



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA OPTICKÝCH TENKÝCH VRSTEV METODOU DEPOZICE Z CHEMICKÝCH PAR

PREPARATION OF OPTICAL THIN FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Adam Koryčánek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Adam Koryčánek**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava optických tenkých vrstev metodou depozice z chemických par

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Převažující technologie používající se pro výrobu tenkých vrstev pro optické prvky jsou fyzikální depozice, tj. zejména napařování a naprašování. V současné době se však zkoumají metody depozice z chemických par (CVD), které se zdají být z několika důvodů výhodnější (např. při vrstvení nerovinných povrchů). Student se zaměří na využití technik ALD a CVD pro přípravu tenkých vrstev dle požadavků firmy Meopta, a.s., a provede jejich základní charakterizaci.

Cíle bakalářské práce:

1. Seznamte se s principy metod ALD a CVD a experimentálními zařízeními na CEITEC VUT
2. Připravte tenké vrstvy dle požadavků Meopta, a.s. (např. SiO₂, Al₂O₃ a HfO₂)
3. Charakterizujte připravené vrstvy pomocí elipsometrie, AFM a XPS. Po konzultaci s Meoptou optimalizujte depoziční proces.

Seznam doporučené literatury:

GEORGE, Steven M. Atomic Layer Deposition: An Overview. Chemical Reviews. 2010, roč. 110, č. 1, s. 111-131. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr900056b>.

PIERSON, Hugh O. Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications. 2nd ed. Norwich: Noyes Publications, 1999. ISBN 9780815514329.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na porovnání metod fyzikální depozice tenkých antireflexních vrstev s metodami depozice s chemických par (CVD), pro aplikace v oblasti optiky. Nejprve jsou zahrnuty základní pojmy a principy související s antireflexními vrstvami, jejich depozicí a charakterizací. Dále v experimentální části jsou použity techniky elipsometrie, rastrovací sondové mikroskopie (AFM) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) k charakterizaci vlastností a porovnání vrstev.

Summary

This work is focused on the comparison between physical vapor deposition methods of thin antireflective layers and chemical vapor deposition (CVD) methods, for applications in the field of optics. The work begins with basic concepts and principles related to anti-reflective coatings, their deposition and characterization. Furthermore, in the experimental part, the techniques of ellipsometry, atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are used to characterize the properties of the layers and their comparison.

Klíčové slova

antireflexní vrstvy, depozice atomárních vrstev, depozice z plynné fáze, elipsometrie, rastrovací sondová mikroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, oxid hafničitý, oxid titaničitý

Keywords

antireflective layers, atomic layer deposition, physical vapor deposition, ellipsometry, atomic force microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, hafnium oxide, titanium oxide

KORYČÁNEK, A. *Příprava optických tenkých vrstev metodou depozice z chemických par*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2024. 37 s. Vedoucí doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že tuto práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v záznamu literatury na konci práce.

Adam Koryčánek

Děkuji doc. Ing. Miroslavovi Kolíbalovi, Ph.D. za cenné rady a odborné vedení mojí bakalářské práce. Dále by jsem chtěl poděkovat svojí rodine a blízkým za podporu.

Adam Koryčánek

Obsah

Úvod	2
1 Antireflexní tenké vrstvy	3
1.1 Antireflexní vrstvy a jejich účel	3
1.2 Základní princip	3
1.2.1 Rovinná vlna na rozhraní	3
2 Příprava tenkých vrstev	8
2.1 Depozice z plynné fáze (PVD - Physical Vapor Deposition)	8
2.2 Depozice atomárních vrstev	8
2.2.1 Princip ALD	10
2.2.2 ALD reaktory	11
2.2.3 ALD Prekurzory	12
3 Charakterizace tenkých vrstev	14
3.1 Elipsometrie	14
3.1.1 Elektromagnetická vlna	14
3.1.2 Polarizované světlo	14
3.2 Rastrovací sondová mikroskopie	16
3.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	18
4 Experimentální část	20
4.1 Seznam připravených a analyzovaných vrstev	20
4.2 Depozice vrstev metodou ALD	21
4.3 Charakterizace HfO ₂ vrstev	22
4.4 Charakterizace TiO ₂ vrstev	29
Závěr	34
Literatura	35

Úvod

Hlavními technologiemi využívanými pro výrobu tenkých vrstev na optických prvcích jsou fyzikální depozice, konkrétně napařování a naprašování. V současnosti však získávají pozornost metody depozice z chemických par (CVD), které nabízejí několik výhod, například při vrstvení nerovinných povrchů.

Tato práce se zaměřuje na porovnání efektivity fyzikálních a chemických metod depozice s cílem identifikovat optimální technologii pro specifické materiály. Vzhledem k rostoucím nárokům na přesnost a kvalitu optických prvků je důležité pochopit, jak různé depoziční metody ovlivňují vlastnosti výsledných vrstev. Metody CVD mohou přinést významné přínosy v oblastech, kde tradiční fyzikální metody nejsou dostatečně efektivní. Tento posun v technologiích depozice představuje klíčový krok směrem k inovacím v designu a výrobě optických prvků.

V první kapitole se zaměřuji na tenké antireflexní vrstvy, jejich účel a princip fungování. Druhá kapitola je věnována metodám přípravy těchto tenkých vrstev. Ve třetí kapitole popisuji různé způsoby, kterými jsem vrstvy charakterizoval. Následuje experimentální část, ve které detailně popisuji postupy charakterizace tenkých vrstev.

V práci byla pro charakterizaci tenkých vrstev využita elipsometrie, která byla použita ke zkoumání jejich optických vlastností. Dále byla využita rastrovací sondová mikroskopie (AFM) pro získání detailního přehledu o topografii vrstev a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) pro analýzu jejich chemického složení. Tyto metody umožňují komplexní porozumění vlastnostem tenkých vrstev, což je nezbytné pro jejich optimalizaci v různých aplikacích.

1. Antireflexní tenké vrstvy

1.1. Antireflexní vrstvy a jejich účel

Neustále se zvyšující zájem o optická a optoelektronická zařízení v širokém spektru oblastí, od průzkumu vesmíru až po spotřební elektroniku, vyvolal potřebu hledat strategie jak maximalizovat efektivitu sběru světla. Právě antireflexní vrstvy přinášejí efektivní řešení této potřeby. Jedná se o tenké vrstvy, které snižují odraz na rozhraní mezi dvěma prostředími s různými indexy lomu. Tyto vrstvy se skládají buď z jedné tenké vrstvy nebo soustavy přesně definovaných vrstev různých materiálů (MgF, TiO₂, SiO₂ apod.)

Antireflexní vrstvy slouží jak pro estetické účely, tak pro zlepšení funkcionality zařízení. V případě obrazových a uměleckých sklářských prací snižují odrazy slunečního nebo umělého osvětlení a zvyšují vizuální zážitek z uměleckých děl. Dioptrické brýle s antireflexní vrstvou minimalizují odrazy, které by mohly negativně ovlivnit pohled uživatele. V případě fotovoltaických panelů, osvětlovacích modulů a skleníků se posiluje funkce těchto zařízení použitím antireflexních vrstev. Například u fotovoltaických panelů může aplikace antireflexní vrstvy na horní straně krytu skla zvýšit světelnou propustnost materiálu až o 4,3 %, což obvykle vede k zvýšení účinnosti z 18,0 % na přibližně 18,8 % [1, 2]. U osvětlovacích modulů aplikace antireflexní vrstvy na krycí desku zvýší vyzářování světla o 4,3% nebo 8,6% v závislosti na typu a na tom, zda je vrstva nanášena na jednu nebo obě strany krycího skla [4?, 5?]. Také optické členy každého moderního dalekohledu jsou opatřeny antireflexními vrstvami, které zvyšují světelnou propustnost přístroje. Jednoduše řečeno zvyšují podíl světla, které projde dalekohledem a podílí se na zobrazení. Antireflexní tenké vrstvy jsou dále využívány v optických zařízeních, jako jsou brýle, fotoaparáty, čočky, displeje a další, kde je důležité minimalizovat odrazy a zlepšit přenos světla.

Myšlenku antireflexních vrstev v 19. století náhodně objevil John Strutt, když pozoroval, že matování skla paradoxně zvyšuje jeho světelnou propustnost. To vedlo ke strategii snížení odrazivosti postupnou změnou indexu lomu. První skutečné antireflexní vrstvy vytvořil v roce 1817 Fraunhofer, když si všiml, že leptání povrchu skla v atmosféře par síry a kyseliny dusičné výrazně snižuje odrazy [3].

1.2. Základní princip

V modelu jednoduchého odrazu světla od vrstvy na substrátu se elektromagnetické záření odráží na rozhraní mezi vzduchem a vrstvou, a také na rozhraní mezi vrstvou a substrátem (viz obr. 1.1). Vlna dopadá nejprve na rozhraní mezi vzduchem a vrstvou a pak mezi vrstvou a substrátem. V obou případech se rozděluje na lomenou a odraženou vlnu. Odražené vlny z obou prostředí spolu konstruktivně nebo destruktivně interferují.

1.2.1. Rovinná vlna na rozhraní

Když světelný paprsek dorazí na rozhraní vakua a prostředí s indexem lomu n_2 (viz obr. 1.1), může dojít k několika jevům. Vlna se po dopadu obecně zpomaluje, mění směr a v některých případech začíná být pohlcována. Na rozhraní se světlo odráží od rozhraní a nebo dochází k průchodu paprsku rozhraním [31].

1.2. ZÁKLADNÍ PRINCIP

Odraz a lom se řídí dvěma zákony:

Zákon odrazu, který říká, že odražený paprsek leží v rovině dopadu a úhel odrazu θ'_0 se rovná úhlu dopadu θ_0 , tedy

$$\theta'_0 = \theta_0. \quad (1.1)$$

Zákon lomu, který říká, že lomený paprsek leží v rovině dopadu a úhel lomu souvisí s úhlem dopadu vztahem

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1, \quad (1.2)$$

kde n_0 a n_1 jsou indexy lomu jednotlivých prostředí. Tento vztah 1.2 je známý jako Snellův zákon. Index lomu určitého prostředí je roven

$$n = \frac{c}{v}, \quad (1.3)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu a v jeho rychlost v daném prostředí [32].

Vidíme tedy, že dvě rozhraní způsobují vznik dvou odražených vln. Když tyto dvě odražené vlny mají opačnou fázi, dochází k destruktivní interferenci a dojde ke zvýšení propustnosti. Požadavky na eliminaci odražených vln jsou: (1) Dvě odražené vlny musí být mimo fázi, fázový posun δ je přesně 180° a měly by mít stejnou intenzitu po odrazu na dvou rozhraních. (2) Hloubka vrstvy d by měla být lichým násobkem jedné čtvrtiny vlnové délky dopadající vlny ($\frac{\lambda}{4}$).

Pokud chceme určit propustnost, respektive odrazivost jedné tenké vrstvy, vycházíme z Fresnelových koeficientů t_s a t_p , respektive r_s a r_p

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_1 + n_0 \cos \theta_0}, \quad (1.4)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_0}, \quad (1.5)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_0 \cos \theta_0}, \quad (1.6)$$

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_0}, \quad (1.7)$$

kde t_s a t_p jsou poměry intenzity prošlého a dopadajícího světla rozhraním pro jednotlivé polarizace, s polarizaci (vektor intenzity elektrického pole \mathbf{E} je kolmý k rovině dopadu) a p polarizaci (vektor intenzity elektrického pole \mathbf{E} je rovnoběžný s rovinou dopadu). Dále E_t náleží vlnám prošlým rozhraním pro jednotlivé polarizace, E_r náleží vlnám odraženým od rozhraní pro jednotlivé polarizace, E_i náleží vlnám dopadajícím na rozhraní, opět pro jednotlivé polarizace. n_0 značí index lomu prvního prostředí, n_1 druhého prostředí a θ_0 a θ_1 úhel dopadu a úhel lomu paprsku.

Dále pak pro určení odrazivosti nebo propustnosti tenké vrstvy viz obr. 1.1 definujeme fázový rozdíl mezi primárním a sekundárním paprskem, který získáme z rozdílu optických drah

$$\alpha = \frac{4\pi d n_1}{\lambda} \cos \theta_1,$$

kde d je tloušťka vrstvy. V tenké vrstvě však dochází k vícenásobným odrazům a následné interferenci odražených paprsků (viz obr. 1.1). Pro vyjádření fázové změny paprsku při vícenásobném odrazu se používá fázová variace nebo také fázová tloušťka β . $\alpha = 2\beta$ je vztah, který vyjadřuje souvislost mezi fázovým rozdílem mezi dvěma paprsky α a fázovou variací β , pro kterou platí

$$\beta = \frac{2\pi dn_1}{\lambda} \cos\theta_1 = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2\theta_0)^{1/2}.$$

Pro získání celkové odrazivosti, respektive propustnosti vrstvy, pak musíme vyjádřit každý paprsek, který vychází na horní straně vrstvy, respektive z dolní strany vrstvy pro propustnost, následujícím způsobem. Jak můžeme vidět na obr. 1.1, koeficient odrazivosti pro primární paprsek je r_{01} . Sekundární paprsek má delší optickou dráhu jelikož putuje nejprve rozhraním vzduch-vrstva, potom vrstva-substrát a vrstva-vzduch, tudíž výsledný koeficient odrazivosti sekundárního paprsku získáme násobením t_{01} , r_{12} , t_{10} a $\exp(-i2\beta)$ (viz. obr. 1.1). Celkový maximální koeficient odrazivosti struktury vzduch-tenká vrstva-substrát, získáme součtem všech paprsků vycházejících z horní strany vrstvy:

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}\exp(i2\beta) + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2\exp(i4\beta) + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3\exp(-i6\beta) + \dots$$

Upravením této nekonečné řady, rozdělením na p a s složku a zjednodušením výrazu, dojdeme ke vztahům

$$r_{012,p} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p}\exp(-i2\beta)}{1 + r_{01,p}r_{12,p}\exp(-i2\beta)} \quad r_{012,s} = \frac{r_{01,s} + r_{12,s}\exp(-i2\beta)}{1 + r_{01,s}r_{12,s}\exp(-i2\beta)},$$

kde dolní indexy p značí p-polarizované vlny a s s-polarizované vlny. Stejným postupem pak pro maximální koeficient propustnosti:

$$t_{012,p} = \frac{t_{01,p}t_{12,p}\exp(-i\beta)}{1 + r_{01,p}r_{12,p}\exp(-i2\beta)} \quad t_{012,s} = \frac{t_{01,s}t_{12,s}\exp(-2\beta)}{1 + r_{01,s}r_{12,s}\exp(-i2\beta)}.$$

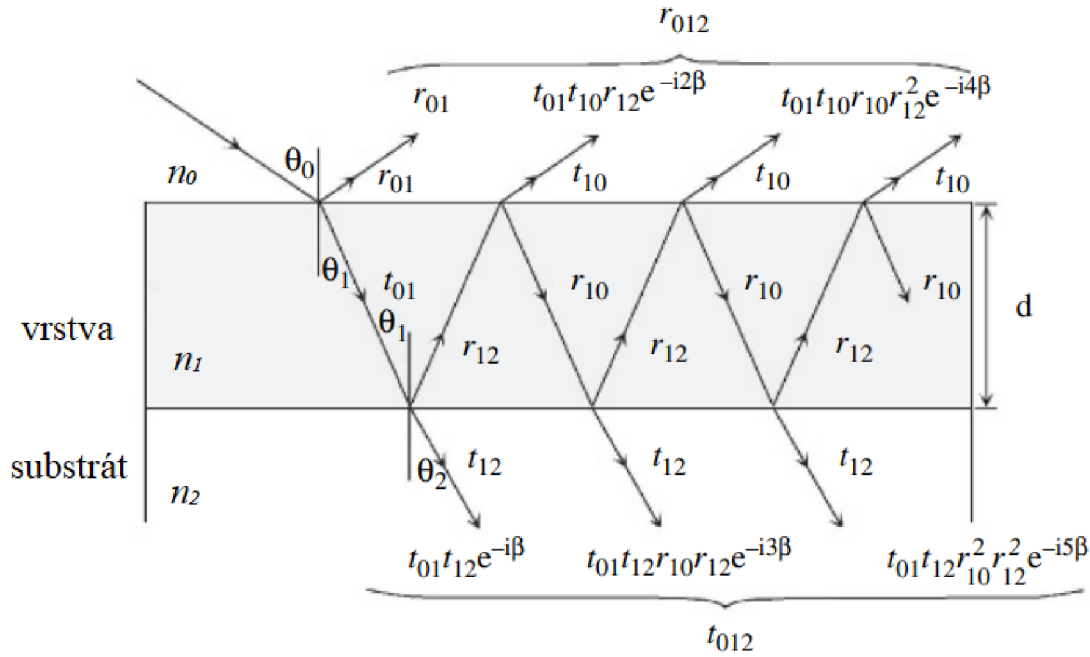
Celkovou odrazivost soustavy R pro p-polarizované a s-polarizované vlny získáme jako

$$r_p = |r_{012,p}|^2 \quad r_s = |r_{012,s}|^2.$$

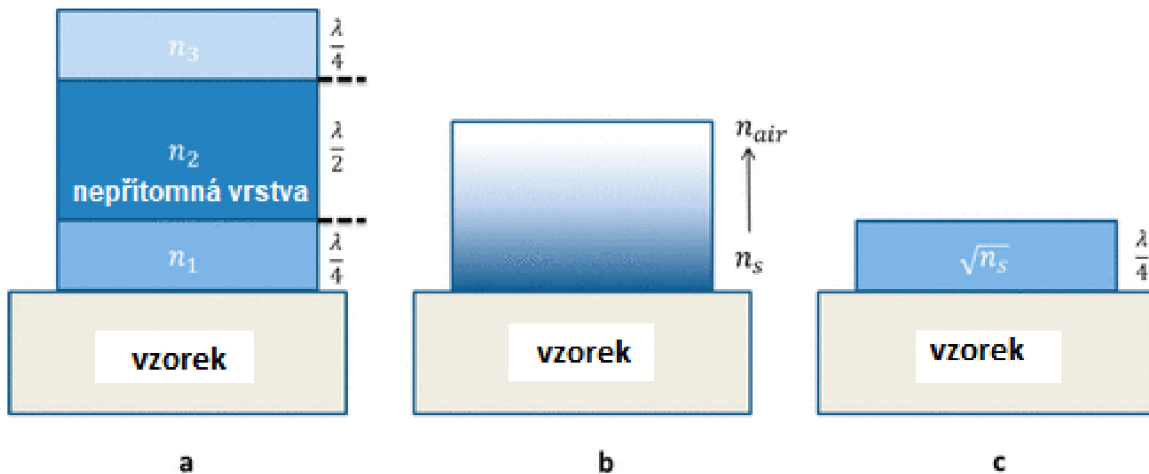
Tenké antireflexní vrstvy, které se skládají pouze z jedné vrstvy, jsou použitelné pouze v úzkém rozsahu vlnových délek. Pokud chceme rozšířit rozsah vlnových délek, zvýšit optický výkon vrstvy a dosáhnout tak ještě nižší odrazivosti, musíme vyrobit složitější vrstvu. Jde o vrstvení několika tenkých vrstev na sebe neboli o tzv. multivrstvu (viz obr. 1.2a). Výše popsany princip funguje stejně i pro antireflexní vrstvy skládající se z více vrstev, nicméně matematický model používá maticovou analýzu jednotlivých odražených paprsků [5].

