



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

**Fakulta Elektrotechnická**

**Katedra Mikroelektroniky**

**Charakterizace tenkých oxidových vrstev**  
**Characterization of the Thin Oxide Layers**

Diplomová práce

Studijní program: Elektronika a komunikace

Autor práce: **Bc. Patrik Hlavatý**

Vedoucí práce: **doc. RNDR. Jan Voves, CSc.**

**Praha 2023**





# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

|                         |                                 |                      |                             |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Příjmení:               | <b>Hlavatý</b>                  | Jméno: <b>Patrik</b> | Osobní číslo: <b>483878</b> |
| Fakulta/ústav:          | <b>Fakulta elektrotechnická</b> |                      |                             |
| Zadávací katedra/ústav: | <b>Katedra mikroelektroniky</b> |                      |                             |
| Studijní program:       | <b>Elektronika a komunikace</b> |                      |                             |
| Specializace:           | <b>Elektronika</b>              |                      |                             |

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Charakterizace tenkých oxidových vrstev**

Název diplomové práce anglicky:

**Characterization of the Thin Oxide Layers**

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s vlastnostmi tenkých oxidových vrstev pro elektronické aplikace.
2. Porovnejte metody přípravy a charakterizace tenkých oxidových vrstev.
3. Připravte kondenzátor s dielektrikem o vysoké permitivitě pomocí vakuového napařování a technologie ALD.
4. Určete relativní permitivitu dielektrika a průrazné napětí vzorku.
5. Porovnejte změřené výsledky s hodnotami uvedenými v literatuře.

Seznam doporučené literatury:

E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins: Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances, *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 2945–2986, 2012  
Handbook of Crystal Growth - Thin Films and Epitaxy, ed. Thomas F. Kuech, ch. 27, Elsevier 2015  
R. W. Johnson, A. Hultqvist, S. F. Bent: A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Materials Today*, vol. 17, No. 5, 2014

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**doc. RNDr. Jan Voves, CSc. katedra mikroelektroniky FEL**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **02.02.2023** Termín odevzdání diplomové práce: \_\_\_\_\_

Platnost zadání diplomové práce: **22.09.2024**

|  |  |  |
|--|--|--|
| doc. RNDr. Jan Voves, CSc.<br>podpis vedoucí(ho) práce | prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc.<br>podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry | prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.<br>podpis děkana(ky) |
|--|--|--|

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

\_\_\_\_\_ Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_ Podpis studenta



## **Prohlášení**

„Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.“

V Praze dne .....

.....

podpis



## **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěl poděkovat doc. RNDR. Janu Vovsovi, CSc. za vedení mé práce, především za pomoc při měření a ochotu při konzultacích. Dále děkuji Ing. Alexandru Poštovi za pomoc s přípravou vzorků.





## **Abstrakt**

Cílem práce je předložit teoretické poznatky o růstu a charakterizaci tenkých vrstev, zejména oxidů kovů a polokovů, včetně jejich aplikací v elektronice. Součástí teoretické části je porovnání různých metod růstu s detailnějším popisem metody ALD. Dále jsou popsány vybrané metody charakterizace tenkých vrstev. V experimentální části bude popsán proces růstu tenkých vrstev ZnO a měření některých jeho vlastností. Praktické poznatky, které práce přináší by mohly v budoucnu posloužit při růstu ZnO pro konkrétní aplikace.

## **Klíčová slova**

tenké vrstvy, depozice atomárních vrstev, ALD, oxid zinečnatý, ZnO, růst tenkých vrstev

## **Abstract**

The aim of this work is to present theoretical knowledge on the growth and characterization of thin films, especially metal oxides and semimetals, including their applications in electronics. The theoretical part includes a comparison of different growth methods with a more detailed description of the ALD method. Selected methods for thin film characterization are also described. The experimental part will describe the growth process of ZnO thin films and measurements of some of its properties. The practical knowledge provided by the work could serve in the future growth of ZnO for specific applications.

## **Key words**

thin films, atomic layer deposition, ALD, zinc oxide, ZnO, thin film deposition



# Obsah

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>ÚVOD .....</b>                                     | <b>13</b> |
| <b>2</b> | <b>TENKÉ OXIDOVÉ VRSTVY.....</b>                      | <b>14</b> |
| 2.1      | TECHNOLOGIE RŮSTU.....                                | 14        |
| 2.1.1    | PVD .....   | 14        |
| 2.1.2    | CVD.....  | 16        |
| 2.1.3    | ALD .....   | 16        |
| 2.2      | STRUKTURA VRSTVY A MECHANISMY RŮSTU .....             | 19        |
| 2.3      | VLASTNOSTI TENKÝCH VRSTEV A JEJICH MĚŘENÍ.....        | 23        |
| 2.3.1    | Morfologie a topografie povrchu.....                  | 23        |
| 2.3.2    | Tloušťka vrstvy.....                                  | 26        |
| 2.3.3    | Chemické složení.....                                 | 27        |
| 2.3.4    | C-V charakteristika.....                              | 28        |
| 2.4      | APLIKACE TENKÝCH OXIDOVÝCH VRSTEV V ELEKTRONICE ..... | 30        |
| 2.4.1    | Oxidy v optoelektronice .....                         | 30        |
| 2.4.2    | Oxidy s vysokou permitivitou .....                    | 31        |
| 2.5      | POZNATKY O RŮSTU ZNO POMOCÍ ALD .....                 | 32        |
| <b>3</b> | <b>RŮST A CHARAKTERIZACE VRSTEV ZNO .....</b>         | <b>35</b> |
| 3.1      | PŘÍPRAVA VZORKŮ .....                                 | 35        |
| 3.1.1    | ALD růst .....  | 35        |
| 3.1.2    | Naprašování elektrod.....                             | 37        |
| 3.2      | CHARAKTERIZACE VRSTEV ZNO.....                        | 38        |
| 3.2.1    | AFM.....  | 38        |
| 3.2.2    | Ramanova spektroskopie .....                          | 42        |
| 3.2.3    | Určení koncentrace volných nosičů.....                | 44        |
| <b>4</b> | <b>ZÁVĚR .....</b>                                    | <b>49</b> |
| <b>5</b> | <b>SEZNAM ZKRATEK .....</b>                           | <b>50</b> |
| <b>6</b> | <b>CITOVANÁ LITERATURA.....</b>                       | <b>51</b> |

# 1 Úvod

Tenkými vrstvami jsou nazývány vrstvy materiálu naneseného na povrch substrátu za účelem upravení jeho vlastností. Tloušťka takových vrstev se může pohybovat od desetin nanometrů až po jednotky či nízké desítky mikrometrů. Nejjednodušší úpravy jsou za účelem estetiky, například pozlacení šperků. Pro takovéto účely se tenké vrstvy používají tisíce let. Dalším logickým krokem je nanášení za účelem zvýšení odolnosti povrchu, příkladem může být tenká vrstva nitridu titanu na vrtácích, která zvyšuje jejich tvrdost. Dále to může být pokrývání povrchu sklíček brýlí vrstvou odolnou proti poškrábání. S rozvojem nanášecích technologií se otevřely nové možnosti. Především v elektronice jsou tenké vrstvy všudypřítomné. Díky průhledným tenkým vrstvám máme dnešní dotykové obrazovky. Nejvýkonnější polovodičové součástky mají extrémní nároky na technologie nanášení tenkých vrstev. Jednou z metod pro růst nejkvalitnějších tenkých vrstev je ALD (atomic layer deposition).

Původ techniky ALD sahá do 70. let minulého století, kdy se ještě nazývala ALE (atomic layer epitaxy) a měla sloužit k růstu krystalických materiálů po jednotlivých vrstvách. Metoda však nenacházela využití v konkurenci už zaběhlých metod, a tak se její rozvoj utlumil. V polovodičovém průmyslu ale bylo léta dopředu známo, že pro udržení tempa rozvoje elektroniky bude potřeba metoda, která dokáže narůst vrstvy izolantu tenké v řádu jednotek nanometrů. Pro tyto potřeby se ukázalo ALD jako velmi vhodné, a od počátku století o něj opět vzrostl zájem. V roce 2007 už se ALD začalo používat pro komerční účely, konkrétně při výrobě tranzistorů CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) a paměti DRAM (dynamic random access memory), které jsou součástí každého počítače i telefonu.

Naprostá většina literatury zabývající se růstem tenkých vrstev je v anglickém jazyce, proto během psaní práce vyvstal problém s překladem. Domnívám se, že snaha o překládání všech termínů by vedla k nepřehlednosti, proto jsou některé termíny ponechány v angličtině, ty které jsou přeloženy bývají doplněny anglickým termínem, pro snadnější orientaci.

## 2 Tenké oxidové vrstvy

Nejběžnější tenké vrstvy jsou z oxidů kovů a polokovů. Přestože je můžeme takto zahrnout do jedné skupiny, mohou mít velmi rozdílné vlastnosti. Najdeme mezi nimi vodiče, polovodiče i izolanty.

V následujících kapitolách budou uvedeny různé metody depozice, aby je bylo možné porovnat s ALD a ukázat tak jeho výhody či nevýhody. Dále bude pojednáno o metodách charakterizace tenkých vrstev, z nichž některé budou využity v experimentální části.

### 2.1 Technologie růstu

Pevné látky, a tedy i tenké vrstvy, můžeme dělit na krystalické, polykrystalické a amorfni. Krystalické látky se vyznačují uspořádáním, které se periodicky opakuje na dlouhé vzdálenosti, řádově větší, než je elementární buňka krystalické mřížky. Růst tenké krystalické vrstvy se nazývá epitaxní, znamená to, že krystalická mřížka vrstvy navazuje na mřížku substrátu. Polykrystalické látky vykazují uspořádání na kratší vzdálenosti, čímž tvoří zrna s různými krystalografickými směry. Polykrystalické látky plynule přechází do amorfni podoby, kde lze pozorovat uspořádanost jen u několika sousedních atomů.

V této části bude stručný výčet běžných metod pro nanášení tenkých vrstev z plynné fáze, metoda použitá v praktické části – ALD bude detailněji popsána dále. Metody nanášení řadíme do dvou velkých kategorií – PVD (physical vapour deposition) a CVD (chemical vapour deposition).

#### 2.1.1 PVD

Princip PVD spočívá v uvolnění atomů zdroje materiálu, dopravení atomů k substrátu, a nakonec jejich adsorpce na povrch. Proces adsorpce je v tomto případě založený na relativně slabých elektrostatických Van der Waalsových přitažlivých silách, tato skutečnost je vyjádřena i v názvu těchto metod, jde tedy o fyzikální adsorpci bez účasti chemických vazeb. Nejčastější metody v rámci PVD jsou napařování (evaporation) a napařování (sputtering).

##### 2.1.1.1 Napařování

Napařování spočívá v zahřívání zdroje na teplotu, při které dojde k odpaření materiálu, tyto páry jsou pak přivedeny k pokrývanému povrchu. Proces musí probíhat ve vakuu, jinak by docházelo k chemickým reakcím s přítomným plynem a nerovnoměrnému nanášení. Dále dělíme napařovací metody podle způsobu zahřívání zdroje [1]:

##### **Napařování s odporovým zahříváním**

Zdroj materiálu je v kontaktu s vodičem, například tungstenem, který se vlivem procházejícího elektrického proudu zahřívá a teplo předává požadovanému materiálu. Rychlost

depozice lze řídit teplotou materiálu. Nevýhodou metody je znečištění povrchu odporovým tělesem. Dále je metoda vhodná pro odpařování jen do přibližně 2000 K.

#### **Napařování elektronovým svazkem**

V tomto případě je elektrickým proudem ohříván filament, který do prostoru díky termoemisi uvolňuje elektrony, ty jsou urychleny elektrickým polem a jejich dráha zakřivena magnetickým polem tak, aby elektrony dopadaly kolmo na substrát, a tím ho lokálně zahřívaly. Touto metodou lze deponovat materiály s teplotou tání až ke 4000 K.

#### **Epitaxe z molekulárních svazků (MBE – molecular beam epitaxy)**

Tato metoda dosahuje nejkvalitnějších vrstev. Využívá ultra vysokého vakua, při kterém nedochází ke srážkám letících molekul. Ty jsou vypouštěny z efuzních cel, ve kterých se pomalu odpařuje zdroj materiálu. K dosažení epitaxního růstu musí být rychlost depozice v porovnání s jinými metodami nižší.

### **2.1.1.2 Naprašování**

Technika naprašování spočívá bombardování zdroje materiálu urychlenými ionty inertních plynů, které při nárazu naruší strukturu materiálu a vymrští atomy směrem k substrátu. Mezi nejběžnější metody patří:

#### **DC (direct current) naprašování**

Zdroj materiálu je umístěn na katodě a substrát na anodě. Po přiložení napětí mezi elektrody začne katoda emitovat elektrony, které díky zrychlení v elektrickém poli ionizují přítomný plyn. Kladné ionty jsou pak přitahované ke katodě, přičemž narazí na povrch zdroje a tím uvolní atomy. Použité materiály by měly být vodivé, v opačném případě se na katodě hromadí kladné ionty, které odstiňují elektrické pole mezi elektrodami.

#### **RF (radio frequency) naprašování**

V principu se neliší od předchozí metody, jen ji vylepšuje a umožňuje naprašování nevodivých materiálů. Díky tomu, že je elektrické pole střídavé, dochází v následující půlčlenně k vykompenzování kladných iontů na povrchu zdroje dopadajícími elektrony.

#### **Magnetronové naprašování**

Opět jde o další vylepšení předchozích metod. V tomto případě je mezi elektrodami vytvořeno magnetické pole, které zakřivuje dráhu elektronů letících k anodě, čímž ji prodlužuje a zvyšuje tím šanci na ionizaci dalších atomů. Celý proces je proto efektivnější, díky častější ionizaci lze snížit tlak v komoře a tím omezit srážky deponovaných atomů s plazmou, což vede na větší rychlost depozice.

## 2.1.2 CVD

Druhou velkou skupinou metod je CVD, z názvu je evidentní, že se při depozici uplatňují chemické procesy, čímž se odlišují od PVD. Zdroj deponovaného materiálu se nazývá prekurzor, jsou to molekuly, které podléhají chemickému rozkladu a tvoří nové vazby na povrchu substrátu. Do komory je prekurzor vháněn spolu s inertním plynem. Opět lze od sebe odlišit řadu CVD metod podle tlaku v komoře, způsobu zahřívání a podobně. Mezi nejběžnější patří [1]:

### Teplotně aktivovaná CVD

Energie nutná pro rozklad chemických vazeb je dodávána teplem pomocí ohřevu stěn komory nebo samotného substrátu. Dále můžeme rozlišit APCVD (atmospheric pressure CVD) a LPCVD (low pressure CVD), kde v druhém případě lze dosahovat lepší kvality povrchu díky snížení plynných nečistot v komoře.

### PECVD (plasma-enhanced CVD)

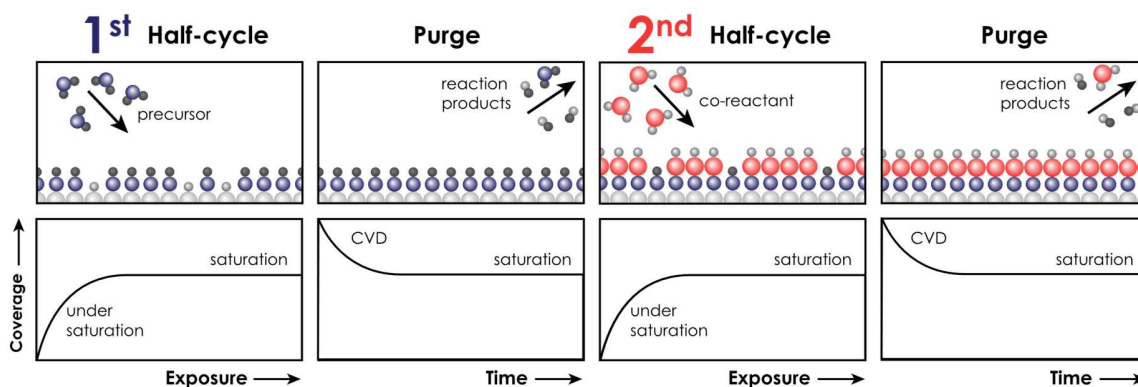
V tomto případě jde o vylepšení v podobě zavedení plazmatu do komory. Volné elektrony urychlované v elektrickém poli jsou schopné dodat potřebnou energii k chemickému rozkladu molekul. Díky tomu je možné snížit teplotu v komoře, což umožňuje použít materiály, které by vysoké teploty nevydržely, jako například polymery.

### MOVCD (metalorganic CVD)

Zde jsou jako prekurzory použity organokovy. Stejně jako u MBE je zde možné dosáhnout epitaxního růstu, a tedy i nejkvalitnějšího povrchu.

