



**FAKULTA
APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ
UNIVERZITY
V PLZNI**

Katedra fyziky

**Reaktivní magnetronové naprašování vrstev
Zn-Sn-O a charakterizace jejich vlastností**

Diplomová práce

Vedoucí práce:

prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Autor práce:

Bc. Zuzana Čiperová

Prohlášení

Předkládám k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně pod vedením pana prof. Ing. Jindřicha Musila, DrSc. a odborným dohledem Ing. Martina Jaroše a uvedla veškerou použitou literaturu.

V Plzni dne

.....

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu práce panu prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. a Ing. Martinu Jarošovi za vlídné vedení, spolupráci, ochotu a cenné rady. Dále děkuji všem na katedře fyziky, především panu prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc., za skvělý přístup a podporu po celých uplynulých pět let studia.

Abstrakt

Práce se zabývá pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním vrstev Zn-Sn-O. Byly připraveny tři série vrstev. Společnými depozičními parametry všech sérií byla: vzdálenost terčů od substrátů $d_{S-T} = 60$ mm, opakovací frekvence $f_r = 20$ kHz, výbojový proud v pulzu $I_D = 1,2$ A a výbojová hustota na terči v pulzu $W_t \approx 20$ W·cm⁻². První a druhá série byly připraveny při konstantním tlaku v komoře $p_T = 1$ Pa a při napětí na magnetronu (v periodě) $U_D \approx 400$ V. Proměnným parametrem první série byl parciální tlak kyslíku p_{O_2} . Substráty byly ohřívány na teplotu $T_s = 500$ °C a byly na plovoucím potenciálu. První série ukázala, že existuje velice úzký pás hodnot parciálního tlaku kyslíku ($p_{O_2} \approx 0,23$ Pa), kde jsou vrstvy Zn-Sn-O zároveň vodivé ($\rho \approx 6,62 \cdot 10^{-2}$ Ω·cm) i transparentní ($T_{\lambda = 550 \text{ nm}} \approx 84$ %), vrstvy ale nevykazovaly odolnost proti vzniku trhlin – to se snažila vylepšit druhá série změnou energie bombardu iontů do vrstvy E_{bi} . Substráty byly při druhé sérii ohřívány na $T_s = 60$ °C a napětí na substrátu U_s bylo měněno v rozsahu mezi -25 a -250 V. Parciální tlak kyslíku byl $p_{O_2} = 0,5$ Pa. Bylo dokázáno, že depozice při $p_{O_2} = 0,5$ Pa je stabilní a že rostoucí E_{bi} pozitivně ovlivňuje kritickou zatěžovací sílu L_{kr} a kritické prodloužení ε_{kr} až do okamžiku, kdy dochází vlivem pnutí k delaminaci vrstvy; rostoucí E_{bi} také pozitivně ovlivňuje mechanické vlastnosti vrstev. Vlivem malé vodivosti vrstev může při depozici docházet k mikroobloukům na vrstvě, což vede ke snížení transmitance vrstev. Řešením nestability výboje se zabývá třetí série. Teplota na substrátu byla $T_s = 60$ °C, napětí na substrátu $U_s = -150$ V, energie bombardu iontů do vrstvy $E_{bi} \approx 2,80$ MJ·cm⁻³. Proměnnými parametry depozice byly napětí na magnetronu v periodě U_D a parciální tlak kyslíku p_{O_2} . Výsledky třetí série ukázaly, že změnou řídicího parametru z výbojového proudu I_D na napětí na magnetronu U_D lze stabilně deponovat v přechodovém módu. Pomocí U_D a p_{O_2} lze ladit stechiometrii vrstev. Ta ovlivňuje mechanické vlastnosti, makropnutí, vodivost i transmitanci vrstev. Kvůli vysokému pnutí a nízké adhezi vrstvy k substrátu nevykazuje vrstva s $H/E^* > 0,1$ zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin. Ostatní vrstvy třetí série vykazují velkou odolnost proti vzniku trhlin – díky dodané energii bombardu iontů E_{bi} . Vysoká hodnota negativního pnutí není tedy nutnou podmínkou pro vysokou odolnost proti vzniku trhlin při indentačním testu.

Klíčová slova: Reaktivní magnetronové naprašování, transparentní vodivé vrstvy, Zn-Sn-O

Abstract

Subject of the thesis was pulse reactive magnetron sputtering of Zn-Sn-O thin films. Three series were prepared. The common parameters of deposition were: distance between targets and substrates $d_{T-S} = 60$ mm, pulse repetition frequency $f_r = 20$ kHz, discharge current $I_D = 1,2$ A and power density $W_t \approx 20$ W·cm⁻². The first and second series were prepared under constant pressure in chamber $p_T = 1$ Pa and magnetron voltage was $U_D \approx 400$ V. The variable parameter of the first series was partial pressure of oxygen p_{O_2} . The substrates were heated to $T_s = 500$ °C and they were on floating potential. The first series resulted in finding very narrow zone of values of $p_{O_2} \approx 0,23$ Pa in which the films are conductive ($\rho \approx 6,62 \cdot 10^{-2}$ Ω·cm) as well as transparent ($T_{\lambda = 550 \text{ nm}} \approx 84$ %). These films do not exhibit resistance to cracking though – the second series has tried to improve this by varying energy of ion bombardment E_{bi} . The substrates of the second series were heated to $T_s = 60$ °C and substrate bias voltage U_s was changed in range between -25 and -250 V. The partial pressure of oxygen $p_{O_2} = 0,5$ Pa. It was proved that deposition at $p_{O_2} = 0,5$ Pa is stable and increasing of E_{bi} results in increasing of critical load L_{kr} and critical extension ϵ_{kr} until the film delaminates as a consequence of stress. Increasing E_{bi} also positively influences mechanical properties of films. It is possible that arcs occur on films during the deposition due to low conductivity of films which results in decreasing of transmittance of films. The third series deals with the discharge instability. The substrates were heated to $T_s = 60$ °C, $U_s = -150$ V, $E_{bi} \approx 2,80$ MJ·cm⁻³. Magnetron discharge U_D and partial pressure of oxygen p_{O_2} were variable parameters of the third series. It has been shown that it is possible to stabilize sputtering process in transitional mode by switching controlling from I_D to U_D . It is possible to tune the stoichiometry of Zn-Sn-O films by tuning U_D and p_{O_2} . The stoichiometry influences mechanical properties, stress, conductivity and transmittance of films. Due to high stress and low adhesion the film with $H/E^* > 0,1$ does not exhibit enhanced resistance to cracking. The other films of the third series do exhibit enhanced resistance to cracking which is caused by increased E_{bi} . It has been shown that enhanced resistance to cracking is not dependent on high value of stress.

Keywords: Reactive magnetron sputtering, transparent conductive films, Zn-Sn-O

Obsah

1	Úvod	1
2	Současný stav problematiky	2
2.1	Depoziční procesy	2
2.1.1	Diodové naprašování	2
2.1.2	Magnetronové naprašování	2
2.1.3	Reaktivní magnetronové naprašování	3
2.1.3.1	Hysterezní efekt	4
2.1.3.2	Vznik mikrooblouků	5
2.1.3.3	Efekt mizení anody	6
2.1.4	Pulzní naprašování	6
2.2	Elektricky vodivé transparentní tenké vrstvy	7
2.2.1	Průřez historií přípravy TCO vrstev	7
2.2.2	Vodivost TCO vrstev a způsoby jejího zvyšování	9
2.2.2.1	Dopování základního materiálu jiným prvkem	9
2.2.2.2	Kyslíkové vakance	10
2.2.2.3	Vylepšování krystalinity vrstev	13
2.2.3	Charakterizace TCO vrstev	15
2.2.3.1	Materiály na bázi Zn-O	17
2.3	Energie dodaná do vrstvy	17
3	Cíle diplomové práce	19
4	Metody zpracování	20
4.1	Experimentální zařízení	20
4.1.1	Depoziční aparatura	20
4.1.2	Elektrický zdroj	21
4.1.3	Čerpací systém a kontrola tlaku	21
4.1.4	Terče	23
4.2	Analýza tenkých vrstev	24
4.2.1	Měření tloušťky tenkých vrstev	24

4.2.2	Měření vnitřních pnutí tenkých vrstev	24
4.2.3	Měření mechanických vlastností tenkých vrstev.....	26
4.2.3.1	Mikrotvrdost.....	26
4.2.3.2	Efektivní Youngův modul	27
4.2.3.3	Elastická vratnost	28
4.2.4	Měření odolnosti proti vzniku trhlin	28
4.2.4.1	Ohybový test.....	28
4.2.4.2	Indentační metoda	30
4.2.5	Měření elektrických vlastností tenkých vrstev	30
4.2.6	Tribologie	31
4.2.7	Měření transmitance tenkých vrstev.....	32
4.3	Příprava vzorků	33
4.3.1	Křemíkové substráty.....	33
4.3.2	Skleněné substráty	33
4.3.3	Molybdenové substráty	33
5	Výsledky a diskuze.....	34
5.1	Série 1: Vliv parciálního tlaku kyslíku.....	34
5.1.1	Parametry depozice série 1	34
5.1.2	Výsledky série 1	34
5.1.2.1	Depoziční rychlost, makropnutí	36
5.1.2.2	Optické a elektrické vlastnosti	37
5.1.2.3	Mechanické vlastnosti	38
5.1.3	Závěry série 1	39
5.2	Série 2: Vliv energie bombardu iontů na odolnost proti vzniku trhlin	40
5.2.1	Parametry depozice série 2.....	40
5.2.2	Výsledky série 2	40
5.2.2.1	Depoziční rychlost, makropnutí	42
5.2.2.2	Optické a elektrické vlastnosti	43
5.2.2.3	Mechanické vlastnosti	45
5.2.3	Závěry série 2	47

5.3	Série 3: Návrh na řízení stechiometrie vrstev	47
5.3.1	Parametry depozice série 3	49
5.3.2	Výsledky série 3	49
5.3.2.1	Optické a elektrické vlastnosti	51
5.3.2.2	Mechanické vlastnosti	52
5.3.3	Závěry série 3	54
6	Závěr	56
	Použitá literatura	58

1 Úvod

Zdokonalování materiálů je důležitým odvětvím experimentální fyziky. Ta se čím dál více zaměřuje na vývoj a aplikaci tenkých vrstev. Ty významně ovlivňují fyzikální i mechanické vlastnosti původního materiálu, například tvrdost, adhezi, ořezuvzdornost, teplotní odolnost, pevnost, houževnatost, optické a elektrické vlastnosti a v neposlední řadě biokompatibilitu. Výčet uvedených vlastností napovídá, že uplatnění tenkých vrstev je velice široké: využití nachází ve strojírenství, energetice, elektrotechnice, optice či v lékařství a biomechanice.

Při vytváření tenkých vrstev je velmi důležitá jejich příprava. Jednou z používaných technik je PVD (*physical vapour deposition* – tzv. depozice z pevné fáze), při které se pevná nebo kapalná fáze materiálu přeměňuje na plynný stav, ve kterém kondenzuje na substrátu a vytváří požadovanou vrstvu. Tyto depozice probíhají ve vakuu: částice materiálu z terče, případně i z pracovního plynu, dopadají na substrát, kde vytváří tenkou vrstvu. Díky vakuu mají atomy v prostoru mezi terčem a substrátem delší střední volné dráhy. Ve vakuovém prostředí se také redukuje plynová kontaminace během depozičního procesu a zvyšuje se tak čistota vytvořených vrstev. PVD technika je velice univerzální metoda umožňující připravit velké množství kombinací vrstev s různými vlastnostmi.

Tato práce se zabývá magnetronovým naprašováním, které se řadí mezi PVD techniky. Soustředí se na naprašování elektricky vodivých transparentních vrstev (tzv. TCO – *Transparent Conductive Oxides*). Jejich využití se rozšiřuje do dalších a dalších oblastí: aplikují se na skla inteligentních oken, na elektrody pro solární články, na dotykové displeje nebo například na luminiscentní zařízení. Transparentní elektricky vodivé vrstvy zajímají vědce už od počátku 20. století, dlouhou dobu se však výzkum zabýval především vrstvami na bázi india (tzv. IO – *Indium Oxides*), to je ovšem velmi vzácné a tudíž i drahé. Proto je snaha nalézt vhodné náhrady tohoto materiálu. Slibně se jeví právě materiály na bázi Zn-O, kterým se tato diplomová práce věnuje.

2 Současný stav problematiky

Tato kapitola je rozdělena do dvou částí. První stručně pojednává o principu magnetronového naprašování a využití pulzního zdroje a duálního magnetronu při vytváření tenkých vrstev.

Druhá část se zabývá současným stavem problematiky vytváření transparentních vodivých tenkých vrstev.

2.1 Depoziční procesy

2.1.1 Diodové naprašování

Mezi nejjednodušší PVD techniky se řadí diodové naprašování. Probíhá za stálého stejnosměrného elektrického napětí při velmi nízkém tlaku za přítomnosti inertního plynu – nejčastěji argonu. Jeho princip spočívá v zapálení doutnavého výboje mezi katodou (která je tvořena terčem s rozprašovaným materiálem) a anodou (tu tvoří stěny komory a v případě uzemnění i držák substrátu). V plazmatu výboje jsou kladné ionty přitahovány ke katodě a díky nízkému tlaku jim elektrické pole dodává vysokou energii. Tyto urychlené ionty narážejí do terče a vyrážejí z něj atomy. Ty následně kondenzují na substrátu. Na povrchu terče dochází současně také k emitování jiných částic než neutrálních atomů, například sekundárních elektronů a dalších kladných i záporných iontů. Tyto částice jsou důležité pro udržení ionizace plazmatu. [1]

Z důvodu nízké depoziční rychlosti diodového naprašování je při průmyslové výrobě tenkých vrstev častěji používáno magnetronové naprašování.

2.1.2 Magnetronové naprašování

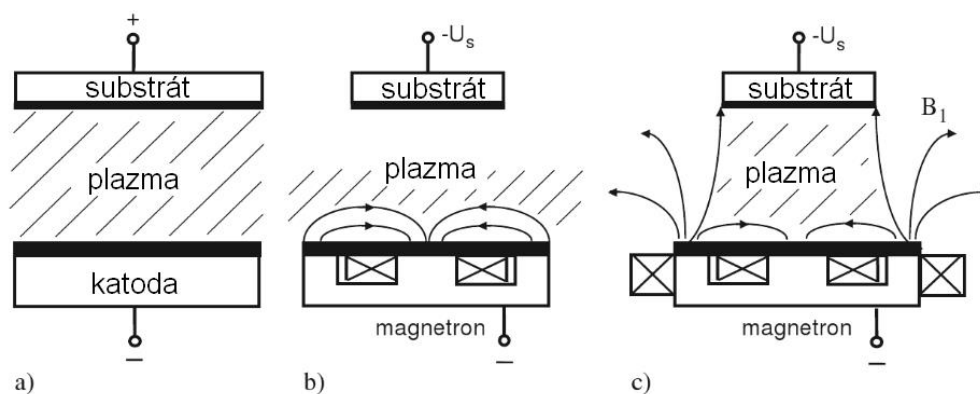
Magnetronové naprašování bylo poprvé použito J. S. Chapinem v 70. letech 20. století. [2]

Je velice podobné diodovému naprašování, oproti kterému využívá magnetronů ke zvýšení depoziční rychlosti. Vytvořením magnetického pole uvnitř depoziční komory v okolí terče působí na nabitě částice kromě Coulombovy síly navíc ještě Lorentzova síla. Díky tomu je možné lépe ovlivňovat tok plazmatu mezi terčem a substrátem. Vlivem Lorentzovy síly dojde k významnému prodloužení dráhy elektronů. V důsledku toho dochází k většímu počtu srážek, což při stejných hodnotách napětí vede ke zvýšení výbojového proudu a depoziční rychlosti, navíc lze oproti diodovému naprašování výboj udržet za nižších tlaků (až 0,1 Pa). [3-4]

Magnetron se skládá z terče a vhodně uspořádaných magnetů. Magnetrony můžeme rozdělit na vyvážené a nevyvážené.

Výhodami použití vyváženého magnetronu je vyšší depoziční rychlost, protože plazma je v takovém uspořádání vázáno v blízkosti terče. Nevyvážený magnetron neváže plazma tak blízko terče, umožňuje tedy lepší kontrolu nad mikrostrukturou vznikající tenké vrstvy. [4]

Uspořádání magnetického pole při použití diodového výboje, vyváženého a nevyváženého magnetronu je znázorněno na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění: (a) diodového uspořádání, (b) uspořádání s vyváženým magnetronem, (c) uspořádání s nevyváženým magnetronem. [5]

2.1.3 Reaktivní magnetronové naprašování

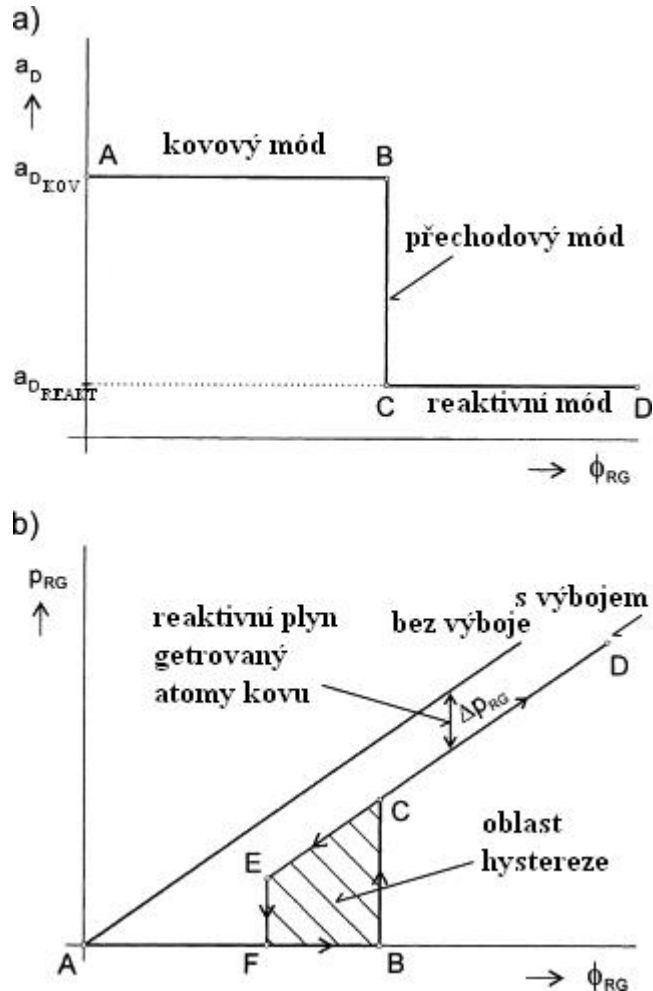
Při reaktivním magnetronovém naprašování je v komoře přítomen kromě pracovního plynu (nejčastěji argon) ještě reaktivní plyn. Ten reaguje s rozprášenými atomy terče za vzniku oxidů (reaktivní plyn je O₂), nitridů (N₂), karbidů (CH₄), sulfidů (H₂S) aj. Rozprášené částice z terče, který je většinou z čistého kovu, kondenzují na substrátu a tvoří vrstvu. Regulací parciálního tlaku reaktivního plynu lze ovlivnit stechiometrii vznikající vrstvy. [5]

Přítomnost reaktivního plynu ale způsobuje tzv. otrávení terče, což je pokrytí terče často nevodivou vrstvou reakčního produktu. Se zvyšováním parciálního tlaku se na terči začíná vytvářet sloučenina a mění se depoziční podmínky. Tím se mění poměr počtu atomů kovu k počtu atomů reaktivního plynu a dochází ke vzniku mikrooblouků (viz kapitola 2.1.3.2). [6]

Následující odstavce popisují hlavní omezení reaktivního naprašování.

2.1.3.1 Hysterezní efekt

Proces reaktivního magnetronového naprašování probíhá v závislosti na průtoku reaktivního plynu ve třech módech – v kovovém, přechodovém a reaktivním (viz obrázek 2.2).



Obrázek 2.2: a) Schematické znázornění závislosti depoziční rychlosti a_D na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} ; b) Schematické znázornění závislosti pracovního tlaku p_{RG} na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} . [5]

V kovovém módu (interval A – B) se s rostoucím průtokem reaktivního plynu ϕ_{RG} nezvyšuje parciální tlak plynu p_{RG} , protože všechny jeho částice reagují s částicemi materiálu terče nebo substrátu, případně se stěnami komory. V tomto módu probíhá naprašování konstantní depoziční rychlostí a_{DKOV} , vznikající (kovová) vrstva je většinou slabě dotována atomy reaktivního plynu.

O přechodovém módu (interval B – C) mluvíme po překročení kritické hodnoty průtoku plynu, kdy dojde ke skokovému nárůstu pracovního tlaku p_{RG} o hodnotu tlaku reaktivního plynu. Stane se tak z důvodu nahromadění plynu uvnitř komory.

Ten se hromadí proto, že částice plynu už nereagují pouze s rozprašovaným materiálem a na stěnách komory, ale pokrývají povrch terče více než v případě kovového módu. V blízkosti bodu B dochází k výše zmíněnému otrávení terče, depoziční rychlost klesá a vytvářející se vrstva již nemá kovový charakter, ale vzniká sloučenina.

Dojde-li k úplnému otrávení terče, depoziční rychlost se ustálí na konstantní hodnotě $a_{D\text{REAKT}}$ a mluvíme o reaktivním módu (interval C – D).

Pokud začneme po jeho dosažení snižovat průtok reaktivního plynu, začne se terč očišťovat, což znamená, že se vrstva odprašuje z povrchu terče (interval D – E). Po jejím úplném odstranění přechází systém znovu do kovového módu (interval E – F).

Rozdíl mezi pracovním tlakem p_{RG} při výkonu na terč $P_d = 0$ (magnetron nepracuje) a $P_d > 0$ (reaktivní depozice) je způsoben getrováním reaktivního plynu rozprašenými kovovými atomy (viz obrázek 2.2 b).