K redukci odrazu na rozhraní mezi průhledným substrátem a vzduchem se využívají tři hlavní koncepty (viz obrázek 1.2): (1) multivrstvy [5], (2) vrstvy s proměnným indexem lomu [6] a (3) čtvrtvlnné vrstvy [5].

1.2. ZÁKLADNÍ PRINCIP



Obrázek 1.1: Interference ve struktuře vzduch-tenká vrstva-substrát. r_{jk} reprezentuje maximální koeficient odrazivosti na j -tém rozhraní, t_{jk} maximální koeficient propustnosti na j -tém rozhraní [30].



Obrázek 1.2: Schematické znázornění (a) multivrstvy, (b) vrstvy s proměnným indexem a (c) čtvrtvlnné vrstvy. [4]

V prvním případě, u multivrstvy, lze k vytvoření interferenčního filtru použít multivrstvu se střídajícími se vrstvami s vysokým a nízkým indexem lomu. V závislosti na optických požadavcích antireflexních vrstev se uvádějí návrhy dvou a více vrstev. Nejjednodušší forma multivrstvy se skládá ze dvou vrstev, přičemž každá má optickou tloušťku rovnu $\frac{\lambda}{4}$ [5]. V tomto uspořádání je odraz na horním povrchu minimalizován díky destruktivní interferenci se dvěma slabšími odrazy mimo fázi od rozhraní mezi vrstvou a vrstvou a mezi vrstvou a substrátem. Vnější vrstva je vyrobena z materiálu s nižším indexem lomu než je index lomu substrátu, zatímco vnitřní vrstva je z materiálu s vyšším indexem lomu. Protože mnoho optických systémů používá polychromatické světlo, je dů-

ležitě vyvinout vícevrstvé interferenční filtry, které vykazují širokopásmové antireflexní vlastnosti. Toho lze dosáhnout zavedením třetí vrstvy mezi vrstvu s nízkým a vysokým indexem lomu, takzvanou nepřítomnou vrstvu (viz obr. 1.2a) [7]. Nepřítomná vrstva nemění výkon původní multivrstvy při vlnové délce, pro kterou byla dvouvrstvá multivrstva optimalizována. Toho je dosaženo navržením nepřítomné vrstvy takovým způsobem, že její optická tloušťka se rovná polovině vlnové délky, pro kterou byla multivrstva optimalizována. Tímto způsobem nejsou zavedeny žádné další fázové posuny pro tuto specifickou vlnovou délku.

Příkladem levnější antireflexní vrstvy oproti multivrstvě je vrstva s proměnným indexem lomu (obr. 1.2b). Gradient indexu lomu u těchto vrstev míří ve směru z od indexu lomu substrátu ($n_{\text{sub}} \approx 1,5$) k indexu lomu vzduchu ($n_{\text{vzduch}} \approx 1$). Vrstvy s proměnným indexem lomu nejsou optimalizovány pro jednu konkrétní vlnovou délku a úhel dopadu, ale vykazují všesměrové širokopásmové antireflexní vlastnosti [6].

Další příklad levnější antireflexní vrstvy oproti multivrstvě je čtvrtvlnná vrstva (obrázek 1.2c). Povrchové vrstvy s čtvrtvlnným účinkem jsou navrženy pro jednu konkrétní vlnovou délku a jeden úhel dopadu. Při těchto podmínkách se světlo, které se odrazí od rozhraní vrstvy a substrátu, fázově posune o 180° vzhledem ke světlu odraženému na povrchu vrstvy. Pro všechny ostatní vlnové délky se fázový posun od 180° mírně odchyluje, což způsobuje zvýšený odraz a odrazovou křivku ve tvaru V. V ideálním scénáři by měl být odraz pro optimální vlnovou délku potlačen na minimální hodnotu, ideálně až na nulu [5].

V další kapitole si ukážeme, jak se tenké vrstvy připravují. Existuje několik technik pro depozici tenkých vrstev, z nichž každá má své specifické výhody a oblasti použití. Začneme z plynné fáze (PVD), protože se používá pro přípravu vzorků v Meopta - optika, s.r.o. a následně popíšu depozici z chemických par a depozici atomárních vrstev, které používám v této práci já.

2. Příprava tenkých vrstev

2.1. Depozice z plynné fáze (PVD - Physical Vapor Deposition)

PVD je proces nanášení tenkých vrstev kondenzací par z původně pevné látky na různé povrchy. Oproti chemické depozici se jedná o fyzikální proces, který není doprovázený žádnou chemickou reakcí. Vzniklé páry deponovaného materiálu jsou následně transportovány k substrátu, kde kondenzují a tvoří vrstvu. Celý proces obvykle probíhá ve vakuu, což umožňuje párám přecházet na substrát samovolně.

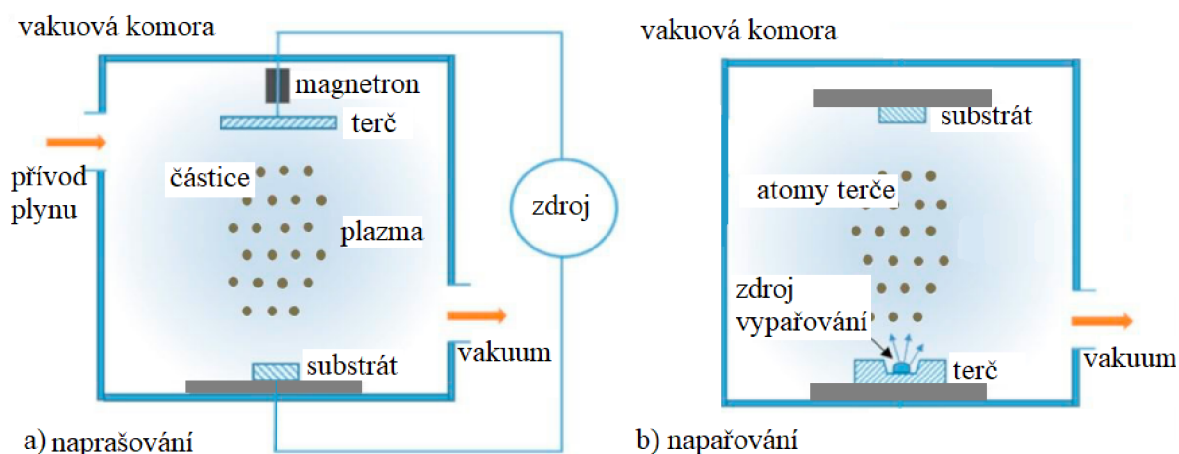
Fyzikální depozice z plynné fáze se dělí podle převedení pevné fáze do plynné na dvě hlavní metody (viz 2.1):

- **Napařování** - Materiál deponovaný na substrát je odpařován ze zdroje, který je ohříván. Tento zdroj může být ohříván různými způsoby, jako je například přímý odporový ohřev, laserový paprsek, obloukový výboj, elektronový svazek nebo indukční ohřev. Substráty jsou umístěny ve velké vzdálenosti od zdroje, aby se zabránilo ohřevu substrátu prostřednictvím tepelného záření ze zdroje. Tento proces vyžaduje minimální tlaky 10^{-4} - 10^{-9} Torr z důvodu dosažení dlouhé střední volné dráhy mezi kolizemi. Čím nižší tlak je, tím více jsme schopni nadeponovat vrstvu bez kontaminace [12]-[13].
- **Naprašování** - Oproti vakuovému napařování se jako zdroj materiálu pro tvorbu tenkých vrstev používá planárních magnetronů. Deponovaný materiál je zapojen jako katoda a slouží jako terč ve vakuové komoře. Do vakuové komory je zaváděn inertní plyn a tlak je v komoře udržován v rozmezí jednotek až desítek pascalů. Připojením stejnosměrného napětí mezi substrát a terče vzniká doutnavý výboj, který ionizuje inertní plyn. Elektrony směřují k substrátu a kationty k terči. Elektrony se při cestě k substrátu sráží s inertním plynem (většinou argon) a tím se vytvářejí další ionty. Terč je bombardován kationty a rozprašován směrem k substrátu, kde je tak tvořena tenká vrstva.

Vrstvy deponované procesem PVD jsou charakterizovány velmi dobrou adhezí k substrátu a vysokou čistotou. PVD technologie je také flexibilní v depozici různých materiálů, zejména anorganických, jako jsou kovy, slitiny a další sloučeniny. Nicméně, na rozdíl od CVD, PVD technika je náročnější finančně a vyžaduje práci ve vysokém vakuu. [12]-[13].

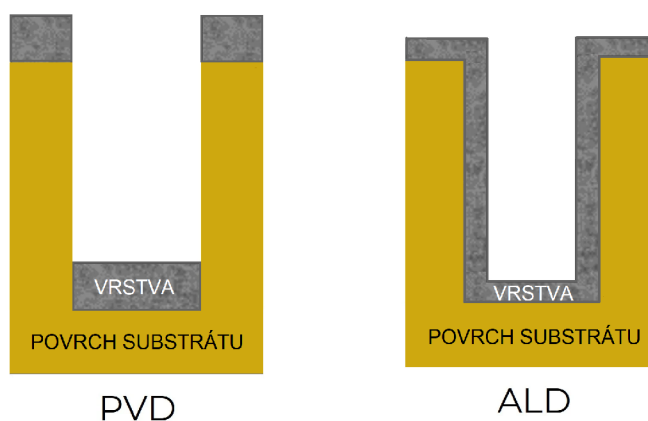
2.2. Depozice atomárních vrstev

Depozice atomárních vrstev (ALD - Atomic Layer Deposition) je depoziční metoda nanášení extrémně tenkých vrstev, která umožňuje kontrolovaně dosáhnout tloušťky až na jednu atomovou vrstvu. Tato technika spadá do chemických depozičních metod (CVD). V současné době je ALD ve fázi rychlého rozvoje, což je z velké části dáno miniaturizací elektronických zařízení [14]. Velkou výhodou metody ALD oproti PVD je, že dokážeme nanášet tenké vrstvy na 3D materiály a vrstva pokryje kompletně celý povrch, včetně všech ostrých výběžků a spár materiálu, ze všech stran. U metody PVD je vrstva nadeponována pouze na části materiálu které jsou viditelné při pohledu z vrchu na substrát (viz



Obrázek 2.1: Schéma procesu PVD metodou a) Naprašování - Deponovaný materiál je zapojen jako katoda (terč). Do vakuové komory je přiveden inertní plyn. Připojením stejnosměrného napětí mezi substrátem a terčem vzniká doutnavý výboj, který ionizuje inertní plyn. Elektrony směřují k substrátu a kationty k terči. Elektrony se při cestě k substrátu sráží s inertním plynem, tím se tvoří další ionty. Terč je bombardován ionty a rozprašován směrem k substrátu, kde je tvořena tenká vrstva. b) Napařování - materiál je odpařován ze zdroje, který je ohříván, atomy terče se šíří k substrátu a pokrývají jej [11].

obr.2.2). U ALD tloušťku vrstvy můžeme jednoduše určit z počtu cyklu nanášení. Kvůli výhodám ALD byly procesy vyvinuty pro širokou škálu materiálů, od kovů přes oxidy kovů až po složité ternární materiály [15].



Obrázek 2.2: Porovnání pokrytí substrátu vrstvou při metodě PVD a ALD.

Původ metody ALD sahá do 70. let 20. století, kdy byla vyvinuta technika nanášení polykrystalických tenkých vrstev, zejména ZnS, pro elektroluminiscenční zobrazovací zařízení, za kterou stojí finský fyzik Tuomo Suntola [17]-[18]. První experimenty probíhaly s elementárními zdrojovými materiály, jako je zinek a síra. Metoda byla nazvána epitaxie atomárních vrstev (Atomic layer epitaxy - ALE), jelikož jejím cílem bylo nanášet vrstvy krystalických a polykrystalických materiálů, jednu atomovou vrstvu po druhé. Během 80. let 20. století stoupl výzkum ALE, zejména kvůli zájmu o výrobu polovodičů a he-

2.2. DEPOZICE ATOMÁRNÍCH VRSTEV

terostruktur a v 90. letech byl zaveden termín depozice atomárních vrstev (ALD), který lépe odrážel rozšíření zájmu o amorfni vrstvy [17][19]. Mezi hlavní aplikace ALD patřily CMOS tranzistory, DRAM zařízení, elektroluminiscenční zobrazovací zařízení nebo magnetické hlavy v pevných discích. V posledním desetiletí se identifikovalo mnoho dalších potenciálních aplikací ALD, přičemž množství materiálů, které ALD umožňuje, se významně rozšířilo. Současný zájem je především o amorfni a polykrystalické vrstvy [16].

2.2.1. Princip ALD

Obecný princip ALD je založený na střídavých pulzech plynných prekurzorů do reakční komory, které reagují se substrátem tzv. samolimitním způsobem. To znamená, že prekurzorové molekuly a koreaktanty reagují s chemickými skupinami na povrchu, pouze pokud jsou tyto přítomny nebo jsou přístupné. Proces se zastaví, když jsou obsazena všechna dostupná povrchová místa [15],[20].

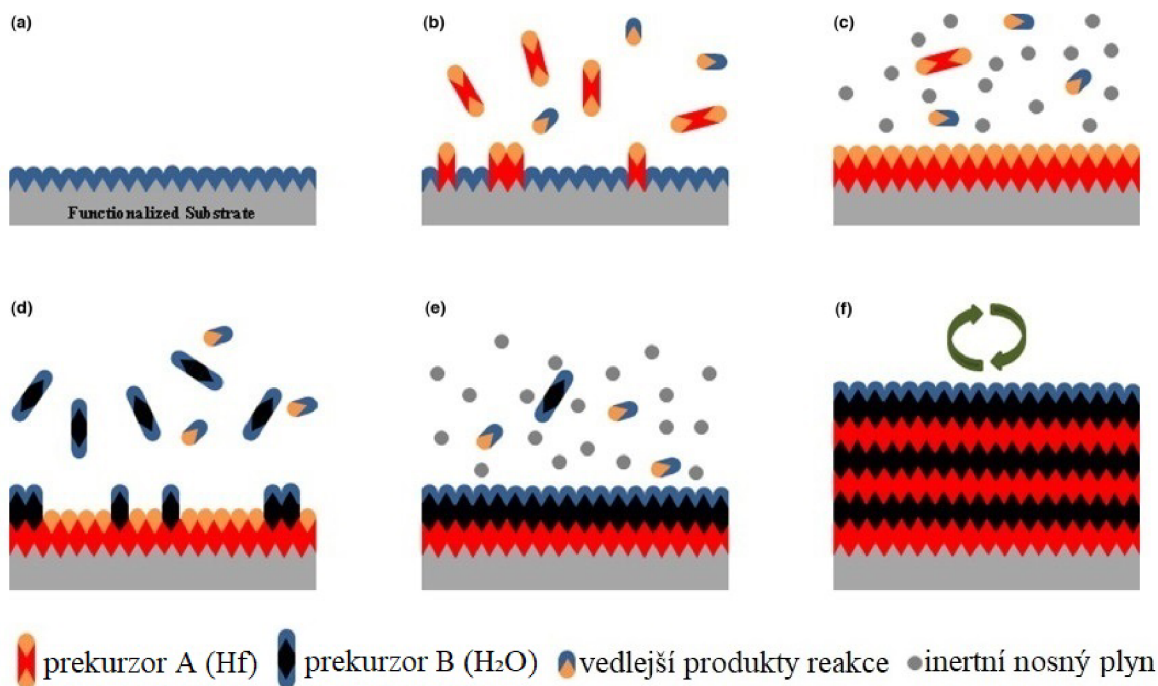
Každý cyklus se skládá ze čtyř kroků:

- V prvním kroku pulzuje první prekurzor, který se následně šíří k povrchu substrátu a dochází k samolimitní chemické reakci a pokrytí povrchu prekurzorem.
- Po reakci v reakční komoře zůstávají přebytky prekurzoru a vedlejší produkty reakcí, takže následuje propláchnutí komory inertním nosným plynem, které zajistí, aby byly z komory odstraněny.
- Nastává pulz dalšího reaktantu, který se opět šíří komorou směrem k substrátu. Ten je již pokryt prvním reaktantem a tak dochází k reakci mezi prvním a druhým reaktantem, která v ideálním případě vede úplnému vzniku monovrstvy.
- Po reakci opět následuje propláchnutí komory nosným plynem.

