

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Příprava a charakterizace naprašovaných ZnO vrstev pro flexibilní
piezogenerátor

Autor: **Bc. Josef Němec**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.**

Akademický rok 2018/2019

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

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

V Plzni dne:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení	Jméno		
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 - Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie			
VEDOUČÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Jméno Olga		
PRACOVÍŠTĚ	ZČU - FST - KMM			
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	Příprava a charakterizace naprašovaných ZnO vrstev pro flexibilní piezogenerátor			

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2019
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	74	TEXTOVÁ ČÁST	74	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Tato diplomová práce má za cíl optimalizovat depozici piezoelektrické vrstvy ZnO pro použití ve flexibilním piezogenerátoru. V úvodu práce je stručný úvod do technologií, které získávají volnou energii z okolí a mění ji na elektrickou energii, dále je popsána podstata piezoelektrického principu. Podrobně je popsán postupný vývoj nanogenerátoru napětí zejména na bázi ZnO nanostruktur. Oxidu zinečnatému je věnována také jedna kapitola. V experimentální části je zjišťován vliv koncentrace kyslíku, depozičních teplot a dvou základních substrátů na napětí ve vrstvách. V práci jsou hodnoceny výsledky RTG difrakční analýzy a výsledky z měření reziduálního napětí ve vrstvách. Dále jsou hodnoceny optické a elektrické vlastnosti.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	<i>Energy harvesting, piezoelektrický jev, nanogenerátor napětí, oxid zinečnatý, magnetronové naprašování, RTG difrakce, zbytkové napětí</i>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname	Name	
FIELD OF STUDY	3911T016 - Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Name Olga	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Production and characterization of sputtered ZnO layers for flexible piezogenerator		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2019
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	74	TEXT PART	74	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This thesis aims to optimize the deposition of the piezoelectric ZnO layer for use in a flexible piezo devices. There is introduction to technologies that acquire free energy from the environment and transform it into electrical energy in the introduction of this thesis. The next part describes the essence of piezoelectric principle. The gradual development of the voltage nanogenerator, especially based on ZnO nanostructures, is described in detail. One chapter is also devoted to zinc oxide. One chapter is also devoted to zinc oxide In the experimental part the influence of oxygen concentration, deposition temperatures and two basic substrates on stress in layers is investigated. The results of X-ray diffraction analysis and results from the residual stress measurements in layers are evaluated. Also optical and electrical properties of these layers are investigated.
KEY WORDS	Energy harvesting, piezoelectricity, nanogenerator, zinc oxide, magnetron sputtering, RTG, residual stress

Poděkování

Chtěl bych upřímně poděkovat paní doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D. a zejména panu Ing. Petru Novákovi, Ph.D. nejen za odborné vedení během tvorby této práce. Děkuji za věnovaný čas, přátelský přístup, nekonečnou trpělivost, nabyté zkušenosti a za cenné rady. Dále děkuji panu Ing. Zdeňku Jansovi za provedení RTG difrakční analýzy.

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CEDAMNF, reg. č. . CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_003/0000358, který je spolufinancován z EFRR v rámci programu MSMT OP VVV.

Obsah

1	Seznam užitých zkratk a symbolů	9
2	Úvod	11
3	Alternativní zdroj energie.....	12
3.1	Zdroje volné energie	12
3.2	Využití technologie <i>energy harvesting</i>	14
4	Piezelektrický děj	15
4.1	Základní princip.....	15
4.2	Lineární piezelektrické stavové rovnice	15
4.3	Materiálové charakteristiky	19
4.3.1	Curieho teplota	19
4.3.2	Piezelektrická napěťová konstanta	19
4.3.3	Piezelektrická nábojová konstanta	20
4.3.4	Permitivita	20
4.3.5	Youngův modul pružnosti.....	20
4.3.6	Elastická poddajnost.....	20
4.3.7	<i>Coupling</i> faktor	20
4.3.8	Rezonanční a antirezonanční frekvence	21
4.4	Piezelektrické materiály	21
4.4.1	Monokrystaly	22
4.4.2	Polykrystaly, keramika	22
4.4.3	Organické polymery	22
4.4.4	Kompozity a nanostruktury	22
4.4.5	Princip piezelektriny v nanostrukturách ZnO	24
5	Nanogenerátor napětí	25
5.1	Využití nanogenerátoru napětí.....	25
5.2	Zařízení na bázi ZnO nanotyčinek.....	25
5.2.1	Příprava nanotyčinek ZnO	28
5.3	Další zařízení	29
6	Materiál oxid zinečnatý.....	30
7	Motivace k experimentu	34
7.1	Postup experimentu	34

8	Příprava vzorků	35
8.1	Depoziční aparatura	35
8.1.1	Čerpací a vakuový systém	35
8.1.2	Pracovní vakuová komora	36
8.1.3	Elektrický systém	37
8.2	Příprava základních substrátů	37
8.3	Depozice vrstev	38
9	Analytické metody	41
9.1	Měření tloušťky	41
9.2	Hodnocení optických vlastností	42
9.2.1	Měření na UV/Vis spektrofotometru	42
9.3	Hodnocení elektrických vlastností	43
9.3.1	Měření rezistivity	43
9.4	Rentgenová difrakční analýza	44
9.5	Měření zbytkového napětí	47
10	Výsledky	51
10.1	Měření tloušťky	51
10.2	Optické měření	53
10.3	Hodnocení elektrických vlastností	55
10.4	Rentgenová difrakční analýza	57
10.5	Měření zbytkového napětí	62
11	Diskuze výsledků	66
12	Závěr	69
13	Použitá literatura	70

1 Seznam užitých zkratk a symbolů

AFM	mikroskop atomárních sil
AZO	hliníkem dopovaný oxid zinečnatý
AGZO	hliníkem a galliem dopovaný oxid zinečnatý
BTO	titaničitan barnatý
DC	stejnoseměrný proud (<i>Direct Current</i>)
EH	<i>energy harvesting</i>
GZO	galliem dopovaný oxid zinečnatý
ITO	indiem dopovaný oxid ciničitý
MEMS	mikroelektronické mechanické systémy
NTC	Nové technologie – výzkumné centrum
PE	polyetylen
PEDOT	polyethylenedioxythiophen
PES	polyester
PET	polyethylentereftalát
PT	titaničitan olovnatý
PVC	polyvinylchlorid
PVDF	polyvinylidendifluorid
PVF	polyvinylfluorid
PZ	zirkoničitan olovnatý
PZT	olovo - zirkonát - titanát
RF	radiofrekvenční naprašování (<i>Radio Frequency</i>)
RTG	rentgenové
TCO	transparentní vodivé oxidy
UV	ultrafialové záření
ULP	nízkopříkonová elektronika (<i>Ultra Low Power</i>)
ZnO	oxid zinečnatý
$c_{\lambda\mu}$ [m^{-2}N]	elastický piezoelektrický modul
d [m]	mezirovinná vzdálenost
d_{ik} [CN^{-1}]	piezoelektrický nábojový koeficient
D_i [Cm^{-2}]	indukce elektrického pole
E_i [NC^{-1}]	intenzita elektrického pole

E [Pa]	Youngův modul pružnosti v tahu
f_a [Hz]	antirezonanční frekvence
f_r [Hz]	rezonanční frekvence
g_{ij} [m^2C^{-1}]	piezoelektrický napěťový koeficient
k [-]	<i>coupling faktor</i>
K [-]	dielektrická konstanta
L [m^{-1}]	křivost povrchu
n [-]	difrakční řád
P [W]	výkon
p_T [Pa]	depoziční tlak
R [m]	poloměr křivosti povrchu
S_λ [-]	mechanická deformace
S [m^2N^{-1}]	elastická poddajnost
$s_{\lambda\mu}$ [m^2N^{-1}]	elastický piezoelektrický koeficient
T_λ [Pa]	elastické napětí
T_p [K]	teplota prostředí
T_d [K]	teplota během depozice
α_{film} [K^{-1}]	koeficient lineární teplotní roztažnosti tenké vrstvy
α_{sub} [K^{-1}]	koeficient lineární teplotní roztažnosti základního substrátu
β_{ik} [mF^{-1}]	impermeabilita
ϵ_0 [Fm^{-1}]	permitivita vakua
ϵ_r [-]	relativní permitivita
ϵ [Fm^{-1}]	permitivita
Φ_{Ar} [sccm]	průtok argonu
Φ_{O_2} [sccm]	průtok kyslíku
λ [m]	vlnová délka
Θ [°]	Braggův úhel
σ_i [Pa]	intrinsické (růstové) pnutí
σ_T [Pa]	teplotní pnutí
σ_e [Pa]	extrinsické pnutí
σ_{PC} [Pa]	fyzikálně chemické pnutí
$\sigma_1 + \sigma_2$ [Pa]	biaxiální napětí
μ [-]	Poissonova konstanta

2 Úvod

Technologie *energy harvesting* představují zajímavý způsob, jak využít volnou energii z našeho okolí pro získání určitého množství elektrické energie. Již dlouhou dobu jsou známé piezogenerátory pod rušnou vozovkou či v tanečních klubech pod podlahou. Velmi rozšířené jsou solární články. Flexibilní nanogenerátor nabízí možnost vytvořit elektrickou energii pro napájení mobilního zařízení (holter, bezdrátové senzory). Oxid zinečnatý plní v konstrukci tohoto zařízení velmi důležitou roli. Dopovaný oxid zinečnatý se jeví jako vhodná náhrada transparentní elektrody ITO a aktivní piezoelektrické nanotyčinky ZnO mohou být pro zjednodušení a zlevnění výroby celého zařízení nahrazeny tenkou vrstvou oxidu zinečnatého. Pokud tedy v nanogenerátoru napětí bude použita transparentní elektroda AZO a piezoelektrická vrstva ZnO, mohlo by to vést k ušetření složitého technologického kroku a celé zařízení by mohlo být vyrobeno magnetronovým napařováním bez vyjmutí z depoziční komory.

První část této práce je věnována stručnému úvodu do technologií *energy harvesting*. Dále je podrobně rozebrána problematika piezoelektrického jevu. Ve třetí části této práce je popsán postupný vývoj a různé konstrukční varianty nanogenerátoru napětí, zejména na bázi nanostruktur oxidu zinečnatého jako aktivního piezoelektrického prvku. Čtvrtá kapitola je věnována samotnému materiálu ZnO, který je právem označován jako důležitý materiál budoucnosti.

Dále práce pokračuje svoji experimentální částí, na jejímž úvodu je popsána depoziční aparatura, příprava substrátů a parametry všech depozičních procesů (celkem 14 sad vrstev). Důvodem tohoto experimentálního programu je prozkoumat vliv kyslíku, depoziční teploty a dvou základních substrátů na napětí ve vrstvách oxidu zinečnatého. Na tuto kapitolu navazuje podrobný popis analytických metod a použitých zařízení pro analýzu vytvořených vzorků.

Všechny změřené a vypočtené hodnoty jsou shrnuty v desáté kapitole, na kterou navazuje kapitola 11, ve které jsou dosažené výsledky diskutovány.

3 Alternativní zdroj energie

Pojem *energy harvesting* (často jen EH) lze volně přeložit jako získávání energie (doslova její sklizeň), ale obvykle se užívá jen anglický výraz. *Energy harvesting* označuje různé metody získávání určitého množství energie z okolního prostředí, kde se dějí procesy, které mohou být zajímavými zdroji energie. Cílem různých technologií EH je využití volné energie, která by jinak v mnoha případech byla ztracena. Technologie *energy harvesting* se zaměřuje na využití především tepla, světla, zvukových či jiných vibrací z okolí, elektromagnetického smogu či pohybu člověka. Pro zachycení této volné energie lze využít fotovoltaický článek, piezoelektrický element, Peltierův článek, elektromagnetický nebo elektrostatický generátor.

Jednoduše řečeno, jedná se o konverzi energie z okolí na využitelnou elektrickou energii s případným uskladněním takto přeměněné energie ve vhodných elektronických obvodech nebo součástkách (baterie nebo kondenzátory).

Zařízení pracující na tomto principu lze využít jako zdroj energie pro nízkopříkonové zařízení (ULP - *Ultra Low Power*), které je nutné napájet bezdrátově, popř. pro zařízení, kde by byla instalace kabelového vedení velice náročná (např. zařízení pro sledování čistoty ovzduší či vody). Cílem této technologie je snížit závislost mobilních zařízení na kapacitě baterií či na bateriích úplně [1-4].

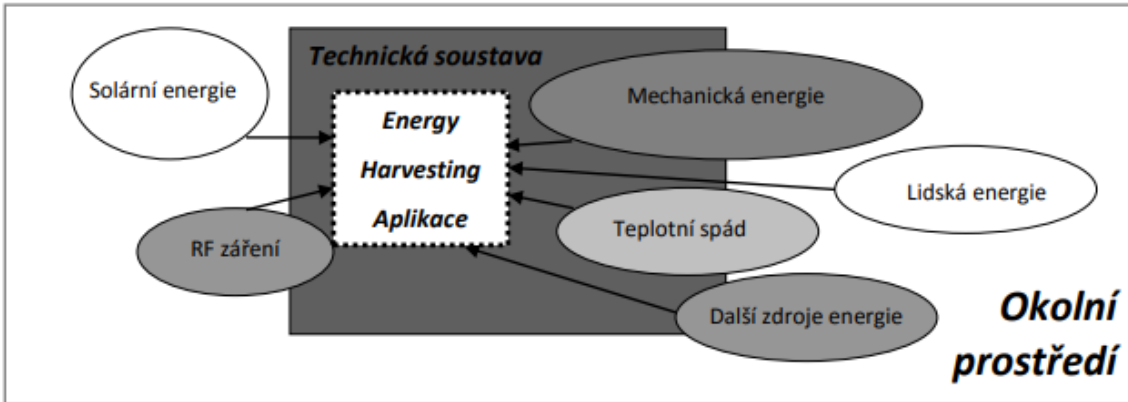
Energy harvesting patří mezi klíčové technologie vytipované do roku 2020. Se stále vyššími požadavky na nižší spotřebu elektrických zařízení a se stále se zvyšující účinností zdrojů EH se s největší pravděpodobností spousta zařízení stane mobilními v tom pravém slova smyslu [5].

3.1 Zdroje volné energie

Fyzikální zdroje volné energie jsou schopné dodávat potřebnou energii kontinuálně či nárazově. Pro optimální fungování technologií *energy harvesting* je nemožné využívat jen jeden fyzikální zdroj energie. Je nutné kombinovat různé typy zdrojů pro dostatečné zajištění napájení. Při volbě zdrojů je nutné uvažovat podmínky v místě provozu daného zařízení a rozhodovat se dle příslušné aplikace zdroje.

Okolní zdroje energie lze rozdělit na stejnosměrné a střídavé zdroje. Mezi stejnosměrné zdroje se řadí zdroje využívající intenzitu světla či teplotního rozdílu. Střídavé zdroje využívají vibrace, piezoelektrický jev či elektromagnetickou indukci. Získaná energie musí být usměrněna tak, aby na výstupu byl DC výstupní výkon. Vzhledem k tomu, že fyzikální energie je závislá na čase a okolních podmínkách, je získaná energie ukládána ve vyrovnávací paměti (baterie). Baterie zároveň zajistí fungování zařízení i v případech, kdy není dostupný žádný zdroj volné energie [4].

Na obrázku 1 jsou znázorněny možné zdroje volné energie, kterou mohou technologie *energy harvesting* přeměnit na elektrickou energii.



Obrázek 1: Možné zdroje energie pro technologie EH [4]

Možný zdroj volné energie, kterou je možné získat, je mechanická a tepelná energie lidského či zvířecího těla, která vzniká například při pohybu. Již na počátku 20. století existovala zařízení, která využívala energii člověka (např. rádia na kličku). Spotřeba energie průměrného člověka je 10,5 MJ za den, což odpovídá asi 120 W ztrátové energie, kterou se snaží technologie typu *energy harvesting* zachytit a dále využít.

Mimo odpadní mechanické a tepelné energie produkované při pohybu člověka, je lidské tělo zdrojem i další energie (srdeční tep a průtok krve), kterou lze použít pro autonomní fungování implantovaných mikro nebo nanosystémů.

Dále lze využít přírodní energii jako vítr, průtok vody, energii mořských vln či solární energii. Takovéto přírodní zdroje jsou teoreticky neomezené. Právě solární energie je dnes pravděpodobně nejpoužívanější zdroj volné energie, kdy po dopadu fotonu na polovodivý materiál s PN přechodem je uvolněn elektron. Nevýhodou je výrazná závislost výstupních hodnot na okolních podmínkách (účinnost se pohybuje mezi 9 a 46 %).

V každém výrobním podniku je možné využít mechanickou energii vyvolanou otřesy strojů a dalších výrobních zařízení. Systémy EH využívají elektromechanický či piezoelektrický převod. Energie získaná z otřesů je založena na relativním pohybu hmoty zavěšené na pružině vůči pevnému rámu. Mechanické zrychlení je vytvořeno otřesy, které způsobuje kmitání zavěšené hmoty a potřebná tlumicí energie (materiálové tlumení nebo tření) je využita k přeměně na elektrickou energii pomocí magnetického pole (elektromagnetické či magnetostrikční), napětí na elektrodách piezoelektrického materiálu (piezoelektrické) či elektrického pole (elektrostatické).

Perspektivním zdrojem volné energie je akustický signál, který je výsledkem tlakové vlny vytvořené mechanickým zdrojem vibrací. Lidské ucho takové vlny detekuje a převádí na elektrické signály. Na stejném principu jako lidské ucho fungují i sběrná zařízení tohoto signálu.

Technologie *energy harvesting* mohou využívat termoelektrický princip, kdy již při rozdílu několika stupňů Celsia jsou schopny generovat výstupní výkon až 40 mW z plochy 0,5 cm². Tohoto principu je využito při provozu automobilu či na rozhraní země/vzduch/voda nebo na rozhraní lidská kůže/vzduch.

Dále lze využít pyroelektrického jevu. To je schopnost některých materiálů generovat elektrický proud při změně jejich teploty. Teplotní stabilita pyroelektrických materiálů je až 1200 °C. To umožňuje získat energii z vysokoteplotních zdrojů, které vykazují podstatně vyšší termodynamickou účinnost [4-6].

3.2 Využití technologie *energy harvesting*

Jak využít rotační pohyb ke generování elektrické energie, ukazuje kolečko bezdrátové počítačové myši. Elektrický generátor je napájen energií vzniklou otáčením kolečka při pohybu myši. Počítačová myš potřebuje příkon 2,2 mW. Elektrická energie získaná navrženým systémem je větší než 3 mW a je dostačující pro komunikaci myši s počítačem na vzdálenost jednoho metru [5].

V blízké době bude pravděpodobně běžně dostupné tzv. *smart* oblečení, kdy při pohybu dojde k deformaci piezoelektrického materiálu a bude možné dobít si mobilní telefon či vyrobit elektrickou energii pro světelné diody v reflexním oblečení [7, 8].

Piezoelektrický jev je dále využíván v podlaze různých tanečních klubů, kdy při tanečních krocích je deformován piezoelektrický materiál v podlaze, stejně tak jako pod rušnou vozovkou či železniční tratí [9].

Při jízdě automobilu je 10 % paliva spotřebováno na překonání tření mezi pneumatikou a vozovkou. Tato energie je přitom obvykle ztracena. Využitím nanogenerátoru na principu triboelektrického jevu lze tuto energii zpětně získat a dále využít [10].

V předchozím textu je zmíněno využití technologií *energy harvesting* zejména v mikro či nanoměřítku (napájení různých senzorů, lékařských zařízení), ale existují i zařízení, ve kterých je využití zdrojů *energy harvesting* již na první pohled jasně patrné.

Obrovským zdrojem volné energie je město a jeho zástavba. Novým trendem v architektuře je směr nazvaný jako *urban wind farming* (doslova sklizeň větru v městském prostředí). V městském prostředí vane vítr s obrovským energetickým potenciálem. Švédské architektonické studio *Belatchev Architecture* představilo projekt budovy *Strawscrapper* (řasinková budova). Jedná se v podstatě o obří piezoelektrickou elektrárnu. Řasinky jsou tenké a lehké a k jejich ohybu stačí jen slabý poryv větru. Řasinkové elektrárny mají oproti větrným turbínám řadu výhod – jsou estetické, tiché a podstatně bezpečnější pro okolí. Obdobně funguje i představený projekt budovy *Soundscraper* využívající akustických vibrací produkovaných městem [11, 12].



Obrázek 2: Řasinková budova *Strawscrapper* [11]

4 Piezoelektrický děj

Piezoelektrický děj byl poprvé popsán v roce 1880 bratry Pierre a Jucquesem Curie, kteří pozorovali, že krystal turmalínu (později i křemene) stlačený v určitých směrech, vykazuje na určitých plochách elektrický náboj. Za tento objev oba obdrželi Nobelovu cenu. V roce 1881 byl objeven i opačný jev, kdy po přivedení elektrického náboje na určité roviny krystalu, dojde v určitých směrech k jeho deformaci [13].

4.1 Základní princip

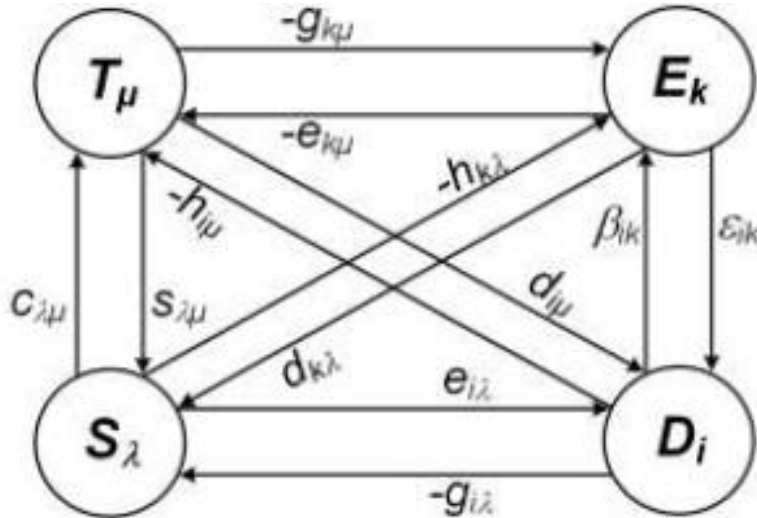
Piezoelektrický jev lze pozorovat jen u některých materiálů. Přímý i nepřímý piezoelektrický jev nerozlučně souvisí s deformací krystalové mřížky. Mřížka každého krystalu je tvořena kladně a záporně nabitými ionty, které jsou vázány v pravidelně uspořádaném a pravidelně se opakujícím vzoru. Prostorová distribuce těchto nábojů je taková, že opačné náboje se navzájem kompenzují a krystal je tak v nezdeformovaném stavu elektricky neutrální. O tom, zda má krystal piezoelektrické vlastnosti, rozhoduje symetrie dané buňky. Deformace krystalu se středem symetrie způsobí posunutí nosičů náboje, ale vzájemná kompenzace nábojů není narušena a generovaný elektrický náboj na povrchu krystalu je tak nulový.

Piezoelektrický materiál je krystal postrádající střed symetrie. Při stlačení takového krystalu se těžiště kladného a záporného iontu, která v nezdeformovaném stavu souhlasí, vzájemně posunou. Z jednotlivých krystalů se stanou elektrické dipóly, díky kterým na určitých plochách krystalu vznikne elektrický náboj opačné polarity, než jaká je polarita vnitřního elektrického pole v krystalu. Tento jev se nazývá polarizace. Jakmile přestane působit na krystal mechanické napětí, polarizace vymizí a materiál je opět elektricky neutrální. Polarizaci je možné vyvolat i jiným zatížením než tlakem (např. tahem, kdy je ale generovaný náboj na povrchu krystalu opačné polarity než při stlačení krystalu). Velikost generovaného elektrického náboje je přímo úměrná napětí, které na krystal působí. Piezoelektrický jev může být tedy jednoduše definován jako vlastnost určitých materiálů, které při změně mechanického zatížení vykazují elektrický potenciál [6, 8, 13-20].

4.2 Lineární piezoelektrické stavové rovnice

Úplný popis piezoelektřiny zahrnuje 24 stavových rovnic, které popisují vztah mezi piezoelektrickými, tepelnými, pyroelektrickými, elastickými a dielektrickými vlastnostmi daného materiálu. Popis vychází z tzv. Heckmannova diagramu a zahrnuje složky tenzorů mechanické deformace S_λ [-] a elastického napětí T_λ [$N \cdot m^{-2}$]. Další dvojici (elektrické veličiny) tvoří složky vektorů indukce elektrického pole D_i (elektrické posunutí) [$C \cdot m^{-2}$] a intenzity elektrického pole E_i [$N \cdot C^{-1}$]. Poslední dvojice zahrnuje vliv absolutní teploty a entropie.

Pokud je zanedbán vliv termodynamické složky, redukovaný Heckmannův diagram znázorněný na obrázku 3 vyjadřuje vztah mezi složkami mechanických veličin S a T a mezi elektrickými veličinami D a E [13, 18, 21].



Obrázek 3: Redukovaný Heckmannův diagram [21]

Počet lineárních stavových rovnic je v tomto případě redukován na osm. Čtyři rovnice popisující inverzní piezoelektrický jev a čtyři přímý piezoelektrický jev [13, 18, 21].

Stavové rovnice popisující nepřímý piezoelektrický jev:

$$S_{\lambda} = s_{\lambda\mu}^E T_{\mu} + d_{k\lambda} E_k \quad (1)$$

$$S_{\lambda} = s_{\lambda\mu}^D T_{\lambda} + g_{i\lambda} D_i \quad (2)$$

$$T_{\mu} = c_{\lambda\mu}^E S_{\lambda} - e_{k\mu} E_k \quad (3)$$

$$T_{\mu} = c_{\lambda\mu}^D S_{\lambda} - h_{i\mu} D_i \quad (4)$$

Stavové rovnice popisující přímý piezoelektrický jev:

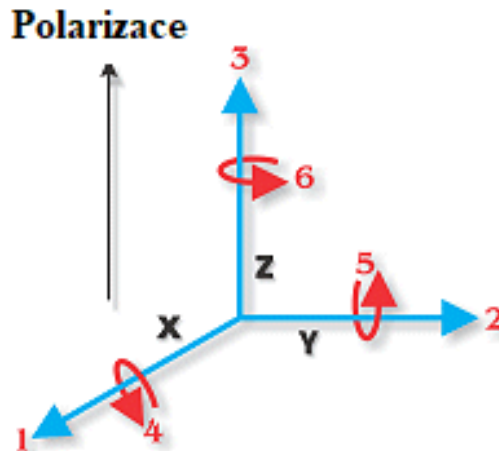
$$D_i = d_{i\mu} T_{\mu} + \epsilon_{ik}^T E_k \quad (5)$$

$$D_i = e_{i\lambda} T_{\mu} + \epsilon_{ik}^S E_k \quad (6)$$

$$E_k = -g_{k\mu} T_{\mu} + \beta_{ik}^T D_i \quad (7)$$

$$E_k = -h_{k\lambda} T_{\lambda} + \beta_{ik}^S D_i \quad (8)$$

Význam jednotlivých stavových rovnic lze názorně ukázat převedením do grafické podoby (viz obrázek 4). V této ortogonální soustavě jsou osám x, y a z přiřazeny čísla 1, 2 a 3 a rovinám xy, xz a yz odpovídají čísla 4, 5 a 6. Vektor polarizace E je rovnoběžný se svislou osou (číslo 3).



