

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Elektrické a optické vlastnosti tenkých transparentních
vodivých vrstev**

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem elektrických, optických a strukturních vlastností tenkých transparentních vodivých vrstev. Jako vhodný materiál pro tuto práci byl zvolen hliníkem dopovaný oxid zinečnatý. Zkoumané vrstvy byly vytvořeny metodou magnetronového RF naprašování. V úvodu této práce je provedeno shrnutí teoretických poznatků, týkající se transparentních vodivých oxidů a metod přípravy tenkých vrstev. V následující části jsou podrobně popsány všechny využití analytické metody. Závěrečná část je zaměřena na výsledky získané podrobnou analýzou vytvořených vzorků, dále je zde zmíněna souvislost mezi optickými, elektrickými a strukturními vlastnostmi deponovaných vrstev.

KLÍČOVÁ SLOVA

Transparentní vodivé oxidy, tenké vrstvy ZnO:Al, optické vlastnosti, elektrické vlastnosti, strukturní vlastnosti, magnetronové naprašování

ABSTRACT

The purpose of this Diploma's Thesis is to study the electrical, optical and structural properties of thin transparent conductive oxides. The proper material chosen for this thesis was the aluminum doped zinc oxide. Thin films were prepared by magnetron RF sputtering. The first part of the thesis deals with summary of theoretical knowledge about chosen material and methods used for deposition of thin films. The following part focuses on methods used for analysis of prepared thin films. Finally, the thesis summarized results achieved by chosen measurements and gives a connection between optical, electrical and structural properties of deposited thin films.

KEY WORDS

Transparent conductive oxides, ZnO:Al thin films, optical properties, electrical properties, structural properties, magnetron sputtering

PROHLÁŠENÍ

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

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

V Plzni dne

.....

PODĚKOVÁNÍ

Toto poděkování bych chtěla věnovat všem lidem, kteří mě během mého studia na ZČU, ať již finančně či duševně, podporovali. Velké díky patří především mé rodině, přátelům a v neposlední řadě také profesorskému sboru Západočeské univerzity v Plzni.

Jmenovitě bych pak chtěla poděkovat především vedoucímu mé diplomové práce Ing. Petru Novákovi, Ph.D. za jeho cenné rady, čas a podporu, kterou mi v rámci konzultací a probíhajících experimentů věnoval. Taktéž patří mé díky všem lidem, kteří se v rámci mé diplomové práce, větší či menší měrou, podíleli na provedených experimentech či jejich vyhodnocení. Jmenovitě se jedná o paní Ing. Marii Netrvalovou, Ph.D., pana docenta RNDr. Pavla Šuttu, Ph.D. a pana RNDr. Pavla Hubíka, CSc.

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

OBSAH

Obsah	7
Seznam použitých symbolů a zkratk	9
Úvod	11
1 Úvod do problematiky tenkých vodivých vrstev	12
1.1 Transparentní vodivé oxidy	13
1.1.1 ZnO – obecné vlastnosti	14
1.1.2 Dopované ZnO – elektrické vlastnosti	17
1.2 Depozice tenkých vrstev	21
1.2.1 Naprašování	22
1.2.2 Diodové naprašování	24
1.2.3 Magnetronové naprašování	25
1.2.4 DC naprašování	28
1.2.5 RF naprašování	29
1.2.6 Vysokovýkonové pulzní naprašování	29
1.2.7 Vliv negativních kyslíkových iontů	31
1.2.8 Růst vrstvy	32
2 Příprava TCO vrstev	33
2.1 Zařízení pro depozici tenkých vrstev	33
2.1.1 Vakuový a čerpací systém	34
2.1.2 Vakuová komora	35
2.1.3 Elektrický systém	36
2.2 Depozice vrstev	37
3 Analýza vytvořených vzorků	39
3.1 Měření tloušťky	40
3.2 Měření elektrických vlastností	41

3.2.1	Měření rezistivity.....	41
3.2.2	Měření koncentrace a pohyblivosti nosičů náboje.....	43
3.3	Měření struktury	46
3.4	Měření optických vlastností	49
3.4.1	Měření na UV/Vis spektrofotometru	49
3.4.2	Měření na spektroskopickém elipsometru.....	51
4	Výsledky měření.....	53
4.1	Tloušťka a depoziční rychlost	53
4.2	Rezistivita.....	55
4.3	Struktura ZnO:Al vrstev	58
4.4	Koncentrace a pohyblivost náboje.....	63
4.5	Optické vlastnosti.....	65
	Závěr.....	67
	Použitá literatura.....	69

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CVD	chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
ČR	Česká republika
DC	stejnoseměrný proud (Direct Current)
HiPIMS	vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (High Power Impulsed Magnetron Sputtering)
ITO	cínem dopovaný In_2O_3 (Indium Tin Oxide)
LCD	displej z tekutých krystalů (Liquid Crystal Display)
LED	elektroluminiscenční dioda (Light-Emitting Diode)
NTC	Nové technologie – výzkumné centrum
PVD	fyzikální depozice z pevné fáze (Physical Vapour Deposition)
RF	radiofrekvenční naprašování (Radio Frequency)
RTG	rentgenová
SEM	skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
TCO	transparentní vodivé oxidy (Transparent Conducting Oxide)
UV/Vis	ultrafialovo-viditelná (ultraviolet/visible)
XRD	rentgenová difrakce (X-Ray Diffraction)
ZČU	Západočeská univerzita v Plzni
ZnO	oxid zinečnatý
ZnO:Al	hliníkem dopovaný oxid zinečnatý
a_d [nm/min]	depoziční rychlost
B [T]	magnetická indukce
d [m]	mezirovinná vzdálenost
e [C]	elementární náboj elektronu
E [V/m]	intenzita elektrického pole
E [Pa]	Youngův modul
E_g [eV]	šířka zakázaného pásu
F_e [N]	elektrická složka Lorentzovi síly
F_m [N]	magnetická složka Lorentzovi síly
F(h/s)	korekční činitel
h [m]	tloušťka vrstvy
I [A]	proud
n	řád reflexe

N [cm⁻³]	koncentrace nosičů náboje
n_e [m⁻³]	koncentrace elektronů v látce
P [W]	výkon
p_t [Pa]	depoziční tlak
q [C]	elementární náboj
R_H	Hallova konstanta
R_s [Ωm]	plošná rezistivita
s [mm]	vzdálenost měřících hrotů
t [min]	čas
T	perioda
t_s [min]	doba čištění
t_d [min]	depoziční doba
U [V]	napětí
U_s [V]	napětí na substrátu
U_d [V]	napětí na terči
U_H [V]	Hallovo napětí
v [m/s]	rychlost pohybujícího se náboje
Y	výtěžnost rozprašování
β_g^f	Gaussova složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry
β_c^f	Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry
Δ	fázový posuv
Θ [°]	difrakční úhel
λ [m]	vlnová délka záření
μ	Poissonovo číslo pro daný materiál
μ [cm²/Vs]	pohyblivost nosičů náboje
μ_e [m²/Vs]	pohyblivost elektronů
π	Ludolfovo číslo
ρ [Ωcm]	rezistivita
σ [S/m]	měrná elektrická vodivost
σ₁ + σ₂ [Pa]	velikost biaxiálního napětí
Φ_{ar} [sscm]	průtok argonu
ψ	změna rozkmitu odrazu
<D> [nm]	průměrná velikost krystalitů
<ε>	průměrná velikost mikrodeformací

ÚVOD

Úkolem této práce je blíže prozkoumat elektrické a optické vlastnosti tenkých transparentních vrstev. Tyto speciální materiály mají v dnešní moderní době, kdy jsou stále aktuálnější nároky na miniaturizaci a minimalizaci materiálových požadavků, velký význam. Vzhledem k unikátní kombinaci vlastností, transparentnosti a elektrické vodivosti těchto látek, nacházejí v současnosti velmi široké uplatnění, například na poli výroby solárních článků či plochých LCD displejů, kde jsou nejčastěji využívány jako vodivé transparentní elektrody. TCO vrstvy nejsou na poli vědy žádnou novinkou, doposud však byly využívány především materiály na bázi india (tzv. ITO), které je ovšem velmi vzácné a tudíž i finančně nevýhodné. Z tohoto důvodu je vyvíjeno velké úsilí pro nalezení jejich vhodného substitutu. Velmi slibným kandidátem jsou právě vrstvy založené na sloučenině ZnO.

V rámci této práce bude vyrobeno několik vzorků při stejných depozičních parametrech a různých depozičních dobách pomocí metody nereaktivního RF magnetronového naprašování. Tyto vzorky budou poté podrobně analyzovány z hlediska elektrických, optických a strukturálních vlastností. Hlavním úkolem je nalézt jejich vzájemnou souvislost u tenkých vrstev na bázi ZnO:Al.

První část této práce se velmi podrobně věnuje problematice tenkých transparentních vodivých vrstev a jejich přípravě. Ve druhé části jsou uvedeny informace týkající se použitého depozičního zařízení a zhotovení jednotlivých vzorků. Následuje podrobný popis využívaných analytických metod včetně použitých přístrojů a výpočtů potřebných pro jejich vyhodnocení. Poslední část této diplomové práce je zaměřena na dosažené výsledky. Podrobně jsou zde popsány vyzorované závislosti všech naměřených parametrů.

V závěru práce je provedeno konečné vyhodnocení a je zde blíže prodiskutována vzájemná závislost elektrických, optických a strukturálních parametrů vytvořených vrstev.

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY TENKÝCH VODIVÝCH VRSTEV

Tenkou vrstvou bychom mohli definovat jako materiál o tloušťce v rozsahu několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů, vytvořený na pevném základním materiálu, tzv. substrátu. Materiál ve formě tenké vrstvy se liší od toho objemového právě vysokým poměrem povrchu k objemu materiálu. Tenká vrstva je v podstatě tvořena 2 povrchy blízko sebe. Na rozhraní se substrátem a povrchu vrstvy se však silová pole vyznačují ostrou asymetrií a jejich vlastnosti se tedy diametrálně liší od těch v objemu látky.

Tenkovrstvé materiály mají tedy oproti objemovým stejného druhu naprosto unikátní vlastnosti. Mezi faktory způsobující tuto odlišnost řadíme například dvoudimenzionální rozměry, geometrie, nerovnovážné struktury a metalurgie. Nejdůležitější z hlediska elektrických ale i optických vlastností materiálu je jejich mikrostruktura, která může být monokrystalická, polykrystalická či amorfní, krystalografická orientace a velikosti zrn. Dle velikosti těchto zrn můžeme tenké vrstvy rozdělit do 3 základních skupin:

- a) nanokrystalické (do 100 nm)
- b) mikrokystalické (od 100 do nm do 10 μm)
- c) mezokrystalické (nad 10 μm)

Mikrostrukturu a tedy i fyzikální vlastnosti je možno modifikovat a přizpůsobovat aktuálním požadavkům, a to konkrétně výběrem vhodného způsobu přípravy a depozičních parametrů. Technologie pro přípravu tenkých vodivých vrstev můžeme obecně dělit na:

- 1) chemické metody – různé CVD techniky
- 2) fyzikální metody – odpařování ve vakuu, naprašování, epitaxe z molekulárních svazků, pulzní laserová depozice

Každá z výše uvedených metod má své silné i slabé stránky a nachází své uplatnění v různých aplikacích. Právě naprašováním a odpařováním ve vakuu lze vytvořit polykrystalické vrstvy často s velmi výraznou přednostní orientací zrna v určitém krystalografickém směru. Tyto vrstvy vykazují širokou škálu morfologie a orientace krystalů (nejčastěji se jedná o sloupcovitou strukturu zrn s různou velikostí).

V současnosti mají tenké vrstvy široké uplatnění napříč různými odvětvími. Jsou využívány nejen pro jejich již zmíněné unikátní vlastnosti, ale také pro dnešní požadavky miniaturizace, což vede ve výsledku ve výrobě k úspoře prostoru, materiálu a energie. Nejčastěji se aplikují v optických, optoelektronických a senzorových systémech, fotovoltaických člancích, v paměťových médiích (DVD a CD systémy, magnetické pásky a disky). Právě v optice mohou hrát významnou roli při změně optických vlastností prvků (např. antireflexní vrstvy, dielektrická zrcadla), jako je reflektance, transmitance, absorbance či polarizační vlastnosti. [1, 2]

1.1 TRANSPARENTNÍ VODIVÉ OXIDY

Jako transparentní vodivé oxidové (TCO – Transparent Conductive Oxides) vrstvy označujeme vrstvy, které vykazují vynikající optickou transparentnost (v rozsahu viditelného a blízkého infračerveného spektra) a zároveň dobrou elektrickou vodivost. Tuto unikátní kombinaci vlastností lze dosáhnout u polovodičových sloučenin s degenerovanou šířkou zakázaného pásu.

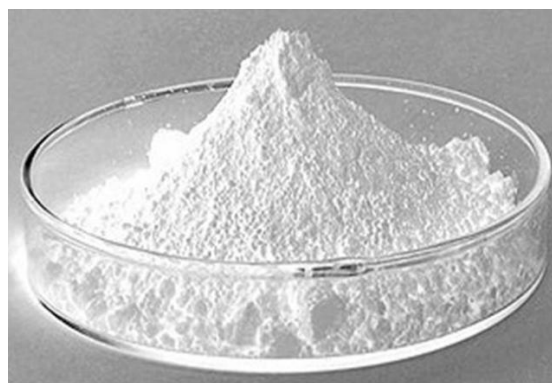
Tenké TCO vrstvy jsou atraktivní a vhodné pro širokou škálu aplikací. Nejčastěji se využívají jako transparentní elektrody pro fotovoltaické články či ploché panelové displeje, tenkovrstvé tranzistory a světlo emitující diody.

Nejčastěji využívaný typ TCO vrstev jsou ITO, které vykazují rezistivitu okolo $1 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$. Nicméně, velkým problémem ITO je limitující množství a s tím související vysoká cena india. Pro přípravu takové vrstvy je využito naprašovacích terčů, obsahujících velmi vysokou koncentraci tohoto prvku (asi 90 % hmotnosti je tvořeno sloučeninou In_2O_3). Další velkou nevýhodou je například u amorfních křemíkových článků (a-Si) jev, při kterém dochází k degradaci výkonů článků vlivem difúze india z vrstvy ITO do vrstvy křemíkové.

Z těchto důvodů bylo v posledních letech vynaloženo velké úsilí pro nalezení transparentního vodivého oxidu, který by tento typ mohl plně nahradit, a zároveň u něj byly eliminovány zmíněné negativní vlastnosti. Tyto parametry převážně splňují hliníkem či galliem dopované ZnO vrstvy. Všechny tyto prvky jsou v přírodě poměrně hojně zastoupené, levné, netoxické a ekologicky přívětivé. Tyto vrstvy se navíc vyznačují vysokou krystalinitou a měrnou elektrickou vodivostí. Zároveň je u nich eliminován výše popsáný jev difúze do křemíkových vrstev. [3-6]

1.1.1 ZNO – OBECNÉ VLASTNOSTI

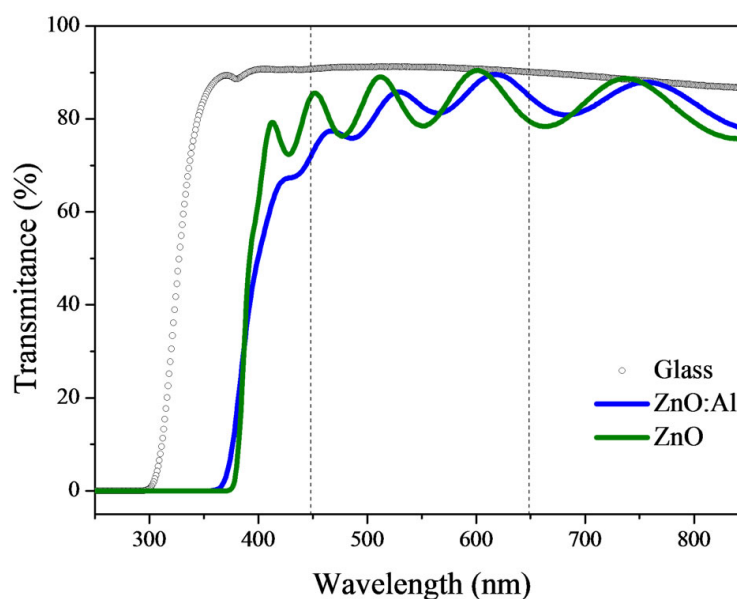
Jedná se o anorganickou sloučeninu, vyskytující se ve formě bílého ve vodě nerozpustného prášku. Je to poměrně měkký materiál s přibližnou tvrdostí 4,5 dle Mohsovy stupnice tvrdosti. V průmyslu je hojně využíván jako přísada do různých materiálů a produktů, jako jsou například pryže, plasty, keramika, sklo, tmely a baterie. Své využití však nachází například i v potravinách, kam je přidáván jako významný zdroj zinku. Většinou se vyrábí synteticky v laboratořích, ve volné přírodě jej lze nalézt spolu s příměsí manganu v minerálu zvaném Zinkit. [7]



Obrázek 1 Fotografie oxidu zinečnatého ve formě prášku převzato z [7]

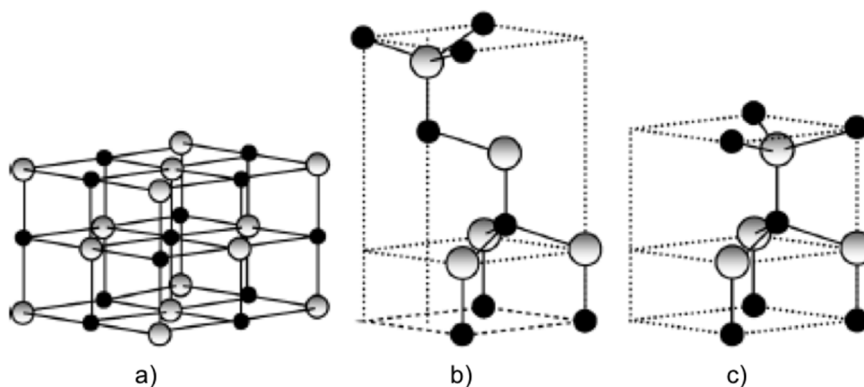
ZnO je polovodič s poměrně velikou šířkou zakázaného pásu (při pokojové teplotě 3,4 eV). To sebou nese určité výhody, jako je vyšší rozkladné napětí, nižší elektronický šum a v neposlední řadě i schopnost snést velké elektrické pole a vysoké teploty. Šířka zakázaného pásu v rozmezí 3-4 eV může být u ZnO dále upravována jeho legováním oxidem hořečnatým či oxidem kadmia [8]. Většinou má nedopovaný oxid zinečnatý n-typový charakter vodivosti. Této vodivosti se také říká elektronová, protože majoritními nositeli náboje v látce jsou právě elektrony. Janotti a spol. pomocí teoretických výpočtů došli k závěru, že je tento jev způsoben neúmyslnými substitučními příměsemi vodíku, které jsou v této látce obsaženy. [9]

Vzhledem k tomu, že ZnO je materiál, který se řadí mezi TCO, je jednou z jeho nejdůležitějších a největších výhod kombinace vynikajících optických a elektrických vlastností. Tento materiál vykazuje poměrně vysokou hodnotu transmitance (více než 80%) ve viditelné oblasti záření (závislost transmitance na vlnové délce ZnO a ZnO:Al je zobrazena v grafu 1) a zároveň i poměrně dobrou elektrickou vodivost [10]. Ideální ZnO vykazuje rezistivitu řádově větší než $10^5 \Omega\text{cm}$. Jak již bylo zmíněno v předchozím odstavci, jedná se o polovodič n-typu, což může způsobit v kombinaci s vhodným dopováním pokles této hodnoty až na limitní mez rezistivity materiálu ZnO:Al, která je řádově $10^{-4} \Omega\text{cm}$. [2]

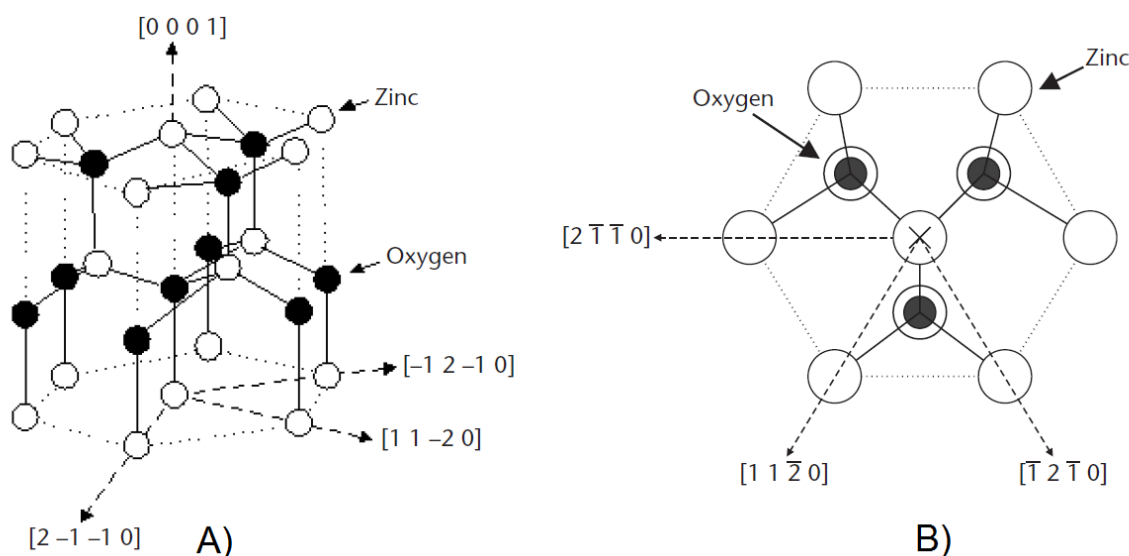


Graf 1 Závislost transmittance na vlnové délce vrstev čistého a dopovaného ZnO převzato z [10]

Tento materiál spadá do II-VI skupiny polovodičů. V této skupině se nacházejí většinou polovodiče s vlastní vodivostí typu p, výjimku tvoří pouze ZnO a ZnTe s vlastní vodivostí typu n. Na rozdíl od většiny polovodičů vyskytujících se v této skupině krystalizuje oxid zinečnatý ve třech základních formách, ve formě šesterečné (hexagonální) wurtzitového typu, kubické zinkové běloby a ve formě kubické kamenné soli. Hexagonální struktura (viz obrázek 2c) je z těchto forem nejvíce stabilní při okolních podmínkách, a proto se přirozeně vyskytuje nejčastěji. Oproti tomu kubická struktura typu zinkové běloby (viz obrázek 2b) může být stabilizována tím, že je příslušná vrstva vytvářena na substrátu s kubickou strukturou. Poslední typ, tedy kubická struktura typu kamenné soli (viz obrázek 2a), vykazuje stabilitu pouze pod tlakem [11]. Všechny tři popsané typy struktury můžete vidět na obrázku 2, na obrázku 3 je zobrazena krystalová struktura ZnO wurtzitového typu.



Obrázek 2 Struktura a) kubické kamenné soli, b) kubické zinkové běloby a c) hexagonálního wurtzitu převzato z [11]



Obrázek 3 Krystalová struktura ZnO wurtzitového typu A) prostorový pohled a B) pohled podél směru $[0001]$ (směřující ven z roviny stránky, označený značkou X ve středu) převzato z [12]

Další důležitou vlastností ZnO jsou jeho piezoelektrické vlastnosti. Původ těchto vlastností je dán v jeho krystalické struktuře, která nevykazuje žádný střed symetrie. V takové struktuře může být vlivem vnějšího tlaku a následné deformace krystalové mřížky střed kladného a záporného náboje přemístěn. Tento posun způsobuje v látce tvorbu lokálních dipólových momentů, které se objevují v celém objemu krystalu.

