

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: **Doktorský studijní program P 2301**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie - 3911V016**

DISERTAČNÍ PRÁCE

2012

Ing. Marie Netrvalová

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: **Doktorský studijní program P 2301**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie - 3911V016**

**STUDIUM MORFOLOGIE POVRCHU
A OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ
TRANSPARENTNÍCH VODIVÝCH
OXIDŮ**

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor: **Ing. Marie NETRVALOVÁ**
Školitel: **doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D.**

2012

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci, zpracovanou na závěr studia doktorského studijního programu na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.
Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této disertační práce.

V Plzni dne:

.....

Podpis autora

Autorská práva

Podle Zákona o právu autorském č.35/1965 Sb. (175/1996 Sb. ČR) § 17 a Zákona o vysokých školách č. 111/1998 Sb. je využití a společenské uplatnění výsledků disertační práce, včetně uváděných vědeckých a výrobně-technických poznatků nebo jakékoliv nakládání s nimi možné pouze na základě autorské smlouvy za souhlasu autora a Fakulty strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Anotace:

Práce se zabývá studiem morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů. Opticky transparentní a elektricky vodivé oxidy (TCO) jsou binární, ternární nebo multi-komponentní sloučeniny alespoň jednoho kovového prvku, které díky poměrně dobře říditelným vlastnostem mají velmi široké pole uplatnění. Vybraným materiálem pro tuto studii byl dopovaný oxid zinečnatý, který díky svým vlastnostem a dostupnosti je jedním z velmi perspektivních materiálů použitelných např. jako horní sběrnice nebo zadní odrazná vrstva v sestavě tenkovrstvého solárního článku. Díky právě těmto aplikacím je práce zaměřena a rozdělena do několika částí.

První část popisuje současné znalosti o vybraném materiálu. Dále jsou popsány základní principy použitých experimentálních technik a v experimentální části jsou shrnuty dosažené výsledky. Byl vypracován metodický postup pro získání optických parametrů z UV-Vis spektrofotometrie, dále byly získávány, zkoumány a popisovány poznatky o vlivech vybraných technologických parametrů na fyzikální vlastnosti dopovaného oxidu zinečnatého.

Klíčová slova: tenké vrstvy; morfologie povrchu; optické vlastnosti; transparentní vodivé oxidy

Annotation

This work deals with a study of surface morphology and optical properties of transparent conductive oxides. The optically transparent and electrically conductive oxides (TCO) are binary, ternary or multi-component compounds of at least one metal element, which have wide range of application due to quite well changeable properties. The material chosen for this work was the doped zinc oxide, which have a number of new perspective applications. One of these applications is a front contact or a backscattering layer in a thin film solar cell. Thanks to these application is this work focused and divided into several parts.

The first part describes current state of knowledge about chosen material. The basic principles of experimental techniques used are described in next part. In the experimental part the results achieved are summarized. The methodical approach for evaluation of optical parameters from UV-Vis spectrophotometry was developed. The knowledge about influences of chosen technological parameters on physical properties of doped zinc oxide was obtained, investigated and described.

Keywords: thin films; surface morphology; optical properties; transparent conductive oxides

Poděkování

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala svému školiteli doc. RNDr. Pavolu Šuttovi, PhD. za jeho vstřícný a poučný přístup a cenné informace, které mi předával během celého studia. Děkuji také svým kolegům v NTC, především v odboru Materiály a technologie, za jejich jedinečnost, pomoc a motivaci.

Další, kdo si zaslouží a komu dlužím své díky, jsou kolegové a přátelé ze Slovenské republiky. První jsou členové skupiny z Ústavu elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislavě, zejména Ing. Soňa Flickyngerová, PhD., prof. Vladimír Tvarožek a Ing. Ivan Novotný, PhD. Jejich pomoc nebyla vždy jen odborná a profesionální, ale často také přátelská a psychická. Dalším, komu dlužím své poděkování, je paní docentka Jarmila Müllerová, která mě učila základy optiky a vždy mi trpělivě odpovídala na otázky týkající se právě uvedeného tématu.

Jsem vděčná také za možnost spolupráce s Ing. Janem Očenáškem, Ph.D., se kterým jsme vytvořili programy zjednodušující a zefektivňující mou současnou práci, a doufám, že ještě další vytvoříme.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině a všem blízkým za to, že vždy za mnou stáli a pomáhali mi s plněním mých cílů a snů.

"Tato práce vznikla v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI."

Obsah:

1.	Úvod	9
2.	Současné znalosti o vybraném materiálu - ZnO	11
2.1.	Oxid zinečnatý (ZnO)	11
2.1.1.	Krystalová struktura, chemické vazby, fonony	11
2.1.2.	Dopovaný oxid zinečnatý	14
2.1.3.	Elektrické vlastnosti	16
2.1.4.	Optické vlastnosti	17
2.1.4.1.	Transmitance, absorbance	17
2.1.4.2.	Haze parametr	18
2.1.4.3.	Spektrálně závislý index lomu a extinkční koeficient	19
2.1.4.4.	Optická šířka zakázaného pásu	20
2.1.4.5.	Tloušťka vrstvy	21
2.2.	Úprava povrchu	21
2.2.1.	Thorntonův model	22
3.	Cíle disertační práce	25
4.	Použité experimentální metody	26
4.1.	Úprava substrátů před depozicí	26
4.2.	Depozice dopovaných tenkých vrstev ZnO	26
4.2.1.	Naprašovací proces	27
4.3.	Experimentální techniky pro zjišťování fyzikálních vlastností a morfologie povrchu	27
4.3.1.	Rentgenová difrakční analýza	28
4.3.2.	UV/Vis spektrofotometrie	30
4.3.3.	Elipsometrie	31
4.3.4.	Mikroskopie atomových sil – AFM	33
4.3.5.	Skenovací elektronový mikroskop (SEM)	34
4.3.6.	Profilometr	35
4.3.7.	Elektrické vlastnosti	36
5.	Experimentální část	40
5.1.	Vyhodnocovací programy pro UV/Vis spektrofotometr	40
5.1.1.	Program TF SpecFit	40
5.1.2.	Program TF-SpecGap	42
5.2.	Vliv umístění vzorku v depoziční komoře a vliv dopujícího prvku	43
5.3.	Ovlivňování vlastností vrstev	47
5.3.1.	Naklonění substrátu během depozice	47
5.3.1.1.	Vliv úhlu naklonění substrátu a teploty během depozice	47
5.3.1.2.	Otáčení vzorku během depozice	53
5.3.2.	Vliv tlaku	58
5.3.3.	Žihání	63
5.3.3.1.	Žihání v atmosféře „forming gas“	63
5.3.3.2.	Žihání ve vakuu	66
5.3.4.	Leptání	68
6.	Závěr	72
	Použité zdroje	74
	Publikační činnost autora	78
	Příloha 1: Blokové schéma programu TF SpecFit	83
	Příloha 2: Blokové schéma programu TF-SpecGap	84

Seznam použitých zkratk

TCO	transparentní vodivé oxidy (Transparent Conductive Oxides)
ITO	cínem dopovaný In ₂ O ₃
ZnO:Al	hliníkem dopovaný oxid zinečnatý
ZnO:Ga	galiem dopovaný oxid zinečnatý
ZnO:Sc	skandiem dopovaný oxid zinečnatý
a-Si:H	amorfní hydrogenizovaný křemík
RT	pokojoová teplota (Room Temperature)

Seznam použitých zkratk

E_g	šířka zakázaného pásu	[eV]
N	komplexní index lomu	
n	index lomu (reálná část)	[-]
k	extinkční koeficient	[-]
T	spektrální transmittance	[%]
T_{int}	integrální transmittance	[%]
T_{dif}	rozptýlená transmittance	[%]
$T_{přímá}$	přímá transmittance	[%]
T_{celk}	celková transmittance	[%]
H	Haze parametr (parametr rozptylu světla)	[%]
R	reflektance	[%]
λ	vlnová délka	[m]
α	absorpční koeficient	[m ⁻¹]
$h\nu$	energie částice	[eV]
c	rychlost světla ve vakuu (2,998. 10 ⁸ m.s ⁻¹)	[m.s ⁻¹]
h	Planckova konstanta (6,626 . 10 ⁻³⁴ Js)	[Js]
d	tloušťka vrstev	[m]
ψ	změna rozkmitu odrazu	
Δ	fázový posuv	
s, p	stav polarizace paprsku světla	
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost	[m]
ϑ_{hkl}	Braggův úhel	[°]
hkl	system rovin	
n	řád difrakce	
I_0	intenzita v maximu difrakční čáry	[impulz]
I_{int}	integrální intenzita difrakční čáry	
FWHM	šířka difrakční čáry v polovině výšky	[°]
$2w$	šířka difrakční čáry v polovině výšky	[°]
β	integrální šířka difrakční čáry	
φ	tvarový faktor difrakční čáry	
$\langle \epsilon \rangle$	průměrná velikost mikrodeformací	[-]
$\langle D \rangle$	průměrná velikost krystalitů (koherentně difraktujících oblastí)	[nm]

β_g^f	Gaussova složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry	
β_c^f	Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry	
$\sigma_1 + \sigma_2$	velikost biaxiálního napětí	[Pa]
E	Youngův modul	[Pa]
μ	Poissonovo číslo pro daný materiál	[-]
T_i	Harrisův texturní index	
σ	vodivost	[S/m]
ρ	rezistivita	[Ωcm]
n	hustota volných nosičů náboje	[m^{-3}]
e	náboj elektronu	[C]
τ	střední doba volného nosiče náboje	[s^{-1}]
m	hmotnost elektronu	[kg]
μ	pohyblivost nosičů náboje	[$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
n, p	koncentrace nosičů - elektronů a děr	[m^{-3}]
\vec{E}	vektor intenzity elektrického pole	
\vec{j}	vektor proudové hustoty	
R_H	Hallova konstanta	
I	proud protékající vzorkem	[A]
d	tloušťka vzorku (vrstvy)	[m]
n_e	koncentrace elektronů	[m^{-3}]
B	magnetická indukce	[$\text{kg}^2\text{s}^{-2}\text{A}^{-1}$]
μ_e	pohyblivost elektronů	[$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
p	tlak	[Pa]
P	vysokofrekvenční výkon	[W]

1. Úvod

Opticky transparentní a elektricky vodivé oxidy (TCO) jsou binární, ternární nebo multikomponentní sloučeniny alespoň jednoho kovového prvku. Limitní hodnota jejich rezistivity je cca $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, extinkční koeficient k ve viditelné oblasti elektromagnetického záření (Vis) by mohl být nižší než 0,0001, kvůli širokému zakázanému pásu energií (E_g), který bývá větší než 3 eV. Tato pozoruhodná kombinace vodivosti a transparence je obvykle nemožná ve standardních stechiometrických sloučeninách, ale je možné těchto vlastností dosáhnout výrobou nestechiometrického složení nebo přítomností vhodného dopantu.

I když se začal projevovat obrovský nárůst zájmu o transparentní vodivé oxidy před více než 10 lety, známé jsou již mnohem déle.

Již v roce 1907 Badeker objevil takové charakteristické rysy u tenkých vrstev CdO. Později bylo objeveno, že i další sloučeniny – např. ZnO, SnO₂, In₂O₃ a jejich sloučeniny, také lze zařadit do skupiny TCO. Dopování těchto oxidů vedlo ke zlepšení elektrické vodivosti bez degradace jejich optické propustnosti. V moderních technologiích se nejvíce používají např. hliníkem dopovaný oxid zinečnatý (ZnO:Al), cínem dopovaný In₂O₃ (ITO) a antimonem nebo fluorem dopovaný SnO₂ (ATO nebo FTO) [1], [2]. Stručný přehled vybraných historických dat je uveden na Obr. 1.

Material	Year	Process	Reference
<i>Cd-O</i>			
CdO	1907	Thermally Oxidation	K. Badeker, Ann. Phys. (Leipzig) 22, 749 (1907)
Cd-O	1952	Sputtering	G. Helwig, Z. Physik, 132, 621 (1952)
<i>Sn-O</i>			
SnO ₂ :Cl	1947	Spray pyrolysis	H.A. McMaster, U.S. Patent 2,429,420
SnO ₂ :Sb	1947	Spray pyrolysis	J.M. Mochel, U.S. Patent 2,564,706
SnO ₂ :F	1951	Spray pyrolysis	W.O. Lytle and A.E. Junge
SnO ₂ :Sb	1967	CVD	H.F. Dates and J.K. Davis, USP 3,331,702
<i>Zn-O</i>			
ZnO:Al	1971		T. Hada, Thin Solid Films 7, 135 (1971)
<i>In-O</i>			
In ₂ O ₃ :Sn	1947		M.J. Zunick, U.S. Patent 2,516,663
In ₂ O ₃ :Sn	1951	Spray pyrolysis	J.M. Mochel, U.S. Patent 2,564,707 (1951)
In ₂ O ₃ :Sn	1955	Sputtering	L. Holland and G. Siddall, Vacuum III
In ₂ O ₃ :Sn	1966	Spray	R. Groth, Phys. Stat. Sol. 14, 69 (1969)
<i>Ti-O</i>			
TiO ₂ :Nb	2005	PLD	Furubayashi et al., Appl. Phys. Lett. 86, 252101 (2005)
<i>Zn-Sn-O</i>			
Zn ₂ SnO ₄	1992	Sputtering	Enoki et al., Phys. Stat. Solid A 129, 181 (1992)
ZnSnO ₃	1994	Sputtering	Minami et al., Jap. J. Appl. Phys. 2, 33, L1693 (1994)
a-ZnSnO	2004	Sputtering	Moriga et al., J. Vac. Sci. & Tech. A 22, 1705 (2004)
<i>Cd-Sn-O</i>			
Cd ₂ SnO ₄	1974	Sputtering	A.J. Nozik, Phys. Rev. B, 6, 453 (1972)
a-CdSnO	1981	Sputtering	F.T.J. Smith and S.L. Lyu, J. Electrochem. Soc. 128, 1083 (1981)
<i>In-Zn-O</i>			
Zn ₂ In ₂ O ₅	1995	Sputtering	Minami et al., Jap. J. Appl. Phys. P2 34, L971 (1995)
<i>In-Ga-Zn-O</i>			
InGaZnO ₄	1995	Sintering	Orita et al., Jap. J. Appl. Phys. P2. 34, 1550 (1995)
a-InGaZnO	2001	PLD	Orita et al., Phil. Mag. B 81, 501 (2001)

CVD chemical vapor deposition; PLD pulsed laser deposition

Obr. 1: Vybrané historické reference týkající se transparentních vodivých oxidů.
Převzato z [3]

Mezi aktuální a potenciální aplikace tenkých vrstev TCO patří:

- transparentní elektrody pro ploché panelové displeje
- transparentní elektrody pro fotovoltaické články
- nízko-emisivní okna
- multi-funkční okna
- tenkovrstvé transparentní tranzistory
- světlo emitující diody
- polovodičové lasery

2. Současné znalosti o vybraném materiálu - ZnO

V této práci je důraz kladen na studium a optimalizaci transparentních vodivých oxidů použitelných ve fotovoltaických aplikacích v sestavě tenkovrstvého fotovoltaického článku, kde plní dva hlavní úkoly:

- a) Na vstupní straně článku propouští dopadající fotony a odvádí volné nosiče elektrického náboje vzniklé absorpcí fotonů v absorpční vrstvě (intrinsická vrstva amorfního křemíku) do vnějšího obvodu
- b) za p-i-n strukturou vrací neabsorbované fotony (zvláště z blízké infračervené oblasti spektra) zpět do p-i-n struktury. Kromě toho tvoří jakousi „nárazníkovou“ vrstvu mezi a-Si:H strukturou a zadním kovovým (Ag+Al) kontaktem článku.

Pro tyto účely byl vybrán oxid zinečnatý (ZnO), vzhledem k vhodným fyzikálním vlastnostem (viz níže), velmi snadné dostupnosti a hlavně nejnižší toxicitě z možných transparentních oxidů [4]. V podstatě se oxid zinečnatý používá v široké škále oborů – od malířské barvy, přes čisticí prášky pro přípravu tmelů, v kosmetice, jako zásyp a mast v lékařství, jako katalyzátor při syntéze metanolu, je součástí gumárenských směsí při vulkanizaci kaučuku na pryž, v keramickém a sklenářském průmyslu, v krmivech pro drobná zvířata, po samozřejmě fotovoltaiku, fotoniku, mikrosystémovou techniku aj.

2.1. Oxid zinečnatý (ZnO)

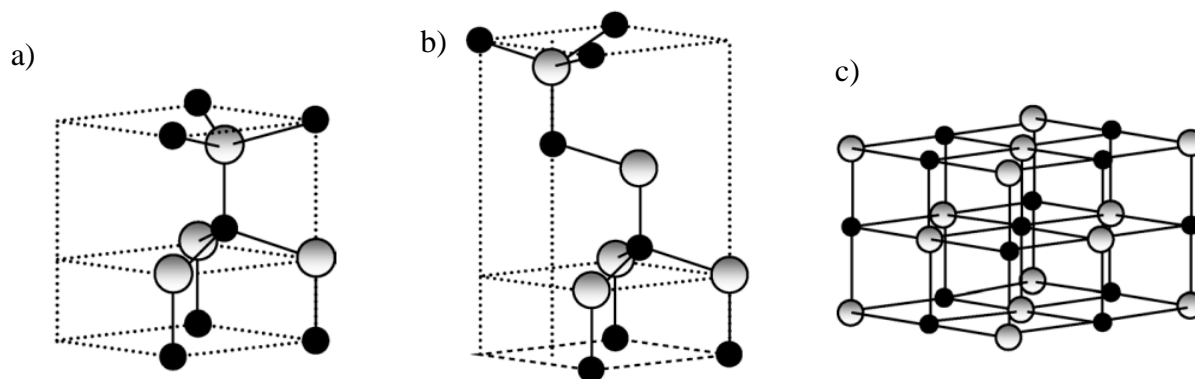
Oxid zinečnatý (ZnO) je II^b - VI polovodivý materiál typu *n* s širokým zakázaným pásem (3,4 eV při pokojové teplotě) a velkou excitonovou vazebnou energií (60 meV) při pokojové teplotě, což vede k extrémní stabilitě excitonů (= vázaný pár elektron-díra).

V současnosti je značný zájem o ZnO založený na možnostech růstu epitaxních vrstev, nanotyčinek a odpovídajících objektů nebo kvantových teček v naději, že se získají:

- materiály pro modrou/UV optoelektroniku
- radiačně tvrdé materiály pro elektronické zařízení v odpovídajícím prostředí
- materiály pro elektronické obvody, které jsou transparentní ve viditelné oblasti záření
- zředěné nebo feromagnetické materiály pro polovodičovou spintroniku (při dopování Co, Mn, Fe, V nebo podobnými elementy)
- po dopování např. Al, Ga, In nebo podobnými elementy jako transparentní vysoce vodivé oxidy (TCO), které je možné použít jako levnější alternativu pro indium cín-oxidy (ITO) [5], [6]

2.1.1. Krystalová struktura, chemické vazby, fonony

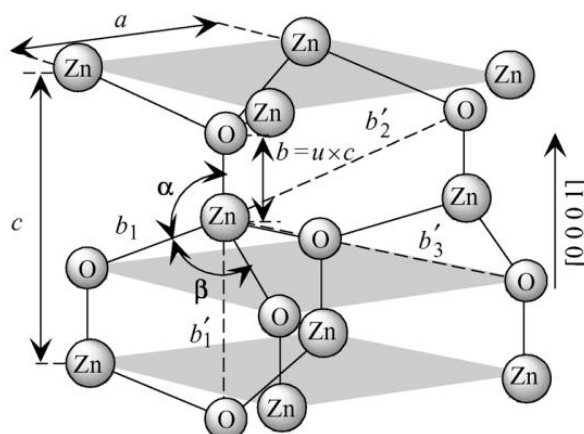
Na rozdíl od ostatních II-VI polovodičů, které krystalizují v kubické soustavě zinkové běloby a hexagonální wurtzitové struktury, oxid zinečnatý se může vyskytovat ve třech typech struktury. Nejčastěji má vysoce-orientovanou hexagonální strukturu wurtzitového typu (Obr. 2a), 3). Kubická zinková běloba (Obr. 2b) je do určité míry stabilní při epitaxiálním růstu ZnO na vhodný kubický substrát, zatímco kubická kamenná sůl (Obr. 2c) je stabilní pouze pod tlakem.



Obr. 2: Struktura a) hexagonálního wurtzitu, b) kubické zinkové běloby a c) kubické kamenné soli

Mřížkové parametry pro wurtzitovou strukturu jsou za teploty 300 K [7]:

parametr a	parametr c	a/c	hustota ρ
0,32499 nm	0,52066 nm	1,60208	5700 kg/m ³



Obr. 3: Schéma wurtzitové ZnO struktury s mřížkovým parametrem a v bazální rovině a c v bazálním směru. Parametr u je vyjádřený jako délka vazby nebo vzdálenost „nejbližšího souseda“ b závislého na c (0,375 v ideálním krystalu), parametr c/a je u ideálního krystalu roven 1,633; α a β vazebné úhly (v ideálním krystalu 109,47°) a tři typy vzdáleností „druhých nejblížších sousedů“ b_1 , b_2 a b_3

Diamantová struktura, zinková běloba a krystalová struktura wurzitového typu jsou charakteristické pro kovalentní chemickou vazbu s sp^3 hybridizací. Skupina IV v prvkové soustavě, do níž patří diamant, křemík nebo germanium, mají výhradně kovalentní vazbu. Při přechodu ze IV. skupiny přes sloučeniny typu III-V, II^b-VII, I^b-VII (polovodiče) se zvyšuje podíl iontové vazby a vrcholí u plně iontové vazby pro sloučeniny typu II^a-VI a I^a-VII (nevodiče).

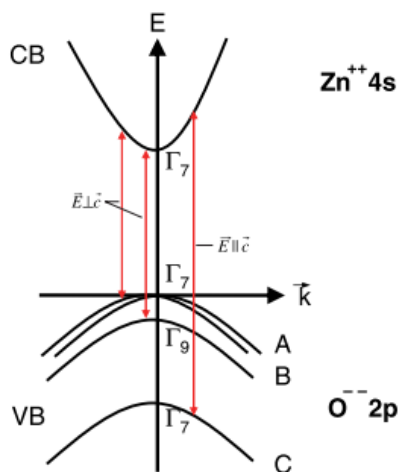
Díky podílu iontové vazby, spodní část vodivostního pásu/nejnižší neobsazený orbital (LUMO) je tvořen v podstatě z 4s úrovně Zn^{2+} a horní část valenčního pásu/nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) z 2p úrovně O^{2-} [5].

Oxid zinečnatý patří do skupiny bodových grup s označením 6 mm nebo C_{6v} a prostorové grupy označované $P6_3mc$ nebo C_{6v}^4 . Grupová teorie předpovídá, že optické módy střední oblasti jsou A_1 , $2B_1$, E_1 a $2E_2$. A_1 a E_1 módy jsou polární a aktivní pro Ramanovu i infračervenou spektroskopii, zatímco E_2 módy (E_2^{low} , E_2^{high}) jsou nepolární a aktivní jen pro Ramanovu spektroskopii. Polární vibrace A_1 a E_1 mohou polarizovat základní buňku, která vytváří elektrostatické pole na dlouhou vzdálenost štěpením polárních módů do longitudinálních optických (LO) a transverzálních optických (TO) složek. B_1 mód je pro Ramanovu a infračervenou spektroskopii neaktivní. [8], [9]

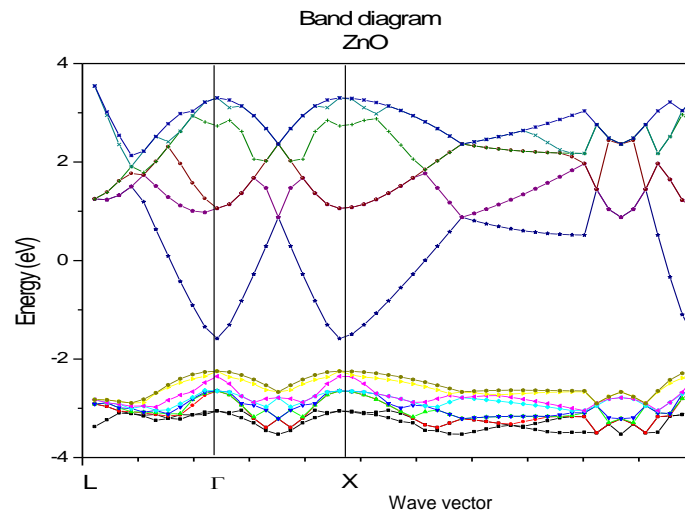
Díky obsazenosti mřížky ZnO – $s = 4$ atomy na základní buňku – má 3 akustické fononové pásy (dva transverzální a jeden longitudinální) a 9 optických ($3s-3$) = 9.

K vlastní absorpci v polovodiči dochází v důsledku interakce fotonu s elektronem. Aby elektron přešel do vodivostního pásu, musí energie fotonu být větší nebo rovna energii odpovídající energii šířky zakázaného pásu. Pásová struktura (viz Obr. 4, 5) dává informaci o jednočásticovém stavu (elektron nebo díra).

Ve všech polovodičích wurtzitového typu (jako ZnS, CdS, CdSe nebo GaN) jsou valenční pásy označené od nejvyšší energie po nejnižší jako A, B, C (Obr. 4) [5]



Obr. 4: Valenční pás (VB) a vodivostní pás (CB) v oxidu zinečnatém v blízkosti základní šířky zakázaného pásu. [6]



Obr. 5: Pásová struktura ZnO. Převzato od P. Balla [10]

2.1.2. Dopovaný oxid zinečnatý

Aby získal oxid zinečnatý vhodnou kombinaci optických a elektrických vlastností, je možné jej dopovat. Nedopovaný oxid zinečnatý je obecně typu *n*. Hlavním problémem aplikací ZnO jako materiálu pro elektro-optické zařízení je bipolární dopování. Tento problém je velmi častý u materiálů s širokým zakázaným pásem. Při dopování na jeden typ vodivosti (ZnO má *n*-typ vodivosti díky elektronům ve vodivostním pásu) je jednoduché zvýšit hustotu nosičů náboje, zatímco vytvoření druhého typu vodivosti (v tomto případě díky dírám ve valenčním pásu) je toto jen velmi těžko dosažitelné.

Možné dopanty pro ZnO: Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H, Cu, Fe, Co, Mn, N, OH

Aby bylo dosaženo u ZnO *n*-typové vodivosti, je nutné substitučně nahradit atom zinku nebo kyslíku atomem, který má o jeden elektron více ve vnější slupce než atom, který je nahrazován. Přesněji se jedná o prvky z III. skupiny elementů – Al, Ga a In jsou efektivními donory při nahrazování Zn. Dalšími vhodnými dopovacími prvky jsou prvky ze VII. skupiny v aniontovém stavu.

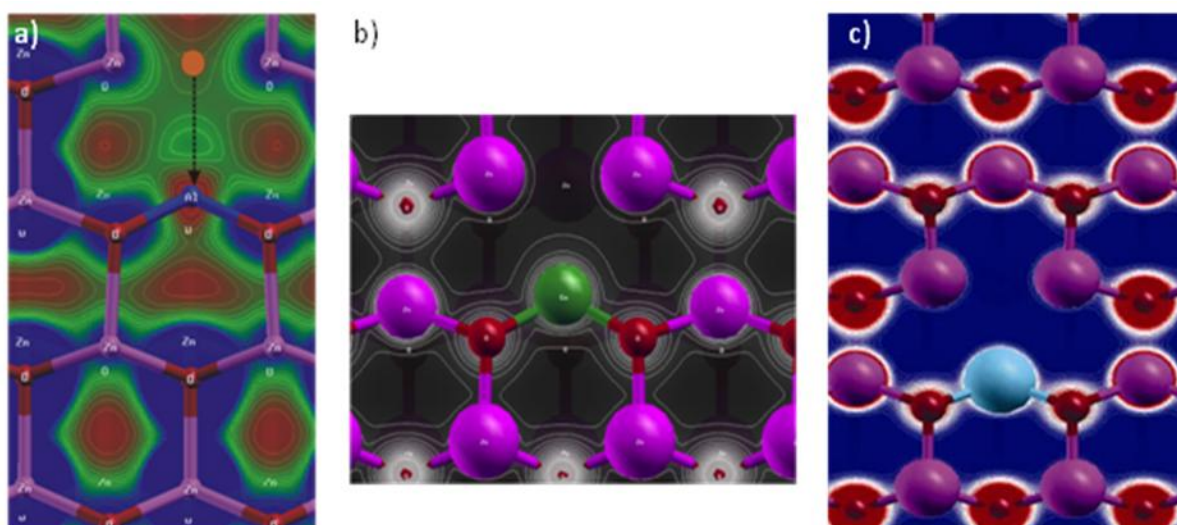
ZnO dopovaný na *n*-typ vodivosti

Tab. 1: Porovnání některých vlastností zinku a vhodných dopujících prvků ZnO na *n*-typ vodivosti [11]:

Veličina	Symbol	Jednotka	Zn	Dopující prvek		
				Al	Sc	Ga
Atomové číslo	<i>A</i>	-	30	13	21	31
Atomový poloměr	<i>R</i> _{at}	nm	0,139	0,143	0,164	0,138
Iontový poloměr Zn ⁺² , Al ⁺³ , Sc ⁺³ , Ga ⁺³	<i>R</i> _{iont}	nm	0,083	0,057	0,083	0,062
Teplota bodu tání	<i>t</i> ₀	°C	420	660	1530	30
Krystalická struktura	-	-	<i>hP2</i>	<i>cF4</i>	<i>hP2</i>	<i>oC8</i>
Mřížové parametry	<i>a</i>	nm	0,26646	0,40496	0,33080	0,45198
	<i>b</i>	nm	-	-	-	0,76602
	<i>c</i>	nm	0,49461	-	0,52653	0,45259
Výskyt na Zemi	<i>M</i>	hmot %	5.10 ⁻³	8,8	6.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³
Konfigurace vnější elektronové slupky	-	-	3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ²	3 <i>s</i> ² 3 <i>p</i> ¹	3 <i>d</i> ¹ 4 <i>s</i> ²	4 <i>s</i> ² 4 <i>p</i> ¹

struktura *hP2* = hexagonální, *cF4* = plošně středěná kubická, *oC8* = kosočtverečná

Chování vybraných dopantů (Al, Sc a Ga) v mřížce ZnO modeloval a simuloval např. prof. Peter Ballo ze Slovenské technické univerzity v Bratislavě. Své výpočty „*ab initio*“ prováděl použitím prvních principů pseudopotenciálních metod založených na lokální aproximaci elektronové hustoty [12],[13]. Jak je naznačeno na obr. 6a), atom dopantu (hliníku) ze své původní pozice (oranžový bod) díky silám elektronové hustoty migruje podél čárkované čáry do stabilní polohy, která je situována mezi dva kyslíkové atomy. Obr. 6c) ukazuje, že navzdory téměř rovnému iontovému poloměru iontů zinku a skandia, skandium v mřížce zabírá větší atomový objem. Tento fakt může vést k nenulovému magnetickému momentu, což bylo pozorováno i na experimentech [14].



Obr. 6: Ukázky modelování - řez v rovině (010) pro 32 atomovou supermřížku ZnO (růžové koule reprezentují atomy zinku, červené atomy kyslíku) s dopantem a) hliníku (tmavě modrá koule), b) galia (zelená koule) a c) skandia (světle modrá koule)

ZnO dopovaný na p-typ vodivosti

Vzhledem k předchozím pravidlům se dá očekávat, že dobrými akceptory jsou prvky z I. skupiny (Li, Na, K), stejně jako prvky I^b skupiny (zejména Cu a Ag), ale ty jsou obvykle používány jako hluboké akceptory s ionizační energií kolem stovek meV. Mnoho prací se zaměřuje i na prvky V. skupiny (např. N, P, As) jako na možné dopanty ZnO na polovodič p-typu. S těmito prvky však bývá problém – například dusík se nezačleňuje do mřížky, jestliže má možnost vytvořit molekulu N₂ (např. během růstu na vzduchu), ale může se začlenit ve formě jednotlivých atomů nebo iontů, je-li deponován ze zdroje dusíkové plasm.

Progres se očekává u vrstev ZnO kodopovaných dvěma různými akceptory zároveň (např. ZnO:N,As) nebo kombinací mírné koncentrace donorů s větší koncentrací akceptorů (např. v ZnO:Ga,N)

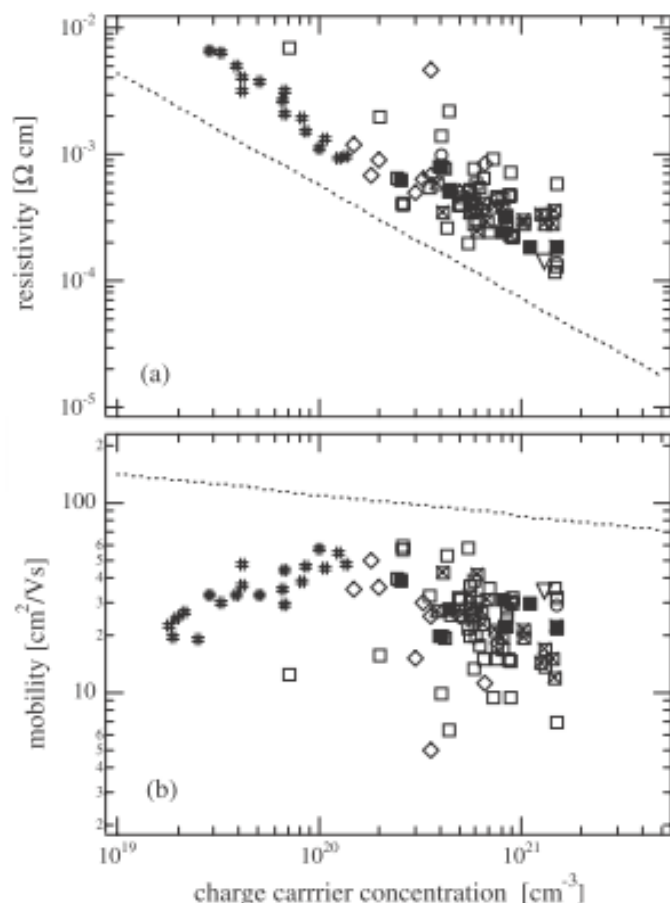
Hluboké hladiny

Zatímco efektivní donory nebo akceptory mají energetické hladiny blízko vodivostního nebo valenčního pásu prvků základního materiálu, existují také tzv. hluboké donory nebo akceptory, které mají energetické hladiny hluboko v zakázaném pásu. Zde je zmínka jen o hlubokých akceptorových hladinách umístěných energeticky několik stovek milielektronvoltů [meV] nad valenční pás. Prvky, které splňují tyto předpoklady, jsou například pro ZnO – Cu, Fe, Co, Mn nebo OH. [5][6]

2.1.3. Elektrické vlastnosti

Ideální ZnO (s perfektní stechiometrií a žádnými defekty) je polovodič s rezistivitou větší než 10⁵ Ωcm. Jak již bylo zmíněno výše, to, že ZnO je polovodič n-typu, je způsobené intersticiálními atomy Zn (Zn_i) a kyslíkovými vakancemi (V_O), což může způsobit pokles rezistivity až na hodnoty řádově 10⁻⁴ Ωcm – tato hodnota je pro ZnO limitní (viz. obr. 7)

Vzhledem k plánovaným aplikacím ZnO ve fotovoltaice, je žádoucí, aby rezistivita byla co nejmenší. To je možné ovlivnit zlepšením krystalinity, snížením rozptylu nosičů náboje na hranicích zrn, zvýšením substitučního dopování a snížením počtu intersticiálních atomů [15].



