. U tenkých vrstev s nedokonale vyleštěným povrchem je vyhodnocení absorptance ze spektrální funkce 100%-T-R dále komplikované ztrátami světla povrchovým rozptylem, viz Obr. 5. Povrchový rozptyl ovlivňuje optická spektra T a R především v UV oblasti. Naopak přímé měření tepla uvolněného v tenké vrstvě absorpcí světla je ovlivněno povrchovým rozptylem jen málo a lze ho proto použít pro měření optické absorpce i u tenkých vrstev s opticky hrubým povrchem. Již řadu let proto používáme s úspěchem přímé měření spekter slabé absorptance metodou fototermálního vychylování laserového svazku (PDS). Tato metoda je velmi citlivá a umožňuje poměrně spolehlivě měřit absorptanci i pod 0,1% a to i u rozptylujících vzorků. Během měření PDS je vzorek ponořen do opticky propustné kapaliny s vysokou citlivostí indexu lomu na změnu teploty. Vzorek je osvětlen monochromatickým světlem s periodicky modulovanou intensitou. Toto světlo se v tenké vrstvě absorbuje a periodicky ji zahřívá. Teplo uvolněné z tenké vrstvy se šíří v kapalině ve formě tlumených teplotních vln a způsobuje vychylování laserového svazku, který je zaostřen rovnoběžně s povrchem vzorku ve vzdálenosti několik desítek

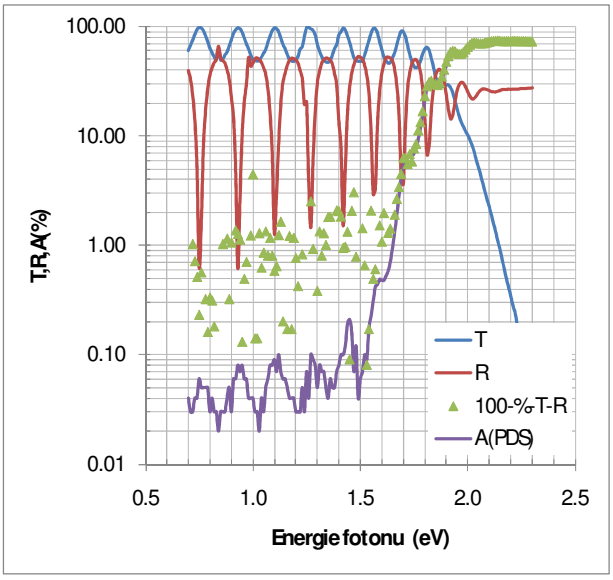
mikrometrů od povrchu. Poziční detektor měří amplitudu a změnu fáze výchylek laserového svazku na frekvenci shodné s frekvencí modulace intensity absorbovaného světla. Amplituda výchylek laserového svazku je úměrná množství světla absorbovaného v tenké vrstvě a změna fáze výchylek je úměrná časovému posuvu době šíření tepelné vlny od povrchu vzorku k laserovému svazku. Stabilní fáze svědčí o dobrém poměru signálu úměrnému amplitudě výchylek vůči šumu. Spektrum PDS je vždy nutno „usadit“ na absolutní hodnotu optické absorbance a to buď pomocí spektra 100%-*T*-*R* ve vhodném spektrálním oboru nebo pomocí laserové kalorimetrie [8]