V tomto směru byl tento materiál podroben rozsáhlému studiu pro velkou škálu aplikací, jako je například snímání sil, pro výrobu akustických vlnových rezonátorů či akusticko-optických modulátorů [13]. ZnO navíc vykazuje i antibakteriální a deodorační vlastnosti. Často je tedy využíván i v oboru medicíny jako přísada do dětských pudrů a krémů určených k léčbě kožních vyrážek [7]. Má také odrazivé schopnosti, které se využívají například při výrobě krémů na opalování. [14]

Tento typ polovodiče má celou řadu velmi užitečných vlastností, jako je například již zmíněná velká šířka zakázaného pásu, dobrá transparence, vysoká pohyblivost elektronů a silná luminiscence při pokojových teplotách. Tyto vlastnosti vytvářejí z oxidu zinečnatého velmi atraktivní materiál s širokým uplatněním napříč téměř všemi obory. V technické oblasti se nejvíce využívá pro výrobu transparentních vodivých elektrod v tekutých displejích či fotovoltaických člancích, dále se široce využívá v elektronice při výrobě součástek, jako jsou například tenkovrstvé tranzistory či LED světelné zdroje. [13]

V tabulce 1 je provedeno shrnutí vybraných fyzikálních vlastností oxidu zinečnatého se strukturou wurtzitového typu.

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti ZnO se strukturou wurtzitového typu převzato z [13]

Vlastnost/mřížkový parametr	Typická hodnota
Parametr a	0,32469 nm
Parametr c	0,52069 nm
Hustota	5,606 g/cm ³
Teplota bodu tání	1.975 °C (2.248 K)
Relativní permitivita	8,66
Šířka zakázaného pásu	3,4 eV
Koncentrace vlastních nosičů náboje	< 10 ⁶ cm ⁻³
Vazebná energie	60 meV
Elektronová efektivní hmotnost	0,24
Pohyblivost elektronů	200 cm ² /Vs
Děrová efektivní hmotnost	0,59
Pohyblivost děr	5-50 cm ² /Vs

1.1.2 DOPOVANÉ ZNO – ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

Jak již bylo zmíněno v předcházející kapitole, nedopovaný ZnO většinou vykazuje charakter vodivosti typu n. Aby oxid zinečnatý získal požadované elektrické či optické vlastnosti, lze tento materiál dopovat vhodnou příměsí. ZnO je možné dopovat následujícími prvky: hliník, gallium, indium, bor, skandium, yttrium, fluor, vanad, titan, mangan, železo, kobalt, měď, hafnium, zirkonium, křemík, germanium, arsen, dusík, hořčík, vodík. V tabulce 2 jsou uvedeny některé specifické vlastnosti zinku a vybraných vhodných dopujících prvků.

N-tytové vodivosti můžeme u ZnO dosáhnout velmi snadno nahrazením atomu zinku prvky z III. skupiny elementů (jako je Al, Ga, In), popřípadě nahrazením atomu kyslíku prvky ze skupiny VII. (například chor nebo jod). Problém, který je u materiálů s širokým zakázaným pásem velmi častý, nastává při vytváření vodivosti typu p. Při dopování na n-typ vodivosti je poměrně jednoduché zvýšit hustotu nosičů náboje (díky elektronům obsaženým ve vodivostním pásu), zatímco vytvoření vodivosti typu p je (díky díram ve valenčním pásu) u tohoto typu materiálu velmi těžko dosažitelné. [2]

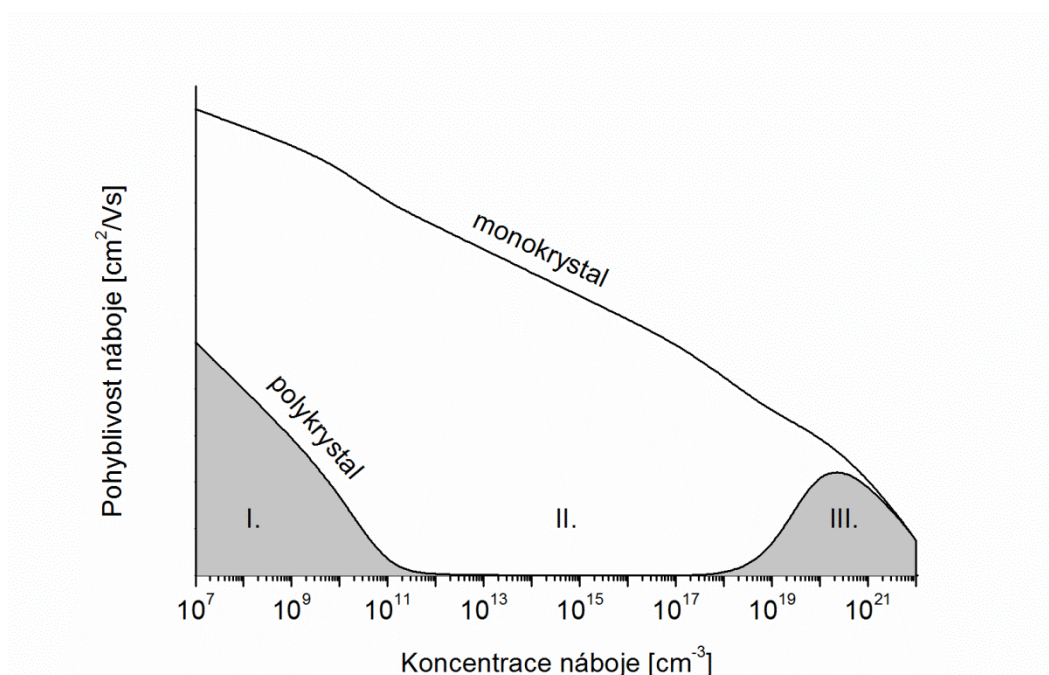
Tabulka 2 Porovnání vybraných vlastností zinku a některých vhodných dopujících prvků čerpáno z [15]

Veličina	Jed.	Zn	Dopující prvek			
			Al	In	Sc	Ga
Atomové číslo	[-]	30	13	49	21	31
Relativní atomová hmotnost	[u]	65,409	26,98153	114,818	44,95591	69,723
Hustota	[g/cm ³]	7,14	2,7	7,31	2,985	5,904
Teplota bodu tání	[°C]	419,53	660,32	156,6	1541	29,76
Elektrická vodivost	[S/m]	1,7·10 ⁷	3,8·10 ⁷	1,2·10 ⁷	1,8·10 ⁶	7,1·10 ⁶
Rezistivita	[Ωm]	5,9·10 ⁻⁸	2,6·10 ⁻⁸	8·10 ⁻⁸	5,5·10 ⁻⁷	1,4·10 ⁻⁷
Zastoupení v zemské kůře	[%]	0,0078	8,1	0,16·10 ⁻⁴	0,0026	0,0019
Elektronová konfigurace		3d ¹⁰ 4s ²	3s ² 3p ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	3d ¹ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
Krystalická struktura			Mřížkové parametry			
Prvek	Typ	Jednotky	a	b	c	
Zinek	Šesterečná	[nm]	0,26649	0,26649	0,494,68	
Hliník	Plošně středěná kubická		0,40495	0,40495	0,40495	
Indium	Tetragonální		0,32523	0,32523	0,49461	
Skandium	Šesterečná		0,3309	0,3309	0,52733	
Gallium	Kosočtverečná		0,45197	0,76633	0,4526	

Velmi důležitou veličinou, určující elektrické vlastnosti dopovaných ZnO vrstev, je pohyblivost nosiče náboje μ . Tato veličina je však v závislosti na teplotě a koncentraci dopantu značně proměnná. Poprvé uvedl souvislost mezi pohyblivostí a koncentrací nosiče náboje Pisarkiewicz a ostatní, kteří zkoumali závislost $\mu(N)$ tenkých vrstev na bázi sloučenin CdIn₂O₄ a SnO₂. Postupem času byla tato závislost prozkoumána i u dalších typů TCO vrstev. [16]

Obecně je závislost pohyblivosti náboje na koncentraci dopantu pro vrstvy ZnO:Al zobrazena v grafu 2. Jsou zde zakresleny dvě závislosti, jedna pro monokrystal s ideální krystalickou mřížkou a druhá pro polykrystalický materiál. U monokrystalu dochází k téměř lineárnímu snižování pohyblivosti se zvyšující se koncentrací nosiče náboje. K tomuto poklesu dochází vlivem rozptylu volných elektronů, které ovlivňují ionizované příměsi obsažené uvnitř krystalové mřížky dopovaného materiálu. Se zvyšující se koncentrací

dochází tedy ke zvyšování počtu těchto „překážek“, jehož následkem je snižující se pohyblivost nosičů náboje v látce.



Graf 2 Závislost pohyblivosti náboje na jeho koncentraci

U polykrystalických materiálů je tento jev mnohem složitější, kromě vlivu těchto příměsí zde ještě hrají roli hranice zrn daného materiálu. Při velmi nízkých koncentracích je závislost u polykrystalických materiálů trendem velmi obdobná té u monokrystalu (viz zóna I. v grafu 2). Celkově však vykazuje nižší hodnoty vlivem bariér vytvářejících se na hranicích zrn. Tyto bariéry obsahují různé typy poruch, na nichž se elektrony mohou zachytávat. S rostoucí koncentrací dopantu dochází k prodlužování této bariéry až do bodu, kdy je pro elektrony téměř nemožné tyto bariéry překonávat a zachytávají se tak uvnitř jednotlivých zrn (viz zóna II. v grafu 2). Pokud budeme koncentraci nosiče náboje v látce nadále zvyšovat, bude se bariéra stále více prodlužovat do délky a ztenčovat do šířky. Při koncentracích dopantu nad hodnotou 10^{18} cm^{-3} je již bariéra tak úzká, že volné elektrony mohou tunelovat skrz ni (viz zóna III. graf 2). Při následném zvyšování koncentrace již pro elektrony v podstatě neexistuje žádná omezující bariéra a závislost pohyblivosti na množství dopantu se tomto rozsahu koncentrací v podstatě vyrovná závislosti monokrystalu.

Je nutné si uvědomit souvislost mezi rezistivitou materiálu a hodnotami pohyblivosti a koncentrace nosiče nábojů. Platí vztah:

$$\rho = \frac{1}{Ne\mu} \quad (1)$$

kde ρ je rezistivita materiálu [Ωm], N je koncentrace majoritního nosiče náboje [cm^{-3}], e je elementární náboj elektronu [C] a μ je pohyblivost majoritního nosiče náboje [cm^2/Vs].

Abychom dosáhli přijatelných elektrických vlastností je tedy nutné (dle vztahu (1)) zvolit optimum mezi koncentrací a pohyblivostí nosičů náboje. Optimální koncentrace pro vrstvy ZnO:Al se pohybuje okolo hodnoty 10^{20} cm^{-3} , čemuž odpovídá pohyblivost asi $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Tyto hodnoty samozřejmě značně kolísají v závislosti na typu zvolené depoziční metody, deponovaném materiálu i depozičních podmínkách. [17,18]

1.2 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV

V současné době existuje mnoho metod, využívaných pro depozici tenkých vrstev. Obecně se depozice těchto vrstev větví na dva základní proudy, metody fyzikální depozice vrstev – PVD (Physical Vapour Deposition) a metody chemické depozice vrstev – CVD (Chemical Vapour Deposition).

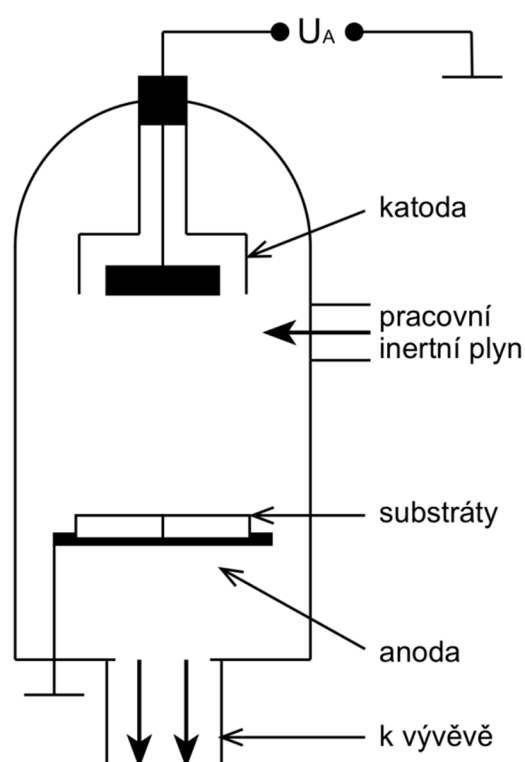
Při chemické depozici je využíváno směsi reaktivních plynů zahřátých na vysoké teploty (okolo 1000 °C). Během těchto procesů chemicky reagují molekuly příslušného plynu v objemu plynu či na substrátu, na jehož povrchu poté vrstva vzniká. Mezi nejpoužívanější metody CVD technik patří CVD za atmosférického tlaku, epitaxe atomových vrstev či CVD iniciované plazmatem.

Metody PVD naopak využívají fyzikálních principů depozice, jako je odpařování či odprašování atomů nanášené látky. K deponování vrstev dochází ve vakuu a při teplotách výrazně nižších než je tomu u CVD technik. Jedná se o průmyslově nejpoužívanější techniky k výrobě tenkých vrstev. Sem můžeme řadit především metody jako vakuové napařování či naprašování. Při vakuovém napařování se nechá nanášený materiál nejčastěji ohmickým ohřevem odpařit, v této formě se poté volně šíří depoziční komorou. Páry následně stoupají až k povrchu substrátu, kde kondenzují a vytvářejí tak tenkou vrstvu. Tato metoda byla hojně využívána až do sedmdesátých let a to především kvůli její vyšší depoziční rychlosti. Postupem času však došlo k zdokonalení naprašovacích technik a především díky objevu magnetronu se postupně začala pozornost ubírat tímto směrem. Právě naprašování patří v současnosti k nejpoužívanějším technikám v průmyslových aplikacích. Při této metodě depozice dochází k odprašení povrchových atomů terče působením kinetické energie částic dopadajících na jeho povrch. Tímto způsobem lze vytvářet širokou škálu vrstev, například i různých polymerních či anorganických sloučenin, které z důvodu jejich možného termického rozkladu není možné napařovat.

Obecně platí, že PVD techniky probíhají za mnohem nižších depozičních teplot. Díky tomu jsou oproti CVD metodám méně energeticky náročné a umožňují vytvářet vrstvy i na teplotně citlivé materiály. CVD techniky ovšem celkově dosahují vyšších depozičních rychlostí a nižších provozních nákladů, při depozici je však nutná manipulace s nebezpečnými látkami. Proti tomu PVD metody bývají ekologicky šetrné a během depozice obvykle není nutná manipulace s nebezpečným materiálem a nedochází tak k uvolňování jedovatých látek. Z těchto důvodů se dnes metody fyzikální depozice řadí mezi nejpoužívanější techniky v různých průmyslových aplikacích. [19, 20]

1.2.1 NAPRAŠOVÁNÍ

Naprašování je jednou z metod, jež je v současnosti hojně využívána v široké škále oborů. Jedná se o metodu, která je velmi flexibilní a lze ji provést v mnoha různých modifikacích tak, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností deponovaných vrstev. Využívá se například pro depozici různého typu vodivých i nevodivých vrstev, v optice při nanášení antireflexních vrstev na brýlové čočky, pro výrobu optických médií, v lékařství pro vrstvy snižující koeficient tření kloubních náhrad a v neposlední řadě také ve strojírenství, kde se využívá při výrobě odolnějších nástrojů, jako jsou například vrtáky, frézy či pily. [19]



Obrázek 4 Schématické znázornění naprašovacího zařízení upraveno z [19]

Existuje mnoho modifikací této metody depozice tenkých vrstev, které lze rozdělit následovně:

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

Při procesu naprašování se deponovaný materiál vyráží z příslušného terče ionty urychlenými přivedeným záporným napětím. Rozprášené atomy kondenzují na substrátu a vytvářejí tak tenkou vrstvu naprašovaného materiálu. Tento proces se odehrává v depoziční komoře naplněné pracovním plynem při velmi nízkých tlacích (až 10^{-3} Pa). Jako pracovní plyn se nejčastěji se využívá Argon.

Poté, co urychlený iont narazí na atom terče, dojde k jeho pohybu v jeho krystalové mřížce. Tímto způsobem dochází k nárazu do dalších atomů a celý proces se tak lavinovitě šíří uvnitř terče. Kromě rozprášení částic terče dochází ještě k sekundární emisi elektronů, které svými nárazy způsobují další ionizaci neutrálních částic a vznik nových kladných iontů a elektronů. Tyto sekundární elektrony mají tedy zásadní význam pro udržení výboje. [21]

V souvislosti s rozprašováním můžeme definovat tzv. výtěžnost rozprašování Y , která je dána podílem počtu rozprášených částic a počtu částic dopadajících [22]:

$$Y = \frac{\text{počet vyražených částic}}{\text{počet dopadajících částic}} \quad (2)$$

Depozice může být z hlediska použitého pracovního plynu dvojího typu, a to nereaktivní či reaktivní. U nereaktivního naprašování je využíváno inertního (nereaktivního) plynu. Tento typ plynu má díky plně obsazené valenční slupce velmi nízkou reaktivitu a nedochází tak k reakci s vrstvou vznikající na povrchu substrátu. Při reaktivní depozici se využívá směsi inertního a reaktivního plynu. Při této metodě zvané reaktivní naprašování spolu atomy rozprášené z terče a přítomný reaktivní plyn reagují a společně vytvářejí na substrátu tenkou vrstvu. Jako reaktivní plyn se nejčastěji používá kyslík či dusík. Výsledné vrstvy jsou tedy oxidy, nitridy a případně oxynitridy.

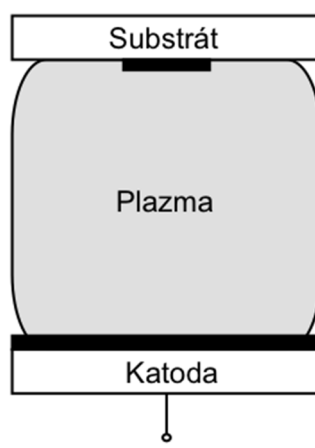
Mezi nesporné výhody této metody patří především možnost ovlivňovat množstvím reaktivního plynu stechiometrii vrstev, využití jednoprvkových terčů či možnost depozice při nižších teplotách (méně než 300 °C). Dále můžeme říci, že terče složené ze základních prvků jsou obvykle čistější a levnější, výsledné vrstvy tudíž dosahují mnohem větší čistoty. Kovové terče mají navíc lepší tepelnou vodivost, a proto je lze efektivněji chladit – možnost dodávat vyšší výkonové hustoty na terč.

Tento způsob depozice má však díky přítomnosti reaktivních plynů v depoziční komoře i své nevýhody. Jednou z těchto nevýhod je tzv. „otrávení“ katody. Pokud během depozice postupně zvyšujeme průtok kyslíku, dosáhneme bodu, kdy již deponovaná vrstva nedokáže adsorbovat další kyslík, ten se pak stává součástí inertního plynu, což vede k oxidaci vodivé katody. Tento jev má za následek výrazné snížení výtěžnosti rozprašování zoxidované

katody, a tím i snížení depoziční rychlosti a výrazné zvýšení tlaku v komoře. Další významnou nevýhodou reaktivní depozice je tzv. hysterézní chování depoziční rychlosti. [23,24]

1.2.2 DIODOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ

Nejjednodušším typem naprašování je diodové uspořádání. Jak můžete vidět na obrázku 3, rozprašovaný terč je připojen na katodu, zatímco substrát je umístěn na anodě. Volný prostor mezi těmito elektrodami je rovnoměrně vyplněn plazmatem. Katoda s terčem je bombardována energetickými ionty generovanými v doutnavém výboji plazmatu. Bombardování terče má za následek odštěpení atomů naprašovaného materiálu a dále sekundární emisi elektronů. Tyto elektrony mají velký vliv na správný chod celého procesu, protože udržují doutnavý výboj pomocí srážek s dalšími negativními atomy pracovního plynu.



Obrázek 5 Schématické znázornění diodového uspořádání naprašování upraveno z [25]

Vzhledem k tomu, že je substrát v tomto systému zcela ponořen v plazmatu, je vytvářena vrstva vystavena přímému proudu sekundárních elektronů a tím dochází k jejímu silnému ohřevu.

Hodnoty přiloženého napětí se pohybují v rozmezí 1 až 5 kV, tlak uvnitř depoziční komory se pohybuje v jednotkách Pa. Největší nevýhodou tohoto uspořádání, například oproti napařování, je nízký stupeň ionizace a tím i nízká depoziční rychlost. Především z tohoto důvodu nebyla shledána tato metoda depozice tenkých vrstev atraktivní, a tudíž nebyla považována za vhodného kandidáta pro využití v technickém průmyslu. Tento trend se změnil až během sedmdesátých let, kdy došlo k objevení planárního magnetronu a došlo tak k masivnímu rozvoji naprašovacích metod. [25,26]

1.2.3 MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ

Nedostatky diodového systému naprašování eliminuje naprašování magnetronové. Tento typ uspořádání je doplněn o tzv. magnetron. Magnetron tvoří součást systému generující silné magnetické pole kolem naprašovacího terče. Může se skládat z elektromagnetů, permanentních magnetů či jejich kombinací. Terč zde má opět funkci katody, pod ním je umístěný magnet, tvořící jeden z pólů magnetického pole. Anodu zde reprezentuje kruh magnetů, které vytvářejí druhý z pólů, umístěných kolem vnější hrany terče.

Vytvořené magnetické pole slouží k udržení výboje v blízkém okolí terče. Při bombardu iontů pracovního plynu dochází nejen k rozprášení částic terče, ale také k sekundární emisi elektronů. Tyto elektrony jsou generovaným elektrickým polem zachyceny v okolí terče. Působí zde tzv. Lorentzova síla, ta způsobuje, že se částice pohybující se kolmo k magnetickému poli pohybují po šroubovici podél siločar generovaného pole. Dráha elektronu se tak v blízkosti terče výrazně prodlouží a tím se zvýší i doba jejich setrvání v oblasti zažehnutého výboje. Pravděpodobnost srážky s neutrálními částicemi pracovního plynu a tedy i další ionizace se tak výrazně zvyšuje. Tímto způsobem je dosaženo mnohem větší hustoty plazmatu, což se navenek projevuje především snížením potřebného provozního napětí (na stovky V) pro udržení výboje a dále i výrazným zvýšením depoziční rychlosti. [25,26]

V současnosti existuje hned několik typů konstrukce magnetronu. Jejich základní rozdělení je možné určit dle typu vytvářeného magnetického pole. Z tohoto hlediska je lze dělit do následujících skupin [26,27]:

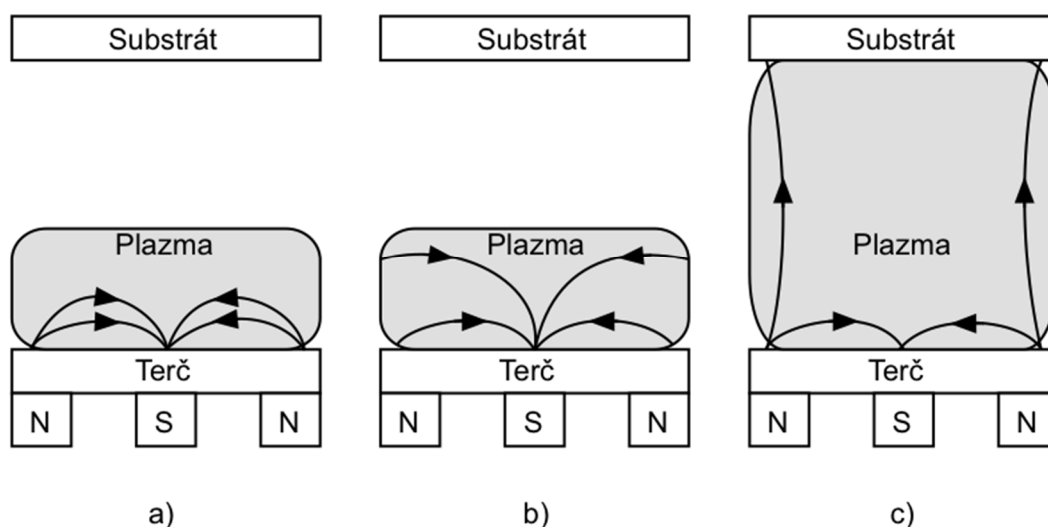
- vyvážený magnetron
- nevyvážený magnetron typu 1
- nevyvážený magnetron typu 2

Jednotlivé konstrukční typy magnetronů budou blíže rozebrány v následujícím textu.

