



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Studium vlivu iontového svazku na krystalizaci tenké vrstvy PZT

## Disertační práce

*Studijní program:* P3901 – Aplikované vědy v inženýrství

*Studijní obor:* 3901V055 – Aplikované vědy v inženýrství

*Autor práce:* **Ing. David Vápenka**

*Vedoucí práce:* prof. Ing. Pavel Mokrý, Ph.D.







TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# Study of the ion beam induced crystallization of the PZT thin film

## Dissertation

*Study programme:* P3901 – Applied Sciences in Engineering  
*Study branch:* 3901V055 – Applied Sciences in Engineering

*Author:* **Ing. David Vápenka**  
*Supervisor:* prof. Ing. Pavel Mokrý, Ph.D.





## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:



## Abstrakt

Předkládaná disertační práce se zabývá studiem vlivu rozbíhavého iontového svazku na krystalickou strukturu nanášené tenké vrstvy *zirkoničitanu-titaničitanu olovnatého* (angl. Lead Zirconate titanate – PZT). Iontový svazek je v našem případě produkován běžně komerčně používaným iontovým zdrojem Kaufmannova typu, určeným k čištění a modifikaci vlastností substrátu a rostoucí tenké vrstvy. V práci je postupně popsáno teoretické pozadí problematiky depozice a charakterizace tenkých vrstev PZT. Dále jsou shrnuty výsledky výzkumu prováděného s konvenčním keramickým naprašovacím terčem. Z těch vyplynula nevhodnost tohoto postupu pro účely experimentování s vlivem iontového svazku na rostoucí vrstvu. Ukázalo se, že je nutností mít možnost cíleně ovlivňovat složení vrstvy, což keramický terč neumožňuje. Následně je v práci navrženo originální řešení tohoto problému pomocí segmentového kovového terče. Proveditelnost tohoto řešení je nejprve analyzována simulacemi a následně demonstrována i praktickými experimenty. Na závěr práce se podařilo experimentálně prokázat, že iontový svazek, dopadající na rostoucí PZT vrstvu může zapříčinit snížení teploty nutné k její následné krystalizaci. V našem případě se tímto způsobem podařilo dosáhnout perovskitové struktury již při 500 °C.

**Klíčková slova:** PZT, iontové dělo, DIBS systém





## Abstract

This dissertation deals with the study of the effect of the divergent ion beam on the crystal structure of the PZT thin film. In our case, the ion beam is produced by a commercially available Kaufmann-type ion source designed for cleaning and modifying the properties of the substrate surface and the growing thin film. The thesis describes the theoretical background of deposition and characterization of the PZT thin films. Then, there are summarized the results of a research conducted with a conventional ceramic sputter target. It turned out that this approach is in our case inappropriate for studying the effect of the ion beam on the growing thin film. It was necessary to develop an approach, which allow us to precisely control the stochiometry of the deposited PZT thin film. An original solution of this problem is presented in this Thesis by proposing the sputtering from the segmented metal target. The feasibility of this approach has been at first analyzed by simulations and then demonstrated by sputtering experiments. Finally, it was experimentally demonstrated that using the dual ion beam sputtering deposition it is possible to deposit PZT thin films, whose crystallization to perovskite structure was achieved at 500 °C.

**Key words:** PZT, ion gun, DIBS systém



## Poděkování

Chtěl bych poděkovat prof. Ing. Pavlu Mokrému, Ph.D. za vedení, cenné rady, trpělivost a ochotu, kterou mi věnoval v průběhu zpracování této disertační práce. Taktéž bych chtěl poděkovat své manželce a synkovi, za podporu a především tak potřebnou motivaci.



# Obsah

Seznam tabulek	vii
Abstrakt	vii
Poděkování	xii
Seznam obrázků	xx
Seznam tabulek	xxii
Seznam zkratek	xxiii
Seznam symbolů	xxv
<b>1 Úvod</b>	<b>1</b>
1.1 Struktura práce . . . . .	2
<b>2 Feroelektrika a jejich aplikace</b>	<b>3</b>
2.1 PZT ve formě tenké vrstvy . . . . .	5
2.1.1 Nanášení vrstev . . . . .	6
2.1.2 Chemické složení vrstev a důležitost stechiometrie PZT . . . . .	9
2.1.3 Proces žíhání feroelektrické vrstvy . . . . .	12
2.1.4 Proces polarizování feroelektrické keramiky . . . . .	13
2.2 Nanášení PZT za redukované teploty substrátu . . . . .	15
2.2.1 Lokální žíhání . . . . .	16
2.2.2 Plazmové procesy . . . . .	16

<b>3 Stanovení cílů disertační práce</b>	<b>19</b>
3.1 Hypotéza o pozitivním vlivu IBAD na snížení krystalizační teploty PZT	19
3.2 Cíle práce	21
<b>4 Měření a charakterizace PZT vrstev</b>	<b>23</b>
4.1 Měření tloušťky a optických vlastností vrstvy	23
4.2 Určení krystalické struktury	27
4.3 Chemické složení a topografie	27
4.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie	28
4.3.2 Mikroskopie atomárních sil	28
<b>5 Popis technologie naprašování tenkých vrstev PZT</b>	<b>29</b>
5.1 Duální naprašovací systém s iontovou asistencí	29
5.1.1 Držák naprašovacího terče	30
5.1.2 Primární odprašovací iontové dělo – KDC75	31
5.1.3 Asistenční iontové dělo – EH400HC	32
5.2 Příprava vzorků	36
5.2.1 Volba substrátů	36
5.2.2 Čištění substrátů	37
<b>6 Studium přímého naprašování PZT vrstvy z keramického terče</b>	<b>39</b>
6.1 Vliv iontových děl	39
6.1.1 Primární dělo KDC75 - vliv energie iontů	40
6.1.2 Asistenční dělo	41
6.2 Vliv žíhacího procesu	43
6.3 Shrnutí	44
<b>7 Řízení stechiometrie vrstvy v systému IBS s jedním dělem</b>	<b>45</b>
7.1 Kovový segmentový terč	45

7.1.1	Měření distribuce iontového svazku . . . . .	47
7.1.2	Určení výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr a Ti terč . . . . .	48
7.1.3	Mechanický posuv terče . . . . .	52
7.2	Simulace složení a homogenity tloušťky vrstev . . . . .	53
7.2.1	Principy modelu odprašování ze složeného terče . . . . .	53
7.2.2	Numerické parametry modelu a jeho kalibrace . . . . .	59
7.2.3	Výsledky simulací . . . . .	62
<b>8</b>	<b>Výsledky charakterizace naprášených tenkých vrstev PZT</b>	<b>65</b>
8.1	Depozice elektrod a bariérových vrstev . . . . .	65
8.2	Depozice PZT . . . . .	67
8.2.1	Průběh depozičního procesu PZT . . . . .	67
8.2.2	Kalibrační série . . . . .	68
8.2.3	Vliv iontové asistence na krystalickou strukturu vrstvy . . . . .	69
<b>9</b>	<b>Závěr</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Seznam publikací</b>	<b>87</b>
A.1	Publikace z oblasti napařování tenkých optických a feroelektrických vrstev: . . . . .	87
A.2	Publikace mimo oblast zaměření disertační práce: . . . . .	88





## Seznam obrázků

2.1	Rozdělení dielektrik. . . . .	3
2.2	Základní buňka perovskitu titaničitanu olovnatého. Převato z (Chung, 2014). . . . .	4
2.3	Ilustrační znázornění napařování. Převzato z (Martín-Palma – Lakhtakia, 2013). . . . .	7
2.4	Distribuce energie částic u různých PVD technik depozice. Převzato z (Depla et al., 2010). . . . .	8
2.5	Magnetronové napařování. Převzato z (Maurya et al., 2014). . . . .	8
2.6	Napařování iontovým dělem. Převzato z (Turner et al., 2015). . . . .	9
2.7	Fázový diagram PZT v závislosti na teplotě a složení. Převzato z (Zhang et al., 2014). . . . .	10
2.8	Přeměna vrstvy amorfního PZT na krystalickou tenkou vrstvu s perovskitovou krystalovou strukturou při žíhání. Převzato z (Thomas et al., 2003). . . . .	13
2.9	Mechanismus polarizace PZT. Převzato z (Simmons – Potter, 2000). . . . .	14
2.10	Hysterezní smyčka. Převzato z (H. Khanbareh, 2016). . . . .	15
2.11	Modelování teplotního pole při žíhání PZT vrstvy FS laserem. Převzato z (Sherstyuk et al., 2015). . . . .	16
3.1	Mechanismus růstu tenké vrstvy. Převzato z (Krajňák, 2017) . . . . .	19
3.2	Struktura $\text{TiO}_2$ v závislosti na energii dopadajících částic a teplotě substrátu. Převzato z (Manova et al., 2010). . . . .	20
4.1	Schematické uspořádání interferometru v bílém světle (WLI). Reprodukováno z (Schmit et al., 2007). . . . .	25

4.2	Příklad výsledku měření schodového profilu rozhraní vrstva substrát pomocí interferometrie v bílém světle. . . . .	25
4.3	Principiální uspořádání elipsometru. . . . .	26
4.4	Příklady průběhů naměřených a modelovaných hodnot $\Psi$ a $\Delta$ jako funkcí vlnové délky. . . . .	26
4.5	Schématické znázornění interference rentgenových vln na krystalových rovinách. Převzato z (Nasir et al., 2018). . . . .	27
5.1	Fotografie DIBS systému. . . . .	30
5.2	Geometrické uspořádání KDC75, držák terče a substrát. . . . .	31
5.3	Iontový svazek při depozici z keramického PZT terče. . . . .	31
5.4	Fotografie asistenčního děla v provozu. . . . .	32
5.5	Fotografie Faradayovy sondy vyrobené v rámci řešení této disertační práce. . . . .	33
5.6	Řez Faradayovy sondy se schematickým znázorněním měření. . . . .	34
5.7	Změřené hodnoty proudu $I_b$ a distribuce energie iontů $dI_b/dU_s$ pro $D_V = 120$ V a $I_D = 0,9$ A. . . . .	34
5.8	Umístění Faradayovy sondy při měření. . . . .	35
5.9	Závislost $E_{\max}$ a $E_{\text{avr}}$ na napětí výboje $U_D$ (pozice 3). . . . .	36
6.1	Vliv energie iontů KDC75 na poměr Pb/(Ti + Zr). . . . .	40
6.2	Vliv energie iontů EH400HC na poměr Pb/(Ti + Zr). . . . .	42
6.3	Vliv složení Ar/O <sub>2</sub> pracovního plynu EH400HC na poměr Pb/(Ti + Zr). Na nezávislé proměnné je vynesena rozdíl průtoků Ar – O <sub>2</sub> . . . . .	43
6.4	Vliv různých žhacích křivek na poměr Pb/(Ti + Zr). . . . .	44
6.5	Povrch tří vzorků zobrazený pomocí SEM (nežíhaný, 300 °C/h a 600 °C/h). . . . .	44
7.1	Možné rozložení materiálů děleného terče. Plocha kam orientačně dopadá iontový svazek je vyznačena červeně. . . . .	46
7.2	Centrální část terče spojeného ze čtyř křemíkových desek. Hloubkový profil erodované části byl využit k měření relativní proudové hustoty iontového svazku. . . . .	47

7.3	Výsledek měření hloubky kráteru na dotykovém 3D profilmetru Mitutoyo. . . . .	48
7.4	Profily kráteru v osách $X$ a $Y$ . Červená křivka znázorňuje proloženou Gaussovou funkci. . . . .	48
7.5	Závislost vypočteného poměru $Y_{Pb}/(Y_{Zr} + Y_{Ti})$ (plná čára) a $Y_{Zr}/Y_{Ti}$ (čárkovaná čára) na energii iontů svazku odprašovacího děla. . . . .	52
7.6	Výsledná podoba terče, skladba terčové plotny. . . . .	53
7.7	Sklonění oblaku odprašovaného materiálu v závislosti na úhlu dopadu projektilů. Převzato z (Williams et al., 2004). . . . .	55
7.8	Schématické znázornění geometrických vztahů mezi odprašovacím zdrojem a substrátem. . . . .	56
7.9	Schématické znázornění příspěvků jednotlivých elementárních plošných zdrojů terče do diskretizované oblasti substrátu ( $C_{34}$ ). . . . .	57
7.10	Obrazová reprezentace matic reprezentujících materiály v prostoru terče. . . . .	58
7.11	Obrazová reprezentace matice iontového svazku v rovině terče. . . . .	58
7.12	Rozdíl simulované a změřené homogenity tloušťky vrstvy (pro $\psi = 31,5^\circ$ , $n = 2,25$ ). . . . .	60
7.13	Vyznačené pozice, kam při kalibraci terče dopadal střed iontového svazku. U každého vyznačeného bodu je uveden údaj o poloze. Jedná se o rozdíl $X$ -ových a $Y$ -ových souřadnic středu svazku a terče. . . . .	60
7.14	Závislost koncentrace Pb, Ti a Zr na rozdílu $X$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl $Y$ -ových souřadnic je v tomto případě roven nule. . . . .	62
7.15	Závislost koncentrace Ti a Zr na rozdílu $Y$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl $X$ -ových souřadnic je v tomto případě 30 mm. . . . .	63
7.16	Závislost koncentrace kontaminantů Fe a Cu v závislosti na rozdílu $X$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl $Y$ -ových souřadnic je v tomto případě roven nule. . . . .	63
7.17	Závislost koncentrace kontaminantů Fe a Cu v závislosti na rozdílu $Y$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl $X$ -ových souřadnic je v tomto případě 30 mm. . . . .	64
8.1	Vlevo: nanesená spodní a vrchní zlatá elektroda. Vpravo: nanesený kompletní tenkovrstvý systém (jako v tabulce 8.1). . . . .	66

8.2	Záznam rentgenového difraktogramu objemového keramického PZT elementu. . . . .	70
8.3	Záznam rentgenového difraktogramu systému vrstev spodní elektrody. Všechna tři označená maxima odpovídají kubické struktuře zlaté elektrody. . . . .	71
8.4	Snímek povrchu spodní elektrody získaný pomocí AFM. . . . .	71
8.5	Záznam rentgenového difraktogramu referenčního vzorku žíhaného při různých teplotách. Nanášení probíhalo bez iontové asistence, pouze s připouštěním 15 ccm O <sub>2</sub> . . . . .	72
8.6	Snímek referenčního vzorku získaný pomocí AFM. Zleva je postupně zobrazen jeho povrch před žíháním a po žíhání při 500 °C, 550 °C a 600 °C. . . . .	73
8.7	Difrakční spektrum vzorku S180213-2 s označenými maximy odpovídajícími kovovému olovu. Výskyt kovového olova ve vrstvě je zapříčiněn deficitem kyslíku při jejím nanášení (průtoky plynů při nanášení: Ar 13,6 ccm, O <sub>2</sub> 2,6 ccm). . . . .	74
8.8	Typický vývoj difrakčního spektra v závislosti na teplotě žíhání pozorovaný u všech vzorků uvedených v tabulce 8.6 (kromě vzorku S180213-2). Jako reprezentativní příklad jsou zde zobrazeny difraktogramy vzorku S180213-4 po postupném žíhání na 500 °C, 550 °C a 600 °C. . . . .	75
8.9	Difrakční spektra vybraných nežíhaných vzorků, nanesených za působení iontové asistence při vyšších energiích iontů. Spektra dokumentují růst krystalického PbO při depozici vrstvy. . . . .	76
8.10	Difrakční spektrum vzorku S190115-1, v závislosti na žíhací teplotě. Nežíhaný vzorek vykazoval krystalickou strukturu PbO. Již při žíhání na 500 °C jsou patrná maxima náležící perovskitovému PZT. . . . .	76
8.11	Snímek vzorku 190115-1 získaný pomocí AFM. Zleva je postupně zobrazen jeho povrch před žíháním a po žíhání při 500 °C, 550 °C a 600 °C. . . . .	77