Obr. 6 ukazuje optická spektra 1 µm tenké vrstvy hydrogenovaného amorfního křemíku deponované na skleněné podložce. Tento materiál našel široké uplatnění ve velkoplošných elektronických zařízeních, např. solárních panelech, plochých obrazovkách, kopírkách atd. [10] Hydrogenovaný amorfní křemík silně absorbuje viditelné světlo nad absorpční hranou 1,7 eV (vlnová délka menší než 730 nm) a propouští infračervené světlo. Tenká vrstva a-Si:H tloušťky cca 1 µm deponovaná na skle částečně propouští červené světlo což dává těmto vzorkům charakteristické tmavě červené zbarvení. Interference optické transmitance T a absorptance *A* jsou ve fázi, zatímco interference optické reflektance *R* je v protifázi s *T* a *A*. Protože ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra je podložka z nízkoalkalického skla opticky vysoce propustná, a protože během měření byl vzorek ponořen do opticky průhledné kapaliny se stejným indexem lomu jako má skleněná podložka, jsou naměřená spektra stejná jako by byla optická spektra samonosné tenké vrstvy. To má za následek, že interferenční maxima *T*, resp. interferenční minima *R* v oblasti bez absorpce se blíží 100%, resp. 0%. Oblast s nízkou absorpcí je v tomto případě blízká infračervená oblast pro energie fotonu menší než 1,5 eV (vlnová délka nad 830 nm). V této oblasti s nízkou absorpcí nelze vyhodnotit optickou absorptanci ze spektra 100%-*T*-*R*. Nicméně ani v této oblasti není optická absorptance nulová, jak ukazují absorpční spektra měřená metodou PDS.

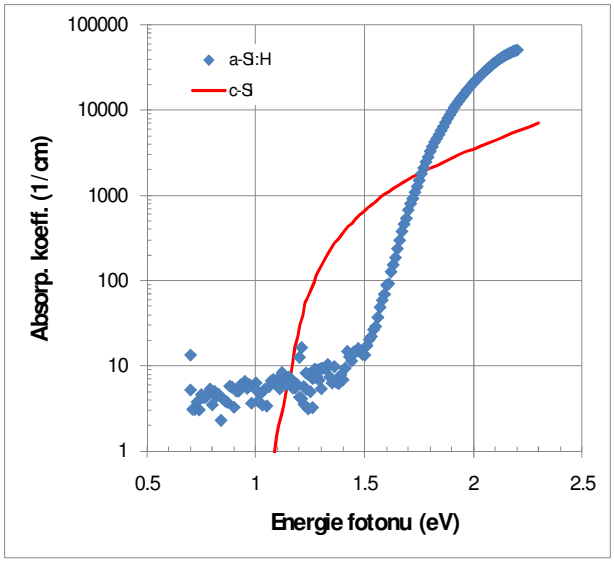




Obr. 5. Optická spektra komerčního vzorku tenké vrstvy SnO_2 na skle (Asahi-U) před (A) a po (B) částečném odleštění povrchu (z tloušťky 0,8 µm na 0,6 µm). Po leštění klesla povrchová hrubost na 10-15 nm rms. Vrstva je dopovaná, dobře elektricky vodivá, průhledná ve viditelné oblasti spectra. PDS spektrum bylo usazené v NIR pomocí 100%-T-R (absorpce na volných nositelých el. proudu).



Obr. 6. Spektra optické transmitance T, reflectance R a absorptance A tenké vrstvy hydrogenovaného amorfního křemíku a-Si:H (Oerlikon Solar AG, Trübbach Switzerland.) deponované metodou PE CVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) na skleněné podložce pro účely výzkumu. Spektra byla měřené v kapalině se stejným indexem lomu jako skleněná podložka. Spektra A(PDS) byla usazená pomocí spektrální funkce 100%-T-R v oblasti silné absorpce.



Obr. 7. Srovnání optického absorpčního koeficientu tenké vrstvy hydrogenovaného amorfního křemíku, viz Obr. 6 a krystalického křemíku (c-Si) podle [12].