Vyvážený magnetron

Vyvážený neboli konvenční magnetron využívá pouze jednoho magnetického pole. Jeho schematický popis můžete vidět na obrázku 6a. V tomto případě vzniká hustá oblast plazmatu pouze v okolí naprašovaného terče. Substrát je oproti tomu umístěn v dostatečné vzdálenosti, takže nedochází k jeho výraznému oteplování, jako tomu bylo u diodového uspořádání. Velkou výhodou je tedy možnost nanášet vrstvy i na teplotně citlivé substráty. Při tomto uspořádání je také možné na substrát přivést záporné předpětí, které bude přitahovat kladné ionty z plazmatu a tím výrazně ovlivňovat strukturu nanášených vrstev.

Velkou nevýhodou tohoto typu konstrukce magnetronu je především silně nehomogenní rozprašování. K největšímu úbytku materiálu totiž dochází v místech, kde je magnetické pole rovnoběžné s povrchem terče. U tohoto typu lze navíc dosáhnout v porovnání s ostatními typy konstrukce pouze malých hustot iontového proudu na substrát (hodnoty menší než 1 mA/cm^2). [21,25-27]



Obrázek 6 Schématické znázornění základních typů magnetronů a) vyvážený magnetron, b) nevyvážený magnetron typu 1 a c) nevyvážený magnetron typu 2 upraveno z [26]

Nevyvážený magnetron typu 1

Nevyvážený magnetron se konstrukčně liší pouze v tom, že je tvořen nejen vnitřním ale i vnějším magnetickým polem opačné polarity. U tohoto typu magnetronu existují dvě základní varianty provedení, přičemž je jedno z generovaných polí vždy silnější.

Konstrukci, při které je vytvářené vnitřní pole silnější než vnější, označujeme jako nevyvážený magnetron typu 1 (zobrazený na obrázku 6b). Tento typ tvoří stejnou oblast plazmatu jako magnetron konvenční, magnetické pole však, jak naznačují siločáry na obrázku 6a, není tak těsně uzavřené a proto dosahuje ještě výrazně menších hodnot iontového proudu na substrát, než je tomu u magnetronu konvenčního. Z tohoto důvodu je tento typ magnetronu v praxi využíván nejméně. [26,27]

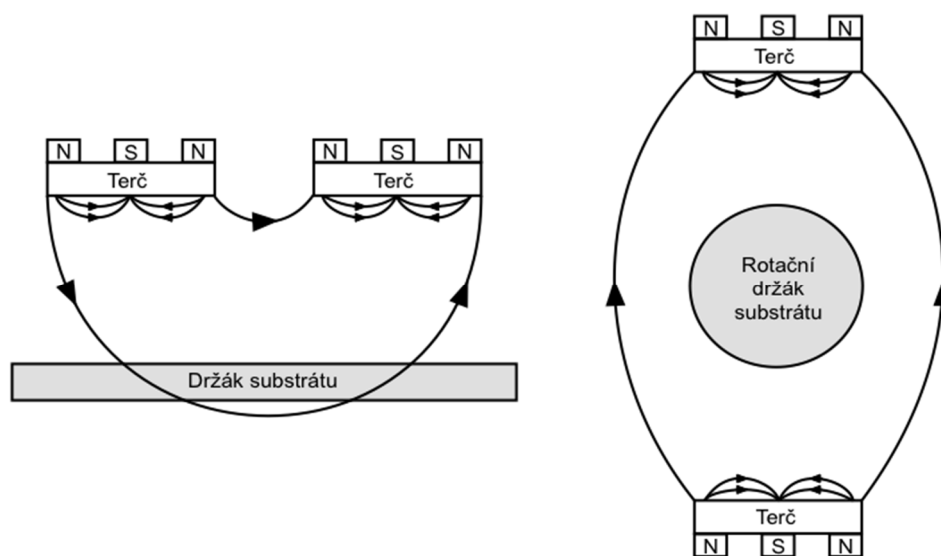
Nevyvážený magnetron typu 2

Nevyvážený magnetron typu 2 je tvořen poli s opačným poměrem sil, než je tomu u nevyváženého magnetronu typu 1. U tohoto konstrukčního uspořádání nejsou všechny magnetické siločáry mezi oběma poli uzavřeny a elektrony se tak mohou dostat i mimo blízkou oblast terče. Takto vytvořené plazma dosahuje až k samotnému substrátu (viz obrázek 6c). Tento způsob umožňuje dosáhnout vyšších hustot iontového proudu na substrát, než tomu bylo u předchozích konstrukcí. Řádově je dosahováno hodnot v rozmezí 2 až 10 mA/cm². [26,27]

Duální magnetron

Vzhledem k tomu, že v posledních několika desetiletích došlo k výraznému rozvoji naprašovacích technik, existují i další modifikace magnetronového naprašování. Jedním ze způsobů, jak dosáhnout rovnoměrných tenkých vrstev v přijatelném čase, je rozdělit depozici na dva systémy, tzv. duální magnetrony.

Oba magnetrony mohou mít totožnou či naopak opačnou polaritu. V prvním případě siločáry směřují ke stěnám depoziční komory a substrát umístěný pozičně ve středu vzájemného působení obou magnetických polí leží v oblasti nízké hustoty plazmatu. Pokud mají oba magnetrony opačnou polaritu, dochází naopak ke sčítání siločar a substrát se díky tomu ocitá v oblasti vysoké hustoty plazmatu. Tento typ uspořádání můžete vidět znázorněný na obrázku 7. [26]



Obrázek 7 Schématické znázornění duálního magnetronu upraveno z [26]

Depozice magnetronovým naprašováním tvoří v mnoha ohledech ideální metodu pro přípravu tenkých vrstev. Vzhledem k poměrně vysokým depozičním rychlostem a vysoké kvalitě vytvářených vrstev, kterých je docíleno při poměrně nízkých provozních tlacích (získáme vyšší čistotu vrstev) a napětí, dosahuje tato metoda v porovnání s diodovým uspořádáním poměrně nízkých provozních nákladů. Navíc není rozměrově nijak omezena a při dostatečně velké depoziční komoře a odpovídající velikosti použitého terče je tedy možné nanášet tenké vrstvy i na velké substrátové plochy (např. skla do oken). Především tyto aspekty tvoří klíčové vlastnosti potřebné pro uplatnění této metody v širokém spektru průmyslových aplikací. V závislosti na typu konstrukce magnetronu je dále možné deponovat vrstvy i na teplotně citlivé substráty. Možnost přesně řídit magnetické pole a tím i hustotu a rozložení plazmatu zase umožňuje poměrně dobře řídit mikrostrukturu a rovnoměrné rozložení nanášené vrstvy. Z těchto důvodů je metoda magnetronového naprašování jednou z nejvíce využívaných metod na poli výroby tenkých vrstev. Při reaktivním naprašování je navíc možné dosáhnout široké škály a velmi přesného složení deponovaných materiálů.

1.2.4 DC NAPRAŠOVÁNÍ

Jedná se o historicky první využívaný způsob napájení při naprašování. Při tomto typu napájení je využíváno stejnosměrného zdroje. Terč obsahující rozprašovaný materiál je připojen k zápornému napětí v řádu několika kV a vytváří tak katodu. Na anodu je pak připevněn substrát, na kterém má být vytvořena příslušná vrstva. Během tohoto typu depozičního procesu je nutné udržovat v komoře vysoký tlak (minimální mezní hodnota je 1,33 Pa), aby v průběhu depozice nedošlo k uhasnutí zapáleného výboje.

Výhody:

- nejjednodušší typ naprašování
- využití levnějšího stejnosměrného zdroje

Nevýhody:

- obtížné naprašování nevodivých materiálů
- velká spotřeba energie na chlazení soustavy
- nedostatečná účinnost při generaci plazmatu
- nižší depoziční rychlost
- nutnost využití vysokého napětí (řádově kV)
- pracuje při poměrně vysokých tlacích
- problémy při reaktivním naprašování – „otrávení“ katody a vznik mikrooblouků (natahovávání terče)

1.2.5 RF NAPRAŠOVÁNÍ

Jedná se o systém s obdobným uspořádáním, jako bylo použito u DC naprašování. Místo stejnosměrného zdroje je zde však použit zdroj vysokofrekvenční.

Potenciál na elektrodě je připojen k vysokofrekvenčnímu napětí (typicky 13,56 MHz popřípadě 27,12 MHz), které osciluje mezi zápornou a kladnou hodnotou. Elektroda pokrytá nevodivým materiálem se poté dle změny polarity střídavě nabíjí a vybíjí – chová se jako kondenzátor. Vzhledem k mnohem vyšší pohyblivosti záporně nabitých elektronů oproti kladně nabitým iontům dojde k tomu, že se dielektrická elektroda postupně samovolně nabije na zápornou hodnotu – vznikne vlastní záporné předpětí RF elektrody. Kladné hodnoty napětí se proto na elektrodě objevují v pouze krátké části jedné půlperrody napěťové oscilace a tudíž je bombardování dielektrického terče kladnými ionty téměř kontinuální. [28]

Výhody:

- snadná depozice nevodivých materiálů
- nižší provozní tlaky – vyšší čistota vrstev
- využití nižšího napětí
- odpadá problém „otrávení“ katody při reaktivním naprašování

Nevýhody:

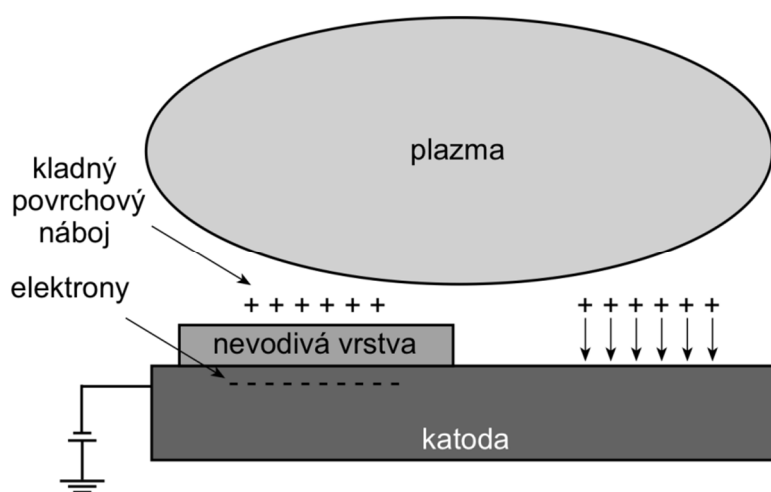
- nízká depoziční rychlost
- využívá drahých RF zdrojů
- pro udržení výboje nutné využít frekvencí větších než 1 MHz

1.2.6 VYSOKOVÝKONOVÉ PULZNÍ NAPRAŠOVÁNÍ

V minulosti byla k depozici tenkých vrstev nejčastěji využívána metoda DC magnetronového naprašování. Tato metoda přípravy tenkých vrstev má však celou řadu negativních vlastností (viz kapitola 1.2.4). Jeden z největších problémů je, že stupeň ionizace terčových atomů je velmi nízký, většinou menší než 1 %. Většina iontů v plazmatu tvoří tedy částice pracovního plynu, které mohou pronikat do vytvářené vrstvy a způsobovat tak poruchy v krystalové mřížce. Další problém nastává při použití metody reaktivního naprašování. V přítomnosti reaktivního plynu dochází velmi často ke vzniku mikrooblouků na povrchu terče. Tyto oblouky způsobují jeho lokální natahování a následně vznik mikročástic, které jsou zabudovány do rostoucí vrstvy a mohou vést k výraznému zhoršení morfologie jejich povrchu.

Existence mikrooblouků je zapříčiněna vznikem lokálních nevodivých oblastí v částech terče, kde se vyskytuje slabší magnetické pole (tzv. otrávené části terče). Mezi terčem

připojeným k zápornému potenciálu a kladným nábojem akumulovaným na povrchu nevodivé vrstvy vzniká elektrické pole. Pokud hodnota tohoto pole překročí hodnotu dielektrické pevnosti nevodivé vrstvy, dojde k průrazu a vzniku již zmíněných mikrooblouků. Tento efekt je rozkreslen na obrázku 8 [29]. Všechny zmíněné problémy řeší metoda pulzního naprašování objevená v devadesátých letech. Bylo zjištěno, že použitím pulzů o střední frekvenci (asi 100 Hz) se dá vznik mikrooblouků na povrchu terče značně omezit [30]. Tento typ depozice má však poměrně nízkou depoziční rychlost (řádově jednotky $\mu\text{m/h}$). V návaznosti na tyto skutečnosti byla vyvinuta metoda vysokovýkonového pulzního naprašování (High Power Impulse Magnetron Sputtering – zkráceně HiPIMS).

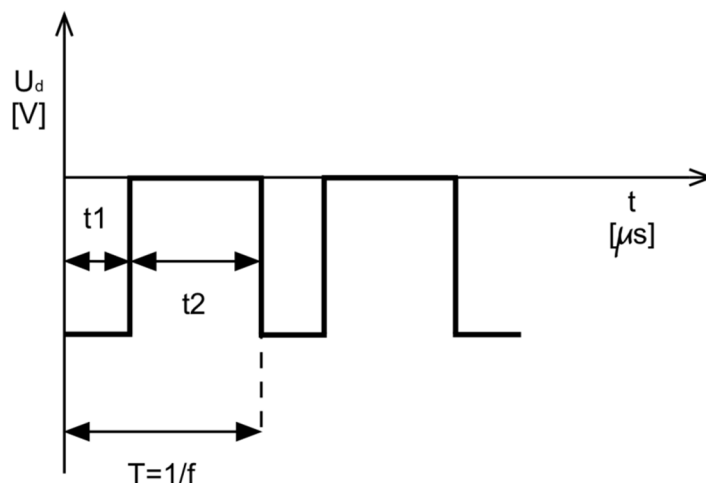


Obrázek 8 Schématické znázornění vzniku nevodivé vrstvy na terči při DC magnetronovém naprašování
upraveno z [31]

Tato metoda využívá vysokovýkonových pulzů o frekvencích zhruba 1 KHz s obvykle nízkým poměrem délky pulzu napětí k periodě [32]. Na obrázku 9 je zobrazena časová závislost napětí na terči U_d . V první části periody (označené jako t_1) je na terč přiveden záporný potenciál, následně v druhé části periody (označené jako t_2) dochází k přerušení přivedeného pulzu. Potenciál terče se tak dostává na nulu. Perioda celého pulzu je dána součtem těchto dvou časových hodnot. Poměr t_1/T je potom označován jako střída (v angličtině označováno jako duty cycle). [29]

Metodou HiPIMS se vytváří plazma o vysoké hustotě. Tímto způsobem je možné dosáhnout hustot iontových proudů na substrát v řádech jednotek A/cm^2 , což jsou hodnoty až o tři řády vyšší než u klasického DC magnetronového naprašování [33]. To vede ke zvýšení hustoty, snížení hrubosti a tím pádem ke zlepšení mechanických vlastností vytvářených vrstev. Z těchto důvodů je tato metoda depozice využívána především

v elektronickém průmyslu, kde je kladen vysoký požadavek na kvalitu vrstvy, její hustotu a vysokou ionizaci plazmatu.



Obrázek 9 Znárodnění časového průběhu napětí na terči při pulzním magnetronovém naprašování upraveno z [29]

Největší nevýhodou HiPIMS je pak především vysoká pořizovací cena depozičního zařízení a v některých případech i nižší depoziční rychlost oproti klasickému magnetronovému naprašování.

1.2.7 VLIV NEGATIVNÍCH KYSLÍKOVÝCH IONTŮ

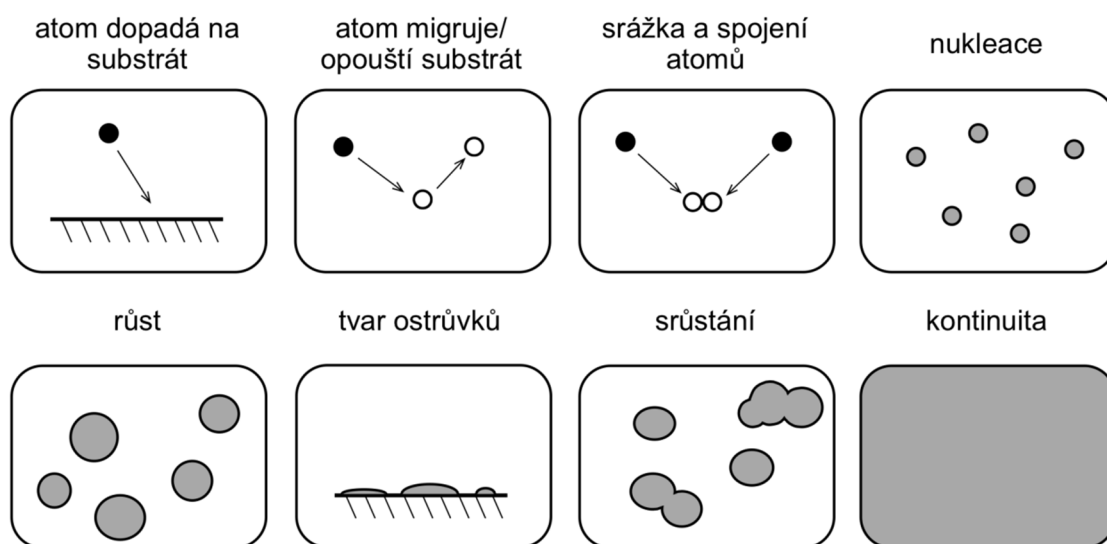
Při přípravě oxidových vrstev magnetronovým naprašováním hraje důležitou roli vliv negativních iontů. Dopované vrstvy ZnO:Al vykazují přímou souvislost mezi strukturními a elektrickými vlastnostmi vrstev a pozicí vrstvy vůči naprašovanému terči [34,35]. V místech umístěných přímo naproti erozním zónám terče totiž nanášené vrstvy vykazují vyšší rezistivitu. Tento efekt je přičítán především vlivu negativních kyslíkových iontů v plazmatu, jejichž přítomnost již byla dříve experimentálně prokázána [36]. V závislosti na jejich energii mohou být ionty rozděleny do tří základních skupin:

- **nízkoenergetické ionty** – vznikají v plazmatu reakcí kyslíku a volných elektronů, $e + O_2 \rightarrow O + O^-$, a následným urychlením vzniklých kyslíkových iontů částí potenciálu terče (katody)
- **středněenergetické ionty** – vznikají disociací urychlených iontů, například O_2
- **vysokoenergetické ionty** – vznikají na povrchu terče při rozprašování, kde jsou následně urychleny záporným potenciálem na katodě, jejich energie odpovídá zápornému potenciálu terče [37,38]

Vysokoenergetické ionty pronikají do vytvářené vrstvy a jsou tak hlavní příčinou degradace elektrických vlastností vrstev vytvořených v těchto místech [39]. Právě kvůli degradaci elektrických a strukturních vlastností v oblastech umístěných naproti terči jsme při depozici ZnO:Al vrstev substráty neumísťovali přímo naproti magnetronu.

1.2.8 RŮST VRSTVY

Při magnetronovém naprašování se materiál z terče dostává na substrát většinou ve formě atomu či molekuly. Na samotném substrátu pak dochází k rozptylování těchto atomárních částic po jeho povrchu. Přesný pohyb je dán vazebnou energií k substrátu a je tedy přímo ovlivněn jeho teplotou. Z energetického hlediska je však povrch substrátu nerovný a tvoří ho různé vyvýšeniny a sníženiny. Zatímco tyto sníženiny působí jako přechodné adsorpční místo, každou vyvýšeninu může difundující atom přeskočit či na ní úplně opustit substrát.



Obrázek 10 Zobrazení jednotlivých fází růstu vrstvy upraveno z [22]

Tímto způsobem dochází k postupné migraci atomů po povrchu, dokud substrát neopustí či se nespojí s jiným takovým atomem. Takto se vytvoří dvojice, která je sice méně pohyblivá, zato však stabilnější než samotný atom. Po určitém čase se k této dvojici přidá další atom a tímto způsobem se postupně na povrchu substrátu vytvářejí různé ostrůvky, které jsou složeny z desítek až stovek takových atomů. Tuto fázi tvorby tenké vrstvy nazýváme nukleace. Dále již ostrůvky rostou především velikostně, dokud nedojde k jejich postupnému vzájemnému propojování. Takto se postupuje dále, dokud nedojde k úplnému propojení v jednu souvislou nepřerušovanou vrstvu. Schéma tohoto procesu můžete vidět na obrázku 10. [22]

2 PŘÍPRAVA TCO VRSTEV

V této části práce je podrobně popsán postup přípravy tenkých transparentních vodivých vrstev. V první kapitole je představen systém, který byl využit pro depozici analyzovaných vzorků. Následuje podrobný popis depozičního procesu včetně všech úprav, které byly na vzorku provedeny za účelem další analýzy.

2.1 ZAŘÍZENÍ PRO DEPOZICI TENKÝCH VRSTEV

Analyzované vrstvy byly připraveny systémem TF600 od firmy BOC EDWARDS. Tento systém umožňuje nanášet vrstvy pomocí fyzikální depozice, a to buď metodou magnetronového naprašování či odpařování elektronovým paprskem. Součástí tohoto systému je jak DC tak RF zdroj, zároveň je zde obsažena čtyřkanálová řídicí jednotka průtoku pracovního plynu do depoziční komory. Díky těmto skutečnostem je možné v rámci tohoto systému provádět více typů depozice (viz kapitola 1.2) v závislosti na konkrétních požadavcích na deponované vrstvy. Kompletní depoziční zařízení TF600 můžete vidět na obrázku 11.



