

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství  
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Optimalizace naprašovaných ZnO:Al vrstev pro flexibilní nanogenerátor  
napětí

Autor: **Josef Němec**

Vedoucí práce: **Ing. Petr Novák, Ph.D.**

Akademický rok 2016/2017



## **Prohlášení o autorství**

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

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

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

## ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Němec	<b>Jméno</b> Josef		
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	B2301 - Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie			
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	<b>Příjmení (včetně titulů)</b> Ing. Novák, Ph.D.	<b>Jméno</b> Petr		
<b>PRACOVISŤE</b>	ZČU - FST – KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Optimalizace naprašovaných ZnO:Al vrstev pro flexibilní nanogenerátor napětí			

<b>FAKULTA</b>	strojí	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2017
----------------	--------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	58	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	52	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b>  <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Hlavním cílem této práce je optimalizovat depozici ZnO:Al vrstev tak, aby mohly nahradit vrstvu ITO ve flexibilním nanogenerátoru napětí. V úvodu je popsán flexibilní nanogenerátor napětí na bázi ZnO nanostruktur. Dále je popsána problematika transparentních vodivých oxidů (TCO), jejich elektrické a optické vlastnosti a charakterizován je vybraný materiál: oxid zinečnatý dopovaný hliníkem. Předmětem experimentu je analýza vlivu nevodivé mezifázové vrstvy na vlastnosti vrstev AZO a analýza vzorků vytvořených současným naprašováním ze dvou terčů, kde je zkoumán vliv koncentrace kyslíku ve vrstvách na jejich vlastnosti.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>  <b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b>	Transparentní vodivé oxidy, tenké vrstvy ZnO:Al, elektrické vlastnosti, optické vlastnosti, strukturní vlastnosti, nanogenerátor napětí, magnetronové naprašování

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	<b>Surname</b> Němec	<b>Name</b> Josef	
<b>FIELD OF STUDY</b>	B2301 - Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
<b>SUPERVISOR</b>	<b>Surname (Inclusive of Degrees)</b> Ing. Novák, Ph.D.	<b>Name</b> Petr	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Optimalization of sputtered ZnO:Al layers for flexible nanogenerator		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2017
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	58	<b>TEXT PART</b>	52	<b>GRAPHICAL PART</b>	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION</b> <b>TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The main aim of this work is to optimize the deposition of ZnO:Al layer so that it can replace the ITO layer in the flexible nanogenerator. There is described a flexible nanogenerator based on ZnO nanostructures in the introduction. In the next part are described the transparent conductive oxides (TCOs), their electrical and optical properties and the selected material: aluminium doped zinc oxide. The subject of the experimental part is to analyze the influence of the non-conducting interfacial layer on the properties of AZO layers and to analyze the samples created by co-sputtering from two targets, where the influence of the concentration of oxygen in the layers on their properties is investigated.
<b>KEY WORDS</b>	Transparent conductive oxides, ZnO:Al thin films, electrical properties, optical properties, structural properties, nanogenerator, magnetron sputtering

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu této práce panu Ing. Petru Novákovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, lidský přístup, trpělivost a věnovaný čas. Dále bych chtěl poděkovat paní Ing. Marii Netrvalové, Ph.D. a panu docentovi RNDr. Pavolu Šuttovi, Ph.D., kteří se podíleli na provedených experimentech a poskytli mi cenné informace.

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, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaného v rámci programu MŠMT NPU I.

## Obsah

1	Seznam použitých symbolů a značek .....	9
2	Úvod .....	11
3	Nanogenerátor napětí .....	12
4	Transparentní vodivé vrstvy .....	14
4.1	Popis .....	14
4.2	Použití .....	14
4.3	Vlastnosti .....	15
4.3.1	Elektrické vlastnosti .....	15
4.3.2	Optické vlastnosti .....	18
4.4	Používané materiály .....	19
4.5	Vybraný materiál: ZnO:Al .....	20
4.5.1	Dopovaný ZnO .....	21
5	Depozice tenkých vrstev .....	25
5.1	Napařování .....	26
5.2	Naprašování .....	27
5.2.1	Diodové naprašování .....	27
5.2.2	Stejnoseměrné naprašování (DC sputtering) .....	27
5.2.3	Radiofrekvenční naprašování (RF sputtering) .....	28
5.2.4	Magnetronové naprašování (Magnetron sputtering) .....	28
6	Příprava vzorků .....	33
6.1	Depoziční aparatura .....	33
6.1.1	Vakuový a čerpací systém .....	33
6.1.2	Vakuová komora .....	33
6.1.3	Elektrický systém .....	34
6.2	Příprava substrátů pro depozici .....	34
6.3	Depoziční proces .....	35
7	Analytické metody .....	36
7.1	Měření tloušťky .....	36
7.2	Měření elektrických vlastností .....	37
7.2.1	Měření rezistivity .....	37
7.3	Měření optických vlastností .....	38
7.3.1	Měření na UV/Vis spektrofotometru .....	38
7.4	Měření struktury .....	40
7.4.1	Rentgenová difrakční analýza .....	40

8	Výsledky měření .....	43
8.1	Fuchs-Sondheimerův model .....	43
8.2	Nevodivá mezifázová vrstva .....	44
8.2.1	Návrh vrstev .....	44
8.2.2	Určení depoziční rychlosti .....	45
8.2.3	Měření tloušťky a rezistivity .....	45
8.3	Řízení koncentrace kyslíku ve vrstvách .....	46
8.3.1	Měření rezistivity .....	46
8.3.2	Měření optických vlastností .....	46
8.3.3	Studium struktury .....	48
9	Diskuze výsledků .....	51
10	Závěr.....	53
11	Seznam použitých zdrojů .....	54



## 1 Seznam použitých symbolů a značek

<b>AZO</b>	hliníkem dopovaný oxid zinečnatý
<b>CVD</b>	chemická depozice z plynné fáze ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
<b>DC</b>	stejnoseměrný proud ( <i>Direct Current</i> )
<b>HiPIMS</b>	vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování ( <i>High Power Impulsed Magnetron Sputtering</i> )
<b>ITO</b>	cínem dopovaný oxid inditý (Indium Tin Oxide)
<b>LED</b>	elektroluminiscenční dioda ( <i>Light-Emitting Diode</i> )
<b>LCD</b>	displej z tekutých krystalů ( <i>Liquid Crystal Display</i> )
<b>NTC</b>	Nové technologie – výzkumné centrum
<b>PVD</b>	fyzikální depozice z pevné fáze ( <i>Physical Vapour Deposition</i> )
<b>RF</b>	radiofrekvenční naprašování ( <i>Radio Frequency</i> )
<b>RTG</b>	rentgenové
<b>TCO</b>	transparentní vodivé oxidy ( <i>Transparent Conductive Oxides</i> )
<b>Uv/Vis</b>	ultrafialovo-viditelné ( <i>UltraViolet/Visible</i> )
<b>XRD</b>	rentgenová difrakční analýza
<b>ZnO</b>	oxid zinečnatý
<b>aa [nm/min]</b>	depoziční rychlost
<b>c [m/s]</b>	rychlost světla
<b>d [m]</b>	mezirovinná vzdálenost
<b>e [C]</b>	elementární náboj elektronu
<b>E [Pa]</b>	Youngův modul pružnosti
<b>E<sub>g</sub> [eV]</b>	šířka zakázaného pásu
<b>F(h/s)</b>	korekční faktor
<b>h [m]</b>	tloušťka vrstvy
<b>h [Js]</b>	Planckova konstanta
<b>I [A]</b>	proud
<b>k [-]</b>	extinkční koeficient
<b>N [cm<sup>-3</sup>]</b>	koncentrace nosiče náboje

<b>n</b>	difrakční řád
<b>P [W]</b>	výkon
<b>p<sub>t</sub> [Pa]</b>	depoziční tlak
<b>R<sub>s</sub> [Ω/sq]</b>	plošná rezistivita
<b>s [m]</b>	vzdálenost měřicích hrotů
<b>t [min]</b>	čas
<b>t<sub>a</sub> [min]</b>	depoziční čas
<b>U [V]</b>	napětí
<b>U<sub>a</sub> [V]</b>	napětí na terči
<b>U<sub>s</sub> [V]</b>	napětí na substrátu
<b>α [m<sup>-1</sup>]</b>	absorpční koeficient
<b>λ [m]</b>	vlnová délka záření
<b>μ [-]</b>	Poissonova konstanta pro daný materiál
<b>μ [cm<sup>2</sup>/Vs]</b>	pohyblivost nosičů náboje
<b>π</b>	Ludolfovo číslo
<b>ρ [Ωcm]</b>	měrný elektrický odpor (rezistivita)
<b>σ [S/m]</b>	měrná elektrická vodivost
<b>σ<sub>1</sub> + σ<sub>2</sub> [Pa]</b>	velikost biaxiálního napětí
<b>Φ<sub>Ar</sub> [sccm]</b>	průtok argonu
<b>Φ<sub>O<sub>2</sub></sub> [sccm]</b>	průtok kyslíku
<b>ω<sub>p</sub> [Hz]</b>	plazmová frekvence

## 2 Úvod

Transparentní vodivé oxidy (TCO) nacházejí v dnešním světě, kdy je kladen velký důraz na vysoký výkon výrobku při co nejmenších rozměrech, širokou oblast uplatnění. Kombinace velmi dobré elektrické vodivosti a zároveň optické transparentnosti se využívá v optoelektrickém průmyslu. TCO jsou využívány jako transparentní elektrody v panelových televizorech, v displejích chytrých mobilních telefonů a v solárních článcích. Dnes nejpoužívanějším materiálem jsou oxidy india a cínu (ITO). Indium je ale velmi vzácný a drahý prvek. Jako vhodná náhrada se jeví dostupnější (levnější) oxid zinečnatý dopovaný hliníkem (AZO). Indium bylo Evropskou komisí zařazeno na listinu rizikových prvků. Oproti tomu ZnO je netoxické a provoz zařízení tak nebude bezpečností nijak omezen.

Transparentní vodivá elektroda ITO je použita i ve flexibilním nanogenerátoru napětí, který využívá deformace ZnO nanotyčinek. Nanogenerátor nabízí určitou míru autonomie pro přenosná mobilní zařízení, kdy se potřebná elektrická energie získává z vibrací z okolního prostředí. Hlavním úkolem této práce je najít takový způsob depozice tenkých vrstev AZO, které by měly co nejnižší hodnotu měrného elektrického odporu, aniž by došlo k degradaci optických vlastností. Vytvořené vrstvy by následně mohly nahradit vrstvu ITO ve flexibilním nanogenerátoru napětí.

První část této práce popisuje funkci a konstrukční uspořádání nanogenerátoru napětí na bázi ZnO nanostruktur. Ve druhé části je rozebrána problematika TCO vrstev a především zvoleného materiálu AZO. Další část se věnuje různým způsobům depozice tenkých vrstev.

Samotný experimentální program je rozdělen na dvě části. V rámci prvního experimentu byla odhadnuta tloušťka nevodivé mezifázové vrstvy a tato vrstva na rozhraní byla nahrazena čistým ZnO. Pro druhý experiment byly vytvořeny čtyři vzorky současným odprašováním ze dvou terčů. Zároveň jsou podrobně popsány všechny využití analytické metody a použité přístroje.

Všechny změřené a dopočítané hodnoty jsou shrnuty v osmé kapitole, na kterou navazuje diskuze dosažených výsledků.

### 3 Nanogenerátor napětí

Piezoelektrický jev byl objeven již před více než sto lety. Na principu tohoto jevu fungují zapalovače, mikrofony nebo lékařské sonografy. V posledním desetiletí však dochází ke značnému rozvoji piezoelektrického jevu i v oblasti nanotechnologií.

Piezoelektrický jev lze pozorovat u krystalů, které postrádají střed symetrie, a to jen v určitých směrech vzhledem ke krystalové mřížce. Mřížka každého krystalu je tvořena kladnými a zápornými ionty, které se vzájemně kompenzují a výsledný krystal tak činí elektricky neutrální. Pokud dojde k deformaci takového elektricky neutrálního krystalu stlačením, elektrická těžiště kladných a záporných iontů se vzájemně posunou a z jednotlivých krystalů vzniknou elektrické dipóly. Díky těmto elektrickým dipólům se na povrchu krystalu vytvoří povrchový elektrický náboj opačné polaroty, než je generován uvnitř krystalu. Výsledný elektrický náboj je přímo úměrný působícímu napětí. Elektrický náboj lze generovat i deformací krystalu tahem. Vygenerovaný povrchový elektrický náboj je ale opačné polaroty než při stlačení.

Této vlastnosti piezoelektrických materiálů je využíváno ve flexibilním nanogenerátoru napětí, který je založen na elastické deformaci nanostruktur - ZnO nanotyčinek.

Nanogenerátor napětí podle vědců slibuje zajímavou budoucnost. V posledním desetiletí se vyvíjí oblečení, které má textilní vlákna pokrytá tenkou vrstvou oxidu zinečnatého. Během procházky si lze tak díky piezoelektrickému materiálu dobít mobilní telefon. Stejněho jevu je využito v závěsech, ve stanech, či všude tam, kde je možné efektivně využít energii větru, zvukových vibrací nebo jiných druhů mechanické energie. Velice slibnou myšlenkou je umístění nanogenerátorů pod frekventovanou vozovku. [1, 2, 3, 4]

Jedno z možných uspořádání nanogenerátoru je vidět na obrázku 1. Na základním substrátu je nanosená elektroda a zárodečná vrstva ZnO (tzv. *seed layer*). Na této nukleační vrstvě jsou pěstována nanovlákna ZnO - aktivní prvek nanogenerátoru. Špičky nanovláken jsou potaženy vrstvou vodivého polymeru, na které jsou nanoseny Au nebo Al elektrody.

Flexibilní nanogenerátor napětí představený skupinou vědců z *Queen Mary University of London* je vyroben z transparentních materiálů, protože jedna z jeho možných aplikací je získávání energie z vibrací, kterým je vystaven dotykový displej mobilního telefonu nebo tabletu.

Základní substrát je transparentní a velice elastický polymer PET (polyethylentereftalát). Elasticita základního substrátu nabízí možnost, že zdrojem energie může být i ohyb povrchu nanogenerátoru a nejen pouze energie od jednoosé deformace. Na základním substrátu je nanosená transparentní vodivá vrstva ITO (cínem dopovaný oxid indičitý) o tloušťce 100 nm, která plní funkci spodní elektrody. Následuje zárodečná vrstva ZnO o tloušťce rovněž kolem 100 nm. Řízením tloušťky a zrnitosti zárodečné vrstvy lze ovlivnit rozměry nanotyčinek. Zrnitá vrstva snižuje nesoulad krystalové mřížky nanotyčinek a základního substrátu, zároveň přispívá k růstu dobře svisle vyrovnaných nanotyčinek a rovněž ovlivňuje jejich plošnou hustotu. Jako optimální tloušťka zárodečné vrstvy ZnO pro dosažení optimálních vlastností nanotyčinek se jeví 220 až 340 nm. S vyšší tloušťkou vrstvy je ale zařízení náchylnější na tvorbu trhlin.

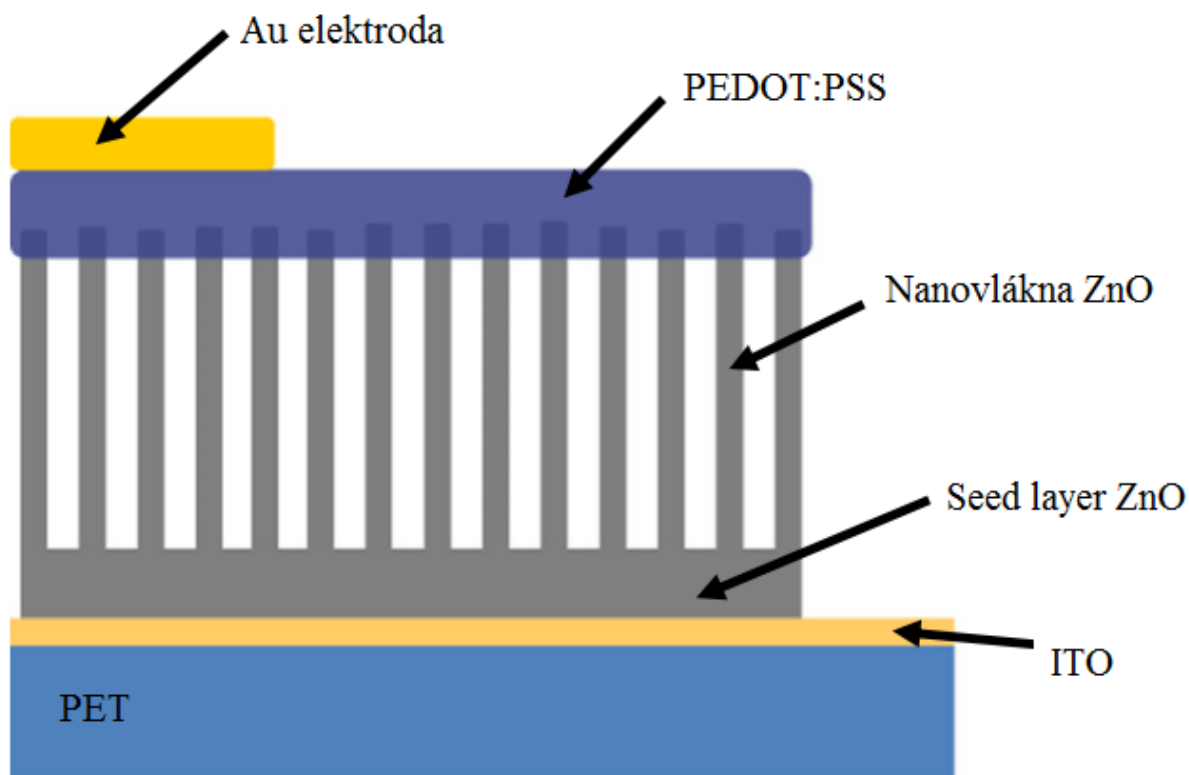
Nanotyčinky z oxidu zinečnatého jsou atraktivní z důvodu nízké toxicity, dobré tepelné stability a vysokých piezoelektrických konstant. ZnO zároveň vykazuje dobrou mechanickou odolnost. Jeho pevnost se udává v rozmezí 20 až 220 GPa v závislosti na směru zatěžování.

Délka ZnO nanotyčinek při optimální tloušťce zárodečné vrstvy (220 až 340 nm) je mezi 4,18 a 3,53  $\mu\text{m}$ . Jejich plošná hustota je 5 až  $7 \cdot 10^9$  nanotyčinek na  $\text{cm}^2$ . Průměr nanotyčinek na tloušťce vrstvy prakticky vůbec nezávisí a pohybuje se kolem 100 nm. [48]

Existuje několik způsobů přípravy ZnO nanostruktur. Nejčastější metoda jejich přípravy je pomocí chemické depozice z plynné fáze, kdy dochází k reakci kyslíku a zinku za vzniku ZnO nanostruktur. Zásadní nevýhodou tohoto procesu jsou vysoké pracovní teploty (700 až 1400  $^{\circ}\text{C}$ ) v závislosti na způsobu generování zinku a kyslíku. Růst nanotyčinek ZnO při nižších teplotách umožňují metody elektrochemické depozice a metoda sol-gel (teplota 120  $^{\circ}\text{C}$ ). Mimo oxidu zinečnatého byly uvažovány i nanotyčinky z jiného materiálu, především z PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) a titanicitanu barnatého ( $\text{BaTiO}_3$ ), které sice mají vyšší piezoelektrické koeficienty, ale zároveň vykazují nižší mechanickou odolnost a vyžadují vysokou teplotu zpracování, která znemožňuje snadnou depozici na PET substrát.

Zlepšení výstupních parametrů nanogenerátoru lze dosáhnout vytvořením p-n přechodu mezi vrcholem nanotyčinek a druhou elektrodou. Na špičky nanotyčinek je proto nanosená vrstva dopovaného transparentního vodivého polymeru PEDOT (polyethylenedioxythiophen). Tato vrstva umožní snadné nanosení zlatých elektrod, při zachování dostatečné pohyblivosti nanotyčinek díky svým antistatickým účinkům.