3.3 Vyhodnocení optických spekter tenkých vrstev v ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti

Z optických spekter tenkých vrstev lze v principu vyhodnotit spektrální závislost reálné (n) a imaginární (k) části komplexního indexu lomu $n+ik$, tloušťku tenké vrstvy d, případně povrchovou hrubost. Bohužel, neexistuje jednoduchý universální postup. Rozhodně nedoporučuji pokoušet se vypočítat komplexní index lomu $n+ik$ nezávisle pro každou vlnovou délku a to z následujících důvodů:

1. Obvykle neznáme přesnou hodnotu tloušťky vrstvy d v místě měření spekter, přičemž interference jsou velmi citlivé již na malou změnu d. Např. ze dvou nezávislých veličin T a R, měřených pro jednu konkrétní vlnovou délku, v principu nelze vypočítat tři volné parametry n, k a d. Spektrum PDS nepomůže řešit tento problém, protože platí $T+R+A=100\%$ a nejde tudíž o tři nezávislé veličiny

2. V oblasti minima reflexe jsou optická spektra R i T necitlivá na reálnou složku indexu lomu

3. Často jsou optická spektra ovlivněná povrchovým rozptylem, což zavádí do modelování optických spekter alespoň jeden další neznámý volný parametr (např. tloušťku povrchové vrstvy)

Na základě své dlouholeté zkušenosti s vyhodnocováním optických spekter tenkých vrstev doporučují dodržovat následující obecný postup:

1. Aproximovat spektrální závislost komplexního indexu lomu vhodným modelem s pouhými několika neznámými parametry. Pro rozdílné materiály jsou vhodné různé modely.

2. Odhadnout tloušťku tenké vrstvy a parametry spektrální závislosti komplexního indexu lomu metodou nelineární optimalizace (minimalizace čtverců odchylek mezi měřeným a vypočteným spektrem). Doporučuji pracovat v tomto kroku s reflexním spektrem R, které je obecně citlivější na reálnou část komplexního indexu lomu a méně citlivé na imaginární část. Interference jsou v reflexním spektru výraznější a případný povrchový rozptyl lze v reflexním spektru modelovat pomocí „*effective media approximation*“ (EMA), kdy se rozptylující povrch nahradí vhodnou antireflexní vrstvou [11].

3. Ze známého spektra reálné části indexu lomu n, známé tloušťky d a měřeného spektra optické absorptance A vypočítat zvlášť pro každou vlnovou délku imaginární část komplexního indexu lomu k a odtud optický absorpční koeficient $\alpha = 4\pi k/\lambda$, kde λ je vlnová délka v cm. V této fázi modelování s výhodou využijeme toho, že PDS spektra jsou málo citlivá na povrchový rozptyl. Pokud vzorek nerozptyluje, což platí pro amorfní vrstvy jako je a-Si:H, nikoliv pro polykrystalické vrstvy, doporučuji počítat k z podílu spekter absorptance a transmitance A/T, neboť tento podíl spekter vykazuje výrazně potlačené interference a výpočet absorpčního koeficientu lze provést i v oblasti silné absorpce.