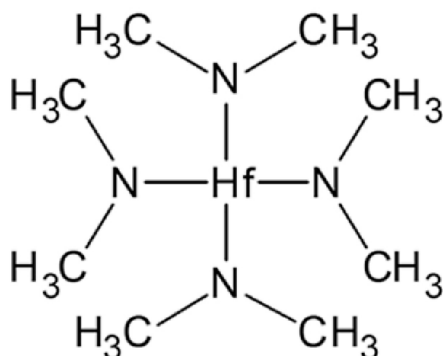
Tyto kroky se opakují stále dokola, dokud není dosaženo požadované tloušťky vrstvy [15],[20].

Jako příklad na obr. 2.3 je uvedena depozice HfO_2 , jelikož ji provádím v experimentální části práce. Při této depozici je jako zdroj kovu používána molekula Tetrakis dimethylamido hafnium (TDMAHf), která je znázorněna na obr. 2.4

Teplota depozice je další základní charakteristikou používanou k popisu konkrétního procesu. Teplota silně ovlivňuje krystalinitu všech anorganických vrstev deponovaných metodou ALD. Každý proces má teplotní rozsah, ve kterém je růst nasycený a tento rozsah se označuje jako teplotní okno (viz obr. 2.5). Chemické a fyzikální podmínky nezbytné k dosažení samolimitního růstu se však u každého procesu ALD liší a vedou k charakteristické tloušťce, které lze dosáhnout za jeden cyklus. Při nižších teplotách může docházet ke kondenzaci některých prekurzorů a koreaktantů na povrchu, což má za následek nechtěné, nekontrolovatelné zvýšení rychlosti růstu. Při vysokých teplotách se mohou prekurzory nebo koreaktanty rozkládat a to opět vede ke zvýšení rychlosti růstu. Naopak ke snížení rychlosti růstu vede příliš nízká reaktivita molekul, která vzniká kvůli omezené tepelné energii při nižších teplotách, což zabraňuje nasycení reakce a proto se sníží rychlost růstu. Kromě toho samotná vrstva může nad určitou teplotou desorbovat nebo leptat, což vede ke snížení rychlosti růstu. Ideální ALD teplotní okno představuje rozsah, ve kterém tloušťka vrstvy vytvořené během jednoho cyklu vykazuje slabou nebo žádnou teplotní závislost [15], [20].



Obrázek 2.3: Schéma procesu ALD: a) Povrch substrátu. b) Prekurzor A (TDMAHf) reaguje s povrchem. c) Přebytek prekurzoru a vedlejších produktů reakce, propláchnutí inertním nosným plynem. d) Prekurzor B (molekula H₂O) reaguje s povrchem pokrytým prekurzorem A. e) Přebytek prekurzoru a vedlejších produktů reakce, propláchnutí inertním nosným plynem. f) Opakování kroků, dokud není dosaženo požadované tloušťky materiálu (HfO₂) [15].



Obrázek 2.4: Molekula Tetrakis dimethylamido hafnium (TDMAHf) [38].

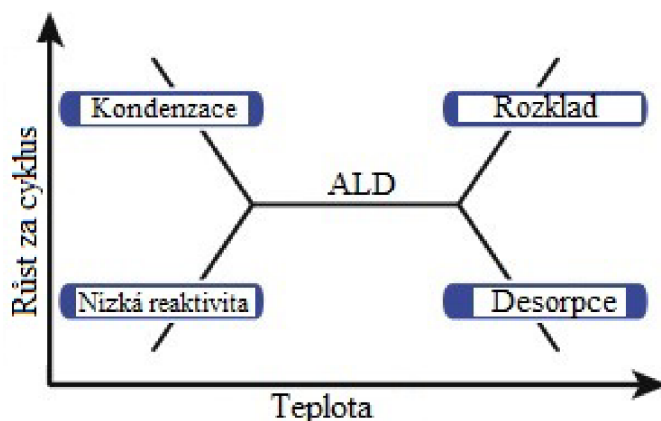
2.2.2. ALD reaktory

Existují dva základní typy konstrukcí reaktorů ALD, které se rozlišují dle čerpání a použitím nosného plynu.

Bez nosného plynu

Reaktanty jsou vstříkovány do komory bez použití nosného plynu. Následně dochází k úplnému odstranění reaktantů vyčerpáním komory do vakua. Charakteristickou vlastností tohoto typu reaktorů je velmi účinné využívání reaktantů a je to kvůli dlouhým

2.2. DEPOZICE ATOMÁRNÍCH VRSTEV



Obrázek 2.5: Teplotní okno procesu ALD, jako závislost tloušťky vrstvy během jednoho cyklu na teplotě [20].

dobám zdržení v reaktoru. Nevýhodou tohoto řešení jsou dlouhé čerpací časy, k nimž dochází kvůli srážkám molekul se stěnami reaktoru, které jsou způsobeny nízkým tlakem molekulárního toku. [21]-[22].

S nosným plynem

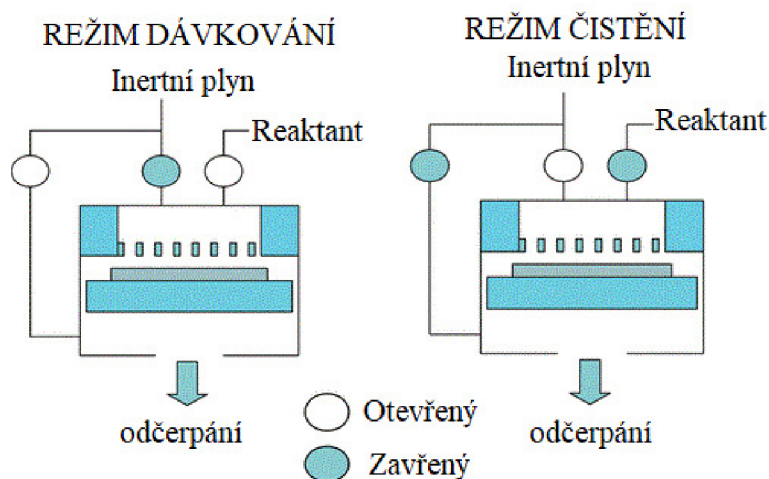
Pokud mají páry reakčních složek dostatečný tlak, mohou být reakční složky dávkovány do proudu nosného plynu. U tohoto typu reaktoru jsou tedy reaktanty vystaveny nosnému plynu, který kontinuálně proudí reaktorem do vakuové vývěvy. Charakteristická pro tento typ reaktoru je krátká doba zdržení reaktantů v reaktoru a to kvůli proudění nosného plynu, který strhává reaktanty a produkty z reaktoru. Oproti ALD reaktorům, které nepoužívají žádný nosný plyn během vystavení reaktantu a proplachování, je výhodou viskózních průtokových reaktorů mnohem kratší doba cyklu ALD [23]-[25].

Většinou se setkáváme s ALD reaktory, které pracují s inertním nosným plynem. Optimální tlak pro tyto reaktory je ~ 1 Torr. Mezi reaktory s inertním nosným plynem patří reaktor "Synchronously modulated flow and draw" (SMFD) (viz obr. 2.6). Jde o konstrukci reaktoru ALD, která optimalizuje doby zdržení během reakce a proplachování. V konstrukci SMFD je vstřikován inertní proudící plyn na vstupu do reaktoru během proplachovacích kroků a na výstupu z reaktoru během vystavení reaktantu. Synchronizovaná modulace proudícího inertního plynu mezi vstupem do reaktoru a výstupem z reaktoru umožňuje vysokorychlostní přepínání proudění plynu [26].

Reaktant během dávkování setrvává po dlouhou dobu v reakční komoře a dochází pouze k pomalému „odsávání“ z inertního proudícího plynu vstupujícího na výstupu z reaktoru. Reaktant může být velmi efektivně využit během dávkovacího režimu, naproti tomu během režimu čištění je pouštěn do reakční komory pouze inertní nosný plyn, který následně protéká reaktorem. Konstrukce SMFD vede ke krátkým dobám cyklu ALD kratším než 1 s, například Al_2O_3 [27].

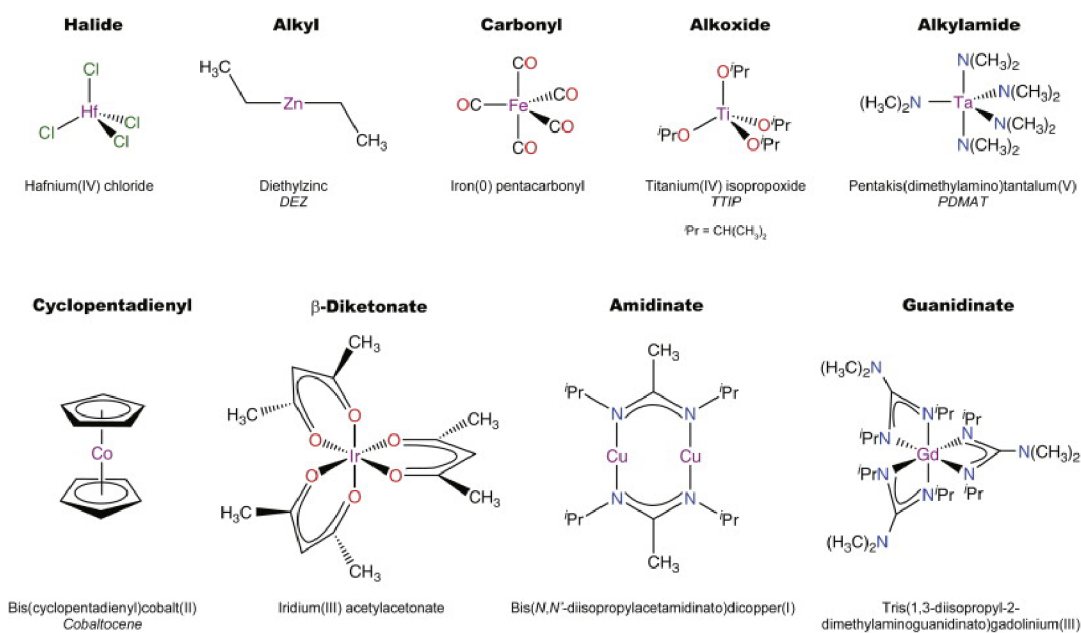
2.2.3. ALD Prekurzory

Velké množství materiálů již bylo nadeponováno pomocí metody ALD a nové materiály a procesy ALD se stále více rozvíjejí. Nejběžnějšími vrstvami deponovanými ALD jsou oxidy kovů. Při depozici oxidů kovů se používá prekurzor obsahující atomy kovů (např. Hf, Ti, Ta, Al, V a další viz obr. 2.7) a vodní pára (H_2O) jako další reaktant.



Obrázek 2.6: Znázornění režimů čištění a dávkování během synchronní modulace průtoku a odběru [27].

Vybraný prekurzor pro ALD by měl splňovat konkrétní vlastnosti. Jedná se většinou o kapalinu nebo plyn. Měl by být dostatečně těkavý, neměl by se snadno adsorbovat ani leptat rostoucí vrstvu. Dále by měl mít dostatečně vysokou teplotu rozkladu, aby nedošlo ke ztrátě samolimitního růstu. Také by prekurzor měl být reaktivní s povrchem substrátu a nesmí reagovat sám se sebou [20].



Obrázek 2.7: Příklady sloučenin používaných jako zdroj kovu v ALD [20].

S málo výjimkami se vrstvy kovů velmi obtížně nanášejí pomocí tepelných procesů ALD. Naštěstí lze tyto prvky deponovat pomocí plazmou zesíleného ALD [28]. Plazma obvykle pracují při tlacích ~ 100-500 mTorr. V plazmatu reaktanty disociují a není tak na rozdíl od termálního ALD potřeba vysoká teplota substrátu. Tato modifikace plazmatem tedy vede k výhodám jako je zvýšená dostupnost prekurzorů, nižší depoziční teploty a zvětšená tloušťka vrstvy během jednoho cyklu. Naopak nevýhodou jsou dlouhé čekací časy [37].

3. Charakterizace tenkých vrstev

3.1. Elipsometrie

Elipsometrie je technika, která se zabývá měřením a analýzou vlastností polarizací světla odraženého nebo prošlého tenkou vrstvou materiálu. Pro úplný popis elipsometrie se musíme vrátit k vysvětlení elektromagnetického vlnění a jeho šíření, které jsou pro její popis nezbytné.

3.1.1. Elektromagnetická vlna

Elektromagnetická vlna se skládá z vektoru intenzity elektrického pole \mathbf{E} a magnetické indukce \mathbf{B} , jejichž velikost je funkcí polohy a času. Tyto vektory jsou vzájemně kolmé a oba jsou kolmé ke směru šíření. Se směrem šíření tvoří vektory \mathbf{E} a \mathbf{B} pravotočivou trojici vektorů, a proto říkáme, že elektromagnetická vlna je příčná [31].

Rovnici pro elektromagnetickou rovinnou vlnu lze vyjádřit několika způsoby. V kontextu elektromagnetických vln v prostoru může být rovnice rovinné vlny vyjádřena jako

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp [i(\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - \omega t + \phi)], \quad (3.1)$$

kde \mathbf{E}_0 je amplituda intenzity elektrického pole, \mathbf{r} je polohový vektor, ω je úhlová frekvence, ϕ je počáteční fáze, t značí čas a \mathbf{k}_0 je vlnový vektor, jehož velikost je definovaná jako

$$|\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

kde λ je vlnová délka záření [31].

Amplitudu vlny nemůžeme měřit přímo, ale měříme intenzitu vlny I neboli množství energie přenášené přes jednotkovou plochu, která je kolmá ke směru šíření vlnění. Intenzita je úměrná druhé mocnině amplitudy vlny, tedy [31]

$$I \propto E_0^2. \quad (3.2)$$

Světelné vlny se mohou vyskytovat v několika různých formách, ale já se budu dále zabývat výhradně rovinnými vlnami.

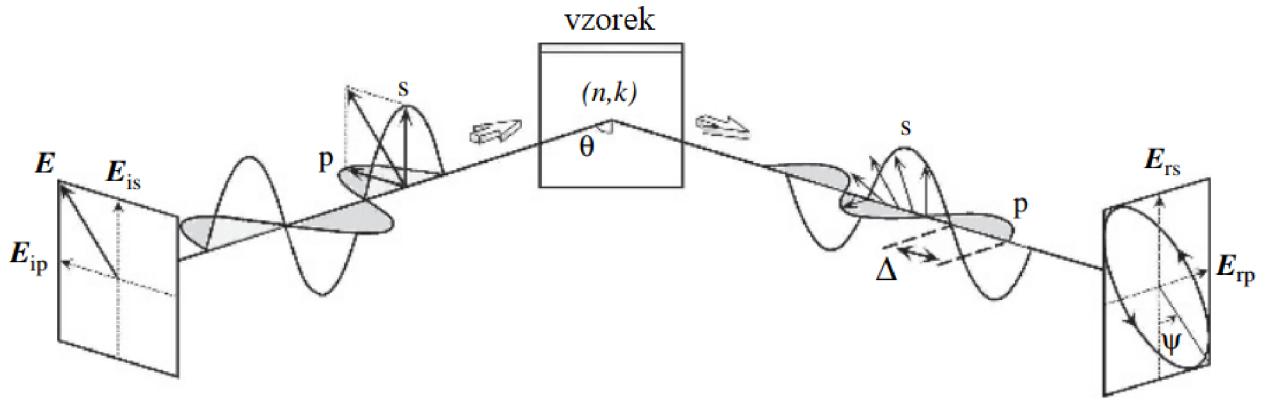
3.1.2. Polarizované světlo

Elektromagnetické vlny vysílané běžným zdrojem světla jako je žárovka nebo slunce vykazují náhodnou polarizaci emitovaného záření. Takové vlny nazýváme nepolarizované [32]. Polarizované světlo je naopak takové, které má vektor \mathbf{E} orientovaný v určitém směru. Existuje více způsobů, jak dosáhnout polarizovaného světla. Jedním z nich je nechat světlo projít optickým prvkem, který dovoluje průchod pouze světlu s určitou orientací. Alternativní metodou je použít zdroj světla, který vydává polarizované světlo (laser) [31].

Právě elipsometrie využívá polarizovaného světla pro měření optických vlastností tenkých vrstev. Nejobecnější je polarizace eliptická. Když se odráží polarizovaný paprsek z jakéhokoliv povrchu, dochází ke změnám oscilujících paralelních (p-polarizace) a kolmých (s-polarizace) složek a to jak v jejich amplitudě, tak ve fázi (viz obr. 3.1). Cílem

3. CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV

elipsometrie je měřit tyto změny amplitudy a fáze, které poskytují informace o zkoumaném povrchu. Naměřené závislosti následně porovnáváme s vhodně vybranými fyzikálními modely, abychom ověřili správnost aproximace a také identifikovali neznámé parametry vzorku [29].



Obrázek 3.1: Schéma principu elipsometrie. Dopadající světlo, charakterizované vektorem intenzity elektrického pole \mathbf{E}_i je polarizováno lineárně tak, že rovina polarizace je natočena o 45° k rovině dopadu. Poté, co toto lineárně polarizované světlo dopadne na vzorek pod úhlem θ , se kvůli rozdílné odrazivosti jeho složek s a p stává elipticky polarizované. Dochází k fázovému posunu a změně amplitudy s a p složek odraženého světla \mathbf{E}_r . Δ značí fázový rozdíl mezi s a p složkami odraženého světla a ψ představuje úhel určený z poměru amplitud s a p složek odraženého světla [30].

