

**Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra polygrafie a fotofyziky**

**Příprava a charakterizace tenkých vrstev Al₂O₃
Diplomová práce**

**Autor práce: Bc. Milan Karhánek
Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**

2016

**University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Graphic Arts and Photophysics**

**Preparation and characterization of Al₂O₃ thin films
Master thesis**

**Author of the thesis: Bc. Milan Karhánek
Thesis supervisor: prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**

2016

Zadání

Zadání

Prohlašuji, že tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na mojí práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29. 4. 2016

Milan Karhánek

Na tomto místě bych rád vyjádřil vděčnost vedoucímu práce prof. Ing. Petru Němcovi, Ph.D., za cenné rady, ochotu a trpělivost, které mi věnoval při psaní této diplomové práce.

Velký dík také patří všem mým blízkým za ochotu podat pomocnou ruku v dobách mého studia.

Anotace

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací amorfních ultratenkých vrstev oxidu hlinitého (Al_2O_3) deponovaných pomocí elektronového svazku (EB-PVD). Sleduje topografii, složení a optické vlastnosti připravených tenkých vrstev v závislosti na jejich tloušťce a depozičních podmínkách s cílem nalézt co nejtenčí kontinuální vrstvu Al_2O_3 . Zejména byl sledován vliv rychlosti depozice a prostředí v depoziční komoře (přítomnost či nepřítomnost O_2). Povrchová hrubost připravených vrstev Al_2O_3 byla sledována pomocí AFM (atomic force microscopy). Topografie deponovaných vrstev byla studována skenovací elektronovou mikroskopií. Chemické složení vrstev bylo stanoveno pomocí SEM-EDX (scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy). Optické vlastnosti (index lomu, extinkční koeficient), tloušťky a procentuální zastoupení dutin v těchto vrstvách byly určeny analýzou elipsometrických dat. Amorfní charakter připravených vrstev Al_2O_3 byl potvrzen pomocí XRD (X-ray diffraction).

Klíčová slova

Tenké vrstvy; Oxid hlinitý; EB-PVD; Amorfní

Annotation

This work deals with the fabrication and characterization of ultra thin films of amorphous alumina (Al_2O_3) which were prepared using electron beam deposition (EB-PVD). Topography, composition and optical properties of fabricated thin films were investigated depending on their thickness and deposition conditions aimed to find the thinnest continuous film of Al_2O_3 . The influence of deposition rate under vacuum or background gas environment (O_2) was studied. The surface roughness of Al_2O_3 thin films was investigated by AFM (atomic force microscopy). The topography of deposited layers was studied by scanning electron microscopy. The chemical composition of the films was determined via SEM-EDX (scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy). Optical properties (refractive index, extinction coefficient), thicknesses and the percentage of voids in the films were evaluated through the analysis of ellipsometric data. Amorphous character of fabricated Al_2O_3 films was confirmed by XRD (X-ray diffraction).

Keywords

Thin films; Alumina; EB-PVD; Amorphous

Obsah

1. Úvod	11
2. Teoretická část	13
2.1. Al ₂ O ₃	13
2.2. Fáze oxidu hlinitého a jejich vlastnosti	14
2.2.1. Fáze α	14
2.2.2. Metastabilní fáze	15
2.3. Vlastnosti tenkých vrstev Al ₂ O ₃	17
2.3.1. Tloušťka filmů Al ₂ O ₃ a charakterizace jejich povrchu	17
2.3.2. Fázové změny krystalické struktury	20
2.3.3. Stechiometrie tenkých vrstev Al ₂ O ₃	21
2.3.4. Optické vlastnosti	21
2.4. Příprava tenkých vrstev Al ₂ O ₃	23
2.4.1. Úvod do problematiky	23
2.4.2. Plazma v procesu depozice	25
2.4.3. Fyzikální metody PVD	26
2.4.3.1. Napařování	27
2.4.3.1.1. Depozice pomocí elektronového svazku (EB-PVD)	28
2.4.3.1.2. Mžikové napařování	32
2.4.3.1.3. Odporové napařování	33
2.4.3.1.4. Obloukové napařování	34
2.4.3.1.5. Radiofrekvenční (RF) napařování	34
2.4.3.1.6. Pulsní laserová depozice	35
2.4.3.2. Napařování	37
2.4.3.2.1. Magnetronové napařování	38
2.4.3.2.2. DC magnetronové napařování	39
2.4.3.2.3. Radiofrekvenční magnetronové napařování (RF)	39
2.4.4. Iontové plátování	40
2.4.5. Chemické metody CVD	41
2.4.5.1. PE-CVD	42
2.4.5.2. Depozice atomárních vrstev (ALD)	43
3. Experimentální část	45
3.1. Příprava tenkých vrstev Al ₂ O ₃	45
3.2. Metody charakterizace tenkých vrstev Al ₂ O ₃	46
3.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie	46

3.2.2.	Mikroskopie atomárních sil AFM.....	48
3.2.3.	Spektroskopická elipsometrie (VASE)	50
3.2.4.	Rentgenová difrakční analýza	52
4.	Výsledky.....	53
4.1.	Skenovací elektronová mikroskopie a EDX	53
4.2.	Mikroskopie atomárních sil AFM.....	57
4.3.	Spektroskopická elipsometrie (VASE)	61
4.4.	Rentgenová difrakční analýzy	68
5.	Diskuze	69
6.	Závěr.....	73
	Použitá literatura	74

Seznam použitých zkratek

AFM – mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)

ALD – depozice atomárních vrstev (atomic layer deposition)

CVD – chemická depozice z plynné fáze (chemical vapour deposition)

EB-PVD – depozice elektronovým svazkem (electron beam PVD)

FGC – funkční gradientní vrstvy (functional gradient coatings)

IA – označení pro iontové plátování (ion assisted)

IVD – jiné označení pro iontové plátování (ion vapour deposition)

MSE – střední kvadratická chyba (mean square error)

PE-CVD – plazmatem podporovaná chemická depozice z plynné fáze (plasma enhanced CVD)

PLD – pulzní laserová depozice

PVD – fyzikální depozice z plynné fáze (physical vapour deposition)

RMS – středí kvadratická odchylka (root mean square)

RTG – rentgenové záření

scm – jednotka pro tok plynu, standardní kubický centimetr (standardní znamená, že jsou pro danou praxi uvažovány standardní hodnoty teploty a tlaku)

SEM-EDX – skenovací elektronová mikroskopie-energieově disperzní rentgenová spektroskopie

TMA - trimethylaluminium

VASE – spektrální elipsometrie s proměnným úhlem dopadu (variable angle spectral ellipsometry)

XRD – rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

1. Úvod

Jednou z největších výzev na poli dnešní vědy je vývoj a aplikace nových materiálů v různých oblastech jako je například biofyzika, optoelektronika a nanotechnologie. S tím jak rozměry jednotlivých komponent přístrojů a zařízení stále klesají hluboko pod hranici mikrosvěta a do jednotlivých součástí jsou integrovány heterogenní materiály, stává se prvořadým pochopení mikroskopických mechanismů, které hrají roli v základních depozičních procesech tenkých vrstev.

Jedním ze slibných materiálů se jeví oxid hlinitý (Al_2O_3). Tento vysoce nevodivý keramický materiál může existovat v několika krystalických strukturách: termodynamicky stabilní fáze označovaná jako α , nejčastěji se vyskytující fáze označována γ a dále jsou to pak fáze označované η , θ , δ a κ . Každá struktura se pak vyznačuje rozličnými vlastnostmi, které jsou dále popsány v kapitole 2.1.

Díky této variabilitě, nachází oxid hlinitý uplatnění v mnoha aplikacích zejména jako ochranné povlaky, v katalýze, v mikroelektronice nebo jako difúzní a termální bariéry. Vhodným nastavením parametrů depozice tenkých vrstev Al_2O_3 , lze potom ovlivnit, která krystalická struktura bude ve výsledné tenké vrstvě převládat a lze tak dosáhnout požadovaných vlastností výsledného filmu. Vlastnosti tenkých vrstev Al_2O_3 jsou více specifikovány níže v kapitole 2.3. Vlastnosti nezávislé na krystalické struktuře a pro všechny tenké vrstvy oxidu hlinitého společné jsou potom vysoká optická propustnost, chemická inertnost a velmi nízká elektrická vodivost.

V kapitole 2.4 je potom uveden přehled možných depozičních technik vhodných pro přípravu tenkých vrstev Al_2O_3 . V této části je uveden obecný přehled technologií povrchového inženýrství a vymezení pojmu tenká vrstva. Vzhledem k výraznému vlivu plazmatu na kvalitu výsledné tenké vrstvy ať už v průběhu procesu depozice u technik magnetronového naprašování a pulzní laserové depozice (PLD) nebo u technologie označované jako iontové plátování je zde problematice plazmatu věnována samostatná kapitola 2.4.2.

Depoziční techniky jsou zde uvedeny a popsány na základě hlavního dělení podle principů přípravy tenkých vrstev. Jsou to techniky spadající do oblasti chemické depozice označované jako CVD (*chemical vapour deposition*) a oblasti fyzikální depozice označované jako PVD (*physical vapour deposition*). Zvláštní pozornost je zde potom věnována technikám

PVD, které lze dělit na základě toho, zda pracují na principu napařování kapitola 2.4.3.1 nebo napařování kapitola 2.4.3.2.

Jako jednou z vhodných depozičních technik pro přípravu tenkých vrstev nejen Al_2O_3 se díky svým některým unikátním rysům a výhodám jeví depozice pomocí elektronového svazku (dále EB-PVD). Přednosti EB-PVD spočívají hlavně v přímém ohřevu deponovaného materiálu čímž je omezena kontaminace výsledné vrstvy. Díky vysoké hustotě výkonu elektronových děl je možné, efektivně ovládat depoziční rychlost a deponovat velmi široké spektrum materiálů. Podle typu uspořádání EB-PVD depoziční aparatury se tato technika dělí na „work-accelerated“ a „self-accelerated“, přičemž se u jednotlivých typů projevují různé přednosti zejména však flexibilita procesu. Principy této technologie jsou popsány v kapitole 2.4.3.1.1.

V experimentální části této práce je potom shrnuta příprava amorfních ultra tenkých vrstev Al_2O_3 deponovaných pomocí elektronového svazku. Jsou zde popsány techniky, které byly využity pro následnou charakterizaci těchto vrstev, zaměřenou zejména na povrchovou hrubost těchto ultra tenkých vrstev jejich chemické složení a optické vlastnosti. Vrstvy Al_2O_3 byly deponovány nejprve ve vakuu za stejných podmínek v různých tloušťkách a potom se pro danou tloušťku vrstvy měnily podmínky depozice především rychlost depozice a prostředí v depoziční komoře (průtok O_2). Cíl této práce je tedy sledování vlastností připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 v závislosti na jejich tloušťce a podmínkách depozice se snahou najít co nejtenčí ještě kontinuální a homogenní ultratenkou vrstvu Al_2O_3 deponovanou pomocí elektronového svazku.

2. Teoretická část

2.1. Al₂O₃

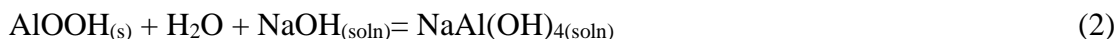
Oxid hlinitý je díky svým vlastnostem jedním z nejdůležitějších materiálů oxidové keramiky a nachází mnohá uplatnění v různých odvětvích průmyslu (tab. 2.1). Tato užitečnost oxidu hlinitého vychází z jeho zajímavých vlastností. Jeho vysoká teplota tání (2072 °C) [1] chemická stabilita a nereaktivnost vede k aplikacím, jako jsou vysokoteplotní komponenty, substráty katalyzátorů nebo biomedicínské implantáty. Jeho tvrdost, pevnost a odolnost proti oděru patří k nejvyšším mezi oxidy, čehož se využívá pro abrazivní materiály, ložiska a řezací nástroje. Vysoký elektrický odpor oxidu hlinitého umožňuje jeho použití v čisté formě nebo jako složku v elektrických izolátorech a jejich komponentách. Díky své výborné optické propustnosti spolu s příměsemi titanu či chromu tvoří drahokamy jako safír a rubín [2], které se využívají nejen v klenotnictví, ale mohou být použity i jako nosná média v laserových technologiích.

Tab. 2.1: Využití oxidu hlinitého v různých formách [2].

Pevný oxid hlinitý	Prášky oxidu hlinitého	Tenké vrstvy oxidu hlinitého	Vlákna z oxidu hlinitého	Oxid hlinitý jako složka
Složky pecí, substráty katalyzátorů, elektrické substráty, elektrické izolátory, řezací nástroje, ložiska, zapalovací svíčky, tubusy výbojek, nosné materiály laserů, drahokamy.	Brusiva, katalyzátorové pelety	Ochrana před oxidací hliníku a jeho slitin, kondenzátory, transistory, bio keramika.	Tepelné izolátory, požární ochrana.	Keramika a skla, složka porcelánu, elektrické izolátory, odolná skla.

Jednou z možností výroby oxidu hlinitého je separování hydroxidu hlinitého z bauxitu Bayerovým procesem [2]. Pro oddělení nežádoucích složek bauxitu je hydroxid hlinitý rozpuštěn v roztoku hydroxidu sodného, tyto reakce se provádějí při teplotě 285 °C a za zvýšeného tlaku. Vzniklý roztok obsahující NaAl(OH)₄ je vyčištěn od nežádoucích pevných nečistot filtrací a sedimentací a ochlazen na 55 °C. Přidáním zárodků gibbsitu (krystalická

forma $\text{Al}(\text{OH})_3$) do toho roztoku dojde k vysrážení hydroxidu hlinitého, ten lze přímo použít nebo následuje čištění přesrážením. Proces rozpouštění je popsán následujícími reakcemi. Rovnice 1 je pro gibbsitické bauxity a rovnice 2 pro boehmitické bauxity (s – pevná látka, soln – roztok):



Vysrážený hydroxid hlinitý je potom nutné promýt [3]. Následuje poslední fáze výroby tzv. kalcinace, kdy se čistý hydroxid hlinitý zahřívá na teplotu kolem 1100 °C, čímž dojde k tomu, že hydroxid hlinitý přechází na oxid hlinitý a uvolňuje se vodní pára. Tento proces je popsán následující rovnicí:



2.2. Fáze oxidu hlinitého a jejich vlastnosti

Široké spektrum aplikací oxidu hlinitého vychází ze skutečnosti, že kromě termodynamicky stabilní fáze označované jako $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3], existují ještě četné metastabilní fáze [4] s rozdílnými vlastnostmi označované potom jako γ , η , θ , δ a κ nebo také označované jako řada gama.

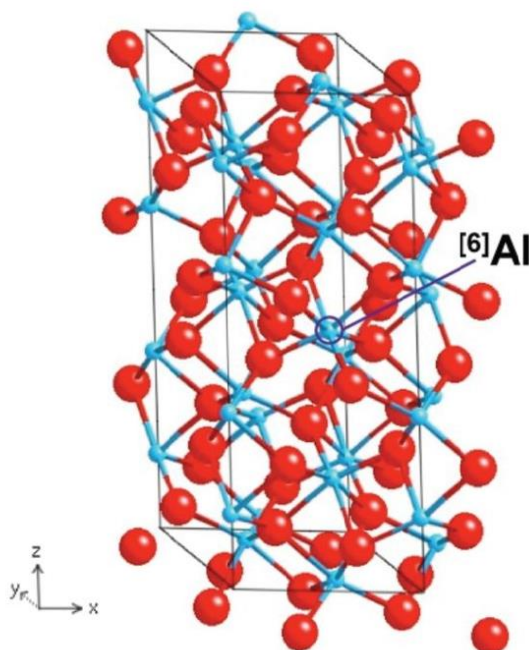
2.2.1. Fáze α

Tato fáze je také známá jako korund. Jak je vidět v tab. 2.2, je teplotně stabilní a poskytuje velmi dobré mechanické vlastnosti, které jsou zachovány i při vyšších teplotách [5]. Tyto vlastnosti v kombinaci s jeho inertností činí z korundu technologicky pravděpodobně nejdůležitější keramický materiál. Je to výborný elektrický izolátor a je opticky transparentní, což z něj činí užitečný materiál pro elektroniku a optiku. V krystalické formě je $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ znám jako safír a je běžně využíván v optice.

Tab. 2.2: Některé vybrané vlastnosti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6].

Vlastnost	Hodnota
Hustota (g/cm^3)	3,96-3,99
Bod tání ($^\circ\text{C}$)	2050
Objemový modul pružnosti (GPa)	239
Modul elasticity (GPa)	409-441
Tvrдость (GPa)	28
Tepelná vodivost [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	46
Relativní dielektrická konstanta	10,5
Zakázaný pás (eV)	8,8

Krystalická struktura korundu znázorněná na obr. 2.1 může být popsána jako hexagonální těsné uspořádání kyslíkových aniontů [7] (z anglického hcp – hexagonal close-packed).

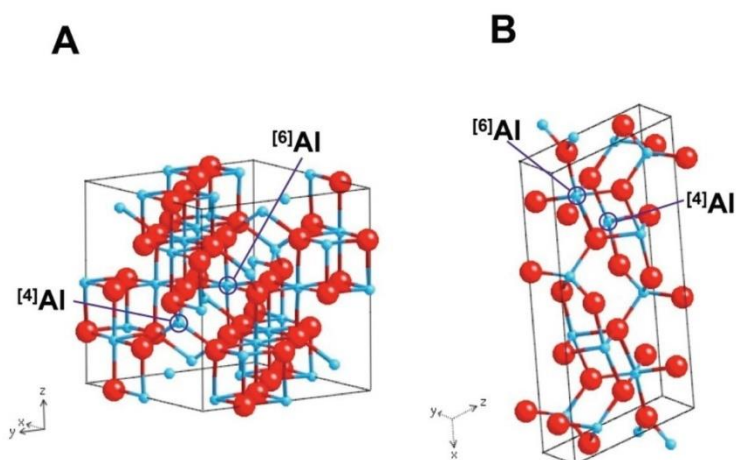


Obr. 2.1: Elementární buňka krystalické struktury korundu (modrá barva znázorňuje atomy hliníku a červená barva atomy kyslíku) [8].

2.2.2. Metastabilní fáze

Počet známých metastabilních fází, známých také jako přechodné oxidy hliníku [7] v literatuře přesahuje desítku, i když se některé jeví jako podobné. Do podkategorie metastabilní fáze oxidu hliníku je můžeme řadit na základě krystalického uspořádání a to tak,

že na rozdíl od $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jsou uspořádány do fcc (face-centered cubic) struktury [7]. Pro představu jsou na obr. 2.2 znázorněny struktury uspořádání pro γ -fázi a θ -fázi.



Obr. 2.2: Krystalické fcc uspořádání pro $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) a pro $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B), (modrá barva znázorňuje atomy hliníku a červená barva atomy kyslíku) [8].

Všechny tyto přechodové fáze se zvyšováním teploty přecházejí do různých uspořádání [2], až nevratně končí v termodynamicky stabilní fázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, jejíž přechodová teplota je kolem 1000 °C. Tento fakt může vést k problémům při syntéze α -fáze při nízkých a středních teplotách ale na druhou stranu otevírá možnosti využití vlastností ostatních metastabilních fází oxidu hlinitého. V tab. 2.3 jsou shrnuty teploty fázových přechodů nejčastěji se vyskytujících fází oxidu hlinitého.

Tab. 2.3: Teploty fázových přechodů metastabilních fází oxidu hlinitého [6].

Fáze	Teplota fázového přechodu (°C)	Přechod do
η	600-800	θ
γ	700-800	δ/θ
δ	900-1000	θ
θ	1000-1100	α
χ	650-750	κ
α	2050	kapalné skupenství

Široké množství aplikací metastabilních fází Al_2O_3 vychází nejen z vlastností, které poskytuje konkrétní krystalické uspořádání různých fází ale také například na obtížnosti

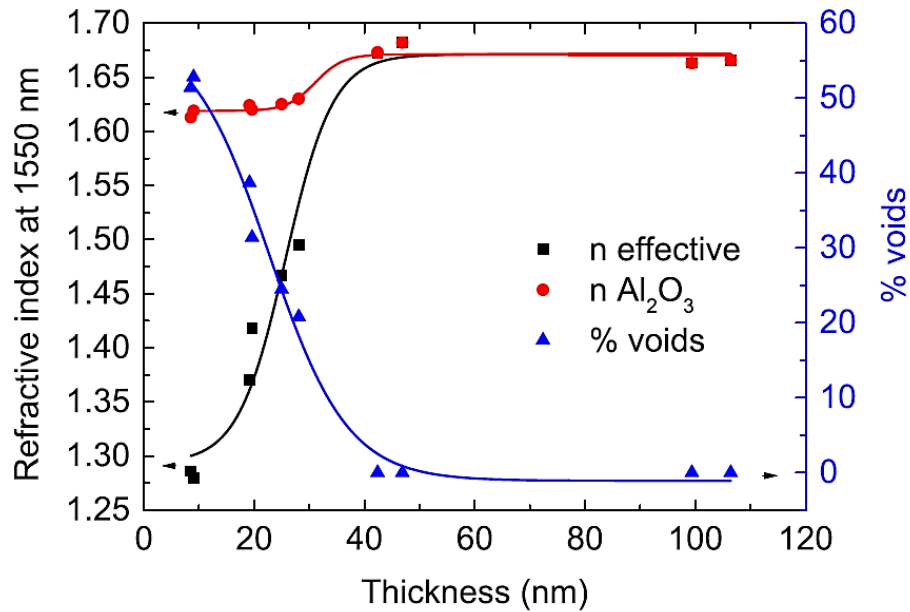
přípravy oproti α fázi. Jak uvádí [6], κ fáze se velice často vedle α fáze používá pro zhotovení povlaků odolných proti opotřebení pro řezné nástroje, protože jejich příprava metodou CVD je za určitých podmínek jednodušší než u fáze α . Nízká povrchová energie a vysoký měrný povrch fáze γ , jsou užitečné v katalytických aplikacích. Zde k fázovým transformacím dochází při teplotách kolem 700-800 °C, což v některých aplikacích představuje problém. Z tohoto důvodu se věnuje velká pozornost zvýšení tepelné stability této fáze, např. dopováním [3]. Tenké vrstvy připravené z metastabilních fází oxidu hlinitého nacházejí také uplatnění v optice [6], kde se připravují zejména technikami naprašování, CVD a technikou depozice atomových vrstev označovanou jako ALD (atomic layer deposition).

2.3. Vlastnosti tenkých vrstev Al_2O_3

V této kapitole následuje souhrn vybraných vlastností tenkých vrstev Al_2O_3 připravených různými depozičními technikami. Zejména se jedná o topografii, chemické složení a optické vlastnosti připravených technikami PLD, magnetronové naprašování, CVD, ALD ale jsou zde i uvedené vlastnosti tenkých vrstev Al_2O_3 , připravených pomocí elektronového svazku. Tato kapitola primárně slouží k porovnání dosažených výsledků v experimentální části této práce.

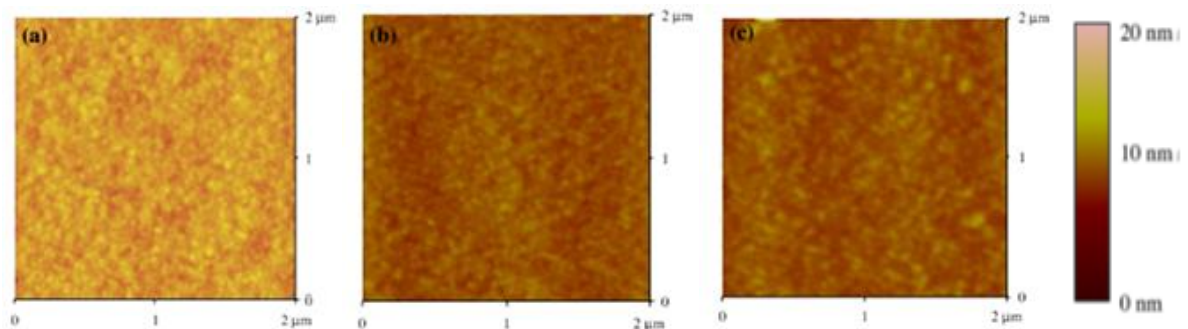
2.3.1. Tloušťka filmů Al_2O_3 a charakterizace jejich povrchu

Jak vyplývá z [9],[10] je pro různé depoziční techniky tloušťka výsledné vrstvy závislá na čase depozice, a pro vrstvy připravené za stejných podmínek platí, že jsou homogenní a kontinuální až od určité tloušťky. Jak je uvedeno v [11] z měření indexu lomů různých vrstev vyplývá, že vrstvy se stávají homogennější až při určité tloušťce, což ilustruje obr. 2.3.



Obr. 2.3: Efektivní index lomu, index lomu a obsah dutin v závislosti na tloušťce tenkých vrstev Al_2O_3 . Efektivní index lomu se blíží indexu lomu Al_2O_3 , pokud je obsah dutin u vrstev zanedbatelný, což ukazuje, že vrstvy jsou homogenní a kontinuální pro tloušťky větší než 40 nm [11].