Obrázek 4: Hodnoty indexů piezoelektrických konstant [20]

Mechanické veličiny deformace S_λ a elastické napětí T_λ tvoří šest složek, kde λ nabývá hodnot 1 až 6. Složky 1, 2, 3 odpovídají třem různým na sebe kolmým směrům a složky 4, 5, 6 jsou určeny rovinou, ve které se deformace nebo elastické napětí nachází. Elektrické složky (intenzita elektrického pole E_i a posunutí D_i) mají tři složky, které odpovídají směrům 1 až 3.

Piezoelektrické materiálové konstanty jsou definovány při konstantních hodnotách zbylých nezávislých parametrů. Horní index E u elastických koeficientů $s_{\lambda\mu}^E$ a modulů $c_{\lambda\mu}^E$ udává, že jsou definovány pro konstantní elektrické pole (tzn. elektrody jsou zkratovány). Horním indexem D je označována konstantní hodnota indukce elektrického pole ($s_{\lambda\mu}^D$ a $c_{\lambda\mu}^D$). To znamená, že elektrody jsou rozpojeny. Permittivita ϵ a impermeabilita β jsou definovány při konstantním elektrickém poli (ϵ_{ik}^D a β_{ik}^D) nebo za konstantní deformace (ϵ_{ik}^S a β_{ik}^S) [13, 20-21].

V tabulce 1 jsou uvedeny jednotlivé piezoelektrické, dielektrické a elastické koeficienty charakterizující chování piezoelektrického materiálu. Dále ještě existují konstanty kalorimetrické a pyroelektrické [13, 18, 20, 21].

Tabulka 1: Materiálové charakteristiky objevující se v lineárních piezoelektrických stavových rovnicích [13, 18, 21]

	Koeficient	Definice	Rozměr
Skupina elastických koeficientů	Elastický koeficient při konstantním elektrickém poli	$s_{\lambda\mu}^E = \left(\frac{\partial S_{\lambda}}{\partial T_{\mu}}\right)_{E=\text{konst}}$	m^2N^{-1}
	Elastický koeficient při konstantní elektrické indukci	$s_{\lambda\mu}^D = \left(\frac{\partial S_{\lambda}}{\partial T_{\mu}}\right)_{D=\text{konst}}$	m^2N^{-1}
	Elastický modul při konstantním elektrickém poli	$c_{\lambda\mu}^E = \left(\frac{\partial T_{\lambda}}{\partial S_{\mu}}\right)_{E=\text{konst}}$	m^2N
	Elastický modul při konstantní elektrické indukci	$c_{\lambda\mu}^D = \left(\frac{\partial T_{\lambda}}{\partial S_{\mu}}\right)_{D=\text{konst}}$	m^2N
Skupina dielektrických koeficientů	Permitivita při konstantním elastickém napětí	$\varepsilon_{ik}^T = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_k}\right)_{T=\text{konst}}$	Fm^{-1}
	Permitivita při konstantní deformaci	$\varepsilon_{ik}^S = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_k}\right)_{S=\text{konst}}$	Fm^{-1}
	Impermeabilita při konstantním elastickém napětí	$\beta_{ik}^T = \left(\frac{\partial E_k}{\partial D_i}\right)_{T=\text{konst}}$	mF^{-1}
	Impermeabilita při konstantní deformaci	$\beta_{ik}^S = \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_k}\right)_{S=\text{konst}}$	mF^{-1}
Skupina piezoelektrických koeficientů	Nábojový koeficient při konstantním elektrickém poli a elastickém napětí	$d_{i\lambda} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_{\lambda}}\right)_{E=\text{konst}} = \left(\frac{\partial S_{\lambda}}{\partial E_i}\right)_{T=\text{konst}}$	CN^{-1}
	Napět'ový koeficient při konstantní elektrické indukci a elastickém napětí	$g_{i\lambda} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial T_{\lambda}}\right)_{D=\text{konst}} = \left(\frac{\partial S_{\lambda}}{\partial E_i}\right)_{T=\text{konst}}$	m^2C^{-1}
	Piezoelektrický modul při konstantní elektrické indukci a deformaci	$h_{i\lambda} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_{\lambda}}\right)_{D=\text{konst}} = -\left(\frac{\partial T_{\lambda}}{\partial D_i}\right)_{S=\text{konst}}$	VmN^{-1}
	Piezoelektrický modul při konstantním elektrickém poli a deformaci	$e_{i\lambda} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_{\lambda}}\right)_{E=\text{konst}} = -\left(\frac{\partial T_{\lambda}}{\partial E_i}\right)_{S=\text{konst}}$	C^{-1}N

4.3 Materiálové charakteristiky

V literatuře se často objevují rovnice popisující piezoelektrické chování materiálu v tomto tvaru:

$$S = sT + dE \quad (9)$$

$$D = dT + \varepsilon^T E \quad (10)$$

Kompletní matice piezoelektrických koeficientů je zapsána jako:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & s_{14}^E & s_{15}^E & s_{16}^E \\ s_{12}^E & s_{22}^E & s_{23}^E & s_{24}^E & s_{25}^E & s_{26}^E \\ s_{13}^E & s_{23}^E & s_{33}^E & s_{34}^E & s_{35}^E & s_{36}^E \\ s_{14}^E & s_{24}^E & s_{34}^E & s_{44}^E & s_{45}^E & s_{46}^E \\ s_{15}^E & s_{25}^E & s_{35}^E & s_{45}^E & s_{55}^E & s_{56}^E \\ s_{16}^E & s_{26}^E & s_{36}^E & s_{46}^E & s_{56}^E & s_{66}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{12} & d_{22} & d_{23} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{12} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & \varepsilon_{12}^T & \varepsilon_{13}^T \\ \varepsilon_{12}^T & \varepsilon_{22}^T & \varepsilon_{23}^T \\ \varepsilon_{13}^T & \varepsilon_{23}^T & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (12)$$

V následujícím textu jsou podrobněji popsány v piezoelektrické nejčastěji používané materiálové charakteristiky [13, 20-24].

4.3.1 Curieho teplota

Pokud teplota materiálu dosáhne takové hodnoty, kdy je symetrická mřížka energeticky výhodnější, ztrácí materiál veškeré své piezoelektrické vlastnosti. Při této teplotě (často označována jako kritická teplota) se krystalická mřížka postrádající střed symetrie změní v energeticky výhodnější symetrickou mřížku. Materiál ztrácí schopnost samovolné polarizace buď skokově nebo spojitě. Hodnota Curieho teploty se s vývojem nových piezoelektrických materiálů neustále zvyšuje [13, 18, 25].

4.3.2 Piezoelektrická napěťová konstanta

Tato konstanta udává velikost generovaného elektrického pole při působení mechanického napětí pro přímý piezoelektrický jev. Pro inverzní jev udává mechanické přetvoření, které je vyvoláno působícím elektrickým polem. Tato konstanta je důležitá zejména u materiálů používaných na výrobu piezoelektrických snímačů [13, 20, 25, 26].

Vztah 13, který vyjadřuje piezoelektrickou napěťovou konstantu, byl vyjádřen úpravou lineárních stavových rovnic:

$$g = \frac{d}{\varepsilon^T} [VmN^{-1}] \quad (13)$$

4.3.3 Piezoelektrická nábojová konstanta

Tato konstanta je určena velikostí náboje, který je generován materiálem působením mechanického napětí, popř. opačně, kdy konstanta určuje velikost mechanické deformace při působení určitého elektrického náboje. Piezoelektrická nábojová konstanta je důležitá zejména pro materiály, které se využívají v oblečení [18, 22, 23, 26].

Vztah 14, který vyjadřuje piezoelektrickou nábojovou konstantu, byl rovněž vyjádřen úpravou lineárních stavových rovnic:

$$d = k\sqrt{\varepsilon^T s^E} [CN^{-1}] \quad (14)$$

4.3.4 Permittivita

Tato dielektrická konstanta určuje změnu dielektrika při působení elektrického pole. Absolutní permittivita je dána jako součin permittivity vakua ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} Fm^{-1}$) a relativní permittivity daného materiálu ε_r dle vztahu:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r [Fm^{-1}] \quad (15)$$

Pro popis piezoelektrických materiálů se často užívá dielektrická konstanta K, která je definována jako poměr relativní a absolutní permittivity [13, 20, 25, 26]:

$$K = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon} [-] \quad (16)$$

4.3.5 Youngův modul pružnosti

Youngův modul pružnosti v tahu E (v zahraniční literatuře bývá často označován Y) určuje tuhost materiálu. Youngův modul pružnosti je dán jako poměr mechanického napětí k poměrné deformaci materiálu v daném směru [13, 20, 26].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [Nm^{-2}] \quad (17)$$

4.3.6 Elastická poddajnost

Mechanicky zatížený piezoelektrický materiál generuje elektrické pole, které brání deformaci materiálu. Proto se pro charakteristiku materiálových vlastností často užívá elastická poddajnost.

Elastická poddajnost je převrácená hodnota Youngova modulu pružnosti v tahu. Hodnota je rozdělena na S^E a S^D , tedy na hodnoty udávající míru poddajnosti při konstantním elektrickém poli, resp. při konstantní hustotě elektrického náboje [13, 20, 25, 26].

4.3.7 Coupling faktor

Piezoelektrický převodník převádí vstupní mechanickou energii na energii elektrickou v poměru daném elektromechanickým *coupling* faktorem:

$$k^2 = \frac{\text{získaná elektrická energie}}{\text{vstupní mechanická energie}} [-] \quad (18)$$

Tento faktor udává, že lze dosáhnout libovolně velkého výkonu v případě, že i zdroj mechanické energie je dostatečně velký. V praxi je však nutné uvažovat to, že velikost vstupního výkonu je konečná. Tento fakt by měl být brán v úvahu při hodnocení účinnosti zařízení [13, 20, 24].

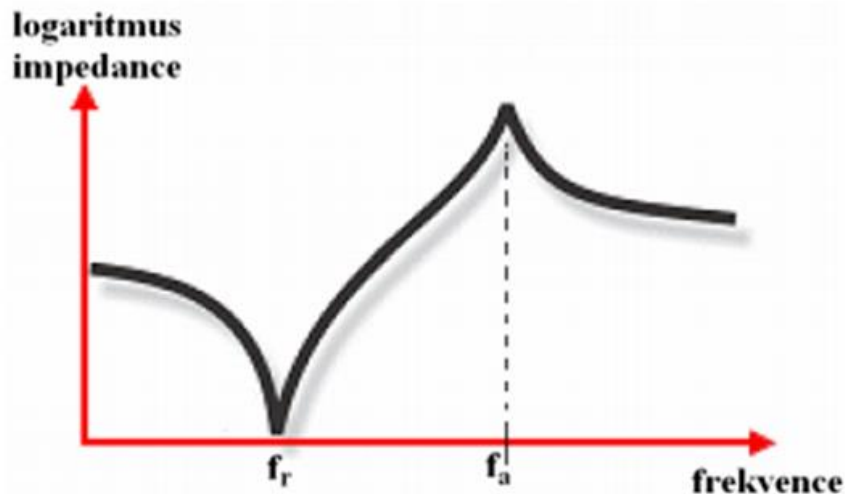
4.3.8 Rezonanční a antirezonanční frekvence

Účinnost konverze mechanické energie na elektrickou či naopak je u piezoelektrických prvků závislá na velikosti budící frekvence.

Pro libovolný tvar piezoelektrického prvku lze nalézt takovou frekvenci, kdy mechanické kmitání aktivního prvku je nejbližší elektrickému kmitání. Tato hodnota se nazývá rezonanční frekvence f_r [Hz]. Impedance piezoelektrického prvku je při této hodnotě frekvence nejnižší (jednotky $k\Omega$).

Opačný stav nastane při antirezonanční frekvenci f_a [Hz]. Impedance piezoelektrického prvku je při této frekvenci nejvyšší (řádově až $M\Omega$).

Výstupní výkon zařízení rapidně klesá se vzdalováním se od rezonanční frekvence. Několik studií se ale zabývá multifrekvenčním zařízením, kdy v zařízení funguje několik aktivních piezoelektrických prvků, každý naladěný na jinou frekvenci [13, 20, 24-26].



Obrázek 5: Závislost impedance na frekvenci [25]

4.4 Piezoelektrické materiály

Původně byl piezoelektrický jev pozorován na krystalu turmalínu, ale se stále širším průmyslovým využitím piezoelektriny (zejména za druhé světové války a později) byl věnován výzkumu těchto látek stále větší prostor. Piezoelektrické vlastnosti byly pozorovány u celé řady krystalů, ale vhodnou technickou aplikaci umožňovaly jen dostatečně velké a homogenní krystaly. Nevýhodou přírodních krystalů je jejich nedokonalá čistota. Vysoká poptávka po piezoelektrických materiálech vyžadovala mimo přírodních krystalů i jejich průmyslovou výrobu.

Piezoelektrické materiály jsou pevné látky a lze je rozdělit podle mnohých hledisek. Nejčastější dělení je dle jejich struktury na:

- krystalické piezoelektrické látky (monokrystaly)
- polykrystalické piezoelektrické látky (piezoelektrická keramika)
- organické polymery (piezoelektrické polymery)
- kompozitní struktury

Dále lze piezoelektrické látky dělit podle hodnoty Curieovy teploty nebo dle vhodnosti užití pro tenkovrstvé či objemové prvky [13, 20, 26].

4.4.1 Monokrystaly

Prvním používaným krystalickým piezoelektrickým materiálem byl křemen SiO_2 . Ten patří mezi nejrozšířenější nerosty zemské kůry a díky své jednoduché struktuře a chemické odolnosti je široce používán i dnes v převodnicích mechanické energie či v různých měřicích zařízeních. Mezi další používané krystalické materiály se řadí turmalín, vínan, topaz a mnoho dalších [13].

4.4.2 Polykrystaly, keramika

Mezi uměle vytvořené piezomateriály se řadí především piezokeramika. Tyto keramické materiály se vyrábějí spékáním pod tlakem (jedná se tedy o tuhé roztoky). Struktura surových výrobků je tvořena z velkého množství náhodně orientovaných zrn (nemá tedy žádnou uspořádanou strukturu) a až po polarizaci silným elektrickým polem získává tato keramika své piezoelektrické vlastnosti. Polarizací je určen i směr použití materiálu. Výraznou výhodou piezokeramiky jsou nízké náklady na její výrobu, proto se používá v piezozapalovačích. Mezi nejvíce používané materiály patří PZT (olovo-zirkonát titanát) keramika, která se vyrábí ze směsi tuhých roztoků PbZrO_3 (PZ) a PbTiO_3 (PT). Často se používá i titaničitan barnatý BaTiO_3 (BTO).

Do kategorie polykrystalických materiálů se řadí i oxid zinečnatý [20, 26, 27].

4.4.3 Organické polymery

Piezoelektrický jev je u polymerních materiálů způsoben dlouhými řetězci molekul, které se vzájemně přitahují či odpuzují. Piezoelektrické vlastnosti jsou dány tím, že část polymeru se nachází ve formě krystalů a část ve formě amorfních řetězců, které proplétají krystalické fáze. Z hlediska piezoelektriny je důležitá právě krystalická fáze [28].

Piezoelektrické vlastnosti (několikanásobně vyšší než u krystalického křemene) byly prvně pozorovány v roce 1969 u PVDF (polyvinylidenfluorid). Mezi další piezopolymery patří PVC (polyvinylchlorid) a PVF (polyvinylfluorid). Nevýhodou těchto látek je jejich relativně náročná výroba.

Mimo organických polymerů byly piezoelektrické vlastnosti pozorovány rovněž u dalších organických látek (kolagen, DNA či RNA) [20, 26, 28].

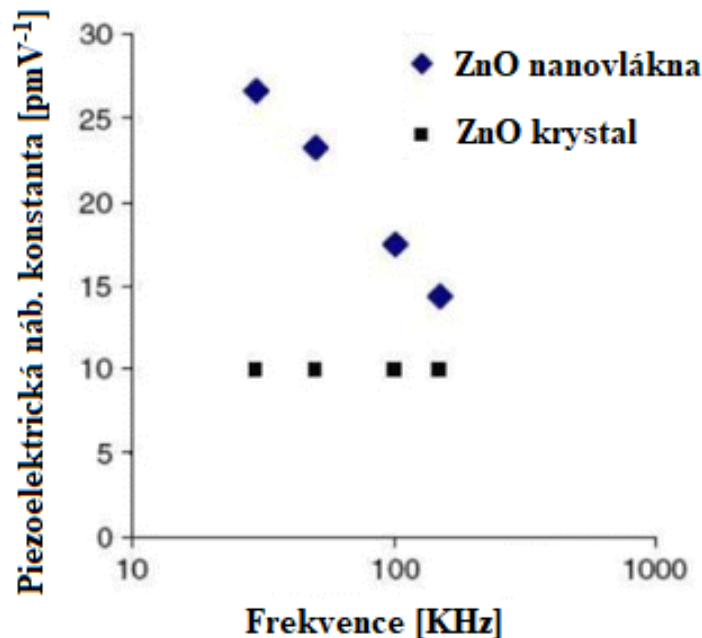
4.4.4 Kompozity a nanostruktury

Tato skupina materiálů se v posledních letech výrazně rozrůstá. Kompozity jsou materiály tvořené minimálně dvěma různými složkami. V kompozitech je využito rozdílných vlastností obou složek, kdy alespoň jedna z nich je z piezoelektricky neaktivního materiálu a alespoň jedna z piezoelektricky aktivního materiálu (např. bimorf – kovový plíšek mezi dvěma destičkami piezoelektrické keramiky) [29].

Vývoji nanostrukturovaných piezomateriálů se vědci výrazně věnují zejména až v posledním desetiletí, kdy se významně rozšířila jejich aplikace. Výzkum se zaměřuje hlavně na oxid zinečnatý, jehož nanostruktury se vytvoří poměrně snadno (levněji) a především za nižších teplot než nanostruktury PZT či PT, u kterých ale jsou vyšší piezoelektrické koeficienty a tím i potenciál pro vyšší výstupní výkon. Vysoká teplota jejich přípravy ale znemožňuje aplikaci na řadu základních substrátů. Materiály PZT a PT ale vykazují nižší mechanickou odolnost než oxid

zinečnatý. Pevnost nanostruktur oxidu zinečnatého je v závislosti na směru zatěžování 20 až 220 GPa. Oproti jiným materiálům je ZnO netoxické a teplotně stabilní. Další nespornou výhodou nanostruktur oxidu zinečnatého je, že jsou krystalograficky vyrovnané a nejsou feroelektrické (neudrží vnitřní dipólový moment bez vnějšího elektrického pole), a proto nevyžadují žádné pólování [6, 19].

Různé experimenty jasně ukazují, že nanovlákná oxidu zinečnatého mají vyšší piezoelektrický nábojový koeficient (14,3 až 26,7 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$) než objemový materiál ZnO s hexagonální strukturou wurtzitového typu (9,93 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$). Tento efekt je dán výrazně vyšším poměrem povrchu k objemu. Rozdíl piezoelektrických nábojových koeficientů v závislosti na budící frekvenci ukazuje názorně obrázek 6. [6].



Obrázek 6: Závislost piezoelektrického koeficientu na frekvenci [6]

Piezoelektrické koeficienty může ovlivnit i řada dalších faktorů. Příliš tenká nebo naopak silná vlákna mají piezoelektrický koeficient srovnatelný s objemovým materiálem. Hodnota piezoelektrického koeficientu závisí na poměru průměru a délky nanovláken. Nutno však uvažovat, že při zvětšení průměru vlákna dojde zároveň k jeho prodloužení. [6]

Přítomnost defektů vede k nižší elektromechanické vazbě, což rovněž snižuje piezoelektrické vlastnosti [6, 8, 13, 28].

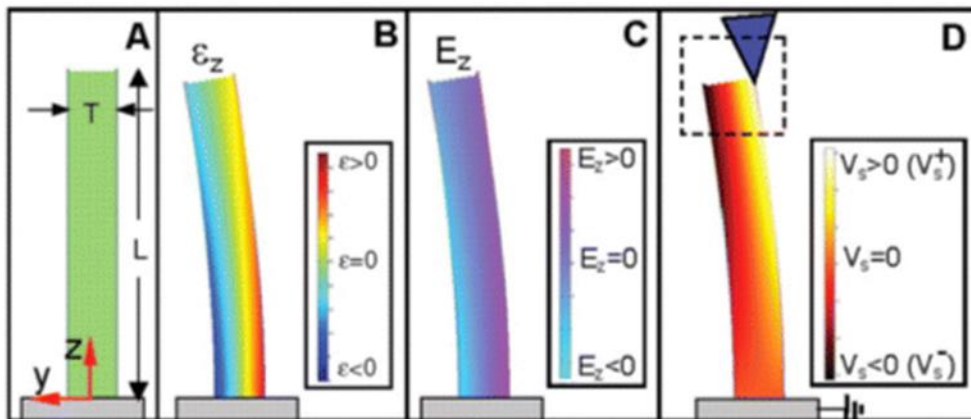
4.4.5 Princip piezoelektriny v nanostrukturách ZnO

Pokud se při zatížení odkloní svisle vyrovnaná nanovlákna (viz obrázek 7), jejich vnější povrch je namáhán tahem, vnitřní je naopak stlačen a vytvoří se elektrické pole E_z o intenzitě dle vztahu:

$$E_z = \frac{\varepsilon_z}{d} [N \cdot C^{-1}] \quad (19)$$

kde ε_z je deformace ve směru osy z [-] a d je piezoelektrický nábojový koeficient [$C \cdot N^{-1}$].

Vyvolané elektrické pole je na natahované ploše rovnoběžné s osou z a na stlačované ploše kolmé na osu z . Na špičce nanotyčinky se elektrický potenciál mění mezi hodnotami V_s^+ (na natahované straně) a V_s^- (na stlačované straně). Relativní posun iontů Zn^{2+} vzhledem k iontům O^{2-} vytváří potenciálový rozdíl, který se s rostoucím namáháním úměrně zvyšuje [6].



Obrázek 7: a) schéma nanotyčinky a souřadnicového systému, b) schéma podélné deformace pomocí AFM, c) rozdělení elektrického pole, d) rozdělení potenciálu [6]

5 Nanogenerátor napětí

Tato kapitola je věnována nanogenerátoru napětí a jeho postupnému vývoji. Označení nanogenerátor se užívá právě kvůli jeho aktivním prvkům – nanostrukturám zejména oxidu zinečnatého či jiných materiálů (PZT, PVDF). Výhodou těchto nanomechanických systémů je jejich velikost – jsou mnohem menší a lehčí než konvenční zdroje elektrické energie.

Nespornou výhodou zařízení využívajících piezoelektrický jev jako mechanismus přeměny okolní mechanické energie na elektrickou energii je relativně jednoduchá a levná výroba. Při použití vhodného aktivního materiálu je i vysoká účinnost přeměny okolní mechanické energie na energii elektrickou [6, 8].

Klíčovými otázkami ve vývoji těchto zařízení pro sklizeň piezoelektrické energie je současné vytvoření piezoelektrického potenciálu ve velkém počtu nanočástic, akumulace této elektrické energie a její dokonalá aplikace na vnější zátěž [6].

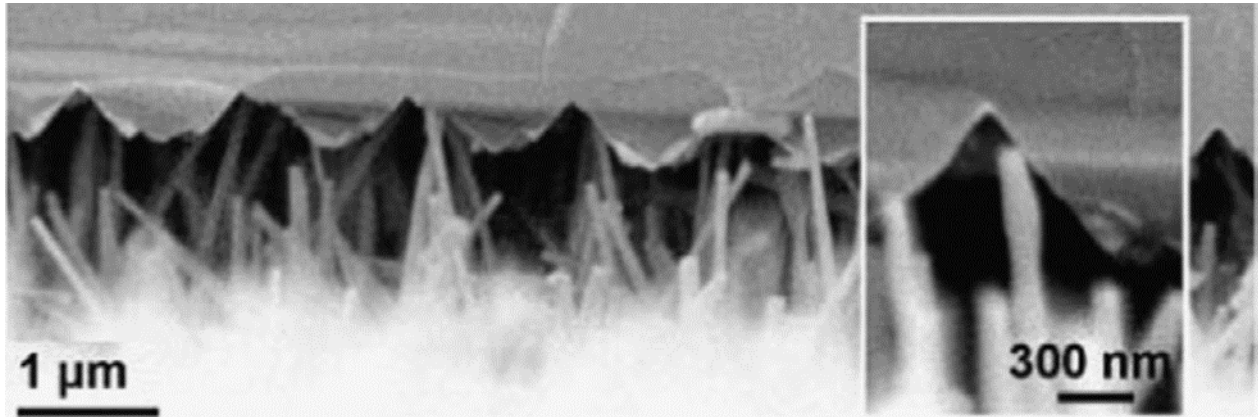
5.1 Využití nanogenerátoru napětí

Využití piezoelektrického jevu jako mechanismu pro přeměnu volné energie z okolního prostředí na využitelnou elektrickou energii je popsáno v kapitole věnující se technologiím *energy harvesting*. S rostoucím rozvojem nanotechnologií však piezoelektrický jev nachází uplatnění nejen v makroskopickém měřítku. Výzkum výše popsaných zařízení počítá s aplikací nanogenerátorů například pod obrazovku chytrého mobilního telefonu, kdy při psaní SMS zpráv či mailů bude zařízení nezávislé na baterii. Další možné využití těchto čipů je napájení zařízení, které monitorují a diagnostikují činnost lidského organismu. Napájení zařízení jako holter, kardiobudík či zařízení pro podávání léků musí být bezpodmínečně bezdrátové, malé a lehké [6].

5.2 Zařízení na bázi ZnO nanotyčinek

Piezoelektrické vlastnosti v nanoměřítku byly prvně pozorovány pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM) na jediné nanotyčince oxidu zinečnatého vypěstované na safírovém substrátu. Pro praktické aplikace však energie získaná z jedné nanotyčinky nestačí. Je nutné získávat energii z velkého množství (řádově 10^9) nanotyčinek.

Dalším krokem bylo nanosení nanovláken oxidu zinečnatého na flexibilní substrát, který osciloval vlivem reakce na ultrazvukové vibrace a tím docházelo k natahování a stlačování nanovláken. Vědci se snažili zároveň o reprodukci efektu AFM mikroskopu vytvořením „zig zag“ elektrody na vrcholcích nanovláken (znázorněno na obrázku 8). Tímto uspořádáním však bylo dosaženo nižšího výstupního napětí než při prvních pokusech s AFM mikroskopem.