Tenké vrstvy ZnO:

(#) čistý ZnO
(⊗) hliníkem dopovaný ZnO
(ZnO:Al)

Vrstvy ZnO byly deponované:

(■, □, ∇) magnetronovým
naprašováním
(◇) MOCVD
(○) pulsní laserovou depozicí

Obr. 7: Závislost (a) rezistivity a (b) Hallovy pohyblivosti koncentrace nosičů náboje dopovaných a nedopovaných tenkých vrstev ZnO na koncentraci nosičů náboje. Převzato z [16]

2.1.4. Optické vlastnosti

Mezi optické vlastnosti, které se obvykle u transparentních vodivých oxidů vyšetřují, patří:

2.1.4.1. Transmittance, absorbance

Transmittance (propustnost) se obvykle měří jako poměr intenzit dopadajícího záření ku prošlému pro danou vlnovou délku.

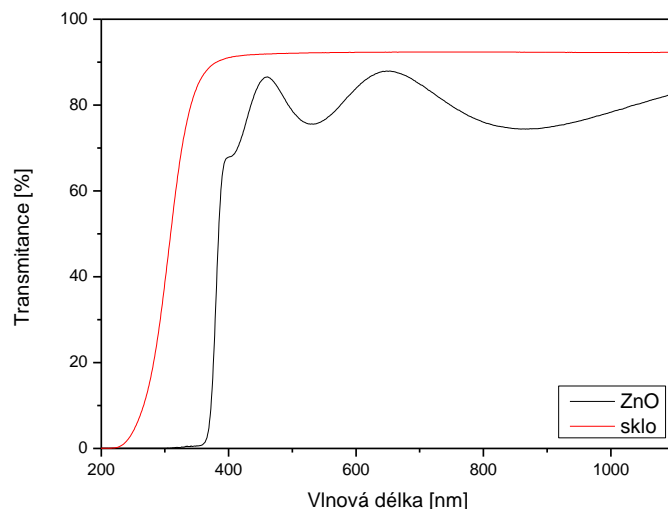
K *absorpci* elektromagnetického záření dochází, jestliže energie fotonů odpovídá rozdílu energií mezi dvěma stavy.

V oblasti, která se zabývá fotovoltaickými aplikacemi, se nepoužívá spektrální hodnota transmittance, ale častěji integrální propustnost, která je definována jako plocha pod křivkou v daném rozsahu. Zde je významná oblast viditelného záření až blízko infračerveného záření ($\lambda \sim 400$ až 1000 nm).

$$T_{int} = \int_{400}^{1000} T(\lambda) d\lambda$$

Je-li integrální transmittance vrstvy oxidu zinečnatého > 90 % ve viditelné oblasti záření, je tato vrstva pro fotovoltaické aplikace akceptovatelná.

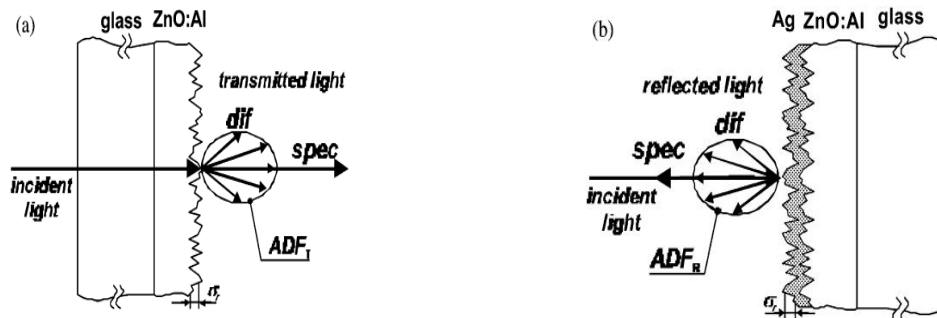
Hodnota integrální transmitance je však hodnotou pouze orientační a nemá větší smysl zaobírat se drobnými odchylkami, protože vzhledem k danému rozsahu je možné, že plocha pod křivkou je ohraničena v interferenčním minimu nebo maximu, což značně ovlivňuje výslednou hodnotu.



Obr. 8: Typické spektrum propustnosti pro tenkou vrstvu ZnO (tloušťka 328 nm) nadeponovanou na skleněném substrátu

2.1.4.2. Haze parametr

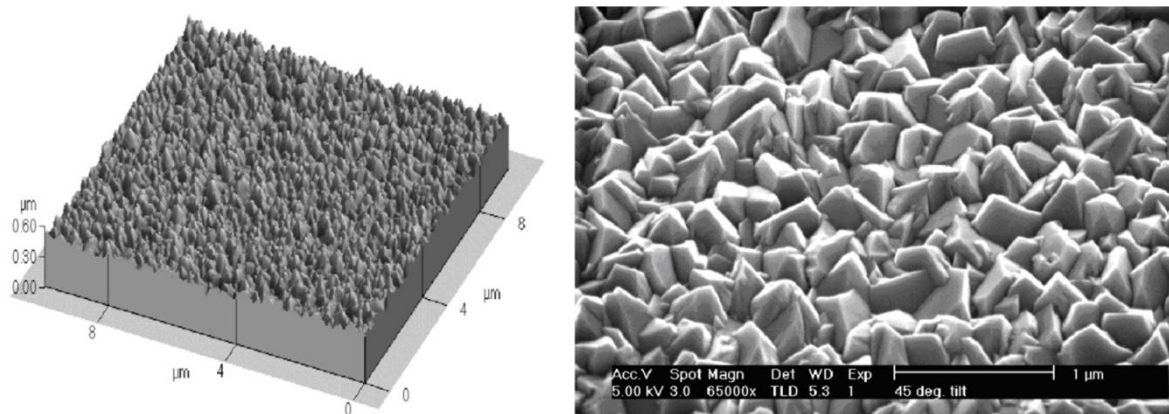
Haze parametr popisuje tu část světla, která je rozptýlena v porovnání s celkovou intenzitou světla. Oxid zinečnatý naprášený na sklo je za normálních podmínek poměrně rovná vrstva, u které je hodnota Haze parametru H jen o málo větší než nula. Ve fotovoltaických aplikacích, kde je primární uplatnění TCO vrstev, je žádoucí, aby vrstva TCO byla zdrsňena nebo upravena jiným způsobem tak, aby rozptylovala světlo.



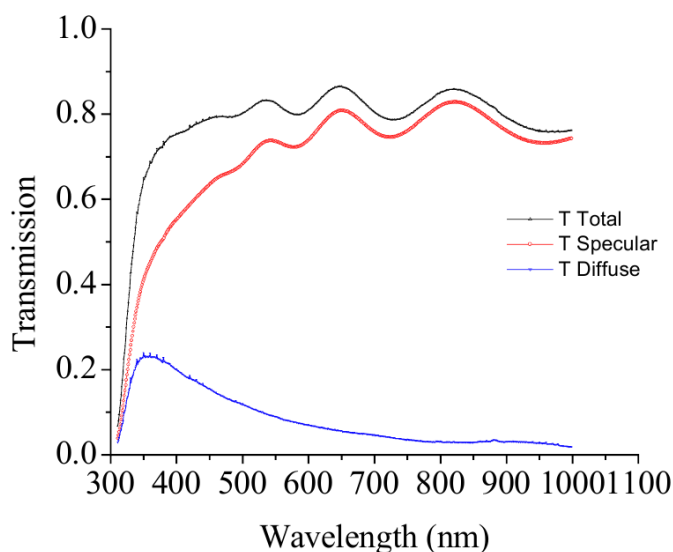
Obr. 9: Schématické znázornění rozptylu (a) při průchodu světla vrstvou a (b) při odrazu světla od zdrsňeného povrchu vrstvy (ADF = angular distribution function/úhlová distribuční funkce). Převzato z [17]

$$H_T = \frac{T_{dif}}{T_{celk}} \text{ nebo } H_R = \frac{R_{dif}}{R_{celk}},$$

kde T_{dif}/R_{dif} je rozptýlená propustnost/odrazivost [%] a T_{celk}/R_{celk} je celková propustnost/odrazivost [%] [17]



Obr. 10: Povrch vzorku Asahi U-typu z měření na a) AFM a b) SEM, převzato z [18]



Obr. 11: Měřené celkové (Total) a přímé (Specular) transmisní spektrum a vypočítané difúzní transmisní spektrum na rozhraní TCO Asahi U-typu/vzduch, převzato z [18]

Ne vždy lze měřit Haze parametr pro spektrální propustnost H_T pro každou vrstvu ve struktuře solárního článku. Díky použití skalární rozptylové teorie je možné získat vztah mezi H_T a drsností z jednotky plochy σ_{rms} [18], [19]:

$$H_T = \frac{T_{dif}}{T_{celk}} = 1 - e^{-\left(\frac{2\pi\sigma_{rms}|n_0-n_1|}{\lambda}\right)^2}, \quad (1)$$

kde n_0 a n_1 jsou indexy lomu prvního a druhého media a λ je vlnová délka.

V případě, že je u Haze parametru uváděno jen číslo, jedná se o tzv. integrální Haze parametr počítaný z poměru integrálních transmitancí pro konkrétní rozsah vlnových délek (zde v práci je obvykle uveden ve vlnovém rozsahu 400 – 1000 nm).

2.1.4.3. Spektrálně závislý index lomu a extinkční koeficient

Komplexní index lomu $N = n + ik$ popisuje interakci světla s látkou a skládá se z indexu lomu n (popisuje grupovou rychlost šíření světla v materiálu) a extinkčního koeficientu k (zachycuje pokles intenzity světla procházejícího materiálem). Veličiny n i k jsou funkcí vlnové délky.

Ke stanovení je možné použít mnoho metod – matematické modely z měření UV-Vis spektroskopie, elipsometrie.

Protože ZnO krystalizuje v hexagonální struktuře, je z optického hlediska anizotropní, kde rychlost světla závisí na směru šíření a na polarizaci. V důsledku toho u světelného paprsku dojde k rozdělení obecně na dva paprsky, které mají různé vlastnosti - dochází k dvojlomu. Na výstupu jsou tedy dva paprsky vzájemně posunuté a rovnoběžné s dopadajícím paprskem – jeden se šíří jako v izotropním prostředí – nazývá se řádný (nebo ordinální) a druhý se neřídí zákonem lomu a nazývá se mimořádný (extraordinální).

Tab. 2: Indexy lomu ZnO pro různé vlnové délky [20]

vlnová délka [nm]	589*	750	1000	2000
ordinální n_o	2,0036	1,9662	1,9435	1,9197
extraordinální n_e	2,0199	1,9821	1,9589	1,9330

*Hodnoty indexu lomu se zpravidla uvádějí pro vlnovou délku sodíkové výbojky, tedy vlnovou délku $\lambda = 589$ nm.

2.1.4.4. Optická šířka zakázaného pásu

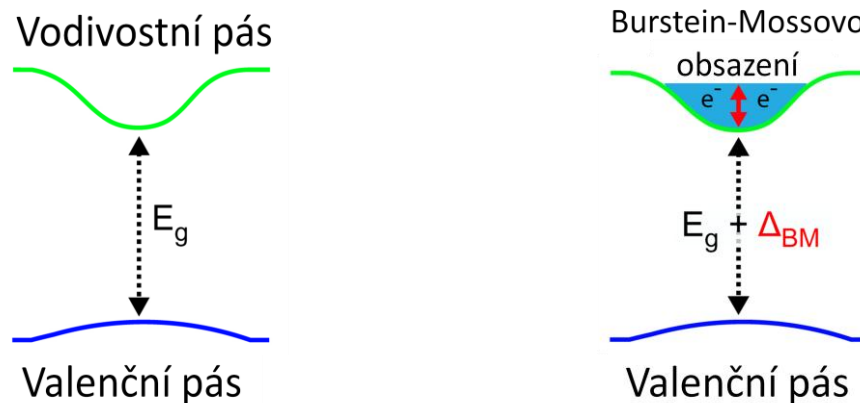
Polovodiče rozdělujeme na polovodiče (i) s přímým přechodem nebo (ii) s nepřímým přechodem. Oxid zinečnatý patří do skupiny polovodičů s přímým přechodem – tzn. minimum energie ve vodivostním pásu a maximum energie ve valenčním pásu leží v téže bodě Brillouinovy zóny (obvykle v bodě $k = 0$). A právě rozdíl mezi těmito dvěma pásy se nazývá *šířka zakázaného pásu*.

Vlastní absorpce v polovodiči nastává v důsledku interakce fotonu a elektronu. Foton elektronu musí předat energii větší nebo rovnu šířce zakázaného pásu, aby dokázal přejít z valenčního do vodivostního pásu. Pro ZnO, který má šířku zakázaného pásu okolo 3,437 eV při nízkých teplotách [15], nastává absorpce na hraně cca. 360 nm vlnové délky. Vztah mezi absorpcí α [m^{-1}], energií fotonu $h\nu$ [eV] a šířkou zakázaného pásu E_g [eV] můžeme vyjádřit vztahem:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2},$$

kde A je materiálová konstanta.

K rozšíření šířky zakázaného pásu dochází nejen v důsledku kvantových efektů, které se projevují při změně tloušťky vrstvy jak geometrické, tak i optické, pod určitou hranici. Další možné rozšíření může způsobit i tzv. Burstein-Mossův posun, což je proces, kdy u extrémně dopovaného materiálu se rozšiřuje šířka zakázaného pásu. Jestliže vzroste koncentrace nosičů náboje, Fermiho hladina se dostane na spodní hranici vodivostního pásu, což má za následek kompletní obsazení stavů na dně vodivostního pásu (obr. 12). To způsobí, že nemůže nastat opticky stimulovaný přechod elektronů do těchto stavů a optická šířka zakázaného pásu se zvětšuje.



Obr. 12: Porovnání zaplnění hladin vodivostního a valenčního pásu u a) nedopovaného polovodiče s přímým přechodem a b) dopovaného s Burstein-Mossovým posuvem.

Vztah mezi posunem Fermiho hladiny ΔE_g [eV] a koncentrací nosičů náboje n je:

$$\Delta E_g = \frac{H^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

kde m^* je efektivní hmotnost hustoty stavů [kg], n je koncentrace nosičů náboje [m^{-3}] [21].

Rozšíření šířky zakázaného pásu v nestechiometrickém externě nedopovaném ZnO bylo popsáno v článku [28], kde bylo uvedeno, že pod hodnotou koncentrací nosičů náboje $n = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Burstein-Mossův model skvěle popisuje experiment. Nicméně, při koncentraci mezi 3 až $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dojde k náhlému zmenšení šířky zakázaného pásu pod hodnoty predikované Bursteinovou teorií kvůli sloučení pásů nečistot s vodivostním pásem dávajícím polovodivo-kovový přechod. Nad hodnotou $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bývá posun absorpční hrany vysvětlen pásovým modelem nečistot.

2.1.4.5. Tloušťka vrstvy

Tloušťka vrstvy sice není optický parametr, ale je možné kromě jiných metod (např. na profilometru) ji určit z optických měření. Výhoda určování tloušťky z optických měření je, oproti jiným metodám, že se jedná o metodu nedestruktivní (více v kap. 5.1.).

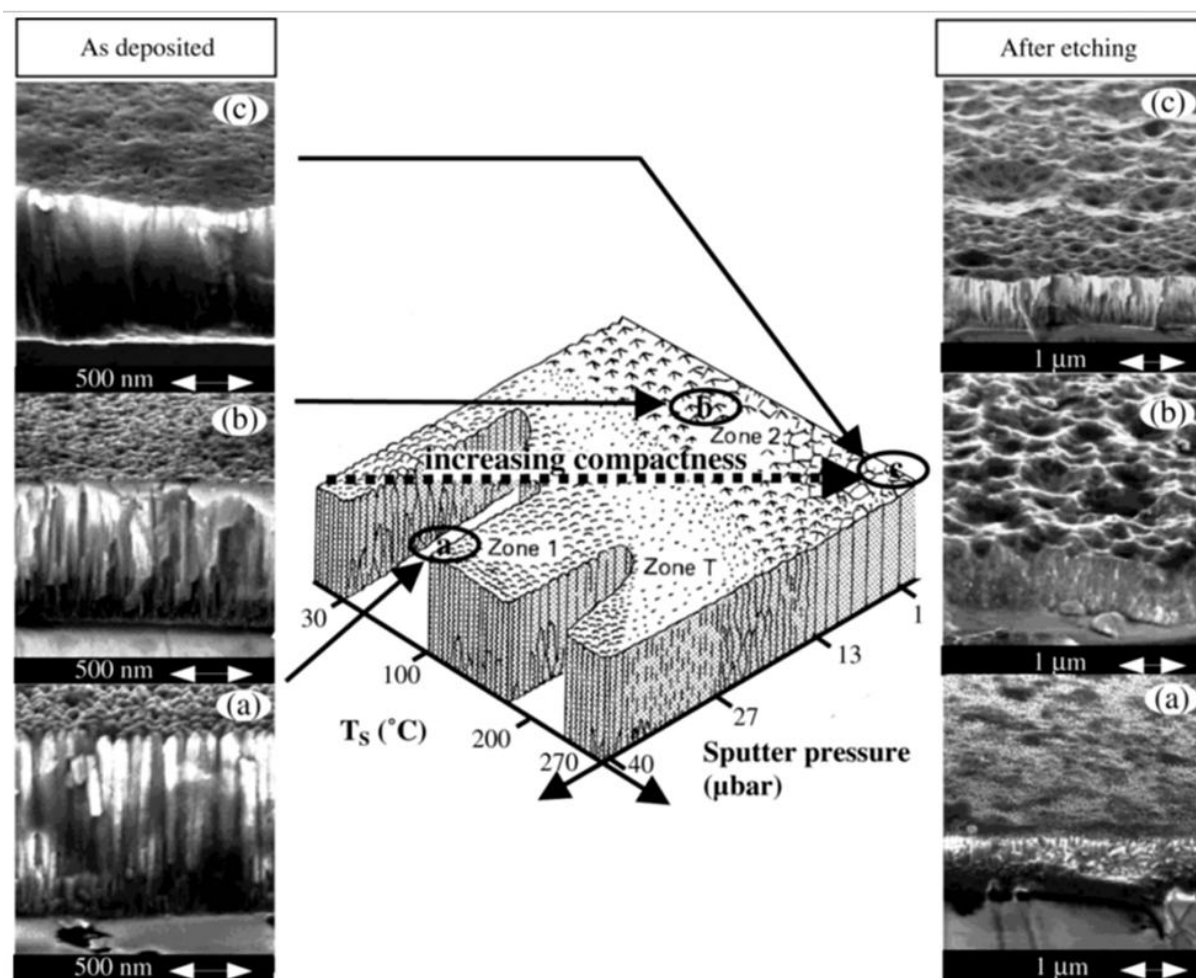
2.2. Úprava povrchu

S přihlédnutím k aplikacím tenkých vrstev transparentních vodivých oxidů ve fotovoltaických aplikacích je jedna z možností, jak maximálně využít co největší část dopadajícího světelného záření, rozptýlit světlo přizpůsobením povrchu a tím prodloužit jeho optickou dráhu. V ideálním případě by veškeré záření bylo zachycené v absorpční vrstvě, což je vzhledem ke snaze o minimalizaci tloušťky jednotlivých vrstev solárního článku značně obtížné.

Možnosti, jak povrch vhodně strukturalizovat, jsou různé – předúprava povrchu substrátu [22], vhodně nastavený depoziční proces růstu (viz modifikovaný Thorntonův model) s různými chemickými metodami [23], [24], [25], [26], [27], [28] nebo iontovým leptáním povrchu [29] – tím dosáhneme zdrsnění nebo částečné destrukce povrchu.

2.2.1. Thorntonův model

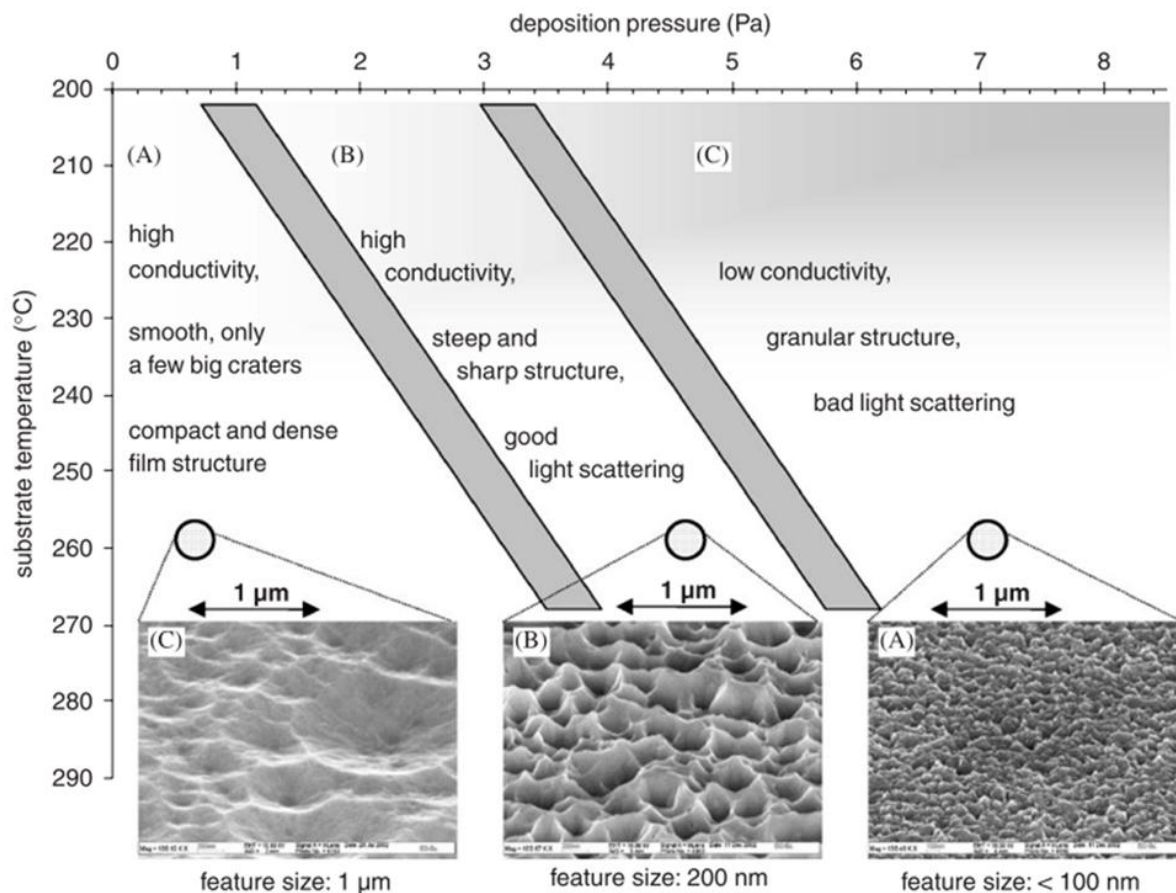
Vztah mezi depozičními parametry (konkrétně teplotou substrátu a tlakem během depozice) a strukturou vrstvy vysvětluje modifikovaný Thorntonův model (Obr. 13). Původně byl tento model vytvořený pro popis růstu naprašovaných kovů jen v závislosti na teplotě substrátu a depozičním tlaku. V literatuře se velmi často používá k popisu růstu naprašovaných vrstev různých materiálů. Ale vyskytly se základní rozdíly mezi TCO a kovy, takže byla vytvořena modifikace originálního modelu, aby byl aplikovatelný na vysokofrekvenčně naprašované vrstvy ZnO:Al deponované na skleněné substráty. Prvním rozdílem je mnohem vyšší teplota tavení ZnO (1975 °C) oproti typickým kovům. Tedy poměr teploty substrátu T_S a teploty tavení T_M v původním modelu byl nahrazen pouze typickým rozsahem teploty substrátu při naprašování ZnO T_S , která je obvykle v rozsahu (80 – 400 °C). Na obr. 17 je uvedena struktura vlevo v původním stavu (po depozici), vpravo po leptání zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (HCl). [23], [30]



Obr. 13: Modifikovaný Thorntonův model popisující závislosti mezi naprašovacími parametry (teplotou substrátu a tlakem během depozice), strukturální vlastnosti a vliv leptání na povrch tenkých vrstev ZnO:Al na skle. Vzorek (a) byl deponovaný při tlaku 40 μbar a pokojové teplotě, (b) při 2,7 μbar a teplotě 150°C a (c) při tlaku 0,4 μbar a teplotě substrátu 270 °C. Tyto vzorky byly následně leptané ve zředěné 0,5% kyselině chlorovodíkové po dobu 20 s.

Převzato z [23]

Morfologie povrchu byla vyšetřována v závislosti na několika různých parametrech:

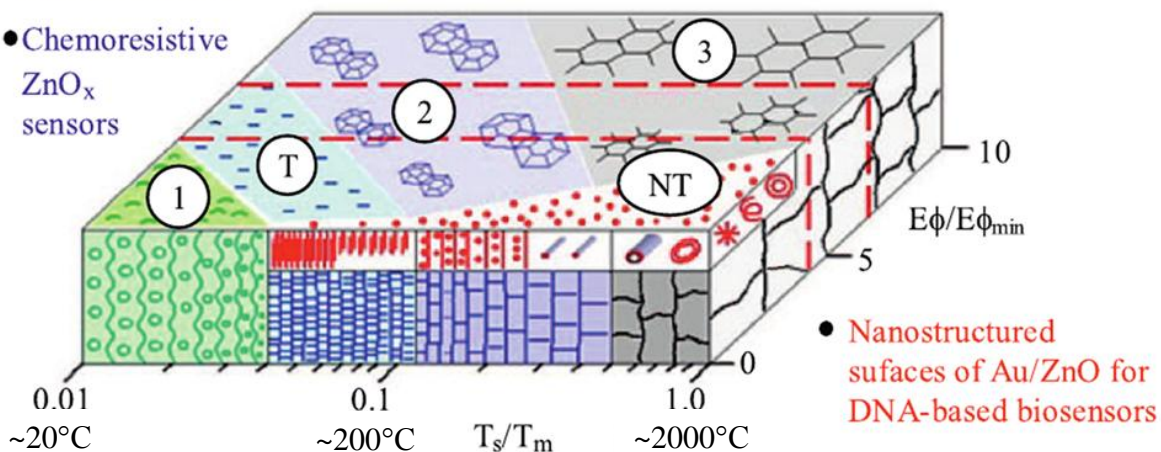


Obr. 14: Charakteristické vlastnosti tenkých vrstev ZnO:Al ukázaných jako závislost teploty substrátu na teplotě během depozice. Vrstvy lze rozdělit do různých skupin. Obrázky ze SEM povrchů leptaných ZnO:Al vrstev v různých pozicích reprezentují typickou povrchovou texturu jednotlivých skupin [27], [30]

Skupina prof. Vladimíra Tvarožka (zejména s Ing. Ivanem Novotným, PhD. a Ing. Soňou Flicyngerovou, PhD.) z FEI STU v Bratislavě ve spolupráci s NTC v Plzni vytvořila modifikovaný Thorntonův model krystalické struktury naprašované tenké vrstvy ZnO (Obr. 15).

Zóna 1 má vláknovou pórovitou strukturu zm s velkou koncentrací defektů v krystalech. Při zvyšování celkové hustoty toku energie a stoupající teplotě vzniká struktura Zóny T – zmenšuje se pórovitost mezi jemnými sloupkovitými krystaly. Zóna 2 vzniká při vyšší teplotě, kdy struktura obsahuje větší sloupkovité krystaly s možným fazetovým povrchem a s vlastnostmi blízkými objemovému materiálu. Při přiblížení teploty teplotě tavení se materiál dostává k Zóně 3, ve které se díky rekrytalizačnímu procesu nachází velké krystaly. Zóna NT indikující oblast růstu nanoelementů a nanostruktur na bázi ZnO využívá zejména vyšší teploty a relativně malé hustoty toku kondenzujících částic (a tím i malé hustoty toku energií). [31], [32].

- Transparent and conductive ZnO:Al (Ga) for photoconductive UV detectors and photovoltaic thin film solar cells
 - Piezoelectric high resistive ZnO for lowfrequency actuators
 - Piezoelectric and transparent ZnO for SAW mixing used in optoelectronic blood diagnosis
 - Chemoresistive ZnO_x sensors
- Photodiode detectors:
- n-type semiconductive ZnO:Ar, ZnO:Al (Ga) :Ar
 - p-type semiconductive ZnO:N, ZnO:Al (Ga):N



Obr. 15: Modifikovaný Thorntonův model krystalické struktury napařované tenké vrstvy ZnO.
Převzato z [33]

3. Cíle disertační práce

- 1) Vypracovat metodické postupy pro získání optických parametrů z optických spektroskopických experimentálních technik.
- 2) Získat poznatky o vlivu vybraných technologických parametrů na fyzikální vlastnosti dopovaného oxidu zinečnatého.
- 3) Prozkoumat vliv těchto parametrů na krystalickou strukturu a zejména na morfologii povrchu a optické vlastnosti tenkých vrstev dopovaného oxidu zinečnatého.

4. Použité experimentální metody

Zkoumané tenké vrstvy ZnO vytvořené vysokofrekvenčním diodovým naprašováním byly podrobené analýzám pro zjišťování strukturních, optických a elektrických vlastností a základní morfologie povrchu.

4.1. Úprava substrátů před depozicí

Použity byly čtvercové substráty o hraně 10 mm z bezalkalického borosilikátového skla Corning® 7059.

Před depozicí byly substráty očištěné ve vaně s acetonem a následně čištěné 300 sekund ultrazvukem, následovalo opláchnutí deionizovanou vodou a ponoření na 120 sekund do kyseliny chromsírové ($K_2Cr_2O_7:H_2O = 140 \text{ g}:100 \text{ ml} + \text{konc. } H_2SO_4$), poté byly substráty opět opláchnuty v deionizované vodě a nakonec vysušené v odstředivce.

4.2. Depozice dopovaných tenkých vrstev ZnO

Hlavní výhodou naprašování je, že umožňuje deponovat vysokotavitelné kovy slitin, polovodičů a izolantů při relativně nízkých teplotách. Změnou naprašovacích podmínek je možné měnit vlastnosti vrstev.

Tenké vrstvy dopovaného ZnO byly vytvořené na Ústavu elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislavě za použití vysokofrekvenčního naprašovacího systému Perkin-Elmer Randex 2400-8L (obr. 16). Pro vytvoření vrstev byl použit systém vysokofrekvenčního diodového naprašování, vzdálenost terče od substrátu byla ve všech případech 40 mm.



Obr. 16: Vysokofrekvenční naprašovací systém Perkin-Elmer Randex 2400-8L

4.2.1. Naprašovací proces

Tenké vrstvy byly vytvořené naprašováním z keramického terče ZnO:Al (98 wt%: 2 wt%) s průměrem 152 mm, ZnO:Ga (98 wt%: 2 wt%) s průměrem 101,6 mm nebo ZnO:Sc (98 wt%: 2 wt%) s průměrem 101,6 mm na skleněné substráty. Vzorčky byly vloženy do vkladací komory, která následně byla napuštěná pracovním plynem (argonem) na konstantní tlak 1,33 Pa. Před vpuštěním do komory byl pracovní plyn čištěný přes titanovou sublimační komoru pro odstranění nežádoucích příměsí – zejména O₂, N₂ a vodních par. Před samotným naprašováním bylo použito k očištění povrchu a zlepšení adheze naprašované vrstvy na substrát iontové vysokofrekvenční odprašování po dobu 5 minut a výkonu P = 75 W. Další technologické podmínky budou popsány u jednotlivých experimentů.

4.3. Experimentální techniky pro zjišťování fyzikálních vlastností a morfologie povrchu

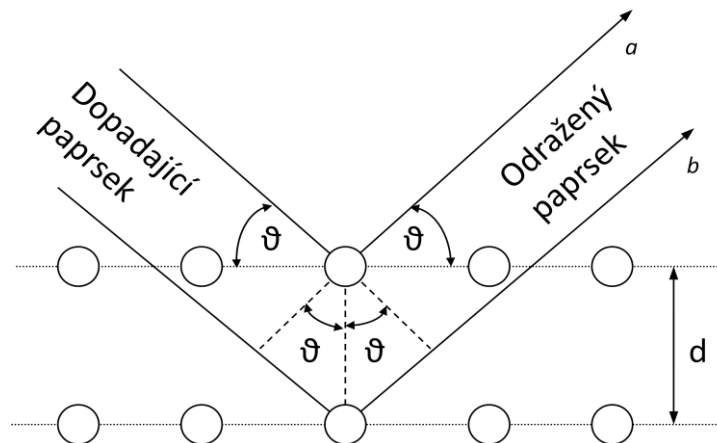
Pro zjišťování morfologie povrchu, strukturních, optických a elektrických vlastností bylo použito několik experimentálních technik jak v Centru nových technologií (NTC) Západočeské univerzity v Plzni, tak ve spolupracujícím pracovišti na Ústavu elektroniky a fotoniky Slovenské technické univerzity (FEI STU) v Bratislavě, příp. v Mezinárodním laserovém centru (MLC) v Bratislavě.

Tab. 3: Přehled použitých metod pro zjišťování fyzikálních vlastností a morfologie povrchu

	zjišťovaná vlastnost	použitá metoda
Optické vlastnosti	transmitance, absorbance, reflektance Haze parametr spektrálně závislý index lomu spektrálně závislý extinkční koeficient optická šířka zakázaného pásu	UV-Vis spektroskopie (NTC) elipsometrie (NTC)
Strukturní vlastnosti	velikost krystalitů mikro- a makro- deformace typ krystalové mřížky typ vazby	rentgenová difrakční analýza (NTC)
Elektrické vlastnosti	rezistivita pohyblivost nosičů náboje koncentrace nosičů náboje	lineární čtyřbodová sonda (NTC) Hallový měření (FEI STU)
Morfologie povrchu	drsnot vzhled povrchu/vnitřní struktury	SEM (MLC) AFM (FEI STU) profilometr (FEI STU)

4.3.1. Rentgenová difrakční analýza

Při interakci rentgenového záření s látkou dochází k několika procesům. Kromě fotoelektrického jevu, Comptonova jevu a vzniku elektron-pozitronových párů dochází ještě k emisi záření s vlnovou délkou stejnou nebo téměř stejnou jako má interagující záření. Tento typ interakce je důsledkem pružného rozptylu interagujícího záření s látkou a je rozhodující pro vznik difrakčního obrazu.



