

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

Katedra elektroenergetiky a ekologie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Design a optimalizace piezo-generátoru napětí s aktivní
vrstvou oxidu zinku (ZnO)**

**vedoucí práce: Ing. Lucie Prušáková, Ph.D.
autor: Bc. Lukáš Pastorek**

2014

Anotace

Předkládaná diplomová práce je zaměřená na design, optimalizaci a proces výroby tenkovrstvého piezoelektrického mikrogenerátoru. Jako aktivní prvek mikrogenerátoru slouží tenká vrstva oxidu zinečnatého (ZnO) uložená mezi izolačními vrstvami a hliníkovými kontakty.

V teoretické části je popsán piezoelektrický jev, materiály vykazujících piezoelektrické vlastnosti, základní informace týkající oxidu zinečnatého, přehled základních metod výroby tenkých vrstev a některé ze základních principů analýzy tenkých vrstev.

V experimentální části je návrh mikrogenerátoru, postup a přehled depozic provedených při výrobě generátoru a popis depoziční aparatury. V poslední části je zhodnocení výsledků týkající se měření generovaného napětí, vnitřní struktury a zbytkového pnutí.

Klíčová slova

Krystal, krystalická mřížka, šesterečná struktura, deformace, piezoelektrický jev, Energy Harvesting, nanotechnologie, mikrogenerátor, vibrace, depozice tenkých vrstev, magnetronové naprašování, analýza tenkých vrstev, zbytkové pnutí.

Abstract

The present thesis is focused on design, optimization and process of production of the thin film piezoelectric microgenerator. As the active element is used Zinc Oxide (ZnO) layer, which is in between of two insulating layers of Al₂O₃ and aluminium contacts located.

In the theoretical part is described piezoelectric phenomenon, the piezoelektric materials, the fundamental details of Zinc Oxide, the overview of the fundamental methods of fabrication of thin films and some of the analytical methods for thin films materials.

In the experimental section are presented the design of the microgenerator, procedure and overview of depositions made by fabrication of the generator and description of the coating system. In the last part is the evaluation of results of generated voltage measurement, internal structure and residual stress.

Key words

Crystal, crystal grid, hexagonal structure, deformation, piezoelectric effect, Energy Harvesting, nanotechnology, microgenerator, vibration, magnetron sputtering, deposition of ZnO, the analysis of thin film, residual stress.

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

V Plzni dne 9.5.2014

Lukáš Pastorek

.....

Poděkování

Děkuji Ing. Lucii Prušákové, PhD. za odborné vedení týkající se této práce a neméně děkuji za zasvěcení do světa vědy. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Marii Netrvalové, PhD a Ing. Petru Novákovi, PhD za konzultace a pomoc při řešení některých částí této práce. Mé díky patří také Abbemu, za jeho trpělivost a podporu v průběhu celého studia.

"Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI."

Obsah

OBSAH	7
ÚVOD	9
SEZNAM SYMBOLŮ	10
1 PIEZOELEKTRICKÝ JEV	11
1.1 HISTORIE VZNIKU PIEZOELEKTRICKÉHO JEVU	11
1.2 ZÁKLADNÍ PRINCIP	11
1.2.1 Přímý piezoelektrický jev	12
1.2.2 Obrácený piezoelektrický jev	12
1.3 PŘÍKLADY VYUŽITÍ PIEZOELEKTRICKÉHO JEVU	13
2 PIEZOELEKTRICKÉ MATERIÁLY	14
2.1 ZÁKLADNÍ TYPY PIEZOELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ	14
2.2 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU	15
2.2.1 Piezoelektrické konstanty	15
2.2.2 Curieova teplota T_c [°C]	17
3 OXID ZINEČNATÝ	17
3.1 HISTORIE	17
3.2 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU, OBECNÉ VYUŽITÍ	18
3.3 ZÍSKÁVÁNÍ ZNO	18
3.4 STRUKTURA ZNO	19
3.5 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	21
3.6 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI A ELEKTROTECHNICKÉ VYUŽITÍ	21
4 TECHNOLOGIE VÝROBY TENKÝCH VRSTEV	22
4.1 FYZIKÁLNÍ DEPOZIČNÍ METODY - PVD	22
4.2 CHEMICKÉ DEPOZIČNÍ METODY - CVD	23
4.3 PECVD - PLAZMATICKY AKTIVOVANÁ CVD	24
4.4 MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ	24
4.4.1 Základní princip naprašování	24
4.4.2 Magnetronové naprašování	25
4.4.3 Metody magnetronového naprašování	26
4.4.4 Reaktivní naprašování	26
4.4.5 Hystereze reaktivního magnetronového naprašování	27
5 ANALÝZA TENKÝCH VRSTEV	28
5.1 MECHANICKÝ PRINCIP - KONTAKTNÍ PROFILOMETRIE	28
5.2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE	30
5.3 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	33
5.4 OPTICKÝ PRINCIP	35
5.4.1 UV-VIS spektrometrie	35
5.4.2 Spektroskopická elipsometrie	37
6 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV ZNO	39
6.1 SUBSTRÁTY	39
6.2 MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ ZNO	40
7 REALIZACE EXPERIMENTU	41

7.1	MOTIVACE	41
7.2	POPIS DEPOZIČNÍ APARATURY	41
7.2.1	BOC Edwards TF600.....	41
7.2.2	SAMCO PD 220N	42
7.2.3	Příprava vzorků a depoziční komory	43
7.3	NÁVRH PIEZOGENERÁTORU	45
7.4	PROCES VÝROBY GENERÁTORU	46
8	VÝSLEDKY	48
8.1	AKTIVNÍ PIEZOELEKTRICKÁ VRSTVA ORIENTO VANÁ KOLMO NA SUBSTRÁT	48
8.2	AKTIVNÍ PIEZOELEKTRICKÁ VRSTVA S ŘÍZENÝM ODKLONEM KRYSTALITŮ.....	54
8.3	PNUTÍ V NANESENÝCH VRSTVÁCH	55
8.4	ANALÝZA A MĚŘENÍ PIEZOGENERÁTORU	57
	ZÁVĚR	59
	POUŽITÁ LITERATURA.....	60

Úvod

Tato diplomová práce je zaměřená na design, optimalizaci a proces výroby tenkovrstvého piezoelektrického mikrogenerátoru. Jako aktivní prvek mikrogenerátoru slouží tenká vrstva oxidu zinečnatého (ZnO) uložená mezi izolačními vrstvami a hliníkovými kontakty.

V teoretické části práce je popsána historie a princip piezoelektrického jevu, základní informace o materiálech vykazujících piezoelektrické vlastnosti a základní informace týkající se struktury, vlastností a výroby oxidu zinečnatého. Dále je v práci uveden přehled základních metod výroby tenkých vrstev PVD a CVD, konkrétně pak metoda magnetronového naprašování a metoda plazmaticky aktivované chemická depozice. Nachází se zde také přehled několika základních principů analýzy tenkých vrstev užitých při zpracování této práce.

V experimentální části je uveden návrh mikrogenerátoru, postup a přehled jednotlivých depozic sloužících k nalezení optimálních parametrů depozice pro dané vrstvy. Dále se zde nachází popis depoziční aparatury a postup přípravy vzorků.

Poslední část práce se věnuje zhodnocení výsledků z pohledu vnitřní struktury generátoru, měření vygenerovaného napětí a zbytkovému pnutí v nanosených vrstvách.

Seznam symbolů

d	Piezoelektrická nábojová konstanta [C/N], [m/V]
e	Piezoelektrický koeficient [C/m ²]
E	Youngův model pružnosti [Pa], [N/m ²]
g	Piezoelektrická napěťová konstanta [Vm/N]
S	Mechanické přetvoření [m ² /N]
T_c	Curieova teplota [°C]
ε	Absolutní permitivita [F/m]
U	Elektrické napětí [V]
K	Dielektrická konstanta [-]
p_z^{piezo}	Piezoelektrický tenzor [C/m ²]
\varnothing_{RG}	Objemový průtok reaktivního plynu [sccm]
p_{RG}	Tlak reaktivního plynu [Pa]
a_D	Depoziční rychlost [nm/h]
λ	Vlnová délka [nm]
2Θ	Difrakční úhel [°]
d	Vzdálenost mezi rovinami krystalické mřížky [nm]
h, k, l	Millerovy indexy [-]
d	Laterální rozložení [nm]
n	Index lomu [-]
α	Polovina vstupního úhlu čočky [°]
T	Transmitance [-]
A	Absorbance [-]
Δ	Elipsometrický úhel [°]
ψ	Elipsometrický úhel [°]
σ	Pnutí [Pa]
T_s	Teplota substrátu [°C]
I_D	Napájecí depoziční proud [A]
$k\alpha$	Složka rentgenového záření
$\langle D \rangle$	Velikost krystalitů
$\langle \varepsilon \rangle$	Hodnota mikrodeformací

1 Piezoelektrický jev

1.1 Historie vzniku piezoelektrického jevu

Objev piezoelektrického jevu úzce souvisí s příchodem jevu pyroelektrického. Již v dávných dobách bylo v Indii a na Srí Lance známo, že když se vhodily krystaly turmalínu do horkého popelu, začaly přitahovat a poté odpuzovat jeho částičky. Tento jev se nazývá pyroelektrický, z řeckého *pyro* = oheň. Přitahování a odpuzování popele je způsobeno polarizací, tedy vznikem nábojů různé polarity na určitých plochách krystalu. Polarizaci způsobuje přímý účinek tepla a deformace krystalu.

Do Evropy se turmalínové krystaly dostaly počátkem 18. Století. Roku 1800 došlo k zásadnímu objevu, když významní fyzici a bratři Pierre a Jacques Curieové zjistili, že krystal turmalínu (později i křemene) stlačený v určitých osách, vykazuje na konci těchto os elektrický náboj různé polarity. Tento úkaz byl nazván jevem piezoelektrickým, z řeckého *piez* = tláčit.

V roce 1881 upozornil matematik M. G. Lippmann, opírající se o své výpočty, na existenci opačného jevu, kdy po přivedení náboje na dané plošky krystalu dojde k jeho deformaci. To nám umožňuje použít krystal po připojení vhodného signálu jako zdroj oscilací, případně ultrazvuku.

Piezoelektrický jev si našel již na začátku 20. Století mnoho užití, ať už v lékařství, biologii či různých odvětví techniky od sonaru po různá čidla.

V poslední době se zájem o piezoelektrický jev posouvá i do oblasti energetiky, jako možný alternativní zdroj energie. [1]

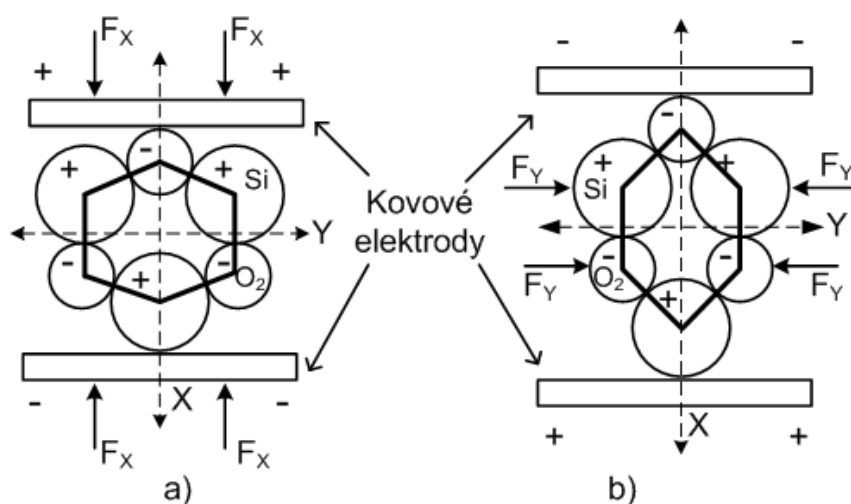
1.2 Základní princip

Přímý piezoelektrický jev nastává v případě, že na krystal působíme vnější silou a tím jej deformujeme. Pokud na krystal připojíme elektrické pole, jehož vlivem dojde k deformaci krystalu, hovoříme o obráceném piezoelektrickém jevu.

1.2.1 Přímý piezoelektrický jev

Vznik tohoto jevu je podmíněn složením materiálu z krystalů, které jsou středově nesymetrické. Tyto krystaly jsou složeny z atomů a iontů, uspořádaných v krystalové mřížce tak, že si kladné a záporné částice odpovídají. Takovéto uspořádání tedy znamená, že krystal je elektricky neutrální.

Budeme-li na krystal působit silou a stlačovat ho, začne se jeho krystalová mřížka deformovat. Tím se kladně a záporně nabité částice vzájemně posunou a z jednotlivých krystalů se stanou dipóly. Vlivem existence těchto dipólů se na povrchu krystalu vytvoří povrchový elektrický náboj opačné polaroty (viz obr. 1 a,b). K ploškám, na nichž se vytvořil elektrický náboj, jsou připevněny kovové elektrody.

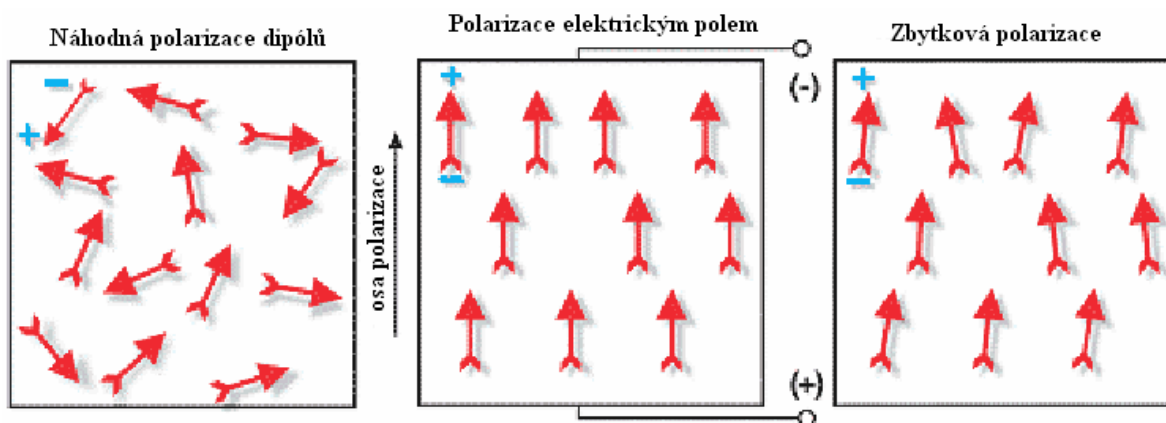


Obr. 1 a, b: Vznik náboje vlivem deformace v různých směrech [1]

1.2.2 Obrácený piezoelektrický jev

Pokud ovšem připojíme na elektricky neutrální krystal elektrické pole, záporně a kladně nabitě částice se vzájemně posunou ve směru působení vnějšího elektrického pole. Tím dojde k prostorové deformaci krystalu. Tomuto jevu také říkáme *elektrostriktce*. [1]

Míra deformace krystalu je při obráceném piezoelektrickém jevu větší, než při jevu přímém. U keramik se navíc po odpojení vnějšího elektrického pole nevrátí elektrické dipóly do původní polohy, ale do určité míry zůstanou v původním směru. To znamená, že materiál má zbytkovou polarizaci. Na obrázku 2 je graficky znázorněná polarizace dipólů vlivem působení vnějšího elektrického pole a následná zbytková polarizace. [2]



Obr. 2: Polarizace piezoelektrické keramiky [2]

1.3 Příklady využití piezoelektrického jevu

Piezoelektrický jev nachází využití v širokém spektru oborů, ať už se jedná o aplikace využívající přímého či obráceného jevu. S využitím přímého jevu se nejčastěji setkáváme v senzorech, kdy se velikost sledované veličiny (např. síly) převádí pomocí krystalu na elektrický signál, příkladem může být senzor airbagu, mikrofon či bezdrátový senzor tlaku v pneumatikách, který navíc využívá energii vzniklého náboje k bezkontaktnímu přenosu signálu k přijímači. Další uplatnění přímého jevu využívá vzniklý vysokonapěťový potenciál k vytvoření výboje, například běžné elektrické zapalovače. Aplikacemi využívajícími energii náboje se zabývá Energy Harvesting. Příkladem mohou být dlaždice, získávající energii pro integrovaný světelný zdroj transformací odpadní energie vzniklé při došlápnutí chodidla na podložku, přičemž jako transformační prvek zde slouží právě piezoelektrický element. S využitím obráceného jevu se setkáme například v oscilátorech, využívaných v elektrotechnice či ve strojírenství nebo v optice, kde se využívá závislosti prostorové změny krystalu na přiloženém napětí pro jemné posuvy.