## Seznam tabulek

5.1	Změřené charakteristiky iontového svazku. . . . .	35
6.1	Vliv Výkonu KDC75 na chemické složení vrstvy. . . . .	40
6.2	Vliv energie iontů iontové asistence na chemické složení vrstvy. . . . .	41
6.3	Vliv složení pracovního plynu na poměr olova ve vrstvě. . . . .	42
6.4	Výtěžnost naprašování při energii projektilů Ar a $O_2 = 84$ eV a kolmém dopadu. . . . .	42
6.5	Parametry žíhacích křivek. . . . .	43
6.6	Závislost poměru olova $Pb/(Ti + Zr)$ na způsobu žíhání. . . . .	43
7.1	Atomová čísla $Z_2$ , hodnoty povrchové vazné energie $U_s$ a numerické hodnoty parametrů $Q(Z_2)$ , $W(Z_2)$ a $s(Z_2)$ kovů složeného terče použité při výpočtu výtěžnosti naprašování. Převzato z (Yamamura – Tawara, 1996; Seah et al., 2005). . . . .	49
7.2	Vypočítané výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr, Ti, Fe a Cu terče (Ar projektil). . . . .	51
7.3	Experimentálně získané poměry $Pb = Pb/(Ti+Zr)$ , $Zr = Zr/(Ti+Zr)$ a $Ti = Ti/(Ti + Zr)$ v závislosti na rozdílu polohy středu iontového svazku a terče. $Pb_{sim}$ jsou poměry získané simulací. Energie iontů odprašovacího děla byla při nanášení 800 eV. . . . .	61
8.1	Skladba kompletního tenkovrstvého systému. . . . .	65
8.2	Časová náročnost jednotlivých částí depozičního procesu. . . . .	67
8.3	Stanovení optimální rychlosti depozice. . . . .	69
8.4	Nastavení EH400HC. . . . .	69
8.5	Parametry EH400HC. . . . .	72

8.6	Parametry EH400HC při experimentech s nízkou energií iontů. . . . .	74
8.7	Parametry EH400HC při experimentech se vzrůstající energií iontů. . .	75

## Seznam zkratek

PZT	tuhá směs zirkoničitanu olovnatého a titaničitanu olovnatého
PT	titaničitan olovnatý
PZ	zirkoničitan olovnatý
TGS	triglycin sulfát
PVDF	polyvinylidenfluorid
FRAM	feroelektrická paměť s přímým přístupem
CVD	chemické metody depozice z plynné fáze
PVD	fyzikální metody depozice z pevné fáze
MPB	morfotropní fázová hranice
LD	Landau-Devonshirův termodynamický potenciál
CA	konvenční žíhání
RTA	rychlé tepelné žíhání
QCM	křemenná mikrováha
WLI	interferometrie v bílém světle
CCD	zařízení s vázaným nábojem
GIXD	technika rentgenové difraktometrie, paprsek dopadá pod velmi malým úhlem
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
EDX	energievě disperzní analýza
AFM	mikroskopie atomárních sil
DIBSD	technologie naprašování iontovým svazkem s iontovou asistencí
IBS	technologie naprašování iontovým svazkem
VIS	oblast viditelné části elektromagnetického spektra (400 – 800 nm)
NIR	oblast blízkého infračerveného elektromagnetického spektra (800 – 2500 nm)
2D	dvojměrný prostor
3D	trojměrný prostor
RMS	střední kvadratická odchylka





## Seznam symbolů

$\text{Pb Ti O}_3$		Titaničitan olovnatý
$\text{Pb Zr O}_3$		Zirkoničitan olovnatý
$T_c$	[°C]	Curieova teplota
$\text{Ba Ti O}_3$		Titaničitan barnatý
$C$	[F]	kapacita kondenzátoru
$\epsilon_0$	[F·m <sup>-1</sup> ]	permitivita vakua
$\epsilon_r$	[1]	relativní permitivita
$S$	[m <sup>2</sup> ]	plocha obecně
$d$	[m]	tloušťka vrstvy, obecná vzdálenost
$\text{N}_2$		dusík
$\text{O}_2$		kyslík
$\text{Al}_2\text{O}_3$		Oxid hlinitý
$T$	[K]	termodynamická teplota
$\mathbf{P}$	[C·m <sup>-2</sup> ]	vektor polarizace
$\mathbf{P}_s$	[C·m <sup>-2</sup> ]	vektor spontánní polarizace
Ti		titan
Zr		zirkon
Pb		olovo
Ni		nikl
Cr		chrom
PbO		oxid olovnatý
Au		zlato
Ar		argon
$\text{Ti O}_2$		oxid titaničitý
$l$	[m]	difuzní délka
$\Delta f$	[Hz]	změna rezonanční frekvence krystalu
$f_0$	[Hz]	rezonanční frekvence nezatíženého krystalu
$\Delta m$	[kg]	změna hmotnosti
$\rho$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	hustota obecně
$\rho_q$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	hustota křemenu
$\rho_E$	[1]	komplexní odrazivost

$\mu_q$	[Pa]	střihový modul křemenu
$N_q$	[Hz·Å]	frekvenční konstanta (pro AT = 1,668 × 10 <sup>13</sup> )
$Z$	[1]	Z-faktor
$\lambda$	[nm]	vlnová délka elektromagnetického záření
$p$	[Pa]	tlak
$t$	[s]	čas
$N$	[1]	počet částic
$e$	[C]	elementární náboj
$I_b$	[A]	proud iontového svazku KDC75
$U_b$	[V]	urychlovací napětí KDC75
$I_D$	[A]	proud výboje EH400HC
$U_D$	[V]	napětí výboje EH400HC
$j$	[μA·cm <sup>-2</sup> ]	proudová hustota
$U$	[V]	elektrické napětí
$\mathbf{E}$	[V·m <sup>-1</sup> ]	intenzita elektrického pole
$\Delta S$	[1]	spontánní deformace
$\Delta S_r$	[1]	remanentní spontánní deformace
$E_{avr}$	[eV]	střední energie iontů asistenčního iontového svazku
$E_{max}$	[eV]	modus energie iontů asistenčního iontového svazku
$C_f$	[F]	kapacita Faradayovy sondy
$Y$	[1]	výtěžnost naprašování
$U_s$	[eV]	povrchová vazná energie
$E_{th}$	[eV]	minimální energie pro rozprašování
$k_e$	[1]	Lindhardův koeficient elektronové brzdě síly
$S_n$	[eV·Å <sup>2</sup> ·atom <sup>-1</sup> ]	účinný průřez
$N_A$	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogardova konstanta
$a_0$	[m]	Bohrův poloměr
$D_N$	[m <sup>-2</sup> ]	plošná hustota částic letících v normálovém směru
$D(\Phi)$	[m <sup>-2</sup> ]	plošná hustota částic letících ve směru $\Phi$
$T$	[1]	korekční koeficient krystalové mikrováhy

# 1 Úvod

Je známou skutečností, že nanesením tenké vrstvy vhodného materiálu na substrát můžeme významně modifikovat vlastnosti jeho povrchu a chování při interakci s okolím. Bez tohoto postupu by parametry některých současných výrobků nebyly jiným způsobem dosažitelné. Příkladem mohou být antireflexní či superreflexní vrstvy v optice, tvrdé a otěruvzdorné vrstvy ve strojírenství, a především tenké vrstvy v elektronice a polovodičovém průmyslu. Nic z toho by nebylo možné bez znalostí tenkovrstvých technologií. Přesto, že se historie tohoto oboru začala psát již na počátku 19. století, jedná se stále o perspektivní a dynamicky se rozvíjející odvětví. Stále se vyvíjí nové techniky, aplikují se nové poznatky a hledají se nové materiály využitelné v tenkovrstvých strukturách. Dynamický technologický rozvoj posledních let s sebou v stále větším měřítku přináší také aplikace, ve kterých se uplatňují takzvané „*chytré*“ *materiály*.

Chytré materiály jsou materiály, které vykazují výraznou měřitelnou odezvu na více současně působících vnějších podnětů. Mezi vnější podněty se řadí působení mechanické, tepelné, chemické, elektrické, magnetické, optické, apod. Využitím jejich unikátních vlastností je možné posouvat možnosti v celé řadě odvětví. Spojením technologie nanášení tenkých vrstev s vlastnostmi těchto materiálů získávají tenkovrstvé aplikace nový rozměr. Je jisté, že mnoho rozličných aplikací těchto materiálů ještě čeká na objevení, či na zvládnutí technologie jejich výroby.

Existuje přirozená tendence miniaturizovat elektronické součásti (úspora materiálu, větší hustota výkonu). Aplikací chytrých materiálů se nám otevírají možnosti integrovat na křemíkový čip nejen tranzistorové struktury, ale i další elektromechanické převodníky. Takové systémy se souhrnně označují jako *mikro-elektromechanické systémy* (angl. Micro Electro Mechanical Systems – MEMS). Chytré materiály mají ovšem mnohem širší využití. Lze jimi ovlivňovat vlastnosti procházejícího světla, umožňují tvořit řízeně deformovatelné odrazné plochy (deformovatelná zrcadla), aktuátory mikroposuvu, generátory ultrazvuku atd. Jedním z takových materiálů je směs komplexních oxidů zirkoničitanu olovnatého ( $\text{PbZrO}_3$ ) a titaničitanu olovnatého ( $\text{PbTiO}_3$ ), s chemickým vzorcem  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . V práci bude značen jako PZT. Přes všechny snahy o jeho nahrazení bezolovnatou keramikou má velké množství nenahraditelných vlastností, takže je stále ve středu zájmu intenzivního základního výzkumu.

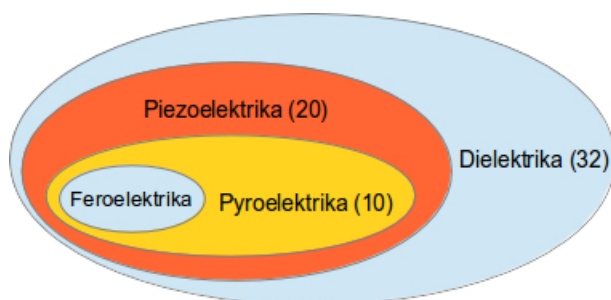
## 1.1 Struktura práce

Disertační práce je tvořena devíti kapitolami. Teoretická část je tvořena prvními čtyřmi kapitolami. Začíná úvodem v kapitole 1, za kterým následuje v kapitole 2 stručné pojednání o feroelektrických materiálech a jejich aplikacích, se zaměřením především na PZT ve formě tenké vrstvy. V kapitole 3 jsou uvedena východiska a cíle disertační práce. Následující kapitola 4 popisuje měřicí metody a postupy využití k získání fyzikálních stavových veličin a materiálových parametrů, které nám umožní diskutovat výsledky experimentů s naprašováním tenkých vrstev PZT. Vyjma elektronové mikroskopie, jsou všechna měření provedena přímo autorem práce.

Původní výsledky disertační práce jsou prezentovány v kapitolách 5-9. V kapitole 5 je v její první části uveden konstrukční popis naprašovacích zařízení, které byly použity pro naprašování tenkých vrstev PZT. V druhé části kapitoly 5 jsou prezentovány výsledky provedené charakterizace svazku asistenčního iontového děla pomocí zkonstruované Faradayovy sondy. Poté jsou v 6. kapitole shrnuty výsledky experimentálního výzkumu, při kterém byly PZT vrstvy nanášeny z keramického terče. Ukázalo se, že při použití asistenčního iontového děla dochází k takovým ztrátám olova ve vrstvě, které znemožňují přechod PZT vrstvy do perovskitové fáze. Při nanášení vrstvy konvenčním způsobem (z keramického terče) není možné tyto ztráty olova kompenzovat. Popisem nekonvenčního řešení tohoto problému, se zabývá kapitola 7. Následně jsou v kapitole 8 popsány experimenty zkoumající vliv interakce iontového svazku s povrchem rostoucí tenké vrstvy PZT na její krystalickou strukturu. V závěru práce, který tvoří kapitola 9, jsou shrnuty dosažené výsledky.

## 2 Feroelektrika a jejich aplikace

V současné době jsou v průmyslu v čím dál větší míře využívány „chytré“ materiály. Obecně se jedná o látky, vykazující nějakou výraznou definovanou odezvu chování na vybranou vnější změnu fyzikálních podmínek. Jinými slovy, vyvoláním změn jedné skupiny stavových veličin daného systému, např. chemických, tepelných nebo elektrických, lze cíleně a kontrolovaně změnit jinou skupinu stavových veličin systému, např. mechanické, magnetické, nebo optické. Pomocí chytrých materiálů je tedy možné konstruovat jednoduché převodníky fyzikálních veličin, jako je teplota, tlak, pH, vlhkost, elektrické a magnetické pole atd. Mezi chytré materiály se mimo jiné řadí feroelektrické, piezoelektrické nebo pyroelektrické látky.



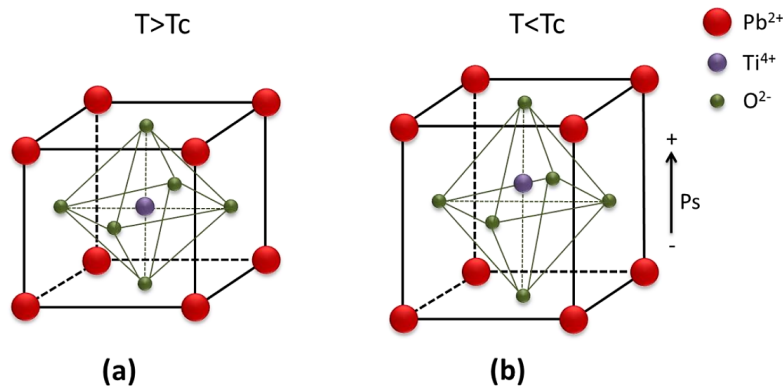
Obrázek 2.1: Rozdělení dielektrik.

Na obrázku 2.1 je znázorněn množinový diagram reprezentující rozdělení dielektrik do jednotlivých podskupin. V každé skupině je číslem v závorce uveden počet krystalových tříd, které daný jev vykazují. Základní skupina je tvořena dielektriky, což jsou látky, které jsou polarizovatelné. Tato schopnost je daná nevodivou povahou látky a kovalentními, iontovými a případně dalšími nekovovými typy vazeb mezi atomy. Dielektrika jsou tak tvořena nevodivými amorfními pevnými látkami, keramikami, skly, a dalšími nevodivými tekutinami (silikonový olej, vzduch). Vlastnosti ostatních zobrazených množin jsou již vázány na strukturní vlastnosti krystalové mřížky pevných látek.

Největší podmnožinou dielektrik jsou *piezoelektrika*. Z celkových 32 krystalových tříd jich 21 nemá střed symetrie. 20 z nich vykazuje piezoelektrický jev – tedy lineární vazbu mezi elektrickými (elektrické pole a elektrická polarizace) a mechanickými (mechanické napětí a elastické deformace) stavovými veličinami. Z těchto 20 tříd

má 10 tříd jednu polární osu symetrie a vykazuje spontánní polarizaci, tzv. *pyroelektrický* a *elektrokolorický* jev. Tyto jevy jsou charakterizovány lineární vazbou mezi tepelnými (teplota a entropie) a elektrickými (elektrické pole a elektrická polarizace) stavovými veličinami (Ye, 2008). Nejmenší množinu tvoří látky *feroelektrické*. Jedná se o pyroelektrika, u kterých je spontánní polarizaci možné změnit vnějším elektrickým polem.