Hystereze je nežádoucí jev, který způsobuje nestabilitu systému při kritických průtocích ϕ_{RG} , proto se snažíme hysterezi eliminovat snahou o zúžení tzv. zakázaného intervalu, kde takřka není možné udržet pracovní bod. Možností eliminace hysterezního efektu je několik, například se dá použít systém s čerpací rychlostí vyšší než je daná kritická čerpací rychlost nebo je možné přidat do atmosféry při depozici vodík (viz dále).
[6]

2.1.3.2 Vznik mikrooblouků

Pokud je reakční produkt nevodivý, vytváří se na terči nevodivé oblasti.

Při naprašování ionty reaktivního plynu bombardují kovový povrch terče. Protože je na terč přiváděno záporné napětí, kladné ionty se hromadí na nevodivých zónách. Důsledkem toho jsou následně na tyto oblasti přitahovány elektrony z povrchu terče. Dochází ke vzniku kondenzátoru. K vybití kondenzátoru dojde buď v případě, že potenciál dielektrické vrstvy získá stejnou hodnotu jako potenciál plazmatu a výboj vyhasne, nebo když potenciál dielektrické vrstvy překročí hodnotu průrazu dielektrika a dojde k lavinovému průrazu, při kterém vzniká mikrooblouk. Ten může způsobit uvolnění makročástic z terče, které mohou způsobovat defekty ve vznikající vrstvě. Pokud je mikrooblouků mnoho, může dojít také ke zhoršení kvality povrchu terče (zvýšení drsnosti).

Tvorbě mikrooblouků lze zabránit například použitím pulzního zdroje při depozici. Doba pulsu je dostatečně krátká na to, aby nedošlo k nahromadění kritického náboje

na terči, a tedy k následnému vzniku mikrooblouků. Dalším způsobem potlačení je také použití duálního magnetronu.[7 - 8]

Pulznímu magnetronovému naprašování se věnuje kapitola 2.1.4.

2.1.3.3 Efekt mizení anody

Anoda je v depoziční komoře tvořena přímo kovovou stěnou komory. Při depozicích nevodivých sloučenin ale dochází k pokrytí povrchu depoziční komory dielektrickou vrstvou a plocha anody se postupně zmenšuje. Elektronů nemají, kam být odváděny, impedance plazmatu se zvětšuje, tím se zvyšuje také napětí a objevuje se nehomogenita plazmatu. Proud se nemá kudy uzavřít, což může způsobovat nestabilitu v procesech – například nerovnoměrnou depoziční rychlost. V krajním případě může dojít i k vyhasnutí výboje.

Řešením tohoto problému může být například použití duálního magnetronu. Princip spočívá ve speciálním zapojení dvou magnetronů, kdy se v jedné části periody pulzu jeden magnetron chová jako anoda a druhý jako katoda a v druhé části periody pulzu se polarity magnetronů vymění. Díky tomu dochází k cyklickému odstraňování nevodivé sloučeniny z povrchu terče a nemůže dojít k mizení anody. Stále dochází k usazování rozprašeného materiálu na stěnách komory, ale díky magnetronům plnícím střídavě funkci anody nedochází k vyhasínání výboje.

Dalším způsobem potlačení mizení anody je zavedení přídavné anody do komory. Ta se po depozici mechanicky očistí od deponovaného materiálu. Je důležité zajistit, aby se materiál přídavné anody nerozprašoval a nedošlo tím ke změně složení plazmatu a výsledné vrstvy. [7 - 10]

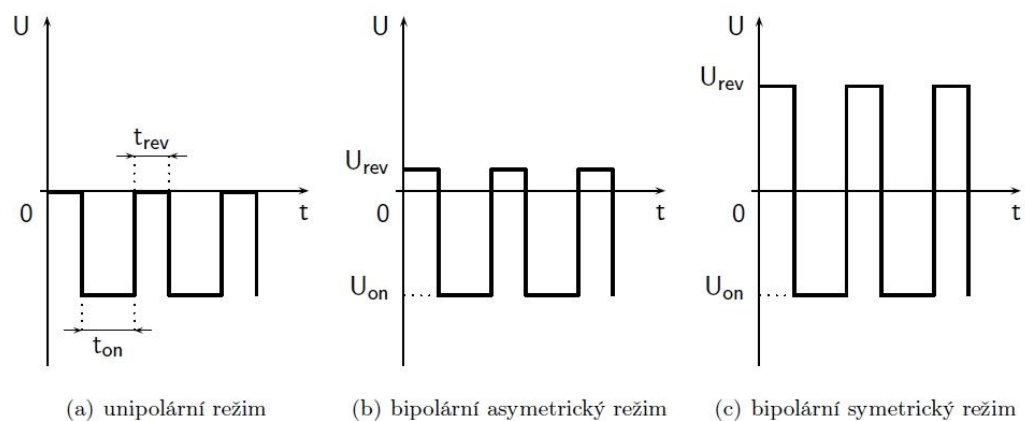
2.1.4 Pulzní naprašování

Použitím pulzů lze docílit poměrně vysokého stupně ionizace plazmatu. To může mít vliv například na odstranění anizotropie vrstev nebo na odstranění nehomogenity a pórovitosti vrstev. [11]

Pulzní naprašování spočívá v přivádění stejnosměrného obdélníkového pulzu napětí na terč. To probíhá ve dvou režimech. V prvním je na katodu přivedeno napětí. Terč je bombardován kladnými ionty pracovního plynu a dochází k rozprašování terčového materiálu. Terč se pokrývá nevodivou sloučeninou, hromadí se na něm náboj. Ve druhém režimu je na terči buď nulové napětí (v případě unipolárních pulzů – viz obrázek 2.3 a), potom je náboj odváděn z nevodivé vrstvy plazmatem; nebo kladné napětí (bipolární pulzy

– obrázek 2.3 b), pak jsou na katodu přitahovány elektrony, které neutralizují kladné náboje na nevodivé vrstvě. [1, 3 - 4]

Důležitými parametry pulzního naprašování jsou především frekvence pulzů, délka pulzu, střída, hodnoty napětí a proudu a proudová hustota. [1]



Obrázek 2.3: Schematické znázornění průběhu napětí při pulzním naprašování. [3]

2.2 Elektricky vodivé transparentní tenké vrstvy

Součástí diplomové práce je příprava elektricky vodivých transparentních tenkých vrstev Zn-Sn-O. Tato kapitola se nejprve stručně zabývá historií přípravy transparentních vodivých oxidů (tzv. TCO), dále jsou zde diskutovány možné způsoby snížení rezistivity vrstev a nakonec uvádí konkrétní charakterizace jednotlivých elektricky vodivých transparentních materiálů.

2.2.1 Průřez historií přípravy TCO vrstev

Elektricky vodivé transparentní oxidy jsou vrstvy, které vykazují optickou transparentní (v rozsahu viditelného a blízkého infračerveného spektra) a zároveň dobrou elektrickou vodivost. Jsou uplatnitelné v různých oborech: dají se použít například na skla inteligentních oken, na elektrody solárních článků, na dotykové displeje, LCD a OLED obrazovky [12]. První elektricky vodivá tenká vrstva (Cd-O) byla vyvinuta v roce 1907. [13] Tento materiál se dnes kvůli toxicitě příliš nepoužívá. První tenká vrstva Sn-O (TO) byla vyvinuta v roce 1937. [14] První tenká vrstva IO (oxid india) byla zaznamenána v roce 1954. [15]

V 50. a 60. letech 20. století se začaly rozvíjet tzv. ITO vrstvy: oxid inditý dopovaný cínem, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Deponovány byly především pomocí vakuového naprašování, DC diodového a RF naprašování kovových In/Sn terčů. V 70. letech byl v [16]

stanoven optimální poměr složení terče $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$: 80/20 mol. % pro RF naprašování. Autor práce zdůrazňuje, že kvůli zvýšenému odprašování naprašované vrstvy nemusí být složení vrstvy totožné se složením terče. V roce 1972 v [17] byl stanoven „zlatý standard“ kombinace elektrických a optických vlastností pro následující dekády: $\rho = 1,77 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (do té doby byla typická hodnota rezistivity TCO vrstev okolo $3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) a transmitance $T \approx 85 \%$ (ITO vrstvy deponovány pomocí DC diodového naprašování).

Na konci 70. let byly zkoumány vrstvy Cd_2SnO_4 (CTO), navzdory dobrým elektrickým i optickým vlastnostem se ale CTO vrstvy nikdy příliš nevyužívaly, především kvůli toxicitě Cd. [18-20]

V 70. letech byly také vyvinuty vrstvy ZnO:Al (ATO) [21] a nedopované vrstvy ZnO [22] s dobrými elektrickými a optickými vlastnostmi. V počátcích nedošlo k rozšíření vrstev na bázi Zn-O z důvodu tepelné nestability naprašovaných vrstev. V 80. letech se ale začaly hojně zkoumat různé možné dopující prvky a depoziční metody pro vylepšení TCO vrstev na bázi Zn-O. [23]

V 90. letech se začaly vyvíjet ternární a více prvkové oxidy, z ternárních například Zn_2SnO_4 , Zn-Sn-O_3 , MgIn_2O_4 , GaInO_3 , $(\text{GaIn})_2\text{O}_3$, $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$; z více prvkových $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, ZnO-SnO_2 . Předpokládalo se, že by systém ZnO-SnO_2 mohl být dobrým analogem k Cd_2SnO_4 , ale u ZnO-SnO_2 nebyla prokázána nízká rezistivita ($< 10^{-3}$). [24]

Systém $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ byl úspěšnější, byly vyvíjeny vrstvy $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{O}_{3+m}$ ($m = 2 - 7$), optické a elektrické vlastnosti některých byly téměř totožné s vlastnostmi vrstev ITO. [25]

Na konci 90. let byla vyvinuta vrstva CuAlO_2 se slušnou vodivostí (přibližně $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). [26]

V roce 2001 byla vytvořena vrstva $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ (IMO) s překvapivě dobrými elektrickými vlastnostmi: rezistivita $\rho = 1,7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. [27] Tento experiment inspiroval další studie (viz [28 - 31]).

Úspěchy IMO vrstev vedly k dalším experimentům zkoumajícím možné dopující prvky IO a ZnO z řad přechodných kovů (například Ti a Zr). [32 - 34]

Dalším velkým úspěchem na poli výzkumu transparentních elektricky vodivých oxidů byla vrstva $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$. Vrstvy s $x \geq 0,03$ připravené pomocí pulzní laserové depozice při $550 \text{ }^\circ\text{C}$ vykazovaly rezistivitu $2 - 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ a transmitanci $T \approx 98 \%$ v oblasti viditelného záření. [35]

Počátkem 21. století se výzkum začal zaměřovat na aplikaci TCO vrstev na ohebné substráty (displeje, elektronika). [36 - 37] Kritické prodloužení ε_{kr} bylo pro ITO vrstvy (o tloušťce přibližně 100 nm) zjištěno okolo 1,5 %. [37]

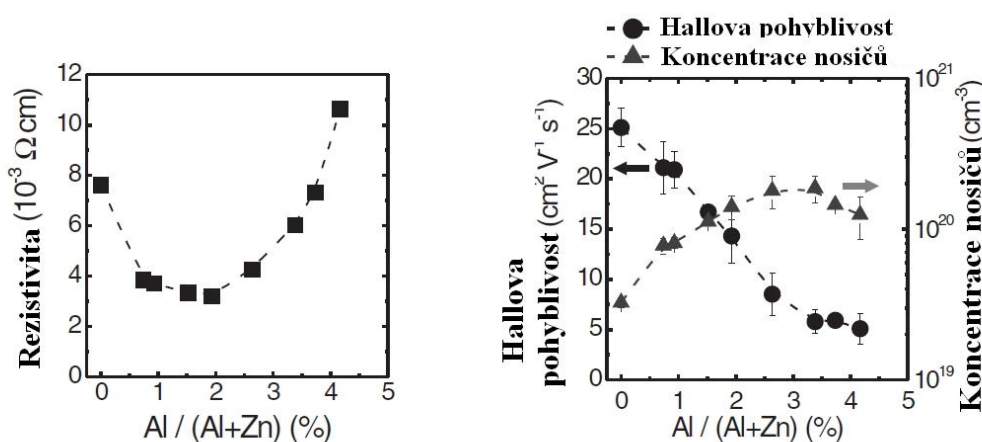
2.2.2 Vodivost TCO vrstev a způsoby jejího zvyšování

Vodivost TC vrstev je možné rozdělit na dva typy: vodivost typu N, ta může být způsobena buď vnitřními mřížkovými poruchami – konkrétně dopováním základního materiálu jiným prvkem, nebo kyslíkovými vakancemi – ty mohou vznikat přidáním vodíku, na který se kyslík váže. Druhý typ vodivosti má úzkou spojitost s krystalinitou vrstev – zvyšováním krystalinity dochází ke snižování rezistivity. Toho lze docílit buď zvyšováním teploty na substrátu během depozice, nebo dodatečným žiháním nanesených vrstev. Dojde-li ale k přílišnému růstu zrn, může dojít ke zhoršení mechanických vlastností vrstev, především odolnosti proti vzniku trhlin při ohybu. U všech vyjmenovaných způsobů snižování rezistivity je tedy vždy nutno nalézt optimální poměr parametrů.

2.2.2.1 Dopování základního materiálu jiným prvkem

Vodivost materiálu je závislá na koncentraci n a pohyblivosti μ volných nosičů. Je třeba nalézt optimální poměr dopujícího prvku a základního materiálu, kdy pohyblivost nosičů není brzděna jejich příliš vysokou koncentrací.

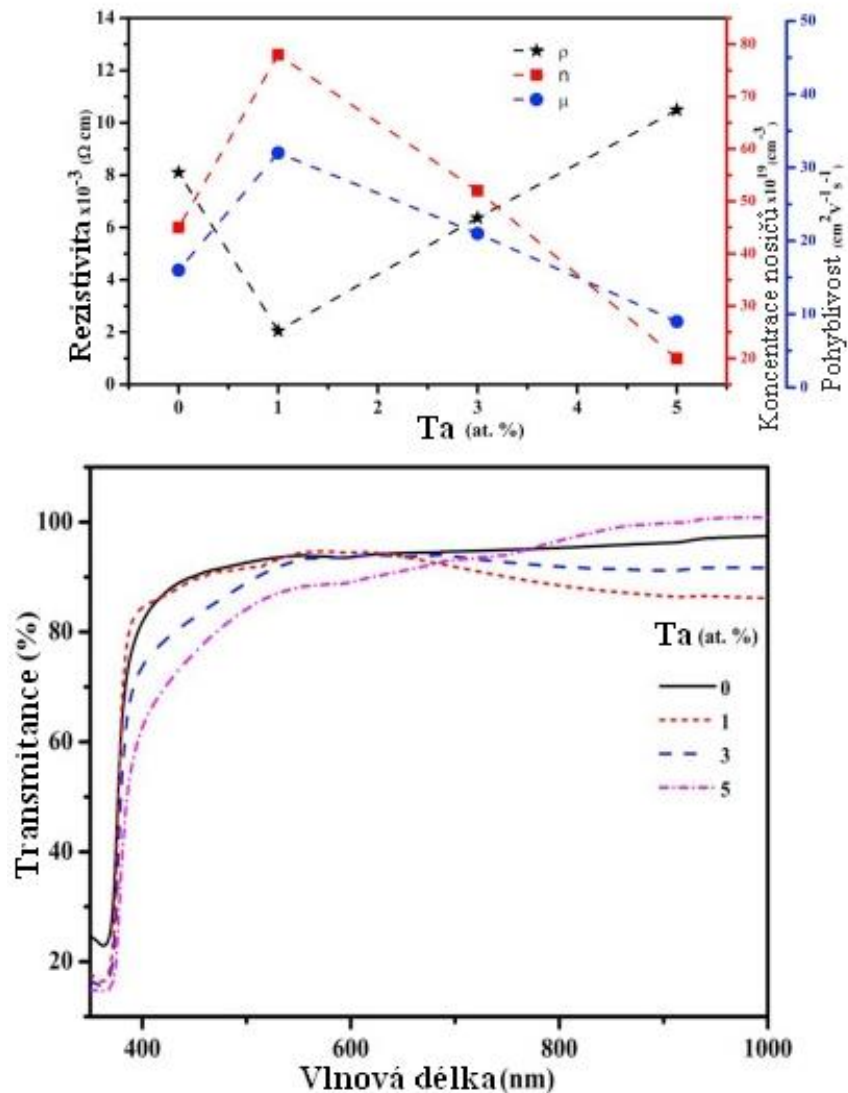
Ve studii [38] autoři zkoumali důsledek dopingu základního materiálu ZnO hliníkem – viz obrázek 2.4. Optimální poměr Al v ZnO jsou přibližně 2 at. %.



Obrázek 2.4: Závislost rezistivity, Hallovy pohyblivosti a koncentrace nosičů na obsahu Al v ZnO vrstvách. [38]

Dopující prvek ovlivňuje také transmitanci vrstev. Jak je vidět na obrázku 2.5, v práci [39] autoři zkoumali vliv dopujícího Ta v ZnO vrstvách. S přibývajícím Ta dochází ke změně rezistivity (a tedy i koncentrace a pohyblivosti nosičů náboje) a zároveň se mění i transmitance vrstev. Opět je nutné nalézt optimální podíl dopujícího prvku, kdy rezistivita

je ještě nízká a transmitance vysoká. V tomto případě byl stanoven na přibližně 1 at.% Ta. Při vyšších koncentracích Ta již dochází ke zvyšování rezistivity a snižování transmitance.



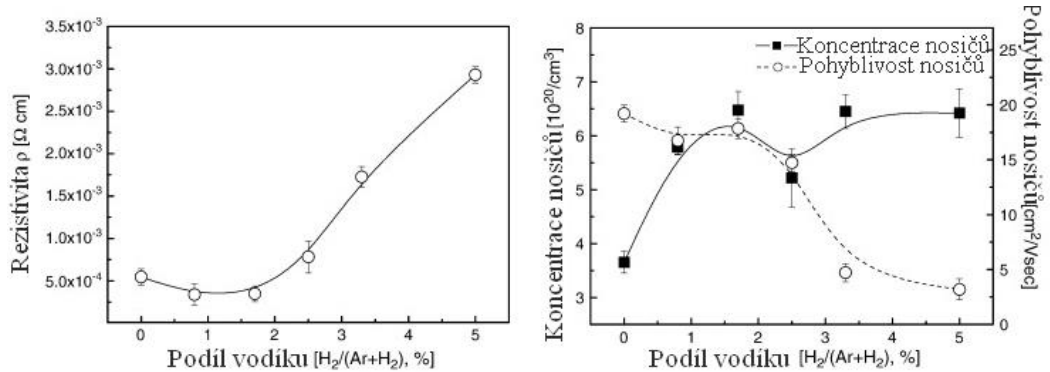
Obrázek 2.5: Závislost rezistivity, koncentrace a pohyblivosti nosičů a transmitance vrstev na koncentraci Ta v ZnO vrstvách. [39]

2.2.2.2 Kyslíkové vakance

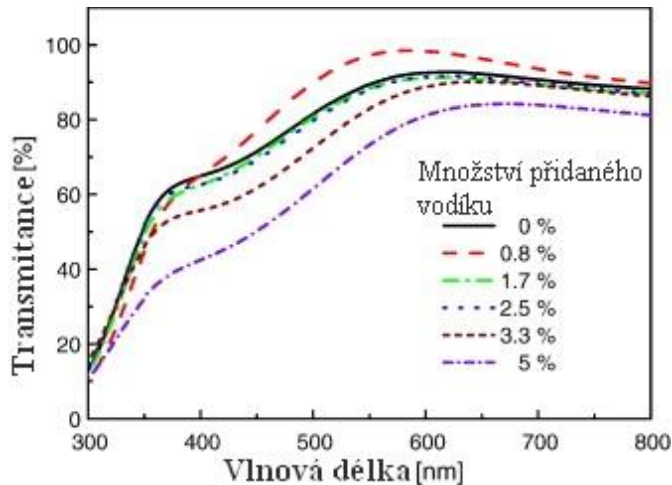
Kyslíkové vakance mohou vzniknout přidáním vodíku do ovzduší, ve kterém probíhá depozice, protože reaguje s kyslíkem za vzniku hydroxylů, čímž uvolňuje kyslík ze vznikající vrstvy. Tato prázdná místa mohou sloužit jako elektronové donory a vést tak proud. [40]

Závislost rezistivity vrstev ITO a koncentrace a pohyblivosti nosičů na podílu vodíku v atmosféře, ve které probíhá depozice, byla studována v práci [40]. Na obrázku 2.6

je patrné, že s přibývajícím podílem vodíku nejprve roste koncentrace nosičů, čímž klesá rezistivita. Po překročení kritického množství vodíku nicméně s rostoucí koncentrací nosičů klesá jejich pohyblivost a narůstá rezistivita. Optimální podíl vodíku v atmosféře depozice byl stanoven přibližně na 1 at.%. Na obrázku 2.7 je znázorněna závislost transmitance vrstev na podílu vodíku v atmosféře. Je zde vidět, že i transmitance vrstev je nejlepší pro vrstvy vzniklé při podílu vodíku okolo 1 at.%. S přibývajícím množstvím vodíku pak transmitance klesá.