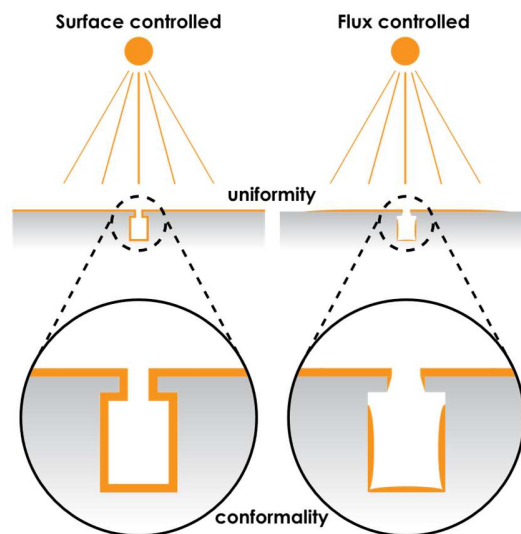
## 2.1.3 ALD

ALD se skládá ze sekvence cyklů chemických reakcí plynu a povrchu, při kterých dochází k chemické adsorpci (chemisorpci). Nejjednodušší a nejběžnější varianta je cyklus se dvěma půl-cykly, celkem tedy se čtyřmi kroky, protože jeden půl-cyklus vyžaduje přivedení plynu do komory a následně jeho úplné vypuzení, jak ilustruje obrázek 1. Pokud každý půl-cyklus



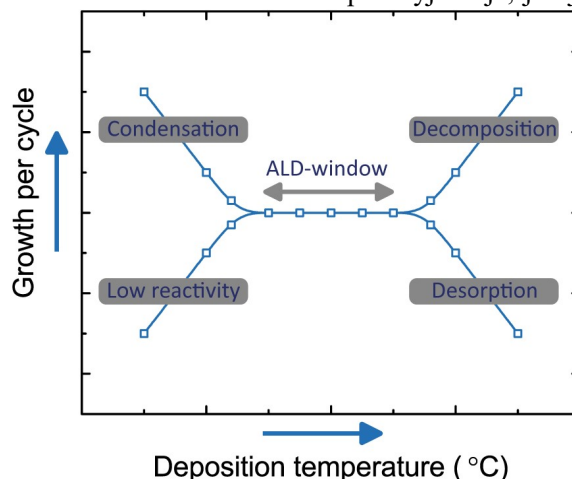
Obrázek 1: Ilustrace jednotlivých kroků během jednoho cyklu ALD [28]

označíme písmenem, jednalo by se o cyklus AB. Cyklus může být i složitější, například se může přivádět ještě třetí plyn, pak máme cyklus ABC, nebo lze střídát růst dvou různých materiálů, pak mluvíme o supercyklu. Oba plyny se souhrnně nazývají prekurzory nebo reaktanty. Pro snadnější rozlišení se v někdy v literatuře jako prekurzor označuje první plyn, pro druhý plyn se používá označení co-reactant. Klíčovou vlastností pro ALD je saturace množství adsorbovaného materiálu během jednoho cyklu. Toto množství se vyjadřuje pomocí veličiny *GPC* (growth per cycle). Jde tedy o teoretickou tloušťku materiálu nanášeného během jednoho cyklu. *GPC* není konstantní, ale je závislé na teplotě a tloušťce už nanášené vrstvy. Pro typický materiál nanášený pomocí ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxid hlinitý) je přibližná hodnota *GPC* 1 Å (0,1 nm). [2] Konkrétně u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je tak možné řídit požadovanou tloušťku na desítky nanometru.



Obrázek 2: Rozdíl mezi uniformitou a konformitou [26]

ALD se dá chápat jako speciální případ CVD, které obecně nedisponuje vlastností saturace tloušťky vrstvy, ale nanášení je spojitý děj, při kterém za vysoké teploty dochází k chemickému rozkladu směsi plynných prekurzorů na požadovaný povrch. Kvůli tomu je u CVD množství nanášeného materiálu závislé na přímém vystavení proudu prekurzorů. Díky saturaci u ALD je oproti CVD možné dosahovat lepších vlastností vyjádřených parametry uniformita a konformita. První zmíněná vyjadřuje, jak moc je tloušťka vrstvy konstantní v horizontálním směru, například v rámci celého křemíkového waferu. Konformita naopak vyjadřuje, jak je vrstva konstantní ve vertikálním směru, například v hlubokých příkopech nebo jiných nepravidelnostech substrátu. Obrázek 2 ukazuje rozdíl mezi uniformitou a konformitou u „surface controlled“ technologie, která je reprezentovaná ALD, a „flux controlled“ technologie, která je reprezentovaná CVD. Je tak zřejmé, že pro kvalitní pokrývání složitých geometrických struktur je ALD vhodnější.



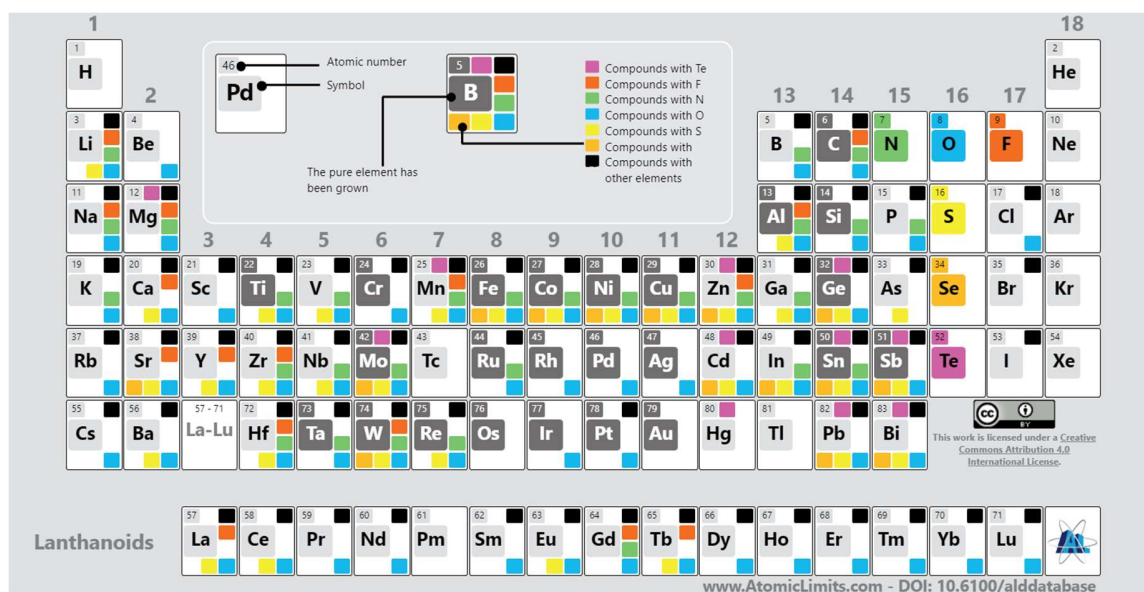
Obrázek 3: Teplotní okno ALD [27]

Další výhodou ALD je potřeba relativně nízké teploty při depozici, které bývají pod 350 °C [3], oproti CVD, kde



jsou typické hodnoty mezi 600 a 1100 °C. [4] Díky tomu je možné nanášet tenké vrstvy na materiály, které by nevydržely vyšší teploty, například polymery. Jsou známy i případy ALD procesů při pokojové teplotě. [5] Ideální teplotu pro daný proces udává teplotní okno (temperature window), tedy rozsah teplot, ve kterém je *GPC* teplotně nezávislé. Teoretické teplotní okno je znázorněno na obrázku 3, ve skutečnosti *GPC* není nikdy zcela konstantní. Tvar skutečné křivky pak záleží na tom, které mechanismy při nízké a vysoké teplotě převládají. Při nízké teplotě může dojít ke kondenzaci plynných prekurzorů na povrchu, což vede k nekontrolovanému růstu. Proti tomu stojí snížení *GPC* vlivem nedostatečné reaktivity prekurzorů zapříčiněné nízkou teplotou. Při nutnosti depozice za nízké teploty se pro zvýšení reaktivity používá ionizovaný co-reactant, takový proces se nazývá PEALD (plasma-enhanced ALD). Na opačném konci teplotního okna zvyšuje *GPC* chemický rozklad prekurzorů na povrch substrátu (chtěný mechanismus u CVD). Nebo může dojít ke snížení *GPC* vlivem přílišné energie molekul na povrchu a jejich desorpci.

Zde si dovoluji upozornit na nejednoznačnost terminologie. [6] Vrstva narostlá během jednoho cyklu se často nazývá monovrstva. U krystalických látek vzniká monovrstva opakováním elementární buňky v některém krystalografickém směru, díky tomu má jasně definovanou tloušťku. Přírodní krystalický  $\text{Al}_2\text{O}_3$  známý jako korund má rozměry elementární buňky  $a = b = 4,76 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,99 \text{ \AA}$ , tedy značně větší, než je monovrstva nanosená pomocí ALD. Materiál nanosený pomocí ALD může být polykrystalický nebo amorfní, je tak zřejmé, že monovrstva v kontextu ALD má jiný význam než při popisu krystalických struktur. V kombinaci se zjednodušenými ilustracemi, jako je ta na obrázku 1, může dojít k představě, že během každého cyklu vzniká dokonalá vrstva, která se s každým cyklem periodicky opakuje.



Obrázek 4: Periodická tabulka znázorňující známé procesy ALD [29]

Periodická tabulka na obrázku 4 ilustruje, které sloučeniny se podařilo pomocí ALD narůst. Nejběžnější jsou binární sloučeniny s kovy, především oxidy a nitridy. Použitím cyklu ABC nebo supercyklu je možné růst i sloučeniny se třemi různými prvky. Jak je vidět na obrázku, existují i procesy, kdy byla deponována vrstva čistého prvku.

Prekurzory pro ALD mají podobnou strukturu – atom kovu, kolem kterého jsou kovalentně vázané molekuly funkčních skupin, ty se nazývají ligandy. Vhodný prekurzor musí mít řadu vlastností:

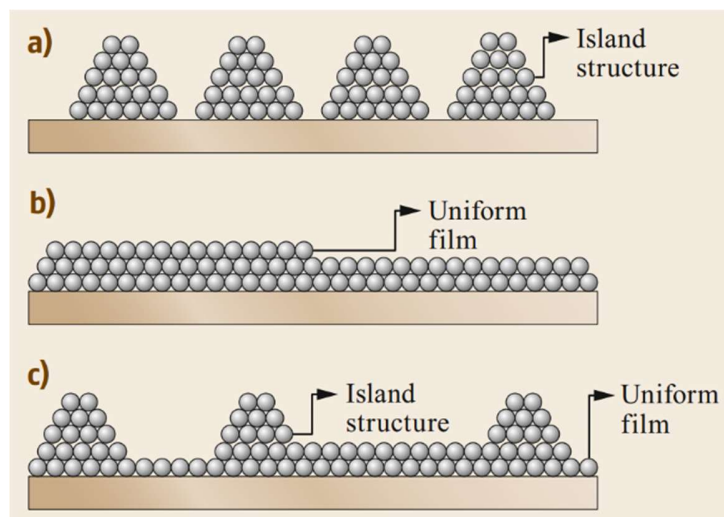
- Prekurzor musí být dostatečně těkavý, aby mohl být v plynném stavu přiveden do reaktoru. Zároveň musí být těkavý i produkt – uvolněný ligand, vznikající při reakci s povrchem, jinak by mohl kondenzovat na povrchu nebo stěnách reaktoru.
- Prekurzor musí dobře chemicky reagovat s povrchem. Zároveň nesmí reagovat sám se sebou nebo s molekulou prekurzoru, který už prošel reakcí s povrchem a je na něm vázaný, v opačném případě by nedocházelo k požadované saturaci během půl-cyklu.
- Prekurzor by se neměl sám tepelně rozkládat.

Dále může mít vlastnosti, které jsou výhodné, ale ne podmínkou, jako je nízká cena, snadná manipulace, nízká toxicita.

Co-reactanty jsou malé lehké molekuly jako vodík, kyslík a jejich sloučeniny, především voda, amoniak a alkyly.

## 2.2 Struktura vrstvy a mechanismy růstu

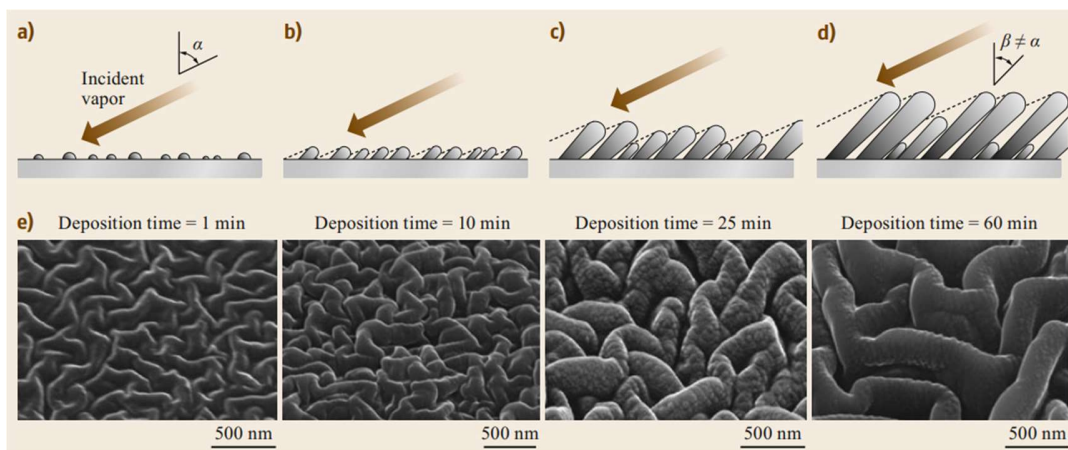
Během procesu růstu dochází k mnoha mechanismům, které ovlivňují jeho výslednou strukturu. Celý proces začíná nárazem deponovaného atomu na povrch substrátu. Adsorbovaný



Obrázek 5. Módy růstu tenkých vrstev; a) VW, b) FM, c) SK [7]

atom, zkráceně adatom, má tendenci difundovat povrchem a tvořit vazby s ostatními adatomy. Spojením více adatomů vzniká na povrchu 2D ostrov. Ty se pak mohou spojovat a vytvořit uniformní vrstvu, tento případ růstu (mód) je znázorněn na obrázku 5 b) a nazývá se Frankův–van der Merweův (FM). Tento mód je nejčastější u homoepitaxního růstu (materiál vrstvy je shodný s materiálem substrátu). Na obrázku 5 a) je Volmerův–Weberův (VW) růst. Při něm nedochází ke slučování jednotlivých ostrovů, a nové atomy jsou deponovány na povrch ostrovů, které tím rostou do výšky a vytváří hrubost povrchu. K tomuto růstu dochází, pokud jsou chemické vazby adatom-adatom silnější než vazby adatom-substrát, dále pokud je vlivem nízké teploty substrátu omezena difúze adatomů, a ty se tak s menší pravděpodobností dostanou do energeticky nejvýhodnější pozice. Roli může hrát i rychlost depozice, pokud je příliš vysoká, adatomy nemusí stihnout dostatečně prodifundovat. Kombinace předchozích dvou módů je Stranskiho-Krastanovův růst, kdy nejprve naroste uniformní vrstva, a po dosažení určité tloušťky se začnou formovat ostrovy, jak je znázorněno na obrázku 5 c).

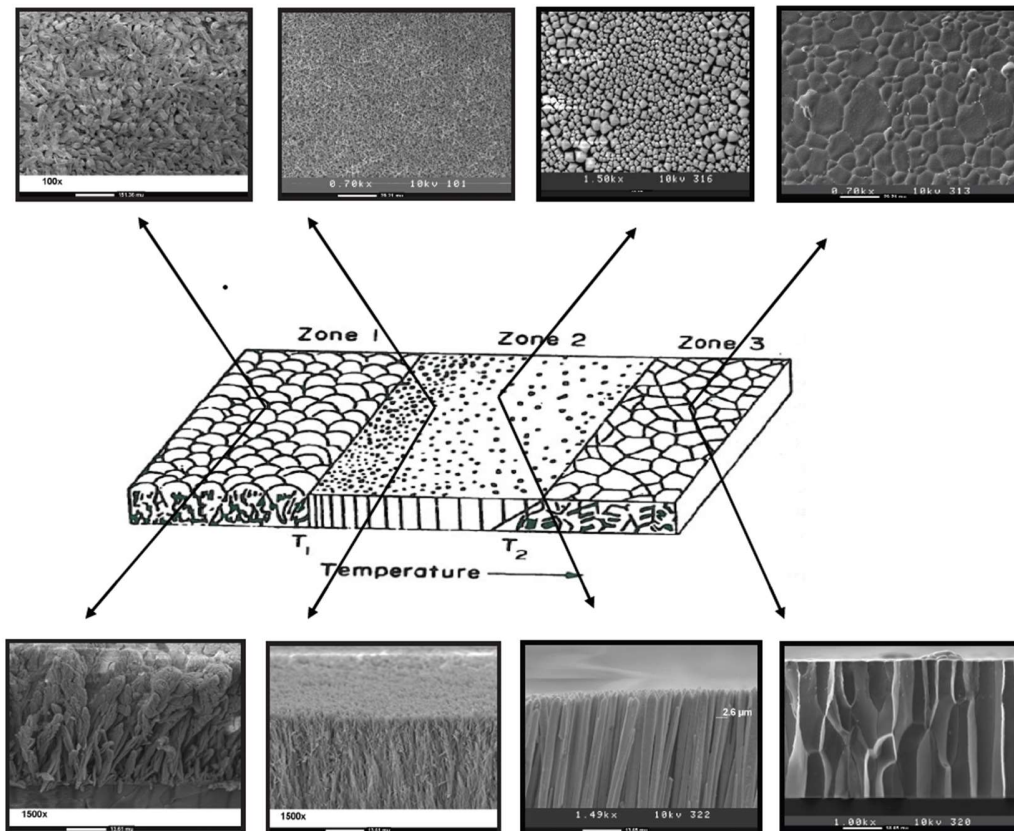
Na podobě výsledné struktury se podílejí i další mechanismy. K samotné adsorpci nemusí dojít a adatom se může odrazit od povrchu, to kvantifikuje parametr pravděpodobnosti adsorpce  $S$  (sticking probability). Pokud je pravděpodobnost adsorpce vyšší u již narostlé vrstvy než u substrátu, přispívá to ke vzniku 3D ostrovů. U ALD se na konci půl-cyklu  $S$  blíží nule – dochází k saturaci. Dalším důležitým jevem je stínění (shadowing), objevuje se, pokud není proud prekursorů kolmý na substrát. Ostrovy na povrchu adsorbují přilétající částice a efekt stínění se tak ještě zvětšuje. PVD metoda GLAD (glancing angle deposition), znázorněná na obrázku 6, tohoto jevu využívá. Metoda spočívá v postupné změně úhlu deponace, díky tomu lze tvořit například složité šroubovicové struktury. Pokud chceme dosáhnout epitaxního růstu, je jev nežádoucí. Zde spočívá jedna z výhod MBE, u této metody jsou střední volné dráhy částic prekursorů dostatečně dlouhé, díky tomu spolu neinteragují na povrch dopadají kolmo, na rozdíl od jiných CVD metod, kde částice při cestě k substrátu náhodně sráží [7] [8].