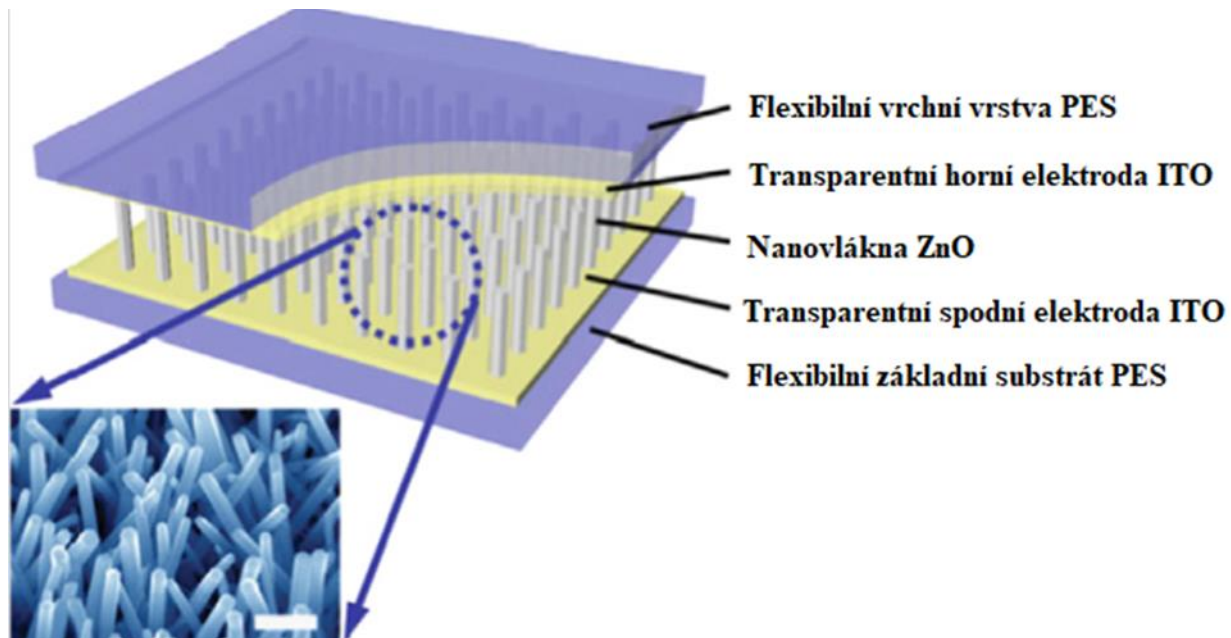


Obrázek 8: Střídací elektroda "zig zag" [8]

Další snaha o zvýšení výstupních hodnot nanogenerátorů vedla k vytvoření polymerem plněných nanotyčinek oxidu zinečnatého na nepružný substrát. Nanotyčinky byly naplněny polymerem PVC. Zařízení se zahřálo a mělo se za to, že vlivem tepelného zvětšení objemu polymeru se nanovlákná deformují. Byl naměřen výstupní výkon 19 nW/cm^2 . Tento experiment dokázal, že existují alternativní možnosti deformace nanotyčinek, ale zároveň bylo jasně patrné, že přímá přeměna teplotního gradientu na elektrickou energii (např. pomocí termoelektrických materiálů) je účinnější metodou získávání energie (bez dalších ztrát spojenými s tepelnou roztažností materiálu a piezoelektrickým jevem).

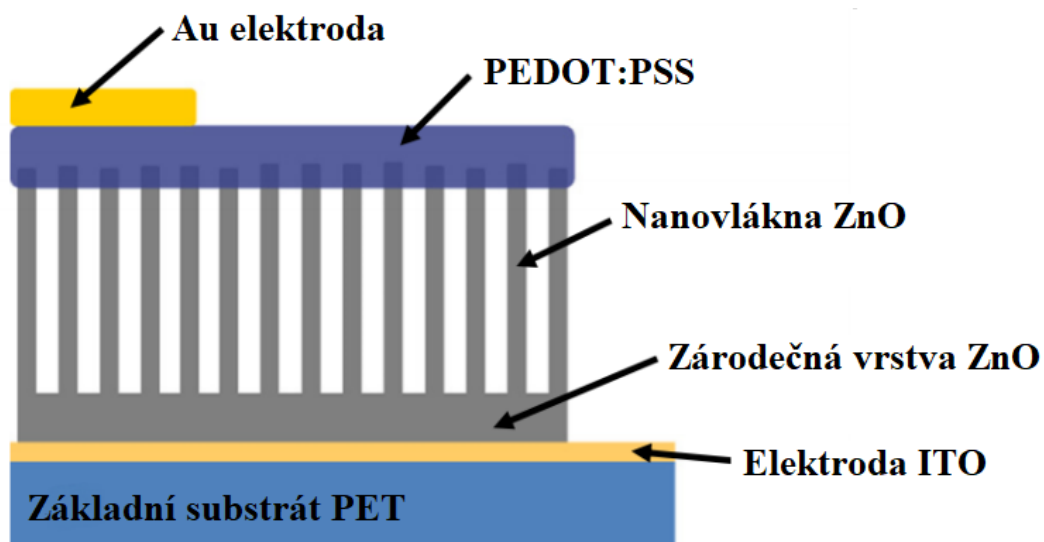
S postupem času se sice výkonnost zařízení vytvořených na nepružných substrátech podstatně zvýšila, obrovskou výhodou nanotyčinek oxidu zinečnatého je, že mohou být díky nižším teplotám jejich přípravy pěstovány i na elastických polymerních substrátech. Nanotyčinky na flexibilním substrátu mohou být deformovány ohybem či krutem celého zařízení, nikoliv jen shromažďováním energie z vibrací nebo přímým stlačením.

První kompletní nanogenerátor na flexibilním substrátu byl představen v roce 2009, kdy díky nízkoteplotním způsobům růstu byly nanotyčinky ZnO vypěstovány na základním substrátu z vodivého polymeru PES. Jako elektrody byly v tomto zařízení použity transparentní elektrody ITO (indiem dopovaný oxid ciničitý). Výstup při zatížení $0,9 \text{ kgf}$ dosahoval 10 μA/cm^2 . Tyto výstupní hodnoty byly přisuzovány vytvoření Schottkyho bariéry (kombinace Pd-Au) mezi nanovláknem a horní elektrodou, která byla stlačena. V tomto výzkumu však nebyly navzdory použití flexibilního substrátu nanotyčinky deformovány ohybem základního substrátu. Později však bylo uvedeno zařízení, kdy horní elektrody byly vyrobeny z uhlíkových nanotrubic, popř. grafenu a celé zařízení bylo ohýbáno. Výstupní hodnoty ale byly poloviční, resp. pětinové než v předchozím případě. Tento pokles výstupního výkonu byl pravděpodobně způsoben nižší vodivostí elektrod na bázi uhlíku [8, 30].



Obrázek 9: Schéma jednoho z prvních nanogenerátorů na bázi ZnO nanotyčinek na flexibilním základním substrátu [30]

V roce 2012 byl výzkumným týmem z *Queen Mary University of London* představen nanogenerátor, kde vrcholky nanotyčinek oxidu zinečnatého byly pokryty vrstvou vodivého polymeru PEDOT:PSS, za účelem vytvoření PN spojení. Tato polymerní vrstva usnadňuje následné nanosení zlatých elektrod a zároveň zachovává prostor pro dostatečný pohyb nanotyčinek. Celý nanogenerátor (znázorněný na obrázku 10) je postaven na flexibilním substrátu PET, na který je nanosená transparentní elektroda ITO. Následuje zárodečná vrstva *seed layer* čistého ZnO, na které jsou vypěstována nanovlákná oxidu zinečnatého. Výstupní výkon popisovaného zařízení byl $434 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Vzniklé napětí je sice nižší než při použití Schottkyho bariéry, ale díky nižšímu odporu a vyšší proudové hustotě lze na zátěž převést celkově vysokou úroveň výkonu. Použití polymeru PEDOT:Tos, který má lepší vodivostní vlastnosti než PEDOT:PSS, vedlo k dalšímu zvýšení výstupního výkonu [8, 19].

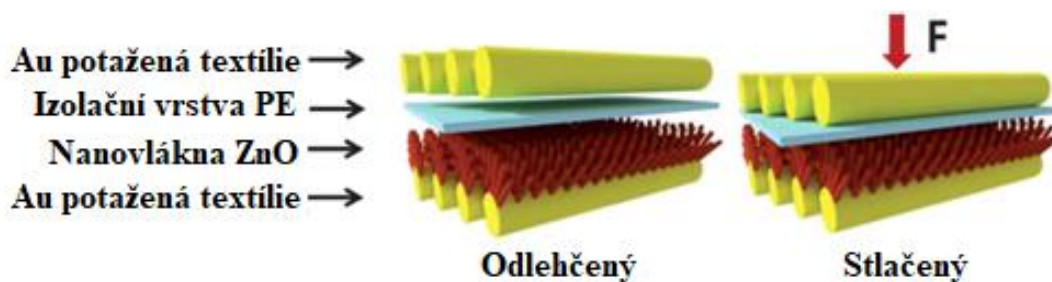


Obrázek 10: Flexibilní nanogenerátor představený skupinou vědců z QMUL [8]

Mimo výše zmíněných konstrukčních uspořádání se objevily nanogenerátory nikoliv se svisle uspořádanými nanovláknými ZnO, ale s vlákny vyrovnanými bočně podél substrátu. Toto uspořádání vedlo k uspokojivým výstupům, ale příprava takového zařízení zahrnovala relativně velké množství obtížných kroků.

Flexibilní substráty (jako PET, PES nebo kapton) jsou nutné pro získávání volné energie z lidského pohybu, ale byly testovány i nanotyčinky vypěstované na povrchu listu papíru. Papír nabízí vysokou možnost deformace velkého povrchu, ale při výzkumu nebyla použita ani spodní elektroda. Elektrody byly umístěny na jednotlivých koncích papíru, což vedlo k tomu, že výstupy z velkého množství nanotyčinek nebyly vůbec detekovány. Bylo testováno i zařízení vytvořené na plátně, na kterém před růstem nanotyčinek byla nanosená stříbrná elektroda, ale zařízení bylo testováno jen pomocí mikroskopu AFM (nebyla tedy vůbec využita elasticita základního substrátu).

Další možností využití nanovláken oxidu zinečnatého je pokrytí textilních vláken PES zlatými elektrodami (viz obrázek 11). Mezi textilními vlákny byly umístěny nanotyčinky ZnO. Zlaté elektrody byly v kontaktu se spodní i s horní částí nanotyčinek, což vedlo k vyšší účinnosti vytváření elektrického napětí, které vzniklo při ohybu textilních vláken. Další zlepšení výstupního výkonu přispěla izolační vrstva PE o tloušťce 40 μm mezi horní elektrodou a vrcholky nanotyčinek. Tento systém je nyní úspěšně testován ve sportovním oblečení, kdy při běhu lze dodat energii světelným diodám v oblečení [8, 19].



Obrázek 11: Nanotyčinky využívající ohybu textilních vláken [8]

5.2.1 Příprava nanotyčinek ZnO

Bylo vyvinuto několik možných způsobů přípravy ZnO nanotyčinek. Tyto způsoby lze dělit podle různých kritérií na metody:

- mokrou nebo suchou cestou
- nízkoteplotní nebo vysokoteplotní
- za atmosférického nebo sníženého tlaku

Pro přípravu individuálních nanoobjektů (nanotyčinek) se obvykle využívají metody na mokré cestě. Metody sol-gel a hydrotermální syntéza jsou použitelné i pro přípravu nanokrystalických vrstev. Naopak sprejovou pyrolýzou nanotyčinky připravit nelze.

Všechny metody vyžadují dokonalou kontrolu procesních podmínek (prekurzory, chemická rozpouštědla a přísady). Musí být známy vlastnosti základních substrátů. Proces je přizpůsoben požadované struktuře, rozměrům částic, tloušťce vrstvy a požadovaným fyzikálním vlastnostem.

Nejčastější metoda přípravy ZnO nanostruktur je chemická depozice z plynné fáze, kdy reaguje plynný kyslík a plynný zinek za vzniku ZnO nanostruktur. Zdrojem plynného kyslíku je nejčastěji

oxid dusný N_2O nebo směs oxid uhelnatého CO a uhličitý CO_2 . Plynňý zinek se nejčastěji získává odpařováním kapalného zinku. Teploty během tohoto procesu se pohybují od 700 do 1400 °C v závislosti na způsobu generování zinku a kyslíku. Pro přípravu uspořádaných nanotyčinek se nejčastěji užívá proces VLS (*vapor-liquid-solid*), kdy se užívá kovové taveniny (nejčastěji zlato, stříbro či měď). Tento kov je původně přítomen jen ve formě tenké vrstvy na základním substrátu. Po zahřátí substrátu se kov roztaví a začne se v něm rozpouštět plynný zinek, který je přiveden z jiné části reaktoru. Následně zinek začne oxidovat za vzniku pevné fáze ZnO , který z taveniny precipituje obvykle ve tvaru šesti či dvanáctibokých hranolů podél osy c wurtzitové struktury. Jedná se o velmi komplikovaný proces a na výsledné vlastnosti nanovláken mají vliv podmínky v komoře (tlak, teplota, chemické složení plynné fáze), vlastnosti užitých kovů (teplota tání, tlak nasycených par, rozdíl povrchové energie mezi daným kovem a zinkem, vzájemná mísitelnost) a materiál základního substrátu. Existují i metody přípravy, při kterých je teplota nižší než v předešlém případě u technologií VLS. Při procesu označovaném jako VSS (*vapor-solid-solid*) dochází k oxidaci zinku na zlatém povrchu. Zlato v tomto případě funguje jako katalyzátor oxidace.

Přípravu nanotyčinek při nižších teplotách (kolem 120 °C) a tím i užití polymerního základního substrátu umožňuje metoda sol-gel. Jako prekurzory zinku jsou používány jak organické, tak anorganické sloučeniny. Koloidní suspenze (sol) je získána obvykle reakcí $Zn(CH_3COO)_2$ rozpuštěného v ethylalkoholu nebo reakcí $Zn(NO_3)_2$ s kyselinou citronovou. Polymerace vzniklých komplexů se provádí pomocí vícesytného alkoholu (obvykle ethylenglykol) a obvykle trvá až 24 hodin. Vzniklý sol lze nanést na substrát metodou *spin – coating*, kdy se vytvoří tenká vrstva nebo se z něj vytvoří gel a ten se dále tepelně zpracuje za vzniku různě tvarovaných nanostruktur.

Precipitační metody jsou založeny na vodných i nevodných roztocích dobře rozpustných sloučenin zinku, ze kterých se díky vhodnému činidlu vysráží málo rozpustná sloučenina zinku (např. šťavelan, hydroxid nebo uhličitán). Tato sloučenina je po vyloučení z roztoku kalcinována (tepelně zpracována) při teplotě kolem 500 °C za vzniku oxidu zinečnatého. Velikost a tvar vznikajících struktur lze ovlivnit podmínkami syntézy či přidáním povrchově aktivní látky (např. hexamethyltetraamin nebo dodecylsírán sodný).

Při hydrotermální syntéze vznikne ZnO reakcí rozpustné sloučeniny zinku s alkalickým hydroxidem $NaOH$ ve vodném prostředí v autoklávu při teplotě kolem 200 °C [19, 31-33, 51].

5.3 Další zařízení

Je jasné, že vývoj je zaměřen i na jiná zařízení než na ta, která využívají nanostrukturovaného oxidu zinečnatého. Jedná se zejména o PZT a BTO (titaničitan barnatý). Některá tato zařízení však nelze označovat jako nanogenerátory, ale mají spíše blíže k označení MEMS (mikroelektronické mechanické systémy). Využití těchto materiálů v mikroměřítku je energeticky výhodnější, protože příprava jejich nanostruktur je velice časově a energeticky náročná (i když výsledkem je velice kvalitní a přesně strukturovaný materiál) [8, 19].

6 Materiál oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je anorganická sloučenina, která se ve volné přírodě objevuje v minerálu zvaném zinkit. Pro komerční a průmyslové využití se ale většina látky vyrábí synteticky. V současné době patří ZnO mezi nejvyužívanější oxidové materiály. Oxid zinečnatý byl v Indii využíván již před více než 1000 lety jako složka léčebného přípravku *Jasada Bhasma*. Již ve starověku byl využíván rovněž v Indii při výrobě mosazi. Cíleně byla tato sloučenina vyráběna až v 19. století, kdy se začala tato sloučenina využívat v potravinových doplňcích právě jako zdroj zinku či v mastích k léčbě kožních opruzenin. V roce 1919 byl ZnO prvně použit v gumárenském průmyslu, ve kterém se dnes spotřebuje kolem poloviny světové produkce oxidu zinečnatého. Oxid zinečnatý a kyselina stearová se používají při vulkanizaci kaučuku při výrobě zejména pneumatik. Vzhledem ke své dobré dostupnosti se oxid zinečnatý dále používá jako jedna ze složek malířských barev či jako katalyzátor při syntéze metanolu. Oxid zinečnatý je jedna z možných složek v glazurách na keramické výrobky, kde figuruje jako tavivo. Přísada ZnO v betonu zlepšuje jeho zpracovatelské vlastnosti a také odolnost betonu vůči vodě. Obsažen je i v krmivech pro drobná domácí zvířata. Další zvýšení zájmu o tento materiál přišlo se zvládnutím přípravy nanostrukturovaných forem oxidu zinečnatého [19, 26, 31, 34-36].



Obrázek 12: Minerál zinkit 37

Oxid zinečnatý se v současné době řadí mezi nejperspektivnější nanomateriály. Rostoucí zájem o něj pramení v jeho unikátních funkčních vlastnostech. Mimo piezoelektrických (z tetraedrických krystalů má největší piezoelektrické koeficienty) a vulkanizačních vlastností je antimikrobiální, antifoulingový (zabraňuje usazování nečistot), antikorozivní, fotokatalický, UV protekční a netoxický. Oxid zinečnatý má vysokou tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost, vysokou teplotní stabilitu a nízký koeficient teplotní roztažnosti. Materiál je dále velmi odolný vůči vysokoenergetickému radiačnímu záření. To z něj dělá možného kandidáta pro použití v kosmickém průmyslu [6, 26, 38].

Některé fyzikální vlastnosti oxidu zinečnatého jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2: Základní vlastnosti ZnO s hexagonální wurtzitovou strukturou [6]

Molekulová hmotnost	81,38
Mřížkové parametry	$a = 0,32469 \text{ \AA}, c = 0,52069 \text{ \AA}$
Bod tání	2248 K
Hustota	5,606 g/cm ³
Tepelná vodivost	25 W/mK při 20 °C
Skupenské teplo	4,470 cal/mol
Šířka zakázaného pásu	3,37 eV při 20 °C
Elektronová efektivní hmotnost	0,24 eV
Děrová efektivní hmotnost	0,59 eV
Dielektrické konstanty	$\epsilon_0 = 8,75, \epsilon_\infty = 3,75$
Koncentrace nosiče náboje	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Elektronová pohyblivost	$200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Děrová pohyblivost	$50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Oxid zinečnatý je polovodivým materiálem typu n (potencionálními nosiči elektrického náboje jsou elektrony určité příměsi). ZnO zároveň disponuje širokým zakázaným pásem (3,37 eV při pokojové teplotě). Díky takto širokému zakázanému pásu je optická propustnost viditelného záření více než 80 %. Rezistivita (měrný elektrický odpor) ZnO přesahuje hodnotu $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Vhodnou příměsí může být dosaženo limitně nízké rezistivity této látky až $2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [19, 35, 36].

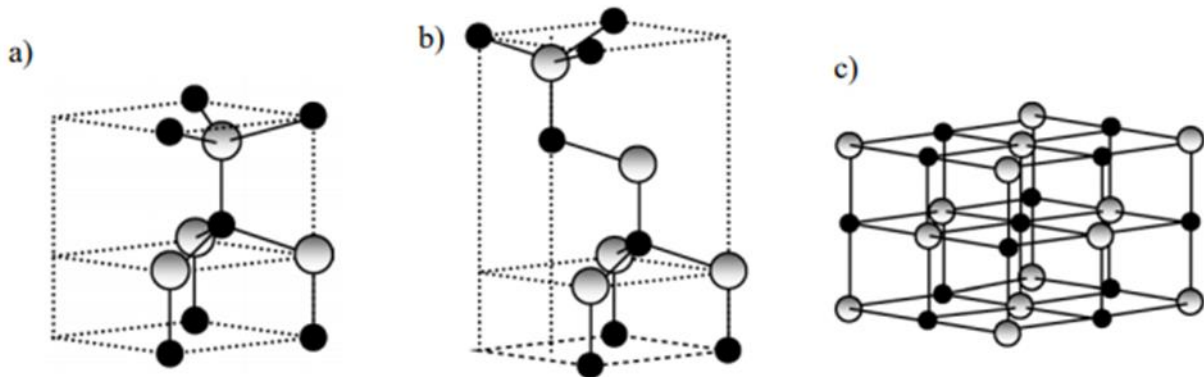
Dopovaný oxid zinečnatý je díky kombinaci těchto dvou vlastností (dobrá příměsová vodivost a vysoká spektrální propustnost) zařazen mezi transparentní vodivé oxidy (TCO – *transparent conductive oxides*). Mezi transparentní vodivé oxidy patří mimo ZnO zejména In₂O₃ (oxid inditý) a SnO₂ (oxid ciničitý). Vhodnou příměsí v těchto oxidech je dosaženo výrazného zlepšení vodivostních vlastností při zanedbatelné degradaci optických vlastností. K dosažení n-typové vodivosti TCO materiálů je potřeba substitučně nahradit atom daného kovu nebo kyslíku atomem, který má o jeden valenční elektron více než nahrazovaný atom [19, 35, 36].

Transparentní vodivé oxidy nacházejí své uplatnění jako transparentní elektrody v panelových televizorech, solárních článcích či v displejích chytrých mobilních telefonů. Vysoká koncentrace volných elektronů způsobuje výraznou odrazivost v infračervené spektrální oblasti. Proto se tyto materiály využívají ve výrobě antireflexních vrstev, které slouží k opláštění budov nebo jako prosklené plochy chladicích zařízení [19, 36].

Díky lepší dostupnosti, nižší ceně a nízké toxicitě oxid zinečnatý postupně nahrazuje nyní nejvíce používaný TCO – indiem dopovaný oxid ciničitý (ITO). Nejčastěji se v těchto aplikacích používá oxid zinečnatý dopovaný hliníkem (AZO). Další časté příměsi jsou galium (GZO) nebo současně galium a hliník (AGZO) [19, 35, 36, 39].

Oxid zinečnatý se vyskytuje ve třech možných typech krystalické struktury, které jsou znázorněny na obrázku 13. Přirozená a termodynamicky nejstabilnější (tím i nejčastěji se vyskytující)

je hexagonální soustava wurtzitového typu s preferenční orientací ve směru [0001]. Další možné strukturní uspořádání je kubická zinková běloba, která je stabilní jen na základních substrátech s kubickou strukturou (např. měď či zlato). Třetí možné uspořádání je tzv. kubická kamenná sůl. Tato struktura je stabilní pouze za působení vysokého tlaku (10 GPa). Hexagonální ani kubické uspořádání není středově symetrické. To znamená že obě struktury vykazují piezoelektrické vlastnosti. Hexagonální struktura navíc vykazuje pyroelektrické vlastnosti. Nejvyšší piezoelektrické odezvy je dosaženo tehdy, je-li materiál deformován právě ve svislém směru hexagonální mřížky [19, 26, 35, 40].



Obrázek 13: Krystalické modifikace oxidu zinečnatého: a) hexagonální wurtzitového typu, b) kubická zinková běloba, c) kubická kamenná sůl. Atomy zinku jsou označeny šedou barvou, atomy kyslíku černou barvou [35]

Jak již bylo řečeno, oxid zinečnatý má mezi čtyřvaznými polovodiči jednu z nejvyšších napět'ových konstant (srovnatelný s GaN nebo AlN). Tato vlastnost je pro piezoelektrické aplikaci zásadní. Piezoelektrický tenzor v kubické soustavě má jednu složku, v hexagonální wurtzitové struktuře jej tvoří tři nezávislé složky a je dán vztahem:

$$p_z^{piezo} = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}\varepsilon_{\perp} \quad (20)$$

kde ε_z je deformace ve svislém směru [-], ε_{\perp} je deformace v bazální rovině [-], e_{33} a e_{31} jsou piezoelektrické koeficienty v uvedených směrech. Třetí složka e_{15} , která popisuje polarizaci indukovanou smykovým namáháním, se obvykle pro jednoduchost zanedbává [26, 40].

PRAKTICKÁ ČÁST

7 Motivace k experimentu

Vzhledem k tomu, že technologie *energy harvesting* jsou označovány jako jedny z klíčových technologií, které by mělo lidstvo běžně ve svém každodenním životě v několika málo příštích letech využívat a nanostruktury oxidu zinečnatého a jejich piezoelektrické vlastnosti mají vysoký potenciál se v těchto aplikacích široce uplatnit, je důležité zvládnout jejich přípravu a pochopit vlivy několika důležitých faktorů.

Obecně lze považovat metody magnetronového naprašování jako technologie vhodné pro sériovou výrobu. Magnetronovým naprašováním lze vytvořit vrstvy na relativně velkých plochách za přijatelné rychlosti depozice a za přijatelné náklady. Depoziční teploty jsou u magnetronového naprašování oproti jiným technologiím podstatně nižší. Nízká depoziční teplota je důležitá pro uvažovanou aplikaci piezogenerátoru napětí na základní substrát PET, jehož teplotní odolnost je kolem 120 °C.

Z hlediska piezoelektrických vlastností nabízejí například tenké vrstvy BTO lepší parametry, ale teplota přípravy krystalického BTO je alespoň 500 °C. Tenké vrstvy oxidu zinečnatého jsou krystalické naopak již při pokojové teplotě, ale vyšší depoziční teploty jsou pro ně rovněž výhodnější, protože vyšší teploty podporují vertikální orientaci struktury. Jako optimální depoziční teplota se pro vrstvy ZnO považuje hodnota 300 °C.

Zásadním faktorem, který je pro dosažení optimalizace vlastností naprašovaných ZnO vrstev důležité prozkoumat a pochopit, je vliv kyslíku na vlastnosti vytvářených vrstev. Kyslík má především vliv na elektrické vlastnosti vrstev. Zejména koncentrace nosiče náboje s vyšším obsahem kyslíku výrazně klesá. Lze jednoduše předpokládat, že snížení obsahu kyslíku ve vrstvách povede ke zlepšení vodivostních vlastností, ale zároveň tímto může být způsobeno zhoršení optických vlastností.

Zhoršení elektrických vlastností vrstev s přebytkem kyslíku je pravděpodobně způsobeno vnitřními defekty vznikajícími v atmosférách bohatých na kyslík. Zde se opět projevuje vliv teploty, kdy vyšší depoziční teploty mohou vést sice k vyššímu počtu defektů, ale zároveň dochází k jejich relaxaci vlivem vyšší procesní teploty. Vyšší koncentrace kyslíku naopak podporuje preferenční orientaci ve svislém směru, která je pro piezoelektrické aplikace žádaná.

Další z mnoha otázek, které je potřeba dále prostudovat, je otázka vodivosti ZnO. Pro aplikaci jako jsou elektrody v solárních článcích je požadována co nejvyšší vodivost daného materiálu, ale pro piezoelektrické aplikace by to mohlo znamenat problém. Vlivem vyšší vodivosti materiálu hrozí, že by mohlo dojít k odstínění piezoelektricky generovaného elektrického pole.

7.1 Postup experimentu

Protože je velmi pravděpodobné, že v brzké době se nějaká forma nanogenerátoru uplatní pod obrazovkou mobilního telefonu, je velice důležité sledovat mechanické vlastnosti vrstev.

V rámci experimentu bude vytvořeno několik vrstev ZnO s různou koncentrací kyslíku a za různých depozičních teplot (100 a 300 °C). V těchto vrstvách bude hodnocena zejména struktura (RTG difrakce), zbytkové napětí a samozřejmě elektrické a optické vlastnosti.

Informace o napětí ve vrstvách je důležitá právě pro použití v mobilním telefonu, protože určitě bychom nechtěli, aby se nám obrazovka chytrého mobilního telefonu při běžném používání nějak poškodila.

8 Příprava vzorků

Všechny vrstvy, které jsou v této práci předmětem dále popsaných analýz, byly vytvořeny magnetronovým naprašováním. Použitý depoziční systém je popsán v následující podkapitole, na kterou navazují podkapitoly o přípravě základních substrátů, postupu a základních parametrech samotných depozičních procesů.