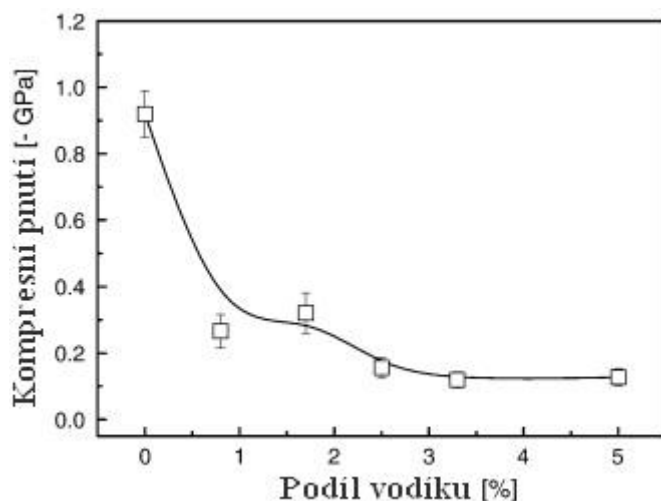


Obrázek 2.6: Závislost rezistivity ITO vrstev a koncentrace a pohyblivosti nosičů na podílu vodíku v atmosféře probíhající depozice. [40]



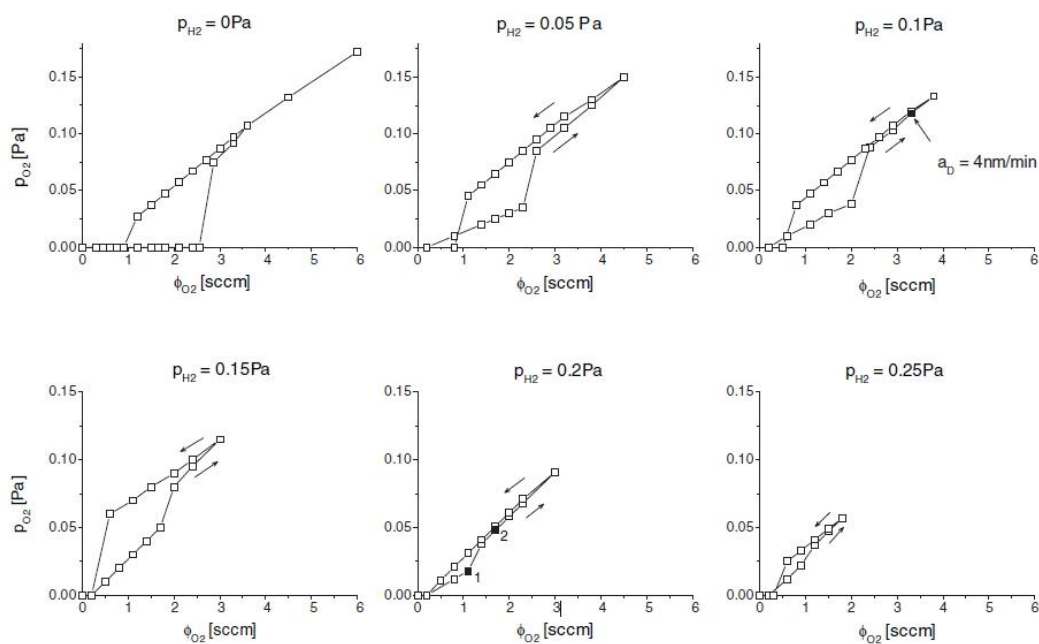
Obrázek 2.7: Závislost transmitance ITO vrstev na množství přidaného vodíku do atmosféry depozice. [40]

Přidání vodíku do atmosféry při depozici může ovlivnit také vnitřní pnutí ve vrstvách a tedy i mechanické vlastnosti. Ve studii [40] autoři pozorovali s přibývajícím vodíkem snižování kompresního pnutí (obrázek 2.8).



Obrázek 2.8: Závislost velikosti vnitřního pnutí v ITO vrstvách na podílu vodíku v atmosféře depozice. [40]

Přidáním vodíku do atmosféry při depozici je také možno eliminovat hysterezní efekt. V práci [41] je to ukázáno při depozici vrstev TiO_x reaktivním naprašováním.



Obrázek 2.9: Závislost hysterezní křivky při reaktivním naprašování vrstev TiO_x na přibývajícím vodíku v atmosféře $Ar + O_2$ při depozici. [41]

Bez přidaného vodíku je kovový mód charakterizován nulovým parciálním tlakem kyslíku p_{O_2} . S přidaným vodíkem p_{O_2} lineárně roste. Tento rozdíl je způsoben odlišným reagováním reaktivního plynu (respektive plynů) s povrchem Ti. V prvním případě se povrch Ti zcela pokryje TiO_2 , proto je $p_{O_2} = 0$ – všechn kyslík je adsorbován

na povrchu titanového terče, dochází k otrávení terče, skokovému nárůstu p_{O_2} a poklesu depoziční rychlosti a_D (přechodový mód). S přidáním vodíkem se na terči dějí jiné reakce. Mění se rozprašovací výtěžek produktu z terče (Ti, O, H), je rozprašováno menší množství Ti, je tedy potřeba méně kyslíku k vytvoření TiO_x vrstvy, takže s rostoucím průtokem kyslíku ϕ_{O_2} lineárně roste p_{O_2} . Skok z kovového na přechodový mód je menší. Nižší hodnoty průtoku kyslíku umožňují nanášení vrstev za vyššího výkonu na magnetronu a jsou tedy vyšší depoziční rychlosti.

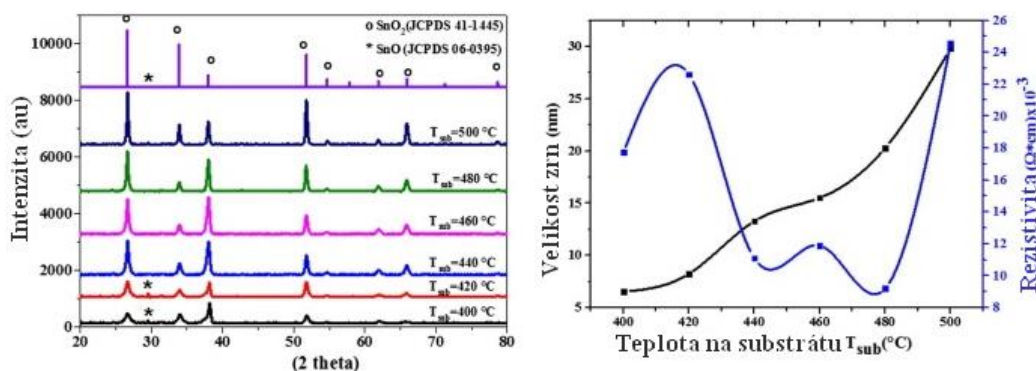
Z obrázku 2.9 je patrné, že při parciálním tlaku vodíku $p_{H_2} = 0,2$ Pa je hysterezní jev téměř potlačen. Hodnota p_{H_2} závisí na depozičních parametrech, především na výbojovém proudu I_D a na celkovém parciálním tlaku p_T .

2.2.2.3 Vylepšování krystalinity vrstev

Další možností zvyšování vodivosti je vylepšování krystalické struktury vrstev. Toho lze dosáhnout buď ohříváním substrátu během depozice, nebo následným žiháním vrstev.

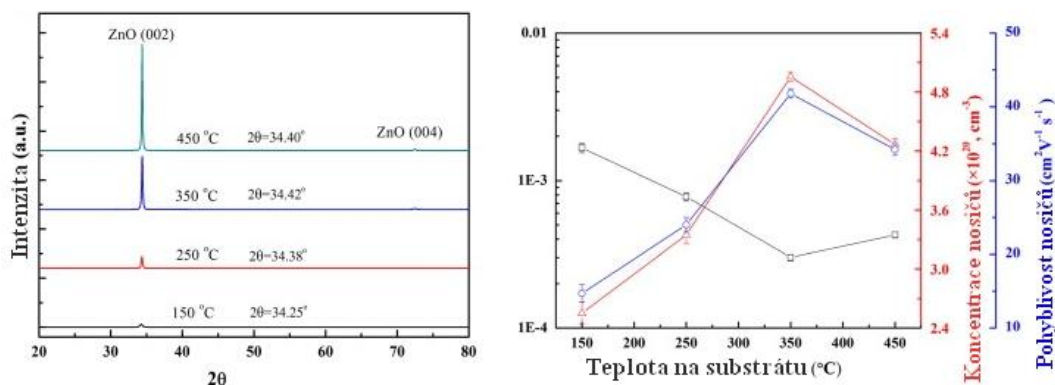
Nejprve budou diskutovány důsledky teploty na substrátu.

Při vytváření vrstev složených z jednoho prvku (např. SnO_2), velikost zrn menší nebo stejně velká jako střední volná dráha elektronů omezuje pohyblivost nosičů, tedy i vodivost. S rostoucí velikostí zrn nad střední volnou dráhu elektronů toto omezení mizí a rezistivita klesá. Při příliš vysoké teplotě substrátu může s dalším zvětšováním velikosti zrn docházet k uvolňování kyslíku z vrstvy a k tvorbě kyslíkových vakancí (viz výše), ovšem v takové míře, že snižují povrchovou vodivost vrstvy. Tento efekt je znázorněn na obrázku 2.10. [42]



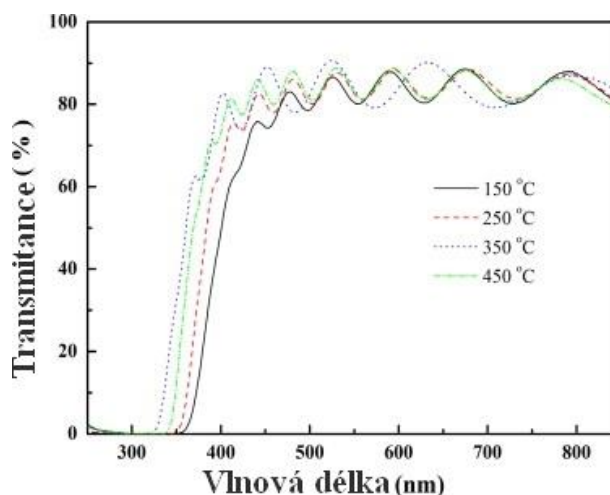
Obrázek 2.10: Závislost krystalinity vrstev SnO_2 , velikosti zrn a rezistivity na teplotě substrátu během depozice. [42]

Při vytváření vrstev dopovaných jiným prvkem (prvky) může teplota substrátu při depozici zlepšovat efekt doping. Toto bylo ukázáno ve studii [43] při nanášení vrstev ZnO dopovaných Al a Ga. Z XRD diagramu na obrázku 2.11 je patrné, že s rostoucí teplotou substrátu při depozici roste pík na pozici (002), což autoři vysvětlují zlepšenou orientací zrn. Rostoucí koncentrace nosičů je způsobena zlepšením doping vrstev ionty Al a Ga. Pohyblivost nosičů roste díky zlepšené krystalinitě a orientaci zrn. Tyto jevy jsou pozorovány pro teploty mezi 150 °C a 350 °C. S dalším zvyšováním teploty začíná koncentrace i pohyblivost nosičů klesat a rezistivita stoupat. To je způsobeno segregací Al_2O_3 a/ nebo Ga_2O_3 na hranicích zrn, což zhoršuje doping a vytváří potenciálovou bariéru pro přechod nosičů.



Obrázek 2.11: Závislost krystalinity vrstev ZnO dopovaných Al a Ga, koncentrace a pohyblivosti nosičů na teplotě substrátu během depozice. [43]

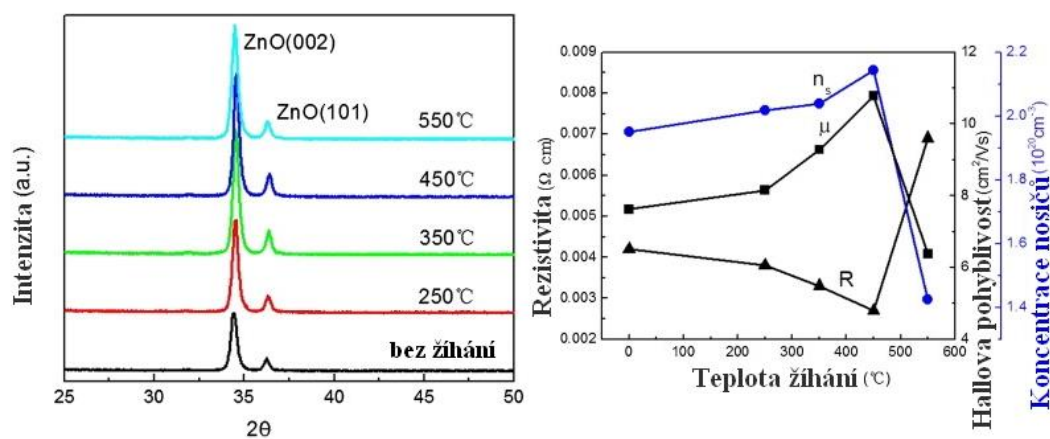
Na obrázku 2.12 je vidět, že i transmittance je nejvyšší pro vrstvu připravenou při teplotě 350 °C – tedy pro stejnou, pro kterou byla naměřena nejnižší rezistivita.



Obrázek 2.12: Transmittance vrstev ZnO dopovaných Al a Ga. [43]

Druhou možností vylepšení krystalinity vrstev je jejich žihání po depozici.

V práci [44] byly studovány důsledky žihání vrstev ZnO dopovaných hliníkem. Na obrázku 2.13 je vidět, že s teplotou žihání rostla krystalinita vrstev, což je způsobeno tím, že více iontů hliníku nahrazuje ionty zinku v krystalové mřížce a ve vrstvách je menší pnutí. Rezistivita s rostoucí teplotou žihání klesá, koncentrace i pohyblivost nosičů roste – to může být způsobeno růstem zrn a zvyšováním krystalinity vrstvy, což ústí v menší rozptyl elektronů na hranicích zrn. Druhým důvodem může být uvolňování kyslíku a zvýšení vodivosti díky kyslíkovým vakancím (viz výše).



Obrázek 2.13: Závislost krystalinity a rezistivity vrstev ZnO dopovaných Al a koncentrace a pohyblivosti nosičů na teplotě žihání. [44]

Žiháním při příliš vysoké teplotě (v tomto případě nad 450 °C) může začít docházet k segregaci atomů kovu na hranicích zrn, čímž se z nich stanou neaktivní donory vytvářející potenciálovou bariéru nosičům náboje, tím se snižuje mobilita a koncentrace částic a narůstá rezistivita.

2.2.3 Charakterizace TCO vrstev

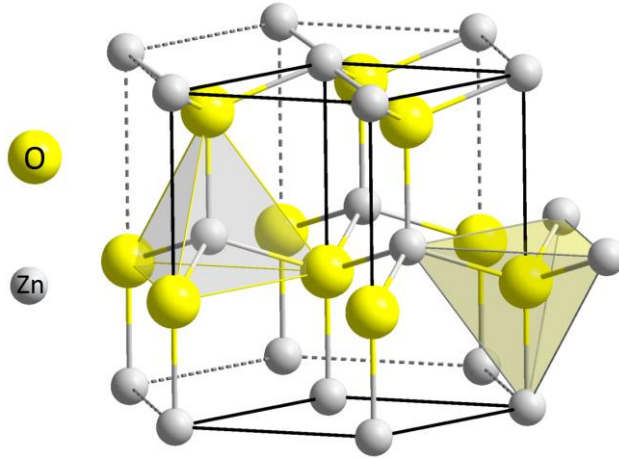
V tabulce 2.1 jsou uvedeny hodnoty rezistivity a transmitance (spolu s tloušťkami vrstev a způsobem jejich přípravy) pro některé používané TCO vrstvy.

Tabulka 2.1: Hodnoty rezistivity, transmitance, tloušťky a způsob přípravy některých TCO vrstev. [42, 45-57]

Materiál	Tloušťka vrstev h [nm]	Rezistivita ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	Transmitance T [%]	Příprava vrstev, reference
In ₂ O ₃ :Sn (ITO)	110	10 ⁻⁵	77	TVA (<i>Thermionic Vacuum Arc</i>), [45]
SnO ₂	696	9,19·10 ⁻³	70	Ultrazvuková rozprašovací pyrolýza [42]
SnO ₂ :Sb	660	3,76·10 ⁻⁴	80	Rozprašovací pyrolýza [46]
Sn ₂ O ₃	300	3,6·10 ⁻²	85	Magnetronové naprašování [47]
N:Sn ₂ O ₃	350	5,86·10 ⁻³	80	
Fe:CdO	598	2,09·10 ⁻⁴	70	Rozprašovací pyrolýza [48]
Cd ₂ SnO ₄	160	2·10 ⁻³	80	Sol-gel metoda s následným žiháním [49]
ZnO	395	10 ⁻³	85	Nereaktivní naprašování s RF přepětím na substrátech [50]
ZnO:Al	376	10 ⁻³	85	
Zn-Sn-O	50	10 ¹	80	RF naprašování [51]
Zn-Sn-O ₃	540	1,1·10 ⁻²	80	RF naprašování [52]
GaSnZnO	250	19,5	90	RF naprašování [53]
InZnO	328	5,5·10 ⁻⁴	80	Magnetronové naprašování [54]
Zn ₂ In ₂ O ₅	420	2·10 ⁻⁴	85	DC magnetronové naprašování [55]
ZnO:Ga	100	1,4·10 ⁻⁴	85	RF naprašování [56]
HGMZO (ZnO dop. Ga a Mg za přít. H ₂)	1230	6,24·10 ⁻⁴	79	DC magnetronové naprašování [57]

2.2.3.1 Materiály na bázi Zn-O

ZnO je polovodič typu N se širokým zakázaným pásem (3,37 eV) a vysokou vazebnou energií (60 meV). Vykazuje lepší tepelnou i chemickou stabilitu než vrstvy ITO a SnO₂. Má hexagonální strukturu wurtzitu – viz obrázek 2.14. [58 - 59]



Obrázek 2.14: Hexagonální struktura wurtzitu materiálu ZnO.

2.3 Energie dodaná do vrstvy

Energie dodaná do vrstvy má zásadní dopad na její strukturu, fázové složení a mechanické vlastnosti. Energie může být do vrstvy dodaná:

- přivedením tepla na substrát,
- konverzí kinetické energie bombardujících iontů (E_{bi}) a rychlých neutrálních částic (E_{fn}) dopadajících na povrch vrstvy: $E_p = E_{bi} + E_{fn}$
- teplem vzniklým tvorbou sloučenin – tedy energií uvolněnou v exotermických chemických reakcích (E_{ch})
- teplem od rozpašovaného terče na magnetronu, který není vždy dokonale chlazen (E_{mt})
- tepelnou radiací z plazmatu (E_{rad}).

Celková energie dodaná do vrstvy E_T může být vyjádřena následujícím vztahem:

$$E_T = E_s(T_s t_d) + E_p(U_s i_s a_d p_T t_D) + E_{ch}(T_s t_d) + E_{mt}(W_d t_d d_{S-T}) + E_{rad}(t_d), \quad (1)$$

kde T_s je teplota na substrátu, t_d je čas depozice, p_T celkový tlak směsi rozprašovacích plynů, $W_d = \frac{U_d I_d}{S}$ je výkonová hustota na terč na magnetronu,

U_d je výbojové napětí, I_d je výbojový proud, S je obsah terče a d_{S-T} je vzdálenost mezi substrátem a terčem.

Ve zjednodušeném případě bezsrážkového, plně zionizovaného plazmatu, kdy $E_{fn} = 0$, můžeme vyjádřit E_p následovně:

$$E_p = E_{bi} = \frac{U_s i_s}{a_D} N_{imax}, \quad (2)$$

kde N_{imax} je množství iontů dopadajících na substrát s maximální energií eUs (e je elementární náboj). Tato hodnota je dána následujícím vztahem:

$$N_{imax} = e^{-\frac{L}{\lambda_i}}, \quad (3)$$

kde L je tloušťka plazmatu a λ_i je střední volná dráha iontů.

V prvním přiblížení, kdy uvažujeme bezsrážkové plně zionizované plazma, je možno tento člen zanedbat a energii dopadajících iontů lze pak určit ze vztahu:

$$E_{bi} = \frac{U_s i_s}{a_D}. \quad (4)$$

[60 - 61]

3 Cíle diplomové práce

Cíle diplomové práce jsou:

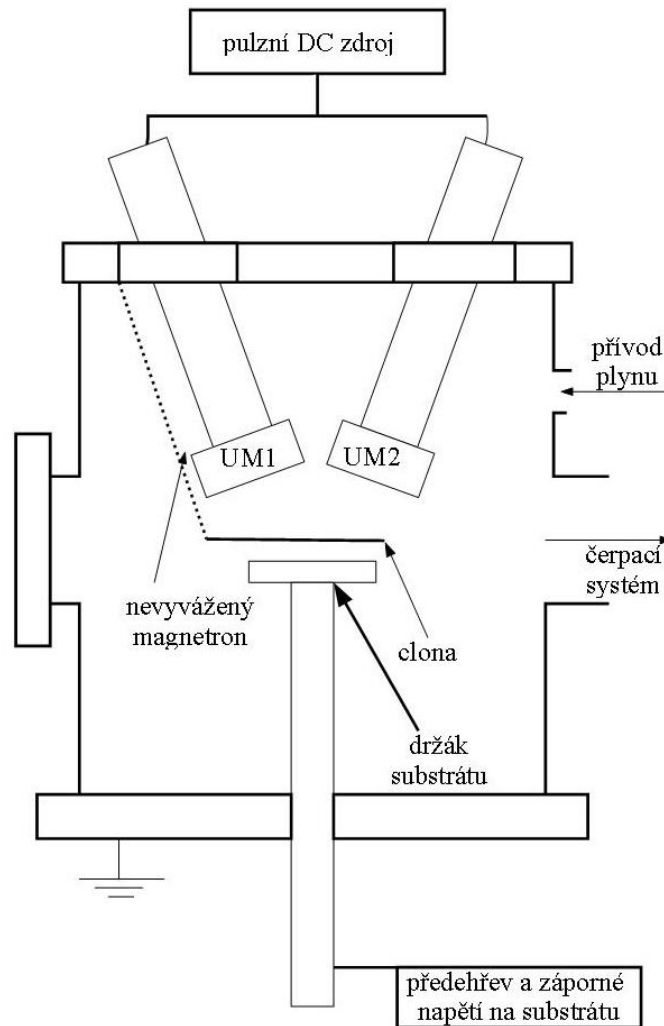
1. Prostudovat současnou literaturu týkající se vodivých a vysoce transparentních oxidových tenkých vrstev a charakterizace jejich vlastností. Získané poznatky shrnout v teoretické části práce.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro depozici tenkých vrstev a s vybranými přístroji pro analýzu jejich vlastností.
3. Připravit 3 série vrstev Zn-Sn-O reaktivním magnetronovým naprašováním a prozkoumat vliv depozičních podmínek na jejich fyzikální, mechanické a optické vlastnosti.

4 Metody zpracování

4.1 Experimentální zařízení

4.1.1 Depoziční aparatura

Na obrázku 4.1 je znázorněno schéma depoziční aparatury.