Následujícími snímky z mikroskopie atomárních sil (AFM – atomic force microscopy) (obr. 2.4) lze prokázat také to, že se zvýšením parciálního tlaku plynu v komoře se zvyšuje hrubost deponovaných vrstev [12] kde jsou hodnoty RMS hrubosti 1,4 nm pro tenké vrstvy připravené při tlaku kyslíku 2×10^{-5} mbar, 2,2 nm při tlaku kyslíku $3,5 \times 10^{-3}$ mbar a 3,5 nm při tlaku kyslíku $3,5 \times 10^{-1}$ mbar což bylo prokázáno i v [11], kde jsou hodnoty RMS hrubosti uvedeny v závislosti na tlaku argonu a to 1,5 nm při tlaku argonu 5×10^{-2} mbar, 0,5 nm při tlaku argonu 5×10^{-4} mbar a 0,35 nm ve vakuu (4×10^{-6} mbar).

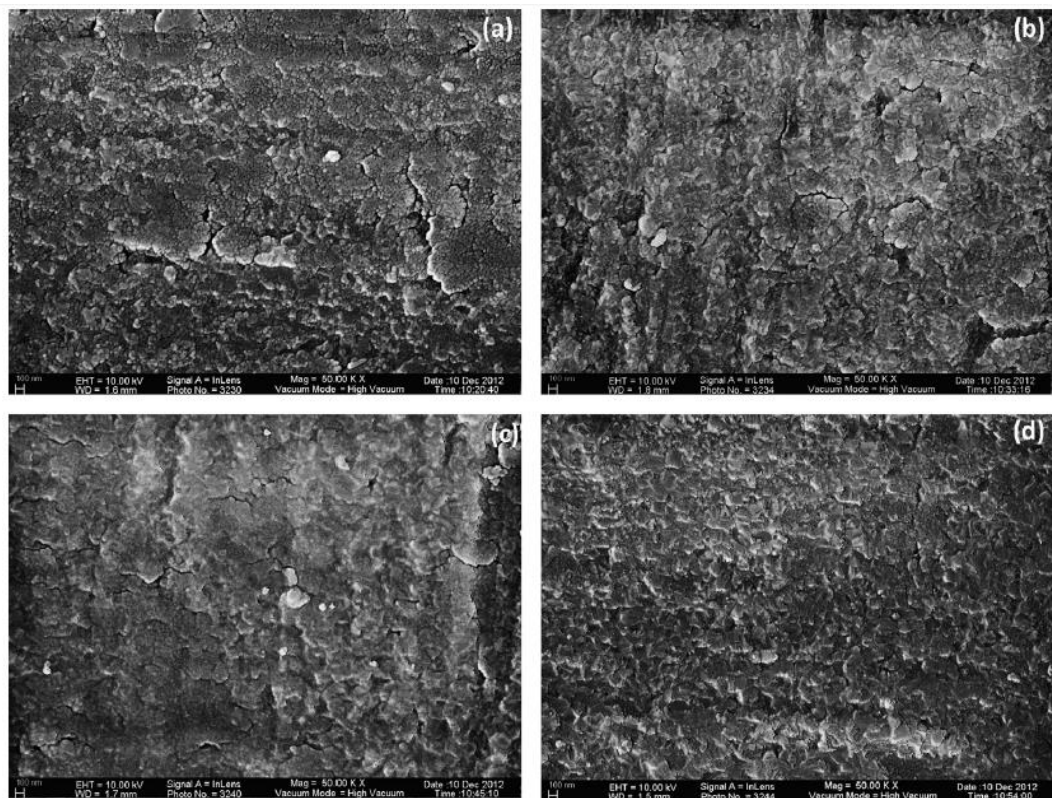


Obr. 2.4: AFM snímky tenkých vrstev oxidu hlinitého deponovaných v atmosféře O_2 při tlacích (a) 2×10^{-5} mbar, (b) 2×10^{-4} mbar a (c) $3,5 \times 10^{-3}$ mbar [12].

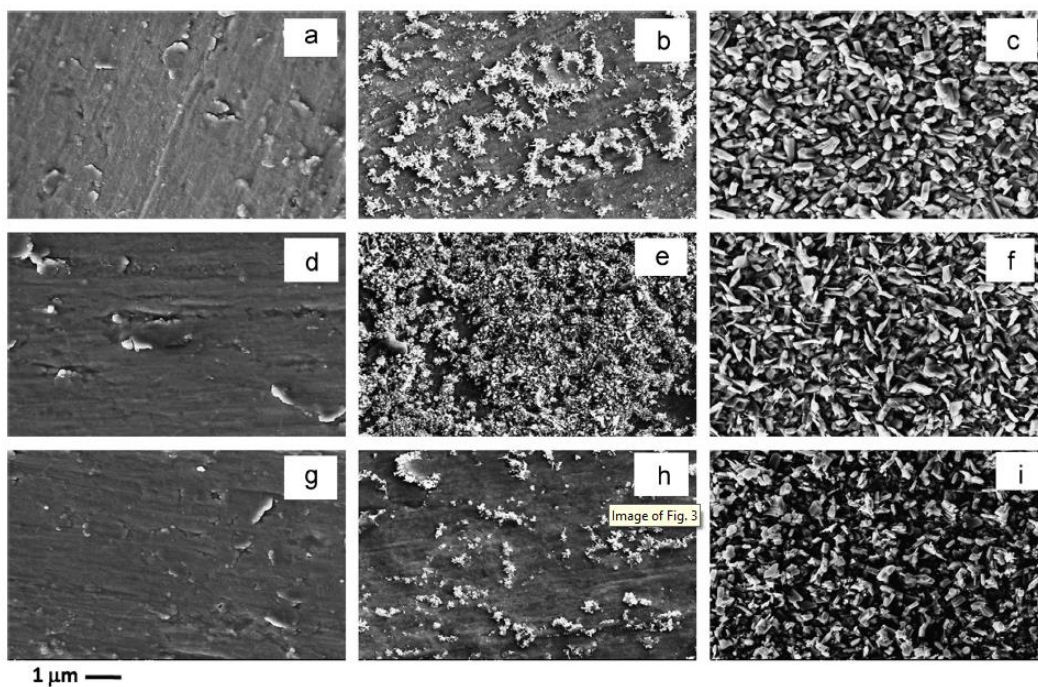
Hodnoty RMS hrubosti povrchu deponovaných vrstev Al_2O_3 v závislosti na depoziční technice se pohybují od 5 do 13 nm u vrstev připravených elektrodepozicí [13]. U vrstev

Al_2O_3 o tloušťce 2 – 15 nm připravených ALD se hodnoty RMS pohybují stabilně kolem 0,26 nm [14] u magnetronového naprašování se v závislosti na typu a podmínkách depozice pohybují hodnoty RMS od 0,92 až po 21,56 nm [9], [10], [15]. U vrstev připravených technikou PE-CVD [16] se v závislosti na času depozice tedy tloušťce vrstvy RMS hodnoty pohybují od 1,47 až do 7,53 nm.

Vliv depozičních podmínek a následného žhání na výslednou morfologii tenkých vrstev Al_2O_3 lze také prokázat následujícími SEM snímky na obr. 2.5 a na obrázku 2.6, kde vrstvy vykazují dobrou hladkost bez většího množství defektů, vlivem žhání však povrch začíná být velmi strukturovaný vlivem vznikajících krystalických fází Al_2O_3 .



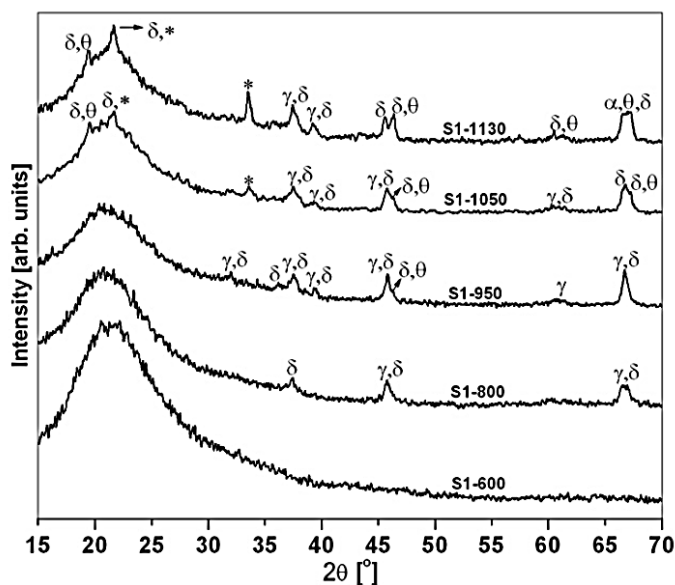
Obr. 2.5: SEM snímky tenkých vrstev Al_2O_3 připravených rf magnetronovým naprašováním [9] a) přímé naprašování, b) reaktivní naprašování, c) přímé naprašování s následným žháním při teplotě 500 °C, d) reaktivní naprašování s následným žháním při teplotě 500 °C (měřítko 100 nm u každého snímku v levém dolním rohu).



Obr. 2.6: SEM snímky tenkých vrstev Al_2O_3 připravených metodou EB-PVD [17] a) 90 nm 500 °C, b) 90 nm 700 °C, c) 90 nm 800 °C, d) 120 nm 500 °C, e) 120 nm 700 °C, f) 120 nm 800 °C, g) 150 nm 500 °C, h) 150 nm 700 °C, i) 150 nm 800 °C.

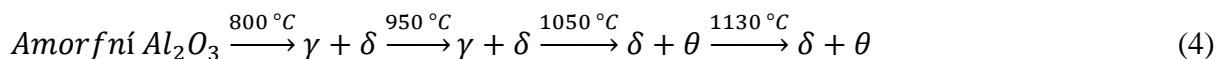
2.3.2. Fázové změny krystalické struktury

Přechod z amorfního stavu tenkých vrstev oxidu hlinitého při zvýšení teploty a tvorba různých krystalických fází byla prokázána pomocí rentgenové difrakce (XRD – X-ray diffraction) v [18].



Obr. 2.7: Difraktogramy prokazující fázové přechody tenkých vrstev oxidu hlinitého při zvýšení teploty [18].

Ze záznamu XRD (obr. 2.7) je patrné, že se zvyšující se teplotou probíhají fázové změny oxidu hlinitého dle následujícího schématu:



Teploty v rovnici (4) odpovídají fázovým přechodům uvedených v tab. 2.3. Fakt, že nedošlo ke vzniku fáze α je v [18] zdůvodňován příliš malou tloušťkou vrstev.

Jak je patrné z předchozího textu a z [9], [13], [14], [17], [19] u různých depozičních technik je tvorba krystalické struktury u připravovaných tenkých vrstev Al_2O_3 závislá především na teplotě procesu depozice, vyhřívání substrátu, na tloušťce vrstev a zda jsou připravené vrstvy následně zpracovávány např. žíháním.

2.3.3. Stechiometrie tenkých vrstev Al_2O_3

Stechiometrické složení výsledných vrstev lze posuzovat podle poměru procentuálního zastoupení jednotlivých prvků hliníku a kyslíku. Pro Al_2O_3 je to tedy $\text{O}/\text{Al} = 1,5$.

V [19] byly studovány vrstvy připravené naprašováním. U takto připravených vrstev bylo pomocí SEM EDX zjištěno 39,7 at. % Al a 58,6 at. % O tedy poměr $\text{O}/\text{Al} = 1,47$ odpovídá Al_2O_3 . Složení tenkých vrstev Al_2O_3 připravených technikou CVD [20] bylo studováno v závislosti na teplotě substrátu. Zde zjištěný poměr O/Al se nejvíce blížil stechiometrickému poměru při teplotě substrátu 200 °C až 400 °C a to hodnotami 1,4 – 1,38. Při rf magnetronovém naprašování [9] bylo připravených vrstev dosaženo při přímém naprašování hodnoty 1,52 a reaktivním naprašováním hodnoty 1,49. U ultra tenkých vrstev Al_2O_3 připravených metodou ALD [14] bylo zjištěno, že s rostoucí tloušťkou připravených vrstev se poměr O/Al více blíží stechiometrickému poměru a to na hodnotu 1,55 pro vrstvy o tloušťce 100 nm.

Z předchozího lze tedy usuzovat, že na stechiometrii připravených vrstev Al_2O_3 má vliv nejen metody přípravy ale i teplota procesu, prostředí v depoziční komoře či tloušťka samotných vrstev, přičemž u ultratenkých vrstev je obtížnější dosáhnout stechiometrického poměru O/Al oxidu hlinitého.

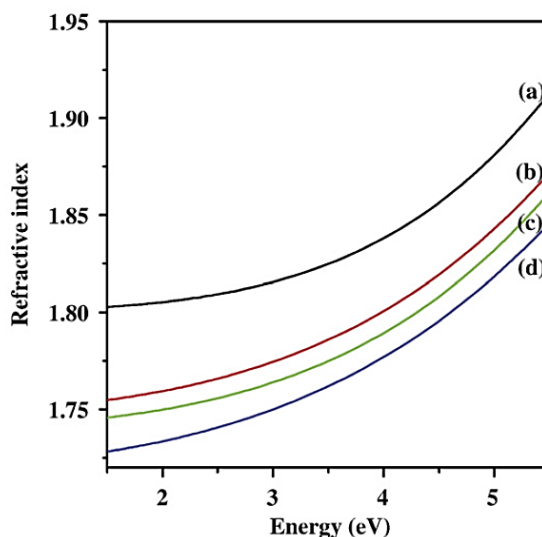
2.3.4. Optické vlastnosti

Index lomu tenkých vrstev Al_2O_3 se liší v závislosti na depoziční technice. V tomto odstavci jsou uvedeny indexy lomu měřené při vlnových délkách v rozmezí 0,3 až 1,5 μm . U vrstev připravených pomocí EB-PVD [18] se index lomu pohybuje mezi 1,66 až 1,77. Vrstvy

připravené technikou PLD vykazují index lomu v závislosti na depozičních podmínkách 1,73 až 1,81 [12]. Metodami PE-CVD a ALD [14], [16] lze dosáhnout indexu lomu 1,45 až 1,65 v závislosti na podmínkách depozice. Magnetronovým naprašováním lze dosáhnout hodnot 1,72 až 1,92 podle depozičních podmínek a následného žíhání [9], [15].

V práci [21] byly studovány spektrální závislosti indexu lomu n a extinkčního koeficientu k tenkých vrstev Al_2O_3 připravených různými technikami pomocí spektrální elipsometrie. Bylo zjištěno, že pro amorfnní vrstvy se index lomu pohybuje v rozmezí $n_{550\text{nm}} = 1,50\text{--}1,67$ a pro $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $n_{550\text{nm}} = 1,46\text{--}1,69$. Dále bylo zjištěno, že při žíhání při teplotě nad $890\text{ }^\circ\text{C}$ index lomu klesal. Při žíhání nad $450\text{ }^\circ\text{C}$ narůstá extinkční koeficient. Z těchto výsledků lze usuzovat, že změna optických vlastností tenkých vrstev Al_2O_3 závisí na krystalické struktuře, která se mění fázovými přechody uvedenými v kapitole 2.2.2. Dále bylo zjištěno, že amorfnní vrstvy Al_2O_3 mají vyšší index lomu než vrstvy krystalické [22].

Index lomu připravovaných tenkých vrstev Al_2O_3 je také ovlivněn tlakem plynu v depoziční komoře [12]. Jak je vidět z následujícího obr. 2.8 index lomu roste v závislosti na rostoucí energii fotonu. Zároveň index lomu roste se snižováním tlaku pracovního plynu při depozici (v tomto případě kyslíku).



Obr. 2.8: Závislost indexu lomu na energii záření pro tenké vrstvy Al_2O_3 připravené při různých tlacích pracovního plynu a) 2×10^{-5} mbar b) 2×10^{-4} mbar c) $3,5 \times 10^{-3}$ mbar d) $3,5 \times 10^{-2}$ mbar [12].

U tenkých vrstev Al_2O_3 připravených rf magnetronovým naprašováním [15] bylo zjištěno sledováním závislosti absorpčního koeficientu α na vlnové délce zjištěno, že tyto vrstvy převážně absorbují v blízké UV a viditelné oblasti spektra. Totéž bylo zjištěno i v [9], [18].

2.4. Příprava tenkých vrstev Al₂O₃

Pro lepší orientaci v problematice přípravy tenkých vrstev se tato kapitola snaží o vytvoření přehledu možných depozičních technik. Jednotlivé techniky jsou zde popsány a děleny na základě toho zda se jedná o metody CVD (chemical vapour deposition) nebo PVD (physical vapour deposition).

2.4.1. Úvod do problematiky

Příprava tenkých vrstev spadá do oblasti povrchového inženýrství [23], [24], [25]. V zásadě se zde jedná o úpravu povrchu materiálů a jeho blízkého okolí, depozičním nebo jiným procesem (např. oxidace) tak, aby odpovídal požadovaným vlastnostem. Při depozičním procesu se určitý materiál přidává na povrch substrátu, kde tvoří souvislou vrstvu a substrát tak překrývá. Důležité je poznamenat, že povrchová úprava mění vlastnosti povrchu materiálu, ale současně se s touto změnou nadále projevují vlastnosti substrátu.

Pro přípravu tenkých vrstev v rozsahu od několika nanometrů po desítky mikrometrů existují desítky depozičních technik a jejich klasifikace je velmi obtížná [23]. Depoziční technologie mohou být čistě fyzikální, jako jsou například technologie napařování nebo mohou být čistě chemické, jako chemické procesy v plynné a kapalně fázi. Existuje ale mnoho procesů využívajících například doutnavého výboje nebo procesy jako reaktivní napařování, které kombinují jak fyzikální tak i chemické reakce, což ztěžuje vytvoření obecného přehledu všech depozičních technik. V tabulce 2.4 jsou uvedeny depoziční techniky tenkých vrstev podle toho, zda využívají principu napařování, výbojů, chemické reakce v plynné fázi nebo chemické reakce v kapalně fázi. Principy jednotlivých běžných depozičních technik jsou potom uvedeny v kapitolách 2.4.3 až 2.4.5.2.

Tab. 2.4: Přehled možností úprav povrchu materiálů [23].

Napařovací metody	Výbojové procesy		Chemické depozice v plynné fázi	Chemické depozice v kapalně fázi	
Vakuové napařování	Naprašování	Plazmové procesy	CVD	Elektro procesy	Mechanické techniky
Konvenční vakuové napařování	Naprašování stejnosměrným proudem (DC)	Plazmou podporované CVD (PECVD)	CVD epitaxe	Galvanizace	Rozprašovací pyrolýza
Napařování pomocí elektronového svazku	Reaktivní naprašování	Plazmová oxidace	CVD při atmosférickém tlaku (APCVD)	Pokovování	Spray-on techniky
Epitaxe molekulovým svazkem (MBE)	Iontové plátování	Plazmová anodizace	CVD při nízkém tlaku (LPCVD)	Elektrolytická anodizace	Spin-on techniky
Reaktivní napařování	Magnetronové naprašování	Plazmová polymerizace	Organokovové CVD (MOCVD)	Pokovení chemickou redukcí	Epitaxe v kapalně fázi
Pulzní laserová depozice PLD		Plazmová nitridace	Foto-indukované CVD(PhCVD)	Pokovení chemickým nahrazením	
		Plazmová redukce	Laserem indukované CVD (LCVD)	Elektroforézní depozice	
		Depozice katodovým obloukem	Plazmou indukované CVD (PECVD)		

2.4.2. Plazma v procesu depozice

Díky svým unikátním vlastnostem se plazma v oblasti úpravy materiálů jeví, jako užitečný nástroj [24], [25].

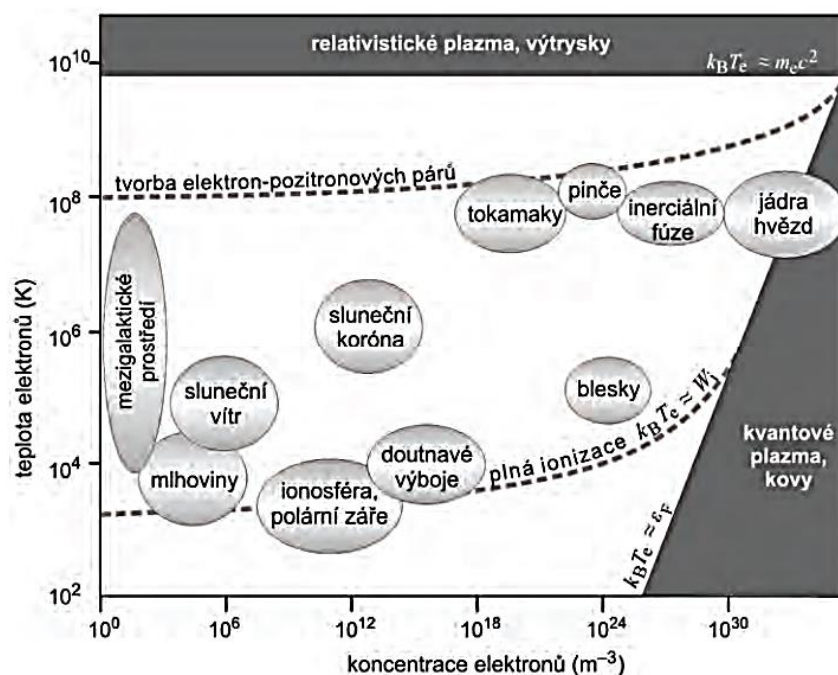
. A to nejen při přípravě povrchu substrátu před samotnou depozicí ale u mnoha depozičních technik je součástí depozičního procesu a má tak významný vliv na kvalitu výsledných vrstev. Plazma tvoří zejména zdroj nabitých částic v procesu naprašování, ale významnou roli má také například v procesu reaktivního naprašování, pulzní laserové depozice nebo plazmou podporované chemické depozice (PE-CVD) a iontového plátování. Proto je zde zařazena tato kapitola pro základní pochopení chování a vlastností plazmatu.

Slovem plazma bývá obvykle označováno čtvrté skupenství hmoty, protože přirozeně zapadá do řady pevná látka – kapalina – plyn. Právě přidáním další energie do plynu dochází k jeho nejprve částečné a následně úplné ionizaci. Proto, aby látka byla považována za plazma, musí splňovat následující podmínky, které definoval Irving Langmuir v roce 1928 [26].

- V plazmatu jsou volné nosiče elektrického náboje.
- Plazma vykazuje kolektivní chování, tj. jako celek reaguje na elektrická a magnetická pole a také je vytváří.
- Plazma je kvazineutrální, tj. v makroskopickém objemu je stejné množství kladných i záporných nábojů.

Na obr 2.9 jsou znázorněny typické druhy plazmatu charakterizované jejich elektronovou hustotou a teplotou. Z obr. 2.9 je také patrné, že se zvyšující se teplotou se postupně projevují čtyři druhy plazmatu. Pro nejnižší teploty je plazma jen částečně ionizované. Od křivky označené „plná ionizace“ je plazma zcela ionizováno. Hranicí pro tuto oblast $k_B T_e \approx W_i$, kde W_i je ionizační energie. Při teplotě kolem 10^8 K dochází k samovolné tvorbě elektronových-pozitronových párů. Od teploty 6×10^9 K je tepelná energie elektronů vyšší než jejich klidová energie, tj. platí vztah $k_B T_e > m_e c^2$ a plazma považujeme za relativistické. Z tohoto lze usuzovat základní dělení plazmatu na:

- částečně ionizované – úplně ionizované;
- bez tvorby elektron pozitronových párů – s tvorbou párů;
- nerelativistické – relativistické.



Obr. 2.9: Znázornění typických druhů plazmatu v závislosti [26].

V materiálovém inženýrství se využívají různé druhy plazmatu generované elektrickým obloukem, plamenem nebo elektronovým paprskem, nejběžnějším typem plazmatu je však plazma generovaná elektrickým polem v objemu plynu [24], [25] např. DC magnetronové naprašování kapitola 2.4.3.2.2 a RF magnetronové naprašování 2.4.3.2.3.

2.4.3. Fyzikální metody PVD

Metody PVD zahrnují širokou škálu technologií [24]. PVD označuje všechny varianty depozice tenkých vrstev kondenzací parní fáze vytvořené z materiálu terče na substrátu. V principu se jedná o fyzikální vyvržení atomů nebo molekul deponovaného materiálu a jejich kondenzaci a nukleaci na substrátu. Odpařený materiál může být tvořen ionty nebo plazmatem a často reaguje s plynem přítomným v depoziční komoře za vzniku nových sloučenin (v takovém případě pak hovoříme o reaktivním PVD).

Každý proces PVD zahrnuje následující kroky a jednotlivé metody se pak od sebe liší různými variantami jejich provedení.

- Vytvoření parní fáze.
- Transport parní fáze od terče na substrát.
- Růst tenké vrstvy.

Podle [25] lze PVD techniky dělit do dvou oblastí podle toho zda se jedná o napařování (kapitola 2.4.3.1) nebo naprašování (kapitola 2.4.3.2).

2.4.3.1. Napařování

Depozice tenkých vrstev napařováním je jednoduchý a praktický způsob a díky tomu je i nejvyužívanější [25], [27]. Při tomto postupu je deponovaný materiál ve formě pevné nebo kapalné fáze a pro transformaci do parní fáze se využívá tepelné energie. Napařování tak zahrnuje proces sublimace, kdy deponovaný materiál ve formě pevné látky přechází vlivem tepla přímo do parní fáze. Nebo se zde projevuje proces odpařování, kdy deponovaný materiál je vlivem tepla převeden do parní fáze z fáze kapalné. Pára potom díky svému charakteru expanduje do prostoru depoziční komory, kde je umístěn substrát. Díky tomu, že substrát má nižší teplotu než zdroj odpařování, parní fáze deponovaného materiálu na něm kondenzuje. [28].