8.1 Depoziční aparatura

Výzkumné centrum NTC je vybaveno depoziční aparaturou TF 600 vyrobenou společností BOC EDWARDS. V systému TF 600 mohou být deponovány vrstvy fyzikální metodou odpařování pomocí paprsku elektronů nebo právě magnetronovým odprašováním. Zařízení disponuje dvěma magnetrony, z nichž jeden je napájen stejnosměrným zdrojem a druhý vysokofrekvenčním zdrojem. Kompletní depoziční systém je znázorněn na obrázku 14.



Obrázek 14: Depoziční systém BOC Edwards TF600 [19]

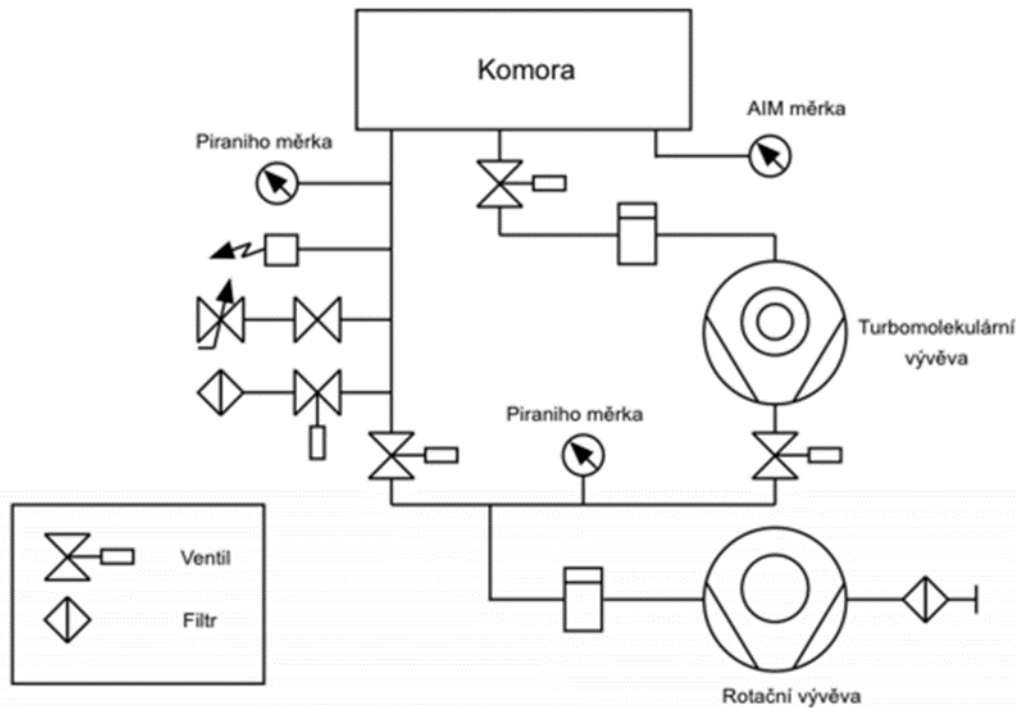
Depoziční systém se skládá ze tří základních modulů:

- čerpací a vakuový systém
- pracovní vakuová komora
- elektrický systém

Jednotlivé moduly jsou podrobněji rozebrány v následujícím textu [19, 36].

8.1.1 Čerpací a vakuový systém

Vakuový systém má za primární úkol vyčerpat pracovní komoru na co možná nejnižší tlak (řádově až 10^{-4} Pa). Takto nízký tlak zabrání možné kontaminaci vznikajících vrstev zbytkovými plyny, které by se mohly nacházet v komoře. Tento systém zároveň zajišťuje čerpání pracovních (např. argon) či procesních (např. kyslík při reaktivním naprašování) plynů do depoziční komory a provádí kontrolu tlaku uvnitř pracovní komory i vakuového systému. Schéma vakuového systému je znázorněno na obrázku 15 [19, 36].



Obrázek 15: Názorné schéma vakuového systému [36]

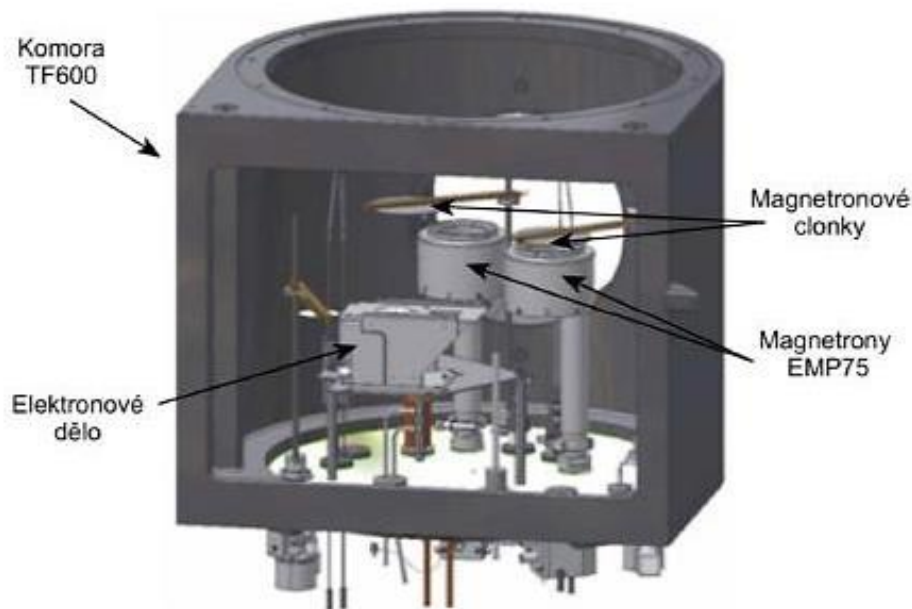
Nejprve se po spuštění systému aktivuje suchá rotační vývěva XDS35i o výkonu až $34,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, která předčerpá pracovní komoru na tlak několika desetin Pa. Až poté se spustí turbo-molekulární pumpa Seiko 1603A o výkonu $5760 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Předčerpáním komory na nižší tlak a pozdější aktivací turbo pumpy se zamezuje jejímu zbytečnému zanesení atmosférou.

Tlak je v depoziční komoře a ve vakuovém systému kontrolován následujícími měrkami:

- Aktivní Piraniho měrka typu APGX-M, která je umístěna pod deskou komory. Sleduje tlak v rozsahu hodnot 10^4 a 10^{-1} Pa a určuje, zda se spustí turbo-molekulární vývěva.
- Aktivní Piraniho měrka typu APGX-L s pracovním rozsahem mezi 10^3 a 10^{-2} Pa slouží ke sledování tlaku při depozici.
- Měrka typu AIM, která je umístěna na vrchu zadní příruby depoziční komory. Pracuje zejména při tlacích pod 10^{-2} Pa. Monitoruje tlak v pracovní komoře před počátkem depozice. Její pracovní rozsah je 1 až 10^{-6} Pa [19, 36].

8.1.2 Pracovní vakuová komora

Samotná depoziční komora o rozměrech $800 \times 600 \times 500 \text{ mm}^3$ je vyrobena z nerezové oceli typu 304 (dle DIN 1.4301). Pro pozorování procesu jsou čelní dveře vybavené kruhovým oknem o průměru 100 mm. Dále je systém vybaven doplňkovým pozorovacím periskopem, který je možné umístit uvnitř tohoto okna, což umožňuje nepřetržité pozorování procesu i v případě depozice z terčů, které jsou neprůhledné. Komora je chlazena vodou, která cirkuluje v kanálcích umístěných na vnější straně komory. 3D model vakuové komory je znázorněn na obrázku 16.



Obrázek 16: 3D model depoziční komory [19]

Terče základního odprašovaného materiálu jsou připevněny ke dvěma planárním magnetronům typu EPM75, které jsou zevnitř chlazené proudící vodou. Oba magnetrony jsou umístěny tak, aby vzdálenost k držáku substrátů byla u obou shodná. Oba magnetrony jsou vybaveny pneumatickou clonkou, kterou lze zakrýt při depozici právě nepoužívaný terč. Zakrytím magnetronu clonkou lze také kdykoliv přerušit proces naprašování z daného terče.

Posledním prvkem depoziční komory je rotační držák substrátů typu RFH290, který je připevněn ke stropu komory. Volitelně zapínatelná plynulá rotace zajistí homogenitu vytvářených vrstev. Substráty na držáku lze vyhřívat během depozičního procesu až na teplotu 400 °C [19, 36].

8.1.3 Elektrický systém

Popisovaná depoziční aparatura je vybavena stejnosměrným zdrojem o výkonu 3000 W. Tento DC zdroj může pracovat ve třech režimech – během procesu lze zafixovat hodnotu proudu, výkonu či napětí. Koaxiálním kabelem je tento zdroj připojen k magnetronu v levé horní části vakuové komory.

Systém je dále vybaven dvěma vysokofrekvenčními zdroji pracujícími na shodné frekvenci 13,56 MHz. První RF zdroj o maximálním výkonu 600 W dodává energii druhému magnetronu. Druhý RF zdroj o výkonu 200 W dodává energii držáku základních substrátů a slouží pro zajištění iontového bombardování základního substrátu, které lze využít pro čištění a odprašování povrchu substrátu nebo případně k ovlivnění struktury vytvářených vrstev [19, 36].

8.2 Příprava základních substrátů

Jako základní substráty pro vytvořené vrstvy byly použity skleněné destičky o tloušťce 0,7 mm a destičky leštěného křemíkového substrátu s orientací ve směru [001] a o tloušťce 0,38 mm. Tyto

substráty bylo potřeba nařezat na požadovanou velikost. Vzhledem k velikosti držáku byly substráty pomocí diamantové tužky naděleny na jednotnou velikost $40 \times 15 \text{ mm}^2$.

Základní substráty pro vzorky, na kterých bylo hodnoceno zbytkové napětí ve vrstvách, byly použity skleněné destičky o tloušťce 0,15 mm (krycí sklíčko do biologického mikroskopu) a rovněž destičky leštěného křemíkového substrátu s orientací ve směru [100] a o tloušťce 0,38 mm. Tyto substráty byly naděleny na rozměr $40 \times 5 \text{ mm}^2$. Tyto substráty musely být užší, aby se působící zbytkové napětí dostatečně projevilo deformací systému tenká vrstva-substrát.

Obecně je kvalita tenkých vrstev, které byly vytvořeny fyzikálními způsoby depozice, dána dokonalým přilnutím vrstvy k základnímu substrátu, což lze výrazně ovlivnit dokonalou čistotou povrchu substrátu. S každým základním substrátem proto bylo manipulováno v rukavicích a s pinzetou a před umístěním do depoziční komory byly po dobu dvaceti minut očištěny v ultrazvukové čističce v lázni acetonu.

Mimo sledování chování nadeponovaných vrstev na dvou různých základních substrátech má použití dvou různých substrátů vliv i na další analýzy. Skleněný substrát je elektricky nevodivý a vysoce opticky transparentní. Díky těmto vlastnostem je vhodný pro měření elektrických vlastností a optickou analýzu. Křemíkový substrát je naopak vodivý, a proto je více vhodný pro strukturní analýzu. Vzorky deponované v rámci této diplomové práce budou předmětem i dalších analýz, které již nejsou součástí této práce.

8.3 Depozice vrstev

Depozice vrstev s přebytkem kyslíku probíhala odprašováním z keramického terče ZnO o průměru 76 mm a o původní tloušťce 6 mm a za současného průtoku kyslíku (reaktivní naprašování). Tento terč byl připojen k vysokofrekvenčnímu zdroji. Při upevňování terče k magnetronu byla nutná opatrná manipulace, aby křehký keramický terč nepraskl či se jinak nepoškodil. Ještě před upevněním terče byly všechny odnímatelné části depoziční komory vyjmuty a očištěny v H_3PO_4 (kyselina fosforečná). Tímto krokem byly odstraněny všechny nečistoty z předchozích depozic, které v systému probíhaly, a mohly by ovlivnit kvalitu aktuálně deponovaných vrstev.

Depozice vrstev s neutrálním obsahem kyslíku probíhala rovněž odprašováním z téhož keramického terče, ale průtok kyslíku byl nulový (nereaktivní naprašování). Vrstvy s nedostatkem kyslíku byly nadeponovány současným odprašováním z keramického terče připevněného k vysokofrekvenčnímu zdroji a z kovového terče Zn (o stejných rozměrech jako keramický terč), který byl připevněn ke stejnosměrnému zdroji. Průtok kyslíku byl při těchto depozicích opět nulový.

Důkladně očištěné substráty byly uchyceny pomocí captonové pásky do přípravku a ten byl následně umístěn do středu rotačního držáku v depoziční komoře. Pro minimalizaci vnesení mechanických nečistot (např. prachu z okolí) do depoziční komory, je dobré, aby komora nebyla zbytečně dlouho otevřená. Po uzavření vakuové komory začalo její čerpání na tlak nižší než řádově 10^{-4} Pa . Aby byla zajištěna dokonalá čistota atmosféry v depoziční komoře a substráty či vznikající vrstvy nebyly kontaminovány zbytkovými plyny, probíhalo čerpání vždy alespoň 12 hodin (celou noc) před počátkem depozice. Zároveň bylo zapnuto vyhřívání držáku substrátů, aby během depozice byla teplota substrátů $100 \text{ }^\circ\text{C}$, resp. $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro zajištění dokonalé čistoty substrátu byl proveden tzv. *etching*. Jedná se o čištění ve výboji plazmatu, které trvalo po dobu patnácti minut. Parametry tohoto čištění před depozicí 141-80 jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Parametry etchingu 141-80

Doba čištění [min]	Výkon [W]	Napětí na substrátu [-V]	Depoziční tlak [Pa]	Průtok argonu [sccm]
15	200	346	0,123	0,8

Při dosažení požadovaného nízkého tlaku byl do komory vpuštěn pracovní plyn (argon o čistotě 99,999 %) a případně reakční plyn (kyslík), byl zapálen výboj a nastaveny příslušné procesní podmínky. Po ustálení depozičních parametrů byla odstraněna clonka zakrývající magnetron, ke kterému byl připevněn terč, ze kterého probíhala aktuální depozice. Pro zajištění tloušťkové homogenity vznikajících vrstev byla po celou dobu procesu zapnuta plynulá rotace držáku se substráty.

Tloušťka všech vytvářených vrstev byla řízena dobou trvání depozičního procesu, která byla u všech depozic shodná (100 minut). Jednotlivé depoziční parametry jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Parametry jednotlivých depozic

Vzorek	RF výkon [W]	DC výkon [W]	Teplota substrátu [°C]	Napětí na RF terči [-V]	Napětí na DC terči [-V]	Depoziční tlak [Pa]	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]
141-50	300	0	100	590	0	0,646	4	1
141-51	300	0	100	661	0	0,602	5	0
141-52	300	4	100	655	339	0,585	5	0
141-53	300	6	100	645	394	0,588	5	0
141-54	300	0	100	594	0	0,602	4,8	0,17
141-55	300	0	300	601	0	0,631	5	1
141-56	300	0	300	621	0	0,617	5	0
141-57	300	6	300	611	272	0,602	6	0

Výše popsanými depozičními procesy bylo nadeponováno celkem osm sérií vzorků. Jednotlivé depozice byly provedeny na dva základní substráty: skleněný a křemíkový základní substrát. Pokud by se nějaký substrát při manipulaci, depozici či při dalších analýzách poškodil, byly pro jistotu v komoře od každého substrátu dva exempláře. Průtok kyslíku o hodnotě 0,17 sccm u depozice vzorku 141-54 byl zvolen proto, že 0,17 sccm je minimální nastavitelná hodnota průtoku nějakého plynu.

Vzorky, které byly určeny pro měření zbytkového napětí ve vrstvách, byly nadeponovány opakovanými depozicemi se shodnými počátečními parametry jako vzorky z první série depozic. Parametry těchto opakovaných depozic jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5: Parametry opakovaných depozic

Vzorek	Teplota substrátu [°C]	RF výkon [W]	DC výkon [W]	Napětí na RF terči [-V]	Napětí na DC terči [-V]	Depoziční tlak [Pa]	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]
141-80	100	300	0	505	0	0,631	4	1
141-81	100	300	0	550	0	0,575	5	0
141-82	100	300	6	580	342	0,575	5	0
141-83	300	300	0	505	0	0,646	4	1
141-84	300	300	0	517	0	0,602	5	0
141-85	300	300	6	515	261	0,602	5	0

U těchto opakovaných depozic nebyly opakovány depozice 141-54 (průtok 0,17 sccm kyslíku) a depozice 141-52 (výkon 4 W na stejnosměrném magnetronu), protože při čerpání pracovní komory před depozicí vzorků 141-81 došlo k poruše na vyhřívacím systému držáku substrátu a experimentální program se výrazně zdržel. Důvodem poruchy byla prasklá pojistka.

9 Analytické metody

Zběžná vizuální kontrola při vyjímání vzorků z depoziční komory neodhalila žádné viditelné poškození deponovaných vzorků. V této kapitole jsou blíže popsány jednotlivé metody, kterými byly vytvořené vrstvy dále analyzovány.

9.1 Měření tloušťky

Tloušťka deponovaných vrstev byla měřena pomocí profilometru. Výzkumné centrum NTC je vybaveno profilometrem KLA-Tencor P6 stylus profiler, který je znázorněn na obrázku 17. Tento přístroj nabízí kompletní 2D a 3D analýzu povrchu. Umožňuje hodnotit mimo tloušťky nanesených vrstev i jejich vnitřní napětí a také morfologii vytvořených povrchů (drsnost a vlnitost). Na přístroji je možné analyzovat širokou škálu materiálů mimo magnetických a organických látek či pryže a plastových materiálů. Výhodou měření na profilometru je, že mimo odstranění mechanických nečistot nevyžaduje vzorek žádnou další speciální přípravu. Horizontálně se pohybující hrot o tloušťce 2 μm tohoto kontaktního profilometru vyhodnocuje přesný profil vytvořeného povrchu (až o délce 150 mm). Systém umožňuje nastavit rychlost skenování a sílu hrotu pro dokonalou přesnost skenování jakéhokoliv povrchu. Měření může být velice snadno ovlivněno vibracemi z okolí (kýchnutí či dupání). Z tohoto důvodu je profilometr uložen na antivibračním stole [19, 36].



Obrázek 17: Profilometr KLA-Tencor P-6 Stylus profiler [41]

Tloušťka nadeponovaných vrstev byla měřena na zkušební vzorku, který sloužil jen pro vyhodnocení tloušťky vrstvy na profilometru. Tento vzorek byl při depozici umístěn v držáku

společně s dalšími vzorky. Pro vyhodnocení tloušťky analyzovaných vrstev bylo potřeba vytvořit jednoznačný přechod mezi tenkou vrstvou a základním substrátem. Tato hranice byla vytvořena pomocí lihového fixu. Po skončení depozice byl tento vzorek očištěn v acetonové lázni po dobu deseti minut. Tento přechod tenká vrstva-substrát lze vytvořit například i překrytím jiným substrátem nebo pomocí captonové pásky. Tato hranice by se neměla nacházet při okrajích substrátu, protože by vlivem deformace krystalové mřížky tenké vrstvy i základního substrátu mohlo dojít ke zkreslení výsledků. Pro získání věrohodných výsledků je vhodné měření několikrát opakovat v různých oblastech vytvořeného přechodu tenká vrstva-substrát.

Hrot profilometru vyhodnocuje přesný profil vytvořeného přechodu (profil povrchu substrátu s nanesenou vrstvou a bez ní). Nerovnosti povrchu způsobí vertikální pohyby hrotu, který je převeden na elektrický impuls, jenž je přijímán počítačem. Získané hodnoty se od sebe odečtou a výsledný rozdíl udává tloušťku analyzované vrstvy. Výsledky měření jsou velmi přesné. Výrobce zařízení udává odchylku měření ± 2 nm [19, 36, 42].

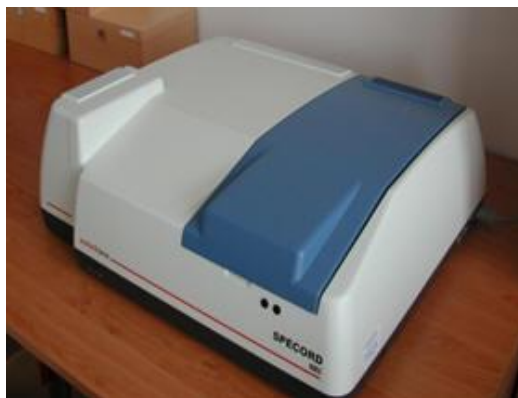
9.2 Hodnocení optických vlastností

Optické vlastnosti byly zjišťovány výhradně pomocí UV/Vis spektroskopie.

9.2.1 Měření na UV/Vis spektrofotometru

UV/Vis spektroskopie se řadí mezi základní způsoby, jak analyzovat optické vlastnosti dané látky. V porovnání s fotometry, které vyzařují záření o jedné konkrétní vlnové délce, spektrofotometry využívají pro analýzu dané látky určité spektrum vlnových délek. Spektroskopie využívá toho, že molekuly každé látky absorbují fotony o určité vlnové délce, kdy každá látka má své unikátní charakteristické spektrum [26].

Centrum NTC je vybaveno dvoupaprskovým UV/Vis spektrofotometrem Specord 210 BU, který je znázorněn na obrázku 18. První lampa (deuteriová) emituje ultrafialové záření a druhá lampa (halogenová) produkuje viditelné a blízké infračervené záření. Přepnutí mezi zdroji probíhá při vlnové délce 320 nm. Celkový rozsah měření leží v oblasti vlnových délek od 190 do maximálně 1100 nm [19, 26].



Obrázek 18: Spektrofotometr Specord 210 BU [36]

Měření na tomto přístroji je velmi rychlé a snadné. Po spuštění a zahřátí aparatury na provozní teplotu byla nejdříve zjištěna propustnost skleněného substrátu bez nanesené vrstvy a následně i všech dalších vzorků. Získaným výstupem z tohoto měření je graf závislosti transmitance na vlnové délce záření. Transmitance je bezrozměrná veličina, která vyjadřuje poměr mezi intenzitou prošlého záření a intenzitou vstupujícího záření [19, 26].

Z měření na UV/Vis spektrofotometru lze mimo veličin transmitance, absorbance či reflektance v závislosti na vlnové délce záření získat i spektrální index lomu n , spektrální extinkční koeficient k (n a k slouží pro výpočet dielektrických funkcí), tloušťku vrstvy či u transparentních polovodivých materiálů optickou šířku zakázaného pásu [19, 26, 35, 36].

9.3 Hodnocení elektrických vlastností

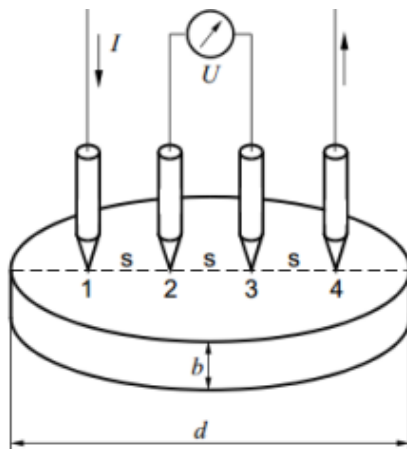
Veličina, která popisuje schopnost látky vést elektrický proud je rezistivita neboli měrný elektrický odpor.

9.3.1 Měření rezistivity

Rezistivita je materiálová charakteristika, která vyjadřuje velikost elektrického odporu vodiče jednotkové délky a jednotkového průřezu.

Metod, jak změřit rezistivitu, existuje hned několik. V rámci této práce byla použita čtyřhrotová metoda, která je velmi jednoduchá, rychlá a je optimální pro měření rezistivity tenkých vrstev. Vzhledem ke svým výhodám se tato metoda řadí v elektrotechnickém průmyslu mezi nejpoužívanější metody, kterými lze zjistit rezistivitu daného materiálu.

Měřicí zařízení se skládá z posuvného ramene, na kterém je vertikálně se pohybující měřicí hlava. Pružné uložení hlavy zajišťuje přitlačení hrotů k analyzované vrstvě. Hlava je tvořena ze čtyř hrotových kontaktů v lineárním uspořádání (dále je možné použít i kvadratickou hlavu). Pro usnadnění výpočtu jsou hroty ve shodné vzdálenosti od sebe. Dva vnitřní hroty jsou napěťové, krajní hroty jsou proudové. Uspořádání této metody je znázorněno na obrázku 19.



Obrázek 19: Uspořádání čtyřbodové měřicí metody [43]

Přístroj hodnotí plošnou rezistivitu měřené vrstvy, kterou je pak potřeba vynásobit tloušťkou příslušné vrstvy. Výsledná rezistivita je tedy po zadání tvaru substrátu a jeho rozměrů určena následujícím vzorcem:

$$\rho = \frac{\pi U}{\ln 2 I} h F \frac{h}{S} [\Omega m] \quad (21)$$

kde U je napětí mezi vnitřními kontakty [V], I je proud v daném obvodu [A], h je tloušťka substrátu [m], S je vzdálenost mezi kontakty měřicí hlavy [m]. Výraz $F \frac{h}{S}$ je korekční faktor, který je vztažený k poměru tloušťky substrátu a vzájemné vzdálenosti mezi měřicími kontakty [19, 36, 43].

9.4 Rentgenová difrakční analýza

RTG difrakční analýza patří mezi nedestruktivní metody a analyzuje vliv dopadajícího rentgenového záření na analyzovanou látku. Metoda se používá pro hodnocení struktury především krystalických látek a není zaměřena pouze na povrchové a podpovrchové vrstvy jako různé metody mikroskopie. RTG difrakcí lze určit absolutní strukturu látky jako je poloha atomů, meziatomové délky a úhly v krystalické mřížce.

Tento způsob hodnocení struktury je známý již více než sto let, kdy skupina německých vědců v čele s Maxem von Lauem zjistila, že při ozařování krystalu modré skalice RTG zářením se rozptýlená energie od krystalu odráží pouze v určitých směrech a v těch dalších vyhasíná.

RTG difrakční analýzu lze rozdělit do dvou skupin dle typu zkoumaného materiálu na monokrystalovou RTG analýzu a pro polykrystalické materiály ve formě prášku se užívá metoda práškové strukturní analýzy.

Získaný výstup z tohoto měření je difrakční obraz, který vznikne ozářením zkoumaného vzorku monochromatickým RTG zářením. Difraktogram práškového standardu oxidu zinečnatého je znázorněn na obrázku 21.

Dopad RTG záření na analyzovanou látku je doprovázen celou řadou různých jevů, které lze přibližně rozdělit do tří základních kategorií:

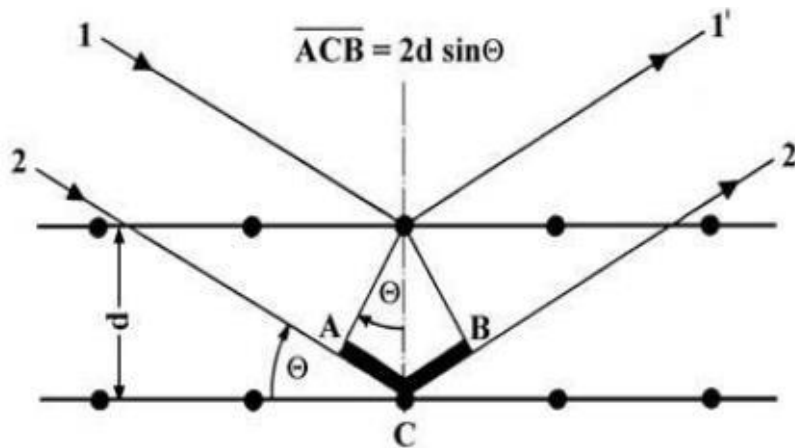
- Procesy, kdy dojde ke změně hybnosti fotonů dopadajícího RTG záření. Toto snížení energie fotonů je vyvolané jejich rozptylem na volných elektronech (tzv. Comptonův jev)
- Procesy, při kterých dojde k pohlcení fotonu dopadajícího RTG záření atomem. Energie fotonu je předána elektronu v hluboké slupce atomového obalu zkoumané látky, který se následně uvolní. Tento efekt je nazýván jako fotovodivost, kdy se zvýšením koncentrace volných nosičů náboje zvýší i elektrická vodivost materiálu. Uvolněné místo v atomové slupce zaujme elektron z vyšší energetické hladiny a rozdíl energie se vyzáří ve formě fotonu rentgenového záření (tzv. RTG fluorescence)
- Pokud je vlnová délka a energie dopadajícího a rozptýleného záření stejná, hovoří se o tzv. pružném rozptylu. Dopadající fotony rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách atomového obalu a ty se pak samy stávají zdrojem elektromagnetického záření o shodné vlnové délce jako má dopadající záření (Thomsonův rozptyl na volném elektronu) [19, 44].