Obrázek 4.1: Schéma depoziční aparatury.

Skládá se z válcové komory z nerezové oceli o průměru 500 mm a výšce 400 mm. Je vybavena dvěma pohyblivými magnetrony, které svírají s osou úhel 20° a je na ně ze zdroje přivedeno pulzní napětí. Uspořádání pólů jednotlivých magnetů odpovídá konfiguraci s uzavřeným magnetickým polem. Komora má polohovací stůl, který slouží jako držák substrátu. Vzdálenost substrátů od terčů se dá regulovat polohovacím stolem a polohou magnetronů.

Stolek může být vyhříván a může na něj být přivedeno záporné napětí, od komory je elektricky odizolován.

Ke sledování teploty odporově ohřívaného stolku slouží termočlánek typu K (Ni+Cr/Ni+Al) s měřicím rozsahem $-200 \div 1250^\circ \text{C}$ a chybou $2,2^\circ \text{C}$ nebo $0,75 \%$ naměřené hodnoty, přičemž platí vyšší z hodnot.

Magnetrony jsou v nevyvážené konfiguraci, magnetické pole je vytvářeno vnějšími Nd-Fe-B magnety. Magnetrony jsou přímo chlazeny vodou. Kruhové terče mají průměr 36 mm. Substrát lze zakrýt clonou (používá se při čištění terčů a při nastavování depozičních podmínek).

4.1.2 Elektrický zdroj

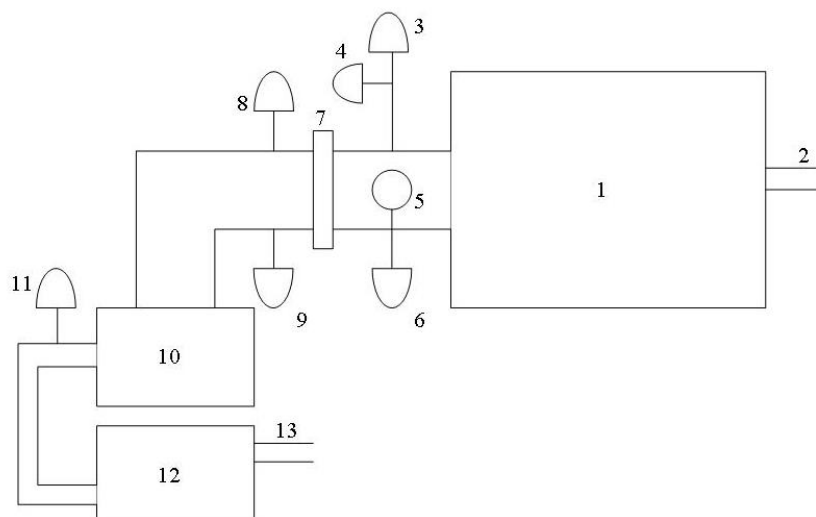
Pro napájení magnetronů v průběhu depozice byl použit elektrický zdroj RMP 10 DC generator od firmy Hüttinger Electronic o maximálním výkonu 10 kW. Je složen ze dvou hlavních částí: samostatného stejnosměrného zdroje RMP 10, který dodává proud až 12,5 A při napětí do 800 V, respektive 25 A při napětí do 400 V; a oddílu pro modifikaci výstupního napětí na požadovaný tvar (kontinuální, pulzní obdélníkový, pulzní lichoběžníkový) a průběh (bipolární, unipolární). Hodnoty uváděného proudu v pulzním módu odpovídají průměrné hodnotě proudu v pulzu. Zdroj může pracovat ještě ve speciálním režimu, který je přizpůsobený pro zapálení výboje. Dále je součástí zdroje jednotka určená k detekci a eliminaci oblouků.

Pulzní režim lze měnit v rozsahu frekvencí 4 – 100 kHz. U unipolárního režimu může poměr $\frac{\tau_A}{T}$ nabývat hodnot 20 – 80 %, u bipolárního režimu nemůže být poměr $\frac{\tau_A + \tau_B}{T}$ vyšší než 95 %; τ_A je doba trvání kladného pulzu, τ_B je doba trvání záporného pulzu a T je celková perioda.

4.1.3 Čerpací systém a kontrola tlaku

Při depozicích pomocí reaktivního magnetronového naprašování se hodnota tlaku pohybuje řádově mezi 10^{-1} a 1 Pa. Před vpuštěním plynů je nutno komoru vyčerpat na co nejnižší možný tlak, aby se předešlo kontaminaci vrstvy plyny z atmosféry. Tzv. základního tlaku p_0 se v komoře efektivně dosáhne použitím dvojstupňového čerpacího systému – dvou sériově zapojených vývěv. Na obrázku 4.2 je schematicky znázorněn čerpací systém použitý pro přípravu vrstev v rámci této diplomové práce.

K získání hrubého vakua se využívá rotační olejová vývěva LAVAT VRO 25-23 s čerpací rychlostí $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a mezním tlakem $\approx 5 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$.



Obrázek 4.2: Schematické znázornění čerpacího systému: 1 – depoziční komora, 2 – přívod plynů, 3 – kapacitní měrka MKS, 4 – kapacitní měrka Pfeiffer, 5 – zavzdušňovací ventil komory, 6 – Piraniho měrka (tlak v komoře), 7 – deskový ventil, 8 – Penningova měrka, 9 – Piraniho měrka, 10 – turbomolekulární vývěva, 11 – Piraniho měrka (předvakuum), 12 – olejová rotační vývěva, 13 – výstup plynů z membránové vývěvy.

Druhým stupněm čerpacího systému je turbomolekulární vývěva Pfeiffer Vacuum TMH 521 P. Ta funguje tak, že je hybnost předávána částicím plynu ve směru čerpání. [62] Čerpací rychlost této vývěvy je $510 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, nominální rychlost je 50 000 otáček za minutu a maximální přípustný tlak na výstupu 1300 Pa. V kombinaci s membránovou vývěvou je schopna dosáhnout tlaku $<10^{-6} \text{ Pa}$. [63]

Depoziční systém je dále vybaven několika druhy měrek pro kontrolu tlaku.

Piraniho měrky Pfeiffer Vacuum Compact Pirani Gauge TPR 280 umožňují měření tlaku v rozmezí $5\cdot 10^{-2} - 10^5 \text{ Pa}$. Přesnost závisí na velikosti tlaku. V rozsahu tlaků $0,1 - 10^4 \text{ Pa}$ odpovídá přesnost 15 % naměřené hodnoty, pro rozmezí $5\cdot 10^{-2} - 0,1 \text{ Pa}$ a $10^4 - 10^5 \text{ Pa}$ je hodnota tlaku určena s přesností 50 %. Udávané hodnoty také závisí na druhu plynu. Pokud jsou měrky kalibrovány na směs plynů jako je vzduch, O_2 , N_2 nebo CO , pak při napuštění komory směsí argonu a reaktivního plynu nemusí udávané hodnoty odpovídat skutečnosti.

K měření tlaků pod rozsahem Piraniho měrky je používána Penningova měrka Pfeiffer IKR 251. Naměřená hodnota tlaku také závisí na typu plynu (měrky se opět kalibrují pro vzduch, O_2 , N_2 , CO), protože měrky tohoto typu stanovují tlak podle velikosti

proudu ionizovaných částic plynu. Měřicí rozsah odpovídá $2 \cdot 10^{-7} - 1$ Pa, nejlepší přesnost (30 % naměřené hodnoty) se udává v rozmezí $10^{-6} - 10^{-1}$ Pa.

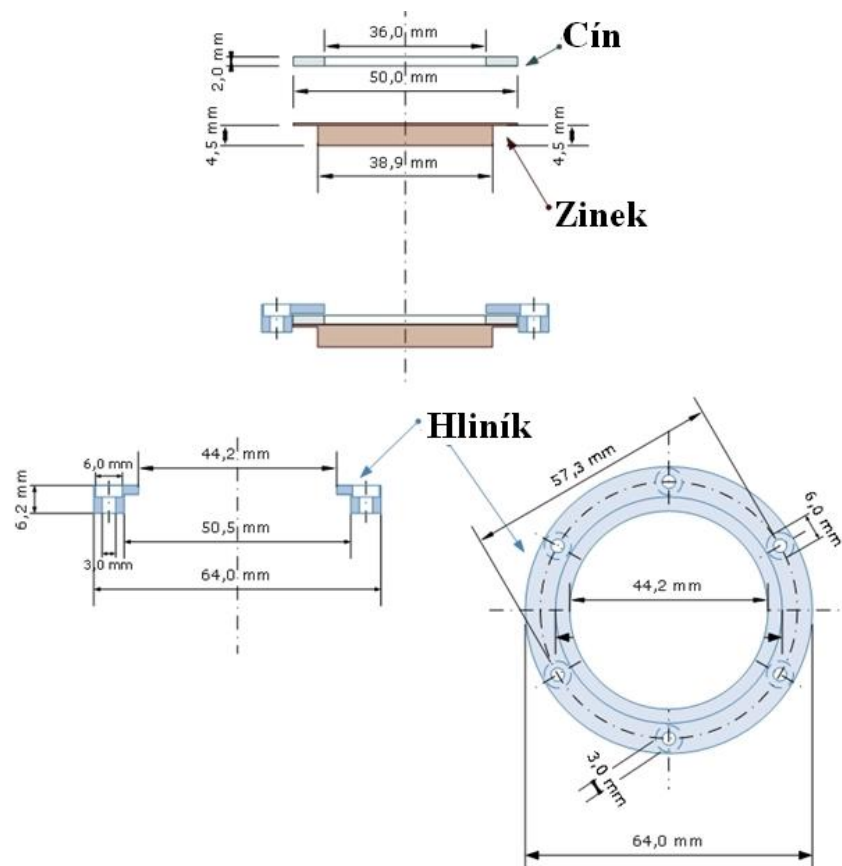
Dále se pro měření tlaků této depoziční aparatury používají kapacitní měrky. Udávaná hodnota tlaku nezávisí na druhu plynu. Používané měrky jsou: MKS Baratron 627A (měřicí rozsah 5 A, přesnost 15 % naměřené hodnoty tlaku) a Pfeiffer Vacuum Compact Capacitance Gauge CMR 275 (rozsah tlaků $10^{-3} - 11$ Pa, přesnost 15 % naměřené hodnoty).

Tlak v systému je možno měnit změnou polohy deskového ventilu nebo pomocí dvou průtokoměrů MKS Mass-Flo Controller (slouží k nastavení průtoku reaktivního a pracovního plynu).

4.1.4 Terče

Pro vytváření vrstev byly použity zinkové terče překryté cínovým kroužkem. Model terče je znázorněn na obrázku 4.3.

Důsledkem částicového bombardu dochází během depozice k ohřevu terčů, je tedy nutné je chladit vodou.



Obrázek 4.3: Schematické znázornění použitých terčů.

4.2 Analýza tenkých vrstev

4.2.1 Měření tloušťky tenkých vrstev

Tloušťka tenkých vrstev se stanovuje pomocí počítačem řízeného elektromechanického profilometru Dektak 8 od firmy Veeco Metrology Group s vertikálním rozlišením od 1 Å. Měřicím prvkem je diamantový hrot, který se pohybuje určitou přitlačnou silou po povrchu vzorku a na základě vertikální polohy hrotu převodní jednotka vytváří odpovídající signál. Aby nebylo měření rušeno otřesy, nachází se přístroj na vzduchových polštářích o tlaku $6 \cdot 10^5$ Pa.

Rozsah profilometru Dektak 8 je $6,5 \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$ a vertikální rozlišení je $0,1 \text{ nm}$. [64]

Při depozici je vždy část substrátu zakryta, čímž vzniká na vzorku schod, ze kterého je odečítána tloušťka vrstvy h . Z tloušťky h a doby depozice t_D se počítá depoziční rychlost a_D [$\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$] podle vztahu:

$$a_D = \frac{h}{t_D}. \quad (5)$$

Následuje výčet parametrů použitých při měření tloušťky tenkých vrstev:

- zatěžovací síla diamantového hrotu: 10 mg
- délka scanu: $4000 \mu\text{m}$
- doba scanu: 30 s
- vertikální rozlišení: 10 Å
- horizontální rozlišení: $0,444 \mu\text{m}$

4.2.2 Měření vnitřních pnutí tenkých vrstev

Vnitřní pnutí se v tenkovrstvých materiálech vyskytuje z následujících příčin:

- vlivem neshody mřížkových parametrů u epitaxního růstu,
- fázovými transformacemi a chemickými reakcemi,
- rozdílnými koeficienty teplotní roztažnosti substrátu a deponovaného povlaku.

U tenkých vrstev se objevuje zbytkové pnutí buď tahové (konvexní tvar - kladné hodnoty), nebo tlakové (konkávní tvar - záporné hodnoty). Vysoká pnutí mohou nepříznivě ovlivnit rostoucí vrstvu – mohou způsobit její zhoršenou adhezi k substrátu, v krajním případě její úplné odloupení. V některých případech může tlakové pnutí zabraňovat tvorbě

a růstu povrchových trhlin. Vnitřní pnutí také ovlivňuje tvrdost tenkých vrstev – zatímco tlaková pnutí tvrdost zvyšují, tahová pnutí tvrdost vrstev snižují.

Vnitřní pnutí lze určit ze Stoneyho formule [65]:

$$\sigma = \frac{E_s h_s^2}{6h_v R(1-\nu_s)}, \quad (6)$$

kde E_s je Youngův modul substrátu, h_s tloušťka substrátu, ν_s Poissonovo číslo substrátu, h_v je tloušťka vrstvy a R je poloměr křivosti vzorku. Poloměr křivosti závisí na průhybu vzorku δ a za předpokladu, že $\delta \ll R$, platí následující vztah:

$$R = \frac{L^2}{8\delta} + \frac{\delta}{2}, \quad (7)$$

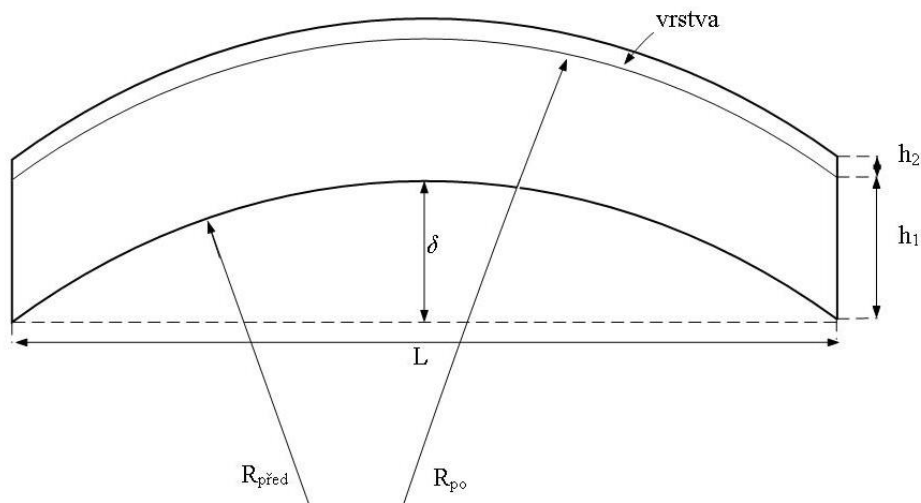
kde L je délka skenu.

Pro přesnou hodnotu poloměru křivosti R musíme započítat průhyb substrátu před depozicí:

$$R = \frac{R_{před} \cdot R_{po}}{R_{před} - R_{po}}, \quad (8)$$

kde $R_{před}$ je poloměr křivosti substrátu před depozicí a R_{po} poloměr křivosti vzorku po depozici.

Znázornění průhybu materiálu způsobeného vnitřním pnutím je zobrazeno na obrázku 4.4.



Obrázek 4.4: Průhyb materiálu způsobený vnitřním pnutím.

Měření vnitřních pnutí probíhalo opět na profilometru Dektak 8. Pro měření průhybu vrstev byly použity vzorky o velikosti $30 \times 5 \times 0,625 \text{ mm}^3$.

Při měření průhybu tenkých vrstev byly použity následující parametry:

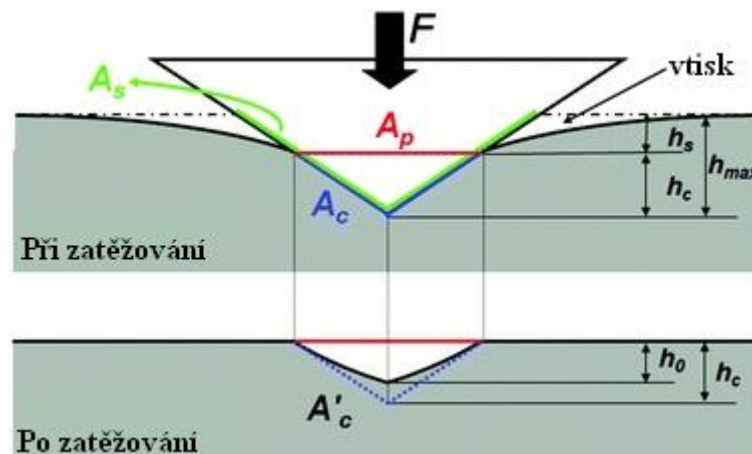
- zatěžovací síla diamantového hrotu: 15 mg
- délka scanu: 2000 μm
- doba scanu: 30 s
- vertikální rozlišení: 2,222 \AA
- horizontální rozlišení: 0,444 μm

4.2.3 Měření mechanických vlastností tenkých vrstev

4.2.3.1 Mikrotvrдость

Tvrдость je mechanická vlastnost materiálu, vyjadřující odpor proti vnikání (zkušební) tělesa do povrchu. Zkoušky tvrdosti rozdělujeme na zkoušky vnikací, vrypové a odrazové, případně podle působící síly na statické a dynamické. Nejčastěji používané jsou zkoušky vnikací - Vickers, Rockwell, Brinell. Zkoušení spočívá v tom, že vnikací tělísko (indentor) je vtlačeno určitou vnikací silou do povrchu materiálu a poté je měřena hloubka vtisku. V případě tenkých vrstev se používá vhodně zvolená malá zatěžovací síla - měříme mikrotvrдость tenkých vrstev, aby se zároveň s tvrdostí tenkých vrstev neměřila také tvrdost substrátu.

Schéma indentace podle Vickerse je znázorněno na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5: Schéma indentace podle Vickerse. [66]

Mikrotvrдость byla stanovena pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100, který používá Vickersovu metodu – do povrchu tenké vrstvy se vtlačuje diamantový hrot tvaru čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136°. Fischerscope H100 umožňuje proměřit celou zatěžovací, resp. odlehčovací křivku (závislost hloubky vpichu na zatěžovací síle – viz

obrázek 4.6) a určit tzv. univerzální tvrdost H . Dále automaticky provádí korekci na nedokonalosti hrotu. Zatěžovací sílu lze volit z rozsahu 0,4 – 1000 mN.

U každé vrstvy se měření provádělo 16 vpichy (matice 4 x 4) se zatížením $F_{\max} = 20\text{mN}$ a křivky, které měly výraznou odchylku, byly vyřazeny z výpočtu.

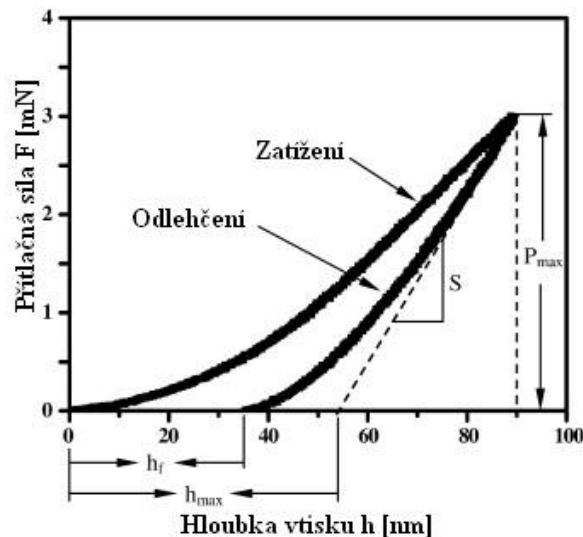
Indentační tvrdost H se určuje ze vztahu:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_p}, \quad (9)$$

kde F_{\max} je zatížení, tedy maximální přítláčná síla, a A_p je obsah plochy promítnuté do roviny povrchu vzorku (viz obrázek 4.6). Pro Vickersův hrot je $A_p = 26,43h_c^2$, kde h_c je korigovaná hloubka vniku do vzorku. Tato hloubka je určena vztahem:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_s), \quad (10)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka vniku, h_s plastická hloubka určená průsečíkem tečny k odlehčovací křivce na ose hloubky vniku (viz obrázek 4.6) a ε je korekční faktor závislý na tvaru hrotu indentoru. Pro jehlan $\varepsilon = 0,75$.



Obrázek 4.6: Zatěžovací, respektive odlehčovací křivka indentace. [67]

4.2.3.2 Efektivní Youngův modul

Efektivní Youngův modul E^* je další důležitou materiálovou konstantou. Pro objasnění jeho významu můžeme vyjít z výrazu pro indentační modul E_{IT} :

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (11)$$

kde ν_s je Poissonova konstanta měřené vrstvy, ν_i je Poissonova konstanta indentoru (pro diamant $\nu_i = 0,07$), E_r je redukovaný modul indentačního kontaktu a E_i je modul indentoru (pro diamant $E_i = 1,14 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$).

Pro E_r platí:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{24,5 h_c^2 C_s}} \frac{1}{C_s}, \quad (12)$$

kde β je faktor korekce závislý na geometrii indentoru, h_c^2 je korigovaná hloubka vniku do vzorku a $C_s = \left(\frac{dh}{dF}\right)_{F_{max}}$.

Protože ne vždy známe Poissonovu konstantu ν_s vytvořené vrstvy, zavádí se efektivní Youngův modul [67]:

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}}, \quad (13)$$

kde ν_i je Poissonova konstanta indentoru (pro diamant $\nu_i = 0,07$), E_r je redukovaný modul indentačního kontaktu a E_i je modul indentoru (pro diamant $E_i = 1,14 \cdot 10^6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$).