Depozice je možná na široké spektrum substrátů, které se mohou podle požadovaných vlastností výsledné vrstvy udržovat při různých teplotách. Pokud depozice probíhá ve vakuu je teplota napařování značně nižší a také dochází k nižšímu znečištění rostoucí vrstvy. Napařování obvykle probíhá při tlaku 10^{-5} Torr díky čemuž je zajištěno, že většina emitovaných atomů deponovaného materiálu se pohybuje na substrát po přímce. Pro vakuové systémy je obvykle vzdálenost zdroj – substrát 10-50 cm [27].

Při depozici není substrát bombardován jen částicemi odpařené látky ale také částicemi zbytkových plynů, což má velký vliv na růst a kvalitu výsledné vrstvy. Za prvé je to dáno množstvím srážek deponovaných částic a částic zbytkového plynu v depoziční komoře při přechodu ze zdroje na substrát a za druhé dochází k znečištění rostoucí vrstvy vlivem dopadajících částic zbytkového plynu na substrát [27]. Tímto, lze vysvětlit důležitost depozice v prostředí vakua, a pokud chceme dosáhnout vrstev s minimem nečistot, je nutné deponovat v prostředí ultra vysokého vakua ($<10^{-9}$ Torr).

Rychlost depozice zejména ovlivňuje typ tepelného zdroje, jeho geometrie, pozice zdroje vůči substrátu a kondenzační koeficient deponovaného materiálu.

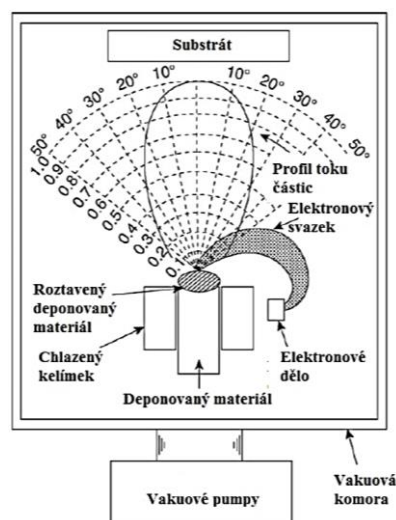
Každý systém pro přípravu tenkých vrstev napařováním obsahuje podpurný materiál v podobě nádoby, kde je umístěn deponovaný materiál a zdroj tepla, který umožňuje dosáhnout dostatečně vysoké teploty a získat tak požadovaný tlak par deponovaného materiálu. Aby nedocházelo ke kontaminaci deponované vrstvy, musí být podpurný materiál

takového složení, aby při pracovní teplotě depoziční aparatury nedocházelo k jeho disociaci. Podpurný materiál, jeho tvar a chlazení se volí dle deponovaného materiálu.

V následujících kapitolách jsou uvedeny různé systémy pro napařování tenkých vrstev podle typu zdroje tepla potřebného pro převedení deponovaného materiálu do parní fáze.

2.4.3.1.1. Depozice pomocí elektronového svazku (EB-PVD)

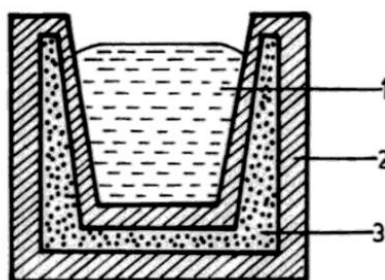
Rozvoj depozice elektronovým svazkem označované také jako EB-PVD (electron beam PVD) začíná v 80. letech a je zapříčiněn rozvojem vakuové a počítačové techniky a dostupností elektronových děl. Tato depoziční technologie je jednou z mnoha aplikací, kde se využívá elektronového svazku; jako další příklady využití elektronového svazku lze uvést povrchové úpravy materiálů (gravírování, elektronová litografie), svařování pomocí elektronového svazku a jiné [29]. EB-PVD přináší nové možnosti do vývoje nových materiálů s řadou aplikací v oblastech jako je mikroelektronika, senzory, optika, letecký průmysl a biomedicína. Jak je patrné z označení, tato technika využívá pro převedení deponovaného materiálu do parní fáze energii ze svazku elektronů. Princip této technologie je zobrazen na obr. 2.10 a spočívá v urychlení proudu elektronů elektrickým polem (typicky 5-10 kV [27]) a jejich fokusováním na povrch deponovaného materiálu. Elektrony po dopadu na deponovaný materiál velmi rychle ztrácí energii, která se přeměňuje na teplo. Materiál se na povrchu taví a následuje odpařování deponovaného materiálu. Jednotlivé částice deponovaného materiálu v parní fázi potom přechází na substrát, kde kondenzují a dochází tak k růstu vrstvy. Substrát je často vyhříván pro zvýšení pevnosti vazeb mezi substrátem a tvořenou vrstvou [29].



Obr. 2.10: Princip depozice pomocí elektronového svazku a prostorové rozložení hustoty deponovaných částic [24].

Jak je vidět na obr. 2.10 depoziční jednotka EB-PVD se skládá z pěti komponentů a to z elektronového děla, z držáku na deponovaný materiál, který je označován jako kelímek, ze substrátu, z vakuové komory a vakuové pumpy. Protože jsou elektrony snadno rozptylovány molekulami plynu, probíhá depozice ve vakuu z důvodu snadnějšího vytvoření a řízení proudu elektronů [24], [29].

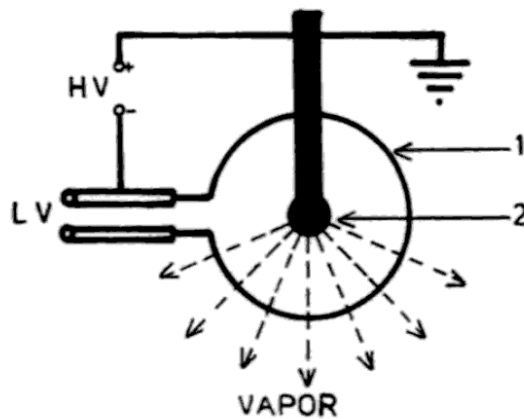
Na rozdíl od konvenčních tepelných metod napařování zde je povrch materiálu zahříván přímo dopadajícími elektrony. Přímý ohřev přináší výhodu zejména v tom, že oblak odpařeného materiálu není kontaminován materiálem kelímku [30]. Konstrukce těchto kelímků může být buď typu kapsa (obr. 2.11) pro malá množství deponovaného materiálu, nebo při velkých spotřebách tohoto materiálu jsou tyto kelímky vybaveny kontinuálním podavačem ingotů deponovaného materiálu. Aby tedy docházelo, k co nejmenšímu znečištění parní fáze deponovaného materiálu částicemi odpařenými z materiálu kelímku jsou tyto kelímky nejčastěji konstruovány z mědi a jsou chlazené vodou, struktura takového kelímku je znázorněna na obr. 2.11.



Obr. 2.11: Struktura kelímku typu kapsa 1) roztavený deponovaný materiál, 2) měděný kelímek, 3) chladící voda [27].

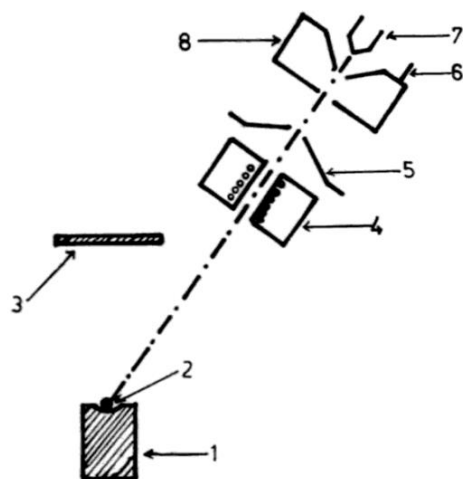
Elektronová děla se dělí podle principu generování elektronů na termionické a plazmové. U termionického děla je zdrojem elektronů vyhříváný drát nebo disk z vysokoteplotního kovu (obvykle wolfram nebo tantal) nebo vhodné slitiny. Tato děla jsou limitována minimálním tlakem pracovního plynu na 1×10^{-3} Torr. Vyšší tlak může způsobovat rozptyl elektronového svazku a snižuje životnost katody. Plazmové dělo využívá jako zdroj elektronů plazma, ze kterého jsou elektrony získávány pomocí elektrického pole. Obě tato děla lze pro napařování používat stejně dobře. U termionických děl je však snadnější fokusace elektronového svazku. Plazmová děla mají výhodu v tom, že jsou schopna pracovat při vyšších tlacích, lze je tedy využívat při reaktivním napařování, iontovém plátování nebo je lze použít při řešení problému úzkého prostorového rozložení odpařených částic.

Termionická elektronová děla se potom podle uspořádání dělí „work-accelerated“, což je takové uspořádání, kdy je elektrické pole udržováno mezi katodou a odpařeným materiálem. Nejjednodušší případ tohoto uspořádání je znázorněný na obr. 2.12 nazývaný zavěšená kapka kdy deponovaný materiál ve formě drátu nebo tyče je umístěn ve středu smyčky horké katody, odkud se radiálně sbíhají elektrony. V důsledku toho špička deponovaného materiálu taje a probíhá zde odpařování. Depozice potom probíhá na substrát umístěný pod zdrojem.



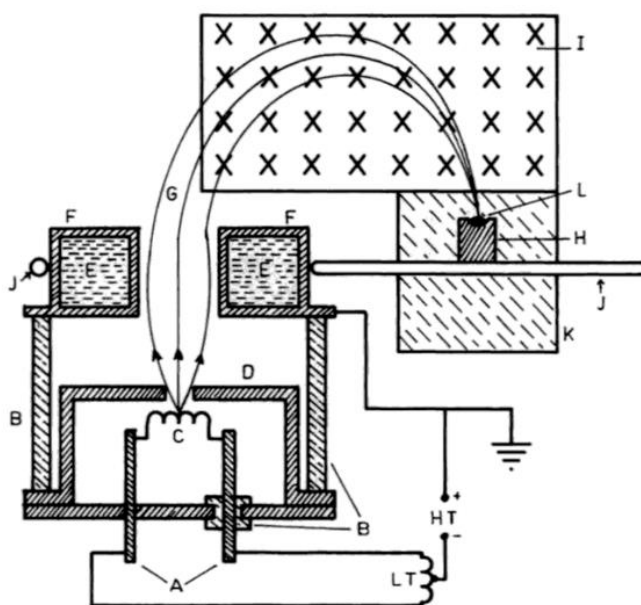
Obr. 2.12: Schéma „work-accelerated“ uspořádání termionického elektronového děla 1) smyčka horké katody jako zdroj elektronů, 2) drát deponovaného materiálu na jehož spodní části se vytváří kapka vlivem tání tohoto materiálu [27].

Další možné uspořádání je nazýváno „self-accelerated“ [24]. Jak je vidět na obr. 2.13 v tomto případě má uspořádání oddělenou anodu s kruhovým otvorem, kterým urychlené elektrony mohou procházet na deponovaný materiál. Elektronový svazek je zde fokusován drátem s negativním předpětím, konickou anodou a magnetickou čočkou. Kontaktní bod dopadajícího paprsku má potom v průměru několik milimetrů. Tyto elektronové děla pracují s vyšším napětím a díky tomu, že deponovaný materiál není nijak zapojený do uspořádání, nabízí také větší flexibilitu a jsou častěji využívána.



Obr. 2.13: Schéma „self-accelerated“ uspořádání termionického elektronového děla s lineárním paprskem, který je fokusován elektrostatičticky a magneticky 1) kelímek, 2) deponovaný materiál, 3) substrát, 4) elektromagnetická čočka, 5) anoda, 6) záporné předpětí, 7) horká katoda, 8) vláknenné pouzdro [27].

Výše popsané uspořádání na obr. 2.13 je lineární, elektronový svazek se pohybuje po přímce a nevýhodou tedy je že deponovaný materiál a substrát musí být umístěny přímo do dráhy. Tuto nevýhodu v nižší flexibilitě odstraňuje uspořádání s ohnutým elektronovým svazkem (obr. 2.14), který je zakřivený vlivem vnějšího magnetického pole a je tak fokusován na deponovaný materiál, který je umístěn mimo elektronové dělo.



Obr. 2.14: Schéma „self-accelerated“ uspořádání termionického elektronového děla s ohnutým paprskem A) elektrody, B) keramický izolátor, C) wolframové vlákno, D) štít, E) cívka pro magnetickou fokusaci svazku, F) anoda, G) dráha elektronového svazku, H) kelímek, I) prodloužené pólové nástavce, J) přítok chladicí vody, K) permanentní magnet, L) deponovaný materiál. [27]

Jak je vidět z obr. 2.10, nevýhodou této depoziční techniky je úzké prostorové rozložení odpařených částic materiálu a na substrátu tak vzniká nepříliš rovnoměrná vrstva. U složitých dílů (např. profily turbín [29]) lze rovnoměrné vrstvy docílit kontinuálním otáčením těchto dílů v oblaku parní fáze deponovaného materiálu. Jiným způsobem řešení je zavedení plynu do depoziční komory, kde v důsledku množství srážek odpařeného materiálu s částicemi plynu dojde k rozprostření hustoty deponovaných částic.

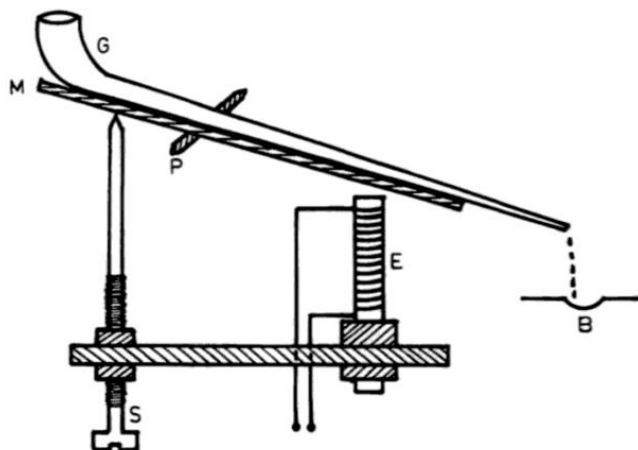
Přednost EB-PVD spočívá v použití elektronového děla, díky jeho vysoké hustotě výkonu a dobré tepelné účinnosti je možné efektivně ovládat depoziční rychlost [24], [25] a lze dosáhnout velmi vysokých rychlostí depozice vrstev často až 150 $\mu\text{m}/\text{min}$ [29]. Díky tomu nabízí proces EB-PVD rozsáhlé možnosti v řízení struktury a složení výsledných vrstev. Deponované materiály mohou být měněny kontinuálně a tak mohou být tvořeny funkční gradientní vrstvy FGC (z anglického functional gradient coatings) nebo postupnou změnou deponovaných materiálů mohou být tvořeny sendvičové struktury.

Výsledné vrstvy připravené touto technologií mají vysokou hustotu, nízký stupeň kontaminace. Většinou vykazují jednotnou sloupovitou nebo polykrystalickou strukturou a lze je připravovat za relativně nízkých teplot. Tímto procesem lze deponovat i materiály s nízkou tenzí par jako je molybden, wolfram a uhlík [30].

2.4.3.1.2. Mžikové napařování

Mžikovým napařováním lze vyřešit problémy s deponováním slitin nebo sloučenin, jejichž různé složky mají různý tlak par při různých teplotách a přitom je kladen důraz na stejné chemické složení vznikající vrstvy [25], [27].

Princip této techniky, je znázorněn na obr. 2.15. Malé množství deponovaného materiálu ve formě prášku nebo kuliček je periodicky dávkováno na dostatečně vyhřátý povrch lodičky [27] tak, aby méně těkavé materiály byly odpařeny velice rychle a odpaření deponovaného materiálu proběhlo okamžitě. Složky napařovaného materiálu s vyšším tlakem par budou odpařeny první, následovány složkami s nižším tlakem par. V praxi probíhá dávkování deponovaného materiálu nepřetržitě a vzhledem k tomu, že se na loďce nehromadí žádný materiál, vzniká tok odpařených částic se stejným složením jako deponovaný materiál a pokud má substrát dostatečně nízkou teplotu, aby na něm nedocházelo k znovu-odpařování deponovaného materiálu, výsledná vrstva má stejnou stechiometrii a složení jako původní materiál.

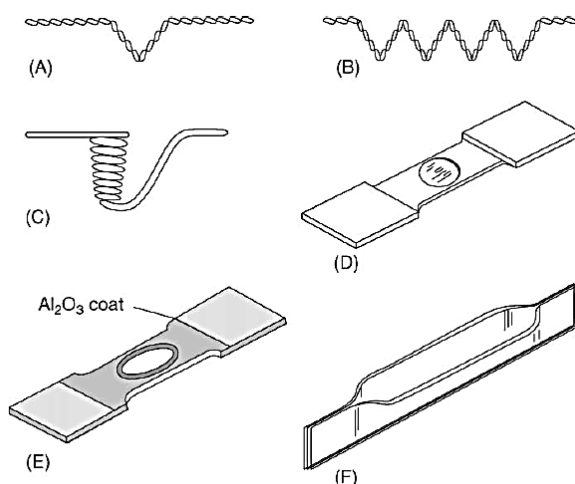


Obr. 2.15: Schéma principu mžikového napařování [27].

Deponovaný materiál může být dávkován na vyhřátý povrch lodičky různými způsoby. Nejčastěji mechanicky, elektromagneticky, vibračně nebo rotací deponovaného materiálu. V případě obrázku 2.15 se jedná o elektromagnetické dávkování.

2.4.3.1.3. Odporové napařování

Pro odpaření deponovaného materiálu zahříváného vlivem elektrického odporu se jako zdroje nejčastěji používají žáruvzdorné kovy (W, Ta, Mo), které mají vysoký bod tání a nízký tlak par. Nejjednodušší zdroje jsou v podobě drátů a folií zobrazených na obr. 2.16. Elektrické zapojení těchto zdrojů je provedeno přímo přiložením tenkých konců těžkých elektrod z mědi nebo nerezové oceli [24], [25].



Obr. 2.16: Typy odporových tepelných zdrojů [24], [25].

Hlavní nevýhody napařování pomocí jednoduchých odporových zdrojů jsou [27]:

- Reakce mezi napařovaným materiálem, nádobkou a tepelným zdrojem,
- obtížné dosažení dostatečně vysokých teplot pro napařování dielektrik (Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 ...),
- nízká míra odpařování,
- rozklad sloučenin nebo slitin v důsledku zahřívání.

2.4.3.1.4. Obloukové napařování

Zde se pro odpaření deponovaného materiálu využívá obloukového výboje. Obloukový výboj lze definovat jako samostatný výboj mezi elektrodami v plynu s poklesem napětí na katodě za současné ionizace plynu, ve kterém probíhá. Je charakteristický vysokými proudy a teplotami (tisíce Kelvinů) [24], [25].

Pro depozici se využívají dva systémy obloukového napařování [24], [25]. Prvním typem je pulzní zařízení, kde je obloukový výboj opakovaně zapalován a zhasen pomocí kondenzátoru. Tyto systémy mají výhodu v tom, že mezi jednotlivými pulzy se terče deponovaného materiálu ochlazuje. Nevýhodou je však snížení rychlosti depozice.

Druhým typem je kontinuální zařízení [24], [25], kde může být obloukový výboj náhodný nebo řízený. Náhodný obloukový výboj může být omezen pomocí izolačního kroužku kolem terče deponovaného materiálu pouze na jeho plochu, zde už je ale pohyb oblouku náhodný. Výhodou toho systému je jednoduchost a výborné využití celé plochy terče. Hlavní nevýhodou je tvorba mikročástic, což činí tuto techniku pro některé aplikace nevhodnou, proto je nutné používat různé druhy stínění pro zamezení dopadu těchto mikročástic na substrát. Pro řízení obloukového výboje se využívá magnetické pole.

Hlavní výhodou depozice obloukovým výbojem je vysoký stupeň ionizovaných atomů v plazmatu [24], [25].

2.4.3.1.5. Radiofrekvenční (RF) napařování

U radiofrekvenčních zdrojů pro napařování je vysokofrekvenční energie přímo indukčně vázaná na vodič, jako jsou kovy nebo uhlík. RF je možné použít pro přímý ohřev deponovaného materiálu nebo pro ohřev nádobky, ve které je deponovaný materiál umístěn. Tato technika je částečně užitečná při depozici hliníku z nádobek tvořených z BN a BN/TiB₂.

Pokud je nádobka tvořena nevodivým materiálem je možné ji při přímém ohřevu deponovaného materiálu chladit [24], [25].

2.4.3.1.6. Pulsní laserová depozice

Pulzní laserová depozice je principiálně velmi jednoduchá metoda přípravy tenkých vrstev [31] širokého spektra materiálů vyvinutých pro použití v „next-generation“ aplikacích. Tato technologie postupně získává na popularitě nejen díky své jednoduchosti, ale také pro svou flexibilitu, rychlost procesu depozice a univerzálnost, to znamená, že PLD může být použita pro depozici tenkých vrstev téměř jakýchkoliv materiálů, od jednoduchých kovů přes binární sloučeniny až po vícesložkové vysoce kvalitní monokrystaly.

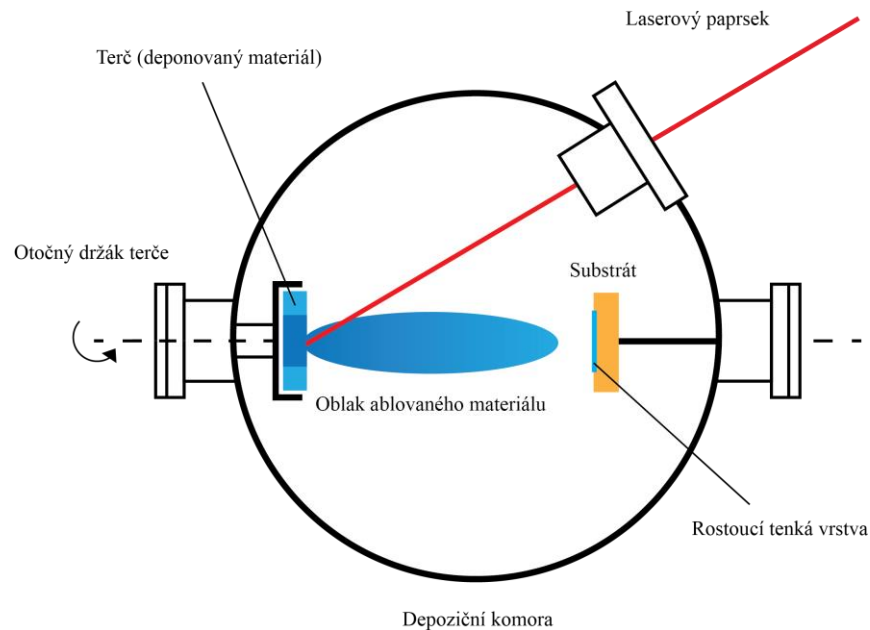
Princip PLD je ilustrován na obr. 2.17 a lze ho popsat následovně. Celý proces může probíhat v depoziční komoře, za vysokého vakua, někdy je však naplněna buď reaktivním plynem jako je kyslík nebo dusík nebo plynem inertním jako je argon [32]. Pulzy laserového záření jsou potom soustředěny ze zdroje, který je umístěn mimo tuto komoru, přes optickou soustavu na terč deponovaného materiálu. Každý pulz je díky vysoké hustotě energie schopen ablovat malé množství materiálu a vytvořit tak vysoce směrový oblak plazmatu tohoto materiálu, který je směřován na substrát, jež je umístěn proti terči. Další interakcí odpařeného materiálu s laserovým zářením se odpařený materiál dále ionizuje. Tento oblak získává tvar podle depozičních podmínek, tedy v závislosti na tom, zda depozice probíhá ve vakuu nebo je-li v komoře přítomen nějaký plyn. Podle pracovní frekvence použitého laseru se tento proces opakuje a tím se vytváří materiálový tok pro růst tenké vrstvy.

Výslednou tenkou vrstvou lze ovlivnit mnoha vlivy, které lze v případě PLD jednoduše měnit. Mohou to být parametry laserového záření jako je plošná hustota laserového záření, vlnová délka, doba trvání pulsu a frekvence. Parametry související s nastavením procesu jsou vzdálenost terče od substrátu, teplota podložky, složení plynu v komoře a jeho tlak. Díky umístění zdroje laserového záření mimo depoziční komoru je PLD flexibilní při změně deponovaných materiálů a také v geometrickém uspořádání depozice [34].

Hlavní výhody PLD spočívají v tom, že mohou být ablovány téměř všechny pevné látky [35] na širokou škálu podložek, rychlost růstu vrstvy je řízena změnou frekvence pulzů a jejich počtem lze dosáhnout požadované tloušťky vrstvy, lze dosáhnout stechiometrického přenosu deponovaného materiálu, díky vysoké kinetické energii ablovaných částic mají výsledné vrstvy vysokou hustotu a dobrou adhezi k substrátu, snadná příprava sendvičových

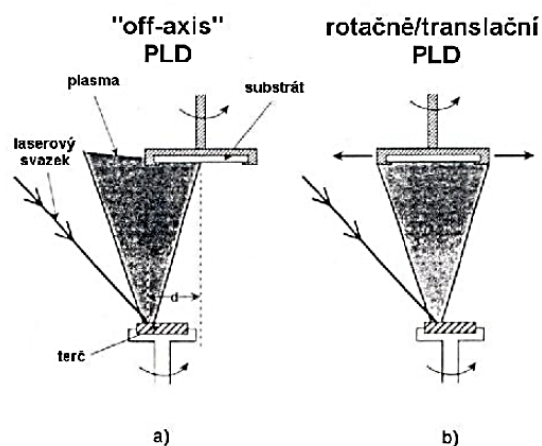
struktur a vícevrstevných filmů. Různé deponované materiály mohou být jednoduše měněny během procesu depozice tím, že jsou umístěny na otočném držáku nebo na karuselu.