Výstupní výkon nanogenerátoru závisí na způsobu mechanického namáhání, na použitých materiálech a jeho konstrukčním uspořádání. Pokud jako zdroj energie budou použity vibrace z okolního prostředí (proudění vzduchu, zvukové vibrace), výstupní výkon je několik set  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Tato hodnota se ale s neustálým vývojem zvyšuje. [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]



Obrázek 1: Schéma flexibilního nanogenerátoru napětí z londýnské univerzity QMUL [6]

## 4 Transparentní vodivé vrstvy

### 4.1 Popis

Transparentní vodivé oxidy představují takovou skupinu materiálů, které jsou opticky transparentní v oblasti viditelného a blízkého infračerveného záření a současně vykazují lepší vodivost než  $10^3$  S/cm. Hodnota vodivosti je jen o dva řády nižší než vodivost materiálů obvykle používaných pro elektrické kontakty, které jsou však opticky transparentní jen do tloušťky několika jednotek nanometrů. [13, 14]

Zmíněné parametry (současná elektrická vodivost a optická transparentnost) objevil již v roce 1907 vědec Badeker u tenkých vrstev CdO (oxid cademnatý). V průběhu druhé poloviny dvacátého století byly do skupiny transparentních vodivých oxidů zařazeny i další sloučeniny (např. ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SnO<sub>2</sub>). Vhodnou příměsí v těchto oxidech bylo dosaženo zlepšení jejich elektrických vlastností, aniž by došlo k degradaci vlastností optických. [2]

Tabulka 1: Tabulkové hodnoty rezistivity vybraných vodičů a materiálů ITO a AZO [15, 16, 17]

Materiál	Rezistivita [10 <sup>-6</sup> Ωcm]
<b>Stříbro</b>	1,59
<b>Měď</b>	1,68
<b>Zlato</b>	2,35
<b>Hliník</b>	2,65
<b>Železo</b>	9,71
<b>ITO</b>	100
<b>AZO</b>	200 až 400

### 4.2 Použití

I když jsou transparentní vodivé oxidy známé již více než sto let, k jejich masivnímu rozšíření dochází zejména až v posledních dvou desetiletích. Vrstvy především oxidu india, oxidu zinku a oxidu cínu jsou široce používané jako transparentní elektrody v plochých panelových displejích. Takové transparentní elektrody jsou v displejích založených na bázi kapalných krystalů (LCD), plazmatu (PD) nebo na bázi elektroluminescence (ELD). Stejně transparentní elektrody lze nalézt ve fotovoltaických panelech (DSC články). Dnes velice rozšířený zdroj světla jsou světloemitující diody (LED a OLED). Kombinace dobré vodivosti a optické propustnosti je využito ve vyhřívaných elektrochromních čelních sklech v leteckém průmyslu.

Jelikož jsou TCO vysoce elektricky vodivé, mají vysokou koncentraci volných elektronů, která způsobuje velmi vysokou odrazivost v infračervené spektrální oblasti. Proto jsou TCO hojně využívány pro výrobu antireflexních vrstev. Tzv. infračervená zrcadla se používají k opláštění budov nebo na prosklené plochy chladicích zařízení. [1, 2, 3, 14, 18]

## 4.3 Vlastnosti

### 4.3.1 Elektrické vlastnosti

Krystalické látky se podle vodivostních vlastností obecně dělí na izolanty, polovodiče a vodiče. Vzájemná poloha a obsazenost valenčního a vodivostního pásu elektronů určuje fyzikální vlastnosti dané látky. [19]

U vodičů je vodivostní pás neúplně obsazen, takže elektrony mohou volně přecházet do vyšších sfér. Šířka zakázaného pásu  $E_g$  je menší než 3 eV, proto stačí i nepatrný vliv elektrického pole, aby se elektron dal do pohybu. Případně se valenční a vodivostní pás vzájemně překrývají (např. berilium).

Nevodiče mají valenční pás zcela zaplněn a elektrony tak nemohou překonat širokou potenciální bariéru (zakázaný pás) a podílet se na vedení elektrického proudu. V praxi lze názorně vidět snahu o překonání zakázaného pásu například spálením izolačního materiálu.

Elektrická vodivost polovodivých látek je závislá na vnitřních nebo vnějších podmínkách. Při absolutní nule ( $T = 0$  K) jsou čisté prvky nevodivé. Například atom křemíku (Si) má čtyři valenční elektrony a zároveň čtyři valenční orbitály. Dle výstavbového principu je valenční pás zcela zaplněný a vodivostní pás zcela prázdný. Po dodání tepelné energie se některé elektrony z valenčního pásu uvolní a přesunou se do vodivostního pásu. Po uvolnění elektronu vznikne na jeho původní pozici formálně kladně nabitá elektronová díra, která může být zaplněna jiným elektronem. Krystalem tak putují nejen elektrony, ale i elektronové díry (tzv. děrová vodivost). Elektronová díra se označuje jako kvazičástice, protože po jejím zaplnění elektronem vznikne elektronová díra na původní pozici elektronu. Taková vodivost, na které se podílí pár elektron - díra, se nazývá vlastní vodivost.

Polovodiče rovněž disponují vodivostí nevlastní neboli příměsovou. Podle typu příměsové vodivosti, které lze dosáhnout zavedením nepatrného množství atomů příměsi do dané látky, se nevlastní polovodiče dělí na polovodiče typu n a polovodiče typu p. Podmínkou je získat příměs v téměř dokonalé chemické čistotě. V polovodiči typu n dochází k vedení elektrického proudu prostřednictvím negativních nábojů nadbytečných elektronů. Polovodič typu p vede elektrický proud pomocí prázdných elektronových stavů - elektronových děr, do kterých se přemisťují jiné elektrony, které tak uvolňují další prázdné elektronové stavy. [13, 19]

Materiály ITO a AZO jsou polovodiče typu n.

#### 4.3.1.1 Rezistivita

Rezistivita neboli měrný elektrický odpor je fyzikální veličina popisující vodivostní či naopak odporové vlastnosti látek. Je to materiálová konstanta. Řádový rozsah hodnot rezistivity je z fyzikálních veličin jeden z vůbec nejširších. Hodnota rezistivity vodičů je řádově  $10^{-6}$   $\Omega\text{cm}$  a naopak izolanty vykazují rezistivitu řádově až  $10^{18}$   $\Omega\text{cm}$ . Podle hodnoty měrného elektrického odporu lze látky rozdělit na izolanty, polovodiče a vodiče.

Rezistivita je převrácená hodnota měrné elektrické vodivosti a lze ji určit ze vztahu:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{RS}{l} [\Omega m] \quad (1)$$

kde  $\sigma$  je měrná elektrická vodivost [ $\text{Sm}^{-1}$ ],  $R$  je elektrický odpor vodiče [ $\Omega$ ],  $S$  je kolmý průřez vodiče [ $\text{m}^2$ ] a  $l$  je jeho délka [ $\text{m}$ ].

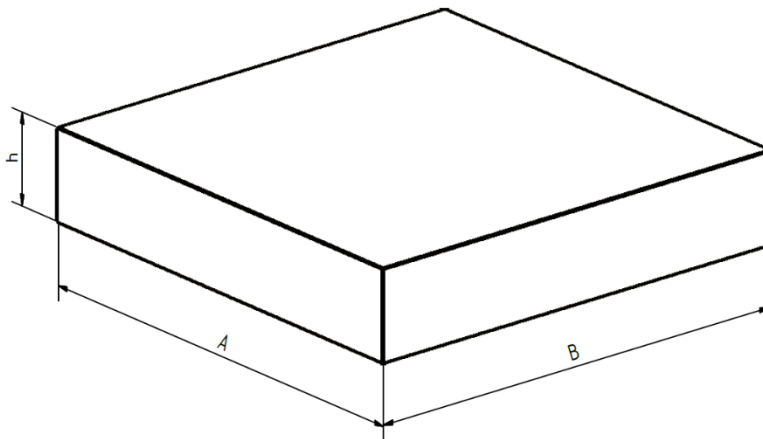
Vodivost daného materiálu lze rovněž vyjádřit jako součin koncentrace nosiče náboje a jeho pohyblivosti podle vztahu:

$$\sigma = N\mu e \text{ [Sm}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

kde  $N$  je koncentrace nosičů náboje [ $\text{cm}^{-3}$ ],  $\mu$  je pohyblivost nosičů náboje [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] a  $e$  je elementární náboj [ $\text{eV}$ ].

Poté je rezistivita vyjádřena následovně:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{N\mu e} \text{ [\Omega m]} \quad (3)$$



Obrázek 2: Tenká vrstva o rozměrech A, B a h

K hodnocení rezistivity tenkých tloušťkově homogenních vrstev je vhodné použít tzv. povrchovou rezistivitu (*sheet resistance*). Pokud budeme uvažovat tenkou vrstvu o rozměrech A, B a o tloušťce h, její rezistivita ve směru strany B je určena podle vztahu 1:

$$\rho = R \frac{S}{l} = R \frac{hA}{B} \quad (4)$$

Tuto rovnici vydělíme tloušťkou vrstvy h:

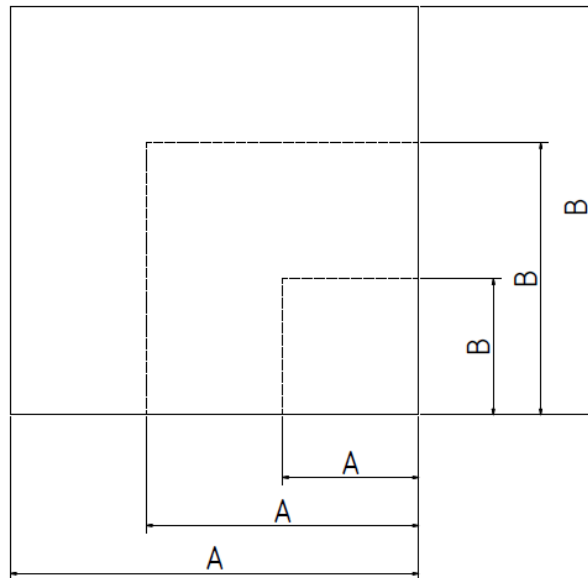
$$\frac{\rho}{h} = R_s = R \frac{A}{B} \quad (5)$$

Pokud vrstva bude čtvercová, zlomek  $\frac{A}{B}$  bude roven jedné (nezávisle na konkrétních číselných hodnotách). Povrchová rezistivita je tedy číselně rovna hodnotě objemového odporu čtvercové desky:

$$R_s = \frac{\rho}{h} \text{ [\frac{\Omega}{sq}]} \quad (6)$$

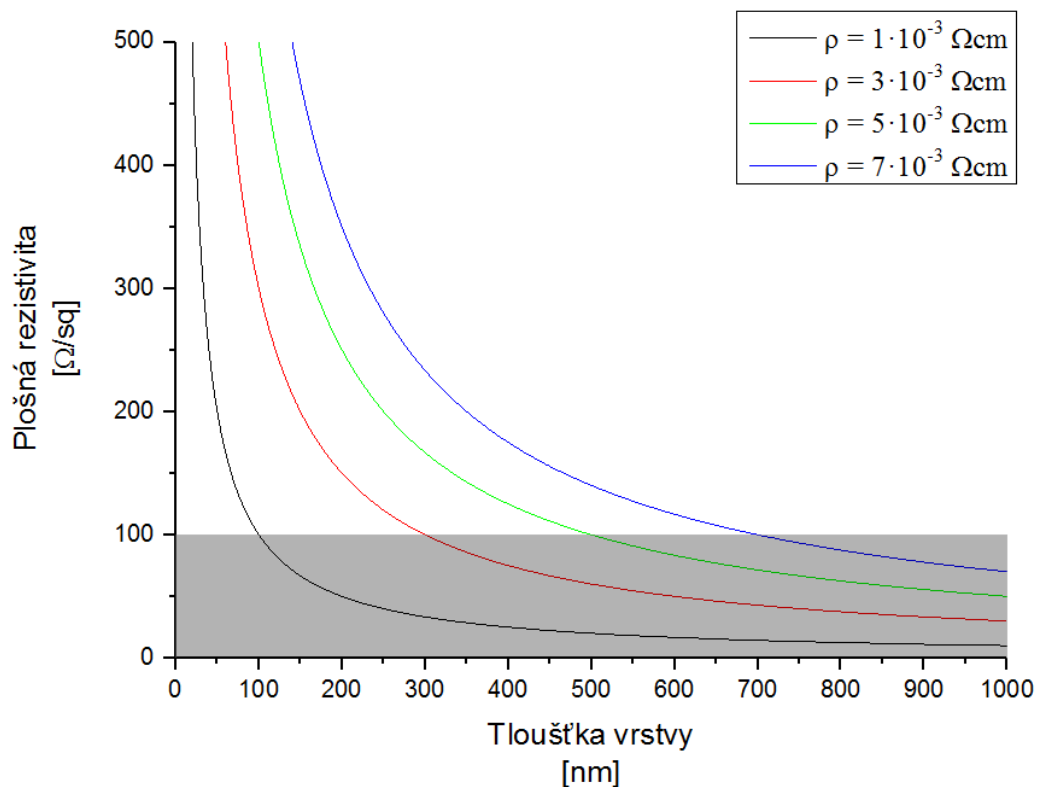
kde  $\rho$  je objemová rezistivita daného materiálu [ $\Omega\text{m}$ ] a  $h$  je tloušťka vrstvy [ $\text{m}$ ].





Obrázek 3: Parametry čtvercové desky nezávisle na konkrétních hodnotách

Jednotka klasické objemové rezistivity je  $\Omega\text{m}$ . Tloušťka vrstvy bude dosazena v metrech. Číselná hodnota povrchové rezistivity je rovna elektrickému odporu, ale její jednotka bude  $\Omega/\text{sq}$  (*ohm per square*). Doplnění *per square* se dodává pro jednoznačné odlišení jednotek. Pro použití tenké vrstvy v optoelektrickém tenkovrstvém zařízení je žádáno, aby hodnota povrchové rezistivity byla menší než  $100 \Omega/\text{sq}$ . V praxi to znamená, že vrstva o tloušťce 100 nm by měla mít hodnotu rezistivity nejvýše  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Oblast hodnot plošné rezistivity menších než  $100 \Omega/\text{sq}$  je v následujícím grafu zvýrazněna šedou barvou. [3, 17, 20, 47]



Graf 1: Závislost plošné rezistivity na tloušťce vrstvy pro různé hodnoty rezistivity

### 4.3.2 Optické vlastnosti

Světlo se šíří ve formě elektromagnetického záření a optické vlastnosti popisují reakci materiálu při dopadu světla.

#### 4.3.2.1 Komplexní index lomu

Interakci dané látky se světlem lze popsat pomocí spektrálně závislého indexu lomu:

$$N = n + ik \quad (7)$$

kde  $n$  je index lomu a  $k$  je index absorpce. Veličiny  $n$  i  $k$  jsou funkcí vlnové délky.

#### 4.3.2.2 Transmittance, absorbance a odrazivost

Transmittance neboli optická propustnost je definována pro danou vlnovou délku jako poměr intenzity dopadajícího záření a intenzity prošlého záření. Obdobně je určena i odrazivost. Je to poměr intenzity odraženého záření a intenzity dopadajícího záření. Intenzita záření, které materiálem projde, exponenciálně klesá se vzdáleností, kterou musí v materiálu urazit.

$$I = I_0 e^{-\alpha h} \quad (8)$$

kde  $I$  je intenzita prošlého záření,  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření,  $h$  je tloušťka vrstvy [m],  $\alpha$  je absorpční koeficient, který určuje míru tohoto poklesu intenzity a je vyjádřen:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} [m^{-1}] \quad (9)$$

kde  $k$  je koeficient extinkce [-] a  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření [m].

Přechod elektronu z valenčního pásu může způsobit právě energie dodaná fotonem. Závislost energie elektromagnetického pole a vlnové délky objasnil po ultrafialové katastrofě Max Planck. Foton dodá elektronu energii:

$$E = nhf = n \frac{c}{\lambda} \quad (10)$$

kde  $n$  je kladné celé číslo,  $h$  je Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js),  $f$  je frekvence elektromagnetického vlnění [Hz] a  $c$  je rychlost světla ve vakuu ( $2,998 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>).

Elektron tedy z dovolené obsazené hladiny  $E_0$  může přejít na jinou dovolenou a neobsazenou hladinu  $E_1 = E_0 + E$ . Není-li nad žádnou obsazenou hladinou další volná hladina s energií vyšší o  $E_i = hf_i$  než energie dané obsazené hladiny, foton elektromagnetického záření s danou vlnovou délkou  $\lambda_i$  krystalem prochází.

Pokud vodivostní pás není obsazen elektrony, musí excitovaný elektron překonat šířku zakázaného pásu. Z tohoto tvrzení je jasné, že daný materiál je schopný absorbovat elektromagnetické záření s frekvencí větší, než je hodnota  $f_{g0}$ , která odpovídá energii rovné šířce zakázaného pásu  $E_{g0}$  a vlnové délce  $\lambda_{g0}$ . Z textu logicky plyne, že pokud je zakázaný pás dostatečně široký, je široké i spektrum světelného záření, které je schopen materiál propustit. [14, 19, 21, 65]

Nejčastější materiály pro výrobu transparentních vodivých vrstev (ITO a AZO) jsou degenerované polovodiče, což znamená, že Fermiho hladina leží na spodní hranici vodivostního pásu a nejnižší hladiny ve vodivostním pásu jsou obsazeny. Elektron musí překonat při přechodu z valenčního pásu do vodivostního pásu nejen šířku zakázaného pásu. Musí překonat tzv. šířku efektivního zakázaného pásu  $E_g$ , které odpovídá vlnová délka  $\lambda_g$ .

$$E_g = E_{g0} + E_g^{B-M} \quad (11)$$

Tento Burstein–Mossův posuv je velice častým jevem u silně dopovaných materiálů a je vyjádřen vztahem:

$$E_g^{B-M} = \frac{h^2}{8m^*} \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (12)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js),  $m^*$  je redukovaná efektivní hmotnost nosičů náboje [kg], která se skládá z efektivní hmotnosti nosiče náboje ve valenčním pásu a efektivní hmotnosti nosiče náboje ve vodivostním pásu a  $N$  je koncentrace nosičů náboje [ $\text{cm}^{-3}$ ]. Pokud bude koncentrace nosičů náboje příliš vysoká, zakázaný pás se rozšíří. Například pro materiál ITO s koncentrací menší než  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  lze však toto rozšíření zanedbat.

V oblasti dlouhých vlnových délek také dochází k poklesu propustnosti a zvýšení odrazivosti. Tuto změnu vlastností lze popsat pomocí Drudeho modelu volných elektronů, který předpokládá, že elektrony se chovají jako plazma. Elektromagnetická vlna je uvedena svoji elektrickou složkou do pohybu a kmitá s vlastní frekvencí  $\omega_p$  definovanou vztahem:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}} \quad (13)$$

přičemž  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $\epsilon_\infty$  je dielektrická funkce pro  $\omega$ , které se blíží nekonečnu.

V hodnotách kolem plazmové frekvence se optické vlastnosti výrazně mění. Pro vlnové délky, které jsou větší než plazmová vlnová délka  $\lambda_p$  je index absorpce velký, index lomu záporný a elektromagnetická vlna se nemůže šířit materiálem. Téměř 100 % paprsku se odrazí. Pro vlnové délky menší než  $\lambda_p$  je index lomu kladný a index absorpce materiálu velmi nízký. Ze vztahu plyne, že hodnota plazmové vlnové délky s rostoucí koncentrací nosiče náboje klesá.