Obrázek 6: Princip stínění u metody GLAD [7]

V případě neepitaxního růstu – módy V-W a S-K má teplota substrátu zásadní vliv na to, jak mezi sebou ostrovy interagují a jakým způsobem se chovají nové adatomy. Tato teplotní závislost je popsána modelem SZM (structure zone model), ten původně vznikl pro popis růstu pomocí PVD, následně byl upraven tak, aby bylo zahrnuto více parametrů, například tlak, energie dopadajících částic nebo množství příměsí. Přesto může původní model sloužit pro základní přehled o problematice polykrystalických a amorfních vrstev i pro CVD kovů a jejich oxidů. Teplotní parametr je vyjádřen podílem  $T_S/T_M$ , kde  $T_S$  je teplota substrátu a  $T_M$  je teplota tání deponovaného materiálu. Model rozděluje teplotní interval do tří zón, které nelze jednoznačně ohraničit, hranice se budou lišit na použitém materiálu a zmíněných parametrech. Rozdělení vypadá přibližně takto:

- Zóna I:  $0 < T_S/T_M < 0,3$
- Zóna II:  $0,3 < T_S/T_M < 0,5$
- Zóna III:  $0,5 < T_S/T_M$



Obrázek 7: Structure zone model s odpovídajícími snímky z elektronového mikroskopu [37]

Na obrázku 7 je grafické znázornění jednotlivých zón a snímky z elektronového mikroskopu tenké vrstvy scintilačního materiálu CsI(Tl). Zóna I je definovaná nízkou teplotou substrátu, která velmi omezuje povrchovou difuzi adatomů, ty se kvůli tomu stávají součástí

povrchu téměř v místě dopadu, aniž by se stihly shlukovat a pokrývat velké plochy. Nové adatomy se vrství na ty staré a rostou tak tenké sloupky, stínění a nízká míra difúze mají za příčinu prázdná místa mezi sloupky. Některým se daří růst více do šířky a zastínit tak pomalejší, na povrchu proto pozorujeme strukturu podobnou kvěťáku, to lze vidět na levém snímku v dolní řadě. Obecně lze říct, že zóna I vede na amorfní a porézni strukturu. S rostoucí teplotou substrátu roste hustota sloupků, protože se zvyšuje schopnost adatomů difundovat a díky tomu vyplňují prázdná místa, na druhém snímku zleva v dolním řádku je toto dobře vidět, sloupky jsou tenčí a blízko u sebe.

Postupně se tak dostáváme do zóny II, kde je podstatná povrchová difúze. Díky tomu jsou adatomy schopny nacházet energeticky nejvýhodnější pozice, což znamená formování krystalu. Z hlediska celku je vrstva polykrystalická, jednotlivé sloupky jsou krystalická zrna, která rostou rovnoběžně těsně vedle sebe. Stejně jako v případě první zóny dochází k rychlejšímu růstu některých sloupků, to je dáno především krystalovou orientací. V určitých krystalografických směrech je schopnost difundovat nižší, v takových zrnech adatomy stráví více času a je tak větší pravděpodobnost jejich zachycení. Tyto sloupky „vyhrají“ a rostou na úkor ostatních.

Pro zónu III je charakteristická difúze nejen po povrchu, ale celou vrstvou, dochází k rekrystalizaci, tedy úplné změně struktury za vzniku nové. Nově vzniklá zrna mají podobnou velikost a náhodný směr. [9]

## 2.3 Vlastnosti tenkých vrstev a jejich měření

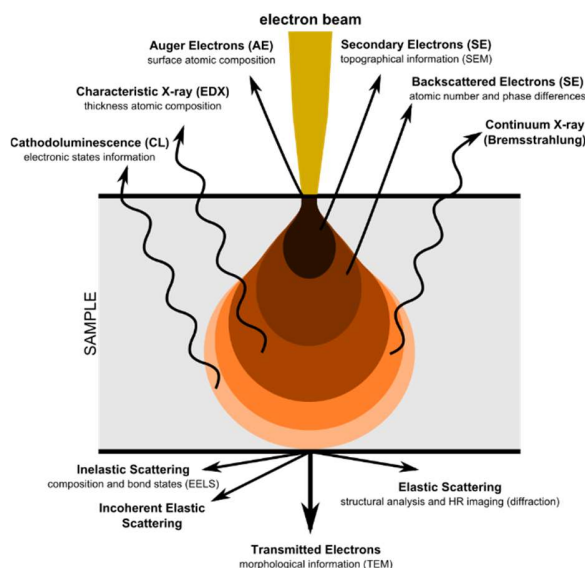
### 2.3.1 Morfologie a topografie povrchu

S vyššími nároky na miniaturizaci zařízení dochází i ke snižování tloušťky tenkých vrstev. Jejich kvalita je přitom více ovlivněna různými nepravidelnostmi povrchu než u silných vrstev materiálu. Pojem morfologie znamená kvalitativní popis povrchu, topografie kvantitativní popis. Metrologie operuje s pojmem hrubost (roughness), která je používána hlavně ve strojírenství, ale zavedené parametry kvantifikující povrch se používají i pro tenké vrstvy. Určitá velikost hrubosti povrchu tenkých vrstev přispívá k větší adhezi mezi vrstvami, ve většině případů je ale hrubost nechtěný jev, protože zhoršuje vlastnosti celé vrstvy. U průhledných vrstev roste s hrubostí také adsorpce záření, stejný jev byl pozorován i pro akustické vlnění. Dále se na příkladu polymerů (teflon a polypropylen) používaných jako dielektrikum u foliových kondenzátorů ukazuje, že kvůli hrubosti povrchu může být elektrické pole lokálně zesílené, a to se projevuje nižší dielektrickou pevností. Stejný efekt byl pozorován i u tenkých vrstev z komplexní keramiky  $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$  (BMN). Na tranzistorech typu TFT (thin film transistor) se zase ukazuje, že nerovnoměrnosti na rozhraní hradlového dielektrika a aktivní polovodičové vrstvy působí jako defekty v krystalické mřížce, s větší hrubostí se tak snižuje pohyblivost náboje. [10]

Pro zobrazení struktur v řádu nanometrů nelze používat klasické optické mikroskopy, ty mohou mít kvůli vlnové délce světla rozlišení zhruba 200 nm. Vznikla proto řada metod, jak omezení optických mikroskopů obejít. Metody můžeme rozdělit na ex situ, to jsou ty, které měří vzorek po ukončení růstu, a in situ, kde probíhá měření během procesu. Ex situ metody můžeme dále rozdělit na elektronové mikroskopy a mikroskopy s rastrující sondou (SPM – scanning probe microscopy).

#### 2.3.1.1 Elektronová mikroskopie

Na úvod je nutno zmínit, že existuje i odvětví in situ elektronové mikroskopie, běžnější je ale stále použití ex situ. Použití elektronů místo fotonů umožňuje řádově tisíckrát lepší rozlišení, to pramení z vlnové podstaty elektronů a závislosti vlnové délky volného elektronu na kinetické energii. Rozlišovací schopnost je omezena optikou a schopností soustředit elektronový paprsek do jednoho místa. Během interakce paprsku s hmotou dochází ke vzniku řady dalších signálů, jak je znázorněno na obrázku 8. Při elastickém rozptylu přilétající elektron neztrácí energii, ale je pouze vychýlen.



Obrázek 8: Signály vznikající při interakci elektronového paprsku s hmotou [30]



V případě krystalického materiálu musí odražené elektrony splňovat Braggovu podmínku, jinými slovy k odrazu dochází jen pod specifickým úhlem, čímž vzniká charakteristický difrakční obrazec. Druhý způsob elastického rozptylu je zapříčiněn Coulombovskou silou (Rutherfordův rozptyl), mezi letícími elektrony a atomovými jádry materiálu. Při neelastickém rozptylu dochází k poklesu energie elektronů, ty mohou být zachyceny a v závislosti na velikosti tohoto poklesu je možné vyšetřovat jeho původ, tato metoda se nazývá EELS (electron energy loss spectroscopy). Dalším projevem neelastického rozptylu je excitace vázaného elektronu předáním energie a následné vyzaření rentgenových paprsků při sestupu na původní energetickou hladinu, vyšetřováním zmíněného záření se zabývá metoda EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), která poskytuje informace o chemickém složení. Elektronová mikroskopie se pak dělí na různé typy podle toho, jaké ze zmíněných signálů sleduje. [11] [12] Uvádí se tři nejběžnější typy:

### **Transmisní elektronový mikroskop (TEM – transmission electron microscope)**

Jde o původní variantu elektronového mikroskopu, podobně jako optický mikroskop funguje na principu prosvícení tenkého vzorku a zachycení prošlých paprsků senzory. Z toho vyplývá, že obraz je 2D reprezentace celého objemu vzorku, pro získání 3D obrazu je nutné vzorek snímat z mnoha úhlů, tato technika se nazývá elektronová tomografie.

Kontrast vzniká buď jako zmíněný difrakční obrazec nebo díky Rutherfordovu rozptylu, přičemž větší hustota nebo tloušťka vzorku se projeví nižší amplitudou zachycených elektronů. Pro větší rozlišení je potřeba vzít v potaz i změnu fáze elektronů při průchodu. Přidáním dalších senzorů je možné vyšetřovat další vlastnosti pomocí zmíněných metod EELS a EDX.

### **Rastrovací transmisní elektronový mikroskop (STEM – scanning transmission electron microscope)**

Už název naznačuje podobnost s předešlou metodou, obě metody také bývají součástí jednoho zařízení a lze mezi nimi přepínat. Rozdíl je v tom, že STEM nevystavuje celý vzorek paralelnímu paprsku elektronů, ale postupně skenuje povrch soustředěným paprskem. Opět je možné použít metody EELS a EDX, dále se používá metoda HAADF (high-angle annular dark field), která detekuje elektrony odražené při Rutherfordově rozptylu. Rozlišení je omezené schopností zaostřit elektronový paprsek, dosahuje se tak většího rozlišení než v případě TEM. Nevýhodou obou je nutnost přípravy vzorku tenkého desítky nanometrů.

### **Rastrovací elektronový mikroskop (SEM – scanning electron microscope)**

Hlavním rozdílem oproti předešlým dvou je možnost zkoumání silnějšího vzorku, protože se zobrazuje především okolí povrchu. Vzorek je opět skenován tenkým elektronovým paprskem za vzniku nových signálů. Hlavní informaci nesou sekundární elektrony, ty jsou uvolněny z obalu přilétajícím primárním elektronem a zachyceny detektorem. Sekundární elektrony mají relativně nízkou energii a díky tomu i krátkou střední volnou dráhu, vzorek tak opustí elektrony uvolněné jen několik nanometrů pod povrch. Díky tomu je možné zobrazit povrch s velkým detailem, rozlišení dosahuje až 1 nm. Kromě sekundárních elektronů se

mohou zkoumat i elektrony odražené Rutherfordovým rozptylem a rentgenové záření. Fotografie na obrázcích 6 a 7 pochází právě z SEM.

### 2.3.1.2 Mikroskopie s rastrující sondou (SPM)

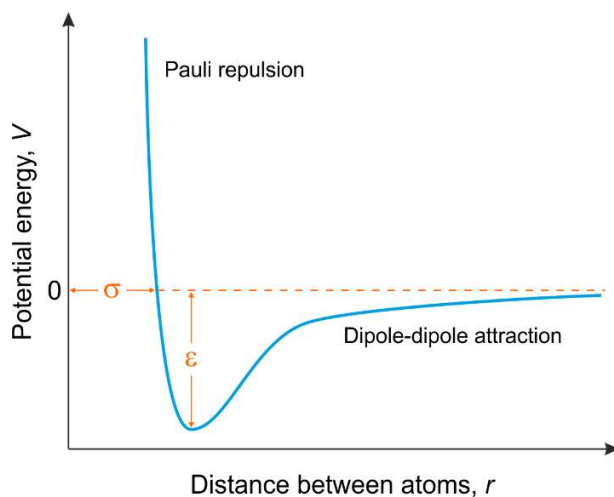
Tyto mikroskopy používají tenký hrot, kterým se postupně skenuje povrch a vyhodnocuje se vzájemná interakce. Takové zařízení je velmi citlivé na vnější vibrace, samotné hroty jsou v rozměrech mikrometrů. Ostrost špičky se vyjadřuje poloměrem zakřivení, který bývá v jednotkách nanometrů. Metody spadající pod SPM mají v závislosti na použitém hrotu velké spektrum měřených vlastností například magnetické síly, elektrickou kapacitu, biochemické složení, teplotu povrchu, ale především jeho topografii. Pro tu se běžně používají dvě metody:

#### Rastrovací tunelový mikroskop (STM – scanning tunneling microscope)

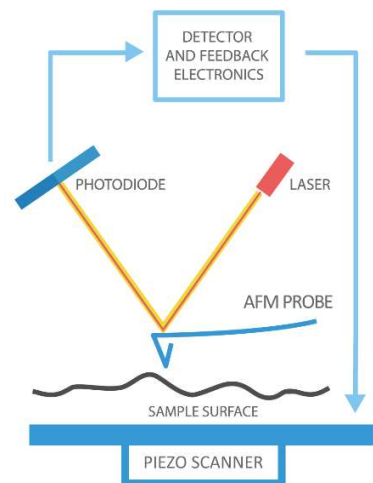
Jde o nejstarší metodu z rodiny SPM. Využívá tunelového proudu, který teče mezi hrotem a substrátem při přiloženém napětí, aniž by se dotýkali. Velikost tunelového proudu vzorkem klesá exponenciálně se vzdáleností od hrotu, díky tomu se na interakci podílí jen povrchová vrstva atomů, mikroskop tak dokáže rozlišit jednotlivé atomy. Piezoelektrické aktuátory pak horizontálně posouvají vzorek a hrot tak skenuje povrch. Pomocí zpětné vazby se upravuje vertikální pozice vzorku tak, aby byl tunelový proud, a tedy i vzdálenost hrotu a povrchu konstantní, díky tomu se získává informace o topografii. Zpětnovazební systém může fungovat obráceně tak, že se udržuje vertikální pozice vzorku i hrotu konstantní a při horizontálním posunu se podle povrchu mění proud. Oba způsoby zpětné vazby se nazývají režim konstantního proudu a režim konstantní výšky. Zjevnou nevýhodou je nutnost vodivého povrchu. [13]

#### Mikroskopie atomárních sil (AFM – atomic force microscope)

Jde o nejmladší a zároveň nejpoužívanější z uvedených metod. Obrázek 9 ilustruje fyzikální princip, na kterém se zakládá AFM.



Obrázek 9: Znárodnění přitažlivých a odpudivých sil mezi atomy [14]



Obrázek 10: Princip snímání povrchu pomocí AFM [14]

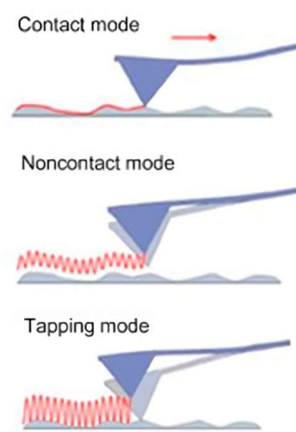


Při přibližování dvou atomů je mezi nimi přitažlivá elektrostatická síla – atomy se chovají jako dipóly. Zároveň na ně působí odpudivá síla plynoucí z Pauliho vylučovacího principu, ta má kratší dosah, ale je silnější. Obě síly působí proti sobě, výsledný průběh je znázorněn na obrázku 9, přičemž v horní polovině je síla odpudivá a v dolní přitažlivá.

Na obrázku 10 je znázorněn princip funkce mikroskopu. Hrot je součástí pružného nosníku se zrcátkem, na které svítí laser a jeho odraz se detekuje. Hrot skenuje povrch, přičemž zmíněné síly ovlivňují jeho vertikální polohu, a tedy i ohnutí nosníku. Tím se mění úhel zrcátka a odražený paprsek dopadá na jinou část detektoru, tato změna signálu odpovídá topografii povrchu. Nosník můžeme modelovat jako pružinu s tuhostí, na jejímž volném konci působí síla. Rozlišujeme režimy statické a dynamické. Při statickém režimu se hrot po celou dobu skenování dotýká povrchu a nerovnosti způsobují ohnutí nosníku, jehož pevný konec je udržován v konstantní výšce. Tuhost nosníku je relativně malá, aby docházelo k co nejmenšímu poškození povrchu a hrotu. Zároveň jsou nevhodné vzorky z měkkých materiálů jako polymery nebo biologické vzorky. Druhou variantou statického režimu je udržování konstantní síly, a tedy i ohnutí nosníku, čehož je dosaženo vertikálním posuvem vzorku v závislosti na povrchu. Vertikální posuv zajišťuje zpětnovazební systém.

Dynamické režimy se vyznačují rozkmitáním nosníku, hrot se může při vychýlení směrem ke vzorku dotknout povrchu, pak jde o semikontaktní (tapping) mód, nebo se hrot v žádné fázi povrchu nedotýká, pak jde o bezkontaktní mód. Při semikontaktním módu se přiblížením hrotu k povrchu sníží amplituda oscilací, ta je pak zpětnovazebním systémem udržována na konstantní hodnotě vertikálním posuvem vzorku. I přes vzájemný dotyk nedochází k takovému poškození vzorku a hrotu, jako u kontaktního (statického) módu. To je dáno absencí horizontálního posuvu při dotyku a také krátkou dobou kontaktu. Bezkontaktní mód úplně eliminuje poškození, hrot kmitá několik nanometrů nad povrchem a nikdy se ho nedotkne. Opět dochází ke změně amplitudy oscilací, ale také ke změně frekvence a fáze kmitání. Zpětná vazba na základě udržování konstantní frekvence umožňuje lepší rozlišení.