2 Piezoelektrické materiály

2.1 Základní typy piezoelektrických materiálů

- Kompozity a nanomateriály

Tyto skupiny materiálů přitahují v posledních letech stále více a více pozornosti, což je dáno trendem vývoje nových technologií, kde vzrůstá potřeba stále sofistikovanějších materiálů a zařízení. Kompozity jsou obecně materiály složené ze dvou či více složek, přičemž využívají rozdílných vlastností jednotlivých složek. Takovéto materiály lze nalézt také v oblasti nanotechnologií, příkladem mohou být piezoelektrická nanovlákna použitá například ve sportovním náčiní. Další významnou skupinou z oblasti nanomateriálů jsou tenké vrstvy. Příkladem může být tenká vrstva ZnO použitá v piezoelektrickém mikrogenerátoru navrženého v této práci. [3]

- Monokrystaly

Monokrystaly jsou takové látky, jejichž částice jsou uspořádány pravidelně, tzv. dalekodosahově. Toto uspořádání uděluje monokrystalům pravidelný geometrický tvar. Monokrystaly vykazující piezoelektrický jev jsou středově nesymetrické. Mezi tyto materiály patří zejména SiO_2 - oxid křemičitý (křemen) + jeho modifikace; LiNbO_3 - lithium niobát; $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ - Vinan sodno-draselný (Seignettova sůl, zde byl poprvé pozorován piezoelektrický jev). [1]

- Polykrystaly, keramiky

Polykrystaly jsou látky složené z tzv. zrn - shluků velkého počtu krystalů, tato zrna jsou v látce nepravidelně uspořádána. Mezi základní polykrystalické materiály vykazující piezoelektrický jev patří například v poslední době stále více používaný ZnO. Další hojně využívané materiály jsou PZT keramiky. Tyto keramiky se nejčastěji vyrábějí jako směsi tuhých roztoků PbZrO_3 (PZ) a PbTiO_3 (PT), odtud název PZT. Piezokeramika je při ukončení výroby složena z velkého množství zrn, jež jsou náhodně orientována, takže se materiál musí vystavit silné polarizaci elektrickým polem, která určuje směr použití materiálu. O polarizaci piezoelektrické keramiky více v předchozí kapitole. [4]

- Polymery

Na rozdíl od keramiky, kde je piezoelektrický efekt dán polarizací vnitřní struktury, je u polymerů způsoben dlouhými řetězci molekul, které se navzájem přitahují či odpuzují

v závislosti na přiloženém napětí. Tento jev byl poprvé zpozorován u PVDF - polyvinylidifluoretylenu. Tato látka navíc vykazuje několikrát vyšší piezoelektrické vlastnosti než křemen. Mezi další organické polymerní materiály vykazující piezoelektrické vlastnosti se řadí například PVC - polyvinylchlorid, PVF - polyvinylfluorid, atd. [3]

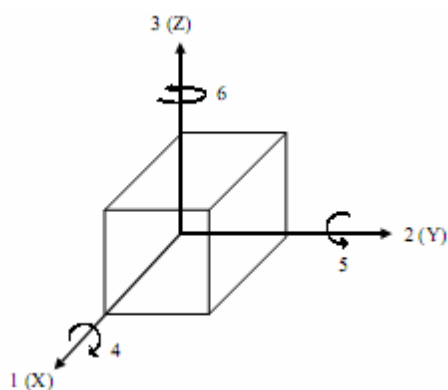
- Organické materiály

Kromě organických polymerů byl piezoelektrický jev pozorován také u dalších organických materiálů, jako například u suché kosti či u kolagenu, DNA, RNA, atd. [3]

2.2 Charakteristika materiálu

2.2.1 Piezoelektrické konstanty

Piezoelektrické konstanty jsou důležité hodnoty určující vlastnosti piezoelektrického materiálu. Nalezneme je v každém katalogu s piezoelektrickým materiálem. U každé konstanty jsou uvedeny dle normy ANSI - IEEE 176 (1987) dva indexy, které určují směry dvou souvisejících hodnot tvořících konstantu. Mohou nabývat velikosti 1 – 6. [1], [2] Hodnoty indexů jsou uvedené na obrázku 3.



Obr. 3: Hodnoty indexů piezoelektrických konstant [2]

Konstanty tvoří vztah mezi elektrickým a mechanickým chováním látky. Mezi nejdůležitější konstanty se řadí:

- Piezoelektrický koeficient e [C/m^2]

Piezoelektrický koeficient e udává polarizaci indukovanou při mechanickém namáhání. Nejčastěji se setkáváme s udávanými hodnotami e_{31} , e_{33} , což jsou hodnoty pro směry svislé a vodorovné a e_{15} , který značí polarizaci indukovanou při smykovém namáhání. [4]

- Napěťová konstanta g [**Vm/m**]

Napěťová konstanta g udává velikost vygenerovaného elektrického pole v závislosti na působení mechanického napětí. Nebo naopak, velikost mechanické deformace vlivem působení vnějšího elektrického pole. Tato konstanta je důležitá zvláště pro materiály určené na výrobu snímačů. [1], [2]

Obecně platí:

$$g = \frac{d}{\varepsilon^T} [Vm/N] \quad (1)$$

kde:

d je nábojová konstanta

ε^T je permitivita materiálu při konstantním zatížení

- Nábojová konstanta d [**C/m**], [**m/V**]

Nábojová konstanta d udává, kolik se vygeneruje náboje za působení mechanického napětí a opačně, velikost mechanické deformace při působení elektrického náboje. Tato hodnota je důležitá především pro materiály použité v pohybových aplikacích. [1], [2]

Obecně platí:

$$d = \frac{\Delta l}{U} [m/V] \quad (2)$$

kde:

Δl je hodnota výchylky (změny vzdálenosti)

U je napětí na elektrodách

- Permitivita ε [**F/m**]

Permitivita ε udává změnu dielektrika vlivem působení elektrického pole. Absolutní permitivita se spočítá jako součin permitivity vakua ($\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m) a relativní permitivity ε_r , udávané v tabulkách. Piezoelektrický materiál lze popsat také dielektrickou konstantou K , která je dána jako poměr relativní a absolutní permitivity. [1], [2]

Obecně platí:

$$K = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} [-] \quad (3)$$

kde:

ε_r je relativní permitivita materiálu

ε_0 je permitivita vakua

- Youngův modul pružnosti E [Pa], [N/m²]

Modul pružnosti v tahu E lze definovat jako poměr mechanického napětí k poměrnému prodloužení krystalu. Tato hodnota nám značí elasticitu materiálu. [1], [2]

- Elastická poddajnost S [m²/N]

Tato konstanta S je dána jako převrácená hodnota modulu pružnosti. Je rozdělena na S^E udávající míru poddajnosti při konstantním elektrickém poli a na S^D udávající míru poddajnosti při konstantní hustotě náboje. [1], [2]

2.2.2 Curieova teplota T_c [°C]

Při dosažení této teploty ztrácí materiál veškeré piezoelektrické vlastnosti. To je způsobeno fázovým přechodem, kdy se žádaná nesymetrická struktura změní v symetrickou, nebo materiál ztrácí schopnost samovolné polarizace, čímž se zruší základní podmínka vzniku piezoelektrického jevu. U nových materiálů je kladen důraz na to, aby tato teplota byla co nejvyšší. [1], [2]

3 Oxid zinečnatý

3.1 Historie

Z hlediska historie se nejedná o zcela nově nalezený materiál. První zmínka o použití ZnO není sice dohledána, byl však používán již velmi dávno a to v barvách, jako bílý pigment či jako přísada do léčivých mastí (první zmínky o masti jsou v indických textech z 500 př. n. l.). Další zmínky jsou zhruba z dob před 200 př. n. l., kdy Římané vyráběli značná množství mosazi (slitina mědi a zinku) při procesu cementování, kdy docházelo k reakci mědi a oxidu zinečnatého. Od 12. do 16. Století n.l. probíhala výroba zinku a oxidu zinečnatého hlavně v Indii, v roce 1743 se otevřela první evropská huť zinku ve Velké Británii. Do dnešní doby se použilo nejvíce ZnO (50% - 60%) v gumárenském průmyslu při procesu vulkanizace. Zájem o ZnO byl z historického pohledu kolísavý, v dnešní době však můžeme i díky stále většímu počtu studií pozorovat vzrůstající zájem o ZnO. [4]

3.2 Charakteristika materiálu, obecné využití

Oxid zinečnatý je anorganická sloučenina. V přírodě se vyskytuje jako nerost Zinkit. Mezi základní vlastnosti tohoto materiálu patří relativně vysoká tepelná kapacita a tepelná vodivost, vysoká teplotní stabilita a nízký koeficient teplotní roztažnosti, stálost na slunečním světle a v menší míře toxická nezávadnost. Mezi jeho další vlastnosti můžeme zařadit silnou rezistivitu vůči vysokoenergetickému radiačnímu záření, což z něj dělá vhodného kandidáta na kosmické aplikace. ZnO se snadno leptá v kyselinách a zásadách, což poskytuje příležitost například pro výrobu zařízení malých rozměrů. Jeho další předností je snadná dostupnost kvalitních krystalů, přičemž kvalitní ZnO tenká vrstva může narůst již za relativně nízkých teplot. Dále je důležité zmínit, že ZnO je dobrý polovodič.

Z těchto vlastností vyplývá, že ZnO má velmi široké využití, ať už jako přísada či přímo materiál, v mnoha odvětvích. Se ZnO se v praxi můžeme setkat například jako s přísadou do betonu, kde zlepšuje dobu zpracování a odolnost betonu vůči vodě. V keramickém průmyslu se používá při výrobě a také jako přísada do glazury, pro zlepšení optických vlastností.

ZnO se také používá v ochranných povlácích a nátěrech pro kovy jako antikoroziční činidlo či v povlácích pro různé polymerní látky pro snížení negativního účinku slunečního záření. [4]

3.3 Získávání ZnO

Pro získávání oxidu zinečnatého se používá několik metod, zde je uveden přehled 4 základních metod, přičemž metoda uvedená jako první, tedy laboratorní syntéza, je nejprogresivnější, což je dáno jak pokrokem ve vývoji technologií, tak požadavky na nové a lepší materiály.

- Laboratorní syntéza

Tento pojem zahrnuje mnoho metod získávání ZnO. Tyto metody se dají dělit dle mnoha parametrů. Dle výsledné formy ZnO dělíme na tenké vrstvy, nanovlákná či jiné objemové struktury. Dále lze dělit dle použitých teplot na nízkoteplotní a vysokoteplotní a nakonec dle typu procesu na depozice napařováním, napařováním, pulsní laserovou depozicí a jiné. A právě výroba tenkovrstvého mikrogenerátoru metodou reaktivního magnetronového napařování je hlavním tématem této práce. [4]

- Nepřímá metoda

Kovový zinek se roztaví v grafitovém kelímku a při teplotách okolo 1000°C a začíná se odpařovat. Tyto páry začnou reagovat se vzdušným kyslíkem a vzniká ZnO. Při této reakci dochází k poklesu teploty par a také k luminiscenci. Částice ZnO jsou poté transportovány do chladicího zařízení a následně shromažďovány v úložném zařízení. Výhodou je vyšší čistota výsledného produktu. [5]

- Přímá metoda

Tato metoda využívá znečištěné zinkové rudy nebo produktů vznikajících při procesech ve vysokých pecích. Tyto vstupní složky se poté zahřívají za použití paliva obsahujícího uhlík, například antracitu, čímž se dosáhne karbotermické reakce, tedy redukce složek zinku za použití uhlíku jako redukčního činidla. Vzniklé páry zinku poté opět reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku ZnO. Produkt takto vzniklý je ovšem charakteristický vyšší čistotou, nežli ZnO vzniklé předchozí metodou. [5]

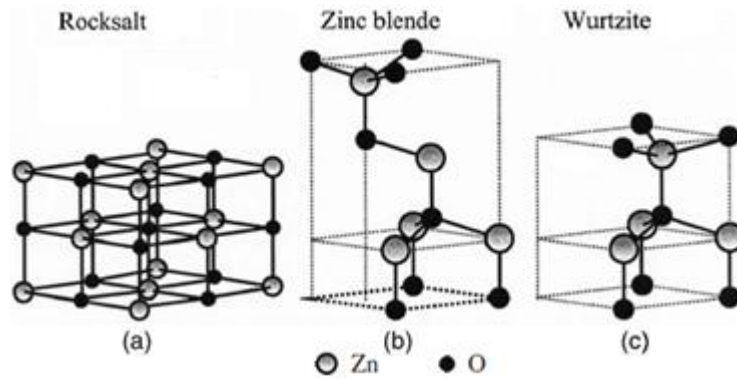
- Mokrý chemický proces

Menší část produkce ZnO vzniká také z vyčištěných kapalných roztoků solí zinku, z nichž se poté vysráží uhličitán zinečnatý či hydroxid zinečnatý. Sraženina se poté filtruje, promývá, suší a nakonec žihá. [5]

3.4 Struktura ZnO

Stejně jako většina prvků binárně složených polovodičů skupin II - VII krystalizuje ZnO ve dvou hlavních formách, a sice v šesterečné *Wurtzite* struktuře nebo v krychlové struktuře *Zinc-blende*. Šesterečná krystalická struktura *Wurtzite* je z hlediska termodynamických podmínek okolí nejstabilnější a tak je také nejčastější. Krychlová struktura může být stabilizována pouze při růstu ZnO na substrátech s krychlovou strukturou, jako např. měď, zlato, diamant, ...

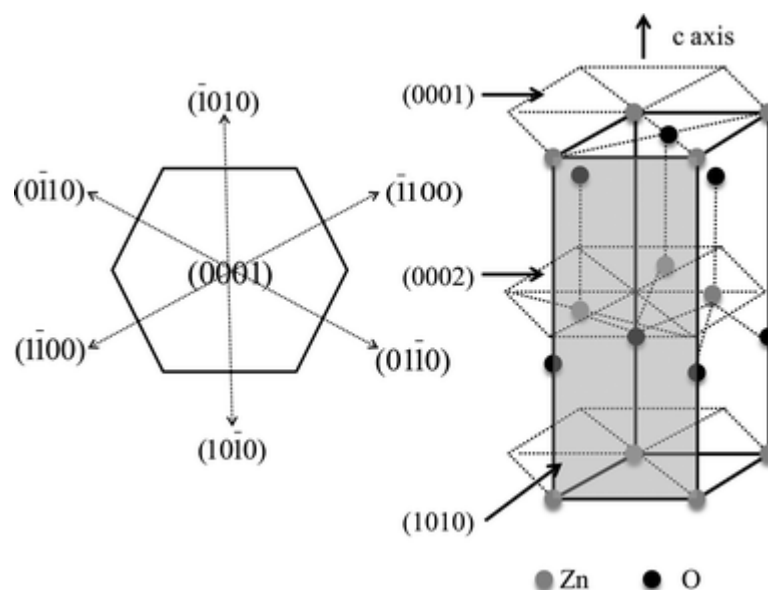
ZnO může oxidovat také v krychlové struktuře stejné jako má *Rocksalt* - NaCl, neboli kamenná sůl, což je v přírodě vyskytující se forma kuchyňské soli, nerost zvaný *Halit*. Této struktury lze dosáhnout pouze za vysokých tlaků (10GPa), v přírodě se tak stalo v místech, kde došlo k vyschnutí odděleného moře a usazené vrstvy obsahující sůl byly v průběhu času přikryty jinými geologickými vrstvami, které svou hmotností vyvíjely potřebný tlak pro vznik dané struktury. Takovéto vnitrozemní ložisko soli se nachází například v Polsku. [4], [6]



Obr. 4: Krystalická struktura ZnO, a) Kamenná sůl, b) krychlová, c) šesterečná [4]

Podobně jako většina materiálů skupiny II - VII jsou vazby v ZnO převážně iontové ($\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$). Z důvodů polárních vazeb jsou roviny (hladiny) zinku a roviny kyslíku ve struktuře elektricky nabitě. To znamená, že ZnO je materiál vykazující spontánní polarizaci. Ve většině materiálů dochází pro udržení elektrické neutrality k vyrovnání nábojů na atomární úrovni. Pro ZnO však platí, že tyto hladiny jsou stabilní. Tento fakt má mimo jiné podíl na piezoelektrických vlastnostech ZnO. Při deformaci krystalu totiž dojde ke změně polarizace, což se projeví vzniklým nábojem na určitých plochách krystalu.

Šesterečná a krychlová struktura nejsou středově souměrné, což vede k piezoelektrickým vlastnostem obou struktur ZnO a k pyroelektrickým vlastnostem pouze u šesterečné struktury. Největší piezoelektrické vlastnosti krystal projevuje, dochází-li k deformaci ve směru $[0001]$ (či jinde ve směru c'), viz obrázek. [4]



Obr. 5: Směry rovin v šesterečné struktuře ZnO [22]

3.5 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti materiálů zahrnují takové parametry, jako jsou tuhost, tvrdost, vodivost, teplotní hodnoty přechodů mezi fázemi a v neposlední řadě piezoelektrické konstanty. ZnO je relativně měkký materiál, přibližná tvrdost je 4,5 mohsovi stupnice (kde mastek má 1, křemen 100, diamant 1600). Konstanty týkající se pružnosti mají nižší hodnoty než u jiných polovodičů skupiny III - V, jako například GaN - Nitrid gallitý. Vysoká tepelná vodivost a vysoká tepelná kapacita, nízká teplotní roztažnost a vysoký bod tání (1975°C) jsou výhodné pro použití ZnO v oblasti keramik. ZnO má jednu z nejvyšších piezoelektrických napěťových konstant mezi jinými čtyřvaznými polovodiči, srovnatelnou hodnotu konstanty mají například GaN či AlN - Nitrid hlinitý. Tato vlastnost je velmi důležitá při volbě materiálu. Piezoelektrický tenzor má v šesterečné soustavě ZnO tři nezávislé složky, v krychlové pouze jednu, kde tato složka plně charakterizuje piezoelektrický tenzor daného krystalu. Pro šesterečnou soustavu je dán vztah pro výpočet piezoelektrického tenzoru:

$$p_z^{piezo} = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}\varepsilon_{\perp} \quad (4)$$

kde:

ε_z a ε_{\perp} jsou deformace ve směru osy c a v základní rovině (viz obrázek č. 5)

e_{33} a e_{31} jsou piezoelektrické koeficienty v příslušných směrech.

Třetí složka, tenzor e_{15} , popisující polarizaci indukovanou při smykovém namáhání, se ovšem z důvodů zjednodušení zanedbává. [4]

3.6 Elektrické vlastnosti a elektrotechnické využití

Jako materiál s relativně velkým zakázaným pásmem se ZnO hodí pro mnoho elektronických i optoelektronických aplikací. Šířka zakázaného pásma je zhruba 3,3 eV při 300K, což je podobná hodnota, jako má GaN. Mezi výhody spojené s velkou šířkou zakázaného pásma patří vyšší hodnota průrazného napětí, schopnost udržet velká elektrická pole, nižší tvorba elektronického šumu a vysokoteplotní a vysokovýkonové aplikace.