Obr. 17: Schématické znázornění Braggova zákona

K difrakci rentgenového záření dochází na atomových rovinách krystalické mřížky. Aby bylo možné pozorovat difrakční maximum (difrakční čáru), musí dráhový rozdíl vln rozptýlených na sousedních rovinách být roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého záření - to popisuje Braggův zákon:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda,$$

kde d_{hkl} je meziorovinná vzdálenost [m], ϑ_{hkl} je Braggův úhel [°], pod kterým svazek rentgenového záření dopadá na (hkl) systém rovin. Indexy hkl jsou difrakční indexy, které určují mřížkový bod reciproké mříže, a tedy není možné je zaměňovat s Millerovými indexy. Číslo n vyjadřuje řád difrakce [-], λ je vlnová délka rentgenového záření [m].

Při vyšetřování práškových a polykrystalických materiálů pomocí práškového difraktometru s Bragg-Brentanovým uspořádáním (symetrické semifokusační uspořádání) se používá především monochromatické záření. Toto uspořádání vyžaduje vzorek s rovinným povrchem. Difrakční podmínku splňují v tomto případě jen krystalografické roviny, které jsou rovnoběžné s povrchem vzorku. Při náhodné orientaci krystalitů se předpokládá, že jemnozrný materiál (práškový nebo polykrystalický) obsahuje dostatečný počet krystalitů s rovinami, které jsou rovnoběžné s povrchem vzorku a splňují Braggovu podmínku.

K základním parametrům difrakční čáry patří [34]:

- úhlová poloha maxima nebo těžiště difrakční čáry 2ϑ

Úhlovou polohu maxima je možné definovat několika způsoby. Nejobvyklejší je určení polohy vrcholu profilu difrakční čáry. V případě symetrického profilu je možné polohu jeho vrcholu určit pomocí souřadnice průsečíku přímek proložených lineárními úseky profilu nebo experimentální hodnoty proložit některou analytickou funkcí pomocí metody nejmenších čtverců. Dalším, často používaným způsobem je určení těžiště profilu, který je vhodný pro nesymetrické profily. Rozdíl polohy těžiště difrakční čáry a vrcholu jejího profilu může sloužit jako určitá míra asymetrie difrakční čáry.

Přesné určení polohy difrakční čáry má zásadní význam pro správný výpočet mezirovinných vzdáleností, a následně pro získání informací o mřížkových parametrech, makroskopických napětích a deformacích.

- intenzita v maximu difrakční čáry I_0
Hodnota I_0 dává předběžnou informaci o přednostní orientaci krystalitů (textuře), o tloušťce vrstvy a částečně i o dokonalosti struktury tenké vrstvy.
- integrální intenzita difrakční čáry I_{int}
Integrální intenzita je definována jako plocha pod difrakční čarou.
- šířka difrakční čáry v polovině výšky FWHM nebo $2w$ (přesněji je to úhlová vzdálenost mezi body, kde intenzita dosahuje přesně do $\frac{1}{2} I_0$) a integrální šířka difrakční čáry β (definována jako poměr integrální intenzity a intenzity v maximu difrakční čáry $\beta = I_{int}/I_0$ a představuje šířku obdélníku, který má stejnou výšku, jako je intenzita difrakční čáry v jejím maximu, a stejnou plochou, jakou je určená integrální intenzita difrakční čáry)
Rozšíření profilu difrakční čáry je často charakterizované dvěma šířkovými parametry, na základě kterých je možné vykonat separaci příspěvků rozšíření v důsledku velikosti krystalitů a mikrodeformací.

Z těchto parametrů je možné nadefinovat tzv. tvarový faktor čáry $\phi = \frac{2w}{\beta}$.

Pomocí analýzy profilu čáry je možné následně určit průměrné velikosti mikrodeformací $\langle \varepsilon \rangle$ [-] a průměrnou velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch vzorku $\langle D \rangle$ [nm]. Obě tyto veličiny, jak již bylo zmíněno výše, způsobují rozšíření profilu difrakční čáry. K určení obou parametrů zároveň je možné použít metodu analýzy jedné čáry:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_g^f}{4 \tan \vartheta} \qquad \langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \vartheta}$$

kde β_g^f a β_c^f jsou Gaussova a Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry, λ je vlnová délka použitého záření [m], ϑ je Braggův úhel [°]. K získání těchto parametrů je nutné provést dekonvoluci matematické funkce, která vyrovnala tvar přístrojového profilu.

Dalším důležitým parametrem, který lze z rentgenové difrakce získat, je zbytkové napětí ve zkoumaných materiálech. Opět je několik možností, jak určit toto napětí, nejčastěji se však používá tzv. „ $\sin^2 \psi$ “ metoda, ve které pro případ dvojosého (biaxiálního) napětí při Bragg-Brentanově uspořádání (tedy při měření deformací rovin rovnoběžných s povrchem vzorku, kdy $\psi = 0$ dostáváme rovnici:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = - \frac{E d_{exp} - d_0}{\mu d_0}$$

kde $\sigma_1 + \sigma_2$ je velikost biaxiálního napětí [Pa], E je Youngův modul [Pa], μ je Poissonovo číslo pro daný materiál [-], d_{exp} a d_0 je mezirovinná vzdálenost z experimentálních dat a referenční hodnota [m]. Pro ZnO se uvádí hodnoty $E = 1,23 \times 10^{11}$ Pa a $\mu = 0,356$ [35]

Přednostní orientace krystalitů v určitém krystalografickém směru (dále jen textura) je takové uspořádání základních buněk struktury, které způsobí u těchto buněk většinové orientace stejných rovin a jejich směrů. V jednom materiálu se může vyskytovat i více textur najednou.

K určení míry textury se používá tzv. Harrisův texturní index, který je počítán z hodnot naměřených relativních intenzit a pozic difrakčních čar a hodnot práškového standardu podle vzorce:

$$T_i = \frac{n \cdot \frac{I_i}{R_i}}{\sum_j^n \frac{I_j}{R_j}},$$

kde $I_{i,j}$ je naměřená relativní intenzita difrakční čáry
 $R_{i,j}$ je relativní intenzita difrakční čáry standardu
 n je počet difrakčních čar určených podle standardu
Je-li $T_i > 1$, je textura ve směru kolmém na danou rovinu.

Pro měření byl použit automatický práškový difraktometr Panalytical X'Pert Pro. Zdrojem rentgenového záření je lampa s měděnou anodou, vytvářející divergentní svazek RTG záření o vlnové délce $\lambda_{K\alpha 1} = 0,154598$ nm. Lampa je vybavena automatickou divergenční clonou, umožňující udržování konstantní plochy ozařovaného povrchu vzorku RTG zářením nezávisle na difrakčním úhlu 2θ . Pomocí vyměnitelných clon s pevnými štěrbinami je nastavována šířka svazku na povrchu vzorku. Pro registraci difraktovaného záření je přístroj vybaven ultra-rychlým polovodičovým detektorem PIXcel s vysokou rozlišovací schopností.

Pro doplňková měření byl použit automatický práškový difraktometr Bruker D8 Discover vybavený rentgenovou lampou s kobaltovou anodou vytvářející záření o vlnové délce $\lambda_{K\alpha 1} = 0,178901$ nm a plošným, pozičně citlivým detektorem HI-STAR s rozlišením 1024 x 1024 pixelů.

4.3.2. UV/Vis spektrofotometrie

UV/Vis spektra vznikají z excitovaných elektronů a proto UV/Vis spektroskopie je často nazývána „elektronová spektroskopie“. Tento termín zahrnuje excitované elektrony z ultrafialového nebo viditelného záření.

Molekuly mají schopnost absorbovat elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek, což je dáno existencí jejich kvantových stavů, které se liší svou energií. Má-li molekula přejít z nižšího stavu energií do vyššího stavu energií, musí absorbovat záření o frekvenci ν právě odpovídající rozdílu energií mezi energetickými hladinami E_p (excitovaná hladina) a E_q (základní hladina) obou kvantových stavů podle Bohrovy podmínky:

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

kde c je rychlost světla ve vakuu ($2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), λ vlnová délka [m] a h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js). Energií potřebnou právě pro elektronový přeskok může dodat záření v UV nebo viditelné oblasti.

Z transmitančního spektra je možné získat informace nejen o propustnosti vrstev pro konkrétní vlnové délky, příp. integrální propustnosti pro daný spektrální rozsah, ale i spektrální index lomu n , spektrální extinkční koeficient k , z těchto parametrů je možné vypočítat dielektrickou funkci. Další nezbytné informace získané z těchto měření jsou optická šířka zakázaného pásu E_g a tloušťka vrstev d .

Měření přímé a celkové propustnosti bylo provedeno v NTC v Plzni na dvoupaprskovém spektrofotometru SPECORD 210 BU s deuteriovou lampou produkující UV záření a halogenovou lampou pro viditelné a blízké infračervené záření. Maximální rozsah měření je 190 – 1100 nm vlnové délky.

Pro určování spektrálního indexu lomu, spektrálního extinkčního koeficientu, tloušťky vrstev a optické šířky zakázaného pásu byly v rámci této práce vytvořeny programy **TF SpecFit** a **Get_Gap** (viz kap. 5.1)

4.3.3. Elipsometrie

Elipsometrie je optická metoda pro analýzu povrchů a tenkých vrstev. Princip této metody byl objeven před více než sto lety, nicméně v posledních desetiletích byl zaznamenán velký rozvoj díky dostupnosti počítačů a jejich automatizaci ve vysoké přesnosti elipsometrů. Pole aplikací elipsometrie je velmi široké – např. mikroelektronika, displeje, optoelektronika, fotovoltaika, chemie, metalurgie atp. Elipsometrie je obzvláště vhodná k charakterizaci polovodičů, které jsou na objemových substrátech, tenké vrstvy od několika nanometrů po desítky mikrometrů a také multivrstvé struktury. Krom toho elipsometrie je rychlá a nedestruktivní metoda, která dovoluje monitorovat růst vrstev v reálném čase.

Touto metodou lze určovat např.:

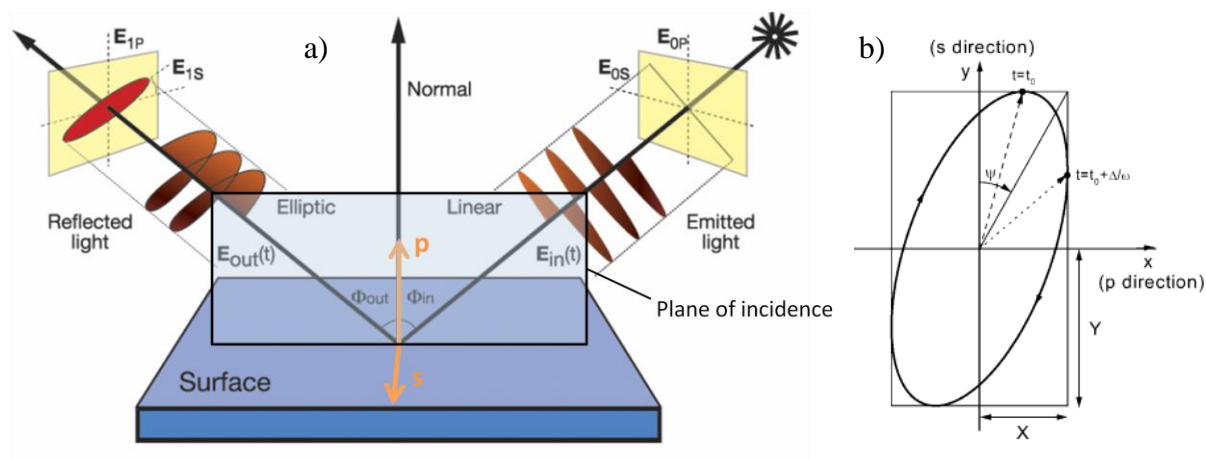
- optické parametry v blízké ultrafialové (UV), viditelné (Vis) a blízké infračervené (IR) oblasti vlnových délek elektromagnetického spektra
- tloušťky vrstev v „super-mřížkové“ struktuře
- povrchovou drsnost a drsnost na rozhraní dvou vrstev
- anizotropii vrstev
- změnu optických konstant v jedné vrstvě

Jako každá metoda, má i elipsometrie své aplikační limity:

- drsnost povrchu a také drsnost na rozhraní mezi dvěma médii nesmí přesáhnout vlnovou délku světla, jinak dojde k nespokojnému rozptylu dopadajícího paprsku, což způsobí depolarizaci odraženého světelného paprsku
- změna tloušťky vrstvy nesmí být větší než je šířka světelné stopy, jinak hodnocení tloušťky vrstvy není validní (tzn. povrch musí být tak homogenní, jak jen je to možné)
- maximální tloušťka hodnocené vrstvy závisí především na použitém rozmezí vlnových délek

Elipsometrie je velmi citlivá a opakovatelná metoda. Nicméně je velmi těžké určit absolutní přesnost. Obvykle není přesnost tloušťky určená elipsometrií lepší než $\pm 5 \text{ \AA}$.

Fyzikální podstata elipsometrie:



Obr. 18: a) Schéma dopadajícího a změněného odraženého paprsku od vzorku.
b) Polarizační elipsa popisující elipsometrické úhly ψ a Δ . Polarizovaná vlna prochází v kladném směru po ose z (směrem ke čtenáři)

Metoda je založena na měření změny polarizace paprsku, která je způsobena interakcí paprsku s povrchem nebo při průchodu vrstvou (obr. 18a). Změna polarizace je přesně dána vlastnostmi zkoumaného materiálu (tloušťkou vrstvy, indexem lomu, drsností, aj.). Experimentální data jsou obvykle vyjádřena dvěma parametry – úhly ψ a Δ (obr. 18b). Stav polarizace paprsku světla může být rozložen do dvou komponent – s a p (s komponenta vyjadřuje oscilace paralelní k povrchu vzorku a p komponenta popisuje oscilace paralelní s rovinou dopadu paprsku). Intenzita obou komponent po odražení je označena jako R_s a R_p , což vede na základní rovnici elipsometrie:

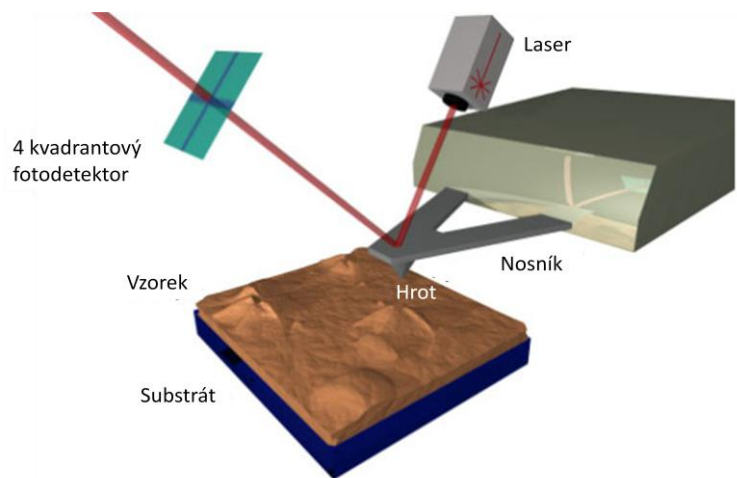
$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta}$$

, kde $\tan \psi$ je změna rozkmitu odrazu a Δ je fázový posuv [36].

Pro měření byl použit spektroskopický elipsometr SENTECH SE850 s maximálním měřicím rozsahem 240 – 2500 nm a nastavitelným rozsahem úhlů Φ_{in} , Φ_{out} od 20 – 90° s možnostmi provádět nejen elipsometrická měření, ale i transmittanční měření v plném měřicím rozsahu a reflektanční měření pod úhlem dopadu 2,5° ve viditelné oblasti elektromagnetického záření (350 – 850 nm vlnové délky). Zdrojem viditelného záření je Xe lampa, infračervené záření je vytvářeno pomocí wolframové lampy. Přístroj je dále vybaven automatickým stolcem pro možnosti mapování vzorků.

4.3.4. Mikroskopie atomových sil – AFM

Mikroskopie atomových sil (AFM) je založena na rozložení atomárních sil na povrchu vzorku s možností rozlišení na atomární úrovni. Touto metodou lze studovat vodivé i nevodivé vzorky.



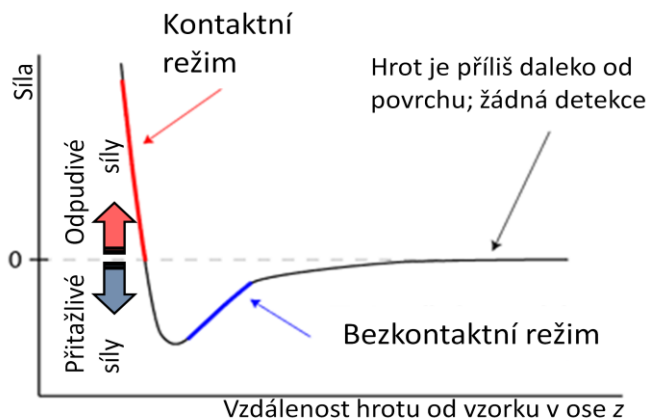
Obr. 19: Schéma mikroskopu atomových sil [37]

Mikroskopie atomových sil má tři možné režimy

- dotykový (kontaktní) režim – hrot je velmi blízko povrchu, působí na něj odpudivá síla a výsledný pohyb nosníku je tedy od povrchu. Tento režim je vhodný pro pevné vzorky.
- bezdotykový (nekontaktní) režim – dostatečně tuhý hrot je ve vhodné vzdálenosti od povrchu, kdy na hrot působí přitažlivé síly. Nedochozí zde k mechanickému kontaktu hrotu s povrchem, a proto je tento režim vhodný pro měkké, pružné vzorky.
- pokleповý (oscilační) režim (přerušovaný kontakt) – nosník je rozkmitán, takže dochází k dotyku hrotu s povrchem. Povrch je mapován díky změně rezonanční frekvence. Tato modifikace je výhodná v případech, kde by hrozilo poškození povrchu třením nebo tažením nebo je nutné snímat větší plochy zahrnující větší rozpětí v ose z.

Princip metody: Na nosníku je umístěn ostrý hrot, na který při přiblížení k povrchu působí přitažlivé atomové síly (van der Waalovy, působící mezi dvěma atomy na větší vzdálenosti) nebo odpudivé síly (elektrostatické (Pauliho), působící na kratší vzdálenosti mezi dvěma atomy) – Obr. 20. Vlivem těchto sil dochází k ohnutí nosníku, což je detekováno pomocí laserové diody. Laserový paprsek je vyslán ze zdroje na konec nosníku, odkud se odráží do detektoru. Obvykle je detektor rozdělen na části. Po odražení je energie paprsku vychýlena a z této výchylky je možné následně určit změnu polohy nosníku. Jestliže je použit kvadrantový detektor, je možnost měřit i výchylku paprsku v kolmém směru a z toho následně určit zkrut nosníku.

Morfologie povrchu a povrchová drsnost vzorů byla měřena pomocí mikroskopu atomových sil firmy Park XE-100 v kontaktním režimu.



Obr. 20: Závislost síly a vzdálenosti hrotu od vzorku

4.3.5. Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je typ elektronového mikroskopu, který tvoří obraz povrchu vzorku skenováním vysokoenergetickým paprskem elektronů. Elektrony interagují na povrchu vzorku nebo blízko něj s atomy, které tvoří signál obsahující informace nejen o povrchové topologii vzorku a chemickém složení, ale i dalších vlastnostech, jako je měrná elektrická vodivost.

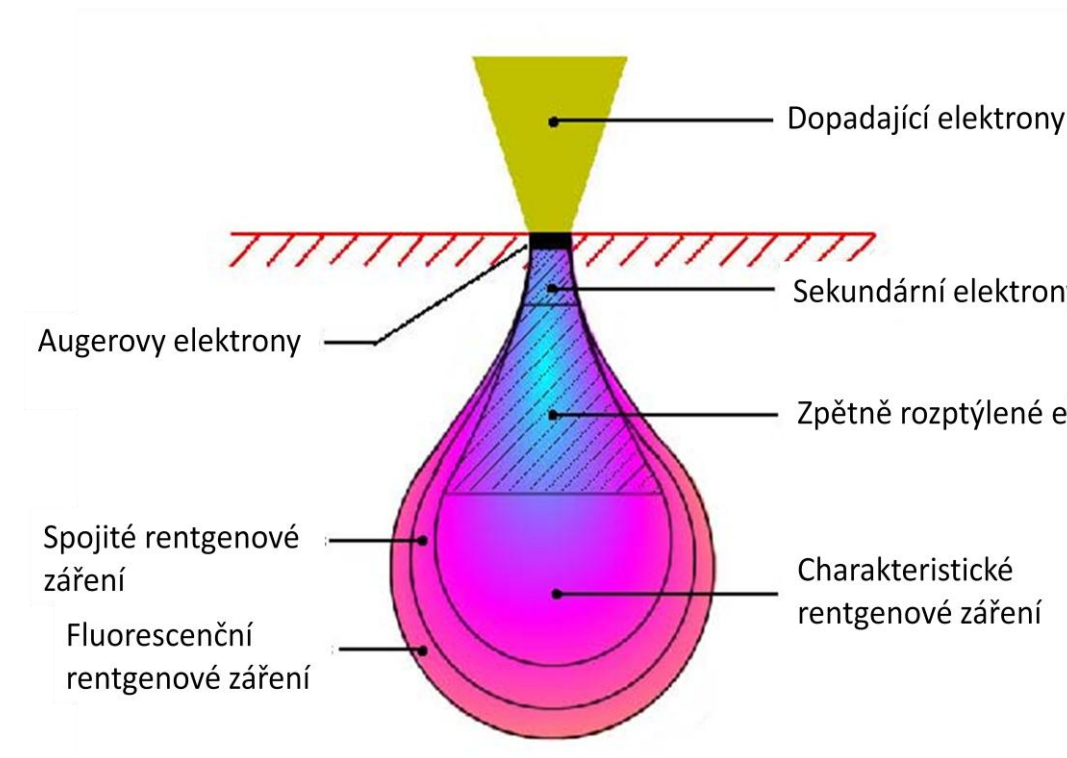
Obraz je tvořený řádkováním (skenováním) úzkého paprsku elektronů po povrchu vzorku. Náboj na povrchu vzorku způsobuje napěťový kontrast. Reliéfní kontrast je vytvářený rozdílnou topografií povrchu a materiálový kontrast různými protonovými čísly. Hloubka penetrace elektronů d_p do materiálu vzorku závisí na atomové hmotnosti materiálu W , protonovém čísle Z , hustotě materiálu ρ a urychlujícím napětí V .

Druhy signálu produkovaných SEM zahrnují sekundární elektrony, zpětně rozptýlené elektrony (BSE – back scattered electrons), Augerovy elektrony, charakteristické, spojité a fluorescenční rentgenové záření (viz obr. 25). Na zobrazení těchto signálů jsou nutné speciální detektory:

- detektor sekundárních elektronů (SE detektor)
- detektor zpětně odražených elektronů (BSE detektor)
- detektor prošlých elektronů (TE detektor)
- detektor charakteristického rentgenového záření (EDS/WDS) – používá se pro kvalitativní a kvantitativní analýzu chemického složení vzorků
- difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD) – použití v krystalografické analýze, možnost přesně zjistit orientaci krystalové mřížky ve studovaném vzorku

Signály využívané ve skenovací elektronové mikroskopii [38]

Použitý signál	Informace
všechny signály bez rentgenového záření a Augerových elektronů	morfologie povrchu
zpětně rozptýlené elektrony, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, rentgenové záření	prvková analýza
Augerovy elektrony, rentgenové záření	chemická vazba
odražené elektrony, sekundární elektrony, prošlé elektrony, rentgenové záření	krystalografická analýza



Obr. 21: Schéma interakce elektronového paprsku s materiálem

Mikroskopy mohou maximálně rozlišit (přibližně) pouze dva body, které leží od sebe ve vzdálenosti $\frac{1}{2} \lambda$ (vlnové délky) zdroje záření.

Vlnová délka urychleného elektronu je přibližně stotisíckrát kratší než viditelné světlo (elektron urychlený 60 kV je přibližně 0,005 nm). Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu je méně než teoretická hodnota, kvůli vadám elektro-optického systému.

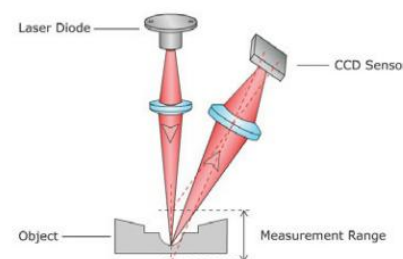
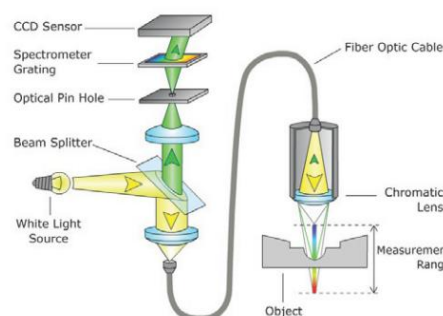
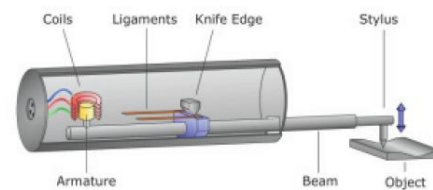
Fotografie z elektronového mikroskopu byly pořízeny na přístroji LEO 1550 v MLC v Bratislavě. Elektronový mikroskop je vybavený kromě detektorů odražených a sekundárních elektronů i možností katodoluminiscence a chemické mikroanalýzy pomocí EDX, díky němuž je možné studovat povrchovou a vnitřní strukturu (v případě lomů a řezů) vrstev a rozhraní s vysokým rozlišením (řádově jednotky nanometrů).

4.3.6. Profilometr

Profilometr je přístroj určený k měření profilu povrchu a jeho popsání z hlediska drsnosti, tloušťky vrstvy a tvaru struktur. Nejdůležitějšími parametry u profilometrů jsou vertikální rozsah (řádově desetiny milimetru až desítky milimetrů) a vertikální rozlišení (pohybuje se řádově v nanometrech). Horizontální rozlišení v porovnání s vertikálním rozlišením bývá menší – desítky nanometrů až mikrometry. Veškeré tyto parametry závisí na typu profilometru.

Profilometry se rozlišují na:

Kontaktní	<p>Induktivní Dochází k přímému kontaktu hrotu s materiálem, nastavuje se přitlačná síla (v profilometrii se udávají jednotky v ekvivalentech mg a to v rozmezí 1 až 50 mg). Princip: Vertikální pohyb diamantového hrotu je konvertován na elektrický signál využitím určované vzdálenosti.</p>
Nekontaktní	<p>chromaticky konfokální Chromatická čočka rozloží bílé světlo na jednotlivé vlnové délky, kdy každá vlnová délka je fokusována do jiné vzdálenosti od čočky objektivu. Fokusované vlnové délky jsou detekovány spektrometrem a následně z toho je určena vzdálenost</p>
	<p>laserové Rozptýlený laserový paprsek z povrchu vzorku je zfokusován do CCD detektoru a vzdálenost je dopočítávána.</p>



Pro zjištění tloušťek naprášených vrstev pro prvotní informaci byl použit profilometr DEKTAK 150. Jedná se o hrotový systém, který umožňuje měření profilů pomocí diamantového hrotu připevněného na rameno. Hrot se pohybuje po povrchu elektromechanickým posunem vzorku. Pro měření tloušťky je nutné vytvořit ostré rozhraní – toho bylo dosaženo leptáním pomocí masky a roztoku kyseliny octové a fosforečné ($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$) při pokojové teplotě po dobu 30 – 60 s.

4.3.7. Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti u tenkých vrstev jsou charakterizovány především parametry:

Rezistivita – vychází z klasické teorie vodivosti kovů, která je založena na pohybové rovnici elektronů. Pohyb elektronů charakterizuje interakci materiálu s pohybujícími se nosiči náboje. Vodivost nebo rezistivitu můžeme vyjádřit rovnicí:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu$$

kde σ je vodivost [S/m], ρ je rezistivita [Ωm], n je hustota volných nosičů náboje [m^{-3}], e je náboj elektronu [C], τ je střední doba volného nosiče náboje [s^{-1}], m je hmotnost elektronu [kg], μ je pohyblivost nosičů náboje [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$].

Pro polovodiče dostáváme rovnici

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = (ne\mu_n + ne\mu_p)$$

kde n , p je koncentrace nosičů elektronů a děr [m^{-3}], e je náboj elektronu [C] a μ_n a μ_p jsou pohyblivosti elektronů a děr [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]

Celková rezistivita je součtem rezistivit, které odpovídají jednotlivým druhům rozptylu – rozptylu na fononech, příměsích a defektech. Rozptyl na fononech je funkcí teploty – se snižující se teplotou tyto rozptyly klesají. Rozptyly na příměsích a defektech jsou na teplotě nezávislé [39]

Rezistivitu je možné měřit pomocí čtyřbodové sondy v lineárním nebo kvadratickém uspořádání či měřením Hallova jevu.

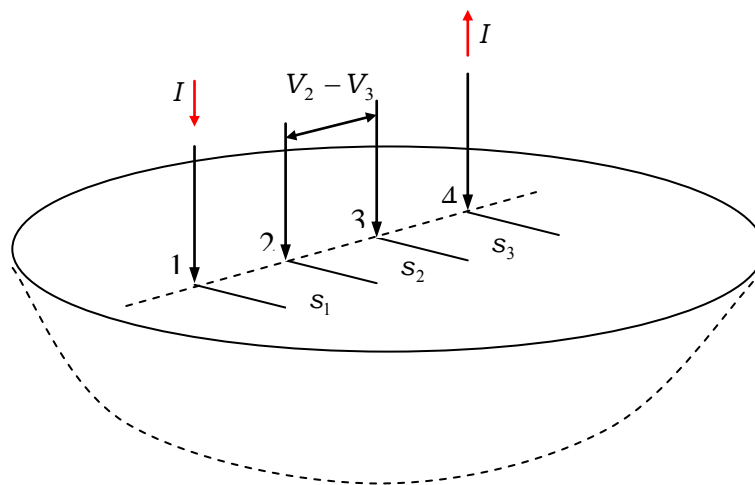
Koncentrace nosičů náboje – u ZnO jsou majoritními nosiči náboje elektrony.

Pohyblivost nosičů náboje – je při nízkých teplotách limitována rozptylem na ionizujících nečistotách a pro $T \leq 10 \text{ K}$ jsou tyto procesy aktivní jen v pásech nečistot.

Koncentraci a pohyblivost nosičů náboje bývají určovány z měření Hallova jevu.

Čtyřbodová sonda

Čtyři ostré hroty (kontakty, sondy) v lineárním (Obr. 22) nebo kvadratickém (Obr. 23) uspořádání se dotýkají povrchu polonekonečného polovodiče [40], [41].



Obr. 22: Schéma čtyřbodové sondy v lineárním uspořádání

V lineárním uspořádání jsou vnější kontakty proudové a vnitřní napěťové. Pro odvození vztahu pro rezistivitu se vychází z Ohmova zákona v diferenciálním tvaru

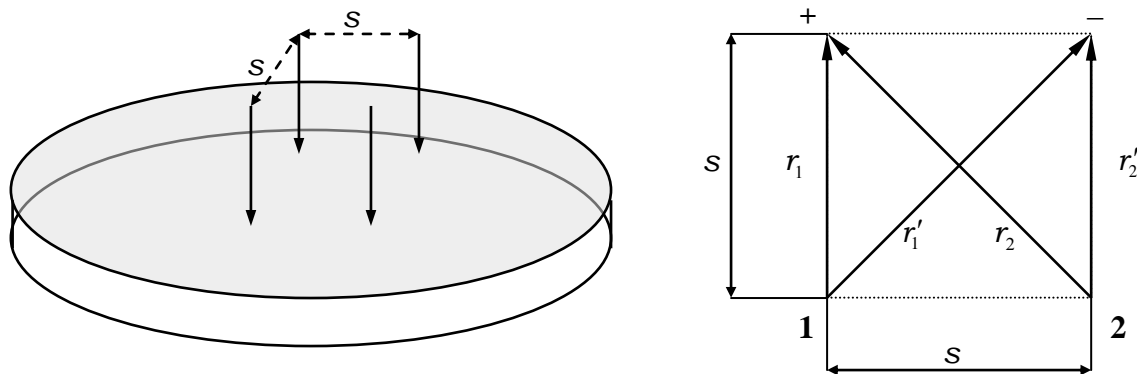
$$\vec{E} = \rho \vec{j}$$

kde \vec{E} je vektor intenzity elektrického pole, ρ je rezistivita polovodiče a \vec{j} je vektor proudové hustoty. Vzdálenosti mezi sondami (s_1 , s_2 a s_3) jsou voleny nejčastěji v rozmezí 0,1 – 1 mm.

Po úpravách bude výsledný vztah zjednodušen a vodivost (a rezistivita) bude vyjádřena vztahem:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \cdot \frac{I}{V_2 - V_3}$$

kde veličinu „ s “ reprezentuje tzv. parametr čtyřsondy ($s_1 = s_2 = s_3 = s$), I je proud procházející poudovým kontaktem a $V_2 - V_3$ je rozdíl potenciálů mezi druhou a třetí sondou.