Jedním z hlavních problémů PLD je depozice makroskopických částic [36], které vznikají během ablace v důsledku odtržení povrchových částí terče následkem tepelného šoku nebo vystřikovávání roztaveného materiálu v důsledku přehřátí a usazování těchto částic na povrchu výsledné vrstvy.



Obr. 2.17: Schéma procesu pulzní laserové depozice [33].

Dalším problémem je nejednotnost hustoty částic v ploše (objemu) oblaku, což je dáno jejich úzkým úhlovým rozdělením [37]. Tento fakt vede k tomu, že vrstva je tloušťkově nehomogenní a kvůli vysoké dopředné směrovosti oblaku plazmatu lze bez problémů deponovat pouze malé plochy 1 – 2 cm². Tento problém lze v zásadě vyřešit skenováním laserového svazku po terči, kdy je poloha dopadu laserového svazku na terč určována počítačově řízeným zrcadlem [36]. Další možností řešení je použití techniky „off-axis“ (obr. 2.18a), kdy je osa rotujícího substrátu mimo osu vznikajícího plazmatu. Při použití PLD s rotací/posuvem (obr. 2.18b) je rotující substrát posunován pomocí počítačově řízeného posuvu.



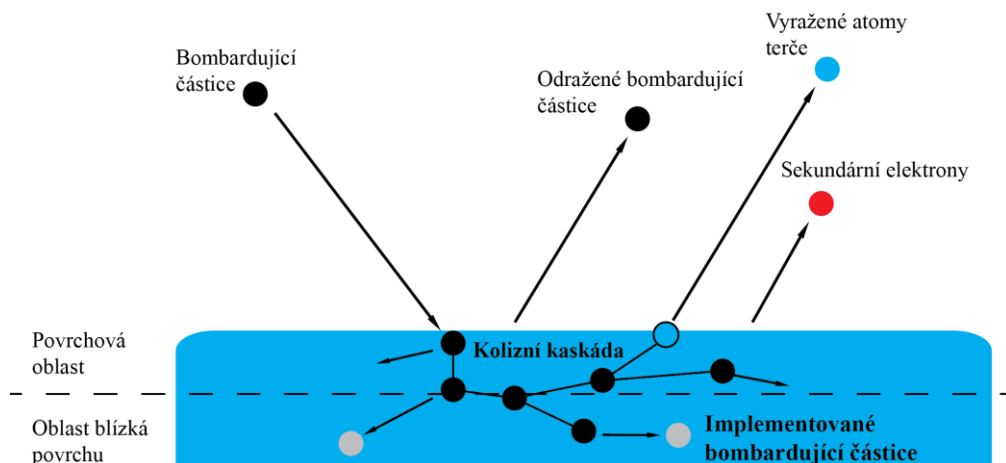
Obr. 2.18: Schématické znázornění technik pro rovnoměrné pokrytí větších ploch substrátu a) „off-axis“ technika a b) počítačové řízení pohybu substrátu [36].

Je třeba též zmínit, že vysoká kinetická energie částic dopadajících na rostoucí vrstvu může způsobit defekty v krystalické struktuře vrstvy a v neposlední řadě mohou způsobovat problémy možné nečistoty v materiálu terče.

2.4.3.2. Naprašování

Naprašování je atermální proces. Částice deponovaného materiálu jsou vytrhávány z povrchu terče přenosem kinetické energie z částic, jejichž velikost je na atomární úrovni, a kterými je terč deponovaného materiálu bombardován. Tyto částice jsou obvykle ionty urychlené elektrickým polem.

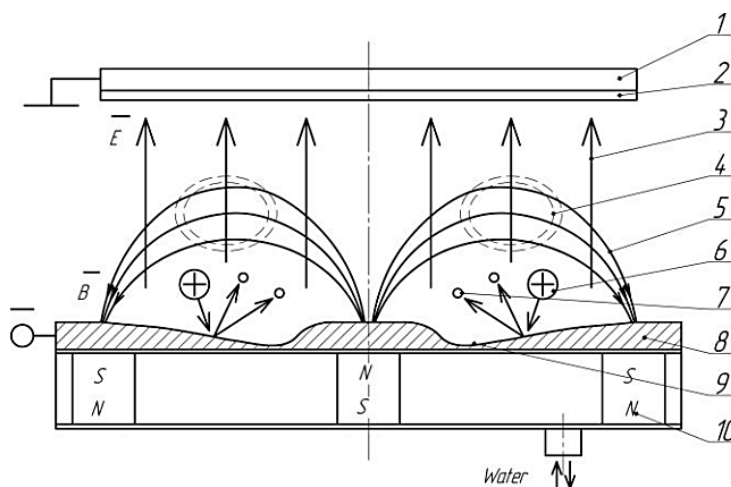
Bombardující částice mohou fyzicky pronikat do povrchové oblasti deponovaného materiálu [25], zatímco kolizní účinky mohou být patrné i v oblasti blízké povrchu. Jak je vidět na obr. 2.19, bombardující částice vytváří kolizní kaskádu, čímž může dojít k přenosu hybnosti do povrchových atomů terče a jejich následnému vyražení z povrchu. Většina energie (95%) se však přemění v teplo. Některé z bombardujících částic mohou být odraženy a některé jsou implantovány do povrchu.



Obr. 2.19: Schématické naznačení procesů, které se odehrávají na povrchu terče a v jeho blízkém okolí při bombardování ionty (převzato a upraveno [25]).

2.4.3.2.1. Magnetronové naprašování

Pro zdokonalení naprašování (tak, aby byl tento proces co nejúčinnější) využívá většina moderních systémů magnetronů, které produkují v okolí materiálu terče uniformní magnetické pole (obr. 2.20). Pak hovoříme o magnetronovém naprašování.



Obr. 2.20: Schéma funkce magnetronového naprašování (1 – držák na substrát, 2 – substrát, 3 – elektrické pole, 4 – oblast výskytu plazmy, 5 – siločáry magnetického pole, 6 – ionty, 7 – vyražené částice deponovaného materiálu, 8 – deponovaný materiál, 9 – oblast eroze, 10 – magnety, water – vodní chlazení) [38].

Při magnetronovém naprašování na elektrony, které by jinak unikly z prostoru před terčem, působí kromě Coulombovy síly i Lorentzova síla [24] daná vztahem $F=q(E+v \times B)$, kde q je náboj, v rychlost částice a E a B jsou elektrické a magnetické pole. Toto způsobí, že elektrony driftnou ve spirálách kolem magnetických siločar. Tím se prodlouží jejich dráha, zvýší se doba jejich setrvání v oblasti terče a výboje i pravděpodobnost ionizace dalších

atomů pracovního plynu, což vede ke zvýšení hustoty plazmatu a tedy i účinnějšímu naprašování a vyšší rychlosti tohoto procesu.

Magnetrony umožňují efektivní průběh procesu naprašování při nižších tlacích pracovního plynu a to má vliv na zvýšení kvality výsledných vrstev [24].

2.4.3.2.2. DC magnetronové naprašování

DC (direct current) magnetronové naprašování je označováno podle stejnosměrného napětí, které je přivedeno na elektrody při generaci plazmatu v procesu naprašování. Jde o nejjednodušší druh zařízení pro generaci plazmy (bombardujících částic) v depoziční komoře. Anoda a katoda jsou umístěny v depoziční komoře, která je potom naplněna pracovním plynem (obvykle argon [39]). Na elektrody je přivedeno stejnosměrné napětí a při správném tlaku plynu dojde srážkami elektronů s atomy plynu k vytvoření doutnavého výboje. Vzniklé ionty jsou urychleny elektrickým polem a dopadají na terč, kde vyrážejí neutrální částice, které kondenzují na substrátu. Při bombardování terče také vznikají sekundární elektrony, které díky urychlení elektrickým polem získají velkou energii, tato energie je dále využita k udržení doutnavého výboje [39]. Kolizními srážkami těchto urychlených elektronů a atomů plynu totiž dochází ke generaci dalších iontů. Výhodou je nízká teplota deponovaného materiálu a jednoduchost této metody. Nevýhodou je potom to, že touto metodou nelze naprašovat nevodivé materiály. Tento problém, lze vyřešit pomocí RF magnetronového naprašování, popsaného v následujícím odstavci.

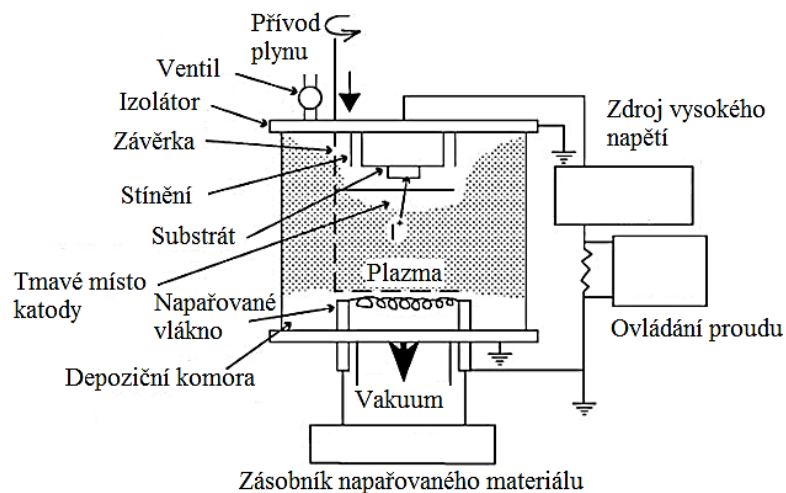
2.4.3.2.3. Radiofrekvenční magnetronové naprašování (RF)

Radiofrekvenční magnetronové naprašování označované také RF (z anglického radio-frequency) má vizuálně stejné uspořádání jako DC magnetronové naprašování, ale napájecí zdroj využívá střídavý vysokofrekvenční proud. Nejčastěji pracují s frekvencí 13,56 MHz, ale ze se pohybovat v rozpětí od 60 Hz do 80 Hz [39]. Při použití střídavého proudu dochází k tomu, že pro malou část RF cyklu jsou katoda a anoda elektricky obrácené což umožňuje produkovat stejné množství iontů a elektronů a tím dochází k eliminaci tvorby elektrostatického náboje na povrchu nevodivého naprašovaného materiálu. Druhou klíčovou výhodou je vznik oscilace elektrického pole v plazmě (podle řídicí frekvence), což má vliv na dodatečný pohyb elektronů v plazmě tím se zvýší pravděpodobnost kolizních srážek sekundárních elektronů. V porovnání s DC magnetronovým naprašováním tak dochází k nárůstu hustoty plazmatu, díky čemuž probíhá naprašování rychleji a efektivněji.

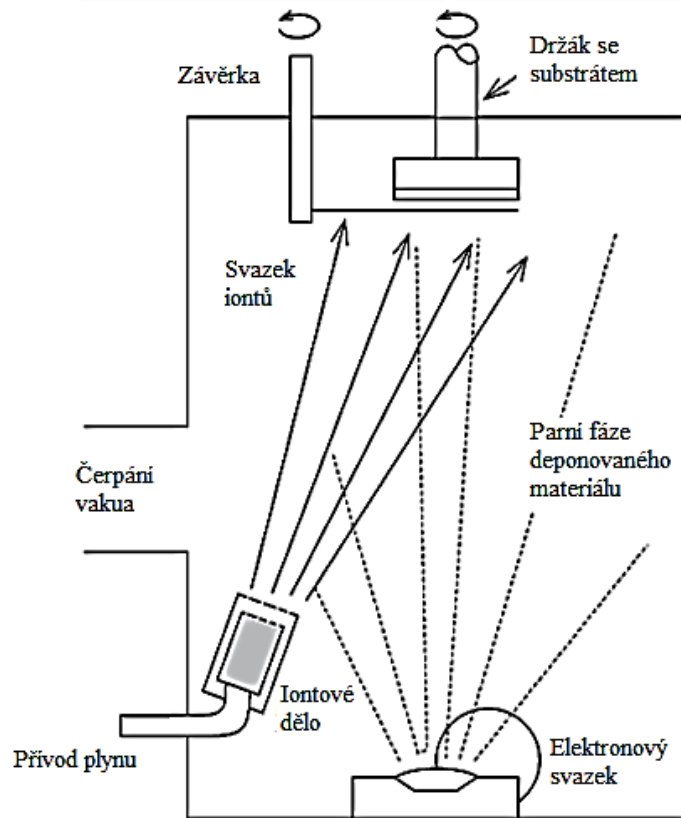
2.4.4. Iontové plátování

Oproti klasickým depozičním technikám a principům neslouží iontové plátování (označované též jako IA – ion assisted deposition nebo IVD – ion vapour deposition) primárně pro přípravu tenkých vrstev. Tento proces spočívá v souběžném nebo periodickém bombardování povrchu substrátu a rostoucí vrstvy energetickými částicemi na atomární úrovni. Tento proces byl vyvinut za účelem zlepšení vlastností výsledné tenké vrstvy. Pokud se provádí bombardování povrchu substrátu před samotnou depozicí, slouží tento proces k vyčištění povrchu substrátu. Bombardováním během samotného průběhu depozice lze docílit lepší adheze vrstvy k substrátu, zhuštění deponovaného materiálu ale také lze podpořit chemické reakce probíhající při depozici, upravovat napětí vrstvy a modifikovat strukturu a morfologii výsledných vrstev. Pro dosažení co nejlepších výsledků je nutné, aby byl proces čištění a následné deponování vrstvy pokud možno kontinuální v důsledku zachování atomárně čistého rozhraní [24], [25].

Iontové plátování může být provedeno buď v prostředí plazmatu obr. 2.21, ze kterého jsou generované ionty pro bombardování. Dalším způsobem je potom bombardování v prostředí vakua, kdy jsou ionty generované odděleně v iontovém dělu obr. 2.22; tato konfigurace je často označována jako depozice pomocí iontového paprsku IBAD (ion beam assisted deposition) [24], [25].



Obr. 2.21: Schéma principu iontového plátování v prostředí plazmatu [27].



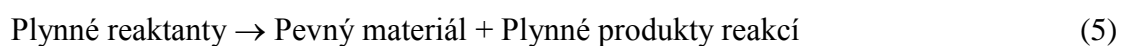
Obr. 2.22: Schéma principu konfigurace IBAVD techniky iontového plátování [24].

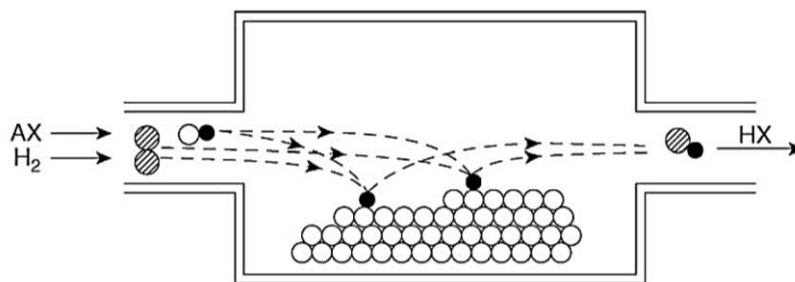
2.4.5. Chemické metody CVD

Chemická depozice tenkých vrstev z plynné fáze představuje postup, při němž se využívá směsi reaktivních plynů zahřátých na vysokou teplotu [24]. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi, vysoká teplota způsobuje disociaci molekul a podporuje vzájemnou chemickou reakci složek atmosféry na substrátu vyhřívaném na běžnou teplotu nebo v jeho těsné blízkosti. Vznikající materiál může být na substrátu deponován ve formě tenké vrstvy, prášku nebo monokrystalu. Změnou experimentálních podmínek, včetně podkladového materiálu, teploty povrchu a složení reakční plynné směsi či celkového tlaku plynu mohou být připraveny materiály s širokým spektrem fyzikálních a chemických vlastností.

Charakteristickým rysem této technologie je možnost vytvoření vrstev s jednotnou tloušťkou a vlastnostmi dokonce i na substrátech komplikovaného tvaru.

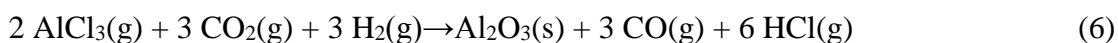
Proces CVD znázorněný na obr. 2.23 a může být popsán touto obecnou rovnicí:





Obr. 2.23: Schéma procesu CVD (přívod plynných reakčních složek a odvod plynných produktů probíhající reakce) [24].

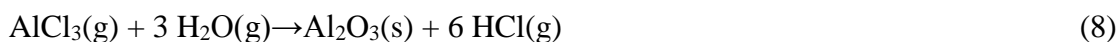
Jako příklad lze uvést přípravu tenké vrstvy Al_2O_3 z následujících reaktantů AlCl_3 , CO_2 a H_2 spřaženými reakcemi [24]. Spřažené reakce jsou využívány v CVD technologii často a lze je vyjádřit následovně.



Přičemž následující reakce kde vzniká voda



je spřažená s následující hydrolytickou reakcí



2.4.5.1. PE-CVD

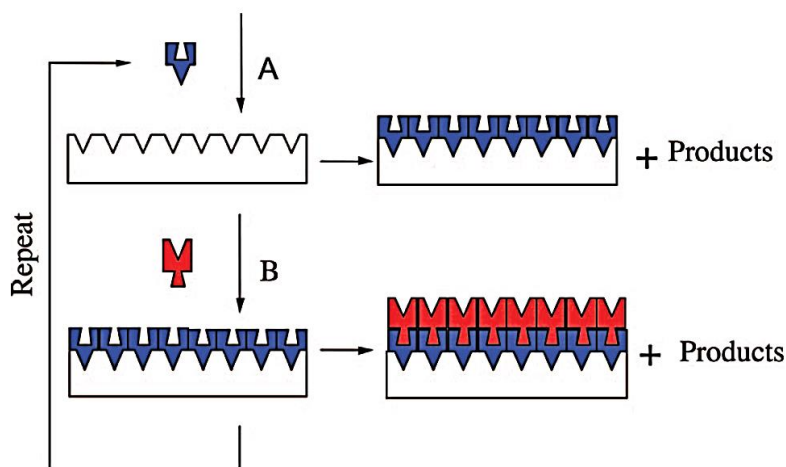
PE-CVD (plasma enhanced CVD) představuje chemickou depozici z plynné fáze podporovanou přítomností plazmatu. Na rozdíl od klasické metody CVD se u PE-CVD k iniciaci využívá chemických reakcí v plazmatu, které je vytvořeno výbojem v pracovním plynu depoziční komory. V plazmatu probíhá excitace jednotlivých reakčních složek a reakce tak probíhá při nižších teplotách.

Výhodou je tedy možná depozice i na méně teplotně odolné materiály. Další výhodou může být to, že na chemické složení výsledného filmu mají vliv pouze chemické procesy [24] jednotlivých reaktantů a mikrostrukturu a povrchovou morfologii ovlivňují interakce mezi plazmatem a povrchem substrátu. Vhodným nastavením depozičních podmínek lze docílit různých vlastností deponovaných vrstev.

2.4.5.2. Depozice atomárních vrstev (ALD)

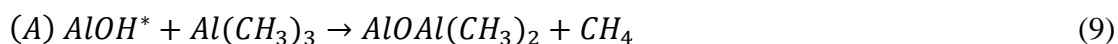
Depozice atomárních vrstev (atomic layer deposition – ALD) se stává důležitou metodou pro přípravu tenkých vrstev v mnoha aplikacích převážně však v oblasti polovodičů. Tento způsob deponování lze zařadit mezi techniky CVD, protože metoda ALD jak je znázorněno na obr. 2.24 je založena na střídavém napouštění jednotlivých reakčních komponent tzv. prekurzorů [24].

Princip depozice touto metodou lze popsat následovně. Dva nebo více chemických prekurzorů, kdy každý obsahuje jiné prvky sloučeniny, která tvoří výslednou vrstvu, jsou přivedeny na povrch substrátu odděleně. Každý v jiném čase. Každý prekurzor pokryje celý povrch substrátu a vytvoří mono-vrstvu požadované struktury. Nejčastěji ALD depoziční systémy využívají jako nosiče inertní plyny např. dusík. Prekurzory jsou do tekoucího nosného plynu vstřikovány krátkými pulsy. Tyto jednotlivé pulsy jsou odděleny proplachováním a evakuací. Tyto kroky slouží k odstranění zbylého prekurzoru a vedlejších produktů reakcí [24], [40].



Obr. 2.24: Schéma principu přípravy tenké vrstvy technologií ALD [40].

Nejčastěji se pro popis principu ALD používá model depozice Al_2O_3 , který lze vyjádřit níže uvedenými rovnicemi. Pro depozici Al_2O_3 jako první prekurzor používá trimethylaluminium [40] (TMA) a jako druhý se využívá H_2O .



Označení hvězdičkou zde určuje chemickou skupinu zakončující povrch. Hlavním důvodem pro tyto účinné reakce je tvorba velmi silné Al-O vazby.

Typicky se tloušťka jedné mono-vrstvy vytvořené za jeden cyklus (vstříknutí prekurzoru A, čištění, vstříknutí prekurzoru B, čištění) pohybuje okolo 1 Å. Doba jednoho cyklu se pohybuje v rozmezí jedné až několika sekund. A provozní teplota procesu je v rozpětí od pokojové teploty až po 500 °C. ALD technologie byla vyvinuta pro deponování tenkých vrstev oxidů, nitridů, karbidů, fluoridů, některých kovů, sloučenin prvků II–VI skupiny a III–V skupiny.

Velkou výhodou ALD depozice je přesné řízení tloušťky výsledné vrstvy opakováním cyklu tvorby jedné mono-vrstvy [40]. Dále tyto vrstvy díky samo-omezujícímu charakteru probíhajících reakcí a tomu, že je při reakci pokryt celý povrch substrátu jednotlivými reaktanty vynikají extrémní hladkostí, dobrou přilnavostí k povrchu a zároveň mají tyto vrstvy velkou tendenci být kontinuální. Což je výhodné například pro přípravu vrstev s výbornými dielektrickými vlastnostmi.

3. Experimentální část

V této kapitole jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy tenkých vrstev Al_2O_3 a techniky které byly využity k charakterizaci těchto tenkých vrstev.

3.1. Příprava tenkých vrstev Al_2O_3

Ultratenké vrstvy byly připraveny technikou napařování elektronovým svazkem. Depozice byly prováděny na víceúčelové aparatuře Plassys – Bestek MPE 600 vybavené vstupní komorou (Load-lock). Pro depozice byly použity Si substráty o rozměrech $1 \times 1,5$ cm.

Před vlastní depozicí byly substráty očištěny v loadlock komoře pomocí RF plasmatu v Ar atmosféře. Podmínky plasmového čištění byly následující: napěťový spád 250 V, průtok plynu 15 sccm, tlak 1 Pa, doba čištění 3 min. čistota vstupního plynu byla 99,9999%.

Vlastní depozice byla prováděna při laboratorní teplotě v oddělené komoře určené pro napařování elektronovým svazkem. Tato komora byla čerpaná kryovývěvou, tlak pozadí byl $2 \cdot 10^{-6}$ Pa nebo lepší. Reziduální tlak byl monitorován Penningovou měrkou. Pro depozici bylo použito elektronové dělo Telemark Cheetah. Pro určení tloušťky vrstvy a rychlost depozice byla komora vybavena zařízením pro dynamické vážení (quartz crystal monitor). Pro reaktivní proces bylo použito kyslíku čistoty 99,9999%.

Vzorky byly připraveny ve čtyřech sadách. Pro sledování vlastností ultratenkých vrstev v závislosti na jejich tloušťce byly připraveny vzorky v různých tloušťkách při stejných depozičních podmínkách. Pro sledování vlastností ultratenkých vrstev v závislosti na depozičních podmínkách byly potom připraveny vrstvy o tloušťce 20, 30 a 40 nm při různé rychlosti depozice a v kyslíkové atmosféře. Tloušťka a podmínky depozice jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tab. 3.1.

Tab. 3.1: Přehled připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 . U každého vzorku je uvedena jeho teoretická tloušťka a depoziční podmínky.