Z předchozího textu je jasné, že materiál je dobře propustný pro elektromagnetické vlnění s vlnovou délkou s hodnotami mezi  $\lambda_g$  a  $\lambda_p$ . Tyto hodnoty a tím i celkové optické vlastnosti materiálu lze měnit vhodnou koncentrací nosiče náboje. [14, 19, 22, 23]

#### 4.4 Používané materiály

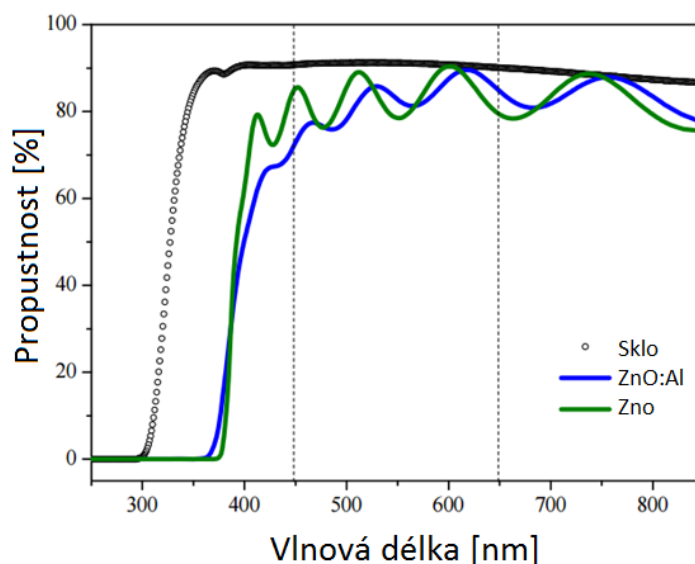
Z relativně široké škály potenciálních materiálů se dnes v průmyslu nejčastěji používá oxid ciničitý ( $\text{SnO}_2$ ) dopovaný indiem (ITO) nebo fluorem (FTO). Vlivem použití především v plochých panelových displejích chytrých mobilních telefonů vzrostla poptávka po vzácném indiu a tím i jeho cena. V roce 2012 jeden kilogram kovového india o čistotě 99,99 % měl obchodní cenu 510 USD. Jako levnější alternativa se jeví oxid zinečnatý ( $\text{ZnO}$ ) dopovaný hliníkem (AZO) či galliem (GZO) nebo společně hliníkem a galliem (AGZO). [13, 24, 25]

## 4.5 Vybraný materiál: ZnO:Al

Oxid zinečnatý je anorganická sloučenina. Ve volné přírodě se vyskytuje v minerálu zinkit, ale většina látky sloužící pro komerční užití se vyrábí synteticky. Oxid zinečnatý se běžně využívá v medicíně (masti k léčbě kožních opruzenin, v potravinových doplncích jako zdroj zinku). Polovina spotřeby oxidu zinečnatého se zpracuje v gumárenském průmyslu. ZnO spolu s kyselinou stearovou se používá při vulkanizaci kaučuku pro výrobu pneumatik a podrážek bot. Obsažen je i v bateriích a cigaretových filtrech. [49]

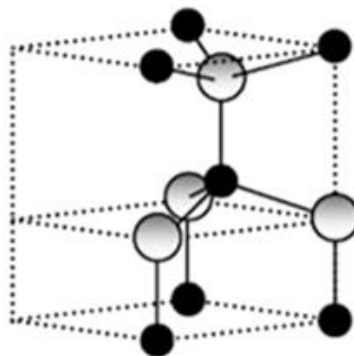
Nedopovaný oxid zinečnatý je polovodič typu n, protože majoritními nosiči náboje jsou elektrony. V dané skupině se vyskytují polovodiče s vlastní vodivostí typu p. Výjimku tvoří pouze dva materiály: ZnO a ZnTe.

Oxid zinečnatý disponuje širokým zakázaným pásem (3,37 eV při pokojové teplotě). Rezistivita přesahuje hodnotu  $10^5 \Omega\text{cm}$ . Vhodnou příměsí lze dosáhnout limitní rezistivity  $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Hodnota spektrální propustnosti je větší než 80 %. [26]



Graf 2: Závislost optické propustnosti na vlnové délce u skla, ZnO a AZO [26]

Oxid zinečnatý krystalizuje ve třech možných typech struktury. Kubická zinková běloba, kubická kamenná sůl a hexagonální struktura wurtzitového typu. Vrstvy ZnO obvykle vykazují hexagonální wurtzitovou strukturu s preferenční orientací ve směru [0001]. Tato struktura je při běžných okolních podmínkách nejstabilnější. [2, 20]



Obrázek 4: Hexagonální struktura wurtzitového typu. Atomy kyslíku jsou označeny černou barvou, atomy zinku šedou [2]

#### 4.5.1 Dopovaný ZnO

Vhodnou příměsí lze dosáhnout vysoké koncentrace nosiče náboje více než  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Bylo pozorováno, že velmi nízké rezistivity o hodnotě  $2 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$  bude dosaženo jen vhodným způsobem depozice tenkých vrstev. [3]

Pro vysokou účinnost dopování je žádoucí, aby atomy příměsí měly stejné nebo menší rozměry než ionty oxidu, které budou nahrazeny, a aby nevznikly sloučeniny příměsí a původní látky. [13]

Možnými dopanty pro oxid zinečnatý jsou tyto prvky: hliník, indium, gallium, skandium, bor, vanad, yttrium, fluor, železo, mangan, titan, měď, kobalt, hafnium, germanium, zirkonium, křemík, arsen, hořčík, dusík a vodík. [2]

K docílení n-tykové vodivosti, je potřeba nahradit substitučně atom zinku nebo kyslíku atomem, který má o jeden valenční elektron více než substituovaný atom. Vhodnými prvky k náhradě atomu zinku jsou prvky ze III. skupiny: bor, hliník, gallium a indium. Efektivní donor při náhradě atomu kyslíku jsou prvky ze VII. skupiny. [2, 3, 13, 20]

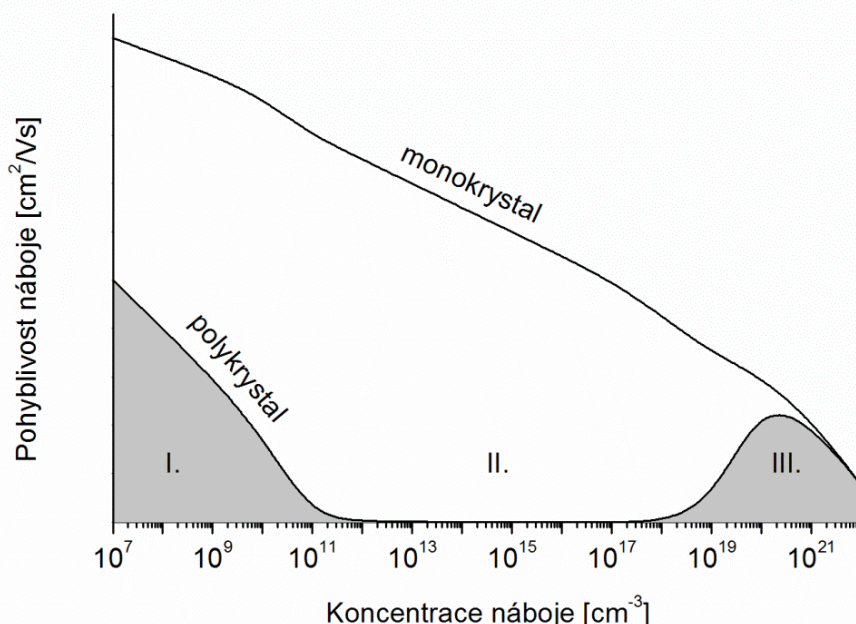
Tabulka 2: Základní charakteristiky zinku a jeho nejčastěji používaných příměsí [13, 27]

Veličina	Jednotka	Zn	Dopující prvek			
			Al	Ga	Sc	In
Atomové číslo		30	13	31	21	49
Iontový poloměr	nm	0,083	0,057	0,062	0,083	0,089
Hustota	$\text{g/cm}^3$	7,140	2,700	5,904	2,985	7,310
Teplota tání	$^{\circ}\text{C}$	419,53	660,32	29,76	1541	156,6
Teplota varu	$^{\circ}\text{C}$	907	2470	2400	2836	2072
Elektrická vodivost	S/m	1,7	3,8	7,1	0,18	3,4
Rezistivita	$10^{-6} \Omega \text{cm}$	5,9	2,6	0,14	0,55	0,80
Konfigurace vnější elektronové slupky		$3d^{10}4s^2$	$3s^23p^1$	$3d^{10}4s^24p^1$	$3d^14s^2$	$4d^{10}5s^25p^1$
Krystalická struktura		Šesterečná	Plošně středěná kubická	Kosočtverečná	Šesterečná	Tetragonální

Ze vztahu, kterým je definována rezistivita materiálu vyplývá, že vodivost materiálu je určena mimo jiné i pohyblivostí nosiče náboje  $\mu$ , která je závislá na teplotě a koncentraci dopující látky. U monokrystalu s ideální mřížkou se zvyšující se koncentrací nosiče náboje zároveň téměř lineárně klesá jeho pohyblivost (viz graf 2). Tento pokles mobility je způsoben rozptylem volných elektronů, které působí na atomy příměsí v krystalické mřížce. Centrem rozptylu mohou být samotné příměsí (neutrální nebo ionizované), hranice zrn, povrch, akustické fonony nebo elektrony. Závislost pohyblivosti na teplotě v rozmezí 100 až 500  $^{\circ}\text{C}$  nebyla pozorována, takže rozptyl na akustických fononech je zanedbatelný. Pokud jsou zrna větší než střední volná dráha elektronu, lze zanedbat i rozptyl na hranicích zrn. A pokud je

i tloušťka vrstvy větší než střední dráha elektronu, je zanedbatelný i rozptyl na povrchu. Oproti tomu rozptyl na příměsích má v případě degenerovaného polovodiče výrazný vliv na pohyblivost nosiče náboje. Se zvyšující se koncentrací roste počet těchto překážek a klesá pohyblivost náboje. [3, 13, 20, 28]

U polykrystalu je tato závislost složitější. Hodnota pohyblivosti náboje při stejných koncentracích nosiče náboje je daleko nižší než u monokrystalu, což je dáno vlivem dalších překážek vytvářejících se na hranicích zrn. Tyto překážky obsahují různé typy poruch, kde se mohou elektrony zachytávat (oblast I.). S dále se zvyšující koncentrací příměsi, dochází k prodloužení této bariéry, elektrony ji tak nyní nemohou překonat a dojde k jejich zachycení uvnitř zrn (oblast II.). Pokud se koncentrace příměsi bude dále zvyšovat, tato bariéra se bude stále prodlužovat do délky, ale zároveň zkracovat do šířky do doby, než bude tak úzká, že volné elektrony budou tunelovat skrz ni. Dále již prakticky žádná bariéra neexistuje a křivka závislosti se v této oblasti vyrovná křivce monokrystalu (oblast III.). Z předešlého textu plyne, že pohyblivost náboje se zlepší zvýšením krystalinity materiálu a snížením rozptylu nosičů náboje na hranicích zrn. [3, 20, 28]



Graf 3: Závislost pohyblivosti náboje na jeho koncentraci [20]

Optimální koncentrace nosiče náboje pro transparentní vodivé vrstvy ITO a AZO je kolem  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Této koncentraci odpovídá pohyblivost o hodnotě asi  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Tyto hodnoty zásadně ovlivní technologie depozice dané vrstvy. [2, 13, 20]

#### 4.5.1.1 Vlastnosti

V aplikacích, kde transparentní vodivé vrstvy nacházejí své uplatnění, není důležité sledovat jen samotné optické a elektrické vlastnosti, ale zároveň i veličiny, které tyto základní vlastnosti přímo ovlivňují. Důležitá je důsledná kontrola morfologie (zejména drsnosti) a mikrostruktura povrchu.

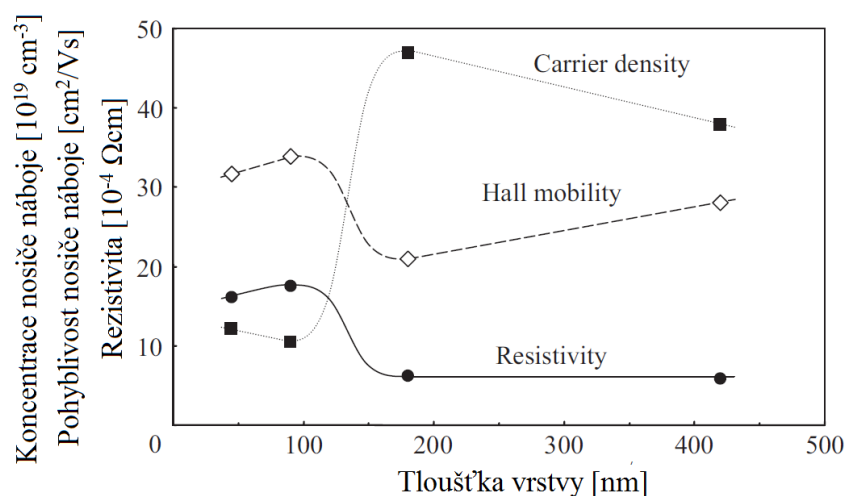
Jednou ze základních vlastností charakterizující vlastnosti obecně všech tenkých vrstev je jejich tloušťka. Právě tloušťka vrstvy zásadně ovlivňuje elektrické i optické vlastnosti tenkých transparentních vodivých vrstev. Tloušťka vrstvy a její struktura přímo závisí na zvolených

podmínkách a technologii depozice. Obecně lze tvrdit, že čím větší je tloušťka vrstvy, tím větší je drsnost jejího povrchu. Požadavky na drsnost povrchu se liší v závislosti na cílové aplikaci tenké vrstvy. Například pro využití ve zdroji světla na bázi OLED je požadovaná drsnost povrchu nejvýše 1 nm. Naopak vyšší hodnota drsnosti způsobuje větší rozptyl světla. [29]

Celkové vlastnosti vrstvy jsou závislé na teplotě základního substrátu při depozici. S vyšší teplotou substrátu je spojen vznik větších krystalových zrn a tím dojde ke snížení počtu možných rozptylových center, což zvyšuje pohyblivost nosičů náboje. Pokud ale teplota substrátu dosáhne určité hodnoty, nedochází v materiálu ke vzniku kyslíkových vakancí a koncentrace nosičů náboje klesá. [13, 30]

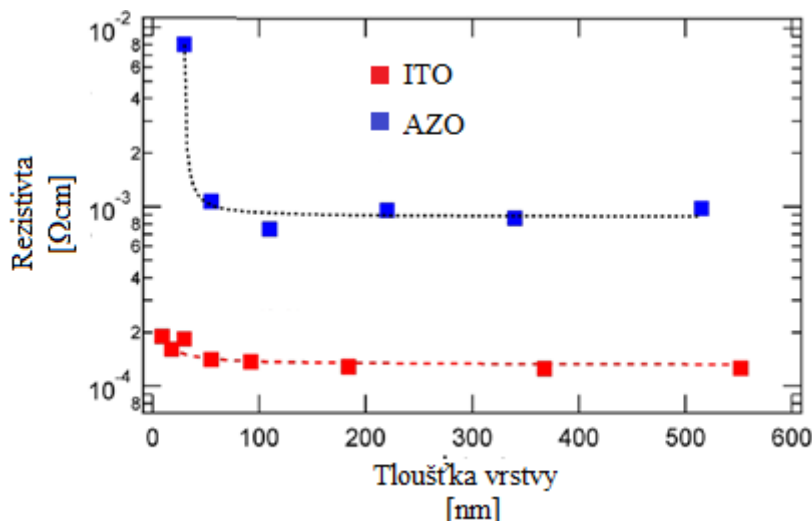
Se zvýšenou teplotou substrátu se zvyšuje i hodnota propustnosti světla danou vrstvou. Po dosažení určité hodnoty už se propustnost prakticky nemění. Menší hodnota optické propustnosti při nižších teplotách je dána vyšší drsností povrchu, což má za následek vyšší rozptyl světla. [13, 30, 31]

Rezistivita tenkých vrstev s tloušťkou do 150 nm rychle klesá vlivem zvětšení zrna a zvýšení celistvosti vrstvy. Naopak se zvětšující se tloušťkou vrstva vykazuje poměrně konstantní rezistivitu, protože i koncentrace nosiče náboje i jeho pohyblivost jsou s rostoucí tloušťkou vrstvy prakticky neměnné. Velikost zrna je pro vrstvy s tloušťkou nad 200 nm rovněž konstantní. [20, 28, 32, 33, 34]



Obrázek 5: Závislost vodivostních vlastností na tloušťce vrstvy dopovaného polovodiče [34]

Z porovnání rezistivity nejčastěji používaných materiálů pro výrobu transparentních vodivých vrstev je názorně vidět, že hodnota měrného elektrického odporu v závislosti na tloušťce vrstvy je u vrstev ITO o jeden řád nižší než hodnota rezistivity vrstev AZO, což je dáno také tím, že ITO vykazuje hrubší strukturu, zatímco AZO jemnější. Struktura vrstev ITO bývá velmi často amorfního charakteru a zároveň nemá na rozhraní tenká vrstva - substrát 5 až 30 nm tlustou nevodivou mezifázovou vrstvu. [35]

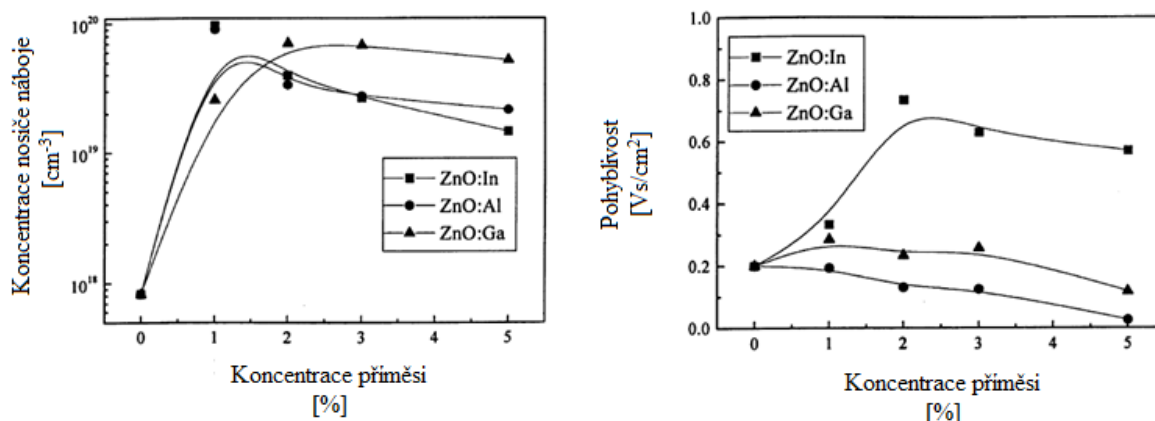


Obrázek 6: Závislost rezistivity na tloušťce vrstvy pro materiály AZO a ITO [35]

Z podstaty, že materiály vhodné pro aplikaci jako TCO získají své vodivostní parametry vhodnou příměsí, plyne, že vlastnosti zkoumaných vrstev se odvíjejí od koncentrace dopujícího prvku v dané polovodivé látce.

Zvýšení koncentrace příměši vede ke zvýšení koeficientu absorpce a jeho následné stabilizaci. Toto chování může být vysvětleno náhlou změnou koncentrace nosiče náboje a také zvýšením výskytu rozptylových center. Dále v souladu s Burstein–Mossovým posuvem dojde ke změně šířky zakázaného pásu, vlivem zvýšení koncentrace nosiče náboje. [36]

Koncentrace příměši rovněž ovlivňuje elektrické vlastnosti vrstvy. Koncentrace nosiče náboje se s obsahem dopantu do 2 % silně zvýšila a následně došlo ke stabilizaci hodnoty, což by mohlo být způsobeno dosažením hranice rozpustnosti v daném materiálu. Pohyblivost nosiče náboje trendem klesá, což je dáno větším množstvím překážek. Ale například u oxidu zinečnatého dopovaného indiem je vyšší mobilita spojena s faktem, že indium netvoří v tak vysoké míře jako hliník v materiálu neutrální sloučeniny, které znamenají výskyt dalších možných překážek. [36]



Obrázek 7: Koncentrace nosiče náboje a jeho pohyblivosti v závislosti na koncentraci příměši [36]



## 5 Depozice tenkých vrstev

Optické, elektrické a strukturní vlastnosti transparentních vodivých vrstev zásadně závisí na metodě jejich přípravy.

Pro depozici tenkých vrstev lze využít mnoho různých metod. Základní dělení těchto způsobů je na fyzikální metody PVD (*Physical Vapour Deposition*), chemické metody CVD (*Chemical Vapour Deposition*) a ostatní metody. Pro přípravu optických vrstev jsou nejčastěji používány metody fyzikální depozice. [37]

Chemické povlékání z plynné fáze je založeno na chemické reakci jednoho nebo více reaktivních plynů (prekurzorů) při dodání energie. Jako prekurzory lze použít i materiál jiné fáze než plynné. Takový materiál je ale potřeba zplynit vytvořením roztoku nebo aerosolu. Podle způsobu aktivace potřebných chemických reakcí se rozlišují různé typy depozičních CVD procesů.