Právě pružný rozptyl, kdy vlnové délky dopadajícího a rozptýleného záření jsou totožné, je rozhodující jev pro rentgenovou difrakční analýzu. Obecné pravidlo pro interferenci dvou paprsků popisuje Braggova rovnice (rovnice 22), která uvádí, že dráhový rozdíl dvou sousedních paprsků musí být celočíselným násobkem jejich vlnové délky:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (22)$$

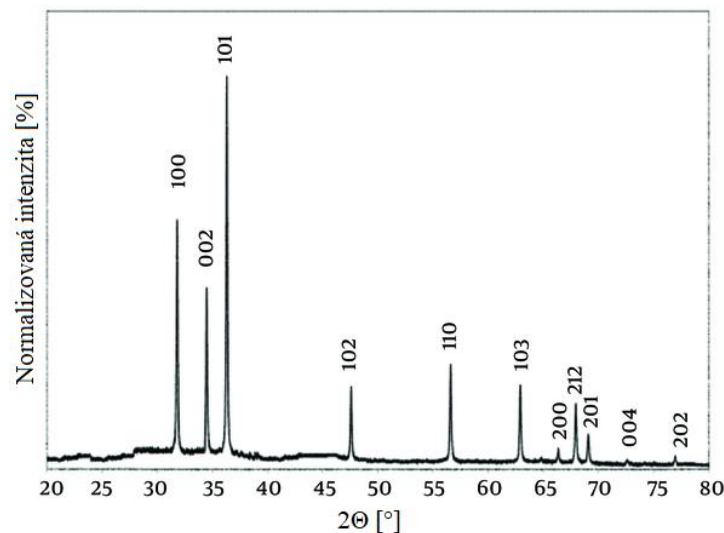
kde d je meziorovinná vzdálenost dvou sousedních atomových rovin [m], λ je vlnová délka dopadajícího a rovněž i difraktovaného záření (v tomto případě 0,154598 nm), θ je Braggův difrakční úhel, což je úhel, který svírá difraktovaný paprsek s příslušnou atomovou rovinou [°] a n je difrakční řád [-].

Braggova rovnice je graficky znázorněna na obrázku 20. Svazek rentgenových paprsků o vlnové délce λ dopadá pod úhlem θ k určitým atomovým rovinám, mezi kterými je kolmá vzdálenost d . Stejný úhel θ svírá s danou atomovou rovinou i difraktovaný paprsek. Úhel mezi oběma paprsky je pak 2θ [19, 44].



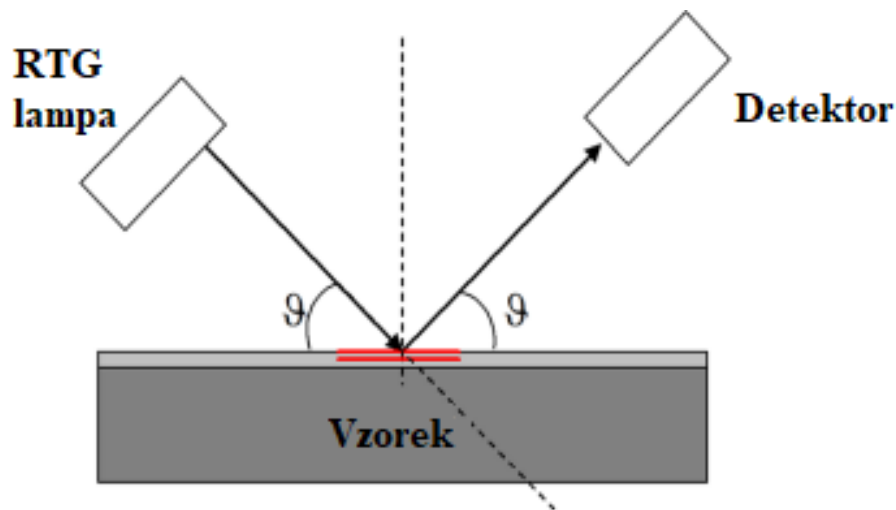
Obrázek 20: Grafické znázornění Braggova zákona [19]

Popsaným způsobem lze zjistit úhly výskytu maxim v intenzitě rozptýleného záření. V jiných směrech mají jednotlivé rozptýlené paprsky různé fáze a vlivem vzájemné interference dojde k jejich zániku [19, 36, 44].



Obrázek 21: Difraktogram práškového standardu ZnO [45]

Nejčastěji používané je Bragg-Brentanovo symetrické reflexní uspořádání difrakčního experimentu (viz obrázek 22), kdy ohnisko rentgenky a detektoru leží na kruhu difraktometru. Ve středu tohoto kruhu je osa goniometru a plochý práškový vzorek. Během měření se buď ohnisko rentgenky nepohybuje a otáčí se vzorek a současně i dvojnásobnou rychlostí detektor (metoda nazvaná $\Theta/2\Theta$) a nebo se nepohybuje vzorek a rotuje ohnisko rentgenky a detektor (metoda Θ/Θ). V obou modifikacích je úhel dopadu i odrazu vzhledem k povrchu vzorku stejný. V experimentálním uspořádání Bragg-Brentano jsou v reflexní poloze jen takové krystalové roviny, které jsou rovnoběžné s povrchem analyzovaného vzorku [44, 46].



Obrázek 22: Schéma symetrického uspořádání experimentu [46]

Z výsledků rentgenové difrakce lze získat mimo velikosti úhlů výskytu maxim, ze kterých lze určit z Braggovy rovnice příslušné mezivrstevné vzdálenosti, i další strukturní parametry. Z tvaru difraktometru lze získat informace o průměrné velikosti krystalitů či průměrnou hodnotu mikrodeformací a hodnotu biaxiálního napětí ve vrstvách, které udává celkové napětí ve vrstvách a je určeno následujícím vztahem:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\frac{E}{\mu} \frac{d - d_0}{d_0} \text{ [Pa]} \quad (23)$$

kde E je Youngův modul pružnosti v tahu daného materiálu [Pa], μ je Poissonova konstanta [-], d je mezivrstevná vzdálenost analyzovaných vrstev [m] a d_0 je mezivrstevná vzdálenost práškové reference [m]. Pro tenké vrstvy ZnO je $E = 1,23 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ a $\mu = 0,356$ [19, 36].

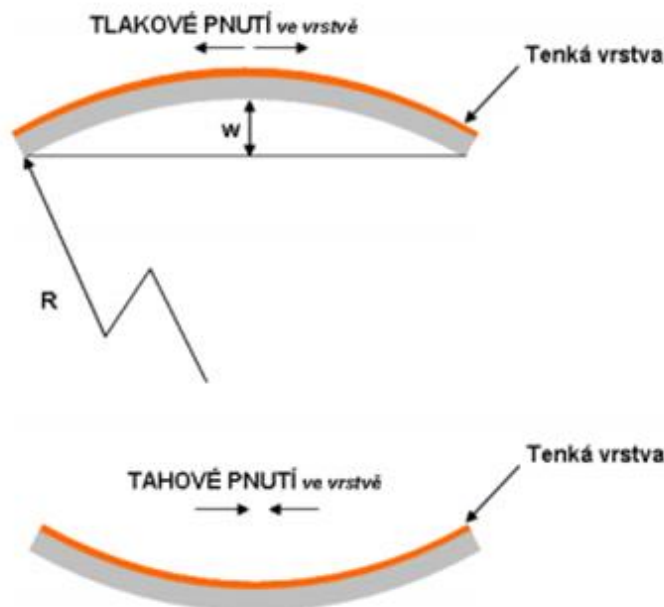
Analýza vrstev rentgenovou difrakční analýzou byla provedena na práškovém RTG difraktometru Panalytical X´Pert Pro vybaveném ultra-rychlým polovodičovým detektorem Pixel vybaveným přípravkem pro měření tenkých vrstev. Přístroj je vybaven měděnou anodou, která emituje RTG záření o vlnové délce 0,1540598 nm.

9.5 Měření zbytkového napětí

V deponované vrstvě vzniká napětí, které narušuje výsledné vlastnosti vzniklé vrstvy a projevuje se změnou zakřivení povrchu vzniklého systému tenká vrstva-substrát.

Zbytkové napětí v tenkých vrstvách z hlediska působení vrstvy na základní substrát lze rozdělit na tenzní (tahové) a kompresní (tlakové). Obecně v tenkých vrstvách a dalších povrchových úpravách je tahové napětí nežádoucí. Tahové napětí si lze představit tak, že po oddělení tenké vrstvy od základního substrátu by se vrstva stáhla. Tahové napětí může být příčinou tvorby prasklin ve vrstvě. Pokud ve vrstvě působí tlakové napětí, po oddělení vrstvy od substrátu by se vrstva naopak roztáhla. Při vysokém tlakovém napětí se tenká vrstva stává náchylná na delaminaci [26, 47].

Zakřivení systému tenká vrstva-substrát při tlakovém zbytkovém napětí ve vrstvě je konkávní. Pokud je výsledný povrch zakřivený konvexně, v deponovaných vrstvách je zbytkové napětí tahové. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 23 [48].



Obrázek 23: Projevy tlakového a tahového napětí na zakřivení systému [48]

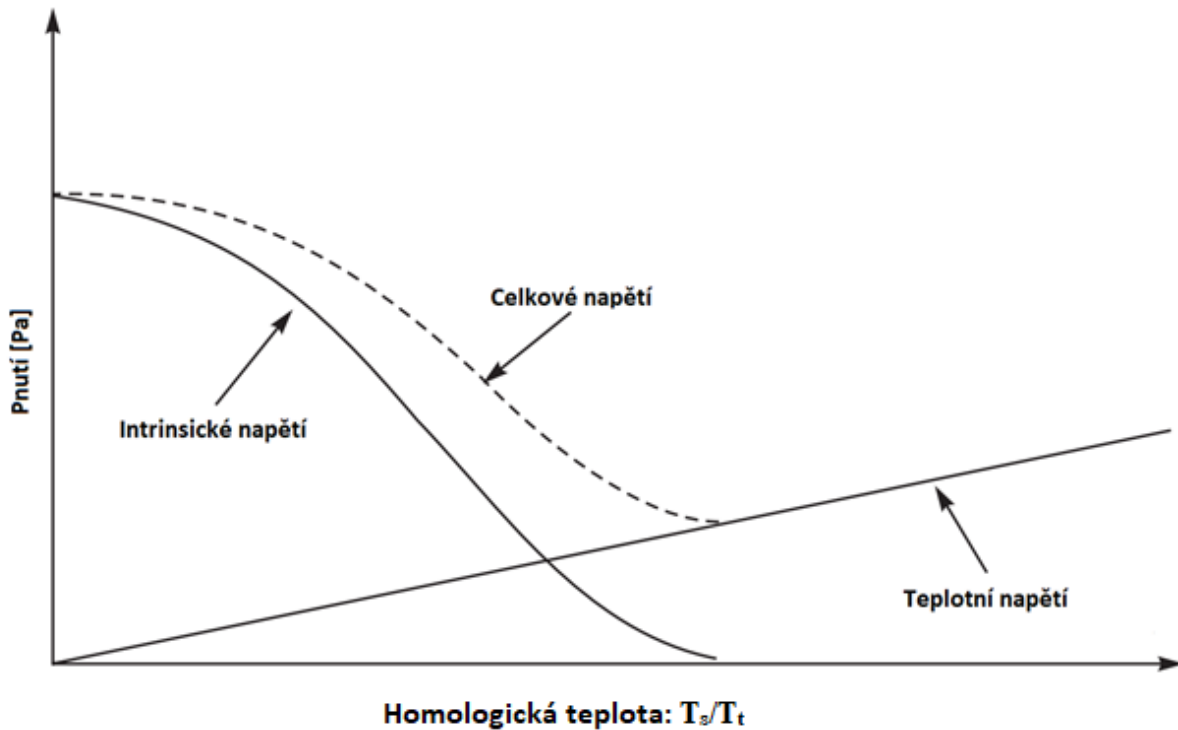
Celkové napětí v tenkých vrstvách je součtem dílčích složek napětí dle následující rovnice:

$$\sigma_{celk} = \sigma_i + \sigma_T + \sigma_e + \sigma_{PC} [Pa] \quad (24)$$

kde σ_i je intrinsické napětí (často označováno jako růstové pnutí) [Pa], které je dáno hromaděním defektů v krystalografické mřížce vrstvy či rozdílem mřížkových parametrů základního substrátu a tenké vrstvy. Mřížkové parametry často bývají odlišné, ale na rozhraní mezi vrstvou a základním substrátem musí být tyto parametry shodné, aby k sobě dokázaly oba materiály přilnout. Pokud je mřížková konstanta tenké vrstvy menší než parametr základního substrátu (vrstva se nepatrně protáhne a substrát tedy nepatrně zmenší), vzniká tlaková síla, která působí na vrstvu, a naopak tahová síla působící na základní substrát. Na obou koncích systému dochází ke vzniku momentu sil, který se snaží celý systém ohnout konvexně. Analogický je případ, pokud je mřížkový parametr vrstvy větší než mřížkový parametr základního substrátu. V tomto případě je prohnutí systému konkávní. Tato složka napětí také závisí na celkové dodané energii do depozičního procesu.

Složka σ_T je teplotní napětí [Pa], které je způsobeno rozdílnými koeficienty lineární teplotní roztažnosti vrstvy a základního substrátu a také rozdílem mezi teplotou depozice a aktuální teplotou prostředí, ve kterém se daný systém nachází. Složka σ_e [Pa] je vnější zatížení (často označováno jako extrinsické pnutí), které na systém působí (upnutí, vliv gravitace, odstředivé síly při rotaci substrátu během depozice vrstvy, vliv plastické deformace) a σ_{PC} [Pa] je způsobeno vlivem fyzikálně-chemických procesů (srážení vzdušné vlhkosti, oxidace na hranicích zrn). V tomto případě jsou uvažovány složky celkového napětí σ_e a σ_{PC} jako nulové [26, 47].

Průběh celkového napětí je názorně vidět na obrázku 24, kde na ose x je poměr teploty substrátu při depozici T_s a teploty tavení materiálu základního substrátu T_t . Vnitřní (intrinsické) napětí dominuje do homologické teploty 0,3, poté už převládá teplotní pnutí [47].



Obrázek 24: Závislost jednotlivých složek pnutí na homologické teplotě [47]

Teplotní pnutí lze vyjádřit vztahem:

$$\sigma_T = \left(\frac{E}{1 - \mu} \right)_{film} (\alpha_{sub} - \alpha_{film})(T_p - T_d) [Pa] \quad (25)$$

kde E je Youngův modul pružnosti vrstvy [Pa], μ je Poissonova konstanta vrstvy [-], α_{sub} a α_{film} jsou koeficienty lineární teplotní roztažnosti substrátu a vrstvy [K^{-1}], T_p je teplota prostředí, ve kterém se daný systém nachází [K], T_d je teplota během depozice [K] a výraz:

$$\left(\frac{E}{1 - \mu} \right)_{film} [Pa] \quad (26)$$

je označován jako biaxiální modul dané vrstvy. Pokud je koeficient teplotní roztažnosti substrátu větší než koeficient teplotní roztažnosti vrstvy, je teplotní napětí tlakové a naopak. Z rovnice 25 je jasně vidět, že čím více jsou koeficienty teplotní roztažnosti odlišné, tím odlišněji se při chlazení oba materiály smrští a tím vyšší je i složka teplotního napětí.

Residuální zbytkové napětí v tenké vrstvě, ať už je způsobeno jakoukoli z výše uvedených složek, se projevuje prohnutím základního substrátu. Zakřivení základního substrátu lze definovat pomocí poloměru křivosti R [m], resp. křivosti povrchu označovanou jako L [m^{-1}], což je převrácená hodnota poloměru křivosti. Vztah mezi mechanickým napětím ve vrstvě a poloměrem křivosti prohnutí definuje Stoneyova rovnice, která byla odvozena pro vrstvu niklu na ocelovém nosníku.

Celkové residuální napětí ve vrstvě je tedy definováno následujícím vztahem:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pre}} \right) \frac{E}{(1 - \mu)} \frac{t_s^2}{t_v} [Pa] \quad (27)$$

kde R_{post} a R_{pre} je poloměr křivosti vzorku po depozici, resp. před depozicí [m], E je Youngův modul pružnosti základního substrátu [Pa], μ je Poissonova konstanta materiálu základního substrátu [-], t_s je tloušťka substrátu [m] a t_v je tloušťka nadeponované vrstvy [m].

Tato Stoneyova rovnice byla odvozena za předpokladu rovnoměrné tloušťky základního substrátu, rovinnosti nebo sférickosti jeho povrchu a totožného Youngova modulu materiálu základního substrátu a tenké vrstvy. Běžně se však tato rovnice využívá pro určení napětí právě v tenkých vrstvách na obdélníkových, čtvercových či rotačně symetrických substrátech, v případech, kdy moduly pružnosti obou materiálů jsou různé, substrát vykazuje nehomogenní tloušťku či jinak zakřivený povrch [26, 47-51].

Pro určení napětí v deponovaných vrstvách bylo potřeba na profilometru analyzovat profil substrátu před depozicí a po depozici. Tyto průběhy pro eliminaci případného nevhodného uložení vzorku na posuvném stolku profilometru bylo potřeba vyrovnat. Dále je potřeba znát tloušťku základních substrátů a nadeponovaných vrstev. Materiálové charakteristiky E a μ byly pro dané materiály základních substrátů a oxidu zinečnatého získány z tabulek a jsou uvedeny v následující tabulce 6.

Tabulka 6: Materiálové charakteristiky jednotlivých materiálů [36, 48, 52-58]

Materiál	Youngův modul [GPa]	Poissonova konstanta [-]	Koeficient teplotní roztlačnosti [10⁻⁶ K⁻¹]
ZnO	123	0,356	3,9
Si	125	0,270	2,8
Sklo	60	0,200	8,5

Klíčovým parametrem pro výpočet zbytkového napětí je tedy křivost povrchu před a po depozici. Poloměr zakřivení může být v libovolném bodě vypočten Frenetovým vzorcem:

$$R(x) = \frac{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}{y''} \quad (28)$$

kde $R(x)$ je poloměr křivosti [m], $y' = dy/dx$ a $y'' = d^2y/dx^2$, tedy první a druhá derivace křivky popisující profil daného povrchu.

První derivace udává směrnici tečny ke křivce, ale získané křivky profilu povrchu jsou téměř rovnoběžné s osou x , což znamená že první derivace je téměř rovna nule a z rovnice 28 tedy touto úpravou vznikne:

$$R(x) = \frac{1}{y''} \quad (29)$$

kde druhá derivace získaného průběhu profilu povrchu udává křivost povrchu. V tomto případě se jedná o derivaci křivky, která byla získána nafilováním vyrovnaného průběhu výškového profilu vzorku [50].

Vyhodnocení výškového profilu vzorku a jednotlivé matematické úpravy byly provedeny v programu OriginLab.

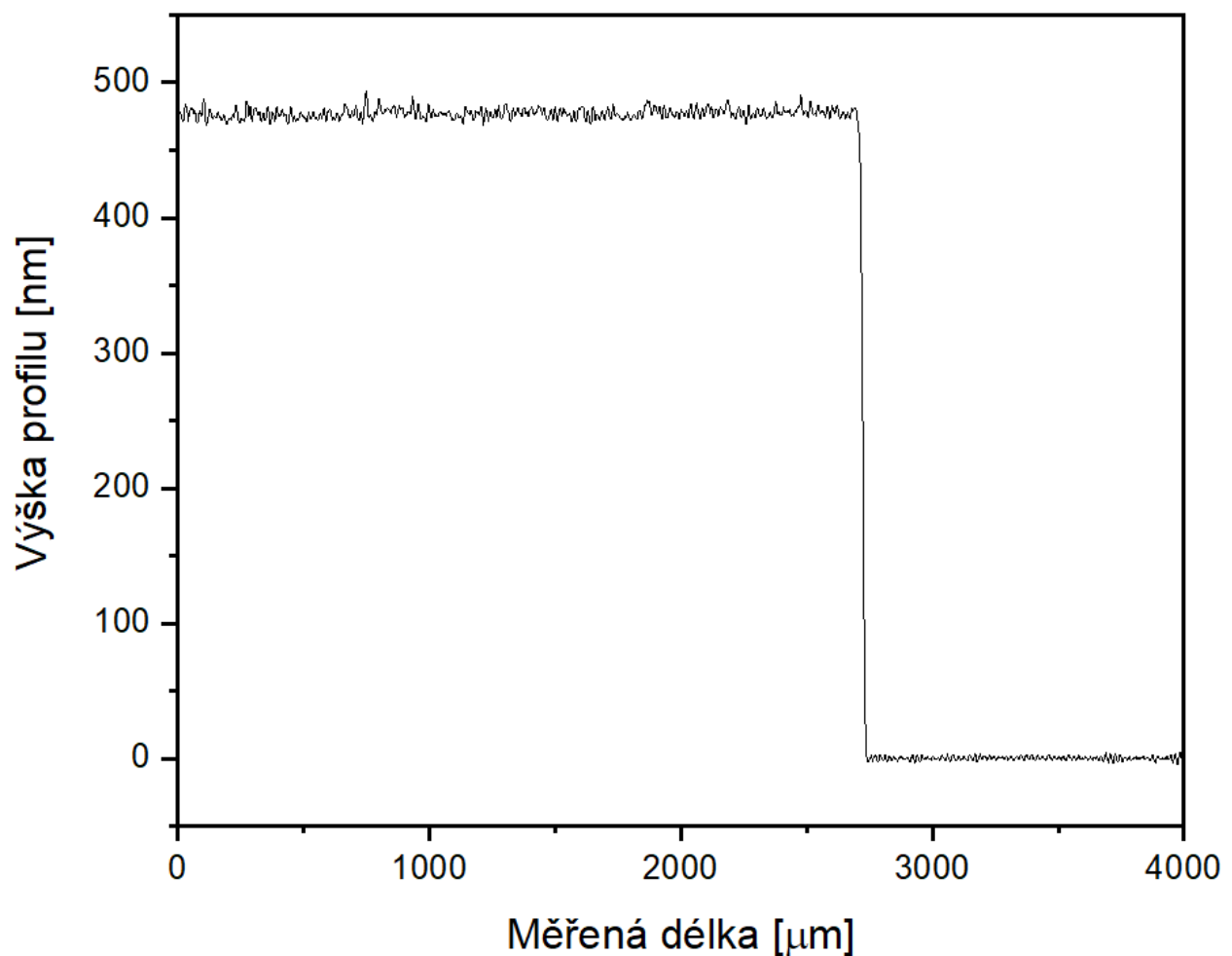
10 Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny všechny změřené či dopočtené hodnoty, které byly získány metodami popsanými v předchozí kapitole 9.

10.1 Měření tloušťky

Tloušťka patří mezi základní charakteristiky každé tenké vrstvy a zásadně ovlivňuje výsledné chování dané vrstvy. Tloušťka všech vrstev byla měřena na optickém profilometru popsaném v předchozí kapitole 9.

Měření proběhlo na vzorku určeném pouze pro zjištění tloušťky u depozice každé série vrstev, na kterém byl vytvořený dříve popsaný přechod lihovým fixem. Vyhodnocení tloušťky zkušebního vzorku o tloušťce 477 nm ze série 141-82 je ukázáno na grafu 1.



Graf 1: Vyhodnocení profilu vzorku o tloušťce 477 nm

V následující tabulce 7 jsou uvedeny tloušťky vrstev určené pro RTG difrakci a další analýzy. Každé měření bylo opakováno pětkrát, aby se minimalizovala možná chyba měření. Hodnota uvedená v této tabulce je pro vyšší přehlednost pouze aritmetický průměr z pěti naměřených hodnot.

Tabulka 7: Tloušťka vrstev určených pro RTG difrakci

Vzorek	Tloušťka [nm]
141-50	439
141-51	528
141-52	512
141-53	522
141-54	496
141-55	463
141-56	457
141-57	603

Obdobně byla změřena i tloušťka vrstev, které byly určeny k měření zbytkového napětí ve vrstvách. Aritmetické průměry změřených hodnot těchto vzorků jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Tloušťka vrstev určených pro měření napětí

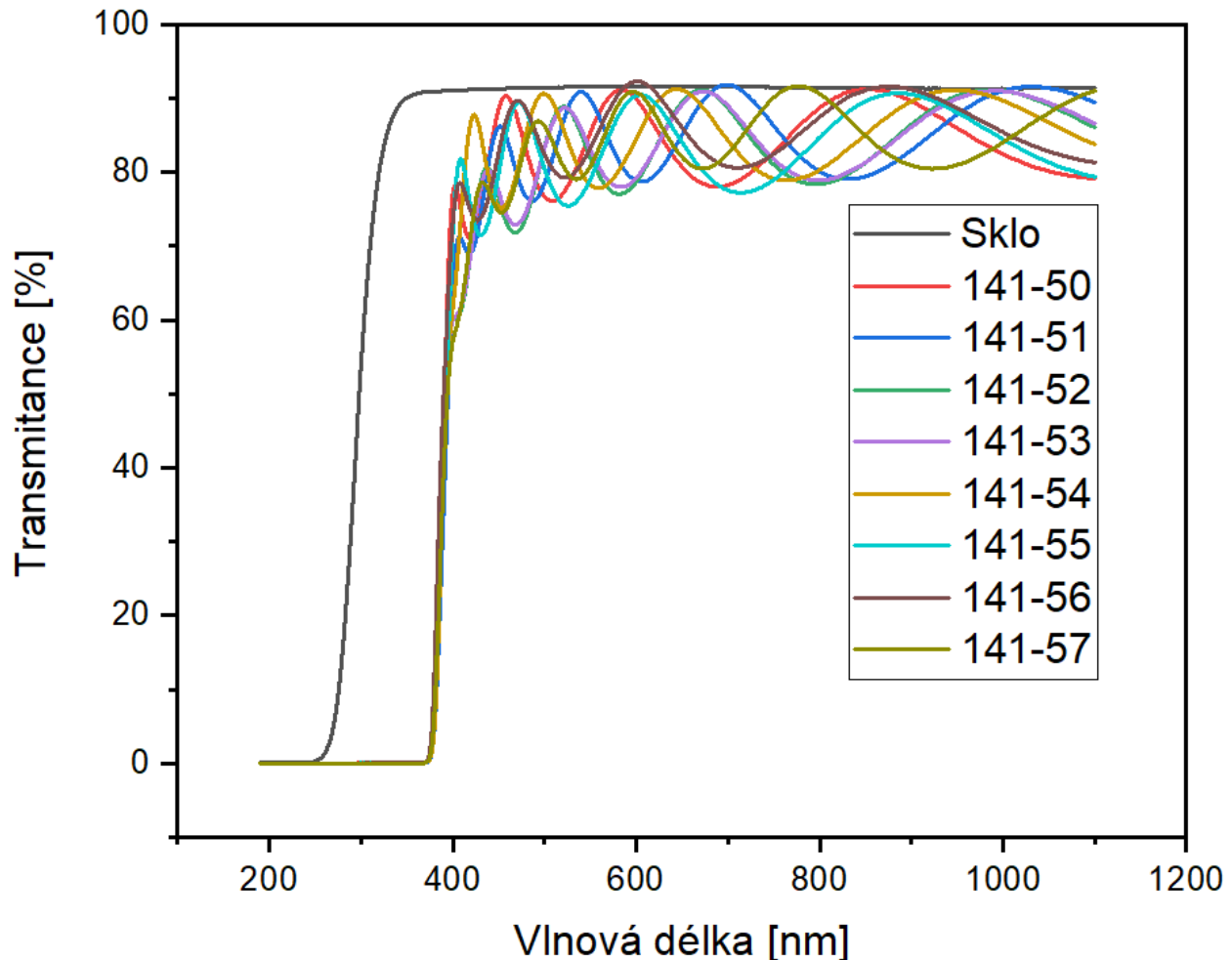
Vzorek	Tloušťka [nm]
141-80	350
141-81	430
141-82	477
141-83	365
141-84	428
141-85	478

Tloušťka vzorků s přebytkem kyslíku je bez ohledu na teplotu během depozice výrazně menší než tloušťka ostatních vzorků. Tento fakt je obecně potvrzený. Vrstvy v atmosféře bohaté na kyslík se vytvářejí výrazně pomaleji. Rozdíl tloušťky vrstev připravených reaktivním naprašováním a vrstev připravených současným naprašováním byl u příslušných sérií vždy kolem 100 nm (u původních i opakovaných depozic za teploty 100 i 300 °C).