Na obrázku 2.2 je zobrazena perovskitová buňka titaničitanu olovnatého (chemický vzorec  $\text{PbTiO}_3$  – PT), na níž je demonstrován mikroskopická příčina tzv. *spontánní polarizace*. Nad Curieho teplotou  $T_c$  má krystalová mříž PT kubickou symetrii a materiál je v tzv. *paraelektrické fázi*. Po ochlazení materiálu pod  $T_c$  přechází krystalová mříž PT do tetragonální symetrie, a dochází k vychýlení kationtu titanu se středu symetrie elementární buňky jedním ze směrů kolmých k šesti stěnám elementární buňky krystalové mříže. Tento strukturální posuv iontu (vázaného náboje) uvnitř elementární buňky krystalu je zdrojem tzv. *spontánní polarizace* celého vzorku. Zobrazené vychýlení kationtu titanu je metastabilní. Působením vnějšího elektrického pole ve směrech kolmých na stěny tetragonální elementární buňky krystalové mříže, je možné polohu kationtu změnit do dalších 5 možných metastabilních poloh. Všechny možné polohy kationtu Ti potom odpovídají 6 stavům spontánní polarizace v tetragonální symetrii krystalové mříže PT.



**Obrázek 2.2:** Základní buňka perovskitu titaničitanu olovnatého. Převato z (Chung, 2014).

Účelem popisu klasifikace dielektrik z hlediska přítomnosti jednotlivých fyzikálních jevů bylo zdůraznit fakt, že feroelektrické látky nevykazují pouze elektrickým polem měnitelnou spontánní polarizaci, ale i všechny fyzikální jevy přítomné v jednotlivých nadmnožinách. Každá feroelektrická látka je zároveň pyroelektrická, piezoelektrická a dielektrická. Z této skutečnosti plyne velice široké pole jejich možného využití. Mimo feroelektrických pamětí se uplatňují i jako aktuátory, senzory deformace, infračerveného záření či dielektrika do miniaturních kondenzátorů. Pokud jsme tedy schopni nanést tenkovrstvý systém s feroelektrickou vrstvou PZT na substrát, můžeme využít všechny výše zmíněné jevy. Pole aplikovatelnosti je tedy skutečně rozsáhlé.

Tato práce bude zaměřena na látky feroelektrické, konkrétně na keramiku PZT. Nanést tenkou vrstvu PZT vykazující feroelektrické vlastnosti není jednoduchý proces. Je provázen mnoha technickými obtížemi. Na některé z nich se zaměří následující kapitola.

## 2.1 PZT ve formě tenké vrstvy

Specifickou skupinou aplikací využívající feroelektrika jsou ty, ve kterých jsou feroelektrika používána ve formě tenkých vrstev. Nejméně komplikovaným a také nejrozšířenějším využitím tenkovrstevných feroelektrik jsou keramické kondenzátory 2. třídy využívající extrémně vysokou dielektrickou konstantu<sup>1</sup>, což umožňuje výraznou miniaturizaci těchto součástek. Z fyzikální podstaty funkce kondenzátoru se použití feroelektrik ve formě tenkých vrstev přímo nabízí. Typickým materiálem používaným pro tyto účely je BaTiO<sub>3</sub> (Hennings, 1987). Z rovnice pro výpočet kapacity deskového kondenzátoru s elektrodami s plochou  $S$ , které jsou na povrchu dielektrické destičky s tloušťkou  $d$  a relativní permitivitou  $\epsilon_r$ :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (2.1)$$

plyne, že čím tenčí bude dielektrická vrstva a čím větší bude její relativní permitivita  $\epsilon_r$ , tím větší bude výsledná kapacita  $C$  kondenzátoru. Tloušťka vrstvy  $d$  je ale limitována dielektrickou pevností materiálu. Při zachování stejné plochy elektrod deskového kondenzátoru  $S$  a při dodržení omezení kladených na minimální tloušťku dielektrické vrstvy, je jedinou možností, jak součástku dále miniaturizovat při zachování konstantní hodnoty požadované kapacity, použití materiálu s větší relativní permitivitou.

Dalším typickým zástupcem aplikací tenkých feroelektrických vrstev jsou *pyroelektrické senzory*. Často používaným příkladem je senzor pohybu, který je nepostradatelnou částí zabezpečovacích systémů. Zde se při detekci infračerveného záření využívá pyroelektrického efektu v materiálech, jako jsou monokrystal TGS, keramika PZT, tantaličitan lithný (LiTaO<sub>3</sub>), feroelektrický polymer polyvinidifluorid (PVDF), apod. (Carter – Norton, 2007) Hojně diskutované a uváděné jsou nevolatilní paměti typu *feroelektrické paměti s přímým vstupem* (angl. Ferroelectric Random-Access Memory – FRAM). Zde se využívá přímo feroelektrických vlastností materiálu, schopnosti uchovávat zbytkovou polarizaci v jednom z několika metastabilních stavů krystalové mříže.

Bylo zde zmíněno několik tenkovrstvých aplikací těchto materiálů. Stručný popis vybraných metod, kterými se tyto materiály nanášejí bude obsahem následující kapitoly.

---

<sup>1</sup>Například relativní permitivita BaTiO<sub>3</sub> je na 1 MHz  $\epsilon_r = 12000$  (Cardarelli, 2018).

### 2.1.1 Nanášení vrstev

Nanášení tenkých vrstev je již velmi stará disciplína. První zdokumentovanou vrstvou nanosl v roce 1852 Grove pomocí katodového naprašování, když si všiml kovové vrstvy nanesené v okolí katody při experimentování s doutnavým výbojem. Po pěti letech byl následován Michaelem Faradayem, který experimentoval s přetavováním tenkých drátků (pojistek) v inertní atmosféře a nanosl tak první vrstvu technikou zvanou *napařování* (Ohring, 2002). Přes své stáří se však tento obor stále velice dynamicky vyvíjí. Hledají se nové způsoby nanášení materiálů. Dle fyzikálního principu můžeme tyto metody rozdělit na *chemickou depozici z plynné fáze* (angl. Chemical Vapour Deposition – CVD), *fyzikální depozici z pevné fáze* (angl. Physical Vapour Deposition – PVD) a *sol-gel* metody.

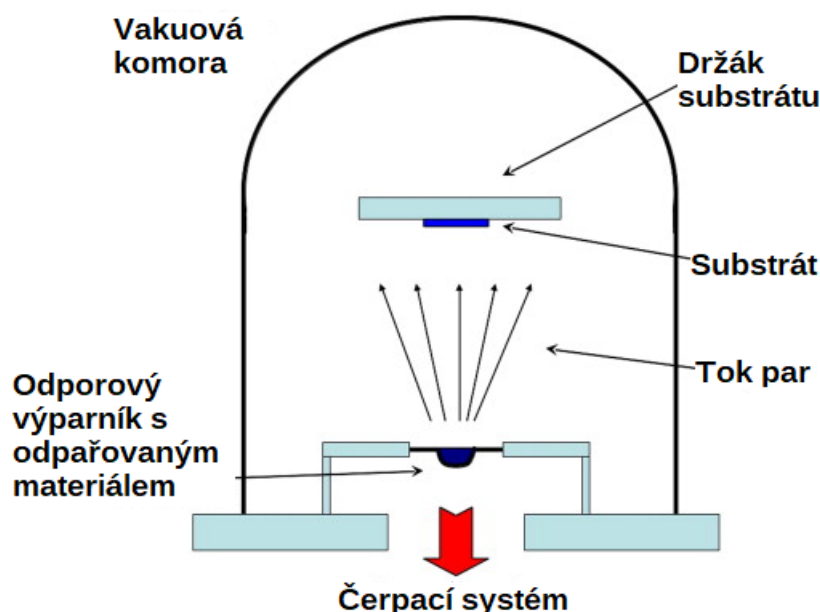
Vzhledem k vybavení na našem pracovišti budou dále popsány pouze PVD metody, konkrétně *napařování* a *naprašování*. U těchto metod probíhá proces zpravidla ve vakuu. Pro nanesení tenké vrstvy je tak třeba mít komplexní zázemí: vakuovou technologii a návazné přístrojové vybavení. V následujících kapitolách budou tyto dvě techniky stručně přiblíženy.

#### Napařování

Každá látka je charakterizována materiálovou konstantou zvanou *tenze nasycených par* (parciální tlak). Jedná se o tlak, při kterém jsou v jednosložkovém systému za dané teploty kapalná (či pevná) a plynná fáze v rovnováze. Povrch materiálu neustále opouštějí částice, látka se vypařuje. Dané teplotě a tlaku odpovídá určitá rychlost vypařování. Čím je teplota materiálu vyšší a tlak nižší, tím rychleji vypařování probíhá. Tohoto fyzikálního jevu využívá technika napařování. Nanášený materiál, je ve vakuové komoře zahříván na teplotu odpovídající žádané rychlosti napařování. Tlak v komoře musí být dostatečně nízký, aby střední volná dráha částic byla větší než vzdálenost výparníku a substrátu. Částice vypařované látky se tak v komoře pohybují přímočaře a kondenzují na stěnách komory i na povrchu substrátu. Tím dochází k růstu tenké vrstvy. Ohřev materiálu na teplotu potřebnou k odpařování probíhá různými způsoby. Nejběžnější je odporový výparník, elektronové dělo a laser (Seshan, 2001). Je-li do vakuové komory připouštěn reaktivní plyn ( $N_2$ ,  $O_2$ ), vznikají nitridové, respektive oxidové vrstvy. Lze tak nanášet i vrstvy některých materiálů, které jsou jen obtížně tavitelné. Příkladem může být  $Al_2O_3$  s teplotou tání převyšující  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Pomocí techniky reaktivního napařování (obrázek 2.3) můžeme oxid hlinitý nanést odpařováním hliníku (teplota tání  $660\text{ }^\circ\text{C}$ ) ve zředěné kyslíkové atmosféře, což je nepoměrně úspornější technologický proces.

Pro úspěšné napaření PZT je nutné si uvědomit, že jde o vícesložkovou směs. Nestačí tedy jen jednotlivé složky namíchat na žádanou stechiometrii a v zředěné





Obrázek 2.3: Ilustrační znázornění napařování. Převzato z (Martín-Palma – Lakhtakia, 2013).

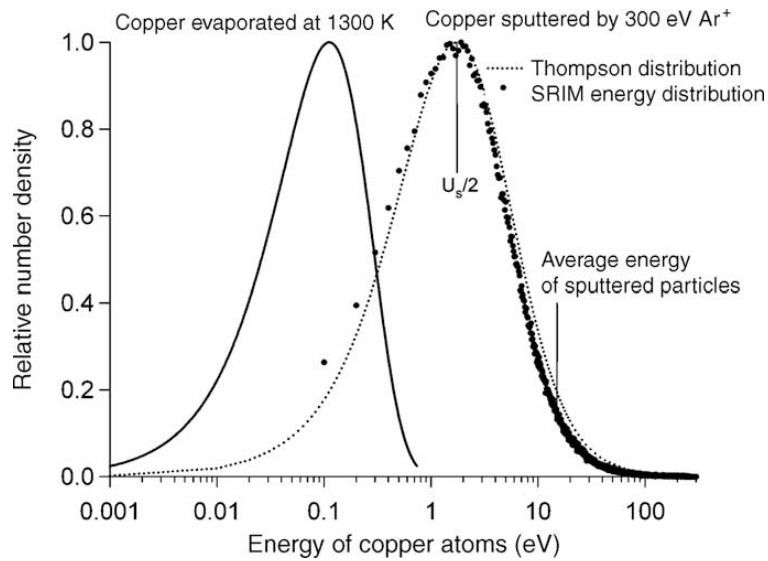
kyslíkové atmosféře napařit. Každá složka má totiž obecně jinou tenzi par. Chceme-li nanést tenkou vrstvu PZT z jednoho výparníku, musíme vypařovací směs připravit s ohledem na jednotlivé parciální tlaky (těkavější složka bude mít ve směsi menší zastoupení, než by odpovídalo žádané stechiometrii.). Pokud jsou k dispozici tři výparníky, je možné odpařovat současně každou složku z jiného výparníku a nezávislým řízením jejich rychlosti odpařování kontrolovat výsledné složení.

## Naprašování

Další metoda nanášení tenkých vrstev se nazývá *naprašování*. Je založena na jiném principu. Při napařování jsou atomy napařované látky uvolňovány do okolí energií svého tepelného pohybu. Při naprašování jsou vyraženy z povrchu urychlenými ionty pracovního plynu. Kinetická energie vyražené částice je řádově vyšší, což má za následek i zpravidla lepší vlastnosti vrstvy. Na obrázku 2.4 je znázorněné srovnání distribucí energií částic mědi nanášenými různými technikami depozice. Naprašované vrstvy mají obvykle nižší pórovitost a je možné nanést vrstvu se stejnými parametry za nižší teploty substrátu, čehož se využívá například při nanášení kovových vrstev na plasty. Je-li odprašovací terč připravený ve formě směsi či slitiny, budou z povrchu tohoto terče odprašovány atomy v přibližně stejném stechiometrickém poměru, jako jsou v něm zastoupeny<sup>2</sup>. Tato vlastnost velmi zjednodušuje proces nanášení tenkých vrstev. Naprašováním se také dají nanášet obtížně tavitelné materiály. Dle způsobu generování urychlených iontů se naprašování dělí na magnetronové a naprašování

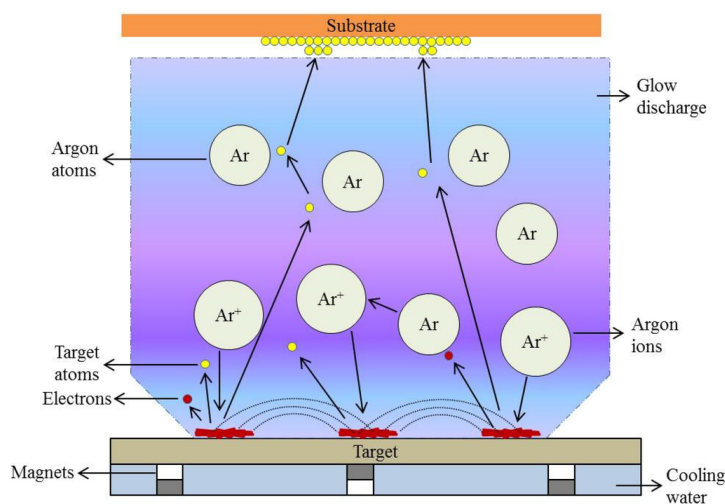
<sup>2</sup>Tato teze je velmi zjednodušená. Ve skutečnosti, máme-li terč složený z více složek, nastane tato situace až při nastolení rovnováhy na povrchu terče.

iontovým zdrojem.