Číslo vzorku	Tloušťka (nm)	Rychlost depozice (nm/s)	Průtok O_2 (sccm)
1	500	0,5	0
2	75	0,5	0
3	50	0,5	0
4	40	0,5	0
5	30	0,5	0
6	20	0,5	0
7	10	0,5	0
8	40	1,0	0
9	40	1,5	0
10	40	0,5	0,5
11	30	1,0	0
12	30	1,5	0
13	30	0,5	0,5
14	20	1,0	0
15	20	1,5	0
16	20	0,5	0,5

3.2. Metody charakterizace tenkých vrstev Al_2O_3

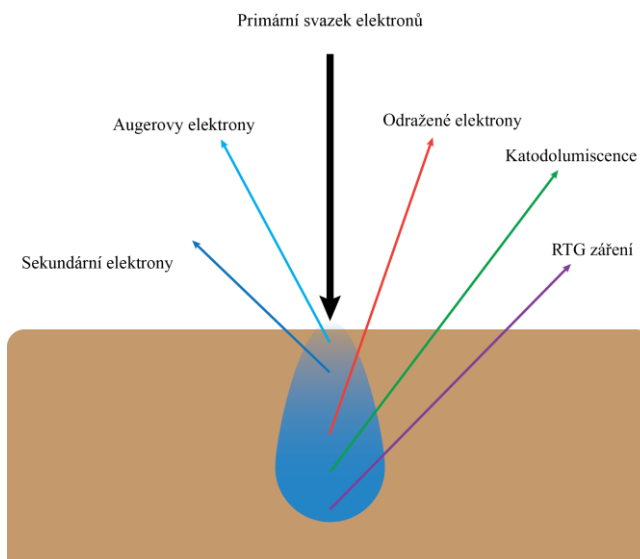
V této kapitole jsou shrnuty fyzikální metody studia tenkých vrstev, které byly v experimentální části této práce využity. U každé metody jsou uvedeny, základní principy, podmínky měření a konkrétní přístroje, které byly při studiu připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 využity.

3.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Tato zobrazovací metoda označovaná také jako SEM (z anglického scanning electron microscopy) patří mezi techniky elektronové mikroskopie a umožňuje studium mikrostruktury materiálů s rozlišovací mezí jednotek nanometrů [41]. Elektronová mikroskopie je založena na pozorování jevů vzniklých při interakci elektronového svazku a povrchu vzorku.

Energie primárních elektronů, je dána urychlovacím napětím. Tato energie ovlivňuje tvar oblasti pod povrchem vzorku [41], ve kterém se uvolňují signály (tzv. excitační objem

obr. 3.1). S klesajícím urychlovacím napětím se tato oblast stává mělkší (tzn. menší do hloubky a větší co do šířky). Zvětšení šířky této oblasti pak vede ke snížení rozlišovací schopnosti.



Obr. 3.1: Znárodnění excitačního objemu (modrá oblast) ve vzorku a signály vznikající v této oblasti při interakci primárních elektronů se vzorkem (upraveno podle [41]).

Při dopadu urychleného primárního svazku elektronů na vzorek se tyto elektrony začnou pohybovat náhodným a chaotickým způsobem vlivem pružných i nepružných srážek [41] s atomy vzorku, čímž vzniká celá řada signálů (obr. 3.1). Pružné srážky vznikají Coulombickou interakcí primárního elektronu s jádrem atomu vzorku. V závislosti na tom, v jaké vzdálenosti od jádra atomu vzorku proniká primární elektron, dochází k rozptylu primárního elektronu pod větším úhlem (čím blíže k jádru tím větší úhel). Tímto způsobem vznikají také zpětně odražené elektrony. Nepružné procesy se potom dělí do tří částí na procesy generující rentgenové (RTG) záření, procesy generující sekundární elektrony a procesy vyplývající z kolektivních interakcí s mnoha atomy. Při studiu povrchu a měření specifických vlastností vzorků se využívají všechny tyto signály i jejich kombinace.

Pro zobrazení povrchu se využívají sekundární nebo odražené elektrony. *Sekundární elektrony* vystupují z hloubky řádově desítek nanometrů [41], kopírují tak povrch vzorku a přináší informace o topografii vzorku. *Odražené elektrony* vystupují z větší hloubky a velmi citlivě reagují na změnu složení vzorku. Místa s těžšími prvky se budou jevit jako světlá a místa s lehčími prvky naopak tmavá. Obraz využívající signálu odražených elektronů je schopen rozlišit oblasti s různým prvkovým složením.

Augerovy elektrony vznikají při vyražení elektronu z vnitřní vrstvy elektronového obalu atomu [41]. Toto volné místo je pak zaplněno elektronem z vyšších vrstev obalu a přebytečná energie je většinou vyzářena ve formě charakteristického RTG záření. Ale dochází i k případům, kdy tato přebytečná energie je předána elektronu ve vnější slupce a ten ji může opustit. Tyto elektrony se pak nazývají Augerovy a jsou registrovány z nanometrové hloubky a složí z pozorování povrchových jevů pevných látek.

Katodoluminiscence vzniká, pokud elektron z valenčního pásu přechází přes zakázaný pás do pásu vodivostního [41], čímž vznikne ve valenčním pásu vakance. Rekombinací elektronu dochází k vyzáření energie ve formě fotonu ve viditelné oblasti.

Charakteristické RTG záření slouží jako „otisky prstu“ [41] každého chemického prvku a tímto způsobem je tedy možné zjistit chemické složení zkoumaného vzorku.

Spojité RTG záření také nazývané jako brzdné záření [41] vzniká při zpomalením urychleného primárního elektronu ve zkoumaném vzorku. Elektron nepružně interaguje s jádry atomů. Energetické ztráty jsou spojité a závislé na příslušném urychlovacím napětí a na úhlu dopadu mezi primárním svazkem a vzorkem.

Vznikajícího RTG záření je využito u EDX, jež je založeno na detekci energie jednotlivých rentgenových paprsků a slouží ke kvalitativní a kvantitativní analýze složení zkoumaných vzorků [42].

Obraz v SEM vzniká bod po bodu, řádek po řádku skenováním povrchu vzorku [41]. Rozlišovací mez SEM závisí především na průměru stopy fokusovaného elektronového svazku na povrchu preparátu.

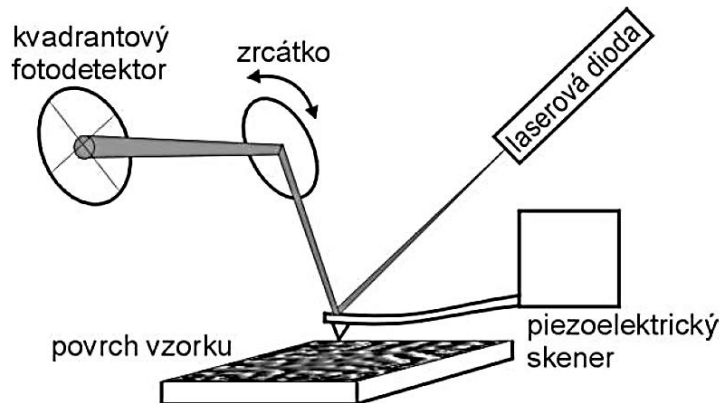
K měření byl v této práci použit přístroj VEGA3 SB – EasyProbe od firmy Tescan se žhavenou wolframovou katodou. Vzorky byly studovány při urychlujícím napětí elektronového svazku 5 a 10 kV.

3.2.2. Mikroskopie atomárních sil AFM

Tato metoda je označována jako AFM (z anglického atomic force microscopy) a jedná se mikroskopickou metodu, jejíž základní režim měří topografii [43] vzorku s tím, že vzorek musí být uložen na rovném povrchu a musí být dostatečně pevný, aby ho šlo snímat. Vzhledem k tomu, že AFM může měřit různé druhy sil, jako jsou van der Waalsovy,

elektrostatické, magnetické adhezní a třecí síly, specializované režimy AFM mohou zároveň s topografií vzorku charakterizovat i jeho mechanické, elektrické a chemické vlastnosti.

AFM je založeno na umístění sondy do těsné blízkosti vzorku. Tato sonda umístěna na raménku snímá povrch (viz níže), přičemž se sleduje ohyb raménka. Jak je vidět na obr. 3.2 pohyb raménka v osách x-y zajišťuje piezoelektrický krystal a snímání ohybu raménka se provádí pomocí laserového záření.



Obr. 3.2: Princip AFM [44].

U AFM se rozlišuje několik režimů snímání:

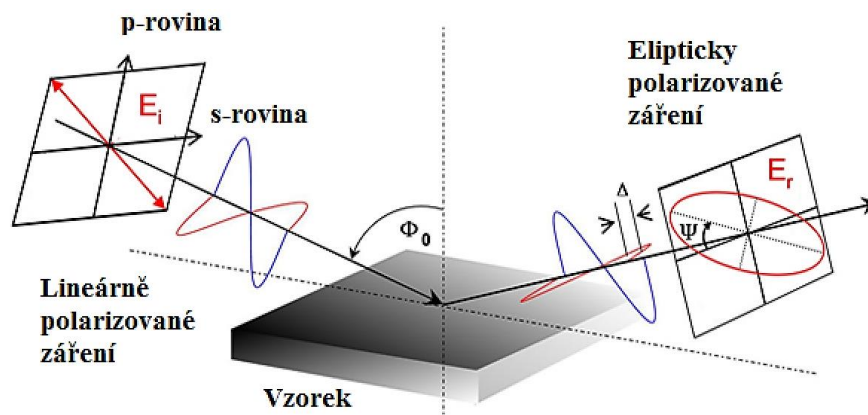
- Kontaktní režim – při tomto režimu je sonda jemně vtlačována do vzorku, kde při pohybu po povrchu vzorku kopíruje jeho povrch a tím se mění ohyb raménka.
- Nekontaktní – v tomto režimu je raménko se sondou přiblíženo do těsné blízkosti vzorku. Toto raménko vibruje blízko jeho rezonanční frekvence (typicky 100 až 400 kHz) [45] s amplitudou od desítek až po stovky nm. Zde se detekují změny v rezonanční frekvenci nebo v amplitudě podle toho jak se hrot přibližuje k povrchu vzorku. Problémem zde může být to, že jsou zaznamenávány i změny v důsledku kopírování mikrokapek kondenzované vody na povrchu, čímž dojde ke zkreslení měření. Tento problém odstraňuje následující režim snímání.
- Poklepový – princip je zde podobný jako u bezkontaktního režimu ale zde je rozkmitání raménka tak velké, že občas dochází ke kontaktu s povrchem vzorku.

Pro studium povrchu připravených tenkých vrstev byl použit AFM přístroj typ Solver NEXT od firmy NT-MDT. Měření probíhalo v poklepovém režimu a měřená plocha vzorků byla $2 \times 2 \mu\text{m}$ nebo $1 \times 1 \mu\text{m}$.

3.2.3. Spektroskopická elipsometrie (VASE)

Spektrální elipsometrie je metoda pro analýzu optických vlastností materiálů (a v případě tenkých vrstev i jejich tloušťky) prostřednictvím detekce změny polarizace elektromagnetického vlnění [46] po interakci se vzorkem. Tato metoda nabízí přesný, nedestruktivní a komplexní způsob zkoumání rozsáhlého množství materiálů jako jsou kovy, keramika, skla, polovodiče nebo jejich sloučeniny či kompozity. Další výhodou této metody je, že zkoumané materiály mohou být i v kapalně nebo plynné fázi. Mohou být izotropní nebo anizotropní i v podobě sytkých materiálů.

U vícevrstevných struktur lze pomocí elipsometrie získat optické konstanty z naměřených elipsometrických parametrů, zvláště pro každou vrstvu vzorku.



Obr. 3.3: Princip funkce elipsometrie [47].

Průběh měření elipsometrie je znázorněn na obr. 3.3, který můžeme popsat následovně. Lineárně polarizované záření o známé vlnové délce dopadá na vzorek, po odražení od jeho povrchu dojde ke změně stavu polarizace a to na eliptickou polarizaci. Tato změna právě závisí na parametrech, které jsou v souvislosti se vzorkem (index lomu, extinkční koeficient) a parametry záření (vlnová délka, úhel dopadu).

K vyjádření změny polarizace světla se používají parametry popisující elipsu tvořenou koncovým bodem výsledného vektoru intenzity elektrického pole. Těmito parametry jsou tzv. elipsometrické úhly Δ a ψ [47]. Tyto úhly lze odvodit následovně.

Poměr Fresnelových koeficientů charakterizujících eliptickou polarizaci je dán vzorcem [48] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (11)$$

Kde r_p a r_s reprezentují koeficienty amplitudy po odrazu tedy p a s. Tyto parametry jsou komplexní veličinou, proto je poměr ρ obvykle vyjádřený pomocí dvou elipsometrických úhlů ψ a Δ ($0 \leq \psi \leq 90^\circ, 0 \leq \Delta \leq 360^\circ$) následovně [48]:

$$\rho = \tan \psi^{i\Delta} \quad (12)$$

Kde Δ představuje fázový posun a Ψ je poměr amplitud dvou polarizovaných kolmých vln po odrazu od vzorku.

Samotný proces elipsometrického měření potom zahrnuje:

- změření materiálu na elipsometru za účelem získání experimentálních dat,
- v softwaru pro elipsometr vybrat vhodný, jednoduchý model pro opticky propustnou oblast spektrální závislosti (např. Ψ na vlnové délce),
- v této oblasti generovat data a provést fit,
- zvolit model pro naměřená data z celé spektrální oblasti,
- pro získání výsledků znovu generovat data a provést fit.

Experimentální data jsou porovnávána s vygenerovanými hodnotami za použití srovnávací funkce. Odchylku experimentálních dat od modelových dat určuje střední kvadratická chyba (MSE - „mean square error“), snahou je dosažení co nejnižší hodnoty MSE [47].

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N-M}} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\psi_i^{mod} - \psi_i^{exp}}{\sigma_{\psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (13)$$

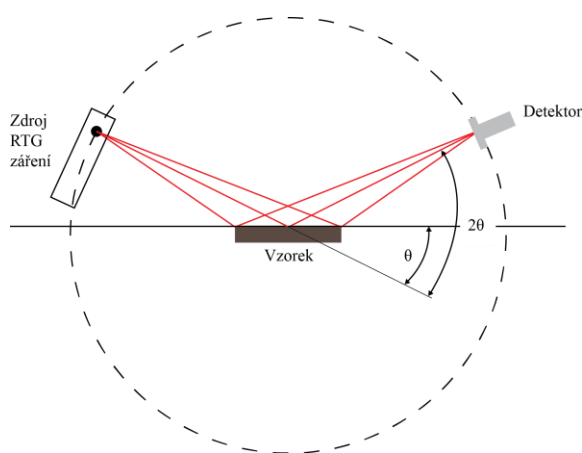
Kde index i označuje každou jednotlivou vlnovou délku a úhel dopadu, N je celkový počet párů (Ψ , Δ), M je celkový počet fitovaných parametrů, σ odpovídá standardní odchylce, indexy „exp“ a „mod“ označují experimentální a vypočítané hodnoty.

Optické vlastnosti a tloušťka připravených vrstev Al_2O_3 byly měřeny spektroskopickou elipsometrií s proměnným úhlem dopadu VASE (variable angle spectral ellipsometry). Pro měření byl použit spektrální elipsometr od firmy J. A. Woollam Co., Inc. Všechny vzorky byly proměřeny ve spektrální oblasti 300 až 2300 nm s krokem měření 10 nm pro vzorky s rozdílnou tloušťkou a s krokem 20 nm pro vzorky se stejnou tloušťkou deponovaných při různých podmínkách. Úhly dopadu byly zvoleny 65° , 70° a 75° . Pro vyhodnocení elipsometrických dat byl použit Cauchyho model, kde $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$ a extinkční koeficient je simulován slabou Urbachovou absorpcí $k = A_k e^{Bk[E-E_0]}$ [11], [49].

3.2.4. Rentgenová difrakční analýza

Tato metoda je také známá pod zkratkou XRD (X-ray diffraction) a využívá se pro určení struktury krystalických látek.

XRD pracuje tak, že na vzorek dopadá monochromatické rentgenové záření (označované jako primární [50]), které se na atomech vzorku nepružně rozptyluje do všech směrů (vzniká tak sekundární nebo difraktované záření). Když jsou atomy krystalu pravidelně usprádané, tedy jeví krystalickou strukturu, může dojít za splnění Braggovy podmínky [51] $n * \lambda = 2d * \sin\theta$ k interferenci a rozptýlené záření je v některých směrech zesíleno.



Obr. 3.4: Schéma principu měření XRD (upraveno podle [50]).

Na obr. 3.4 je znázorněn princip měření, otáčením vzorku v aparatuře, tak aby se plynule měnil úhel dopadajícího monochromatického rentgenového záření, dojde pod určitým úhlem k interferenci a známe-li vlnovou délku a úhel dopadu rentgenového záření, můžeme potom z Braggovy rovnice vypočítat mezi rovinnou vzdálenost d a následně i charakterizovat strukturu zkoumaného materiálu.

V této práci byl pro měření využit D8-ADVANCE difraktometr od firmy Bruker AXS. Měření probíhalo v uspořádání Bragg-Brentano Θ - Θ , bylo použito $\text{Cu K}\alpha$ záření (40 kV, 40 mA) a sekundární grafitový monochromátor. Difrakční úhly byly měřeny při laboratorní teplotě v rozmezí 5° až 65° (2Θ) s krokem $0,02^\circ$ při rychlosti 5 s/krok.

4. Výsledky

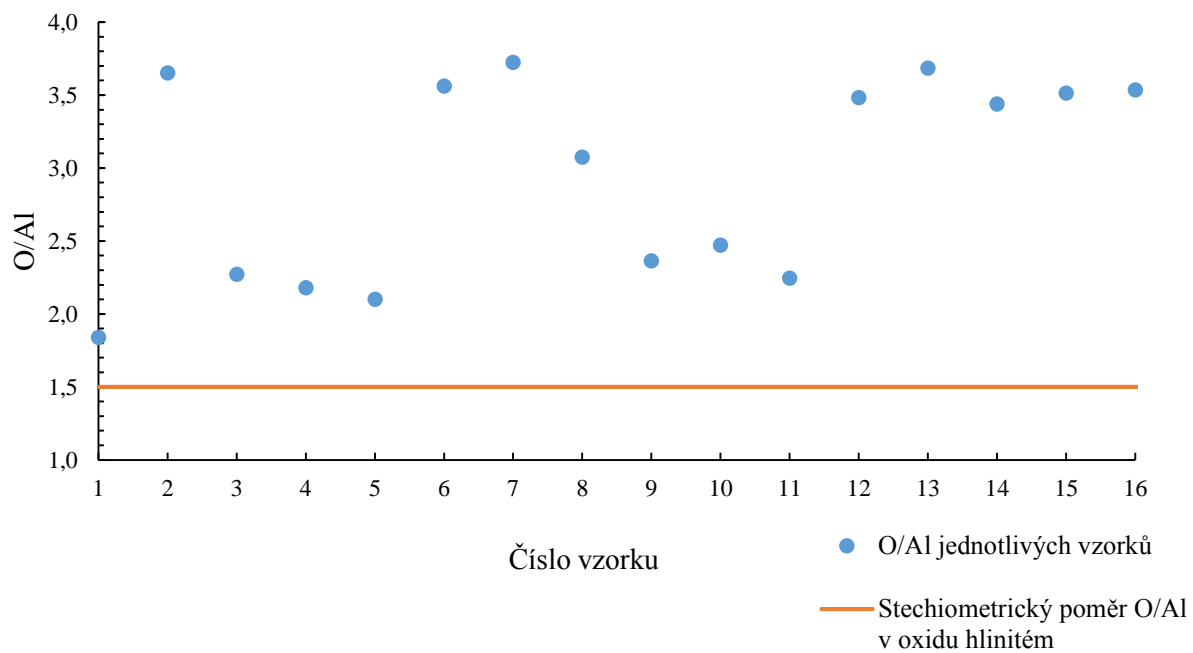
V následujících kapitolách jsou shrnuty výsledky charakterizace připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 . Výsledky jsou uvedeny podle jednotlivých technik využitých k charakterizaci.

4.1. Skenovací elektronová mikroskopie a EDX

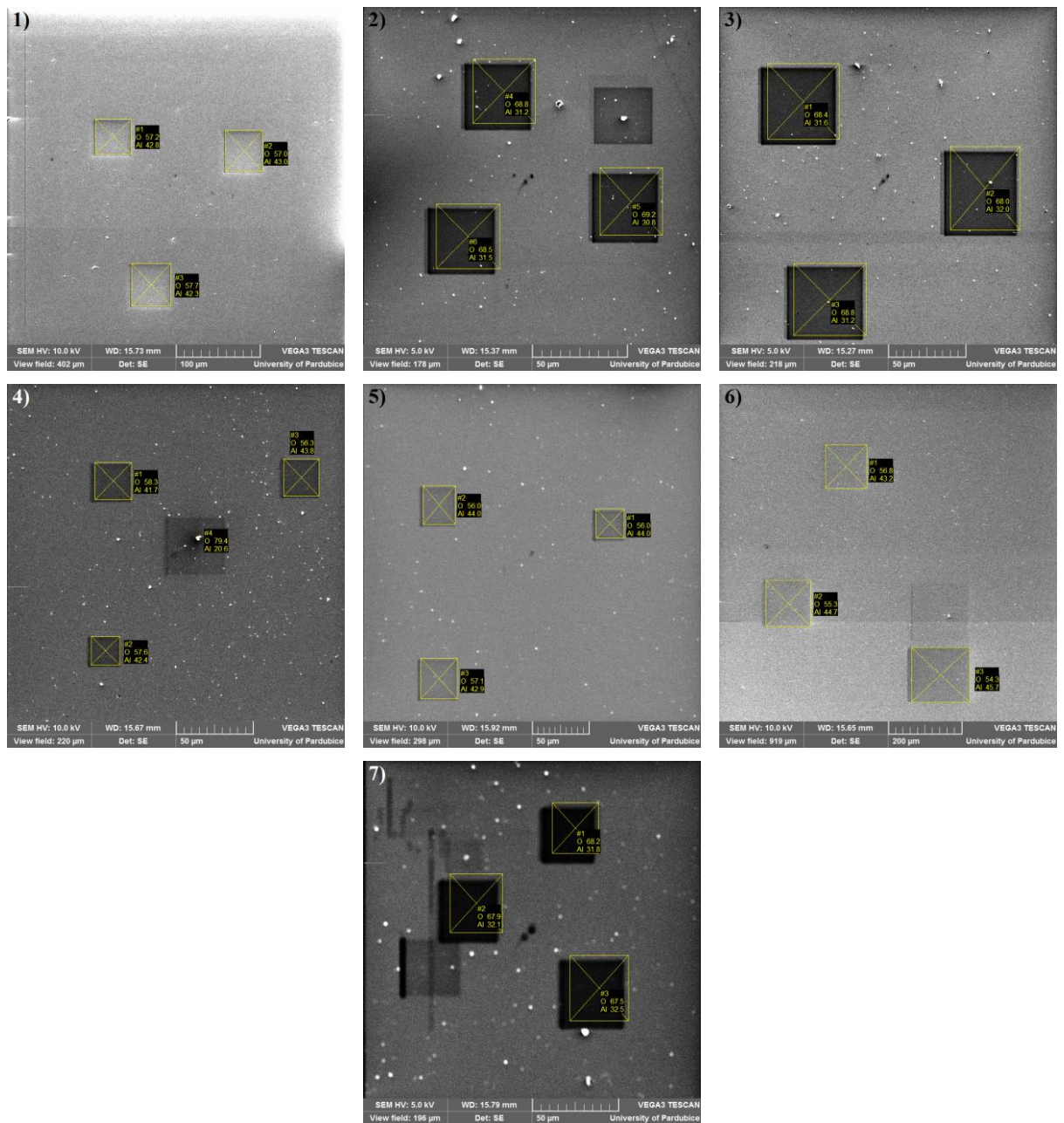
Výsledky získané při studiu připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 pomocí EDX jsou shrnuty v tab. 4.1 a na obr. 4.1. V tab. 4.1 je uveden přehled chemického složení připravených vrstev, jak bylo stanoveno metodou EDX. V grafu na obr. 4.1 je potom znázorněn poměr O/Al procentuálního zastoupení těchto prvků v jednotlivých vzorcích vůči stechiometrickému poměru Al_2O_3 . Na obr. 4.2, 4.3, 4.4 a 4.5 jsou zobrazeny SEM snímky jednotlivých vzorků a seřazeny podle depozičních podmínek.

Tab. 4.1: Procentuální zastoupení prvků v připravených tenkých vrstvách Al_2O_3 získané analýzou EDX.