Obr. 23: Schéma uspořádání kontaktů a vymezení vzdáleností kontaktů na kvadratické čtyřbodové sondě (platí $r_1 = s$, $r_2' = s$, $r_1' = s\sqrt{2}$, $r_2 = s\sqrt{2}$)

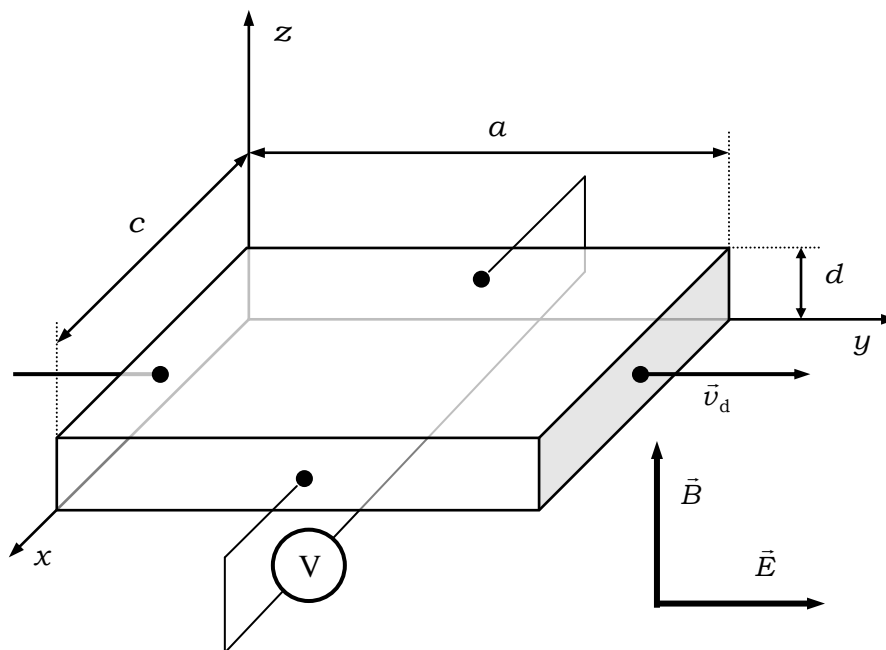
Pro odvození vztahu pro rezistivitu (příp. vodivost) se jako v případě lineární sondy vychází z Ohmova zákona v diferenciálním vztahu. Po úpravách je získána výsledná rovnice pro určení rezistivity ve tvaru:

$$\rho = 2 \frac{\pi}{\ln 2} \cdot h \cdot \frac{U_{12}}{I_{34}},$$

kde h je tloušťka vrstvy, U_{12} je napětí na sondách 1, 2 a I_{34} je proud na sondách +, -.

Měření Hallova jevu

Měření Hallova jevu se používá zejména k určení typu vodivosti polovodiče, pro určení koncentrace a pohyblivosti nosičů elektrického náboje.



Obr. 24: Schéma Hallova jevu

Hallův jev je vyvolaný magnetickým polem ve vzorku (vodič/polovodič), kterým protéká elektrický proud, což se projevuje vznikem Hallova napětí U_H ve vzorku ve směru kolmém na směr proudu a směr magnetického pole, do kterého je vzorek vložen. Po vložení vzorku, kterým prochází elektrický proud, do magnetického pole (Obr. 24), na pohybující se nabitě částice začne působit Lorentzova síla, díky čemuž jsou elektrony vytlačované na jednu stranu vzorku a díry na druhou stranu. Toto nerovnoměrné rozdělení náboje zapříčiní vznik příčného elektrického pole, které se projeví potenciálovým rozdílem U_H . Pro Hallovo napětí tedy platí:

$$U_H = R_H \frac{IB}{d} = \frac{IB}{qn_e}$$

$$R_H = \frac{1}{qn_e}$$

$$\mu_e = \frac{1}{qn_e R_S}$$

,kde

R_H je tzv. Hallova konstanta,
 I je proud protékající vzorkem
 d je tloušťka vzorku (vrstvy)
 n_e je koncentrace elektronů
 B je magnetická indukce
 μ_e je pohyblivost elektronů

Pro určování elektrických vlastností byla použita čtyřbodová sonda vyrobená v NTC ZČU v Plzni a Hallovy měření byly provedeny na přístroji ACCENT HL5500 Hall Systém a na automatizovaném měřicím systému, ve kterém jsou integrované měření odporu lineární sondou, měření odporu metodou Van der Pauwa a hallovské měření.

5. Experimentální část

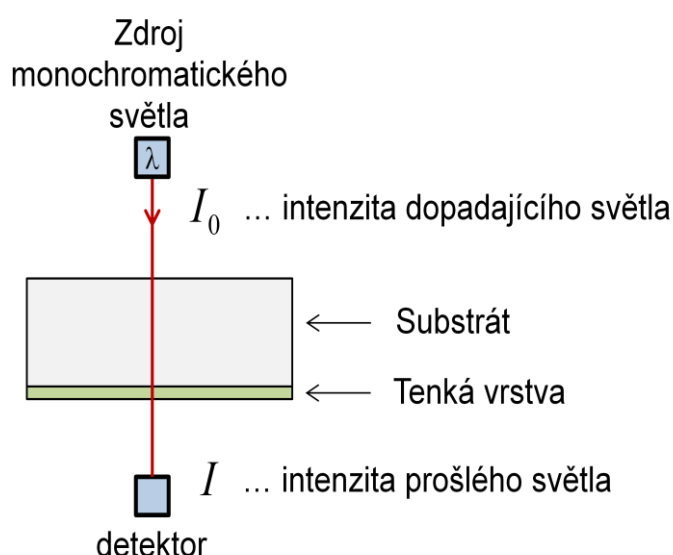
Experimentální část je rozdělena do několika podskupin. V první kapitole (kap. 5.1) budou popsány dva programy pro vyhodnocování optických vlastností tenkých vrstev z transmisních měření na UV-Vis spektrofotometru. Druhá část se zabývá vyšetřováním tenkých vrstev v závislosti na jednotlivých parametrech. Prvními zkoumanými parametry jsou vliv umístění vzorku v depoziční komoře a vliv dopujícího prvku (kap. 5.2). Dalšími parametry, které mají vliv na výsledné vlastnosti vrstev, jsou parametry nastavitelné před a během depozice - naklonění při depozici (kap. 5.3.1) a tlak při depozici (kap. 5.3.2) a parametry podepozičních úprav – podepoziční žihání (kap. 5.3.3) a podepoziční leptání (kap. 5.3.4).

5.1. Vyhodnocovací programy pro UV/Vis spektrofotometr

Znalost optických parametrů tenkých vrstev je klíčová pro charakterizaci, návrh, modelování a následně vhodné použití transparentních vrstev v různých aplikacích. Spektrální index lomu, stejně jako tloušťka vrstev nebo optická šířka zakázaného pásu jsou nezbytné pro navrhování a modelování optických prvků, např. pro solární články.

5.1.1. Program TF SpecFit

Pro vyhodnocení optických parametrů jsme na našem pracovišti vyvinuli softwarový nástroj „TF SpecFit“ [42], jehož jsem spoluautorem. „TF SpecFit“ je program, který analyzuje dvousloupcová transmisní data naměřená pomocí přístroje UV/Vis spektrofotometr SPECORD 210. Hlavním důvodem pro vytvoření tohoto programu bylo zefektivnění práce s naměřenými daty a při té příležitosti i komplexnější pochopení dané problematiky. V nejnovější verzi je možné pomocí programu určit tloušťku tenké transparentní planoparalelní vrstvy homogenní tloušťkou – hlavní omezení tvoří interferenční jev, spektrálně závislý index lomu $n(\lambda)$ a spektrálně závislý extinkční koeficient $k(\lambda)$ v rozsahu vybrané oblasti. Obvykle jsou pro tyto výpočty vyžadována dvě nezávislá měření, ale ne vždy je výše zmíněný požadavek splněn. Díky vhodným optickým modelům je možné uvedené vlastnosti získat.



Obr. 25: Čtyřvrstvý transmisní model a rovnice pro definování transmittance

Transmitance tedy vychází z následujících vzorců:

$$T(\lambda) = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^3}$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$x = e^{-\alpha d}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

$$A' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2 \cos \varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \varphi$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2]$$

kde $T(\lambda)$ je spektrální transmitance, s je index lomu substrátu [-] (uvažuje se, že substrát je neabsorbující prostředí, a proto se u něj $k = 0$), d je tloušťka vrstvy [m], α je absorpční koeficient [m^{-1}].

V dalším kroku je nezbytné vybrat vhodné rovnice pro určování n a k (Tab. 4). Pro účely zkoumání vlastností tenkých vrstev dopovaného ZnO nebo tenkých vrstev křemíku byl pro určování reálné části indexu lomu n vybrán Sellmeierův vztah a pro imaginární složku indexu lomu k Cauchyův vztah (viz Tab. 4).

Vzhledem k vybraným modelům je patrné, že transmitance závisí na indexu lomu $n(\lambda) = n(A_n, B_n, C_n)$, extinkčním koeficientu $k(\lambda) = k(A_k, B_k, C_k)$, tloušťce vrstvy d a vlastnostech substrátu $s(\lambda)$. Vlastnosti substrátu jsou známy. Tedy není známo 7 parametrů

$$T_{\text{Model}}(l) = T(n(A_n, B_n, C_n), k(A_k, B_k, C_k), d, s(\lambda)) \quad (3)$$

Určování optických parametrů vychází z aplikace Swanepoelova modelu na optická transmisní spektra [43]. Vychází se zde ze čtyřvrstvého transmisního modelu (Obr. 22) a rovnice (2). Úlohu identifikace požadovaných optických parametrů lze převést na problém minimalizace odchylky mezi experimentálními daty a předpovědí pomocí zvoleného modelu, který obsahuje sadu neznámých (hledaných) parametrů. To vede na problém multiparametrické optimalizace s poměrně komplexní funkcí, kde se zpravidla vyskytuje několik lokálních minim. Fyzikálně vhodné řešení navíc nemusí odpovídat globálnímu minimu.

Program byl inspirován tzv. obálkovou metodou pro určení optických parametrů popsanou např. v [44], [45]. Novou myšlenkou je využití informace o fázovém rozdílu na interferencích v naměřeném transmisním spektru, tj. např. mezi dvěma vybranými lokálními extrémy v analyzovaném transmisním spektru. Dále je kombinován s multiparametrickou optimalizací využívající gradientní metodu. Vytvořený software disponuje interaktivním grafickým uživatelským rozhraním a nyní je využíván jako efektivní nástroj pro identifikaci optických parametrů a tloušťky vrstvy. [46] Blokové schéma programu je uvedeno v příloze 1.

Dále bude program rozšířen o možnosti vyhodnocování i reflexních spekter a doplnění dalších modelů pro určování jednotlivých parametrů vhodné pro další typy materiálů.

Tab. 4: Modely pro určení jednotlivých parametrů [47]

název	reálná část	imaginární část
Sellmeierův vztah	$n^2(\lambda) = A_n + \frac{B_n \lambda^2}{\lambda^2 - C_n}$ A_n, B_n, C_n - vyrovnávací parametry	$k(\lambda) = \left[n(\lambda) \left(A_k \lambda + \frac{B_k}{\lambda} + \frac{C_k}{\lambda^3} \right) \right]^{-1}$ A_k, B_k, C_k - vyrovnávací parametry
Cauchyův vztah	$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}$ A_n, B_n, C_n - vyrovnávací parametry	$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4}$ A_k, B_k, C_k - vyrovnávací parametry
Lorentzův klasický oscilační model	$n^2 + k^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2 + \frac{g\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}}$	$2nk = \frac{A\sqrt{g}\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + g\lambda^2}$
	λ_0 je oscilační centrální vlnová délka, A je oscilační síla a g je tlumící faktor	
Forouhi-Bloomerova disperzní relace	$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0i}E + C_{0i}}{E^2 - B_iE + C_i}$	$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i(E + E_g)^2}{E^2 - B_iE + C_i}$
	$B_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left(-\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i \right)$ $C_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left((E_g^2 + C_i) \frac{B_i}{2} - 2E_g C_i \right)$ $Q_i = \frac{1}{2} \sqrt{4C_i - B_i^2}$ $n(\infty), A_i, B_i, C_i$ a E_g jsou nezávislé vyrovnávací parametry	
Drudeho model	$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$ ω_p je plasmová frekvence, ν je elektronová rozptylová frekvence	

5.1.2. Program TF-SpecGap

TF-SpecGap je software navazující na předcházející „TF SpecFit“. Z transmisních měření je možné poloautomaticky vyhodnotit u polovodičových transparentních materiálů optickou šířku zakázaného pásu. Pro určení optické šířky zakázaného pásu se používá výpočet z transmisního měření v oblasti absorpční hrany. Algoritmus určení optické šířky zakázaného pásu je založen na standardní metodě používající tečny v inflexním bodě křivky závislosti $(\alpha E)^q$ na energii fotonů E v blízkosti absorpční hrany, kde α je absorpční koeficient a q je exponent závislý na pásovém přechodu materiálu – $q = 1/2$ je pro přímý přechod, $q = 2$ pro přechod nepřímý.

Program umožňuje interaktivní výběr oblasti blízké k absorpční hraně a automatické skenování polohy inflexních bodů i dalších kontrolních parametrů, jako např. linearitu křivky, v blízkém okolí inflexního bodu nebo tvar konkávně-konvexního přechodu. Tyto parametry ukazují na stabilitu hodnoty optické šířky zakázaného pásu vzhledem k určení polohy inflexního bodu [48]. Blokové schéma programu je uvedeno v příloze 2.

Stejně jako předchozí program, program TF-SpecGap bude rozšířen o možnosti vyhodnocování reflektančních měření.

5.2. Vliv umístění vzorku v depoziční komoře a vliv dopujícího prvku

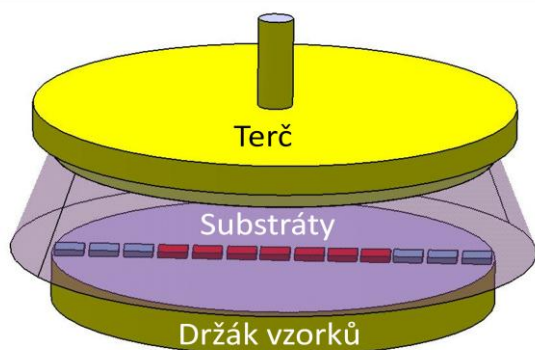
V první části byly naprašovány tenké vrstvy oxidu zinečnatého dopovaného různými prvky – hliníkem (ZnO:Al) [49], skandiem (ZnO:Sc) [14] a galiem (ZnO:Ga) [50].

Depoziční parametry

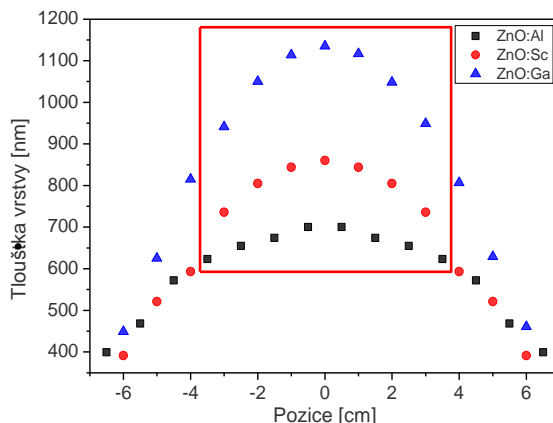
Tab. 5: Přehled použitých depozičních parametrů

	chemické složení terče	průměr terče [mm]	vysokofrekvenční výkon [W]	hustota výkonu na terči [W/cm ²]
ZnO:Ga	98 wt% ZnO: 2 wt% X ₂ O ₃ X = Ga, Al, Sc	101,6	600	7,4
ZnO:Al		152,4	800	4,4
ZnO:Sc		101,6	800	9,9

Depozice byla provedena bez vyhřívání substrátů, tedy za pokojové teploty, tlak v komoře byl 1,33 Pa. Vzorky byly umístěny po celé délce držáku (obr. 26) tzn., že v depoziční komoře bylo najednou 14 – 15 čtvercových vzorků. Zjišťován byl vliv umístění v depoziční komoře během depozice především na optické a strukturální vlastnosti. Z optických měření na UV/Vis spektrofotometru byly určeny tloušťky vrstev (obr. 27) a potvrzeny byly vyhodnocením měření ze spektroskopického elipsometru. Vzhledem k příliš velkému rozptylu tlouštěk bude další popis řešen v rámci střední oblasti (obr. 26, 27, 29), což odpovídá výběru 7-8 vzorků z každé série.



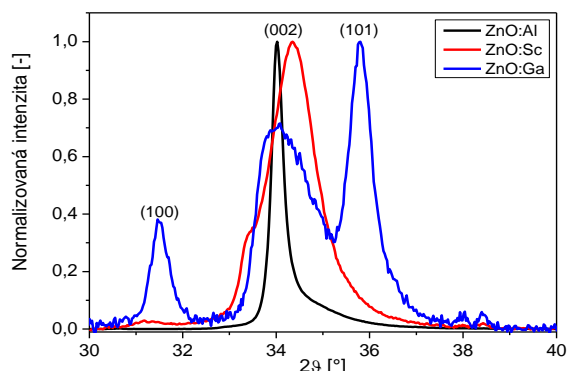
Obr. 26 Umístění substrátů v depoziční komoře



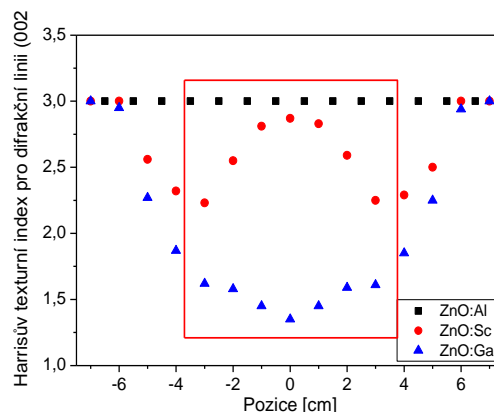
Obr. 27 Závislost tloušťky vrstvy na pozici v depoziční komoře

Struktura

Rentgenová difrakční analýza indikuje, že všechny vytvořené tenké vrstvy jsou polykrystalické s různým stupněm přednostní orientace krystalitů (textury) ve směru osy *c* kolmé k povrchu substrátu. Stupeň textury je silně závislý na použitém dopujícímu prvku – s rostoucím atomovým číslem (viz tab. 1) dopujícího prvku je stupeň textury menší (Obr. 29). Oxid zinečnatý dopovaný hliníkem nemá texturu závislou na poloze substrátu v depoziční komoře, ale u vrstev dopovaných skandiem nebo galiem se vyskytuje tato závislost, i když jsou vrstvy stále přednostně orientované ve směru osy *c* kolmo k povrchu substrátu. Je tedy možné říci, že nejsilnější texturu mají vrstvy ZnO dopované hliníkem, zatímco vrstvy dopované galiem mají velmi slabou texturu.



Obr. 28 Difraktogramy vybraných vzorků ze středu depoziční komory



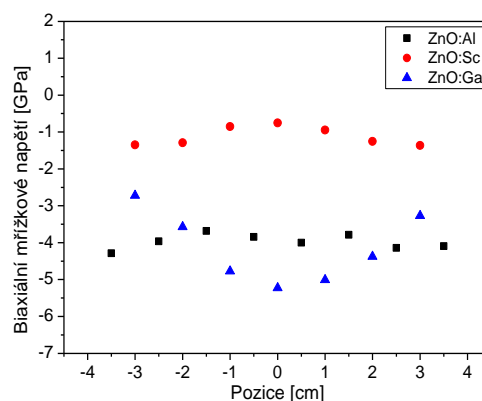
Obr. 29 Harrisův texturní index pro difrakční linii (002)

Další zvláštností je nesymetrie difrakční linie (002) směrem k vyšším úhlům 2θ . Tato nesymetrie linie (002) může být způsobena přítomností malého množství dalších krystalografických fází jako např. nestechiometrickými oxidy Al_2O_3 , Sc_2O_3 nebo Ga_2O_3 , které jsou součástí keramického terče. Tyto oxidy mohou tvořit strukturní a optické nehomogenity v matici oxidu zinečnatého.

Základní reálné strukturní parametry (biaxiální mřížkové napětí $\sigma_1 + \sigma_2$, průměrná hodnota velikostí krystalitů $\langle D \rangle$ a průměrná hodnota mikrodeformací $\langle \varepsilon \rangle$) získané z rentgenové difrakční analýzy z vybrané oblasti (7-8 vzorků ze středové oblasti v depoziční komoře) jsou uvedeny v tabulce 6. Závislosti jednotlivých parametrů na pozici substrátu v depoziční komoře pak na Obr. 30 – 32.

Tab. 6: Reálné strukturní parametry tenkých vrstev ZnO – průměrné hodnoty pro 7-8 vzorků ze střední oblasti

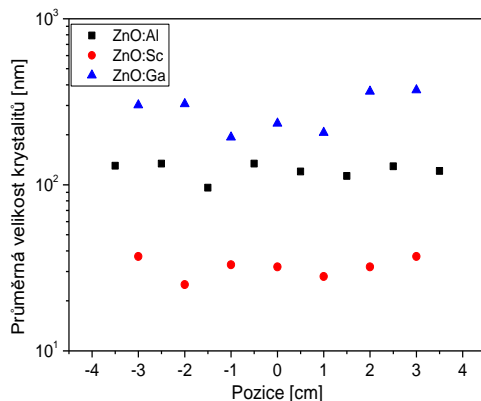
	$\sigma_1 + \sigma_2$ [GPa]	$\langle \varepsilon \rangle \times 10^3$ [-]	$\langle D \rangle$ [nm]
ZnO:Al	$-3,98 \pm 0,16$	$2,6 \pm 0,1$	122 ± 10
ZnO:Sc	$-1,12 \pm 0,23$	$14,5 \pm 0,4$	32 ± 3
ZnO:Ga	$-4,14 \pm 0,81$	$16,3 \pm 1,8$	283 ± 90



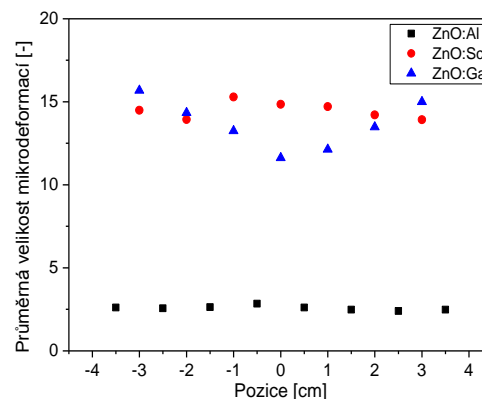
Obr. 30 Závislost biaxiálního mřížkového napětí na pozici substrátu v depoziční komoře pro tenké vrstvy ZnO s různými dopanty

Při fyzikálním naprašování vzniká vždy tlakové mřížkové napětí, které je způsobeno bombardováním povrchu vzorku energetickými atomy a ionty během naprašovacího procesu. Větší hodnoty biaxiálních mřížkových napětí (Tab. 6, Obr. 30) vykazují vrstvy ZnO:Al a ZnO:Ga, což může být způsobeno faktem, že poloměr iontů hliníku a galia jsou menší než poloměr iontu zinku (Tab. 1), který je dopanty substitučně nahrazován v mřížkových polohách. Různé iontové poloměry prvků mohou způsobit lokální mřížkové distorze. Ionový poloměr skandia je téměř identický s iontovým poloměrem zinku. Velikosti krystalitů u vrstev ZnO dopovaných hliníkem nebo skandiem mají ve vyšetřované oblasti velmi dobrou

homogenitu, zatímco vrstvy ZnO dopované galiem mají ve střední oblasti menší hodnoty velikostí krystalitů oproti krajním hodnotám.



Obr. 31 Závislost průměrné velikosti krystalitů na pozici substrátu v depoziční komoře pro tenké vrstvy ZnO s různými dopanty



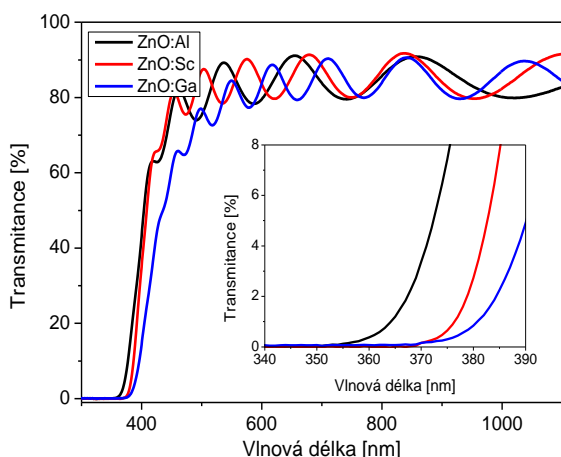
Obr. 32 Závislost průměrné velikosti mikrodeformací na pozici substrátu v depoziční komoře pro tenké vrstvy ZnO s různými dopanty

Optické vlastnosti

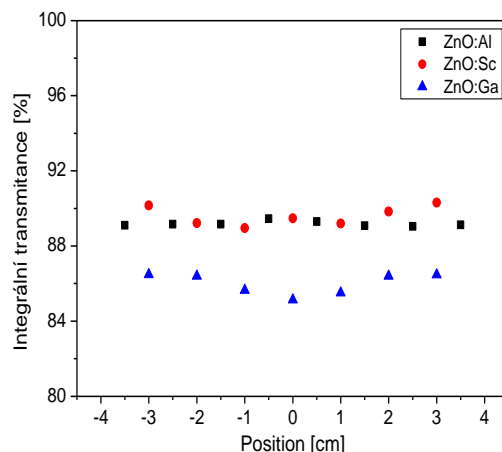
Optická spektra z UV-Vis spektrofotometru jsou pro vrstvy ZnO s různými dopanty velmi podobná s výjimkou oblasti blízké absorpční hraně (Obr. 33). Posun absorpční hrany pro různé dopanty může být způsoben zejména dvěma jevy:

- (i) 1D kvantovým velikostním efektem díky různé tloušťce vrstev (Obr. 27), což převládá u velmi tenkých vrstev, nebo
- (ii) rozptylovými centry (strukturními nehomogenitami) uvnitř materiálu, která absorbují nebo odrážejí dopadající světlo v blízkosti absorpční hrany. Tento jev převládá u silnějších vrstev.

Na posunu absorpční hrany je závislá nejen hodnota optické šířky zakázaného pásu, která je posunuta k nižším hodnotám zvláště u ZnO:Ga (Obr. 35), ale integrální transmitance počítaná z oblasti 400 – 1000 nm (Obr. 34). Právě tato spektrální oblast je důležitá pro aplikaci dopovaných vrstev ZnO ve struktuře tenkovrstvého solárního článku. Jeden z požadavků kladený na transparentní vodivé elektrody ve struktuře solárního článku je dosáhnout propustnosti ve viditelné oblasti min. 90% a právě kolem této hodnoty se pohybuje integrální propustnost vrstev ZnO dopovaných hliníkem nebo skandiem. Jak již bylo výše naznačeno, vrstvy dopované galiem mají i díky posunutí absorpční hraně integrální propustnost pouze okolo 86%.

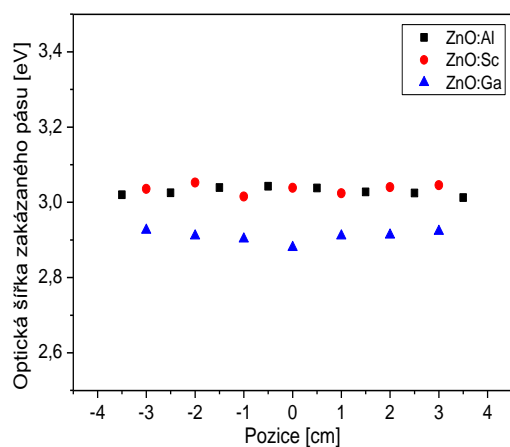


Obr. 33 Porovnání transmittančních spekter vrstev umístěných ve středu držáku vzorku v depoziční komoře

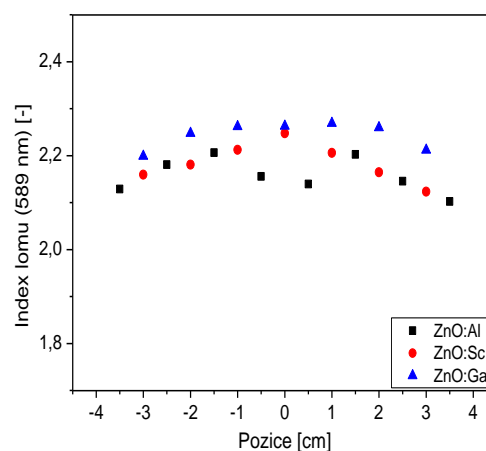


Obr. 34 Závislost integrální transmittance na pozici substrátu v depoziční komoře pro tenké vrstvy ZnO s různými dopanty

Optická šířka zakázaného pásu (ΔE_g) je u všech vrstev menší, než je obvyklé pro nedopovaný ZnO (tabulkové hodnoty jsou pro pokojovou teplotu hodnotu $\Delta E_g = 3,34 - 3,4$ eV). Hodnota (ΔE_g) je závislá nejen na posunu absorpční hrany, ale i na sklonu náběžné hrany transmittance. Proto i přes fakt, že absorpční hrana vrstev ZnO:Al a ZnO:Sc jsou vzájemně posunuté (Obr. 26), sklon náběžné hrany vrstev ZnO:Sc je strmější a tím téměř vymizí rozdíly v hodnotách (ΔE_g) – viz Obr. 35. Absorpční hrana vrstev ZnO:Ga vykazuje posun k větším vlnovým délkám a s tím spojené zúžení optické šířky zakázaného pásu.



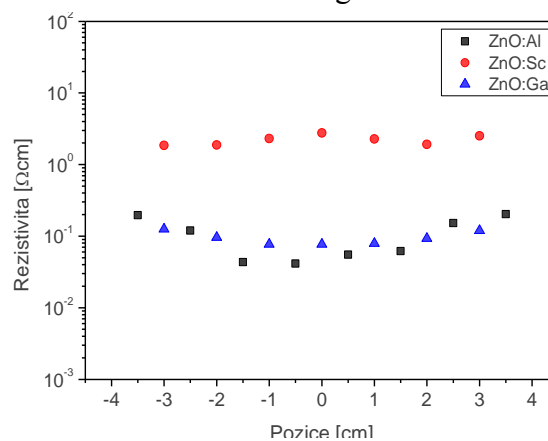
Obr. 35 Závislost optické šířky zakázaného pásu vrstev na pozici substrátu v depoziční komoře pro tenké vrstvy ZnO s různými dopanty



Obr. 36 Závislost indexu lomu vrstev pro vlnovou délku 589 nm na pozici substrátu v depoziční komoře pro tenké vrstvy ZnO s různými dopanty

Elektrické vlastnosti

Na vrstvách závislých na pozici v depoziční komoře během depozice byla měřena pouze rezistivita pomocí čtyřbodové lineární sondy. Jak je patrné z grafu (Obr. 37), hodnoty rezistivity jsou pro všechny vrstvy poměrně vysoko nad dosažitelnou hodnotou (limitní hodnoty pro dopované vrstvy ZnO jsou řádově $10^{-4} \Omega\text{cm}$). Vrstvy ZnO:Sc jsou dokonce o více než řád nad hodnotami vrstev ZnO:Al nebo ZnO:Ga.



Obr. 37 Závislost rezistivity vrstev na pozici substrátu v depoziční komoře pro tenké vrstvy ZnO s různými dopanty

Výsledek experimentu

Tento experiment byl zaměřen na porovnání vlastností tenkých vrstev ZnO s různými dopujícími prvky a byl zjišťován vliv umístění substrátů v držáku vzorků v depoziční komoře. Přes původní předpoklad, že vrstvy dopované skandiem díky podobnosti iontového poloměru zinku a skandia budou vykazovat vhodné výsledky, vrstvy se příliš neosvědčily, a proto v dalších experimentech už budou zkoumány jen vrstvy oxidu zinečnatého dopovaného galiem nebo hliníkem.

5.3. Ovlivňování vlastností vrstev

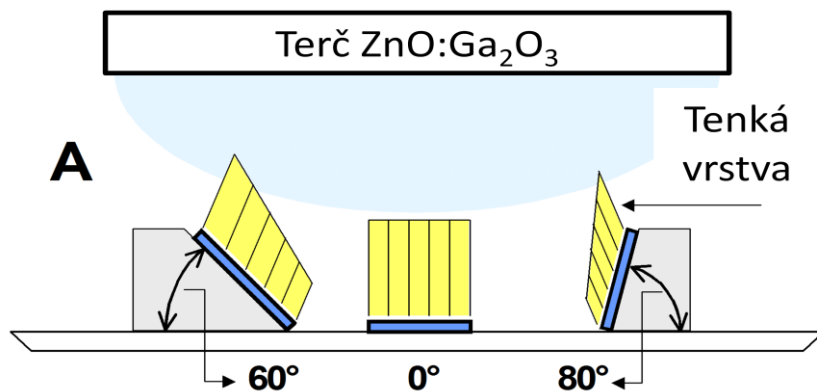
Tato práce je zaměřená na hledání možností, jak technologií přípravy ovlivnit fyzikální vlastnosti, zejména optické, tenkých vrstev vybraného transparentního vodivého materiálu – dopovaného ZnO. V předchozí kapitole byla pozornost zaměřena na vliv dopantu na výsledné vlastnosti a vliv umístění substrátu v depoziční komoře. V dalších podkapitolách bude hlavní důraz kladen na zkoumání změny vlastností vrstev za působení dalších vlivů – vliv naklonění substrátu během depozice, vliv tlaku během depozice, vliv podepozičních úprav – žíhání (pro změnu strukturních a optických vlastností) a leptání (pro změnu morfologie povrchu a s tím spojenou změnu rozptylu světla).

5.3.1. Naklonění substrátu během depozice

Experiment zaměřený na změnu vnitřní struktury tenké vrstvy vlivem naklonění substrátu v depoziční komoře je rozdělen do několika částí.

5.3.1.1. Vliv úhlu naklonění substrátu a teploty během depozice

V této části experimentu byl testován vliv úhlu naklonění substrátu (substrát byl uložen horizontálně – označení A0, substrát odkloněn od povrchu držáku vzorků o 60 nebo 80° s označením „A60“, „A80“) (Obr. 38) a vliv teploty během depozice (pokojová teplota „A“ a zvýšená teplota na 200 °C „AT“) [51], [52].