Pro vyjádření změny polarizace se používají dvě hodnoty, fázový rozdíl mezi s a p složkami polarizace odraženého světla Δ a úhel ψ určený z poměru amplitud s a p složek polarizace odraženého světla, které popisují výslednou elipsu a nazýváme je elipsometrické úhly [30]-[31]. Tyto dvě hodnoty, které naměříme při elipsometrii jsou definované jako

$$\rho = \tan\psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}. \quad (3.3)$$

kde r_p a r_s jsou Fresnelovy odrazové koeficienty z rovnic 1.6 a 1.7). Fresnelovy rovnice budou platit stále i pokud je index lomu n z rovnic 1.6 a 1.7 nahrazen komplexním indexem lomu N , který je definován jako $N = n + ik$, kde k je koeficient absorpce a první člen je reálná a druhý imaginární část komplexního indexu lomu [30].

Dále definujme dielektrickou funkci. Výcházíme z materiálového vztahu, který propojuje intenzitu elektrického pole \mathbf{E} a elektrickou indukci \mathbf{D}

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}, \quad (3.4)$$

kde ε_0 je permitivita vakua a ε_r je relativní permitivita nebo také dielektrická funkce, která souvisí s komplexním indexem lomu jako

$$\varepsilon_r = N^2 = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk, \quad (3.5)$$

3.2. RASTROVACÍ SONDOVÁ MIKROSKOPIE

kde první dva členy ε_r označujeme jako reálnou část a třetí člen jako imaginární část dielektrické funkce. Přepíšeme-li Snellův zákon 1.2 do podoby s komplexním indexem lomu, tedy

$$N_0 \sin \theta_0 = N_1 \sin \theta_1. \quad (3.6)$$

Můžeme ve vztazích 1.6 a 1.7 nahradit index lomu n komplexní indexem lomu N . A s využitím definice dielektrické funkce (kterou dále budeme značit jako ε), vztahu 3.5 a identity $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ můžeme Snellův zákon přepsat do podoby

$$N_1 \cos \theta_1 = (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \sin^2 \theta_0)^{1/2}, \quad (3.7)$$

kde ε_0 je dielektrická funkce prostředí s komplexním indexem lomu N_0 a ε_1 prostředí s komplexním indexem lomu N_1 . Když aplikujeme tuto rovnici, můžeme přepsat Fresnelovy vztahy jako:

$$r_p = \frac{N_{10}^2 \cos \theta_0 - (N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{N_{10}^2 \cos \theta_0 + (N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} \quad r_s = \frac{\cos \theta_0 - (N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{\cos \theta_0 + (N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}, \quad (3.8)$$

kde $N_{10} = N_1/N_0$. Rovnici 3.3 pak můžeme přepsat jako

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\varepsilon_0 \sin^2 \theta_0 - N_{00} N_{11}}{\varepsilon_0 \sin^2 \theta_0 + N_{00} N_{11}} = \frac{\sin^2 \theta_0 - \cos \theta_0 (\varepsilon_1 / \varepsilon_0 - \sin_{\theta_0}^2)^{1/2}}{\sin^2 \theta_0 + \cos \theta_0 (\varepsilon_1 / \varepsilon_0 - \sin_{\theta_0}^2)^{1/2}}. \quad (3.9)$$

Nakonec definujeme pseudodielektrickou funkci, která reprezentuje dielektrickou funkci získanou přímo z naměřených hodnot (ψ, Δ) a je vypočtena z optického modelu, který předpokládá dokonale plochý substrát s nekonečnou tloušťkou. Pokud tedy předpokládáme, že paprsek dopadá z vzduchu ($\varepsilon_0 = 1$) na vzorek (ε_1), získáme pseudodielektrickou funkci z rovnice 3.9 jako:

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_t = \sin^2 \theta_0 \left[1 + \tan^2 \theta_0 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right]. \quad (3.10)$$

Vidíme tedy, že lze přímo z naměřených elipsometrických úhlů ψ a Δ určovat optické konstanty n a k [30].

3.2. Rastrovací sondová mikroskopie

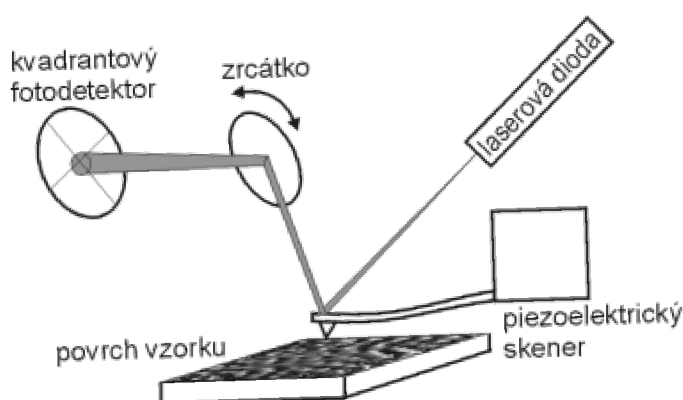
Metody rastrovací sondové mikroskopie (SPM - Scanning Probe Microscopy) zahrnují širokou škálu zařízení, která slouží k vizualizaci a měření vlastností materiálu. SPM využívá technologii založenou na ostré sondě, která rastruje po povrchu a současně je monitorována interakce mezi hrotem a vzorkem, čímž se získává informace o topografii povrchu a dalších charakteristikách. Typické varianty mikroskopů SPM zahrnují mikroskopii atomárních sil (AFM - Atomic Force Microscopy) a rastrovací tunelovací mikroskopii (STM - Scanning Tunneling Microscopy) [33].

Jelikož v rámci bakalářské práce budu měřit na přístroji AFM, tak se zaměřím právě na tuto metodu. Kořeny AFM sahají do roku 1981, kdy Gerd Binnig a Heinrich Rohrer z laboratoří IBM v Curychu stáli u zrodu rastrovací tunelovací mikroskopie a otevřeli tak cestu k pochopení problémů, jako je například nukleace a růst krystalů, a to v rozměrech pod rozlišovací mezí elektronových mikroskopů (10^{-9} m). O pět let později získali za svůj

3. CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV

objev Nobelovu cenu. Po uvedení základní metody STM došlo k mohutnému rozvoji této techniky a objevila se celá řada metod, vhodných pro studium různých typů a vlastností povrchů. Mikroskopie atomárních sil byla vyvinuta v roce 1986 při spolupráci mezi IBM a Stanfordskou univerzitou a podíleli se na ni Gerd Binnig, Calvin Quate a Christoph Gerber [34]-[35].

Princip metody AFM je znázorněn na obr. 3.2 a spočívá v tom, že při přiblížení hrotu k povrchu vzorku dochází k přitažlivé nebo odpudivé interakci mezi povrchem a hrotem. V důsledku těchto interakcí se raménko ohýbá. Ohyb je snímán citlivým detekčním zařízením. Zásadní výhodou této metody je schopnost zkoumat jak nevodivé, tak vodivé vzorky [34]. Detekce ohybu raménka se provádí zpravidla laserovou diodou a fotodetektorem. Laserový paprsek je směřován na reflexní stranu raménka, kde se odráží a je detekován polem fotodiod. Následně počítač vygeneruje mapu topografie povrchu snímaného vzorku.



Obrázek 3.2: Princip získávání dat AFM. Hrot rastruje povrch vzorku a je mírně zatlačován do povrchu vzorku. Vlivem přitažlivých nebo odpudivých interakcí dochází k deformaci raménka s hrotem. Laserová dioda svítí na reflexní stranu raménka, kde se paprsek odráží a dopadá na fotodetektor, kde je snímán pohyb raménka s hrotem [34].

Jak jsem již uvedl, atomy hrotu a vzorku interagují navzájem. Tuto interakci lze popsat například Lennard-Jonesovým potenciálem:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.11)$$

kde r je vzdálenost mezi hrotem a povrchem, ε je definována jako hloubka potenciálové jámy a σ je vzdálenost, při které je potenciál mezi hrotem a substrátem nulový. První člen vyjadřuje vzájemnou přitažlivost atomů, druhý člen jejich odpuzování. Na obrázku 3.3 jsou tyto přitažlivé a odpudivé síly znázorněny, s tím, že vztah mezi silou a Lennard-Jonesovým potenciálem je $\mathbf{F}(r) = -\nabla V(r)$.

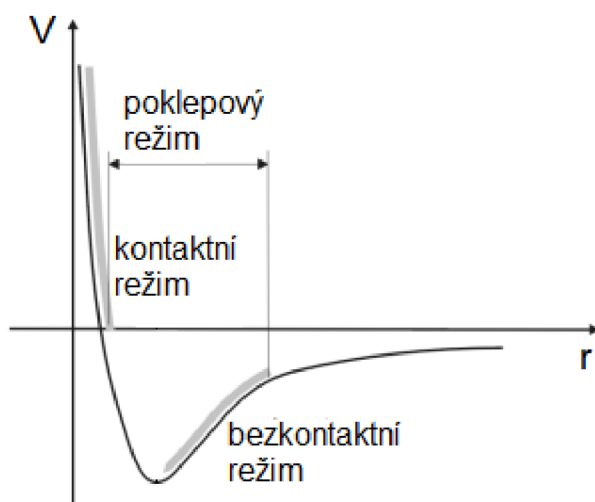
AFM lze měřit ve třech různých režimech:

- **Kontaktní režim** - V tomto režimu je sonda v nepřetržitém kontaktu se vzorkem. Hrot se posouvá po povrchu pomocí piezomanipulátoru. Skenování je rychlé, ale má však i některé nevýhody, jako je možný negativní vliv bočních sil na výsledný obraz nebo může dojít k poškození vzorku, protože hrot je v přímém kontaktu s povrchem. Kontaktní režim je možné provozovat v režimu konstantní výšky, při níž je udržována

3.3. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

jistá hodnota výšky z_0 a měří se ohyb raménka a v režimu konstantní síly, se udržuje konstantní ohyb raménka a posouvá se s hrotem (případně se vzorkem) ve směru osy z a je měřena změna síly mezi hrotem a povrchem vzorku [33], [36], [34].

- **Bezkontaktní režim** - V bezkontaktním režimu je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem udržována ve vstoupné části potenciálu (viz obr. 3.3). Bezkontaktní režim vyniká díky své schopnosti měřit bez mechanického kontaktu, což otevírá možnost zkoumat i měkké a elastické vzorky. V tomto módu je hrot přitahován ke vzorku. Klíčovým měřeným parametrem, který umožňuje získání obrazu povrchu, je změna rezonanční frekvence při změně vzdálenosti mezi hrotem a povrchem [34].
- **Pokleповý režim** - Princip fungování režimu je dost podobný bezkontaktnímu režimu, hrot lehce „klepe“ na povrch vzorku oscilujícím hrotem sondy. Raménko kmitá blízko nebo mírně pod svou rezonanční frekvencí. Zachováním amplitudy oscilace raménka je dosaženo konstantní interakce hrot-vzorek a lze ji jemně doladit podle vzorku. Jak hrot osciluje nahoru a dolů, laserová stopa na detektoru také osciluje nahoru a dolů, to značí vychýlení raménka, které reprezentuje změnu amplitudy signálu. Čím blíže je raménko k povrchu substrátu, tím se snižuje amplituda jeho oscilace vlivem van der Waalsových sil [36].



Obrázek 3.3: Závislost potenciální energie na vzdálenosti mezi atomy (hrotem a vzorkem). Znázornění režimů u AFM. [34].

Oproti jiným zobrazovacím metodám má AFM velkou výhodu trojrozměrného zobrazování. V ose x , y lze získat rozlišení v rozsahu $0,1 \div 1,0$ nm a v ose z $0,01$ nm. AFM nepotřebuje vakuové prostředí ani žádnou speciální přípravu vzorků [33].

3.3. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie, známá také jako XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), představuje vysoce citlivou techniku pro zjišťování prvkového složení povrchu vzorku. Její základní princip spočívá v detekci kinetické energie elektronů,

3. CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV

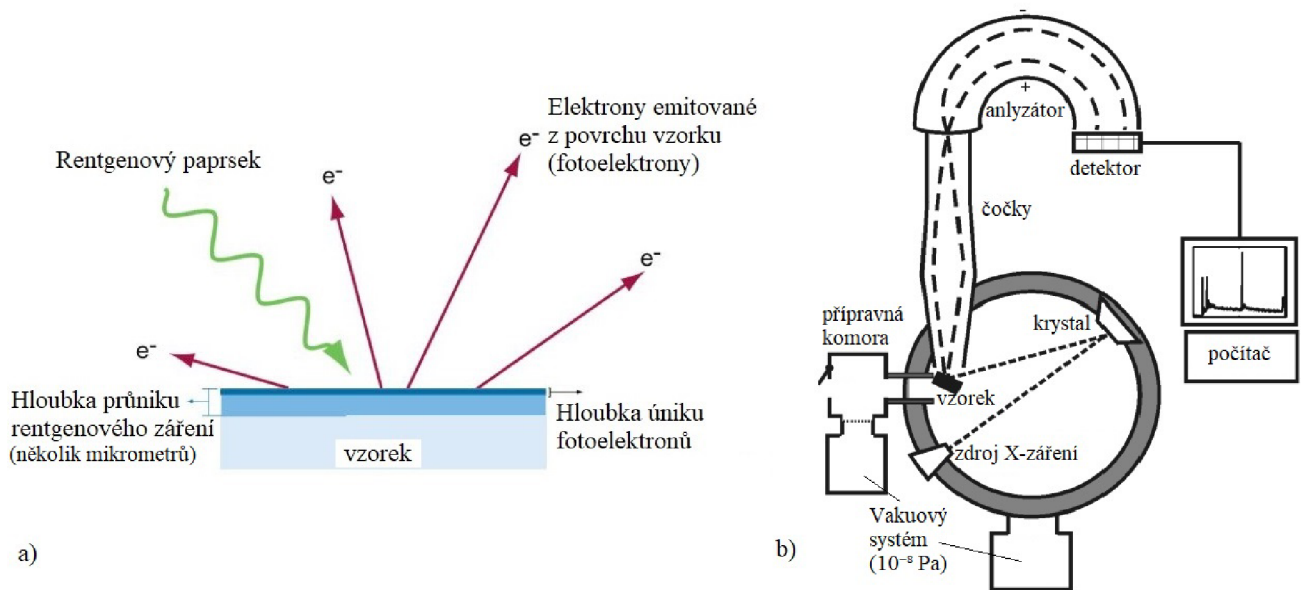
které jsou emitovány v důsledku fotoelektrického jevu, viz obrázek 3.4a. Fotoelektrický jev nastává, když fotony elektromagnetického záření dopadají na povrch materiálu a předávají svou energii elektronům v tomto materiálu. Pokud energie fotonu překročí určitou prahovou hodnotu, může dojít k vytržení elektronu z atomárního obalu. Tento jev lze matematicky popsat pomocí rovnice

$$E_k = hf - E_b - \Phi, \quad (3.12)$$

kde E_k je kinetická energie emitovaných elektronů, hf představuje energii dopadajícího fotonu, E_b je vazebná energie elektronu (energie potřebná k uvolnění elektronu z atomu) a Φ je výstupní práce (energie vyžadovaná k uvolnění elektronu z Fermiho hladiny na energetickou hladinu odpovídající vakuu - hladina, nad níž není elektron vázán) [8].

Při XPS je vzorek ozařován monochromatickými rentgenovými paprsky. Rentgenové záření proniká do vzorku mnoho mikrometrů hluboko. Rentgenové záření je charakterizováno vysokou energetickou hodnotou, což způsobuje emisi atomů. Emitované elektrony jsou nejprve prostřednictvím vstupní elektronové optiky fokusovány do analyzátoru. Před vstupem do analyzátoru jsou fotoelektrony zpomaleny, tak aby při průchodu analyzáto-rem měly stejnou energii. Tato energie zůstává pro všechny elektrony nezměněna po celou dobu měření. Hodnota, o kterou jsou elektrony zpomalovány, se tak mění v závislosti na různých částech spektra. Tento postup nám umožňuje dosáhnout vysokého rozlišení napříč celým spektrálním rozsahem. Fotoelektrony poté dopadají na detektor, kde je určen jejich počet. I přes to, že záření proniká poměrně hluboko, pouze elektrony z povrchových několika nanometrů unikají bez ztráty energie (záleží na materiálu a energii elektronů). Kinetická energie a počet emitovaných elektronů na detektoru jsou charakteristické pro přítomné prvky a také pro chemickou vazbu nebo oxidační stav prvků [9]-[10].

Fotoelektronové spektrum popisuje, jak se mění počet detekovaných elektronů v závislosti na jejich kinetické energii. V tomto spektru můžeme identifikovat ostrá maxima, jejichž pozice poskytuje informace o složení vzorku, a plocha pod nimi umožňuje stanovit procentuální zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku. [10].



Obrázek 3.4: a) Schéma fotoelektrického jevu. Rentgenový paprsek dopadá na vzorek a proniká několik mikrometrů hluboko. Elektronů jsou uvolňovány pouze z oblastí blízké povrchu. b) Schéma fotoelektronového spektrometru. Rentgenové záření dopadá na vzorek. Emitované elektrony dopadají na detektor v závislosti na jejich kinetické energii. Pro správnou funkci přístroje je nezbytné udržovat vysoké vakuum [10].

4. Experimentální část

4.1. Seznam připravených a analyzovaných vrstev

Obdržel jsem celkem osm skleněných vzorků s tenkými vrstvami, které byly připraveny fyzikální depozicí z plynné fáze ve společnosti Meopta - optika, s.r.o. Šest vzorků bylo s tenkými vrstvami HfO_2 , z toho dva vzorky byly připraveny napařováním z kovového Hf materiálu (značeno jako metal), další dva napařováním z krystalického Hf granulátu (značeno jako granulate) a dva připravené magnetronovým napařováním z čistého, kovového Hf materiálu a následným dokysličením O_2 ve směsi s Ar (značeno jako magnetron). U každé ze zmíněných HfO_2 po dvou vrstvách, první vrstva vždy měřila 130 nm a druhá tlustší vrstva 250 nm. Dále jsem pak obdržel dva vzorky s tenkými vrstvami TiO_2 , které byly připraveny napařováním z krystalického TiO_2 , opět s rozdílnými tloušťkami 130 nm a 250 nm. Všechny tyto vrstvy jsem následně charakterizoval pomocí elipsometrie, AFM a XPS a parametry naměřené na těchto vrstvách budu pak porovnávat s vrstvami připravenými na CEITEC Brno University of Technology.