10.2 Optické měření

Z měření na UV/Vis spektrofotometru podrobněji popsaného v předchozí kapitole 9 byla získána závislost transmittance na vlnové délce záření (od 190 do 1100 nm). Transmittance popisuje míru poklesu intenzity světla vlivem průchodu záření daným materiálem.

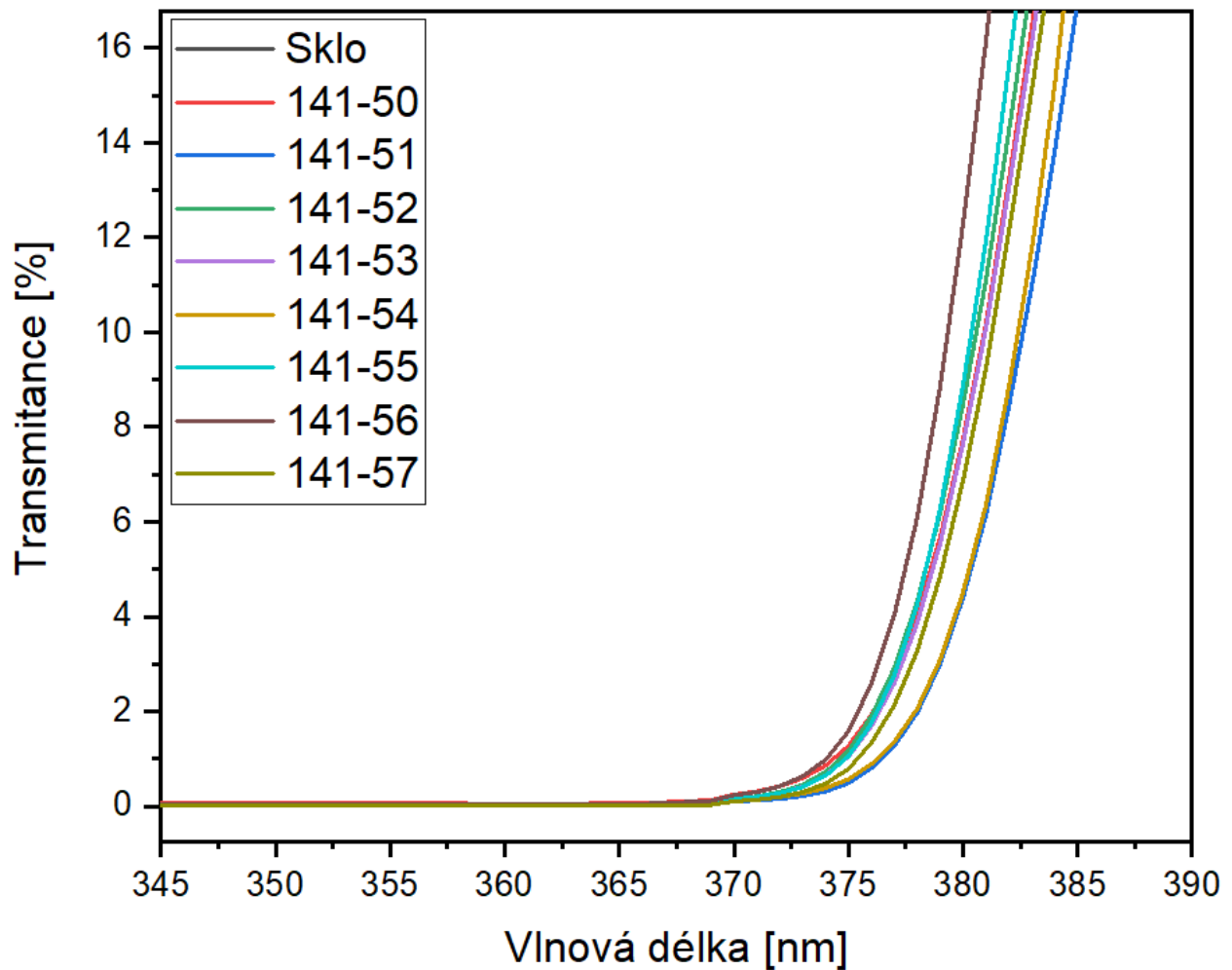
Výsledná závislost transmittance na vlnové délce záření je pro všechny vzorky znázorněna níže na grafu 2.



Graf 2: Výsledky měření na UV/Vis spektrofotometru

Z výsledného grafu je jasně patrné, že všechny vzorky (nezávisle na teplotě a koncentraci kyslíku) vykazují ve viditelném spektru dostatečnou optickou propustnost. Nutno uvažovat, že již při průchodu záření samotným skleněným substrátem je absorbováno kolem 10 % dopadajícího záření. Proto výsledná transmittance analyzovaných vrstev splňuje požadavek alespoň 80% propustnosti pro viditelné spektrum (od 400 nm dále).

Všechny vzorky jsou pro záření o vlnové délce do 375 nm neprůhledné. Jak je možné vidět níže na grafu 3, dle předpokladu nedošlo u žádného vzorku k výraznému posunu absorpční hrany oproti ostatním vzorkům.



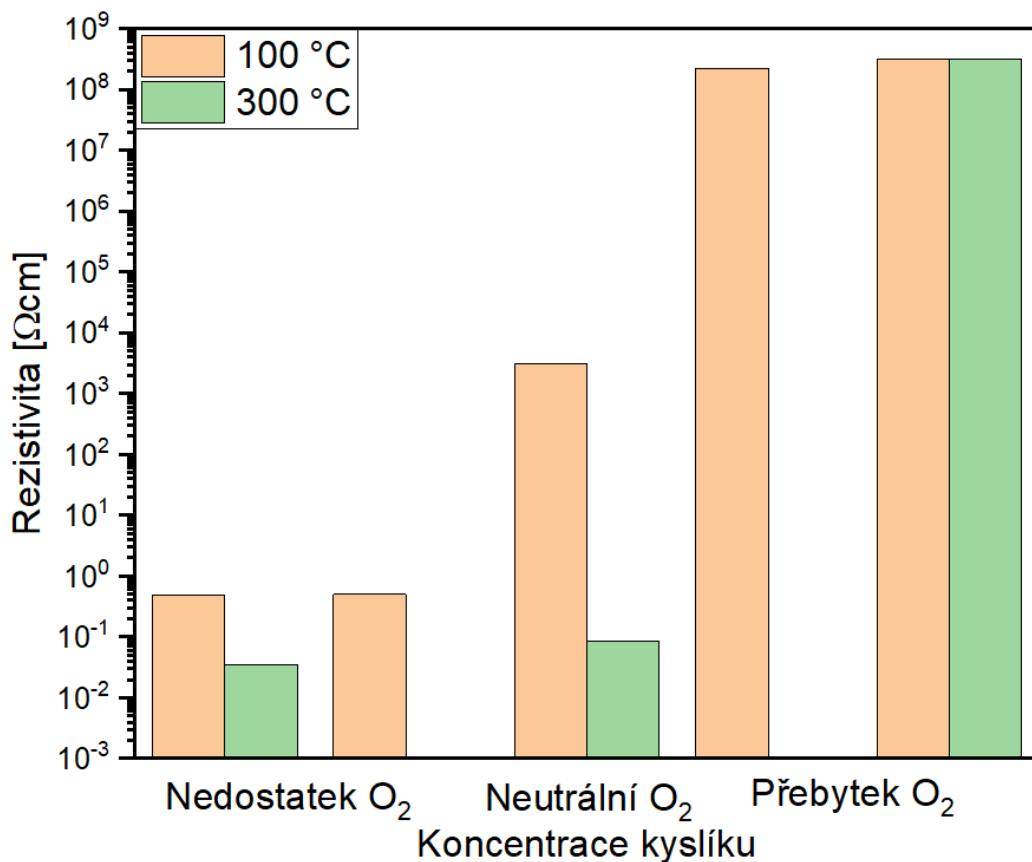
Graf 3: Výřez grafu 2, detail absorpční hrany všech vzorků

10.3 Hodnocení elektrických vlastností

Rezistivita byla měřena na vrstvách vytvořených původními depozičními (141-50 až 141-57) na nevodivém skleněném substrátu. Rezistivita každé vrstvy byla měřena celkem pětkrát na různých místech analyzovaného vzorku. V následující tabulce 9 jsou uvedeny jen aritmetické průměry z těchto pěti naměřených hodnot. Průběh rezistivity v závislosti na koncentraci kyslíku je znázorněn v grafu 4.

Tabulka 9: Výsledky měření rezistivity čtyřbodovou metodou

Vzorek	Rezistivita [Ωcm]
141-50	$3,20 \cdot 10^8$
141-51	$3,04 \cdot 10^3$
141-52	$4,98 \cdot 10^{-1}$
141-53	$4,81 \cdot 10^{-1}$
141-54	$2,20 \cdot 10^8$
141-55	$3,10 \cdot 10^8$
141-56	$8,47 \cdot 10^{-2}$
141-57	$3,46 \cdot 10^{-2}$



Graf 4: Průběh rezistivity v závislosti na koncentraci kyslíku a depoziční teplotě

Z grafu 4 je jasně vidět, že s vyšší koncentrací kyslíku ve vrstvách dochází zároveň i ke zvýšení rezistivity. Vrstvy s přebytkem kyslíku (průtok 1 sccm kyslíku) vykazují bez ohledu na depoziční teplotu rezistivitu vyšší než $3 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$. Nepatrně nižší rezistivitu vykazuje vrstva připravená při průtoku kyslíku 0,17 sccm a teplotě během depozice 100°C .

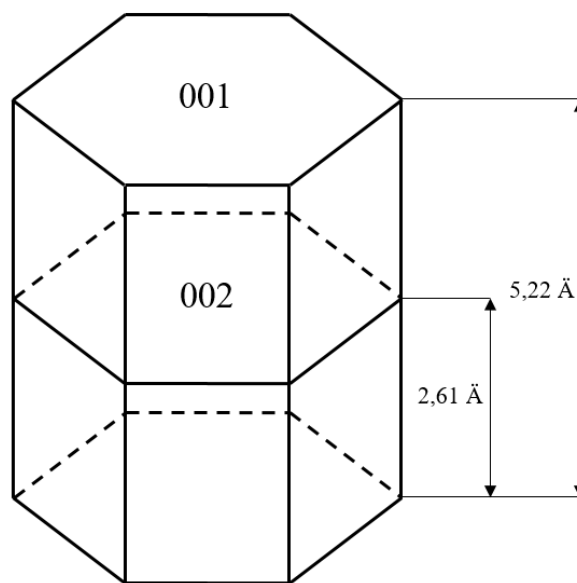
Dále je z grafu jasně vidět, že u vzorků s neutrálním a sníženým obsahem kyslíku se projevuje výrazně vliv teploty substrátu během depozice. Vrstva s neutrálním obsahem kyslíku připravená za teploty 100°C vykazovala rezistivitu $3,04 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Oproti tomu u vrstvy připravené za stejných depozičních parametrů ale za vyšší teploty 300°C byla naměřena rezistivita $8,47 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ (tedy o pět řádů méně). Podobně (ale ne tak výrazný rozdíl) tomu bylo i u vrstev s nedostatkem kyslíku (konkrétně 6 W na DC zdroji), kdy vrstva připravená při depoziční teplotě 100°C měla rezistivitu $4,81 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ a vrstva deponovaná při teplotě 300°C vykazovala rezistivitu $3,46 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$.

Různý výkon na stejnosměrném magnetronu (4 a 6 W) u vzorků 141-52 a 141-53 připravených současným odprašováním ze dvou terčů se výrazně neprojevil na hodnotě změřené rezistivity. Vrstva připravená při DC výkonu 4 W vykazovala rezistivitu $4,98 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ a měrný elektrický odpor vrstvy připravené při 6 W stejnosměrného výkonu byl $4,81 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$. Vrstvy s takto nízkou rezistivitou nemohou být v žádném případě použity pro piezoelektrické aplikace. Ze změřených výsledků je jasně patrné, že elektrické vlastnosti ZnO vrstev jsou velmi citlivé na podmínky depozice, zejména na koncentraci kyslíku ve vrstvách.

10.4 Rentgenová difrakční analýza

Struktura vzorků 141-50 až 141-57 byla hodnocena metodou rentgenové difrakční analýzy, která byla podrobněji popsána v předchozí kapitole 9. Získané difraktogramy v uspořádání Θ - 2Θ jsou znázorněny na následujících grafech (5 až 8). Výsledky jsou děleny do čtyř kategorií. Nejprve podle základního substrátu (sklo a křemík) a následně podle teploty substrátu během depozice vrstev (100 a 300 °C).

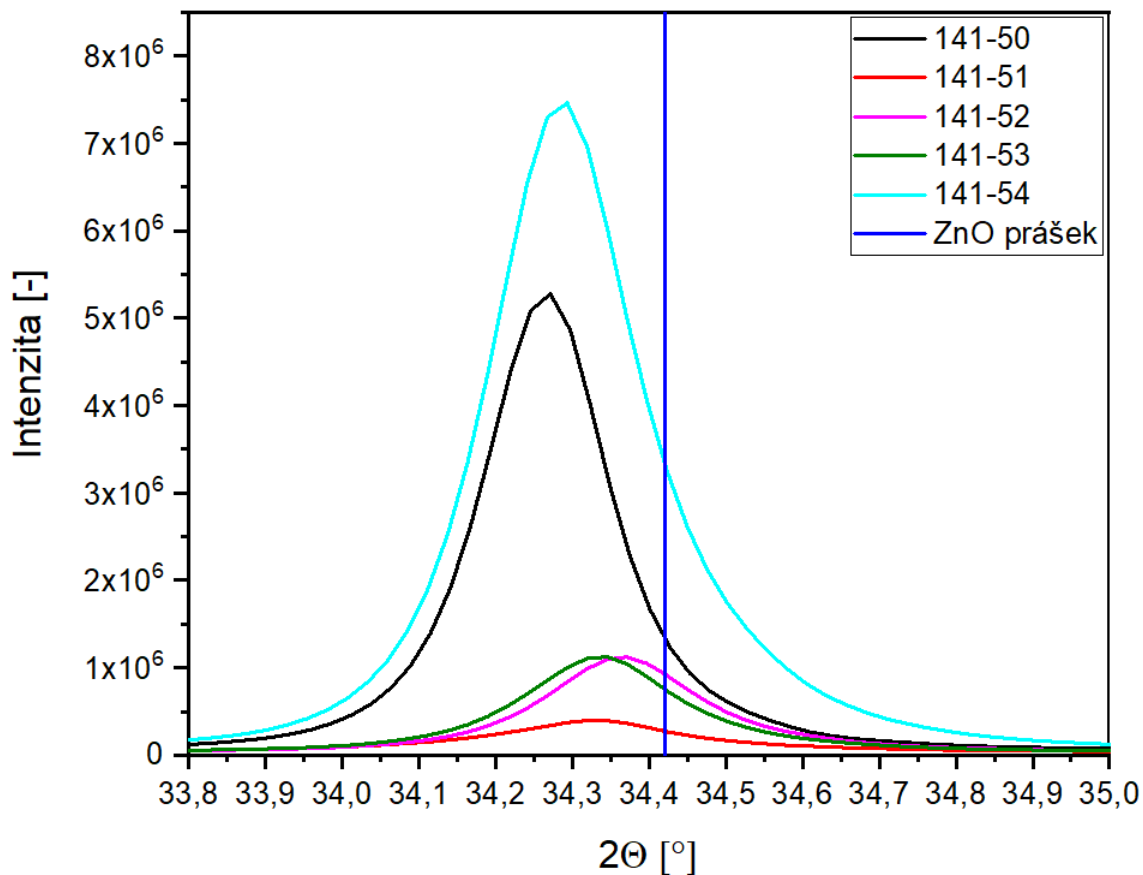
Všechny vzorky nezávisle na teplotě depozice a na základním substrátu vykazovaly reflexi na jediném úhlu 34,42 °. Tento úhel odpovídá rovině (002) práškového standardu. Tato reflexe znamená, že bazální roviny hexagonální mřížky jsou rovnoběžné se základním substrátem. Všechny vzorky mají tedy přednostní orientaci ve směru [0001]. Získané výsledky odpovídají očekávání, protože přesně takto by naprašované vrstvy oxidu zinečnatého měly růst.



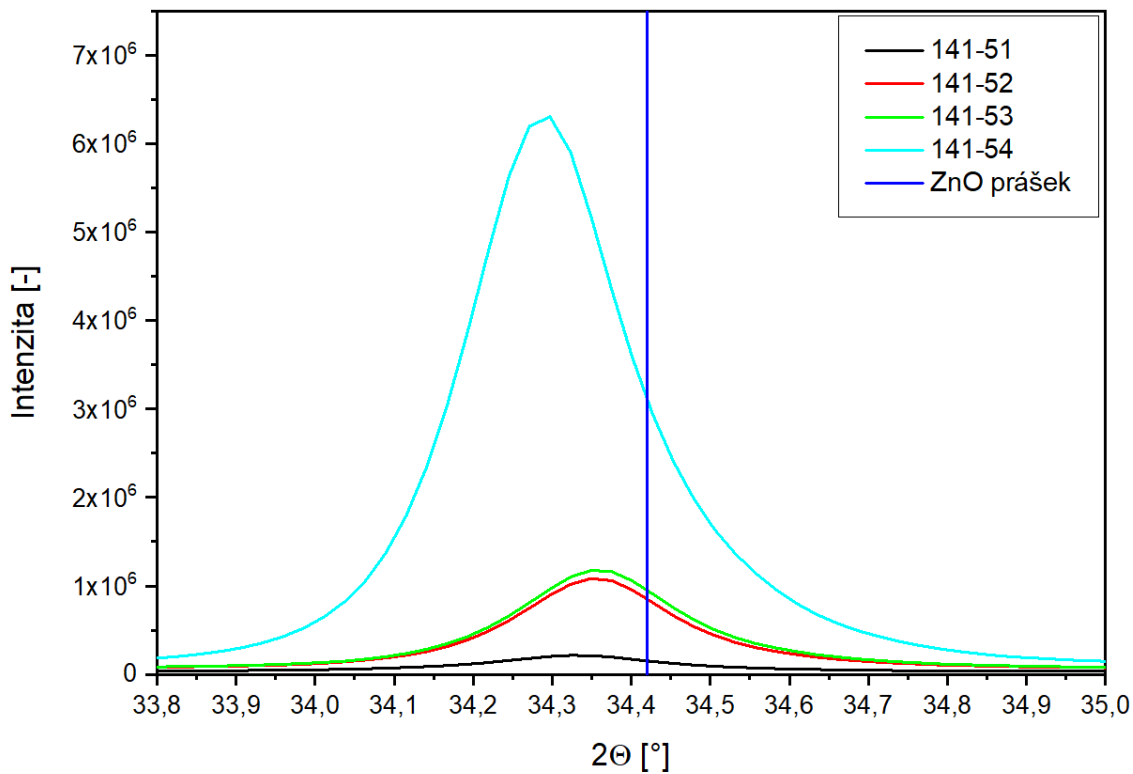
Obrázek 25: Znázornění příslušné krystalografické roviny [19]

Oproti práškovému standardu došlo u všech vzorků k určitému posunu maxima difrakční čáry. Tento posuv byl však u všech vzorků relativně nepatrný, což znamená, že biaxiální napětí ve vrstvách je relativně malé. Vyšší hodnota biaxiálního napětí se vyskytuje spíše u tenčích vrstev o tloušťce několika desítek nm. Konkrétní hodnoty vypočteného biaxiálního napětí dle rovnice 23 jsou uvedeny v následujících tabulkách 10 a 11.

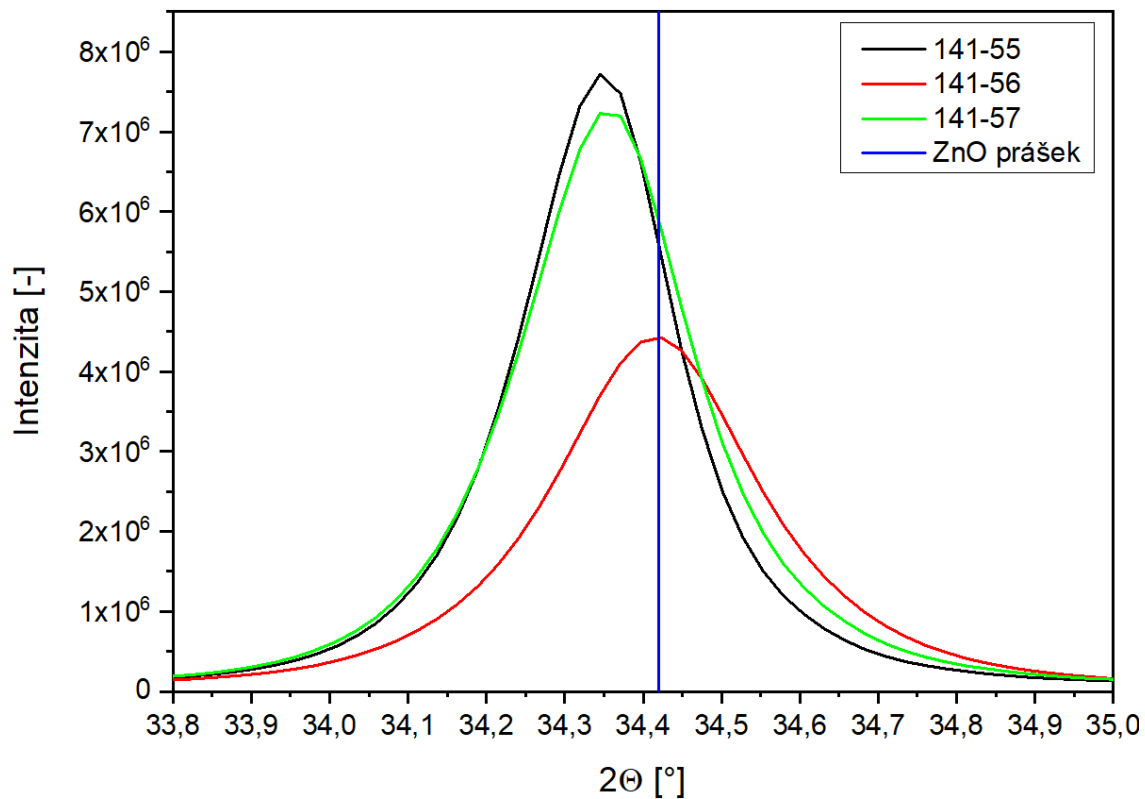
Pokud je difrakční čára posunuta směrem k menšímu Braggovu úhlu, v deponovaných vrstvách je napětí tlakové a meziorovinná vzdálenost kolmo k substrátu je větší než u práškového standardu. V opačném případě (posun difrakční čáry směrem k větším úhlům) je ve vrstvách napětí tahové a meziorovinná vzdálenost je menší než u ZnO práškové reference.



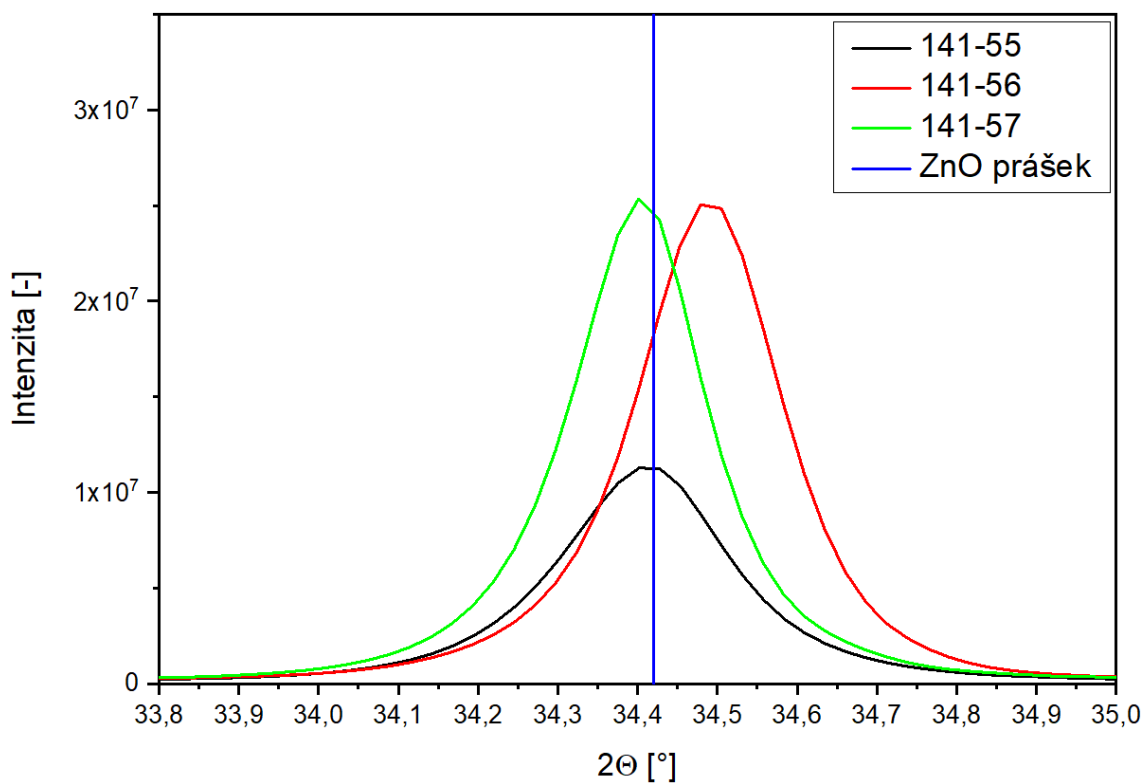
Graf 5: Difraktogram vzorků připravených při 100 °C na skleněný substrát



Graf 6: Difraktogram vzorků připravených při 100 °C na křemíkový základní substrát



Graf 7: Difraktogram vzorků připravených při 300 °C na skleněný substrát



Graf 8: Difraktogram vzorků připravených při 300 °C na křemíkový substrát

Tabulka 10: Výsledky RTG difrakční analýzy pro vzorky na skle

Vzorek	Teplota depozice [°C]	Braggův úhel [°]	Mezirovinná vzdálenost [Å]	Biaxiální napětí [GPa]
141-50	100	17,14	2,624	-1,457
141-51	100	17,16	2,620	-0,976
141-52	100	17,19	2,616	-0,487
141-53	100	17,18	2,618	-0,683
141-54	100	17,14	2,622	-1,270
141-55	300	17,17	2,618	-0,732
141-56	300	17,21	2,612	0,029
141-57	300	17,17	2,618	-0,732
ZnO prášek		17,21	2,613	0

Tabulka 11: Výsledky RTG difrakční analýzy pro vzorky na křemíkovém základním substrátu

Vzorek	Teplota depozice [°C]	Braggův úhel [°]	Mezirovinná vzdálenost [Å]	Biaxiální napětí [GPa]
141-50	100	nezjištěno	nezjištěno	nezjištěno
141-51	100	17,16	2,620	-0,947
141-52	100	17,17	2,618	-0,693
141-53	100	17,17	2,618	-0,693
141-54	100	17,15	2,622	-1,202
141-55	300	17,20	2,614	-0,175
141-56	300	17,24	2,608	0,573
141-57	300	17,20	2,614	-0,185
ZnO prášek		17,21	2,613	0

Z tabulky 10 je jasně patrné, že při depozici vrstev ZnO při teplotě skleněného substrátu během depozice 100 °C je ve vrstvách tlakové biaxiální napětí, jehož velikost se s vyšší koncentrací kyslíku ve vrstvách zvyšuje. Vrstvy 141-52 a 141-53 jsou připravené současným odprašováním a mají tedy nejnižší koncentraci kyslíku a vykazují biaxiální tlakové napětí o velikosti 0,487 a 0,683 GPa a naopak vrstvy s přebytkem kyslíku (141-50 a 141-54) mají tlakové napětí vyšší než 1 GPa (konkrétně 1,457 resp. 1,270 GPa).