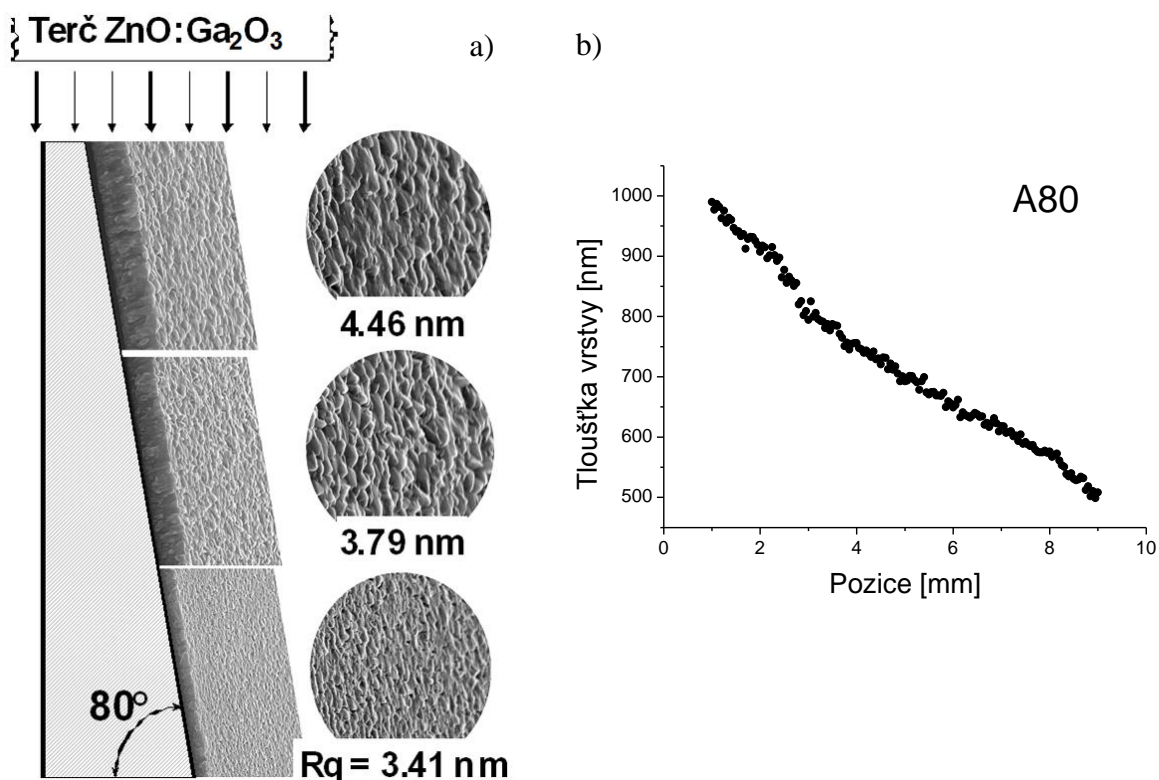
Obr. 38 Schématické uspořádání substrátů v depoziční komoře vůči terči

Depoziční parametry

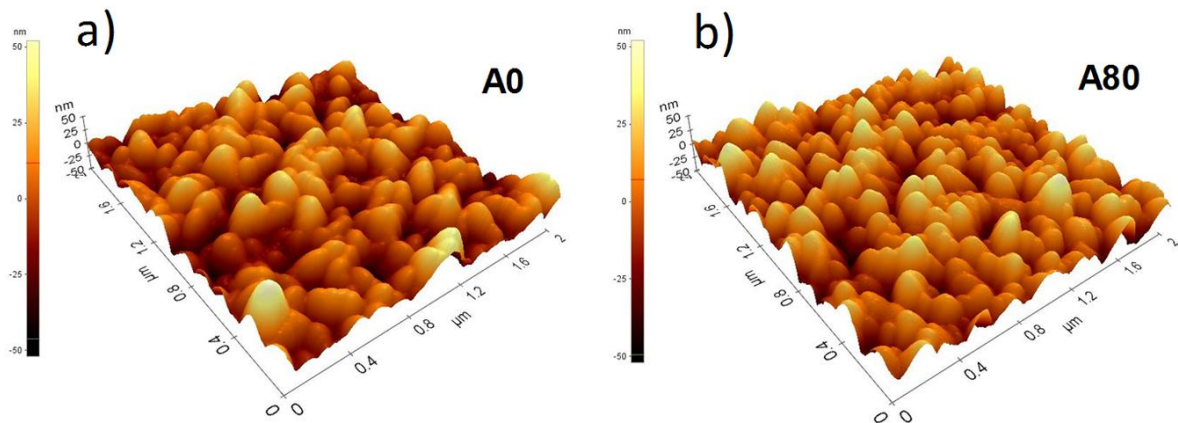
Pro depozici byl použit keramický terč se složením 98 wt% ZnO: 2 wt% Ga₂O₃ o průměru 101,6 mm. Teplota během depozice v jedné části experimentu nebyla nijak zvyšována, tedy je uváděno, že depozice proběhla za pokojové teploty (RT) a v druhé části byla teplota $T = 200^{\circ}\text{C}$. Tlak při depozici byl $p \leq 1,3$ Pa. Substráty byly uloženy ve středu držáku vzorků.

Struktura

Vrstvy uložené v horizontální poloze (A0) mají homogenní tloušťku, zatímco vrstvy rostoucí na substrátech uložených pod úhlem vůči povrchu držáku vzorků mají tloušťku vrstvy značně rozdílnou (Obr. 39).



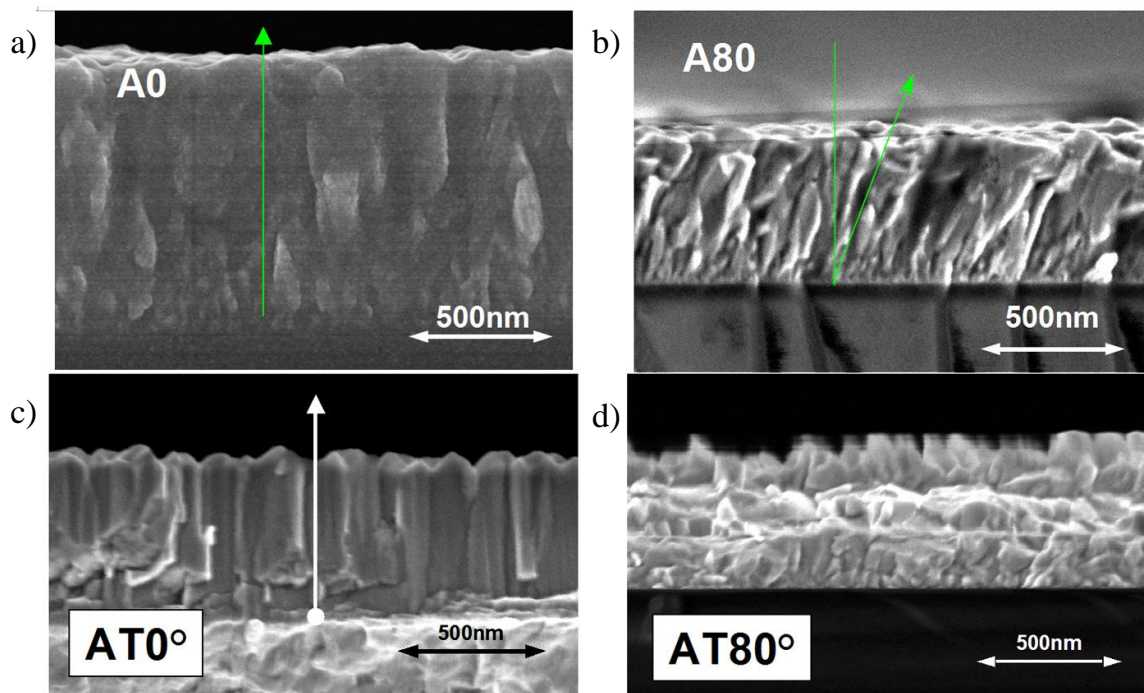
Obr. 39 a) Změny tloušťky vrstev ZnO:Ga napříč vzorkem a vliv odkloněného umístění na rozložení drsnosti povrchu a b) měření tloušťky vrstvy z profilometru



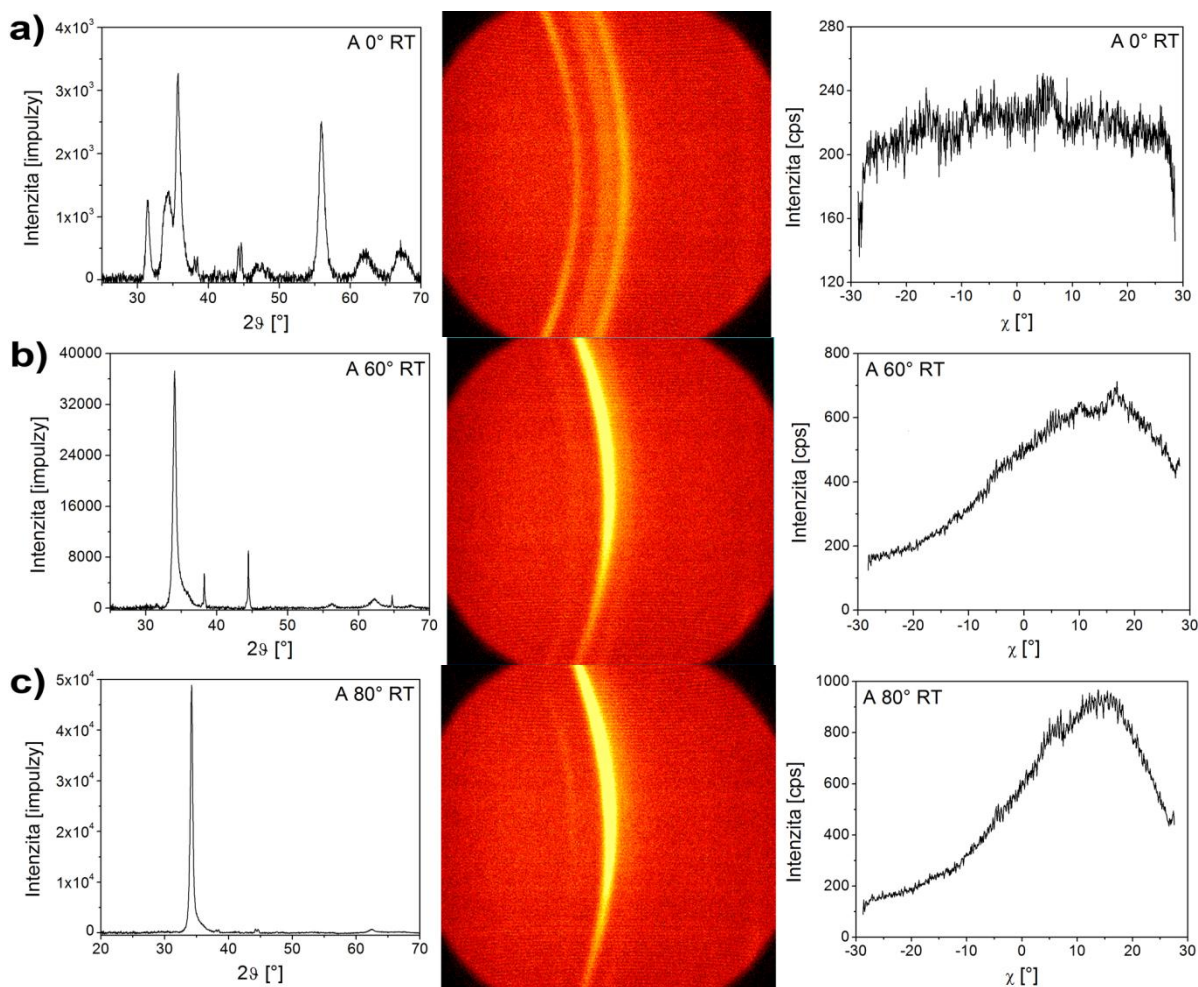
Obr. 40 AFM snímky povrchu vzorků deponované a) v horizontální poloze a b) v poloze odkloněné od povrchu držáku vzorků

Flouščka vrstvy deponované pod úhlem 80° se mění více než dvojnásobně (na jedné straně méně než 500 nm a na druhé straně, tedy zhruba po 9 mm, je flouščka více než 1000 nm), což má vliv nejen na drsnost (Obr. 39), ale i na optické vlastnosti. Drsnost horizontálně uložených substrátů se příliš neliší od drsnosti měřené ve střední části substrátů uložených v odkloněné poloze (Obr. 40).

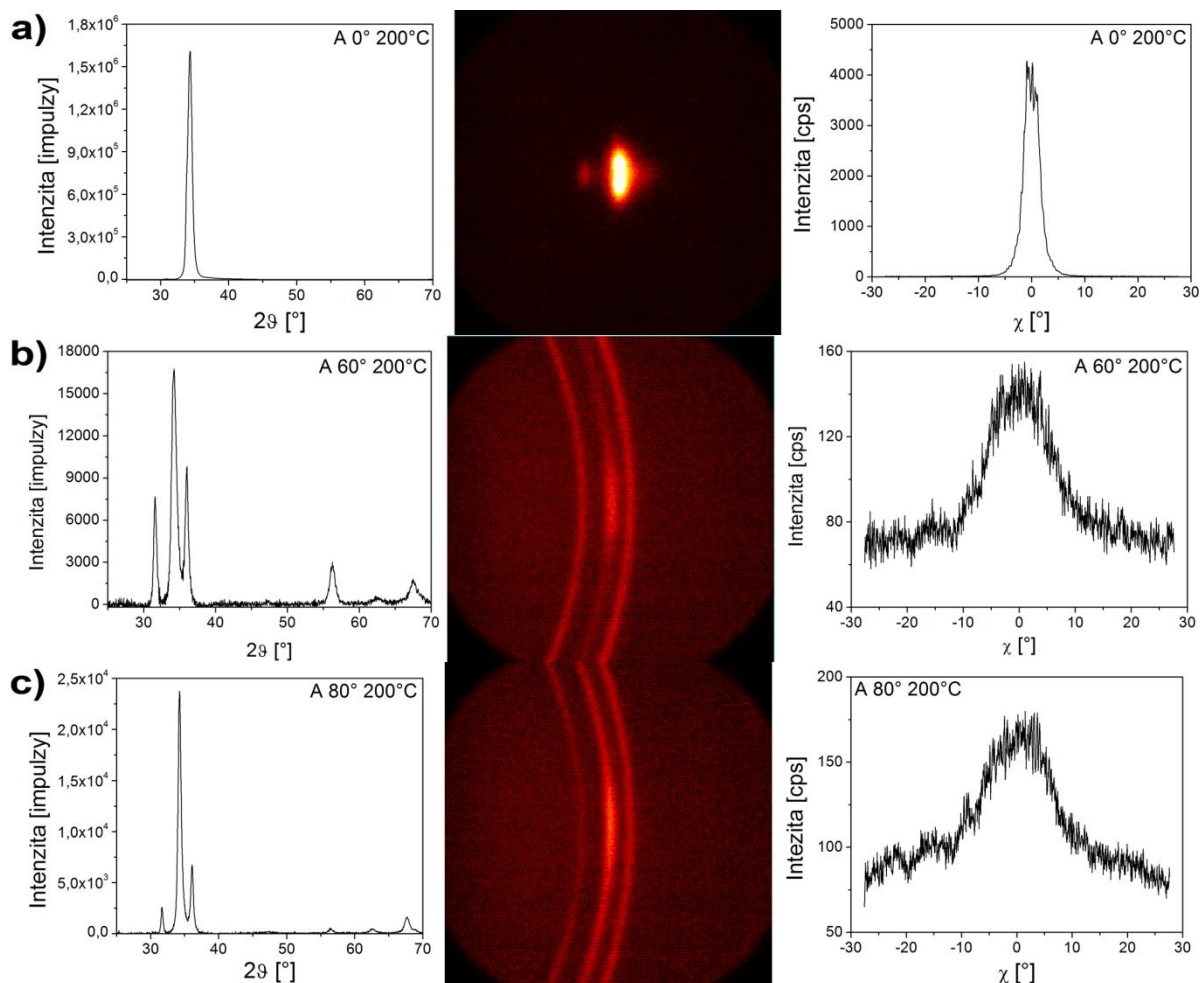
Jak prokázala rentgenová strukturní analýza i snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu, vrstvy na substrátech uložených v horizontální poloze v depoziční komoře při pokojové teplotě mají více-méně náhodně orientovanou hexagonální strukturu, která roste kolmo k povrchu substrátu (Obr. 41a),42a). Zatímco vrstvy na substrátech uložených v odkloněné poloze (ať už pod úhlem 60 nebo 80° od povrchu držáku vzorků) v depoziční komoře při pokojové teplotě vykazují přednostně orientovanou strukturu ve směru osy c odkloněné o $11-13^\circ$ od kolmice k povrchu substrátu. Zvýšená teplota má na tyto vrstvy zásadní vliv: vrstvy na substrátech v horizontální poloze mají naprosto přednostně orientovanou hexagonální strukturu kolmou na povrch substrátu a vrstvy vytvořené na substráty uložené v odkloněné poloze v depoziční komoře mají jen minimální odklon ($0,6 - 0,8^\circ$) od kolmice k povrchu substrátu.



Obr. 41 Lomy vrstev deponovaných při a) RT v horizontální poloze, b) RT v odkloněné poloze, c) teplotě 200°C v horizontální poloze a d) teplotě 200°C v odkloněné poloze



Obr. 42 Výsledků rentgenové difrakce pro vzorek a) umístěný horizontálně a b) odkloněný od povrchu držáku vzorků o 60° a c) o 80° v depoziční komoře při RT



Obr. 43 Výsledky rentgenové difrakce pro vzorek a) umístěný horizontálně a b) odkloněný od povrchu držáku vzorků o 60° a c) o 80° v depoziční komoře při teplotě depozice $T = 200^\circ\text{C}$

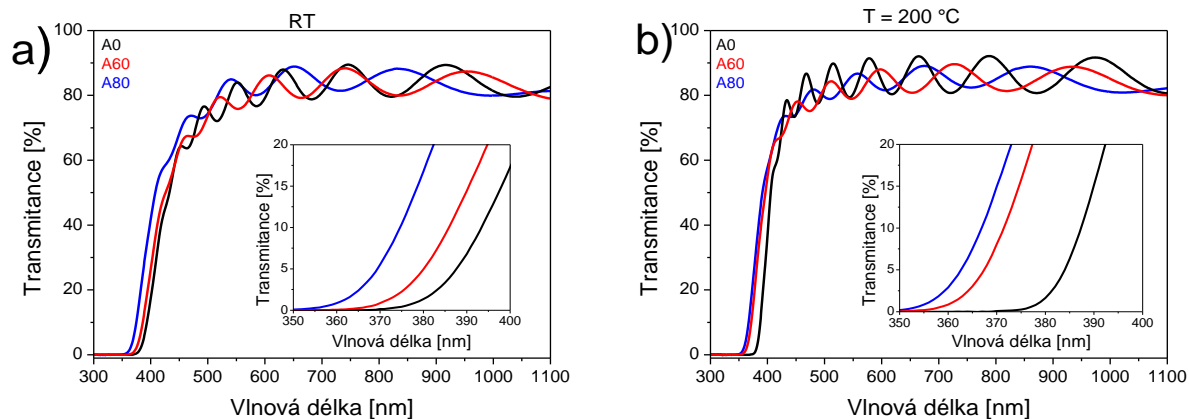
Z hlediska dalších strukturních parametrů (velikost biaxiálního napětí, průměrná velikost mikrodeformací nebo průměrná velikost krystalitů), větší vliv měla teplota během depozice než poloha v depoziční komoře (Tab. 7).

Tab. 7: Přehled strukturních parametrů získaných z rentgenové difrakční analýzy

vzorek	$\sigma_1 + \sigma_2$ [GPa]		$\langle \varepsilon \rangle \times 10^3$ [-]		$\langle D \rangle$ [nm]		odklon [°]	
	RT	200°C	RT	200°C	RT	200°C	RT	200°C
A0	-2,6	-1,2	17,9	9,0	31	41	-	-
A60	-3,3	-1,9	5,5	10,6	31	79	11	0,8
A80	-2,2	-1,8	3,6	5,5	27	34	13	0,6

Optické vlastnosti

Důležitým ukazatelem u vrstev s odkloněnou strukturou je optická propustnost, a zda právě odklon má na propustnost vliv.



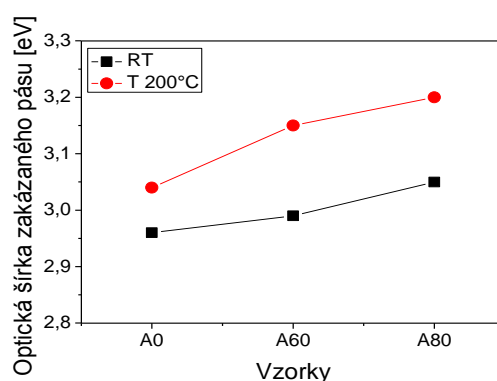
Obr. 44 Spektrální transmittance pro vrstvy deponované a) při pokojové teplotě, b) při teplotě $T = 200^{\circ}\text{C}$

Tab. 8: Optické parametry

Vzorek	h [nm]	$T_{\text{přímá}}$ [%]	$T_{\text{celková}}$ [%]	H_T [%]
A0	998	85,4	87,0	1,92
A60	856*	85,5	87,1	1,90
A80	743*	87,5	88,0	0,53
AT0	1050	91,2	92,1	0,88
AT60	806*	89,9	90,9	1,06
AT80	755*	90,2	91,5	1,40

h je tloušťka vrstvy, $T_{\text{přímá/celková}}$ je přímá/celková transmittance, H_T je Haze parametr

*tloušťky vrstev u odkloněných vzorků jsou uváděny pro střed vzorku

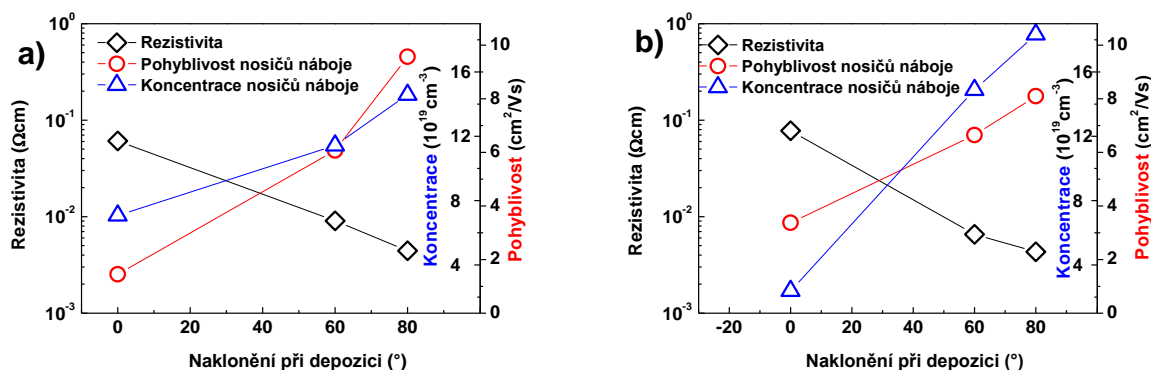


Obr. 45 Vliv odklonění vzorku a teploty při depozici na optickou šířku zakázaného pásu

Ukazuje se, že při pokojové teplotě se zvyšujícím se úhlem náklonu vzorků slabě vzrůstá integrální propustnost, posouvá se absorpční hrana k nižším vlnovým délkám, a tedy roste optická šířka zakázaného pásu. Při zvýšené teplotě se hodnota integrální transmittance lehce zvýší oproti vzorkům deponovaným bez předehřevu, ale zvyšující se úhel příliš hodnotu integrální transmittance nezmění. Zvyšující se úhel odklonu substrátu od povrchu držáku na vzorky v depoziční komoře při zvýšené teplotě má ale zásadní vliv na posun a sklon absorpční hrany a s tím spojené rozšíření optické šířky zakázaného pásu, což může být způsobeno vymizením strukturálních defektů a poruch způsobujících rozptyl nebo absorpci záření v blízkosti absorpční hrany.

Elektrické vlastnosti

Zvýšení pohyblivosti nosičů náboje v závislosti na odklonu substrátu při depozici při pokojové teplotě naznačuje, že na hranicích zrn byl relativně omezený rozptyl nosičů náboje. To způsobilo pokles rezistivity o více než jeden řád (z hodnot v řádu $10^{-2} \Omega\text{cm}$ na hodnotu $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$). Další vliv, působící na pokles rezistivity, je zvýšení koncentrace nosičů náboje na hodnotu řádově 10^{20}cm^{-3} , rozptyl na ionizovaných příměsích se stává dominantním. Ke zlepšení elektrických vlastností dochází i díky zvýšené teplotě při zvyšujícím se úhlu odklonu v depoziční komoře, což je způsobeno zvýšením uspořádanosti mřížky a odstraněním části strukturálních defektů.



Obr. 46 Elektrické vlastnosti vzorků deponovaných a) při pokojové teplotě, b) při teplotě $T = 200^{\circ}\text{C}$

Výsledek experimentu

U vrstev, které rostly v odkloněné poloze, je možné určit dva hlavní konkurenční mechanismy růstu:

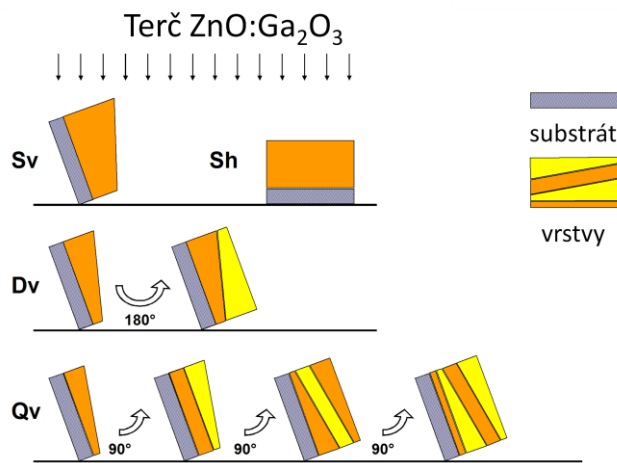
- (i) vlastní zastínění sousedních atomů a oproti tomu
- (ii) náhodnou povrchovou difuzi deponovaných částic.

Při odklonu substrátu od povrchu držáku vzorů v depozici komoře došlo ke zlepšení elektrických vlastností. Při pokojové teplotě byla pozorována odkloněná struktura, zlepšovaly se i některé optické vlastnosti. Zvýšená teplota způsobila, že struktura, i přesto, že rostla na substrát odkloněný od povrchu držáku vzorků, rostla kolmo na povrch substrátu, což není žádoucím jevem. Další experimenty tedy budou deponovány za pokojové teploty. V dalších experimentech bude také vyloučen odklon substrátu o 60° od povrchu držáku vzorků při depozici, protože tvoří jakýsi mezistupeň mezi horizontálně uloženým substrátem a substrátem uloženým v poloze odkloněné o 80° a z hlediska výzkumu nepodává rozhodující informace.

5.3.1.2. Otáčení vzorku během depozice

Tento experiment je zaměřený opět na depozici vrstev ZnO:Ga s odkloněnou strukturou od kolmice k povrchu substrátu, ale je zde snaha o homogenizaci tloušťky vrstev díky rotaci substrátu během depozice [53].

Pro depozici bylo využito uspořádání z předcházejícího experimentu (Obr. 38), Substráty byly ukládány opět v horizontální poloze a poloze odkloněné od povrchu držáku vzorků o 80° (dále jen vzorky *odkloněné*), ale byly i otáčeny během depozice. Vzorky označené „S“ byly deponovány v jednom kroku bez otáčení, „D“ značí otočení vzorku jednou o 180° (dual layer) a „Q“ označuje vzorky vytvořené ve čtyřech krocích (tedy otočené 3x během depozice o 90°). Index „h“ udává, že vzorek byl uložen v horizontální poloze, „v“ naopak označuje vrstvy, které rostly na odkloněných substrátech (viz. Obr. 47). Vzorky deponované v horizontální poloze jsou vytvářeny hlavně pro porovnání vlivu odklonění substrátu.



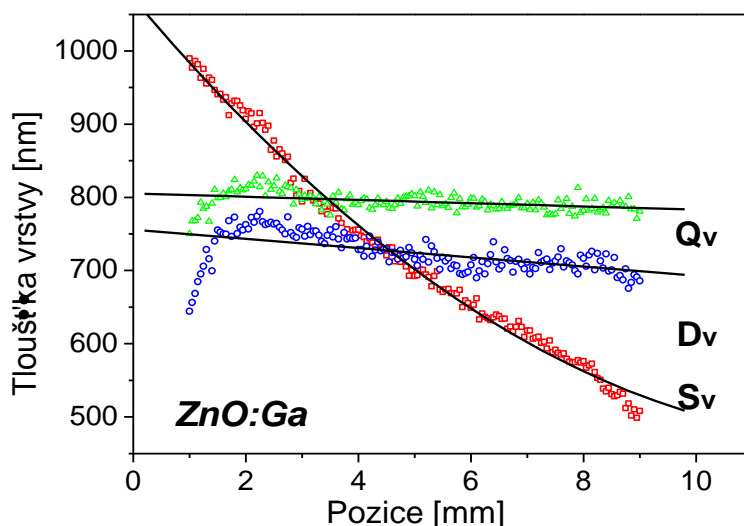
Obr. 47 Schéma uspořádání během depozice

Depoziční parametry

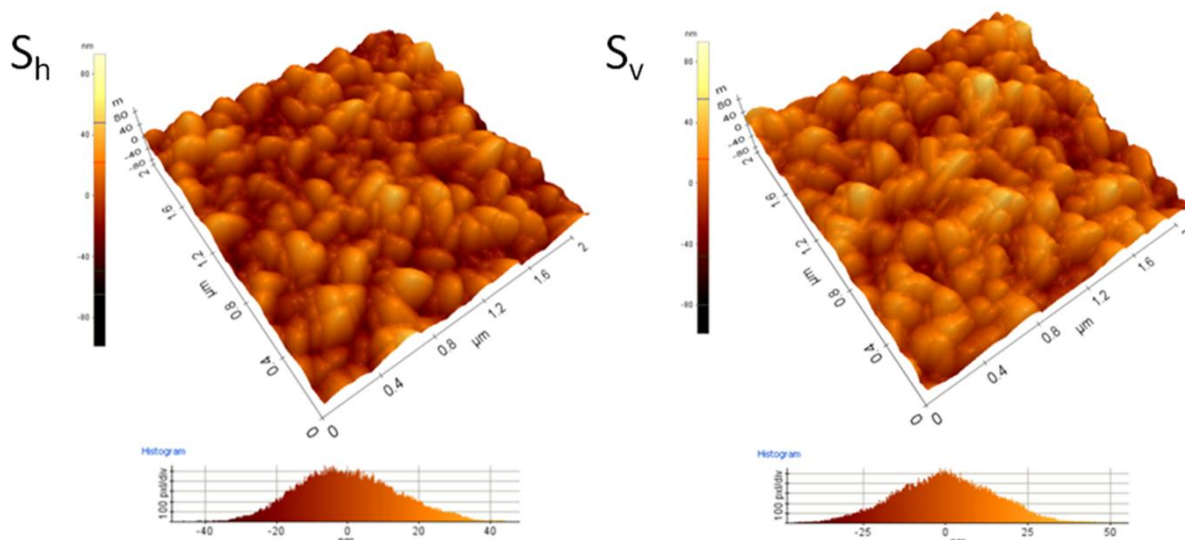
Pro depozici byl použit keramický terč se složením 98 wt% ZnO: 2 wt% Ga₂O₃ o průměru 101,6 mm. Depozice probíhala bez ohřevu substrátu (pokojová teplota - RT), tlak při depozici byl $p \leq 1,3$ Pa.

Struktura

Vrstvy tvořené v jednom kroku uložené v odkloněné poloze (S_v) vykazují výraznou změnu tloušťky (viz předchozí kapitola 5.3.1.1.). Vrstvy deponované v odkloněné poloze ve více krocích už mají téměř homogenní tloušťku (Obr. 48). Vrstvy deponované v horizontální poloze mají všechny homogenní tloušťku. Morfologie povrchu tenkých vrstev není příliš ovlivněna odklonem substrátu (Obr. 49).

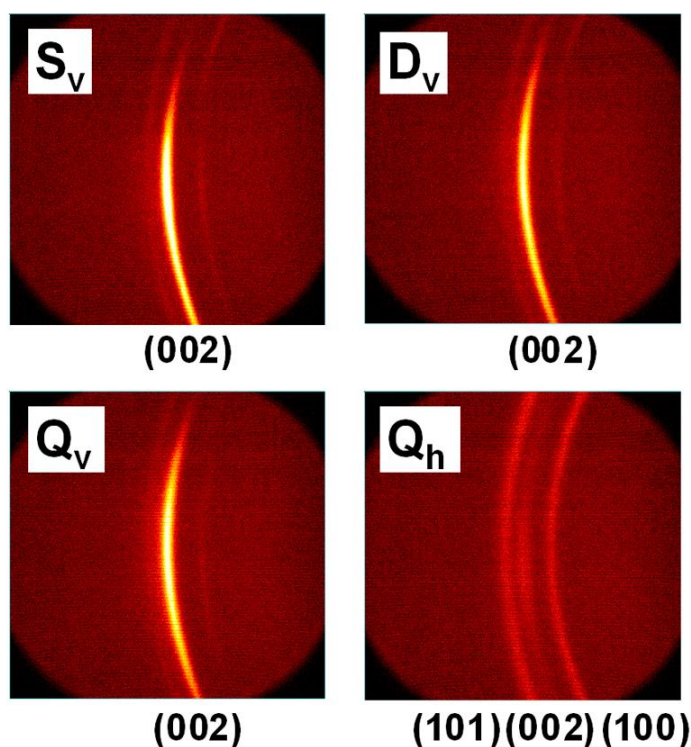


Obr. 48 Tloušťkové profily jednotlivých vrstev deponovaných v odkloněné poloze

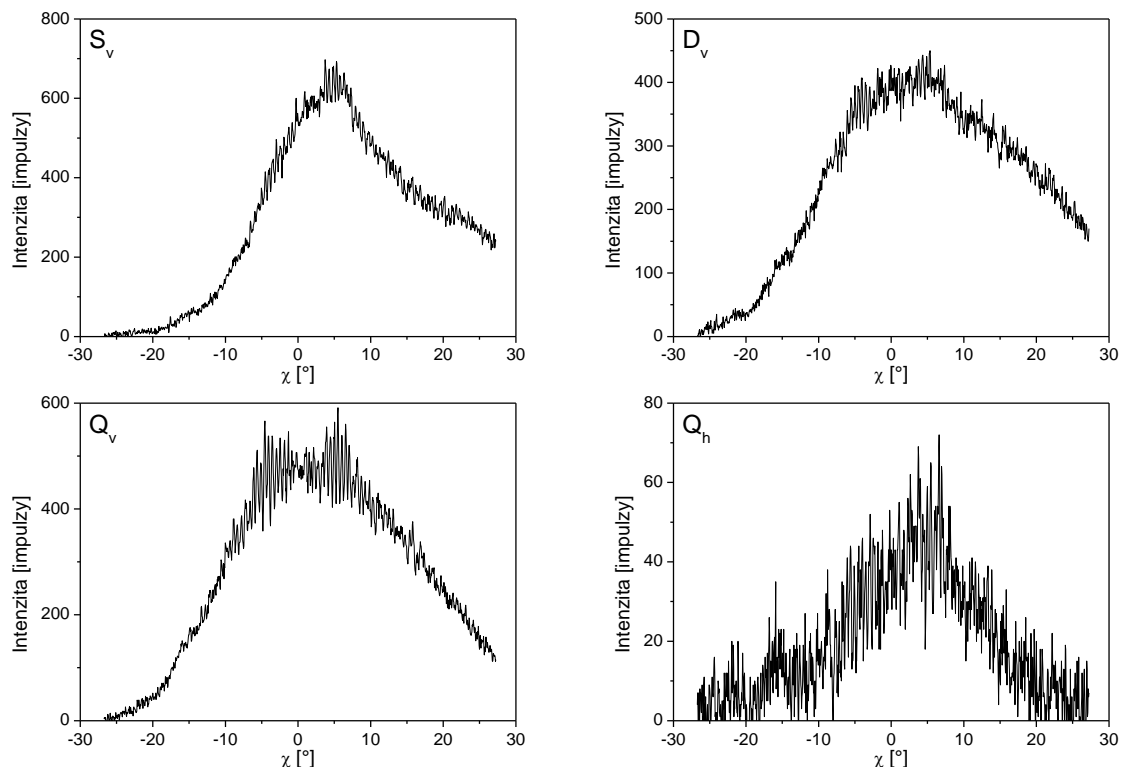


Obr. 49 Porovnání povrchové morfologie vrstev deponovaných v jednom kroku v horizontální poloze (S_h) a v odkloněné poloze (S_v) pomocí AFM

Vrstvy, které rostly na substrátech uložených v horizontální (např. S_h) poloze, ukazují polykrystalickou strukturu s více či méně neuspořádanou strukturou., zatímco všechny vrstvy deponované v odkloněné poloze mají zlepšenou přednostní orientaci krystalitů ve směru [001]. Rentgenové difraktogramy (Obr. 50) a azimutální profily čar (Obr. 51) potvrzují odklon (002) textury, ale rentgenová analýza nedokáže určit odlišnosti mezi jednoduchou nakloněnou strukturou „ S_v “ vzorků nebo 2D- případně 3D- struktur, kterými jsou vrstvy s označením „ D_v “ a „ Q_v “. Maximálně je možné říci, že jednoduchá nakloněná vrstva vykazuje menší distribuci rozložení odkloněných krystalitů (Obr. 51 S_v) oproti 2D- nebo 3D- strukturám (Obr. 51 D_v a Q_v).