Nejčastějším druhem dodané energie je tepelná energie (TCVD-*Thermal CVD*). Vysoká teplota (800 až 2000 °C) způsobuje disociaci molekul a podporuje vzájemnou chemickou reakci složek atmosféry v reaktoru. Dojde k uložení pevného produktu na substrát a ke vzniku odpadních plynů, které po reakci opouštějí pecní prostor za asistence transportního plynu. Díky vyšší teplotě dochází k difúzi. Proces lze vést za normálního i sníženého tlaku. Dle konstrukce se zařízení pro depozici z plynné fáze dělí na teplotěnné a chladnostěnné (zahřeje se jen základní substrát).

Nevýhodou termální metody jsou vysoké teploty, kterým je základní materiál vystaven po relativně dlouhou dobu (minimálně několik minut), což omezuje použití metody jen pro dostatečně odolné substráty. Pracovní teplotu lze snížit použitím metody PACVD (*Plasma Assisted CVD*). Pracovní teplota během depozice závisí na materiálu tenké vrstvy, ale obecně se pohybuje mezi 300 až 600 °C. Tyto procesy byly vyvinuty zejména pro polovodičový průmysl v 60. letech. Pro tyto metody je charakteristické zionizování pracovního plynu doutnavým nebo radiofrekvenčním výbojem. Energie výboje a plazmochemické procesy podporují potřebné chemické reakce. Tato metoda, která kombinuje chemické procesy povlékání i fyzikální procesy kondenzace a absorpce materiálu na povrch substrátu, je vhodná i pro nevodivé materiály. [38, 39]

Chemickým povlékáním z plynné fáze se dají nanášet prakticky všechny kovy, velký počet nekovů a v poslední době i organické povlaky (polyethylen).

V dnešním průmyslu jsou nejvíce používané technologie depozice tenkých vrstev fyzikálními metodami PVD, mezi které lze zařadit zejména vakuové napařování a různé modifikace napařování. K metodám PVD se řadí i iontové plátování, které spojuje odpařovací i napařovací techniky. Známým procesem, který vychází ze stejného fyzikálního jevu, je tvoření ledovky z atmosférické vlhkosti na chladnějším povrchu. Depozice tenkých vrstev fyzikálním způsobem je již sto let využívána především v optickém průmyslu, ale i ve výrobě rezných nástrojů.

Procesy PVD probíhají oproti chemickým procesům za nižších depozičních teplot, které závisí na vlastnostech povlakovaných materiálů a druhu povlaku (30 až 500 °C).

Rozhodující je příprava materiálu před samotnou depozicí. Musí být provedeno dokonalé odmaštění a vyleštění povrchu substrátu. Nevhodná příprava povrchu může vést ke špatné přilnavosti a selhání tenké vrstvy.

Samotný proces lze rozdělit do tří kroků:

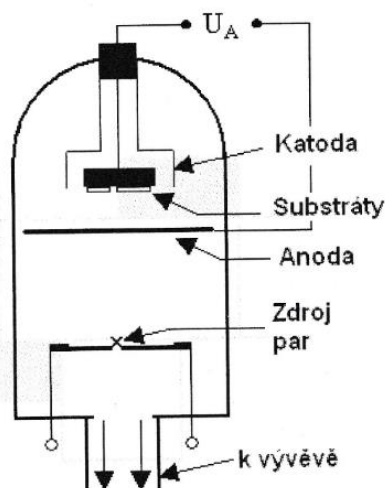
- Převedení deponovaného materiálu do plynné fáze
- Transport par ze zdroje k substrátu
- Vytváření vrstvy na povrchu substrátu

Uvolňování materiálu může probíhat dvěma postupy – termálním a atermálním. Termální metoda vyžaduje ohřev (odpařování). Mezi atermální metody se řadí naprašovací způsoby. Přenos materiálu na substrát je možný v plynném, vakuovém nebo plazmatickém prostředí. Deponovaný film narůstá kontinuální nukleací deponovaných atomů na dříve deponovaný materiál. Vrstva povlaku vznikne z jednotlivých atomů, které na povrchu základního substrátu vytvářejí izolované zárodky a postupně se spojí v souvislou vrstvu, která roste a zvětšuje svoji tloušťku.

Nelze jednoznačně označit jeden způsob depozice tenkých vrstev za lepší než ten druhý. Volba vhodné metody záleží na mnoha faktorech. Z ekonomického hlediska se dá obecně říci, že náklady metod PVD jsou vyšší než u CVD. Rychlost tvorby vrstvy je rovněž u CVD vyšší. Problémy technologie CVD nastanou při nanášení vrstev velice přesného chemického složení, kdy hrozí depozice nejen žádaného materiálu, ale vlivem plazmového výboje může dojít i k nanešení zbytkových produktů chemických reakcí a pracovních plynů. Metoda PVD je rovněž vhodnější pro práci s tepelně citlivými základními materiály. Dnes jsou fyzikální technologie depozice v průmyslu nejpoužívanější, protože jsou ekologicky šetrnější. Přílnavost vrstvy je u obou metod dostatečná. Nepatrně vyšší je u CVD (vytvoření difúzní mezivrstvy). U PVD je dána hlavně dokonalou čistotou původního povrchu substrátu. Vrstvy vytvořené fyzikální metodou mají rovněž nižší pnutí. [37, 40, 41, 42]

## 5.1 Napařování

Mezi nejjednodušší metody depozice tenkých vrstev patří technologie vakuového napařování. Substrát i napařovaný materiál jsou vloženy do vakuového recipientu a při tlaku menším než  $10^{-3}$  Pa se s využitím nejčastěji odporového ohřevu, svazkem elektronů, laseru nebo elektrického oblouku nanášený materiál odpařuje. Uvolněné atomární částice s vysokou tepelnou energií dopadají přímo na substrát. Depoziční teplota nabývá hodnot od pokojové teploty až do 500 °C. Procesy založené na odpařování vykazují nejvyšší depoziční rychlosti. [37, 41, 42]



Obrázek 8: Schéma napařovacího zařízení [38]

## 5.2 Naprašování

V průmyslových aplikacích je dnes nejčastěji používaná metoda naprašování (*sputtering*). Metoda nabízí široké množství různých modifikací k dosažení potřebných vlastností tenké vrstvy. Zásadním rozdílem oproti odpařovacím metodám je, že deponovaný materiál (terč) není odpařován, ale povrchové atomy materiálu jsou vyráženy z povrchu působením kinetické energie dopadajících částic. Terč, zapojený jako katoda, je postupně rozprášen energetickými ionty inertního plynu a dochází ke kondenzaci částic na substrátu. Technologie naprašování jsou vhodné i pro polymerní a anorganické typy vrstev, které není možné napařovat z důvodu jejich termického rozkladu. Různé modifikace naprašování se uplatňují ve strojírenství při aplikaci na řezných nástrojích, v lékařství jako vrstvy snižující koeficient tření kloubních náhrad a ve výrobě optických medií. [20, 38]

Různé modifikace naprašovacích metod depozice lze rozdělit:

- dle použitého zdroje napájení na pulsní, DC, RF a vysokovýkonové (HiPIMS) naprašování
- dle přítomnosti magnetického pole na magnetronové a diodové naprašování
- dle přítomnosti reaktivního plynu uvnitř depoziční komory na reaktivní a nereaktivní naprašování [20]

U nereaktivního naprašování je při depozici v pracovním prostoru obsažen jen pracovní plyn (nejčastěji argon). Výsledná vrstva má pak stejné chemické složení jako původní terč. Během reaktivního naprašování je do pracovního prostoru přiveden pracovní plyn v kombinaci s reaktivním plynem (dusík, kyslík, sulfan, metan). Deponovaná vrstva je pak složena z nitridů, oxidů, sulfidů nebo karbidů. [43]

### 5.2.1 Diodové naprašování

Diodové uspořádání je nejjednodušším typem naprašování. Terč je zapojen jako katoda, základní substrát jako anoda. Podle zdroje energie lze diodové naprašování rozdělit na stejnosměrné a radiofrekvenční naprašování.

### 5.2.2 Stejnosměrné naprašování (*DC sputtering*)

Stejnosměrné naprašování je nejjednodušší forma naprašování. Zdroj stejnosměrného proudu je historicky první způsob napájení při naprašování. Atomy a molekuly terče vlivem působení dopadajících iontů plazmy při tlaku nižším než jednotky Pa nebo iontového děla ve vakuu odprášeny a ionizovány. Při vyšším tlaku dochází k interakci rozprášených atomů s atmosférou v peci a klesá účinnost depozice. Stejnosměrné elektrické pole uvolněné částice unáší směrem k základnímu substrátu, kde kondenzují na povrchu. Kinetická energie rozprášených částic je díky urychlení i o několik řádů vyšší než energie odpařených částic. Odprášené částice tak mohou pronikat hlouběji do substrátu a výsledná vrstva vykazuje celkově lepší adhezi než při napařovacím způsobu. Nevýhodou je nižší depoziční rychlost, proto se tato technologie využívá spíše k depozici velmi tenkých vrstev. Potřebné napětí je vysoké (v řádech kV). Prakticky nemožné je naprašování tenkých vrstev z nevodivých materiálů, protože katoda musí být vodivá. Z předešlých důvodů se dnes tato metoda v průmyslu téměř nepoužívá. [20, 38, 43]

### 5.2.3 Radiofrekvenční naprašování (*RF sputtering*)

Vhodnou modifikací, vyvinutou pro naprašování vrstev z nevodivých materiálů, je radiofrekvenční naprašování. Zařízení je obdobné jako pro stejnosměrné naprašování. Není použit stejnosměrný ale vysokofrekvenční zdroj.

Zásadní výhodou je použití proměnného vysokofrekvenčního elektrického pole (obvykle 13,56 MHz) v plazmatu, kdy částice v plazmatu synchronně kmitají s budící frekvencí elektrického pole. Nedochozí pak k jednosměrnému toku nabitých částic, což omezí nabíjení se nevodivých substrátů nebo nanášených nevodivých vrstev a vznik elektrických průbojů, které zhoršují kvalitu výsledku. Tím je dosaženo stabilnějšího procesu, homogenní a rovnoměrně nanášené vrstvy a rovnoměrného úběru terče. Nevýhodou je vyšší pořizovací cena vysokofrekvenčního zdroje a relativně nízká depoziční rychlost. [38]

### 5.2.4 Magnetronové naprašování (*Magnetron sputtering*)

Dnes nejčastěji používanou modifikací je magnetronové naprašování. Depoziční zařízení je doplněno o tzv. magnetron. Terč je umístěn v silném magnetickém poli, které je generováno elektromagnety nebo permanentními magnety. Magnetické pole usměrňuje tok iontů plazmatu jak na terč, tak i na substrát, čímž je zvýšena efektivita celého procesu. Magnetické pole eliminuje i rozptyl částic do okrajových oblastí depoziční komory. Terč je opět zapojen jako katoda, pod kterou se nachází magnet (obvykle chlazený vodou) určující jeden z pólů magnetického pole. Anoda je kruh magnetů (druhý z pólů magnetického pole), který je umístěn kolem vnějšího obrysu terče.

Elektrony, které při konvenční technologii naprašování unikají z prostoru před terčem, jsou vlivem působení Lorentzovy síly nuceny se pohybovat po šroubovici podél siločar magnetického pole. Značně se prodlouží dráha elektronu v blízkosti terče, prodlužuje se i doba setrvání elektronu v oblasti výboje a zvyšuje se ionizace dalších atomů pracovního plynu. To vše umožňuje udržení výboje při nižším napětí (řádově jen stovky voltů) a zároveň při nižším tlaku (desetiny Pa), který se kladně projeví ve výsledné čistotě nanášené tenké vrstvy. Magnetické pole depoziční proces výrazně urychluje. [18, 38]

Byla vyvinuta celá řada geometrických uspořádání magnetronů, které umožňují depozici vrstev na substráty různých velikostí a tvarů. Podle typu vytvářeného magnetického pole a konstrukce magnetronu lze rozdělit na:

- vyvážený cylindrický magnetron
- nevyvážený magnetron
- protisměrný nevyvážený magnetron
- čtyřmagnetron [38]

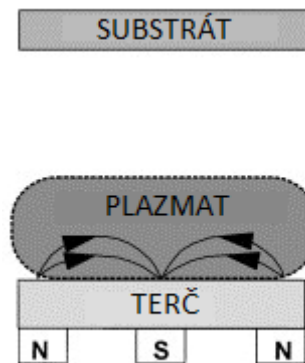
Vhodné konfigurace magnetického pole se dosáhne vyvážeností či nevyvážeností magnetronu. U nevyváženého magnetronu dosahuje oblast plazmatu až k substrátu, čímž je zajištěn vyšší podíl iontového toku až k substrátu. Nevýhodou je ale tepelné zatížení substrátu, které je výrazně větší než u vyváženého magnetronu. [44]

#### 5.2.4.1 *Vyvážený magnetron*

Pokud bude použita válcová katoda, magnety se umístí podél stěny a do centrální osy průřezu. Pokud je síla magnetů podél stěny rovna síle magnetů umístěných v ose, hovoří se o vyváženém magnetronu. Hustá oblast plazmatu je udržována pouze v těsném okolí několika centimetrů terče. Magnetické pole je kolmé na elektrické pole a zároveň rovnoběžné

s povrchem katody. Primární elektrony jsou celkovou silou v pracovním prostoru urychlovány a dále ionizují další neutrální atomy pracovního plynu. Magnetické pole urychluje i sekundární elektrony a ty dále přispívají k ionizaci pracovního plynu. Ionizaci plazmatu lze zvýšit přivedením záporného předpětí na substrát.

Substrát je umístěn v dostatečně velké vzdálenosti od terče a nedochází k jeho výraznému tepelnému namáhání. Nevýhodou je silná nerovnoměrnost rozprašování, což vede k defektům deponované vrstvy, zejména k porušení celistvosti na tvarově náročných substrátech. [45, 46]



Obrázek 9: Schéma vyváženého magnetronu [45]

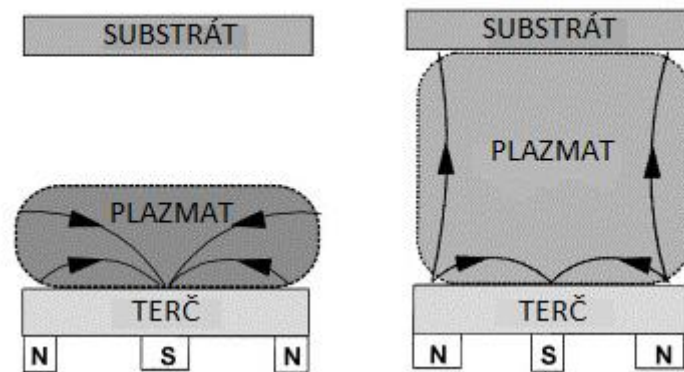
#### 5.2.4.2 *Nevyvážený magnetron*

Konstrukce nevyváženého magnetronu má oproti vyváženému magnetronu nejen vnitřní, ale i vnější magnetické pole s opačnou polaritou.

Obecně lze říci, že vrstvy vytvořené za vysokého toku iontů (více než  $2 \text{ mA/cm}^2$ ) a za poměrně nízké energie (méně než  $100 \text{ eV}$ ) vykazují mnohem vyšší jakost než vrstvy deponované vyváženým magnetronem (iontový tok je menší než  $1 \text{ mA/cm}^2$ ).

Vnější magnety jsou silnější než magnet v ose terče. Některé magnetické siločáry nejsou uzavřeny mezi magnety a míří až k povrchu substrátu. Pracovní plyn v okolí substrátu je ionizovaný a okolí substrátu vykazuje vysokou hustotu plazmatu. Plazmat vyplňuje pracovní prostor mezi terčem a substrátem, aniž by bylo využito předpětí. Je dosaženo vysokého proudu iontů a pozitivního ovlivnění substrátu.

V předchozím odstavci byl popsán nevyvážený magnetron typu 2. Nyní uvažujme, že centrální magnetické pole je silnější než magnetické pole vnějších magnetů. Některé magnetické siločáry nejsou uzavřeny mezi magnety a míří především na stěny depoziční komory. Plazmat v těsném okolí povrchu substrátu má tak velmi nízkou hustotu. V dnešních aplikacích se magnetron typu 1 obvykle nevyužívá. Dalším zkoumáním této metody bylo zjištěno, že při určitých podmínkách depozice lze dosáhnout velmi chemicky reaktivních kovových vrstev, které lze využít jako katalyzátory. [45, 46]



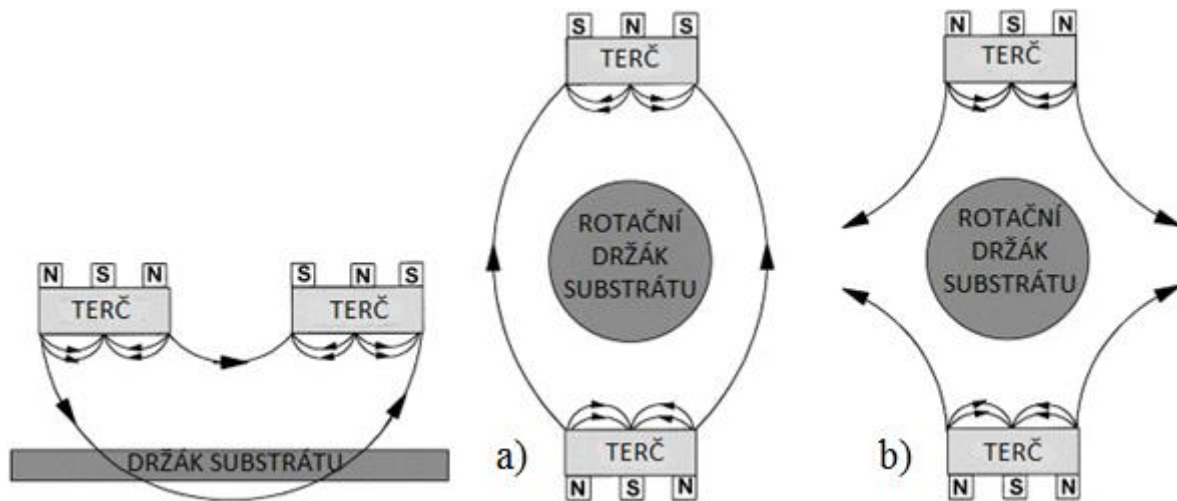
Obrázek 10: Schéma nevyváženého magnetronu typu 1 (vlevo) a 2 (vpravo) [45]

### 5.2.4.3 Multi magnetron

Vzhledem k širokému použití magnetronem naprašovaných vrstev bylo během posledních let investováno velké úsilí do naprašovacích zařízení. Zatím poslední vylepšení spočívá v používání většího počtu magnetronů. Toto konstrukční uspořádání, kdy v jedné depoziční komoře je využito dva nebo i více magnetronů, bylo vyvinuto pro potřebu depozice tenkých vrstev na tvarově složité substráty za přijatelné rychlosti depozice.

Nejjednodušší uspořádání z multi-magnetronů nabízí duální magnetron. Magnetické pole je tvořeno dvěma protilehlými magnetrony, které mohou mít stejnou (*mirrored unbalanced magnetron*) nebo opačnou polaritu (*closed-field unbalanced magnetron*). V případě, kdy oba magnetrony mají stejnou polaritu, siločáry směřují přímo na stěnu komory. Sekundární elektrony se ve stěnách ztratí a substrát, který leží ve středu mezi magnetrony, se nachází v oblasti velmi nízké hustoty plazmatu. Tato konfigurace nepřinesla výrazné zlepšení podmínek depozice oproti nevyváženému magnetronu.