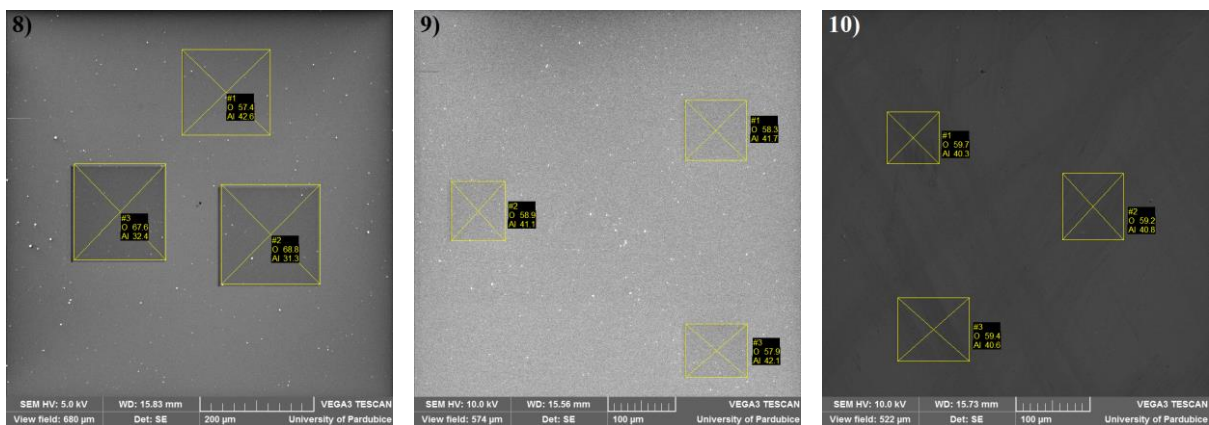
Číslo vzorku	Tloušťka (nm)	atomové %		O/Al
		Al	O	
1	500	35,2	64,8	1,8
2	75	21,5	78,5	3,7
3	50	30,6	69,4	2,3
4	40	31,5	68,5	2,2
5	30	32,3	67,8	2,1
6	20	21,9	78,1	3,6
7	10	21,2	78,8	3,7
8	40	24,5	75,5	3,1
9	40	29,7	70,3	2,4
10	40	28,8	71,2	2,5
11	30	30,8	69,2	2,2
12	30	22,3	77,7	3,5
13	30	21,4	78,7	3,7
14	20	22,5	77,5	3,4
15	20	22,2	77,8	3,5
16	20	22,1	78,0	3,5



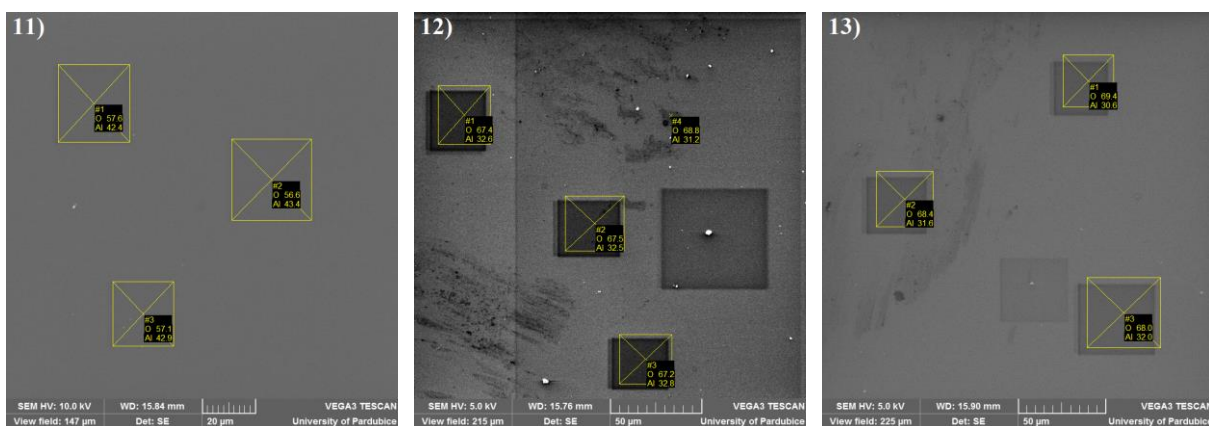
Obr. 4.1: Poměr O/Al procentuálního zastoupení jednotlivých prvků v připravených tenkých vrstvách Al_2O_3 zjištěných metodou SEM EDX.



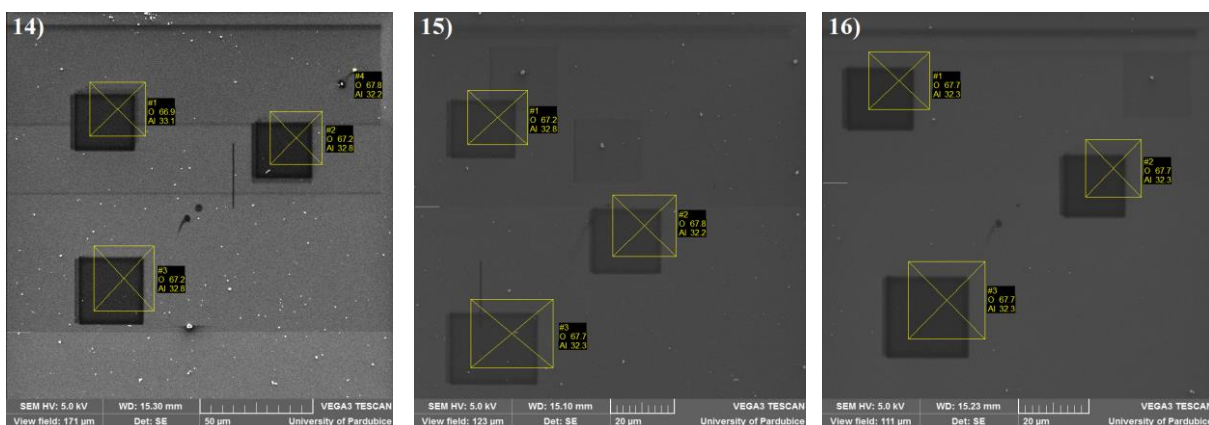
Obr. 4.2: SEM snímky a analýza prvků tenkých vrstev Al_2O_3 připravených při rychlosti depozice 0,5 nm/s ve vakuu o nominálních tloušťkách 1) 500 nm, 2) 75 nm, 3) 50 nm, 4) 40 nm, 5) 30 nm, 6) 20 nm, 7) 10 nm.



Obr. 4.3: SEM snímky a analýza prvků tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 40 nm připravených při různých podmínkách depozice 8) rychlost depozice 1 nm/s ve vakuu, 9) rychlost depozice 1,5 nm/s ve vakuu, 10) rychlost depozice 0,5 nm/s v O_2 atmosféře s průtokem 0,5 sccm.



Obr. 4.4: SEM snímky a analýza prvků tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 30 nm připravených při různých podmínkách depozice 11) rychlost depozice 1 nm/s ve vakuu, 12) rychlost depozice 1,5 nm/s ve vakuu, 13) rychlost depozice 0,5 nm/s v O_2 atmosféře s průtokem 0,5 sccm.



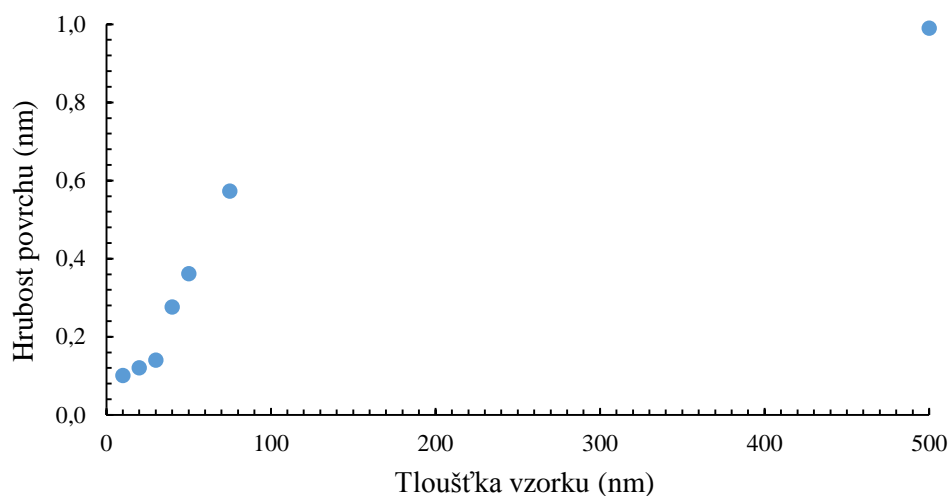
Obr. 4.5: SEM snímky a analýza prvků tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 20 nm připravených při různých podmínkách depozice 14) rychlost depozice 1 nm/s ve vakuu, 15) rychlost depozice 1,5 nm/s ve vakuu, 16) rychlost depozice 0,5 nm/s v O_2 atmosféře s průtokem 0,5 sccm.

4.2. Mikroskopie atomárních sil AFM

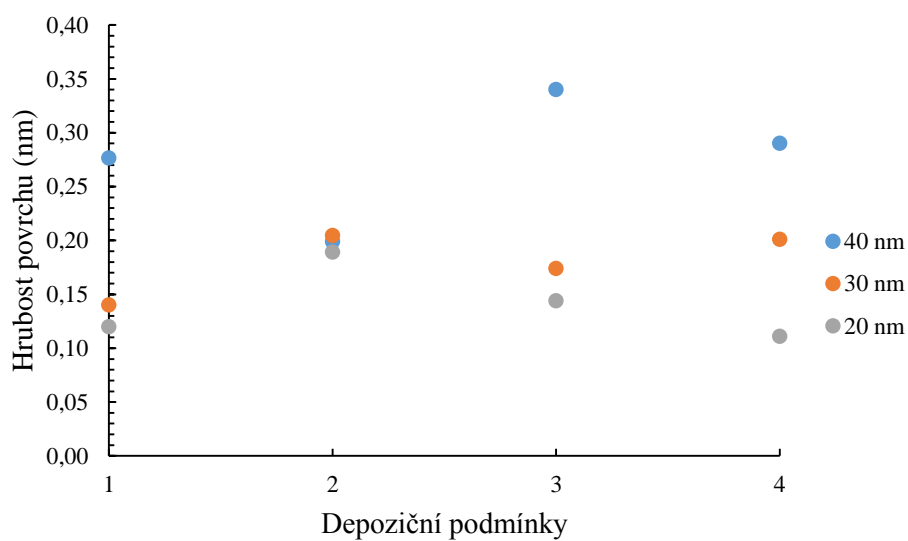
Hodnoty hrubosti povrchu připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 jsou uvedeny v tab. 4.2 jak byly stanoveny metodou AFM. Na obr. 4.8, 4.9, 4.10 a 4.11 jsou uvedeny získané AFM snímky jednotlivých vzorků a seřazeny podle depozičních podmínek.

Tab. 4.2: Naměřené hodnoty hrubosti povrchu připravených tenkých vrstev Al_2O_3 pomocí AFM

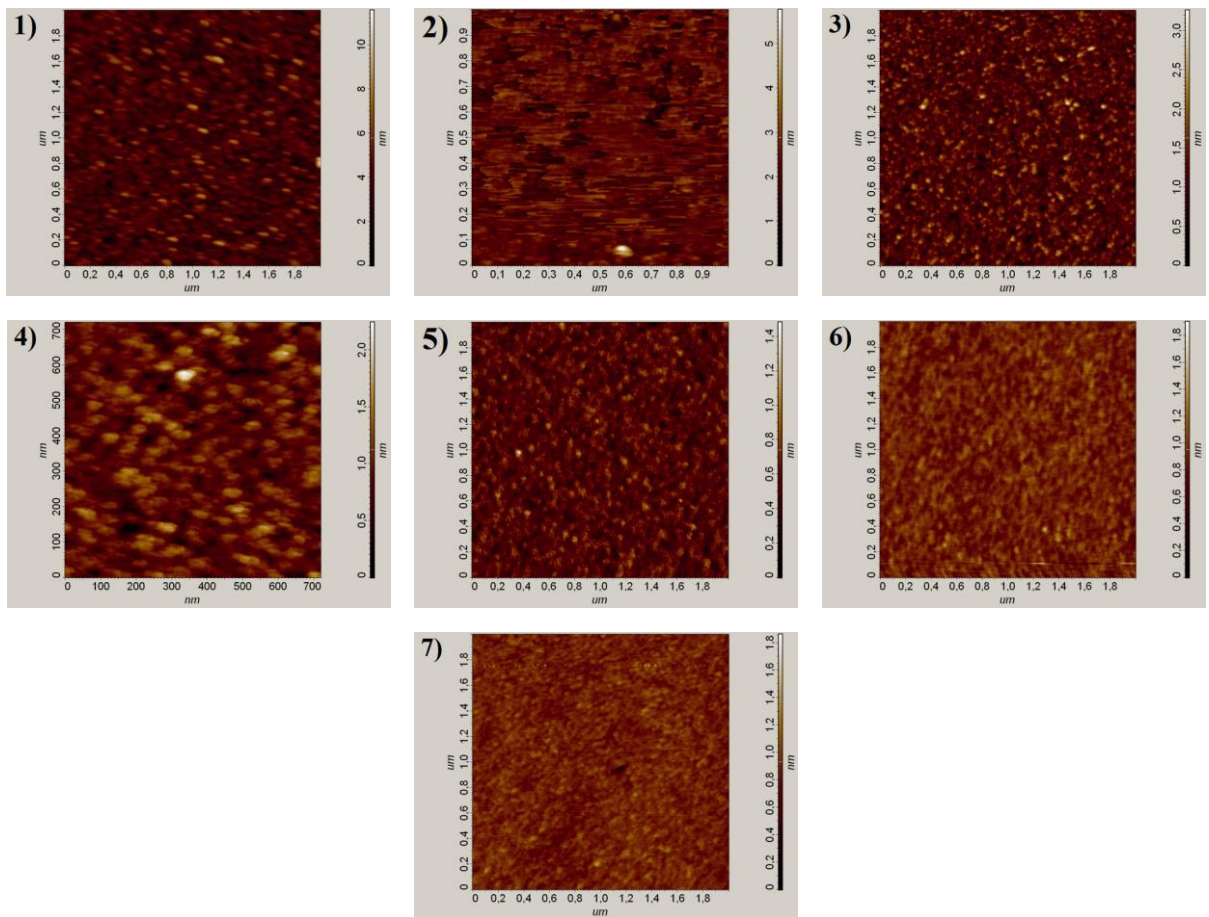
Číslo vzorku	Nominální tloušťka (nm)	Hrubost povrchu (nm)	Směrodatná odchylka
1	500	0,99	0,0550
2	75	0,57	0,0047
3	50	0,36	0,0175
4	40	0,28	0,0235
5	30	0,14	0,0211
6	20	0,12	0,0095
7	10	0,10	0,0015
8	40	0,20	0,0480
9	40	0,34	0,0370
10	40	0,29	0,0135
11	30	0,20	0,0005
12	30	0,17	0,0030
13	30	0,20	0,0020
14	20	0,19	0,0025
15	20	0,14	0,0330
16	20	0,11	0,0105



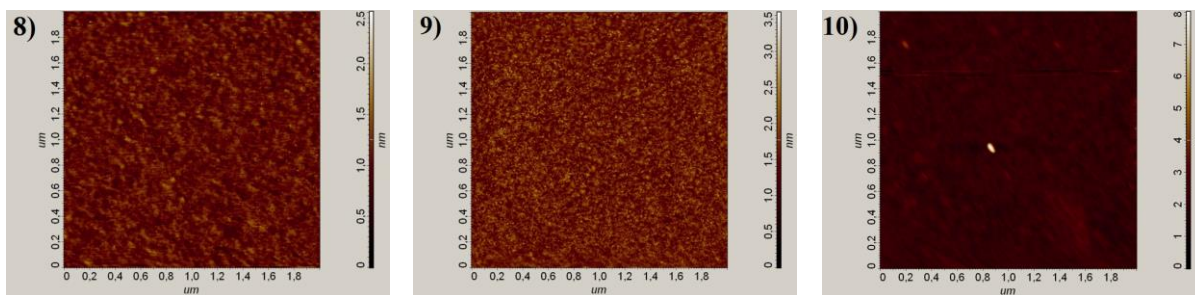
Obr. 4.6: Vliv tloušťky připravených tenkých vrstev Al_2O_3 na hrúbost jejich povrchu.



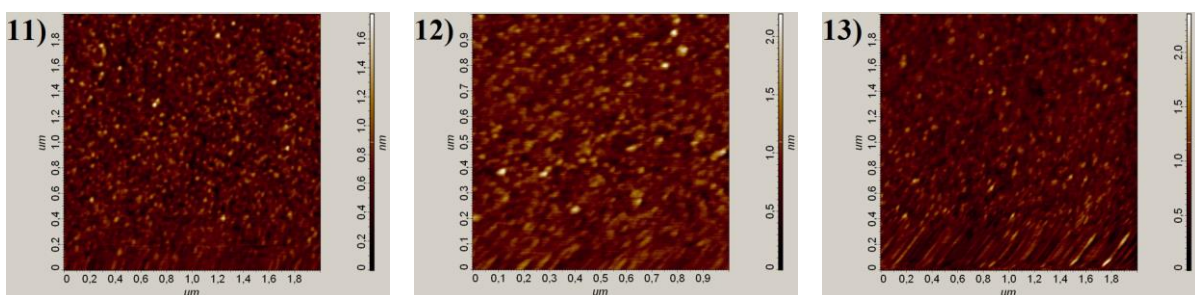
Obr. 4.7: Vliv depozičních podmínek na RMS hrúbost povrchu připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 o tloušťce 40, 30 a 20 nm, které byly připraveny 1) ve vakuu při rychlosti depozice 0,5 nm/s, 2) ve vakuu při rychlosti depozice 1 nm/s, 3) ve vakuu při rychlosti depozice 1,5 nm/s, 4) v kyslíkové atmosféře při rychlosti depozice 0,5 m/s.



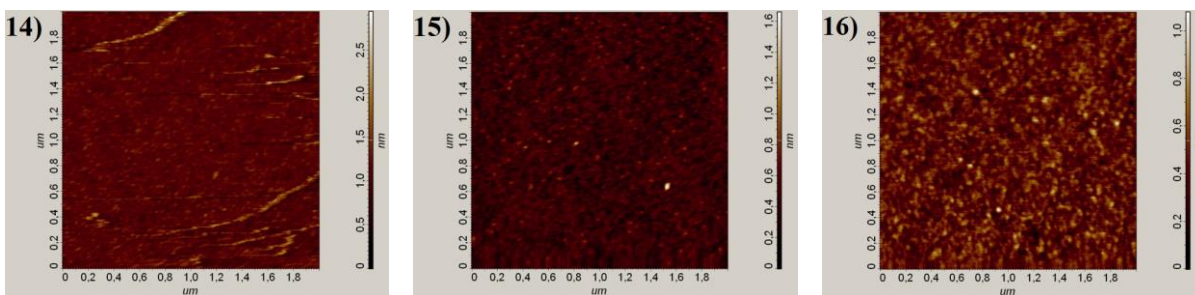
Obr. 4.8: AFM snímky tenkých vrstev Al_2O_3 připravených při rychlosti depozice 0,5 nm/s ve vakuu o nominálních tloušťkách 1) 500 nm, 2) 75 nm, 3) 50 nm, 4) 40 nm, 5) 30 nm, 6) 20 nm, 7) 10 nm.



Obr. 4.9: AFM snímky tenkých vrstev Al_2O_3 o tloušťce 40 nm připravených při různých podmínkách depozice 8) rychlost depozice 1 nm/s ve vakuu, 9) rychlost depozice 1,5 nm/s ve vakuu, 10) rychlost depozice 0,5 nm/s v O_2 atmosféře s průtokem 0,5 sccm.



Obr. 4.10: AFM snímky ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 30 nm připravených při různých podmínkách depozice 11) rychlost depozice 1 nm/s ve vakuu, 12) rychlost depozice 1,5 nm/s ve vakuu, 13) rychlost depozice 0,5 nm/s v O_2 atmosféře s průtokem 0,5 sccm.



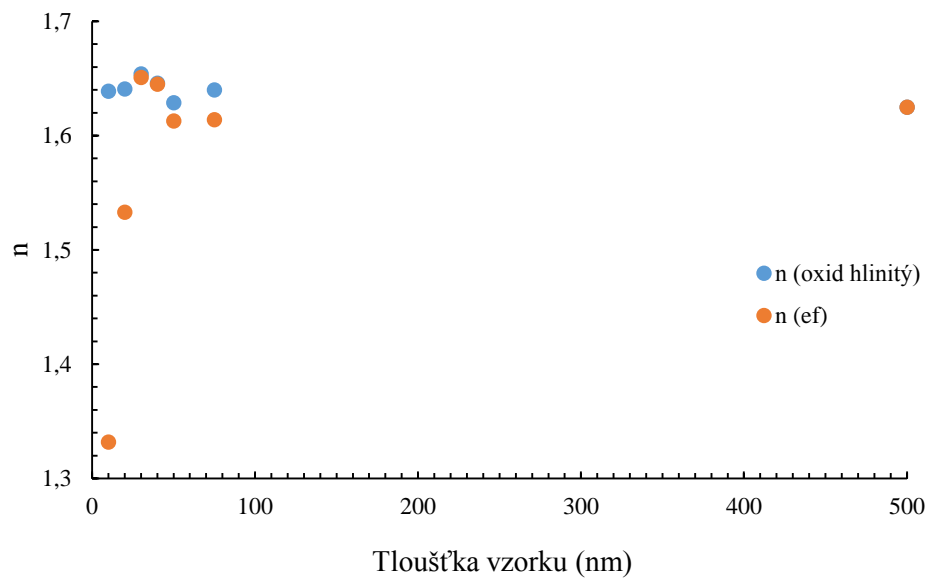
Obr. 4.11: AFM snímky ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 20 nm připravených při různých podmínkách depozice 14) rychlost depozice 1 nm/s ve vakuu, 15) rychlost depozice 1,5 nm/s ve vakuu, 16) rychlost depozice 0,5 nm/s v O_2 atmosféře s průtokem 0,5 sccm.

4.3. Spektroskopická elipsometrie (VASE)

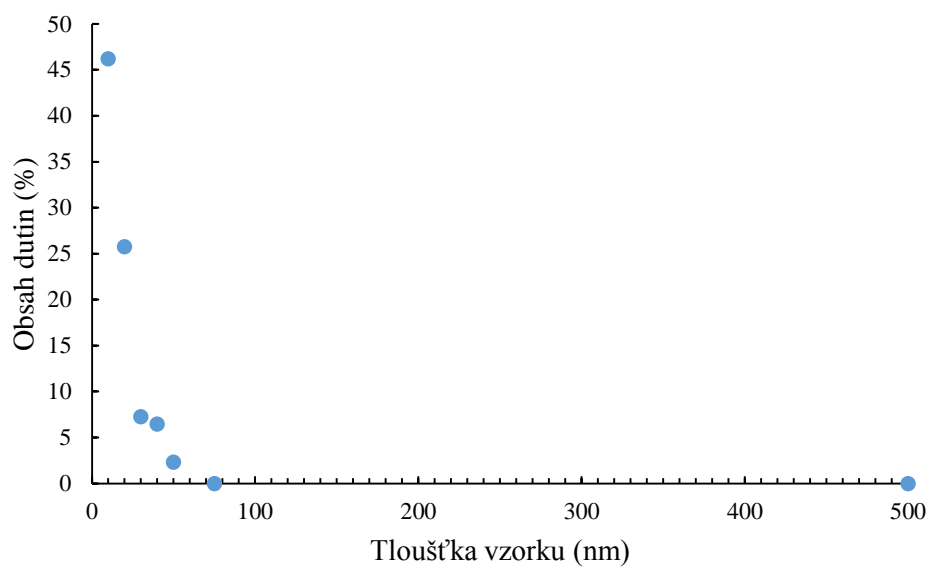
Výsledky získané při studiu připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 pomocí VASE jsou shrnuty v tab. 4.3. Následně jsou uvedeny spektrální závislosti indexu lomu tenkých vrstev Al_2O_3 připravených při různých depozičních podmínkách na obr. 4.17, 4.18, 4.19 a spektrální závislosti vypočítaného absorpčního koeficientu α na obr. 4.20, 4.21, 4.22, 4.23.

Tab. 4.3: Parametry připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 zjištěných pomocí VASE: tloušťka, index lomu Al_2O_3 , efektivní index lomu a extinkční koeficient při vlnové délce 1550 nm a obsah dutin. Uvedeny jsou rovněž hodnoty MSE. Chyba stanovení tloušťky je maximálně $\pm 3\text{nm}$. Chyba ve stanovení indexu lomu Al_2O_3 a efektivního indexu lomu je maximálně $\pm 0,01$.