Pro polovodiče platí, že spektrální závislost optického absorpčního koeficientu je důsledkem rozložení hustoty elektronových stavů v okolí zakázaného pásu. Amorfní polovodiče vykazují v jisté oblasti spektra exponenciální závislost absorpčního koeficientu na energii E dopadajících fotonů, tzv. Urbachovu hranu (*Urbach edge*), která souvisí s elektronovými přechody mezi výběžky valenčního a vodivostního pásu. Dále je známo, že toto rozšíření valenčního a vodivostního pásu je v a-Si:H způsobeno především neuspořádaností úhlů mezi křemíkovými vazbami. Kvalitní a-Si:H má mít sklon Urbachovy hrany menší než 50 meV. V současné době řeším úkol, jak měřit tento sklon s přesností 0,1 meV tak abychom mohli studovat vliv depozičních podmínek (teplota podložky, složení a tlak plynů, výkon plasmy, …) na kvalitu a-Si:H. Ukázka měřených spekter je na Obr. 6. Pro modelování spekter R v oblasti malé absorpce se osvědčil tzv. Cauchyho model $n(\lambda) = n_0 + n_1/\lambda^2$, kde vlnová délka λ je v µm. Takto modelovaný index lomu extrapoluji do oblasti střední a silné absorpce. V našem případě $n_0 = 3.5431$, $n_1 = 0.2157$, $d = 936$ nm. Po extrapolaci indexu lomu do oblasti střední a silné absorpce vypočtu optický absorpční koeficient α ze spekter A/T nezávisle pro každou vlnovou délku dle [13]. Obr. 7 ukazuje tři charakteristické oblasti optického absorpčního koeficientu, typické pro a-Si:H. V blízké infračervené oblasti pod 1,5 eV, kde $A < 0{,}1\%$ se nachází oblast slabé absorpce spojené buď s elektronovými přechody mezi defekty lokalizovanými hluboko v zakázaném pásu nebo s existencí velmi tenké defektní vrstvy na rozhraní a-Si:H (v tomto druhém případě by ale nemělo smysl počítat α z A pomocí d). Oblast 10/cm < α 1000/cm pro energie 1,5-1,7 eV vykazuje exponenciální závislost optického absorpčního koeficientu na energii E (Urbachova hrana, v tomto případě 49 meV). Ukázalo se, že z optických spekter lze určit sklon Urbachovy hrany s přesností na 1 meV. Požadované přesnosti 0,1 meV jsem nakonec dosáhl tak, že jsem měřil optická spektra T, R a *PDS*, pro každý vzorek opakovaně na různých místech a použil statistické metody. Pro úplnost se ještě zmíním o červené oblasti spektra kolem 2 eV (620 nm). Lze ukázat, že v této oblasti druhá odmocnina součinu optického absorpčního koeficientu α a energie fotonu E

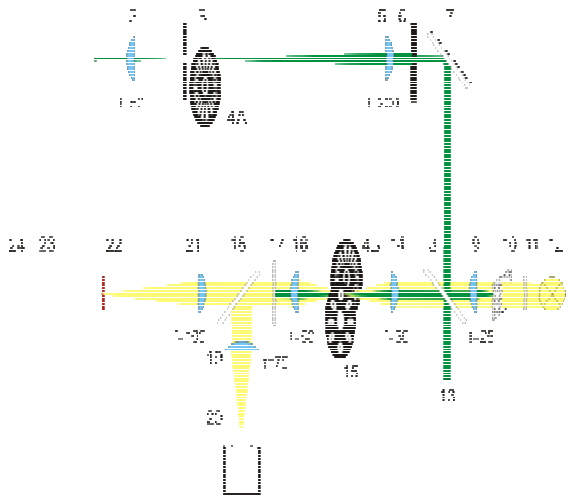
je lineární funkcí energie fotonu *E*. Extrapolace této lineární závislosti k nule tradičně definuje v amorfních polovodičích optickou absorpční hranu, tzv. *Taucův gap* (Prof. J. Tauc působil v 60-tých letech 20.století ve Fyzikálním ústavu v Praze a patří k průkopníkům výzkumu amorfních polovodičů) [14]. Je např. známo že Taucův gap se zvětšuje s rostoucí koncentrací vodíku, což se využívá při ladění šířky zakázaného pásu a-Si:H, např. v multivrstvách. V našem případě byl Taucův gap 1,71 eV.

Optická absorpční spektra jsou bohatým zdrojem informací o materiálových vlastnostech tenkých vrstev, zvláště polovodičů. Jedině při těsné spolupráci mezi technologií přípravy a charakterizací materiálu lze zvýšit produktivitu při optimalizaci vlastností stávajících nebo nových materiálů. Spoléhat se na občasné externí analýzy má smysl např. při práci na odborné publikaci, kde se vyžaduje komplexní analýza materiálu. Pro optimalizaci technologie přípravy materiálu je však třeba mít každodenně k dispozici rychlý servis vhodně zvolených měřících metod. Optická spektroskopie je zvláště důležitá pro optimalizaci technologie depozice tenkých vrstev. V tomto duchu jsme podali v roce 2010 v rámci soutěže Grantové Agentury ČR přihlášku projektu *Nové materiály pro příští generaci tenkovrstvých fotovoltaických článků*. Projekt je plánován na roky 2011-2014.