Obrázek 11 Depoziční systém BOC EDWARDS TF600 převzato z [40]

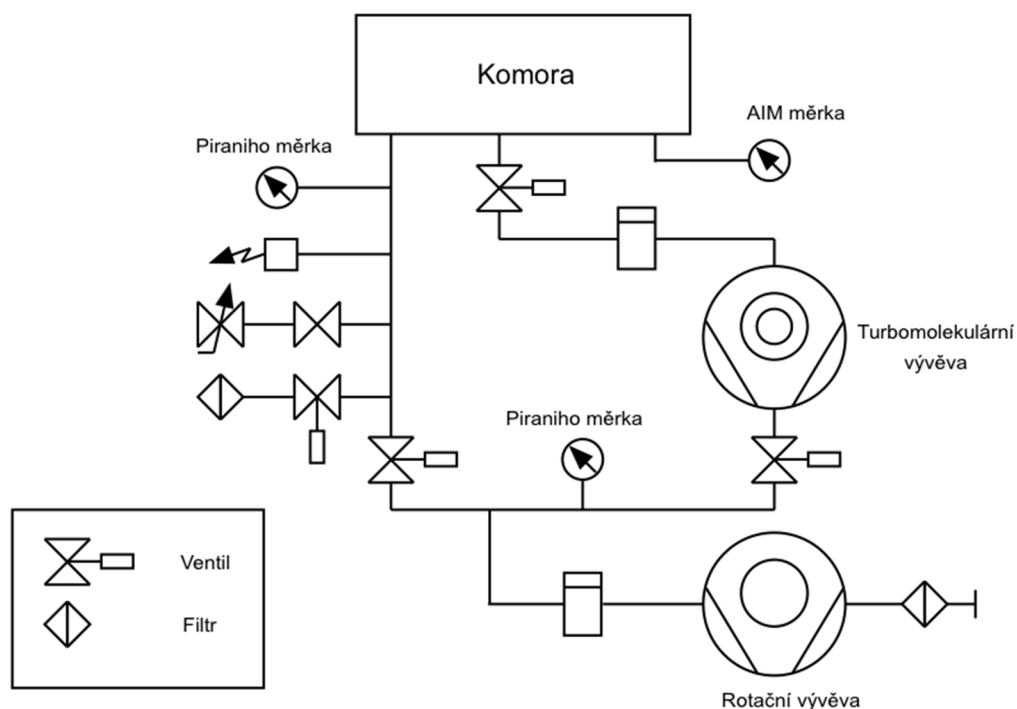
Tento depoziční systém lze rozdělit do tří částí – na vakuový systém, vakuovou komoru a systém elektrický. V následujícím textu je uveden stručný popis všech komponentů, které každá z těchto částí obsahuje.

2.1.1 VAKUOVÝ A ČERPACÍ SYSTÉM

Vakuový systém se skládá z těchto základních komponentů:

- turbo pumpa Seiko 1603A o výkonu 1600 ls^{-1}
- dvoupolohový uzavírací ventil typu ISO 250
- rotační pumpa XDS35i o výkonu $34,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$
- pneumatický škrťící izolační ventil a ventil pro pozvolný rozběh
- manuální vodivostní ventil
- škrťící izolační ventil [41]

Primární úkol čerpacího a vakuového systému je vyčerpání depoziční komory na co možná nejnižší tlak (asi 10^{-4} až 10^{-3} Pa) tak, aby nedošlo ke kontaminaci vytvářených vrstev při jejich depozici zbytkovými plyny. Dále je využíván pro čerpání pracovního plynu do depoziční komory a pro kontrolní měření tlaku uvnitř vakuového systému a pracovní komory.



Obrázek 12 Schéma vakuového systému zařízení TF600

Pro dosažení potřebných tlaků je využito jedné rotační a jedné turbomolekulární vývěvy. Při spouštění systému se nejdříve zapne rotační vývěva, která má na starosti předčerpání depoziční komory a turbo vývěvy a následné odčerpání výstupních plynů. Po odčerpání z atmosférického tlaku na tlak, při kterém je možno čerpat depoziční komoru, je spuštěna

turbomolekulární vývěva. Pro měření tlaku v depoziční komoře a vakuovém systému je využíváno následujících typů měrek [41]:

- **Aktivní Piraniho měrka typu APGX-M** – je umístěna pod deskou depoziční komory. Jejím úkolem je monitorovat, zda je ve vakuovém systému adekvátní pracovní tlak pro činnost turbomolekulární vývěvy. Měřicí rozsah je 10^4 až 10^{-1} Pa.
- **Aktivní Piraniho měrka typu APGX-L** – monitoruje tlaky uvnitř systému poté, co došlo k předčerpání depoziční komory a celého systému, dále dává signál hlavnímu ventilu při dosažení požadovaného tlaku uvnitř systému. Měřicí rozsah měrky je 10^3 až 10^{-2} Pa. Používá se pro měření tlaku při depozici.
- **Měrka typu AIM** – je umístěna na vrchu zadní příruby depoziční komory, je aktivní při tlacích menších než 10^{-2} Pa. Jejím úkolem je monitorovat tlak uvnitř depoziční komory do dosažení nejnižších tlaků před depozicí. Měřicí rozsah 1 až 10^{-6} Pa. [42]

2.1.2 VAKUOVÁ KOMORA

Vakuová komora obsahuje tyto základní komponenty:

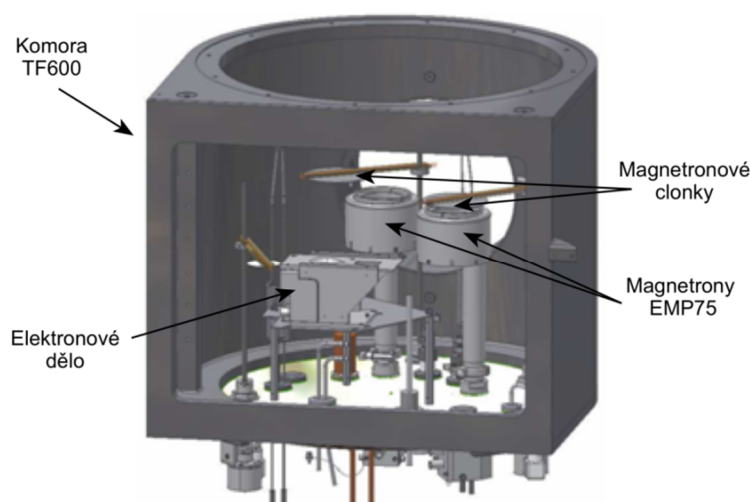
- nerezová ocelová komora a dveře typu FL600
- doplňkový pozorovací periskop
- elektronové dělo typu EB3
- dva magnetrony typu EPM75
- držák substrátů typu RFH290
- tři pneumatické uzávěry
- tři hlavicové snímače z křemenného krystalu [41]

Depoziční systém tohoto zařízení se skládá ze tří hlavních částí: depoziční komory, zdroje plazmatu (tzv. magnetronu) a rotačního držáku substrátu. Pohled na 3D model vakuové komory můžete vidět na obrázku 13, kde jsou zároveň vyznačeny hlavní komponenty umístěné uvnitř.

Depoziční komora má následující rozměry: 600 mm šířku, 800 mm délku a výšku 500 mm. Je vyrobena z nemagnetické nerezové oceli typu 304. Pro vizuální kontrolu během depozičního procesu jsou přední dveře komory vybaveny oknem o průměru 100 mm. Doplňkový pozorovací periskop umístěný uvnitř tohoto okna umožňuje nepřetržité sledování vakuové komory i během depozice z terčů složených z neprůhledných materiálů. Pro účely chlazení jsou na vnější straně komory umístěny cirkulační kanály chladicí vody. [43]

Součástí tohoto systému jsou dva planární magnetrony typu EPM75, k němuž jsou připevněny terče obsahující naprašovaný materiál. Každý z těchto magnetronů se skládá z dutého těla, které je uvnitř chlazeno proudící vodou, a upevňovací svorky. Magnetrony jsou pozičně v komoře umístěny tak, že mají vzájemně stejné odsazení od středu otočného držáku substrátů. Přes každý z těchto magnetronů jsou umístěny pneumatické clonky, které poskytují ochranu terči, který není při procesu depozice používán. [41,44]

Poslední část depozičního zařízení tvoří rotační držák substrátu typu RFH290. Jedná se o nedělitelnou část depoziční komory připevněnou k její horní části. V průběhu depozice je držák schopen plynulé rotace, která zajišťuje homogenitu nanášených vrstev. Držák lze během depozice zahřát na maximální teplotu 400 °C. [41]



Obrázek 13 3D model depoziční komory TF600 – přední pohled převzato z [41]

2.1.3 ELEKTRICKÝ SYSTÉM

Elektrický systém se skládá z těchto základních komponent:

- RF zdroj o výkonu 300 W
- RF zdroj o výkonu 1,2 kW
- DC zdroj o výkonu 3 kW
- panel pro řízení hmotnostního průtoku plynu - čtyřkanálová řídicí jednotka
- řídicí panel pro držák substrátu typu RFH
- depoziční řídicí panel typu IL820
- zdrojový řídicí panel typu EB3
- přídatné bezpečnostní zámky zdrojů a spínač průtoku vody
- ovládací panel EMO [41]

Systém TF600 je vybaven jedním DC zdrojem o výkonu 3 kW. Tento stejnosměrný zdroj může pracovat ve třech základních režimech – řízen pevným napětím, proudem či výkonem. Tento zdroj je přímo připojen pomocí koaxiálního kabelu k magnetronu umístěnému v levé zadní části komory. Dále jsou v rámci systému k dispozici dva RF zdroje. Oba tyto zdroje pracují na frekvenci 13,56 MHz. První z těchto zdrojů o výkonu 1,2 kW dodává RF výkon magnetronu umístěnému v pravé zadní části vakuové komory, druhý o maximálním výkonu 300 W je určen pouze pro RF čisticí procesy a dodává výkon držáku substrátu umístěnému v horní části depoziční komory. [41]

2.2 DEPOZICE VRSTEV

Vrstvy byly připravovány nereaktivním RF magnetronovým naprašováním v depozičním systému Edwards TF600 (viz kapitola 2.1). Všechny vzorky byly vytvořeny na leštěném křemíkovém substrátu o rozměrech 40 x 20 x 0,625 mm s orientací ve směru (100) a dále na skleněném substrátu Corning o rozměrech 25 x 15 x 0,7 mm.

Každý použitý substrát byl nejprve očištěn v ultrazvukové pračce napuštěné acetonovou lázní po dobu dvaceti minut. Po tomto čištění došlo k vložení substrátu do depoziční komory a následnému připevnění substrátu ke středu rotačního držáku. Komora byla vyčerpána na tlak menší než $2 \cdot 10^{-4}$ Pa tak, aby nedošlo ke kontaminaci deponovaných vrstev zbytkovými plyny. Aby čistota v depoziční komoře byla dostatečná, trval vždy tento proces čerpání celou následující noc. Dále bylo aplikováno ještě přídatné čištění substrátu výbojem v plazmatu (tzv. etching). Toto čištění probíhalo za depozičních podmínek uvedených v tabulce 3.

Tabulka 3 Seznam depozičních parametrů využitých při čištění substrátu výbojem v plazmatu

Výkon P [W]	Napětí na substrátu U_s [V]	Depoziční tlak p_T [Pa]	Průtok Argonu Φ_{ar} [sscm]	Doba čištění T_e [min]
200	-341	0,22	1,55	20

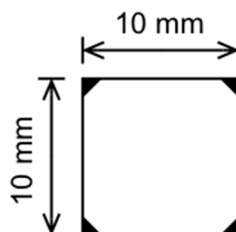
Následující den, při dosažení požadovaného tlaku, byla komora napuštěna pracovním plynem (Argonem o čistotě 99,999 %) a následně byl zapálen výboj a nastaveny příslušné depoziční podmínky. V tuto dobu byl terč zakryt clonkou. Po ustálení parametrů byla odsunutím clonky zahájena samotná depozice. Výčet použitých depozičních podmínek naleznete v tabulce 4. Substráty byly během depozice nevyhřívány a byly na plovoucím potenciálu. V průběhu depozice držák substrátů rotoval, aby byla zajištěna tloušťková homogenita vrstev.

Během jednotlivých depozicí byly depoziční podmínky vždy shodné (dle tabulky 4), měnil se pouze depoziční čas ($t_d = 10, 11, 12, 13$ a 20 minut). Depozice s depoziční dobou 10 minut byla opakována. Dobou depozice byla řízena tloušťka deponovaných vrstev.

Tabulka 4 Seznam depozičních parametrů využitých při depozici vzorků

Výkon	Napětí na terči	Depoziční tlak	Průtok Argonu
P [W]	U_d [V]	p_T [Pa]	Φ_{ar} [sscm]
400	-650	0,7	6

Pro některé analýzy vzorků bylo nutné provést určité doplňující úpravy. Poté, co byly proměřeny všechny potřebné strukturní, optické i elektrické vlastnosti bylo provedeno žíhání vzorků za účelem vylepšení jejich struktury. Žíhání probíhalo v depoziční komoře vyhřáté na 400 °C po dobu jedné hodiny. Doba náběhu této teploty v depozičním systému byla zhruba 50 minut. Po vyžhání bylo nutné provést pro potřeby Hallovo měření ještě nařezání vzorků na požadovanou geometrii a následné okontaktování hliníkovými elektrodami. Vzorky byly nařezány pomocí diamantového hrotu na rozměry 10x10 mm. Za účelem vytvoření krycí masky byly použity křemíkové wafery, které byly připraveny tak, aby geometrie naprašovaných kontaktů odpovídala geometrii nutné pro měření dle metody van der Pauwa. Tato geometrie je zobrazena na obrázku 14.



Obrázek 14 Zobrazení geometrie vhodné pro Hallovo měření

Nanesení kontaktů bylo provedeno DC magnetronovým naprašováním. Depoziční podmínky pro přípravu hliníkových kontaktů jsou uvedeny v tabulce 5. Tímto způsobem byly vytvořeny kontakty o tloušťce zhruba 200 nm.

Tabulka 5 Seznam depozičních parametrů využitých při přípravě hliníkových kontaktů

Výkon	Napětí na terči	Depoziční tlak	Průtok Argonu	Výbojový proud
P [W]	U_d [V]	p_T [Pa]	Φ_{ar} [sscm]	I_d [A]
300	-560	0,35	5	0,8

3 ANALÝZA VYTVOŘENÝCH VZORKŮ

Způsobem popsaným v kapitole 2.2 bylo vytvořeno celkem šest vzorků při stejných depozičních parametrech a rozdílných depozičních dobách tak, aby mohly být podrobně prozkoumány souvislosti mezi strukturou, elektrickými a optickými vlastnostmi jednotlivých vzorků. Každý vzorek byl vytvořen ve dvojím provedení, na křemíkovém substrátu a speciálním skleněném substrátu Corning. Vytvořené vrstvy na obou substrátech dobře držely. Na skleněných substrátech byla zřejmá transparence, vrstvy na křemíku byly lesklé. Použité substráty navenek nevykazovaly žádné makroskopické poruchy, trhliny atp.

Tato práce je zaměřena především na vývoj struktury a vlastností tenkých vrstev v závislosti na tloušťce, která díky své povaze tvoří hlavní parametr pro tvorbu grafů. Z tohoto důvodu do první a zároveň nejdůležitější skupiny analytických metod řadíme právě měření tloušťky. V návaznosti na tato měření byla provedena postupná analýza fyzikálních a strukturních vlastností deponovaných vrstev. Z elektrických měření byla měřena především rezistivita a dále také koncentrace a pohyblivost nosiče náboje. Následovalo podrobné zkoumání struktury vytvořených vrstev metodou rentgenové difrakce a elektronovým mikroskopem. Poslední část analýzy vzorků se zaměřovala na optické vlastnosti. Byly zkoumány parametry typu transmitance a šířka zakázaného pásu. Pomocí optiky byla také zjištěna tloušťka připravených vrstev. Přesný přehled všech využitých analytických metod a sledovaných parametrů najdete v tabulce 6.

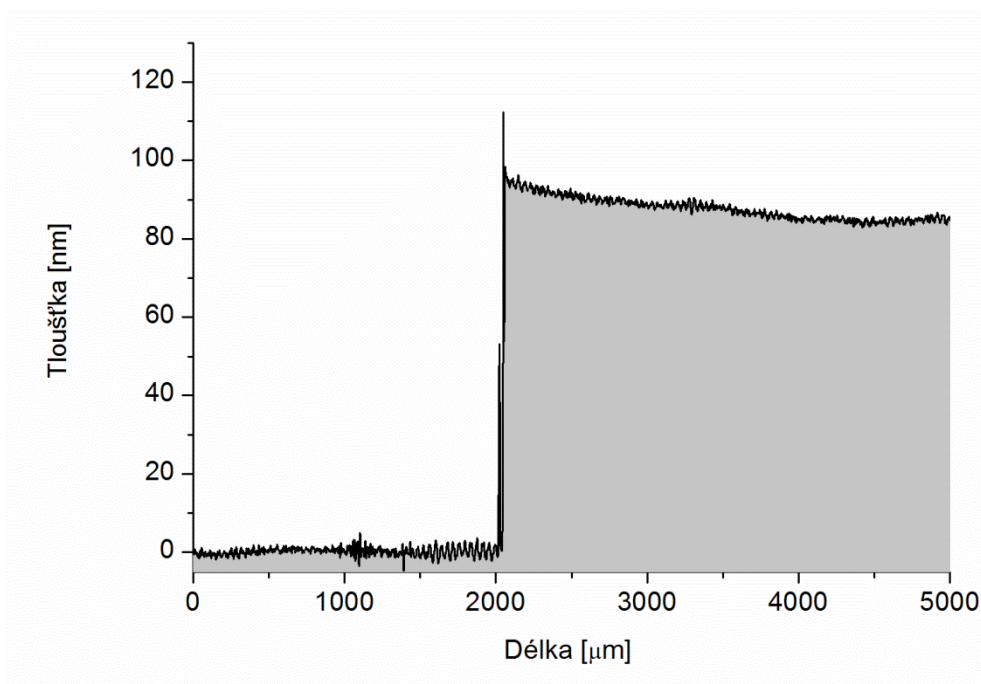
Tabulka 6 Seznam použitých metod pro zjištění strukturních a fyzikálních vlastností

	sledovaná vlastnost	analytická metoda
morfologie povrchu	tloušťka vzhled povrchu/vnitřní struktury	SEM profilometr elipsometrie
strukturní vlastnosti	velikost krystalitů počet mikrodeformací biaxiální napětí	rentgenová difrakční analýza
elektrické vlastnosti	rezistivita koncentrace nosičů náboje pohyblivost nosičů náboje	lineární čtyřbodová sonda Hallova měření
optické vlastnosti	transmitance šířka zakázaného pásu	UV-Vis spektroskopie elipsometrie

Vzhledem k povaze zkoumaných vrstev se tato práce více zaměřuje na problematiku elektrických vlastností. U velmi tenkých transparentních vrstev totiž optické vlastnosti nehrají zásadní roli a není proto třeba, se touto problematikou nějak blíže zabývat. U elektrických vlastností je tomu se snižující se tloušťkou právě naopak. Z tohoto důvodu je této skupině věnována větší pozornost a společně se strukturou jsou tyto parametry prozkoumány velmi důkladně.

3.1 MĚŘENÍ TLOUŠŤKY

Tloušťka vrstvy je, jak již bylo zmíněno výše, v této práci jedním z nejdůležitějších parametrů. Většina naměřených veličin bude proto vztažena právě k této hodnotě. Primárně bylo měření tloušťky prováděno profilometrem, zároveň však byla zjištěna tloušťka připravených vrstev i z optických měření. Výsledky těchto dvou metod jsou porovnány v kapitole 4.1.

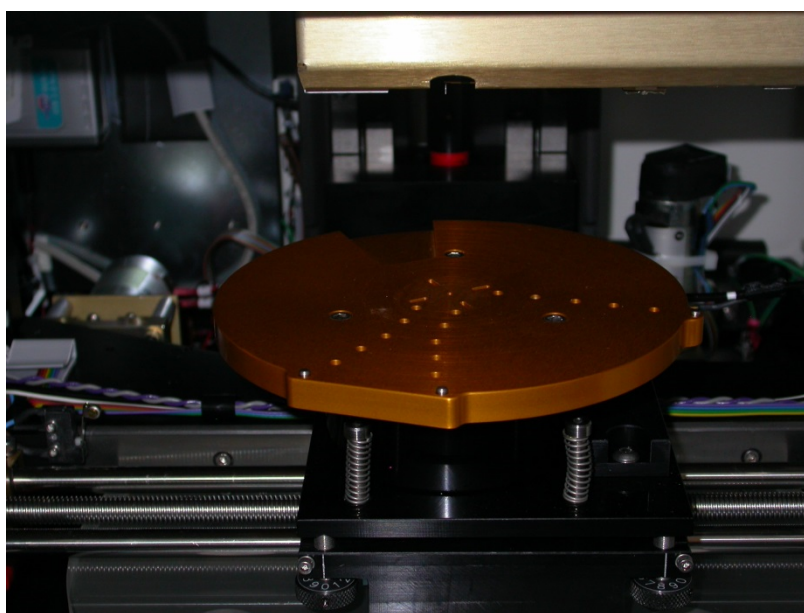


Graf 3 Vyhodnocení profilu vzorku o tloušťce 90 nm

Měření tloušťky všech vrstev bylo tedy primárně prováděno pomocí profilometru typu Tencor P-6 stylus profiler, který lze také využít pro měření pnutí ve vrstvách či morfologii povrchu. Na analyzovaném vzorku je pro potřeby tohoto měření nutné vytvořit jasný přechod vrstva-substrát. Vždy se analyzuje vzorek, který má po téměř celé ploše nanosenou rovnoměrnou vrstvu deponovaného materiálu vyjma již zmíněného rozhraní.

Profilometr měří přesný profil vytvořeného přechodu - výšku substrátu s nanesenou vrstvou a bez ní, a poté od sebe získané parametry odečte. Pomocí jednoduchého měření tohoto přechodu je možné dosáhnout celkem přesných výsledků s odchylkou asi ± 2 nm. Příklad vyhodnocení profilu vzorku o tloušťce 90 nm můžete vidět v grafu 3.

Potřebný přechod lze na substrátu vytvořit velmi snadno korektorem či překryvem jiným substrátem. Přechod vždy umísťujeme dále od okrajů substrátu, kde by vlivem různých jevů (například deformací v krystalové mřížce deponované vrstvy či samotného substrátu) mohlo docházet k velkým nepřesnostem vlivem možné kolísající tloušťky. Z tohoto důvodu je lepší analýzu vzorků vždy několikrát opakovat na různých místech po obvodu přechodu.



Obrázek 15 Měřící hrot profilometru

3.2 MĚŘENÍ ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ

Vzhledem k povaze zkoumaných vrstev tvoří elektrické vlastnosti jedny ze základních parametrů zkoumaných vzorků. Primární veličinou určující elektrické vlastnosti je bezesporu měrný elektrický odpor nebo také rezistivita. Teorie a podstata měření této veličiny je blíže popsána v následujícím textu. V další kapitole jsou pak důkladně probrány principy měření veličin, jako je pohyblivost a koncentrace nosiče náboje.

3.2.1 MĚŘENÍ REZISTIVITY

Rezistivita je jedním z nejdůležitějších elektrických parametrů vůbec. Jedná se o materiálovou konstantu vyjadřující velikost elektrického odporu vodiče či polovodiče o jednotkovém obsahu průřezu na jednotku délky. Kromě klasické objemové rezistivity je

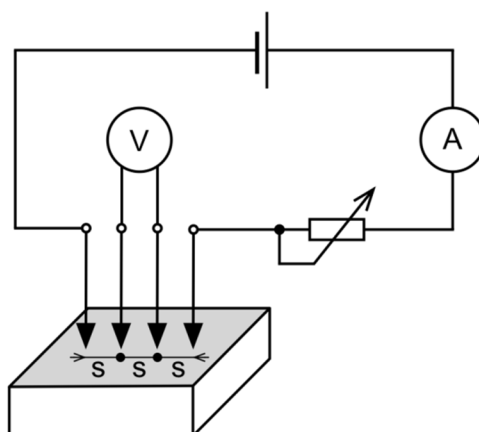
v této práci používáno ještě rezistivity plošné. Jedná se o veličinu, která určuje míru odporu tenkých vrstev. Pro vztah mezi rezistivitou neboli měrným elektrickým odporem a plošnou rezistivitou R_S platí následující:

$$R_S = \frac{\rho}{h} \quad (3)$$

kde R_S je plošná rezistivita [Ω/sq], ρ je měrný elektrický odpor neboli rezistivita [Ωcm] a h je tloušťka zkoumané vrstvy [m].