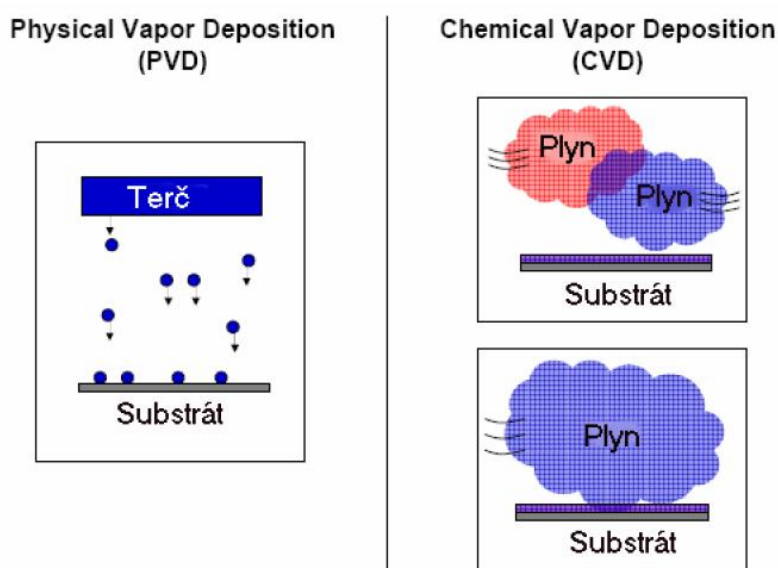
Řízením úrovně dotování se mohou měnit elektrické vlastnosti od izolátoru, přes n-typ polovodič až po kov, přičemž si stále udržuje optickou průhlednost. To je užitečné například pro transparentní elektrody u plochých displejů či solárních článků. Bohužel i přes pokroky v oblasti růstu polovodiče typu p, stále se nedosahuje kvalitních p-typu vodivostí.

Z hlediska výše zmíněných vlastností se ZnO využívá v široké škále elektronických aplikací. Můžeme jej nalézt v senzorech plynů, barvivem senzitivovaných solárních článcích (Grätzelovy články - DSSC), laserových diodách, modrých a UV LED diodách a další. ZnO dopovaný hliníkem se využívá pro transparentní elektrody v displejích s tekutými krystaly. Optických vlastností u ZnO se využívá také například u transparentních tranzistorů, pro eliminaci osvětlení ochranným krytem. Dále se se ZnO hojně setkáváme v energetice, kde se používají varistory ZnO jako přepěťové chrániče. [4]

4 Technologie výroby tenkých vrstev

Mezi nejrozšířenější metody patří fyzikální depozice - PVD (Physical Vapor Deposition) a chemická depozice - CVD (Chemical Vapor Deposition).

Základní rozdíl mezi těmito technologiemi je ve způsobu přípravy vrstvy, kdy při PVD se získává materiál na vrstvu působením fyzikálních sil z pevného terče, zatímco při CVD se získává chemickou reakcí reakčních plynů. [7]



Obr. 6: Grafické znázornění tvorby vrstvy při PVD a CVD [7]

4.1 Fyzikální depoziční metody - PVD

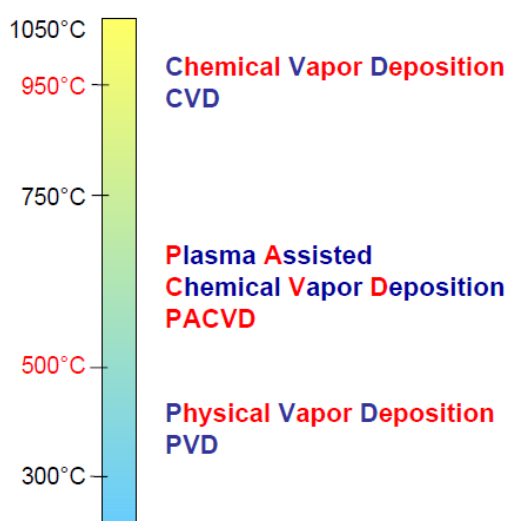
Napařování a napařování patří mezi základní fyzikální metody výroby tenkých vrstev. Z chronologického hlediska převládalo do 70. let napařování, a to z důvodu vyšší depoziční rychlosti. V roce 1974 ovšem došlo ke zlomu, kdy byl objeven planární magnetron,

umožňující rychlý rozvoj naprašovacích technologií. Technologie PVD pracují v prostředí vysokého vakua a s nižšími teplotami než CVD. Princip naprašování je uveden v kapitole 4.3.1. Princip napařování lze zjednodušeně popsat jako vznik vrstvy kondenzací par materiálu na substrátu. Materiál na vrstvu se vkládá do odpařovače, kde se vlivem působení laseru, elektronového svazku či elektrického oblouku ohřeje a začne odpařovat, přičemž tyto páry kondenzují na substrátu umístěném v komoře v horní části. Terč se nachází v roztaveném stavu, proto je umístěn ve spodní části. Hlavní výhodou PVD oproti CVD jsou nižší pracovní teploty. Mezi další výhody metod PVD patří ekologičnost, protože se během depozice neuvolňují žádné toxické látky, čistota procesu, možnost tvořit různé kombinace vrstev, vysoká odolnost vrstev a další. [7], [8]

4.2 Chemické depoziční metody - CVD

CVD je založena na vzniku vrstvy díky chemickým procesům probíhajícím za vysokých teplot v atmosféře komory nebo na rozhraní se substrátem. Reakční složky, takzvané prekurzory, ze kterých se vrstva vytváří, jsou přivedeny v plynné fázi, při vysoké teplotě se rozkládají a na substrátu tvoří vrstvu. Z toho vyplývá, že omezením této metody je právě vysoká depoziční teplota. Mezi nevýhody této metody patří také časová náročnost a ekologicky nevyhovující plynné směsi (často chloridy kovů). Pokud se k procesu přidá plazma, hovoříme o PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition).

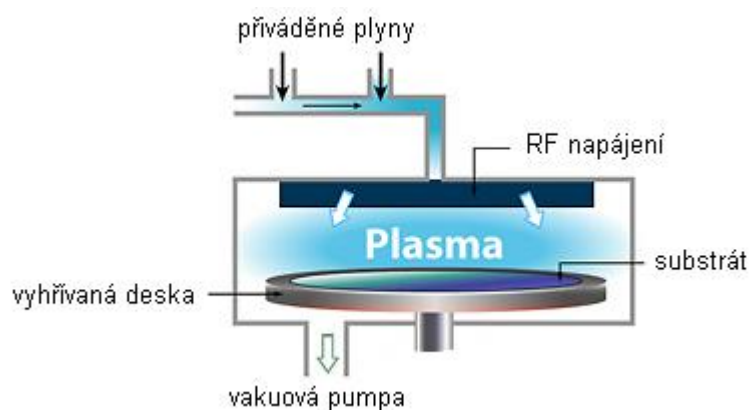
Na následujícím obrázku je uvedeno orientační porovnání jednotlivých metod z hlediska pracovních teplot. [7]



Obr. 7: Orientační porovnání metod CVD, PACVD a PVD z hlediska pracovní teploty [7]

4.3 PECVD - Plazmaticky aktivovaná CVD

Metoda PECVD je v podstatě stejná, jako metoda CVD, pouze s tím rozdílem, že se do procesu zapojí navíc plazma, což vede ke zvýšení energie plynné atmosféry v komoře. Vstupní složky, prekursor, ze kterých se vrstva skládá, jsou v plynné fázi, o tlaku až několik stovek Pa, vypuštěny do vyvakuované a vyhřívané komory, kde se zažehne doutnavý výboj. Díky vysoké teplotě a působení plazmatu dochází k chemickým reakcím vedoucím k rozkladu molekul reakčních plynů a vlivem působení elektrického pole mezi elektrodami dosedají tyto disociované části molekul na substrát a tvoří tak požadovanou vrstvu. Díky vyšší energii atmosféry v komoře, dosažené pomocí plazmatu, je zapotřebí nižší pracovní teplota, než u CVD, což umožňuje použití teplotně citlivějších substrátů. Výsledné vlastnosti vrstvy lze ovlivnit složením směsi reakčních plynů, teplotou a tlakem depoziční komory, vzájemnou polohou elektrod a dodávanou energií. [7]



Obr. 8: Grafické znázornění depoziční komory metody PECVD. [23]

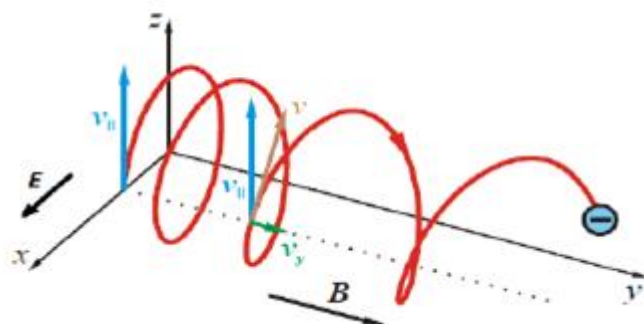
4.4 Magnetronové naprašování

4.4.1 Základní princip naprašování

Základní princip lze popsat jako rozprašování pevného terče, který je zároveň katodou, kladně nabitými ionty pracovního plynu, které jsou vytvářeny v doutnavém plazmovém výboji. Jinými slovy tyto kladné ionty bombardují záporně nabitý terč a tím uvolňují (rozprašují) jeho atomy. Uvolněné atomy terče se poté hromadí na substrátu a vytvářejí tak požadovanou vrstvu. Vše probíhá v uzavřené komoře, ze které je odčerpán vzduch na hodnotu tlaku blízkou vakuu (jednotky Pa). [8]

4.4.2 Magnetronové naprašování

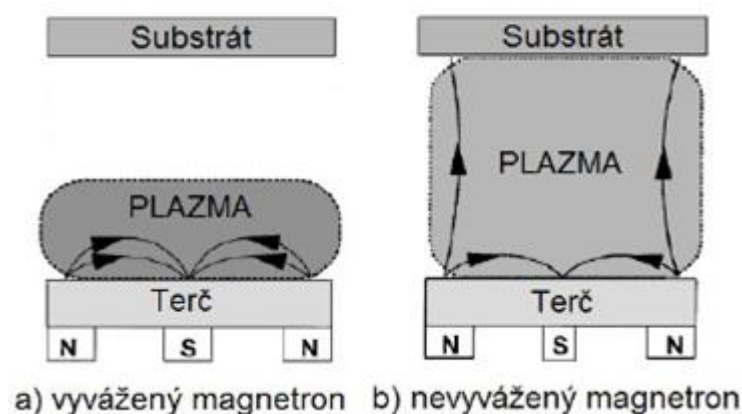
Tato metoda využívá magnetronový zdroj a tím přidává k působícímu elektrickému poli ještě pole magnetické. To má za následek ten, že na elektron působí kromě Coulombovy síly také síla Lorenzova. Vlivem této síly dochází k pohybu elektronů po šroubovici s rostoucí vzdáleností mezi závitů, a tedy k prodloužení dráhy trajektorie elektronu, což má za následek zvýšení pravděpodobnosti ionizačních srážek a vytvoření hustšího plazma.



Obr. 9: Trajektorie elektronu pohybujícího se v elektrickém a magnetickém poli. B - směr magnetického pole, E - směr elektrického pole, v - vektor rychlosti elektronu [8]

Díky vyšší míře ionizace lze použít nižší budící napětí (okolo 500V) než například u diodového naprašování, které využívá pouze pole elektrické. Vyšší ionizace má také za následek zapálení plazmatu při nižším tlaku a zvýšení rychlosti depozice až na několik desetin mikrometrů za minutu.

Dalším prvkem, který má vliv na provádění depozice je geometrické uspořádání magnetů. Konkrétně má vliv na rozložení hustoty elektronů a tedy i na to, kde bude největší míra ionizace. Magnetrony se v závislosti na síle vnitřního a vnějšího magnetu dělí na vyvážený a nevyvážený magnetron. [8]



Obr. 10 a, b: Grafické znázornění rozložení plazmatu. [8]

V případě vyváženého magnetronu se siločáry magnetického pole uzavírají v blízkosti terče, a tak oblast hustého plazmatu dosahuje výšky pouze několika centimetrů. V této oblasti dochází k velmi efektivní ionizaci pracovního plynu a v blízkosti terče dosahuje depozice rychlosti až několik desetin mikrometrů za minutu.

V případě nevyváženého magnetronu dochází vlivem zesíleného vnějšího magnetu k tomu, že některé siločáry se neuzavírají nad terčem, ale mohou mířit směrem k substrátu. Použitím nevyváženého magnetronu se dvěma elektromagnety nám umožňuje průběžně kontrolovat magnetické pole nad terčem a udržovat stálou hodnotu napětí na magnetronu po celou dobu depozice. [8]

Erozní zóna terče je taková oblast, kde vlivem zvýšené hustoty plazmatu dochází ke zvýšenému vyražení atomů terče. Tvar siločar magnetického pole magnetronu usměrňuje tok elektronů do uzavřené smyčky a v této oblasti se soustřeďuje plazma s největší hustotou a dochází k největšímu rozprašování terče. Tvar oblasti určující erozní zónu je patrný na obrázku č. 9. V nynější době probíhají výzkumy věnující se právě změně tvaru siločar magnetronu, díky čemuž by bylo možné docílit vyrovnání erozní zóny.

Při použití nového terče je důležité výkon magnetronu zvedat plynule.

4.4.3 Metody magnetronového naprašování

Metody magnetronového naprašování se dělí v závislosti na použitém budícím napájení. Zvolený druh napájení, tedy stejnosměrný DC či střídavý RF se řídí typem materiálu terče. Jestliže je materiál elektricky vodivý, vystačí nám pro depozici stejnosměrné předpětí. Pokud ovšem materiál terče není elektricky vodivý, tedy dielektrický, choval by se terč jako kondenzátor vložený do stejnosměrného obvodu.

To má za následek, že na povrchu terče dochází ke kumulaci elektrického náboje, který brání dalšímu bombardování. Řešením je použití vysokofrekvenčního RF (radio frequency, 13,56MHz). Rozdílná pohyblivost elektronů a iontů v plazmatu způsobí, že v první půlperiodě napájení dochází k bombardování terče, zatímco v druhé půlperiodě dochází k neutralizaci nahromaděného náboje. [7], [8]

4.4.4 Reaktivní naprašování

Jedná se o takový proces, při kterém se terč rozprašuje za přítomnosti jak pracovního plynu, tak plynu reaktivního, který chemicky reaguje s rozprášeným materiálem, ale i

s terčem samotným. Díky reakci, ke které dochází, je možné vytváření sloučenin, jako například oxidů nitridů, karbidů a mnoho dalších. Druh vzniklé sloučeniny je závislý na typu použitého reaktivního plynu. Hlavní výhodou reaktivního naprašování je možnost vytváření vrstev s různou stechiometrií, tedy kvantitativními zákonitostmi. Toho lze dosáhnout změnou depozičních parametrů, zejména změnou parciálního tlaku reaktivního plynu, tedy změnou průtoku plynu \varnothing_{RG} udávaného v jednotkách sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute). [7], [8]

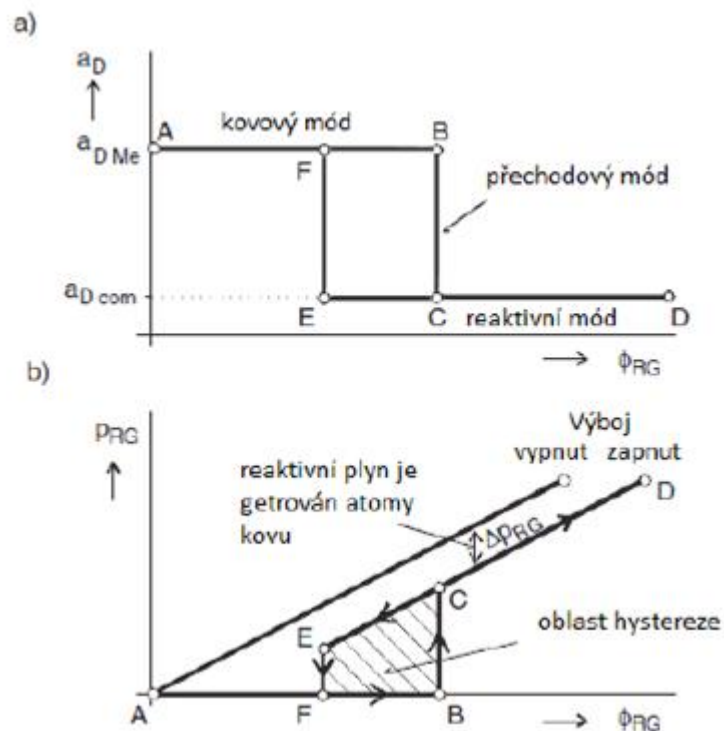
4.4.5 Hystereze reaktivního magnetronového naprašování

Tento jev je pro reaktivní magnetronové naprašování nežádoucí, vzniká totiž při něm nestabilní oblast, ve které je nemožné udržet pracovní bod. Tento fakt je závislý na množství připouštěného reaktivního plynu. Vlivem hystereze můžeme pozorovat u procesu naprašování tři režimy: kovový, přechodový a reaktivní. Pokud začneme pomalu zvyšovat hodnotu průtoku reaktivního plynu \varnothing_{RG} od nulové hodnoty, interval A - B, bude plyn pohlcován rostoucí vrstvou. V bodě B je rychlost zachycování rozprášených atomů rovna průtoku reaktivního plynu. Zde se jedná o režim kovový.

Pokud budeme pokračovat ve zvyšování průtoku \varnothing_{RG} , dojde i po jeho malé změně ke skokovému nárůstu tlaku reaktivního plynu, což má za následek skokové snížení depoziční rychlosti a_D , interval D - C. Tento režim je přechodový.

Míra poklesu depoziční rychlosti je závislá na typu materiálu terče, při depozici oxidů může však poklesnout až o jeden řád.