Hodnotu efektivního Youngova modulu získáme při měření tvrdosti tenkých vrstev pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100.

4.2.3.3 Elastická vratnost

Plocha pod zatěžovací křivkou (viz obrázek 4.6) vyjadřuje celkovou práci W_t . Elastická část této práce W_{el} odpovídá ploše pod odlehčovací křivkou. Podílem těchto veličin získáme parametr, který se nazývá elastická vratnost a určuje elasticitu daného materiálu. Je dána vztahem [68]:

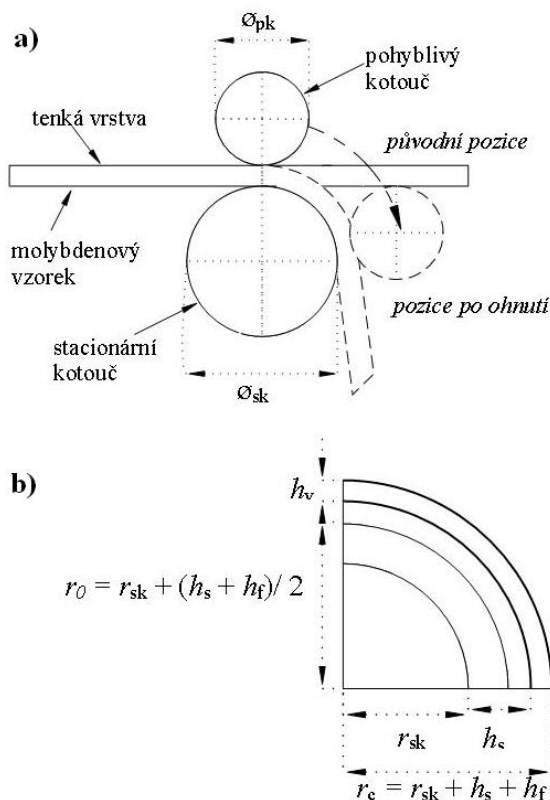
$$W_e = \frac{W_{el}}{W_t}, \quad (14)$$

4.2.4 Měření odolnosti proti vzniku trhlin

Odolnost vrstev proti vzniku trhlin byla studována dvěma způsoby: využitím ohybového testu a indentační metodou.

4.2.4.1 Ohybový test

Ohybový test probíhal na zařízení vyvinutém na katedře fyziky na Fakultě aplikovaných věd na ZČU v Plzni. Princip ohybového testu je znázorněn na obrázku 4.7. Toto zařízení disponuje dvěma kotouči, jedním stacionárním a jedním pohyblivým. Mezi ně je uchycen měřený vzorek – molybdenový substrát s naprášenou tenkou vrstvou. Následně je pohyblivý kotouč přetažen kolem stacionárního, čímž dojde k ohybu vzorku.



Obrázek 4.7: a) Schematické znázornění ohybového testu, \varnothing_{pk} je průměr pohyblivého kotouče, \varnothing_{sk} je průměr stacionárního kotouče. b) Detailní znázornění geometrie vzorku po ohybu, r_{pk} je poloměr pohyblivého kotouče, r_{sk} je poloměr stacionárního kotouče, r_c je celková vzdálenost mezi středem stacionárního kotouče a povrchem vzorku, r_0 je vzdálenost mezi středem stacionárního kotouče a osou vzorku, h_s je tloušťka substrátu a h_v je tloušťka tenké vrstvy.

Po ohnutí byl povrch vrstev studován na optickém mikroskopu.

V rámci této práce byly průměry použitých stacionárních kotoučů 30 mm, 25 mm, 20 mm, 15 mm a 10 mm.

Relativní prodloužení je tím větší, čím je průměr stacionárního kotouče menší. Je dáno následujícím vztahem:

$$\varepsilon = \frac{|r_0 - r_c|}{r_0}, \quad (15)$$

kde r_0 je vzdálenost od středu stacionárního kotouče k ose vzorku a r_c je celková vzdálenost od středu stacionárního kotouče k povrchu vzorku (viz obrázek 4.7 b). Po jednoduchých úpravách získáváme následující vztah:

$$\varepsilon = \frac{h_s + h_v}{\varnothing_{sk} + h_s + h_v}, \quad (16)$$

kde h_s je tloušťka substrátu, h_v je tloušťka tenké vrstvy a \varnothing_{sk} je průměr stacionárního kotouče. Vezmeme-li v potaz, že tloušťka substrátu je mnohonásobně větší ($h_s = 0,64$ mm) než tloušťka tenké vrstvy ($h_v \approx 2,5$ μ m), můžeme ve vzorci 16 zanedbat člen h_v .

Hodnoty prodloužení ε příslušné jednotlivým průměrům stacionárním kotoučům \varnothing_{sk} jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Relativní prodloužení ε pro jednotlivé průměry stacionárních kotoučů \varnothing_{sk} .

Průměr stacionárního kotouče \varnothing_{sk} [mm]	30	25	20	15	10
Relativní prodloužení ε [%]	0,67	0,79	0,99	1,32	1,96

4.2.4.2 Indentační metoda

Indentační test při vysokých zátěžích probíhal na mikrotvrdoměru Fischerscope H100 s Vickersovým diamantovým indentorem stejně jako měření mechanických vlastností vrstev. Vrstvy použité pro indentační test byly deponované na monokrystalický Si (100). Byla použita zatížení v rozsahu $L = 250$ mN, $L = 500$ mN, $L = 750$ mN a $L = 1000$ mN. Pro každou zátěž byly provedeny tři indentace. Pozice každé indentace byla vybrána samostatně tak, aby se zamezilo případné interakci s povrchovými defekty. Povrch vrstev po testu byl opět vyhodnocován za využití optického mikroskopu.

4.2.5 Měření elektrických vlastností tenkých vrstev

Elektrická vodivost neboli konduktivita se značí γ [$S \cdot m^{-1}$]. Jedná se o konstantu úměrnosti, vyjadřující vztah mezi proudovou hustotou \vec{j} a intenzitou elektrického pole \vec{E} v dané mikroskopické oblasti látky:

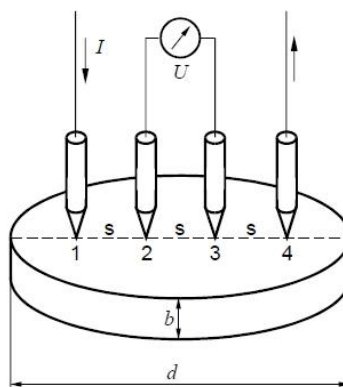
$$\vec{j} = \gamma \vec{E}, \quad (17)$$

Převrácená hodnota konduktivity je rezistivita, značená ρ [Ωm]:

$$\rho = \frac{1}{\gamma}, \quad (18)$$

Jedna z nejrozšířenějších metod měření rezistivity, a zároveň metoda, jež byla použita v této práci, je tzv. čtyřbodová metoda. V roce 1954 ji vypracoval L. B. Voldée.

Její výhody tkví především v její jednoduchosti. Před měřením není třeba sondy nijak speciálně připravovat, pouze jsou přitisknuty na vzorek. Také není nutné znát všechny geometrické rozměry vzorku, počítá se pouze s tloušťkou.



Obrázek 4.8: *Princip čtyřbodové metody.* [69]

Princip metody (viz obrázek 4.8) spočívá v kolmém přitlačení čtyř hrotů k měřenému vzorku přesně daným tlakem. Vzdálenost s mezi kontakty je konstantní. Dvěma krajními hroty je do vzorku přiváděn proud I z vnějšího stejnosměrného zdroje. Na vnitřních hrotech měříme rozdíl potenciálů U .

Pro výpočet rezistivity se používá následující vztah:

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t, \quad (19)$$

kde U je napětí mezi hroty 2 a 3, I je proud mezi hroty 1 a 4, b je tloušťka vzorku, F korekce na tloušťku b , C korekce na plošný rozměr vzorku, K_s korekce geometrických rozměrů hlavičky a K_t korekce na teplotu místnosti. [69]

4.2.6 Tribologie

Tribologie je vědní obor, zabývající se popisem dějů při pohybu povrchů ve vzájemném kontaktu (valivé ložisko – hřídel, pneumatika – asfalt). Tribologické vlastnosti jsou charakterizovány koeficientem tření a koeficientem otěru.

Hodnoty koeficientu tření a otěru jsou výsledky stejného procesu - nízký koeficient tření je obvykle spojen s nízkým otěrem a naopak.

Pohybují-li se po sobě dvě tělesa, která jsou k sobě přitlačována silou N , potom působí v tečné rovině jejich dotyku proti jejich vzájemnému pohybu síly tření F_t . Koeficient tření lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$\mu = \frac{F_t}{N}. \quad (20)$$

Tření je komplexní proces závisící na:

- měřících podmínkách (zátěž, rychlost atd.),
- drsnosti povrchu,

- stavu povrchu (přítomnost oxidů atd.),
- poměru tvrdosti vrstvy a substrátu,
- tloušťce vrstvy,
- chemickém složení vrstvy.

Termínem otěr je označován proces odstraňování materiálu z pevného tělesa jako výsledek pohybu dvou těles po sobě. Druhy otěru se rozdělují na:

- Adhezivní
 - dotyk nerovností vytváří adhezivní spoje; pohyb způsobuje oddělení povrchové části měkčího materiálu od jeho objemové části ,
 - důležitou roli hrají povrchové vlastnosti materiálu a kontaminanty
 - může hrát dominantní roli při velkém zvýšení teploty,
- Abrazivní
 - plastické tečení měkčího materiálu okolo tvrdšího – způsobuje drážky a škrábance v měkčím materiálu,
 - může dojít také k deformaci nerovností – kolize dvou nerovností vedoucí k plastické deformaci a odstranění materiálu z nerovností,
- Únavový
 - opakované zatěžování povrchu vede ke vzniku a růstu únavových trhlin a nakonec k odštípnutí větších ploch,
- Chemický
 - vyvolaný škodlivými chemickými reakcemi způsobenými kombinací vlivu prostředí a mechanických procesů,
 - oxidační otěr při zvýšené vlhkosti prostředí – tvorba oxidační vrstvy je rychlejší než její odstraňování.

4.2.7 Měření transmittance tenkých vrstev

Transmittance se používá k popisu optických vlastností látky. Je definována jako:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}, \quad (21)$$

kde I představuje intenzitu světla, která prošla vzorkem, I_0 představuje intenzitu dopadajícího světla, α je absorpční koeficient a d je tloušťka vrstvy. Čím jsou hodnoty transmittance T vyšší, tím vrstva propouští více světla a tím jsou vrstvy více transparentní.

Transmitance byla měřena spektrofotometrem Cary 7000 od firmy Agilent Technologies v rozmezí vlnových délek 400 - 800 nm.

4.3 Příprava vzorků

Pro přípravu tenkých vrstev Zn-Sn-O byly použity křemíkové, skleněné a molybdenové substráty. Před vložením do depoziční komory byly všechny čištěny acetonem v ultrazvukové čističce.

4.3.1 Křemíkové substráty

Z křemíkového waferu s krystalovou orientací Si(100) byly substráty ručně nařezány na rozměry $20 \times 20 \times 0,64 \text{ mm}^3$ (pro určování tloušťky, mechanických vlastností, odolnosti proti vzniku trhlin indentační metodou a otěruvzdornosti) a $5 \times 30 \times 0,64 \text{ mm}^3$ (pro určení makropnutí).

4.3.2 Skleněné substráty

Pro měření transmitance byly použity skleněné substráty o rozměrech $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$.

4.3.3 Molybdenové substráty

Pro měření ohybu vrstev byly použity molybdenové substráty o rozměrech $48,8 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$. Tyto molybdenové substráty byly ručně leštěny brusným papírem.

5 Výsledky a diskuze

V rámci této diplomové práce byly na experimentálním zařízení popsaném v kapitole 4.1 připraveny tři série tenkých vrstev Zn-Sn-O. V kapitole 5 jsou popsány depoziční parametry, výsledky a závěry jednotlivých sérií.

5.1 Série 1: Vliv parciálního tlaku kyslíku

5.1.1 Parametry depozice série 1

Při přípravě první série tenkých vrstev Zn-Sn-O byl proměnným parametrem parciální tlak kyslíku p_{O_2} při depozici. Konstantní parametry jsou uvedeny v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1: Konstantní pracovní parametry depozice první série tenkých vrstev Zn-Sn-O.

Teplota na substrátech	$T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$
Vzdálenost terčů od substrátů	$d_{S-T} = 60 \text{ mm}$
Celkový tlak	$p_T = 1 \text{ Pa}$
Napětí na substrátech	$U_s \approx U_{fl}$
Opakovací frekvence	$f_r = 20 \text{ kHz}$
Napětí na magnetronu (v periodě)	$U_D \approx 400 \text{ V}$
Výbojový proud (v pulzu)	$I_D = 1,2 \text{ A}$
Výkonová hustota na terči (v pulzu)	$W_t \approx 25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$

5.1.2 Výsledky série 1

V tabulce 5.2 jsou shrnuta naměřená data série 1, tedy vliv parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici na tloušťku vrstev h , depoziční rychlost a_D , mechanické vlastnosti (tvrdoost H , efektivní Youngův modul E^* , elastický modul vratnosti W_e a poměr H/E^*), makroprnutí σ , rezistivitu ρ a transmitanci $T_{\lambda=550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O.

U dvou vrstev (připravených při $p_{O_2} = 0,23 \text{ Pa}$ a $p_{O_2} = 0,5 \text{ Pa}$) byla také zkoumána odolnost proti vzniku trhlin. V tabulce 5.3 jsou kromě výše vypsanych veličin navíc uvedeny kritické zatěžovací síly L_{kr} a kritické prodloužení ε_{kr} .

V dalších částech této kapitoly jsou výsledky popisovány graficky a diskutovány.

Tabulka 5.2: Vliv parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici na: tloušťku vrstev h , depoziční rychlost a_D , mechanické vlastnosti (tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , elastický modul vratnosti W_e a poměr H/E^*), makroprnutí σ , rezistivitu ρ a transmitanci $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O.

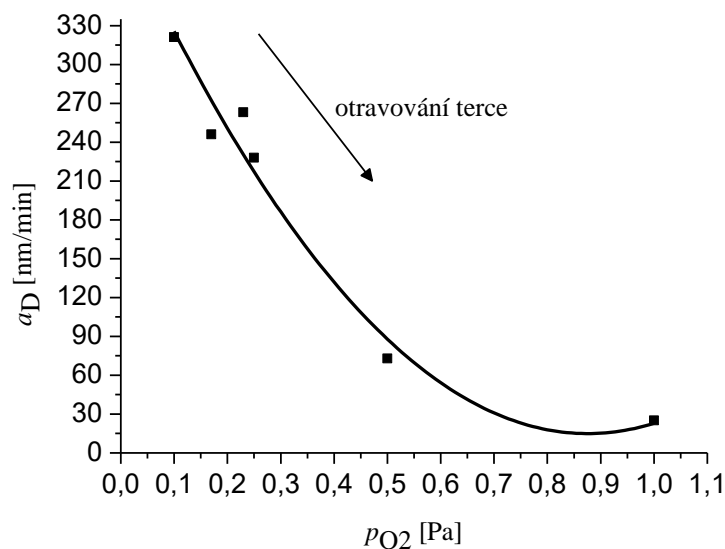
p_{O_2} [Pa]	h [μm]	a_D [$\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$]	H [Gpa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	σ [GPa]	ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	$T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ [%]
0,1	2,25	321	9,2	120	52	0,08	-0,21	$2,93\cdot 10^{-2}$	19
0,17	1,48	246	11,6	143	50	0,08	-0,03	$5,52\cdot 10^{-2}$	57
0,23	2,10	263	11,8	137	53	0,09	-0,22	$6,62\cdot 10^{-2}$	84
0,25	3,42	228	12,6	135	56	0,09	-0,19	$8,16\cdot 10^5$	78
0,5	1,8	60	17,3	154	67	0,11	-0,01	$5,19\cdot 10^6$	78
1	1,55	25	12,7	134	57	0,10	-0,49	$1,89\cdot 10^7$	81

Tabulka 5.3: Vliv parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici na: tloušťku vrstev h , depoziční rychlost a_D , mechanické vlastnosti (tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , elastický modul vratnosti W_e a poměr H/E^*), makroprnutí σ , kritickou zatěžovací sílu L_{kr} , kritické prodloužení ε_k , rezistivitu ρ a transmitanci $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ dvou vybraných vrstev Zn-Sn-O.

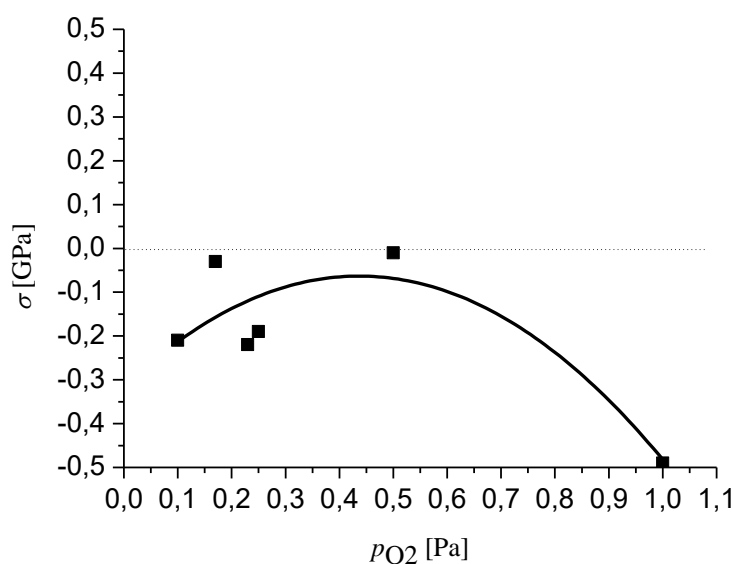
p_{O_2} [Pa]	h [μm]	a_D [$\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$]	H [Gpa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	σ [GPa]	L_{kr} [mN]	ε_{kr} [%]	ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	$T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ [%]
0,23	2,10	263	11,8	137	53	0,09	-0,22	1000	0,99	$6,62\cdot 10^{-2}$	84
0,5	1,8	60	17,3	154	67	0,11	-0,01	500	0,99	$5,19\cdot 10^6$	78

5.1.2.1 Depoziční rychlost, makroponutí

Na obrázcích 5.1, respektive 5.2, je vynesena závislost depoziční rychlosti a_D , respektive makroponutí σ , na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} .



Obrázek 5.1: Závislost depoziční rychlosti a_D vrstev Zn-Sn-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici.



Obrázek 5.2: Závislost tlakového makroponutí σ vrstev Zn-Sn-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici.

Depoziční rychlost a_D s rostoucím parciálním tlakem kyslíku klesá. Pokles depoziční rychlosti lze vysvětlit reakcí kyslíku s povrchem terče (otrávením terče), čímž byl snížen rozprašovací výtěžek. Stejný trend byl popsán v [70].

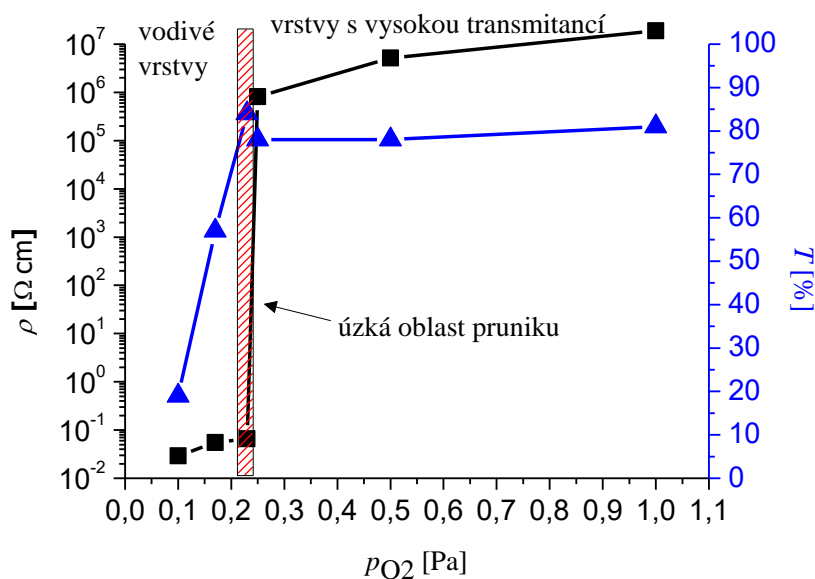
Všechny vrstvy vykazují tlakové pnutí. Jeho hodnoty jsou velmi malé, pnutí tedy pro tuto sérii nemá žádný zásadní dopad na mechanické vlastnosti vrstev.