Nyní se budu věnovat tenkým vrstvám, které jsem si připravil já na ALD Ultra-tech/CambridgeNanoTech Fiji 200. Pracoval jsem na vrstvách stejných materiálů, jako vrstvy ze společnosti Meopta - optika, s.r.o., které jsem následně porovnával s vrstvami z této společnosti a optimalizoval tak, abych se jim co nejvíce přiblížil nebo i vylepšil po stránce kvality.

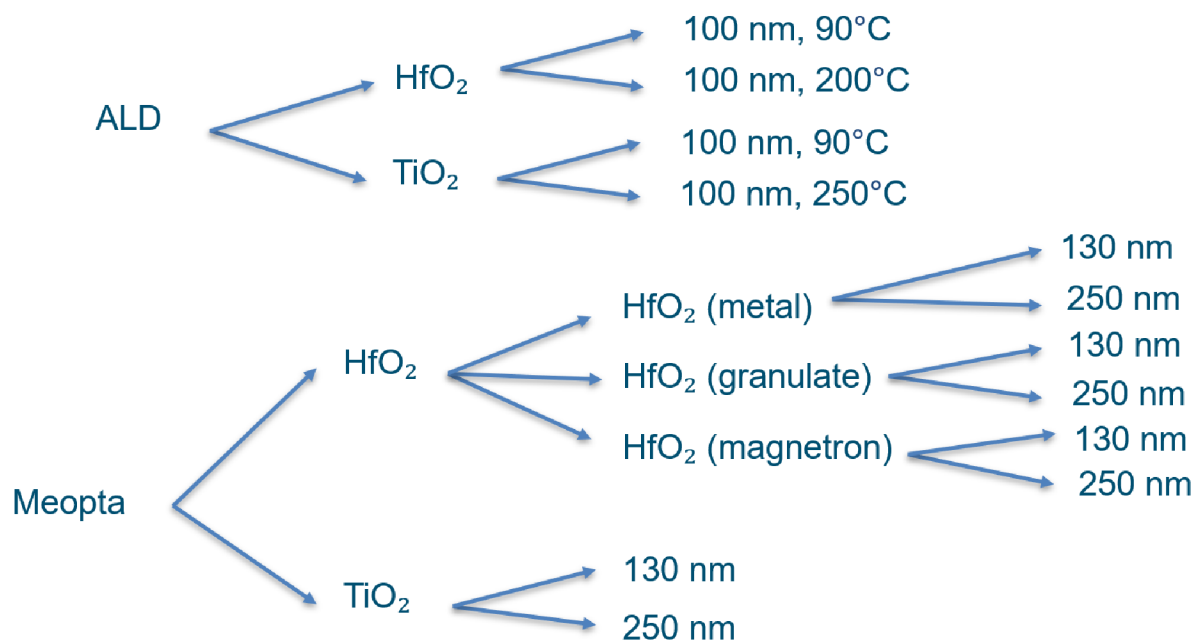
Před samotnou depozicí atomárních vrstev jsem skleněný vzorek vždy nejprve očistil, neboť cílem bylo získat substrát prostý obvyklých organických kontaminací. K tomu jsem

používal metodu čištění ozonem. Osvědčila se jako vysoce účinný, suchý proces čištění, který nejen odstraňuje organické látky, ale také zlepšuje přilnavost povrchu. K tomuto čištění se používá ultrafialové světlo s vlnovými délkami 185 a 254 nm. Světlo o vlnové délce 185 nm se používá k výrobě ozónu z kyslíku přítomného ve vzduchu. Světlo o vlnové délce 254 nm disociuje ozón a vytváří singletový kyslík, který je vysoce reaktivní a reaguje s molekulami a zbytky organických látek na povrchu substrátu. Vzniklé molekuly lze následně z reakční komory odčerpat vakuovou vývěvou. To zajišťuje odstranění kontaminace během několika minut bez poškození povrchu.

4.2. Depozice vrstev metodou ALD

Po vyčištění, jsem vždy v co nejkratším časovém intervalu umístil skleněný vzorek do komory ALD reaktoru a zahájil depozici. U každé depozice jsem společně ke skleněnému vzorku, vždy přidal minimálně dva křemíkové. Tyto křemíkové vzorky jsem používal pro charakterizaci topografie povrchu na AFM a chemického složení vrstvy na XPS a určení optických konstant na elipsometru. Po připravení kvalitní tenké vrstvy metodou ALD byly skleněné vzorky s těmito vrstvami posílány zpět do společnosti Meopta - optika, s.r.o., a proto jsem skleněné vzorky s vrstvami z ALD používal pouze pro měření propustnosti. A to z důvodu toho, aby jsem minimalizoval možnosti případného poškození vrstvy nebo vzorku.

Všechny vrstvy jsem připravoval termální depozicí atomárních vrstev. Pro každý materiál jsem deponoval vždy vrstvy o tloušťce 100 nm a parametr, který jsem měnil pro jednotlivé depozice byla teplota při depozici. HfO_2 jsem tedy deponoval nejprve při nižší teplotě 90 °C a následně při vyšší teplotě 200 °C. Pro TiO_2 nižší teplota při depozici byla také 90 °C a vyšší pak 250 °C. Pro přehlednost přikládám obrázek 4.1 se všemi připravenými a analyzovanými vrstvami, které byly součástí této práce.



Obrázek 4.1: Seznam všech připravených a analyzovaných vrstev.

4.3. CHARAKTERIZACE HfO₂ VRSTEV

Recepty nezbytné pro správnou depozici a růst tenkých vrstev, ze kterých jsem při nastavení depozice vycházel, jsou pro některé materiály a teploty při depozici již předem vytvořené předchozími uživateli a uloženy v systému ALD. Avšak u některých materiálů recept pro depozici není vytvořen. Tvorba receptu je založena na bázi jednoduchých programovacích příkazů (viz tab. 4.1), kde jsem zvolil jako příklad termální depozici HfO₂ při 200 °C. Kromě těchto klíčových parametrů je třeba nastavit teploty komory, ventilů a prekursoru TDMAHf během depozice. Jednou z výhod depozice atomárních vrstev je to, že si můžeme určit požadovanou tloušťku vrstvy a to z údaje "Growth rate", který každý návod pro konkrétní depozici obsahuje, u depozice vrstvy HfO₂ deponované při 200 °C má hodnotu ≈ 1 Å/cyklus. Z tohoto údaje jsem si dopočítal, kolik potřebuji cyklů pro 100 nm vrstvy HfO₂ deponované při 200 °C.

	Příkaz	Co	Kolik
1	pulz	Hf	0.25
2	čekej		10
3	pulz	H ₂ O	0.06
4	čekej		10
5	jdi na	1	1053

Tabulka 4.1: Ukázka hlavních příkazů receptu pro atomární depozici tenké vrstvy HfO₂ při 200°C. ALD se pak chová podle jednotlivých kroků, tedy pulzuje s prekurzorem TDMAHf 0,25 s, čeká 10 s, pulzuje s prekurzorem H₂O 0,06 vteřin, čeká 10 s a vrátí se na řádek 1 a zopakuje to 1053krát.

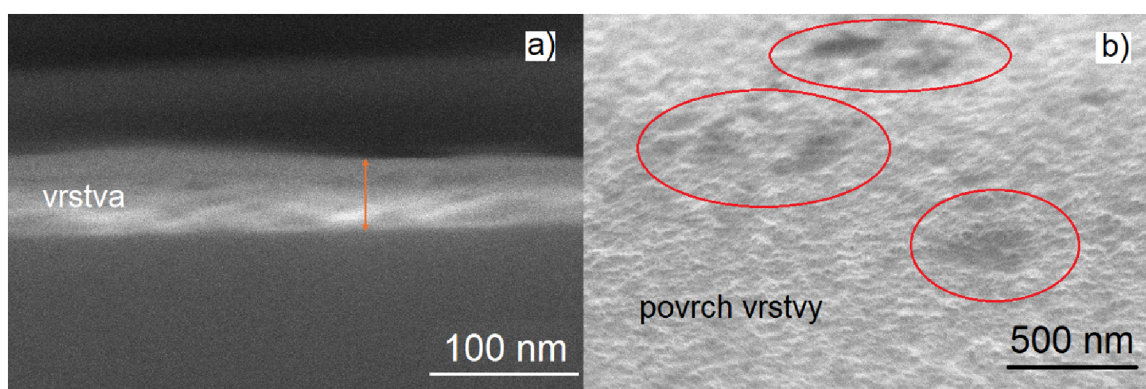
4.3. Charakterizace HfO₂ vrstev

U vrstev HfO₂ jsem i po opakovaném měření a deponování stále nemohl dosáhnout perfektního fitu elipsometrických dat pro přesné určení indexu lomu vrstev z ALD. Nutno podotknout, že mé vrstvy HfO₂ z ALD, neměly také příliš uspokojivé výsledky z charakterizace topografie povrchu pomocí AFM, kde drsnost vrstev, byla velice vysoká. Na druhou stranu, výsledky charakterizace chemického složení vrstev pomocí XPS byly v celku uspokojivé, jelikož potvrzovaly výskyt HfO₂ ve vrstvách. Kvůli již zmíněným problémům s fity a následným určením indexu lomu vrstev bylo potřeba si ověřit tloušťku vrstev. Pro perfektní fit a následné určení přesného indexu lomu vrstvy je důležité znát tloušťku vrstvy, jelikož tyto dva parametry jsou na sobě závislé, tzn. že změna jednoho parametru indukuje změnu i druhého, a tak je potřeba zafixovat tloušťku a pak se následně pokoušet o správný fit, ze kterého obdržíme index lomu vrstvy. V případě procesu ALD je ale důležité si tloušťku nanášených vrstev ověřit.

Předpokládáme, že proces probíhá s 1000 cykly. Ideálně by v každém cyklu měla být nanášena vrstva o tloušťce 0,1 nm, aby dosáhla celková tloušťka vrstvy 100 nm. Nicméně, pokud dochází k pouhé 1% chybě v tloušťce vrstvy v každém cyklu, může v konečném důsledku výrazně odchytil skutečnou tloušťku od požadovaných 100 nm. Z tohoto důvodu je zásadní kontrolovat tloušťku vrstvy. Běžným postupem pro tuto kontrolu je aplikace pásky na část vzorku před depozicí a po dokončení procesu je páska odstraněna, čímž na povrchu vznikne schod, jehož tloušťku lze změřit profilometrem a určit tak tloušťku vrstvy. Vzhledem k vysokým teplotám během depozic, je však tuto metodu na ALD v CEITEC

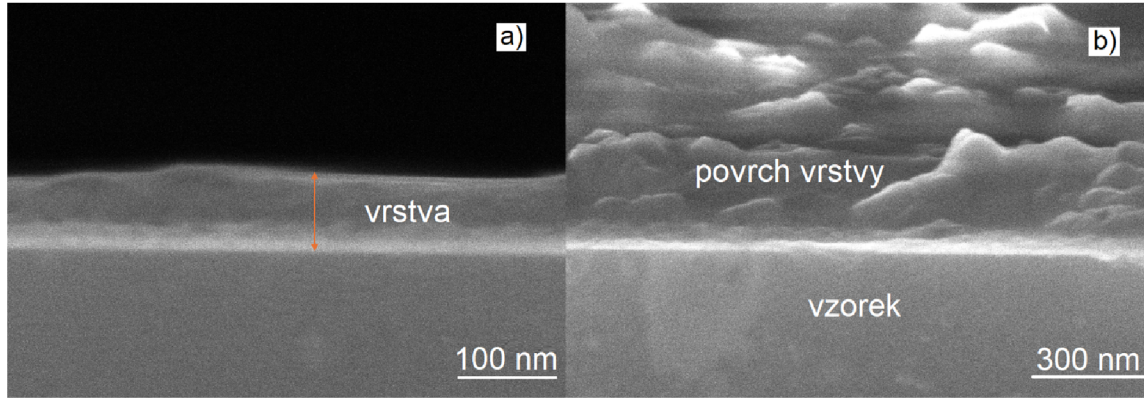
Brno University of Technology zakázáno používat, aby nedošlo k roztavení pásky a kontaminaci komory. Já jsem pro určení tloušťky vrstvy využil metodu skenovací elektronové mikroskopie, která umožňuje zobrazit mikrostrukturu povrchu materiálu a jeho topografii při zvětšeních řádově větších, než jaké je dosažitelné optickými mikroskopy. Snímky z kterých jsem při měření tloušťek vrstev vycházel byly pořízeny na High resolution Scanning Electron Microscope FEI Verios 460L. Příprava vzorků pro zobrazení vrstev z bočního pohledu probíhala následovně. Nejprve jsem vždy jeden z křemíkových vzorků s tenkými vrstvami z ALD rozpůlil pomocí diamantového hrotu. Následně jsem jednu z rozpůlených částí připevnil horizontálně zadní stranou vzorku pomocí pásky, kterou jsem přilepil na držák na vzorky skenovacího elektronového mikroskopu. Nalezení přesné tloušťky vrstvy touto metodou nemusí být tak přesné jako první popsanou metodou, jelikož při minimálním náklonu vzorku není pak úplně vždy jednoduché rozeznat hranu vrstvy. Také hranici mezi vzorkem a spodní částí vrstvy je obtížné najít přesně bez minimálních rozmazání. Proto jsem u každé vrstvy měřil její tloušťku šestkrát a nejistotu jsem zvolil vždy jeden pixel. Všechny snímky z elektronového mikroskopu jsem zpracovával v programu imageJ.

Pro vrstvu HfO_2 deponovanou na ALD při $200\text{ }^\circ\text{C}$, jsem opakovaným měřením (viz 4.2a), ze kterého jsem následně vypočítal střední hodnotu, nejistotu typu A, určil nejistotu typu B, kterou jsem pro obě vrstvy HfO_2 zvolil jako $u_b = 7\text{ px}$, vzhledem k rozmazání hran vrstev na snímcích a podle zákona šíření nejistot jsem spočítal výslednou nejistotu. Výsledná tloušťka byla $d = (52,44 \pm 6,74)\text{ nm}$, což výrazně odchyľuje od předpokládaných 100 nm . Při pohledu na povrch vrstvy (viz obr.4.2b) můžeme vidět červeně znázorněné prohlubně ve vrstvě, které značí, že vrstva není rovnoměrná, což můžeme vidět i z obr. 4.2a a také z výsledné nejistoty tloušťky vrstvy. Pro druhou vrstvu HfO_2 deponovanou na ALD při $90\text{ }^\circ\text{C}$ můžeme vidět stejný problém jako u předchozí, deponované při $200\text{ }^\circ\text{C}$. Vrstva vykazuje opět vysokou drsnost viz 4.3b. Pro tuto vrstvu jsem opakovaným měřením získal tloušťku $d = (78,64 \pm 7,05)\text{ nm}$, což se opět odchyľuje od předpokládaných 100 nm . Z obr. 4.3a opět můžeme vidět drsnost vrstvy, která značí její nerovnoměrnost. Samotná nehomogenita ale nepřekryje fakt, že je zřejmě chyba v určení rychlosti růstu a to v obou receptech. V budoucnu se tedy bude muset depozice při obou teplotách zopakovat s novým prekurzorem TDMAHf a pokud budou tloušťky vrstev opět stejné udělají se kalibrace na nové rychlosti růstu.



Obrázek 4.2: a) Boční pohled na křemíkový vzorek s vrstvou HfO_2 deponovanou na ALD při $200\text{ }^\circ\text{C}$ a znázornění způsobu měření tloušťky vrstvy. b) Ukázka nerovnoměrnosti povrchu HfO_2 vrstvy deponované na ALD při $200\text{ }^\circ\text{C}$. Červeně vyznačené jsou prohlubně ve vrstvě.

4.3. CHARAKTERIZACE HfO₂ VRSTEV



Obrázek 4.3: Boční pohled na křemíkový vzorek s vrstvou HfO₂ deponovanou na ALD při 200 °C a znázornění způsobu měření tloušťky vrstvy. b) Ukázka nerovnoměrnosti povrchu HfO₂ vrstvy deponované na ALD při 200 °C. Červeně vyznačené jsou prohlubně ve vrstvě.

Dále jsem tenké vrstvy charakterizoval pomocí elipsometrie. Cílem je stanovení disperzních dat, které určují hodnoty indexu lomu a absorpčního koeficientu v závislosti na vlnové délce. Tato data jsou zásadní pro budoucí návrh designu optických vrstev a jejich následnou realizaci. Dále jsem pak měřil světelnou propustnost vrstvy v závislosti na vlnové délce. Mým cílem bylo dosáhnout tenkých vrstev s vysokou propustností a s indexem lomu, který se podobal indexu lomu vrstev ze společnosti Meopta - optika, s.r.o. nebo popřípadě tabulované disperzní závislosti indexu lomu daného materiálu.