Pokud budeme pokračovat v navyšování průtoku \varnothing_{RG} , interval C - D, bude se lineárně zvyšovat hodnota tlaku p_{RG} , rychlost a_D zůstane téměř konstantní. Tento režim se nazývá reaktivní. V případě, že začneme průtok \varnothing_{RG} postupně snižovat, interval D - E, začne lineárně klesat i hodnota parciálního tlaku p_{RG} , ovšem návrat do kovového režimu není okamžitý. V intervalu C - E dochází ke zpoždění, danému nutností oprášit z povrchu terče všechny produkty reakce, tak aby byl terč zase jen kovový. Po odprášení sloučeniny z povrchu terče dochází ke skokovému poklesu tlaku p_{RG} , interval E - F a tím se smyčka uzavírá.



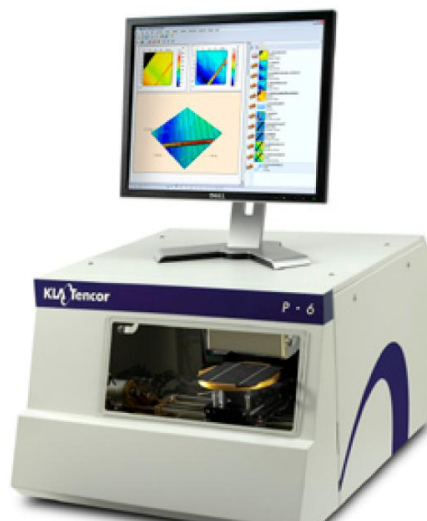
Obr. 11 a, b: Grafické znázornění závislosti depoziční rychlosti a_D (a) a parciálního tlaku reaktivního plynu p_{RG} (b) na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} . [8]

Hysterezní jev lze omezit několika faktory, a to omezením toku reaktivního plynu na terč, pulzním napouštěním plynu, jiným řízením čerpací rychlosti či optimalizací vzdálenosti terč - substrát. [7], [8]

5 Analýza tenkých vrstev

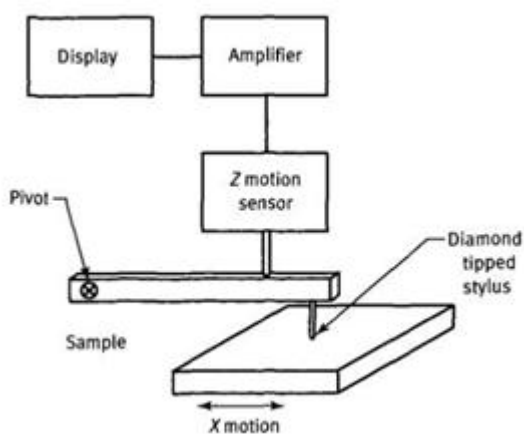
5.1 Mechanický princip - kontaktní profilometrie

Profilometrie je metoda analýzy vycházející ze studia morfologie povrchu. Existují dva typy profilometrie, bezkontaktní - laserová a kontaktní - mechanická, které se věnuje tato kapitola. Pro analýzu vzorků touto metodou se používá kontaktní profilometr, v našem případě KLA Tencor P-6 Stylus Profiler.



Obr. 12: Profilometr KLA Tencor P-6. [10]

Měření probíhá tak, že vzorek se umístí na nehybnou podložku, poté se ke vzorku přiblíží měřící hlava se stylusem (zde diamantový hrot). V momentě, kdy je stylus v kontaktu s povrchem vzorku, začne se měřící hlava pohybovat v horizontálním směru, přičemž hrot stylusu „jede“ po povrchu a přesně kopíruje jeho tvar a přitom se vychyluje ve vertikálním směru. Tento vertikální pohyb hrotu je snímán vysoce citlivým snímačem a data jsou on-line přenášena do počítače, kde se následně vyhodnotí pomocí softwaru a umožní nám tak zjistit mnoho parametrů, jako například drsnost, texturu, defekty, zakřivení a mnoho dalších. V našem experimentu se profilometr využívá převážně pro zjištění tloušťky tenké vrstvy, ale také při měření profilu (zakřivení) vzorku před a po depozici pro zjištění vlivu nadeponované vrstvy na pnutí v konečném výrobku.



Obr. 13: Princip měření profilometrem. [9]

Běžně se u mechanických profilometrů pohybuje vertikální rozlišení v řádu nm, horizontální v řádu μm až nm. U některých profilometrů je měřicí hlava stabilní a stolek se vzorkem pohyblivý. Provedení se může lišit, v závislosti na výrobcí a typu. Dále je možné nastavit přítlačnou sílu hrotu, toho se využívá pro potlačení vlivu nečistot na výsledek měření, ovšem pokud je vzorek příliš měkký či přítlačná síla příliš velká může dojít k mechanickému poškození (poškrábání) povrchu. Pro správný výsledek měření je také důležité umístění a uložení profilometru z důvodů zamezení vlivu vibrací a otřesů okolí. Toho lze dosáhnout umístěním přístroje na betonovou základnu a antivibrační stůl. [9], [10]

5.2 Rentgenová difrakce

Jedná se o metodu, která zkoumá reálné struktury látek. Mezi zjištěné parametry patří makroskopická a mikroskopická napětí, velikost krystalitů, přednostní orientace krystal, fázové složení a další.

Rentgenové záření je elektromagnetické vlnění s vlnovou délkou $\lambda=10 - 0,01\text{nm}$. Toto záření se získává pomocí tzv. rentgenky, což je speciální lampa, ve které jsou elektrony vystupující ze žhavené wolframové katody urychlovány napětím v řádu desítek kV. Tento svazek urychlených elektronů dopadá na kovovou anodu (např. měď), kde se z velké části změní v teplo a jen zhruba 1% jde na emisi rentgenového záření, z tohoto důvodu je nutné chlazení, aby nedošlo k destrukci anody. Vzniklé záření je kvazimonochromatické, skládá se ze složek α_1 , α_2 , β a jeho spektrum je dáno materiálem, ze kterého je rentgenka vyrobena. Typický výkon těchto lamp se pohybuje okolo 2000W.

Zjednodušeně lze říci, že rentgenová difrakce využívá toho, že každý krystal lze popsat tzv. prostorovou mřížkou, což je množina bodů v prostoru, kde každému bodu odpovídá tzv. hmotná báze, tedy atom či skupina atomů. Pro difrakci se využívá záření monochromatické, tedy pouze složka α_1 , složka β se odfiltruje a vliv α_2 se odstraní pomocí Rachingerova algoritmu. Pokud záření dopadne na krystal a je ovlivněno dvěma jevy, absorbcí, která není pro analýzu žádoucí a pružným rozptylem (,ohybem‘) záření na elektronech hmotných bází. Difrakce je vyvolána periodicky opakujícím se rozložením hmotných bází v mřížce ve vzdálenostech, které se blíží vlnové délce záření.

Difrakční úhel 2θ je dán Braggovým vztahem:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5)$$

kde:

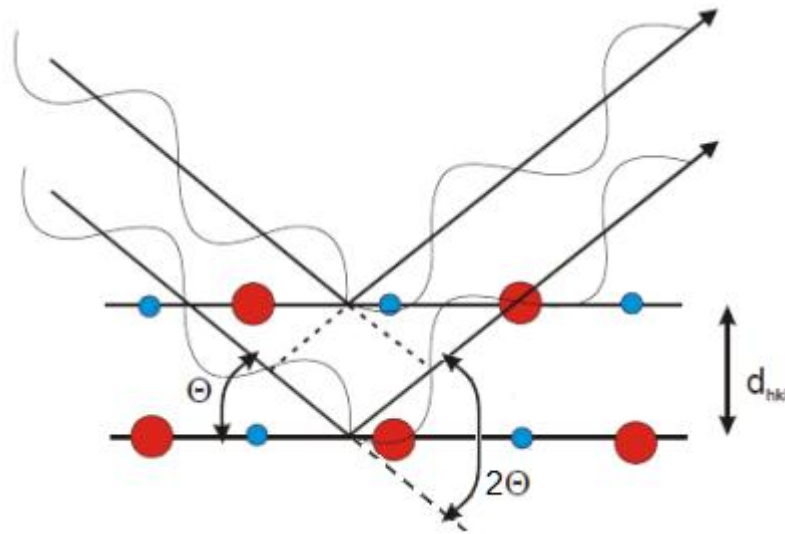
2θ je difrakční úhel

θ je Braggův úhel

d je vzdálenost mezi rovinami v prostorové mřížce

h, k, l jsou Millerovy indexy popisující mřížku

λ je vlnová délka rentgenového záření



Obr. 14: Grafické znázornění difrakce. θ je Braggův úhel, 2θ je difrakční úhel a d je vzdálenost mezi rovinami v prostorové mřížce. [12]

Výstupem rentgenové difrakce je difraktogram, který si lze představit jako čárový diagram spektrální analýzy, tedy diagram maxim. Rozhodující pro analýzu jsou čtyři základní parametry, které na difraktogramu vyhodnocujeme, a to poloha čáry, výška čáry, šířka v polovině čáry a integrální šířka.

Poloha čáry souvisí s geometrií krystalické mřížky a s mřížkovými parametry, umožňuje určit reálnou strukturu, tedy stechiometrii a napětí v mřížce. Výška čáry a integrální intenzita nese informace o textuře, tedy přednostní orientaci zrn. Ze znalosti poloh a intenzit maxim lze určit krystalickou mřížku a tedy z jakého materiálu je vzorek. Pomocí posledních dvou parametrů, integrální šířky a šířky v polovině čáry (FWHM - Full Width at Half of Maximum) lze získat informace o velikosti krystalitů a mikrodeformacích.

Velikost krystalitů lze vypočítat pomocí vztahu:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

kde:

$\langle D \rangle$ je velikost krystalitů

λ je vlnová délka rentgenového záření

β_C^f je Cauchyho složka integrální šířky čáry

θ je Braggův úhel

Průměrná hodnota mikrodeformací se řídí vztahem:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G^f}{4 \cdot t_g \cdot \theta} \quad (7)$$

kde:

$\langle \varepsilon \rangle$ je hodnota mikrodeformací

λ je vlnová délka rentgenového záření

β_G^f je Gaussova složka integrální šířky čáry

θ je Braggův úhel

Biaxiální mřížkové napětí je dáno vztahem:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = \frac{1}{s_1^{hkl}} * \frac{d-d_0}{d_0} \quad (8)$$

kde:

$\sigma_1 + \sigma_2$ je biaxiální mřížkové napětí

s_1^{hkl} je rentgenografická konstanta

d, d_0 jsou mezivrstevní vzdálenosti ve stavu s a bez napětí

Jak z popisu vyplývá, tato metoda nám umožňuje velmi širokou analýzu vzorků, v našem případě jsme ji využili pro zjištění informací o tloušťce vrstvy, homogenitě a orientaci krystalů na substrátu.

Měření bylo uskutečněno na rentgenovém difraktometru Panalytical Pert Pro. [11], [12], [13]



Obr. 15: Panalytical Pert Pro.

5.3 Elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop je zařízení pracující na stejném principu jako běžný světelný mikroskop, ten pracuje se soustavou čoček, které svou vzájemnou polohou umožňují zvětšení obrazu. Základním parametrem je rozlišovací schopnost, což je minimální vzdálenost dvou bodů, které je mikroskop schopen zobrazit jako dva samostatné objekty. Rozlišovací schopnost popisuje Abbeho pravidlo:

$$d = 0,61 * \frac{\lambda}{n * \sin \alpha} \quad (9)$$

kde:

d je laterální rozlišení

λ vlnová délka světla

n je index lomu

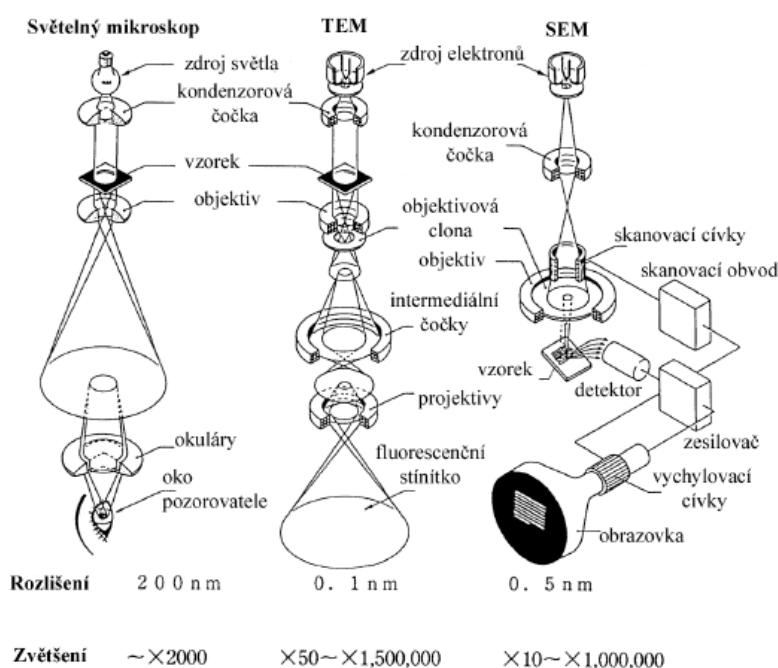
α je polovina vstupního úhlu čočky.

Z rovnice je patrné, rozlišovací schopnost je mimo jiné závislá na vlnové délce použitého světla. Optické mikroskopy jsou fyzikálně limitovány vlnovou délkou světla, která neumožňuje rozlišit detaily menší než je jeho polovina, to v praxi znamená maximální užitečné zvětšení 1000x - 1500x.

Elektronové mikroskopy využívají místo fotonů elektrony, které lze díky jejich náboji urychlovat pomocí napětí a tím dosáhnout podstatně kratší vlnové délky. To znamená, že mají mnohokrát větší rozlišovací schopnost, kdy můžeme dosáhnout zvětšení až 10^6 . V elektronové optice se místo klasických čoček využívají elektrostatické nebo magnetické čočky, které pomocí vhodně tvarovaného pole soustřeďují svazky elektronů, které proudí skrz jádro. Rozlišujeme dva základní typy elektronových mikroskopů, a sice TEM a SEM.

TEM - Transmisní Elektronový Mikroskop využívá průchodu nepohyblivého elektronového paprsku skrz tenký vzorek, kdy se prošlé elektrony detekují na fluorescenčním stínítku či na detektoru. Z principu TEM vyplývá, že vyžaduje dostatečně silný napěťový zdroj pro urychlení elektronů, aby prošly vzorkem a je vhodný jen pro tenké vzorky.

SEM - Skenovací Elektronový Mikroskop zaměřuje paprsek elektronu postupně na každé místo vzorku a postupně jej takto po řádcích skenuje. Při dopadu paprsku na vzorek dojde vzájemnou interakcí ke vzniku několika složek, z nichž se detekují odražené a sekundární elektrony a pomocí nich se postupně vytvoří kompletní obraz. SEM pro svou funkci nevyžaduje tak výkonný urychlovací zdroj a složitější přípravu vzorku jako TEM.



Obr. 16: Schematické znázornění jednotlivých druhů mikroskopů. [15]

K vyhodnocení našeho experimentu byl použit řádkovací elektronový mikroskop (SEM) JSM-7500FA s autoemisní katodou vybavený detektory EBSD, EDS a WDS nejen pro zkoumání mikrostruktury a prostorové homogenity vrstev. [14], [15]

5.4 Optický princip

Metody využívající optický princip patří mezi velmi rozšířené nedestruktivní metody analýzy tenkých vrstev. Tyto metody pracují s elektromagnetickým zářením viditelného spektra a blízkých vlnových délek. Mezi výhodami těchto metod je neovlivňování strukturních procesů probíhajících na vzorku, přesnost a jejich reprodukovatelnost. Některé metody, jako například elipsometrie dokonce umožňují měření vzorku in-situ, tedy přímo na místě, například v průběhu depozice tenké vrstvy v komoře.

5.4.1 UV-VIS spektrometrie

Spektrometrie je další metoda použitelná pro analýzu tenkých vrstev, založená na optickém principu. Přístroje využívající pouze jednu vlnovou délku se nazývají fotometry, přístroje více sofistikované, využívající určité spektrum vlnových délek se nazývají spektrofotometry. Spektrometrie se dělí dle užitého spektra na infračervenou - IR a ultrafialovou + viditelnou - UV-VIS. IR využívá záření o vlnových délkách $\lambda=750\text{nm} - 1\text{mm}$ a při pohlcování dochází ke změně vibračního nebo rotačního stavu molekuly. UV-VIS využívá UV záření o vlnových délkách $\lambda=100 - 400\text{nm}$, přičemž pro $\lambda=100 - 190\text{nm}$ se jedná o vakuové UV využívané vakuovými přístroji a viditelné spektrum s $\lambda=400 - 750\text{nm}$. Zjednodušeně lze říci, že spektrometrie využívá schopnosti absorpce fotonů různých vlnových délek molekulami různých látek. Jinými slovy pohlcení určitého spektra světelného záření určitými molekulami dané látky, přičemž každá látka má své unikátní charakteristické spektrum. Pomocí spektrometrie můžeme zjistit optické vlastnosti vrstvy, tloušťku vrstvy, šířku zakázaného pásu atd. Mezi základní veličiny spektrometrie patří transmittance a absorbance. Transmittance T neboli propustnost, je bezrozměrná veličina, vyjadřující poměr intenzity světla prošlého vzorkem a intenzity světla vstupujícího do vzorku. Absorbance A je také bezrozměrná veličina, která nám naopak udává, jaké množství světla bylo vzorkem pohlceno. Vztah mezi absorbancí a transmittancí popisuje následující rovnice:

$$A = -\log T \quad (10)$$

kde:

A je absorbance

T je transmittance.

Pohlčení je způsobeno předáním energie fotonu molekule, ve které dojde buďto ke změně vibračního či rotačního stavu molekuly nebo k excitaci valenčních elektronů atomů molekuly.