Nejlepšího rozlišení se dosahuje při kontaktním módu na úkor poškození, bezkontaktní mód má tyto vlastnosti přesně naopak, a semikontaktní je kompromisem mezi oběma, proto se používá nejčastěji. Všechny tři módy jsou ilustrovány na obrázku 11. [14] [15]



Obrázek 11: Režimy AFM [31]

### 2.3.2 Tloušťka vrstvy

Pro určení tloušťky vrstvy lze použít i metody pro zkoumání povrchu, například pořízením snímku příčného řezu vzorkem pomocí TEM nebo SEM. Také AFM a jiné metody, které umožňují měřit profil povrchu, mohou být použity, stačí na substrátu nechat místo bez naneseného materiálu a změřit výškový rozdíl. Výhodné je ale použít metody umožňující

měření in situ, a díky tomu přesně kontrolovat tloušťku během růstu. Takové metody vyhodnocují změny mezi dopadajícím a odraženým zářením.

### Elipsometrie

Elipsometrie využívá změny v polarizaci světla odraženého od povrchu vrstvy. Elektrickou složku elektromagnetické vlny můžeme popsat lineární kombinací dvou kolmých vektorů. Vektor rovnoběžný s rovinou dopadu se označuje jako p-polarizace, vektor kolmý je s-polarizace. V závislosti na tloušťce vrstvy a jejích optických konstantách se mění poměr amplitud obou vektorů a jejich vzájemný fázový posun. Odražené světlo bude elipticky polarizované, odtud plyne název metody. Následně se sestaví matematický model na základě Fresnelových rovnic, model je charakterizován právě tloušťkou a optickými konstantami. Výsledky predikované modelem se porovnávají s naměřenými hodnotami a parametry modelu se upravují, do té doby, než model odpovídá skutečným datům. [16]

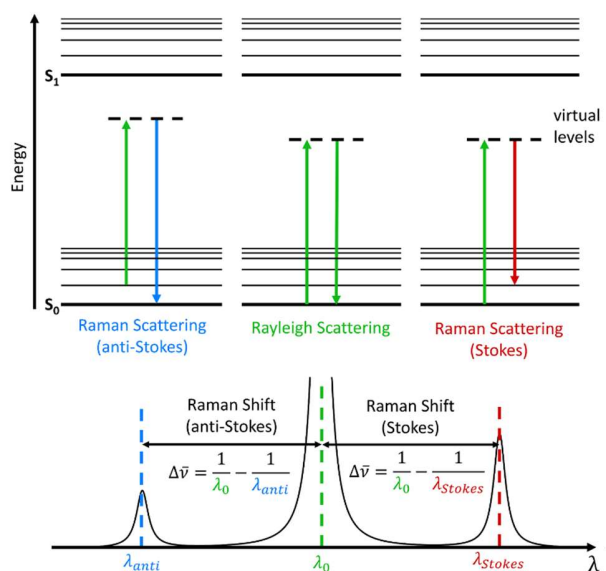
### Rentgenová reflektometrie (XRR – X-ray reflectometry)

Metoda umožňuje měřit tloušťky i více tenkých vrstev nad sebou. Na povrch dopadá rentgenové záření pod takovým úhlem, aby docházelo k úplnému odrazu. Postupně se zvětšuje úhel dopadu, při určitém kritickém úhlu se začne část záření šířit i pod povrchem, a klesá proto intenzita odraženého záření. Při dalším zvětšování úhlu dojde ke konstruktivní interferenci paprsku odraženého od povrchu a paprsku odraženého od rozhraní tenké vrstvy se substrátem, to se projevuje opětovným nárůstem intenzity. Tyto nárůsty se v rostoucím úhlem periodicky opakují. Naměřený graf intenzity v závislosti na úhlu je opět porovnáván s matematickým modelem, který se iterativně upravuje. Dále je intenzita závislá na hustotě materiálu a hrubosti povrchu. [17]

## 2.3.3 Chemické složení

### Ramanova spektroskopie

Na povrch dopadá laserový paprsek, přičemž většina záření se odráží zrcadlově, malá část záření, méně než jedna desetina intenzity, se elasticky rozptýlí, při tom se nemění energie – vlnová délka záření (Rayleighův rozptyl). Asi jedna miliontina dopadajících fotonů se rozptýlí neelasticky, tedy dojde k výměně energie s částicemi povrchu. Pohlčený foton změní mód vibrace dané molekuly, módy jsou kvantované podobně jako energetické úrovně elektronového obalu.

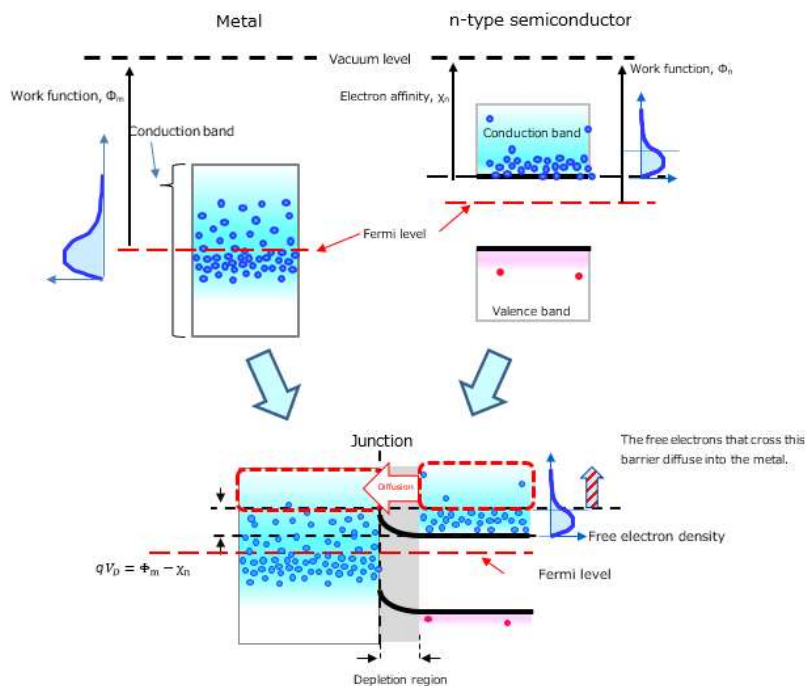


Obrázek 12: Princip Ramanovy spektroskopie [18]

Analogicky poté dojde k poklesu na nižší vibrační mód a vyzáření fotonu. Jeho energie může být nižší i vyšší než energie původního dopadajícího fotonu. Záleží, jestli je energie nového vibračního módu vyšší nebo nižší než energie módu před dopadem fotonu. Pokud má vyzářený foton nižší energii, jedná se o Stokesův rozptyl, pokud vyšší, jedná se o anti-Stokesův rozptyl, souhrnně se oba nazývají Ramanův rozptyl. Všechny tři popsané možnosti rozptylu jsou ilustrovány na obrázku 12. Vrcholy naměřené intenzity se vykreslují v závislosti na vlnovém čísle, jednotkou je  $\text{cm}^{-1}$ . Velikost posunu mezi Rayleighovým rozptylem a Ramanovým rozptylem je pro konkrétní molekuly charakteristický a lze tak zjišťovat jejich přítomnost ve vzorku. [18]

### 2.3.4 C-V charakteristika

Měření závislosti kapacity na přiloženém napětí je metoda pro charakterizaci polovodičů. Využívá napěťové závislosti šířky vyprázdněné oblasti, která vzniká při Schottkyho kontaktu, p-n přechodu a strukturách kov-oxid-polovodič (MOS – metal-oxide-semiconductor). V této práci bude závislost využita k určení koncentrace nosičů v tenké vrstvě ZnO kontaktované zlatou elektrodou za vzniku Schottkyho kontaktu.



Obrázek 13: Vznik Schottkyho bariéry [32]

Na obrázku 13 je znázorněn vznik Schottkyho kontaktu. Při kontaktu materiálů dojde k difúzi elektronů do kovu, vyrovnání Fermiho hladin a ohnutí pásů polovodiče, čímž vzniká potenciálová bariéra, která brání elektronům dále difundovat. Velikost bariéry se určuje podle vztahu:

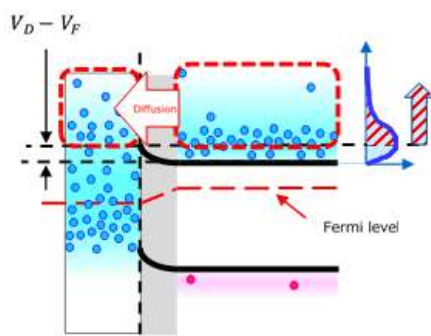
$$qU_D = \Phi_m - \chi_n$$

Kde  $qU_D$  je velikost bariéry v elektronvoltech,  $\phi_M$  je výstupní práce kovu a  $\chi_n$  je elektronová afinita polovodiče. V případě ZnO a zlata je velikost bariéry přibližně 1 eV.

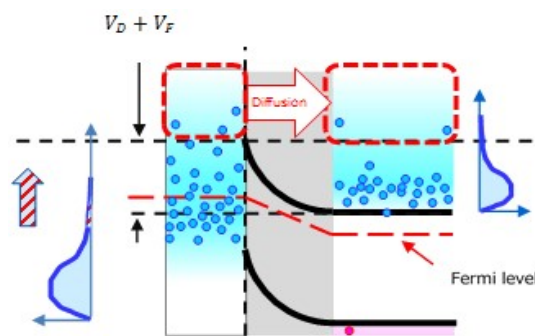
Kov má větší koncentraci elektronů, které se navíc hromadí na povrchu a tím odpuzují elektrony v polovodiči, po kterých v okolí kontaktu zůstávají kladné donory a vzniká tak ochuzená vrstva. Její šířka je určena podle:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{qN_D}(U_D - U)}$$

Kde,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita polovodiče,  $N_D$  je koncentrace dopantů,  $q$  je elementární náboj,  $U_D$  je Schottkyho bariéra a  $U$  je napětí přiložené na kov.



Obrázek 15: Schottkyho přechod v propustném směru [32]



Obrázek 14: Schottkyho přechod v závěrném směru [32]

Na obrázku 15 je na kov přiloženo kladné napětí, které snižuje úroveň Fermiho hladiny kovu a tím i potenciálovou bariéru, kontakt se stává vodivý. Na obrázku 14 je naopak přiloženo záporné napětí, které bariéru zvětšuje. Změnou napětí se zároveň mění šířka ochuzení oblasti.

C-V charakteristika se měří přiložením stejnosměrného napětí se superponovaným střídavým signálem s malou amplitudou, který nepatrně mění šířku ochuzené vrstvy a tím i její kapacitu. Kapacita je pak při daném stejnosměrném určena vztahem:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta U}$$

Kde  $\Delta U$  odpovídá změně napětí díky střídavé složce,  $\Delta Q$  je změna náboje v ochuzené vrstvě polovodiče. Ta se chová jako izolant, proto se se změnou její šířky mění i kapacita mezi polovodičem a elektrodou. Šířka je zároveň závislá na dotaci polovodiče. Lze tak určit vztah mezi dotací (koncentrací volného náboje) a naměřenou změnou kapacity:

$$N_D = \frac{2}{2\varepsilon_0\varepsilon_r S^2} \left( \frac{d \frac{1}{C^2}}{dV} \right)^{-1}$$

Kde  $S$  je plocha přechodu, v našem případě to bude plocha zlaté elektrody.

## 2.4 Aplikace tenkých oxidových vrstev v elektronice

### 2.4.1 Oxidy v optoelektronice

Oxidy kovů nacházejí místo v optoelektronice díky vlastnostem jako je průhlednost, vodivost, případně ohebnost. Průhlednost je vysvětlována vznikem polaronů, to jsou kvazičástice vznikající interakcí volných elektronů s ionty v krystalické mřížce. Elektrony svým pohybem přitahují nebo odpuzují ionty, což zpětně ovlivňuje pohyb elektronů, takový systém se jeví jako částice s větší efektivní hmotností než samotný elektron. Vyšší efektivní hmotnost brání v rozkmitání elektronu na frekvenci dopadajícího světla a následného odrazu fotonu od povrchu, foton tak materiálem prochází. [19]

#### ITO

Nejpoužívanějším oxidem pro optoelektroniku je  $\text{In}_2\text{O}_3$  s příměsí cínu – ITO (indium tin oxide). Nejširší použití je ve spotřební elektronice, konkrétně v LCD (liquid crystal display) a OLED (organic light-emitting diode) displejích telefonů, monitorů, televizí, a podobně. ITO může být součástí průhledných tenkovrstvých tranzistorů (TFT), které slouží pro individuální řízení barvy a jasu každého pixelu. Dále se ITO používá pro dotykové obrazovky jako kapacitní vrstva. Ve vojenství, a postupně i v civilní dopravě, se používá pro výrobu průhledových displejů (HUD – head-up display). [20]

#### ZnO

ZnO je přímý polovodič, který se do budoucna jeví jako perspektivní materiál pro řadu aplikací, kde by mohl nahradit stávající materiály. Vybrané vlastnosti jsou uvedené v tabulce 1. [21]

Tabulka 1: Vlastnosti ZnO

| Parametr                       | Hodnota                                |
|--------------------------------|--|
| Šířka zakázaného pásu          | 3,37 eV                                |
| Relativní permitivita          | 8,66                                   |
| Energie excitonové vazby       | 60 meV                                 |
| Elektronová afinita            | 4,35 eV                                |
| Krystalová struktura při 300 K | Wurtzit                                |
| Mřížkové konstanty             | a: 325 pm; c: 521 pm                   |
| Intrinsická koncentrace nosičů | $<10^6 \text{ cm}^{-3}$                |
| Reálná vodivost vlivem defektů | $10^{16}$ až $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ |
| Průrazné napětí                | $5 \times 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$       |

Optoelektronika je odvětví, ve kterém ZnO nachází využití zejména díky širokému zakázanému pásu, průhlednosti a levné výrobě. Široký zakázaný pás odpovídá energii ultrafialového záření, při dodání vhodných dopantů lze dosáhnout modré luminiscence, v tomto ohledu by ZnO mohl nahradit LED založené na GaN, které jsou náročnější na výrobu. Lépe v porovnání s GaN vychází i díky vysoké energii excitonové vazby (u GaN 25 meV). Exciton je energetický stav nacházející se těsně pod vodivostním pásem, rozdíl mezi nimi je právě energie excitonové vazby. Elektron ve valenčním pásu se po pohlcení fotonu může dostat na tuto energetickou hladinu, přičemž zůstává Coulombovskou silou vázán se vzniklou dírou, není tedy volný. Čím větší je energie vazby, tím je menší pravděpodobnost tepelné excitace až do vodivostního pásu, kde by elektron mohl dosahovat širšího spektra kinetických energií, což by se při rekombinaci projevilo širším spektrem vyzářených energií. Záření ZnO je tak oproti GaN při pokojové teplotě více monochromatické, to je výhodné jak pro LED, tak pro polovodičové lasery. [21]

Vodivost nominálně nedotovaného ZnO je typu N, to je zapříčiněno především kyslíkovými vakancemi a zinkovými intersticiály. Tyto defekty vedou na fotoluminiscenci na nižších vlnových délkách – fialové, modré a zelené světlo. Kyslíkové vakance se projevují jako donory, které kompenzují akceptory dodané za účelem dosažení vodivosti typu P, a tím možnost dotace omezují.

V oblasti průhledných vodivých vrstev by ZnO mohlo nahradit zmíněné ITO, ZnO je nejen levnější, ale indium je v zemské kůře tak vzácné, že se upozorňuje na vyčerpání jeho zásob během několika desítek let. Pro dosažení srovnatelné vodivosti se ZnO dotuje hliníkem (AZO) nebo galiem (GZO).

## 2.4.2 Oxidy s vysokou permitivitou

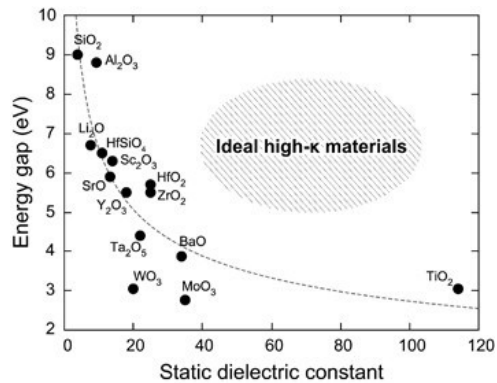
Exponenciální růst výkonu integrované elektroniky zvyšuje nároky na jednotlivé prvky. Snižováním délky a šířky kanálů unipolárních tranzistorů dochází také ke snižování plochy hradlového dielektrika, a tím ke snižování proudu kanálem, podle vzorce:

$$I_D = \frac{1}{2} \frac{W}{L} \mu C_{ox} (U_{GS} - U_T)^2$$

Kde  $W/L$  je poměr šířky a délky kanálu,  $\mu$  je vodivost nosičů,  $C_{ox}$  je kapacita hradlového oxidu,  $U_{GS}$  je napětí mezi hradlem a sourcem,  $U_T$  je prahové napětí.