5.1.2.2 Optické a elektrické vlastnosti

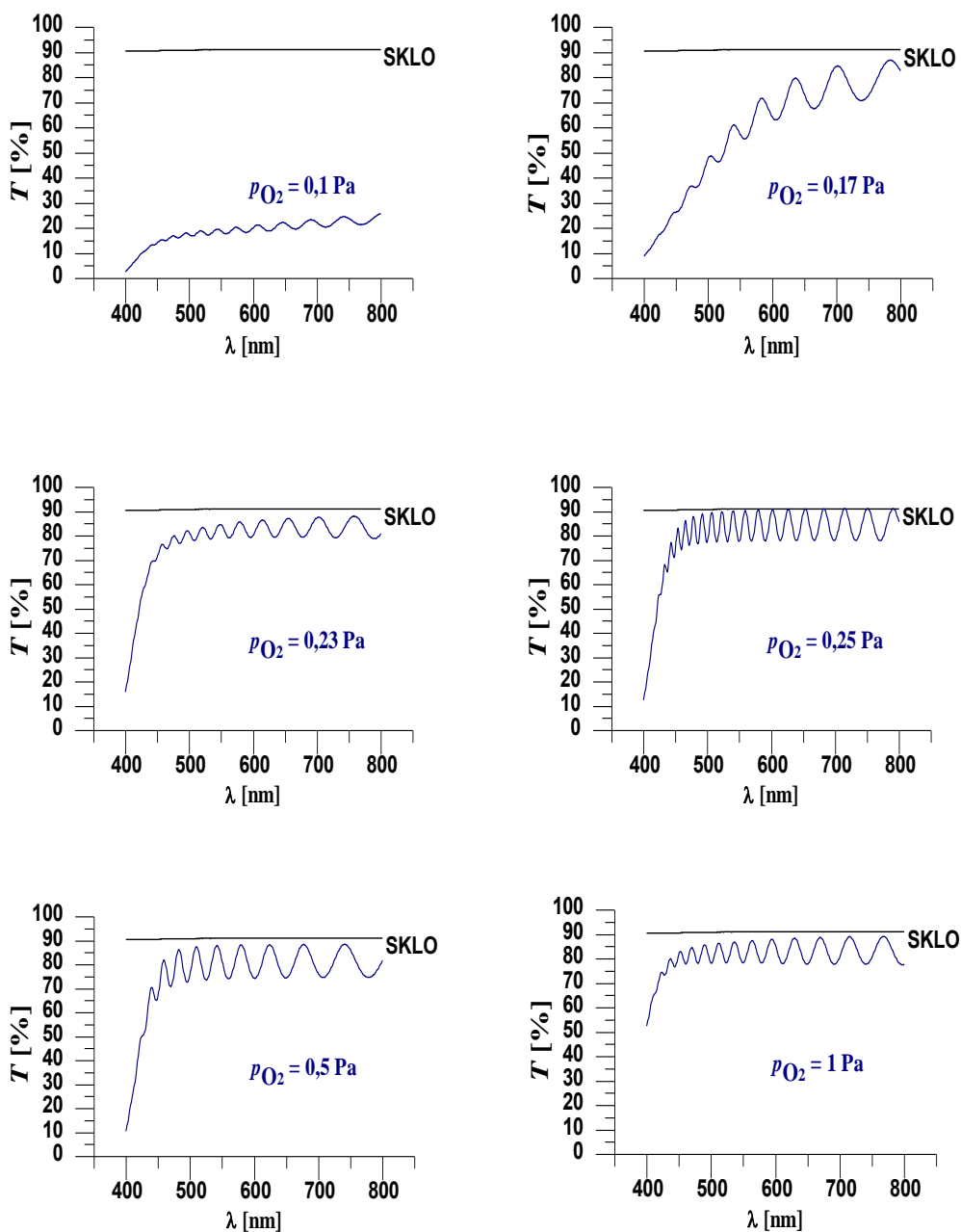
Na obrázku 5.3 jsou hodnoty rezistivity ρ a transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vyneseny v grafu. Na obrázku 5.4 jsou znázorněny závislosti transmitance na parciálním tlaku kyslíku pro jednotlivé vrstvy.

Z dat je patrné, že snižování p_{O_2} na 23 % vede na snižování ρ z $1,89 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (při $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Pa}$) na $6,62 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (při $p_{\text{O}_2} = 0,23 \text{ Pa}$). Snižování p_{O_2} na 23 % má zanedbatelný dopad na hodnotu transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}} \approx 80 \%$. Je možné připravit za stabilních podmínek vrstvu při $p_{\text{O}_2} = 0,23 \text{ Pa}$, která vykazuje vysokou hodnotu transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}} \approx 84 \%$ a $\rho \approx 6,62 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

Vrstvy připravené při p_{O_2} nižším než 0,17 Pa vykazují vyšší vodivost $\rho \approx 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (při $p_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ Pa}$), ale hodnota transmitance výrazně klesá: $T_{\lambda = 550 \text{ nm}} < 57 \%$.



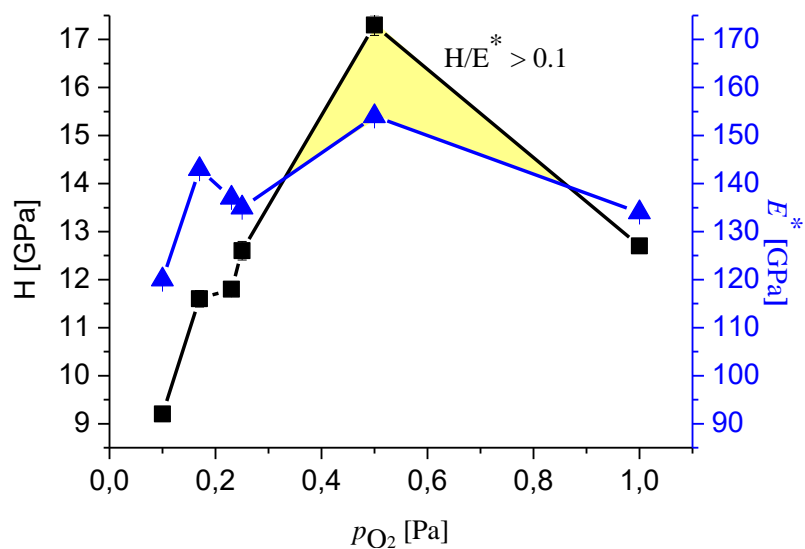
Obrázek 5.3: Závislost rezistivity ρ a transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici.



Obrázek 5.4: Závislost transmitance T vrstev Zn-Sn-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici.

5.1.2.3 Mechanické vlastnosti

Na obrázku 5.5 je graficky ukázána závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici. Se zvyšováním p_{O_2} na 50 % roste H na 17,3 GPa, což má za následek mírné zvýšení H/E^* na 0,11, které ale nevede ke zvýšení odolnosti proti vzniku trhlin měřených ohybovým testem. To může být vysvětleno (i) vrstvy vykazují nízké kompresní pnutí, (ii) vrstvy vykazují kolumnární strukturu.



Obrázek 5.5: Závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} při depozici.

5.1.3 Závěry série 1

- Existuje velice úzký pás hodnot parciálního tlaku kyslíku při depozici ($p_{O_2} \approx 0,23$ Pa), kde jsou vrstvy Zn-Sn-O vodivé ($\rho \approx 6,62 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) a zároveň transparentní ($T_{\lambda=550 \text{ nm}} \approx 84 \%$).
- Poměr H/E^* pro vrstvu připravenou při parciálním tlaku $p_{O_2} = 0,5$ Pa je větší než 0,1.
- Energie bombardu iontů E_{bi} nebyla dostatečně navýšena, což má za následek vznik trhlin po zátěžových testech.

5.2 Série 2: Vliv energie bombardu iontů na odolnost proti vzniku trhlin

Pro druhou sérii byla jako výchozí vybrána vrstva deponovaná při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} = 0,5$ Pa, která se jevila nadějně pro zlepšování mechanických vlastností díky poměru $H/E^* > 0,1$. Pomocí přepětí byla zvyšována energie bombardu iontů E_{bi} a byl zkoumán její vliv na odolnost proti vzniku trhlin.

5.2.1 Parametry depozice série 2

Proměnným parametrem druhé série tenkých vrstev Zn-Sn-O byla energie bombardu iontů E_{bi} . Konstantní parametry depozice jsou uvedeny v tabulce 5.4.

Tabulka 5.4: Konstantní pracovní parametry depozice druhé série tenkých vrstev Zn-Sn-O.

Teplota na substrátech	$T_s = 60$ °C
Vzdálenost terčů od substrátů	$d_{S-T} = 60$ mm
Celkový tlak	$p_T = 1$ Pa
Parciální tlak kyslíku p_{O_2}	0,5 Pa
Parciální tlak kyslíku p_{Ar}	0,5 Pa
Opakovací frekvence	$f_r = 20$ kHz
Napětí na magnetronu (v periodě)	$U_D \approx 400$ V
Výbojový proud (v pulzu)	$I_D = 1,2$ A
Výkonová hustota na terči (v pulzu)	$W_t \approx 20$ W·cm ⁻²

5.2.2 Výsledky série 2

V tabulce 5.5 jsou uvedena data naměřená pro sérii 2, reprezentující vliv energie bombardu iontů na tloušťku vrstev h , depoziční rychlost a_D , tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , elastický modul vratnosti W_e , poměr H/E^* , makroprnutí σ , kritickou zatěžovací sílu L_{kr} , kritické prodloužení ε_{kr} , rezistivitu ρ a transmitanci $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O.

Tabulka 5.5: Vliv energie bombardu iontů (respektive záporného napětí na substrátu U_s , proudové hustoty i_s) na: tloušťku vrstev h , depoziční rychlost a_D , tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , elastický modul vratnosti W_e , poměr H/E^* , makropnutí σ , kritickou zatěžovací sílu L_{kr} , kritické prodloužení ε_{kr} , rezistivitu ρ a transmitanci $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O.

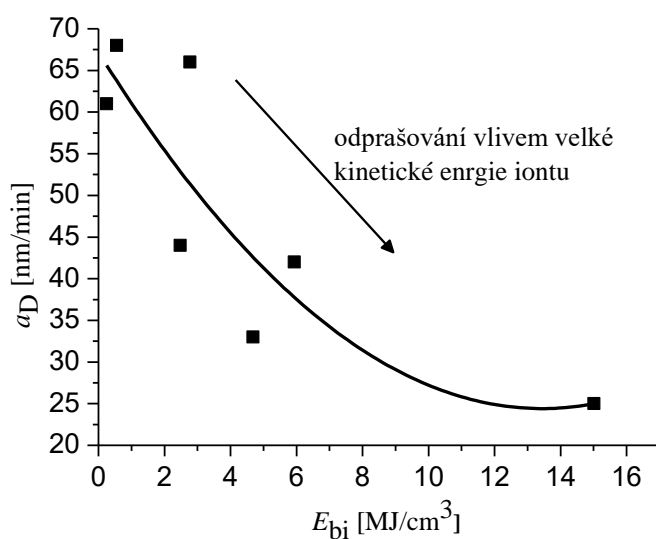
E_{bi} [MJ·cm ⁻³]	U_s [V]	i_s [mA·cm ⁻²]	h [μm]	a_D [nm·min ⁻¹]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	σ [GPa]	L_{kr} [mN]	ε_{kr} [%]	ρ [Ω·cm]	$T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ [%]
0,25	-25	1,03	7,3	61	10,3	112	57	0,09	1,39	250	0,67	$1,05 \cdot 10^9$	81
0,55	-50	1,25	8,2	68	9,9	108	57	0,09	0,13	250	1,32	10^{10}	71
2,48	-100	1,82	5,3	44	14,5	121	68	0,12	-2,25	>1000	1,96	$8,54 \cdot 10^5$	81
2,77	-150	2,03	7,9	66	14,5	126	66	0,12	-1,16	>1000	1,32	$1,47 \cdot 10^9$	48
4,68	-175	1,49	4,0	33	13,7	116	70	0,12	-1,90	750	>1,96	$2,11 \cdot 10^6$	81
5,93	-200	2,06	5,0	42	12,3	113	65	0,12	-1,83	500	>1,96	$1,78 \cdot 10^6$	56
15,01	-250	2,47	3,95	25	12,5	113	68	0,11	-0,84	<250	>1,96	$7,38 \cdot 10^6$	75

5.2.2.1 Depoziční rychlost, makropnutí

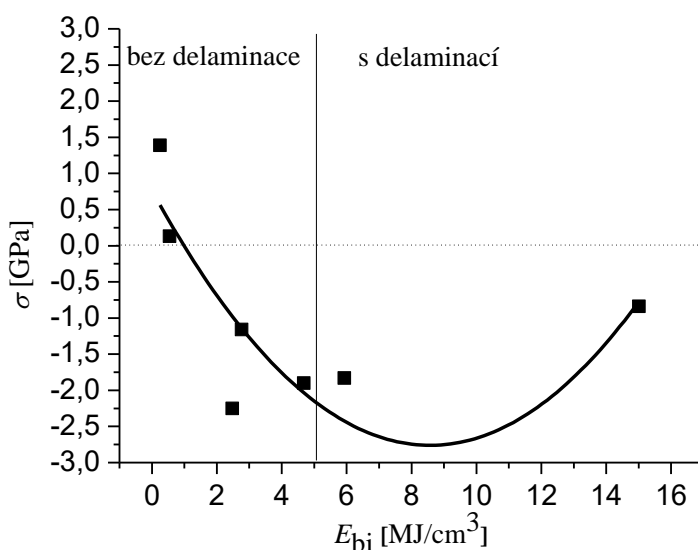
Na obrázku 5.6, respektive 5.7, je znázorněna závislost depoziční rychlosti a_D , respektive pnutí σ , na energii bombardu iontů.

Depoziční rychlost a_D s rostoucím přepětím klesá, protože se se zvyšující se energií bombardujících iontů E_{bi} začíná projevovat odprašování nanesené vrstvy.

Makropnutí vrstev σ s rostoucí energií bombardu iontů E_{bi} roste do záporných hodnot, což způsobuje zvýšení kritického prodloužení ε_{kr} , po překročení kritické hodnoty $E_{bi} \approx 4,5 \text{ MJ}\cdot\text{cm}^3$ dochází k delaminaci, tím materiál relaxuje, a dochází ke snížení pnutí.



Obrázek 5.6: Závislost depoziční rychlosti a_D na energii bombardu iontů E_{bi} .



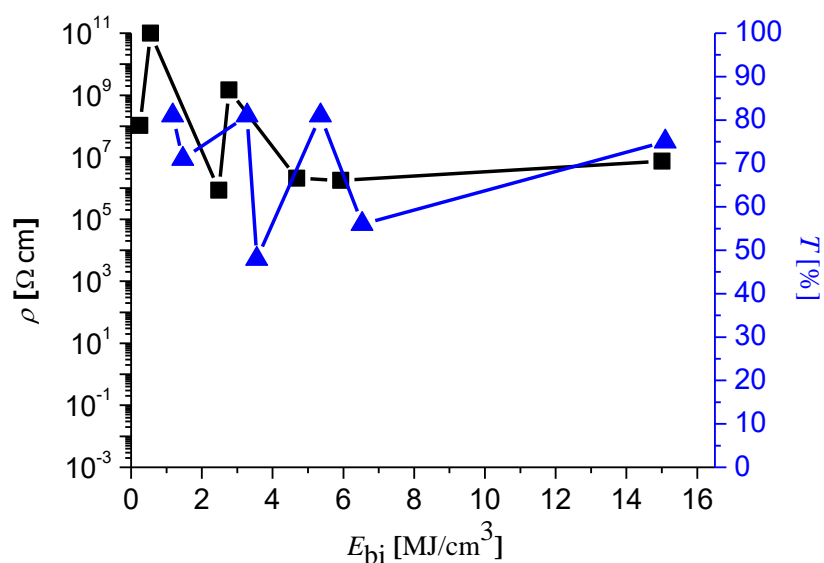
Obrázek 5.7: Závislost makropnutí σ na energii bombardu iontů E_{bi} .

5.2.2.2 Optické a elektrické vlastnosti

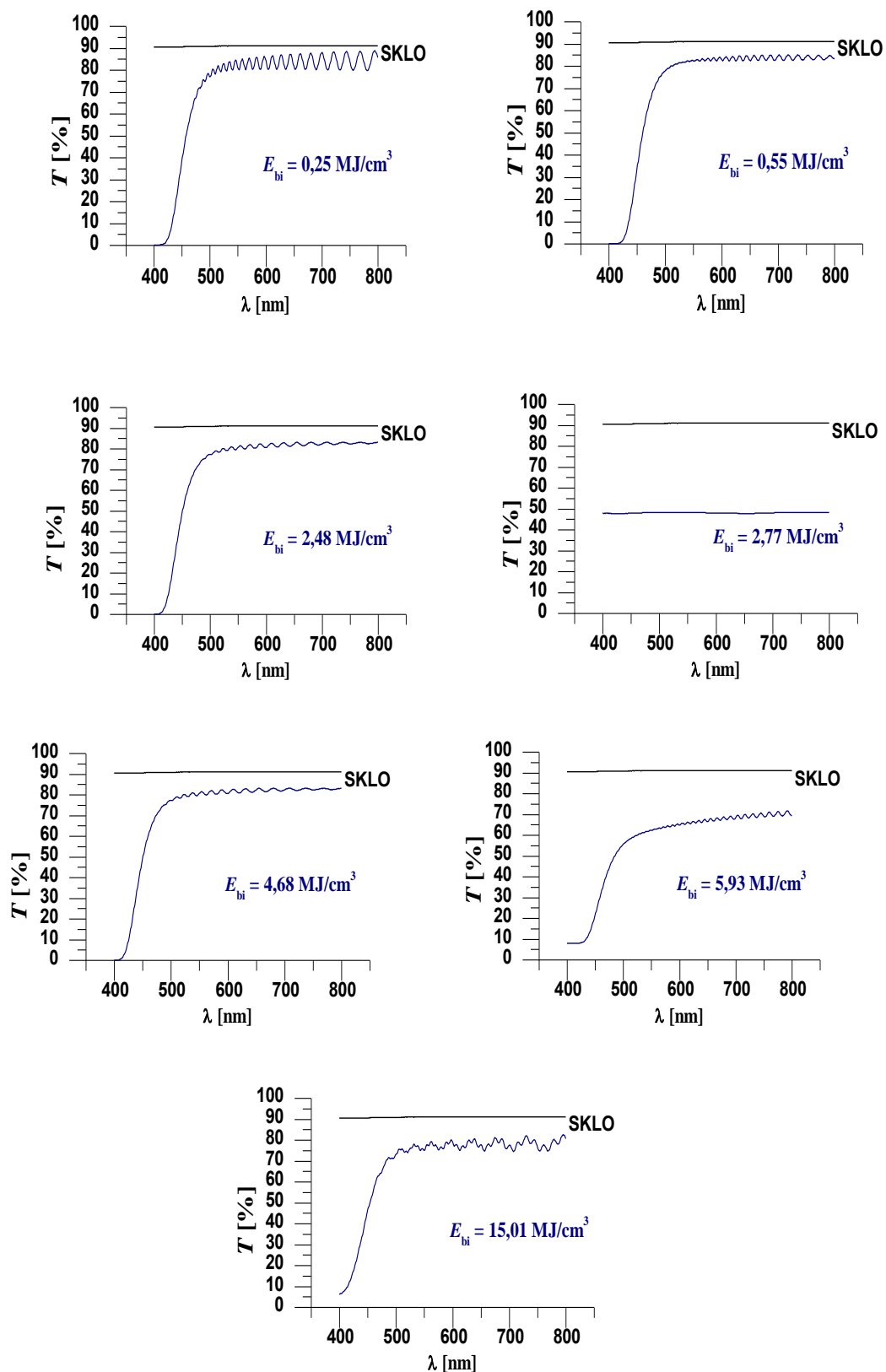
Na obrázku 5.8 je znázorněna závislost transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ a rezistivity ρ vrstev na energii bombardu iontů E_{bi} .

Energie bombardu iontů E_{bi} nemá vliv na kyslíkové vakance, a tedy ani na vodivost a transmitanci vrstev. Pozorované kolísání hodnot rezistivity a transmitance může být důsledkem vzniku mikrooblouků na substrátu vlivem malé vodivosti vrstev.

Na obrázku 5.9 jsou ukázány průběhy transmitance T v závislosti na energii bombardu iontů E_{bi} pro jednotlivé vrstvy.



Obrázek 5.8: Závislost rezistivity ρ a transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O na energii bombardu iontů E_{bi} .

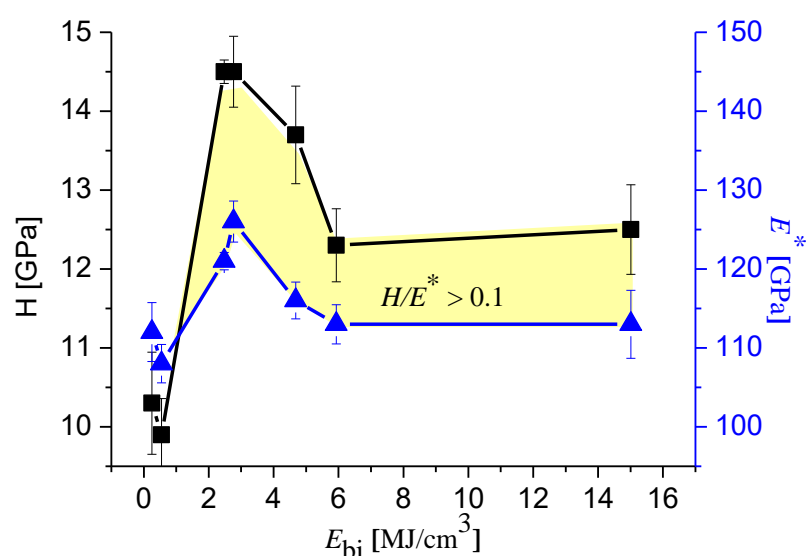


Obrázek 5.9: Závislost transmittance T vrstev Zn-Sn-O na energii bombardu iontů E_{bi} .

5.2.2.3 Mechanické vlastnosti

Na obrázku 5.10 je graficky ukázána závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na energii bombardu iontů E_{bi} . S rostoucí energií bombardu iontů E_{bi} roste poměr H/E^* .

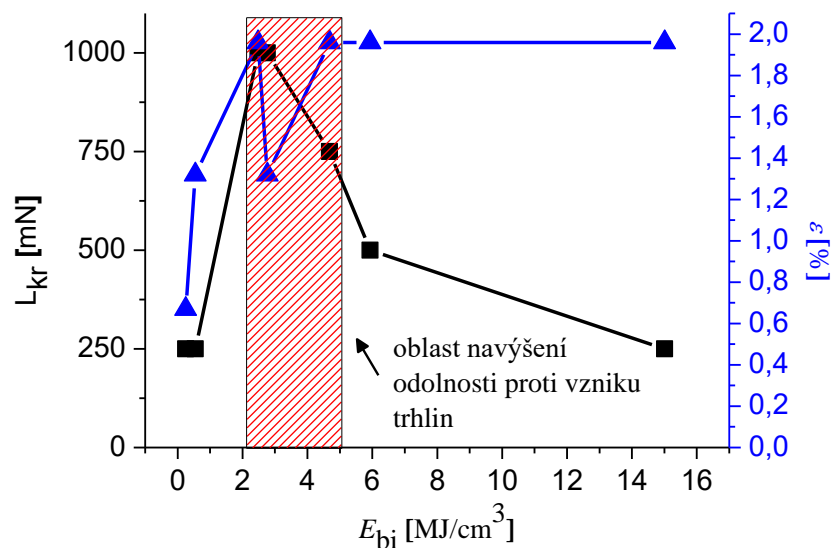
Na obrázku 5.11 je znázorněna závislost zatěžovací síly L_{kr} a kritického prodloužení ε_{kr} na energii bombardu iontů E_{bi} . Vrstvy připravené s přepětím $U_s = -100$ a -150 V ($E_{bi} = 2,48$ a $2,77$ MJ·cm³) při indentačním testu nevykazují vznik trhlin. S dalším zvyšováním E_{bi} rezistivita proti vzniku trhlin klesá, protože roste tlakové pnutí. To naopak napomáhá odolnosti proti vzniku trhlin při ohybovém testu.