Uspořádání spektrometrického přístroje se vždy skládá ze zdroje záření, měřeného vzorku a detektoru. Dále mohou být spektrometry dle konstrukce jednopaprskové či dvouprskové. Jednopaprskové změří nejprve referenční vzorek a poté až zkoumaný, dvouprskové měří oba vzorky zároveň. Pro zjištění tloušťky nadeponované vrstvy v našem experimentu byl použit spektrometr Analytik Jena Specord 210. Jedná se o dvouprskový spektrometr využívající UV-VIS analýzu. Zdroj záření se skládá z deuteriové lampy (UV) a halogenové žárovky (VIS), kde přepnutí mezi zdroji probíhá při $\lambda=320\text{nm}$. Dále je součástí zdroje monochromátor, což je zařízení sloužící k propouštění jen jedné vlnové délky v daný moment. Jako referenční vzorek je pro komparační paprsek použito prostředí.



Obr. 17: Spektrometr Analytik Jena Specord 210.

Výstup měření je v podobě spektrální závislosti transmittance na vlnové délce. Pro vyhodnocování optických parametrů a tloušťky vrstvy byl využit program TF SpecFit. Tento program pracuje s matematickým popisem naměřených křivek pomocí Sellmeierovy rovnice charakterizující index lomu a pomocí Cauchyho rovnice popisující extinkční koeficient. Poté se křivky proloží matematickým modelem vzorku, který již máme namodelován na základě

určitých znalostí materiálu. Teprve po nalezení křivky s nejmenším množstvím odchylek lze určit požadované hodnoty, jako např. tloušťka vrstvy. Správný výsledek měření je tedy závislý na správném postupu vyhodnocování naměřených dat. [16], [17], [18]

5.4.2 Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je další nedestruktivní metoda analýzy tenkých vrstev. Záření z většiny zdrojů je nepolarizované, tedy složené z náhodně polarizovaných paprsků. Lineárně polarizovaný paprsek dostaneme interferencí paprsků se stejnou či opačnou fází. Ovšem při dopadu na tenkou vrstvu dochází ke změně fázového posuvu, což se projeví tak, že paprsek již není polarizovaný lineárně, tedy v jedné rovině, ale přechází v prostorovou křivku tvaru šroubovice, kde koncový bod výsledného vektoru elektrické intenzity opisuje v průmětu elipsu. V elipsometrii se pro popis elipsy používají dva základní parametry, a sice elipsometrické úhly Δ a ψ , které jsou dány změnou fázového rozdílu kolmo na sebe polarizovaných vln a poměrem Fresnelových koeficientů, určujících poměry intenzit odraženého a dopadajícího paprsku.

Zjednodušeně lze tedy říci, že princip této metody spočívá ve změně polarizace lineárně polarizovaného záření, které dopadá na vzorek pod přesně definovaným úhlem. Tato změna vzniká v důsledku interakce a odrazu od materiálu a lze ji vyjádřit pomocí parametrů Δ a ψ , které umožní získat požadované informace o měřeném vzorku.

Elipsometry mohou být fixní, tedy s neměnným úhlem dopadu paprsku, které jsou používané spíše pro průmyslové odvětví, nebo mohou mít ramena pohyblivá s nastavitelným úhlem, přičemž tento typ se nejvíce využívá v oblasti výzkumu nových materiálů. V našem experimentu byl pro zjištění tloušťky tenké vrstvy použit elipsometr Sentech SE850.



Obr. 18: Elipsometr Sentech SE850.

Z obrázku je patrné, že přístroj má pohyblivá ramena a umožňuje tedy nastavení úhlu dopadu paprsku. Tento elipsometr používá jako světelný zdroj xenonovou lampu a infračervený spektrometr, díky kterým dokáže pracovat s širokým světelným spektrem s vlnovou délkou $\lambda=240 - 2500$ nm. Vyhodnocování se provádí pomocí softwaru SpectraRay 3, pro který je opět důležité znát vlastnosti substrátu a tedy jeho fyzikální model.

V porovnání s metodou UV-VIS spektrofotometrií je elipsometrická metoda náročnější, ale umožňuje získat více informací, ovšem za předpokladu úplné znalosti substrátu. Výsledky získané pomocí těchto metod se mohou také mírně lišit, což je dáno tím, že každá metoda pracuje s jinými prvky a koeficienty. Dále závisí přesnost měření také na správném umístění vzorku do přístroje a na správném zaměření paprsku. U spektrofotometru je velikost spotu cca $7 \times 1,5$ mm, zatímco u elipsometru je to jen cca $1 \times 0,5$ mm, což znamená při nedostatečně homogenní vrstvě vyšší riziko nesprávného výsledku u spektrofotometru z důvodu větší možnosti výskytu nehomogenit v oblasti spotu. [18], [19], [20]

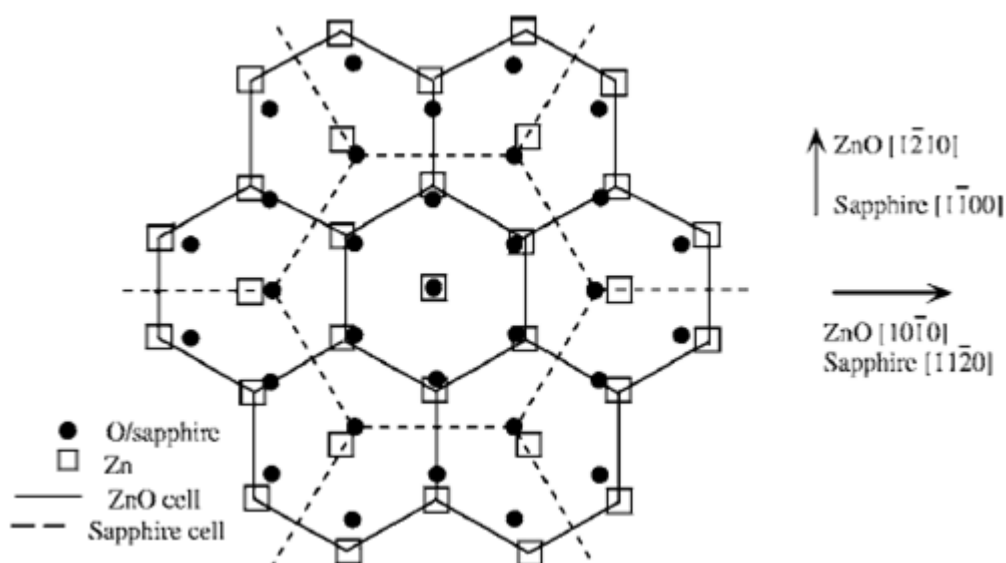
6 Depozice tenkých vrstev ZnO

Rostoucí zájem o použití ZnO pro výrobu tenkých vrstev plyne mimo jiné z jeho výborných piezoelektrických vlastností a tendence krystalů růst ve směru [0001] (viz obr. 5) na různých typech substrátů, včetně křemíku, skla či Al_2O_3 - Oxidu hlinitého. Dříve se k deponování ZnO filmů hojně využívaly technologie chemického napařování, v poslední době se ale vrstev dosahuje většinou pomocí metody magnetronového napařování a to z důvodu vyšší rychlosti depozice, relativní jednoduchosti a vysoké kvalitě vrstvy. Můžeme se setkat i se spoustou dalších metod, zpravidla však v menší míře. [4]

6.1 Substráty

Pro minimalizování hustoty dislokací a snížení napětí ve struktuře krystalů ZnO je důležité zvolit vhodný substrát. Běžně se pro růst krystalů ve směru [0001] využívá Al_2O_3 (v přírodě safír) a křemík, lze ale použít i GaAs - Arsenid gallitý a další.

Jednotlivé krystaly rostlé na Al_2O_3 se vyznačují vysokou mírou povrchové homogenity (rovinatosti), což je významné při výrobě zařízení. Při růstu ZnO na Al_2O_3 ve směru [0001] se obvykle setkáváme s epitaxiálním vztahem mezi vrstvou a substrátem, zde konkrétně pootočení krystalu zinku ke krystalu Al_2O_3 , viz obrázek:



Obr. 19: Znázornění epitaxiálního vztahu ZnO (0001) narostlém na Al_2O_3 (safír, 0001). [4]

Za účelem vyrušení tohoto jevu se používá speciálních substrátů, jako je například sloučenina ScAlMgO_4 . Kromě heteroepitaxiálního růstu na různých substrátech, může film také narůst na substrátech s povrchovou vrstvou zakončenou atomy kyslíku či zinku (tedy např. substrát ZnO), tady se ale jedná o vazbu homoepitaxiální, tedy že zde není vzájemné natočení krystalů substrátu a vrstvy. Povrch zakončený kyslíkem je navíc lepší než ten se zinkem, protože na měkčím zinku může dojít snadněji k mechanickému poškození. Dále vysokoteplotní žíhání krystalů zlepšuje u O-povrchu strukturu, morfologii i optické vlastnosti, zatímco u Zn-povrchu má minimální efekt. [4]

6.2 Magnetronové naprašování ZnO

Jedná se o jednu z nejvíce rozšířených metod získávání tenkých vrstev ZnO. V porovnání s ostatními metodami má magnetronové naprašování výhody v podobě nižších nákladů, relativní jednoduchosti, nižších provozních teplot při zachování vysoké kvality získané vrstvy.

Proces získávání tenké vrstvy ZnO může být dvojitý, zaprvé se využívá vysoce čistého terče ZnO ve spojení s RF napájením magnetronu (ZnO je polovodič). Tato metoda však neumožňuje měnit stechiometrii vrstev. Druhou možností je použít terč z čistého zinku a k pracovnímu plynu připouštět plyn reaktivní, tedy kyslík, zde se jedná o reaktivní magnetronové naprašování.

Nejčastěji se jako substrát volí Al_2O_3 (viz výše). Z hlediska studií piezoelektrických vlastností je však ZnO deponován na sklo, Si, GaAs či diamant. Tyto tenké vrstvy nám ukázaly preferovanou orientaci růstu krystalů a to ve směru [0001].

Velikost napětí ve struktuře rozprašovaného ZnO závisí na teplotě a typu substrátu a na naprašovacím tlaku.

Následné žíhání se provádí za účelem zlepšení napětí a morfologie krystalické mřížky a pro zlepšení optických vlastností. Během žíhání dodáváme atomům ZnO potřebnou energii a ty mění prostorové uspořádání v mřížce.

Zda jsou ZnO vrstvy nanesené na křemíkovém substrátu při reaktivním naprašování (tedy O_2 + Ar) spíše n-typu či p-typu, závisí na velikosti poměru reaktivního a pracovního plynu. [4]

7 Realizace experimentu

7.1 Motivace

Dnešní doba se dá charakterizovat jako doba konzumpce a rychle se rozvíjejících technologií, přinášejících s sebou nové či lepší zařízení a výrobky, jež nám zjednodušují nebo zpříjemňují život. Trend se ubírá směrem k miniaturizaci zařízení, což je patrné například na vývoji spotřební elektroniky za poslední desetiletí. Miniaturizace zařízení s sebou přináší i přes rostoucí nároky na výkon, snižující se nároky na zdroj energie, protože menší součástky a prvky mají menší spotřebu a menší ztráty. To nám umožňuje začít se poohlížet po alternativních zdrojích, které zvládnou ideálně nahradit zdroje nyní používané, převážně tedy standardní elektrochemické akumulátory, nebo s nimi dokážou spolupracovat z hlediska dlouhodobého ukládání okamžitě vyrobené energie a tedy úplně odstranit nutnost dobíjet akumulátory ze sítě. Nové alternativní zdroje z velké míry pracují na přetvoření odpadní či jinak nevyužitě energie na energii elektrickou, souhrnně se tento systém nazývá Energy Harvesting. Konkrétně piezoelektrický mikrogenerátor, kterému je věnována tato práce, dokáže přetvořit energii kinetickou, tedy například vibrace, na elektrické napětí. A právě vibrace jsou pro piezo mikrogenerátor ideálním zdrojem kinetické energie, protože při znalosti kmitočtu konkrétních vibrací lze vytvořit takový generátor, jehož rezonanční frekvence bude v oblasti kmitočtu vibrací a tím dosáhneme jeho nejlepšího využití. Vzhledem k tomu, že piezogenerátory obecně jsou zdroje napětí a velmi malého proudu, tedy zdroje relativně malého výkonu, je rozhodující zvolit správnou aplikaci.

7.2 Popis depoziční aparatury

7.2.1 BOC Edwards TF600

Vrstvy ZnO, Al a Al₂O₃ byly vytvořeny pomocí aparatury BOC Edwards TF600. Jedná se o systém určený pro výrobu tenkých vrstev metodami PECVD a PVD. Systém se skládá z depoziční komory, čerpací aparatury a řídicího systému. Depoziční komora obsahuje dva magnetrony pro DC naprašování do výkonu 1 500W a pro RF naprašování do výkonu 600W a elektronové dělo pro metodu PACVD. Dále se zde nachází stolek, na nějž se vzorky přichytávají pod úchyty a přitahují se šrouby. Stolek umožňuje rotaci a to i za depozice, což umožňuje ovlivňovat průběh depozice. Komora je z nemagnetické nerezové oceli typu 304, má rozměry 600mm na šířku a 500mm na výšku.

Dveře komory, tvořící celou přední stěnu jsou ze stejného materiálu a uprostřed mají kulatý průzor o průměru 100mm umožňující vizuální kontrolu depozice. Odčerpávací aparatura zabezpečující dostatečný stupeň vakua v komoře, se skládá z rotační a turbomolekulární vývěvy.

V první části procesu je spuštěna rotační vývěva, která sníží tlak v komoře na hodnotu okolo $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, poté se spustí turbomolekulární vývěva, která za výrazně kratší dobu sníží tlak na potřebnou hodnotu. Kombinace těchto dvou metod s sebou přináší snížení celkového času depozice. Řídicí jednotka se skládá z modulů, které ovládají či přímo napájí jednotlivé součásti komory, jako například modul s PLC řízením a dotykovým displejem sloužící k ovládání vakuového systému nebo modul se zdrojem RF napájení magnetronu.

Jelikož proces depozice není plně automatizovaný, je zapotřebí po skončení depozice manuálně vypnout napájení magnetronu a případně i rotaci stolku.

Jako pracovní plyn využívá systém argon. [21]



Obr. 20: Depoziční systém BOC Edwards TF600.

7.2.2 SAMCO PD 220N

Tato aparatura byla použita pro vytvoření vrstvy SiO_2 . Jedná se o depoziční aparaturu využívající metodu PECVD, tedy plazmou podpořenou chemickou depozicí.

Celý systém se skládá z depoziční komory, zařízení pro čerpání vakua, zařízení pro přivádění reakčních plynů a vysokofrekvenčního RF generátoru s frekvencí 13,56 MHz. V depoziční komoře se nachází dvě elektrody o průměru 300 mm, umístěné v horní a spodní části komory. V horní elektrodě se nachází malé otvory, které zajišťují přívod reakčních plynů do prostoru komory, spodní elektroda je vyhřívána a na horní je přiváděno napětí. Na spodní elektrodu se také umísťuje substrát. Aby proces depozice mohl probíhat, je nezbytné vytvořit v komoře dostatečný stupeň vakua, což obstarává turbomolekulární vývěva se škrtícím ventilem, schopná vyčerpat objem komory na hodnotu tlaku až $9 \cdot 10^{-4}$.



Obr. 21: Depoziční systém SAMCO PD 220N.

Tato depoziční aparatura umožňuje depozice oxidů křemíku, nitridů křemíku (Si_3N_4), oxonitridů křemíku (SiO_xN_y) a vrstvy hydrogenizovaného amorfního křemíku. Průběh depozice je plně automatický s možností plně manuálního doladění. [24]

7.2.3 Příprava vzorků a depoziční komory

Příprava substrátů pro nanášené vrstvy sestává z vyřezání požadovaného tvaru a následného očištění od mastnoty a jiných nečistot, teprve poté se může umístit do depoziční komory. V našem experimentu jsme používali dva typy substrátů, skleněný substrát Corning 1737 a čistý křemík.

Řezání obou substrátů probíhá ručně, kdy se pomocí pera s diamantovým hrotem vytlačí rýha do povrchu, čímž dojde k jeho narušení a při určité zručnosti a správném rozložení působící síly lze substrát podél rýhy zlomit.

Corning se řeže z obdélníkových destiček a křemík se připravuje z takzvaných waferů, což jsou substrátové disky, u kterých je jedna plocha při výrobě seříznutá dle krystalografické orientace pro docílení přesného zarovnání. Pro tento experiment byly použity waferu typu p s orientací krystalů (1,1,1). Substráty pro experimenty zjišťující vlastnosti vrstev rostlých při různých depozičních parametrech byly proužky s rozměry zhruba 1,5*4 cm.

Dalším krokem je čištění vzorků, které probíhá ve speciální místnosti s náležitým vybavením pro práci s chemikáliemi. Substráty se nejprve ponoří do acetonu, který slouží jako rozpouštědlo organických látek, poté se uloží na 15 minut do ultrazvukové čističky. Ta pomocí ultrazvuku rozkmitá molekuly vody a zapříčiní tím vznik míst s periodickým střídáním tlaku. V těchto místech dochází ke vzniku malých bublinek, které vlivem změny tlaku explodují či implodují a vytváří tak ve svém okolí tlakové vlny, které nečistoty narušují a mechanicky odstraňují. Tento jev se také nazývá kavitace. Po 15 minutách se substráty přeloží do kádinky s isopropylalkoholem, který slouží k odstranění mastnot a dalších nečistot. Poté se substráty umístí do ultrazvukové čističky na 5 minut, pak se opláchnou opět isopropylalkoholem a nakonec vysuší proudem horkého vzduchu. Čistota vzorků je důležitým faktorem, který ovlivňuje adhezi tenké vrstvy na substrátu, při nedocílení dostatečného stupně čistoty dochází k degradaci systému.

Před depozicí je nutné vyčištění komory, aby se zabránilo ovlivnění vrstvy materiálem předchozí depozice. Čištění probíhá tak, že volné části, jako držák terče, držáky substrátů a šroubky se vyjmou a vloží do lázně s kyselinou fosforečnou, která odleptá zoxidovanou vrstvu na jejich povrchu. Znečištěné části, které z komory nelze vyjmout se očistí mechanicky, pomocí přípravku s abrazivním povrchem. Poté se všechny části odmastí pomocí isopropylalkoholu, vyjmuté díly se vrátí na své místo a na držák se umístí terč. V našem experimentu se používal keramický terč ZnO, terč z čistého zinku a terč z čistého hliníku.