**Obrázek 2.4:** Distribuce energie částic u různých PVD technik depozice. Převzato z (Depla et al., 2010).

Na obrázku 2.5 je znázorněna technologie magnetronového naprašování. Tato technika se vyvinula z klasického naprašování doutnavým výbojem. V komoře je umístěn vodivý terč, na kterém je vysoký záporný potenciál (řádově tisíce voltů). Do komory je připouštěn pracovní plyn (tlak jednotky Pa) a dojde k zapálení doutnavého výboje. Kladné ionty jsou urychlovány směrem k terči a rozprašují ho. Záporné elektrony jsou urychlovány k uzemněné komoře. Je-li nad terčem vytvořeno magnetické pole, jako je zobrazeno na obrázku 2.5, vznikne zařízení zvané magnetron. Elektrony, které by jinak unikaly směrem ke komoře, se najednou v důsledku

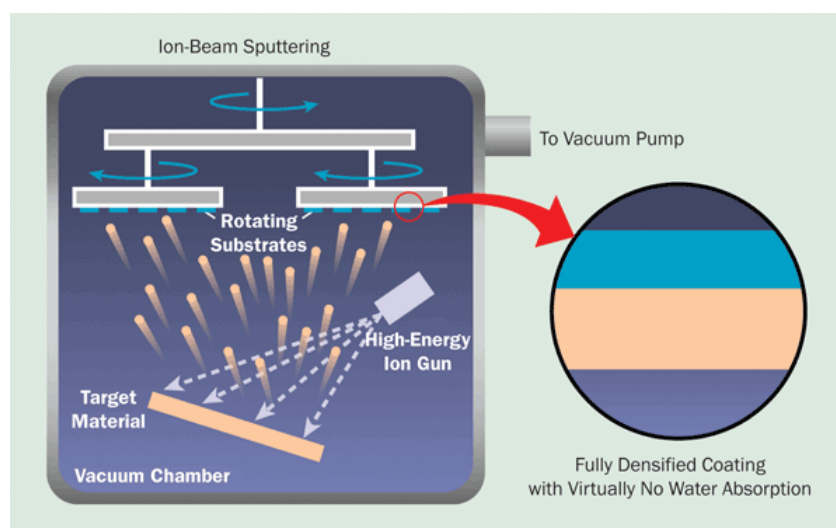


**Obrázek 2.5:** Magnetronové naprašování. Převzato z (Maurya et al., 2014).

Lorenzovy síly stáčí podél siločar magnetického pole. Tím se prodlužuje jejich dráha,

potážmo pravděpodobnost kolize s atomem pracovního plynu. Ionizace je tak efektivnější, což umožňuje udržovat doutnavý výboj za řádově nižšího tlaku (desetiny pascalu) a napětí (stovky voltů), což má samozřejmě pozitivní účinek na čistotu a porozitu vrstev.

Na obrázku 2.6 je schématicky znázorněn princip *naprašování iontovým dělem* (angl. Ion Beam Sputtering – IBS). Ve vnitřním prostoru děla je generováno plazma. Z toho jsou následně pomocí iontové optiky extrahovány, urychleny a nasměrovány ionty pracovního plynu. Po opuštění prostoru děla je iontový svazek neutralizován elektrony vyletujícími z termoemisního vlákna a s vysokou kinetickou energií dopadá na terč, který rozprašuje. Jelikož je plazma preferenčně přítomno v iontovém děle, umožňuje tato technika nanášení vrstev při řádově nižších tlacích než magnetronové naprašování<sup>3</sup>.



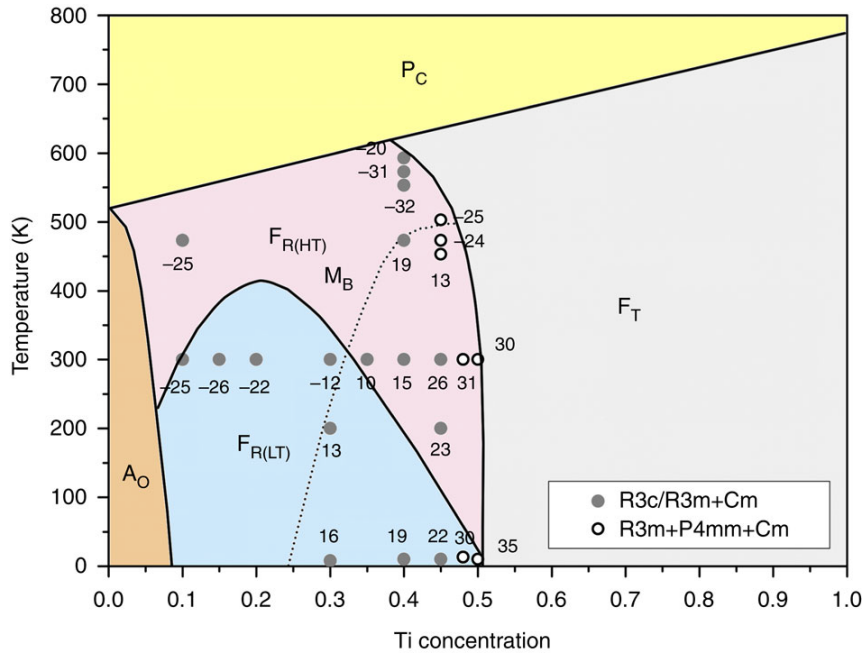
Obrázek 2.6: Naprašování iontovým dělem. Převzato z (Turner et al., 2015).

## 2.1.2 Chemické složení vrstev a důležitost stechiometrie PZT

Nanášení tenkých vrstev není jednoduchá disciplína, jak by se mohlo na první pohled zdát. Pokud chceme nanášením docílit vrstvy s požadovanými parametry<sup>4</sup>, je třeba mít správně nastavený technologický proces. U vakuového povlakování je výsledná kvalita nanášené vrstvy ovlivněna vekou množinou depozičních parametrů. Jedním (v případě PZT zcela zásadním) technickým úkolem je docílení správné stechiometrie nanášené vrstvy.

<sup>3</sup>Tlak v komoře se u technik magnetronového naprašování pohybuje řádově v desetinách pascalu. U IBS techniky jsou to setiny pascalu.

<sup>4</sup>Příkladem jsou: dostatečná adheze vrstvy, optické vlastnosti, správná krystalická struktura, tloušťka vrstvy, její homogenita, apod.



**Obrázek 2.7:** Fázový diagram PZT v závislosti na teplotě a složení. Převzato z (Zhang et al., 2014).

PZT je tuhý roztok zirkoničitanu olovnatého (chemický vzorec  $\text{PbZrO}_3$ , dále jen „PZ“) a titaničitanu olovnatého (chemický vzorec  $\text{PbTiO}_3$ , dále jen „PT“) s chemickým vzorcem  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$  kde  $0 \leq x \leq 1$ . Proměnná  $x$  určuje molární poměr složky PZ ve směsi PZT. Ten má společně s teplotou zásadní vliv na materiálové vlastnosti dané feroelektrické keramiky. Na obrázku 2.7 je zobrazen fázový diagram PZT v závislosti na termodynamické teplotě  $T$  a molárním podílu  $x$ . V horní části fázového diagramu, nad křivkou reprezentující Curievu teplotu, má krystalová mříž PZT kubickou symetrii. V tomto stavu je izotropní a ztrácí všechny vlastnosti vyplývající ze snížené symetrie. Z hlediska dielektrické a piezoelektrické odezvy PZT hraje klíčovou roli tzv. *morfotropní fázová hranice* (angl. Morphotropic Phase Boundary – MPB), což je teplotně nezávislá fázová hranice mezi tetragonální (pro  $x < 0.48$ ) a rombickou (pro  $x > 0.48$ ) symetrií krystalové mříže PZT. Její význam je jasný, uvědomíme-li si, že symetrie krystalové mříže definuje možné směry vektoru spontánní polarizace  $\mathbf{P}_s$ , které jsou dány minimem Landauova-Devonshirova (LD) termodynamickým potenciálu vzhledem k vektoru polarizace  $\mathbf{P}$ . Krystalová mříž PT v tetragonální symetrii má šest minim LD potenciálu definujících 6 směrů vektorů spontánní polarizace  $\mathbf{P}_s$ . Krystalová mříž PZ v rombické symetrii má osm minim LD potenciálu definujících 8 odlišných směrů vektorů spontánní polarizace  $\mathbf{P}_s$ . V případě binárních směsí je celkový LD potenciál PZT roven lineární kombinaci LD potenciálů čistých složek PZ a PT. Krystalová mříž PZT se stechiometrickým poměrem odpovídajícím MPB je na rozhraní mezi tetragonální a rombickou symetrie a tedy strukturně nestabilní. Termodynamicky lze tuto situaci popsat tak, že v oblastech MPB má LD potenciál PZT 14 velmi mělkých minim vzhledem k vektoru

polarizace  $\mathbf{P}$ . Energetická bariéra mezi těmito minimy je poměrně malá. Překlopení spontánní polarizace z jednoho stavu do druhého je tak možné docílit i malým elektrickým polem. Strukturální nestabilita krystalové mřížky PZT v oblasti MPB je tedy příčinou silné dielektrické a piezoelektrické odezvy PZT, což je s výhodou využíváno v dielektrických a elektromechanických aplikacích (Jaffe, 2012).

Z hlediska aplikace je tedy výhodné se tomuto složení PZT přiblížit. To ovšem neznamená, že je jiný poměr Ti/Zr nevhodný. Řízením tohoto poměru můžeme vlastnosti PZT modifikovat tak, jak to vyžaduje cílová aplikace. Ovšem musíme být schopni PZT s žádanou stechiometrií nanést. Získat správný poměr Ti/Zr v nanášené vrstvě není jediné úskalí při řízení stechiometrie PZT. Naprosto zásadní je také správné zastoupení olova ( $\text{Pb} = \text{Ti} + \text{Zr}$ ). Je zřejmé, že můžeme získat nejvýše tolik perovskitových buněk, kolik je dostupných iontů olova v nanášené vrstvě. Bude-li tedy zastoupení olova v PZT menší, bude počet perovskitových buněk jeho množstvím limitován.

Stechiometrie PZT hraje zásadní roli u objemových materiálů i tenkých vrstev. U objemových materiálů je chemické složení dáno hmotnostním poměrem jednotlivých jemně rozemletých složek PZT ( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , a  $\text{TiO}_2$ ) vstupujících do výrobního procesu. Zde je možné správné stechiometrie velice přesně a jednoduše docílit. V případě tenkovrstvých komponent je dosažení správného složení směsi řádově komplikovanější úlohou. Zaměříme-li se pouze na PVD metody depozice, je mechanismus nanesení vrstvy vždy spojen s přeměnou pevné fáze materiálu na plynnou s následnou kondenzací na povrchu substrátu. Vzhledem k tomu, že PZT je vícesložková směs, nelze ji jednoduše roztavit, odpařit a nanést na substrát. Každá složka směsi má obecně jinou tenzi par a vypařuje se s jinou rychlostí.

Existuje několik způsobů jak PZT se požadovaným stechiometrickým poměrem nanést. V případě techniky napařování je možné provést depozici z jednoho odpařovacího zdroje, pokud je upraven poměr směsi Pb, Zr a Ti s ohledem na odlišné tenze par těchto kovů. Napařování pak probíhá ve zředěné kyslíkové atmosféře. Máme-li k dispozici tři nezávislé napařovací zdroje, je možné provést současnou depozici všech tří složek, přičemž každá bude nanášena ze svého vlastního výparníku. V tomto případě můžeme poměr jednotlivých složek libovolně měnit během probíhající depozice. Tímto způsobem můžeme nanášet i takzvané *gradientní vrstvy*, tj. vrstvy s plynulou změnou složení napříč jejich tloušťkou. Nevýhodou jsou vysoké nároky na vybavení depoziční aparatury a nutnost použití precizně zkalibrované měření vypařovací rychlosti pro každý vypařovací zdroj zvlášť.

U techniky odprašování, probíhá nanášení materiálu zpravidla z odprašovacího terče. Mechanismus odprašování povrchu terče bombardováním urychlenými ionty pracovního plynu má pro nás jedno pozitivní specifikum. V případě směsného terče se povrchová vrstva odprašuje bez výrazné preference určité složky směsi. Budeme-li

naprašovat například z Ni/Cr terče s molárním poměrem složek 1/1, bude výsledkem vrstva s přibližně stejným molárním poměrem<sup>5</sup>. Stechiometrie vrstvy tedy odpovídá stechiometrii původního povrchu terče, z kterého byla vytvořena. Pro případ nanášení PZT z toho plyne důležitý závěr. PZT vrstvy je možné naprašovat z jediného směsného terče. Chemické složení výsledné vrstvy je dáno jednak chemickým složením terče a také složením zředěné atmosféry pracovního plynu. Pro naprašování PZT se složením blízkým MPB tedy stačí sintrovaný keramický terč s žádaným složením PZT. Kromě této možnosti je samozřejmě možné naprašovat PZT současným naprašováním ze tří kovových terčů Pb/Zr/Ti. V praxi jde o nejpoužívanější techniku. Výhodou naprašování z kovových terčů je jeho jednoduchost a nižší cena naprašovacích zdrojů. U vodivých terčů dále nedochází k jejich nabíjení a je možné je odprašovat stejnosměrným zdrojem. Obě metody jsou použitelné jak u naprašování iontovým svazkem, tak u magnetronového naprašování.

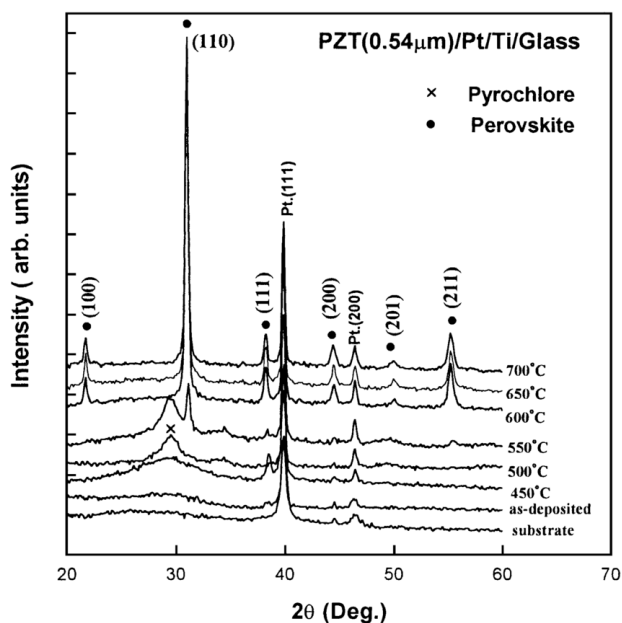
### 2.1.3 Proces žíhání feroelektrické vrstvy

K dosažení feroelektrického stavu PZT vrstvy, ji nestačí pouze se správnou stechiometrií nanést, ale je nutné ji dále tepelně upravit při procesu, který se nazývá *žíhání*. Jak bylo uvedeno výše, feroelektrické vlastnosti tenké vrstvy PZT jsou podmíněné přítomností perovskitové krystalické struktury ve vrstvě. Při atmosferickém tlaku nastává krystalizace PZT do perovskitové krystalické struktury při teplotách v rozmezí 600–700 °C (Wasa et al., 2012). Pokud nanášíme PZT při nižší teplotě substrátu, získáme amorfní vrstvu bez feroelektrických vlastností. Na obrázku 2.8 je zobrazen záznam rentgenového difrakčního spektra PZT vrstvy v průběhu žíhání při různých teplotách. Po nanesení je vrstva PZT amorfní bez krystalické struktury. Mezi 500–550 °C je patrné formování tzv. *pyrochlorové krystalové struktury* s obecným chemickým vzorcem  $A_2B_2O_6$  nebo  $A_2B_2O_7$ . Při dalším zvýšení teploty nad 600 °C přechází pyrochlorová krystalová struktura PZT do perovskitové.

Žíhání není problematické jenom kvůli potřebné vysoké teplotě, ale dochází při něm také ke změnám stechiometrie. V případě PZT především ke ztrátám olova. Tento proces velmi závisí na celkové morfologii naneseného tenkého PZT filmu, způsobu nanášení a žíhací křivce.

Konvenčně je krystalizace PZT běžně řešena dvěma způsoby. První možností je nanášet vrstvu *in-situ* při teplotě substrátu rovnající se teplotě krystalizace. Na substrátu dochází při růstu vrstvy rovnou ke krystalizaci na perovskit. Druhou možností je provedení dvoustupňového procesu, kdy je nejprve nanesena amorfní vrstva, která je následně mimo komoru žíhána až do její kompletní krystalizace.