4 Mikro-spektroskopická aparatura - spojení optického spektrometru s optickým mikroskopem

Po dlouhou dobu byla optická spektra měřena s nízkým prostorovým rozlišením na „makroskopických“ vzorcích (např. pro PDS měření používáme vzorky velikosti 10x5 mm a stopu 2x1 mm). V posledních letech však roste potřeba měřit vzorky s „mikroskopickým rozlišením“, např. planární mikrostruktury velikosti desítek mikrometrů připravené optickou litografií; nebo potřebujeme měřit homogenitu (prostorové rozložení defektů) makroskopických vzorků s rozlišením pod 100 µm. Ještě před několika lety jsem tyto vzorky musel odmítat jako neměřitelné. Z optické mikroskopie je známo, že ve viditelné a blízké infračervené oblasti lze měřit s prostorovým rozlišením kolem 1 µm. Pro mnoho aplikací je proto ideálním řešením spojení optického spektrometru s optickým mikroskopem. V dnešní době je toto řešení již komerčně dostupné a standardně se používá např. v Ramanově spektroskopii (tzv. „mikro-Raman“). Nicméně se jedná o investici cca několik desítek tisíc €. Proto jsem v naší laboratoři v letech 2008-2010 postavil jednoduchý optický mikroskop, který ve spojení se zdrojem světla a monochromátorem umožňuje měřit optická spektra v UV, VIS a NIR oblasti s prostorovým rozlišením několika µm, viz Obr. 8 a Obr. 9. Cena součástek potřebných pro sestavení této aparatury se pohybuje v řádu několika tisíc € (bez monochromátoru a zesilovačů, které jsem získal ze starší vyřazené aparatury). Celá aparatura tak byla postavena z „neinvestičních“ peněz, převážně ze standardizovaných součástek zakoupených ve firmě EdmundOptics (http://www.edmundoptics.com/). Aparatura přes svoji jednoduchost poskytuje kvalitu obrazu dostatečnou pro měření mikro-spekter v širokém spektrálním oboru UV-NIR (200-2000 nm) s prostorovým rozlišením pod 10 µm.

Základem optického mikroskopu na Obr. 8 a Obr. 9 je objektiv, v našem případě křemenná asférická čočka (9) (EdmundOptics NT48-536, cena 400 €). Objektiv jednak fokusuje laserový svazek na vzorek a jednak sbírá světlo ze vzorku, které čočka (14) promítá do obrazové roviny ve které je umístěna mikro-clona (15), případně přerušovač (4B). Používáme mikroclony o průměru 1000, 500, 200, 100, 50 a 20 µm. Mikro-clona je pak zobrazena pomocí čočky (16) a zrcadla (18) buď na videokameru nebo na vstupní štěrbinu monochromátoru. Optické zvětšení mikroskopu je dáno především poměrem čoček (14) a (9), tj. 2x. Zvětšení je pak dáno především digitálním zoomem při zobrazení pixelu senzoru HD videokamery (průměr cca 5 µm) na pixel monitoru počítače (cca 250 µm). Celkové zvětšení našeho mikroskopu je tedy asi 100x. Čočku (14) s ohniskovou vzdáleností f=50 mm lze vyměnit za čočku f=100 mm a tím získat optické zvětšení 4x a celkové zvětšení 200x. Jak vzorek v rovině vzorku, tak mikro-clonu v rovině obrazu je možné nezávisle posouvat dvěma páry navzájem kolmých mikrometrických šroubů, což umožňuje vybrat místo na vzorku s přesností cca několika mikrometrů.