Pro zvýšení proudu na jednotku plochy je třeba zvýšit proud jednotlivými tranzistory, nejlépe se ovlivňuje právě velikost kapacity. Snižováním tloušťky dielektrika dojde ke zvýšení kapacity, tedy i proudu a celkového výkonu zařízení. V minulém století se jako materiál hradlového dielektrika používal  $\text{SiO}_2$ , který se tepelnou oxidací nechal narůst na povrchu křemíkového substrátu. Snižováním tloušťky dielektrika až ke hranici jednoho nanometru roste významně tunelový proud hradlem, což snižuje výkon součástky. Řešením je použití dielektrika s vyšší permitivitou.  $\text{SiO}_2$  má relativní permitivitu 3,9 a šířku zakázaného pásu mezi

valenčním a vodivostním pásem (bandgap) 8,9 eV. V anglické literatuře se používá termín high- $\kappa$  pro dielektrika s vyšší relativní permitivitou než  $\text{SiO}_2$  a low- $\kappa$  pro ty s nižší. Vyšší permitivita je vykoupena nižší energií zakázaného pásu. Nižší energie zakázaného pásu znamená více volných nosičů v materiálu, které se mohou podílet na polarizaci dielektrika a tím zvyšovat permitivitu. Tato závislost spolu s nejběžnějšími oxidy je vykreslena na obrázku 16. Dále je pro potřebu integrovaných tranzistorů nutné brát v potaz i stabilitu daného oxidu na křemíkovém substrátu, nebo teplotu, při které oxid krystalizuje a zvyšuje tak svoji hrubost. Jako nejvhodnější se ukázal



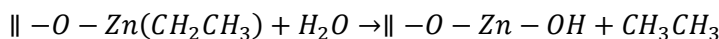
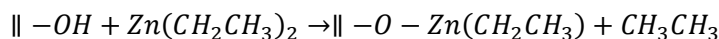
Obrázek 16: Závislost šířky zakázaného pásu relativní permitivitou [33]

$\text{HfO}_2$  s relativní permitivitou  $\sim 20$  a velikostí zakázaného pásu  $\sim 5,6$  eV. V komerčních zařízeních se začal používat v letech 2007 a 2008 (technologický uzel 45 nm). [22]

Nároky na vysokou permitivitu jsou ještě vyšší u kondenzátorů v DRAM buňkách. Zmenšování paměťových buněk je opět potřeba kompenzovat pro zachování kapacity, která musí při čtení poskytnout dostatečný náboj, aby byl vůbec registrovatelný, na jednu buňku se uvádí potřebná kapacita  $\sim 10$  fF. [23] Jednou cestou je změna struktury kondenzátorů z planární na 3D, díky tomu je možné zvětšit plochu kondenzátorů. Ty se nejčastěji vyrábí jako válce s výškou přesahující průměr podstavy až stonásobně. Pro konformní nanášení dielektrika se používá ALD. V současnosti se jako dielektrikum pro komerční účely používá struktura tří tenkých vrstev  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .  $\text{ZrO}_2$  má šířku zakázaného pásu a permitivitu téměř shodné s  $\text{HfO}_2$ , jak jde poznat z obrázku. Amorfni vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ve struktuře používá pro snížení svodového proudu polykrystalického  $\text{ZrO}_2$ . [23]

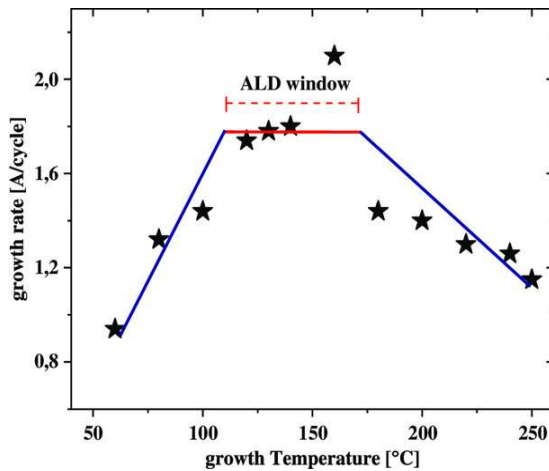
## 2.5 Poznatky o růstu ZnO pomocí ALD

Nejběžnější ALD proces růstu ZnO zahrnuje prekurzory diethylzinek (DEZ) a deionizovanou vodní páru. Vzorec DEZ můžeme napsat jako  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{Zn} - \text{C}_2\text{H}_5$ . Jak je vidět, jsou to dva ethyly – ligandy vázané na jeden atom zinku. Tyto prekurzory budou použity v experimentální části. Chemické reakce jsou popsány rovnicemi:

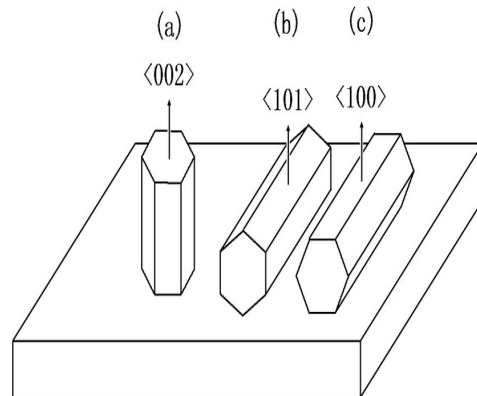


Symbol  $\parallel$  značí povrch. V prvním půl-cyklu, se přivádí DEZ, který reaguje s hydroxylovou skupinou na povrchu, váže se na povrch a při tom ztrácí jeden ligand. V druhém půl cyklu se přivádí vodní pára, která dodává atom kyslíku, prekurzor ztrácí i druhý ligand a na povrchu opět zůstává hydroxylová skupina.

Teplotní okno bylo určeno empiricky a leží mezi teplotami 100 a 200 °C, jak je ukázáno na obrázku 18. Dále můžeme vidět, že *GPC* se v tomto okně pohybuje přibližně mezi 1,7 a 2,1 Å. Teplota při růstu má velký vliv na vlastnosti narostlé vrstvy. V teplotním okně je struktura ZnO polykrystalická, pro teplotu 300 °C dochází k epitaxnímu růstu. Jak bylo zmíněno, nejběžnější krystalická struktura ZnO se nazývá wurtzit, patřící do hexagonální krystalografické soustavy. Pro teploty nižší než 100 °C a vyšší než 200 °C je krystalografická orientace ZnO (002), v teplotním okně převládá orientace (100), orientace jsou znázorněny na obrázku 17. [24] [25]

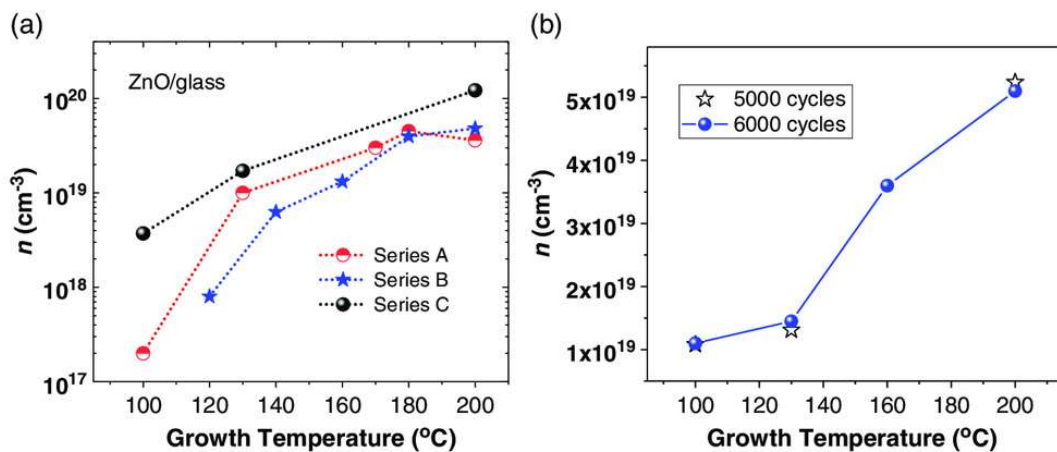


Obrázek 18: ALD Teplotní okno pro ZnO [24]



Obrázek 17: Krystalická orientace ZnO [34]

Jak bylo zmíněno, vodivost nedotovaného ZnO je typu N s koncentrací elektronů  $10^{16}$  až  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ . Ukazuje se, že teplota má vliv na podíl zinku a kyslíku v materiálu, změna v podílu pak ovlivňuje převládající typ poruchy v krystalické mřížce. Pro nižší teploty je ZnO více bohatý na kyslík, pro vyšší teploty naopak na zinek. Přebytečné atomy zinku vytváří intersticiály ochotnější, než přebytečné atomy kyslíku, proto je v krystalu při vyšších teplotách



Obrázek 19: Závislost volných nosičů na teplotě; a) pro 1000 cyklů, b) pro 5000 a 6000 cyklů [24]



více poruch. Tato teplotní závislost je více významná při nižších tloušťkách vrstvy. Vliv tloušťky je dobře vidět na obrázku 19 a), průběh je pro vrstvu narostlou během 1000 cyklů, což odpovídá přibližně 200nm vrstvě. Průběh 19 b) odpovídá tloušťce větší než jeden mikrometr. V prvním případě je rozdíl maximální a minimální vodivosti téměř o tři řády, v druhém případě je změna pouze o půl řádu. Pro dosažení P dotace, je nutné růst vrstvu při nízké teplotě, aby v materiálu nebyla příliš velká koncentrace elektronů. [24]

*Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti ZnO pro různé teploty ALD růstu [25]*

| Teplota substrátu (°C) | Velikost zrna (nm) | Podíl Zn (%) | Podíl O (%) | O/Zn |
|------------------------|--------------------|--------------|-------------|------|
| 80                     | 32,1               | 42,20        | 58,80       | 1,38 |
| 100                    | 46,7               | 43,24        | 46,76       | 1,31 |
| 150                    | 49,5               | 44,91        | 55,09       | 1,23 |
| 180                    | 56,3               | 44,78        | 55,22       | 1,23 |

V tabulce 2 jsou převzaté hodnoty vlastností ZnO pro různé teploty růstu. Můžeme vidět zmíněný nárůst podílu Zn při vyšších teplotách. Dále je při vyšších teplotách vidět nárůst velikostí krystalických zrn.

## 3 Růst a charakterizace vrstev ZnO

Celkem bylo vytvořeno pomocí ALD dvanáct vzorků s šesti různými tloušťkami, jeden vzorek byl ponechán bez depozice. Tloušťky připravených vrstev jsou v tabulce. Substrát pro depozici byl N-dotovaný křemík s dotací přibližně  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Všechny vzorky byly zkoumány pomocí AFM. Vzorky s tloušťkami 20 a 50 nm byly dále podrobeny měření C-V charakteristiky.

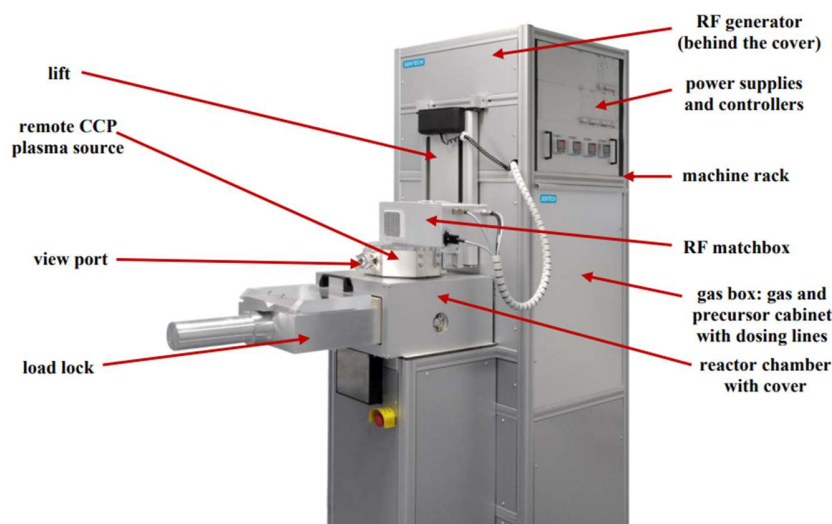
Tabulka 3: Přehled připravených vrstev ZnO

| Tloušťka vrstvy (nm) | Počet cyklů | Počet vzorků |
|----------------------|-------------|--------------|
| 0                    | 0           | 1            |
| 1                    | 6           | 1            |
| 2                    | 12          | 1            |
| 5                    | 29          | 1            |
| 20                   | 118         | 3            |
| 50                   | 294         | 2            |
| 100                  | 588         | 3            |

### 3.1 Příprava vzorků

#### 3.1.1 ALD růst

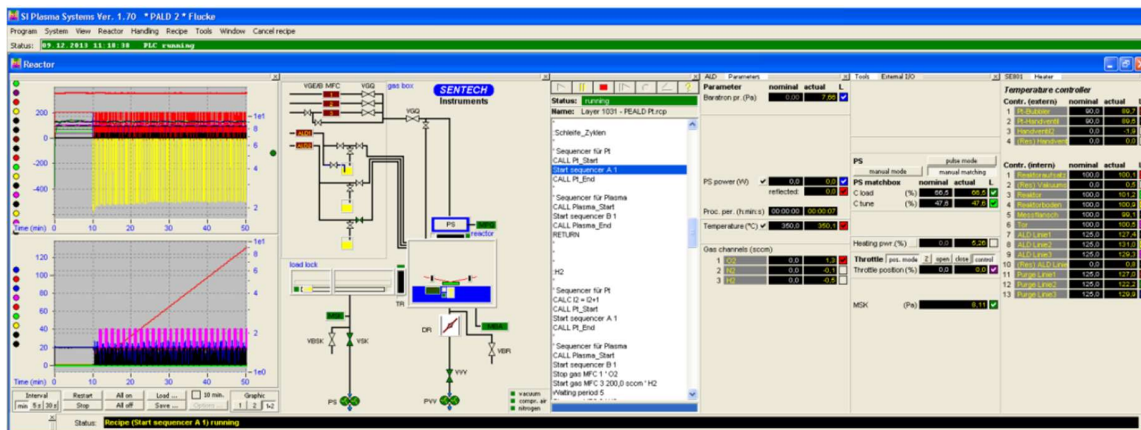
Pro růst byl použit systém SI PEALD LL od společnosti SENTECH. Jedná se o systém určený pro růst tenkých vrstev pro výzkumné účely. ALD systémy pro průmyslové aplikace dodává například společnost Beneq. PE (plasma-enhanced) v názvu značí, že systém je



Obrázek 20: Systém Sentech SI PEALD LL [35]

vybaven zdrojem plazmatu pro použití jeho použití jako co-reactantu, plazma je více reaktivní než například často používaná vodní pára, což umožňuje snížit teplotu růstu na substrátech, které by vysoké teploty poničily. Dále je přítomen elipsometr pro měření tloušťky vrstvy in situ. Na obrázku 20 je fotografie zařízení včetně popisků jednotlivých částí.

Zařízení se ovládá pomocí dodaného softwaru s grafickým rozhraním pro intuitivní ovládání a rychlou vizuální kontrolu správného chodu, na obrázku 21 je snímek programu.



Obrázek 21: Software pro řízení ALD [35]

Jednotlivé ventily u nádob s prekurzory lze otevírat nebo zavírat kliknutím na příslušný symbol. Uživatel může sledovat časový průběh tlaku v komoře, ale také teplot různých částí systému. Před samotným růstem je nutné tyto teploty zadat a počkat, než k dojde k zahřátí komory a přírodních trubek prekurzorů. Proces růstu je řízen automaticky podle receptu, což je skript, ve kterém jsou specifikovány jednotlivé kroky aparatury, které si uživatel může upravovat podle sebe. Parametry růstu dodané výrobcem pro termální růst ZnO jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka 4: Parametry růstu ZnO

| Prekurzor          | Co-reactant      | Délka cyklu (s) | Tlak (Pa) | GPC (Å/cyklus) | Teplota substrátu (°C) |
|--------------------|------------------|-----------------|-----------|----------------|------------------------|
| Diethylzinek (DEZ) | H <sub>2</sub> O | 5,12            | 10        | 1,7            | 200                    |

V tabulce jsou uvedeny délky jednotlivých kroků – vpuštění prekurzorů a vypuzování obsahu reaktoru čistým dusíkem.

Tabulka 5: Doby trvání jednotlivých kroků

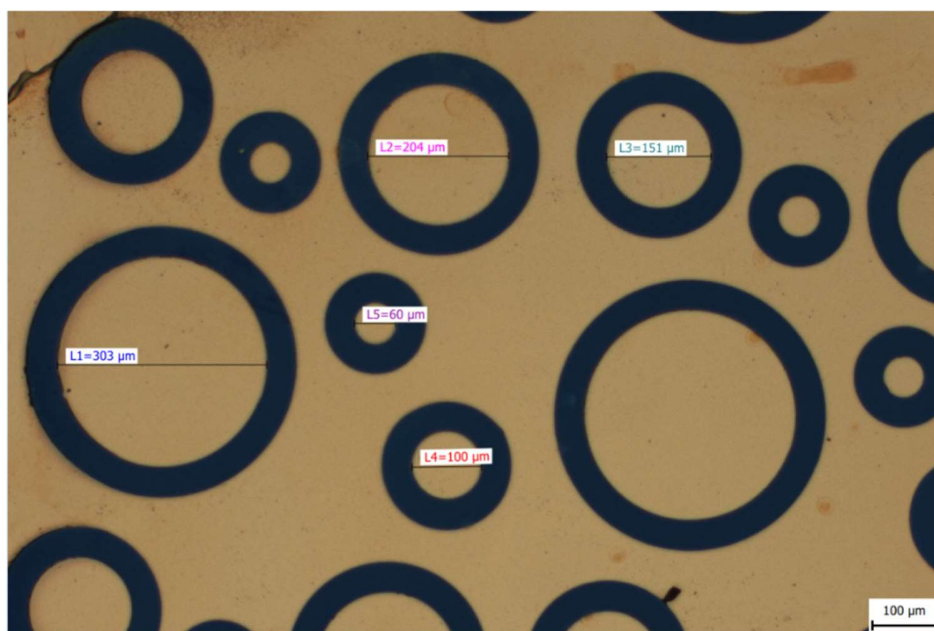
| Prekurzor | Vypuzení | Co-reactant | Vypuzení |
|-----------|----------|-------------|----------|
| 40 ms     | 5000 ms  | 80 ms       | 5000 ms  |

Růst probíhal na všech vzorcích naráz, přičemž po uplynutí požadovaného množství cyklů pro konkrétní tloušťku byly dané vzorky vyjmuty z reaktoru, poté růst pokračoval na zbylých vzorcích. Nominální tloušťky vrstev uvedené dříve se mohou od skutečných lišit zejména pro

tloušťky 1, 2 a 5 nm vlivem proměnlivého *GPC* při prvních několika cyklech. Po dokončení růstu všech tlouštěk byla provedena charakterizace povrchu pomocí AFM a chemické složení pomocí Ramanovy spektroskopie. Po těchto měřeních byly vzorky upraveny pro měření následující.