<sup>5</sup>Za předpokladu, že naprašování probíhalo v inertní atmosféře, materiál terče je dokonale smísen a došlo k nastolení rovnováhy mezi složkami směsi na povrchu substrátu.



**Obrázek 2.8:** Přeměna vrstvy amorfního PZT na krystalickou tenkou vrstvou s perovskitovou krystalovou strukturou při žíhání. Převzato z (Thomas et al., 2003).

Běžně se využívá dvou způsobů žíhání, tzv. *konvenční žíhání* (angl. Conventional Annealing – CA) a *rychlé tepelné žíhání* (angl. Rapid Thermal Annealing – RTA). Při RTA je vrstva vystavena vysoké teplotě výrazně kratší dobu, což omezuje ztráty olova. Krystalová zrna jsou mnohem menší než u CA, jelikož mají na růst také výrazně kratší dobu. Vrstva je také mnohem poréznější. Konvenční žíhání je proces mnohem pozvolnější a nedochází při něm k velkému nárůstu vnitřního mechanického pnutí v nanosené tenké vrstvě, případně poškozením v důsledku rychlých teplotních změn (Thapliyal et al., 2006).

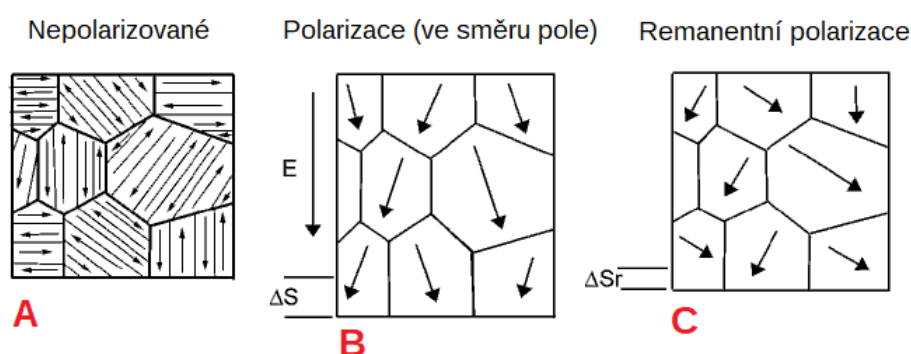
Oba výše zmíněné postupy žíhání však kladou značná omezení v nanášení PZT na substráty, které při těchto teplotách podléhají degradaci (plasty, polymery, sklo, apod.). Nicméně existují i metody umožňující růst perovskitové fáze při snížené teplotě. Některé z nich budou stručně přiblíženy v kapitole 2.2.

#### 2.1.4 Proces polarizování feroelektrické keramiky

Po úspěšném žíhání získáme polykrystalickou vrstvou feroelektrického PZT, který však překvapivě nemusí mít piezoelektrické vlastnosti. Příčinou tohoto jevu je přítomnost tzv. *antiparalelních feroelektrických domén*. Feroelektrická doména je oblast, ve které se mikrostrukturální konfigurace jednotlivých iontů krystalové mřížky látky makroskopicky projeví homogenním (konstantním) rozložením vektoru spontánní polarizace. Jednotlivé feroelektrické domény jsou odděleny velmi tenkými plošnými rozhraními, které se nazývají *doménové stěny*. Antiparalelní feroelektrické

domény jsou takové feroelektrické domény, jejichž vektory spontánní polarizace jsou rovnoběžné, avšak opačně orientovány (svírají úhel  $180^\circ$ ).

Z makroskopického hlediska je tedy feroelektrická keramická vrstva s antiparalelními doménami izotropní a nejeví makroskopický piezoelektrický jev. Fyzikální příčina tohoto jevu je lineární závislost hodnoty piezoelektrického koeficientu na vektoru spontánní polarizace v daném místě krystalu. Vzhledem k přítomnosti velkého množství antiparalelních domén v každém polykrystalickém zrna PZT vrstvy, je makroskopická hodnota spontánní polarizace každého zrna nulová. Proto i makroskopická hodnota piezoelektrických koeficientů každého zrna v PZT filmu je nulová<sup>6</sup>. K tomu, aby byla vrstva aplikačně využitelná, je nutné provedení procesu *polarizování*.

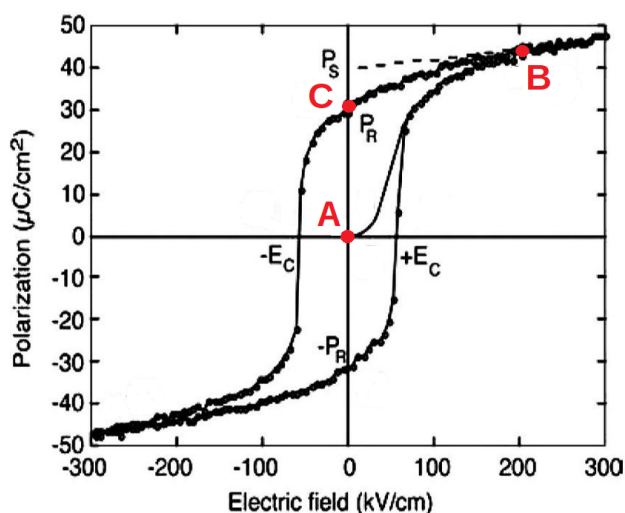


Obrázek 2.9: Mechanismus polarizace PZT. Převzato z (Simmons – Potter, 2000).

Mechanismus polarizace je zobrazen na obrázku 2.9. Obrázek 2.9(A) schematicky zobrazuje feroelektrickou keramiku ve stavu po žíhání s velkým množstvím antiparalelních feroelektrických domén, které jsou příčinou makroskopicky nulové elektromechanické (piezoelektrické) odezvy. Obrázek 2.9(B) schematicky zobrazuje stav, kdy je ve feroelektrické keramice přítomno vnější elektrické pole  $E$ . Pokud je velikost vnějšího elektrického pole větší než hodnota tzv. *koercivního pole*, dojde k odstranění antiparalelních feroelektrických doménových struktur a makroskopická polarizace každého feroelektrického polykrystalického zrna je preferenčně orientována do směru vnějšího elektrického pole. Při tomto procesu dojde ke změně makroskopické deformace feroelektrické keramiky, což je naznačeno přítomností tzv. *spontánní deformace*  $\Delta S$ . Obrázek 2.9(C) schematicky zobrazuje stav, po odstranění vnějšího elektrického pole. Feroelektrická keramika je *polarizovaná*, tj. vykazuje nenulovou hodnotu makroskopické spontánní polarizace, která je zdrojem makroskopicky nenulových hodnot piezoelektrických koeficientů. Vzorek navíc vykazuje tzv. *remanentní spontánní deformaci*  $\Delta S_r$ .

<sup>6</sup>Detailní odvození těchto závislostí, které je přímočaré a které je uvedeno v základních knihách zabývajících se feroelektriky (Strukov – Levanyuk, 1998; Tagantsev et al., 2010), jde nad rámec této práce.





Obrázek 2.10: Hysterezní smyčka. Převzato z (H. Khanbareh, 2016).

Typické mikroskopické situace zobrazené na obrázcích 2.9(A)-(C) je možné identifikovat na grafu zobrazující závislost makroskopického elektrického posunutí  $D$  na vnějším působícím poli  $E$ , který je v případě měření na feroelektrickém vzorku nazýván dielektrická (feroelektrická) hysterezní smyčka. Ilustrativní příklad dielektrické hysterezní smyčky je zobrazen na obrázku 2.10. Na grafu naměřených hodnot  $D$  jako funkce  $E$  jsou vyznačeny význačné body odpovídající stavům zobrazeným na obrázku 2.9.

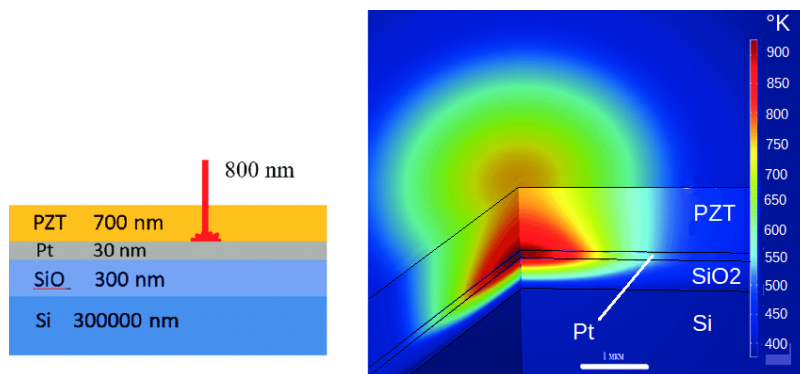
Polarizaci objemových keramických elementů z PZT je výhodné provádět za zvýšené teploty (typicky 60–150 °C) v elektrickém poli (intenzita koercivního elektrického pole bývá v rozmezí 2–4 kV/mm). Toto elektrické pole je již natolik silné, že je potřeba, aby celý proces probíhal v olejové lázni (dielektrická pevnost vzduchu je 3 kV/mm). Při tloušťce vrstvy 1  $\mu\text{m}$  nám tedy k polarizaci stačí 4 volty. Naneseme-li horní elektrodu tak, aby byl po celém obvodu zanechán okraj větší, než je přesková vzdálenost vzduchu, vyhneme se nutnosti polarizace v olejové lázni.

## 2.2 Nanášení PZT za redukováné teploty substrátu

Vzhledem k vysoké krystalizační teplotě PZT, omezující množinu použitelných substrátů, existuje přirozená snaha buď tuto teplotu co nejvíce redukovat, nebo redukovat její negativní dopady na substrát. V současnosti již existuje několik funkčních přístupů, jak lze získat feroelektrické PZT při snížené teplotě substrátu. Některé z nich budou v této kapitole přiblíženy.

### 2.2.1 Lokální žhání

Autoři článku (Donohue et al., 2003) popisují způsob lokálního žhání, kdy ozařují substrát výkonným pulsním laserem. Délka pulsu je zvolena tak, aby došlo k dostatečnému zahřátí tenké vrstvy, nikoliv však substrátu. V článku (Chu et al., 2004) ozařují tímto způsobem přímo rostoucí vrstvu a získávají perovskitovou fázi již při 350 °C<sup>7</sup>. Střídajícími se časovými úseky depozice s osvětlováním a bez osvětlování vzniká sendvičová struktura amorfního a ferroelektrického PZT s odlišnými indexy lomu. Ta může být aplikačně využitelná jako rovinný laditelný vlnovod, supermřížka nebo dielektrický metamateriál. Na obrázku 2.11 je v levé části vidět principiální schéma lokálního žhání PZT vrstvy femtosekundovým laserem. V pravé části je modelované teplotní pole. Je dobře patrné, že zde platinová elektroda působí i jako výborný reflektor infračerveného záření a chrání substrát před účinky tepelného záření.



**Obrázek 2.11:** Modelování teplotního pole při žhání PZT vrstvy FS laserem. Převzato z (Sherstyuk et al., 2015).

Další možností je vystavit vrstvu vlivu magnetického pole mikrovlnného záření. Využitím této metody byla získána perovskitová fáze PZT s ferroelektrickými parametry již při 450 °C. Vzorky vykazovaly vlastnosti podobné vzorkům žháným konvenčně při 600 °C (Wang et al., 2008).

### 2.2.2 Plazmové procesy

V článku (Suchanek et al., 2009) bylo demonstrováno nanášení PZT na kaptonovou folii radiofrekvenční plazmovou tryskou. Jako spodní elektroda sloužila měděná vrstva s adhezí vrstvou TiO<sub>2</sub>. Stechiometrie vrstvy byla řízena změnou předpětí přiloženého na substrát a jeho vzdáleností od plazmové trysky. Autoři popisují mechanismus vzniku perovskitové struktury tenké vrstvy následovně: plazmová tryska

<sup>7</sup>Zde je třeba upozornit, že se jedná o teplotu substrátu, samotná vrstva nanášené ferroelektrické keramiky je reálně vystavena teplotě potřebné k žhání, tj. nad 600 °C.

umožňuje vznik perovskitových nanoklustrů již v plynné fázi a následně dochází k depozici na studený povrch substrátu. Co se týče struktury byla nanosená vrstva směsí perovskitu s pyrochlórem, nicméně vykazovala ferroelektrické vlastnosti.



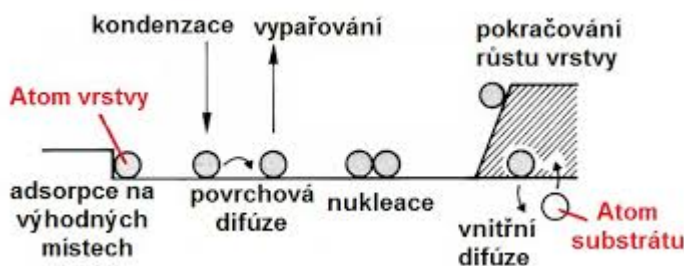
## 3 Stanovení cílů disertační práce

V této kapitole jsou stručně a přehledně shrnuta východiska a definovány cíle předkládané disertační práce.

### 3.1 Hypotéza o pozitivním vlivu IBAD na snížení krystalizační teploty PZT

Obecně přijímaná teorie růstu tenkých vrstev rozděluje formování vrstvy na substrátu do několik stádií. Nejprve dochází k vytváření zárodků, poté k jejich růstu – formování ostrůvků. Poslední fází je následné spojování těchto ostrůvků a formování tenké vrstvy.

Při dopadu částice materiálu na substrát může docházet k situacím znázorněným na obrázku 3.1. V závislosti na koeficientu ulpění adsorbuje dané procento částic na



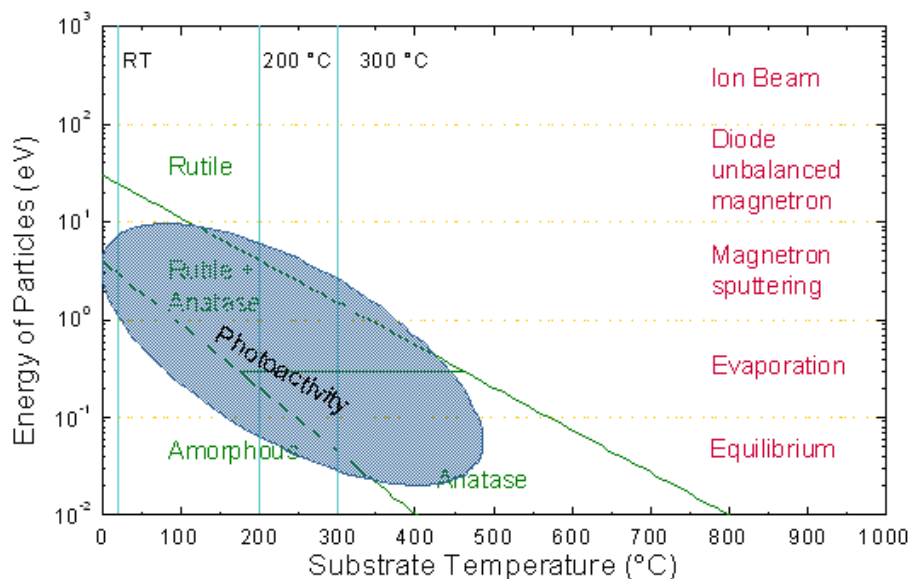
Obrázek 3.1: Mechanismus růstu tenké vrstvy. Převzato z (Krajňák, 2017)

povrchu<sup>1</sup>. Zachycením částice na substrátu ovšem její pohyb nekončí. Vzdálenost, kterou může na jeho povrchu ještě urazit než zaujme svou finální pozici, popisuje veličina zvaná difuzní délka  $l$ . Ta je závislá na parametrech depozice, především na energii dopadajících částic, teplotě a materiálu substrátu, energetických bariérách nebo drsnosti povrchu. Konec pohybu částice nastává po vyčerpání její energie. Čím vyšší má částice energii, tím větší je její difuzní délka a tedy i šance na nalezení energeticky nejvýhodnější pozice. Pokud chceme teplotu substrátu redukovat, musíme

<sup>1</sup>Je-li koeficient ulpění 1 adsorbují všechny částice, je-li 0 neulpí na povrchu žádná.

pro zachování difuzní délky zvýšit energii dopadajících částic. V této práci bude zkoumána možnost dodávání rostoucí vrstvě energii prostřednictvím dopadajících iontů pracovního plynu, tzv. *iontovou asistencí*. Velikost dodané energie je ale třeba zvolit správně. Od určité hodnoty se zvyšuje pravděpodobnost odprášení částice z povrchu. Iontová asistence může také rozrušovat již vzniklá nukleační centra.