Druhá modifikace duálního magnetronu, kdy dílčí magnetrony mají opačnou polaritu, nabízí mnoho výhod. Siločáry magnetického pole se sčítají, takže elektronové ztráty jsou minimální. Elektrony se pohybují po trajektorii od magnetu k magnetu a ionizují pracovní plyn. Substrát tedy leží v oblasti plazmatu, který má velmi vysokou hustotu. Nevýhodou této metody je obtížná depozice nevodivých materiálů, protože spád napětí mezi nevodivým terčem a katodovým světlem je ovlivněn nahromaděnými argonovými ionty před terčem, které ho chrání před bombardováním dalšími kladnými ionty argonu a výboj postupně uhasne. [45, 46]



Obrázek 11: Schéma duálního magnetronu: a) *mirrored unbalanced magnetron* b) *closed-field unbalanced magnetron* [45]

Výše zmíněným problémům lze předejít použitím duálního pulzního magnetronu. První polovinu cyklu je jeden magnetron zapojen jako katoda a druhý jako anoda. Druhou polovinu cyklu se jejich zapojení otočí. Magnetron 1, který je nejprve zapojen jako katoda, je nejprve použit jako terč a rozprašuje se. Uvolněné elektrony při bombardování se pohybují k magnetronu 2 (anodě) po magnetických siločarách, kde se záporně nabíjí. Povrch magnetronu 1 je mezitím kladně nabíjen působením argonových iontů, které se zde hromadí a postupně odstiňují záporné napětí. V druhé polovině pulzu se zapojení změní. Magnetron 1 se stane anodou, magnetron 2 katodou a začne se rozprašovat. Magnetron 1 přijímá sekundární elektrony a opět se bude postupně nabíjet záporně. Zásadní výhodou je efekt samočištění terčů. Tím se celý proces stává velmi stabilní a lze deponovat i vrstvy nevodivých materiálů za přijatelné depoziční rychlosti. [45, 46]

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



## 6 Příprava vzorků

Všechny analyzované vzorky byly deponovány magnetronovým naprašováním na skleněný a křemíkový základní substrát.

### 6.1 Depoziční aparatura

Všechny analyzované vrstvy byly nanесeny v depozičním systému TF 600 od výrobce BOC EDWARDS. V tomto systému mohou probíhat depozice vrstev fyzikálními metodami magnetronového naprašování nebo odpařování pomocí svazku elektronů. Zařízení je vybaveno dvěma magnetrony, které jsou připojeny k radiofrekvenčnímu a stejnosměrnému zdroji.



Obrázek 12: Kompletní depoziční systém BOC Edwards TF600 [50]

Tato depoziční aparatura se skládá ze tří dílčích bloků: základem je samotná depoziční komora, dále elektrický systém a čerpací a vakuový systém.

#### 6.1.1 Vakuový a čerpací systém

Hlavním úkolem čerpacího a vakuového systému je vyčerpání samotné depoziční komory na potřebný tlak (řádově až  $10^{-4}$  Pa), aby byla zaručena dostatečná čistota atmosféry a kontaminace substrátu a vznikajících vrstev zbytkovými plyny v komoře byla zanedbatelná. Pro dosažení takto nízkého tlaku je systém vybaven dvoustupňovým čerpacím systémem.

Suchou rotační vývěvou je komora předčerpána pouze na tlak několika desetin Pa. Poté rotační vývěva ztrácí výkon a aktivuje se turbo-molekulární pumpa, která komoru vyčerpá na požadovaný tlak. Čerpací systém také slouží k čerpání pracovního plynu (argon) a procesních plynů (kyslík a dusík) do depoziční komory.

Ke kontrole tlaku v depoziční komoře a vakuovém systému slouží Piraniho a ionizační měřky. [20, 51]

#### 6.1.2 Vakuová komora

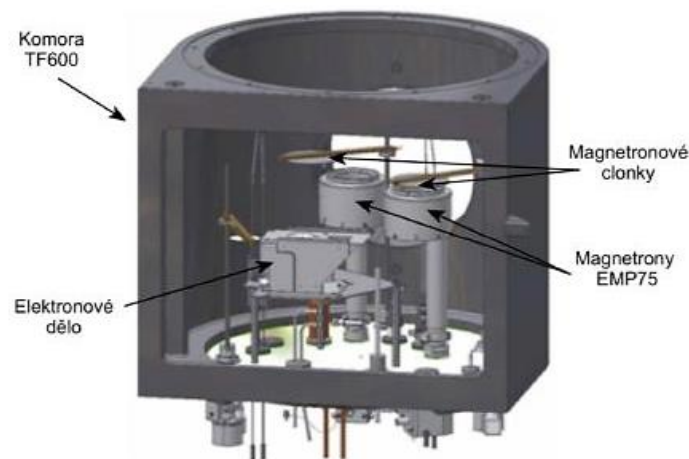
Depoziční komora je vyrobena z vysoce leštěné nerezové oceli a její rozměry jsou  $800 \times 600 \times 500$  mm<sup>3</sup>. Celý proces lze kontrolovat skrz čelní dveře, ve kterých je umístěno

kruhové okno o průměru 100 mm. Vnitřní prostor depoziční komory je vyložen nerezovými plechy do tvaru válce o průměru 550 mm.

Základní substráty jsou upnuty do rotačního držáku o průměru 300 mm, který během depozice může rovnoměrně rotovat pro zajištění homogenity napařovaných vrstev. Držák je připevněn k horní části depoziční komory a lze ho odporově vyhřívat až na teplotu 400 °C, která je kontrolována pomocí termočládku.

Systém je vybaven dvěma planárními magnetrony a napařovacím zdrojem (elektronové dělo). Ke každému z obou magnetronů jsou připevněny napařovací terče o průměru tři palce (76,2 mm) a obvyklé tloušťce čtvrt palce (6,35 mm). Mezi magnetronem a držákem substrátu se nachází pohyblivá clona, která slouží k zakrytí právě nepoužívaného terče (např. při čištění terče). Magnetrony jsou umístěny tak, že mají vzájemně stejnou vzdálenost od středu rotačního držáku. Na dně vakuové komory jsou rovněž umístěny průchodky pro přívod inertního a pracovního plynu.

Celá vakuová komora je chlazená vodou, která cirkuluje v kanálcích umístěných na vnějších stranách komory. [20, 51, 52]



Obrázek 13: 3D model depoziční komory [53]

### 6.1.3 Elektrický systém

Depoziční aparatura je vybavena stejnosměrným zdrojem o výkonu 3000 W, který je připojený k magnetronu v levé části vakuové komory. Pracovní režimy tohoto DC zdroje jsou tři: lze fixovat hodnotu proudu, napětí nebo výkonu. Systém je vybaven i dvěma radiofrekvenčními zdroji s frekvencí 13,56 MHz. První má maximální výkon 600 W a dodává výkon druhému magnetronu. Nejvyšší výkon druhého RF zdroje je 200 W, dodává výkon držáku substrátů a slouží pouze pro zajištění iontového bombardování základního substrátu, které lze využít pro čištění a odprašování jeho povrchu nebo k ovlivnění struktury deponované vrstvy. [20, 51, 52]

## 6.2 Příprava substrátů pro depozici

Všechny analyzované vrstvy byly nadeponovány na destičky borosilikátového skla CorningEagle 2000 o rozměrech 25×15×0,7 mm<sup>3</sup> a na leštěný křemíkový substrát o rozměrech 40×20×0,625 mm<sup>3</sup> s orientací ve směru [100]. Skleněný substrát je nevodivý

a opticky transparentní. Proto je vhodný pro měření rezistivity a hodnocení optických vlastností nanosených vrstev. Naopak křemíkový substrát je vhodný pro strukturní analýzu.

Kvalita každé naprašované tenké vrstvy je dána jejím dokonalým přilnutím k základnímu substrátu, což lze ovlivnit dokonalou čistotou jeho povrchu. Každý základní substrát byl proto nejprve očištěn v ultrazvukové myčce. Čištění probíhalo v acetonové lázni po dobu patnácti minut.

### 6.3 Depoziční proces

Vrstvy byly připraveny ve výše popsaném depozičním systému magnetronovým naprašováním.

Očištěné substráty byly umístěny do depoziční komory a připevněny do středu rotačního držáku. Tlak v komoře byl vyčerpán na tlak menší než  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa. Pro dostatečnou čistotu prostředí v depoziční komoře a aby nemohlo dojít k negativnímu ovlivnění vznikajících vrstev, čerpání vždy probíhalo alespoň 12 hodin před samotnou depozicí vzorků.

Po dosažení potřebného tlaku byla komora napuštěna pracovním plynem (argon o čistotě 99,999 %), byl zapálen výboj a nastaveny potřebné parametry depozičního procesu. Nyní byly využívány magnetrony zakryté clonkou, která byla odsunuta až po stabilizaci depozičních parametrů. Pro zajištění tloušťkové homogenity nanášených vrstev držák se substráty během procesu rotoval konstantní rychlostí.

Vrstva ZnO pro první část experimentu (analýzu vlivu nevodivé mezifázové vrstvy) byla nadeponována radiofrekvenčním odprašováním ze zinkového terče. Depozice vrstev AZO probíhala odprašováním z keramického terče ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který byl také připojen k RF zdroji. Tloušťka jednotlivých vrstev byla řízena dobou trvání depozičního procesu.

Tabulka 3: Parametry depozice vzorků pro první část experimentu

Vrstva	Výkon [W]	Napětí na terči [-V]	Depoziční tlak [Pa]	Průtok Argonu [sccm]	Průtok Kyslíku [sccm]
ZnO	300	636	0,830	2	4
AZO	300	409	0,718	6	0

Vzorky pro druhou část experimentu byly nanášeny současným odprašováním z keramického terče ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opět připojeného k RF zdroji a z kovového terče Zn/Al, který byl připojen k DC zdroji.

Tabulka 4: Depoziční parametry současného odprašování ze dvou terčů

DC výkon [W]	Depozice [min]	Výkon [W]	Napětí na terči [-V]	Depoziční tlak [Pa]	Průtok Argonu [sccm]
0 W	60	300	478	0,737	6
4 W	60	300	399	0,634	6
6 W	60	300	467	0,631	6
8 W	60	300	468	0,716	6

## 7 Analytické metody

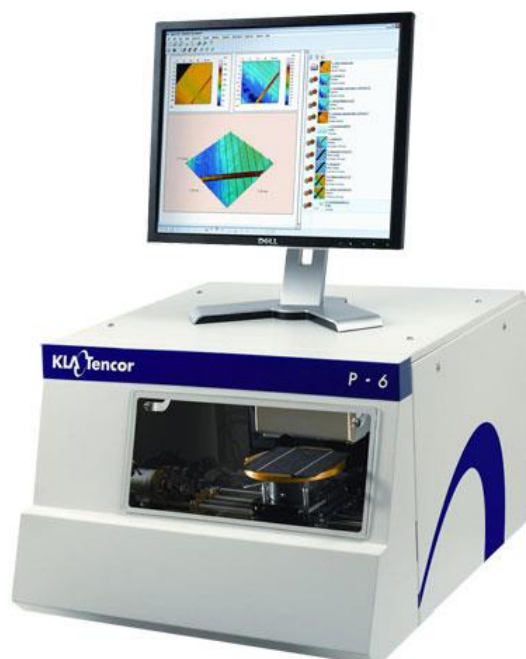
V předchozí kapitole popsáním depozičním procesem byly vytvořeny dvě sady vzorků. Každá jednotlivá vrstva byla vytvořena na dva substráty: skleněný substrát Corning a křemíkový substrát. Již na první pohled vytvořené vzorky nevykazovaly žádné makroskopické poruchy ani trhliny. V dalším textu jsou podrobně popsány jednotlivé metody, kterými byly nanesené vrstvy zkoumány.

### 7.1 Měření tloušťky

Tloušťka vrstvy patří k základním charakteristikám každé tenké vrstvy, protože na ní závisí další vlastnosti (plošná rezistivita, optická transparentnost). Tloušťka vytvořených vrstev byla měřena pomocí profilometru. Profilometr Tencor P-6 stylus profiler je možné použít i k měření morfologie či pnutí v tenkých vrstvách. Na každém vzorku bylo nutné vytvořit jednoznačný přechod mezi tenkou vrstvou a základním substrátem.

Tento kontaktní profilometr vyhodnocuje pomocí horizontálně se pohybujícího diamantového hrotu přesný profil vytvořeného přechodu, tzn. profil substrátu s nanesenou vrstvou a bez ní. Nerovnosti na povrchu vzorku způsobí vertikální pohyb hrotu, jenž je konvertován na elektrický signál, který je přijímán počítačem. Získané hodnoty se od sebe odečtou a výsledný rozdíl udává tloušťku vrstvy. Touto jednoduchou metodou získané výsledky tloušťky jsou přesné. Odchylka měření je  $\pm 2$  nm. Výsledky měření mohou být velice snadno ovlivněny vibracemi z okolí, proto je přístroj uložen na antivibračním stole. [20, 53, 54]

Potřebný přechod tenká vrstva-substrát byl vytvořen pomocí lihového fixu. Po depozici byla fixem vytvořená oblast očištěna v acetonové lázni po dobu patnácti minut. Další možnost, jak tento přechod vytvořit, je překrytím jiným substrátem. Přechod není vhodné umístit k okraji substrátu, kde by vlivem deformace v krystalové mřížce tenké vrstvy nebo i substrátu mohlo dojít ke zkreslení výsledků měření. Pro dostatečnou přesnost je vhodné měření několikrát opakovat na různých místech vzorků.



Obrázek 14: Profilometr Tencor P-6 [55]

## 7.2 Měření elektrických vlastností

Schopnost materiálu vést elektrický proud primárně určuje měrný elektrický odpor neboli rezistivita.

### 7.2.1 Měření rezistivity

Rezistivita je materiálová konstanta, která vyjadřuje velikost odporu vodiče jednotkové délky a jednotkového průřezu.

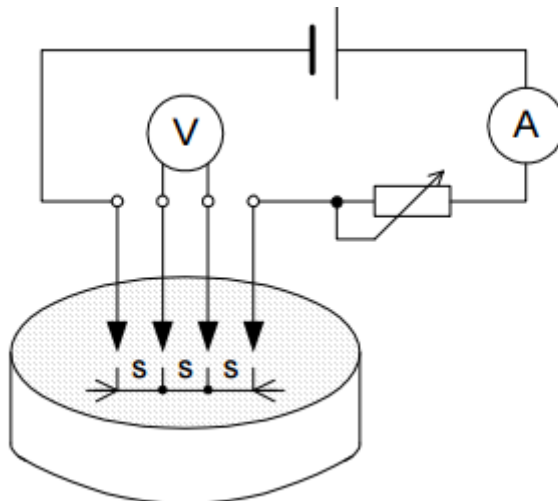
Existuje několik metod měření rezistivity. Metoda přímá, metoda využívající dvouhrotovou sondu a v této práci používaná čtyřhrotová metoda. Tento způsob měření je velmi rychlý, optimální pro měření rezistivity přímo na elektronických čípech a nanesených tenkých vrstvách a dnes je v polovodičovém průmyslu nejpoužívanější metodou.

Součástí měřicí aparatury je posuvné rameno, které zajišťuje vertikální pohyb měřicí sondy. Pomocí pružného uložení jsou hroty sondy přitlačeny k proměřované vrstvě.

Samotná sonda se skládá ze čtyř hrotových kontaktů, které jsou uspořádány lineárně (tato metoda umožňuje i kvadratické uspořádání) a pro zjednodušení výpočtu jsou ve stejné vzdálenosti od sebe. Dva krajní kontakty jsou proudové, dva vnitřní jsou napěťové. Po zadání geometrie a rozměrů substrátu je výsledná rezistivita určena ze vztahu:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} h F \frac{h}{s} \quad (14)$$

kde  $U$  je napětí mezi dvěma vnitřními hroty [V],  $I$  je proud procházející daným obvodem [A],  $h$  je tloušťka substrátu [m] a  $F \frac{h}{s}$  je korekční faktor vztažený k poměru tloušťky substrátu a vzdálenosti měřicích hrotů. [20, 56]



Obrázek 15: Schéma čtyřbodové měřicí metody [56]

## 7.3 Měření optických vlastností

Veškeré optické parametry vzorků byly zjišťovány výhradně pomocí UV/Vis spektroskopie.

### 7.3.1 Měření na UV/Vis spektrofotometru

UV/Vis spektroskopie patří mezi základní metody, jak vyhodnotit optické vlastnosti dané látky. Molekuly materiálu mají schopnost absorbovat elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek, což je dáno existencí kvantových stavů, které se liší svou energií. Pokud má molekula přejít z nižšího stavu energií do vyššího, musí absorbovat záření o vlnové délce  $\lambda$ , které odpovídá rozdílu energií mezi energetickými hladinami  $E_q$  (základní hladina) a  $E_p$  (excitovaná hladina) obou kvantových stavů dle Bohrovy podmínky:

$$\Delta E = E_p - E_q = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (15)$$

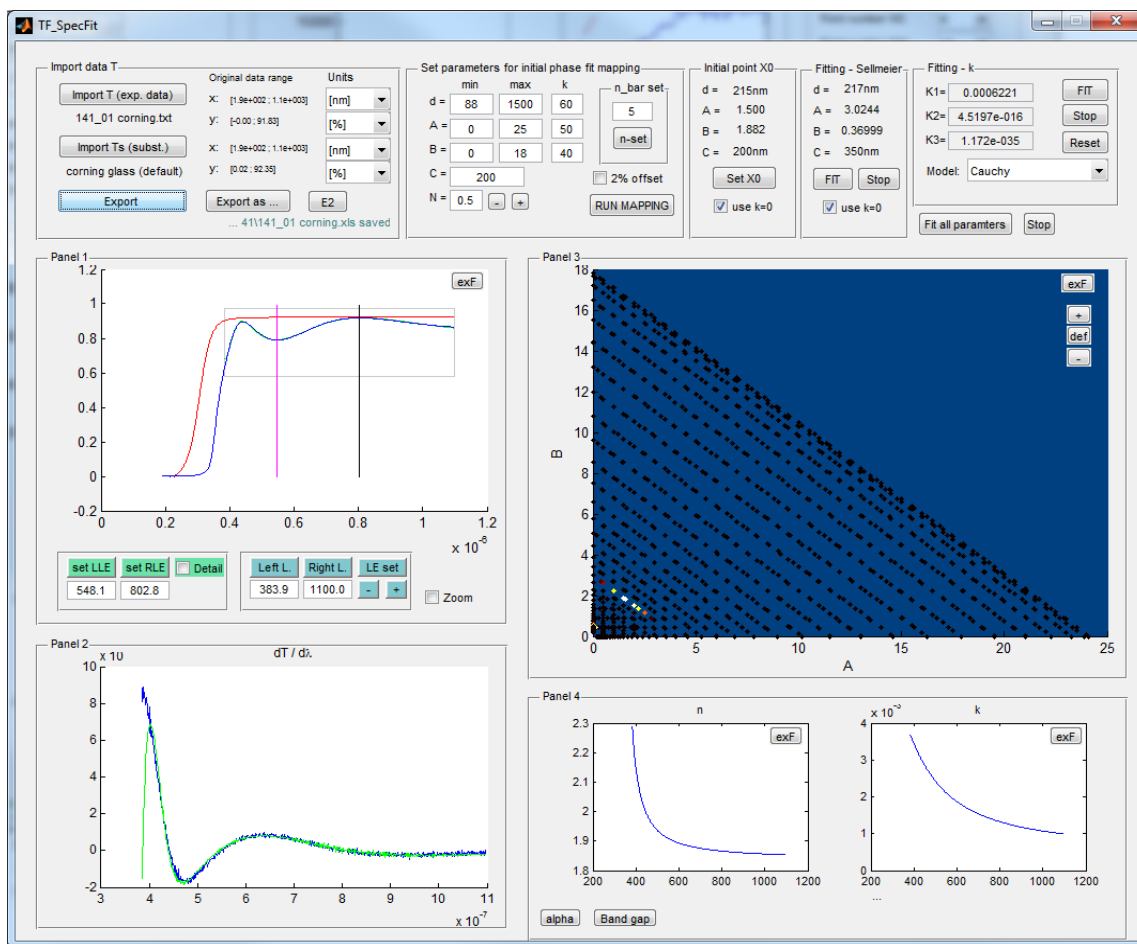
kde  $c$  je rychlost světla ve vakuu ( $2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ),  $\lambda$  je vlnová délka [m] a  $h$  je Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ).

Měření probíhalo na dvoupaprskovém UV/Vis spektrofotometru Specord 210 BU. První, deuteriová lampa produkuje UV záření a druhá lampa (halogenová) produkuje viditelné a blízké infračervené záření. Rozsah měření je v oblasti vlnových délek od 190 do 1100 nm.

Samotné měření na přístroji je velmi jednoduché. Po rozběhnutí a zahřátí aparatury byla nejdříve zjištěna propustnost samotného skleněného substrátu Corning a následně i dalších zkoumaných vzorků. Výstupem každého měření je graf závislosti transmitance na vlnové délce záření.