Dále se umístí na pracovní stůl pod držáky jednotlivé substráty.

Ovšem před umístěním skleněných substrátů je zapotřebí na nich vyznačit malou tečku pomocí barevného popisovače, která se po depozici odstraní isopropylalkoholem a na vzniklém rozhraní substrát - vrstva lze vyhodnotit tloušťku nadeponované vrstvy.

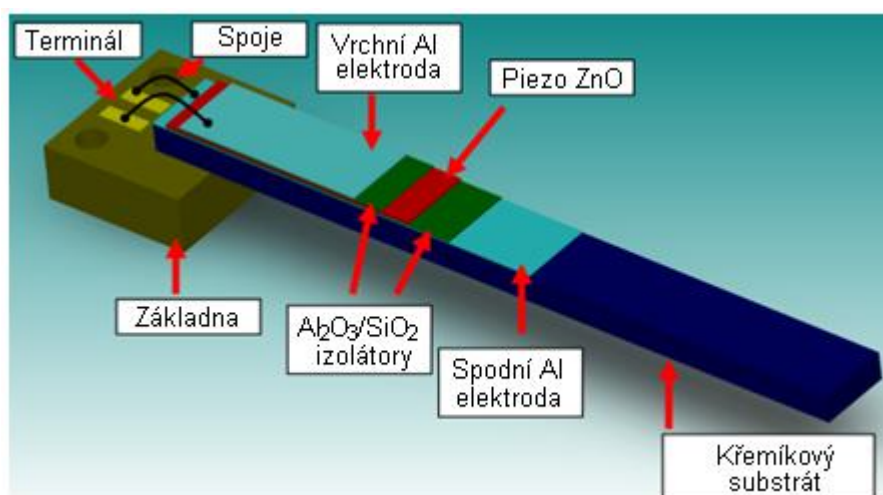
Pak se z prostoru komory odsají všechny nečistoty a prach, isopropylalkoholem se očistí prostor těsnění dveří aby se zamezilo vzniku netěsností v důsledku nečistot a dveře se uzavřou.

Před depozicí je nutné v komoře vytvořit potřebný stupeň vakua, který zaručí udržení plazmového výboje pracovního plynu, v našem případě argonu a tím i zaručí správný průběh depozice. Pokud byl v předchozí depozici použit jiný materiál, než ten nynější je nutné provést tzv. demodepozici. Při demodepozici je pokryty stěny komory a povrchy vnitřních součástí deponovanou vrstvou, čímž se zabrání kontaminaci připravované vrstvy prvky naprášenými či adsorbovanými z předchozí depozice.

Nakonec je na řadě Ion Etching (česky: iontové leptání), což je dočištění substrátů od nečistot v mikroskopickém měřítku založené na principu řízené eroze povrchu, pomocí urychlených iontů plazmového výboje argonu. Při správné volbě tlaku a urychlovacího napětí lze dosáhnout relativně vysoké odprašovací rychlosti. V našem experimentu trval ino etching většinou 15 minut při výkonu 200W, pokojové teplotě a tlaku 0,3 Pa uvnitř komory. [7]

7.3 Návrh piezogenerátoru

Generátor se skládá celkem z pěti vrstev, jak je patrné na obrázku 22. Vrstvy lze rozdělit z hlediska funkce na tři typy, aktivní, izolační a kontaktní. Aktivní vrstva, tedy vrstva s piezoelektrickými vlastnostmi, se nachází mezi dvěma izolačními vrstvami a jejím úkolem je generování náboje při její prostorové deformaci. Kontaktní vrstvy slouží k odvedení vzniklého náboje. Jako substrát je zde použit křemíkový nosník o šířce 5mm a délce 80mm, jehož velikost nakonec určuje rozměry a použití generátoru.



Obr. 22: Schematické znázornění složení piezogenerátoru.

Pro náš experiment byly navrženy dvě alternativy generátoru, lišící se pouze druhem použitého materiálu pro izolační vrstvy.

První generátor využívá jako aktivní prvek vrstvu ZnO, pro izolační vrstvy byl použit Al_2O_3 a pro kontakty Al. Druhý generátor je stejný, ovšem jako izolační vrstvy zde slouží SiO_2 . Každý generátor je na jedné straně upnut do jednostranně vetknutého nosníku a z kontaktů jsou vyvedené spoje na vstupní terminál.

7.4 Proces výroby generátoru

Z důvodů zjištění vlastností nadeponovaných vrstev podstatných pro správnou modifikaci vrstev konečného výrobku, tedy mikrogenerátoru, byla uskutečněna série experimentů při různých depozičních parametrech. Na tyto experimenty se použily vzorky o rozměrech cca 1,5*4 cm. Pro určení tloušťky nanesené vrstvy a depoziční rychlosti sloužily skleněné substráty, pro zjištění dalších vlastností, jako například textury narostlé vrstvy byly používány křemíkové substráty. Po nalezení optimálních depozičních parametrů pro požadované vrstvy se mohlo přejít k výrobě samotných generátorů. Pro generátory byl použit křemíkový substrát s rozměry 1,5*8 cm. Substráty byly před depozičními standardně očištěny (viz. předchozí kapitola) a na každém byly pomocí diamantového pera vytvořeny dvě podélné rýhy, dělicí substrát na tři části o rozměrech konečného generátoru, tedy 0,5*8 cm. Po dokončení procesu depoziční se konečný výrobek rozlomil, podél předem připravených rýh, na tři stejně široké proužky, přičemž prostřední byl vždy požadovaný generátor. Toto řešení bylo zvoleno z důvodu požadavku maximální homogenity tloušťky na celé ploše generátoru, tedy i na krajích, kde bývá tloušťka nanesené vrstvy nižší.

V rámci experimentu byly vytvořeny dva funkční piezogenerátory s rozdílnými izolačními vrstvami. Parametry jsou patrné v tabulce 1.

	Generátor 4			Generátor 5		
	typ	tl. [nm]	proces č.	typ	tl. [nm]	proces č.
substrát	Si		-	Si		-
kontakt	Al	135	127/18	Al	135	127/18
izolační vrstva	Al_2O_3	80	127/19	SiO_2	100	127/20
aktivní vrstva	ZnO	970	127/21	ZnO	970	127/21
izolační vrstva	Al_2O_3	80	127/22	SiO_2	100	127/23
kontakt	Al	135	127/24	Al	135	127/24

Tabulka 1: Složení generátorů.

Parametry depozic:

- Proces č. 127/18 – Al kontakt – metoda: DC magnetronové naprašování

Depoziční komora byla předčerpána na tlak $8,5 * 10^{-4}$ Pa, substráty byly dočištěny ionovým leptáním. Depozice na DC magnetronu z hliníkového terče o čistotě 99,99%, proud $I_D = 0,4A$, napětí na terči = -370V, průtok argonu = 9sccm, tlak = 1Pa, T = RT, čas = 15 min.

- Proces č. 127/19 - Al₂O₃ izolační vrstva – metoda: DC reaktivní magnetronové naprašování

Depoziční komora byla předčerpána na tlak $8 * 10^{-4}$ Pa. Depozice na DC magnetronu z hliníkového terče o čistotě 99,99%, proud $I_D = 0,4A$, napětí na terči = -245V, průtok argonu = 1sccm, průtok kyslíku = 1 sccm, tlak = 0,3 Pa, T = RT, čas = 100 min.

- Proces 127/20 - SiO₂ izolační vrstva – metoda: PECVD (plazmo-chemická depozice z plynné fáze)

Depoziční komora byla předčerpána na tlak $8 * 10^{-4}$ Pa. Plynnými prekurzory pro růst SiO₂ vrstvy byly SiH₄ (silan) a N₂O (oxid dusný, nebo-li rajský plyn). Parametry depozice: RF výkon na elektrodě = 50W, průtok silanu = 60sccm, průtok oxidu dusného = 120 sccm, tlak = 67Pa, T = 250°C, čas = 1 h 38 min.

- Proces 127/21 - ZnO aktivní vrstva generátoru – RF reaktivní magnetronové naprašování

Depoziční komora byla předčerpána na tlak $7,2 * 10^{-4}$ Pa. Před samotnou depozicí byl stolek se substráty vyhřátý na 200°C. Depozice na RF magnetronu ze zinkového terče o čistotě 99,999%, výkon na terči = 250W, napětí na terči = -445V, průtok argonu = 2sccm, průtok kyslíku = 4sccm, tlak = 0,8Pa, T = 200°C, čas = 9 hod, při depozici stolek se vzorky rotoval pro zvýšení míry uspořádání krystalitů a lepší homogenitu vrstvy.

8 Výsledky

Cíle diplomové práce:

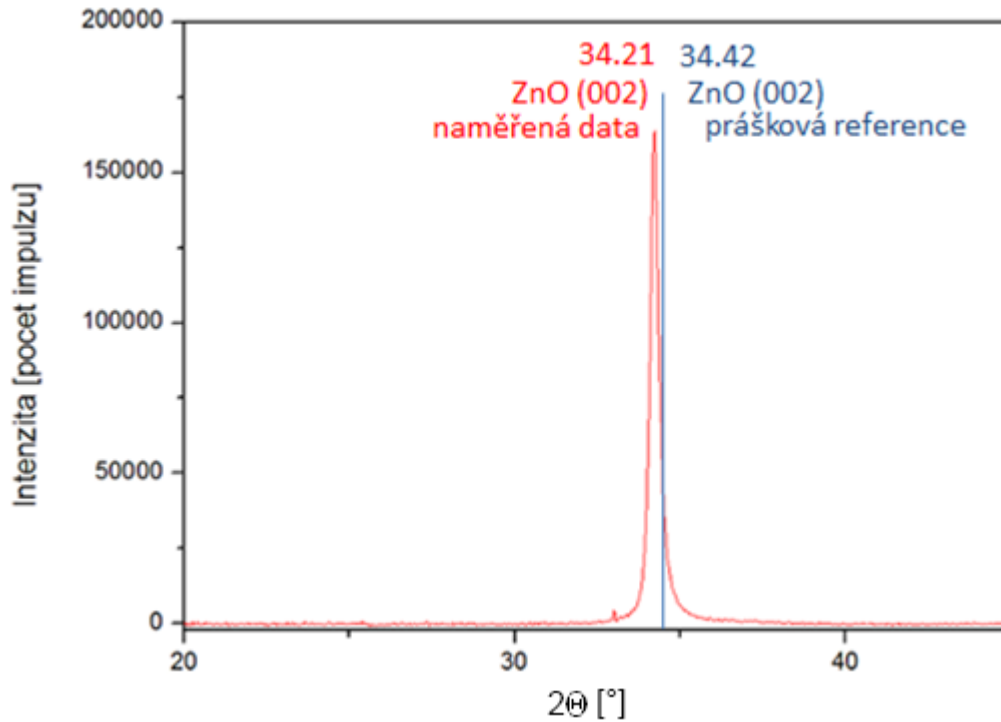
- 1) Prostudovat současný stav poznání piezo-elektrických vlastností oxidu zinku
- 2) Modifikovat strukturu aktivní ZnO vrstvy
- 3) Navrhnout izolační a kontaktní vrstvy generátoru napětí tvaru jednoduchého vetknutého nosníku.
- 4) Sledovat vliv strukturních změn ZnO na velikost generovaného napětí
- 5) Optimalizovat piezo-generátor napětí: z pohledu aktivní vrstvy a zároveň složení izolačních a kontaktních vrstev

Jedním z cílů diplomové práce bylo modifikovat strukturu aktivní ZnO vrstvy pro použití v piezogenerátoru napětí. V rámci experimentální práce byla struktura modifikována řízenou změnou depozičních parametrů k dosažení různých strukturních parametrů (textura, velikost krystalitů, biaxiální pnutí, mikrodeformace). S ohledem na použití v generátoru napětí byly vyvíjeny 2 typy textury připravovaných vrstev: aktivní piezoelektrická vrstva ZnO s krystalitami orientovanými kolmo na substrát (viz. kapitola 8.1) a aktivní piezoelektrická ZnO vrstva s řízeným odklonem krystalitů od substrátu (viz. kapitola 8.2). Cílem bylo sledovat vliv těchto strukturních parametrů na velikost dipólů a následně velikost generovaného napětí připravených mikrogenerátorů (viz. kapitola 8.3).

8.1 Aktivní piezoelektrická vrstva orientovaná kolmo na substrát

Výsledky rentgenové difrakční analýzy ukazují, že aktivní vrstva piezogenerátoru je polykrystalická s jednoznačnou přednostní orientací krystalitů (texturou) ve směru osy c . To tedy znamená, že hexagonální krystalitové struktury jsou orientovány svojí hlavní osou c kolmo na substrát, což potvrzuje i SEM analýza (obr. 34).

Z difrakční čáry odpovídající krystalografické rovině (002) byly dle vztahů uvedených v kapitole 5.2 vypočteny reálné strukturní parametry: biaxiální mřížkové napětí $\sigma_1 + \sigma_2$, průměrná hodnota velikostí krystalitů $\langle D \rangle$ a průměrná hodnota mikrodeformací $\langle \epsilon \rangle$. Parametry reálné struktury zkoumaných vrstev jsou uvedeny v tabulce 2.

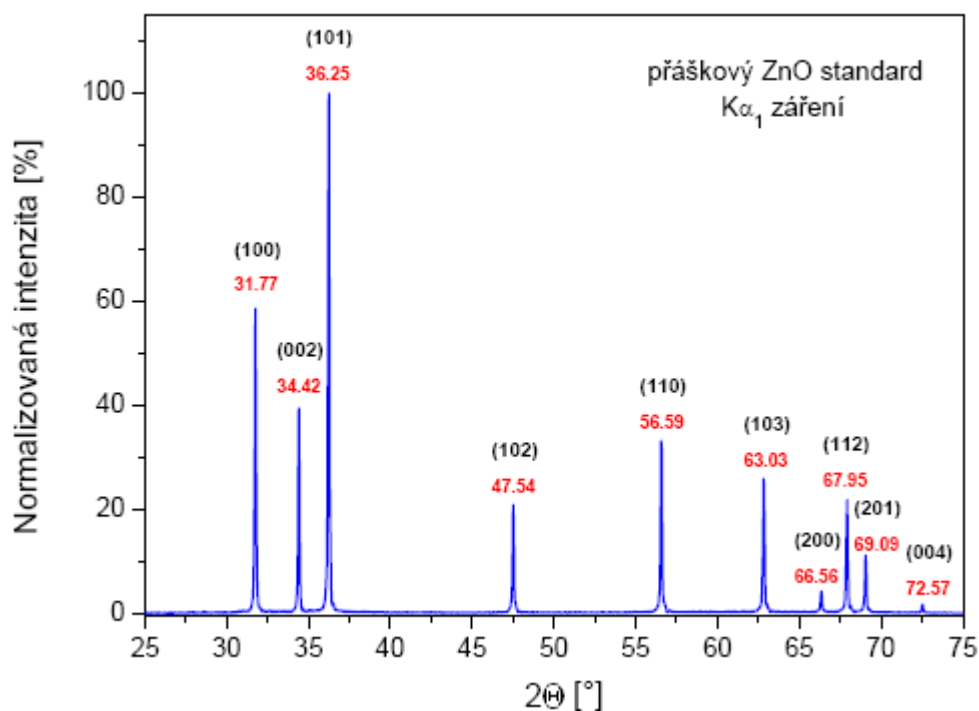


Obr. 23: Difraktogram aktivní ZnO vrstvy použité v piezogenerátoru.

Vzorek	$\langle D \rangle$ [nm]	$\langle \epsilon \rangle$ [-]	$\sigma_1 + \sigma_2$ [GPa]	Tloušťka[nm]	2θ [°]
ZnO_127_21	70	0.0032	- 1.6	970	34.21

Tabulka 2: Strukturální parametry ZnO vrstvy použité v piezogenerátoru.

Difraktogram zkoumané ZnO vrstvy (obr. 23) ukazuje oproti práškovému standardu (obr. 24) pouze jedinou difrakční linii rovin (002). Práškový standard udává pozici difrakčních čar pro materiál bez vnitřního pnutí. Posun difrakční linie (002) naměřené vrstvy ZnO vůči pozici práškového standardu určuje velikost biaxiálního mřížkového napětí v krystalické struktuře.



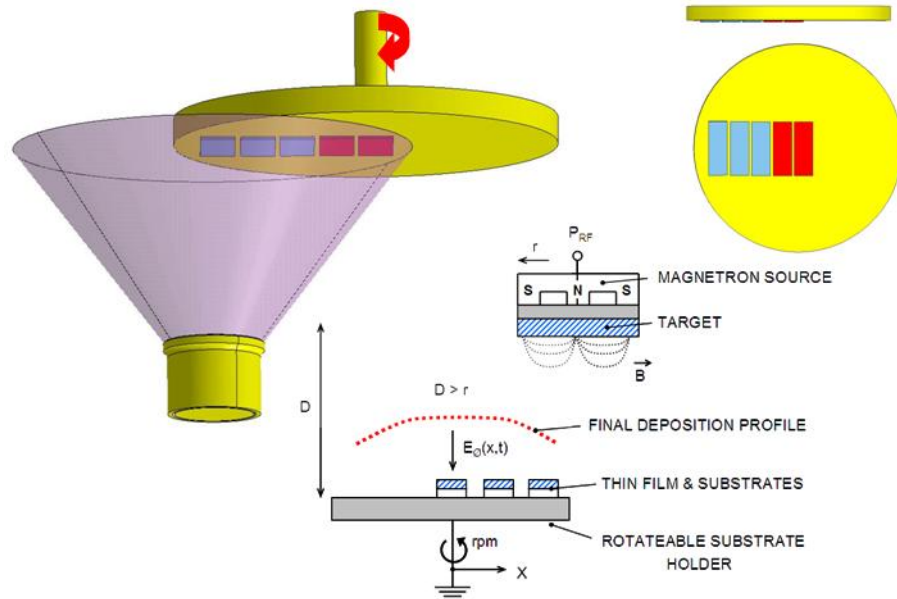
Obr. 24: Difraktogram práškového standardu ZnO s náhodnou orientací krystalitů.