Pro výpočet disperzních dat, byl použito prostředí WVASE, který je přímo domovským prostředím elipsometru J. A. Woolam V-VASE, na kterém byly data naměřené. Všechny naměřená data jsem následně fitoval pomocí Tauc-Lorentzova disperzního modelu. Tauc-Lorentzův disperzní model je teoretický rámec používaný k popisu optických vlastností materiálu. Tento model kombinuje dva základní přístupy a to Taucův model, který popisuje absorpční hranu v amorfních polovodičích a Lorentzův model, který využívá tlumený harmonický oscilátor. U Tauc-Lorentzova modelu si komplexní dielektrickou funkci můžeme vyjádřit separovaně pomocí reálné a imaginární složky. Imaginární složku komplexní dielektrické funkce můžeme vyjádřit jako

$$\varepsilon_{i,L}(\omega) = \frac{A_L \omega_0^2 \Gamma_0 \omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \omega^2}, \quad (4.1)$$

kde ω_0 je frekvence odpovídající energii maxima, A_L je Lorentzův koeficient, který značí amplitudu oscilátoru, Γ_0 značí tlumení oscilátoru a ω je frekvence světla. Pokud tuto imaginární složku Lorentzova modelu vynásobíme imaginární složkou dielektrické funkce Taucova modelu

$$\varepsilon_{i,T}(\omega > \omega_g) = A_T \left(\frac{\omega - \omega_g}{\omega} \right)^2, \quad (4.2)$$

kde ω_g je frekvence, která odpovídá energii optického zakázaného pásu a A_T je Taucův koeficient, dostaneme následující vztah pro komplexní složku dielektrické funkce

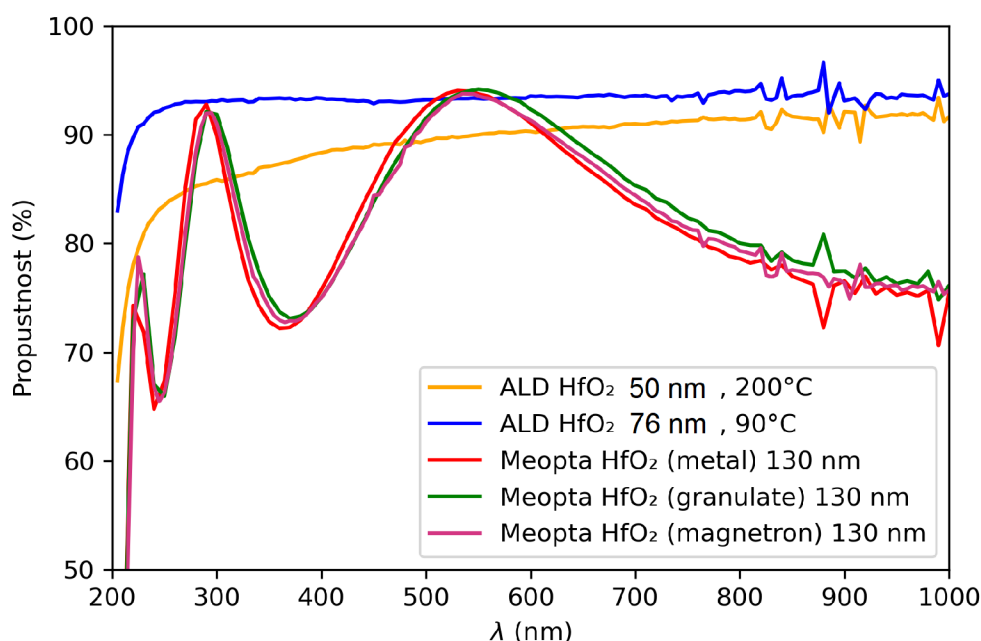
$$\varepsilon_{i,TL}(\omega) = \varepsilon_{i,L}(\omega) \varepsilon_{i,T}(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{\omega} \frac{A_L A_T \omega_0^2 \Gamma_0 (\omega - \omega_g)^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \omega^2}, & \text{pro } \omega > \omega_g \\ 0, & \text{pro } \omega \leq \omega_g. \end{cases} \quad (4.3)$$

Reálnou část dielektrické funkce určíme pomocí Kramers-Kronigova vztahu, který umožňuje vypočítat reálnou část funkce z její imaginární části

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi, \quad (4.4)$$

kde ξ značí integrační proměnnou a P značí hlavní hodnotu Cauchyho integrálu [39].

Jako první můžeme vidět na obr. 4.4 porovnání závislosti propustnosti na vlnové délce vrstev HfO_2 deponovaných pomocí ALD při 200 °C (žlutá) a při 90 °C (modrá) s vrstvou připravenou elektronovým napařováním z kovového Hf (červená), elektronovým napařováním z granulátu HfO_2 (zelená) a magnetronovým napařováním (růžová). U vrstev HfO_2 připravených pomocí metod PVD můžeme vidět pouze minimální rozdíly v propustnosti, avšak vrstvy HfO_2 připravené pomocí ALD nevykazují typické interferenční zvlnění. Způsobeno to může být např. nerovnoměrným nanesením vrstvy, které jsem ukazoval na obr. 4.2b a 4.3b. V budoucnu tak budou podniknuty kroky k doladění depozice HfO_2 vrstev.

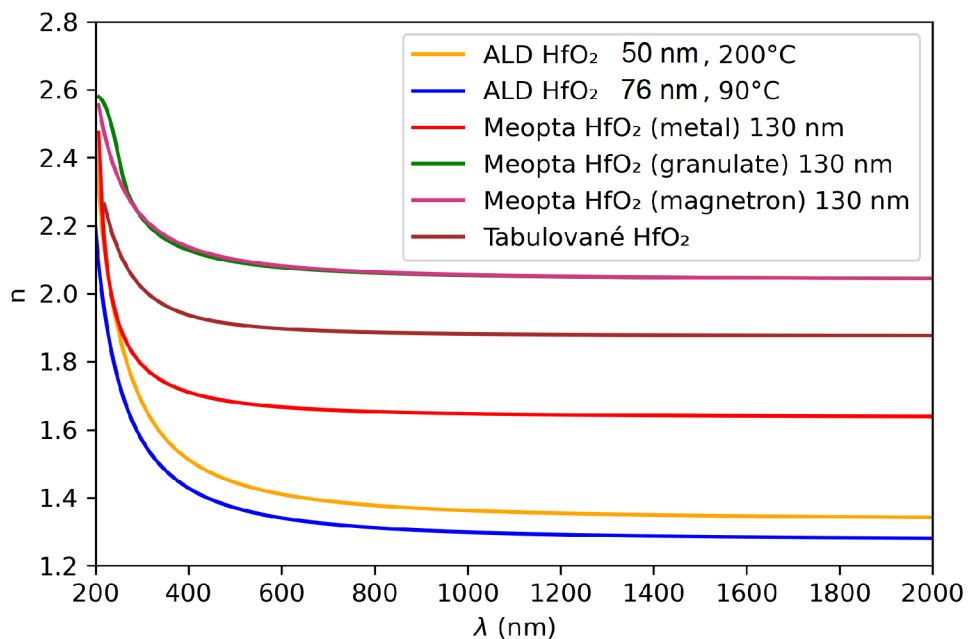


Obrázek 4.4: Porovnání závislosti propustnosti na vlnové délce vrstev HfO_2 deponovaných pomocí ALD a vrstev HfO_2 deponovaných pomocí PVD.

Co se týče indexu lomu (viz obr. 4.5) vrstvy připravené elektronovým napařováním z granulátu HfO_2 (zelená) a magnetronovým napařováním (růžová) mají téměř obdobný, vysoký index lomu, který se zároveň nejvíce podobá tabulované disperzní závislosti pro HfO_2 , a proto z PVD příprav, co se optických vlastností týče, jsou tyto dvě metody příprav nejvýhodnější. Mé vrstvy HfO_2 připravené pomocí ALD mají podobný, avšak nízký index lomu v porovnání s PVD vrstvami i tabulovanou závislostí. Disperzní závislost však naplňuje očekávání pro HfO_2 .

U charakterizace topografie povrchu na AFM bylo cílem získat přehled o drsnosti povrchu, která pro následné nanášení dalších vrstev na zkoumané vrstvy a vytvoření multivrstvy by měla být co nejnižší. A také získat přehled o velikosti zrn vrstvy. Proto jsem udělal na mikroskopu atomárních sil vždy dva skeny pro každý vzorek, jeden o laterálním

4.3. CHARAKTERIZACE HfO₂ VRSTEV

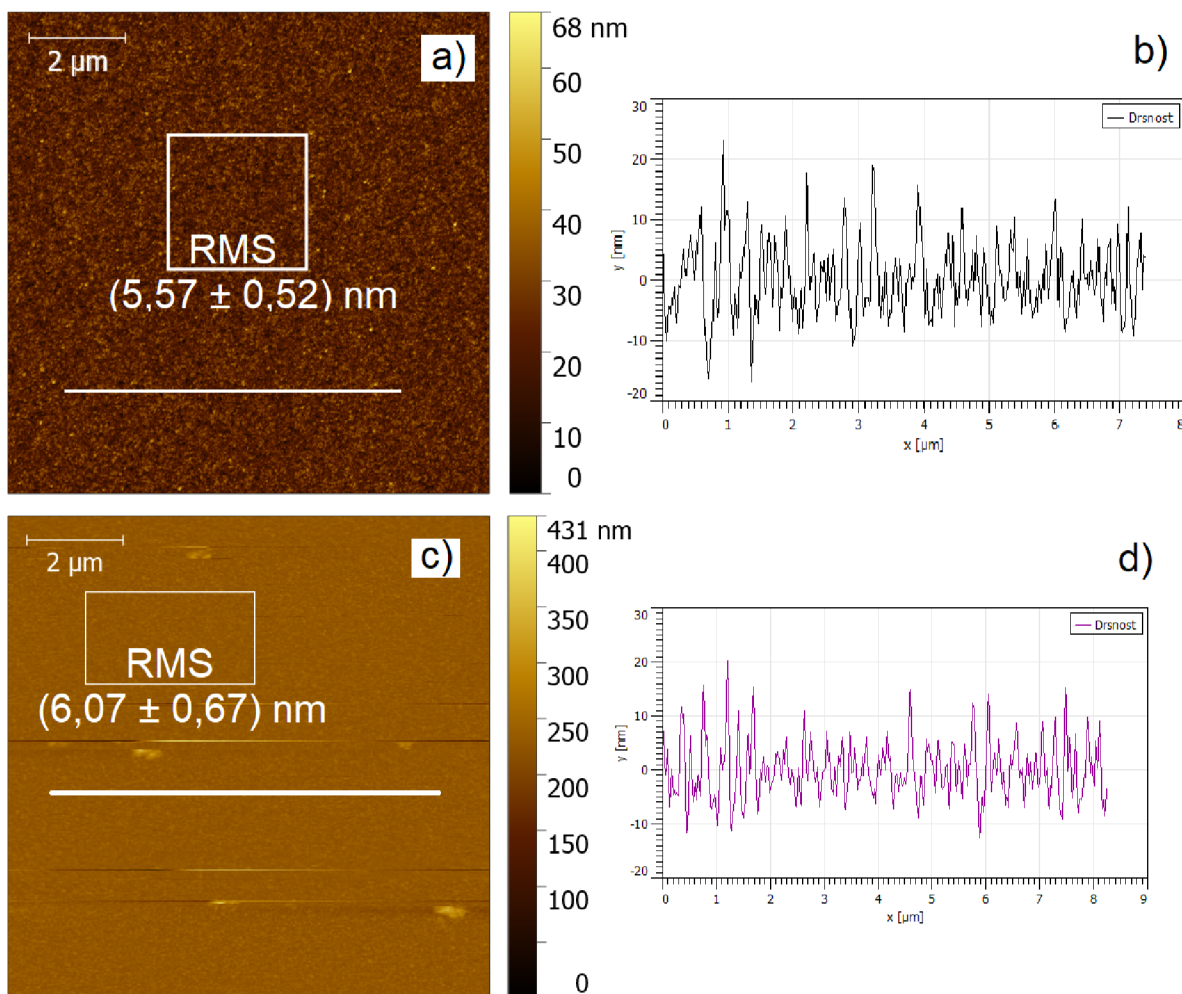


Obrázek 4.5: Disperzní závislost vrstev HfO₂ deponovaných pomocí ALD a vrstev HfO₂ deponovaných pomocí PVD a tabulovaná disperzní závislosti pro HfO₂ [42].

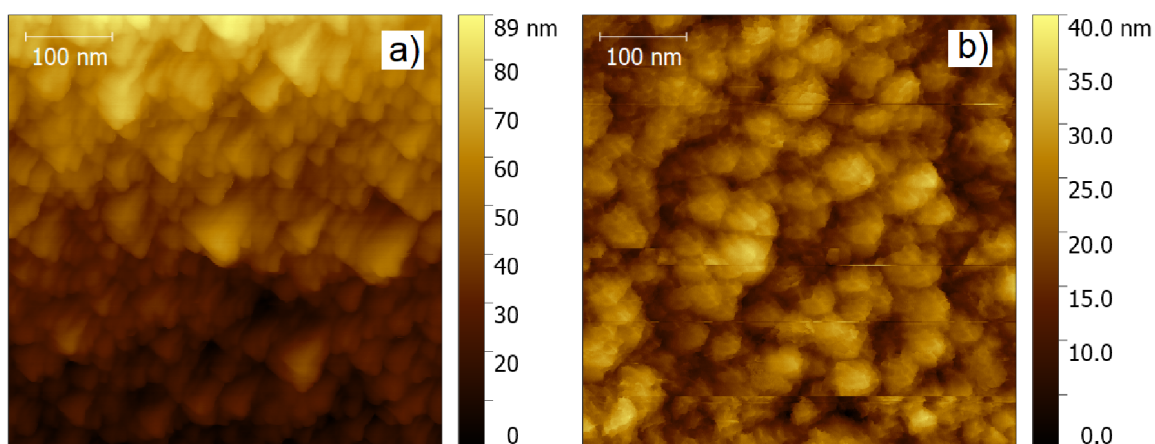
rozměru 10 μm pro učení drsnosti vrstvy a druhý o laterálním rozměru 500 nm pro určení velikosti zrn vrstvy. Všechny data jsem naměřil na mikroskopu Scanning Probe Microscope Bruker Dimension Icon a měřil jsem v kontaktním režimu, konkrétně v režimu konstantní síly, metodou ScanAsyst, která optimalizuje parametry skenování. Pro charakterizaci drsnosti jsem vždy vycházel z parametru RMS (kvadratický průměr všech profilů drsnosti) a pro určení velikosti zrn jsem vždy využil funkce vyznačení zrn segmentací stékáním v prostředí Gwyddion, změřil 6-7 průměrných zrn podle viditelnosti, ze kterých jsem následně vypočítal střední hodnotu, nejistotu typu A, určil nejistotu typu B = 2-4 nm, vzhledem k viditelnosti zrn a chybě, která mohla vzniknout při vyznačování zrn ve snímcích a podle zákona šíření nejistot spočítal výslednou nejistotu. Všechny snímky skenů jsem upravoval a vyhodnocoval v prostředí Gwyddion. V každém snímku byly pouze srovnány řádky pomocí polynomu prvního stupně, popřípadě opraveny horizontální šrámy u obrázků u kterých to bylo nutné (tyto obrázky označím). Obě tyto funkce jsou součástí programu Gwyddion.

Vrstva	Drsnost vrstvy (nm)	Velikost zrn (nm)
ALD HfO ₂ 50 nm, 200 °C	5,57 ± 0,52	40 ± 11
ALD HfO ₂ 76 nm, 90 °C	6,07 ± 0,67	45 ± 5
Meopta HfO ₂ (metal) 130 nm	0,80 ± 0,25	12 ± 3
Meopta HfO ₂ (granulate) 130 nm	0,89 ± 0,18	29 ± 4
Meopta HfO ₂ (magnetron) 130 nm	0,69 ± 0,10	-

Tabulka 4.2: Drsnost a velikost zrn vrstvy HfO₂ připravené pomocí ALD za teploty 200 °C, za teploty 90 °C a vrstvy připravené elektronovým napařováním z kovového Hf (metal) a z granulátu HfO₂ (granulate).



Obrázek 4.6: Topografie vrstvy HfO_2 připravené pomocí ALD za teploty a) 200 °C a b) 90 °C (v obrázku byly opraveny horizontální šrámy). V obrázcích je vypočítaná, průměrná hodnota RMS, ze zázorněných ploch. Také vidíme zázornění profilu drsnosti podle bílé linky pro vrstvu HfO_2 připravenou pomocí ALD za teploty b) 200 °C a d) 90 °C.

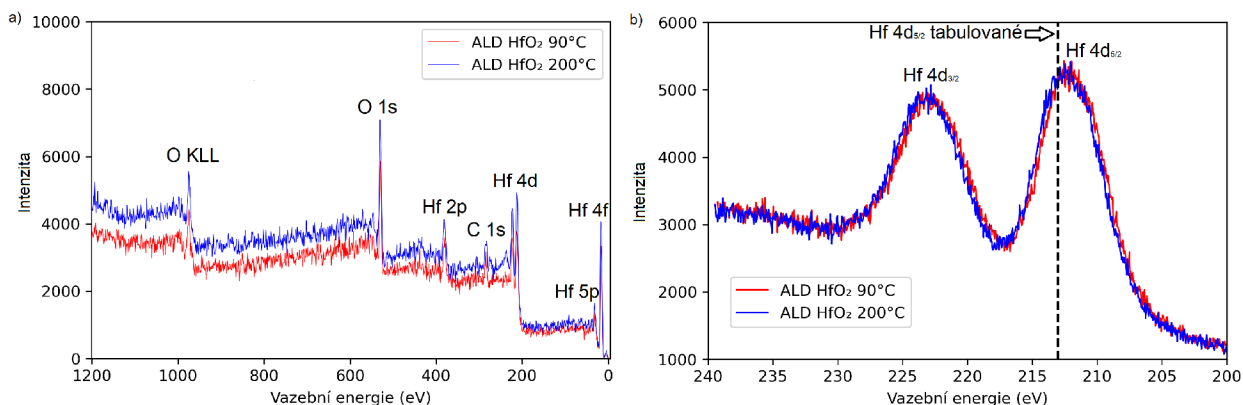


Obrázek 4.7: Obrázek pořízený AFM, ze kterého můžeme vidět zrnitost vrstvy HfO_2 připravené pomocí ALD za teploty a) 200 °C a b) 90 °C (v obrázku byly opraveny horizontální šrámy).