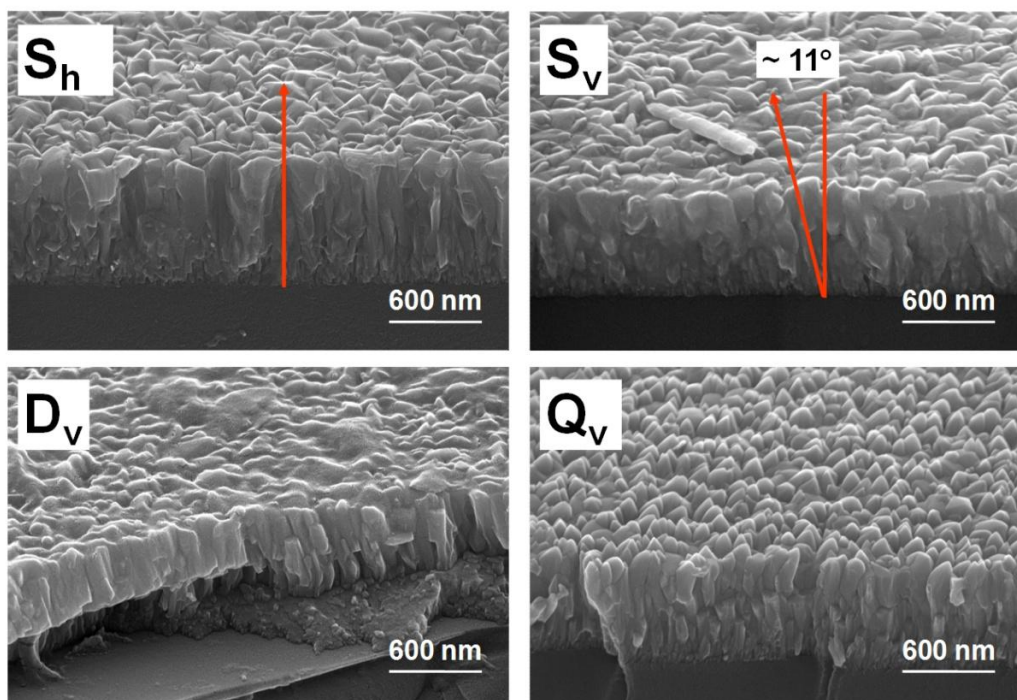


Obr. 50 Rentgenové difraktogramy tenkých vrstev naprašovaných v různých režimech



Obr. 51 Rentgenové difraktogramy tenkých vrstev naprašovaných v různých režimech

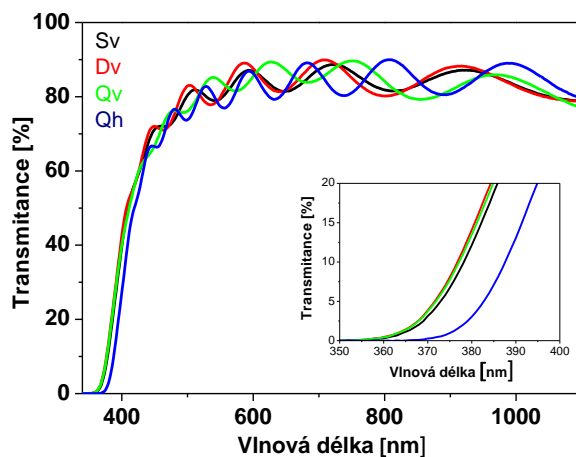
Příčné lomy zachycené pomocí SEM indikují formování kolumnární krystalické struktury, která roste kolmo k povrchu v případě vrstev umístěných horizontálně v depoziční komoře nebo odkloněných o cca 11° v případě odkloněné depozice (Obr. 52 S_h , S_v). SEM analýza navíc ukazuje formování přechodové vrstvy s jemnozrnnou krystalickou strukturou na rozhraní tenká vrstva/skleněný substrát.



Obr. 52 Příčné lomy jednotlivých vrstev

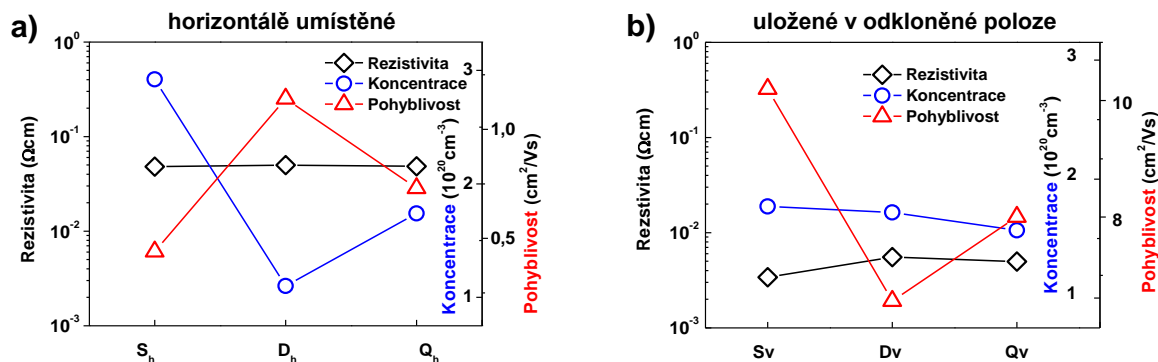
Optické vlastnosti

Měření optické transmittance vzorků s odkloněnou strukturou vykazuje oproti vzorkům deponovaným v horizontální poloze posun absorpční hrany směrem k nižším vlnovým délkám, což znamená rozšíření optické šířky zakázaného pásu. Vzorky deponované v horizontální poloze všechny mají optickou šířku zakázaného pásu $\Delta E_g = 2,95 \pm 0,10$ eV, zatímco vzorky s odkloněnou strukturou mají optickou šířku zakázaného pásu $\Delta E_g = 3,01 \pm 0,10$ eV.



Obr. 53 Spektrální transmittance vrstev

Elektrické vlastnosti



Obr. 54 Elektrické vlastnosti vzorků deponovaných a) v horizontální, b) v odkloněné poloze

Otáčení substrátů během depozice nemělo na rezistivitu žádný zásadní vliv. Jak vyplývá z experimentu výše, vliv mělo uložení substrátu v depoziční komoře během depozice. Substráty uložené v horizontální poloze mají o řád vyšší hodnoty rezistivity oproti vzorkům uloženým v poloze odkloněné (Obr. 54).

Výsledek experimentu

Optické vlastnosti jsou zhruba stejné jako v předcházejícím experimentu, ale rezistivita je téměř o řád menší (dosahuje u vzorků uložených v odkloněných pozicích hodnot řádově až 10^{-3} Ωcm). Z praktického hlediska je co do uspořádání odkloněné struktury vhodnější zvolit typ depozice „D_v“ z několika důvodů:

- (i) strukturu má stále přednostně uspořádanou a odkloněnou od kolmice k povrchu substrátu,
- (ii) oproti „Q_v“ je potřeba menší počet technologických procesů a
- (iii) oproti „S_v“ má homogenní tloušťku vrstvy po celé ploše.

5.3.2. Vliv tlaku

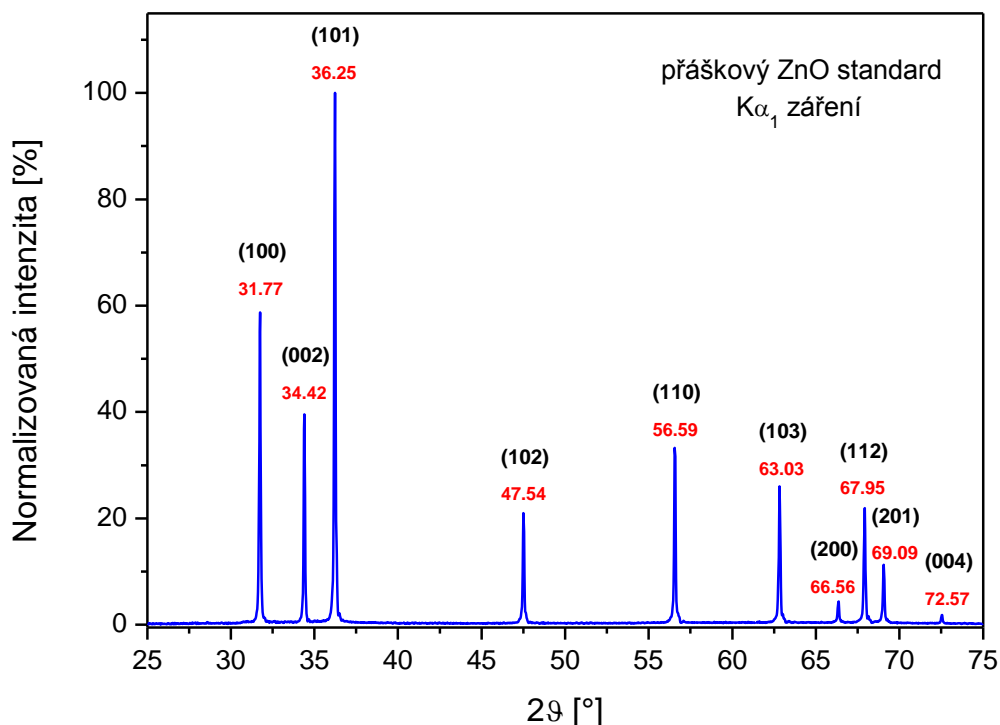
V této části byly měněny vlastnosti tenkých vrstev oxidu zinečnatého dopovaného galiem pomocí změny naprašovacího tlaku argonu při depozici. Pro porovnání byly nadeponovány dvě série vzorků, které se lišily cílovou tloušťkou vrstev – první byla cca 800 nm (dále označení „tenké vrstvy“), druhá cca 100 nm (označení „ultra-tenké vrstvy“) [54].

Depoziční parametry

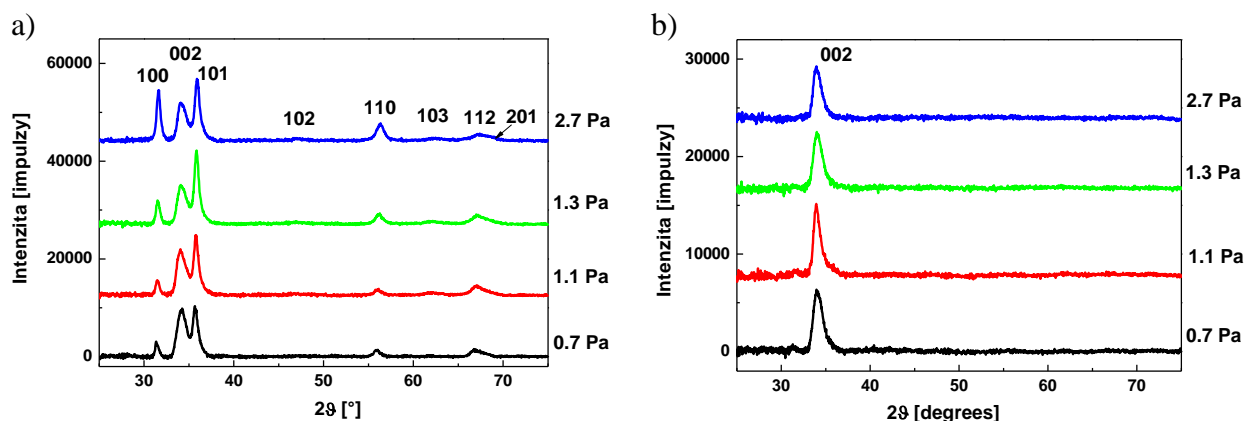
Pro depozici byl použit keramický terč se složením 98 wt% ZnO: 2 wt% Ga₂O₃ o průměru 101,6 mm. Teplota během depozice nebyla nijak zvyšována, tedy je uváděno, že depozice proběhla za pokojové teploty (RT). Pro depozice byly použity čtyři různé tlaky (0,7 Pa; 1,1 Pa; 1,3 Pa a 2,7 Pa). Pro porovnání byly vytvořeny dvě série se snahou dosáhnout tloušťky vrstev 800 a 100 nm. Substráty byly uloženy v horizontální poloze uprostřed držáku vzorků v depoziční komoře.

Struktura

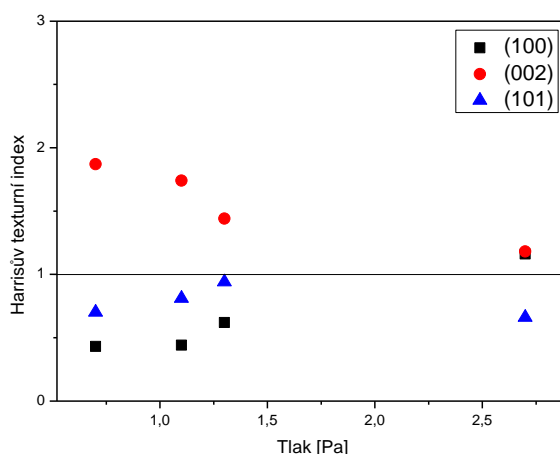
Rentgenová difrakční analýza ukázala (Obr. 56 a), že tenké vrstvy deponované při různých tlacích mají krystality více-méně rozorientované. Na první pohled jsou patrné různé naměřené relativní intenzity difrakčních linií (Obr. 56 a) oproti práškovému standardu s náhodnou orientací krystalitů (Obr. 55). Míra uspořádanosti v rovině (001) klesá se zvyšujícím se tlakem, i když stále je přednostní orientace tvořena krystality s rovinou (002) rovnoběžnou s povrchem. Při tlaku 2,7 Pa se objevuje přednostní orientace nejen v rovině (002), ale i v rovině (100) (Obr. 57). Oproti tomu ultra-tenké vrstvy jsou všechny naprosto přednostně orientované ve směru osy *c* kolmo na povrch substrátu (Obr. 56 b). Všechny vrstvy však vykazují poměrně vysoké hodnoty mikrodeformací (řádově v hodnotách 10⁻²) i tlakového biaxiálního mřížkového napětí (mezi 3 a 5 GPa). Množství strukturních defektů v materiálu vede ke zvýšeným hodnotám biaxiálního napětí.



Obr. 55 Difraktogram práškového standardu ZnO s náhodnou orientací krystalitů

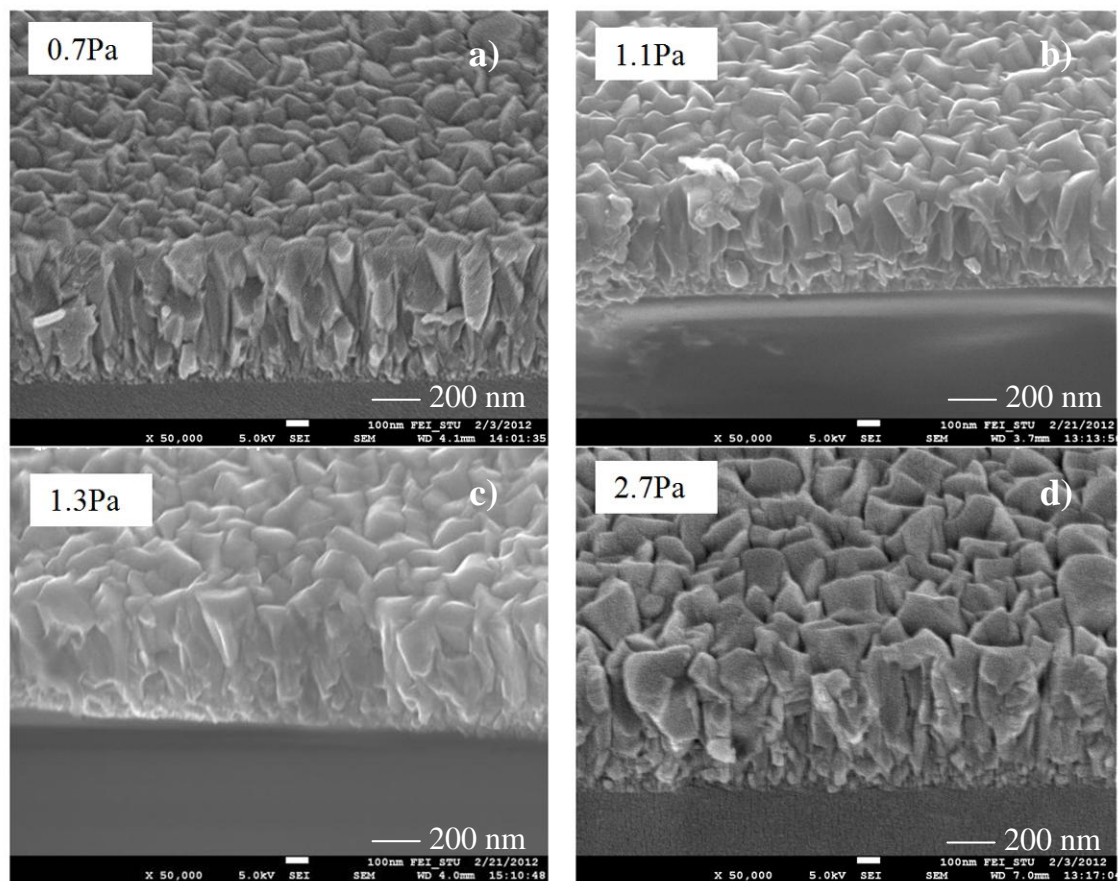


Obr. 56 Rentgenové difraktogramy vrstev ZnO:Ga s rozdílnými tlaky pro a) tenké vrstvy a b) ultra-tenké vrstvy

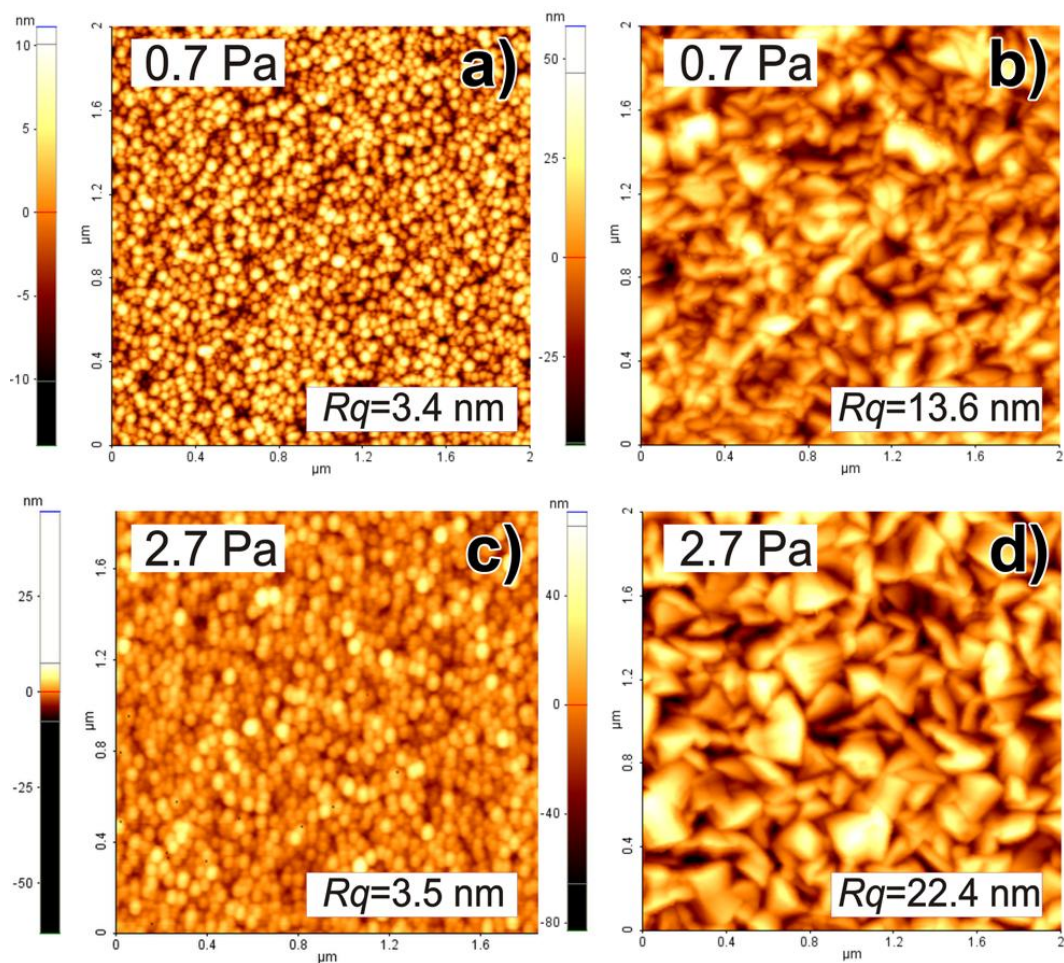


Obr. 57 Harrisův texturní index tenkých vrstev v závislosti na tlaku během

Vliv tlaku během depozice byl pozorován i na měřeních pomocí SEM a AFM. Na (Obr. 58) jsou ukázány příčné řezy tenkých vrstev deponované za různých tlaků. Jak je patrné, analýza SEM (Obr. 58) i AFM (Obr.59 a) a c) ukazují formování přechodové vrstvy na rozhraní vrstva – skleněný substrát. Tato přechodová vrstva má velmi jemnozrnnou přednostně orientovanou krystalickou strukturu, což dokazuje i rentgenová difrakční analýza na ultra-tenkých vrstvách. Dále je na vrstvách pozorováno gradientní rozšiřování sloupcovité struktury směrem k povrchu vrstvy. Toto je pravděpodobně způsobeno sekvenčním ohřevem vrstev, což znamená zvýšení teploty během naprašování způsobené povrchovou difúzí deponovaných částic. [53].



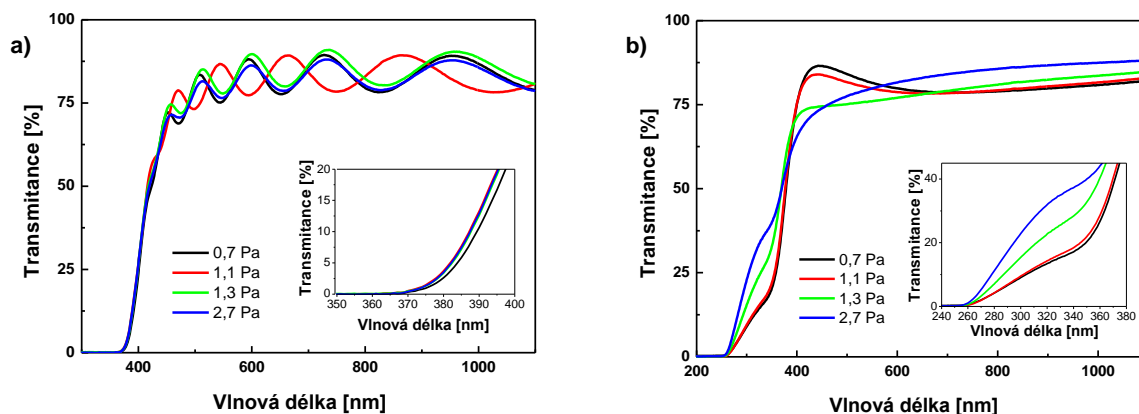
Obr. 58 Příčné lomy tenkých vrstev deponovaných při různých tlacích



Obr. 59 Porovnání AFM snímků povrchů vrstev vytvořených při tlaku 0,7 Pa s tloušťkou a) 103 nm a b) 770 nm a vrstev vytvořených při tlaku 2,7 Pa s tloušťkou vrstvy c) 50 nm a d) 808 nm.

Optické vlastnosti

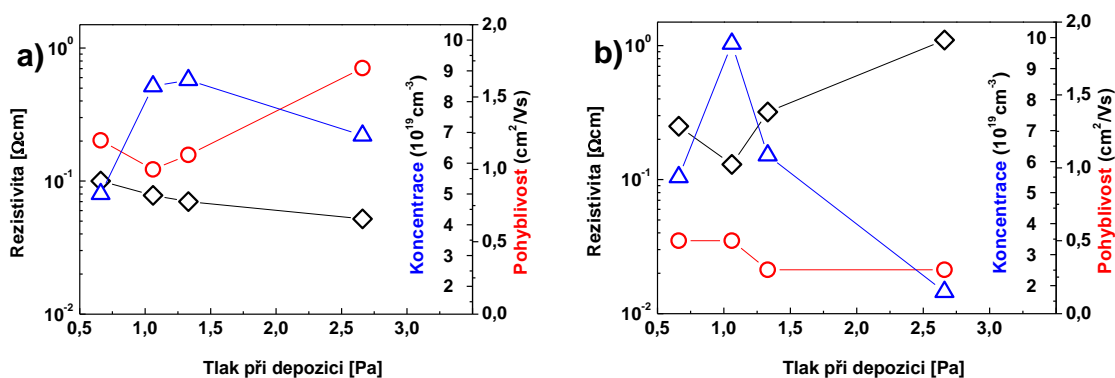
Tenké vrstvy mají ostrou absorpční hranu, z níž byla určena optická šířka zakázaného pásu. Ta se pohybovala mezi hodnotami 3,22 – 3,30 eV. Hodnoty optické šířky zakázaného pásu ultra-tenkých vrstev nelze určit standardní metodou určenou pro vrstvy s tloušťkou větší než je vlnová délka absorpční hrany (pro ZnO standardně 370 nm), protože u takových vrstev se projevuje slabší absorpce v UV oblasti záření (Obr. 60 b) a fotony s vlnovou délkou do cca 370 nm nebudou zachyceny ve vrstvě. Proto nebyla pro ultra-tenké vrstvy použita standardní metoda pro určení ΔE_g , ale lineární extrapolace Taucova přepočtu pro absorpční hranu byla posunuta do oblasti k vyšším vlnovým délkám. Takto získané hodnoty optické šířky zakázaného pásu ultra-tenkých vrstev se pohybovaly v rozmezí 3,17 – 3,32 eV.



Obr. 60 Porovnání spektrálních transmitancí a) tenkých vrstev a b) ultra-tenkých vrstev

Elektrické vlastnosti

Na první pohled (Obr. 61) je patrné, že tlak během depozice má zásadní, ale rozdílný vliv na vrstvy s různou tloušťkou. U tenkých vrstev se zvyšujícím se tlakem rezistivita klesá, ale stále se pohybuje v řádu $10^{-2} \Omega\text{cm}$, zatímco rezistivita u ultra-tenkých vrstev s rostoucím tlakem roste, ale v porovnání se tenkými vrstvami dosahuje hodnot o řád vyšších (řádově $10^{-1} \Omega\text{cm}$). Toto je způsobeno příliš malou tloušťkou vrstvy – dochází k většímu rozptylu nosičů náboje na rozhraní vrstva – substrát a vrstva - vzduch. Tenká vrstva deponovaná za nejvyššího tlaku ($p = 2,7 \text{ Pa}$) vykazuje nejnižší rezistivitu $5,2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ s Hallovoú pohyblivostí $1,7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a elektronovou koncentrací $6,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, což je přisuzováno zvětšení krystalitů a s tím spojenou redukcí hranic zrn, které způsobují redukcí nosičů náboje rozptylovými centry.



Obr. 61 Elektrické vlastnosti v závislosti na tlaku při depozici pro a) tenké vrstvy a b) ultra-tenké vrstvy

Výsledek experimentu

Díky vytvořeným ultra-tenkým vrstvám bylo potvrzeno formování jemnozrné přednostně orientované krystalické struktury na rozhraní vrstva – skleněný substrát. Další růst vrstvy způsobuje rozorientovanost krystalitů vrstvy s větší průměrnou hodnotou velikosti krystalitů. U tenkých vrstev zvýšení tlaku během depozice způsobilo snižování rezistivity na hodnotu $5,2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, na optické vlastnosti tlak během depozice neměl výraznější vliv.

5.3.3. Žihání

Jednou z možných podepozičních úprav, která mění vnitřní strukturu a ostatní fyzikální vlastnosti deponované vrstvy, je podepoziční žihání. Hlavní důvod, proč dělat podepoziční žihání, je dát materiálu další energii, kterou potřebuje k uspořádání mřížky, čímž následně dojde zlepšení rezistivity. Opět je tento experiment rozdělen na dvě části: v první budou vrstvy žihány v atmosféře „forming gas“ a ve druhé ve vakuu

5.3.3.1. Žihání v atmosféře „forming gas“

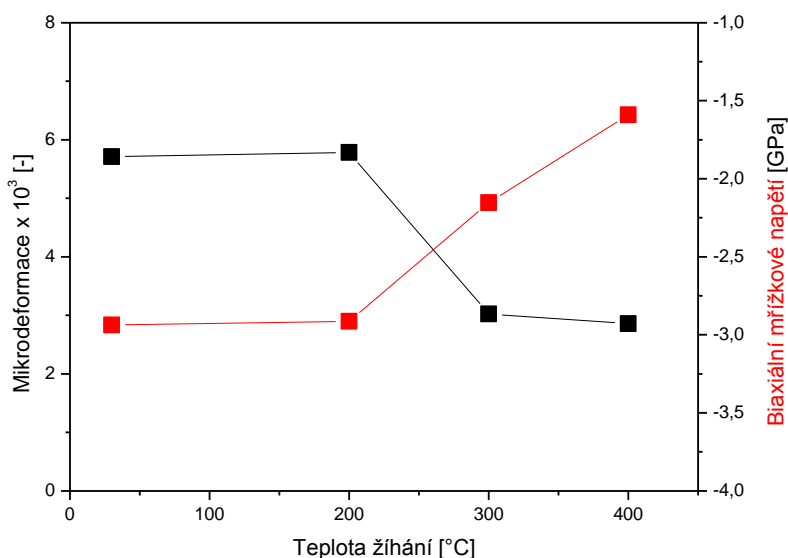
Depoziční parametry

Pro depozici byl použit keramický terč se složením 98 wt% ZnO: 2 wt% Al₂O₃ o průměru 152 mm. Teplota během depozice nebyla nijak zvyšována, tedy proběhla za pokojové teploty (RT) při tlaku 1,3 Pa a výkonu 800 W. Substráty byly uloženy v horizontální poloze uprostřed držáku vzorků v depoziční komoře.

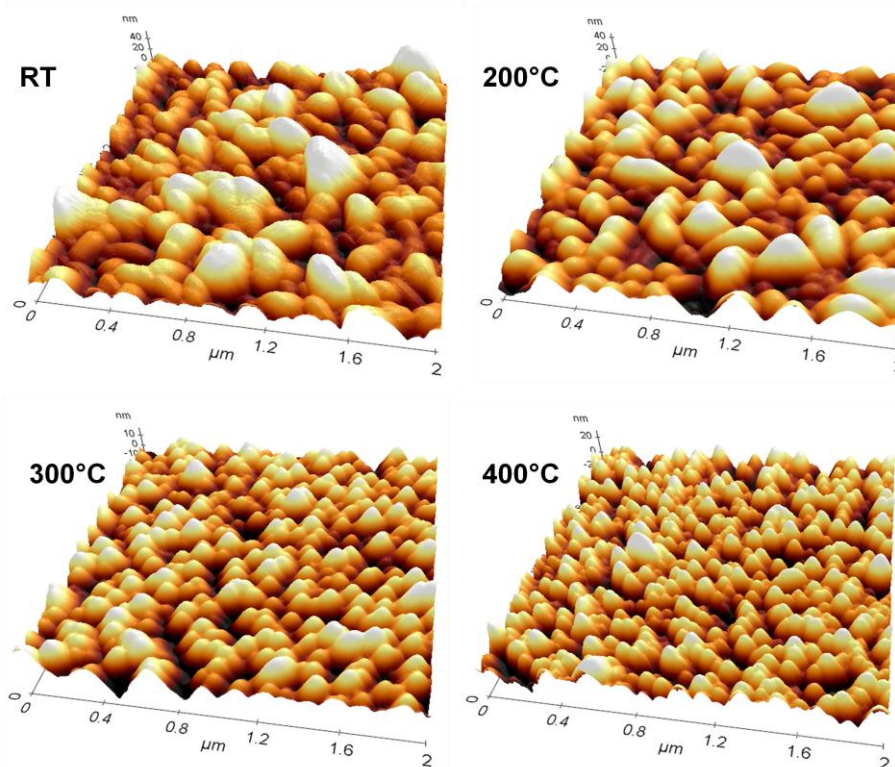
Vzorky byly po depozici vyžihány při různých teplotách (200 °C, 300 °C a 400 °C). Pro porovnání byl ponechán jeden referenční vzorek v původním stavu. Tloušťky vzorků byly 760 ± 20 nm. Žihání bylo prováděno za atmosférického tlaku pomalým ohřevem v atmosféře „forming gas“, což je směs N₂/H₂ v poměru 80:20.

Struktura

Všechny vrstvy ukazují, že jsou naprosto přednostně orientované ve směru osy *c* kolmo k povrchu substrátu, což je typický projev pro vrstvy ZnO dopované hliníkem. Se zvyšující se teplotou se zvětšovala velikost krystalitů a klesala i mikrodeformace a velikost tlakového biaxiálního mřížkového napětí. (Obr. 62). Se zvyšující se teplotou žihání se měnila i morfologie povrchu, což vedlo ke snížení integrální propustnosti.