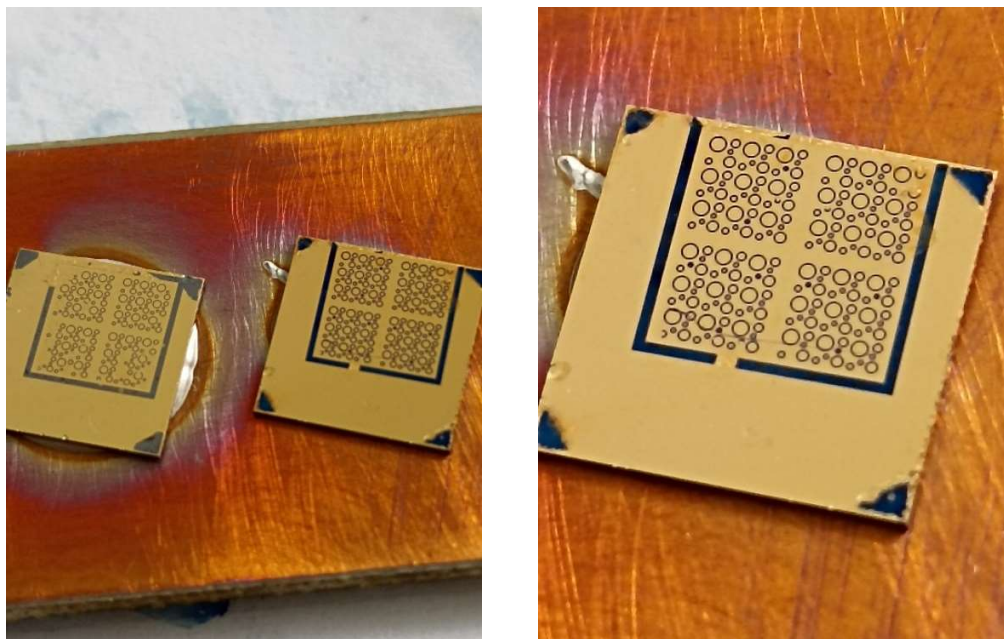
### 3.1.2 Naprašování elektrod

Pro měření kapacity ochuzené vrstvy bylo nutné napařit elektrody s definovanou velikostí. Celý proces se skládal z několika kroků. Nejprve byla na substráty nanášena tenká vrstva fotorezistu pomocí metody spin coating. Použitý spin coater je od společnosti Ossila. Metoda se řadí mezi nanášení tenkých vrstev pomocí prekurzoru v kapalně fázi. Na substrát je nanášena kapka prekurzoru, substrát se následně roztočí a díky odstředivé síle se kapalina rozteče po celém povrchu a vytvoří uniformní vrstvu. Ta po odpaření tekuté kapalně složky roztoku vytvrdne. Po nanášení následovalo přenesení motivů kontaktů na fotorezist. K tomu byl použit fotolitograf MicroWriter ML 3 od společnosti Quantum Design. Přístroj umožňuje přenesení motivu bez použití fotolitografických masek, díky tomu je vhodný pro výzkumné účely. Povrch je ozářován UV zářením, minimální rozměr motivu, který přístroj umožňuje je 600 nm. Po vyvolání byla na vzorky nanášena tenká 90 nm silná vrstva zlata, k tomu byl použit naprašovač Q150T od společnosti Quorum. Následně byl rozpuštěn zbytek fotorezistu a vznikla tak výsledná struktura s nanesenými elektrodami. Nepodařilo se však rozpustit fotorezist na vzorcích se 100nm vrstvou ZnO, kvůli tomu byly vzorky nepoužitelné pro další měření. Pro přípravu ostatních vzorků byl použit jiný fotorezist. Na obrázku 22 je snímek z optického mikroskopu, na kterém jsou vidět kruhové elektrody s různými rozměry. Nominální průměry elektrod jsou 60, 100, 150, 200 a 300  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 22: Snímek zlatých elektrod

Vzorky byly pomocí stříbrné pasty připevněny na cuprexitovou destičku s měděným povrchem, který slouží jako druhá elektroda při měření. Pro vytvrzení stříbrné pasty byla destička se vzorky vložena na 30 minut při 150 °C do pece UN55 od společnosti Memmert. Na obrázku 23 jsou fotografie hotových vzorků.



Obrázek 23: Fotografie připravených vzorků, včetně detailnějšího snímku

## 3.2 Charakterizace vrstev ZnO

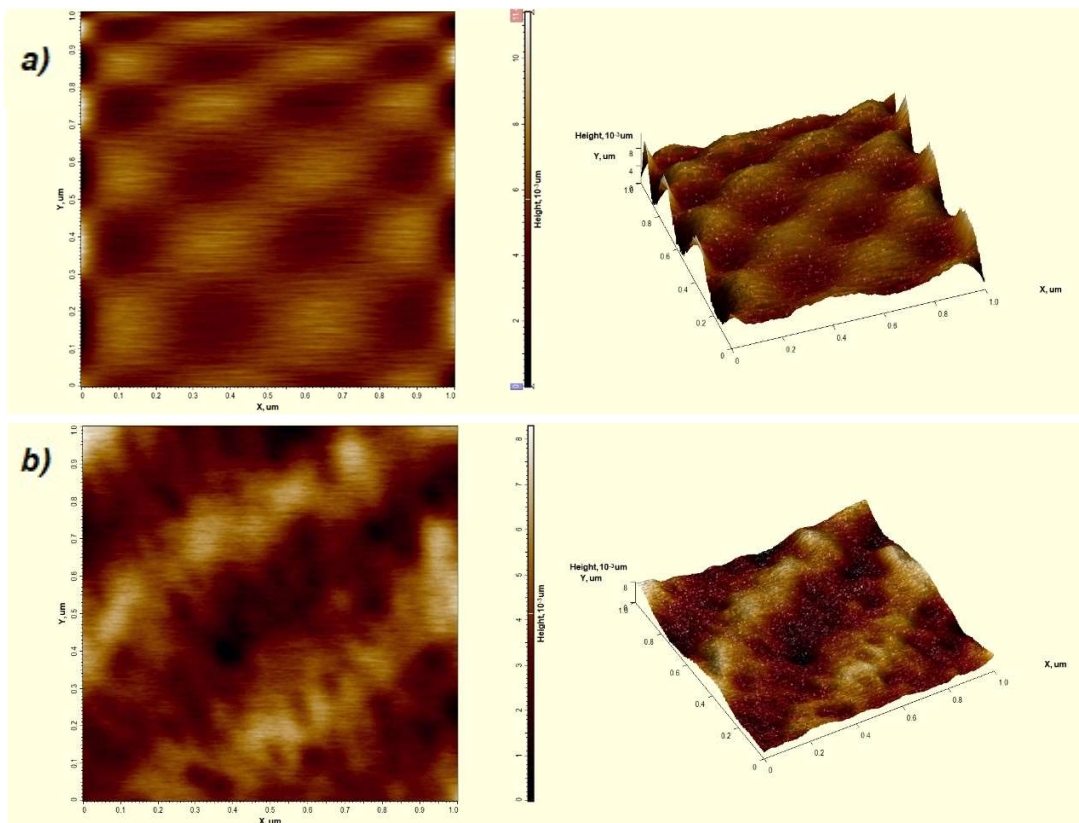
### 3.2.1 AFM

Pomocí AFM byly pořízeny snímky povrchů vzorků pro kvalitativní a kvantitativní analýzu povrchu. Vrstvy o tloušťkách 1, 2 a 5 nm, včetně čistého substrátu, byly snímány za účelem zkoumání mechanismu vzniku vrstvy. Snímaná plocha byla shodně u všech vzorků  $1 \times 1 \mu\text{m}$  s rozlišením  $256 \times 256$  pixelů, dva pixely jsou tak od sebe vzdáleny 3,9 nm. Výsledný obraz je poskládán z 256 profilů povrchu.

Snímání čistého substrátu, 1 a 2nm vrstvy se ukázalo být problematické, z neznámého důvodu neodpovídaly výsledné snímky předpokladům. Běžná technika zpracování AFM snímku spočívá v odečtení křivky, nejčastěji prvního řádu, od každého nasnímaného profilu. Tím se vykompenzuje nežádoucí naklopení vzorku. Zejména povrch čistého substrátu by měl být velice homogenní, bez viditelných struktur. Změřené profily byly hladké, absence výrazných náhodných nepravidelností je prvním ukazatelem problému. Po zmíněné úpravě snímku byly přítomny artefakty spočívající v opakujících se strukturách v podobě kopců a údolí. Pokud by takto povrch skutečně vypadal, při snímání větší plochy by struktur bylo

zachyceno více a jevíly by se menší, to se však nestalo a jejich velikost se měnila úměrně s velikostí snímku. To vede k závěru, že se povrch nepodařilo správně zachytit, a to ani po různé kombinaci parametrů měření (rychlost snímání, zisk zpětné vazby, velikost vzájemných sil, rozlišení, velikost snímané plochy). Pro představu je na obrázku 24 a) snímek čistého substrátu. Vrstvy o tloušťce 1 a 2 nm vypadaly totožně.

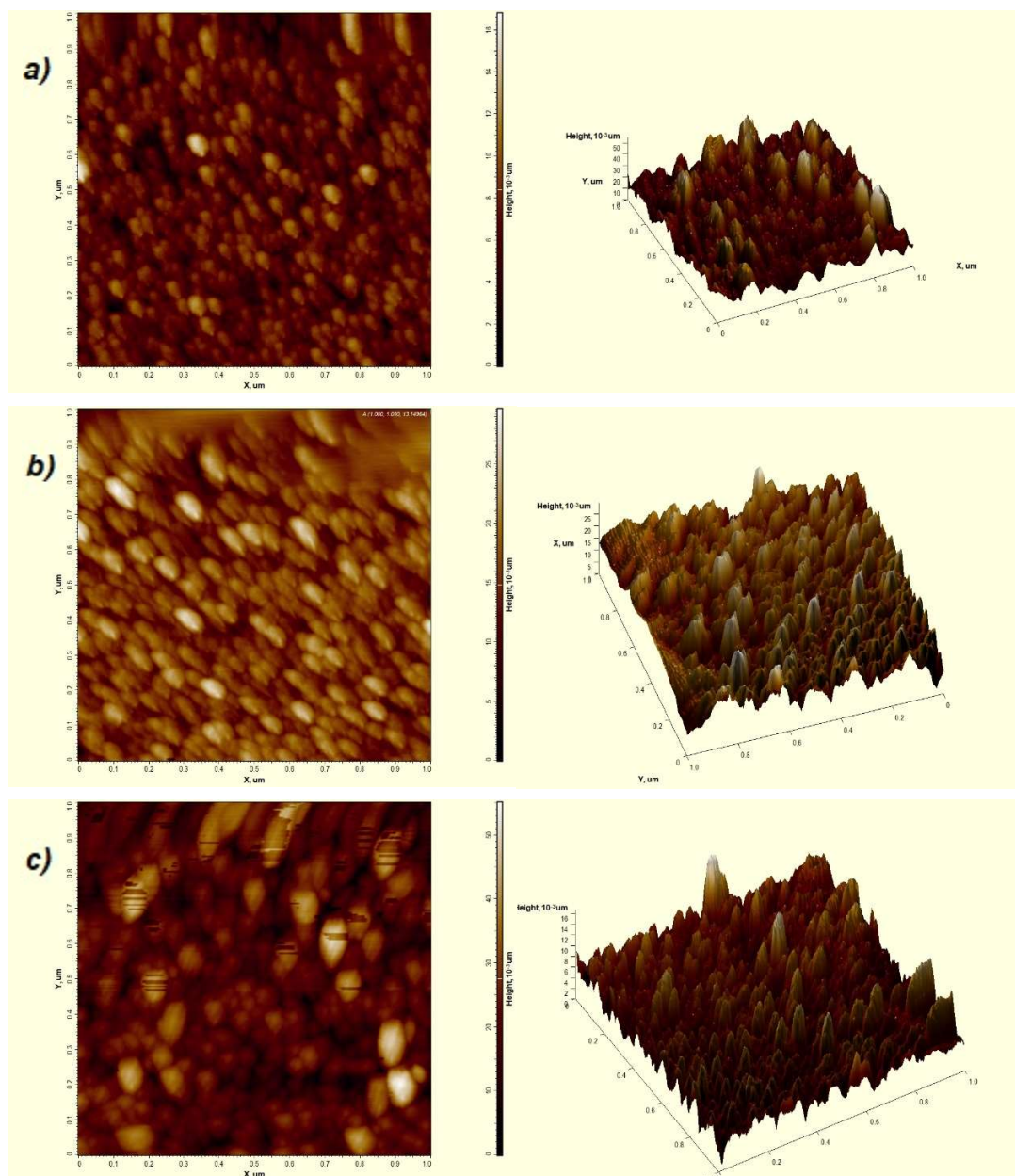
Snímek 5nm vrstvy (obrázek 24 b)) již lépe odpovídal představě, na profilech byly viditelné nepravidelnosti. Ty jsou zjevné i na snímcích, jsou ale opět součástí periodických struktur, jejichž přítomnost se nepodařilo vysvětlit.



Obrázek 24: 2D a 3D AFM snímky povrchu; a) křemíkový substrát, b) 5nm vrstva ZnO



Uspokojivé výsledky přineslo až měření silnějších vrstev, jak je vidět na obrázku 25. Na substrátu se tvoří ostrůvky ZnO. S rostoucí tloušťkou je patrné spojování menších ostrůvků do větších. Snímek 100nm vrstvy byl poznamenán artefakty, kde na vrcholcích jsou jasné ohraničené propady, opět není znám důvod této vady, v dolní polovině obrázku se už chyby nevyskytují. Zároveň chyby téměř vůbec neovlivnily další výpočty.

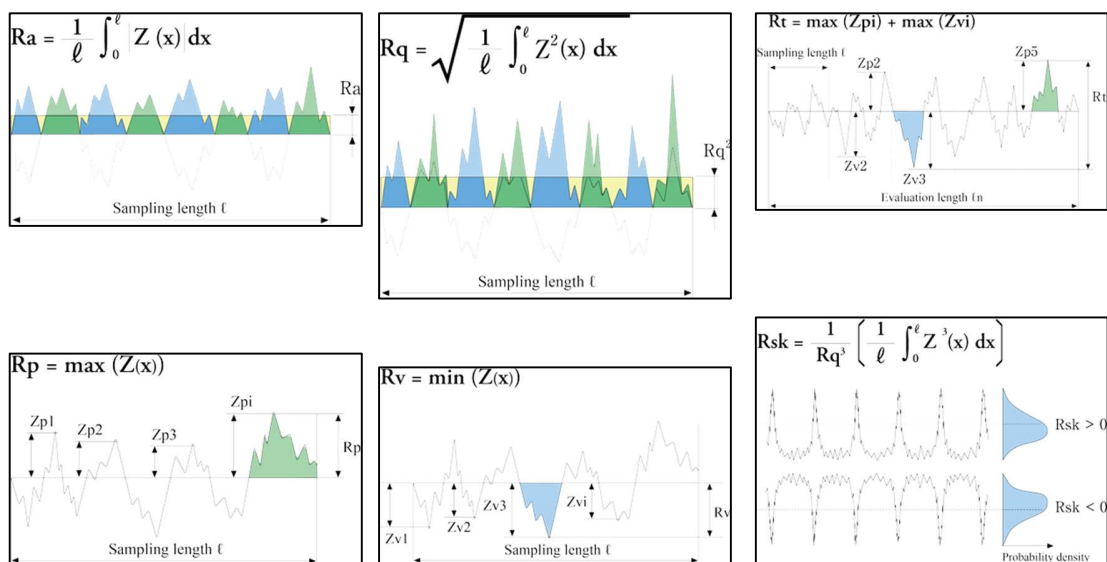


Obrázek 25: 2D a 3D AFM snímky povrchu; a) 20nm, b) 50nm, c) 100nm vrstva ZnO

Z naměřených dat umožňuje software vypočítat řadu charakteristik. Ty mohou kvantifikovat povrch v jednom konkrétním řezu, pak se označují velkým písmenem *R*. Pokud se pro výpočet charakteristiky použije celý povrch, pak se označuje písmenem *S*. V tabulce 6 jsou uvedeny vybrané charakteristiky. Na obrázku 26 se nachází grafické znázornění jejich významu.

Tabulka 6: Vypočtené parametry hrubosti povrchu

|   | 20<br>(nm) | 50<br>(nm) | 100<br>(nm) |
|---|------------|------------|-------------|
| <i>Sa</i> ...průměrná aritmetická úchylka (nm)                    | 1,4        | 2,6        | 5,7         |
| <i>Sq</i> ...střední kvadratický průměr (nm)                      | 1,8        | 3,3        | 7,6         |
| <i>Sp</i> ...nejvyšší bod (měřeno od průměrné výšky) (nm)         | 10,4       | 13,9       | 39,3        |
| <i>Sv</i> ...nejnižší bod (měřeno od průměrné výšky) (nm)         | 6,4        | 15,7       | 22,4        |
| <i>St</i> ...maximální výška (rozdíl <i>Sp</i> a <i>Sv</i> ) (nm) | 16,8       | 29,6       | 61,7        |
| <i>Ssk</i> ...šikmost (skewness) (-)                              | 0,5        | 0,3        | 1,1         |



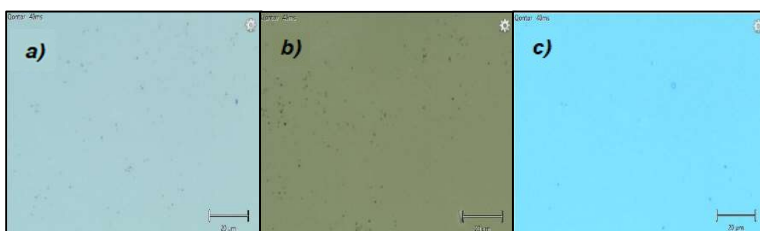
Obrázek 26: Ilustrace výpočtu jednotlivých parametrů hrubosti [36]

Všechny charakteristiky ukazují zvyšující se hrubost s rostoucí tloušťkou vrstvy. Zároveň je hrubost poměrně velká. Příčinou by mohla být závislost velikosti krystalických zrn na teplotě depozice, tato závislost je patrná z tabulky 2. Při vyšších teplotách mají zrna dost energie na slučování se, díky čemuž je jejich průměrná velikost větší. Větší zrna zároveň znamenají větší hrubost povrchu. Dále je vidět, že s větší tloušťkou vrstvy rostou parametry *Sp* a *Ssk*, díky tomu můžeme říct, že povrch je posázen spíše vrcholy než údolími, tyto vrcholy navíc rostou rychleji, než zbytek vrstvy.