Obr. 8. Mikro-spektroskopická aparatura (nekomerční prototyp): (1) laser, (2) čočka, (3) clona („space filter“), (4A, 4B) mechanický přerušovač světla (chopper) (5) čočka („beam expander“), (6) clona s proměnlivým otvorem (regulace intensity laserového svazku), (7) zrcadlo, (8) dělič světla, (9) asférická čočkou s mikroposuvem (objektiv), (10) vzorek, (11) difuzér světla z křemenného skla, (12) lampa, (13) pomocný detektor (Si fotodioda), (14) čočka, (15) otočné kolo s mikro-clonami (pinholes) na manuálně ovládaných mikro-posuvech, (4B) mechanický přerušovač světla (chopper), (16) čočka, (17) optický filtr, (18) zrcadlo, (19) teleobjektiv kamery, (20) digitální HD videokamera, (21) čočka, (22) optický filtr, (23) monochromátor, (24) lavinová fotodioda. Ohniskové vzdálenosti čoček jsou v mm.

Při zaostřování je třeba nejprve odstranit čočky (14) a (16), zaostřit videokameru (20) do nekonečna (na vzdálený předmět) a pak posouvat čočku (9) tak

abychom získali ostrý obraz. Dále je třeba nastavit čočku (5) tak aby laserový svazek byl fokusovaný na povrch vzorku. Vložit čočky (14) a (16) zpět a nastavit čočku (16) tak aby obraz ve videokameře byl znovu zaostřený. Nakonec je třeba posuvem (15) mezi čočkami (13) a (16) zaostřit mikro-clonu. Při měření mikro-spekter nastavíme pozici mikro-clony v rovině obrazu tak aby světlo procházející mikro-clonou dopadalo přesně na vstupní štěrbinu monochromátoru. Poté znovu nastavíme pozici vzorku tak aby se zkoumaná oblast byla promítla do mikro-clony. Tím máme zaručeno, že spektra budou měřena pouze z oblasti vybrané mikro-clonou a zároveň máme zaručenou maximální intenzitu signálu procházejícího monochromátorem.

Obr. 9 Fotografie mikro-spektroskopické aparatury postavené ve FZU AVČR, v.v.i. (bez postraních černých stěn)

Čočky (9), (14), (16) a (21) jsou křemenné, průhledné v oblasti 200-2000 nm a všechny mají shodný průměr 25 mm. Doporučuji čočky bez antireflexních vrstev. Sice se tím zhorší kvalita obrazu, ale výhodou je velmi široký spektrální obor propustnosti 200-2000 nm. Jako zdroj světla používáme 75 W Xe lampu (nad 200) nebo 50 W halogenovou lampu (nad 400 nm). Dva monochromátory HORIBA Jobin Yvon H10UV a H10IR a pokrývají spektrální oblast 200-1600 nm. Jako detektory k monochromátoru máme k dispozici UV-enhanced Si APD (lavinová fotodioda, 200-1000 nm) a InGaAs APD (800-1600 nm). Lasery pracují na vlnových délkách 532 nm (zelená), a 830 nm a 1064 nm (infračervená). Uvažujeme o laseru na vlnové délce 406 nm (fialová, cena kolem 2000 €). Pro zelený laser 532 nm máme k dispozici „razor edge“ filtr absorbující 6 řádů intenzity pod 534 nm a plně propustný nad 536 nm. Tento filtr je vhodný pro foto-luminiscenční měření a také ho používáme pro kalibraci monochromátoru.