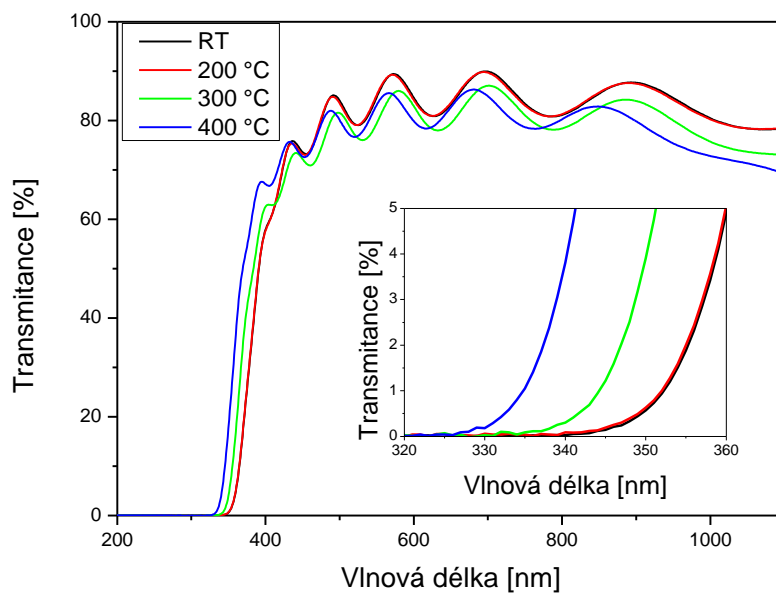
Obr. 62 Velikost mikrodeformace a biaxiálního mřížkového napětí v závislosti na teplotě žihání tenkých vrstev



Obr. 63 AFM snímky povrchové morfologie vrstev v původním stavu a žíhaných za různých teplot

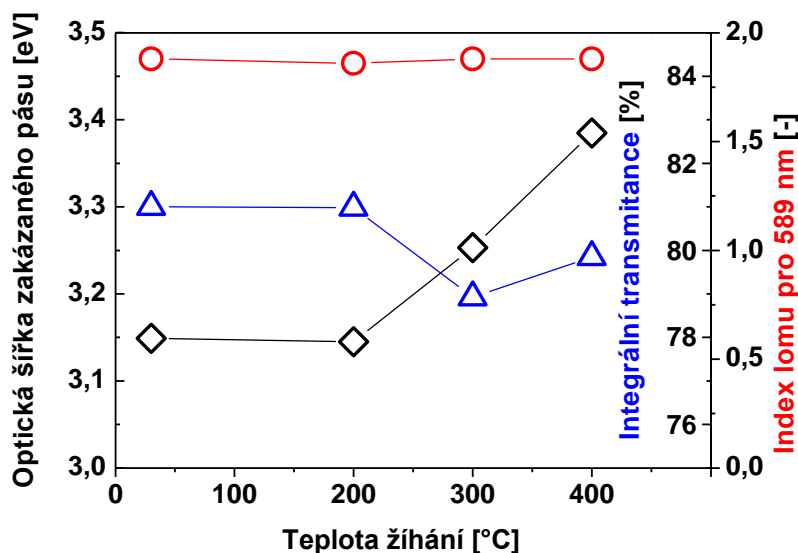
Optické vlastnosti

Na první pohled (Obr. 64) ukazuje, že vrstvy mají téměř identickou tloušťku. Teplota žíhání 200 °C nemá na optické vlastnosti téměř žádný vliv, ale zvyšující teplota již posunula absorpční hranu ke kratším vlnovým délkám a sklon náběžné hrany zůstává téměř ekvidistantní, což znamená, že se rozšiřuje i šířka zakázaného pásu (Obr. 65).



Obr. 64 Spektrální transmittance vrstev po žíhání při různých teplotách

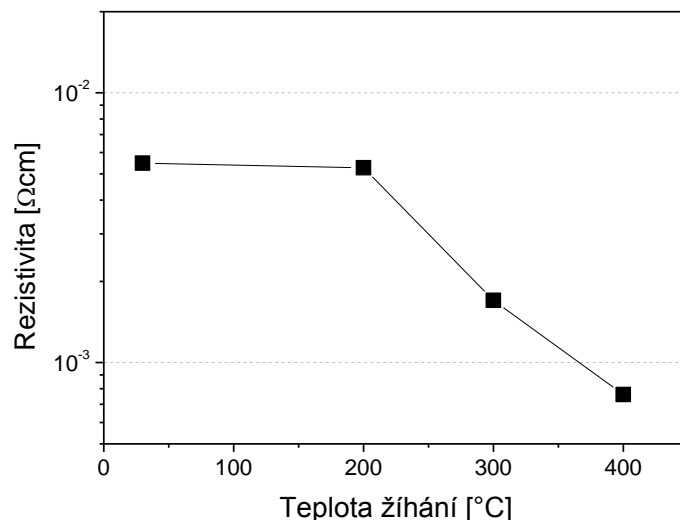
Na druhou stranu s rostoucí teplotou klesá hodnota integrální propustnosti v rozsahu 300 – 1000 nm i přes posun absorpční hrany. Při vyšších vlnových délkách u vrstev žíhaných při 300 a 400 °C dochází k silnější absorpci zejména při vyšších vlnových délkách. Index lomu zůstává u všech vrstev konstantní. Vzhledem k faktu, že atmosféra při ohřevu obsahovala velké množství dusíku, je možné, že ten nadifundoval do povrchu vrstvy a tím došlo ke snížení propustnosti.



Obr. 65 Velikost mikrodeformace a biaxiálního mřížkového napětí v závislosti na teplotě žihání tenkých vrstev

Elektrické vlastnosti

Teplota 200 °C neměla na hodnotu rezistivity opět žádný vliv (stejně jako u strukturních a optických vlastností). Zvýšení teploty žihání snížilo hodnoty rezistivity a při teplotě žihání 400 °C rezistivita dosáhla hodnoty $7,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (Obr. 66). Díky zvýšené teplotě došlo k lepšímu uspořádání mřížky. Očekáváme, že částice, které byly v intersticiálních polohách, se dostaly do substitučních poloh, čímž došlo ke zvýšení koncentrace nosičů náboje a s tím související snížení rezistivity.



Obr. 66 Vliv teploty žihání na hodnoty rezistivity

Výsledek experimentu

Z tohoto experimentu vychází zjištění, že teplota 200 °C nemá na vlastnosti tenkých vrstev ZnO téměř žádný vliv. Zvýšení teploty žíhání nad 300°C způsobuje změny vnitřní struktury ve vrstvách – snižují průměrné hodnoty mikrodeformací a makronapětí. Během tepelného zpracování dochází k uspořádání mřížky, což znamená snižování počtu poruch v krystalické mřížce a to vedlo ke snížení rezistivity. Zlepšení vnitřního uspořádání struktury způsobuje i posun absorpční hrany ke kratším vlnovým délkám. Na hodnotu transmitance má vliv hlavně atmosféra použitá při ohřevu.

5.3.3.2. Žíhání ve vakuu

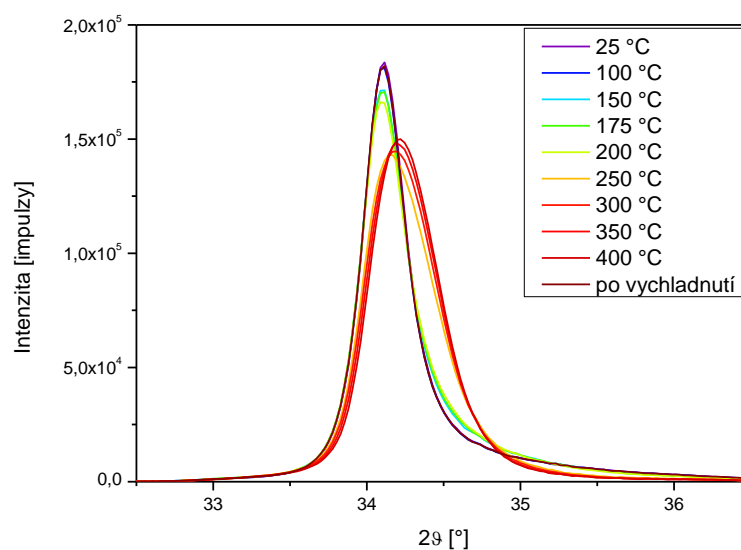
Depoziční parametry

Pro depozici byl použit keramický terč se složením 98 wt% ZnO: 2 wt% Al₂O₃ o průměru 152 mm. Teplota během depozice nebyla nijak zvyšována, tedy proběhla za pokojové teploty (RT) při tlaku 1,3 Pa a výkonu 800 W. Substráty byly uloženy v horizontální poloze uprostřed držáku vzorků v depoziční komoře.

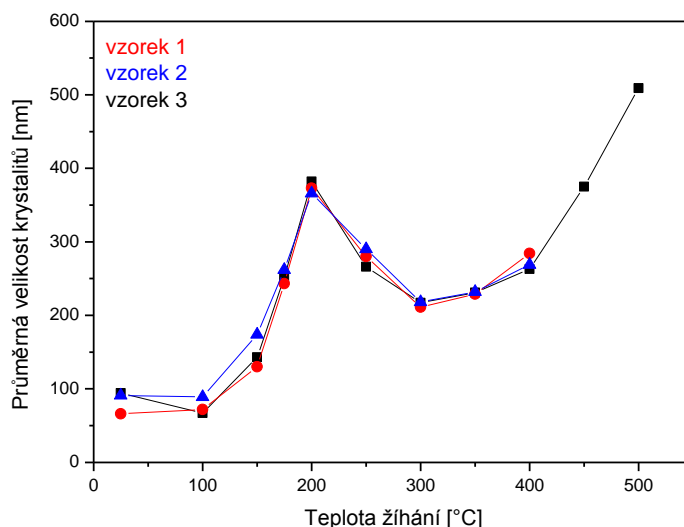
Vzorky byly po depozici vyžíhané ve vysokoteplotní komoře rentgenového difraktometru na teplotu 400°C a jeden až na teplotu 500°C při tlaku cca 1×10^{-4} Pa. Během ohřevu byly snímány difraktogramy *in-situ*. Tloušťky vrstev byly 720 ± 15 nm.

Struktura

Všechny vrstvy ukazují, že jsou naprosto přednostně orientované ve směru osy *c* kolmo k povrchu substrátu. Během ohřevu se měnila poměrně zásadně vnitřní struktura vrstev (Obr. 67). Oproti předchozímu experimentu, kdy ještě 200 °C nemělo na strukturu ani ostatní vlastnosti téměř žádný vliv, se vnitřní uspořádání začalo měnit již při ohřevu na 150 °C. Teplota 200 °C byla poměrně výrazná, kdy došlo k nárůstu velikosti krystalitů, které se posléze zmenšily, aby se po teplotě 300 °C opět začaly zvětšovat (Obr. 68). Experiment byl ukončen na teplotě 500 °C kvůli teplotní stabilitě substrátu. Během ohřevu se zmenšovala velikost biaxiálního napětí vlivem zlepšování uspořádání vnitřní struktury, což jasně indikuje posun difrakční linie směrem k hodnotě polohy standardu, který je pro linii (002) na pozici $34,42^\circ 2\theta$ (viz Obr. 55 a 65).



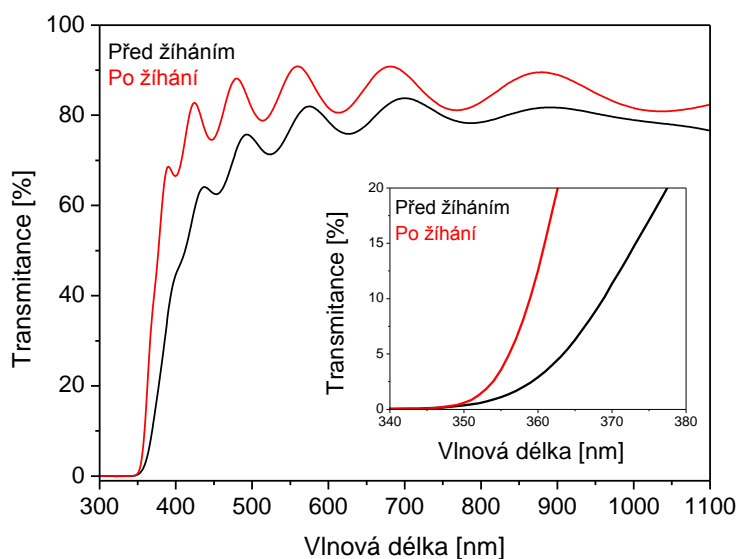
Obr. 67 Difraktogramy snímány *in-situ* na vzorku ZnO:Al žíhaného do 400 °C



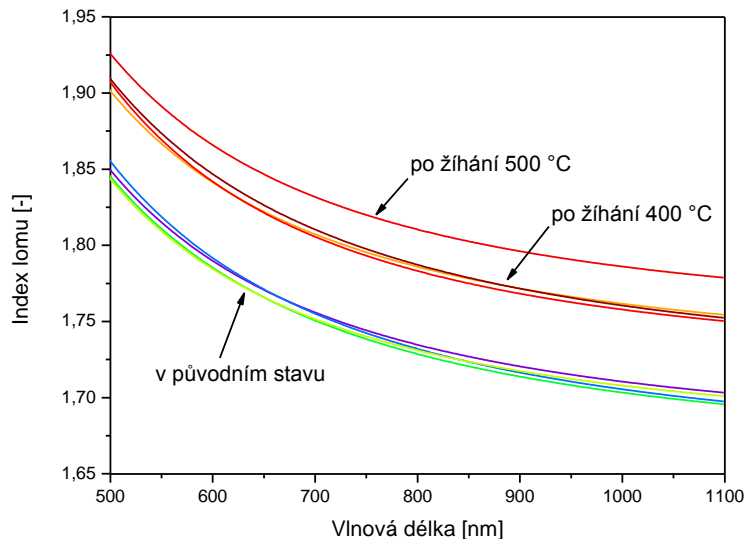
Obr. 68 Porovnání vypočítaných průměrných velikostí krystalitů určených z měření XRD *in-situ* na vzorcích ZnO:Al žihaných do 400 °C

Optické vlastnosti

Optické vlastnosti se během žihání zásadně změnily – při žihání došlo k lepšímu uspořádání struktury a díky tomu se zlepšila propustnost vrstev z původních $83,5 \pm 0,5 \%$ na výsledných $90,5 \pm 0,3 \%$. Sice se neposunula absorpční hrana, ale změnil se náklon náběžné hrany transmittance, což ovlivnilo i velikost optické šířky zakázaného pásu. Hodnoty optické šířky zakázaného pásu vrstev v původním stavu dosahovaly $3,01 \pm 0,05$ eV, po vyžihání se tato hodnota zvětšila až na $3,32 \pm 0,04$ eV. O uspořádání vnitřní struktury svědčí i indexy lomu, které sice nedosahují hodnot pro monokrystal, ale po žihání při teplotě 400 °C se původní indexy lomu zvětšily z hodnoty 1,79 na 1,85 a po žihání při teplotě 500 °C dosáhly hodnoty indexu lomu 1,87 (viz Obr. 70).



Obr. 69 Spektrální transmittance vrstvy před a po žihání ve vakuu na teplotu 400 °C



Obr. 70 Spektrální indexy lomu před a po žihání ve vakuu na teplotu 400 °C a 500 °C

Elektrické vlastnosti

Byly změřeny hodnoty rezistivity vrstev před žiháním a po žihání. V původním stavu vrstvy dosahovaly rezistivity hodnot $3,85 \pm 0,05 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, po vyžihání hodnoty rezistivity klesly na $1,73 \pm 0,10 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$.

Výsledek experimentu

Experiment potvrzuje předpoklad, že prostředí, ve kterém je žihání prováděno, má zásadní vliv na výsledné vlastnosti vrstev. Při žihání ve vakuu se zlepšila propustnost ve viditelné oblasti, zvětšila se optická šířka zakázaného pásu a zvýšila se i hodnota indexu lomu. Teplota ohřevu měla na vrstvy vliv již od 150 °C – opět došlo ke zmenšení biaxiálního napětí. Velikosti krystalitů měnily svou velikost v průběhu ohřevu – do teploty 200 °C rostly, poté došlo ke zmenšení krystalitů a při teplotě 300 °C opět docházelo ke zvětšování průměrné velikosti krystalitů.

5.3.4. Leptání

Změnu morfologie povrchu a s tím spojenou změnu rozptylu světla je možné provádět prepozičním leptáním. Existuje několik metod (chemické, fyzikální), jak leptání provádět. V tomto experimentu bylo zvoleno iontové leptání v argonové atmosféře [55]. Měněným parametrem je zde doba trvání leptání a porovnávána je změna morfologie a míra rozptylu vůči původnímu stavu.

Vzhledem k tomu, že vnitřní struktura není měněna, pouze je odleptávána vlastní vrstva, mění se pouze tloušťka vrstev a morfologie povrchu, není v tomto experimentu řešena vnitřní struktura vrstev, ale pouze změna morfologie povrchu a její vliv na optické vlastnosti.

Depoziční parametry

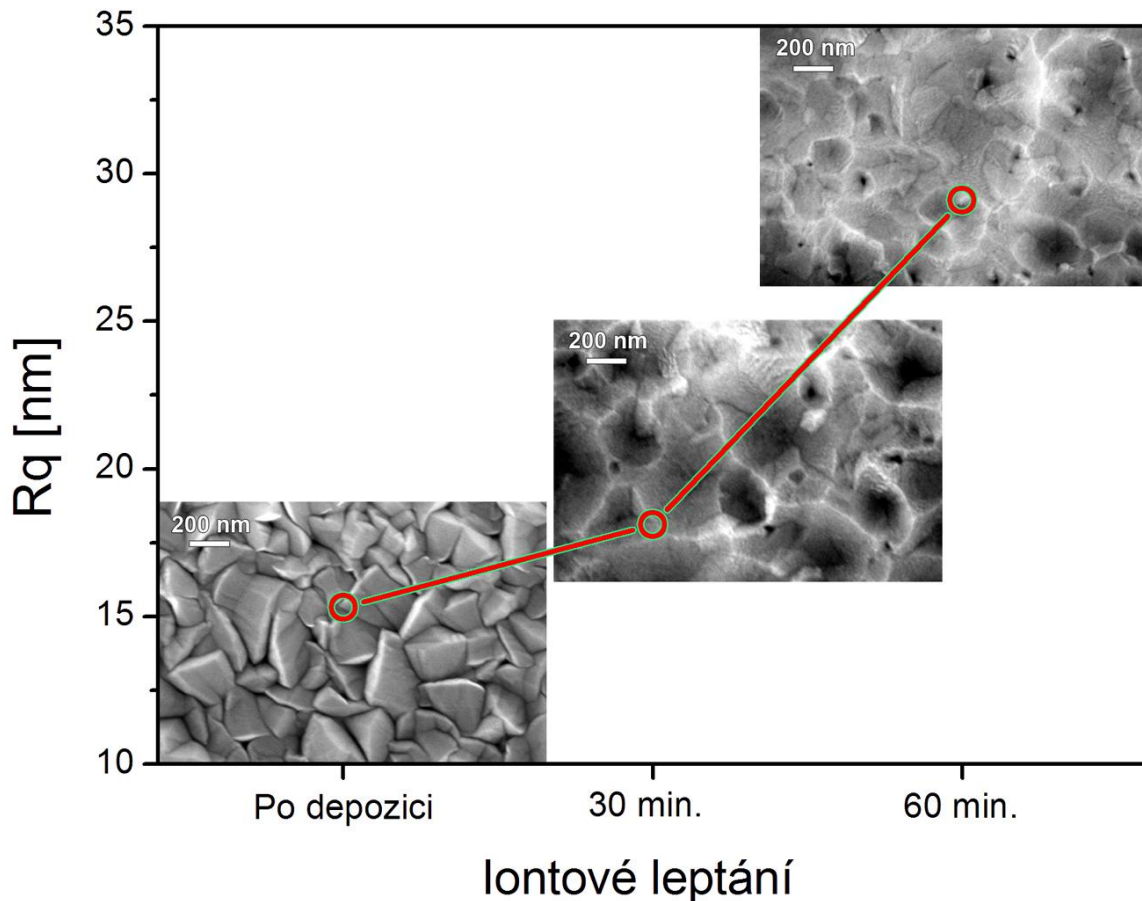
Depozice tenké vrstvy byla provedena z keramického terče se složením 98 wt% ZnO: 2 wt% Ga₂O₃ o průměru 101,6 mm. Teplota během depozice nebyla zvyšována – tedy depozice proběhla za pokojové teploty (RT), tlak argonového pracovního plynu při depozici byl konstantní (1,3 Pa), výkon během depozice byl taktéž konstantní 600 W. Substráty byly uloženy v horizontální poloze uprostřed držáku vzorků v depoziční komoře.

Iontové leptání bylo prováděno radio-frekvenčním re-naprašováním galiem dopovaných tenkých vrstev oxidu zinečnatého při konstantním výkonu 250 W na substráty umístěné

horizontálně. Měněn byl čas leptání – bez leptání, iontové leptání 30 minut a iontové leptání 60 minut. Počáteční leptací rychlost byla 6nm/min.

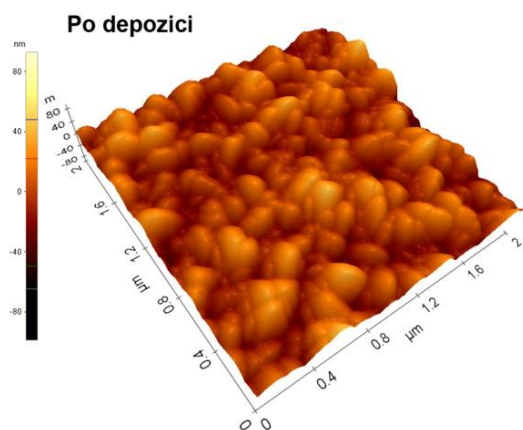
Struktura

Vzhledem k faktu, že vrstvy v původním stavu měly všechny stejnou tloušťku (cca 1050 nm), po iontovém leptání, kdy leptací rychlost není konstantní – z počátku je cca 6 nm/min, dochází nejen ke zdrsňování povrchu, ale i k úbytku tloušťky vrstvy (Tab. 9). Vliv iontového leptání na povrchovou morfologii je ukázán na (Obr. 71, 72).

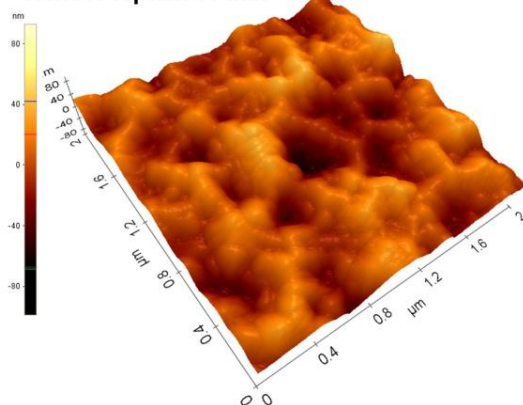


Obr. 71 Vliv doby iontového leptání na morfologii povrchu a hodnotu povrchové drsnosti

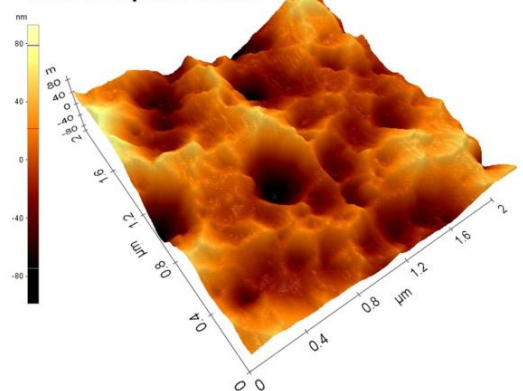
Na povrchu leptaných vzorků jsou vytvořeny krátery o velikosti 200 – 300 nm. Povrchová drsnost s dobou leptání roste. V původním stavu dosahuje hodnota $R_q = 16,5$ nm, po iontovém leptání po dobu 60 minut se zvyšuje hodnota R_q na 38,2 nm.



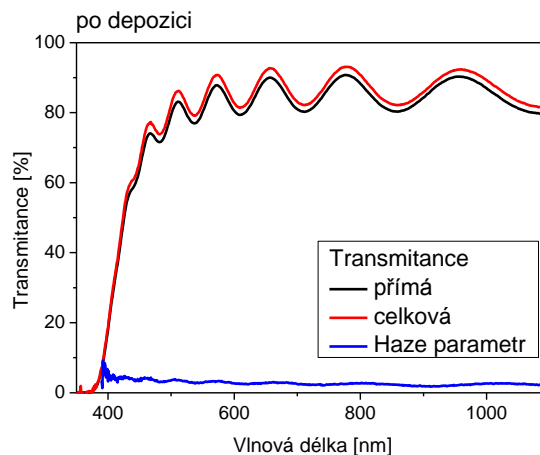
Po depozici



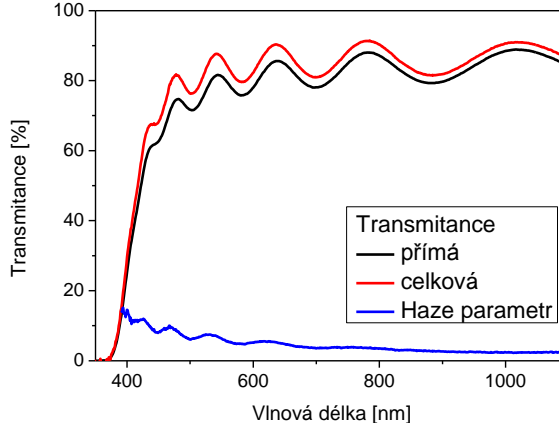
iontové leptání 30 min



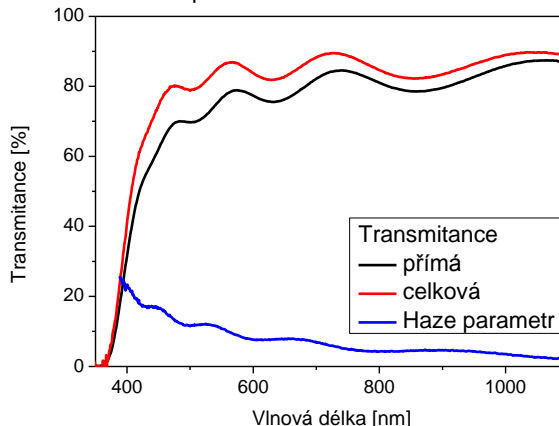
iontové leptání 60 min



po depozici



iontové leptání 30 minut



iontové leptání 60 minut

Obr. 73 Transmisní spektra vrstev ZnO:Ga v původním stavu a po iontovém leptání 30 a 60 minut

Optické vlastnosti

Transmisní spektra ukazují, že leptání má zásadní vliv na rozptylové vlastnosti vrstev hlavně ve viditelné oblasti elektromagnetického záření. Přestože se zvyšuje rozptyl vyjádřený tzv. Haze parametrem (Obr. 73), celková propustnost se však téměř v rozsahu 400 – 1000 nm nezměnila (Tab. 9). S prodlužujícím se časem leptání a tudíž menší tloušť vrstev je také posouvána absorpční hrana ke kratším vlnovým délkám a s tím souvisí rozšiřování optické šířky zakázaného pásu (Tab. 9).

Tab. 9: Optické parametry leptaných vrstev

	tloušťka vrstvy [nm]	optická šířka zakázaného pásu [eV]	Integrální transmitance (400 – 1000 nm) [%]		Haze parametr [%]
			přímá	celková	
po depozici	1050	2,91	87,4	88,7	1,40
iontové leptání 30 min	860	2,95	84,9	87,9	3,39
iontové leptání 60 minut	615	2,99	82,8	88,4	6,43

Výsledek experimentu

Iontové leptání mělo na povrchovou strukturu předpokládaný vliv – s prodlužující se dobou leptání roste hodnota povrchové drsnosti a zvětšuje se rozptyl světla. Nevýhoda tohoto způsobu úpravy povrchu je velký úbytek materiálu – po iontovém leptání po dobu 60 minut sice povrchová drsnost dosáhla až hodnoty 38,2 nm a hodnota Haze parametru je 6,43 % v oblasti viditelného záření (400 – 1000 nm), ale tloušťka vrstvy se zmenšila téměř na 60 % (úbytek tloušťky vrstvy byl více než 400 nm z původních cca 1000 nm).

6. Závěr

Předložená disertační práce je zaměřena na studium povrchové morfologie a optických vlastností tenkých vrstev vybraných transparentních vodivých oxidů. Vybraným materiálem pro tuto studii byl dopovaný oxid zinečnatý, který díky svým vlastnostem a dostupnosti je jedním z velmi perspektivních materiálů použitelných např. jako horní sběrnice nebo zadní odrazná vrstva v sestavě tenkovrstvého solárního článku. Právě tato aplikace měla dominantní vliv při definování cílů práce, ve kterých kromě 1. cíle – vypracování metodických postupů pro získání optických parametrů z optických spektroskopických experimentálních technik, a 2. cíle – získání poznatků o vlivu vybraných technologických parametrů na fyzikální vlastnosti dopovaného oxidu zinečnatého, je zahrnutý i 3. cíl, který požaduje prozkoumání vlivu vybraných technologických parametrů na krystalickou strukturu a zejména na morfologii povrchu a optické vlastnosti tenkých vrstev dopovaného oxidu zinečnatého.

Hlavní přínosy disertační práce:

V rámci práce byly vytvořené a ověřené programy pro vyhodnocování optických vlastností tenkých transparentních vrstev doplňující UV-Vis spektrofotometrii – TF SpecFit a TF-SpecGap. Díky těmto programům je možné získat informace o tloušťce vrstvy a optických parametrech jednoduché transparentní vrstvy – spektrální index lomu, spektrální extinkční koeficient, optické šířce zakázaného pásu. Bylo použito nového přístupu, který výrazně zkracuje čas nutný pro vyhodnocování naměřených dat.

Byly získány nové poznatky o vlivu technologických podmínek při naprašování, podepozičním žíhání a iontovém leptání na vlastnosti tenkých vrstev dopovaného oxidu zinečnatého.

Byl zjištěn vliv výše uvedených technologických parametrů na krystalickou strukturu, optické parametry a morfologii povrchu:

Dopující prvek má zásadní vliv na strukturu vrstvy – ovlivňuje přednostní orientaci krystalitů, což je pravděpodobně způsobeno elektronovou strukturou dopujícího prvku. Tenké vrstvy oxidu zinečnatého mají za všech zkoumaných okolností výraznou přednostní orientaci (tím se rozumí, že na rentgenových difraktogramech je vidět jen jedna difrakční linie a její druhý řád), kdežto např. tenké vrstvy ZnO dopované galiem dosáhly výrazné přednostní orientace jen ve specifických případech (např. při depozici na substrát nakloněný od povrchu držáku vzorků). Vrstvy ZnO dopované galiem nebo skandiem v celku nemají lepší výsledky než vrstvy dopované hliníkem, ale rozhodně mají svůj potenciál.

Ovlivňováním struktury vlivem naklonění substrátu během depozice bylo dosaženo odklonění o 11-14° přednostně orientovaných krystalitů od kolmice k povrchu substrátu, ale oproti původním předpokladům nebylo dosaženo zvýšení propustnosti nebo snížení rezistivity ve vrstvách.

Při zvyšování teploty, ať už během depozice nebo při podepozičním žíhání, dochází k lepšímu uspořádání struktury. Atomy, které byly v intersticiální poloze, se dostávají do substitučních poloh, mizí další nehomogenity mřížky, což ve většině případů způsobuje zvýšení propustnosti ve viditelné oblasti elektromagnetického záření a dochází ke zmenšení rezistivity. Zásadní vliv má atmosféra při tomto procesu – atmosféra „forming gas“, která je tvořena 80 % N₂ a 20 % H₂ způsobuje sice zlepšení vodivosti vzorků, posouvá absorpční hranu ke kratším vlnovým délkám, což rozšiřuje optickou šířku zakázaného pásu, ale na

druhou stranu snižuje hodnoty spektrální propustnosti ve viditelné oblasti a dochází k silnější absorpci při vyšších vlnových délkách. Navíc pro žíhání musela být použita teplota vyšší než 200°. Oproti tomu materiál žíhaný ve vakuu začal reagovat na teplotu již při 150 °C – zvýšila se integrální propustnost ve viditelné oblasti, především v oblasti kratších vlnových délek, zvětšila se optická šířka zakázaného pásu, zvýšil se spektrální index lomu, což svědčí o zhuštění materiálu a snížila se rezistivita. Při porovnání výsledných optických vlastností je pro dopované tenké vrstvy oxidu zinečnatého vhodnější použití žíhání ve vakuu – je nutná menší teplota žíhání a dochází ke zvýšení propustnosti ve viditelné oblasti elektromagnetického záření.

Na drsnost má největší vliv leptání. V práci bylo použito iontové leptání při časech 30 a 60 minut, které nejlepších výsledků (největšího difúzního rozptylu ve viditelné oblasti) dosáhlo po leptání 60 minut, ale došlo k velkému úbytku materiálu. V této oblasti bude nezbytné připravit další experimenty a optimalizovat dobu leptání pro dosažení nejvhodnější morfologie povrchu pro rozptyl světla.

Nejmenších hodnot rezistivity – hodnota $7,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bylo dosaženo u vrstev ZnO dopovaných hliníkem po žíhání v atmosféře „forming gas“ na teplotu 400 °C. Transmittance se v průměru pohybovala okolo 90 %.

Optické parametry vrstev tenkých vrstev byly nejvíce ovlivněny iontovým leptáním. S prodlužující se dobou iontového leptání materiálu dochází k většímu rozptylu dopadajícího záření. Tlak během depozice, odklon substrátu od povrchu držáku vzorků během depozice nebo dopující prvek mají na optické vlastnosti zanedbatelný vliv.

V práci bylo provedeno několik pilotních experimentů pro potvrzení výsledků z měření UV-Vis spektroskopii pomocí spektroskopické elipsometrie. V dalších experimentech bude vhodné elipsometrii - metodu, která má větší potenciál pro popis složitějších struktur, např. multivrstev, zkombinovat s měřeními na UV-Vis spektrofotometru. Bude tak získána větší škála informací o optických, ale i elektrických vlastnostech tenkých vrstev.