Obrázek 5.10: Závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na energii bombardu iontů E_{bi} .

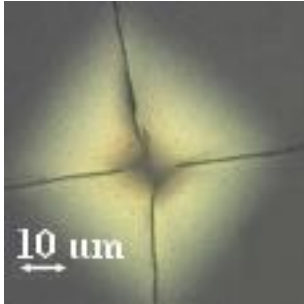
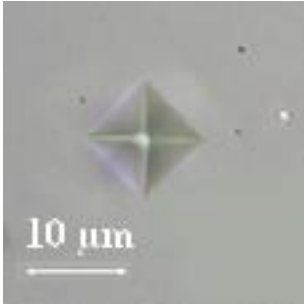
Vrstvy vystavené energii bombardu iontů $E_{bi} = 0,25$ MJ·cm⁻³ a $E_{bi} = 2,48$ MJ·cm⁻³ byly podrobeny také tribologickému testu – byla testována jejich otěruvzdornost.

Výsledky testu jsou shrnuty spolu s velikostí makropnutí ve vrstvě a s obrázky z indentačního testu v tabulce 5.6. Z tabulky vyplývá, že při depozici s nízkou energií dodanou do vrstvy je (tahové) pnutí poměrně malé a došlo ke vzniku trhlin při indentačním testu, ale k delaminaci při tribologickém testu nedošlo. Naopak, když je energie dodaná do vrstvy vyšší, (tlakové) pnutí má také vyšší hodnotu, ke vzniku trhlin nedochází, ale k delaminaci při tribologickém testu ano.



Obrázek 5.11: Závislost kritické zatěžovací síly L_{kr} a kritického prodloužení ϵ_{kr} na energii bombardu iontů E_{bi} .

Tabulka 5.6: Vliv energie bombardu iontů na odolnost proti vzniku trhlin při indentačním testu, na velikost makropnutí ve vrstvě a ořezuvzdornost.

$E_{bi} = 0,25 \text{ MJ}\cdot\text{cm}^{-3}$	$E_{bi} = 2,48 \text{ MJ}\cdot\text{cm}^{-3}$
Indentační test:	
$L_{kr} = 250 \text{ mN}$	$L_{kr} > 1000 \text{ mN}$
	
Makropnutí ve vrstvě:	
$\sigma = 1,39 \text{ GPa}$	$\sigma = -2,22 \text{ GPa}$
Tribologický test:	
Bez delaminace; $d > 1000 \text{ m}$	Delaminace; $d = 49 \text{ m}$

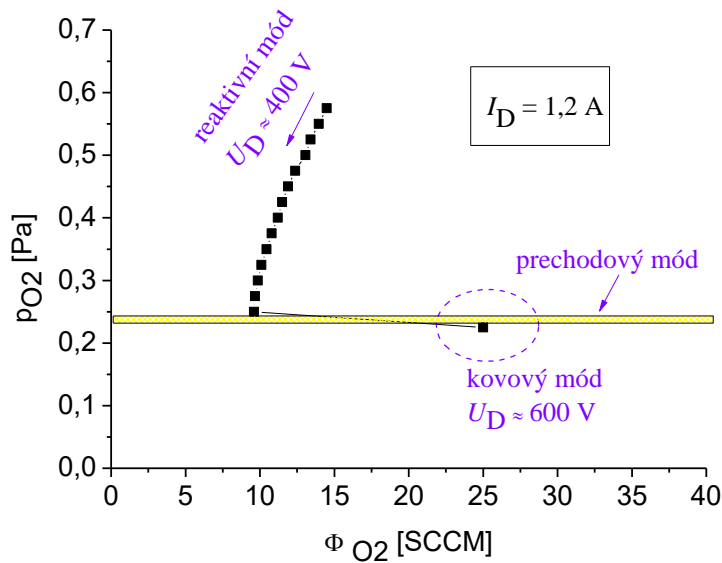
5.2.3 Závěry série 2

- Depozice při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} = 0,5$ Pa je stabilní.
- Rostoucí energie bombardu iontů E_{bi} pozitivně ovlivňuje kritickou zatěžovací sílu L_{kr} a kritické prodloužení ϵ_{kr} až do okamžiku, kdy dochází vlivem pnutí k delaminaci vrstvy.
- Rostoucí energie bombardu iontů E_{bi} pozitivně ovlivňuje mechanické vlastnosti. Je-li energie dostatečně navýšena, poměr H/E^* překročí hranici 0,1.
- Vlivem malé vodivosti vrstev může při depozici docházet k mikroobloukům na vrstvě, což vede ke snížení transmitance.
- Pro potlačení mikrooblouků na substrátu je nutné zvýšit vodivost filmů. Toho je možné dosáhnout následujícími způsoby:
 - je třeba snížit parciální tlak kyslíku p_{O_2} .
 - je třeba deponovat v přechodovém módu.
 - je třeba vyřešit problém s nestabilitou výboje – viz třetí série.

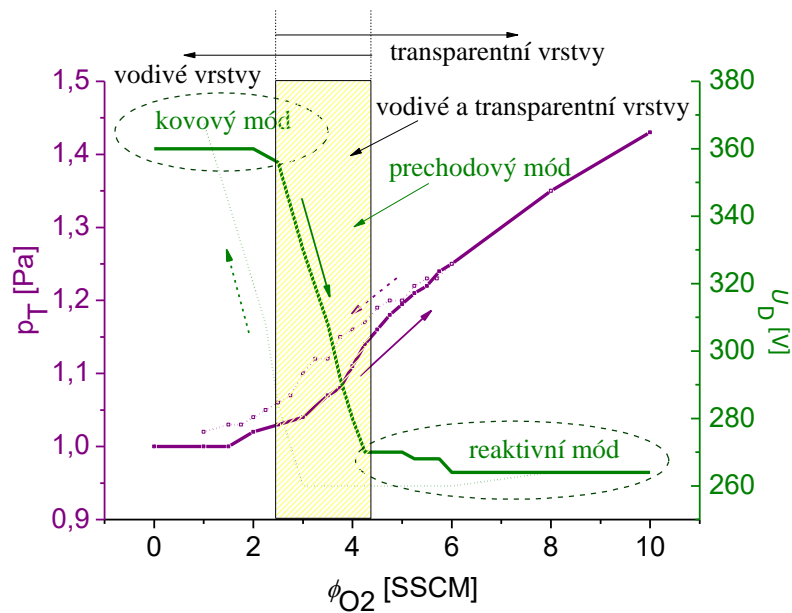
5.3 Série 3: Návrh na řízení stechiometrie vrstev

Na obrázku 5.3 byla ukázána úzká oblast parciálních tlaků kyslíku, ve které je možno připravit vrstvy vodivé a současně transparentní. Tato oblast existuje v přechodovém módu (mezi reaktivním a kovovým módem). Aby bylo možné připravit vodivé a transparentní tenké vrstvy, je nezbytné udržet set point v přechodovém módu. Je tedy důležité najít způsob, jak depozici stabilizovat.

Problém nestability depozičního procesu je znázorněn na obrázku 5.12. Při snižování průtoku kyslíku Φ_{O_2} klesá množství kyslíku na povrchu otráveného terče, což má za následek zvýšení napětí na magnetronu U_D . Výbojový proud I_D je konstantní, výkon výboje tedy se zvyšováním napětí roste. Díky tomu dochází ke zvýšení toku kyslíku z otráveného terče (dochází k čištění terče). To vede k dalšímu zvyšování U_D a k dalšímu čištění terče a je důvodem nestability depozičního procesu. Po dosažení kritické hodnoty, dochází ke skoku do kovového módu. Aby bylo možné vrátit proces zpět do přechodového módu, je potřeba zvýšit parciální tlak kyslíku. Zvýšení průtoku kyslíku vede k opětovnému otravování terče. Díky této nestabilitě průtoku kyslíku je obtížné udržet depoziční proces v přechodovém módu.



Obrázek 5.12: Problém nestability výboje v prechodovém módu při řízení procesu výbojovým proudem I_D .



Obrázek 5.13: Stabilizace výboje v prechodovém módu, je-li výboj řízen výkonem $W_D \approx 200 \text{ W}$.

Problém nestability výboje lze vyřešit změnou řídicího parametru z výbojového proudu I_D na napětí na magnetronu U_D . Z obrázku 5.13 je jasně vidět, že je-li výboj kontrolován na konstantní výkon, dochází při přechodu z kovového módu na mód reaktivní k poklesu napětí, tedy k nárůstu proudu (výkon je konstantní po celou dobu depozice). Tedy bude-li výboj kontrolován na konstantní proud, je možné výboj udržet

v přechodovém módu, neboť se výboj sám stabilizuje. Pokud se proces dostane do kovového módu (kvůli poklesu průtoku kyslíku), I_D klesne (U_D zůstává konstantní). To má za následek pokles výkonu výboje, tedy menší čištění terče. Proto se proces automaticky vrátí zpátky do přechodového módu. Důsledkem zvýšení průtoku kyslíku přejde režim do reaktivního módu, I_D vzroste (U_D zůstává stále konstantní). To vyústí ve zvýšení výbojového výkonu, tedy k většímu čištění terče, což vede k vrácení procesu do přechodového módu.

5.3.1 Parametry depozice série 3

V tabulce 5.7 jsou uvedeny konstantní parametry třetí série. Na rozdíl od druhé série bylo napětí na substrátu U_s konstantní. Stechiometrie vrstev byla řízena (i) velikostí napětí na magnetronu U_D , (ii) parciálním tlakem kyslíku p_{O_2} .

Tabulka 5.7: Konstantní pracovní parametry depozice třetí série tenkých vrstev Zn-Sn-O.

Teplota na substrátech	$T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}$
Vzdálenost terčů od substrátů	$d_{s-T} = 60 \text{ mm}$
Opakovací frekvence	$f_r = 20 \text{ kHz}$
Napětí na substrátu	$U_s = -150 \text{ V}$
Energie bombardu iontů	$E_{bi} \approx 2,80 \text{ MJ}\cdot\text{cm}^{-3}$
Výbojový proud (v pulzu)	$I_D = 1,2 \text{ A}$
Výkonová hustota na terči (v pulzu)	$W_t \approx 20 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$

5.3.2 Výsledky série 3

V tabulce 5.8 jsou data naměřená pro sérii 3, reprezentující vliv řídicích parametrů - napětí na magnetronu U_D a parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} na tloušťku vrstev h , depoziční rychlost a_D , tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , elastický modul vratnosti W_e , poměr H/E^* , makropnutí σ , kritickou zatěžovací sílu L_{kr} , kritické prodloužení ε_{kr} , rezistivitu ρ a transmitanci $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O. U vrstev s tloušťkou $h < 1 \text{ }\mu\text{m}$ nebyly provedeny mechanické testy, protože by jejich hodnoty byly ovlivněny substrátem.

Grafická znázornění výsledků třetí série jsou vynesena v závislosti na stechiometrii vrstev, zde reprezentované rezistivitou vrstev ρ . Vrstvy s menším podílem kyslíku vykazují větší vodivost než vrstvy s větším podílem kyslíku.

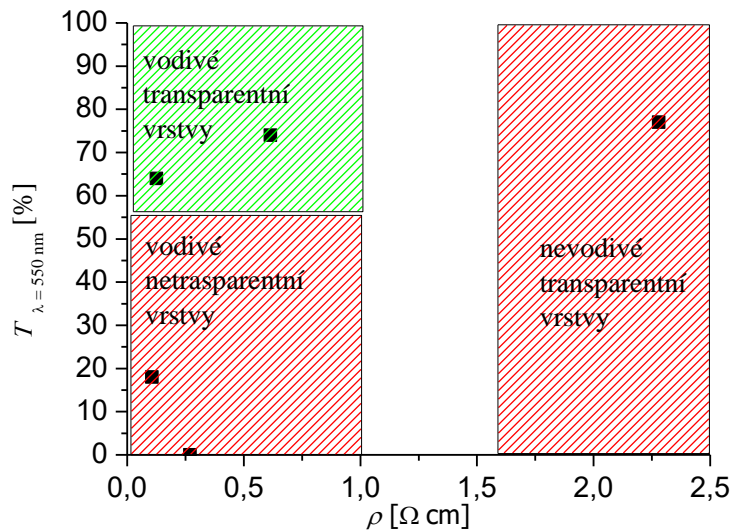
Tabulka 5.8: *Tloušťku vrstev h , depoziční rychlost a_D , tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , elastický modul vratnosti W_e , poměr H/E^* , makropnutí σ , kritická zatěžovací síla L_{kr} , kritické prodloužení ε_{kr} , rezistivita ρ a transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O v závislosti na napětí na magnetronu U_D a parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} . U vrstev s tloušťkou $h < 1 \text{ }\mu\text{m}$ nebyly provedeny mechanické testy, protože by jejich hodnoty byly ovlivněny substrátem. Během přípravy vrstvy o tloušťce $h = 0,17 \text{ }\mu\text{m}$ se neudržel výboj, a proto hodnota depoziční rychlosti a_D nemusí být přesná.*

U_D [V]	p_{O_2} [Pa]	h [μm]	a_D [$\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	σ [GPa]	L_{kr} [mN]	ε_{kr} [%]	ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	$T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ [%]
300	0,05	0,17	9	-	-	-	-	-2,38	250	>1,96	$6,14\cdot 10^{-1}$	74
315	0,05	0,40	27	-	-	-	-	-3,80	250	>1,96	$1,26\cdot 10^{-1}$	64
315	0,06	2,90	48	13,5	121	68	0,11	-1,75	1000	>1,96	$2,28\cdot 10^0$	77
320	0,05	2,65	44	10,6	119	58	0,09	-1,95	>1000	>1,96	$1,06\cdot 10^{-1}$	18
335	0,04	2,87	48	9,1	114	56	0,08	-0,76	>1000	>1,96	$2,69\cdot 10^{-1}$	0

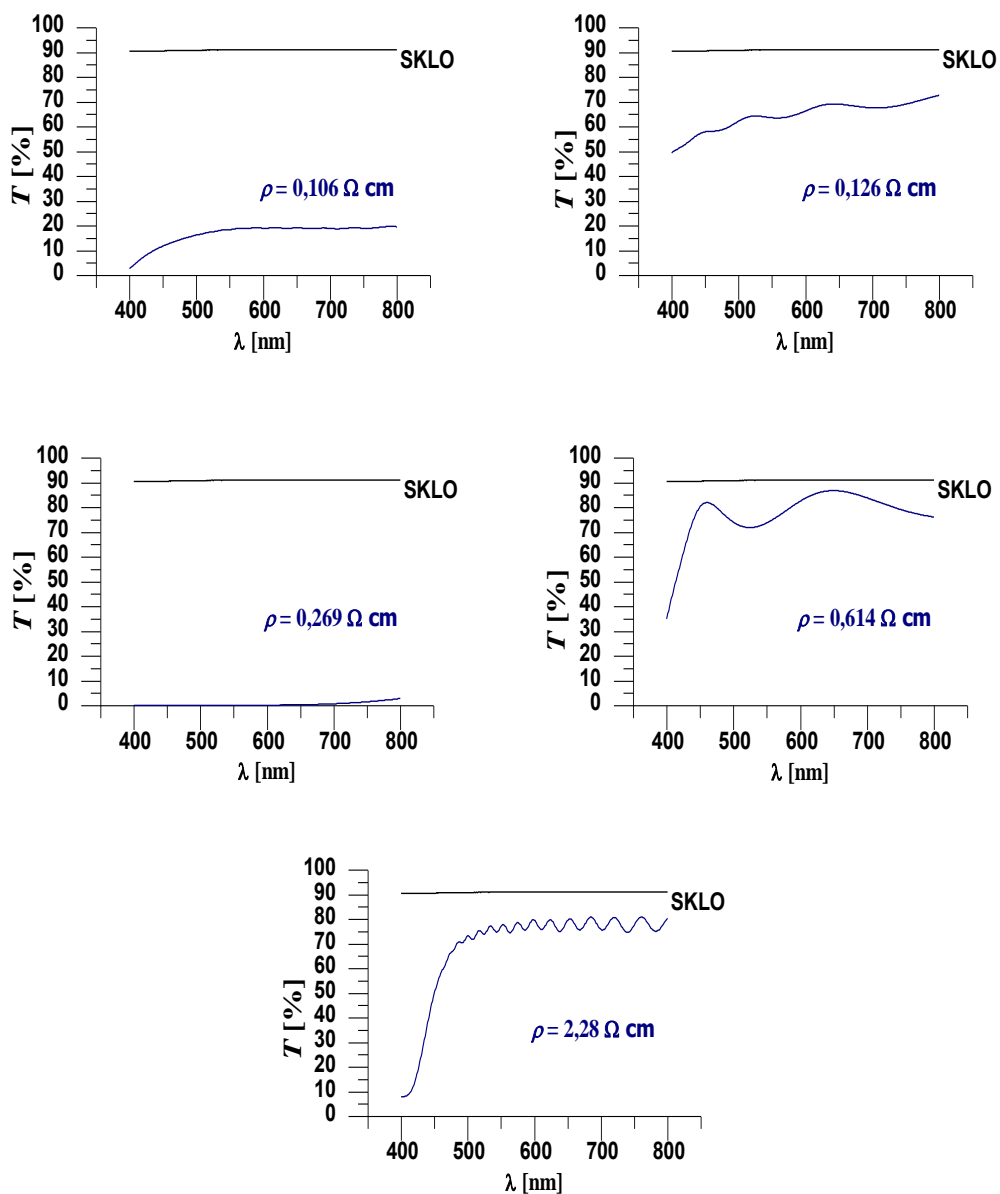
5.3.2.1 Optické a elektrické vlastnosti

Na obrázku 5.14 je ukázána závislost transmittance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ na rezistivitě vrstev ρ . Je patrné, že zvolené řídicí depoziční parametry napětí na magnetronu U_D a parciální tlak kyslíku p_{O_2} jsou výborné pro ladění vodivosti a transmittance vrstev uvnitř přechodového módu.

Na obrázku 5.15 je znázorněn vliv rezistence vrstev ρ na transmittanci T jednotlivých vrstev.



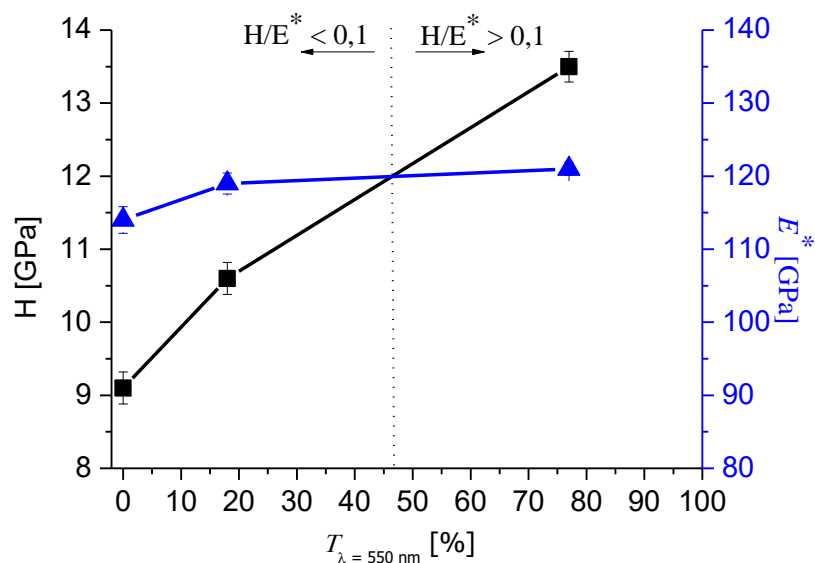
Obrázek 5.14: Závislost transmittance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$ vrstev Zn-Sn-O na rezistivitě vrstev ρ .



Obrázek 5.15: Závislost transmittance vrstev Zn-Sn-O na rezistivitě vrstev ρ .

5.3.2.2 Mechanické vlastnosti

Na obrázku 5.16 je graficky ukázána závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na transmittanci vrstev $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$. Na vrstvě s poměrem H/E^* vyšším než 0,1 se objevily trhliny při kritické zatěžovací síle $L_{kr} = 1000 \text{ mN}$, zatímco vrstvy s poměrem H/E^* nižším než 0,1 projevily odolnost proti vzniku trhlín ($L_{kr} > 1000 \text{ mN}$).

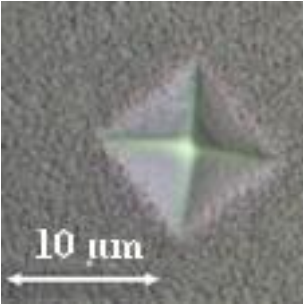
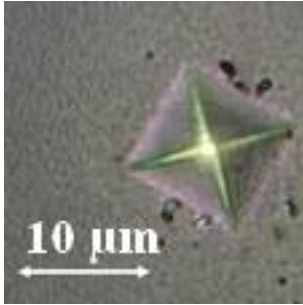
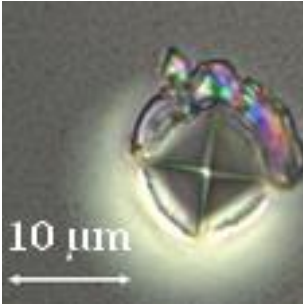


Obrázek 5.16: Závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na transmitanci vrstev $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$.