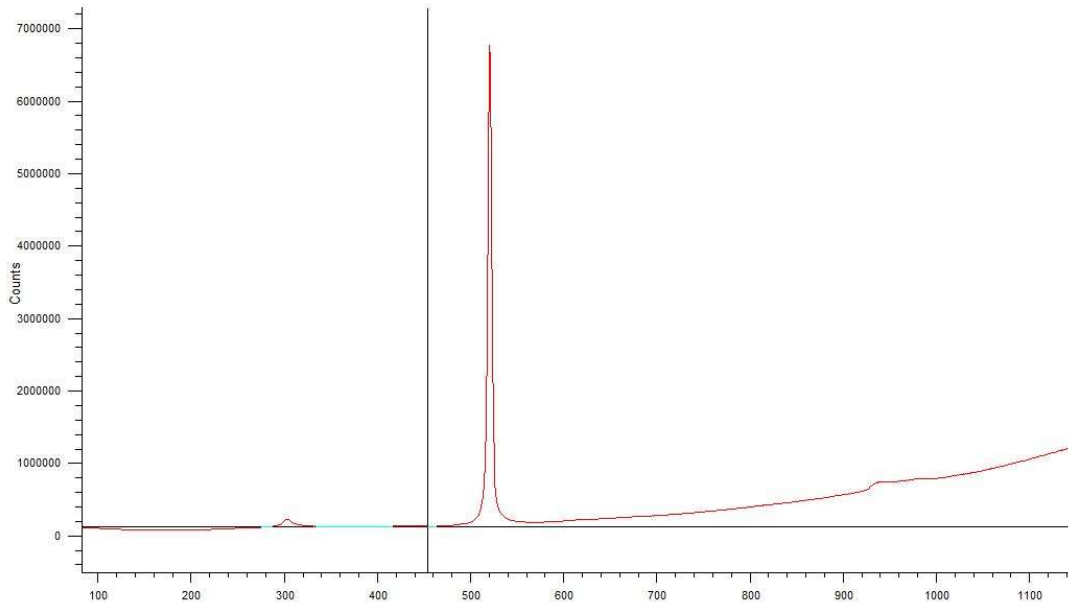
### 3.2.2 Ramanova spektroskopie

Pro měření byl použit Ramanův spektroskop inVia Qontor od společnosti Renishaw. Měřena byla spektra 50 a 100nm vrstev pomocí dvou různých laserů – HeNe laser s vlnovou délkou 632 nm a výkonem 54 mW, dále polovodičový s vlnovou délkou 830 nm a výkonem 830 mW. Vzorek byl snímán celkem 50×, jednotlivé výsledky byly sečteny pro dosažení lepšího odstupu signálu od šumu. Každá expozice trvala 1 s. Výkon laserů byl nastaven na 50 % jmenovité hodnoty. Zařízení je rovněž vybaveno optickým mikroskopem, tím byly pořízeny snímky povrchu, na kterých je patrné zbarvení a nečistoty. Na obrázku 27 jsou fotografie různých vzorků. Důvod této změny barvy se nepodařilo vysvětlit.



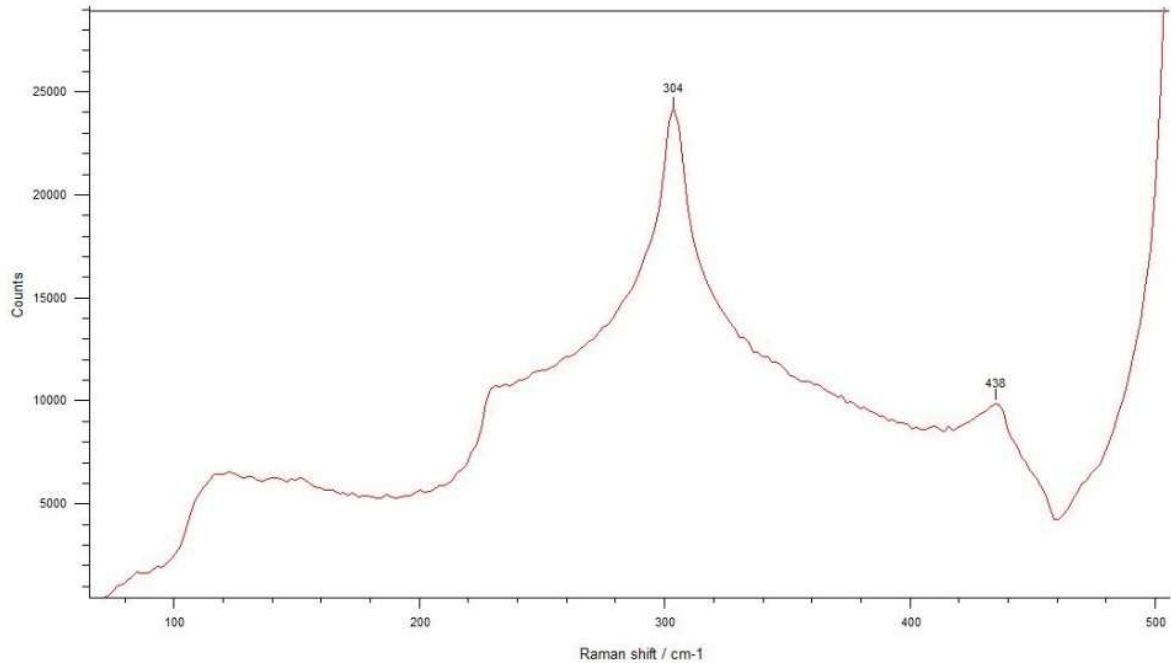
Obrázek 27: Změna v barvě povrchu pro různé tloušťky ZnO; a) křemík, b) 50nm, c) 100nm vrstva ZnO

Na obrázku 28 se nachází snímek Ramanova spektra vzorku s tloušťkou oxidu 100 nm. Vrchol na 520 nm je specifický pro křemík.



Obrázek 28: Snímek z Ramanova spektroskopu – dominantní vrchol křemíku

Na obrázku 29 je detail, na kterém je zachycen vrchol na 304 nm, které je opět typický pro křemík a nižší vrchol na 438 nm, který je specifický pro ZnO. Ze spekter je zřejmé, že naprostá většina záření prošla vrstvou a interagovala až s křemíkovým substrátem. Proto je zde uveden pouze výsledek pro laser s vlnovou délkou 830 nm a tloušťku vrstvy 100 nm, při této kombinaci byla přítomnost ZnO nejvíce patrná.

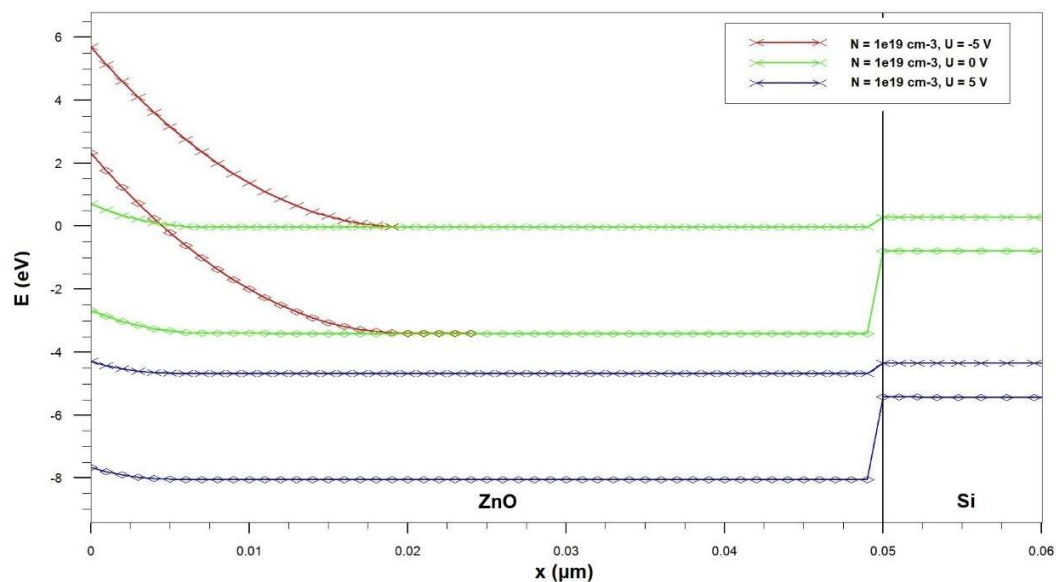


Obrázek 29: Snímek z Ramanova spektroskopu – detail na vrchoły Si a ZnO

### 3.2.3 Určení koncentrace volných nosičů

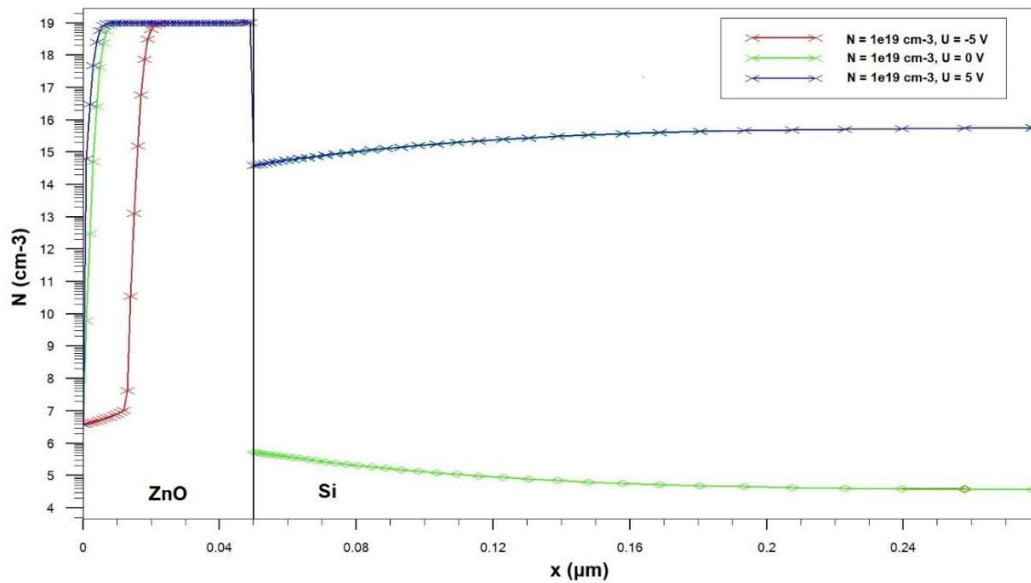
#### 3.2.3.1 Simulace

Pomocí simulace v softwaru Silvaco TCAD () byly určeny vlastnosti struktury, konkrétně pásový diagram, koncentrace nosičů, C-V charakteristika a G-V charakteristika (napět'ová závislost vodivosti).



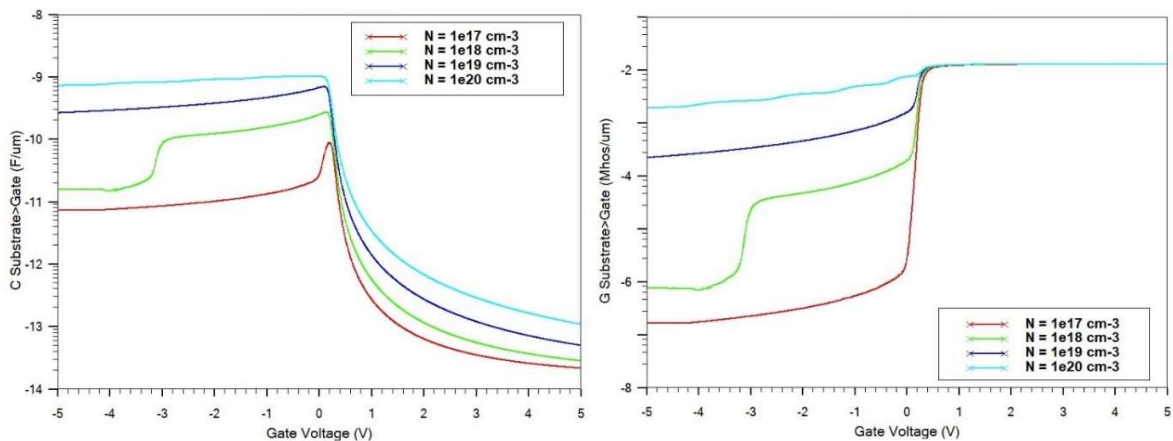
Obrázek 30: Nasimulované pásové diagramy pro různá napětí

Na obrázku 30 je nasimulovaný pásový diagram s detailem na přechod Au-ZnO-Si. Koncentrace volných elektronů byla zvolena  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$ , měla by tak přibližně odpovídat skutečnému ZnO narostlého při  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , koncentrace volných elektronů v křemíku je  $6 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ . Pásky odpovídají Schottkyho přechodu.



Obrázek 31: Simulace koncentrací nosičů pro různé úrovně dotace

Na obrázku 31 je vidět rozložení nosičů ve struktuře. Při napětí 5 V se sníží potenciálová bariéra a ochuzená vrstva, to odpovídá posunu křivky koncentrace směrem k přechodu se zlatou elektrodou. Pro -5 V je dobře viditelné posunutí křivky koncentrace elektronů směrem od elektrody. Šířka ochuzené vrstvy je přibližně 15 nm.

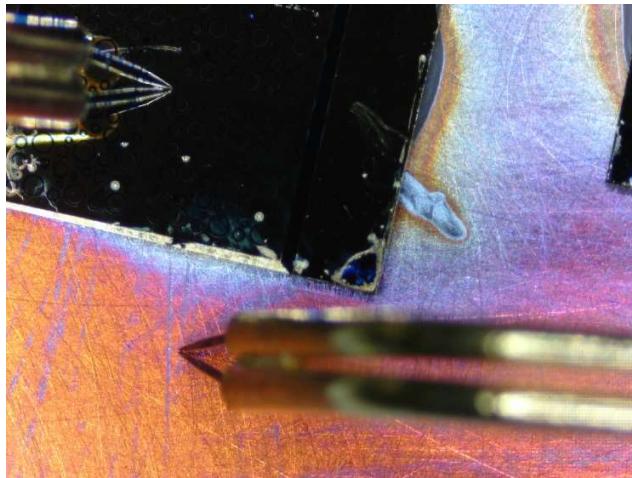


Obrázek 32: Simulace pro různé úrovně dotací; a) C-V charakteristiky, b) G-V charakteristiky

Na obrázku 32 a) je simulace C-V charakteristiky pro různé úrovně dotace. Vyšší dotace znamená větší koncentraci ionizovaných donorů v ochuzené vrstvě, která díky tomu není tak široká, tudíž roste její kapacita. Na obrázku 32 b) je G-V charakteristika.

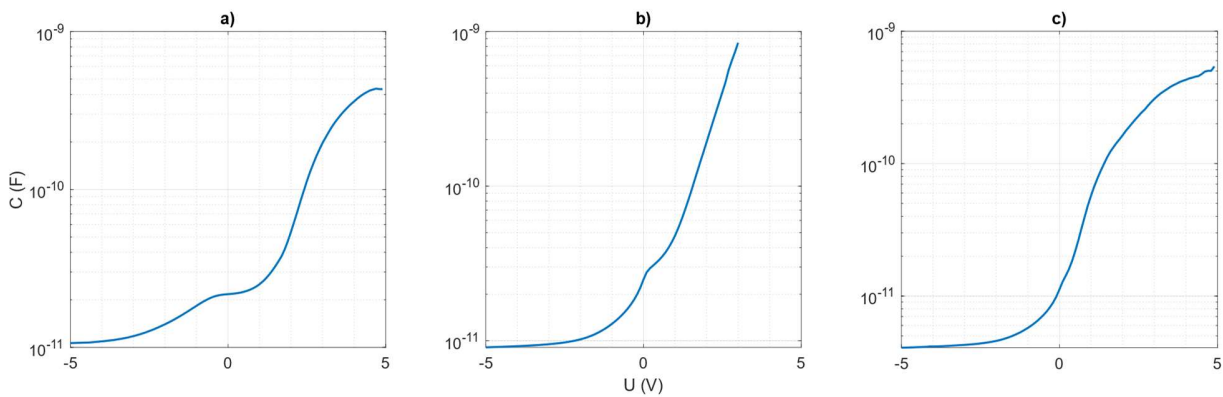
### 3.2.3.2 Měření

Vzorky byly nakontaktovány kontaktní stanicí M150 od společnosti Cascade Microtech. Díky optickému mikroskopu je možné se hroty trefit přesně na kontakty. Pro samotné měření charakteristiky byl použit měřák 4280A od společnosti Hewlett-Packard. Na obrázku 33 je fotografie zachycující kontaktování elektrod.



Obrázek 33: Fotografie kontaktování elektrod

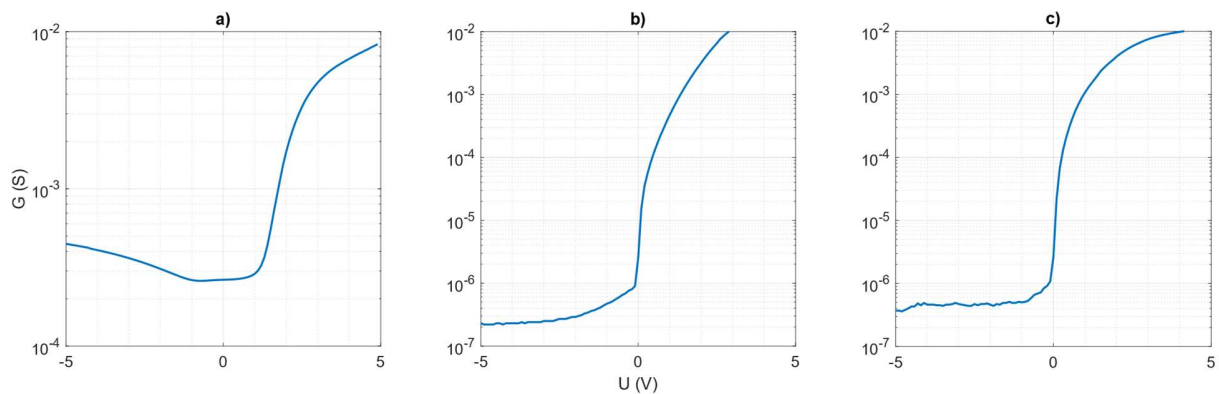
Stejnoseměrné napětí se měnilo v rozsahu  $\pm 5$  V s krokem 100 mV. Střídavá složka měla frekvenci 1 MHz a velikost 30 mV RMS (root mean square).