Plošný odpor je speciální případ rezistivity definovaný pro jednotnou tloušťku vrstvy. Pokud vezmeme v potaz výše zmíněné jednotky, kde rezistivita je dle její definice udávána v $\Omega\text{cm}^2/\text{cm}$ a tloušťka vrstvy je udávána rovněž v cm, dostaneme jednotku Ω/sq , která je rozměrově srovnatelná s ohmem. Pro přesné odlišení od jednotky pro elektrický odpor je však označována jako „ohms per square“ tedy ohm na čtverec.

Měření rezistivity bylo prováděno na aparatuře určené pro čtyřbodové měření rezistivity, jejíž součástí je posuvné rameno umožňující vertikální pohyb měřící sondy. Jednotlivé měřící hroty jsou přes pružné zavěšení při měření přímo přitlačeny na analyzovanou vrstvu. Z tohoto důvodu je tento typ měření vhodný především pro měření epitaxních vrstev na křemíkových čípech.



Obrázek 16 Schéma čtyřbodové metody měření rezistivity upraveno z [45]

Jak je již z názvu metody patrné, samotná měřící hlavice se skládá ze čtyř stejně vzdálených hrotových kontaktů uspořádaných v přímce, přičemž platí, že krajní dva kontakty jsou proudové a vnitřní napěťové. Po zadání příslušných parametrů jako jsou rozměry, tloušťka vrstvy a geometrie substrátu je výsledná rezistivita vypočítána dle vztahu:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} h F(h/s) \quad (4)$$

kde U je napětí mezi vnitřními hroty [V], I je proud procházející obvodem [A], h je tloušťka substrátu [m] a $F(h/s)$ je korekční činitel vztažený k poměru tloušťky substrátu h a vzdálenosti měřicích hrotů s . Přesné schéma měření pomocí této metody můžete vidět na obrázku 16.

Na základě výše popsaného principu bylo provedeno měření všech vytvořených vzorků. Každý vzorek byl proměřen pětkrát. Z těchto hodnot byl poté vytvořen výsledný aritmetický průměr. Tato hodnota rezistivity je dále využívána pro další výpočty plošných rezistivit a tvorbu příslušných grafů.



Obrázek 17 Přístroj pro měření rezistivity

Všechna měření byla prováděna na přístroji pro měření rezistivity materiálů a typu vodivosti polovodičů s čtyřsondovou kvadratickou hlavou vybaveném měřicími přístroji firmy Keithley. Všechny analyzované vrstvy byly pro potřeby tohoto měření vytvořeny na skleněném nevodivém podkladu. [45,46]

3.2.2 MĚŘENÍ KONCENTRACE A POHYBLIVOSTI NOSIČŮ NÁBOJE

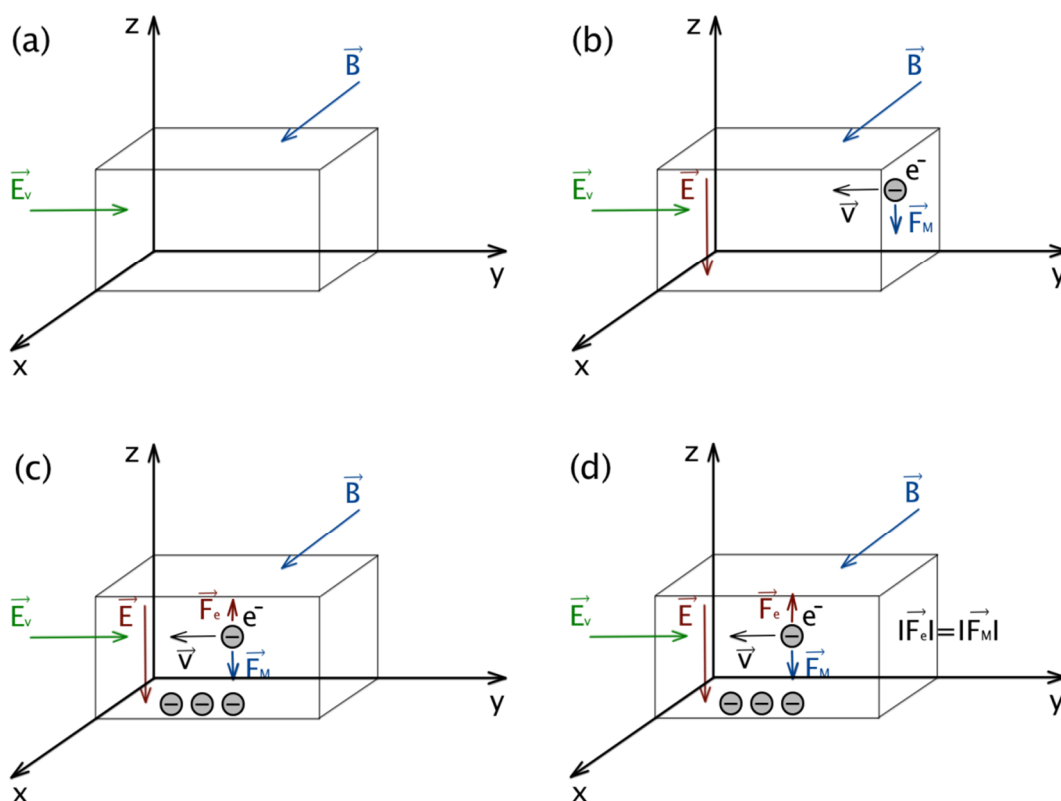
Určení těchto dvou základních parametrů je prováděno měřením tzv. Hallova jevu. Jedná se o proces generace Hallova elektrického pole uvnitř polovodiče, který byl objeven a pojmenován po jeho objeviteli Edwinu H. Hallovi v roce 1879. Tento jev může být

pozorován rovněž uvnitř vodičů, kde se však vlivem velké koncentrace nosiče náboje téměř neuplatňuje.

Hlavní podmínkou vzniku Hallova jevu je umístění polovodičového vzorku do permanentního homogenního magnetického a elektrického pole. Vektory těchto polí však musí být navzájem kolmé (viz obrázek 18a). Vlivem vnějšího elektrického pole dochází k pohybu elektronů proti směru intenzity tohoto pole (tedy pohyb od záporného pólu ke kladnému viz obrázek 18b). Na tento pohybující se náboj v magnetickém poli začne působit Lorentzova síla, přesněji pouze její část a to příspěvek síly magnetické F_m . Pro tuto sílu platí:

$$\vec{F}_m = q \vec{v} \times \vec{B} \quad (5)$$

kde F_m je magnetická síla působící na pohybující se náboj [N], q je náboj jednoho nositele náboje [C], \vec{v} je rychlost pohybujícího se náboje [m/s] a \vec{B} je magnetická indukce [T].



Obrázek 18 Princip Hallova jevu v polovodičích upraveno z [47]

Vlivem výše popsané síly se trajektorie pohybu elektronů zakřivují tak, že se elektrony hromadí u jedné stěny vzorku. Tím vzniká nerovnoměrné rozdělení náboje, kde protilehlá stěna má elektronů nedostatek a vzniká tedy vnitřní elektrické pole \vec{E} , jehož silové působení

je orientováno proti působení pole magnetického (\vec{F}_e a \vec{F}_m jsou opačně orientovány, viz obrázek 18c). Elektrická síla a tedy i její působení je tím větší, čím větší je počet elektronů u spodní stěny. Po dosažení rovnováhy, kdy jsou si tyto síly velikostně rovny, se již další elektrony pohybují opět po přímé trajektorii (viz obrázek 18d).

Hodnota Hallova napětí je pak dána výše popsanou rovnováhou a udává rozdíl potenciálů vzniklý na vzdálenost d , kde platí:

$$U_H = R_H \frac{I B}{h} = \frac{I B}{q d n_e} \quad (6)$$

kde U_H je Hallovo napětí [V], I je proud protékající vzorkem [A], h je tloušťka analyzované vrstvy [m], n_e je koncentrace elektronů ve vzorku [m^{-3}] a R_H je tzv. Hallova konstanta, která je definována jako:

$$R_H = \frac{1}{q n_e} \quad (7)$$

Výpočet pohyblivosti elektronů lze provést dvěma způsoby, a to přes plošný odpor vrstvy (viz vztah (8)) nebo přes měrnou elektrickou vodivost. K tomuto výpočtu je však ještě třeba znát i úbytek napětí na polovodičovém vzorku (viz vztah (9)). Platí:

$$\mu_e = \frac{1}{q n_e R_S} \quad (8)$$

kde μ_e je pohyblivost elektronů [m^2/Vs] a R_S je plošná rezistivita [Ω/sq]. Pro měrnou elektrickou vodivost platí rovnice:

$$\sigma = \frac{h}{a * b} * \frac{U}{I} \quad (9)$$

kde σ je měrná elektrická vodivost (též konduktivita) [S/m], a, b, h jsou geometrické rozměry vzorku [m], U je napětí na vzorku polovodiče a I je proud protékající polovodičem. [47,48]

Měření koncentrace a pohyblivosti náboje probíhala na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Vzorky byly proměřeny metodou van der Pauwa za pomoci Hallovo sondy při pokojové teplotě zhruba ~ 24 °C. Jedná se o metodu, která se nejčastěji využívá právě pro měření rezistivity a Hallovských veličin tenkých vrstev. Tento způsob měření však vyžaduje splnění

specifických podmínek na tvar vzorku a umístění měřících elektrod. Z tohoto důvodu bylo tedy nutné na připravených vzorcích provést určité změny (viz kapitola 2.2).

Magnetická indukce působícího pole a proud procházející uvnitř vzorků musí mít pro všechna měření stejnou konstantní hodnotu. Pro proudové i napěťové kontakty platí, že měření probíhá vždy po diagonále vzorku. Postupně se při měření mění pozice kontaktů, a to vždy o 90°. Tato měření probíhají ve dvou sériích, konkrétně vždy pro dva směry působícího magnetického pole, tzn., pokud budeme vycházet z obrázku 18, musíme na příslušném vzorku poměřit hodnoty hallovo napětí pro pole působící ve směru i proti směru osy x. Tímto způsobem získáme 8 naměřených hodnot napětí. Výsledné hallovo napětí se poté vypočte dle následujícího vzorce [49]:

$$U_H = \frac{U_{13} + U_{24} + U_{31} + U_{42}}{8} \quad (10)$$

kde platí, že hodnoty napětí uvedených v čitateli jsou rozdíly napětí naměřených na stejné pozici při působení magnetického pole v obou směrech. Příklad výpočtu pro napětí prvního členu je $U_{13} = U_{13\uparrow x} - U_{13\downarrow x}$. Číselná označení odpovídají číslování kontaktů uvedených v obrázku 14, viz kapitola 2.1. Měření koncentrace a pohyblivosti náboje všech vytvořených vzorků provedl pan RNDr. Pavel Hubík, CSc.

3.3 MĚŘENÍ STRUKTURY

Analýza struktury vytvořených vzorků byla provedena metodou rentgenové difrakce. Jedná se o nedestruktivní metodu zkoumající vzájemnou interakci krystalických vzorků a rentgenového záření. Tímto způsobem lze určit absolutní strukturu molekul, tzn. polohy atomů, vazebné délky a úhly v krystalové mřížce látek. Tento způsob analýzy byl objeven již na počátku dvacátého století německými vědci Maxem von Lauem, Waltrem Friedrichem a Paulem Knippingem [50]. Při ozařování krystalu modré skalice RTG svazkem došli tito pánové k zjištění, že se rozptýlená energie od krystalu odráží pouze v určitých směrech a v ostatních vyhasíná. Toto zjištění dalo vzniknout nové analytické technice zvané RTG strukturní krystalografie. Dle typu zkoumaného materiálu můžeme hovořit o dvou základních typech stanovení struktury, v případě monokrystalu hovoříme o monokrystalové RTG strukturní analýze, u polykrystalických materiálů (ve formě prášku) se jedná o práškovou RTG strukturní analýzu. [51]

K tomu abychom mohli určit krystalovou strukturu látky, potřebujeme příslušný krystal ozářit monochromatickým RTG svazkem. Tímto způsobem dostaneme pozorovatelný difrakční obraz zkoumaného materiálu.

Jak již bylo zmíněno výše, při této analytické metodě dochází k interakci rentgenového záření se zkoumanou hmotou. Tato interakce však vyvolává celou řadu procesů, které lze rozdělit do tří základních skupin:

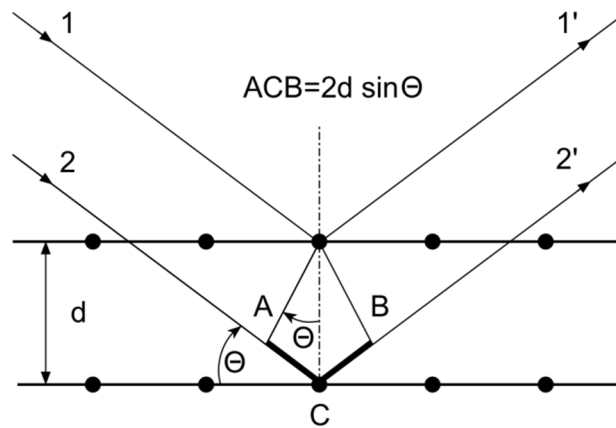
1. Procesy při nichž dochází ke změně hybnosti fotonů vyvolané jejich rozptylem na volných elektronech.
2. Procesy pohlcení fotonu atomem, kdy je energie fotonu předána elektronu v hluboké slupce atomového obalu látky, který se následně uvolní. Větší počet volných nosičů náboje tak má za následek zvýšení vodivosti látky. Tento efekt nazýváme tzv. fotovodivost. Uvolněné místo v příslušné slupce poté zaujme elektron z vyšší slupky a přebytek energie se vyzáří ve formě rentgenového záření (tzv. rentgenová fluorescence).
3. Dochází k tzv. pružným rozptylům, v tomto případě je energie a vlnová délka rozptýlených fotonů stejná jako dopadající. Fotony postupně rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách atomového obalu a ty se tak stávají zdrojem elektromagnetického záření o stejné vlnové délce jako dopadající záření. [52]

Pro rentgenovou difrakci je rozhodující právě pružný rozptyl – vlnové délky dopadajícího a rozptýleného záření jsou tedy stejné. Obecné pravidlo pro interferenci dvou paprsků popisuje Braggova rovnice. Ta říká, že dráhový rozdíl musí být celočíselným násobkem vlnové délky, přičemž platí:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (11)$$

kde d je mezivířinná vzdálenost sousedních atomových rovin [m], λ je vlnová délka dopadajícího a zároveň difraktovaného záření [m], θ je difrakční úhel (úhel mezi difraktovaným paprskem a atomovou rovinou [°], viz obrázek 19) a n je řád reflexe [-]. Jak můžete vidět na následujícím obrázku 19, dopadá-li svazek rentgenových paprsků o určité vlnové délce λ k daným atomovým rovinám pod úhlem θ , svírá tento úhel i difraktovaný svazek. Celkový úhel mezi dopadajícím a difraktovaným svazkem je tedy 2θ .

Výše popsaným způsobem lze zjistit úhly výskytu maxim v intenzitě rozptýleného záření. V ostatních směrech, jak je již zmíněno v textu výše, mají jednotlivé rozptýlené paprsky záření různé fáze a výsledkem vzájemné interference dojde k jejich zániku. V grafu 4 je zobrazen práškový standard pro ZnO s náhodně orientovanými krystaly. [51,52]



Obrázek 19 Zobrazení Braggovy difrakční podmínky upraveno z [52]

Na základě rentgenové difrakce je možné získat celou řadu strukturních parametrů. Z výsledného difraktogramu lze ze získaného profilu difrakčních čar určit průměrnou velikost krystalitů $\langle D \rangle$ a průměrnou velikost mikrodeformací $\langle \varepsilon \rangle$. Výpočet těchto parametrů se provádí dle následujících vzorců:

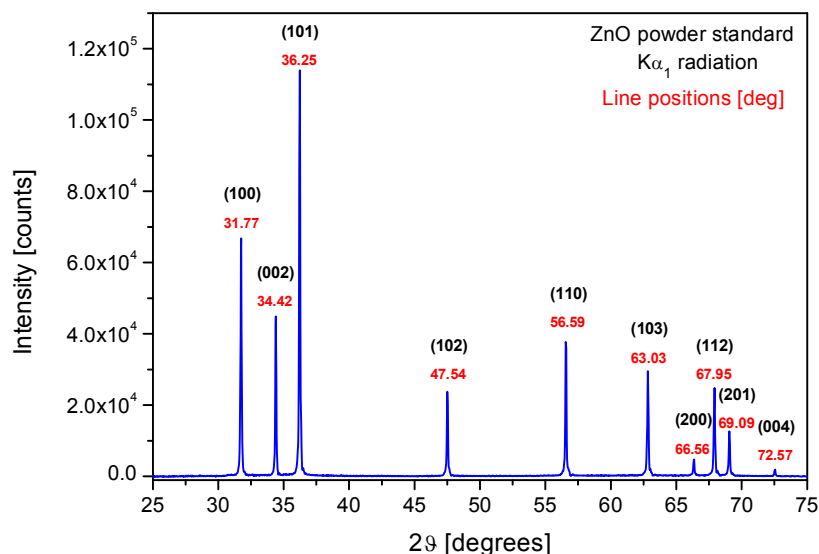
$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_g^f}{4 \tan \Theta} \quad (12)$$

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \Theta} \quad (13)$$

kde β_g^f a β_c^f jsou Gaussova a Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozlišení difrakční čáry [-], λ je vlnová délka použitého záření [m], Θ je Braggův úhel [°], $\langle \varepsilon \rangle$ je průměrná velikost mikrodeformací [-] a $\langle D \rangle$ je průměrná velikost krystalitů [m]. Další velmi důležitý parametr, udávající celkové napětí v deponované vrstvě, je tzv. biaxiální napětí $\sigma_1 + \sigma_2$, které se vypočítá dle vzorce:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\frac{E d_{exp} - d_0}{\mu d_0} \quad (14)$$

kde E je Youngův modul [Pa], μ je Poissonovo číslo pro daný materiál [-], d_{exp} a d_0 je mezivírovinná vzdálenost z experimentálních dat a referenční hodnota [m]. Pro materiál typu ZnO platí následující hodnoty: $E = 1,23 \cdot 10^{11}$ Pa a $\mu = 0,356$.



Graf 4 RTG (referenční) práškový standard pro ZnO s náhodně orientovanými krystaly

Měření struktury bylo provedeno v laboratořích výzkumného centra Nové technologie ZČU. Konkrétně bylo použito práškového rentgenového difraktometru Panalytical X´Pert Pro s ultra-rychlým polovodičovým detektorem Pixcel vybaveným přípravkem na měření tenkých vrstev. Difrakční analýzu vytvořených vzorků provedl pan doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D.

3.4 MĚŘENÍ OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ

V rámci optických měření bylo využito UV/Vis spektrometru Specord 210 BU a spektroskopického elipsometru SENTECH SE850.

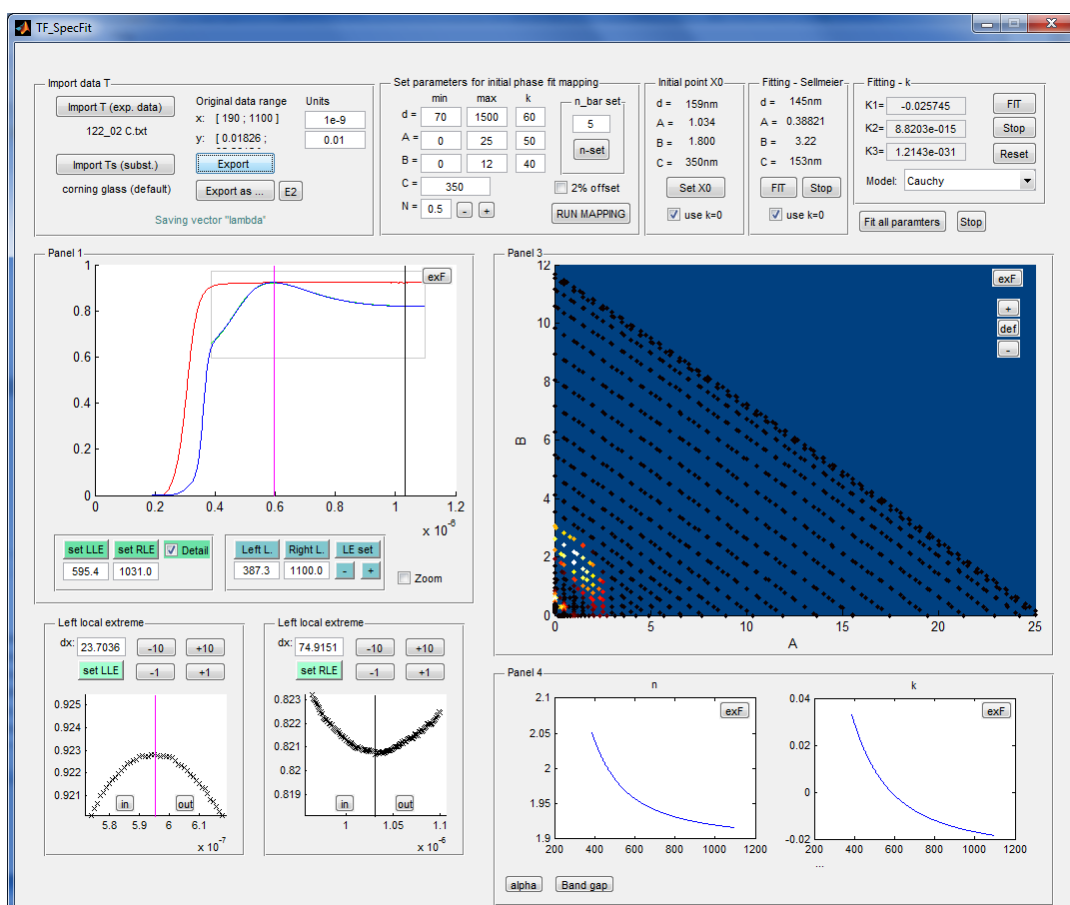
U vzorků byla změřena transmittance, šířka zakázaného pásu a tloušťka povrchu. Dále bylo u každého vzorku provedeno měření spektra Δ a Ψ v rozsahu vlnových délek 240-850 nm. V následujících kapitolách budou jednotlivé parametry a jejich způsob měření rozřazeny dle zařízení potřebného pro jejich určení.

3.4.1 MĚŘENÍ NA UV/VIS SPEKTROFOTOMETRU

První část optických měření probíhala na UV/Vis spektrofotometru Specord 210 BU. Tento přístroj umožňuje měření v rozsahu vlnových délek 90 – 1100 nm. Lze zkoumat veličiny typu transmittance, absorbance a reflektance v závislosti na vlnové délce. Na základě těchto měření lze určit následující optické parametry:

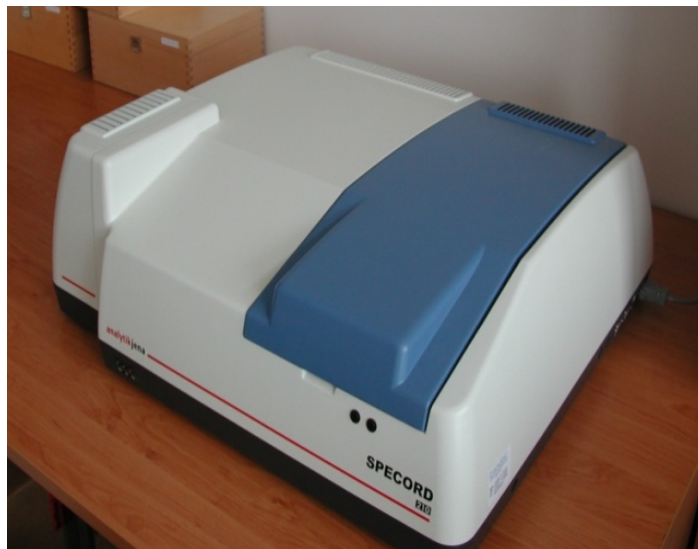
- tloušťka vrstvy
- spektrální index lomu a extinkční koeficient
- dielektrické funkce
- optická šířka zakázaného pásu (u transparentních polovodičů)

Samotné měření bylo prováděno velmi jednoduše. Po zahřátí a rozběhnutí měřicího přístroje byla zjištěna nejdříve propustnost samotného substrátu a poté i propustnosti jednotlivých vzorků vytvořených na skleněném podkladu. Výsledkem je graf závislosti transmitance na vlnové délce pro jednotlivé vzorky. Pro vyhodnocení ostatních parametrů byly analyzované vzorky příliš tenké. Vyhodnocení jednotlivých vrstev probíhalo pomocí speciálního programu SpecFit, který byl vytvořen pracovníky z NTC pro snadnější vyhodnocování naměřených dat. Tento program je řešený v prostředí Matlab. Příklad vyhodnocení vrstvy o tloušťce 140 nm v tomto programu můžete vidět na obrázku 20.