Při magnetronovém naprašování ve vrstvách zpravidla vzniká tlakové mřížkové napětí, které je způsobené bombardem vysoko-energetických atomů a iontů během depozičního procesu. Ve zkoumané vrstvě ZnO dochází k ukládání kyslíkových atomů v intersticiálních polohách mříže, dochází k lokální mřížkové distorzi a tím pádem k nárůstu biaxiálních mřížkových napětí.

Hlavními kritérii pro výběr vrstvy k aplikaci v mikrogenerátoru tedy jsou:

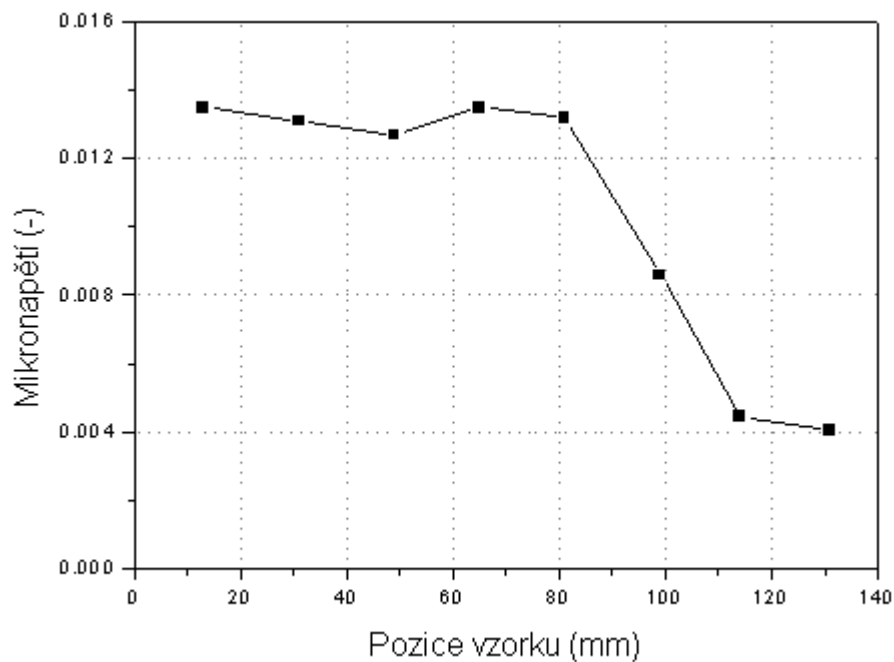
- přednostní orientace krystalitů
- nízké hodnoty biaxiálního pnutí a mikrodeformací
- dostatečně velké krystality.

Pro dosažení těchto vlastností vrstvy se ukázaly zásadními parametry teplota substrátu při růstu vrstvy a jeho laterální vzdálenost od depozičního terče. V použité aparatuře TF 600 je depoziční terč umístěn excentricky vůči středu stolku pro upnutí substrátů (obr. 25).

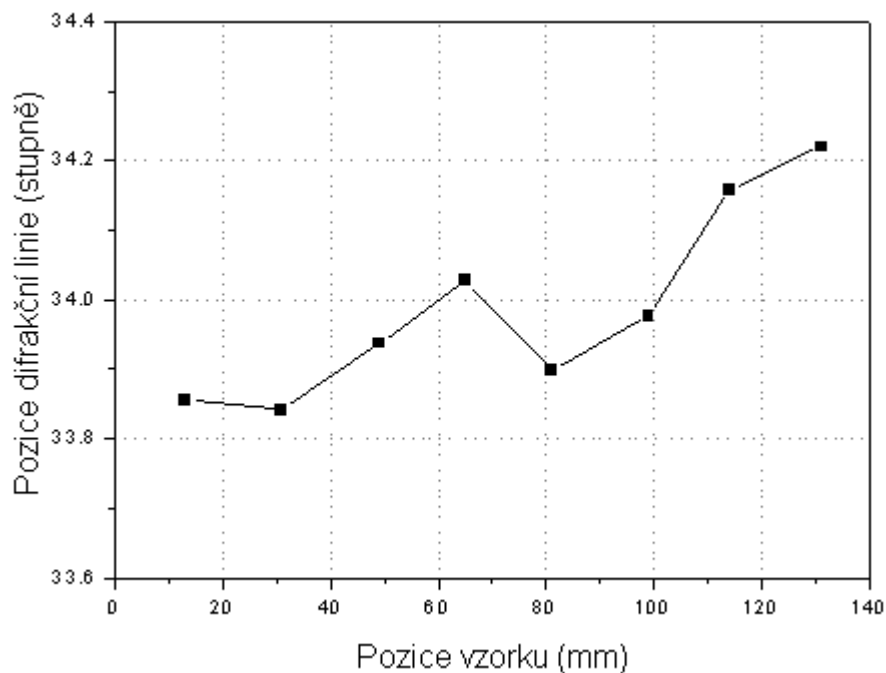


Obr. 25: Umístění substrátu (na rotačním stolku) vůči terči.

V pozicích nejvzdálenějších od depozičního terče dosahovaly připravené vrstvy výrazně nižších mikrodeformací (obr. 26). Mikrodeformace jsou vypočtené metodou analýzy nejsilnější difrakční linie, v tomto případě (002), konkrétně z jejího posunu vůči pozici odpovídající práškovému standardu. S rostoucí vzdáleností od terče se poloha difrakční linie (002) přibližuje hodnotě práškového standardu $34.42 \ 2\theta$ a indikuje tak pokles pnutí ve vrstvách blíže středu stolku (obr. 27).

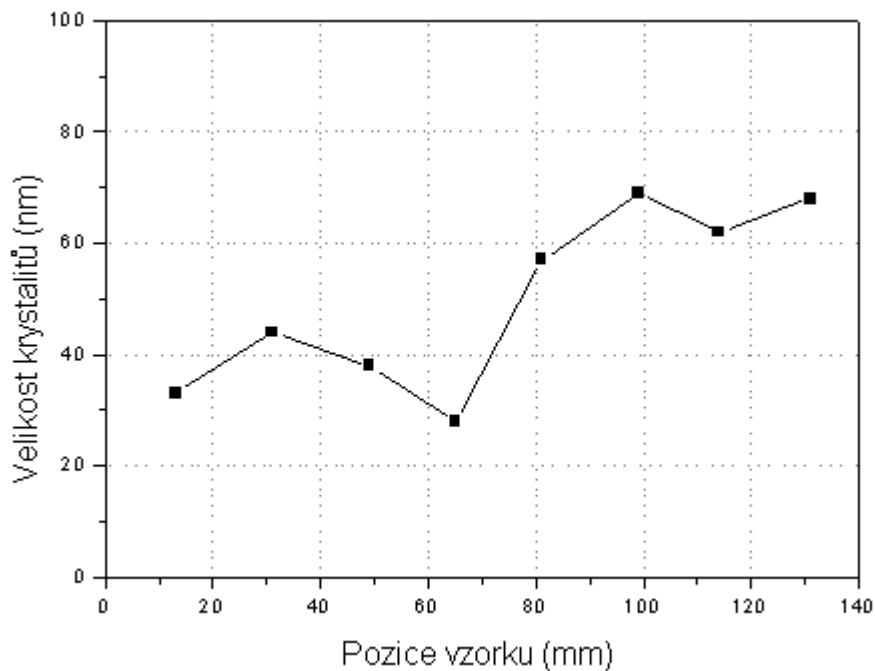


Obr. 26: Výrazný pokles mikronapětí se vrůstající laterální vzdáleností substrátu od terče.

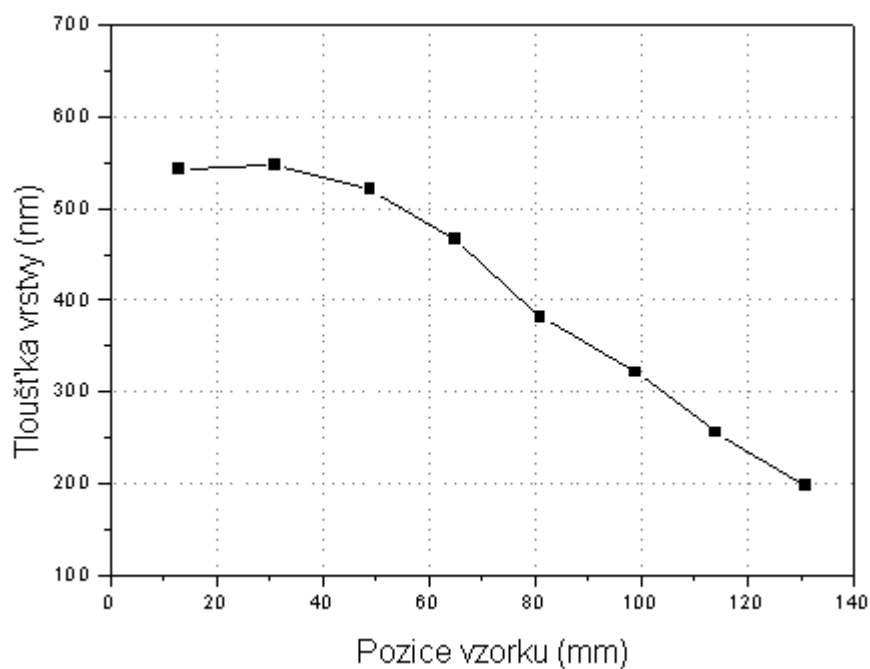


Obr. 27: S rostoucí laterální vzdáleností od terče se poloha difrakční linie (002) přibližuje hodnotě práškového standardu 34,42°.

Nárůst pnutí ve vrstvách nad erozivní zónou terče je patrně způsoben bombardem povrchu rostoucí vrstvy vysoko-energetickými ionty kyslíku, které rostoucí strukturu rozbíjejí a vnášejí do ní tlaková pnutí. Na vzorky ve větší laterální vzdálenosti těchto iontů dopadá výrazně menší množství, proto narůstající vrstva vytváří větší krystality (obr. 28) a v případě zvýšené teploty depozice mají dopadající částice dostatečnou energii k pohybu po povrchu vrstvy a usazení ve vazebně energeticky příznivé poloze. Umístění substrátů do středu depozičního stolku v laterální vzdálenosti od terče cca 130 mm má však jednu podstatnou nevýhodu a tou je pokles depoziční rychlosti. Obr. 29 ukazuje tloušťky vrstev deponovaných za stejných podmínek při jednom depozičním procesu s rozdílem laterální vzdálenosti od terče. Zatímco vrstvy nad terčem dosáhly tloušťky 550nm, vrstvy ve vzdálenosti 130mm dosáhly tloušťky 200nm.



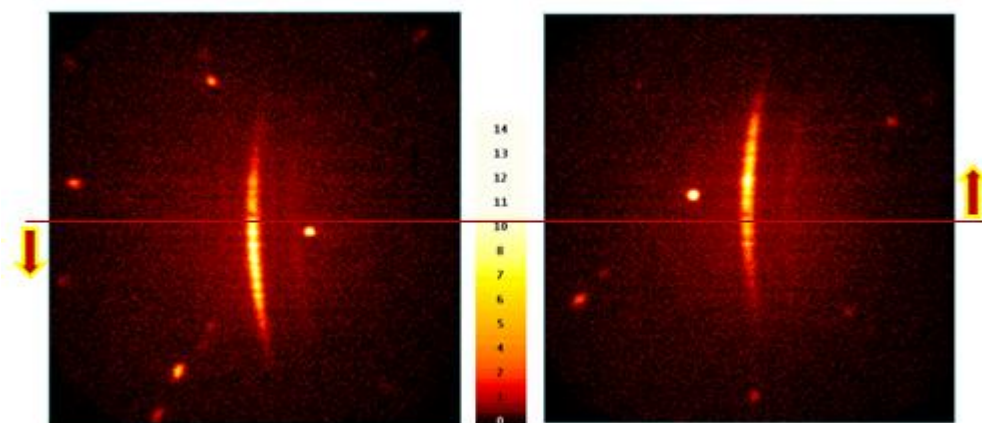
Obr. 28: Nárůst velikosti krystalitů s rostoucí laterální vzdáleností substrátu od terče.



Obr. 29: S rostoucí laterální vzdáleností klesá deponiční rychlost a vrstvy dosahují výrazně menší tloušťky.

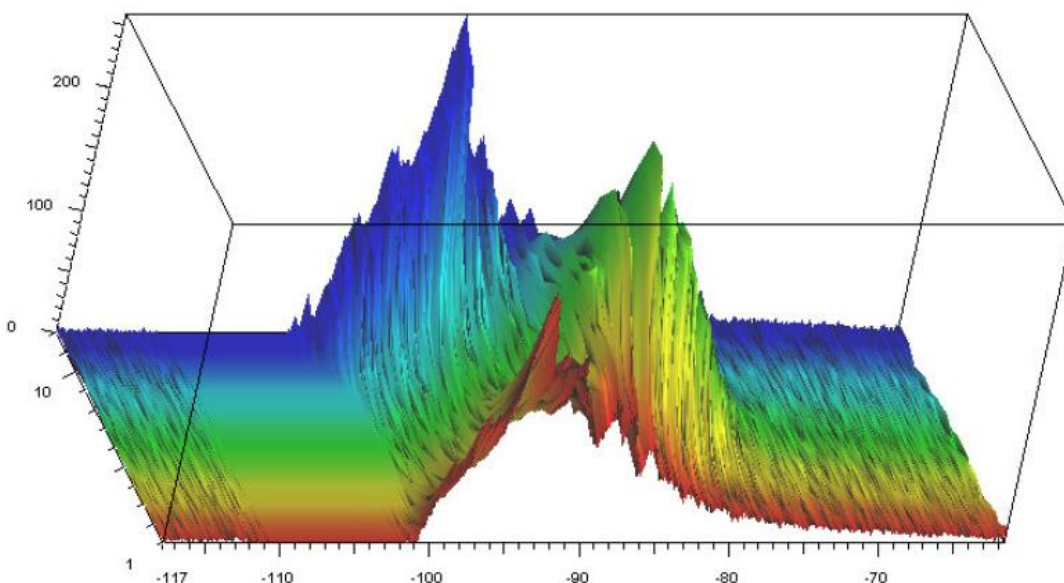
8.2 Aktivní piezoelektrická vrstva s řízeným odklonem krystalitů

Pro přípravu mikrogenerátoru napětí byla vyvíjena aktivní ZnO vrstva s řízeným odklonem krystalitů od kolmice k substrátu. V případě použití této vrstvy budou horní a spodní kontakt mikrogenerátoru deponovány na opačných koncích vetknutého nosníku. Na obr. 30 je 2D sken získaný automatickým difraktometrem Bruker AXS D8 Discover s plošným detektorem a Eulerovou kolébkou. Intenzita difrakční čáry je soustředěna do úzkého laterálního profilu, z čehož je patrné, že připravené vrstvy jsou polykrystalické se silnou texturou. Vrstva zobrazená na obr. 30 byla proměřena z různých směrů s krokem 30°. Posun laterálního profilu vůči středu při různém úhlu natočení nám dává informaci o mírném odklonu krystalitů od kolmice k substrátu.



Obr. 30: 2D difraktogram vrstvy s odklonem od kolmice k substrátu.

Na obr. 31 je vykreslena mapa ze všech 11 měření. Z této mapy lze odečíst, že odklon krystalitů od kolmice k substrátu je 6°. Vzhledem k tomu, že nebylo dosaženo výraznějšího odklonu krystalitů, nebyla tato vrstva v připravených generátorech použita.



Obr. 31: Mapa 2D difraktogramů s krokem 30° ukazuje odklon krystalitů od kolmice k substrátu o 6° .

8.3 Pnutí v nanosených vrstvách

V průběhu depozice vzniká v nanášené vrstvě pnutí, které narušuje vlastnosti vrstvy a projevuje se změnou zakřivení profilu substrátu. Z hlediska působení vrstvy na substrát dělíme pnutí na tenzní (tahové) a kompresní (tlakové). Tenzní pnutí si lze představit tak, že kdyby se vrstva oddělila od substrátu, tak by se stáhla. Vysoké tenzní pnutí může vést k tvorbě prasklin ve vrstvě. Při kompresním pnutí by se vrstva po oddělení naopak roztáhla, což znamená, že při vysokém kompresním pnutí má vrstva tendenci delaminovat se.

Celkové pnutí se skládá ze dvou složek: intrinsické (růstové) a teplotní.

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} \quad (11)$$

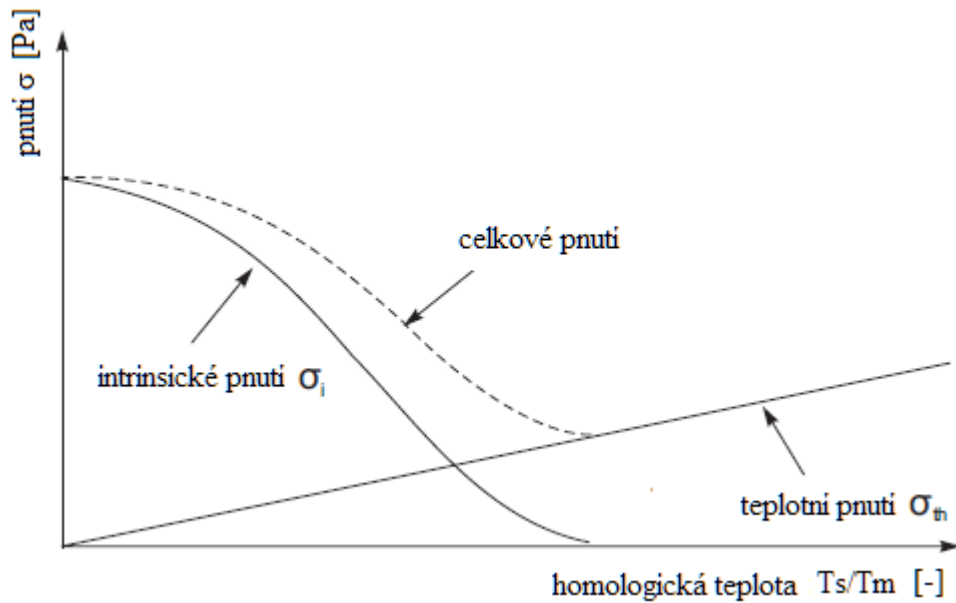
kde:

σ je celkové pnutí

σ_i je intrinsické pnutí

σ_{th} je teplotní pnutí

Intrinsické pnutí, někdy také růstové, vzniká během depozice v důsledku akumulace defektů v krystalické mřížce materiálu a závisí na energii dodané do procesu. Teplotní pnutí je způsobeno rozdílnou teplotní roztažností materiálu vrstvy a substrátu. Toto pnutí lze určit pomocí koeficientů teplotní roztažnosti vrstvy a substrátu, Youngova modulu pružnosti a teplot při depozici a při měření celkového pnutí.