Pozitivní vliv iontové asistence na krystalizaci vrstvy byl již potvrzen u mnoha jiných materiálů. Příkladem může být  $\text{TiO}_2$ . Na obrázku 3.2 je znázorněna fázový



**Obrázek 3.2:** Struktura  $\text{TiO}_2$  v závislosti na energii dopadajících částic a teplotě substrátu. Převzato z (Manova et al., 2010).

diagram  $\text{TiO}_2$  vrstvy v závislosti na teplotě substrátu a energii dopadajících částic.  $\text{TiO}_2$  může krystalovat ve dvou konfiguracích krystalové mřížky: *anatase* a *rutil*. Ve fázovém diagramu jsou znázorněny typické rozsahy energií částic formujících tenkou vrstvou pro různé techniky depozice. Je zřejmé, že například při napařování lze rutilu dosáhnout orientačně při teplotě 350 °C. Při napařování iontovým dělem jsou energie částic řádově vyšší a rutilu je dosahováno již při pokojové teplotě.

Účelem tohoto příkladu bylo zdůraznění faktu, že pokud chceme teplotu substrátu snížit a zároveň zachovat shodné vlastnosti vrstvy, musíme odpovídajícím způsobem zvýšit energii částic nanášeného materiálu. Zvýšit tuto energii lze například výběrem vhodné techniky depozice. Další možností je vystavit rostoucí vrstvu účinkům urychlených iontů dopadajících na její povrch během iontové asistence.

Na základě zde prezentovaných informací budou v následující kapitole formulovány konkrétní cíle předkládané disertační práce.

## 3.2 Cíle práce

V předchozí kapitole bylo ve stručnosti popsáno několik metod, kterými lze získat perovskitovou strukturu PZT vrstvy při teplotě substrátu nižší než 600 °C. Také zde byla vyslovena hypotéza o možnosti snížit teplotu krystalizace PZT vrstvy pomocí iontové asistence. Snížením této teploty by se rozšířila množina substrátů, na které lze PZT nanášet. To je hlavní motivací, ze které vycházejí hlavní cíle této práce:

1. Určení vlivu iontové asistence a parametrů iontových děl na krystalické vlastnosti PZT vrstvy nanášené technikou naprašování iontovým dělem.
2. Experimentální potvrzení hypotézy o možném pozitivním vlivu iontové asistence na krystalizaci PZT vrstvy.

K dosažení a demonstrování výše uvedených hlavních cílů bylo nutné v rámci práce vyřešit několik dílčích originálních metodologických úkolů. Mezi nejzásadnější patří:

1. Konstrukce a kalibrace Faradayovy sondy pro měření fyzikálních charakteristik iontových svazků.
2. Návrh a demonstrace metody přesného řízení stechiometrie naprašování PZT v systému s iontovým dělem.
3. Provedení teoretického odhadu materiálových parametrů, tzv. výtěžností naprašování, kovů použitých v experimentech za podmínek realizovaných depozičních experimentů.
4. Vytvoření teoretického a výpočetně efektivního modelu naprašování z tzv. segmentového terče.





## 4 Měření a charakterizace PZT vrstev

Cílem této kapitoly je popis měření prováděných v experimentální části této disertační práce. Samotné shrnutí výsledků bude uvedeno v závěru práce. U každého vzorku byla stanovena tloušťka vrstvy, dále byla charakterizována topografie povrchu, krystalová struktura, chemické složení a optické vlastnosti. Všechna měření, vyjma elektronové mikroskopie, byla prováděna autorem této práce.

### 4.1 Měření tloušťky a optických vlastností vrstvy

K měření tloušťky vrstvy bylo využito několika nezávislých metod. Již během deposice se měří rychlost naprašování a aktuální tloušťka vrstvy tzv. *křemennou mikrováhou* (angl. Quartz Crystal Microbalance – QCM). Po vytažení vzorků z komory je skutečná tloušťka měřena pomocí optického profilmetru využívajícího *interferometrii v bílém světle*. Optické vlastnosti jsou měřeny pomocí *spektroskopické elipsometrie*.

#### Křemenná mikrováha

Křemenná mikrováha je tvořena křemenným výbrusem zapojeným do oscilačního obvodu. Tento výbrus je umístěn v blízkosti substrátu. Při deposici tenké vrstvy je materiál nanášen nejen na povrch substrátu, ale i na povrch kmitajícího křemenného výbrusu. Nárůst hmotnosti nanášené povrchové vrstvy má za následek snižování rezonanční frekvence oscilačního obvodu. Měření je ovlivňováno tepelnými a tlakovými změnami ve vakuové komoře. Krystalový držák je tak během deposice chlazen a samotná deposice probíhá v tlakově stabilní části procesu. Z toho důvodu tak tyto jevy většinou není nutné kompenzovat. Kromě toho závisí pokles rezonanční frekvence na vlastnostech nanášeného materiálu a geometrickým uspořádáním měření, substrátu a odprašovacího zdroje. Vlastnosti materiálu jsou popsány konstantami, tj. hustotou a akustickou impedancí. Vliv umístění krystalu je dán experimentálně zjištěnou konstantou, tzv. *korekčním koeficientem* (angl. tooling factor). Vztah poklesu rezonanční frekvence s tloušťkou vrstvy popisuje Sauerbreyova

rovnice:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{S\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m, \quad (4.1)$$

kde  $f_0$  je rezonanční frekvence nezatíženého krystalu,  $\Delta m$  je změna jeho hmotnosti,  $\Delta f$  je změna frekvence krystalu,  $S$  plocha elektrod.  $\rho_q$  a  $\mu_q$  je hustota a střižový modul. Tato rovnice uspokojivě použitelná, pokud je změna rezonanční frekvence krystalu  $\Delta f$  menší než 2% (Lu – Lewis, 1972). V případě, že tato podmínka není splněna, je nutné použít pro výpočet rovnici, beroucí v úvahu i smykové napětí konkrétní tenké vrstvy, tzv. Z-match metodu

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{N_q\rho_q}{\pi Z(f_0 - \Delta f)} \tan^{-1} \left[ Z \tan \left( \pi \frac{\Delta f}{f_0} \right) \right], \quad (4.2)$$

kde se navíc vyskytuje veličina zvaná Z-faktor  $Z$ . Jde vlastně o podíl akustických impedancí křemenného krystalu a materiálu tenké vrstvy. Jedná se o konstantu jejíž hodnotu pro daný materiál lze nalézt v tabulkách. Pro představu o citlivosti této metody: změna frekvence krystalu o 1 Hz odpovídá změně hmotnosti o  $6 \times 10^{-9}$  g, což odpovídá tloušťce vrstvy přibližně  $0,03 \text{ nm}^1$ . Ze své podstaty se jedná o nepřímé měření, které neprobíhá přímo na substrátu. Vyžaduje tedy důslednou kalibraci. V našem případě slouží informace o tloušťce vrstvy získaná křemennou mikrováhou pouze pro provozní účely.

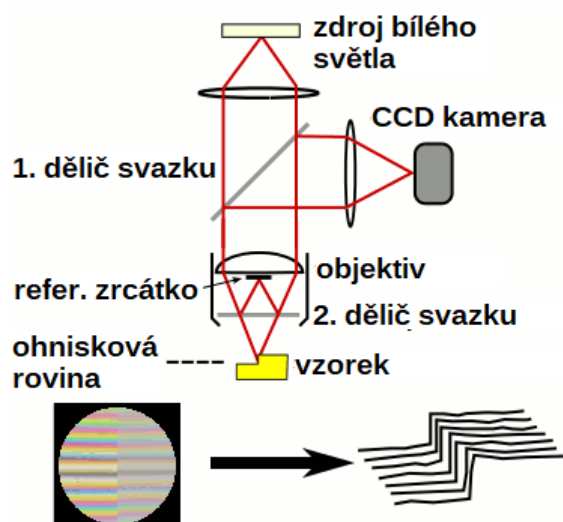
## Interferometrie v bílém světle

Druhou metodou použitou k určení tloušťky vrstvy je *interferometrie v bílém světle* (angl. White Light Interferometry – WLI). K tomuto měření byl využit optický profilometr NewView 7300. Základem měřidla je Michelsonův interferometr s velice přesným piezoposuvem skenovacího stolku. Principiální schéma je na obrázku 4.1. Světlo ze zdroje prochází 1. děličem svazku, objektivem, 2. děličem a dopadá na žádané místo na vzorku. Odsud se odráží a spojí se se s referenčním svazkem odraženým od zrcátka. Společně pak putují do detektoru, obvykle CCD kamery. Informace o povrchu vzorku je nesena měřicím svazkem v podobě fázového zpoždění. Měřicí a referenční větve spolu interferují. Jelikož je zdrojem bílé světlo s relativně nízkou koherenční délkou, získáme největší signál právě tehdy, když je vzdálenost zkoumaného místa na vzorku a referenčního zrcátka stejná. Principem metody je tedy stanovit při jakém vertikálním posuvu stolku došlo k nejvyšší intenzitě signálu v daném pixelu.

Metoda měří najednou v celém zorném poli. Skenování probíhá pouze ve vertikálním směru (rozlišení tohoto přístroje je  $0,1 \text{ nm}$ ). Abychom mohli tímto

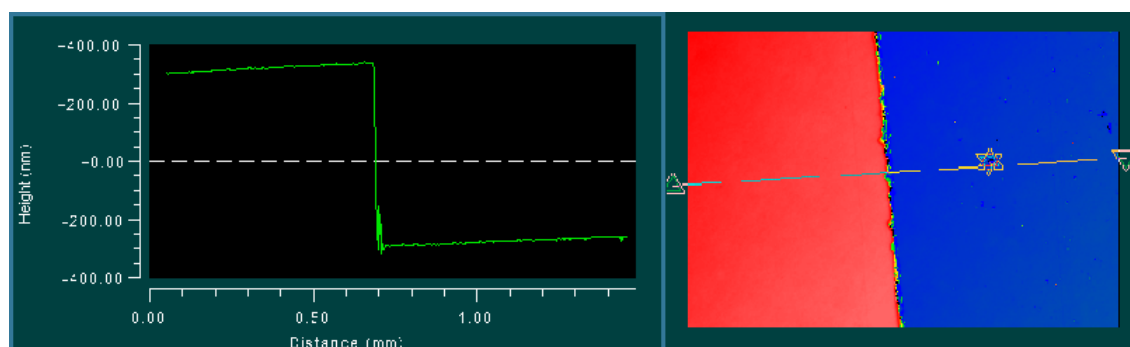
---

<sup>1</sup>K výpočtu byl použit materiál  $\text{TiO}_2$  s  $\rho = 4,26 \text{ g/cm}^3$



**Obrázek 4.1:** Schematické uspořádání interferometru v bílém světle (WLI). Reprodukováno z (Schmit et al., 2007).

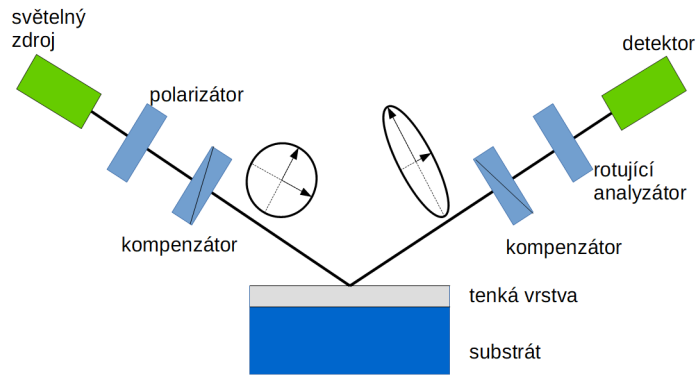
způsobem změřit tloušťku vrstvy, potřebujeme mít na vzorku ostře ohraničený přechod z vrstvy na substrát, např. schodový profil. Toho lze docílit zakrytím části vzorku při depozici. Na obrázku 4.2 je zobrazen výškový profil vzorku v oblasti ostrého přechodu vrstvy na substrát.



**Obrázek 4.2:** Příklad výsledku měření schodového profilu rozhraní vrstva substrát pomocí interferometrie v bílém světle.

## Spektroskopická elipsometrie

Poslední použitou metodou k získání informací nejen o tloušťce vrstvy, ale i průběhu indexu lomu a absorpčních koeficientů, je *spektroskopická elipsometrie*. Tato metoda využívá jevu, kdy při odrazu polarizovaného světla od zkoumaného vzorku dojde ke změně jeho polarizace. Tato změna je závislá na indexu lomu, absorpčním koeficientu a tloušťce vrstvy. Na obrázku 4.3 je zobrazeno schématické uspořádání elipsometru.

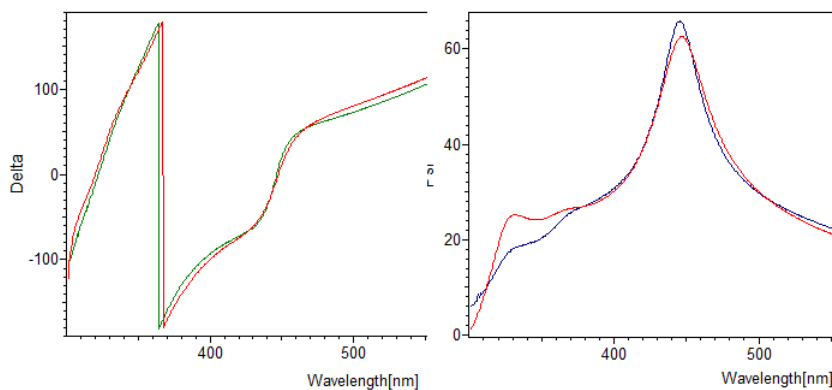


**Obrázek 4.3:** Principiální uspořádání elipsometru.

Světlo ze světelného zdroje je lineárně polarizováno a dopadá na povrch zkoumaného vzorku. Zde dojde ke změně jeho polarizace obecně na eliptickou. Po odrazu prochází světlo analyzátozem<sup>2</sup> a následovně dopadá na detektor. Zde je změřena komplexní odrazivost  $\rho_E$ . Tedy poměr Fresnelových koeficientů  $r_s$  a  $r_p$ . Naměřené hodnoty těchto poměrů jsou rozloženy základní rovnicí elipsometrie (4.3) na dva parametry: rozdíl fází světelných vln  $\Delta$  a poměr jejich amplitud  $\Psi$ .

$$\rho_E = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}. \quad (4.3)$$

Určení tloušťky a optických parametrů probíhá tak, že je nejprve sestaven model tenkovrstvého systému, a následně jsou naměřená data prokládána teoretickými spektrálními průběhy  $\Psi$  a  $\Delta$  vzešlymi z tohoto modelu. Na obrázku 4.4 je zobrazeno srovnání teoretických křivek modelu s naměřenými elipsometrickými daty. Měření



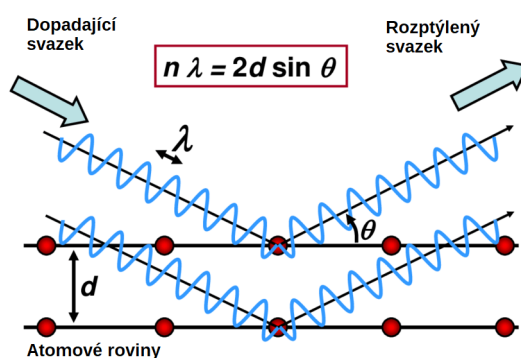
**Obrázek 4.4:** Příklady průběhů naměřených a modelovaných hodnot  $\Psi$  a  $\Delta$  jako funkcí vlnové délky.

probíhá na elipsometru SentechSE850. Jako výchozí hodnota parametru tloušťky vrstvy byla vždy zadána hodnota zjištěná z měření na WLI. K popisu disperze PZT byl použit Tauc-Lorenzův model (Jellison – Modine, 1996) se dvěma oscilátory.