Obrázek 20 Vyhodnocení vzorku o tloušťce 140 nm v programu SpecFit

Fotografii UV/Vis spektrofotometru použitého pro analýzu vzorků můžete vidět na obrázku 21.



Obrázek 21 UV/Vis spektrofotometr Specord 210 BU

3.4.2 MĚŘENÍ NA SPEKTROSKOPICKÉM ELIPSOMETRU

Druhá část optických měření byla realizována pomocí Spektroskopického elipsometru SENTECH SE850. Tento přístroj umožňuje měření elipsometrických parametrů Ψ , Δ , transmitance a reflektance v závislosti na vlnové délce ve spektrálním rozsahu 240-2500 nm. Dále lze pomocí naměřených veličin zjistit tyto parametry:

- *tloušťka vrstvy a drsnost povrchu*
- *optické parametry* – spektrální index lomu, extinkční koeficient, dielektrické funkce, u transparentních polovodičů šířka zakázaného pásu
- *elektrické vlastnosti* – rezistivita, koncentrace a pohyblivost nosičů náboje



Obrázek 22 Spektroskopický elipsometr SENTECH SE850

Po vybrání správného vyhodnocovacího modelu a nastavení podmínek měření, proběhlo vyhodnocení jednotlivých vzorků. Každé měření bylo provedeno pod úhlem 60° , 70° a 75° v celém spektrálním rozsahu elipsometru. Při každé výměně vzorku následovala horizontální a vertikální kontrola zaostření a byla provedena korekce přístroje tak, aby byl každý vzorek v optimální pozici potřebné pro správné měření. Přesnou podobu měřicího přístroje můžete vidět na obrázku 22.

V rámci tohoto měření bylo provedeno vyhodnocení spektra Ψ a Δ , dále byla určena šířka zakázaného pásu a tloušťka povrchu analyzovaných vrstev. Výsledky těchto měření jsou uvedeny souhrnně v kapitole 4.5.

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

V následující kapitole jsou podrobně popsány výsledky získané analýzou připravených vrstev pomocí metod popsaných v kapitole 3. Tyto výsledky jsou rozděleny do 5 základních částí. V první části jsou blíže rozebrány výsledky měření tloušťky a závislosti depoziční rychlosti, další kapitola je zaměřena na rezistivitu měřených vrstev, následují výsledky struktury, měření koncentrace a pohyblivosti nosiče náboje a optických vlastností.

4.1 TLOUŠŤKA A DEPOZIČNÍ RYCHLOST

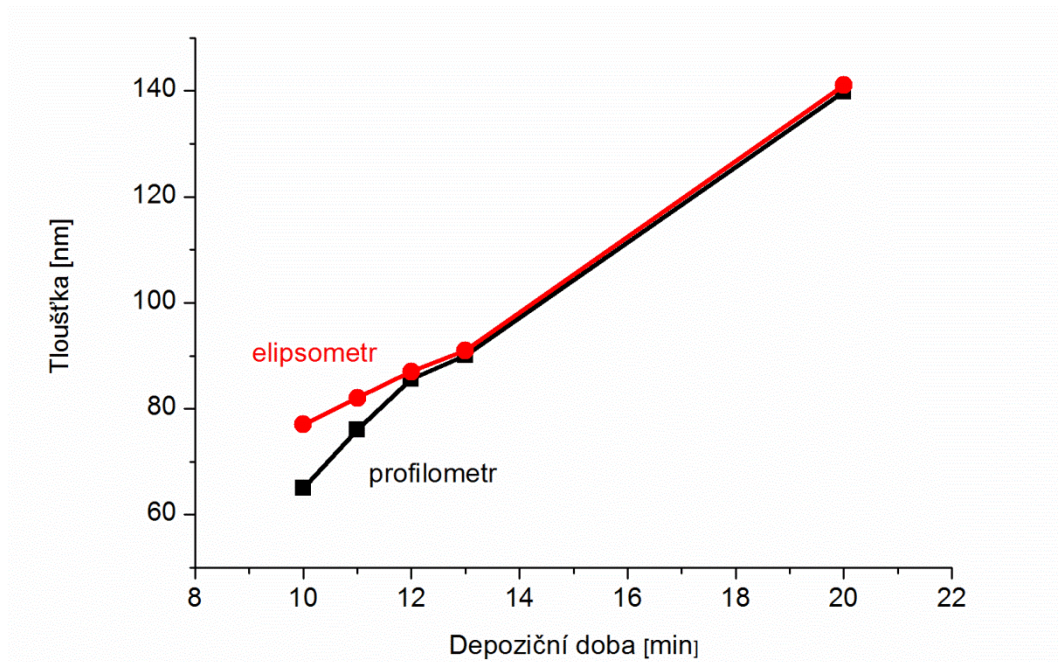
Základní vlastností vrstvy je její tloušťka. Ta slouží k určení depoziční rychlosti a zároveň ovlivňuje její výsledné vlastnosti, jakými jsou např. transparence či plošná rezistivita. Tloušťka vrstev byla měřena profilometrem a elipsometrem, viz kapitoly 3.1 a 3.4.2.

Naměřené hodnoty tloušťky deponovaných vrstev jsou shrnuty v tabulce 7. Každé měření bylo pro přesnost a eliminaci chyb prováděno pětkrát, v tabulce jsou uvedeny z důvodu přehlednosti pouze aritmetické průměry všech naměřených veličin. Vzorek deponovaný po dobu deseti minut byl vytvořen dvakrát. V tabulce jsou znázorněny výsledky obou měřících metod. Ve druhém sloupci jsou uvedeny hodnoty naměřené profilometrem, ve třetím se nacházejí hodnoty získané z optických měření na elipsometru.

Tabulka 7 Hodnoty měření tloušťky deponovaných vrstev

Depoziční doba t [min]	Tloušťka profilometr	Depoziční rychlost	Tloušťka elipsometr	Depoziční rychlost
	h [nm]	a_{d1} [nm/min]	h [nm]	a_{d2} [nm/min]
10	65,0	6,5	77,0	7,7
11	76,0	6,9	82,0	7,4
12	85,6	7,1	87,0	7,3
13	90,0	6,9	91,0	7,0
20	139,7	7,0	141,0	7,1
10	72,0	7,2	73,0	7,3

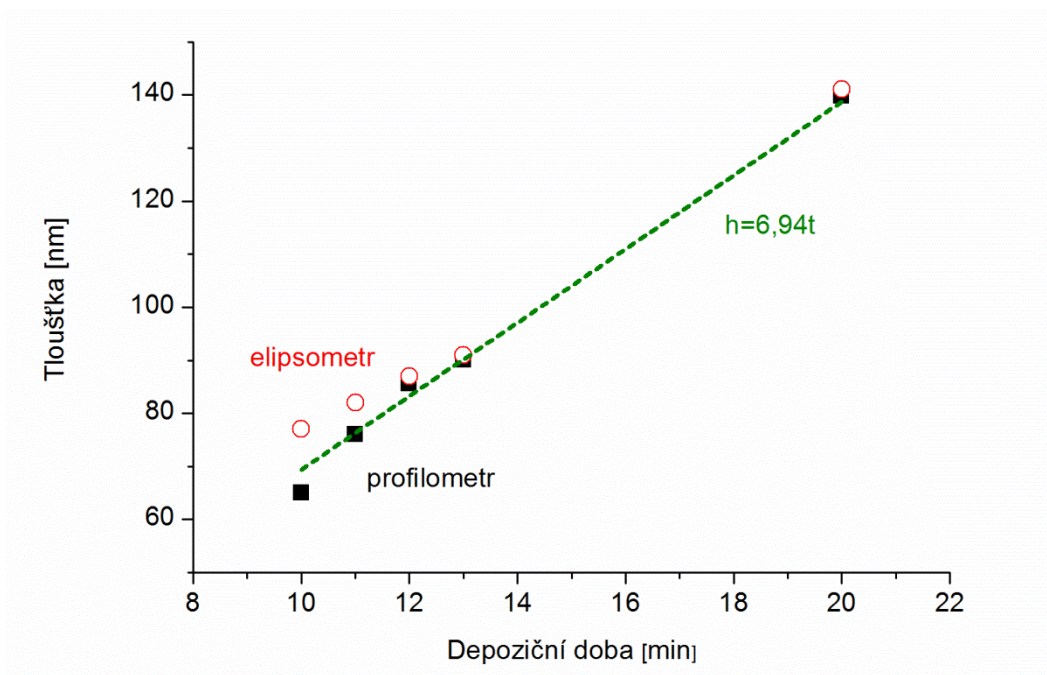
V grafu 5 je vynesena závislost tloušťky deponované vrstvy ZnO:Al na depozičním čase. Všechna měření byla provedena pro vzorky vytvořené při stejných depozičních parametrech (viz kapitola 2). Za účelem podrobné analýzy vzorků bylo provedeno měření tloušťky hned dvěma na sobě nezávislými metodami. Červeně jsou označena data naměřená spektroskopickou elipsometrií, černě jsou pak zobrazeny výsledky měření profilometrem.



Graf 5 Závislost tloušťky vrstvy na depoziční době měřené profilometrem (čtverce) a elipsometrem (kruhy)

Z naměřené závislosti tloušťky na depozičním čase je patrné, že se tloušťka měřených vrstev přirozeně s rostoucí depoziční dobou za stálých depozičních podmínek lineárně zvětšuje. Naměřené hodnoty byly proloženy přímkou. Její směrnice odpovídá depoziční rychlosti, viz graf 6. Depoziční rychlost roste s rostoucím počtem iontů, které dopadají na terč, tedy s velikostí výbojového proudu. Rozprašovací výtěžek zároveň roste s energií dopadajícího iontu, které jsou urychleny napětím na katodě. Depoziční rychlost při magnetronovém napařování je řízena především výkonem dodávaným na terč. Stálá depoziční rychlost potvrzuje, že změnou depoziční doby při stálém výkonu lze dobře řídit tloušťku vrstvy (na rozdíl například od napařování).

Pokud porovnáme proloženou křivku depoziční rychlosti (viz graf 6) s reálně naměřenými body, zjistíme zvyšující se odchylku se snižující se tloušťkou vrstev. V tomto případě je nutné brát v potaz absolutní chybu měřícího přístroje, která je u profilometru asi ± 2 nm. U vrstev, které jsou tenčí, tvoří tato chyba přirozeně mnohem větší procento z celkové tloušťky, než je tomu u silnějších vrstev. Například u vrstvy o tloušťce 140 nm je tato odchylka již téměř zanedbatelná – skutečná hodnota se tedy nachází téměř přesně na směrnici depoziční rychlosti. Tímto způsobem lze vysvětlit kolísání hodnot kolem vytvořené směrnice u vrstev tenčích než 90 nm. Stejný trend je možné pozorovat také u dat získaných ze spektroskopické elipsometrie.



Graf 6 Zobrazení směrnice depoziční rychlosti

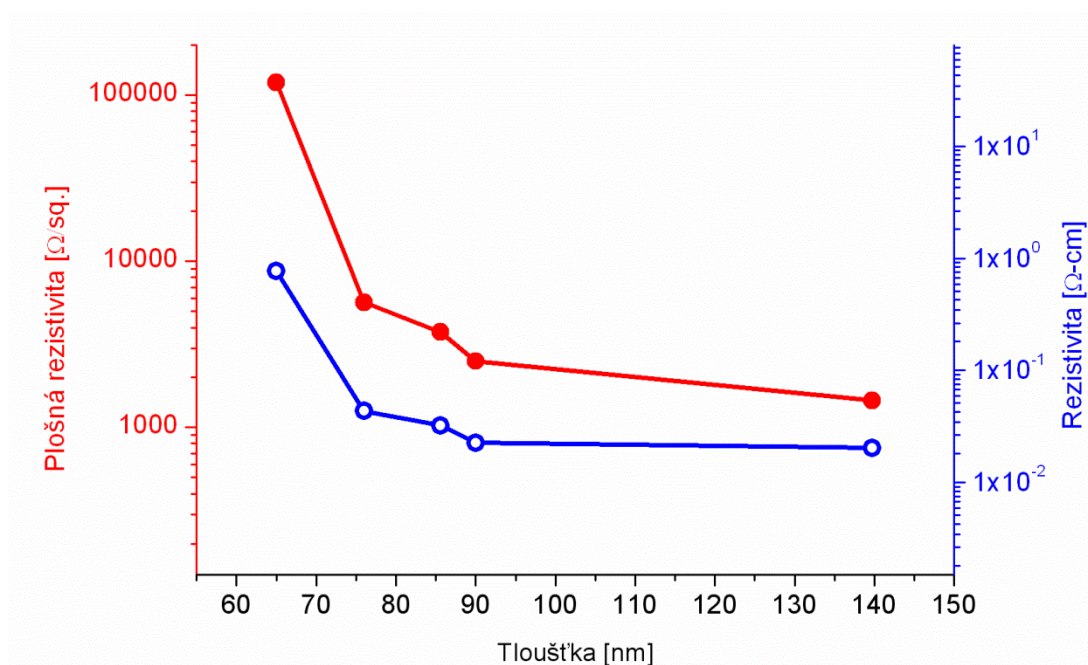
4.2 REZISTIVITA

Rezistivita je jednou z nejdůležitějších elektrických vlastností TCO vrstev. Blíže je problematika týkající se rezistivity a principu měření čtyřbodovou sondou probírána v kapitole 3.2.1. V tabulce 8 je uveden souhrn naměřených hodnot všech rezistivit. Stejně jako v předchozím případě byla měření pro větší přesnost pětkrát opakována. V tabulce jsou opět uvedeny pouze aritmetické průměry těchto měření. Dále je v tabulce uvedena rezistivita plošná, která byla dopočtena, viz vzorec (3) v kapitole 3.2.1. Při výpočtech plošné rezistivity byly využity hodnoty tloušťky naměřené profilometrem.

Tabulka 8 Elektrické vlastnosti deponovaných ZnO:Al vrstev

Tloušťka	Rezistivita	Plošná rezistivita
h [nm]	ρ [Ωcm]	R_s [Ω/sq]
65,0	0,77	118 461
76,0	$43,2 \cdot 10^{-3}$	5 684
85,6	$32,1 \cdot 10^{-3}$	3 750
90,0	$22,6 \cdot 10^{-3}$	2 511
139,7	$20,3 \cdot 10^{-3}$	1 453
72,0	0,94	131 111

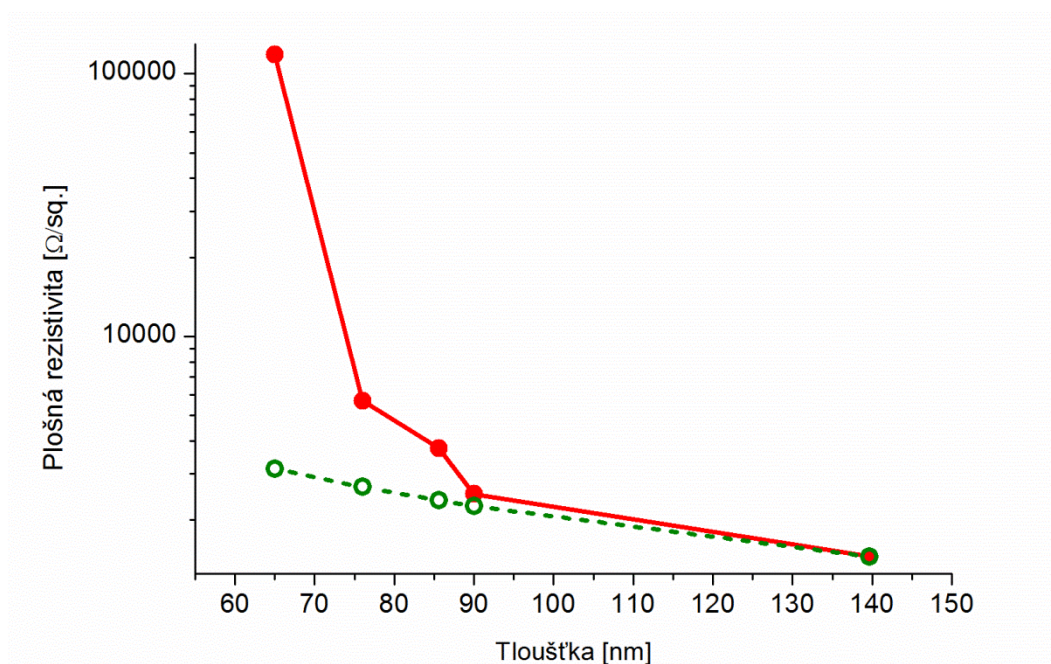
V následujícím grafu 7 je modře vynesena závislost naměřené rezistivity na tloušťce vrstvy. Červeně je pak vynesena dopočtená rezistivita plošná. Jak je z grafu 7 patrné, s klesající tloušťkou se postupně zvyšuje rezistivita a tím tedy klesá měrná elektrická vodivost (též konduktivita) vrstvy, která je rovna převrácené hodnotě rezistivity. Nejmenší hodnoty rezistivity jsme dosáhli u vzorku s tloušťkou přibližně 140 nm. Z této hodnoty byla vypočítána „ideální“ plošná rezistivita pro jednotlivé tloušťky a vynesena do grafu 8. Takovou plošnou rezistivitu by vykazovali vrstvy, pokud by se neměnila jejich objemová rezistivita. Z grafu 8 je zřejmé, že ke zvýšení plošné rezistivity tedy dochází nejen změnou tloušťky vrstev.



Graf 7 Závislost plošné a objemové rezistivity na tloušťce vrstev

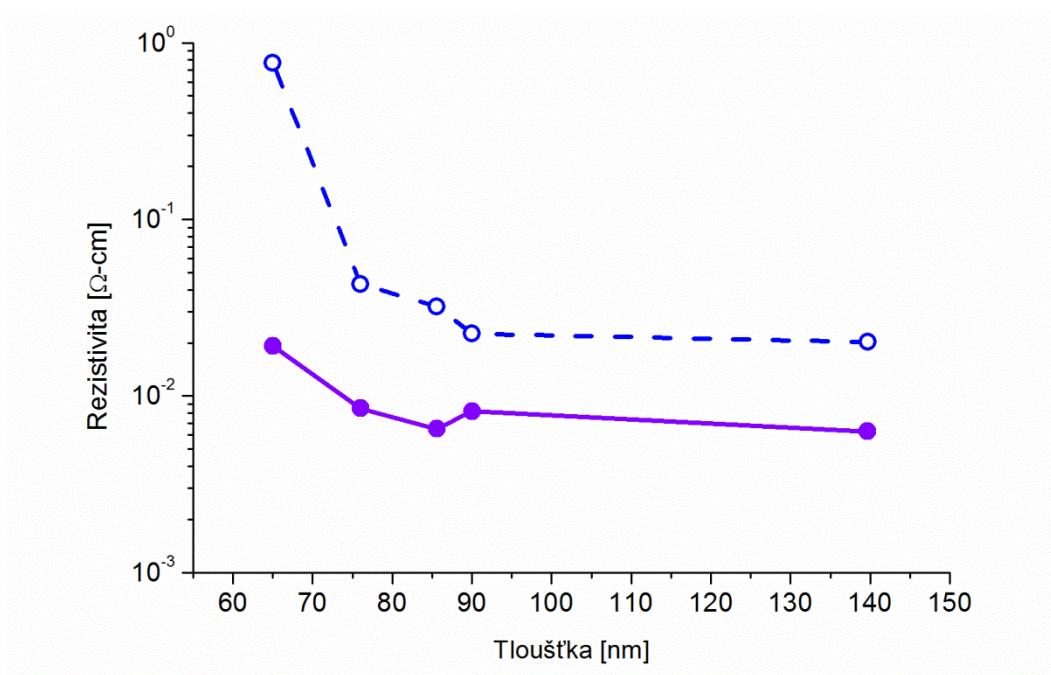
Minimální hodnota rezistivity materiálu ZnO:Al je $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [2], což je zhruba o dva řády méně, než je nejmenší naměřená hodnota rezistivity u zkoumaných vzorků (pro vzorek o tloušťce 140 nm). Hodnoty ideální rezistivity jsme nedosáhli převážně proto, že jsme substráty během depozičního procesu nevyhřívali.

Ze srovnání naměřených a vypočtených hodnot plošné rezistivity vidíme, že pro tloušťky menší než 90 nm vykazují rozdílné hodnoty. Z tohoto zjištění můžeme vyzorovat odlišné elektrické vlastnosti vrstev tenčích než je zmíněná hranice. S klesající tloušťkou se tedy výrazně mění elektrické vlastnosti. Toto chování bychom mohli přičíst odlišné struktuře materiálu, které se budeme věnovat v následující kapitole.



Graf 8 Závislost plošné rezistivity na tloušťce

Pro bližší prozkoumání fyzikálních vlastností vytvořených vrstev, bylo u proměřených vzorků provedeno dodatečné vyžhání. Vzorky byly v depoziční komoře vyhřáté na 400 °C po dobu jedné hodiny. Cílem této procedury bylo zlepšit strukturu a odstranit přítomná pnutí. Poté došlo k novému měření rezistivity a struktury materiálu. Grafické porovnání naměřených hodnot před a po vyžhání můžete vidět v následujícím grafu 9.



Graf 9 Závislost rezistivity vzorků po vyžhání na jejich tloušťce

Hodnoty rezistivity vzorků před a po vyžihání jsou uvedeny v tabulce 9. Z těchto výsledků je patrné, že u všech analyzovaných vzorků došlo k velmi výraznému zlepšení rezistivity. Rezistivita se procesem žihání snížila u všech vzorků z původní hodnoty přibližně o jeden až dva řády. Důležitá je však skutečnost, že růst rezistivity pro vrstvy s tloušťkou pod 85 nm je stále patrný. U vrstev deponovaných od jedenácti do dvaceti minut se již hodnota rezistivity měnila pouze minimálně.