Obr. 32: Grafické znázornění závislosti pnutí na homologické teplotě. [21]

Závislost pnutí se udává v závislosti na homologické teplotě, což je poměr teploty substrátu - T_S a teploty tání materiálu vrstvy - T_M .

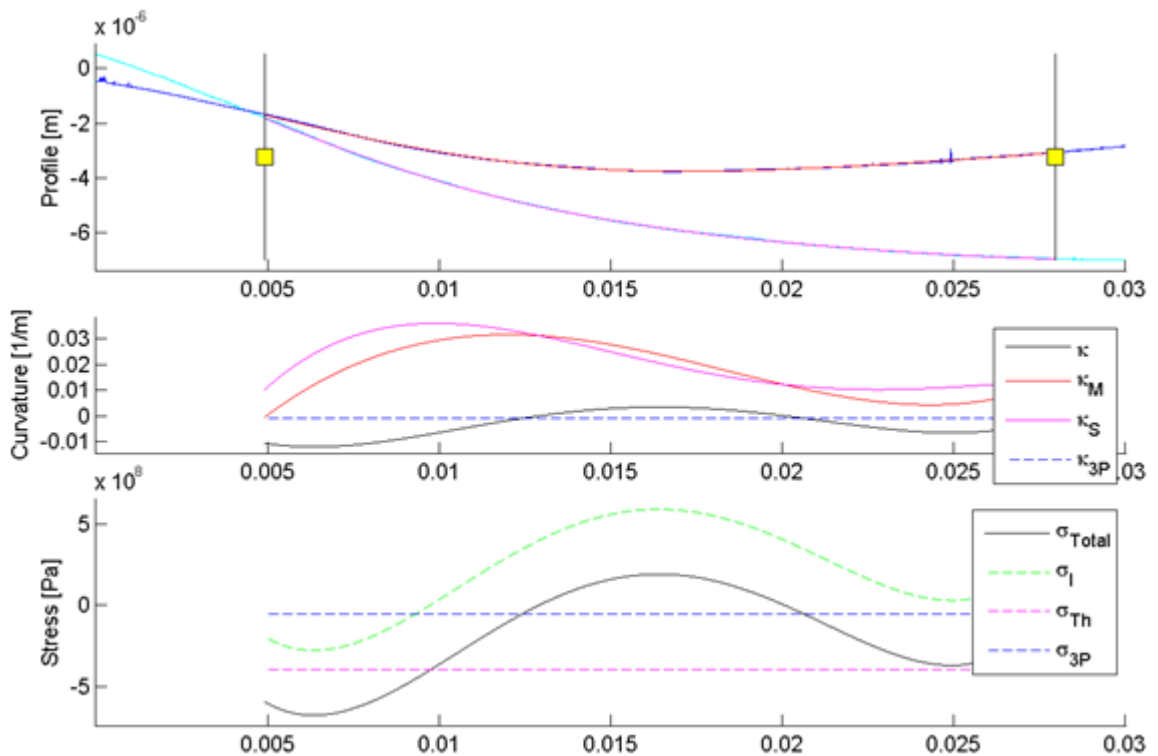
Znalost pnutí ve výsledném produktu umožňuje optimalizovat depoziční proces, snížit možnosti vzniku prasklin či problémů s adhezí. [22]

V našem experimentu bylo zjišťováno pnutí vzniklé v jednotlivých vrstvách ZnO, Al₂O₃ a SiO₂. Vrstvy o tloušťce ZnO: 1μm, Al₂O₃: 80nm a SiO₂: 100nm byly nanášeny na sklo o tloušťce 100μm a křemíkový substrát o tloušťce 625μm. Rozměry jednotlivých vzorků jsou 5x80mm. Měření zakřivení probíhalo na profilometru KLA Tencor P-6 (viz. 5.1.), kdy bylo změřeno zakřivení profilu substrátu na délce 30 mm před a po depoziční.

K vyhodnocení výsledků měření byl použit software **ST-RES-S** z prostředí Matlab.

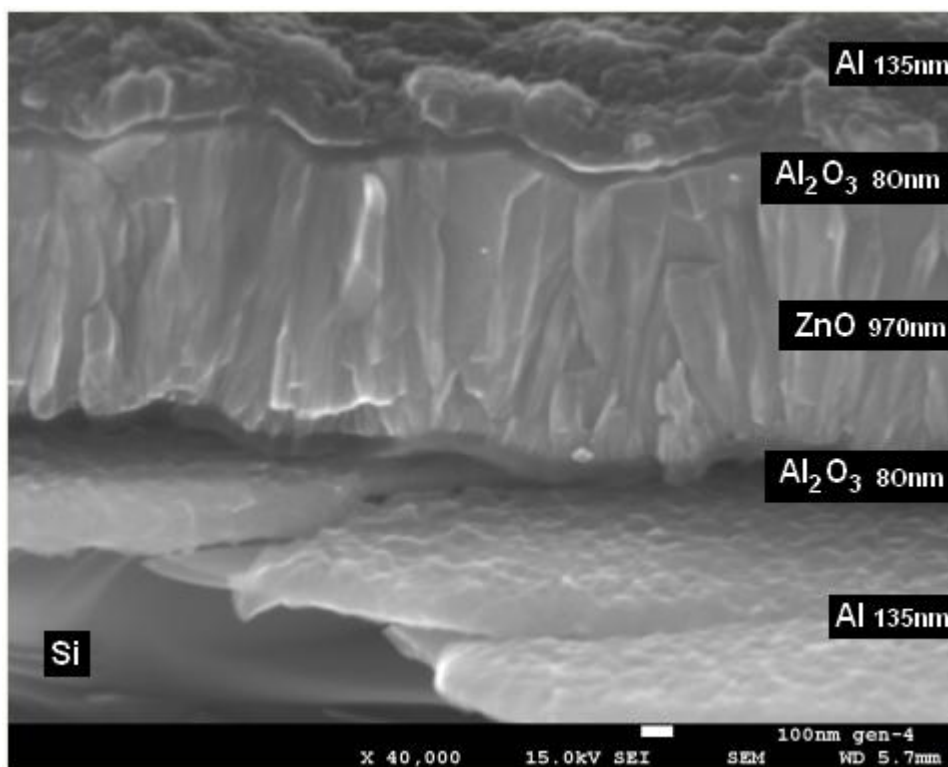
Tento software využívá pro určení pnutí metodu založenou na Stoneyově rovnici pro pnutí tenké vrstvy na substrátu a třibodovou metodu. Pro určení pnutí je nutné znát profil substrátu před a po depoziční, tloušťku vrstvy a substrátu, Youngův modul pružnosti substrátu a další konstanty dané použitými materiály. Výstupem z programu jsou tři grafická znázornění. První se týká měřeného profilu a výběru analyzované oblasti, přičemž světle modrá křivka reprezentuje profil substrátu před depoziční a tmavě modrá po depoziční. Druhý graf znázorňuje křivost povrchu před a po depoziční a třetí graf naznačuje zbytkové pnutí ve vrstvě.

vrstva	d_v [nm]	substrát	d_s [μm]	σ [GPa]
ZnO	1000	křemík	625	-0,73
		sklo	100	-0,48
Al ₂ O ₃	80	křemík	625	0,54
		sklo	100	0,04
SiO ₂	100	křemík	625	-0,19
		sklo	100	-0,13

Tabulka 3: Výsledné pnutí v jednotlivých vrstvách, d je tloušťka.Obr. 33: Výstup z programu ST-RES-S pro vrstvu SiO₂ nanesenou na křemíkovém substrátu.

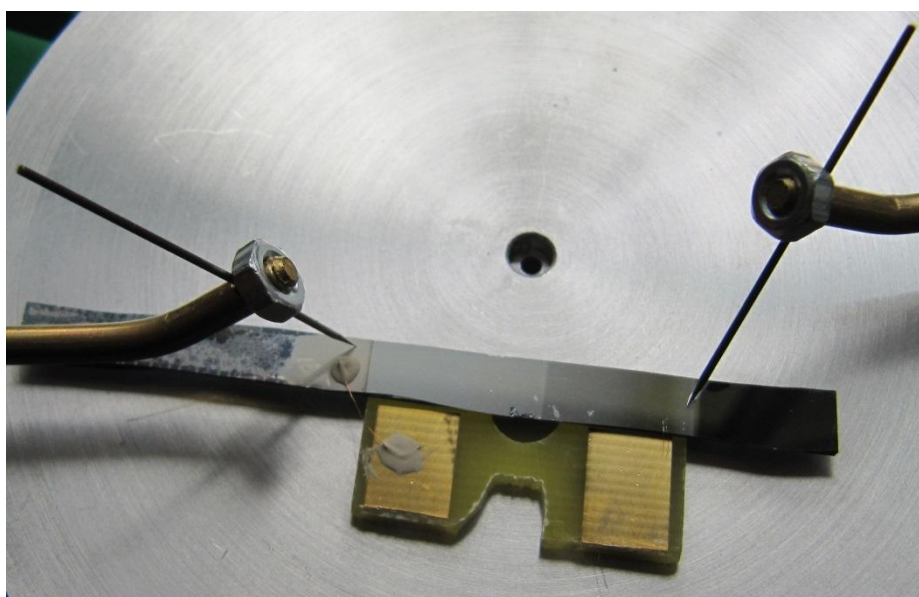
8.4 Analýza a měření piezogenerátoru

Na snímku ze skenovacího mikroskopu (obr. 34) je generátor s izolační vrstvou Al₂O₃. V řezu jsou dobře patrné všechny vrstvy výsledného mikrogenerátoru i jejich struktura. Počínaje monokrystalickým křemíkovým substrátem, na němž narůstá vrstva Al kontaktu. Mezi spodním Al kontaktem a amorfni izolační vrstvou Al₂O₃ je patrná dutina. ZnO vrstva se zobrazuje v souladu s rentgenovou difrakční analýzou ve sloupcovém uspořádání s krystalicity orientovanými kolmo k povrchu substrátu. V horní části snímku pak vidíme souvislou amorfni vrstvu Al₂O₃ a povrch horního Al kontaktu. Řez všemi vrstvami generátoru nám odhalil nedokonalou adhezi Al₂O₃ vrstvy na spodním Al kontaktu.



Obr. 34: SEM analýza generátoru č. 4.

Toto nedokonalé přilnutí může být příčinou zkratování generátoru. Generátor byl nakontaktován a připraven pro frekvenční měření generovaného napětí (obr. 35), ale vzhledem ke zkratu ve struktuře nebylo měření úspěšné.



Obr. 35: Měření generovaného napětí na generátoru č. 4.

Závěr

V rámci této diplomové práce byly po důkladném seznámení s principem reaktivní magnetronové depozice a depozičním systémem vytvořeny vrstvy ZnO, u nichž byly následně zkoumány především jejich strukturní vlastnosti. Na základě provedených analýz byly definovány depoziční parametry k získání ZnO aktivní vrstvy. Hlavními kritérii pro výběr vrstvy k aplikaci v mikrogenerátoru jsou: a) přednostní orientace krystalitů, b) nízké hodnoty biaxiálního pnutí a mikrodeformací a c) dostatečně velké krystality. Pro dosažení těchto vlastností vrstvy se ukázaly zásadními parametry teplota substrátu při růstu vrstvy a jeho laterální vzdálenost od depozičního terče.

V další části experimentu byly připraveny vrstvy s šestistupňovým odklonem krystalitů od kolmice k substrátu. Vzhledem k tomu, že nebylo dosaženo výraznějšího odklonu krystalitů, nebyla tato vrstva v navrženém generátoru použita.

Navrženy a vyrobeny byly dva generátory skládající se z pěti vrstev. V případě prvního generátoru je to spodní Al kontakt, Al_2O_3 izolační vrstva, ZnO aktivní vrstva, Al_2O_3 izolační vrstva a horní Al kontakt. Generátor byl nakontaktován a připraven pro frekvenční měření generovaného napětí (obr. 35), ale vzhledem ke zkratu ve struktuře nebylo měření úspěšné. Možnou příčinou zkratu je nedokonalá adheze Al_2O_3 izolační vrstvy ke spodnímu Al kontaktu. Díky nízké kvalitě Al_2O_3 vrstvy mohlo dojít ke vzniku dutin, které byly v následných depozicích vyplněny hliníkem.

V případě druhého generátoru byla izolační vrstva Al_2O_3 nahrazena vrstvou SiO_2 , připravenou technologií plazmochemické depozice z plynné fáze. Ani tento generátor však nebylo možné proměřit vzhledem ke zkratu na horním kontaktu.

Použitá literatura

- [1] Petržílka, V. et. al.: *Piezelektrína a její technické použití*, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1960
- [2] American Piezo Ceramics, Inc., USA, 2014
URL:< <http://www.americanpiezo.com> > Dostupné: 8. 5. 2014
- [3] Erhart, J.: *Základy piezelektriny pro aplikace*, Učební texty, Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2011.
URL: < http://www.crr.vutbr.cz/system/files/brozura_06_1112.pdf > Dostupné: 8. 5. 2014
- [4] Özgür, Ü. et. al.: *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Department of Electrical Engineering and Physics Department, Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia 23284-3072, 2005
- [5] International Zinc Association, Belgium, 2014
URL: < http://www.zinc.org/info/zinc_oxide_production_technology> Dostupné: 8. 5. 2014
- [6] Vávra, V. et. Al.: *Atlas minerálů*, Výuková pomůcka, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2012
URL:< <http://mineraly.sci.muni.cz/halogenidy/halit.html>> Dostupné: 8. 5. 2014
- [7] ATeam: *Tenké vrstvy*, Studijní text, Západočeská univerzita, Fakulta strojní, Katedra materiálu a strojírenské metalurgie, Plzeň, 2014
URL: < http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf> Dostupné: 8. 5. 2014
- [8] Jaroš, M.: *Reaktivní magnetronové naprašování vrstev CrCuO*, Bakalářská práce, Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, Katedra fyziky, Plzeň, 2012
- [9] Čech, R.: *Studování povrchu mechanickým profilometrem*, Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká, Brno, 2010
- [10] KLA-Tencor Corporation, P-6 Stylus Profiler, USA, 2008
URL: < www.kla-tencor.com> Dostupné: 8. 5. 2014
- [11] Czech and Slovak Crystallographic Association CSCA, ČR, 2014
URL:< <http://www.xray.cz/> > Dostupné: 8. 5. 2014
- [12] *Difrakční metody*, Studijní text, Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie přírodních látek, Praha, 2014
URL:< <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>> Dostupné: 8. 5. 2014
- [13] Kužel, R.: *Informace v práškovém difraktogramu a jeho zpracování*, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha, 2003
URL:< <http://www.xray.cz/xray/csc/kol2003/difraktogram.pdf>> Dostupné: 8. 5. 2014

- [14] Medlín, R.: *Elektronová mikroskopie*, Prezentace, Západočeská univerzita, Centrum nových technologií NTC, Plzeň, 2012
URL:< <http://seminare.fav.zcu.cz/elektronova-mikroskopie>> Dostupné: 8. 5. 2014
- [15] *Elektronová mikroskopie v textilní metrologii*, Studijní skripta, Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Katedra oděvnictví, Liberec, 2014
URL:<http://www.kod.tul.cz/predmety/STE/dalsi_podklady/STE-04-elektronova.pdf>
Dostupné: 8. 5. 2014
- [16] Ondračka, P.: *Plazmochemická depozice tenkých vrstev a jejich optické vlastnosti v UV až IR oblasti*, Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2011
- [17] Analytik Jena AG, Germany, 2014
URL:< <http://www.analytik-jena.de/en/analytical-instrumentation/products/uvvis-spectrophotometers.html>> Dostupné: 8. 5. 2014
- [18] Netrvalová, M.: *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*, Disertační práce, Západočeská univerzita, Fakulta strojní, Plzeň, 2012
- [19] Šamořil, T.: *Srovnání spektroskopické elipsometrie a spektroskopické reflektometrie při určování hodnot tloušťek a optických konstant vybraných tenkých vrstev*, Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2006
- [20] SENTECH Instruments GmbH, Germany, 2014
URL:< http://www.sentech.com/en/SENresearch_219/> Dostupné: 8. 5. 2014
- [21] Kršňák, J.: *Tepelní stabilita naprašovaných vrstev oxidu Ytria*, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno, 2009
- [22] Musil, J.: *Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering*, Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, Katedra fyziky, Plzeň, 2005
- [22] Royal Society of Chemistry, 2014
URL:< <http://www.rsc.org/>> Dostupné: 8. 5. 2014
- [23] Dow Corning Corporation, 2014
URL:< <http://www.dowcorning.com/>> Dostupné: 8. 5. 2014
- [24] SAMCO INC., Japan, 2014
URL:< http://www.samcointl.com/products/02_cvd/02_plasmacvd/pd-220na.php>
Dostupné: 8. 5. 2014