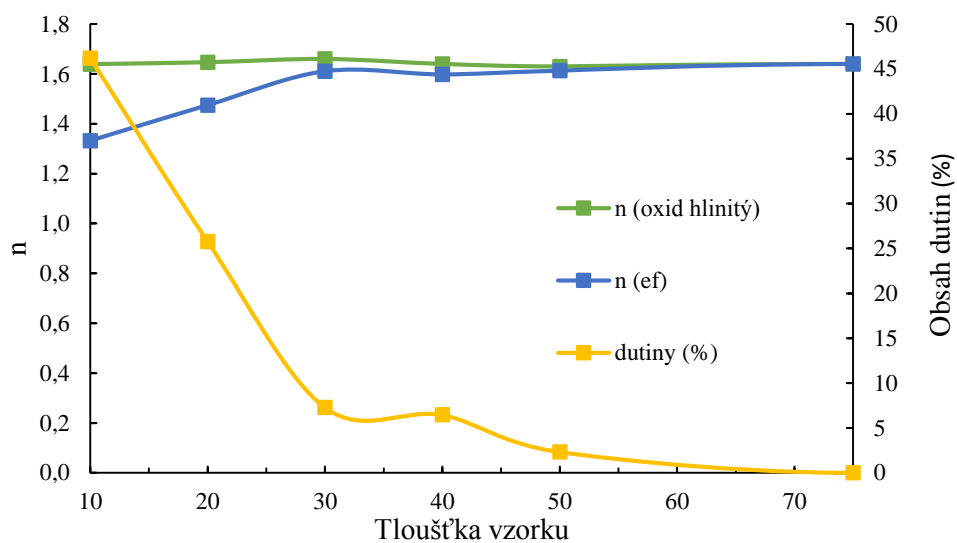
Číslo vzorku	Nominální tloušťka (nm)	Naměřená tloušťka (nm)	Index lomu Al_2O_3	Efektivní index lomu n_{ef}	Extinkční koeficient k ($\times 10^3$)	Dutiny (%)	MSE
1	500	541,2	1,63	1,63	0,51	0,0	6,7
2	75	86,2	1,64	1,61	0,30	0,0	1,4
3	50	51,6	1,63	1,61	1,38	2,3	1,1
4	40	39,4	1,65	1,65	0,31	6,5	1,1
5	30	32,9	1,65	1,65	0,21	7,3	1,3
6	20	22,6	1,64	1,53	0,39	25,8	1,0
7	10	9,0	1,64	1,33	1,31	46,2	1,1
8	40	49,0	1,64	1,64	4,55	0,2	1,5
9	40	55,0	1,62	1,62	7,45	0,9	1,0
10	40	47,0	1,62	1,59	0,00	5,4	1,0
11	30	39,0	1,65	1,65	1,35	0,0	1,4
12	30	42,0	1,66	1,66	4,70	0,0	1,3
13	30	36,0	1,62	1,57	0,00	8,1	1,0
14	20	27,0	1,65	1,64	0,59	2,5	1,0
15	20	26,0	1,65	1,65	0,56	0,2	1,1
16	20	21,0	1,62	1,47	23,40	22,8	1,4



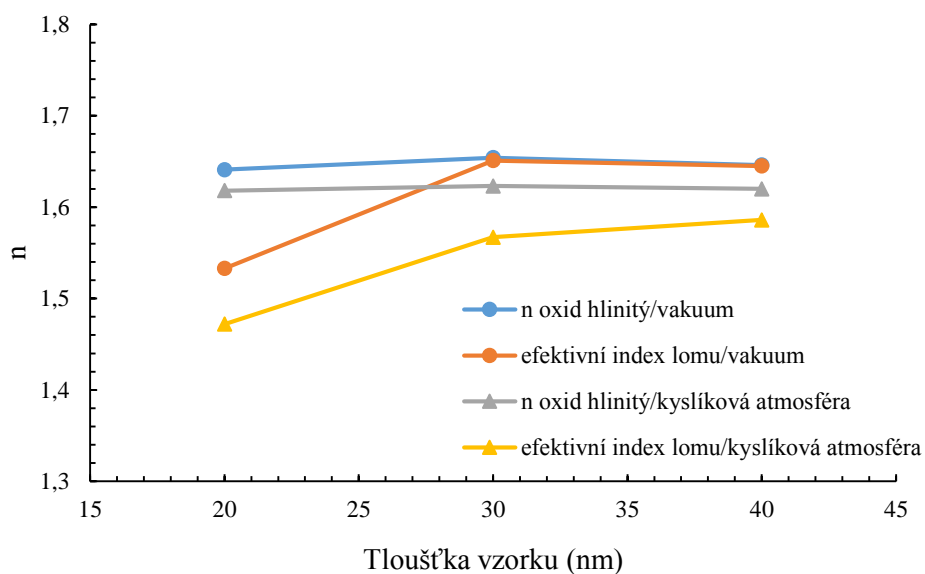
Obr. 4.12: Závislost indexu lomu Al_2O_3 a efektivního indexu lomu na tloušťce připravených tenkých vrstev Al_2O_3 .



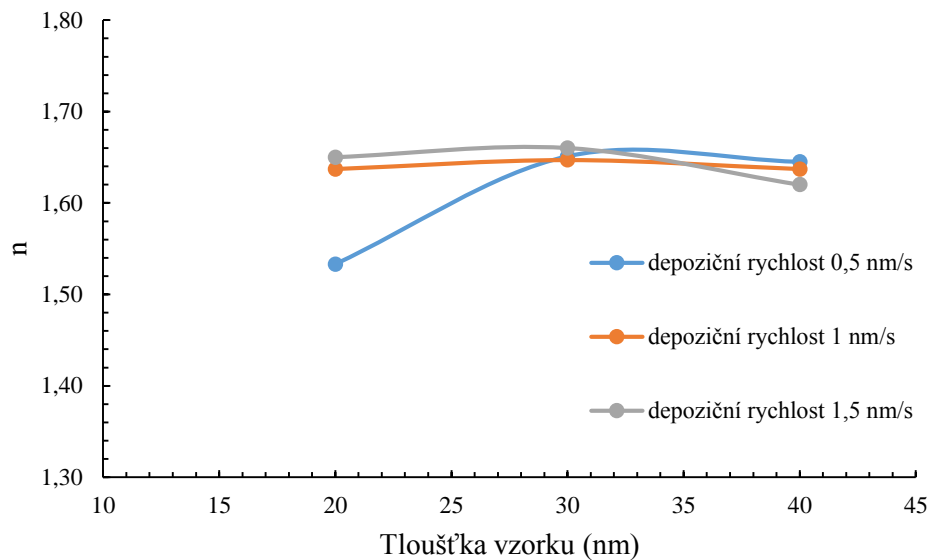
Obr. 4.13: Obsah dutin v připravených tenkých vrstvách Al_2O_3 v závislosti na jejich tloušťce.



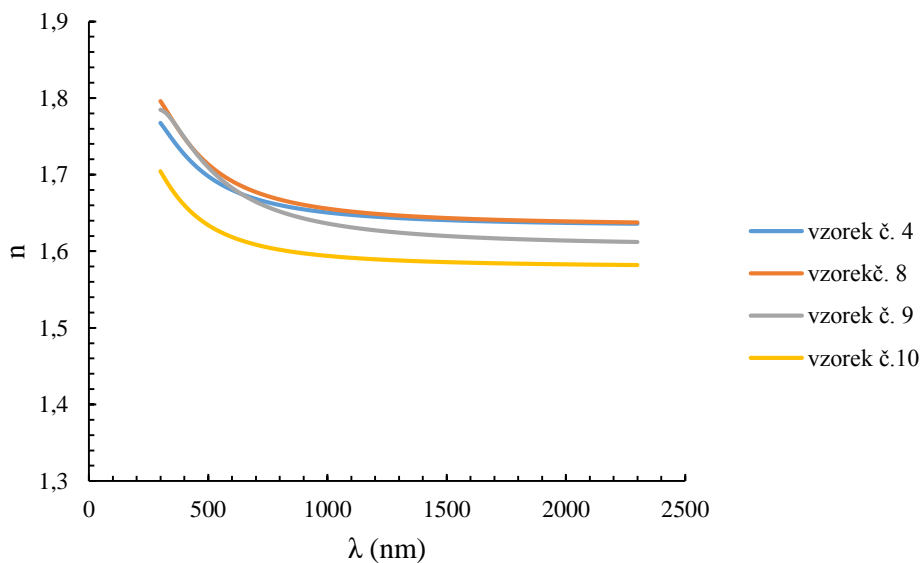
Obr. 4.14: Detail vlivu tloušťky připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 na jejich homogenitu a kontinuálnost. Index lomu Al_2O_3 při vlnové délce 1550 nm (zelená čára) se blíží efektivnímu indexu lomu Al_2O_3 (modrá čára) když obsah dutin ve vrstvě Al_2O_3 (žlutá čára) se blíží nule.



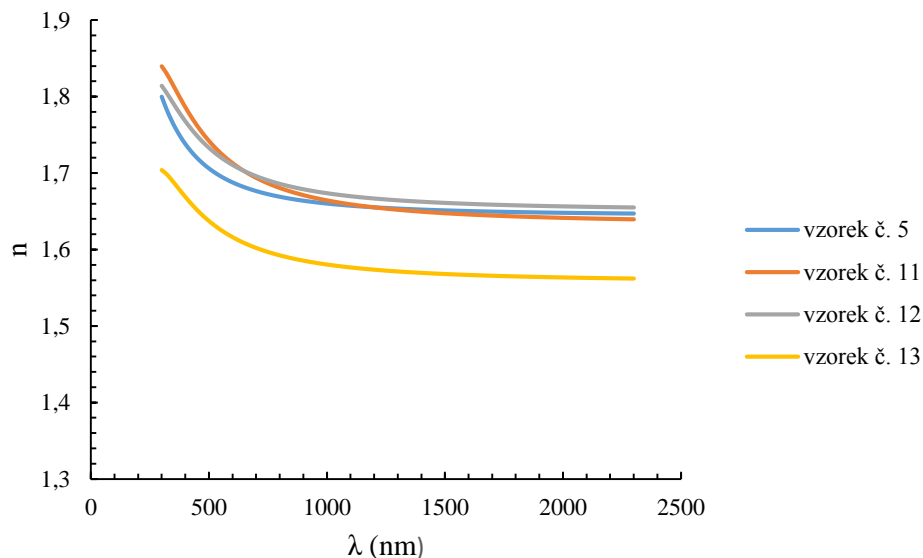
Obr. 4.15: Vliv prostředí v depoziční komoře na index lomu (1550 nm) při stejné rychlosti depozice (0,5 nm/s).



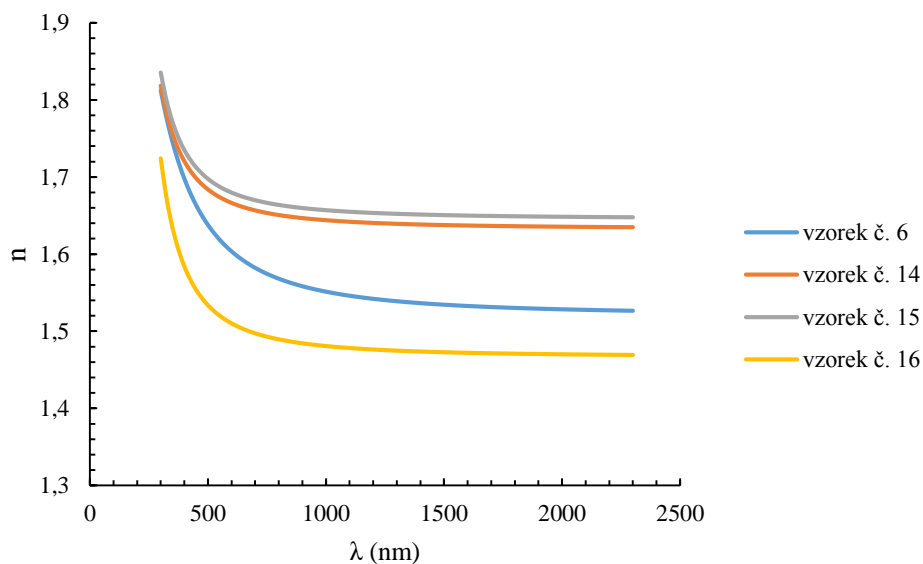
Obr. 4.16: Vliv rychlosti depozice na index lomu (1550 nm). Připravené tenké vrstvy Al_2O_3 o tloušťce 20, 30 a 40 nm při různých rychlostech depozice (0,5 nm/s, 1 nm/s, 1,5 nm/s).



Obr. 4.17: Vliv depozičních podmínek na spektrální závislost indexu lomu připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 40 nm. Vzorek č. 4 depozice ve vakuu při rychlosti 0,5 nm/s, vzorek č. 8 depozice ve vakuu při rychlosti 1 nm/s, vzorek č. 9 depozice ve vakuu při rychlosti 1,5 nm/s, vzorek č. 10 depozice v kyslíkové atmosféře při rychlosti 0,5 nm/s.



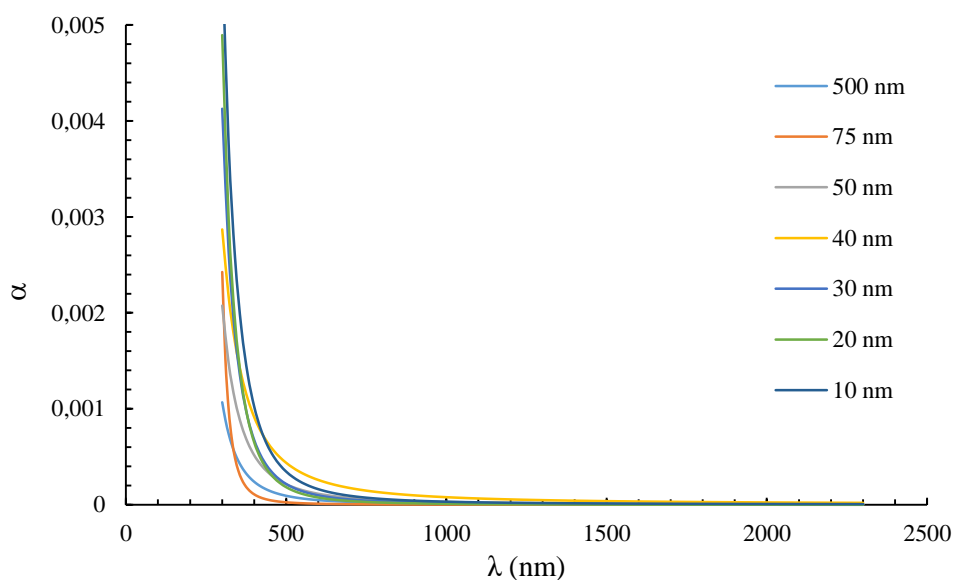
Obr. 4.18: Vliv depozičních podmínek na spektrální závislost indexu lomu připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 30 nm. Vzorek č. 5 depozice ve vakuu při rychlosti 0,5 nm/s, vzorek č. 11 depozice ve vakuu při rychlosti 1 nm/s, vzorek č. 12 depozice ve vakuu při rychlosti 1,5 nm/s, vzorek č. 13 depozice v kyslíkové atmosféře při rychlosti 0,5 nm/s.



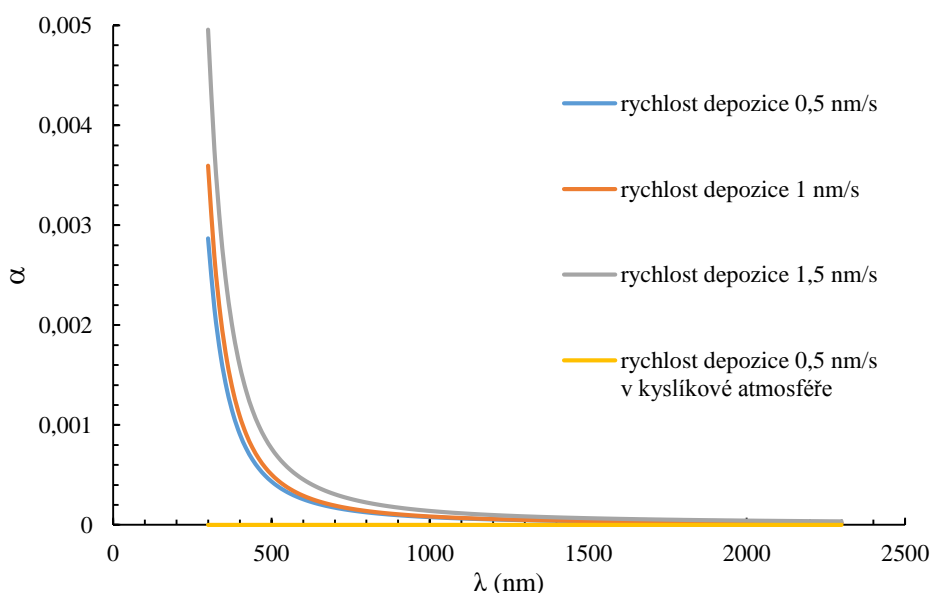
Obr. 4.19: Vliv depozičních podmínek na spektrální závislost indexu lomu připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 20 nm. Vzorek č. 6 depozice ve vakuu při rychlosti 0,5 nm/s, vzorek č. 14 depozice ve vakuu při rychlosti 1 nm/s, vzorek č. 15 depozice ve vakuu při rychlosti 1,5 nm/s, vzorek č. 16 depozice v kyslíkové atmosféře při rychlosti 0,5 nm/s.

Pomocí zjištěného extinkčního koeficientu k byl pro připravené ultratenké vrstvy Al_2O_3 vypočítán absorpční koeficient podle následující rovnice [9] vypočítán absorpční koeficient:

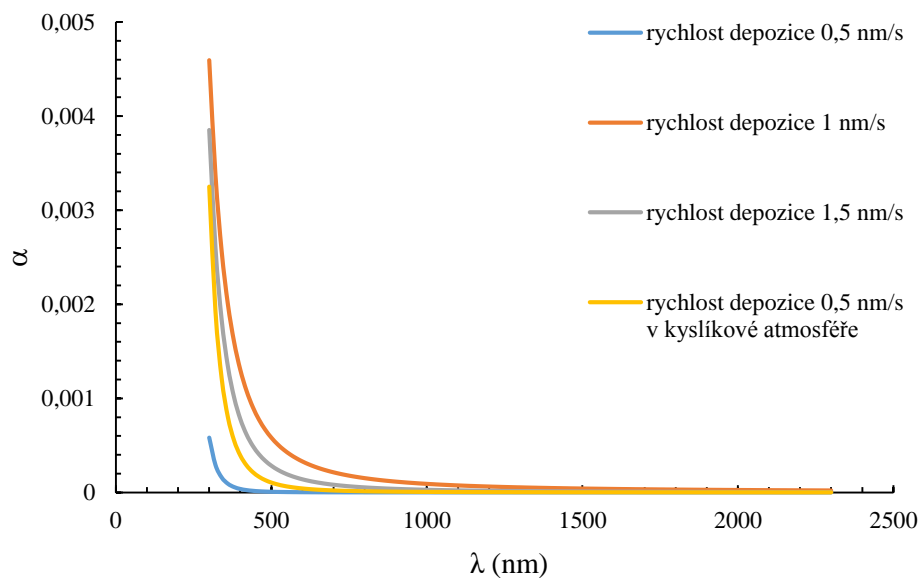
$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (14)$$



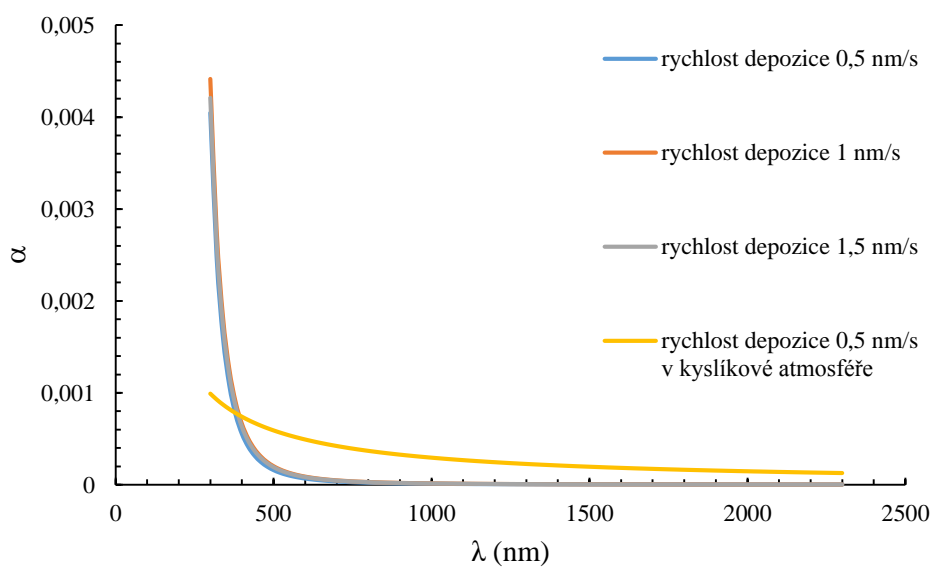
Obr. 4.20: Spektrální závislost absorpčního koeficientu připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 v závislosti na jejich nominální tloušťce.



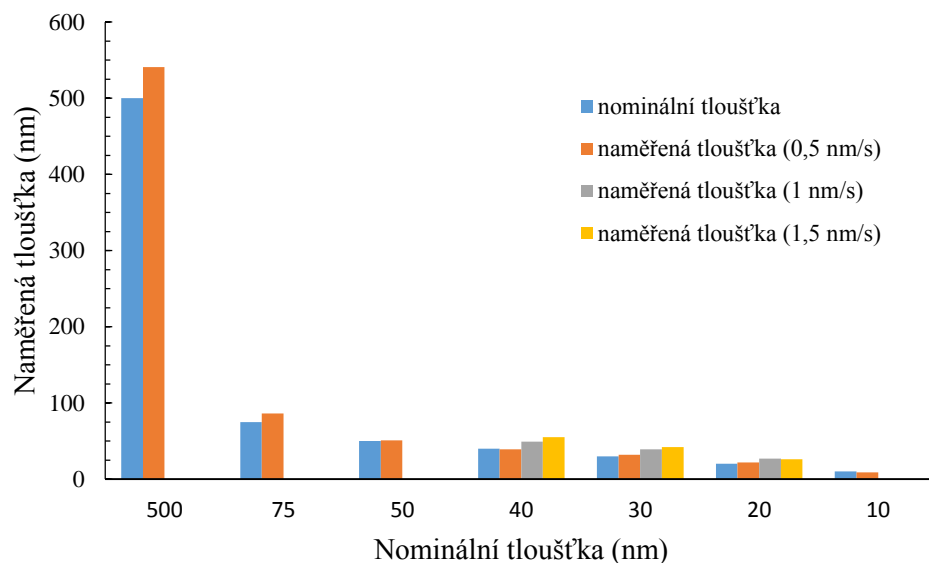
Obr. 4.21: Spektrální závislost absorpčního koeficientu připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 40 nm v závislosti na podmínkách depozice.



Obr. 4.22: Spektrální závislost absorpčního koeficientu připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 30 nm v závislosti na podmínkách depozice.



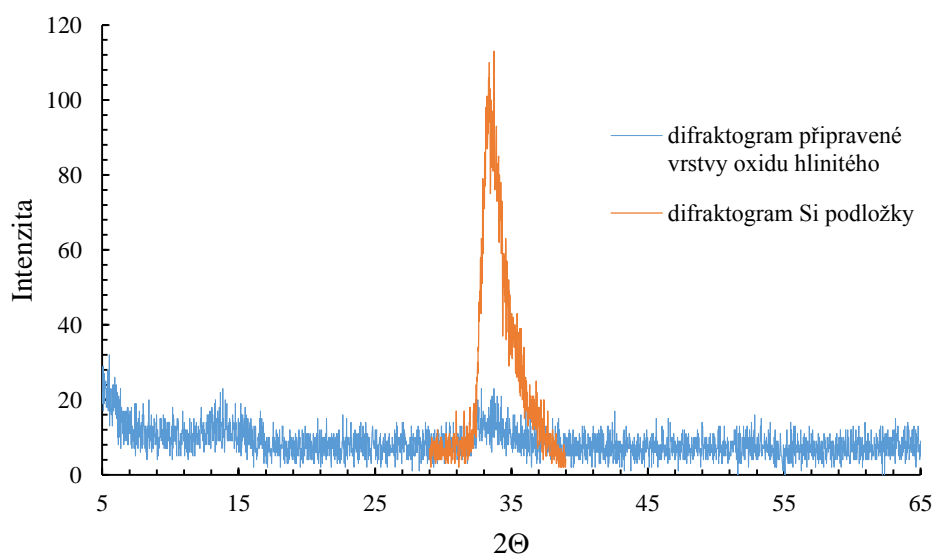
Obr. 4.23: Spektrální závislost absorpčního koeficientu připravených ultra tenkých vrstev Al_2O_3 o nominální tloušťce 20 nm v závislosti na podmínkách depozice.



Obr. 4.24: Porovnání nominální tloušťky a naměřené tloušťky připravených vrstev Al₂O₃ při různých rychlostech depozice.

4.4. Rentgenová difrakční analýzy

Na obr. 4. 25 jsou ilustrovány získané difraktogramy pomocí rentgenové difrakční analýzy jak pro připravenou vrstvu Al₂O₃ o nominální tloušťce 500 nm tak pro Si substrát.



Obr. 4.25: Difraktogram připravené tenké vrstvy Al₂O₃ o tloušťce 500 nm a difraktogram Si substrátu.

5. Diskuze

Z procentuálního zastoupení jednotlivých prvků v připravených vrstvách Al_2O_3 zjištěných technikou SEM EDX byl zjištěn poměr O/Al. Stechiometrický poměr Al_2O_3 by měl být 1,5. K této hodnotě se však přibližuje pouze vrstva s tloušťkou 500 nm a to hodnotou 1,84. Jak je patrné z tab. 4.1 a z grafu na obr. 4.1 ostatní vzorky mají poměr O/Al vyšší. Lze pozorovat, že s klesající tloušťkou se zvyšuje hodnota poměru O/Al až na 3,72 pro vrstvu s tloušťkou 10 nm.

U vzorků deponovaných v kyslíkové atmosféře by měl být patrný nárůst procentuálního zastoupení kyslíku v připravených vrstvách. Tento jev však není jednoznačně prokázán. Vlivem změny depoziční rychlosti nedochází k velkým změnám v procentuálním zastoupení prvků ve vzorcích a je tak pravděpodobné, že rychlost depozice nemá velký vliv na chemické složení připravených vrstev.

Tmavá místa na snímcích SEM na obr. 4.2; 4.3; 4.4; 4.5 jsou způsobena příliš vysokým urychlujícím napětím elektronového svazku. Na těchto snímcích připravené vrstvy vykazují podobný charakter nezávisle na podmínkách depozice a zastoupení defektů v připravených vrstvách je podobné.