Na základě tohoto měření lze získat nejen závislosti veličin typu transmitance, absorbance a reflektance na vlnové délce, ale rovněž i spektrální index lomu  $n$ , spektrální extinční koeficient  $k$ , ze kterých je možné dopočítat dielektrické funkce. Další výstupní informace je tloušťka vrstvy  $h$  a optická šířka zakázaného pásu  $E_g$ .

Vyhodnocení jednotlivých vzorků probíhalo pomocí programů TF SpecFit a Get\_Gap, vytvořených pracovníky výzkumného centra NTC v prostředí Matlab pro jednodušší a rychlejší analýzu naměřených dat.



Obrázek 16: Prostředí programu TF\_SpecFit

Pro určení šířky efektivního optického zakázaného pásu se využívá výpočet z transmisivního měření v oblasti absorpční hrany. Vychází se z Taucova vztahu:

$$f(E) = (\alpha E)^q \quad (16)$$

kde  $\alpha$  je absorpční koeficient [ $\text{m}^{-1}$ ],  $E$  je energie fotonu [eV] a  $q$  je exponent závislý na pásovém přechodu materiálu, kdy  $q = \frac{1}{2}$  pro přímý přechod a  $q = 2$  pro nepřímý přechod. Absorpční koeficient  $\alpha$  byl určen ze vztahu:

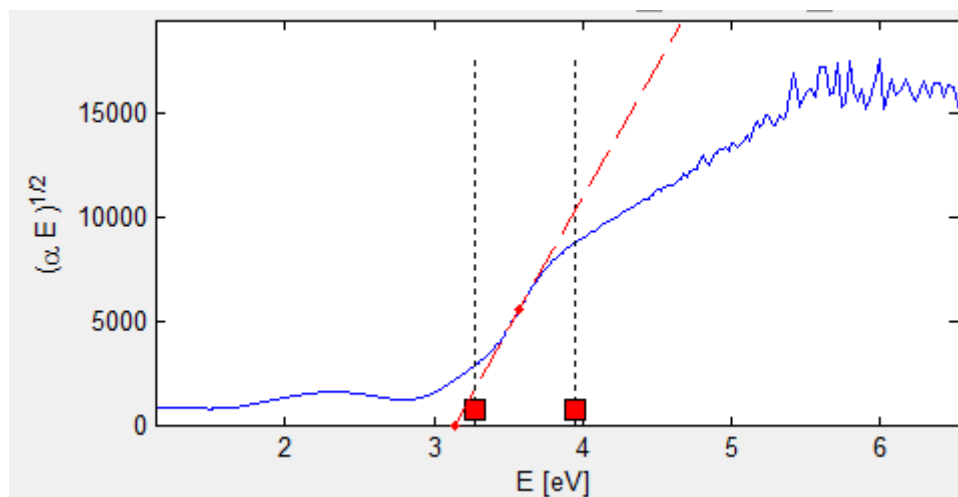
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (17)$$

kde  $k$  je extintční koeficient, který byl naitován z Cauchyho modelu:

$$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} \quad (18)$$

kde  $A_k$ ,  $B_k$  a  $C_k$  jsou vyrovnávací parametry.

Grafické určení šířky optického zakázaného pásu využívá závislosti ze vztahu 16. Lineární část křivky se extrapoluje k ose energií fotonů. Průnikem této osy a extrapolací čáry je definována šířka optického zakázaného pásu. [2, 20, 57]



Obrázek 17: Určení šířky zakázaného pásu

Na základě optických měření lze získat i hodnotu tloušťky analyzovaných vrstev. Vychází se ze vztahu 8, který popisuje exponenciální pokles intenzity prošlého záření v závislosti na vzdálenosti, kterou musí záření v materiálu urazit. Vztah po úpravě vypadá následovně:

$$\ln(T) = -\alpha h \quad (19)$$

kde  $T$  je hodnota transmittance [-],  $\alpha$  je absorpční koeficient [ $\text{m}^{-1}$ ] a  $h$  je tloušťka vrstvy [m]. [65]

## 7.4 Měření struktury

Struktura vytvořených vzorků byla zjišťována pomocí rentgenové difrakční analýzy.

### 7.4.1 Rentgenová difrakční analýza

RTG difrakční analýza je nedestruktivní metoda, která umožňuje zkoumat absolutní strukturu (polohy atomů, vazební délky a úhly v krystalové mřížce) především krystalických látek. Výstupem z tohoto měření je difrakční obraz. Pro jeho získání je třeba příslušný krystal ozářit monochromatickým RTG svazkem.

Interakce rentgenového záření a analyzované látky vyvolá celou řadu rozdílných procesů, které lze rozdělit do tří základních skupin.

- Procesy, kdy dochází ke změně hybnosti fotonů RTG záření vyvolané jejich rozptylem na volných elektronech (Comptonův jev).
- Procesy, kdy dochází k pohlcení fotonu atomem. Foton předá svou energii elektronu v hluboké slupce atomového obalu, který se následně uvolní. Uvolněním elektronu dojde ke zvýšení koncentrace volných nosičů náboje alepší se vodivostní vlastnosti látky (fotovodivost). Uvolněné místo v atomové slupce poté zaujme elektron z vyšší slupky a přebytek energie se vyzáří ve formě rentgenového záření (RTG fluorescence)



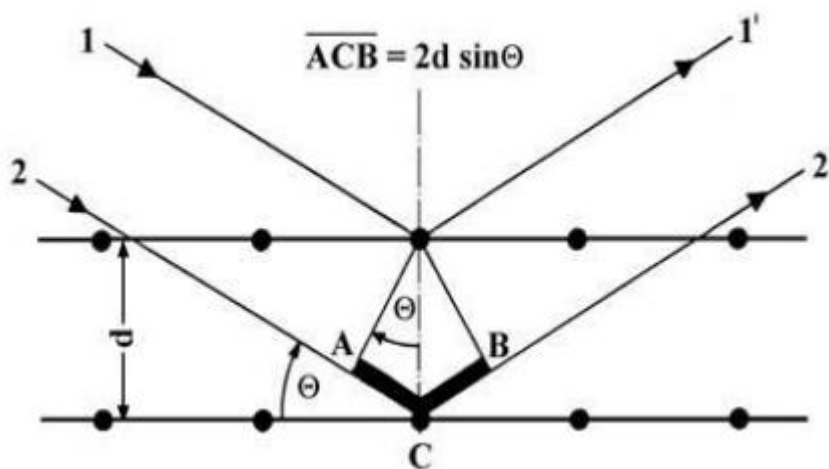
- V případě, kdy je vlnová délka a energie dopadajících a rozptýlených fotonů stejná, dochází k pružnému rozptylu. Dopadající fotony rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách atomového obalu, které se pak stávají zdrojem elektromagnetického vlnění o totožné vlnové délce jako dopadající záření (Thomsonův rozptyl na volném elektronu).

Pro rentgenovou difrakci je rozhodující pružný rozptyl, kdy vlnové délky dopadajícího a rozptýleného záření jsou stejné. Obecné pravidlo pro interferenci dvou paprsků popisuje Braggova rovnice, která uvádí, že dráhový rozdíl musí být celočíselným násobkem vlnové délky:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (20)$$

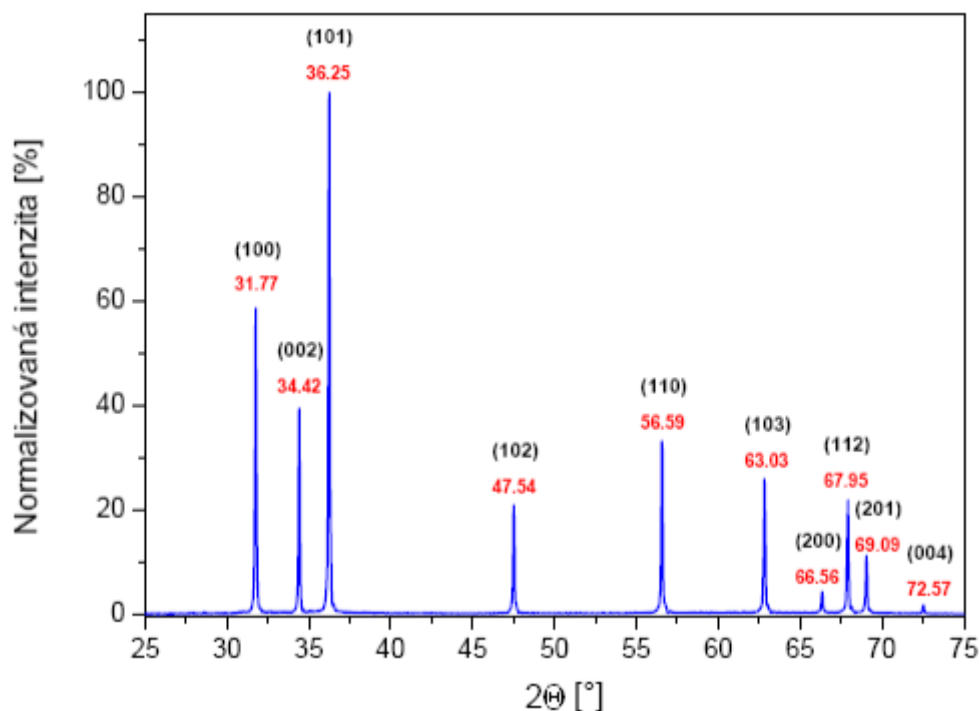
kde  $d$  je mezirovinná vzdálenost sousedních atomových rovin [m],  $\Theta$  je Braggův úhel (úhel mezi atomovou rovinou a difraktovaným paprskem) [°],  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího a zároveň difraktovaného záření (0,154598 nm) a  $n$  je řád difrakce [-].

Schématické znázornění Braggova zákona je vidět na obrázku 18. Pokud dopadá svazek rentgenových paprsků o vlnové délce  $\lambda$  pod úhlem  $\Theta$  k daným atomovým rovinám, svírá tento úhel i difraktovaný svazek. Celkový úhel mezi oběma svazky je tedy  $2\Theta$ .



Obrázek 18: Schéma symetrické geometrie RTG difrakce [58]

Tímto principem lze zjistit úhly výskytu maxim v intenzitě rozptýleného záření. V ostatních směrech mají jednotlivé rozptýlené paprsky rozdílné fáze a vlivem jejich vzájemné interference dojde k jejich zániku. [20, 58, 59]



Graf 4: Difraktogram ZnO práškového standardu [60]

Rentgenovou difrakční analýzou je možné získat i další strukturální parametry. Z profilu difrakčních čar lze určit průměrnou velikost krystalitů, průměrnou velikost mikrodeformací a biaxiální napětí, které udává celkové napětí v deponované vrstvě.

Hodnota biaxiálního napětí je určena vztahem:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\frac{E d - d_0}{\mu d_0} \quad (21)$$

kde E je Youngův modul pružnosti (pro ZnO  $1,23 \cdot 10^{11}$  Pa),  $\mu$  je Poissonova konstanta (pro ZnO 0,356). Mezirovinná vzdálenost d a  $d_0$  [m] je hodnota daných vzorků, resp. hodnota práškového standardu. [2, 20]

Měření struktury proběhlo v laboratořích výzkumného centra NTC na práškovém RTG difraktometru Panalytical X&acute;Pert Pro s ultra-rychlým polovodičovým detektorem Pixcel vybaveným přípravkem na měření tenkých vrstev.

## 8 Výsledky měření

V následující kapitole jsou uvedeny všechny změřené nebo dopočtené hodnoty. Výsledky jsou rozděleny do tří dílčích částí. Nejdříve byla odhadnuta hodnota tloušťky nevodivé mezifázové vrstvy materiálu AZO. Tato vrstva na rozhraní byla nahrazena čistým ZnO a byl zjišťován vliv na elektrické vlastnosti.

V další, rozsáhlejší části experimentu byly hodnoceny nejen elektrické, ale i optické a strukturní vlastnosti vrstev nanesených současným naprašováním ze dvou terčů.

### 8.1 Fuchs-Sondheimerův model

V teoretické části této bakalářské práce je zmíněno, že tenké vrstvy materiálu AZO disponují nevodivou mezifázovou vrstvou na rozhraní tenká vrstva-substrát. Určení tloušťky  $h_0$  této mezivrstvy, která se nepodílí na vedení elektrického proudu, se v různé literatuře liší.

V této práci se vycházelo z Fuchs-Sondheimerova modelu popisující transportní jevy v tenkých vrstvách, který je založen na Boltzmannově transportní rovnici:

$$\frac{\rho_h}{\rho_\infty} = 1 + \frac{3l_e(1-p)}{8(h-h_0)} \quad (22)$$

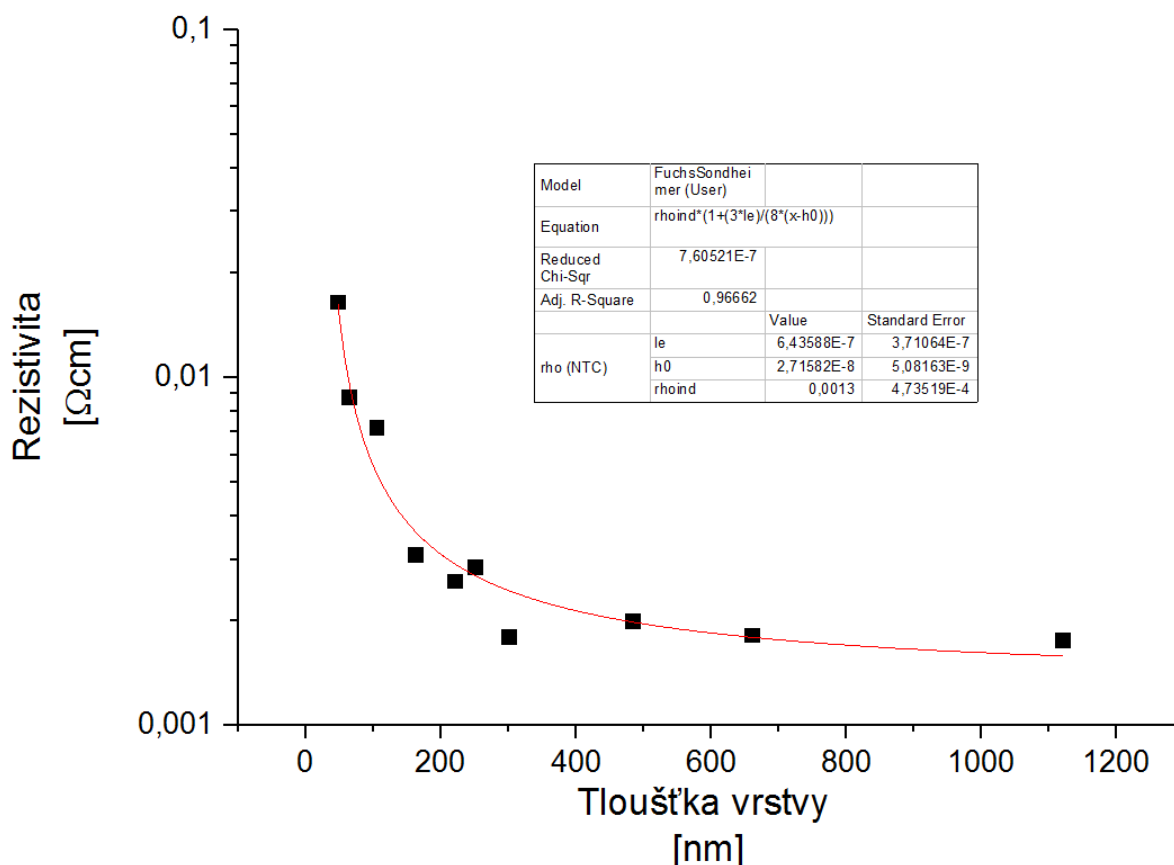
kde  $\rho_h$  je rezistivita vrstvy o tloušťce  $h$  [ $\Omega\text{m}$ ],  $\rho_\infty$  je hodnota rezistivity objemového materiálu [ $\Omega\text{m}$ ],  $l_e$  je střední volná dráha elektronu [ $\text{m}$ ] a  $p$  je difúzní koeficient odrazu elektronu na rozhraní tenká vrstva-substrát [-]. [28, 29, 61, 62, 63]

Nafitováním dříve získaných hodnot rezistivity v závislosti na tloušťce vrstvy podle F-S modelu byla odhadnuta tloušťka nevodivé vrstvy  $h_0 = 27,2 \text{ nm}$ .

Mimo tloušťky  $h_0$  byla fitováním získána i hodnota střední volné dráhy elektronu 644 nm. Další autoři získali nafitováním podle F-S modelu hodnotu 12 nm a podle Drude-Sommerfeldova modelu byla získána hodnota střední volné dráhy elektronu 3 nm. Hodnota 644 nm je nereálná, příliš vysoká a křivka je tedy ovlivněna i nějakým jiným parametrem. [28, 29]

Tloušťku  $h_0$  lze získat i nafitováním jednoduššího vztahu 23, který ale zanedbává některé jevy.

$$\frac{\rho_h}{\rho_\infty} = \frac{h}{h-h_0} \quad (23)$$

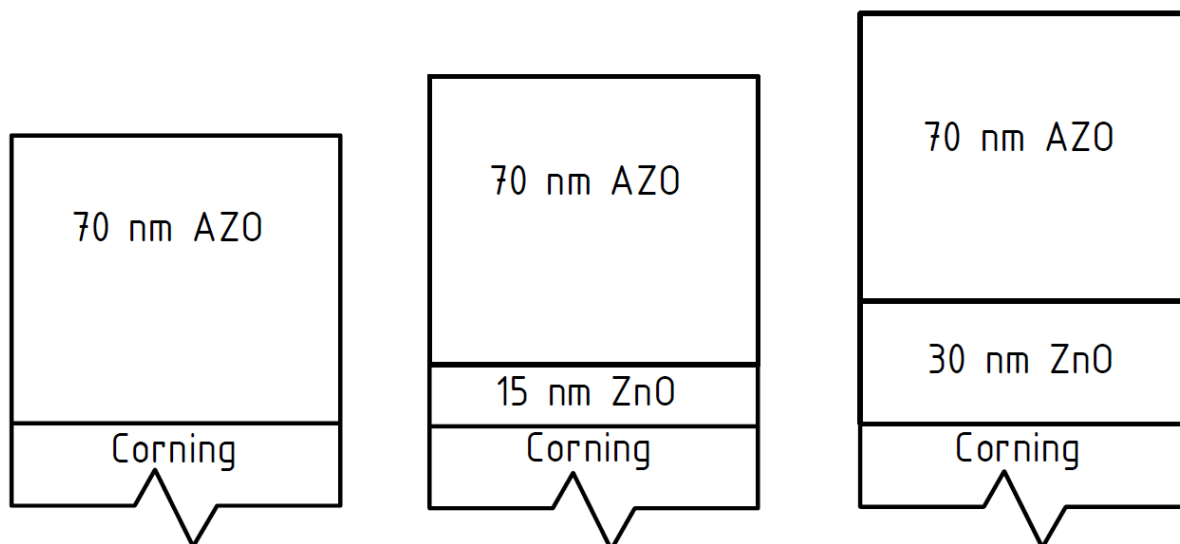


Graf 5: Nafitování hodnot rezistivity jako funkce tloušťky podle F-S modelu

## 8.2 Nevodivá mezifázová vrstva

### 8.2.1 Návrh vrstev

Pomocí Fuchs-Sondheimerova modelu byla odhadnuta tloušťka nevodivé mezifázové vrstvy, jejíž hodnota je  $h_0 = 27,2 \text{ nm}$ . Dle zadání práce bude tato mezivrstva vytvořena nedopovaným oxidem zinečnatým. Hliník v ZnO zjemňuje strukturu. Lze předpokládat, že mezivrstva ZnO může ovlivnit strukturu následné vrstvy AZO a tím může dojít ke zlepšení vodivostních vlastností. V rámci tohoto experimentu byly vytvořeny 4 vzorky. První depozice byla jen testovací a sloužila k určení depoziční rychlosti. Na druhý a třetí vzorek byla nejprve nanášena vrstva čistého ZnO o tloušťce 15 nm, resp. 30 nm a následně vrstva AZO o tloušťce 70 nm. Pro porovnání výsledků byl vytvořen i čtvrtý vzorek, kde na základním skleněném substrátu byla nanášena jen tenká vrstva materiálu AZO (rovněž o tloušťce 70 nm). Taková hodnota tloušťky vrstvy AZO byla zvolena proto, aby celková tloušťka multivrstvy AZO a ZnO byla nejvýše 100 nm. Tloušťka vrstvy ITO ve flexibilním nanogenerátoru napětí je rovněž 100 nm.