V tabulce 5.9 je znázorněn vliv depozičních parametrů na odolnost proti vzniku trhlin při indentačním testu, makropnutí ve vrstvách, poměr H/E^* a na transmitanci vrstev $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$. Z tabulky vyplývá, že je možné připravit vrstvu, která má malou hodnotu pnutí a zároveň vykazuje odolnost proti vzniku trhlin (levý sloupec). Nicméně tato vrstva není transparentní (kvůli malému obsahu kyslíku ve vrstvě): $T_{\lambda = 550 \text{ nm}} = 0 \%$. Vrstva v prostředním sloupci vykazuje dobrou adhezi k substrátu – přestože má vyšší hodnotu pnutí, také vykazuje odolnost proti vzniku trhlin. Tato vrstva má díky většímu množství kyslíku hodnotu transmitance vyšší, ale stále dost nízkou ($T_{\lambda = 550 \text{ nm}} = 18 \%$). Z důvodu špatné adheze vrstvy k substrátu se projeví trhliny na třetí vrstvě v tabulce. Ta vykazuje nejvyšší hodnotu transmitance $T_{\lambda = 550 \text{ nm}} = 77 \%$.

Možností zlepšení odolnosti proti vzniku trhlin při indentačním testu se jeví snížení velikosti pnutí ve vrstvě.

Tabulka 5.9: Vliv depozičních parametrů (napětí na magnetronu U_D a parciálního tlaku kyslíku p_{O_2}) na odolnost proti vzniku trhlin při indentačním testu, na velikost makropnutí ve vrstvě, na poměr H/E^* a na transmitanci vrstev $T_{\lambda = 550 \text{ nm}}$.

$U_D = 335V$ $p_{O_2} = 0,04 \text{ Pa}$	$U_D = 320V$ $p_{O_2} = 0,05 \text{ Pa}$	$U_D = 315V$ $p_{O_2} = 0,06 \text{ Pa}$
Indentační test:		
$L_{kr} > 1000 \text{ mN}$	$L_{kr} > 1000 \text{ mN}$	$L_{kr} = 1000 \text{ mN}$
		
Makropnutí ve vrstvě:		
$\sigma = -0,76 \text{ GPa}$	$\sigma = -1,95 \text{ GPa}$	$\sigma = -1,75 \text{ GPa}$
Poměr H/E^* :		
$H/E^* = 0,08$	$H/E^* = 0,09$	$H/E^* = 0,11$
Transmitance:		
$T_{\lambda = 550 \text{ nm}} = 0 \%$	$T_{\lambda = 550 \text{ nm}} = 18 \%$	$T_{\lambda = 550 \text{ nm}} = 77 \%$

5.3.3 Závěry série 3

- Změnou řídicího parametru z výbojového proudu I_D na napětí na magnetronu U_D lze stabilně deponovat v přechodovém módu a stechiometrii vrstev (vodivost a transmitanci) ladit pomocí parametrů depozice – napětí na magnetronu U_D a parciálního tlaku kyslíku při depozici p_{O_2} .
- Stechiometrie má vliv na mechanické vlastnosti, transmitanci, vodivost i makropnutí vrstev.
- Do vrstev třetí série byla dodána energie bombardu iontů $E_{bi} \approx 2,80 \text{ MJ}\cdot\text{cm}^{-3}$, což má za následek zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin při ohybovém testu (viz druhá série). Vrstvy vykazují velké kritické prodloužení $\varepsilon_{kr} > 1,96$.

- Vrstva s $H/E^* > 0,1$ nevykazuje zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin. Tato vlastnost není způsobena nedostatečným navýšením energie bombardu iontů do vrstvy E_{bi} , ale vysokým pnutím a nízkou adhezí vrstvy k substrátu.
- Je možné připravit vrstvu s malým pnutím a současně velkou kritickou zatěžovací silou L_{kr} – tedy vysoká hodnota negativního pnutí není nutnou podmínkou pro vysokou odolnost proti vzniku trhlin při indentačním testu.
- Je možno připravit vrstvy, které jsou vodivé a zároveň transparentní. Tyto vrstvy ale zároveň vykazují velké pnutí a nízkou adhezi k substrátu. Je tedy nutné nalézt způsob, jak navýšit energii bombardu iontů E_{bi} tak, aby nedocházelo ke zvyšování pnutí ve vrstvách.

6 Závěr

Diplomová práce měla tři cíle. Prvním bylo prostudovat současnou literaturu týkající se vodivých a vysoce transparentních oxidových tenkých vrstev. Tomu se věnuje kapitola 2, kde je nejprve shrnut princip reaktivního magnetronového naprašování včetně jeho principiálních omezení. Další část kapitoly se věnuje elektricky vodivým a transparentním materiálům. Kromě stručné historie vývoje tzv. TCO vrstev diskutuje kapitola možné způsoby snížení rezistivity vrstev a konečně uvádí konkrétní charakterizace jednotlivých elektricky vodivých transparentních materiálů.

Druhým cílem bylo seznámit se s experimentálním zařízením pro depozici tenkých vrstev a s vybranými přístroji pro analýzu jejich vlastností, což je obsaženo v kapitole 4. V první části kapitoly je popsána depoziční aparatura a princip jejího fungování. V druhé části kapitoly jsou potom prostudovány jednotlivé analýzy tenkých vrstev: měření tloušťky a vnitřních pnutí na přístroji Dektak 8, měření mechanických vlastností na mikrotvrdoměru Fischeroscope H100, měření odolnosti proti vzniku trhlin indentačním i ohybovým testem, měření elektrických vlastností čtyřbodovou metodou a měření transmitance vrstev na spektrofotometru Cary 7000.

Třetím cílem bylo připravit 3 série vrstev Zn-Sn-O pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním a prozkoumat vliv depozičních podmínek na jejich fyzikální, mechanické a optické vlastnosti. Tomu se věnuje pátá kapitola.

Společnými depozičními parametry všech sérií byla vzdálenost terčů od substrátů $d_{S-T} = 60$ mm, opakovací frekvence $f_t = 20$ kHz, výbojový proud v pulzu $I_D = 1,2$ A a výbojová hustota na terči v pulzu $W_t \approx 20$ W·cm⁻².

První série byla deponována při teplotě na substrátu $T_s = 500$ °C, na plovoucím potenciálu $U_s \approx U_{fl}$, při napětí na magnetronu (v periodě) $U_D \approx 400$ V a při celkovém tlaku v komoře $p_T = 1$ Pa. Proměnným parametrem první série byl parciální tlak kyslíku p_{O_2} při depozici. Bylo dokázáno, že existuje velice úzký pás hodnot parciálního tlaku kyslíku ($p_{O_2} \approx 0,23$ Pa), kde jsou vrstvy Zn-Sn-O zároveň vodivé ($\rho \approx 6,62 \cdot 10^{-2}$ Ω·cm) i transparentní ($T_{\lambda = 550 \text{ nm}} \approx 84$ %). Vrstvy připravené v první sérii nevykazovaly odolnost proti vzniku trhlin, což je způsobeno nedostatečně navýšenou energií bombardu iontů E_{bi} . Byla vybrána vrstva připravená při $p_{O_2} = 0,5$ Pa, která vykazuje nejlepší mechanické vlastnosti (tvrdost $H = 17,3$ GPa, efektivní Youngův modul $E^* = 154$ GPa, elastická vratnost $W_e = 67$ % a poměr $H/E^* > 0,1$). Depoziční parametry nastavené při přípravě

této vrstvy byly použity jako výchozí pro druhou sérii, kde byl zkoumán vliv energie bombardu iontů E_{bi} .

Teplota na substrátu byla při depozici všech vrstev druhé série $T_s = 60$ °C, napětí na magnetronu v periodě $U_D \approx 400$ V, celkový tlak v komoře byl $p_T = 1$ Pa. Parciální tlak kyslíku byl stejný jako parciální tlak argonu $p_{O_2} = p_{Ar} = 0,5$ Pa. Proměnným parametrem druhé série byla energie bombardu iontů E_{bi} , reprezentována změnou záporného napětí na substrátu U_s . Bylo dokázáno, že depozice při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} = 0,5$ Pa je stabilní a že rostoucí energie bombardu iontů E_{bi} pozitivně ovlivňuje kritickou zatěžovací sílu L_{kr} a kritické prodloužení ε_{kr} až do okamžiku, kdy dochází vlivem pnutí k delaminaci vrstvy. Rostoucí energie bombardu iontů E_{bi} také pozitivně ovlivňuje mechanické vlastnosti. Je-li energie dostatečně navýšena, poměr H/E^* překročí hranici 0,1. Vlivem malé vodivosti vrstev může při depozici docházet k mikroobloukům na vrstvě, což vede ke snížení transmitance vrstev. Tvorbu mikrooblouků lze potlačit snížením parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} , deponováním v přechodovém módu a vyřešením problému s nestabilitou výboje. Tím se zabývá třetí série.

Při deponování vrstev třetí série byla teplota na substrátu opět $T_s = 60$ °C, napětí na substrátu $U_s = -150$ V, tedy energie bombardu iontů do vrstvy $E_{bi} \approx 2,80$ MJ·cm⁻³. Proměnnými parametry depozice byly napětí na magnetronu v periodě U_D a parciální tlak kyslíku p_{O_2} . Náplní třetí série bylo ukázat vliv stechiometrie vrstvy na její vlastnosti. Závěry třetí série dokázaly, že změnou řídicího parametru z výbojového proudu I_D na napětí na magnetronu U_D lze stabilně deponovat v přechodovém módu a stechiometrii vrstev (vodivost a transmitanci) ladit pomocí napětí na magnetronu U_D a parciálního tlaku kyslíku při depozici p_{O_2} . Bylo dokázáno, že stechiometrie vrstvy má vliv na její mechanické vlastnosti, vodivost, transmitanci i makropnutí. Kvůli vysokému pnutí a nízké adhezi vrstvy k substrátu nevykazuje vrstva s $H/E^* > 0,1$ zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin. Ostatní vrstvy třetí série vykazují velkou odolnost proti vzniku trhlin – díky dodané energii bombardu iontů E_{bi} . Bylo dokázáno, že vysoká hodnota negativního pnutí není nutnou podmínkou pro vysokou odolnost proti vzniku trhlin při indentačním testu.

Závěrem lze říci, že je možno připravit vrstvy, které jsou vodivé a zároveň transparentní. Tyto vrstvy ale zároveň vykazují velké pnutí a nízkou adhezi k substrátu. Budoucí experimenty by se tedy měly zaměřit na nalezení způsobu, jak navýšit energii bombardu iontů E_{bi} tak, aby nedocházelo ke zvyšování pnutí ve vrstvách.

Použitá literatura

- [1] D. Lundin, K. Sarakinos, *Journal of Materials Research* 27, (2012), 780 – 792
- [2] J. S. Chapin, US Patent Appl. 438 482 (1974)
- [3] P. J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (3) (2000), 159-172, DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- [4] P. Kelly, R. Arnell, *Vacuum* 56 (3), (2000), 159 - 172, ISSN 0042 - 207X.
- [5] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, kapitola v knize: *Material Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Y. Pauleau, European Materials Research Society Series, 2006, ISBN-13: 978-0080444963
- [6] J. Čapek, Přednášky k předmětu KFY/SOS 2014/2015, FAV ZČU, Plzeň
- [7] J. Lin, N. Zhang, W. D. Sproul, and J. J. Moore, *Surface Coatings Technology* 206, (2012)
- [8] G. Este, W. D. Westwood, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 6 3, 1845 (1988)
- [9] G. Bräuer, J. Szczyrbowski, G. Teschner, New approaches for reactive sputtering of dielectric materials on large scale substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids* (1997) 19–24
- [10] R. A. Scholl, Power systems for reactive sputtering of insulating films. *Surface & Coatings Technology* (1997) 7–13
- [11] K. Sarakinos, D. Music, S. Mráz, M. Baben, K. Jiang, F. Nahif, A. Braun, C. Zilkens, S. Konstantinidis, F. Renaux, D. Cossement, F. Munnik, J. Schneider, *Journal of Applied Physics*, 108, (2010)
- [12] Hecht, D. S; Hu, I. Irvin, G., *Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene and Metallic Nanostructures*, 2011, *Advanced Materials*, 23, 1482
- [13] K. Badeker, *Ann Phys. (Leipzig)* 22 (1907) s. 749
- [14] T.G. Bauer, *Ann. Phys. (Paris)*, 30 (1937) s. 433
- [15] G. Rupprecht, *Z. Phys.*, 139 (1954) s. 504
- [16] J.L. Vossen, *Phys. Thin Films*, 9 (1977) s. 1-71
- [17] D.B. Fraser and H.D. Cook, Highly conductive transparent films of sputtered $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) s. 1368
- [18] G. Haacke, *Appl. Phy. Lett.*, 28 (1976) s. 622
- [19] G. Haacke, *Appl. Phy. Lett.*, 30 (1977) s. 380

- [20] N. Miyata, and K. Miyake, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17 (1978) s. 1673
- [21] K. Wasa, S. Hayakawa, and T. Hada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) s. 1732
- [22] J. Aranovich, A. Ortiz, and R.H. Bube, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) s. 994
- [23] T. Manami, *New n-Type Transparent Conducting Oxides*, *MRS Bull*, 25 (2000) s. 38-44
- [24] Clark I. Bright, *Review of Transparent Conductive Oxides (TCO), 50 Years of Vacuum Coating Technology (kapitola 7)*, Society of Vacuum Coaters, 2007
- [25] T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 34, pp. L971-L974. (1995)
- [26] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono *Nature* (1997), 389, s. 939
- [27] Y. Meng, X. Yang, H. Chen, Y. Jiang, Z. Zhang, and Z. Hua, *Thin Solid Films* 394, s. 219 (2001)
- [28] Y. Yoshida, T. Gessert, J. Perkins, and T. Coutts, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21, s. 1092 (2003)
- [29] Y. Yoshida, D. Wood, T. Gessert, and T. Coutts, *Appl. Phys. Lett.* 84, 12, s. 2097-2099 (2004)
- [30] C. Warmsingh, Y. Yoshida, D.W. Readey, C.W. Teplin, J.D. Perkins, L.M. Gedvilas, B. M. Keyes, and D.S. Ginley, *J. Appl. Phys.* 95, s. 3831 (2004)
- [31] S. Sun, J. Huang, and D. Lii, *J. Vac. Sci. Technol.* 22, s. 1235-1241 (2004)
- [32] M.F.A.M. van Hest, M. Dadney, J. Perkins, and D. Ginley, *M. Taylor, App. Phys. Lett.* 87, s. 032111 (2005)
- [33] Y. Yoshida, C. Warmsingh, T. Gessert, J. Perkins, D. Ginley, and T. Coutts, *J. Mat Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 747*, s. V1.4.1-V1.4..6 (2003)
- [34] Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, and P. Sajgalik, *Surf. & Coat. Tech.*, 191 (2005) s. 286-292
- [35] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamaoto, Y. Hirose, G. Kinoda, K. Inaba, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Thin Solid Films*, 496 (2006) s. 157-159
- [36] D.R. Cairns, R.P.W. Il, D.K. Sparacin, S.M. Sachsman, D.C. Paine, G.P. Crawford, and R.R. Newton, *Appl. Phys. Lett.* 76, s. 1425 (2000)
- [37] Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J.-A.E. Manson, P.C.P. Bouten, J. de Goede, and G. Nisato, *Mechanical Properties of Transparent Functional Thin Films for Flexible Displays*, 46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, s. 169-174, 2003

- [38] Do-Joong Lee, Hyun-Mi Kim, Jang-Yeon Kwon, Hyoji Choi, Soo-Hyun Kim, Ki-Bum Kim, Structural and Electrical Properties of Atomic Layer Deposited Al-Doped ZnO Films, *Advanced Functional Materials*, Volume 21, Issue 3, s. 448–455, 2011
- [39] K. Ravichandran, K. Subha, N. Dineshbabu, A. Manivasaham, Enhancing the electrical parameters of ZnO films deposited using a low-cost chemical spray technique through Ta doping, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 656, 2016, s. 332–338
- [40] Do-Geun Kim, Sunghun Lee, Gun-Hwan Lee, Sik-Chol Kwon, Effects of hydrogen gas on properties of tin-doped indium oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering method, *Thin Solid Films*, Volume 515, Issue 17, 2007, s. 6949–6952
- [41] V. Ondok, J. Musil, Effect of Hydrogen on Reactive Sputtering of Transparent Oxide Films, *Plasma Processes and Polymers*; s. 319 – 324, 2007
- [42] Achour Rahal, Atmane Benhaoua, Mohamed Jlassid, Boubaker Benhaou, Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures, *Superlattices and Microstructures*, Volume 86, 2015, s. 403–411
- [43] Ke Zhu, Ye Yang, Weijie Song, Effects of substrate temperature on the structural, morphological, electrical and optical properties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetron sputtering, *Materials Letters*, Volume 145, 2015, s. 279–282
- [44] F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, Y.M. Yu, X.M. Wu, L.J. Zhuge, Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, *Vacuum*, Volume 89, 2013, s. 127–131
- [45] Saliha Elmas, Şadan Korkmaz, Suat Pat, Optical characterization of deposited ITO thin films on glass and PET substrates, *Applied Surface Science*, Volume 276, s. 641–645, 2013
- [46] Abhijit A. Yadav, S.C. Pawar, D.H. Patil, M.D. Ghogare, Properties of (200) oriented, highly conductive SnO₂ thin films by chemical spray pyrolysis from non-aqueous medium: Effect of antimony doping, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 652, 2015, s. 145–152
- [47] Xiaoxiong Ding, Feng Fang, Jianqing Jiang, Electrical and optical properties of N-doped SnO₂ thin films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, Volume 231, 2013, s. 67–70
- [48] K. Sankarasubramanian, P. Soundarrajan, K. Sethuraman, K. Ramamurthi, Chemical spray pyrolysis deposition of transparent and conducting Fe doped CdO thin films

for ethanol sensor, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 40, 2015, s. 879–884

[49] C.J. Diliegros Godines, C.G. Torres Castanedo, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Ángel, Transparent conductive thin films of Cd₂SnO₄ obtained by the sol–gel technique and their use in a solar cell made with CdTe, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 128, 2014, s. 150–155

[50] Matěj Hála, Shohei Fujii, Alex Redinger, Yukari Inoue, Germain Rey, Maxime Thevenin, Valérie Deprédurand, Thomas Paul Weiss, Tobias Bertram, Susanne Siebentritt, Highly conductive ZnO films with high near infrared transparency, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Volume 23, Issue 11, s. 1630–1641, 2015

[51] Shao-Wei Chang, Kaoru Ishikawa, Mutsumi Sugiyama, Growth of amorphous Zn–Sn–O thin films by RF sputtering for buffer layers of CuInSe₂ and SnS solar cells, *Thin Solid Films*, Volume 589, 2015, s. 408–411

[52] Yasushi Sato, Jun Kiyohara, Akira Hasegawa, Takeshi Hattori, Masaya Ishida, Noriaki Hamada, Nobuto Oka, Yuzo Shigesato, Study on inverse spinel zinc stannate, Zn₂SnO₄, as transparent conductive films deposited by rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, Volume 518, Issue 4, 2009, s. 1304–1308

[53] Chih-Hao Liang, Joseph Lik Hang Chau, , Chih-Chao Yang, Hsi-Hsin Shih, Preparation of amorphous Ga–Sn–Zn–O semiconductor thin films by RF-sputtering method, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 183, 2014, ss 17–23

[54] J. Nicholas Alexander, Neville Sun, Richard Sun, Harry Efstathiadis, Pradeep Haldar, Development and characterization of transparent and conductive InZnO films by magnetron sputtering at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 633, 2015, s. 157–164

[55] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takata, Preparation of transparent conducting Zn₂In₂O₅ films by d.c. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, Volume 317, Issues 1–2, 1998, s. 326–329

[56] Chuen-Lin Tien, Kuo-Chang Yu, Tsung-Yo Tsai, Ming-Chung Liu, Effect of RF power on the optical, electrical, mechanical and structural properties of sputtering Ga-doped ZnO thin films, *Applied Surface Science*, Volume 354, Part A, 2015, s. 79–84

[57] Cong-sheng Tian, Xin-liang Chen, Jian Ni, Jie-ming Liu, De-kun Zhang, Qian Huang, Ying Zhao, Xiao-dan Zhang, Transparent conductive Mg and Ga co-doped ZnO thin films for solar cells grown by magnetron sputtering: H₂ induced changes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 125, 2014, s. 59–65

- [58] Lamia Znaidi, Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 174, Issues 1–3, 2010, ss 18–30
- [59] A. Zaier, A. Meftah, A.Y. Jaber, A.A. Abdelaziz, M.S. Aida, Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique, *Journal of King Saud University – Science*, Volume 27, Issue 4, 2015, s. 356–360
- [60] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, *Surface & Coatings Technology* 207 (2012) 50–65
- [61] J. Musil, H. Poláková, J. Šuna, J. Vlček, Effect of ion bombardment of hard reactively sputtered Ti(Fe)N_x films, *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 289-298
- [62] K. Rusňák, přednášky z předmětu Fyzika a technika vakua, ZČU 2007
- [63] Pfeiffer Vacuum, Turbomolecular drag pump operating instructions (2003)
- [64] Veeco Instruments Inc., Tuscon, AZ. Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual (2004)
- [65] J. Gunnars, *Materials Science and Engineering A336* (2002) 7-21
- [66] D. Rafaja, Ch. Wüstefeld, M. Motylenko, Ch. Schimpf, T. Barsukova, M. Schwarz, E. Kroke, Interface phenomena in (super)hard nitride nanocomposites: from coatings to bulk materials, *Chemical Society Reviews* 15 (2012)
- [67] Y. H. Zhao, L. Hu, G. Q. Lin, J. Q. Xiao, C. Dong, B. H. Yu, Deposition, microstructure and hardness of TiN/(Ti,Al)N multilayer films, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 32 (2012) 27-32
- [68] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, kapitola v knize: *Mechanical Properties*, Springer (2006)
- [69] Tomáš Tölg a kolektiv, *Fyzikální praktikum*, Plzeň (2002), 184 stránek
- [70] B. Szyszka, Magnetron Sputtering of ZnO films, kapitola z knihy: Klaus Ellmer, Andreas Klein, Bernd Rec, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, 2007, 187 – 233