Použité zdroje

- [1] „Review of TCO Thin Films,“ [Online]. Available: <http://www.docstoc.com/docs/67938745/Review-of-TCO-Thin-Films-Price-Transparency>. [Přístup získán 23 červenec 2012].
- [2] T. Minami, „New n-Type Transparent Conducting Oxides,“ *MRS Bulletin*, sv. 25, pp. 38-44, 2000.
- [3] D. S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, New York: Springer, 2010.
- [4] R. Gordon, „Criteria for Choosing Transparent Conductors,“ *MRS Bulletin*, sv. August 2000, pp. 52-57, 2000.
- [5] C. Klingshirn, „ZnO: Material, Physics and Applications,“ *ChemPhysChem*, sv. 8, pp. 782-803, 2007.
- [6] C. Klingshirn, „ZnO: From basics towards applications,“ *Physica status solidi (b)*, sv. 244, č. 9, pp. 3027-3073, 2007.
- [7] I. Kraus, *Struktura a vlastnosti krystalů*, Praha: ACADEMIA, 1993.
- [8] X. Zhu, H. Wu, D. Qiu, Z. Yuan, G. Jing, J. Kong a W. Shen, „Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin films,“ *Optics Communications*, sv. 283, pp. 2695-2699, 2010.
- [9] R. Zhang, P. Yin, N. Wang a L. Guo, „Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods,“ *Solid State Sciences*, sv. 11, pp. 865-869, 2009.
- [10] P. Ballo, *Odborný seminář "Numerické simulácie vlastností ZnO z prvých princípov"*, Teslova 3, Plzeň, 12.4.2011.
- [11] M. Dric, *Svojstva elementov*, Moskva: Metallurgia, 1985.
- [12] P. Ballo, L. Harmatha, V. Tvarožek a P. Šutta, „First-principles study of p-type doping in ZnO,“ v *Sborník příspěvků ze 3. České fotovoltaické konference, 2.-5.11.2008*, Brno, 2008.
- [13] S. Flickyngarová, M. Netrvalová, L. Prušáková, V. Vavruňková, A. Pullmannová, E. Vavrinský, P. Gašpírek, P. Ballo, I. Novotný, P. Šutta a V. Tvarožek, „Sputtered transparent conductive ZnO:Al thin films for solar cells,“ v *Sborník příspěvků ze 3. České fotovoltaické konference, 3.-5.11.2008*, Brno, 2008.
- [14] V. Tvarožek, S. Flickyngarová, I. Novotný, A. Řeháková, P. Šutta, M. Netrvalová, L. Prušáková, P. Ballo a E. Vavrinský, „Influence of spatial sputtering distribution on TCO thin film properties,“ v *14th International Conference on Thin Films and Reactive Sputter Deposition, 17.-20.11.2008*, Gent, Belgium, 2008.
- [15] Y. Yu, „Preparation and properties of ZnO:Ga films prepared by rf magnetron sputtering at low temperature,“ *Applied Surface Science*, sv. 239, pp. 222-226, 2005.
- [16] K. Ellmer, „Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, sv. 34, č. 21, pp. 3097-3108, 2001.
- [17] K. J., M. Zeman, O. Kluth a F. T. M. Smole, „Effect of surface roughness of ZnO:Al films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells,“ *Thin Solid Films*, sv. 426, pp. 296-304, 2003.
- [18] H. Pillai, J. Krč a M. Zeman, „Optical Modeling of a-Si:H Thin Film Solar Cells with Rough Interfaces,“ *Proceedings of SAFE 2001, Veldhoven, The Netherlands*, sv. 159, 2001.

- [19] H. Bennett a J. Porteus, „Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence,“ *Journal of the Optical Society of America*, sv. 51, č. 2, pp. 123-129, 1961.
- [20] D. Lide a W. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics - 90th edition, CRC Press, 2009-2010.
- [21] D. Zhang, R. Gao a H. Ma, „Burstein shift and UV photoresponse in IBAD-deposited transparent conductin ZnO films,“ *Thin Solid Films*, sv. 295, pp. 83-86, 1997.
- [22] Y. Liu, S. Yang, G. Wei, H. Song, C. Cheng, C. Xue a Y. Yuan, „Electrical and optical properties dependence on evolution of roughness and thickness of Ga:ZnO films on rough quartz substrates,“ *Surface and Coatings Technology*, sv. 205, pp. 3530-3534, 2011.
- [23] O. Kluth, G. Schope, J. Hupkes, C. Agashe, J. Muller a B. Rech, „Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour,“ *Thin Solid Films*, sv. 442, pp. 80-85, 2003.
- [24] S. Fernandez, S. Pust, J. Hupkes a F. Naranjo, „Development of two-step etching approach for aluminium doped zinc oxide using a combination of standard HCl and NH₄Cl etch steps,“ *Thin Solid Films*, sv. 520, pp. 4678-4684, 2012.
- [25] S. Fernandez a J. Gandía, „Fernandez - Texture optimization process of ZnO:Al thin films using NH₄Cl aqueous solution for applications as antireflective coating in thin film solar cells,“ *Thin Solid Films*, sv. 520, pp. 4698-4702, 2012.
- [26] H. Zhu, J. Hupkes, E. Bunte, J. Owen a S. Huang, „Novel etching method on high rate ZnO:Al thin films reactively sputtered from dual tube metallic targets for silicon-based solar cells,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, sv. 95, pp. 964-968, 2011.
- [27] J. Hupkes, B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, B. Zwaygardt, J. Muller, R. Drese a M. Wuttig, „Surface textured MF-sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, sv. 90, pp. 3054-3060, 2006.
- [28] W. Yen, Y. Lin a J. Ke, „Surface textured ZnO:Al thin films by pulsed DC magnetron sputtering for thin film solar cells applications,“ *Applied Surface Science*, sv. 257, pp. 960-968, 2010.
- [29] Y. Ham, A. Efremov, H. Lee, S. Yun, N. Min, K. Baek, L. Do a K. Kwon, „Etching characteristics and mechanism of Ga-doped ZnO thin films in inductively-coupled HBr/X (X=Ar, He, N₂, O₂) plasmas,“ *Vacuum*, sv. 85, pp. 1021-1025, 2011.
- [30] J. Hupkes, Ph.D. thesis "Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dunnschichtsolarzellen", Julich: Forschungszentrum Julich GmbH, Institut für Photovoltaik, 2005.
- [31] V. Tvarožek, I. Novotný, P. Šutta, S. Flickyngeroá, K. Shtereva a E. Vavrinský, „Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films,“ *Thin Solid Films*, sv. 515, pp. 8756-8760, 2007.
- [32] S. Flickyngeroá, Disertační práce "Naprášovanie transparentných vodivých tenkých vrstiev oxidov Zn", Bratislava: STU v Bratislave FEI, 2010.
- [33] S. Flickyngeroá, V. Tvarožek a P. Gašpíerik, „Zinc Oxide - A unique material for advanced photovoltaic solar cells,“ *Journal of electrical engineering*, sv. 61, č. 5, pp. 291-295, 2010.
- [34] P. Šutta, Habilitační práce "Skúmanie tenkých vrstiev metódami röntgenovej práškovej difrakcie", Liptovský Mikuláš: Vojenská academia v Liptovskom Mikuláši, Fakulta logistiky, Katedra fyziky, 1998.

- [35] I. Francevič a F. B. S. Voronov, *Uprugije postojannyje I moduli progosti metallov I nemetallov*, Kijev: Naukova dumka, 1982.
- [36] H. Tompkins a E. Irene, *Handbook of ellipsometry*, Springer, 2005.
- [37] „Atomic Force Microscopy,“ University of Wisconsin System., [Online]. Available: <https://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanoquest/afm/>. [Přístup získán 24 07 2012].
- [38] „Elektronová mikroskopie,“ VŠCHT, [Online]. Available: http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf. [Přístup získán 25 07 2012].
- [39] C. Kittel, *Úvod do fyziky pevných látek*, Praha: Academia, 1985.
- [40] P. Šutta, *Metodika na měření rezistivity tenkých vrstev čtyř-bodovou metodou*, 2007.
- [41] E. Vavrinský a P. Šutta, *Software na řešení rezistivity tenkých vrstev čtyř-bodovou metodou*, 2007.
- [42] M. Netrvalová a J. Očenášek, *Software "Vyhodnocování analytických spekter"*, 2010.
- [43] R. Swanepoel, „Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,“ *J. Phys. E: Sci. Instrum*, sv. 16, pp. 1214-1222, 1983.
- [44] J. Singh, *Optical properties of Condensed Matter and Applications*, West Sussex, England: Wiley, 2007.
- [45] J. Müllerová, *Spektrofotometria tenkých vrstiev*, Liptovský Mikuláš: Slovenská elektrotechnická spoločnosť, Pobočka pri Vojenskej akadémii v Liptovskom Mikuláši, 2004.
- [46] J. Očenášek, M. Netrvalová a P. Šutta, „Determination of optical parameters of thin films from transmittance spectra,“ v *Proceedings of the 17th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*, 22. - 24.6.2011, Spa Nový smokovec, High Tatras, Slovakia, 2011.
- [47] D. Poelman a P. Smet, „Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, sv. 36, pp. 1850-1857, 2003.
- [48] J. Očenášek a M. Netrvalová, *Software "TF-SpecGap Určování optické šířky zakázaného pásu"*, 2011.
- [49] S. Flickyngerová, M. Netrvalová, L. Prušáková, V. Tvarožek, I. Novotný, P. Šutta a A. Pullmannová, „Effect of sputter-particle flux variation on properties of ZnO:Al thin films,“ v *2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides* 22.-26.10.2008, Crete, Greece, 2008.
- [50] M. Netrvalová, I. Novotný, V. Tvarožek, L. Prušáková a P. Šutta, „Influence of different dopants on physical properties of ZnO for photovoltaic applications,“ v *27th International Conference on Microelectronics - Proceedings*, 16 - 19 May 2010, Niš, Serbia, 2010.
- [51] I. Novotný, D. Kotorová, S. Flickyngerová, V. Tvarožek, L. Spiess, P. Schaaf, M. Netrvalová a P. Šutta, „Effect of Substrate Temperature on Oblique-Angle Sputtered ZnO:Ga Thin films,“ v *Conference Proceedings The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, 25-27 October 2010, Smolenice Castle, Slovakia, 2010.
- [52] M. Netrvalová, I. Novotný, L. Prušáková, V. Tvarožek a P. Šutta, „Influence of deposition regime on physical properties of gallium doped zinc oxide films,“ *Vacuum*, sv. 86, pp. 707-710, 2012.

- [53] V. Tvarožek, I. Novotný, P. Šutta, M. Netrvalová, I. Vávra, J. Bruncko, P. Gašpírek a S. Flickyngerová, „Oblique Angle Sputtering of ZnO:Ga Thin Films,“ *Physics Procedia*, sv. 32, pp. 456-463, 2012.
- [54] S. Flickyngerová, M. Netrvalová, I. Novotný, M. Vojs, P. Šutta, E. Vavrinský a V. Tvarožek, „Effects of sputtering pressure on the properties of ZnO:Ga Films,“ v *Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science, 14-18 May 2012*, Florence, Italy, 2012.
- [55] S. Flickyngerová, M. Netrvalová, I. Novotný, J. Bruncko, P. Gašpírek, P. Šutta a V. Tvarožek, „Ion sputter etching of ZnO:Ga thin film surfaces,“ *Vacuum*, sv. 86, pp. 703-706, 2012.
- [56] K. Alim, V. Fonoberov, M. Shamsa a A. Balandin, „Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals,“ *Journal of Applied Physics*, sv. 97, pp. 124313 1-5, 2005.
- [57] D. Basak a S. Sen, „Determination of optical constants of Y₂O₃ films from reflectance and transmittance data using different approaches,“ *Materials Letters*, sv. 25, pp. 9-12, 1995.
- [58] P. Šutta, *Meranie Hallovho javu - studijní texty*.

Publikační činnost autora:

Kniha

- [I] NETRVALOVÁ, M., DLOUHÝ, J., DUCHEK, P. Chemie - cvičení. 1. vyd. Plzeň :
Západočeská univerzita, 2010, ISBN: 978-80-7043-926-5

Kapitola v knize

- [I] TVAROŽEK, V., ŠUTTA, P., FLICKYNGEROVÁ, S., NOVOTNÝ, I., GAŠPIERIK, P.,
NETRVALOVÁ, M., VAVRINSKÝ, E. Preparation of transparent conductive AZO thin
films for solar cells. In Semiconductor Technologies. Vukovar : In-Teh, 2010, s. 271-294.
ISBN: 978-953-307-080-3

Software

- [I] NETRVALOVÁ, M., OČENÁŠEK, J. Vyhodnocování analytických spekter. 2010.
[II] OČENÁŠEK, J., NETRVALOVÁ, M. TF-SpecGap - Software pro určování optické šířky
zakázaného pásu. 2011.

Článek

- [I] NETRVALOVÁ, M., VAVRUŇKOVÁ, V., MÜLLEROVÁ, J., ŠUTTA, P. Optical
properties of re-crystallized polycrystalline silicon thin films from a-Si films deposited by
electron beam evaporation. Journal of Electrical Engineering, 2009, roč. 60, č. 5, s. 279-
282. ISSN: 1335-3632
- [II] SHTEREVA, K., TVAROŽEK, V., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P., NOVOTNÝ, I.,
PULLMANNOVÁ, A. Effect of Doping on the Optical and Structural Properties of ZnO
Thin Films Prepared by RF Diode Sputtering. ECS Transactions, 2009, roč. 25, č. 12, s.
65-72. ISSN: 1938-5862
- [III] PRUŠÁKOVÁ, L., VAVRUŇKOVÁ, V., NETRVALOVÁ, M., MÜLLEROVÁ, J.,
ŠUTTA, P. Quantum Size Effects in a-Si:H Films Prepared by PECVD with Different
Hydrogen-Diluted Silane. Advances in Science and Technology, 2010, roč. 74, č.
neuvedeno, s. 137-142. ISSN: 1662-0356
- [IV] BRUNCKO, J., VINCZE, A., NETRVALOVÁ, M., UHEREK, F., ŠUTTA, P. Pulsed
laser deposition of ZnO in N₂O atmosphere. Applied Physics A - Materials Science &
Processing, 2010, roč. 101, č. 4, s. 665-669. ISSN: 0947-8396
- [V] MÜLLEROVÁ, J., PRUŠÁKOVÁ, L., NETRVALOVÁ, M., VAVRUŇKOVÁ, V.,
ŠUTTA, P. A study of optical absorption in amorphous hydrogenated silicon thin films of
varied thickness. Applied Surface Science, 2010, roč. 256, č. 18, s. 5667-5671. ISSN:
0169-4332
- [VI] FLICKYNGEROVÁ, S., SKRINIAROVA, J., NETRVALOVÁ, M., KOVÁČ, J.,
NOVOTNÝ, I., ŠUTTA, P., TVAROŽEK, V. Surface modification of doped ZnO thin
films. Applied Surface Science, 2010, roč. 256, č. 18, s. 5606-5609. ISSN: 0169-4332
- [VII] BRUNCKO, J., VINCZE, A., NETRVALOVÁ, M. Study of ZnO layer growth by
pulsed laser deposition from Zn and ZnO targets. Vacuum, 2010, roč. 84, č. 1, s. 162-165.
ISSN: 0042-207X
- [VIII] FLICKYNGEROVÁ, S., NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., NOVOTNÝ, I.,
ŠUTTA, P., TVAROŽEK, V. Modification of AZO thin-film properties by annealing and
ion etching. Vacuum, 2010, roč. 84, č. 1, s. 215-217. ISSN: 0042-207X
- [IX] PRUŠÁKOVÁ, L., VAVRUŇKOVÁ, V., NETRVALOVÁ, M., MÜLLEROVÁ, J.,
ŠUTTA, P. Optical and structural characterization of inhomogeneities in a-Si:H to mc-Si
transition. Vacuum, 2010, roč. 85, č. 4, s. 502-505. ISSN: 0042-207X

- [X] FLICKYNGEROVÁ, S., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P., NOVOTNÝ, I., TVAROŽEK, V., GAŠPIERIK, P., BRUNCKO, J. Effects of sputtering power and pressure on properties of ZnO:Ga thin films prepared by oblique-angle deposition. *Thin Solid Films*, 2011, roč. 520, č. 4, s. 1233-1237. ISSN: 0040-6090
- [XI] NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., MÜLLEROVÁ, J., ŠUTTA, P. Optical properties of amorphous hydrogenated and microcrystalline silicon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition and re-crystallized at moderate temperatures. *Physica Status Solidi C*, 2011, roč. 8, č. 9, s. 2680-2683. ISSN: 1610-1642
- [XII] BRUNCKO, J., VINCZE, A., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P., HAŠKO, D., MICHALKA, M. Annealing and recrystallization of amorphous ZnO thin films deposited under cryogenic conditions by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2011, roč. 520, č. 2, s. 866-870. ISSN: 0040-6090
- [XIII] MULLEROVÁ, J., FISCHER, M., NETRVALOVÁ, M., ZEMAN, M., ŠUTTA, P. Influence of deposition temperature on amorphous structure of PECVD deposited a-Si:H thin films. *CENTRAL EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICS*, 2011, roč. 9, č. 5, s. 1301-1308. ISSN: 1895-1082
- [XIV] PRUŠÁKOVÁ, L., FLICKYNGEROVÁ, S., FISCHER, M., NOVOTNÝ, I., TIJSSEN, M., NETRVALOVÁ, M., ZEMAN, M., TVAROŽEK, V., ŠUTTA, P. Analysis of single junction a-Si:H solar cells grown on different TCO's. *Vacuum*, 2012, roč. 86, č. 6, s. 765-768. ISSN: 0042-207X
- [XV] BRUNCKO, J., VINCZE, A., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P., MICHALKA, M., UHEREK, F. Cryogenic pulsed laser deposition of ZnO. *Vacuum*, 2012, roč. 86, č. 6, s. 684-688. ISSN: 0042-207X
- [XVI] TVAROŽEK, V., NOVOTNÝ, I., ŠUTTA, P., NETRVALOVÁ, M., VÁVRA, I., BRUNCKO, J., GAŠPIERIK, P., FLICKYNGEROVÁ, S. Oblique Angle Sputtering of ZnO:Ga Thin Films. *Physics Procedia*, 2012, roč. 32, s. 456-463. ISSN: 1875-3892
- [XVII] NETRVALOVÁ, M., NOVOTNÝ, I., PRUŠÁKOVÁ, L., TVAROŽEK, V., ŠUTTA, P. Influence of deposition regime on physical properties of gallium doped zinc oxide films. *Vacuum*, 2012, roč. 86, č. 6, s. 707-710. ISSN: 0042-207X
- [XVIII] FLICKYNGEROVÁ, S., NETRVALOVÁ, M., NOVOTNÝ, I., BRUNCKO, J., GAŠPIERIK, P., ŠUTTA, P., TVAROŽEK, V. Ion sputter etching of ZnO:Ga thin film surfaces. *Vacuum*, 2012, roč. 86, č. 6, s. 703-706. ISSN: 0042-207X

Stat' ve sborníku

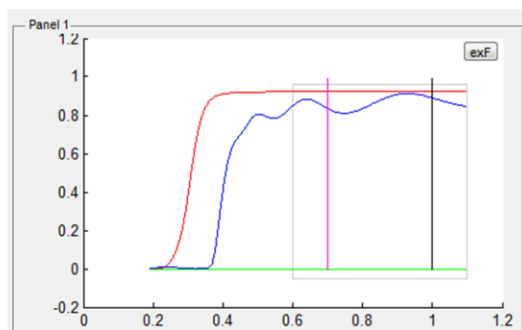
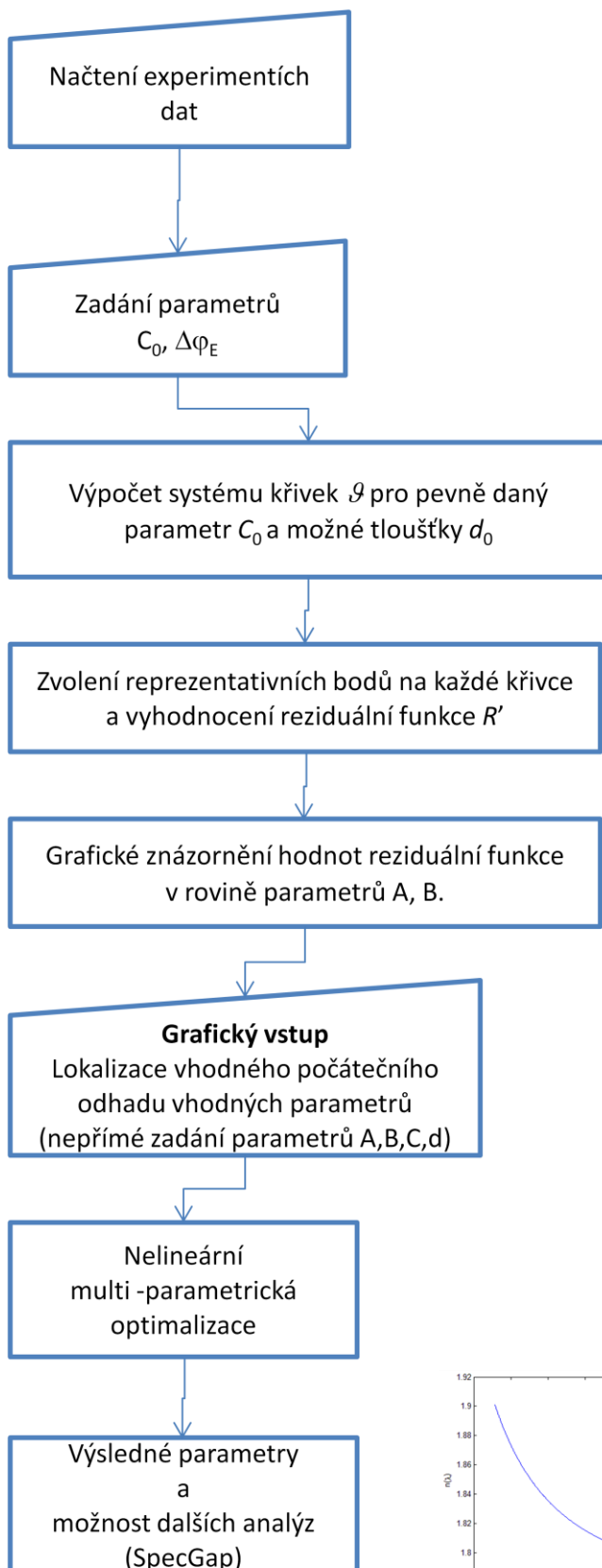
- [I] VAVRUŇKOVÁ, V., NETRVALOVÁ, M., VAN ELZAKKER, G. Structural and Optical Properties of a-Si:H Thin Films in Multilayered Structures. In *Proceedings of the 13th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Žilina: University of Žilina, 2007. s. 109-112. ISBN: 978-80-8070-709-5
- [II] NETRVALOVÁ, M., VAVRUŇKOVÁ, V., MEDLÍN, R. Optical Properties of ZnO:Al Thin Films for Photovoltaic Applications. In *Proceedings of the 13th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Žilina: University of Žilina, 2007. s. 121-124. ISBN: 978-80-8070-709-5
- [III] ZUBKO, P., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P. Vplyv parametrov depozície na štruktúru a rýchlosť rastu Al vrstiev pripravených metódou magnetronového naprašovania. In *Vrstvy a povlaky 2007*. Trenčín: Digital graphic, 2007. s. 197-199. ISBN: 978-80-969310-4-0
- [IV] NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., ŠUTTA, P. Optical properties of ZnO:Al thin films deposited on TF600 sputtering system. In *Vákuové technológie - nové trendy vo výskume a aplikáciách*. Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť, 2007. s. 116-118. ISBN: 978-80-969435-3-1

- [V] PRUŠÁKOVÁ, L., NETRVALOVÁ, M., ZUBKO, P., ŠUTTA, P. Deposition of ZnO:Al for photovoltaic applications in TF 600 vacuum coating system. In *Vákuové technológie - nové trendy vo výskume a aplikáciách*. Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť, 2007. s. 100-103. ISBN: 978-80-969435-3-1
- [VI] NETRVALOVÁ, M., KRÁTKÝ, P., MENTL, V., CHOCHOLOUŠEK, M. Využití instrumentovaných zkoušek tvrdosti při hodnocení mechanických vlastností ocelí. In *Applied mechanics 2007*. Ostrava: VŠB - Technical University, 2007. s. 173-174. ISBN: 978-80-248-1389-9
- [VII] SHTEREVA, K., FLICKYNGEROVÁ, S., ŠUTTA, P., NETRVALOVÁ, M., NOVOTNÝ, I., TVAROŽEK, V. Transparent and conductive ZnO:Al prepared by Rf diode sputtering. In *Journal of Physics: Conference Series*. BRISTOL: IOP PUBLISHING LTD, 2008. s. 1-4., ISSN: 1742-6588
- [VIII] TVAROŽEK, V., ŠUTTA, P., NOVOTNÝ, I., BALLO, P., HARMATHA, L., FLICKYNGEROVÁ, S., PRUŠÁKOVÁ, L., NETRVALOVÁ, M., VAVRUŇKOVÁ, V., PULLMANNOVÁ, A., VAVRINSKÝ, E., GAŠPIERIK, P., MIKOLÁŠEK, M. Preparation of transparent conductive AZO thin films for solar cells. In *ASDAM 2008*. New York: IEEE Nuclear and Plasma Sciences Society, 2008. s. 275-278. ISBN: 978-1-4244-2325-5
- [IX] NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., ŠUTTA, P. Influence of structure on optical properties of ZnO:Al thin films. In *Proceedings of the 14th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Bratislava: Slovak University of Technology, 2008. s. 167-170. ISBN: 978-80-227-2902-4
- [X] PRUŠÁKOVÁ, L., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P. The influence of the deposition process onto the structural and electrical properties of ZnO:Al thin films. In *Proceedings of the 14th International Conference on Applied physics of condensed matter*. Bratislava: Slovak University of Technology, 2008. s. 179-182. ISBN: 978-80-227-2902-4
- [XI] ŠUTTA, P., ZEMAN, M., TVAROŽEK, V., NOVOTNÝ, I., BALLO, P., HARMATHA, L., FLICKYNGEROVÁ, S., VAVRUŇKOVÁ, V., NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., GAŠPIERIK, P., PULLMANNOVÁ, A., VAVRINSKÝ, E. Výskum materiálů pre fotovoltaičné články na tenkých vrstvách amorfného kremíku. In *Sborník příspěvků ze 3. České fotovoltaičné konference*. Rožnov pod Radhoštěm: Czech RE Agency, 2008. s. 90-95. ISBN: 978-80-254-3528-1
- [XII] FLICKYNGEROVÁ, S., NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., VAVRUŇKOVÁ, V., PULLMANNOVÁ, A., VAVRINSKÝ, E., GAŠPIERIK, P., BALLO, P., NOVOTNÝ, I., ŠUTTA, P., TVAROŽEK, V. Sputtered transparent conductive ZnO:Al thin films for solar cells. In *Sborník příspěvků ze 3. české fotovoltaičné konference*. Rožnov pod Radhoštěm: Czech RE Agency, 2008. s. 195-199. ISBN: 978-80-254-3528-1
- [XIII] NETRVALOVÁ, M., VAVRUŇKOVÁ, V., MÜLLEROVÁ, J., ŠUTTA, P. Optical properties of re-crystallized polycrystalline silicon thin films from a-Si films deposited by electron beam evaporation. In *Proceedings of the 15th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Žilina: University of Žilina, 2009. s. 88-91. ISBN: 978-80-554-0057-0
- [XIV] NETRVALOVÁ, M., BUNDA, Z., KŘENEK, T., DUCHEK, P. Využití e-learningu jako podpory cvičení z chemie pro strojaře. In *Efficiency and Responsibility in Education 2009*. Prague: Czech University of Life Sciences, 2009. s. 1-6. ISBN: 978-80-213-1938-7
- [XV] TVAROŽEK, V., NOVOTNÝ, I., ŠUTTA, P., NETRVALOVÁ, M., FLICKYNGEROVÁ, S., SPIESS, L., SCHAAR, P. Sputtering of ZnO:Ga Thin Films with the Inclined Crystalline Texture. In *Proceedings 27th International Conference on Microelectronics*. Niš: Electron Devices Society of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, inc., 2010. s. 177-180. ISBN: 978-1-4244-7198-0

- [XVI] NETRVALOVÁ, M., NOVOTNÝ, I., TVAROŽEK, V., PRUŠÁKOVÁ, L., ŠUTTA, P. Influence of Different Dopants on Physical Properties of ZnO for Photovoltaic Applications. In Proceedings 27th International Conference on Microelectronics. Niš: Electron Devices Society of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, inc., 2010. s. 181-184. ISBN: 978-1-4244-7198-0
- [XVII] VAVRUŇKOVÁ, V., NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., MÜLLEROVÁ, J., ŠUTTA, P. Study of Re-crystallization Processes in Amorphous Silicon Films. In Proceedings 27th International Conference on Microelectronics. Niš: Electron Devices Society of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010. s. 257-260. ISBN: 978-1-4244-7198-0
- [XVIII] NETRVALOVÁ, M., FLICKYNGEROVÁ, S., PRUŠÁKOVÁ, L., NOVOTNÝ, I., TVAROŽEK, V., ŠUTTA, P. Studium fyzikálních vlastností dopovaných tenkých vrstev ZnO pro fotovoltaické aplikace. In 5. Česká fotovoltaická konference. Brno: Czech RE Agency, 2010. s. 18-22. ISBN: 978-80-254-8906-2
- [XIX] PRUŠÁKOVÁ, L., VAVRUŇKOVÁ, V., NETRVALOVÁ, M., MÜLLEROVÁ, J., ŠUTTA, P. Change of optical properties of a-Si:H films in dependence on different material structure. In 5. Česká Fotovoltaická Konference. Brno: Czech RE Agency, 2010. s. 30-35. ISBN: 978-80-254-8906-2
- [XX] BRUNCKO, J., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P., VINCZE, A., HAŠKO, D., UHEREK, F. Annealing and recrystallization of ZnO thin films. In Proceedings of the 16th International conference on Applied physics of condensed matter. Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 2010. s. 264-267. ISBN: 978-80-227-3307-6
- [XXI] PRUŠÁKOVÁ, L., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P. Study of ZnO films grown with different dopants - physical properties and their comparison. In ASDAM 2010. New York: IEEE Nuclear and Plasma Sciences Society, 2010. s. 179-182. ISBN: 978-1-4244-8572-7
- [XXII] NETRVALOVÁ, M., FISCHER, M., MÜLLEROVÁ, J., ZEMAN, M., ŠUTTA, P. Structure and optical properties of the hydrogen diluted a-Si:H thin films prepared by PECVD with different deposition temperatures. In ASDAM 2010. New York: IEEE Nuclear and Plasma Sciences Society, 2010. s. 329-332. ISBN: 978-1-4244-8572-7
- [XXIII] NOVOTNÝ, I., KOTOROVÁ, D., FLICKYNGEROVÁ, S., TVAROŽEK, V., SPIESS, L., SCHAAF, P., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P. Effect of Substrate Temperature on Oblique-Angle Sputtered ZnO:Ga Thin Films. In ASDAM 2010. New York: IEEE Nuclear and Plasma Sciences Society, 2010. s. 73 - 76. ISBN: 978-1-4244-8572-7
- [XXIV] OČENÁŠEK, J., NETRVALOVÁ, M., ŠUTTA, P. Determination of optical parameters of thin films from transmittance spectra. In Proceedings of the 17th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter. Žilina: University of Žilina, 2011. s. 110-113. ISBN: 978-80-554-0386-1
- [XXV] SHTEREVA, K., TVAROŽEK, V., NOVOTNÝ, I., ŠUTTA, P., KOVÁČ, J., FLICKYNGEROVÁ, S., NETRVALOVÁ, M. Effect of deposition temperature on electrical, optical and structural properties of Ga-N co-doped ZnO oxide thin films. In Proceedings of the 17th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter. Žilina: University of Žilina, 2011. s. 65-68. ISBN: 978-80-554-0386-1
- [XXVI] BRUNCKO, J., VINCZE, A., MICHALKA, M., NETRVALOVÁ, M. In-process ZnO thin films doping during pulsed laser deposition. In Proceedings of the 17th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter. Žilina: University of Žilina, 2011. s. 69-72. ISBN: 978-80-554-0386-1

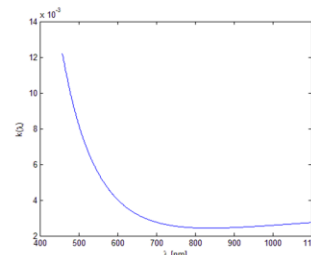
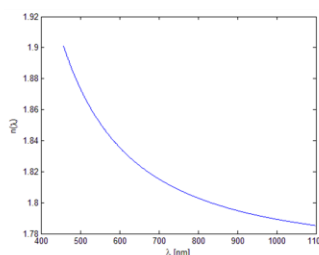
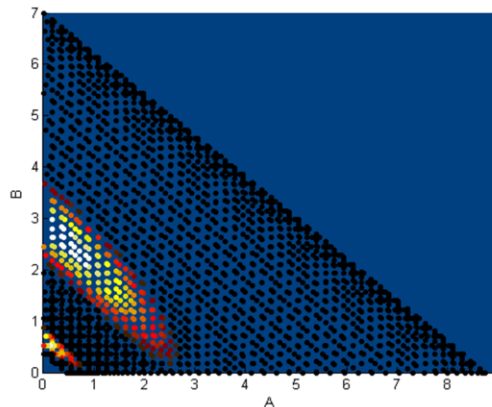
- [XXVII] NETRVALOVÁ, M., PRUŠÁKOVÁ, L., NOVÁK, P., ŠUTTA, P. Influence of deposition conditions of ZnO thin films on their photonic properties. In Proceedings of SPIE. Bellingham: SPIE, 2011. s. 1-6. ISBN: 978-0-8194-8953-1 , ISSN: 0277-786X
- [XXVIII] NOVOTNÝ, I., TVAROŽEK, V., ŠUTTA, P., NETRVALOVÁ, M., NOVÁK, J., VÁVRA, I., ELIÁŠ, P. Preparation of Shell nanocrystalline Ga-doped ZnO Ultra-Thin Films by Sputtering. In Proceedings of 28th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROELETRONICS. Niš: Electron Devices Society of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, INC., 2012. s. 269-271. ISBN: 978-1-4673-0235-7

Příloha 1: Blokové schéma programu TF SpecFit



$$\mathcal{G}(C_0, d_0) \equiv \{[A, B] : \Delta\varphi_E - \Delta\varphi_M(C_0, d_0) = 0\}$$

$$R' = \frac{1}{\lambda_b - \lambda_a} \left[\int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \left| \frac{dT_E(\lambda)}{d\lambda} - \frac{dT_M(\lambda)}{d\lambda} \right|^q d\lambda \right]^{1/q}$$



Příloha 2: Blokové schéma programu TF-SpecGap