Obrázek 19: Schématické znázornění navržených vrstev

### 8.2.2 Určení depoziční rychlosti

Na úvod byla provedena demo depozice pro určení depoziční rychlosti. Na skleněný substrát Corning byla po dobu 30 minut nanášena vrstva čistého ZnO. Byla změřena tloušťka a na základě výsledků bylo rozhodnuto, že depozice vrstvy ZnO o tloušťce 15 nm bude probíhat 8 minut a depozice vrstvy ZnO o tloušťce 30 nm bude trvat 15 minut. Tyto depoziční doby byly zvoleny i na základě faktu, že závislost tloušťky vrstvy na době depozice není čistě lineární, protože počáteční nukleace a růst vrstvy je pozvolnější, než je určená teoretická depoziční rychlost.

### 8.2.3 Měření tloušťky a rezistivity

Pro určení rezistivity je potřeba nejdříve změřit tloušťku vrstev. Měření proběhlo na profilometru a tloušťka vrstev byla určena jako aritmetický průměr z pěti hodnot měřených na různých místech přechodu tenká vrstva–substrát.

Hodnota rezistivity byla určena rovněž jako aritmetický průměr z pěti měření čtyřbodovou metodou na různých místech každého vzorku.

Jak je vidět z tabulky 5, hodnota rezistivity jednotlivých vzorků se prakticky nijak nezměnila.

Tabulka 5: Hodnoty tloušťky, rezistivity a plošné rezistivity ZnO/AZO vrstev

ZnO [nm]	AZO [nm]	Rezistivita [Ωcm]	Plošná rezistivita [Ω/sq]
15,2	64	$8,26 \cdot 10^{-3}$	1291
31,5	64	$9,24 \cdot 10^{-3}$	1444
0	64	$8,76 \cdot 10^{-3}$	1369

### 8.3 Řízení koncentrace kyslíku ve vrstvách

V rámci tohoto experimentu byly vytvořeny celkem čtyři vzorky současným odprašováním ze dvou terčů. Depozice všech vrstev trvala 60 minut a postupně se zvyšoval stejnosměrný výkon na kovovém terči Zn/Al od 0 do 8 W. Současné naprašování ze dvou terčů vede ke snížení koncentrace kyslíku ve vrstvách. Cílem tohoto experimentu bylo ověřit tvrzení, že nižší koncentrace kyslíku vede ke zvýšení počtu aktivovaných atomů hliníku ve vrstvách a tím i ke zlepšení zejména elektrických vlastností. [64]

Naprašovací terče byly záměrně zvoleny tak, aby poměr kovů v obou terčích byl stejný. Poměr koncentrací  $\frac{Al}{Al+Zn}$  byl jak u keramického, tak u kovového terče 1,3 %.

#### 8.3.1 Měření rezistivity

Z optických měření byla získána tloušťka vrstev, která je potřebná pro použitou čtyřbodovou metodu měření rezistivity.

Rezistivita každého vzorku byla změřena opět pětkrát. Tabulka 6 pro přehlednost zobrazuje jen aritmetické průměry změřených hodnot a dopočtenou hodnotu plošné rezistivity.

Nejvyšší rezistivitu vykazoval první vzorek, který byl nadeponovaný jen z keramického terče. Po zapojení stejnosměrného zdroje připojeného ke kovovému terči se rezistivita výrazně snížila a se zvyšujícím se stejnosměrným výkonem dále klesala.

Tabulka 6: Hodnoty rezistivity a plošné rezistivity vzorků

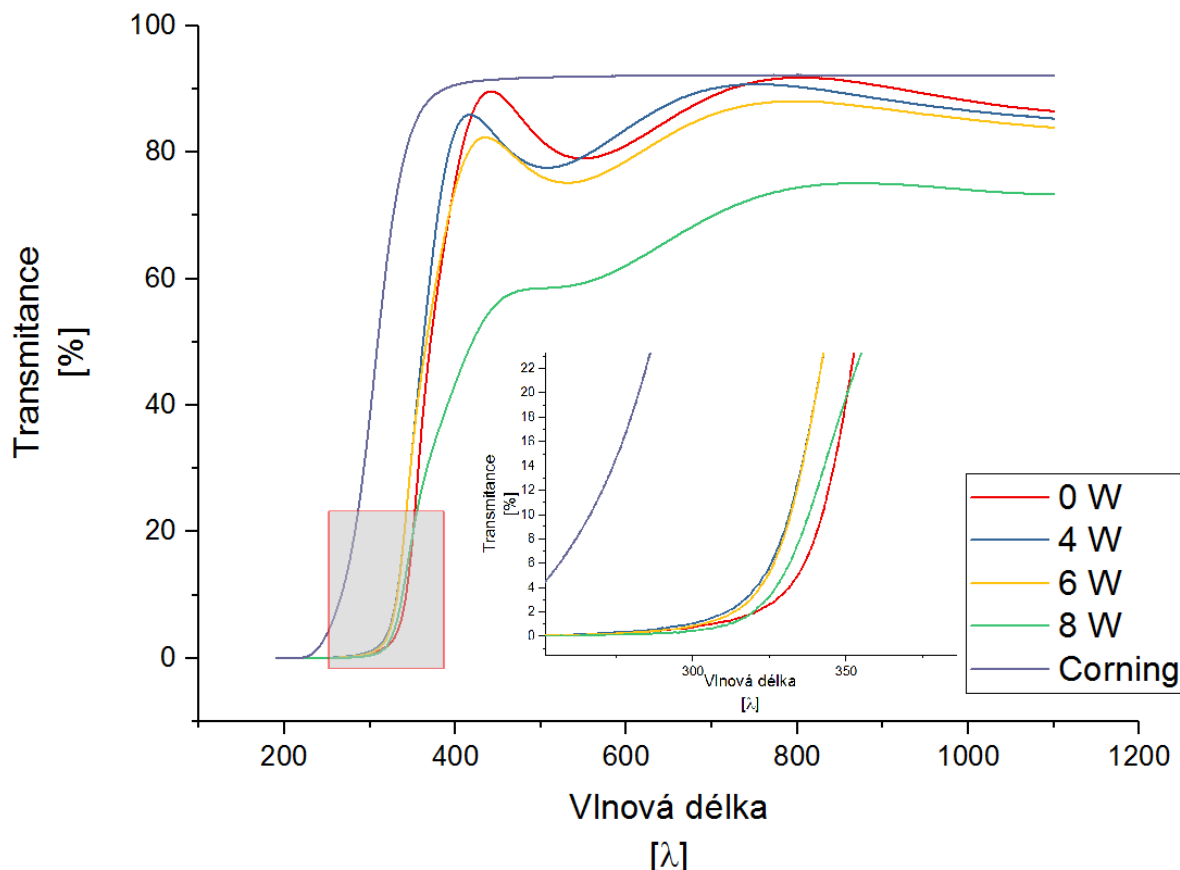
DC výkon [W]	Rezistivita [Ωcm]	Tloušťka [nm]	Plošná rezistivita [Ω/sq]
0 W	$3,60 \cdot 10^{-3}$	215	167,4
4 W	$1,45 \cdot 10^{-3}$	204	71,1
6 W	$1,22 \cdot 10^{-3}$	213	57,3
8 W	$1,09 \cdot 10^{-3}$	215	50,7

#### 8.3.2 Měření optických vlastností

Základním optickým parametrem tenkých vodivých vrstev je transmitance. Ukazuje míru poklesu intenzity světla při průchodu daným prostředím.

Měření optické propustnosti bylo měřeno na UV/Vis spektrofotometru podrobněji popsaného v předešlé kapitole. Rozsah vlnových délek každého měření byl od 190 nm do 1100 nm. Výsledná závislost transmitance na vlnové délce je zobrazena v následujícím grafu.

Z grafu je jasně vidět, že vzorky připravené do hodnoty stejnosměrného výkonu 6 W jsou pro světlo o vlnových délkách menších než 370 nm neprůhledné. Pro záření o větších vlnových délkách jsou tyto vzorky již velmi dobře transparentní. Již při průchodu samotným skleněným substrátem je pohlceno téměř 10 % dopadajícího záření. Transmitance těchto vrstev je tedy v oblasti viditelného spektra vyšší než 80 %. Vzorek připravený při stejnosměrném výkonu 8 W vykazoval vlivem vyššího počtu aktivovaných atomů hliníku podstatně nižší hodnoty optické propustnosti.



Graf 6: Závislost optické propustnosti na vlnové délce pro skleněný substrát a jednotlivé vzorky

Mezi další důležité parametry, které lze na základě optických měření na UV/Vis spektrometru získat, patří tloušťka vrstvy a především šířka zakázaného pásu. Hliníkem dopovaný oxid zinečnatý je degenerovaný polovodič, což znamená, že Fermiho hladina leží již ve vodivostním pásu. Zjištěná hodnota tedy odpovídá šířce efektivního optického zakázaného pásu. Tyto parametry nebylo možné přesně určit u vzorku nanášeného při  $P_{DC} = 8 \text{ W}$ , protože křivka transmittance v závislosti na vlnové délce záření leží v podstatně nižší oblasti a daný matematický model nebylo možné použít s odpovídající přesností.

Se zvyšujícím se stejnosměrným výkonem na kovovém terči došlo k rozšíření optického zakázaného pásu. Absolutní šířka zakázaného pásu je oproti šířce základního zakázaného pásu zvětšena o hodnotu Burstein-Mossův posuvu. Optická šířka zakázaného pásu je:

$$E_g = E_{g0} + E_g^{B-M} \quad (24)$$

Tento Burstein-Mossův posuv je určen vztahem:

$$E_g^{B-M} = \frac{h^2}{8m^*} \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (25)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ),  $m^*$  je redukovaná efektivní hmotnost nosičů náboje [kg], která se skládá z efektivní hmotnosti nosiče náboje ve valenčním pásu a efektivní hmotnosti nosiče náboje ve vodivostním pásu (pro ZnO je to  $0,28 \cdot m_e$ ) a  $N$  je koncentrace nosičů náboje [ $\text{cm}^{-3}$ ].

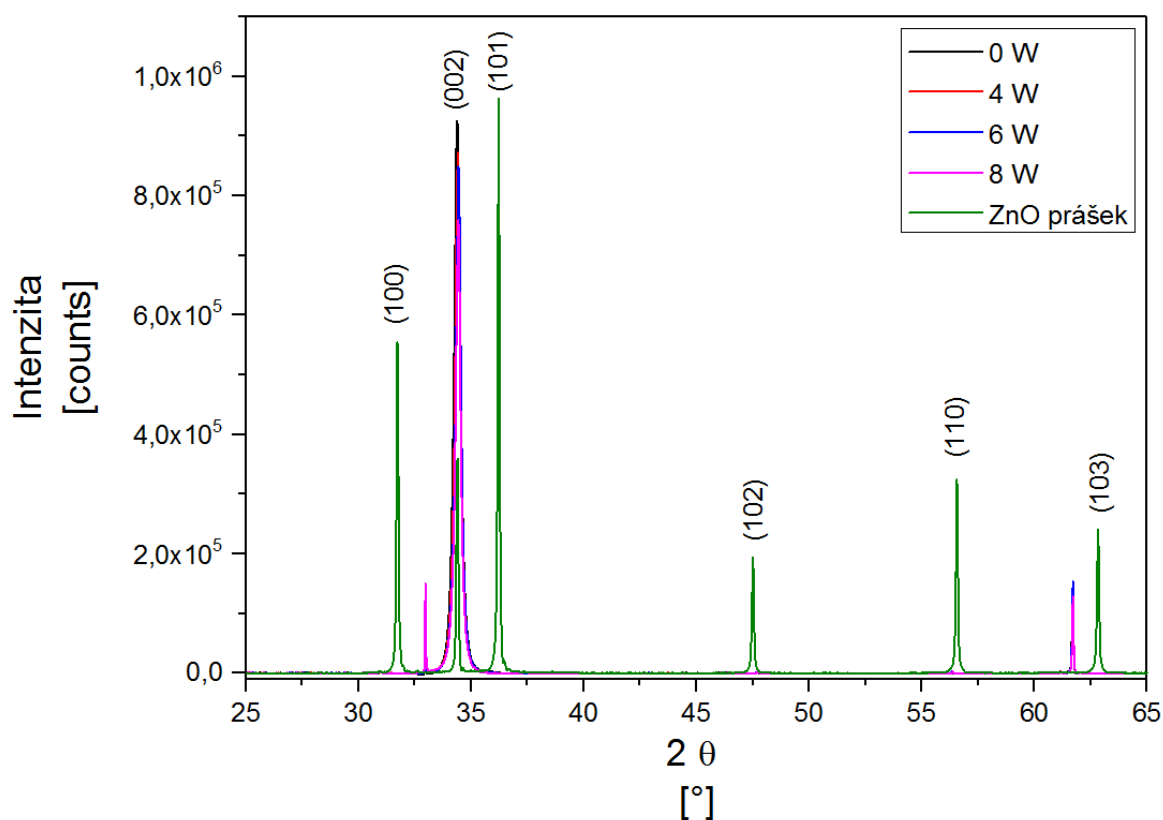
Postupné rozšíření optického zakázaného pásu u analyzovaných vzorků je v souladu s tímto posuvem a lze tvrdit, že k poklesu rezistivity došlo pravděpodobně vlivem zvýšení koncentrace nosičů náboje – elektronů.

Tabulka 7: Hodnoty tloušťky a šířky efektivního zakázaného pásu jednotlivých vzorků

DC výkon [W]	Tloušťka [nm]	Šířka zakázaného pásu Eg [eV]
0 W	215	3,14
4 W	204	3,19
6 W	213	3,21
8 W	215	nezjištěno

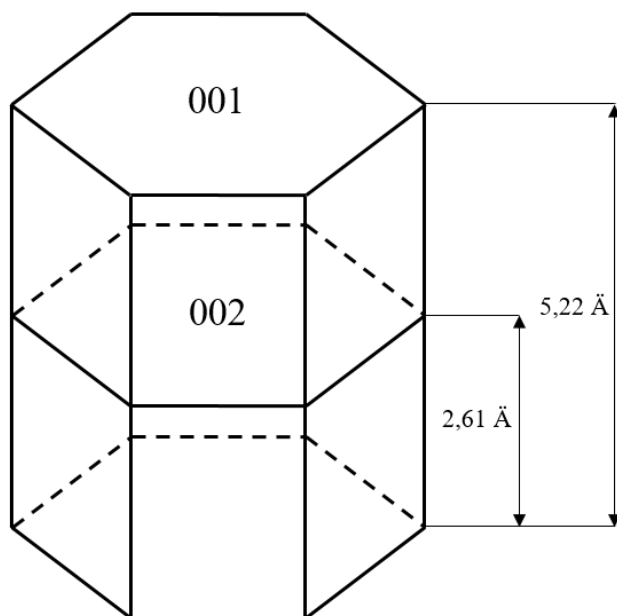
### 8.3.3 Studium struktury

Struktura deponovaných vrstev byla hodnocena metodou rentgenové difrakční analýzy. Výstupní difraktogram získaný v konfiguraci  $\Theta$ - $2\Theta$  je znázorněn v následujícím grafu. Všechny čtyři vzorky vykazují jedinou reflexi na jediném úhlu  $34,4^\circ$ . Tato hodnota odpovídá rovině (002) práškového standardu ( $34,42^\circ$ ). Všechny vytvořené vzorky mají tedy preferenční orientaci výhradně ve směru [001]. To znamená, že bazální roviny hexagonální mřížky jsou rovnoběžné se základním substrátem. Přesně takto deponované vrstvy ZnO rostou. Pro potvrzení bylo provedeno i měření v nesymetrické konfiguraci, kdy jsou detekovány i roviny, které nejsou rovnoběžné se základním substrátem.



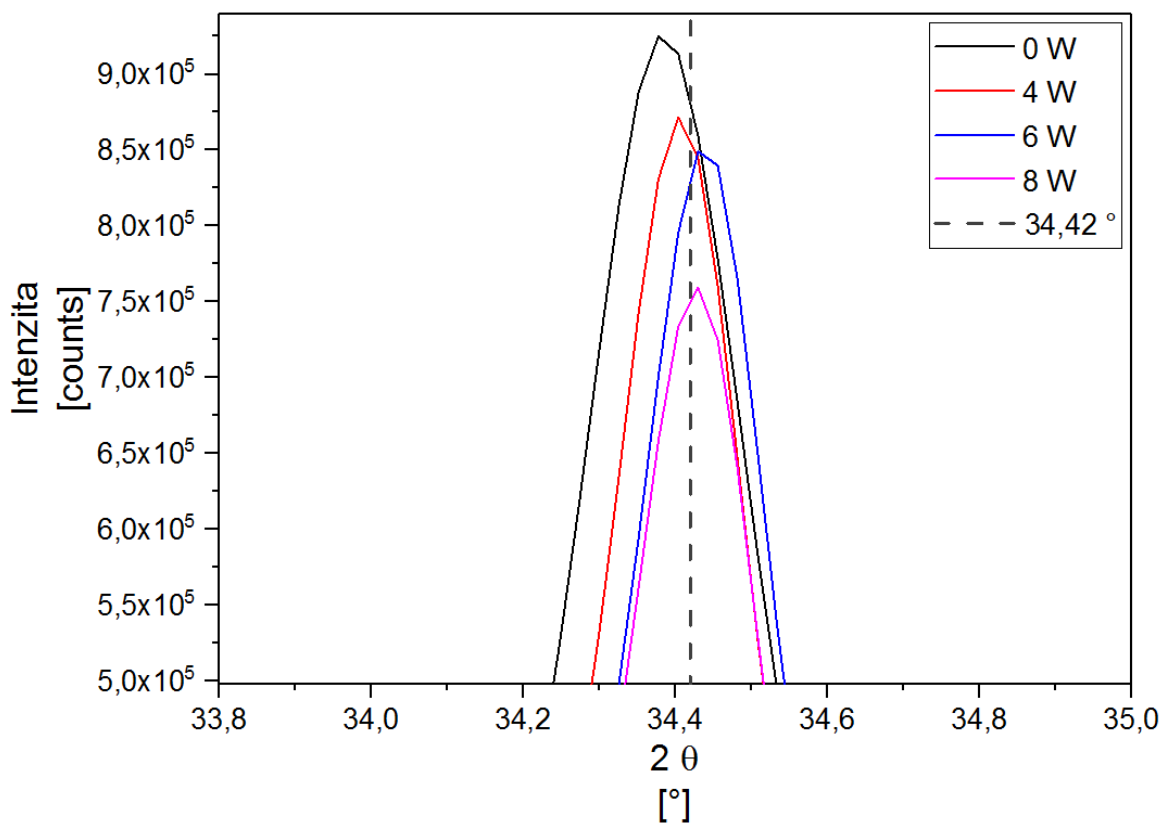
Graf 7: Difraktogram práškového standardu a jednotlivých vzorků





Obrázek 20: Znárodnění roviny [002]

U všech analyzovaných vzorků došlo jen k mírnému posunu difrakční čáry oproti práškovému standardu. To znamená, že biaxiální napětí ve vrstvách je minimální, což je u vrstev obdobné tloušťky obvyklé. Výraznější posun difrakční čáry oproti standardu (tím i vyšší biaxiální napětí) je patrný zejména u tenčích vrstev (desítky nm).



Graf 8: Detail difraktogramu jednotlivých vzorků

Pokud je mezivrstevná vzdálenost kolmo k substrátu větší než u práškového standardu (difrakční křivka je posunuta směrem k menším úhlům), je napětí ve vrstvách tlakové. Pokud je mezivrstevná vzdálenost menší než u ZnO práškového standardu, napětí je tahové.