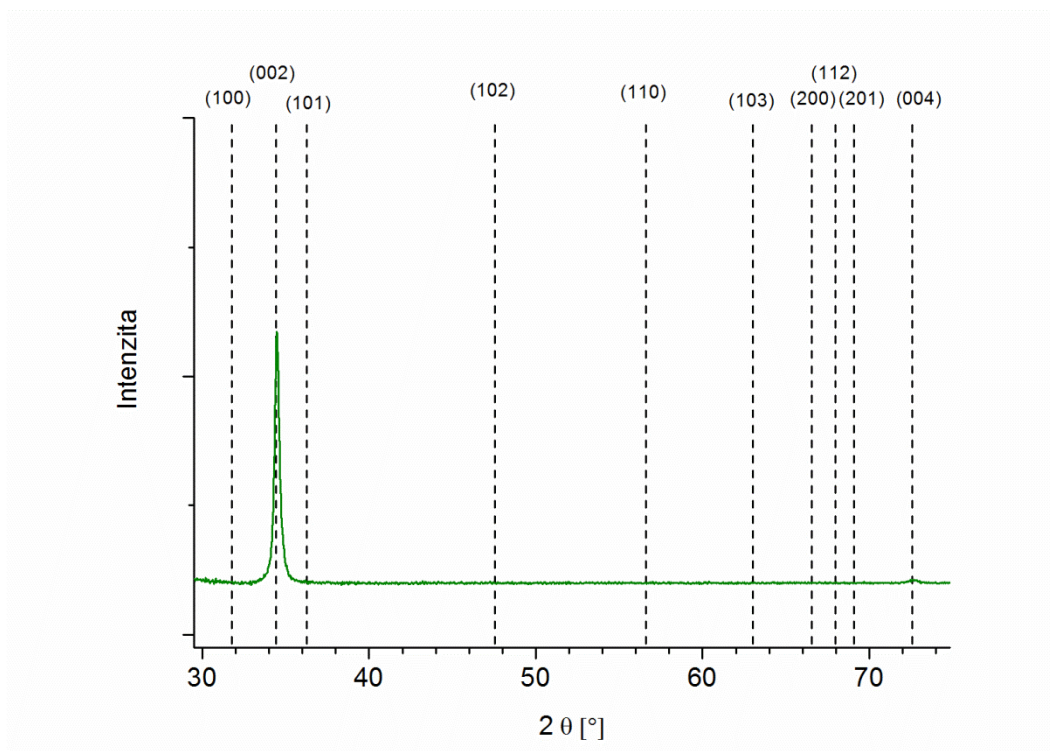
Tabulka 9 Hodnoty měření rezistivity a tloušťky pomocí profilometru

Tloušťka	Rezistivita původní	Rezistivita po vyžihání
h [nm]	ρ_1 [Ωcm]	ρ_2 [Ωcm]
65,0	0,77	$19,3 \cdot 10^{-3}$
76,0	$43,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
85,6	$32,1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
90,0	$22,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
139,7	$20,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
72,0	0,94	$15,4 \cdot 10^{-3}$

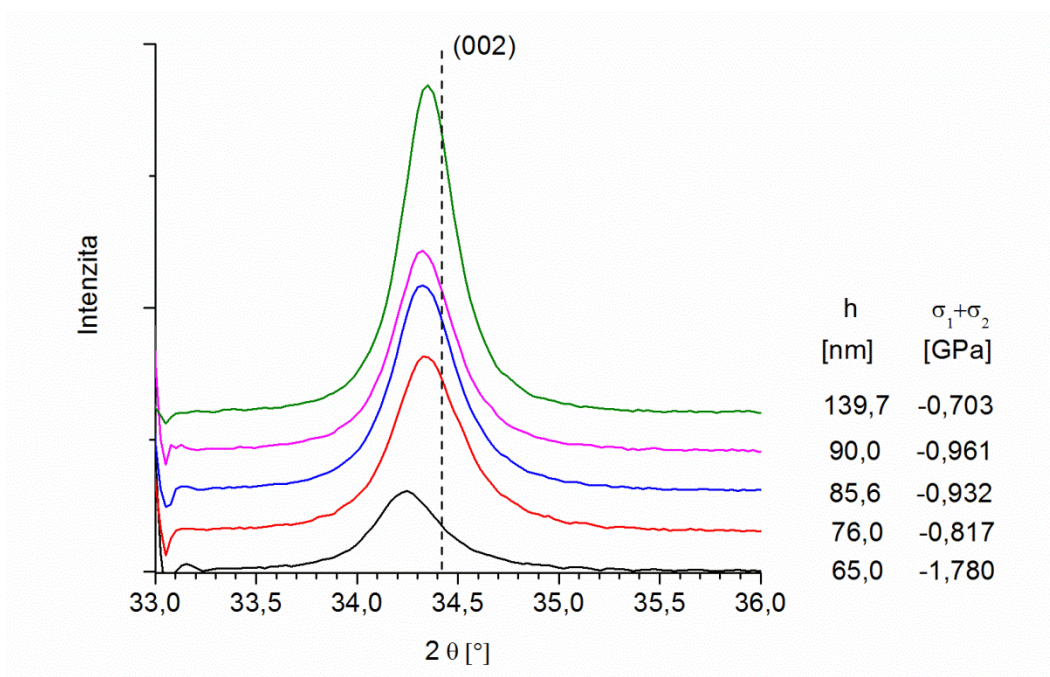
4.3 STRUKTURA ZNO:AL VRSTEV

Struktura vytvořených vzorků byla blíže zkoumána metodou rentgenové difrakce (viz kapitola 3.3). Cílem této analýzy bylo vysvětlit získané průběhy rezistivity. Výsledné naměřené difrakční čáry jsou vyneseny v následujících grafech. V grafu 10 můžete vidět výsledný difraktogram pro vzorek o tloušťce 140 nm, odpovídající depoziční době 20 minut. V pozadí grafu jsou čárkovane naznačeny pozice získané difrakcí práškového standardu ZnO. Tento graf jasně dokazuje, že je zkoumaný materiál preferenčně orientovaný pouze ve směru [001] kolmém k substrátu (čára 002 standardu odpovídající hodnotě $34,42^\circ$). Přesně tímto způsobem deponované ZnO vrstvy rostou, pokud je substrát na plovoucím potenciálu. Změnu preferenční orientace lze změnit záporným přepětím přivedeným na substrát. [53]

V Grafu 11 je zobrazen detail difrakční čáry (002) všech vytvořených vzorků, kde je každý vzorek označen příslušnou barvou. Po pravé straně je uvedena pro přehlednost příslušná tloušťka a dále biaxiální napětí $\sigma_1 + \sigma_2$ dané vrstvy, které odpovídá posunu vrcholu čáry od pozice standardu.



Graf 10 Difrakční analýza vzorku o tloušťce 140 nm

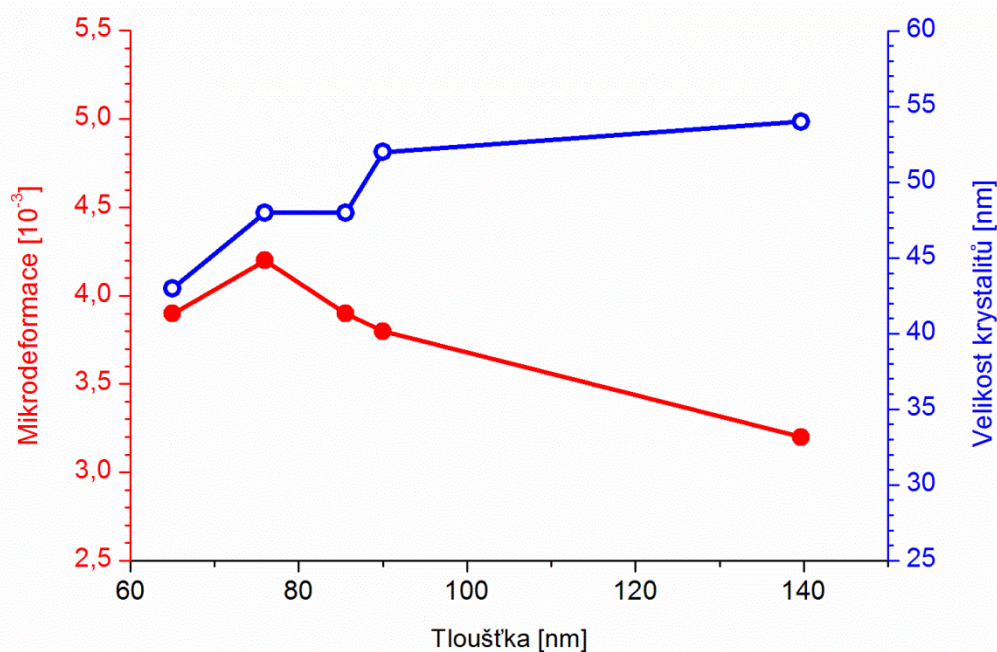


Graf 11 Difrakční analýza vzorků před vyžiháním

Jak je z grafu patrné, došlo u všech analyzovaných vzorků k mírnému posunu oproti práškovému standardu a mezivrstevná vzdálenost kolmo k substrátu je zde o něco větší, což odpovídá tlakovému napětí ve vrstvách. Tento rozdíl je nejvíce patrný právě u tenkých vrstev,

především u vzorku o tloušťce 65 nm (depoziční doba 10 min.), kde dochází k největšímu posunu, a který tedy vykazuje i největší hodnoty biaxiálního napětí. Tato skutečnost ukazuje na existenci určitého mikropnutí ve vytvořených vrstvách. Toto pnutí je vyšší právě u nejtenčích vrstev.

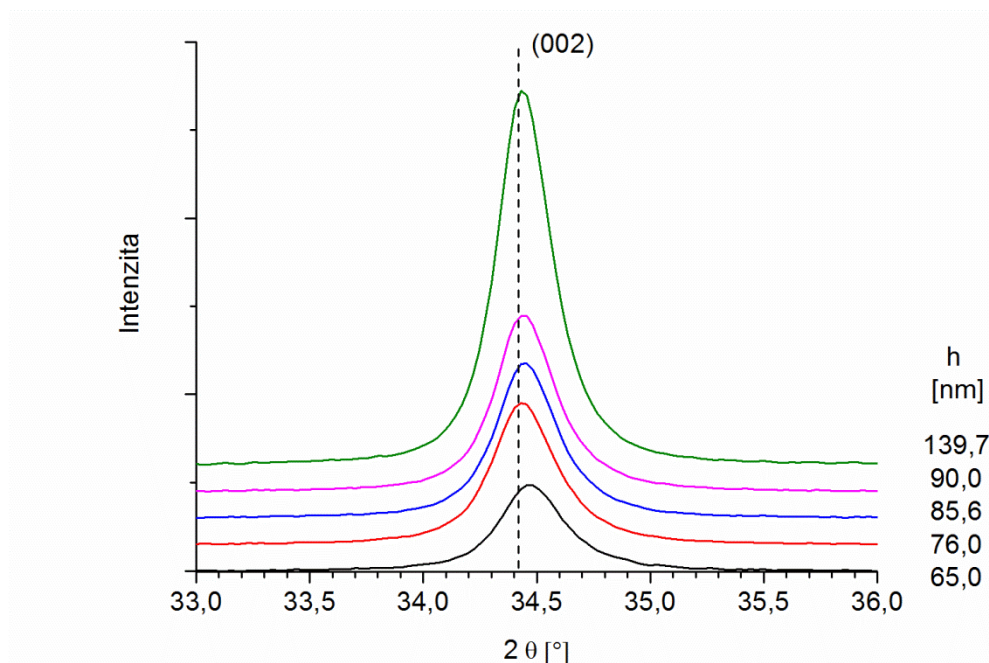
Jednotlivé hodnoty biaxiálního napětí a příslušné tloušťky vrstev jsou uvedeny na pravé straně grafu 11. Pro přehlednost jsou příslušné difrakční čáry seřazeny nad sebe v sestupném pořadí, díky tomu lze okamžitě rozpoznat jednotlivé odlišnosti především ve změnách mezivzrostů vzdáleností jednotlivých vrstev. Ze samotného grafu i uvedených dat je zřejmé, že se s měnící tloušťkou vrstev jejich strukturní vlastnosti liší.



Graf 12 Závislost mikrodeformací a velikosti krystalitů na tloušťce vrstvy před vyžháním vzorků

Z tvaru jednotlivých difraktogramů byly nadále určeny kromě biaxiálního napětí i další významné strukturní parametry, a to průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformace. Tyto hodnoty jsou vyneseny v grafu 12, kde můžete vidět závislost mikrodeformací a velikosti krystalitů jednotlivých vzorků na tloušťce deponovaných vrstev. Červeně jsou vyneseny mikrodeformace vrstev, jejichž počet se postupně se snižující tloušťkou a tedy i depoziční dobou postupně zvyšuje. Pouze vzorek deponovaný po dobu dvanácti minut vykazuje drobnou výchytku z výše popsaného trendu. Vzhledem k tomu, že se jedná o nepřesnost v řádu několika desetitisícin, lze tuto odchylku přičíst nepřesnostem měření. Naopak průměrná velikost krystalitů, která je v grafu označena modře, se se snižující tloušťkou také snižuje. Závislosti všech strukturních parametrů tedy potvrzují, že se zmenšující tloušťkou se

struktura vrstev postupně zhoršuje. To znamená, že se vzdaluje od ideálního monokrystalického standardu.

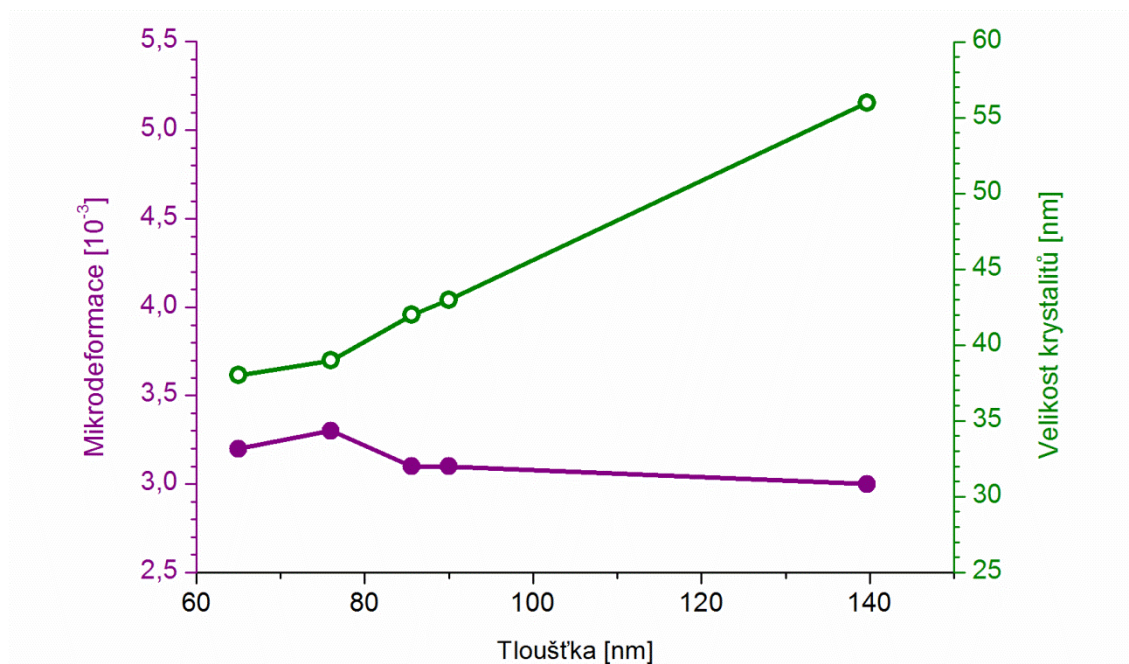


Graf 13 Difrakční analýza vzorků po vyžhání

Pro zlepšení strukturálních parametrů a především co největší eliminaci mikropnutí ve vrstvách bylo u všech vytvořených vzorků provedeno žhání (viz kapitola 2.2). Poté došlo k opětovnému měření a zpracování totožných grafů s nově naměřenými hodnotami. Tuto závislost můžete vidět v grafu 13.

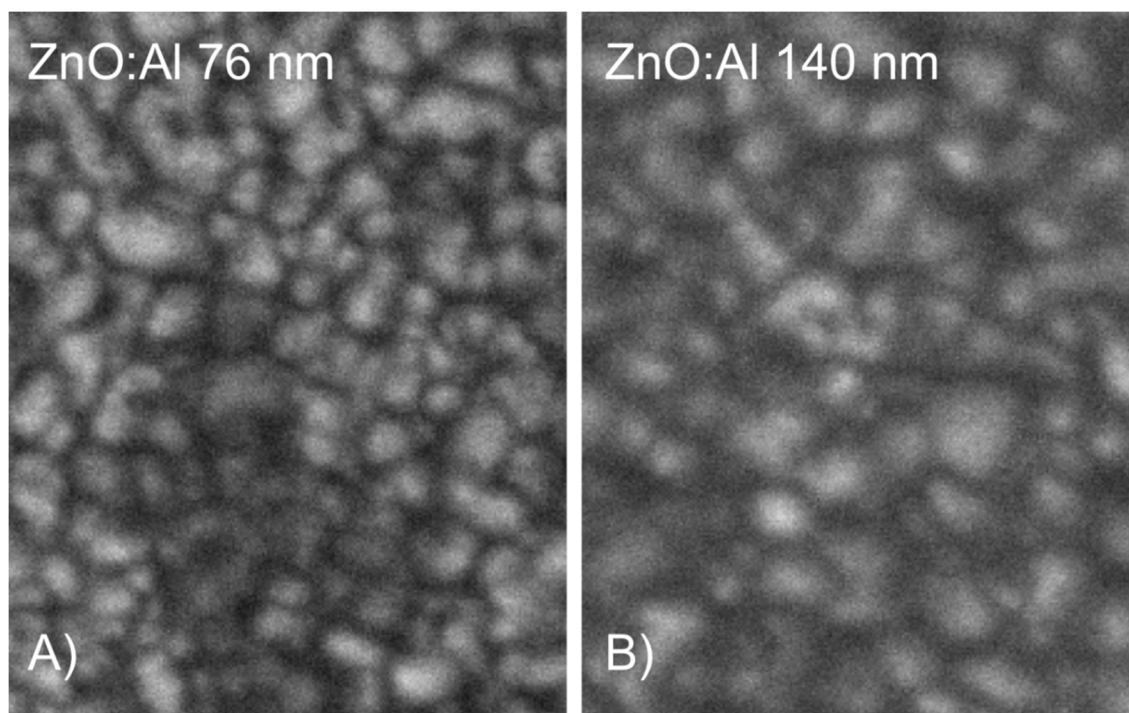
Zde je již na první pohled patrné, že došlo k téměř úplnému vyrovnání jednotlivých difrakčních čar, a tudíž k snížení jednotlivých mezivzrostů. Biaxiální napětí je u těchto vzorků téměř nepatrné proto jeho hodnoty na pravé straně grafu již nejsou uvedeny.

V následujícím grafu 14 je opět uvedena závislost mikrodeformací a velikosti krystalitů na depoziční době vzorku po jejich vyžhání. I po provedených změnách však závislost velikosti krystalitů na tloušťce zůstala obdobná, proto lze předpokládat, že při žhání nedošlo v této oblasti k výrazným změnám. U mikrodeformací jednotlivých vrstev lze však pozorovat celkem významný úbytek. Tato skutečnost je pravděpodobně také jednou z hlavních příčin snížení rezistivity vrstev zmiňované na konci kapitoly 4.2. Porucha v mřížce totiž působí jako překážka pro elektrony a proto se s klesajícím počtem těchto poruch snižuje i jejich výsledná rezistivita.



Graf 14 Závislost mikrodeformací a velikosti krystalitů na tloušťce vrstvy po vyžhání vzorků

Hodnoty průměrné velikosti krystalitů získané metodou rentgenové difrakce (viz graf 12 a 14) udávají pouze velikost zrn ve směru kolmém k substrátu. Za účelem zjištění průměrné velikosti krystalitů ve směru rovnoměrném na substrát byly elektronovým mikroskopem pořízeny zvětšené snímky povrchu deponovaných vrstev.



Obrázek 23 Fotografie povrchu vrstvy o tloušťce A) 76 nm a B) 140 nm

Na obrázku 23 můžete vidět snímky pořízené SEM pro vrstvy o tloušťce 140 a 76 nm. Každý z těchto vzorků je zde zobrazen se zvětšením 100 000x. Velikost zrn vzorku o tloušťce 140 nm (viz obrázek 23) je již od pohledu mnohem větší, než je tomu u vzorku o tloušťce 76 nm. Je tedy zřejmé, že trend velikosti krystalitů ve směru rovnoběžném se substrátem je podobný jako u velikosti krystalitů ve směru kolmém na substrát. To znamená, že se snižující tloušťkou vrstev se průměrná velikost krystalitů ve všech směrech zmenšuje. Dosažené výsledky naznačují, že za zvyšující rezistivitu tenkých vrstev může právě snižující se velikost krystalitů.

4.4 KONCENTRACE A POHYBLIVOST NÁBOJE

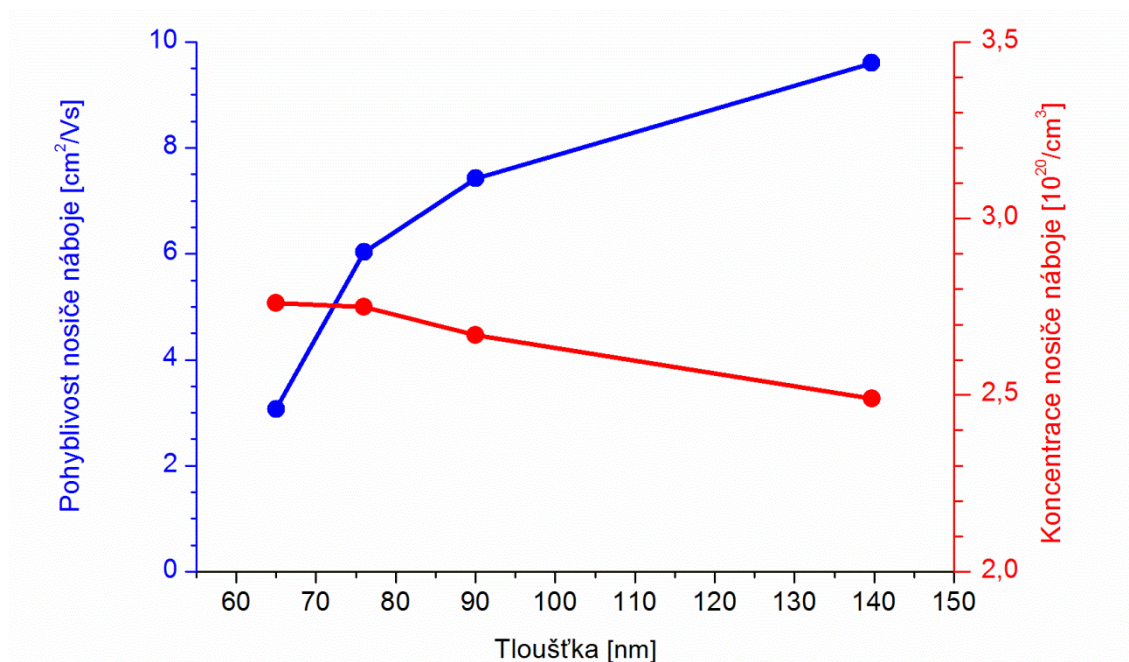
Koncentrace a pohyblivost náboje jsou dvě veličiny, které do značné míry ovlivňují elektrické vlastnosti dopovaných tenkých vrstev. Právě závislost pohyblivosti náboje na koncentraci dopovaných příměsí má významný vliv na schopnosti dané látky vést elektrický proud (viz kapitola 1.1.2). Měření koncentrace a pohyblivosti bylo provedeno na již vyžíhaných vzorcích.