Hodnoty hrubosti povrchu zjištěné z AFM snímků jsou shrnuty v tabulce 4.2, tyto hodnoty se pohybují v rozmezí 0,10 až 0,99 nm. Porovnání těchto výsledků s jinými depozičními technikami uvedenými v kapitole 2.3.1 je problematické, protože AFM měření a získané RMS hodnoty závisí na měřené ploše. Výsledná hrubost povrchu je tak ovlivněna měřenou plochou a ta se u jednotlivých studií při depozici tenkých vrstev Al_2O_3 různými technikami liší. Na základě výsledků získaných v této práci lze považovat vrstvy Al_2O_3 připravené metodou EB-PVD za hladké.

Graf na obr. 4.6 potvrzuje předpoklad, že RMS hrubost povrchu připravených ultratenkých vrstev roste s jejich rostoucí tloušťkou ve shodě s [16], [52].

Graf na obr. 4.7 reprezentuje vliv depozičních podmínek na RMS hrubost povrchu vrstev o dané nominální tloušťce. U vrstvy o tloušťce 20 nm se nejprve se zvyšující rychlostí depozice zvyšuje i hrubost povrchu a při depozici v kyslíkovém prostředí je pak dosaženo nejnižší hodnoty hrubosti povrchu 0,11 nm při této tloušťce. Tento jev ale nelze jednoznačně dokázat, protože u vrstev s tloušťkou 30 a 40 nm se ho nepodařilo zopakovat.

Hodnoty hrubosti povrchu u vzorků 2, 4, 12 mohou být zkreslené, protože se díky velkému množství povrchových defektů nepodařilo naskenovat celou plochu $2 \times 2 \mu\text{m}$ a tyto vzorky musely být charakterizovány na menší ploše.

Na obrázcích 4.8, 4.9, 4.10 jsou uvedeny AFM snímky podle depozičních podmínek. Tyto snímky vykazují srovnatelnou topografii studovaných vrstev.

V tabulce 4.3 jsou shrnuty získané optické parametry připravených vrstev Al_2O_3 pomocí spektrální elipsometrie. Index lomu těchto vrstev při vlnové délce $1,55 \mu\text{m}$ se pohybuje v závislosti na tloušťce mezi 1,62 až 1,66. Je tedy srovnatelný s indexem lomu tenkých vrstev Al_2O_3 připravených PLD [11] kde tyto vrstvy vykazují n_{1550} 1,65.

Grafem na obr. 4.14 bylo prokázáno, že index lomu připravených vrstev Al_2O_3 se blíží efektivnímu indexu lomu, když procentuální zastoupení dutin ve vrstvě se blíží 0. Efektivní index lomu je nepřímo úměrný obsahu dutin v připravených vrstvách. Obsah dutin je zanedbatelný až ve vrstvách s tloušťkou nad 30 nm. Vrstva o tloušťce 20 nm vykazuje 25.8 % dutin a n_{ef} 1,53 při 1550 nm se začíná blížit indexu lomu Al_2O_3 . Ve vrstvě o tloušťce 30 nm klesl obsah dutin na 7,3 % a n_{ef} 1,65 při 1550 nm se rovná indexu lomu Al_2O_3 . Jak je ale patrné z tab. 4.3 zvýšením depoziční rychlosti na 1,5 nm/s lze dosáhnout toho, že se efektivní index lomu a index lomu oxidu hlinitého shodují už při tloušťce vrstvy 20 nm a to konkrétně u vzorku č. 15 s n_{1550} 1,65 a obsahem dutin 0,2 %.

Z tohoto je patrné, že vrstvy Al_2O_3 připravené pomocí EB-PVD se stávají kontinuální a homogenní při nominální tloušťce nad 20 nm při rychlosti depozice 1,5 nm/s a nad 30 nm při nižší rychlosti depozice na rozdíl od vrstev Al_2O_3 připravených pomocí PLD, kdy vrstvy jsou kontinuální až při tloušťce okolo 40 nm jak je patrné z obr. 2.3.

Pokrytí či kontinuita velmi tenkých vrstev souvisí s růstem těchto vrstev. Způsoby růstu tenké vrstvy lze dělit na 2D a 3D [11]. Deponovaný materiál bude mít tendenci pokrýt celý povrch substrátu, pokud bude adhezní energie substrátu dostatečná. Znamená to, že deponovaný materiál bude smáčet povrch substrátu, bude růst podle Frank-Van der Merweova modelu dvoudimenzionálně a každá vrstva bude mít tendenci se nejdříve spojit, než začne růst další vrstvy a výsledná deponovaná vrstva začne růst do tloušťky. Tento mód růstu převládá, když je mezivazebná energie deponovaných atomů slabší nebo rovna adhezní energii mezi substrátem a rostoucí vrstvou. V jiném případě bude růst tenké vrstvy řízen minimalizací jejího povrchu. Tehdy tvoří deponovaný materiál na povrchu substrátu nukleační centra, z kterých rostou ostrůvky deponovaného materiálu, které se potom spojují a

vytváří kontinuální tenkou vrstvu. K tomuto jevu dochází, když deponovaný materiál smáčí substrát jen částečně. Tento mód růstu je nazýván třídímenzionální nebo Volmerova-Weber a převládá, když deponované atomy mají větší mezivazebnou energii než rostoucí vrstva a substrát. Příkladem tohoto typu růstu tenkých vrstev může být růst kovových vrstev na izolantech nebo kontaminovaných substrátech. Existuje také možnost růstu tenkých vrstev kombinací obou mechanismů (růst 2D-3D), jak uvádí Stranski a Krastanov [53].

Z předchozího textu je patrné, že podle grafu na obr. 4.14 je velikost ostrůvků rostoucí vrstvy dostatečná na to, aby se vytvořila kontinuální vrstva až při nominálních tloušťkách vrstev nad 20 nm.

V grafu na obr. 4.12 je znázorněn vliv tloušťky výsledné vrstvy na index lomu Al_2O_3 a na efektivní index lomu. Jak je z tohoto grafu patrné, tloušťka vrstvy má jen minimální vliv na index lomu Al_2O_3 . Efektivní index lomu je však tloušťkou ovlivněn a to tím, jak se snižující tloušťkou vrstvy přestává být zanedbatelné zastoupení dutin ve výsledné vrstvě, což je znázorněno na obr. 4.13.

Grafy na obr. 4.15 a 4.16 shrnují vliv depozičních podmínek na index lomu připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 . Jak je patrné z grafu na obr. 4.16, jsou hodnoty indexu lomu vrstev připravených při různých depozičních rychlostech srovnatelné a lze tedy usuzovat, že depoziční rychlost má jen nepatrný vliv na index lomu výsledné ultratenké vrstvy Al_2O_3 . Jak je zřejmé z grafu na obr. 4.15, na index lomu výsledné ultratenké vrstvy Al_2O_3 má vliv to, zda depozice probíhala ve vakuu či v kyslíkové atmosféře. Depozicí v kyslíkové atmosféře došlo ke snížení indexu lomu při vlnové délce 1,55 μm až na hodnoty 1,47 pro vrstvu o nominální tloušťce 20 nm, 1,57 pro vrstvu o tloušťce 30 nm a 1,59 pro vrstvu o tloušťce 40 nm. Tento jev lze potvrdit sledováním spektrálních závislostí indexu lomu pro tyto tloušťky vrstev zobrazených na obr. 4.17, 4.18 a 4. 19, kde ve všech případech dochází kde snížení indexu lomu pro vrstvy deponované v kyslíkové atmosféře oproti vrstvám deponovaným ve vakuu a naopak již výše zmíněná rychlost depozice se neprojevuje přílišnou změnou průběhu spektrální závislosti indexu lomu.

Ze zjištěného extinkčního koeficientu k připravených vrstev byl vypočítán absorpční koeficient α . V grafu na obr. 4.20 jsou uvedeny spektrální závislosti absorpčního koeficientu pro různé tloušťky vrstev Al_2O_3 , z tohoto grafu je patrné, že vrstvy Al_2O_3 připravené pomocí EB-PVD slabě absorbují v UV a blízké viditelné oblasti spektra podobně jako vrstvy připravené magnetronovým naprašováním [15].

V grafech na obr. 4.21, 4.22 a 4.23 jsou znázorněny spektrální závislosti absorpčního koeficientu α v závislosti na depozičních podmínkách pro vrstvy o tloušťce 40, 30 a 20 nm. Z těchto grafů nelze jednoznačně určit vliv depozičních podmínek na absorpci výsledné vrstvy a všechny vrstvy připravené při různých podmínkách tak absorbují převážně v UV oblasti spektra stejně jako v grafu na obr. 4.20.

V grafu na obrázku 4.24 je znázorněno porovnání nominální hodnoty tloušťky připravených ultratenkých vrstev Al_2O_3 s jejich skutečnou tloušťkou. Ve všech případech vykazují připravené vrstvy větší tloušťku, než bylo požadováno. U vrstev o tloušťce 40, 30 a 20 nm, které byly deponovány při různých rychlostech, dochází ke zvýšení tloušťky se zvýšením depoziční rychlosti. Z toho lze usuzovat na určitou nepřesnost procesu EB-PVD v tom smyslu, že tento proces je se zvyšující se rychlostí depozice hůře kontrolovatelný.

Pomocí rentgenové difrakce byl charakterizován pouze vzorek o tloušťce 500 nm. Na obrázku 4.25 je také znázorněn difraktogram použitého Si substrátu. Je patrné, že difraktogram neobsahuje žádné ostré pásy, které by souvisely s krystalickou strukturou připravené vrstvy a vrstva je tedy amorfní. Ostatní vzorky jsou vzhledem k jejich nízké tloušťce pod hranicí měřitelnosti touto technikou. Lze však předpokládat, že i tyto vzorky budou stejně jako měřený vzorek na difraktogramu (obr. 4.25) amorfní. Tento předpoklad vychází z toho, že depozice neprobíhá na vyhřívaný substrát, z tohoto důvodu dochází na substrátu k rychlému chladnutí par a materiál tak nestačí krystalizovat.

6. Závěr

V této práci byla provedena příprava ultra tenkých vrstev Al_2O_3 pomocí technologie EB-PVD. Tyto vrstvy byly deponovány v různých tloušťkách a při různých depozičních podmínkách a následně charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie spojené s EDX, mikroskopie atomárních sil (AFM), spektrální elipsometrie (VASE) a rentgenové difrakce (XRD).

U připravených vrstev Al_2O_3 byl potvrzen předpoklad, že jsou amorfní. Poměr procentuálního zastoupení prvků O/Al v těchto vrstvách se pohybuje od 1,84 až po 3,72. Připravené vrstvy mají tedy nadstechiometrický obsah kyslíku. Kvalita tenkých vrstev je dobrá, jak plyne z výsledků AFM; připravené vrstvy mají velmi nízké hodnoty hrubosti povrchu (0,10 až 0,99 nm). Hodnoty indexu lomu při vlnové délce 1550 nm získané z analýzy dat ze spektrální elipsometrie jsou v rozsahu 1,62 až 1,66. Nižších hodnot indexu lomu bylo dosaženo depozicí v kyslíkové atmosféře. Tloušťka připravených vrstev nemá na index lomu Al_2O_3 významný vliv, má však vliv na efektivní index lomu, který je nepřímo úměrný zastoupení dutin v připravených vrstvách a dochází k jeho změně právě, kdy obsah dutin ve vrstvě přestává být zanedbatelný. V okamžiku kdy se efektivní index lomu blíží indexu lomu Al_2O_3 se obsah dutin stává zanedbatelný, lze tak usuzovat, že připravené vrstvy Al_2O_3 se stávají kontinuální a homogenní už při nominální tloušťce 20 nm. Ze zjištěného extinkčního koeficientu a z následně vypočítaného koeficientu absorpce α bylo zjištěno, že připravené vrstvy slabě absorbují v UV a blízké viditelné oblasti spektra. Porovnáním nominálních hodnot tloušťky vrstvy a reálné tloušťky připravených vrstev byla zjištěna snížená ovladatelnost procesu se zvyšující se rychlostí depozice.

Závěrem lze konstatovat, že vhodným nastavením depozičních podmínek lze metodou EB-PVD dosáhnout kontinuálních amorfních vrstev Al_2O_3 už při nominální tloušťce 20 nm vykazujících dobrou topografii. Pro reprodukovatelnost výsledků je dobré zjištění, že rychlost depozice nemá na povrchovou hrubost a index lomu připravených vrstev Al_2O_3 výrazný vliv. Lze jí však ovlivnit přesnost v dosažení požadované tloušťky výsledné vrstvy a to tak, že snížení depoziční rychlosti vede ke zvýšení přesnosti. Depozicí v kyslíkové atmosféře lze potom dosáhnout nižších hodnot indexu lomu než u depozice probíhající ve vakuu.

Použitá literatura

- [1] PATNAIK, Pradyot. Handbook of inorganic chemicals. New York: McGraw-Hill, 2003, xv, 1086, [1] p. ISBN 00-704-9439-8.
- [2] SHACKELFORD, James F (ed.) a R DOREMUS (ed.). Ceramic and glass materials: structure, properties and processing. New York, N.Y.: Springer, 2008, xii, 201 s. ISBN 978-0-387-73361-6.
- [3] Aluminum Oxide. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 6th ed. ; Release 2000 New York: Wiley, 2000, s. 607-644. ISBN 9783527306732.
- [4] BRANDON, David. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. Journal of the American Ceramic Society. 1998, 81(8), 1995-2012. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>
- [5] K. Wefers and C. Misra, "Oxides and Hydroxides of Aluminum," Alcoa Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories, Pittsburgh, PA, 1987
- [6] ERIK WALLIN. Alumina thin film growth: experiments and modeling. Linköping: Plasma & Coatings Physics Division, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, 2007. ISBN 9789185715985.
- [7] LEVIN, Igor a David BRANDON. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. Journal of the American Ceramic Society [online]. 1998, 81(8), 1995-2012 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>
- [8] KIM, H. N. a S. K. LEE. Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state ^{27}Al NMR study. American Mineralogist [online]. 2013, 98(7), 1198-1210 [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.2138/am.2013.4364. ISSN 0003-004x. Dostupné z: <http://ammin.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/am.2013.4364>

- [9] REDDY, I. Neelakanta, V. Rajagopal REDDY, N. SRIDHARA, et al. Pulsed rf magnetron sputtered alumina thin films. *Ceramics International* [online]. 2014, 40(7), 9571-9582 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.032. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214002284>
- [10] NEELAKANTA REDDY, I., V. RAJAGOPAL REDDY, N. SRIDHARA, S. BASAVARAJA, A.K. SHARMA a Arjun DEY. Optical and Microstructural Characterisations of Pulsed rf Magnetron Sputtered Alumina Thin Film. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2013, 29(10), 929-936 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.05.002. ISSN 10050302. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030213001217>
- [11] BOIDIN, Rémi, Tomáš HALENKOVIČ, Virginie NAZABAL, Ludvík BENEŠ a Petr NĚMEC. Pulsed laser deposited alumina thin films. *Ceramics International*. 2016, 42(1), 1177-1182. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.048. ISSN 02728842. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215017563>
- [12] BALAKRISHNAN, G., P. KUPPUSAMI, S. Tripura SUNDARI, R. THIRUMURUGESAN, V. GANESAN, E. MOHANDAS a D. SASTIKUMAR. Structural and optical properties of γ -alumina thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* [online]. 2010, 518(14), 3898-3902 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.12.001. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060900901983X>,
- [13] FARZANA, Majid, Riaz SAIRA a Naseem SHAHZAD. Atomic Force Microscopy of Electrodeposited Aluminum Oxide Thin Films. *International Conference on Biotechnology, Nanotechnology and its applications*. London, 2013, 2, 58-62.
- [14] BARBOS, Corina, Danièle BLANC-PELLISSIER, Alain FAVE, et al. Characterization of Al₂O₃ Thin Films Prepared by Thermal ALD. *Energy Procedia* [online]. 2015, 77, 558-564 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.080. ISSN 18766102. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610215008486>

- [15] OGUNDARE, F.O. a I.O. OLARINOYE. He⁺ induced changes in the surface structure and optical properties of RF-sputtered amorphous alumina thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2016,432, 292-299 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.026. ISSN 00223093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309315302301>
- [16] LAATAR, F., M. HASSEN, N.K. MAALLOUL, K. KHIROUNI a H. EZZAOUIA. Correlation between microstructural and optical properties of silicon thin films grown onto porous alumina by plasma-enhanced CVD method. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, 658, 337-347 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.251. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815303698>
- [17] NEELAKANTA REDDY, I., N. SRIDHARA, Parthasarathi BERA, Chinnasamy ANANDAN, Anand KUMAR SHARMA a Arjun DEY. Nanostructured alumina films by E-beam evaporation. *Ceramics International* [online]. 2015, 41(9), 10537-10546 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.04.147. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215009062>
- [18] NAYAR, Priyanka, Atul KHANNA, D. KABIRAJ, S.R. ABHILASH, Ben D. BEAKE, Yannick LOSSET a Banghao CHEN. Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films. *Thin Solid Films*. 2014, 568, 19-24. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.07.053. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609014007846>
- [19] EDLMAYR, V., M. MOSER, C. WALTER a C. MITTERER. Thermal stability of sputtered Al₂O₃ coatings. *Surface and Coatings Technology*[online]. 2010, 204(9-10), 1576-1581 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.002. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897209008019>
- [20] OGITA, Yoh-Ichiro, Tugutomo KUDOH a Fumitaka SAKAMOTO. Composition of alumina films grown on Si at low temperature with catalytic CVD. *Thin Solid Films* [online]. 2008, 516(5), 832-835 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.203. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007009650>

- [21] HOUSKA, J., J. BLAZEK, J. REZEK a S. PROKSOVA. Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques. *Thin Solid Films* [online]. 2012, 520(16), 5405-5408 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.03.113. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060901200404X>
- [22] WANG, Jinliu, Yuan-Hsin YU, S.C LEE a Yip-Wah CHUNG. Tribological and optical properties of crystalline and amorphous alumina thin films grown by low-temperature reactive magnetron sputter-deposition. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2001, 146-147, 189-194 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01387-1. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897201013871>
- [23] SESHAN, Krishna (ed.). *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002, xxviii, 629 s. Materials science and process technology series. ISBN 0-8155-1442-5.
- [24] EDITED BY PETER M. MARTIN. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009. ISBN 9780815520313
- [25] MATTOX, D. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010, xlvi, 746 s. ISBN 978-0-81-552037-5.
- [26] KULHÁNEK, Petr. *Úvod do teorie plazmatu*. Vyd. 1. Praha: AGA, 2011. ISBN 978-80-904582-2-2.
- [27] GEORGE, Joy. *Preparation of thin films*. New York: M. Dekker, 1992, x, 374 p. ISBN 0824781961.
- [28] SREEHARSHA, K. *Principles of physical vapor deposition of thin films*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2006. ISBN 008044699X.
- [29] SINGH, J. a D. E. WOLFE. Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 2005, 2005(40), 1-26.

- [30] SINGH, J. et al., An overview: electron beam-physical vapor deposition technology — Present and future applications, Applied Research Laboratory, Pennsylvania State University, U.S.A. (1999).
- [31] EASON, Robert. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007, xxiii, 682 p. ISBN 9780471447092
- [32] SCHOU, J. Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film. Applied Surface Science [online]. 2009, 255(10), 5191-5198 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.10.101. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433208022617>
- [33] Pulsed Laser Deposition: An introduction to Pulsed Laser Deposition. Andor Technology [online]. [cit. 2016-01-30]. Dostupné z: <http://www.andor.com/learning-academy/pulsed-laser-deposition-an-introduction-to-pulsed-laser-deposition>
- [34] WILLMOTT, P. R. a J. R. HUBER. Pulsed laser vaporization and deposition. Reviews of Modern Physics [online]. 2000, 72(1), 315-328 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1103/RevModPhys.72.315. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.72.315>
- [35] ASHFOLD, Michael N. R., Frederik CLAEYSSSENS, Gareth M. FUGE a Simon J. HENLEY. Pulsed laser ablation and deposition of thin films. Chemical Society Reviews [online]. 2004, 33(1), 23- [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1039/b207644f. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b207644f>.
- [36] HAWLOVÁ, Petra Hawlová. Fotostabilita amorfních chalkogenidů systému Ge-As-Se. Pardubice, 2012. Diplomová práce. Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická Katedra obecné a anorganické chemie. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Němec, Ph.D.
- [37] JELÍNEK, Miroslav. Laserová depozice tenkých vrstev. Zpravodaj České vakuové společnosti. 2006, 2006(1-2), 19-33. ISSN 1213-2705.

- [38] VASILEV, D D a K M MOISEEV. Influence of the planar cylindrical target erosion zone of magnetron sputtering on the uniformity of a thin-film coating. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2015, 584, 012012- [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.1088/1742-6596/584/1/012012. ISSN 1742-6588. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/584/i=1/a=012012?key=crossref.1f1be734187c475bec8f21d09f5a0407>. KATIYA R,
- [39] SESHAN, Krishna (ed.). *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002, xxviii, 629 s. Materials science and process technology series. ISBN 0-8155-1442-5.
- [40] GEORGE, Steven M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews* [online]. 2010, 110(1), 111-131 [cit. 2016-04-04]. DOI: 10.1021/cr900056b. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900056b>
- [41] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie*. Olomouc, 2011. ISBN 978-80-244-2739-3.
- [42] RIVIÈRE, J. C. a S. MYHRA. *Handbook of surface and interface analysis: methods for problem-solving*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2009. ISBN 0849375584.
- [43] BHUSHAN, Bharat. *Springer handbook of nanotechnology*. New York: Springer, 2004, xxxvi, 1222 p. ISBN 35-400-1218-4.
- [44] KUBÍNEK, R., Vujtek, M., Holubová, R.: *Mikroskopie atomárních sil*, MFMI, 10, 2001/9, str. 536-547, ISSN 1210-1761.
- [45] HOWLAND, Rebecca; BENATAR, Lisa. *A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy*. Park scientific instruments, 1996.
- [46] TICHOPÁDEK, Petr. *Elipsometrie povrchů a tenkých vrstev - vývoj a aplikace zařízení: Ellipsometry of thin films and surfaces - development and application of apparatus : zkrácená verze Ph.D. Thesis*. [Brno: Vysoké učení technické], 2006, 31 s. ISBN 80-214-3138-5.

- [47] Ellipsometry. Surface and Interface Physics, Trinity College, Dublin [online]. Dublin, 2012 [cit. 2016-01-31]. Dostupné z: <https://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>
- [48] ZHENG, Yu-Xiang, Rong-Jun ZHANG a Liang-Yao CHE. Ellipsometry and Its Applications in Stoichiometry. Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter [online]. InTech, 2012 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.5772/34175. ISBN 978-953-51-0512-1. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/stoichiometry-and-materials-science-when-numbers-matter/ellipsometry-and-its-application-in-stoichiometry>
- [49] TOMPKINS, Harland G. a Eugene A. IRENE. Handbook of ellipsometry. Heidelberg, Germany: Springer, c2005. ISBN 3540222936.
- [50] BIRKHOLZ, Mario. Thin film analysis by X-ray scattering. Weinheim: Wiley-VCH, 2006, xxii, 356 s. ISBN 3-527-31052-5.
- [51] KRATOCHVÍL, BOHUMIL, MICHAL HUŠÁK, JIŘÍ BRYNDA a JURAJ SEDLÁČEK. CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA. Chemické Listy. 2008, (102), 889–901.
- [52] NATALI, M., G. CARTA, V. RIGATO, G. ROSSETTO, G. SALMASO a P. ZANELLA. Chemical, morphological and nano-mechanical characterizations of Al₂O₃ thin films deposited by metal organic chemical vapour deposition on AISI 304 stainless steel. Electrochimica Acta [online]. 2005, 50(23), 4615-4620 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.097. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605005116>
- [53] BASKARAN, Arvind a Peter SMEREKA. Mechanisms of Stranski-Krastanov growth. Journal of Applied Physics [online]. 2012, 111(4), 044321- [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1063/1.3679068. ISSN 00218979. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/111/4/10.1063/1.3679068>

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Příprava a charakterizace tenkých vrstev Al ₂ O ₃
Autor práce	Bc. Milan Karhánek
Obor	Polygrafie
Rok obhajoby	2016
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
Anotace	Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací amorfních ultratenkých vrstev oxidu hlinitého (Al ₂ O ₃) deponovaných pomocí elektronového svazku (EB-PVD). Sleduje topografii, složení a optické vlastnosti připravených tenkých vrstev v závislosti na jejich tloušťce a depozičních podmínkách s cílem nalézt co nejtenčí kontinuální vrstvu Al ₂ O ₃ . Zejména byl sledován vliv rychlosti depozice a prostředí v depoziční komoře (přítomnost či nepřítomnost O ₂). Povrchová hrubost připravených vrstev Al ₂ O ₃ byla sledována pomocí AFM (atomic force microscopy). Topografie deponovaných vrstev byla studována skenovací elektronovou mikroskopií. Chemické složení vrstev bylo stanoveno pomocí SEM-EDX (scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy). Optické vlastnosti (index lomu, extinkční koeficient), tloušťky a procentuální zastoupení dutin v těchto vrstvách byly určeny analýzou elipsometrických dat. Amorfní charakter připravených vrstev Al ₂ O ₃ byl potvrzen pomocí XRD (X-ray diffraction).
Klíčová slova	Tenké vrstvy; Oxid hlinitý; EB-PVD; Amorfní