Tabulka 8: Hodnoty mezivrstevné vzdálenosti a biaxiálního napětí jednotlivých vzorků

Vzorek	Braggův úhel [°]	Mezivrstevná vzdálenost [Å]	Biaxiální napětí [MPa]
<b>0 W</b>	17,19	2,616	-397
<b>4 W</b>	17,20	2,614	-132
<b>6 W</b>	17,22	2,612	132
<b>8 W</b>	17,22	2,612	132
<b>ZnO prášek</b>	17,21	2,613	0

## 9 Diskuze výsledků

V rámci prvního experimentu byla analyzována rezistivita vrstev AZO v závislosti na jejich tloušťce. Vrstvy AZO disponují na rozhraní nevodivou mezifázovou vrstvou, jejíž tloušťka byla odhadnuta nařítováním dostupných hodnot podle Fuchs-Sondheimerova modelu. Zjištěná hodnota tloušťky této mezivrstvy činí 27,2 nm. Tato vrstva na rozhraní byla nahrazena čistým ZnO. Pro následnou analýzu byly vytvořeny celkem tři vzorky. Všechny vrstvy byly tloušťkově homogenní. Rozdíly v jednotlivých měřeních každého vzorku byly v rozsahu odchylky měření přístroje.

Výsledky z měření rezistivity jasně ukázaly, že pokud bude na rozhraní tenká vrstva-substrát použita vrstva čistého ZnO, nedojde k vůbec žádné změně hodnoty měrného elektrického odporu a zároveň získané výsledky perfektně zapadají do hodnot rezistivity v závislosti na tloušťce změřených dříve na pracovišti NTC u konvenčních vrstev AZO. Na základě změřených hodnot bylo rozhodnuto, že již není třeba vzorky podrobovat další analýze (hodnocení optických a strukturních vlastností), protože nedošlo ke zlepšení primárně sledovaných vlastností elektrických.

V rámci druhé části experimentu byly vytvořeny čtyři vzorky současným odprašováním ze dvou terčů ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Zn/Al. Obsah kyslíku ve vrstvách byl ovlivněn stejnosměrným výkonem. Snížení koncentrace kyslíku vede k vyšší aktivaci atomů hliníku v připravovaných vrstvách. Výsledky měření rezistivity ukázaly, že stejnosměrný výkon na kovovém terči přispívá k výraznému zlepšení vodivosti. Vrstva připravená při nulovém výkonu na tomto terči vykazovala hodnotu rezistivity  $3,60 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Během dalších depozic byl stejnosměrný výkon postupně zvyšován na 4, 6 a 8 W. Již výkon 4 W se projevil poklesem rezistivity na hodnotu  $1,4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , tedy na méně než polovinu. Zvýšení stejnosměrného výkonu na 6 W přineslo další zvýšení vodivosti, i když ne tak výrazné. Dle očekávání, nejvíce elektricky aktivovaných atomů hliníku bylo ve vrstvě deponované při  $P_{DC} = 8W$ . Na tomto vzorku byla změřena rezistivita  $1,09 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .

Analýza optických vlastností byla provedena na UV/Vis spektrofotometru. Hodnota stejnosměrného výkonu 8 W se považuje za limitní pro dobře vodivé, ale zároveň vysoce transparentní AZO vrstvy. Tato vrstva vlivem většího množství aktivovaných atomů hliníku nespĺňuje nepsanou podmínku optické propustnosti TCO alespoň 80 %. Další tři vrstvy byly v oblasti vlnových délek větších než 370 nm velmi dobře transparentní.

Křivka transmitance v závislosti na vlnové délce u vzorku naneseném při  $P_{DC} = 8W$  leží v podstatně nižší oblasti než ostatní křivky. Výsledky měření rezistivity ukazují, že tato vrstva sice vykazuje nejlepší vodivost vlivem většího počtu aktivovaných atomů hliníku, které ale zároveň snižují optickou propustnost.

Měření šířky optického zakázaného pásu ukázalo, že se zvyšujícím se stejnosměrným výkonem dochází i k rozšíření efektivního optického zakázaného pásu. Hodnota tohoto rozšíření je v souladu s Burstein-Mossovým posuvem. Ze vztahu, kterým je tento B-M posuv určen plyne, že zvyšující se stejnosměrný výkon vede ke zvýšení koncentrace nosičů náboje - elektronů a tedy i ke snížení hodnoty rezistivity.

Struktura těchto vzorků byla hodnocena pomocí RTG difrakce. Vytvořené vrstvy AZO jsou preferenčně orientované ve směru [001] – tedy kolmo k substrátu. Nedošlo téměř k žádnému posunu difrakčních čar oproti práškovému standardu, z čehož je patrné, že i biaxiální napětí ve vrstvách jsou prakticky zanedbatelná.

Současným odprašováním bylo dosaženo výrazného snížení rezistivity při zachování vysoké optické propustnosti (vzorky 4 W a 6 W). Dupočítaná hodnota plošné rezistivity je 70, resp. 57  $\Omega/\text{sq}$ . Takových hodnot je u odprašování z keramického terče dosaženo jen při výrazně větších tloušťkách vrstev, které jsou však velice křehké a náchylné k iniciaci trhlin, což může vést k selhání flexibilního optoelektrického systému.

## 10 Závěr

Hlavním cílem této práce bylo optimalizovat depozici vrstvy AZO tak, aby mohla nahradit transparentní elektrodu ITO ve flexibilním nanogenerátoru napětí na bázi nanotyčinek oxidu zinečnatého.

Rezistivita vrstev AZO se s jejich klesající tloušťkou dramaticky zvyšuje. Tento efekt je dán přítomností nevodivé mezifázové vrstvy na rozhraní tenká vrstva-substrát. Tloušťka této mezivrstvy byla odhadnuta na základě nafitování dostupných hodnot podle Fuchs-Sondheimerova modelu. Tato nevodivá vrstva na rozhraní byla nahrazena vrstvou čistého oxidu zinečnatého, což ale navzdory předpokladům nevedlo k vůbec žádné změně vodivostních vlastností.

Vzorky vytvořené současným odprašováním ze dvou terčů ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Zn/Al, kdy obsah kyslíku ve vrstvách byl řízen stejnosměrným výkonem, vykazovaly podstatně nižší rezistivitu. Zvyšování stejnosměrného výkonu na terči Zn/Al vede ke snížení koncentrace kyslíku ve vrstvách, což má za následek vyšší aktivaci atomů donoru-hliníku. To se projevuje poklesem rezistivity a současně se zvyšuje i šířka optického zakázaného pásu. Při výkonu 300 W na keramickém terči a 6 W na kovovém terči bylo dosaženo nejnižší rezistivity při zachování dostatečné optické propustnosti.

Dalším zvýšením výkonu na magnetronu, ke kterému byl připojen kovový terč Zn/Al, sice došlo k dalšímu zlepšení vodivostních vlastností, ale zároveň došlo i k výraznému poklesu optické propustnosti.

Výsledky dosažené v této práci výrazně přispěly k pochopení vlivu kyslíku na vodivostní vlastnosti vrstev AZO. Tato problematika bude na pracovišti NTC nadále studována při optimalizaci ZnO:Al vrstev, kdy bude potřeba dosáhnout podobného efektu u vrstev o tloušťce kolem 100 nm.

## 11 Seznam použitých zdrojů

- [1] Tričko, které vyrábí elektřinu. Inovace.cz [online]. 2008 [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://www.inovace.cz/novinky/593-tricko-ktere-vyrabi-elektrinu>
- [2] NETRVALOVÁ, Marie. Struktura a optické vlastnosti transparentních vodivých oxidů. Plzeň, 2007. Diplomová práce. Západočeská univerzita. Fakulta strojní. Vedoucí práce Pavol Šutta
- [3] ELLMER, Klaus; MIENTUS, Rainald. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin solid films*, 2008, 516.14: 4620-4627
- [4] Flexibilní nanogenerátor využívá pohyb svalů-napájení mobilních zařízení budoucnosti? PHGAME [online]. 2015 [cit. 2016-11-29]. Dostupné z: <http://phgame.cz/6315/flexibilninanogenerator-vyuziva-pohyb-svalu-napajeni-mobilnich-zarizeni-budoucnosti>
- [5] SIDDIQUI, Saqib, et al. A durable and stable piezoelectric nanogenerator with nanocomposite nanofibers embedded in an elastomer under high loading for a self-powered sensor system. *Nano Energy*, 2016, 30: 434-442.
- [6] BRISCOE, Joe a Steve DUNN. Piezoelectric nanogenerators - a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters. *Nano Energy* [online]. 2014, **14**, 15–29. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2014.11.059
- [7] KIM, Kyung Ho, Kazuomi UTASHIRO, Yoshio ABE a Midori KAWAMURA. Growth of zinc oxide nanorods using various seed layer annealing temperatures and substrate materials. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2014, **9**(4), 2080–2089. ISSN 14523981. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90402080.pdf>
- [8] WANG, Zhong Lin a Jinhui SONG. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science* [online]. 2006, **312**(5771), 242–246. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1124005
- [9] KUČERA, D. Koncepce tlačítkového piezo-generátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdeněk Hadaš, Ph.D.
- [10] DAKUA, Indrani; AFZULPURKAR, Nitin. Piezoelectric energy generation and harvesting at the nano-scale: materials and devices. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2013, 3.Godište 2013: 3-21
- [11] CHOI, Dukhyun, et al. Nanoscale networked single-walled carbon-nanotube electrodes for transparent flexible nanogenerators. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 114.2: 13791384.
- [12] PEKÁREK, J. Výzkum a vývoj moderních emisních senzorů typu MEMS. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 110 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Radimír Vrba, CSc
- [13] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. Anorganická chemie. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-

- [14] OLIVÍKOVÁ, Gabriela. Depozice cínem dopovaného oxidu inditého a výzkum jeho optických vlastností [online]. Brno, 2015 [cit. 2016-11-02]. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/41257/BP-2015-Olivikova.pdf?sequence=1>
- [15] KOŠŤÁL, Josef. Teplotní závislost odporu kovových vodičů. ELEKTRO [online]. 2008, 2008(1) [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/36489.pdf>
- [16] Resistivity and Temperature Coefficient at 20 C. HyperPhysics [online]. [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/rstiv.html>
- [17] Měrný odpor. ConVERTER [online]. 2002 [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/merny-odpor.htm>
- [18] LIBRA, Martin. Naprašování tenkých vrstev. ELEKTRO [online]. 2003, 2003(7) [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/naprasovani-tenkychvrstev--14441>
- [19] KUČHTA, Radoslav. Přednášky z předmětu Technická fyzika pro strojní fakultu 2. 2015
- [20] ŠEJHLOVÁ, R. Elektrické a optické vlastnosti tenkých transparentních vodivých vrstev. Plzeň, 2014. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Ing. Petr Novák, Ph.D.
- [21] Optické vlastnosti pevných látek. Encyklopedie fyziky [online]. 2016 [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/774-opticke-vlastnosti-pevnych-latek>
- [22] Kim, H.; Gilmore, C. M.; Pique, A.; aj.: Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. Journal of Applied Physics, ročník 86, 1999: s. 6451–6461.
- [23] Téma: Struktura pevných látek. Osobní rozhovor s Ivo ŠTĚPÁNEK. Plzeň 10.8.2014
- [24] Vědci použili jednoduchou metodu k výrobě průhledných elektronických obvodů. ELEKTRO: časopis pro elektrotechniku [online]. 2016 [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/clanek/vedci-pouzili-jednoduchou-metodu-k-vyrobepruhlednych-elektronicky-obvodu--1796>
- [25] Indium. Periodická tabulka [online]. 2012 [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/49.html>
- [26] PEREIRA DA SILVA, Erica, Michel CHAVES, Gilvan JUNIOR DA SILVA, Larissa BALDO DE ARRUDA, Paulo Noronha LISBOA-FILHO, Steven Frederick DURRANT a José Roberto Ribeiro BORTOLETO. Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering. Materials Sciences and Applications [online]. 2013, vol. 04, issue 12, s. 761-767 [cit. 2016-10-28]. DOI: 10.4236/msa.2013.412096. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/msa.2013.412096>
- [27] The Photographic Periodic Table of the Elements [online]. 2013 [cit. 2016-11-29]. Dostupné z: <http://periodictable.com/>

- [28] BIKOWSKI, André, et al. Research Update: Inhomogeneous aluminium dopant distribution in magnetron sputtered ZnO: Al thin films and its influence on their electrical properties. *APL Materials*, 2015, 3.6: 060701
- [29] Nie, Man, Andre Bikowski, and Klaus Ellmer. "Microstructure evolution of Al-doped zinc oxide and Sn-doped indium oxide deposited by radio-frequency magnetron sputtering: A comparison." *Journal of Applied Physics* 117.15 (2015): 155301.
- [30] PECH, Miroslav. Charakterizace povrchu optických reflexních ploch. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3073-7.
- [31] Pommier, R.; Gril, C.; Marucchi, J.: Sprayed films of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide of large surface area. *Thin Solid Films*, ročník 77, 1981: s. 91–98.
- [32] SEO, Ki-Won, et al. The effects of thickness on the electrical, optical, structural and morphological properties of Al and Ga co-doped ZnO films grown by linear facing target sputtering. *Vacuum*, 2014, 101: 250-256
- [33] BENOY, M. D., et al. Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) FILMS prepared by activated reactive evaporation. *Brazilian journal of physics*, 2009, 39.4: 629632.
- [34] FUKANO, Tatsuo; MOTOHIRO, Tomoyoshi. Low-temperature growth of highly crystallized transparent conductive fluorine-doped tin oxide films by intermittent spray pyrolysis deposition. *Solar energy materials and solar cells*, 2004, 82.4: 567-575.
- [35] Nie, Man, Andre Bikowski, and Klaus Ellmer. "Microstructure evolution of Al-doped zinc oxide and Sn-doped indium oxide deposited by radio-frequency magnetron sputtering: A comparison." *Journal of Applied Physics* 117.15 (2015): 155301.
- [36] NUNES, Pramod, et al. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*, 2002, 64.3: 281-285.
- [37] KŘEPELKA, Jaromír. Vybrané kapitoly z optiky tenkých vrstev. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-4042-2.
- [38] HOŠEK, Jan. Úvod do nanotechnologie. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [39] KLUSKOVÁ, Miroslava. Povrchové úpravy nástrojů pro obrábění. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
- [40] Iontové plátování: nanášení vrstev pomocí páry. TECHNICKÝ PORTÁL [online]. Praha, 2014 [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: [http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archivtechnik/iontove-platovani-nanaseni-vrstev-pomoci-pary\\_27770.html](http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archivtechnik/iontove-platovani-nanaseni-vrstev-pomoci-pary_27770.html)
- [41] Kurz tepelného zpracování: učební texty. 1. vyd. Praha: Ecosond, 2009, 181 s., 29 s. obr. příl. ISBN 978-80-904462-1-2.
- [42] OTTOVÁ, Michaela. Teplotní degradace vrstev. Plzeň, 2011. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Ing. Petr Beneš, Ph.D.



[43] VYTISK, Tomáš. Pulzní magnetronová depozice tenkovrstvých materiálů ze systému Zr-SiB-C-N [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2016-11-02]. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd. Dostupné z: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/3718/Bakalarska%20prace%20Tomas%20Vytisk.p df?sequence=1>

[44] HRUŠKA, Jan. Vliv průměrné výkonové hustoty na terči během depozice vrstev HfO<sub>2</sub> pomocí reaktivního vysoko-výkonového pulzního magnetronového naprašování [online]. Plzeň, 2014 [cit. 2016-11-02]. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd. Dostupné z: [https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/14686/Bakalarska%20prace\\_Hruska\\_2014.pdf?sequence=1](https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/14686/Bakalarska%20prace_Hruska_2014.pdf?sequence=1)

[45] KELLY, P.J a R.D ARNELL. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum [online]. 2000, vol. 56, issue 3, s. 159-172 [cit. 2016-11-01]. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X9900189X>

[46] HANUSOVÁ, Jana. Vyvážené a nevyvážené magnetické pole pro průmyslový depoziční reaktor Alcatel SCM 650 [online]. Brno, 2009 [cit. 2016-11-02]. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. Dostupné z: [http://is.muni.cz/th/211910/prif\\_b/Bakal.is.pdf](http://is.muni.cz/th/211910/prif_b/Bakal.is.pdf)

[47] Měříme rezistivity kovových drátů a závislost odporu vodiče na jeho délce a průřezu. Fyzika [online]. Liberec, 2015 [cit. 2016-11-03]. Dostupné z: [http://mfi.upol.cz/files/24/2401/mfi\\_2401\\_026\\_034.pdf](http://mfi.upol.cz/files/24/2401/mfi_2401_026_034.pdf)

[48] İKIZLER, Berrin; PEKER, Sümer M. Effect of the seed layer thickness on the stability of ZnO nanorod arrays. Thin Solid Films, 2014, 558: 149-159.

[49] Zinc Oxide: Properties, Applications and the Future for ZnO. In: AZoM&trade: - The A to Z of Materials [online]. Oct 4, 2011, Jun 11, 2013 [cit. 2016-10-27]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818#1>

[50] Vacuum Coating System suits thin film deposition processes. In: ThomasNet News: The complete source for the latest industrial news [online]. October 20, 2004 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <http://news.thomasnet.com/fullstory/Vacuum-CoatingSystem-suits-thin-filmdeposition-processes-456698>

[51] THE BOC GROUP PLC. Instruction Manual TF600: Electron Beam Evaporation & Sputter Coating System. West Sussex, 2004.

[52] THE BOC GROUP PLC. Vakuum coating catalog. West Sussex, 2004. Dostupné z: <http://www.prom-sys.com/pdf/14-Vacuum%20coating.pdf>

[53] MELIŠ, Marcel. Příprava tenkých vrstev oxidu měďného pro fotovoltaické aplikace. Plzeň, 2015. Dostupné také z: [https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/18912/1/DP\\_Marcel\\_Melis.pdf](https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/18912/1/DP_Marcel_Melis.pdf). Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.

[54] ČECH, Radovan. Studování povrchu mechanickým profilometrem. Brno, 2010. Dostupné také z: [https://is.muni.cz/th/269329/prif\\_b/bp.pdf](https://is.muni.cz/th/269329/prif_b/bp.pdf). Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Petr Mikulík.

[55] P-6 Stylus Profiler-Surface Profilometer. Schaefer Italy: Nanoscale Measurements [online]. 2011 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.schaefertec.it/en/products/p-6-stylus-profiler-surface-profilometer>

[56] KOBLÍŽEK, Vilém. FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ, ČVUT. Laboratorní úlohy: Materiály a technologie pro výkonovou elektrotechniku. Praha, 30.09. 2009. Dostupné z: [http://martin.feld.cvut.cz/~koblizek/X13MTV-lab\\_soubory/uloha\\_2.pdf](http://martin.feld.cvut.cz/~koblizek/X13MTV-lab_soubory/uloha_2.pdf)

[57] BENEŠOVÁ, Hana. Příprava a analýza tenkých křemíkových vrstev pro tandemové fotovoltaické články. Plzeň, 2015. Dostupné také z: [https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/23045/1/disertace\\_hb.pdf](https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/23045/1/disertace_hb.pdf). Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni.

[58] ČAPKOVÁ, Pavla. RTG difrakce v materiálovém výzkumu [online]. Ústí nad Labem: Přírodovědecká fakulta Univerzity J. E. Purkyně, září 2011 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/MSS/Vyukove\\_texty\\_XRD.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf)

[59] SIDDHESWARAN, R., et al. In-situ X-ray diffraction studies and magneto-optic Kerr effect on RF sputtered thin films of BaTiO<sub>3</sub> and Co, Nb co-doped BaTiO<sub>3</sub>. *Ceramics International*, 2016, 42.3: 3882-3887

[60] PASTOREK, Lukáš. Design a optimalizace piezo-generátoru napětí s aktivní vrstvou oxidu zinku (ZnO). Plzeň, 2014. Dostupné také z: [https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/22941/1/DP\\_Lukas\\_Pastorek.pdf](https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/22941/1/DP_Lukas_Pastorek.pdf). Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.

[61] SONDHEIMER, E. Hi. The mean free path of electrons in metals. *Advances in physics*, 1952, 1.1: 1-42.

[62] NOMOTO, Junichi, et al. Highly (0001)-oriented Al-doped ZnO polycrystalline films on amorphous glass substrates. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120.12: 125302.

[63] Fuchs, K. & Mott, N. F. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 34, 100 (1938)

[64] Petr Novák, Joe Briscoe, Tomáš Kozák, Martin Kormunda, Marie Netrvalová, Štěpánka Bachratá. Optimization of sputtered ZnO transparent conductive seed layer for flexible ZnO-nanorod-based devices.

[65] IR a UV VIS spektroskopie. Katedra fyziky PřF UJEP [online]. 2012 [cit. 2017-05-29]. Dostupné z: <http://physics.ujep.cz/~mkormund/P219/NanoMataChar-prednaska3.pdf>