4.3. CHARAKTERIZACE HfO₂ VRSTEV

Tabulka 4.2 reprezentuje drsnost a velikost zrn vrstvy HfO₂ připravené pomocí ALD za teploty 200 °C, za teploty 90 °C a vrstvy připravené elektronovým napařováním z kovového Hf (metal) a z granulátu HfO₂ (granulate) a magnetronovým napařováním z kovového Hf (magnetron). Můžeme vidět, že všechny vrstvy připravené pomocí metod PVD jsou velice kvalitní vrstvy co se hladkosti povrchu týče (viz tab. 4.2). V tab. 4.2 chybí průměrná velikost zrn vrstvy připravené magnetronovým napařováním z kovového Hf, jelikož z jejího obrázku pořízeného AFM o laterálním rozměru 500 nm zrna nebyly rozeznatelné. Pokud chceme dosáhnout co nejjemnějšího povrchu, jeví se metoda magnetronovým napařováním z kovového Hf z metod PVD nejvýhodnější. U vrstev připravených pomocí ALD se potvrdila vysoká drsnost vrstev ze snímků z elektronového mikroskopu (viz obr. 4.2 a 4.3). Z těchto výsledků je obtížné dělat závěry, proto byly stejné depozice vrstev HfO₂ zopakovány, avšak výsledky charakterizace topografie povrchu byly obdobné. Z těchto důvodů předpokládám, že vysoká drsnost vrstev HfO₂ byla zapříčiněna nejspíše stářím prekurzoru TDMAHf, který už byl používán po nějakou dobu. A tak je v budoucím plánu tyto depozice určitě zopakovat s novým prekurzorem TDMAHf. Nicméně, z výsledků depozice vrstev HfO₂ pomocí ALD můžeme konstatovat alespoň to, že s zvyšující se teplotou při depozici klesá drsnost vrstvy.

U vrstev deponovaných pomocí ALD jsem vždy prováděl i charakterizaci pomocí fotoelektronové spektroskopie, pro ověření správného chemického složení vrstev. Měření jsem prováděl na X-ray Photoelectron Spectroscopy Axis Supra s hliníkovou anodou (K α emisní čára, 10 mA emisní proud, 225 W výkon na chlazené katodě). Při měření bylo nutné používat neutralizátor, a proto byla všechna spektra při zpracování posunuta pomocí píku uhlíku na 285 eV. Změřená spektra byla analyzována v prostředí Casa XPS. Vždy jsem nejdříve měřil celé spektrum pro zjištění prvků obsažených ve vrstvách a následně jsem se zaměřil na detaily píků Hf 4d, které jsem porovnával s tabulovanou hodnotou polohy tohoto píku.



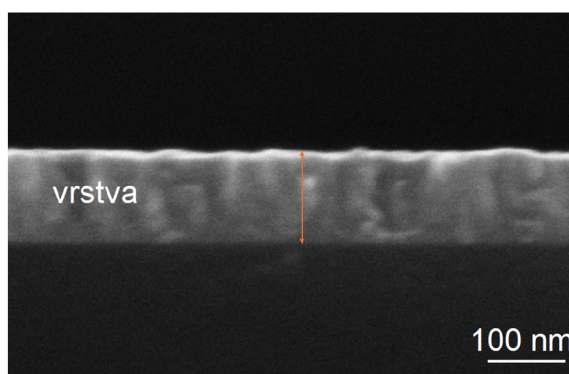
Obrázek 4.8: a) Závislost počtu detekovaných elektronů (intenzita) na vazební energii vrstev HfO₂ připravených pomocí ALD. Vyznačení prvků obsažených ve vrstvách. b) Typický dublet Hf 4d, který se dělí na Hf 4d_{3/2} a Hf 4d_{5/2} a vyznačení tabulované polohy Hf 4d_{5/2} [40].

Obecně z celého spektra obou vrstev lze konstatovat, že ve vrstvách nebyly detekovány žádné nečekané prvky. Na základě 4.8a můžeme také říct, že ALD poskytuje chemicky identické vrstvy HfO₂ při změně parametru teploty během depozice a také bylo možno vyloučit možnost, že by prekurzor TDMAHf byl úplně prázdný. Dále jsem se zaměřil na

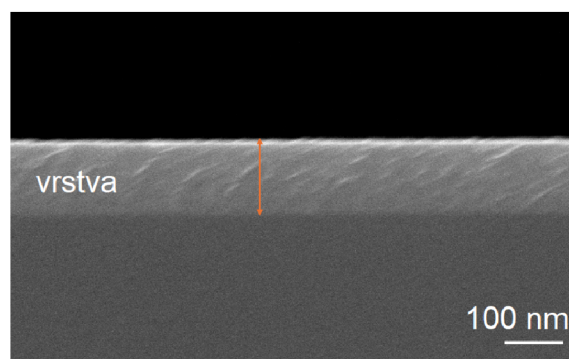
detail píku Hf 4d (viz 4.8b), který se dělí na Hf 4d_{3/2} a Hf 4d_{5/2} a vyznačil tabulovanou polohu píku Hf 4d_{5/2}, která se téměř shoduje s píkem Hf 4d_{5/2} mých vrstev připravených pomocí ALD. Vzhledem ke kontaktu vzorků z atmosférou XPS dále prokázalo výskyt C z atmosféry a O jednak z atmosféry a také obsažený ve vrstvách HfO₂.

4.4. Charakterizace TiO₂ vrstev

U vrstev TiO₂ deponovaných pomocí ALD jsem si opět pro následnou charakterizaci pomocí elipsometrie a přesné určení indexu lomu, nejprve ověřil stejným způsobem tloušťku vrstev. Tentokrát jsem v obou případech při zpracování zvolil nejistotu typu B jako $u_b = 2$ px, vzhledem k ostřejším hranám vrstev na snímcích. U první vrstvy deponované pomocí ALD při 250 °C mi po opakovaném měření, znázorněném na obr. 4.9 vyšla tloušťka vrstvy $d = (110,39 \pm 2,07)$ nm. Vrstva nevykazovala významnou drsnost. U druhé vrstvy deponované pomocí ALD při 90 °C mi po opakovaném měření, znázorněným na obr. 4.9 vyšla tloušťka vrstvy $d = (118,48 \pm 2,18)$ nm. Vrstva opět nevykazovala významnou drsnost, tudíž můžeme předpokládat, že depozice pomocí ALD u vrstev TiO₂ proběhla v pořádku. Z výsledků v obou případech vidíme, že ALD nadeponovalo vrstvy o větší tloušťce než bylo předpokládáno 100 nm a to v případě depozice při 250 °C o cca 10 nm a při 90 °C o cca 18 nm. V obou případech tedy budu muset v budoucnu snížit počet cyklů při depozici, pro dosažení vrstvy o tloušťce 100 nm.



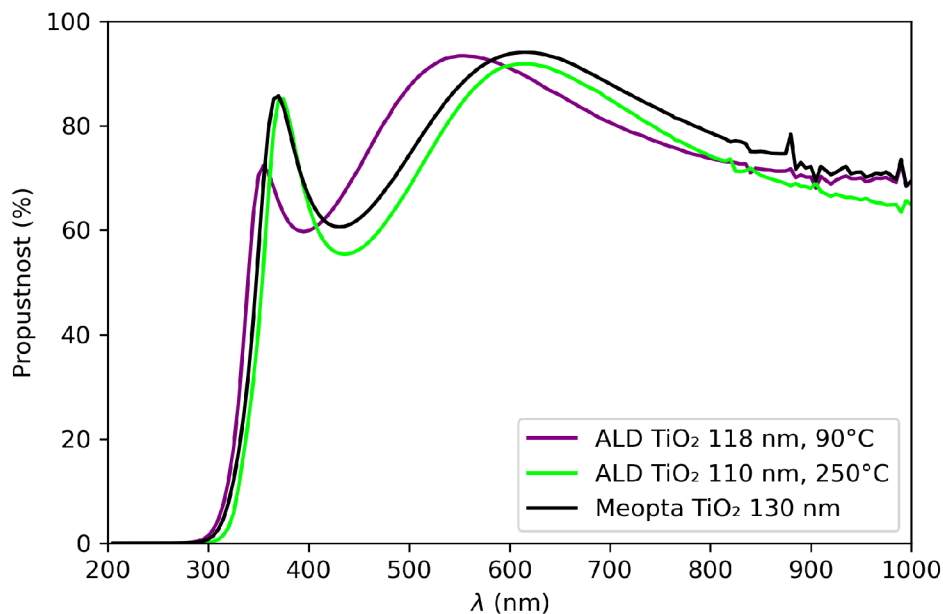
Obrázek 4.9: Boční pohled na křemíkový vzorek s vrstvou TiO₂ deponovanou na ALD při 250 °C a znázornění způsobu měření tloušťky vrstvy.



Obrázek 4.10: Boční pohled na křemíkový vzorek s vrstvou TiO₂ deponovanou na ALD při 90 °C a znázornění způsobu měření tloušťky vrstvy.

4.4. CHARAKTERIZACE TiO₂ VRSTEV

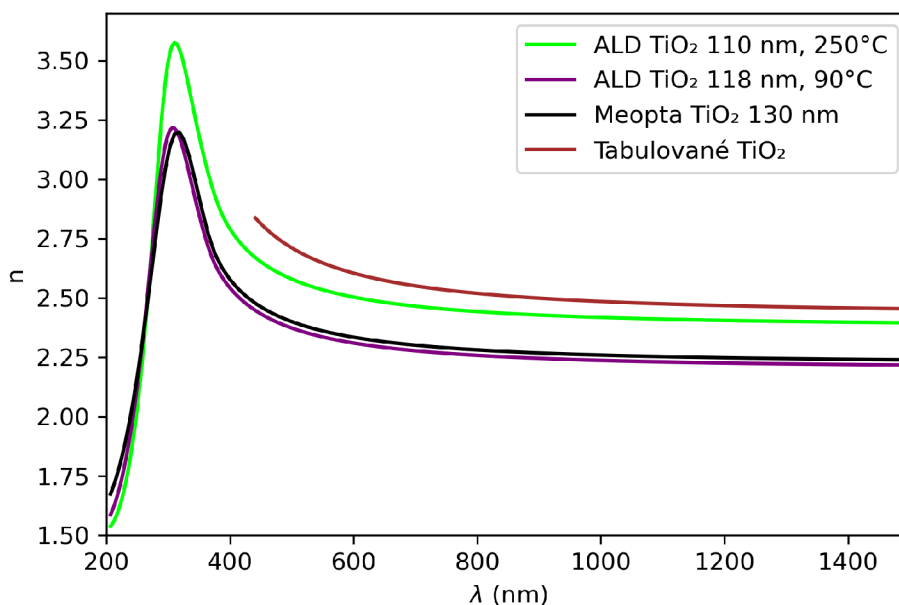
Následně opět přicházela na řadu charakterizace pomocí elipsometrie. Jako první opět můžeme vidět na obr. 4.11 porovnání závislosti propustnosti na vlnové délce vrstev TiO₂ deponovaných pomocí ALD při 250 °C (svítivě zelená) a při 90 °C (fialová) s vrstvou připravenou elektronovým napařováním z granulátu TiO₂ (černá). Z výsledků můžeme vidět, že vrstva deponovaná pomocí ALD při 250 °C (svítivě zelená) se nejvíce přiblížila vrstvě připravené pomocí metody PVD. Všechny vrstvy však vykazovaly při měření propustnosti charakteristiku očekávanou pro TiO₂.



Obrázek 4.11: Porovnání závislosti propustnosti na vlnové délce vrstev TiO₂ deponovaných pomocí ALD a vrstvy TiO₂ deponované pomocí PVD.

Dále jsem pak opět měřil disperzní závislosti pro vrstvy TiO₂ (viz obr. 4.12). Z výsledků lze konstatovat, že obě metody příprav vrstev TiO₂ na ALD se vyrovnávají kvalitě vrstvy připravené pomocí PVD. Vrstva deponovaná na ALD při 90 °C (fialová) má téměř shodný průběh indexu lomu jako vrstva připravená elektronovým napařováním z granulátu TiO₂ (černá). Ovšem obě tyto metody převýšila svým indexem lomu vrstva připravená pomocí ALD při 250 °C, která se i nejvíce podobá tabulované disperzní závislosti pro TiO₂. I vzhledem k výsledku propustnosti této vrstvy bych vyhodnotil tuto metodu přípravy jako nejúčinnější co se týče optických vlastností pro přípravu antireflexních multivrstev.

Všechna měření i vyhodnocování topografie a velikosti zrn vrstev TiO₂ pomocí AFM probíhala stejným způsobem jako u vrstev HfO₂. Ovšem v tomto případě u TiO₂ vrstev deponovaných na ALD dopadly výsledky drsností lépe než u vrstev HfO₂ deponovaných pomocí ALD. Můžeme vidět (viz tab. 4.3), že vrstva deponovaná při 90 °C dokonce překonala kvalitou povrchu vrstvu deponovanou pomocí PVD. Vrstvy TiO₂ nepotvrdily tvrzení z kap. 4.3, že při zvyšování teploty během depozice klesá drsnost povrchu i velikost zrn. Z jejich výsledků charakterizace pomocí AFM můžeme tvrdit úplný opak, tedy že při zvyšování teploty během depozice klesá drsnost i velikost zrn vrstev TiO₂, a tak se zvyšuje vhodnost vrstvy pro následné vytvoření multivrstvy. Když se ale podíváme na výsledky elipsometrie, vrstva TiO₂ deponovaná pomocí ALD za teploty 90 °C nedosáhla tak kvalitních optických vlastností jako vrstva deponovaná při 250 °C, avšak v porovnání



Obrázek 4.12: Disperzní závislost vrstev TiO_2 deponovaných pomocí ALD a vrstvy TiO_2 deponované pomocí PVD a tabulované disperzní závislosti pro TiO_2 [43].

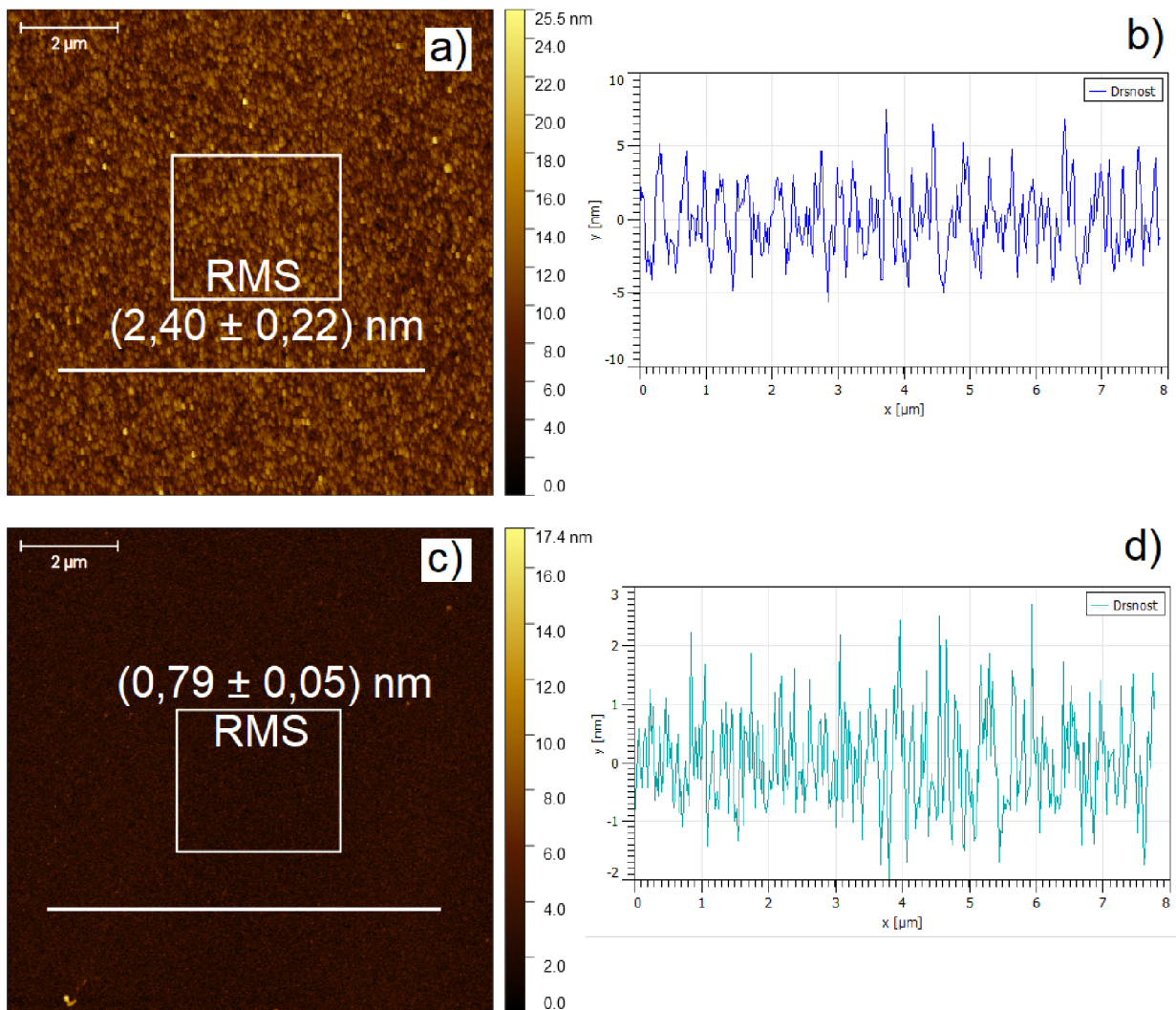
s vrstvou TiO_2 připravenou pomocí PVD obstála v disperzní závislosti a mírně zaostala v propustnosti. Takže i přes zaostání v optických vlastnostech oproti vrstvě deponované při $250\text{ }^\circ\text{C}$, bych vyzdvihl tuto metodu přípravy na ALD, jelikož co se týče drsnosti povrchu, vrstva obstála jasně jako nejkvalitnější pro následné vrstvení.