Obrázek 34: Naměřené C-V charakteristiky; a) 50nm vrstva, 300μm elektroda, b) 20nm vrstva, 300μm elektroda, c) 20nm vrstva, 200μm elektroda

Na obrázku 34 jsou vybrané průběhy naměřených kapacit pro různé kombinace tloušťky vrstvy a velikosti elektrody. Naměřené průběhy neodpovídají těm nasimulovaným. Pro kladné napětí bychom měli pozorovat snížení kapacity s tím, jak se mění vodivost. Kapacita zde naopak roste. To by mohlo být způsobeno závěrně polarizovaným Schottkyho přechodem na rozhraní křemíku a stříbrné pasty.

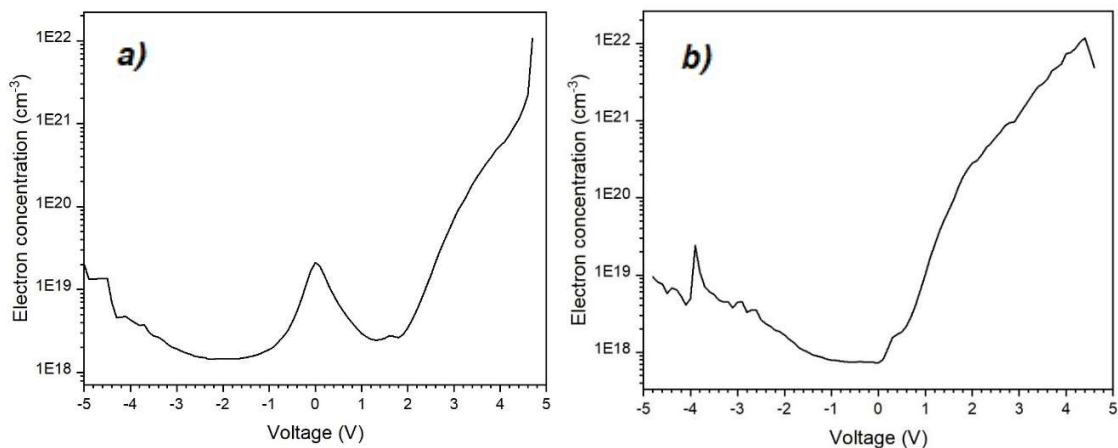
Na obrázku 35 jsou G-V charakteristiky pro stejné vrstvy a elektrody, jako v případě C-V charakteristiky. Průběhy b) a c) se velmi podobají těm simulovaným, průběh a) by pro záporné hodnoty napětí měl dosahovat nižších hodnot.



Obrázek 36: Naměřené G-V charakteristiky; a) 50nm vrstva, 300µm elektroda, b) 20nm vrstva, 300µm elektroda, c) 20nm vrstva, 200µm elektroda

Z naměřených C-V charakteristik byly vypočteny průběhy koncentrací elektronů podle vztahu:

$$N_D = \frac{2}{2\epsilon_0\epsilon_r S^2} \left( \frac{d}{C^2} \frac{1}{dV} \right)^{-1}$$



Obrázek 35: Vypočtené koncentrace nosičů; a) 50nm vrstva, 300µm elektroda, b) 20nm vrstva, 300µm elektroda

Na obrázku 35 jsou vyneseny napočítané průběhy. Výpočet má smysl jen pro záporné hodnoty napětí, kdy se v ZnO nachází ochuzená vrstva. S tím jak se snižuje napětí, zasahuje ochuzená vrstva hlouběji, dal by se tak určit i hloubkový profil koncentrací. Z těchto průběhů je vidět, že s větší hloubkou roste i koncentrace. Lze usoudit, že u povrchu bude vlivem hrubosti nejnižší hustota materiálu, tedy i hustota nosičů. S rostoucí hloubkou by měl být materiál více hustý, to by mohlo vysvětlit, proč koncentrace roste s nižším přiloženým napětím. Rychlé změny koncentrace by mohly být způsobeny různými defekty. Vypočtený rozsah koncentrací je v tabulce 7.

Tabulka 7: Koncentrace nosičů pro dva různé vzorky

|                |                         | Koncentrace elektronů  |
|----------------|-------------------------|--|
| Tloušťka 50 nm | Průměr elektrody 300 μm | $1,5 \times 10^{18}$ až $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |
| Tloušťka 20 nm | Průměr elektrody 200 μm | $7,0 \times 10^{17}$ až $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |

Vypočtené koncentrace řádově odpovídají těm uvedeným v literatuře. Relativně vysoká koncentrace je způsobena vysokou teplotou při depozici.

## 4 Závěr

Cílem práce bylo seznámení se s metodami růstu a charakterizace tenkých oxidových vrstev. Teoretické poznatky byly aplikovány v experimentální části, kde byly pomocí ALD připraveny vzorky tenkých vrstev ZnO. Pomocí metody AFM byly porovnány povrchy vzorků s různými tloušťkami. Ukázalo se, že s větší tloušťkou a tedy i dobou depozice se zvětšuje hrubost povrchu. Dále bylo vidět, že vyvýšeniny mají tendenci růst rychleji, než zbytek vrstvy. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo změřeno spektrum ZnO. Ukázalo se, že pro takto tenké průhledné vrstvy je intenzita spektra řádově nižší, než intenzita spektra substrátu, kterým v tomto případě byl křemík. Přesto byl pozorován vrchol specifický pro ZnO. Poté následovala úprava vzorků pro další měření. Na povrch vzorků byly naprášeny zlaté elektrody a následně byly vzorky pomocí stříbrné pasty upevněny na měděnou destičku, která sloužila jako druhá elektroda. ZnO v kontaktu se zlatem tvoří Schottkyho přechod, na rozhraní obou materiálů vzniká v ZnO oblast ochuzená o volné nosiče. Přiložením napětí se mění šířka ochuzené vrstvy a tím i její kapacita. Simulací byly určeny předpokládané výsledky měření. Experimentálně pak byla určena napěťová závislost kapacity přechodu, takzvaná C-V charakteristika. Z průběhu charakteristiky byla dále vypočtena koncentrace volných elektronů v ZnO. Vypočtené hodnoty odpovídají výsledkům v citované literatuře. Vysoká koncentrace až v řádu  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  je způsobena defekty v krystalické mřížce, jejichž množství je silně závislé na teplotě depozice. Nebyl splněn cíl zadání vytvořit kondenzátor s oxidem jako izolantem. Kvůli vysoké vodivosti se ZnO nechová jako dielektrikum, nebylo tak ani možné změřit jeho permitivitu. Náhradou za tento cíl bylo určení koncentrace elektronů.

V této práci byly zkoumány vlastnosti tenké vrstvy ZnO v závislosti na jeho tloušťce. Zajímavým rozšířením by bylo zkoumání vzorků narostlých při různých teplotách. Díky tomu by se mohla ověřit závislost hrubosti, koncentrace nosičů, případně krystalické struktury při různých teplotách růstu.



## 5 Seznam zkratek

|              |  |
|--------------|--|
| <b>AFM</b>   | atomic force microscopy                    |
| <b>ALD</b>   | atomic layer deposition                    |
| <b>ALE</b>   | atomic layer epitaxy                       |
| <b>AZO</b>   | aluminium-doped zinc oxide                 |
| <b>CMOS</b>  | complementary metal-oxide-semiconductor    |
| <b>CVD</b>   | chemical vapour deposition                 |
| <b>DC</b>    | direct current                             |
| <b>DEZ</b>   | diethylzinek                               |
| <b>DRAM</b>  | dynamic random access memory               |
| <b>EDX</b>   | energy-dispersive X-ray spectroscopy       |
| <b>EELS</b>  | electron energy loss spectroscopy          |
| <b>FM</b>    | Frank-Merw                                 |
| <b>GLAD</b>  | glancing angle deposition                  |
| <b>GPC</b>   | growth per cycle                           |
| <b>GZO</b>   | gallium-doped zinc oxide                   |
| <b>HAADF</b> | high-angle annular dark field              |
| <b>ITO</b>   | indium tin oxide                           |
| <b>LED</b>   | light-emitting diode                       |
| <b>MBE</b>   | molecular beam epitaxy                     |
| <b>MOCVD</b> | metalorganic chemical vapour deposition    |
| <b>MOS</b>   | metal-oxide-semiconductor                  |
| <b>PEALD</b> | plasma-enhanced atomic layer deposition    |
| <b>PECVD</b> | plasma-enhanced chemical vapour deposition |
| <b>PVD</b>   | physical vapour deposition                 |
| <b>RF</b>    | radio frequency                            |
| <b>RMS</b>   | root mean square                           |
| <b>SEM</b>   | scanning electron microscopy               |
| <b>SK</b>    | Stranski-Krastanov                         |
| <b>SPM</b>   | scanning probe microscopy                  |
| <b>STEM</b>  | scanning transmission electron microscopy  |
| <b>STM</b>   | scanning tunneling microscopy              |
| <b>SZM</b>   | structure zone model                       |
| <b>TCAD</b>  | technology computer aided design           |
| <b>TEM</b>   | transmission electron microscopy           |
| <b>TFT</b>   | thin-film transistor                       |
| <b>VW</b>    | Volmer-Weber                               |
| <b>XRR</b>   | X-ray reflectometry                        |

## 6 Citovaná literatura

- [1] ACOSTA, Edwin. Thin Films/Properties and Applications. In: ARES, Alicia Esther. *Thin Films* [online]. IntechOpen, 2021 [cit. 2023-02-17]. ISBN 978-1-83881-993-4. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.95527
- [2] CORINA, Barbos, et al. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Thermal ALD. *Energy Procedia* [online]. 2015, (77) [cit. 2022-11-28]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.080
- [3] JOHNSON, Richard, Adam HULTQVIST a Stacey BENT. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today* [online]. 17(5) [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026
- [4] THE WELDING INSTITUTE. What is Chemical Vapour Deposition (CVD)?. In: *TWI* [online]. [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-is-chemical-vapour-deposition-cvd
- [5] POTTS, Stephen, Harald PROFIJT, Robin ROELOFS a Wilhelmus KESSELS. Room-Temperature ALD of Metal Oxide Thin Films by Energy-Enhanced ALD. *Chemical Vapor Deposition* [online]. 2013, 19(4-6) [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/cvde.201207033
- [6] PUURUNEN, Riikka. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, 97(12) [cit. 2022-11-28]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1063/1.1940727
- [7] NAZABAL, Virginie a Petr NĚMEC. Amorphous Thin Film Deposition. In: MUSGRAVES, J. David, Juejun HU a Laurent CALVEZ. *Springer Handbook of Glass* [online]. Springer Cham, 2019 [cit. 2023-02-17]. ISBN 978-3-319-93728-1. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1
- [8] KAJIKAWA, Yuya. Analysing surface roughness evolution in thin films. In: CAO, Zexian. *Thin Film Growth* [online]. Woodhead Publishing, 2011 [cit. 2023-02-17]. ISBN 978-1-84569-736-5. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1533/9780857093295.1.60
- [9] BARNA, P. a M. ADAMIK. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films* [online]. Elsevier, 1998, 317(1-2) [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8
- [10] SONG, Guanghui, Yaojin WANG a Daniel TAN. A review of surface roughness impact on dielectric film properties. *IET Nanodielectrics* [online]. 2021, 5(1) [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1049/nde2.12026
- [11] Scanning Electron Microscopy. In: *Nanoscience Instruments* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/
- [12] Transmission Electron Microscopy. In: *Nanoscience Instruments* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: https://www.nanoscience.com/techniques/transmission-electron-microscopy/
- [13] SALAPAKA, Srinivasa a Murti SALAPAKA. Scanning Probe Microscopy. *IEEE Control Systems Magazine* [online]. 2008, 28(2) [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: doi:10.1109/MCS.2007.914688
- [14] What is Atomic Force Microscopy (AFM). In: *NanoAndMore GmbH* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-

- microscopy?gclid=Cj0KCQjwjryjBhD0ARIsAMLvnF8MSBOITBPZJmlccWBFv95ZF\_9LumM0dZTPpeJy4XVuRVNjdBQ1ekaAodLEALw\_wcB
- [15] EATON, Peter a Paul WEST. *Atomic Force Microscopy* [online]. Oxford University Press, 2018 [cit. 2023-05-26]. ISBN 9780198826286.
- [16] WHAT IS ELLIPSOMETRY?. In: *J.A. Woollam* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/what-is-ellipsometry>
- [17] X-RAY REFLECTOMETRY (XRR): THICKNESS, DENSITY AND ROUGHNESS FOR MULTILAYERS ON WAFERS. In: *Rigaku* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/techniques/x-ray-reflectometry-xrr>
- [18] What is Raman Spectroscopy?. In: *Edinburgh Instruments* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>
- [19] MIRJOLET, Mathieu, Francisco RIVADULLA, Premysl MARSIK, Vladislav BORISOV, Roser VALENTÍ a Josep FONTCUBERTA. Electron–Phonon Coupling and Electron–Phonon Scattering in SrVO<sub>3</sub>. *Advanced Science* [online]. 2021, **8**(15) [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/advs.202004207>
- [20] What Is Indium Tin Oxide Used For?. In: *Diamond Coating* [online]. [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: <https://diamondcoatings.com/what-is-indium-tin-oxide-used-for/>
- [21] VYAS, Sumit. A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices : ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors. *Johnson Matthey Technology Review* [online]. 2020, **64**(2) [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1595/205651320X15694993568524>
- [22] ZHANG, Tong, Xiaoyang ZHANG, Yi YANG a Weiping WU. High- $\kappa$  Dielectric Oxides for Electronics. In: RAY, Asim K. *Oxide Electronics*. Wiley, 2021. ISBN 978-1-119-52947-7. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/9781119529538.ch4>
- [23] KIM, Se, Ju SUNG, Jae JEON et al. Toward Advanced High-k and Electrode Thin Films for DRAM Capacitors via Atomic Layer Deposition. *Advanced Materials Technologies* [online]. [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/admt.202200878>
- [24] GUZIEWICZ, Elzbieta, Tomasz KRAJEWSKI, Ewa PRZEZDZIECKA, Krzysztof KORONA, Nikodem CZECHOWSKI, Lukasz KLOPOTOWSKI a Penka TERZIYSKA. Zinc Oxide Grown by Atomic Layer Deposition: From Heavily n-Type to p-Type Material. *Physica status solidi (b)* [online]. Wiley, 2019, **257**(2) [cit. 2023-05-26]. ISSN 0370-1972. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/pssb.201900472>
- [25] AREPALLI, Vinaya, Woo-Jung LEE a Jeha KIM. Growth and device properties of ALD deposited ZnO films for CIGS solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. Elsevier, **121** [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105406>
- [26] KNOOPS, Harm. Surface- And Flux-Controlled Growth. In: *AtomicLimits* [online]. 2020 [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: <https://www.atomiclimits.com/wp-content/uploads/2020/11/Surface-and-flux-controlled-growth.svg>
- [27] VOS, Martijn. ALD Temperature Window. In: *AtomicLimits* [online]. [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: [https://i0.wp.com/www.atomiclimits.com/wp-content/uploads/2019/02/Fig\\_4\\_TemperatureWindow.png?fit=880%2C720&ssl=1](https://i0.wp.com/www.atomiclimits.com/wp-content/uploads/2019/02/Fig_4_TemperatureWindow.png?fit=880%2C720&ssl=1)
- [28] KNOOPS, Harm. ALD Cycle Schematic. In: *AtomicLimits* [online]. 2020 [cit. 2022-11-28]. Dostupné z: <https://www.atomiclimits.com/wp-content/uploads/2020/11/Fig-3.svg>
- [29] Periodic table. In: *AtomicLimits* [online]. [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://www.atomiclimits.com/alddatabase/>

- [30] Electron Interaction with Matter. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron\\_Interaction\\_with\\_Matter.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_Interaction_with_Matter.svg)
- [31] ASMATULU, Ramazan a Waseem KHAN. Characterization of electrospun nanofibers. In: ASMATULU, Ramazan a Waseem S. KHAN. *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers* [online]. Elsevier, 2019 [cit. 2023-05-26]. ISBN 978-0-12-813914-1. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813914-1.00013-4>
- [32] 2-1. Schottky contact (Schottky junction)  $\Phi_m > \Phi_n$ . In: *Toshiba* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: <https://toshiba.semicon-storage.com/tw/semiconductor/knowledge/e-learning/basics-of-schottky-barrier-diodes/chap2/chap2-2.html>
- [33] YIM, Kanghoon, Young YONG, Joohee LEE et al. *The experimental band gap and dielectric constant for well-known oxides* [online]. In: . [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/am201557/figures/1>
- [34] HU, Yue-Hui, Yi-Chuan CHEN, Hai-Jun XU, Hao GAO, Wei-Hui JIANG, Fei HU a Yan-Xiang WANG. Texture ZnO Thin-Films and their Application as Front Electrode in Solar Cells. *Engineering* [online]. 2010, 2(12) [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: doi:10.4236/eng.2010.212124
- [35] KWAPIEN, Rudolph. *Atomic Layer Deposition System SI ALD (LL) Operation Manual*. 2015.
- [36] Surface Roughness Measurement—Parameters. In: *EVIDENT* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com/en/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/>
- [37] SABET, Hamid, Harish B. BHANDARI, Haris KUDROLLI a Vivek V. NAGARKAR. Fabrication of X-ray/Gamma-ray Detector by Growth of Microcolumnar CSI:Tl onto Silicon Photomultipliers. *Physics Procedia* [online]. 2021, 37 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.04.104>