<sup>2</sup>Jedná se o lineární polarizátor, který během měření rotuje a analyzuje polarizační stav světla odraženého od vzorku.

## 4.2 Určení krystalické struktury

Na základě informace o krystalické struktuře vrstvy je možné zhodnotit úspěšnost depozice a zřihacího procesu. Základní metodou pro zjištění prostorového uspořádání stavebních částic materiálů (atomů, molekul) je rentgenovská difraktometrie. Vychází se ze skutečnosti, že vzdálenosti mezi atomy (typicky zlomky nm) jsou podobné jako vlnové délky odpovídající rentgenové oblasti spektra elektromagnetického vlnění (10 nm – 10 pm). Schematické znázornění je na obrázku 4.5. Dopadající paprsky



**Obrázek 4.5:** Schématické znázornění interference rentgenových vln na krystalových rovinách. Převzato z (Nasir et al., 2018).

rentgenového záření se při dopadu na materiál s pravidelným uspořádáním stavebních buněk chovají stejně jako viditelné světlo při dopadu na mřížku. Dochází k difrakci/ohybu a následně k interferenci na stínítku, resp. detektoru difraktometru. K interferenčnímu maximu dochází při splnění *Braggovy rovnice*:

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta). \quad (4.4)$$

Zde je  $\lambda$  vlnová délka rentgenového záření dopadajícího na vzorek,  $n$  je celočíselná hodnota,  $\Theta$  je úhel dopadu a  $d$  je vzdálenost krystalových rovin. Je-li tato rovnice splněna jsou při difrakčním úhlu  $\Theta$  vlny ve fázi a na detektoru je zachycena maximální intenzita. Výsledkem celého měření jsou tedy intenzity signálu v závislosti na úhlu  $\Theta$ .

## 4.3 Chemické složení a topografie

Další důležitou informací, která nám dá do souvislosti vliv procesních parametrů na vlastnosti vrstvy je údaj o jejím chemickém složení a topografii povrchu. Tyto informace byly získány pomocí skenovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil.

### 4.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro zjišťování kvalitativních vlastností vrstev se s výhodou používá *rastrovací elektronová mikroskopie* (angl. Scanning Electron Microscopy – SEM) s *energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií* (angl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX), která je schopna zjistit jak chemické složení materiálu tak topografii povrchu s vysokým rozlišením. Princip funkce je ekvivalentní klasickému světelnému mikroskopu se skleněnými čočkami, který je ovšem ve své rozlišovací schopnosti omezen vlnovou délkou použitého světla ve viditelné oblasti (cca 0,4 – 0,78  $\mu\text{m}$ ). Elektronový mikroskop překonává toto omezení použitím elektronového svazku a jako ekvivalentu skleněných čoček se používají čočky magnetické. Je využito faktu, že každá pohybující se částice má dle de Broglieho hypotézy kromě korpuskulárních vlastností také vlastnosti vlnové.

Použijeme-li pro přepočítání elektronů na vlnovou délku de Broglieho rovnici, pro jednoduchost v nerelativistické variantě

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}}, \quad (4.5)$$

získáme vlnovou délku elektronu urychleného 10 kV:  $\lambda = 12$  pm. Vlnová délka elektronu ale není jediným limitujícím faktorem pro rozlišení mikroskopu. Kvůli aberacím magnetických čoček a jiným omezením se skutečná rozlišovací schopnost pohybuje okolo 1 nm. Kromě obrázku povrchu, je možné pomocí elektronové mikroskopie zjišťovat orientační zastoupení jednotlivých složek PZT. To je realizováno detektorem EDX, kterým je vyhodnocováno charakteristické rentgenové záření způsobené rekombinací elektronů z vyšších hladin do děr v hladinách nižších.

### 4.3.2 Mikroskopie atomárních sil

Výškový profil vzorku byl získán pomocí *mikroskopu atomárních sil* (angl. Atomic Force Microscopy – AFM). Přestože získáme podobné rozlišení jako pomocí SEM, elektronová mikroskopie poskytuje pouze dvourozměrnou projekci povrchu. Pomocí AFM získáme o povrchu 3D informaci. Princip této metody je poměrně přímočarý. Výškový profil vzorku je měřen pomocí hrotu, kterým je skenován povrch. Samotný hrot je umístěn na pružném nosníku, jenž svým průhybem vychyluje laserový paprsek. Pozice paprsku je vyhodnocována fotodetektorem.

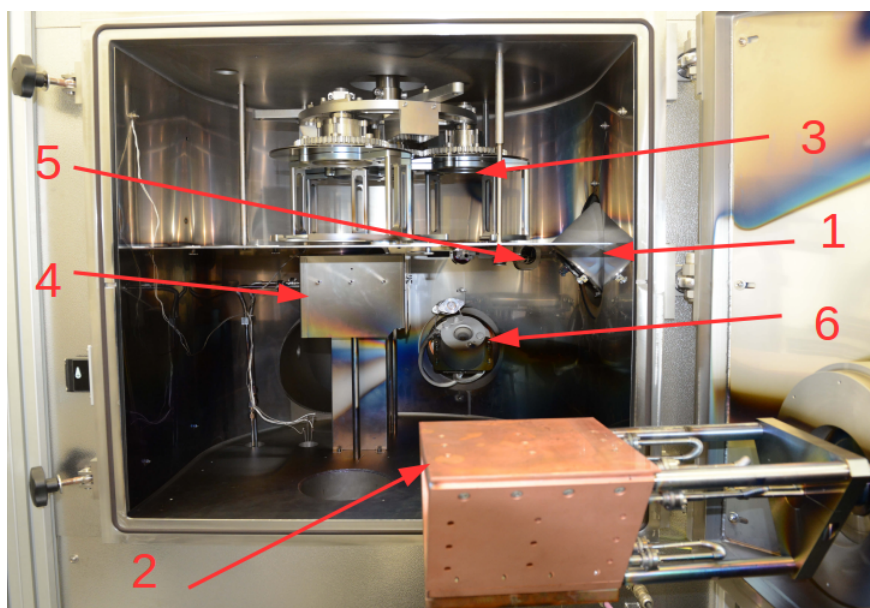
## 5 Popis technologie napařování tenkých vrstev PZT

V této kapitole bude uveden popis *duálního napařovacího systému vybaveného iontovou asistencí* (angl. Dual Ion Beam Sputtering – DIBS), na kterém probíhalo nanášení PZT vrstev. Jeho popis je nezbytný k pochopení kontextu výsledků vědeckých aktivit prezentovaných v této disertační práci. Do popisu technologických zařízení, které byly použity v této práci, nebude zahrnutá *vakuová napařovačka*, neboť v ní probíhalo nanášení bariérových vrstev a elektrod, které nebyly stěžejní pro dosažení cílů prezentovaných v této práci. Kromě popisu DIBS systému pojednává tato kapitola také o charakterizaci svazku asistenčního iontového děla a také o tom jakým způsobem byly na nanášení vrstev připravovány substráty.

### 5.1 Duální napařovací systém s iontovou asistencí

Napařování s iontovou asistencí je technika spojující depozici iontovým dělem s iontovou asistencí. Jde tedy vlastně o IBS systém obohacený o asistenční iontové dělo. Fotografie našeho systému s popisem je na obrázku 5.1. Napařování probíhá mřížkovým iontovým dělem KDC75 (1). Pracovním plynem napařovacího děla je argon. Terče jsou umístěny na otočném vodou chlazeném držáku (2), který má tři pozice. Otáčení držáku je zajištěno krokovým motorem. Naklápěním držáku je tedy možné řídit úhel dopadu iontů na terč. Standardně je terč vodorovně, což znamená, že ionty dopadají na terč pod úhlem  $45^\circ$ . V horní části komory je otočný držák substrátu s nezávislým planetovým pohybem (3) a ohříváč substrátu (4). Depoziční rychlost a aktuální tloušťka vrstvy je měřena krystalovou mikrováhou (5). V zadní části komory je umístěno asistenční iontové dělo EH400HC (6). Vakua je dosahováno dvoustupňovým čerpacím systémem (šroubová vývěva a turbomolekulární vývěva s kryopastí). Mezní dosažitelný tlak je  $1,7 \times 10^{-5}$  Pa. Doba potřebná k vyčerpání komory na tlak pro depozici se obvykle pohybuje přibližně okolo jedné hodiny.

Rotační držák nám umožňuje upevnit substráty s průměrem 200 mm. Jeho konstrukce umožňuje planetový pohyb s proměnným poměrem. Konstrukční uspořádání



Obrázek 5.1: Fotografie DIBS systému.

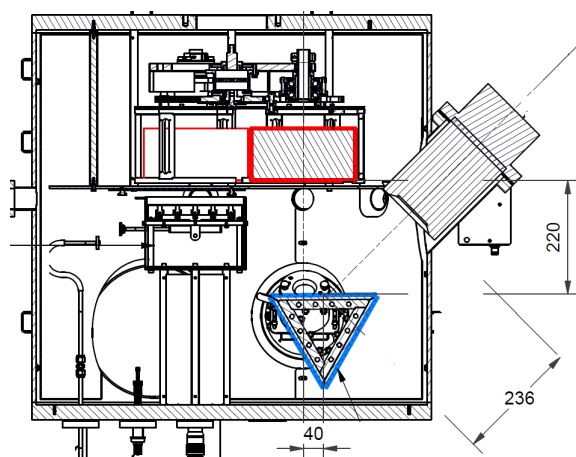
komory je koncipováno tak, že obsahuje tři důležité pozice pro substráty: odpočívací, ohřívací a naprašovací. Chceme-li substrát ohřívát během naprašování musíme rotovat držákem kolem centrální osy stroje, reálná rychlost naprašování nám tak klesne přibližně na 1/6. Maximální teplota dosažitelná ohřevem je 300 °C.

### 5.1.1 Držák naprašovacího terče

Naprašování multivrstev je řešeno třípozicovým, otočným, vodou chlazeným držákem terčů. V průběhu depozice je možné nanášet tři různé materiály. Vždy však pouze jeden v daném čase a simultánní depozice není možná. Terče jsou na měděné plotny držáku lepeny teplovodivým vakuovým lepidlem, čímž je zajištěno jejich správné chlazení. Plotny umožňují umístění terčů čtvercového tvaru velikosti 200×200 mm. Vzhledem k rozložení proudové hustoty iontového svazku (Více detailů je uvedeno v části 7.1.1.) primárního iontového děla jsou pro úsporu materiálu osazovány kruhové terče s průměrem 200 mm. Pro každý vakuový systém tohoto typu je velmi důležitá jeho geometrie. Především vzájemné umístění odprašovacího zdroje a substrátu. Geometrické uspořádání s vyznačenými důležitými rozměry je na obrázku 5.2.

V první fázi výzkumu byl pro naprašování vrstev vybrán keramický PZT terč s poměry  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52}]\text{O}_3$ . Fyzikální princip naprašování předpokládá, že v ideálním případě je poměr složek v terči a v nanesené vrstvě shodný. V pozdější fázi výzkumu se ukázalo, že bude nutné najít způsob, jak složení PZT vrstvy cíleně ovlivňovat. To ale náš DIBS systém s jedním naprašovacím zdrojem nativně neumožňuje. Řešení tohoto problému bylo nakonec nalezeno. Jeho popis bude uveden v části 7.1.

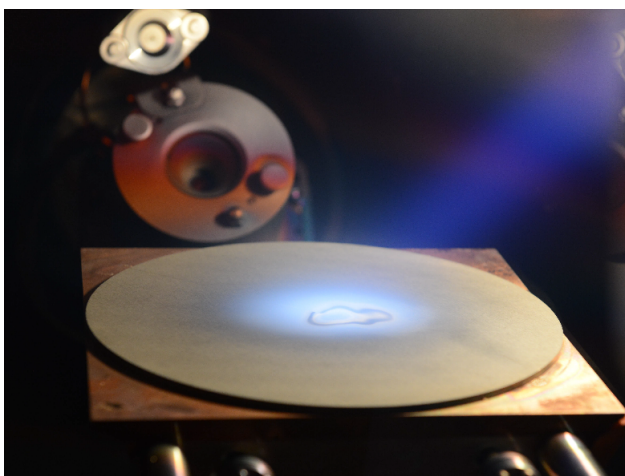




Obrázek 5.2: Geometrické uspořádání KDC75, držák terče a substrát.

### 5.1.2 Primární odprašovací iontové dělo – KDC75

Primárním naprašovacím dělem je KDC75 od firmy Kaufman & Robinson umístěné v boku vakuové komory. Pracovní plyn (argon) je s řízeným průtokem připouštěn do děla, kde je pomocí vysokého napětí ionizován. Ionty jsou následně urychleny napětím přivedeným na mřížku. Poté co svazek opustí dělo, mu jsou prostřednictvím neutralizátoru<sup>1</sup> dodány elektrony pro vznik makroskopicky neutrálního plazmatu. Pokud by k neutralizaci svazku nedošlo, po krátké době působení nabitého svazku na dielektrický terč by došlo k jeho nabití a odpuzování dalších iontů argonu. To by následně vedlo k zastavení naprašovacího procesu. V případě působení na vodivý terč není neutralizace svazku nutná.



Obrázek 5.3: Iontový svazek při depozici z keramického PZT terče.

Iontový svazek dopadá na terč a kinetickou energií svých iontů odprašuje jeho povrch do prostoru vakuové komory. Část energie se vstřebává do samotného terče,

<sup>1</sup>Neutralizátor svazku je realizován termoemisním vláknem.

čímž roste jeho teplota a je tedy nutné ho chladit. Vzhledem k vysoké stabilitě naprašovacího procesu a velice komplikovanému řízení iontového děla, není zavedena zpětná vazba od měření rychlosti k řízení výkonu děla. Nicméně i přes to je rychlost naprašování v čase velice stabilní a mění se v řádech desetin  $\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Jedním z výzkumných záměrů této disertační práce je zmapování vlivu parametrů iontových děl na vlastnosti vrstvy. Základní parametry jsou dané konstrukcí iontového zdroje. Jelikož se jedná o mřížkový zdroj, kinetická energie iontů se nastavuje urychlovacím napětím<sup>2</sup>  $U_b$ . Množství iontů dopadajících na terč se nastavuje řízením proudu svazku  $I_b$ . Hodnoty urychlovacího napětí mohou být v rozpětí 100 – 1200 V. Maximální hodnota iontového proudu děla je 250 mA.