Vrstva	Drsnost vrstvy (nm)	Velikost zrn (nm)
ALD TiO_2 110 nm, $250\text{ }^\circ\text{C}$	$2,40 \pm 0,22$	41 ± 9
ALD TiO_2 118 nm, $90\text{ }^\circ\text{C}$	$0,79 \pm 0,05$	26 ± 8
Meopta TiO_2 130 nm	$1,11 \pm 0,09$	22 ± 9

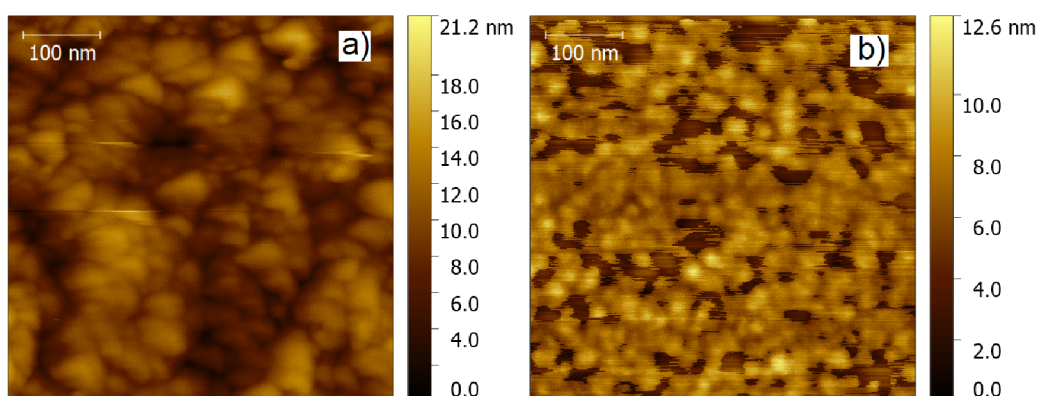
Tabulka 4.3: Drsnost a velikost zrn vrstvy TiO_2 připravené pomocí ALD za teploty $250\text{ }^\circ\text{C}$, za teploty $90\text{ }^\circ\text{C}$ a vrstvy připravené elektronovým napařováním z granulátu TiO_2 .

Charakterizace pomocí fotoelektronové spektroskopie pro ověření správného chemického složení vrstev z ALD jsem opět prováděl stejným způsobem. Nastavení parametrů při měření bylo obdobné jako u vrstev HfO_2 . Při měření bylo také nutné používat neutralizátor, z toho důvodu byla všechna spektra opět posunuta pomocí píku uhlíku na 285 eV . Z celého spektra obou vrstev lze opět konstatovat, že ve vrstvách nebyly detekovány žádné nečekané prvky. Na základě obr. 4.15a můžeme také říct, že ALD poskytuje také chemicky identické vrstvy TiO_2 , při změně parametru teploty během depozice. Detail píku Ti 2p (viz 4.15b), který se dělí na Ti $2\text{P}_{1/2}$ a Ti $2\text{P}_{3/2}$ se v obou vrstvách deponovaných pomocí ALD shoduje s tabulovanou hodnotou. Opět vzhledem ke kontaktu vzorků z atmosférou XPS dále prokázalo výskyt C z atmosféry a O jednak z atmosféry a také ve vrstvách TiO_2 .

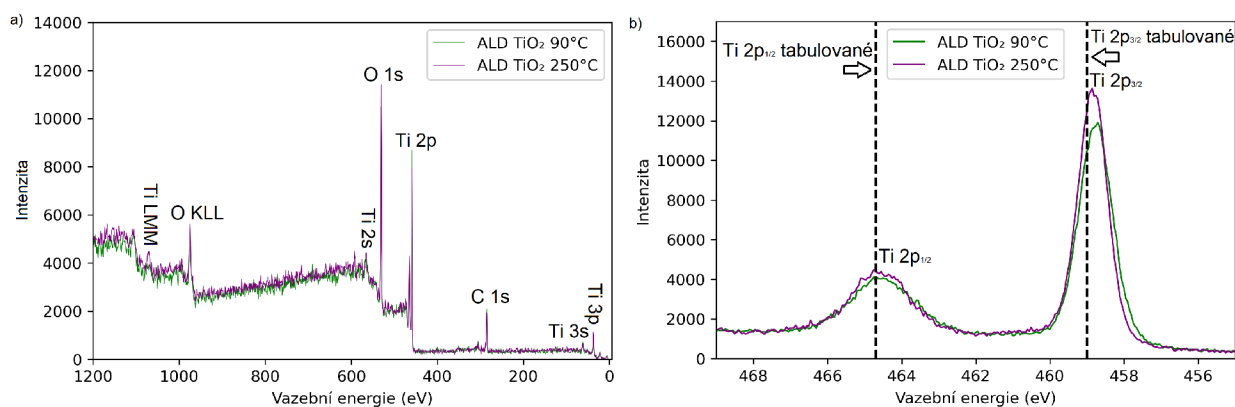
4.4. CHARAKTERIZACE TiO₂ VRSTEV



Obrázek 4.13: Topografie vrstvy TiO₂ připravené pomocí ALD za teploty a) 250 °C a b) 90 °C. V obrázcích je vypočítaná, průměrná hodnota RMS, ze znázorněných ploch. Také vidíme znázornění profilu drsnosti podle bílé linky pro vrstvu TiO₂ připravenou pomocí ALD za teploty b) 250 °C a d) 90 °C.



Obrázek 4.14: Obrázek pořízený AFM, ze kterého můžeme vidět zrnitost vrstvy TiO₂ připravené pomocí ALD za teploty a) 200 °C a b) 90 °C.



Obrázek 4.15: a) Závislost počtu detekovaných elektronů (intenzita) na vazební energii vrstev TiO₂ připravených pomocí ALD. Vyznačení prvků obsažených ve vrstvách. b) Typický dublet Ti 2p, který se dělí na Ti 2p_{1/2} a Ti 2p_{3/2} a vyznačení tabulované polohy Ti 2p_{1/2} a Ti 2p_{3/2} [41].

Závěr

Cílem této práce bylo jednak seznámení se s principy metod ALD a CVD a experimentálními zařízeními na CEITEC Brno VUT a dále pak připravit tenké vrstvy dle požadavků Meopta - optika, s.r.o. pomocí depozice atomárních sil a porovnat je s vrstvami připravenými v Meopta pomocí depozice fyzikální.

Nejprve byly charakterizovány tenké vrstvy HfO_2 . U elipsometrie jsem u vrstev HfO_2 připravených pomocí ALD nemohl i po opakovaném měření a deponování dosáhnout perfektního fitu elipsometrických dat, a proto následovalo ověření tloušťky vrstev na SEM, které odhalilo téměř poloviční tloušťky a také vysokou drsnost a nerovnoměrnost vrstev. Co se týče propustnosti, vrstvy HfO_2 připravené pomocí ALD nevykazovaly typické interferenční zvlnění, spekuluji, že na vině bylo právě nerovnoměrné nanesení vrstvy, případně odlišné optické vlastnosti vrstvy (např. zvýšená absorpce v UV oblasti). Vrstvy HfO_2 byly dále charakterizovány pomocí AFM, které potvrdilo vysokou drsnost vrstev připravených pomocí ALD, která mohla být zapříčiněna nejspíše stářím prekursoru TDMAHf, který už byl používán po nějakou dobu. V poslední řadě bylo ověřeno správné chemické složení vrstev z ALD pomocí XPS. V budoucnu tak budou muset být depozice vrstev HfO_2 na ALD Ultratech/CambridgeNanoTech Fiji 200 zopakovány s novým prekurzorem TDMAHf a v případě obdobných problémů s tloušťkou vrstev bude muset být překalibrována růstová rychlost v receptech pro depozici vrstev HfO_2 .

Z příprav vrstev HfO_2 pomocí PVD bych vyhodnotil metodu magnetronovým napařováním z čistého, kovového Hf materiálu a následným dokysličením O_2 ve směsi s Ar jako nejvhodnější přípravu vzhledem ke kvalitám vrstvy připravené touto metodou, tedy vysokou propustností a indexem lomu, nízkou drsností povrchu a tedy vhodností pro následující vytvoření multivrstvy.

V dalším kroku proběhla charakterizace tenkých vrstev TiO_2 . Tloušťka vrstev byla opět ověřena na SEM a vzhledem k převýšení očekávaných 100 nm při depozici za teploty $250\text{ }^\circ\text{C}$ o $\approx 10\text{ nm}$ a při depozici za teploty $90\text{ }^\circ\text{C}$ o $\approx 18\text{ nm}$, tak bude muset být upravena růstová rychlost i v receptech pro depozici vrstev TiO_2 . Při měření optických vlastností se vrstva deponovaná pomocí ALD za teploty $250\text{ }^\circ\text{C}$ osvědčila jako nejúčinnější, vzhledem k nejvyššímu indexu lomu ze zpracovávaných vrstev TiO_2 , který se zároveň nejvíce přiblížil tabulované disperzní závislosti pro TiO_2 . Vrstva deponovaná pomocí ALD při $90\text{ }^\circ\text{C}$ nedosáhla tak kvalitních optických vlastností jako vrstva deponovaná při $250\text{ }^\circ\text{C}$, avšak v porovnání s vrstvou TiO_2 připravenou pomocí PVD obstála v disperzní závislosti a mírně zaostala v propustnosti. Vrstvy TiO_2 byly také charakterizovány pomocí AFM, z výsledků lze konstatovat, že při zvyšování teploty během depozice klesá drsnost i velikost zrn vrstev TiO_2 , a tak se zvyšuje vhodnost vrstvy pro následné vytvoření multivrstvy. U vrstev TiO_2 připravených pomocí ALD bylo také ověřeno správné chemické složení pomocí XPS.

Z příprav vrstev TiO_2 bych vyhodnotil metodu přípravy pomocí ALD za teploty $90\text{ }^\circ\text{C}$ jako nejúčinnější, vzhledem k velice nízké drsnosti vrstvy připravené touto metodou a to i přes mírně podprůměrné výsledky optických vlastností této vrstvy.

Literatura

- [1] Ballif, C.; Dicker, J.; Borchert, D.; Hofmann, T.: Solar Glass with Industrial Porous SiO₂ Antireflection Coating: Measurements of Photovoltaic Module Properties Improvement and Modelling of Yearly Energy Yield Gain. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, vol. 82, p. 331– 344 DOI: 10.1016/j.solmat.2003.12.004.
- [2] Leem, J. W.; Yu, J. S.; Heo, J.; Park, W.-K.; Park, J.-H.; Cho, W. J.; Kim, D. E.: Nanostructured Encapsulation Coverglasses with Wide-Angle Broadband Antireflection and Self-Cleaning Properties for III–V Multi-Junction Solar Cell Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, vol. 120, p. 555– 560 DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.038.
- [3] Raut, H.K.; Ganesh, V.A.; Nair, A.S.; Ramakrishna, S.: Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol.4, issue 10, p. 3779-3804 DOI: 10.1039/C1EE01297E.
- [4] Buskens, P.; Burghoorn, M.; Mourad, M., Ch., D.; Vroon, Z.: Antireflective Coatings for Glass and Transparent Polymers. *American Chemical Society*, 2016, vol. 32, p. 6781- 6793 DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00428.
- [5] Macleod, H., A.: Thin-Film Optical Filters (3rd Edition). 2001. ISBN: 0750306882
- [6] Chattopadhyay, S.; Huang, Y. F.; Jen, Y. J.; Ganguly, A.; Chen, K. H.; Chen, L. C.: Anti-Reflecting and Photonic Nanostructures. *Mater. Sci. Eng.*, 2010, p. 1-35 DOI: 10.1016/j.mser.2010.04.001.
- [7] Baumeister, P., W.: Optical Coating Technology, 1st ed. 2004 ISBN: 9780819453136
- [8] Langeron, J., P.: X-Ray Photoelectron-Spectroscopy (Xps) and Auger-Electron Spectroscopy (Aes). *Vide-Science Technique Et Applications*, 1988, vol. 43(244), p. 613-627 DOI: 10.1007/978-1-4614-9281-8_3.
- [9] Čechal, J.: Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie. Brno, 2006. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. RNDr. Petr Dub, CSc.
- [10] Bastl, Z.: Fotoelektronová spektroskopie ve třetím tisíciletí. *Chemické listy*, 2009, vol. 103, p. 373- 380. [online][cit. 2.4.2024] Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_05_373-380.pdf
- [11] Mattox, D., M.: The Foundations of Vacuum Coating Technology. 2003. ISBN: 9783540204107.
- [12] Martin, P., M.: Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology. 2010. ISBN: 9780815520313.
- [13] Mattox, D., M.: Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 2nd ed., 2010. ISBN: 9780815520375.

LITERATURA

- [14] CEITEC NANO: Atomic layer deposition system Ultratech/CambridgeNanoTech Fiji 200 (ALD).[online], [cit. 20.3.2024]. Dostupné z: <https://nano.ceitec.cz/atomic-layer-deposition-system-ultratech-cambridgenanotech-fiji-200-ald/>
- [15] Johnson, R., W.; Hultqvist, A.; Bent, S., F.: A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 2014, vol. 17, issue 5, P. 236-246. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [16] Miikkulainen, V.; Leskelä, M.; Ritala, M.; Puurunen, R.: ChemInform Abstract: Crystallinity of Inorganic Films Grown by Atomic Layer Deposition: Overview and General Trends. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, p. 021301. DOI: 10.1063/1.4757907
- [17] Parsons, G., N.; Elam, J., W.; George, S., M.; Haukka, S.; Jeon, H.; Kessels, W., M., M.; Leskelä, M.; Poodt, P.; Ritala, M.; Rossnagel, S., M.: History of atomic layer deposition and its relationship with the American Vacuum Society. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2013, vol. 31 , p. 050818-1/11. DOI: 10.1116/1.4816548.
- [18] Suntola, T.: Atomic layer epitaxy. *Mater Sci Reports*, 1989, vol. 4, p. 261-312. DOI: 10.1016/S0920-2307(89)80006-4.
- [19] Leskelä, M.; Ritala, M.: Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 409, p. 138-146. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00117-7.
- [20] Knoops, H., C., M.; Potts, S., E., Bol, A., A.; Kessels, W., M., M.: Atomic layer deposition: Handbook Of Crystal Growth (Second edition). 2015, p. 1101- 1134. ISBN: 9780444633040.
- [21] Ott, A., W.; Klaus, J. W.; Johnson, J., M.; George, S., M.: Al₃O₃ thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 409, p. 138-146. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)08934-1.
- [22] Nishizawa, J.; Abe, H.; Kurabayashi, T., J.: Molecular Layer Epitaxy. *Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, p. 1197. DOI: 10.1149/1.2114058.
- [23] Johnson, R., W.; Hultqvist, A.; Bent, S., F.: A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 2014, vol. 17, issue 5, P. 236-246. DOI:10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [24] Elam, J. W., Groner, M. D., and George, S. M.: Viscous Flow Reactor with Quartz Crystal Microbalance for Thin Film Growth by Atomic Layer Deposition. *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, vol. 73, p. 298139. DOI:10.1063/1.1490410.
- [25] Skarp, J. I.; Soininen, P. J.; Soininen, P., T.: ALE-reactor for large area depositions. *Appl. Surf. Sci.*, 1997, vol. 112, p. 251-254. DOI: 10.1016/S0169-4332(96)01000-8.
- [26] Dushman, S.: Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2nd ed., 1949. ISBN:0471228036.
- [27] George, S., M.: Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 111–131. DOI: 10.1021/cr900056b.

- [28] Kim, H., J.: Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing. *Vac. Sci. Technol. B*, 2003, vol. 21(6), p. 2231-2261. DOI: 10.1116/1.1622676
- [29] Azzam, R.M.A.; Bashara, N. M.: Ellipsometry and Polarized Light. *Nature*, 1977, p. 269, 270. DOI: 10.1038/269270a0.
- [30] Fujiwara, H.: Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. 2007. ISBN: 9780470060186.
- [31] Tompkins, H., G.: A User's Guide to Ellipsometry. 1993. ISBN: 9780323140003.
- [32] Halliday, Resnick, Walker: Fyzika 2. *Nakladatelství VUTIUM*, kapitola 33, p. 914 - 919. ISBN: 9788021418684.
- [33] Blanchard, C. R.: Atomic Force Microscopy. *The Chemical Educator*, 1996, vol 1, p. 1-8. DOI: 10.1007/s00897960059a.
- [34] Kubínek, R., Vůjtek, M., Holubová, R.: Mikroskopie atomárních sil. [online] [cit. 14.4.2024] Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/mfi.pdf>
- [35] Ceitec nano moodle, SPM Basics, 1. Introduction. [online] [cit. 14.4.2024] Dostupné z: <https://cfmoodle.ceitec.vutbr.cz/mod/page/view.php?id=645>
- [36] Ceitec nano moodle, SPM Basics, 4. Principles and basic scanning modes. [online] [cit. 14.4.2024] Dostupné z: <https://cfmoodle.ceitec.vutbr.cz/mod/page/view.php?id=657>
- [37] Potts, S.E.; Kessels, W., M., M.: Energy-enhanced atomic layer deposition for more process and precursor versatility. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, vol. 257, p. 3254-3270. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.06.015.
- [38] Merck. Solution and Vapor Deposition Precursors, 455199. [online] [cit. 8.4.2024] Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/455199>
- [39] Jellison, G., E.; Modine, F., A.: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69(3), p. 371- 373. DOI: 10.1063/1.118064
- [40] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0. [online] [cit. 23.5.2024] Dostupné z: <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Hf/PE>
- [41] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0. [online] [cit. 23.5.2024] Dostupné z: <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Ti/PE>
- [42] RefractiveIndex.INFO, Refractive index database, nk database. [online] [cit. 23.5.2024] Dostupné z: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Hf02&page=Al-Kuhaili>
- [43] RefractiveIndex.INFO, Refractive index database, nk database. [online] [cit. 23.5.2024] Dostupné z: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Ti02&page=Devore-o>