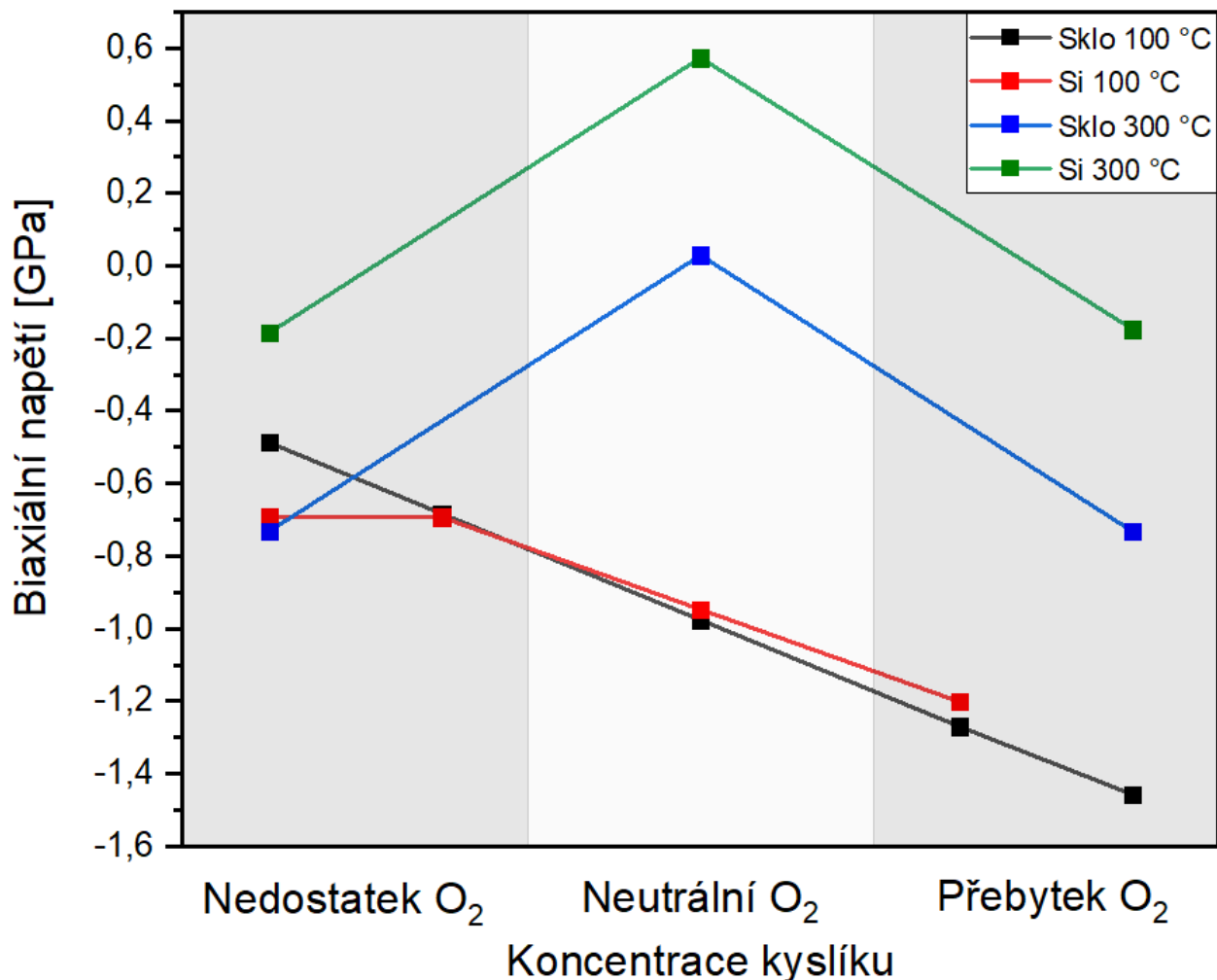
Závislost biaxiálního napětí ve vrstvách připravených při 300 °C na skleněný substrát na koncentraci kyslíku není tak jednoznačná jako při teplotě substrátu během depozice 100 °C. Vrstvy s přebytkem a nedostatkem kyslíku vykazují tlakové biaxiální napětí o shodné velikosti

0,732 GPa. Vrstva s neutrálním obsahem kyslíku vykazuje biaxiální napětí tahové o velikosti 0,029 GPa.

V tabulce 11 lze vidět, že biaxiální napětí ve vrstvách deponovaných při 100 °C na křemíkový základní substrát je tlakové a jeho velikost opět s vyšší koncentrací kyslíku roste od velikosti 0,693 GPa u vrstev se sníženým obsahem kyslíku až po velikost 1,202 GPa u vrstvy s přebytkem kyslíku. Bohužel vzorek 141-50 (průtok 1 sccm kyslíku a 0 W na DC zdroji) na křemíkovém základním substrátu nebylo možné vyhodnotit.

Biaxiální napětí ve vrstvách na křemíkovém základním substrátu připravených při 300 °C vykazuje podobný trend jako vrstvy na skleněném substrátu připravené rovněž při teplotě 300 °C. Vrstvy s přebytkem a nedostatkem kyslíku vykazuje napětí tlakové o velikosti 0,175 resp. 0,185 GPa. Vrstva s neutrální koncentrací kyslíku vykazuje biaxiální napětí tahové o velikosti 0,573 GPa.

V grafu 9 je schematicky znázorněna závislost biaxiálního napětí na koncentraci kyslíku v nadeponovaných vrstvách.



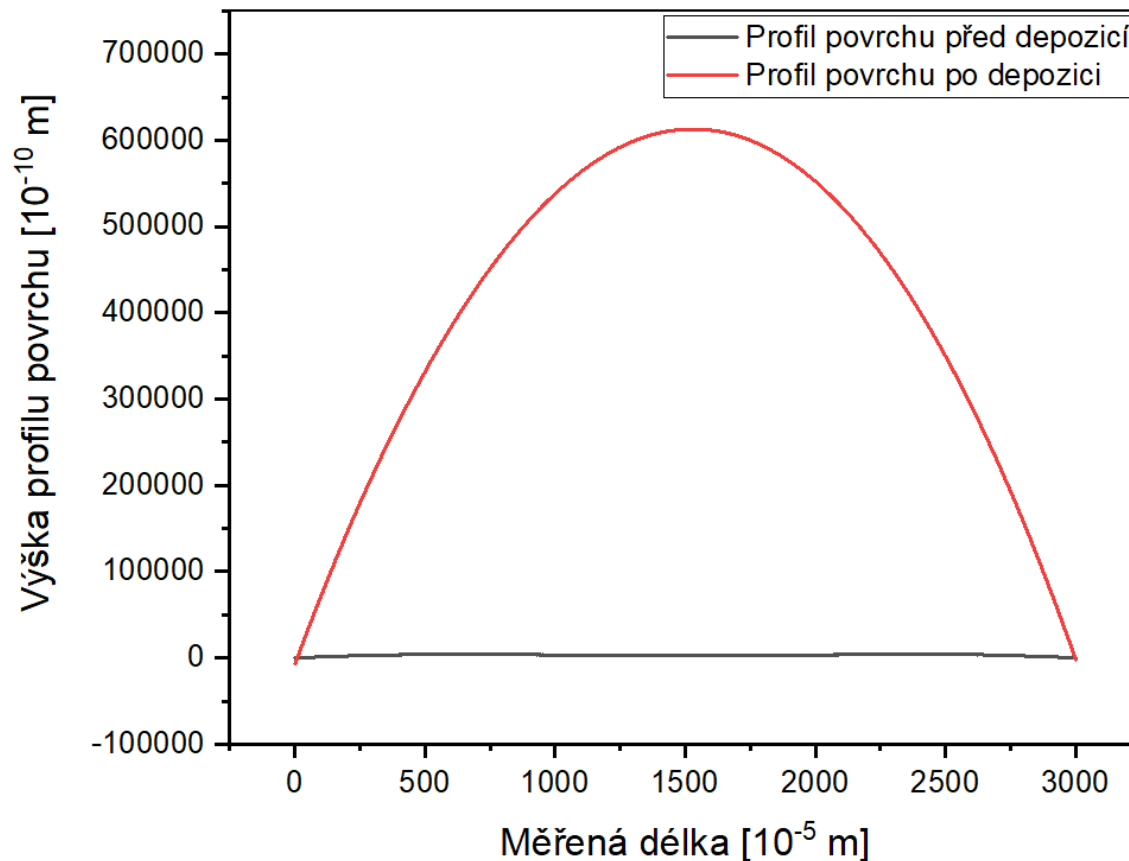
Graf 9: Závislost biaxiálního napětí v závislosti na koncentraci kyslíku

10.5 Měření zbytkového napětí

Zbytkové neboli také reziduální napětí v deponovaných vrstvách ZnO bylo hodnoceno na vzorcích vyrobených opakovanou depozicí se shodnými parametry jako vzorky pro ostatní analýzy. Rozdíl byl v rozměrech a tloušťce základních substrátů, které byly pro toto měření sklo o tloušťce 0,150 mm a křemíkový substrát o tloušťce 0,380 mm. Šířka substrátů byla 5 mm.

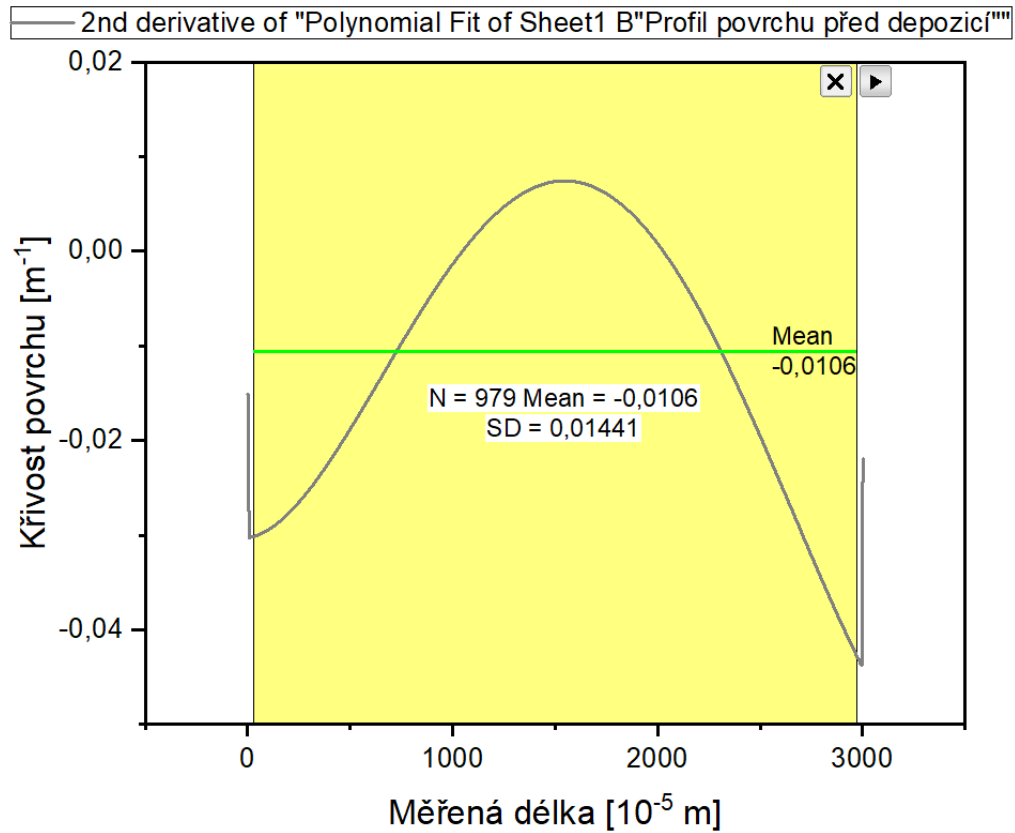
Nejprve bylo nutné na optickém profilometru přeměřit profil a zjistit prohnutí základních substrátů před depozicí. Substráty bylo nutné řádně označit, aby nedošlo k depozici na opačnou plochu či k záměně substrátů, což by znehodnotilo získané výsledky měření. Dalším krokem bylo přeměření profilu substrátu po depozici s nanesenou vrstvou.

Pro výpočet zbytkového napětí bylo nutné nejdříve určit křivost povrchu substrátu před a po depozici tenké vrstvy. Postup získání křivosti je názorně uveden na vzorku 141-82 na základním skleněném substrátu. Profil povrchu samotného substrátu před depozicí a substrátu s nanesenou vrstvou po depozici je znázorněn na grafu 10.

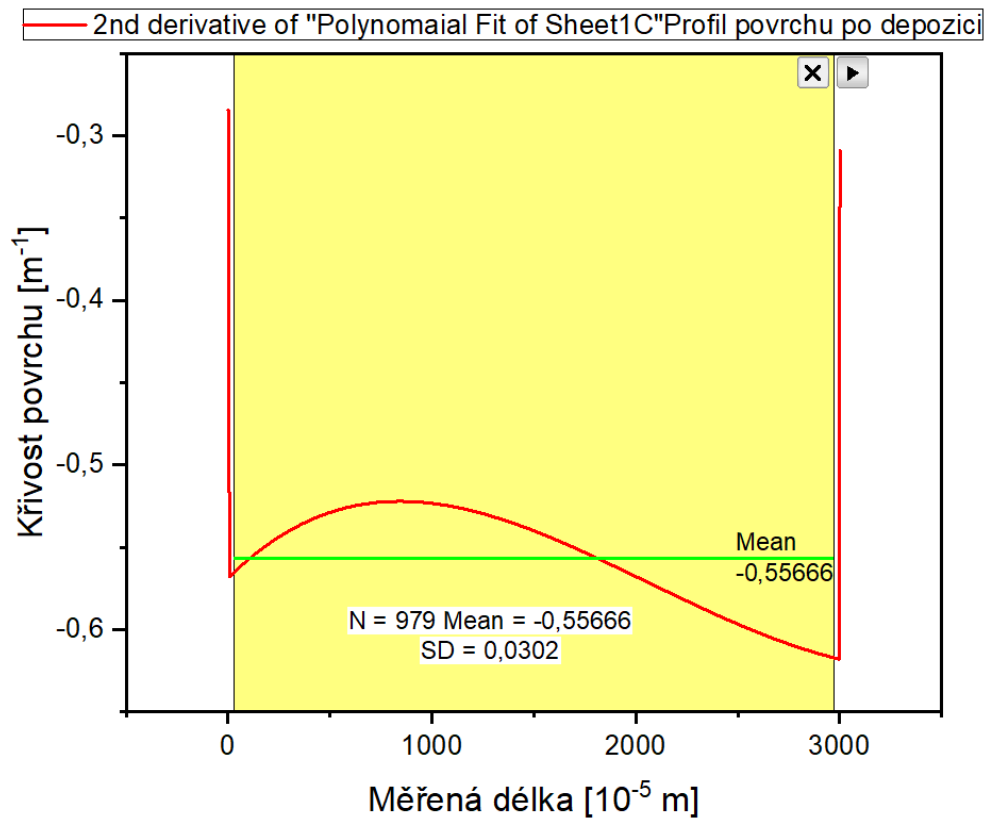


Graf 10: Průběh profilu povrchu před a po depozici u vzorku 141-82 na skleněném substrátu

Tato závislost byla nafitována polynomem šestého stupně a následně byla provedena druhá derivace nafitovaných křivek (první derivace křivky udává směrnici tečny ke křivce, druhá derivace udává křivost dané křivky). Výsledná křivost daného povrchu byla určena jako střední hodnota průběhu křivosti. Aby nedošlo k ovlivnění křivosti nepřesnostmi měření či uložením na měřicím stolku, byla střední hodnota počítána z intervalu délky měření mezi 0,3 mm a 29,7 mm. Již na první pohled je jasně patrné, že výsledné napětí ve vrstvě 141-82 bude tlakové.



Graf 11: Výpočet křivosti pro skleněný substrát před depozicí 141-82



Graf 12: Výpočet křivosti pro vzorek 141-82 na skleněném substrátu po depozici vrstvy

Celkové napětí bylo ve všech vrstvách vypočteno dle vztahu 27. Dále byla dle rovnice 25 určena i jeho teplotní složka. Hodnoty křivosti a napětí jsou pro všechny vzorky uvedeny v následujících tabulkách 12 a 13.

Tabulka 12: Hodnoty teplotního a celkového napětí pro vzorky na skleněném základním substrátu

Vzorek	Teplota depozice [°C]	Křivost před depozicí [m ⁻¹]	Křivost po depozici [m ⁻¹]	Teplotní napětí [GPa]	Celkové napětí [GPa]
141-80	100	-0,01372	-0,11557	-0,070	-0,082
141-81	100	-0,01276	-0,39858	-0,070	-0,252
141-82	100	-0,01060	-0,55666	-0,070	-0,322
141-83	300	-0,06614	-0,07063	-0,246	-0,004
141-84	300	-0,08057	0,01665	-0,246	0,064
141-85	300	0,05141	-0,13255	-0,246	-0,108

Tabulka 13: Hodnoty teplotního a celkového napětí pro vzorky na křemíkovém základním substrátu

Vzorek	Teplota depozice [°C]	Křivost před depozicí [m ⁻¹]	Křivost po depozici [m ⁻¹]	Teplotní napětí [GPa]	Celkové napětí [GPa]
141-80	100	-0,01372	-0,02131	0,017	-0,089
141-81	100	-0,02851	-0,04138	0,017	-0,123
141-82	100	0,00552	-0,00881	0,017	-0,124
141-83	300	0,00124	-0,00787	0,059	-0,107
141-84	300	-0,02162	0,04505	0,059	0,642
141-85	300	0,01672	0,02546	0,059	0,075

Z tabulky 12 je vidět, že vrstvy ZnO připravené na sklo za teploty substrátu při depozici 100 °C vykazují výsledné tlakové napětí, jehož velikost se s rostoucí koncentrací kyslíku snižuje. Absolutní velikost zbytkového napětí ve vrstvách připravených rovněž na skle, ale za teploty substrátu během depozice 300 °C je v porovnání s nízkoteplotní depozicí nižší. Vzorek s přebytkem kyslíku vykazuje tlakové napětí o minimální velikosti 0,004 GPa. Rovněž vzorek s nedostatkem kyslíku vykazuje napětí tlakové o velikosti 0,108 GPa. Ve vrstvě s neutrálním obsahem kyslíku je napětí tahové o velikosti 0,064 GPa.

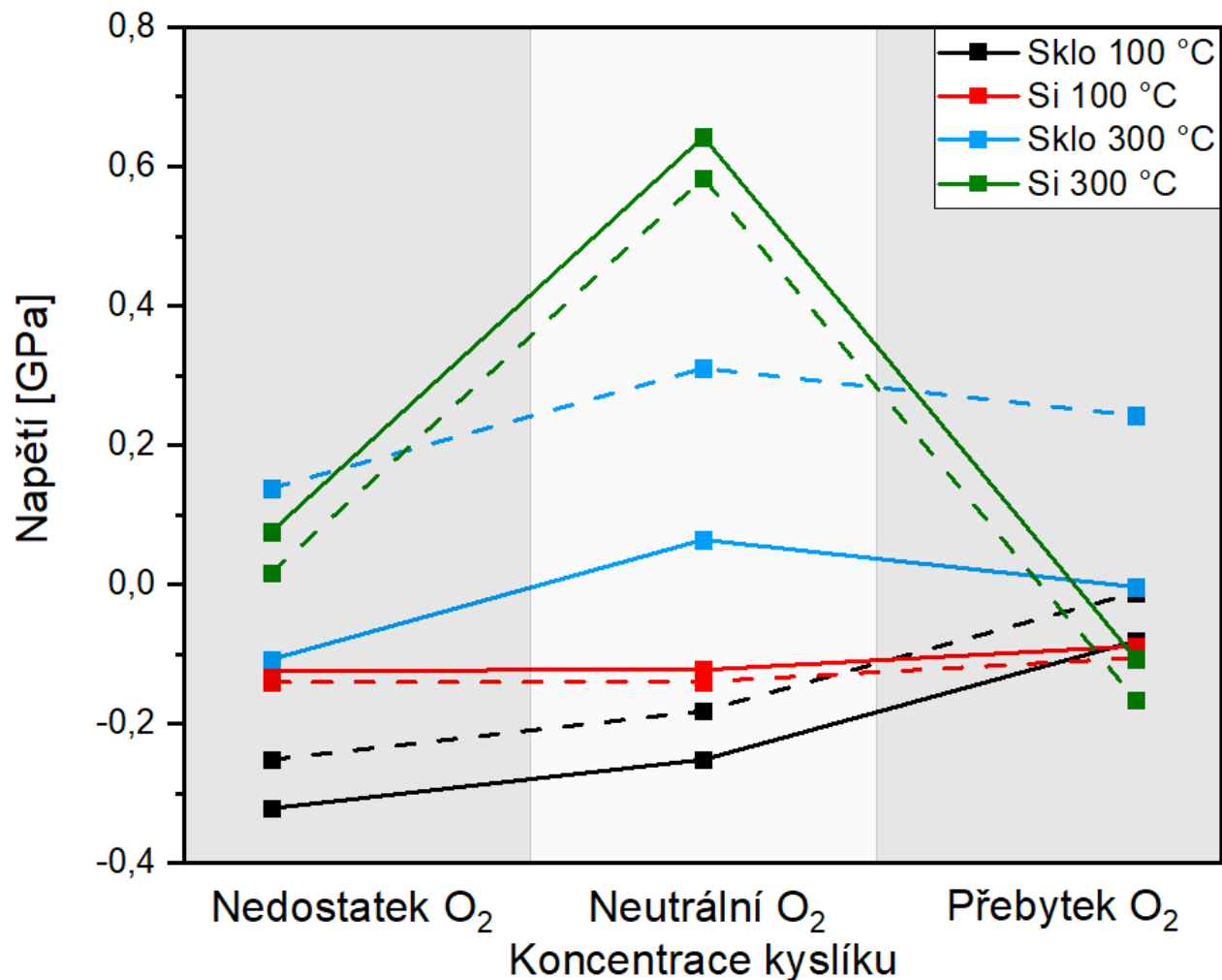
Teplotní napětí u vrstev připravených na skle je vždy tlakové. Tento fakt je dán tím, že koeficient lineární teplotní roztažnosti skla je větší než tentýž koeficient oxidu zinečnatého. Je logické, že s vyšším rozdílem teplot mezi teplotou depozice a teplotou měření (20 °C) se podíl teplotního napětí na celkovém napětí zvyšuje.

V tabulce 13 jsou uvedeny výsledky hodnocení zbytkového napětí ve vrstvách deponovaných na křemíkový základní substrát. Vzorky připravené při 100 °C vykazují všechny tlakové napětí, jehož velikost se s klesající koncentrací kyslíku ve vrstvách nepatrně snižuje.

Vzorek připravený při 300 °C s přebytkem kyslíku vykazuje tlakové napětí o velikosti 0,107 GPa. Vzorek s nedostatkem kyslíku vykazuje malé tahové napětí o velikosti 0,075 GPa. Ve vzorku s neutrální koncentrací kyslíku je zbytkové napětí tahové o velikosti 0,642 GPa.

Teplotní napětí u vrstev deponovaných na křemíkový základní substrát je naopak vždy tahové. Lineární koeficient teplotní roztažnosti křemíku je totiž menší než koeficient lineární teplotní roztažnosti oxidu zinečnatého.

V grafu 13 je schematicky znázorněna závislost residuálního napětí na koncentraci kyslíku. Přerušovaná linie znázorňuje velikost růstového (intrinsického) napětí. Rozdíl mezi celkovým zbytkovým napětím a růstovým napětím udává velikost teplotního napětí. Pokud křivka intrinsického napětí leží pod linií celkového napětí, je teplotní napětí tahové (konkrétně v případě vrstev na křemíkovém základním substrátu).



Graf 13: Závislost zbytkového napětí v závislosti na koncentraci kyslíku, přerušovaná linie udává průběh intrinsického napětí

11 Diskuze výsledků

V rámci experimentu byl zkoumán vliv koncentrace kyslíku, materiálu základního substrátu a jeho teploty během depozice na vlastnosti piezoelektrických vrstev oxidu zinečnatého. Bylo vytvořeno celkem 14 sad vzorků – 5 sad s různou koncentrací kyslíku za teploty 100 °C, 3 sady za teploty 300 °C. Dalších šest sad byly vzorky vytvořené opakovanými depozicemi předešlých vzorků (opět rozděleno podle teploty a koncentrace kyslíku). Každá vrstva byla nanášena na skleněný a křemíkový základní substrát.

Nejprve byla měřena tloušťka všech vrstev. Hodnota tloušťky byla řízena dobou trvání depozice (100 minut). Každá vrstva byla tloušťkově homogenní. Rozdíly v jednotlivých měřeních byly jen nepatrné a mohly být způsobeny odchylkou měření použité technologie (profilometru). Vrstvy, které měly vyšší koncentraci kyslíku, byly zřetelně tenčí, protože vyšší koncentrace kyslíku brzdí růst dané vrstvy. Vrstvy připravené v atmosféře bohaté na kyslík byly i o více než 100 nm (o 20 %) tenčí než vrstvy s nedostatkem kyslíku.