Vytvořené vzorky byly proměřeny metodou van der Pauwa popsanou v kapitole 3.2.2. Analýza vzorků byla prováděna ve dvou sériích pro intenzitu magnetického pole $B_1=0,3$ T a $B_2=0,45$ T. Z výsledků měření však nebyla pozorována žádná závislost na tomto magnetickém poli. Výsledné hodnoty pro měření koncentrace a pohyblivosti náboje jsou uvedeny v tabulce 10

Tabulka 10 Hodnoty měření rezistivity, koncentrace a pohyblivosti nosiče náboje

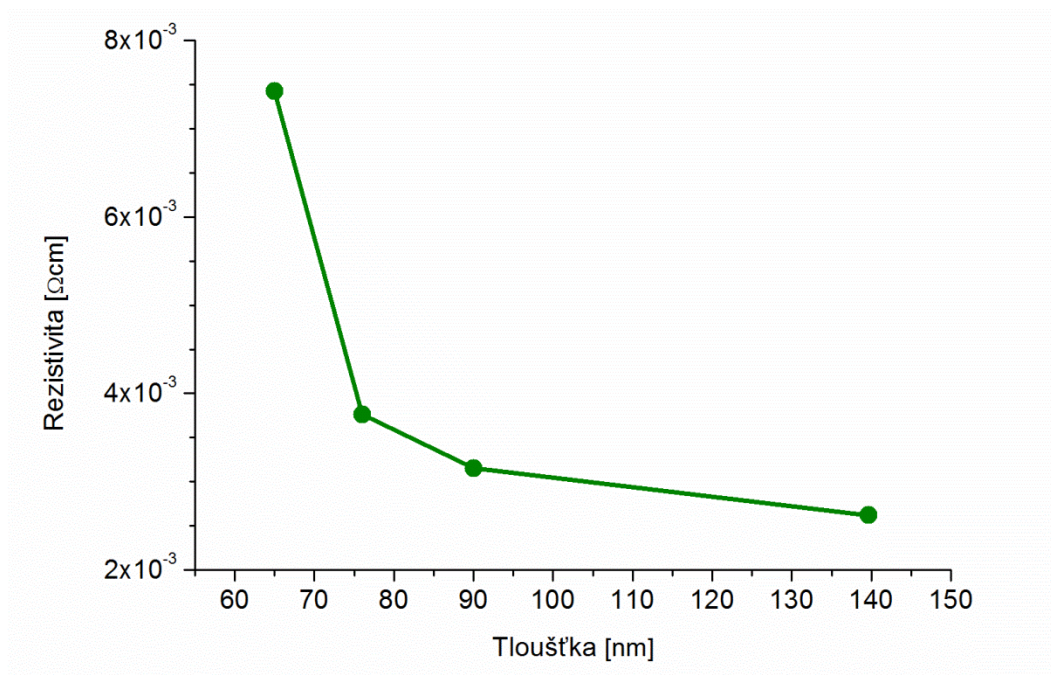
Tloušťka	Rezistivita	Koncentrace náboje	Pohyblivost náboje
h [nm]	ρ [Ωcm]	N [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
65,0	$7,43 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{20}$	3,07
76,0	$3,76 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{20}$	6,03
90,0	$3,15 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{20}$	7,42
139,7	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{20}$	9,60
72,0	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{20}$	4,46

V grafu 15 je vynesena závislost pohyblivosti a koncentrace nosiče náboje na tloušťce analyzované vrstvy, kde pohyblivost je zobrazena modře a jak je patrné s klesající tloušťkou výrazně klesá. Červenou barvou je označena koncentrace nosiče náboje. Tato závislost se v rámci asi pětiprocentní chyby měření téměř nemění. Z toho je možné usuzovat, že za zvýšení rezistivity může primárně snížená pohyblivost elektronů.



Graf 15 Závislost pohyblivosti a koncentrace nosičů náboje na tloušťce vrstev

V následujícím grafu 16 je opět zobrazena závislost rezistivity na tloušťce materiálu. Při tvorbě grafu však byla použita data získaná měřením dle metody van der Pauwa, která jsou také uvedena v tabulce 10. Získaná závislost je téměř srovnatelná se závislostí uvedenou v kapitole 4.2 v grafu 7. Opět zde dochází k výraznému zvyšování rezistivity s klesající tloušťkou. Tento efekt je nejvíce patrný u vrstev s tloušťkou pod 90 nm.

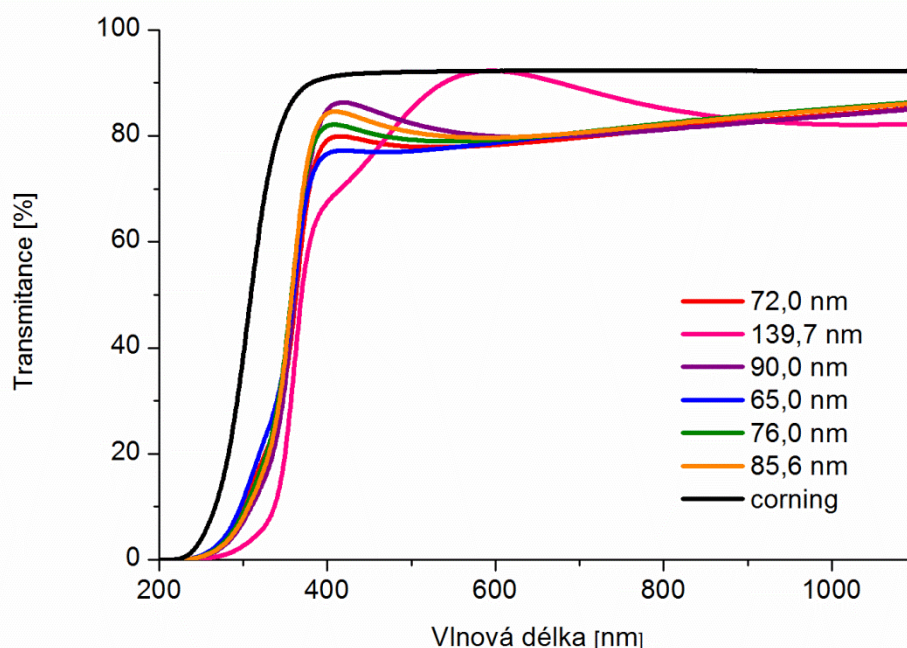


Graf 16 Závislost rezistivity získané z Hallova měření na tloušťce

Jak již bylo v předchozím textu zmíněno, trend rezistivity naměřené metodou van der Pauwa a rezistivity vyhodnocené pomocí lineární čtyřbodové sondy je téměř shodný. Pokud však porovnáme hodnoty těchto rezistivit uvedené v tabulce 9 a 10 (porovnávané hodnoty po vyžhání) zjistíme, že se naměřené hodnoty pomocí těchto dvou metod liší u některých vzorků více než o polovinu. Tento jev je pravděpodobně způsoben vlivem hliníkových elektrod, které bylo nutné nadeponovat pro potřeby Hallovských měření přímo na připravené vrstvy. Měření na lineární čtyřbodové sondě bylo provedeno ještě před okontaktováním vzorků.

4.5 OPTICKÉ VLASTNOSTI

Nejdůležitějším optickým parametrem TCO vrstev je bezesporu transmitance. Tato veličina totiž udává, kolik světla analyzovaným vzorkem projde a kolik materiál pohltí. Tímto způsobem zjistíme, k jakému poklesu intenzity světla při průchodu analyzovanou látkou vlastně dochází.



Graf 17 Závislost transmitance jednotlivých vzorků a skleněného substrátu na vlnové délce

Měření transmitance bylo provedeno na UV/Vis spektrofotometru. Výslednou závislost transmitance jednotlivých vzorků na vlnové délce můžete vidět v grafu 17. Každý vzorek je označen jinou barvou a příslušnou tloušťkou vrstvy. Pro možnost srovnání je v témže grafu vynesena také stejná závislost pro samotný skleněný substrát, tato křivka je v grafu označena černě. Jak můžete z grafu vyzorovat, v rozsahu vlnových délek světla větších než 370 nm jsou všechny vytvořené vrstvy dobře transparentní. Analyzované vrstvy dosahují

přibližné hodnoty transmitance okolo 80 %, přičemž téměř 10 % procházejícího světla je zachyceno již uvnitř samotného skleněného substrátu.

Tento typ analytické metody dále umožňuje vyhodnocení dalších důležitých parametrů. Jedním z nich je i šířka zakázaného pásu. Všechny vytvořené vrstvy jsou však příliš tenké a proto je vyhodnocení této veličiny v tomto případě téměř neurčitelné. Pro zjištění této veličiny jsme tedy využili metody spektroskopické elipsometrie. Výsledné hodnoty získané touto sérií měření jsou zobrazeny v tabulce 11. Pro snadnou identifikaci je zde uvedena depoziční doba vzorků, jejich tloušťka a šířka zakázaného pásu.

Tabulka 11 Výsledky měření ze spektroskopické elipsometrie

Depoziční doba	Tloušťka povrchu	Šířka zakázaného pásu
t [min]	h [nm]	E_g [eV]
10	77	2,97
11	82	3,03
12	87	2,93
13	91	2,93
20	141	2,82
10	73	2,97

ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla vytvořena série ZnO:Al vrstev s tloušťkami v rozmezí 65 až 140 nm metodou nereaktivního RF magnetronového naprašování. Vrstvy byly deponovány na nevyhřívané skleněné a křemíkové substráty při stejných depozičních podmínkách. Tloušťka jednotlivých vrstev byla regulována rozdílnými depozičními časy. Vytvořené vrstvy byly následně důkladně prostudovány z hlediska jejich elektrických, optických a strukturních vlastností.

Rezistivita vrstev byla analyzována lineární čtyřbodovou měřicí sondou. Výsledky těchto měření jasně ukázaly, že vytvořené vrstvy jsou poměrně dobře vodivé, nicméně jejich rezistivita se postupně s klesající tloušťkou zvyšuje. U vzorku o tloušťce 140 nm bylo dosaženo nejnižší hodnoty rezistivity $20,3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Tato hodnota se postupně s klesající tloušťkou vrstev dále zvyšovala. Při tloušťkách vrstev menších než 85 nm však začaly hodnoty rezistivity dramaticky růst.

Analýza optických vlastností byla provedena pomocí UV/Vis spektrofotometru a elipsometru. Naměřená data prokázala, že všechny připravené vrstvy jsou velmi dobře transparentní v rozsahu vlnových délek větších než 370 nm.

Struktura vrstev byla zkoumána metodami XRD a SEM. Vytvořené vrstvy ZnO:Al jsou polykrystalické a preferenčně orientované ve směru (001) kolmo na substrát. Velikosti krystalitů kolmo k povrchu se u vytvořených vrstev zvyšují z 35 na 50 nm. Fotografie povrchu získané se SEM jasně ukazují, že velikosti jednotlivých zrn se v horizontálním směru se zvyšující tloušťkou také zvětšují. Při této analýze byla zjištěna existence biaxiálního pnutí ve vytvořených vrstvách.

Za účelem odstranění tohoto pnutí byly vzorky vyžehány po dobu jedné hodiny při teplotě 400 °C. Opětovná strukturní analýza prokázala, že tímto procesem bylo téměř veškeré pnutí uvnitř vrstev eliminováno a zároveň došlo ke snížení mikrodeformací. Velikost mikrodeformací se v závislosti na měnící se tloušťce téměř neměnila. Na velikost zrn jednotlivých vrstev však proces žíhání neměl téměř žádný vliv. Hodnota rezistivity se po vyžehání u všech připravených vrstev snížila o jeden až dva řády, přičemž trend nárůstu rezistivity při klesající tloušťce však zůstal patrný i po vyžehání.

V rámci měření elektrických vlastností byla kromě rezistivity provedena ještě měření koncentrace a pohyblivosti nosiče náboje. Zatímco koncentrace nosiče náboje se se snižující tloušťkou téměř nemění, pohyblivost nosičů náboje klesá. Tento pokles je způsoben právě zmenšující velikostí zrn.

Výsledky dosažené v rámci této diplomové práce mají velký význam pro návrh tenkovrstvých elektro-optických zařízení. Z tohoto důvodu bude tato problematika v budoucnu nadále zkoumána a dosavadní experiment bude v tomto směru na půdě výzkumného centra ZČU nadále pokračovat.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FIALA, Jaroslav, MENTL, Václav a ŠUTTA, Pavol. *Struktura a vlastnosti materiálů*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2003. 572 s. ISBN 80-200-1223-0.
- [2] NETRVALOVÁ, Marie. *Struktura a optické vlastnosti transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2007. Diplomová práce. Západočeská univerzita. Fakulta strojní. Vedoucí práce Pavol Šutta.
- [3] CHEN, Y.Y., J.R. YANG, S.L. CHENG a M. SHIOJIRI. Structural investigation of ZnO:Al films deposited on the Si substrates by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films* [online]. 31 October 2013, Volume 545, Pages 183-187 [cit. 2014-01-12].
- [4] FU, En-Gang, Da-Ming ZHUANG, Gong ZHANG, Zhao MING, Wei-Fang YANG a Jia-Jun LIU. Properties of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering. *Microelectronics Journal* [online]. April 2004, Volume 35, Issue 4, Pages 383-387 [cit. 2014-01-12].
- [5] CHANG, J.F., H.L. WANG a M.H. HON. Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth* [online]. 1 April 2000, Volume 211, Issues 1–4, Pages 93-97 [cit. 2014-01-12].
- [6] SEO, Ki-Won, Hyun-Su SHIN, Ju-Hyun LEE, Kwon-Bum CHUNG a Han-Ki KIM. The effects of thickness on the electrical, optical, structural and morphological properties of Al and Ga co-doped ZnO films grown by linear facing target sputtering. *Vacuum* [online]. March 2014, Volume 101, Pages 250-256 [cit. 2014-01-12].
- [7] Zinc Oxide: Properties, Applications and the Future for ZnO. In: *AZoM&trade: - The A to Z of Materials* [online]. Oct 4, 2011, Jun 11, 2013 [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818#1>
- [8] ÖZGÜR, Ü., Ya. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO a H. MORKOÇ. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, vol. 98, issue 4, s. 041301- [cit. 2014-05-04]. DOI: 10.1063/1.1992666. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/98/4/10.1063/1.1992666>
- [9] JANOTTI, Anderson a Chris G. VAN DE WALLE. Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials* [online]. 2006-12-3, vol. 6, issue 1, s. 44-47 [cit. 2014-05-04]. DOI: 10.1038/nmat1795. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1795>
- [10] PEREIRA DA SILVA, Erica, Michel CHAVES, Gilvan JUNIOR DA SILVA, Larissa BALDO DE ARRUDA, Paulo Noronha LISBOA-FILHO, Steven Frederick DURRANT a José Roberto Ribeiro BORTOLETO. Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering. *Materials Sciences and Applications* [online]. 2013, vol. 04, issue 12, s. 761-767 [cit. 2014-05-04]. DOI: 10.4236/msa.2013.412096. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/msa.2013.412096>
- [11] MORKOÇ, Hadis a Ümit ÖZGÜR. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Weinheim: Wiley-VCH, c2009, xi, 477 p. ISBN 35-274-0813-4.
- [12] Zinc Oxide-Based Nanostructures. STEINER, Todd D. *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. Boston: Artech House, 2004, s. 188. ISBN 15-805-3751-0.

- [13] FAN, Zhiyong a Jia G. LU. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2005-10-01, vol. 5, issue 10, s. 1561-1573 [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1166/jnn.2005.182. Dostupné z: <http://www.ingentaselect.com/rpsv/cgi-bin/cgi?ini=xref>
- [14] DE GUIRE, Eileen. Is it safe to wear sunscreen?: Mapping ZnO nanoparticles in human skin. In: *The American Ceramic Society: Ceramic Engineering, Ceramic Materials and Glass Science Resources* [online]. 2011 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://ceramics.org/ceramic-tech-today/biomaterials/is-it-safe-to-wear-sunscreen-mapping-zno-nanoparticles-in-human-skin>
- [15] ELEMENT COLLECTION, Inc. *The Photographic Periodic Table of the Elements* [online]. 2013 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://periodictable.com/>
- [16] PISARKIEWICZ, T., K. ZAKRZEWSKA a E. LEJA. Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band. *Thin Solid Films* [online]. 1989, vol. 174, part 1, s. 217-223 [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1016/0040-6090(89)90892-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609089908924>
- [17] ELLMER, Klaus a Rainald MIENTUS. Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO: Al II. *Thin Solid Films* [online]. 2008, vol. 516, issue 17, s. 5829-5835 [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.10.082. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007016963>
- [18] SETO, John Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics* [online]. 1975, vol. 46, issue 12, s. 5247- [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1063/1.321593. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/46/12/10.1063/1.321593>
- [19] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [20] JÍLEK, Richard. *Magnetronové naprašování kompozitních vrstev složených z nitridů a oxidů vybraných kovů a vyšetření jejich fyzikálních vlastností*. Plzeň, 2010. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [21] ZEMAN, Petr. *Tenké nanokompozitní vrstvy na bázi Zr-Cu-N vytvářené magnetronovým naprašováním*. Plzeň, 1999. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [22] SOUČEK, Pavel. *Vliv reaktivního plynu na depoziční rychlost tenkých vrstev na bázi bóru*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká.
- [23] MUSIL, J., P. BAROCH, J. VLČEK, K.H. NAM a J.G. HAN. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films* [online]. 2005, vol. 475, 1-2, s. 208-218 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.07.041. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004009332>
- [24] SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2000, vol. 127, 2-3, s. 203-218 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00566-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897200005661>
- [25] MUSIL, Jindrich, Jaroslav VLČEK a Pavel BAROCH. Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques* [online]. Elsevier, 2006, s. 67-110 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/B978-008044496-3/50004-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080444963500046>

- [26] KELLY, P.J a R.D ARNELL. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* [online]. 2000, vol. 56, issue 3, s. 159-172 [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X9900189X>
- [27] GUDMUNDSSON, J. T., N. BRENNING, D. LUNDIN a U. HELMERSSON. High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science* [online]. 2012, vol. 30, issue 3, s. 030801- [cit. 2014-05-06]. DOI: 10.1116/1.3691832. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/30/3/10.1116/1.3691832>
- [28] VLČEK, Jaroslav. *Přednášky z předmětu Fyzika plazmatu*. 2014.
- [29] KOHOUT, Jiří. *Nanokrystalické multikomponentní vrstvy připravené pulzním magnetronovým naprašováním*. Plzeň, 2013. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [30] STRANAK, Vitezslav, Steffen DRACHE, Robert BOGDANOWICZ, Harm WULFF, Ann-Pierra HERRENDORF, Zdenek HUBICKA, Martin CADA, Milan TICHY a Rainer HIPPLER. Effect of mid-frequency discharge assistance on dual-high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2012, vol. 206, 11-12, s. 2801-2809 [cit. 2014-05-07]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.043. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789721101187X>
- [31] CALTA, Pavel. *Reaktivní depozice vrstev Si-B-C-N pomocí kontinuálních a pulzních magnetronových výbojů*. Plzeň, 2011. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni, fakulta aplikovaných věd.
- [32] VLČEK, Jaroslav, Pavel KUDLÁČEK, Kristýna BURCALOVÁ a Jindřich MUSIL. High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement. *Journal of Vacuum Science* [online]. 2007, vol. 25, issue 1, s. 42-47 [cit. 2014-05-07]. DOI: 10.1116/1.2388954. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/25/1/10.1116/1.2388954>
- [33] HELMERSSON, Ulf, Martina LATTEMANN, Johan BOHLMARK, Arutiun P. EHIASARIAN a Jon Tomas GUDMUNDSSON. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films* [online]. 2006, vol. 513, 1-2, s. 1-24 [cit. 2014-05-07]. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.03.033. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609006004317>
- [34] MINAMI, Tadatsugu, Takashi YAMAMOTO a Toshihiro MIYATA. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* [online]. 2000, vol. 366, 1-2, s. 63-68 [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00731-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609000007318>
- [35] SATO, H., T. MINAMI, S. TAKATA, T. MOURI a N. OGAWA. Highly conductive and transparent ZnO: Al thin films prepared on high-temperature substrates by d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* [online]. 1992, vol. 220, 1-2, s. 327-332 [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1016/0040-6090(92)90593-Z. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060909290593Z>
- [36] CAI, Yongan, Wei LIU, Qing HE, Yi ZHANG, Tao YU a Yun SUN. Influence of negative ion resputtering on Al-doped ZnO thin films prepared by mid-frequency magnetron sputtering. *Applied Surface Science* [online]. 2010, vol. 256, issue 6, s. 1694-1697 [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.09.096. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433209014032>

- [37] TSUKAMOTO, Naoki, Daisuke WATANABE, Motoaki SAITO, Yasushi SATO, Nobuto OKA a Yuzo SHIGESATO. In situ analyses on negative ions in the sputtering process to deposit Al-doped ZnO films. *Journal of Vacuum Science* [online]. 2010, vol. 28, issue 4, s. 846- [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1116/1.3430556. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/28/4/10.1116/1.3430556>
- [38] MRÁZ, Stanislav a Jochen M. SCHNEIDER. Energy distribution of O[−] ions during reactive magnetron sputtering. *Applied Physics Letters* [online]. 2006, vol. 89, issue 5, s. 051502- [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1063/1.2266888. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/89/5/10.1063/1.2266888>
- [39] RIETH, Loren W. a Paul H. HOLLOWAY. Influence of negative ion resputtering on ZnO: Al thin films. *Journal of Vacuum Science* [online]. 2004, vol. 22, issue 1, s. 20- [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1116/1.1626641. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/22/1/10.1116/1.1626641>
- [40] Vacuum Coating System suits thin film deposition processes. In: *ThomasNet News: The complete source for the latest industrial news* [online]. October 20, 2004 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://news.thomasnet.com/fullstory/Vacuum-Coating-System-suits-thin-film-deposition-processes-456698>
- [41] THE BOC GROUP PLC. *Instruction Manual TF600: Electron Beam Evaporation & Sputter Coating System*. West Sussex, 2004.
- [42] Active Inverted Magnetron Gauge: AIM-S-NW25. THE BOC GROUP PLC. *Edwards: Vacuum Pumps and Abatement Technology* [online]. © 2014 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.edwardsvacuum.com/Products/View.aspx?sku=D14641000>
- [43] THE BOC GROUP PLC. *TF600 Vacuum Coating System*. West Sussex, 2004. Dostupné z: <http://old.invac.ru/catalogue/pdfs/TF600Datasheet.pdf>
- [44] THE BOC GROUP PLC. *Vakuum coating catalog*. West Sussex, 2004. Dostupné z: <http://www.prom-sys.com/pdf/14-Vacuum%20coating.pdf>
- [45] KOBLÍŽEK, Vilém. FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ, ČVUT. *Laboratorní úlohy: Materiály a technologie pro výkonovou elektrotechniku*. Praha, 30.09. 2009. Dostupné z: http://martin.feld.cvut.cz/~koblizek/X13MTV-lab_soubory/uloha_2.pdf
- [46] BURŠÍK, Martin. FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ, Vysoké učení technické v Brně. *Mikroelektronika a technologie součástek: Měření vrstevového odporu*. Brno, 29.10. 2008. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/mmte/L02-mereni-vrstvoveho-odporu.pdf>
- [47] Hallův jev. In: KEKULE, Jaromír. *Elektrina a magnetismus* [online]. 2004 [cit. 2014-05-08]. Dostupné z: http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/soucastky/zadny_prechod/hall.html
- [48] ŠUTTA, Pavol. *Meranie Hallova javu: studijní texty*. 2014.
- [49] Resistivity and Hall Measurements. In: *NIST Physical Measurement Laboratory* [online]. April 15, 2010, December 2, 2011 [cit. 2014-05-08]. Dostupné z: http://www.nist.gov/pml/div683/hall_resistivity.cfm
- [50] KRAUS, Ivo. *Úvod do strukturní rentgenografie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1985, 235 s.
- [51] KRATOCHVÍL, Bohumil, HUŠÁK, Jiří BRYNDA a Juraj SEDLÁČEK. Co nabízí současná RTG strukturní analýza?. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2008, č. 102, 889–901 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf

- [52] ČAPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu* [online]. Ústí nad Labem: Přírodovědecká fakulta Univerzity J. E. Purkyně, září 2011 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z:
http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [53] NOVÁK, Petr, Pavol ŠUTTA, M. NETRVALOVÁ, Jan ŘÍHA a Rostislav MEDLÍN. Self-Texture Control of ZnO Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering. *Key Engineering Materials* [online]. 2014, vol. 605, s. 219-222 [cit. 2014-05-08]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.605.219. Dostupné z:
<http://www.scientific.net/KEM.605.219>