Pomocí této jednoduché aparatury měříme mikro-transmisní spektra tak, že změříme spektrum světla prošlého vzorkem (10) a zároveň mikro-clonou (15) a jako referenční spektrum změříme světlo prošlé pouze mikro-clonou bez vzorku. Protože objektiv zároveň slouží k fokusaci laserového paprsku, funguje tato aparatura i jako skenovací mikroskop *LSOM* (*Laser Scanning Optical Microscope*) a můžeme skenováním fokusovaného laserového svazku měřit mikro-reflexi (na vlnové délce laseru). Pomocí fokusovaného laserového svazku dále můžeme měřit v polovodičích mikro-fotocitlivost (tzv. *LBIC – light beam induced current*). V metodě LBIC je mezi ohmické kontakty přivedeno konstantní napětí a fokusovaný laserový svazek skenuje oblast mezi těmito kontakty. V místě, kde se skokově mění koncentrace příměsí, doba života foto-generovaných nositelů nebo jejich pohyblivost (tzv. *mobility-lifetime produkt*) dochází ke skokové změně fotoproudu. Tak lze zviditelnit prostorové rozložení defektů ve fotocitlivém polovodiči. Uvažujeme také o využití této aparatury k měření optického útlumu planárních mikro-vlnovodů a to tak, že navážeme laserové světlo do jednoho konce vlnovodu a pomocí mikro-clony budeme měřit intensitu světla vycházejícího z druhého konce vlnovodu. V roce 2010 jsme podali na toto téma projekt u Grantové Agentury ČR s názvem *Příprava a charakterizace planárních optických vlnovodů z nanodiamantu pro bio-senzorové aplikace*. Řešení projektu je plánováno na období 2011-2014. V současné době (2010) aparaturu používáme na měření spekter mikro-elektro-luminiscence z matice experimentálních LED diod na bázi a-Si:H, připravovaných J. Stuchlíkem ve Fyzikálním ústavu AVČR (15)

Poděkování

Rád bych poděkoval všem svým kolegům z Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. za spolupráci a zvláště pak Dr. M. Vaněčkovi. Rád bych také poděkoval Prof. M. Nesládkovi z Univerzity v Hasseltu (Belgie) a Prof. Rafi Kalishovi z Technické university v Haifě (Izrael).

Literatura

[1] Vaněček, M., a další. Density of the gap states in undoped and doped glow discharge a-Si:H. Solar Energy Materials. 8 (1984) 411.

[2] Vaněček, M. a Poruba, A., Fourier-transform photocurrent spectroscopy of microcrystalline silicon for solar cells. Applied Physics Letters. 80 (2002) 719.

[3] Remeš, Z., a další. Amplitude modulated step scan Fourier transform photocurrent spectroscopy of partly compensated B-doped CVD diamond thin films. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials. 204 (2007) 2950.

[4] Nesládek, M., a další. Origin of characteristic subgap optical absorption in CVD diamond films, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 54 (1996) 5552

[5] Horák, M. a Papoušek, D. Infračervená spektra a struktura molekul. Praha : Academia, 1976.

[6] Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition. : Wiley, 2001. ISBN: 978-0-470-09307-8.

[7] Remes, Z., a další. Optical properties of SnO2:F films deposited by atmospheric pressure CVD. Thin Solid Films. 517 (2009) 6287.

[8] Remeš, Z., a další. High optical quality nanocrystalline diamond with reduced non-diamond contamination. Diamond and Related Materials. 19 (2010) 453.

[9] Remeš, Z. Study of defects and microstructure of amorphous and microcrystalline silicon films and polycrystalline diamond using optical methods. Praha: Dizertační práce, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy,1999. http://www.fzu.cz/~remes/thesis/thesis.html.

[10] Street, R. A. Hydrogenated amorphous silicon. Cambridge : Cambridge University Press, 1991.

[11] Franta, D. a Ohlídal, I. Influence of lateral dimensions of the irregularities on the optical quantities of rough surfaces. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics.8 (2006) 763

[12] Green, M. A. a Keevers, M. J. Optical properties of intrinsic silicon at 300K. Progress in photovoltaics: Research and applications. 3 (1995) 189

[13] Ritter, D. a Weiser, K. Suppression of interference fringes in absorption measurements on thin films. Optics Communications. 57 (1986) 336.

[14] Tauc, J. Electronic properties of amorphous materials. Science. 158 (1967) 1543

[15] Pelant, I. a Valenta, J. Luminiscenční spektroskopie. II., Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise. Praha : Academia, 2010.