Na piezoelektrické vrstvy je kladen požadavek, na co nejvyšší hodnotu měrného elektrického odporu. Při nízké hodnotě rezistivity piezovrstvy dochází k odstínění k odstínění piezoelektricky generovaného pole. Výsledky měření rezistivity čtyřbodovou metodou ukázaly, že vrstvy se zvyšující se koncentrací kyslíku mají i vyšší hodnotu rezistivity. Měrný elektrický odpor vrstev s přebytkem kyslíku byl bez ohledu na teplotu větší než $3 \cdot 10^8 \Omega \text{cm}$. U dalších vrstev již byla hodnota rezistivity nižší a výrazně se projevil faktor teploty. Vrstvy připravené při stejných parametrech, ale za vyšší depoziční teploty 300 °C, vykazovaly řádově menší rezistivitu než vrstvy deponované při teplotě 100 °C. Tento pokles je pravděpodobně způsoben tím, že vyšší teplota pomáhá k relaxaci defektů, které působí jako akceptory s energetickými hladinami v zakázaném pásu a efektivně snižují koncentraci volného náboje.

Výsledky rentgenové difrakční analýzy jasně ukázaly, že všechny vrstvy vykazují reflexi na jediném úhlu 34,4 °, což odpovídá rovině (002). Tato rovina je rovnoběžná s povrchem základního substrátu. Preferenční orientace všech vrstev je ve směru [0001]. Přesně takto by měly naprašované vrstvy ZnO růst.

Difraktogramy vrstev deponovaných na skleněný základní substrát při teplotě substrátu během depozice 100 °C jasně ukazují, že s vyšší koncentrací kyslíku v deponovaných vrstvách dochází k výraznějšímu posunu difrakčních čar směrem k menším Braggovým úhlům, tím dochází ke zvětšení vzdálenosti meziatomových rovin. Tento posun odpovídá tlakovému biaxiálnímu napětí, které se s koncentrací kyslíku zvyšuje. Vrstvy deponované v atmosféře bohaté na kyslík vykazují tlakové biaxiální napětí o velikosti 1,457 GPa (vrstva s průtokem kyslíku 1 sccm) a 1,270 GPa (průtok kyslíku 0,17 sccm). Ve vrstvě s neutrálním obsahem kyslíku je tlakové biaxiální napětí o velikosti 0,976 GPa a naopak vrstvy vytvořené současným odprašováním ze dvou terčů (tedy s nedostatkem kyslíku) vykazují tlakové napětí o velikosti 0,683 GPa pro vrstvu se stejnosměrným výkonem 6 W a o velikosti 0,487 GPa pro vrstvu se stejnosměrným výkonem 4 W.

Biaxiální napětí ve vrstvách ZnO připravených na křemíkový substrát rovněž o teplotě 100 °C během depozice má stejný trend jako vrstvy deponované na sklo o totožné teplotě. Posun difrakčních čar je opět směrem k menším úhlům, což tedy odpovídá tlakovému biaxiálnímu napětí ve všech vrstvách. Tento posun je výraznější opět u vrstev s vyšší koncentrací kyslíku, kdy biaxiální napětí ve vrstvách připravených v bohaté kyslíkové atmosféře má velikost 1,202 GPa, vrstva s neutrálním obsahem kyslíku má biaxiální napětí o velikosti 0,947 GPa a vrstvy

s nedostatkem kyslíku vykazují tlakové napětí o shodné velikosti 0,693 GPa nezávisle na stejnosměrném výkonu 4 či 6 W.

Vrstvy připravené za teploty základních substrátů během depozice 300 °C vykazují podobný trend biaxiálního napětí nezávisle, zda se jedná o skleněný či křemíkový základní substrát. Ve vzorku s neutrálním obsahem kyslíku připraveném na skle nastal posun difrakční čáry směrem k většímu Braggovu úhlu. Napětí ve vrstvě je tedy tahové o minimální velikosti 0,029 GPa. Ve vrstvách s přebytkem a nedostatkem kyslíku je napětí tlakové o shodné velikosti 0,732 GPa v obou vzorcích.

Vrstva s neutrálním obsahem kyslíku připravená na křemíkový substrát o teplotě během depozice 300 °C měla biaxiální napětí tahové o velikosti 0,573 GPa. Vrstva s přebytkem kyslíku a vrstva chudá na kyslík vykazovaly tlakové biaxiální napětí velmi podobné velikosti, kdy konkrétně vrstva s vyšším obsahem kyslíku tlakové napětí o velikosti 0,175 GPa a vrstva s nedostatkem kyslíku o velikosti 0,185 GPa.

Dále byl zkoumán vliv teploty depozice a zejména koncentrace kyslíku na zbytkové napětí ve vrstvách. Vrstvy byly opět nadeponovány na skleněný i křemíkový základní substrát při teplotách depozice 100 a 300 °C. Správné vyhodnocení zbytkového napětí vyžadovalo vyhodnocení povrchu základního substrátu a jeho křivosti před depozicí a zároveň po depozici s nadeponovanou tenkou vrstvou. Toto hodnocení povrchu bylo provedeno na profilometru.

Vrstvy připravené na skle za teploty 100 °C vykazovaly všechny tlakové reziduální napětí, které se postupně se zvyšující koncentrací kyslíku snižovalo. Vzorek s nedostatkem kyslíku vykazoval zbytkové napětí o velikosti 0,322 GPa. Velikost zbytkového tlakového napětí vrstvy s neutrálním obsahem kyslíku byla 0,252 GPa a konečně vzorek s přebytkem kyslíku měl zbytkové tlakové napětí o velikosti 0,082 GPa. Jelikož koeficient teplotní roztažnosti skleněného substrátu je větší než koeficient teplotní roztažnosti oxidu zinečnatého, je teplotní napětí ve vrstvách připravených na skle při teplotě 100 °C tlakové o velikosti 0,070 GPa.

Vrstvy připravené na křemíkový substrát o depoziční teplotě rovněž 100 °C vykazovaly všechny také tlakové zbytkové napětí, které se také s rostoucí koncentrací kyslíku snižovalo, ale ne tak výrazně jako tomu bylo u vrstev na skleněném substrátu. Ve vrstvě s nedostatkem kyslíku bylo zbytkové napětí o velikosti 0,124 GPa, ve vrstvě s neutrálním obsahem kyslíku o velikosti 0,123 GPa a vrstva nanesená v atmosféře bohaté na kyslík vykazovala tlakové zbytkové pnutí o velikosti 0,089 GPa. Teplotní pnutí bylo v těchto vrstvách tahové o velikosti 0,017 GPa, což je dáno tím, že křemíkový substrát má nepatrně nižší koeficient lineární teplotní roztažnosti než materiál tenké vrstvy. Růstové pnutí bylo u všech vrstev tlakové.

Zbytkové napětí ve vrstvách připravených na skleněný základní substrát za depoziční teploty 300 °C nemělo tak jednoznačnou závislost na koncentraci kyslíku jako nízkoteplotní depozice na sklo. Absolutní velikost zbytkového napětí je každopádně menší než u odpovídajících vrstev připravených za nižší teploty 100 °C, ale ve vrstvě s neutrálním obsahem kyslíku je napětí o relativně malé velikosti (konkrétně 0,064 GPa), ale je tahové. V dalších dvou vrstvách je zbytkové napětí již tlakové. Vrstva s přebytkem kyslíku vykazuje zbytkové napětí o velikosti jen 0,004 GPa a vrstva chudá na kyslík o velikosti 0,108 GPa. Teplotní pnutí je u těchto vrstev logicky opět tlakové, přímo úměrné zvětšenému rozdílu teplot. Velikost teplotního pnutí je 0,246 GPa. To znamená že intrinsické napětí je ve všech těchto vrstvách tahové.

Vrstvy připravené na křemíkový substrát za teploty 300 °C s neutrálním a sníženým obsahem kyslíku vykazují celkové zbytkové napětí tahové. Vrstva se sníženým obsahem kyslíku o velikosti 0,075 GPa a vrstva s neutrálním obsahem kyslíku vykazuje relativně vysoké zbytkové napětí

o velikosti 0,642 GPa. Takto vysoké tahové pnutí lze označit za nebezpečné. Vrstva připravená v atmosféře bohaté na kyslík vykazuje zbytkové napětí tlakové, jehož velikost je 0,107 GPa. Teplotní napětí je zde analogicky jako u nízkoteplotní depozice na křemíkový substrát tahové a úměrně zvětšené o rozdíl teplot během depozice. Velikost tohoto tahového teplotního pnutí je 0,059 GPa. Růstové pnutí bylo u vzorku s přebytkem kyslíku tlakové, u dalších dvou tahové.

Na vrstvy oxidu zinečnatého je kladen i požadavek na dostatečnou propustnost světla. Toto bylo hodnoceno pomocí UV/Vis spektroskopie a výsledky jsou u všech vzorků nezávisle na obsahu kyslíku a teplotě depozice jednoznačné. Hodnota transmitance pro elektromagnetické vlnění s vlnovou délkou menší než 370 nm byla nulová. Pro viditelné spektrum je hodnota propustnosti alespoň 80 %. Výsledky žádného vzorku nevykazovaly žádnou výraznou anomálii.

12 Závěr

Cílem této diplomové práce byla optimalizace naprašovaných vrstev oxidu zinečnatého, které mohou být následně použity ve flexibilním piezogenerátoru napětí. Flexibilní nanogenerátor fungující na principu piezoelektrického jevu je takové zařízení, které se řadí mezi technologie *energy harvesting*, což jsou zařízení, která mohou využívat volnou energii z našeho okolí a přeměnit ji na energii elektrickou, která může být následně použita pro napájení nějakého nízkopříkonového elektrického zařízení (bezdrátové senzory, holtery).

V teoretické části této práce jsou popsány různá konstrukční provedení nanogenerátoru na principu piezoelektrického jevu, jehož princip je také podrobně vysvětlen. Ve většině případů jsou aktivním piezoelektrickým prvkem zařízení nanotyčinky oxidu zinečnatého. Příprava dobře vyrovnaných nanotyčinek je náročný technologický proces, proto zvládnutí přípravy piezoelektrické objemové vrstvy může být důležitým krokem k dostatečnému rozšíření nanogenerátoru do běžného života. V poslední teoretické části je charakterizován samotný materiál ZnO.

Předmětem experimentálního programu bylo prozkoumat vliv koncentrace kyslíku na vrstvy oxidu zinečnatého, které byly nadeponovány na skleněný a křemíkový substrát za teploty 100 a 300 °C. Teplota 300 °C byla zvolena proto, že je dlouhodobě obecně považována za ideální teplotu přípravy naprašovaných ZnO vrstev a teplota 100 °C je limit pro aplikaci vrstev na polymerní PET substrát, jehož teplotní odolnost je nejvýše 120 °C.

Výsledky ukazují, že biaxiální napětí, jehož hodnoty byly získány na základě rentgenové difrakční analýzy, je ve vrstvách připravených za teploty 100 °C bez ohledu na základní substrát vždy tlakové a s vyšší koncentrací kyslíku se jeho velikost zvyšuje. Vrstvy deponované na skle za vyšší teploty 300 °C vykazovaly tlakové biaxiální napětí. Výjimkou je vrstva s neutrálním obsahem kyslíku, která vykazovala malé tahové napětí. Obdobný trend měly vrstvy na křemíkovém substrátu připravené za teploty 300 °C, kdy ve vrstvách bylo tlakové napětí, ale ve vrstvě s neutrálním obsahem kyslíku bylo tahové biaxiální napětí o relativně vysoké hodnotě téměř 0,6 GPa.

Hodnocení zbytkového napětí měřením zakřivení povrchu před a po depozici a výpočet zbytkového napětí dle Stonyovi rovnice ukázalo, že vrstvy připravené za teploty 100 °C bez ohledu na substrát vykazují tlakové napětí, které se s vyšší koncentrací kyslíku snižuje. Trend zbytkového napětí ve vrstvách připravených za vyšší teploty je obdobný výsledkům RTG difrakce. Vrstvy připravené na skle s přebytkem a nedostatkem kyslíku vykazují tlakové zbytkové napětí a vrstva s neutrálním obsahem kyslíku nepatrné tahové napětí. Vrstva na křemíku chudá na kyslík vykazuje nepatrné tahové zbytkové napětí, vrstva se zvýšeným obsahem kyslíku tlakové napětí a vrstva s neutrálním obsahem kyslíku vykazuje zbytkové tahové napětí o relativně velké velikosti 0,642 GPa.

Hodnoty rezistivity ukazují, že vrstvy s přebytkem kyslíku mají pro piezoelektrické aplikace dostatečně vysoký měrný elektrický odpor a nebude tak docházet k odstínění generovaného elektrického pole. Měření zbytkového napětí navíc ukázalo, že všechny vrstvy připravené reaktivním naprašováním vykazují tlakové napětí, které je obecně v povrchových vrstvách žádané.

Výsledky této práce přispěly k popisu vlivu kyslíku na napětí v naprašovaných ZnO vrstvách. Z hlediska vlastností je považována teplota 300 °C za ideální, ale výsledky této práce ukazují, že ve vrstvách může být tahové zbytkové napětí, které může vést až k selhání flexibilního systému *energy harvesting*. Samozřejmě toto napětí je ovlivněno teplotním napětím, které je přímo úměrné chování základního substrátu při změně teplot, kdy teplotní napětí na skle je vždy tlakové a snižuje tak celkové napětí, které je dáno součtem růstového a právě teplotního napětí.

13 Použitá literatura

- [1] ADP5091 - efektivní zisk malého množství energie (Energy harvesting). *Vývoj.HW.cz: profesionální elektronika* [online]. 22.2.2017 [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <https://vyvoj.hw.cz/adp5091-efektivni-zisk-maleho-mnozstvi-energie-energy-harvesting.html>
- [2] KADĚRA, Petr a Michal MRNKA. Zařízení pro sklízení RF energie v pásmu GSM. *Elektro revue* [online]. 2016, 18(5), 128 - 136 [cit. 2018-11-25]. ISSN 1213-1539. Dostupné z: <http://www.elektrorevue.cz/cz/clanky/komunikacni-technologie/0/zarizeni-pro-sklizeni-rf-energie-v-pasmu-gsm--rf-energy-harvesting-device-in-gsm-band-/>
- [3] KOČÍ, Michal. Energy Harvesting neboli sklizeň energie. *Kondik.cz* [online]. 2018, 1.7.2018 [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <https://www.kondik.cz/blog-Energy-Harvesting>
- [4] HADAŠ, Zdeněk. *Vývoj alternativních zdrojů elektrické energie pro moderní elektroniku: Development of energy harvesting devices for ultra-low power electronics : zkrácená verze habilitační práce v oboru Aplikovaná mechanika*. Brno: VUTIUUM, 2015. ISBN 978-80-214-5287-9
- [5] HUSÁK, Miroslav. Mikroelektronické zdroje energie z okolí - Energy harvesting. *DPS: Elektronika od A do Z*. Liberec: CADware, 2013, **2013**(2), 8-13. ISSN 1805-5044.
- [6] DAKUA, Indrani; AFZULPURKAR, Nitin. Piezoelectric energy generation and harvesting at the nano-scale: materials and devices. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2013, 3. Godište 2013. 3-21.
- [7] Smart textilie už jsou schopné fungovat nezávisle. Bezpečnou vrstvu oblečení možná časem vůbec nebudeme odkládat. *TACR: tiskové zprávy* [online]. 22.6.2018 [cit. 2018-11-23]. Dostupné z: https://www.tacr.cz/dokums_raw/Tiskove_zpravy/180622_TZ_energie_pro_smart_textilie.pdf
- [8] BRISCOE, Joe; DUNN, Steve. Piezoelectric nanogenerators—a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters. *Nano Energy*, 2015, 14: 15-29. ISSN 22112855.
- [9] KUMAR, Brijesh; KIM, Sang-Woo. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. *Nano Energy*, 2012, 1.3: 342-355.
- [10] MIHULKA, Stanislav. Nový nanogenerátor získává za jízdy energii z pneumatik. *100+1: zahraniční zajímavost* [online]. 30.6.2015 [cit. 2018-11-24]. ISSN 1804-9907. Dostupné z: <https://www.stoplusjednicka.cz/novy-nanogenerator-ziskava-za-jizdy-energii-z-pneumatik>
- [11] GROHMANN, Jan. Řasinková budova Strawscaper sbírá energii větru. *Ekologické bydlení.eu: Magazín ekologii, domech budoucnosti a zelené energii* [online]. 29.5.2013 [cit. 2018-11-23]. ISSN 1803-0211. Dostupné z: <http://www.ekobydleni.eu/vetrna-energie/rasinkova-budova-strawscaper-sbira-energii-vetru>
- [12] GROHMANN, Jan. Soundscaper – ocočíme zvuky města? *Ekologické bydlení.eu: Magazín ekologii, domech budoucnosti a zelené energii* [online]. 2.5.2013 [cit. 2018-11-23]. ISSN 1803-0211. Dostupné z: <http://www.ekobydleni.eu/domy/soundscaper-ochocime-zvuky-mesta>
- [13] PETRŽÍLKA, Václav a kol. *Piezoelektrina a její technické použití*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1960, 536 s

- [14] KOUKOLÍK, Václav. *Využití piezoelektrického jevu v praxi*. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská Univerzita v Plzni.
- [15] LEYSIEFFER, H., et al. An implantable piezoelectric hearing aid transducer for inner ear hearing loss. I: Development of a prototype. *HNO*, 1997, 45.10: 792-800.
- [16] HUSÁK, Miroslav. Autonomní mikronapájecí zdroje s piezoelektrickým principem - I. *DPS: Elektronika od A do Z*. Liberec: CADware, 2013, 2013(5), 12-16. ISSN 1805-5044.
- [17] Piezoelektrické jevy. *České vysoké učení technické: Fakulta strojní - Ústav fyziky* [online]. 2012 [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_11.pdf
- [18] MOHEIMANI, SO Reza; FLEMING, Andrew J. *Piezoelectric transducers for vibration control and damping*. Springer Science & Business Media, 2006
- [19] NĚMEC, Josef. *Optimalizace naprašovaných ZnO:Al vrstev pro flexibilní nanogenerátor napětí*. Plzeň, 2017. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [20] Piezoelectric Constants. *APC International, Ltd.* [online]. 2016 [cit. 2018-11-24]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html>
- [21] FIALKA, Jiří. *Měření parametrů piezoelektrických aktivních prvků snímačů akustické emise*. Brno, 2015. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [22] Piezo basics – tutorial. *Noliac: Your piezo partner* [online]. [cit. 2018-11-24]. Dostupné z: http://www.noliac.com/fileadmin/user_upload/documents/Tutorials/Tutorials_Piezo_basics.pdf
- [23] HONS, Richard. *Model kompozitního nosníku s piezoelektrickou vrstvou*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [24] BRISCOE, Joe, et al. Measurement techniques for piezoelectric nanogenerators. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6.10: 3035-3045.
- [25] HANUŠ, Jiří. *Využití piezo-materiálu pro získávání elektrické energie z vibrací*. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně
- [26] PASTOREK, Lukáš. *Design a optimalizace piezo-generátoru napětí s aktivní vrstvou oxidu zinku (ZnO)*. Plzeň, 2014. Diplomová práce. Západočeská Univerzita v Plzni.
- [27] Piezoelektrické jevy. *České vysoké učení technické: Fakulta strojní - Ústav fyziky* [online]. 2012 [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_11.pdf
- [28] ERHART, Jiří. *Základy piezoelektriny pro aplikace: Učební texty k semináři* [online]. Liberec, 2011, 34s. [cit. 2018-11-06]. Dostupné z: <https://www.yumpu.com/xx/document/view/23021671/zaklady-piezoelektriny-pro-aplikace-centrum-pro-rozvoj-vyzkumu->
- [29] TOMÁŠKOVÁ, Tetjana. *Perspektivní kompozity pro elektrotechniku*. Plzeň, 2012. Diplomová práce. Západočeská Univerzita v Plzni.
- [30] CHOI, Dukhyun, et al. Nanoscale networked single-walled carbon-nanotube electrodes for transparent flexible nanogenerators. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 114.2. 13791384.
- [31] SEDMIBURSKÝ, David a Jindřich LEITNER. Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické listy* [online]. 2016, 2016-06-15, 110(6), 406-417 [cit.

2018-11-25]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_06_406-417.pdf

[32] BASRI, Siti Hajar, et al. Tailoring electronics structure, electrical and magnetic properties of synthesized transition metal (Ni)-doped ZnO thin film. *Journal of Alloys and Compounds*. **2018**(769), 640-648. ISSN 0925-8388.

[33] KIM, Kyung Ho, Kazuomi UTASHIRO, Yoshio ABE a Midori KAWAMURA. Growth of zinc oxide nanorods using various seed layer annealing temperatures and substrate materials. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2014 [cit. 2018-11-19], 9(4), 2080–2089. ISSN 14523981. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90402080.pdf>

[34] Zinc Oxide: Properties, Applications and the Future for ZnO. In: AZoM&trade: - The A to Z of Materials [online]. Oct 4, 2011, Jun 11, 2013 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818#1>

[35] NETRVALOVÁ, Marie. *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň, 2012. Disertační práce. Západočeská Univerzita v Plzni.

[36] ŠEJHLOVÁ, R. *Elektrické a optické vlastnosti tenkých transparentních vodivých vrstev*. Plzeň, 2014. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.

[37] Zincite. *Crystal Genesis* [online]. 2018 [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <https://crystal-genesis.com/product/zincite/>

[38] Nano oxid zinečnatý. *Bochemie* [online]. [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <https://www.bochemie.cz/vyzkum-vyvoj/cem-prave-pracujeme/nano-oxid-zinecnaty>

[39] PEREIRA DA SILVA, Erica, Michel CHAVES, Gilvan JUNIOR DA SILVA, Larissa BALDO DE ARRUDA, Paulo Noronha LISBOA-FILHO, Steven Frederick DURRANT a José Roberto Ribeiro BORTOLETO. Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering. *Materials Sciences and Applications* [online]. 2013, vol. 04, issue 12, s. 761-767 [cit. 2018-10-28]. DOI: 10.4236/msa.2013.412096. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/msa.2013.412096>

[40] ÖZGÜR, Ü., et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 2005, 98.4: 11.

[41] KLA-Tencor P-6 Stylus Profiles. Millice [online]. 2019 [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: http://www.millice.com.sg/products/kla-tencor/kla-tencor-p-6-stylus-profiler/?fbclid=IwAR10pY8p47m_-tAbnbTV0y1DBWkHb3-UDEgc82VDh-7PDmRvxid8IvflLSC4

[42] FACILITIES: Metrology Equipment. University of Notre Dame Nanofabrication Facility [online]. [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: <https://www3.nd.edu/~ndnf/facilities/equipment/equip.klatencor-p6-surface-profiler.html?fbclid=IwAR1Yc7pyWvcVAqWQActh8Mj8AmNof7TQpgjmNSZszqbr31cnIk8-zvImPzU>

[43] YAHYA, Doaa. MECHANICKÉ A ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI TENKÝCH KOVOVÝCH VRSTEV NANÁŠENÝCH VAKUOVÝM NAPAŘOVÁNÍM. Brno, 2015, 120 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=111765&fbclid=IwAR2

GYVpSIX81ctUbQTEok80CkxdyDQsGxwJwDZBpRp4u1IID8ryGNtcNhm4. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.

[44] ČAPKOVÁ, Pavla. RTG difrakce v materiálovém výzkumu [online]. Ústí nad Labem: Přírodovědecká fakulta Univerzity J. E. Purkyně, září 2011 [cit. 2019-03-18]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf

[45] SALIANI, Mahsa, Razieh JALAL a Elaheh KAFSHADRE. GOHARSHADI. Effects of pH and Temperature on Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanofluid Against E. coli O157: H7 and Staphylococcus aureus. Jundishapur Journal of Microbiology [online]. 2015, 8(2) [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.5812/jjm.17115. ISSN 2008-3645. Dostupné z: <http://jjmicrobiol.com/en/articles/18879.html>

[46] RAJENDRAN, S., ŠUTTA, P., NOVÁK, P., NETRVALOVÁ, M., HENDRYCH, A., ŽIVOTSKÝ, O. In-situ X-ray diffraction studies and magneto-optic Kerr effect on RF sputtered thin films of BaTiO₃ and Co, Nb co-doped BaTiO₃. Ceramics International, 2016, roč. 42, č. 3, s. 3882-3887. ISSN: 0272-8842

[47] MUSIL, J. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. CAVALEIRO, Albano a Jeff Th. M. DE HOSSON, ed. Nanostructured Coatings [online]. New York, NY: Springer New York, 2006, 2006, s. 407-463 [cit. 2019-05-15]. Nanostructure Science and Technology. DOI: 10.1007/978-0-387-48756-4_10. ISBN 978-0-387-25642-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-48756-4_10

[48] LYSÁČEK, David. TENKÉ VRSTVY POLYKRISTALICKÉHO KŘEMÍKU. Zašová, 2010, 30 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=23937&fbclid=IwAR3TEw5_8AMk9XdMwGNF4E-39ffWqgNTqqU_1Z620uQNM_of4CiOiXqiDrg. Zkrácená verze disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.

[49] OTT, Michal. Naprašování a napařování vodivých vrstev. Praha, 2018, 58 s. Dostupné také z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/76951/F3-BP-2018-Ott-Michal-Naprasovani%20a%20naparovani%20vodivych%20vrstev.pdf?sequence=1&fbclid=IwAR16Ebk8cpCCWiwBrYvryq7yToxoOL959JUj9i90E75dtEPkxWEvR6XcsM>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Praze.

[50] ZECCHINO, Mike a Tim CUNNINGHAM. Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers. Bruker [online]. 2019 [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/StylusProfilometry/ApplicationNotes/AN516-Thin_Film_Stress_Measurement_Using_Dektak_Stylus_P.pdf?fbclid=IwAR3p8IoOysiYfqJhwpB4x7cmALfnvJ2nprLwsqW77OlofHzX0HI_DtXBfNU

[51] ŠUSTEK, Štěpán. Návrh a sestavení laboratorního vzoru laserového deflektometru pro měření mechanického napětí v tenkých vrstvách. Brno, 2016, 68 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.

[52] SINGH, Mahipal a Madam SINGH. Thermal Expansion in Zinc Oxide Nanomaterials. Nanoscience and Nanotechnology Research [online]. 2013, 1(2), 27-29. DOI: 10.12691/nnr-1-2-4. Dostupné z: <http://pubs.sciepub.com/nnr/1/2/4/index.html>

[53] Coefficients of Linear Thermal Expansion. The EngineeringToolBox [online]. 2003 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html

[54] Si – Silicon: Mechanical properties, elastic constants, lattice vibrations. Ioffe [online]. 2019 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/mechanic.html>

[55] The Elasticity of Glass. The Glass Armonica [online]. 2009 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: https://glassarmonica.com/science/elasticity_glass.php

[56] WATANABE, Hiromichi, Naofumi YAMADA a Masahiro OKAJI. Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K. *International Journal of Thermophysics* [online]. 2004, 25(1), 221-236 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1023/B:IJOT.0000022336.83719.43. ISSN 0195-928X.

[57] FILIPOVIC, Lado a Siegfried SELBERHERR. Performance and Stress Analysis of Metal Oxide Films for CMOS-Integrated Gas Sensors. *Sensors* [online]. 2015, 15(4), 7206-7227 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.3390/s150407206. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/15/4/7206>

[58] KRATINA, Jakub. Mechanické vlastnosti pevných látek. *E-konstrukter: Portál pro strojní konstruktéry* [online]. 25. 06. 2013 [cit. 2019-05-19]. Dostupné z: <https://e-konstrukter.cz/prakticka-informace/mechanicke-vlastnosti-pevnych-latek>