### 5.1.3 Asistenční iontové dělo – EH400HC

Z hlediska této práce je nejdůležitější technologickou součástí komory takzvané *asistenční iontové dělo*. Jeho důležitost spočívá v tom, že může pozitivně ovlivnit krystalizaci rostoucí vrstvy PZT. Ověření této hypotézy je hlavním cílem této práce. Tato myšlenka i obecný princip funkce děla byl již podrobně vysvětlen v části 3.1. V této kapitole bude popsáno konkrétní asistenční dělo instalované v našem DIBS systému – EH400HC. Budou uvedeny parametry, kterými lze ovlivňovat vlastnosti iontového svazku (především energii částic a jejich plošnou hustotu) a jejich teoretický vliv na rostoucí vrstvu.



Obrázek 5.4: Fotografie asistenčního děla v provozu.

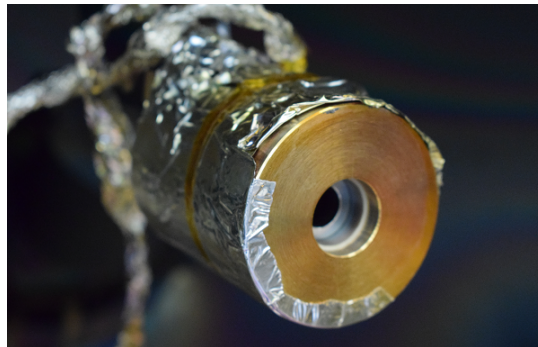
Specifikem tohoto děla je, že k neutralizaci iontového svazku využívá elektronový zdroj s dutou katodou. Výhodou tohoto způsobu neutralizace je, že při použití reaktivního pracovního plynu odpadá častá výměna termoemisního vlákna. Použití

<sup>2</sup>Při  $U_b = 1000$  V mají ionty energii 1000 eV.

reaktivního plynu (v našem případě  $O_2$ ) má svůj význam. Při naprašování PZT z kovových terčů je potřeba rostoucí vrstvu okysličit. Zároveň je žádoucí připouštět do vakuové komory co nejmenší objem plynu. Použijeme-li k okysličení vrstvy kyslík ionizovaný asistenčním dělem, můžeme snížit jeho parciální tlak ve vakuové komoře a to při stejném oxidačním účinku na vrstvu. Snížení tlaku v komoře má přímý pozitivní vliv na čistotu a porozitu vrstvy.

## Měření charakteristik iontového svazku

Primární funkcí asistenčního iontového děla je čištění a modifikace povrchu substrátu a ovlivňování vlastností rostoucí vrstvy. Takto lze ovlivnit adhezi, napětí a porozitu vrstvy. Dokonce, jak již bylo zmíněno v kapitole 3.1, i krystalickou fázi materiálu vrstvy. Základními ovládacími parametry jsou napětí a proud výboje ( $U_D$  resp.  $I_D$ ) a také druh pracovního plynu. Na rozdíl od mřížkového zdroje není u této konstrukce děla tak přímočará souvislost mezi urychlovacím napětím a energií iontů. Navíc je svazek tohoto děla rozbíhavý a tak lze jen odhadnout proudovou hustotu svazku v daném místě. Bohužel se přitom jedná o parametry, které jsou pro kvality vrstev naprosto zásadní. Z toho důvodu bylo provedeno měření parametrů iontového



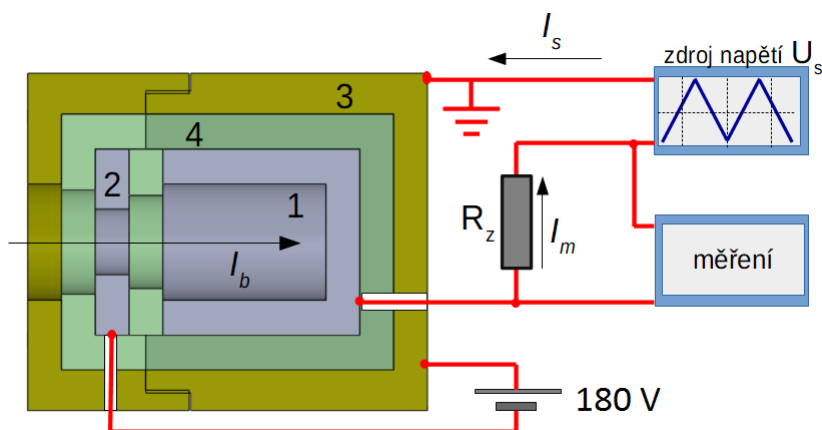
**Obrázek 5.5:** Fotografie Faradayovy sondy vyrobené v rámci řešení této disertační práce.

svazku. K tomu účelu byla navržena a vyrobena jednoduchá varianta Faradayovy sondy.<sup>3</sup> Řez Faradayovou sondou je zobrazen na obrázku 5.6. Fotografie zkonstruované sondy je na obrázku 5.5. Srdcem této sondy je vodivý lapač (1) sloužící k zachytávání iontů, které přiletí skrz otvor<sup>4</sup> deflektoru (2), na který je přivedeno záporné předpětí. Deflektor pomáhá omezovat zkreslení měření způsobené dopadajícími a zpětně odraženými elektrony<sup>5</sup>. Celá sonda je uzavřena v uzemněném kovovém pouzdře (3). Všechny kovové části jsou od sebe separovány pomocí teflonové

<sup>3</sup> I když byla Faradayova sonda zkonstruována v rámci řešení této disertační práce, je z důvodu ucelenosti a přehlednosti výkladu, její popis uveden v úvodní části práce.

<sup>4</sup>Průřez otvoru je  $1 \text{ cm}^2$ . Proudovou hustotu  $j$  tak měříme přímo v jednotkách  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

<sup>5</sup>Pokud do lapače dopadne iont i elektron zároveň, jejich účinky se odečtou. Naopak vyrazí-li dopadající iont z lapače elektron, který unikne vstupní aperturou, bude započteno o iont více.

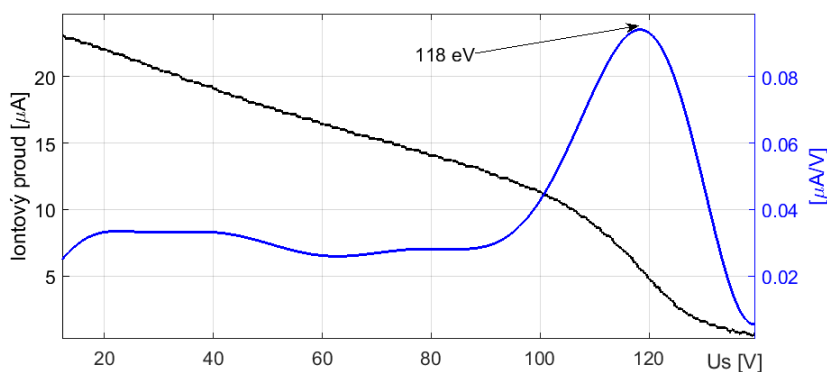


**Obrázek 5.6:** Řez Faradayovy sondy se schematickým znázorněním měření.

izolace (4). Ion, který dopadne na kovovou stěnu lapače, rekombinuje. Obvodem tak teče proud  $I_b$ , z kterého pak můžeme pomocí rovnice

$$N = \frac{1}{e} \int I_b dt \quad (5.1)$$

získat informaci o počtu iontů  $N$  dopadlých na stěny lapače za čas  $t$ . Přivedeme-li na lapač kladné předpětí, například 100 V, budou ionty mající energii menší než 100 eV odpuzeny. Měřený proud bude tedy generován pouze ionty s energií vyšší než 100 eV. To lze elegantně využít ke skenování distribuce energie iontového svazku.



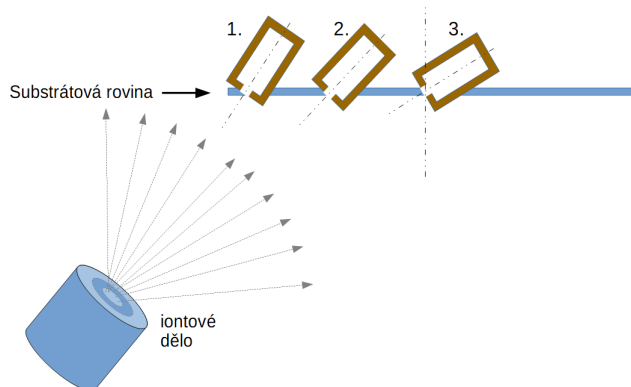
**Obrázek 5.7:** Změřené hodnoty proudu  $I_b$  a distribuce energie iontů  $dI_b/dU_s$  pro  $D_V = 120$  V a  $I_D = 0,9$  A.

V našem případě je k Faradayové sondě pro potřeby skenování připojen zdroj pilovitého signálu  $U_s$  s minimálními a maximálními hodnotami napětí 0 V a 150 V se střídou 1 : 1 a frekvencí 15 Hz. K deflektoru je připojeno stacionární napětí -180 V. Měřicí kartou měříme proud  $I_m$  procházející měřicím odporem  $R_z$  (10 kΩ). Ten je dán součtem iontového proudu  $I_b$  a proudu způsobeného napětím  $U_s$  dle vztahu

$$I_m = I_b + I_s = I_b + C_f \frac{dU_s}{dt}, \quad (5.2)$$

kde  $C_f$  je kapacita Faradayovy sondy a kabelového vedení, která změřena před spuštěním iontového svazku, kdy obvodem teče pouze proud  $I_s$ . Proud  $I_b$  získáme tak, že od změřeného  $I_m$  odečteme zaznamenaný průběh  $I_s$ . Průběh takto získaného  $I_b$  je na obrázku 5.7 vyznačen černě. Derivací  $I_b$  podle napětí  $U_s$  získáme distribuci energie iontů měřeného svazku (na obrázku 5.7 označen modře).

Pro získání charakteristik iontového asistenčního děla byla sonda umístěna v rovině substrátu postupně na tři místa, způsobem zakresleným v obrázku 5.8. Sonda byla vždy skloněna směrem k iontové asistenci tak, aby její středová osa



**Obrázek 5.8:** Umístění Faradayovy sondy při měření.

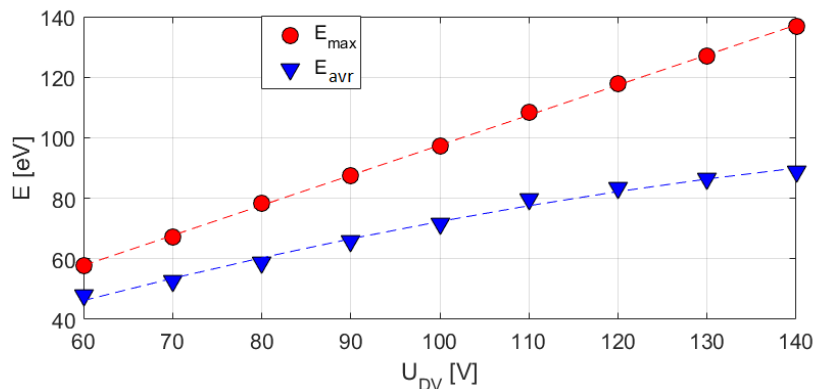
protínala aperturu iontového děla. Tabulka 5.1 uvádí změřené charakteristiky iontového svazku, tj. hodnoty střední energie iontů  $E_{avr}$  a proudová hustota  $j$ , v závislosti na parametrech iontového děla. Označení pozic sondy v tabulce odpovídá pozicím v předchozím obrázku.

**Tabulka 5.1:** Změřené charakteristiky iontového svazku.

Pozice	$U_D$	$I_D$ [A]	$E_{avr}$ [eV]	$E_{max}$ [eV]	$j$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
1.	60	0,9	47	56,5	210
	100	0,9	72	96	280
	100	1,6	73,2	95,8	350
2.	60	0,9	46,7	56	200
	100	0,9	71	97	250
	100	1,6	72,3	96,3	320
3.	60	0,9	46,7	56,2	140
	100	0,9	72,6	96,9	210
	100	1,6	74,8	95,9	260

Srovnáme-li parametry  $U_D$  a modus energie iontů v grafu 5.9 je zřejmé, že lze modus energie iontů velice dobře odhadnout tak, že  $E_{max} \approx U_D$ . Pro střední energii

iontů pak platí téměř v celém pracovním rozsahu děla  $E_{avr} \approx 0,7 \times U_D$ .



Obrázek 5.9: Závislost  $E_{max}$  a  $E_{avr}$  na napětí výboje  $U_D$  (pozice 3).

## 5.2 Příprava vzorků

### 5.2.1 Volba substrátů

Počty a materiál substrátů vychází z nároků, které na ně kladou podepoziční procesy a následná charakterizace. Požadavky, které na substrát klademe tedy jsou:

- Chemicky definované složení (pro účely chemické analýzy vrstev).
- Teplotní odolnost substrátu do 700 °C (žíhací proces).
- Průhlednost pro viditelné (angl. Visible – VIS) a blízké infračervené (angl. near infrared – NIR) záření (optická měření včetně propustnosti).

Standardně je jako substrát využíván křemíkový wafer. Vzhledem ke snahám integrace funkčních feroelektrických vrstev přímo do polovodičové technologie jde o logickou volbu. Křemík navíc vyhovuje jak v tepelné odolnosti, tak splňuje požadavek definovaného chemického složení, kdy je díky pěstování Si krystalů pro polovodičový průmysl běžně k sehnání Si s čistotou 99,9999 %. V našem případě byl použit jednostranně leštěný křemíkový wafer s orientací (100) a tloušťkou 500  $\mu\text{m}$ .

Kromě krystalové struktury, topografie a chemického složení budou měřeny i optické vlastnosti vrstvy včetně optické propustnosti. Z tohoto důvodu bylo nutné kromě křemíku použít jako jeden ze substrátů i průhledný materiál schopný absolvovat žíhací proces. Díky své výborné tepelné odolnosti a vyhovujícím optickým vlastnostem<sup>6</sup> byl za materiál vzorku pro optická měření zvolen tavený křemen (amorfní  $\text{SiO}_2$ ).

<sup>6</sup>Teplota tání  $\text{SiO}_2$  je 1610 °C a spektrální propustnost 200 nm až 2,1  $\mu\text{m}$  (Haynes, 2016)

## 5.2.2 Čištění substrátů

Nezbytnou procedurou obecně při nanášení tenkých vrstev jakoukoliv technologií je účinné čištění povrchu substrátu. V našem případě bylo čištění rozděleno do dvou fází. První probíhala mimo vakuovou komoru. Druhá fáze, čištění povrchu vzorků argonovými ionty, byla již součástí depozičního procesu. Celý čisticí proces probíhal následovně:

1. Čištění saponátem s demineralizovanou vodou – odstranění hrubých nečistot.
2. Čištění Acetonem – odstranění povrchově adherovaných lipidů a minerálních a organických olejových částic.
3. Čištění v ultrazvukové myčce směs demineralizované vody s isopropylalkoholem.
4. Zahřívání a sušení.
5. Bombardování povrchu argonovými ionty ( $E_{avr} = 120 \text{ eV}$ ,  $j = 120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) – odstranění uhlovodíkových zbytků, desorbce vody, odprášení několika atomárních vrstev materiálu.

Křemíkové vzorky byly na držák substrátu připevňovány pomocí kaptonové pásky. Ta sloužila zároveň i jako maskovací clona, pro potřeby měření skutečné tloušťky nanesené vrstvy (odlepením pásky vznikl schodový profil substrát-vrstva). Křemenné vzorky byly usazovány přímo do držáku s osazením.





## 6 Studium přímého naprašování PZT vrstvy z keramického terče

Náš experimentální výzkum naprašování PZT vrstev vycházel z použití standardního směsného keramického PZT terče, tak jak to vyžaduje technologické vybavení komory. Složení terče bylo blízké MPB, tedy  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52}]\text{O}_3$ . Vliv depozičních parametrů a mezi nimi i účinky iontových děl na keramický PZT terč a rostoucí vrstvu byl předmětem výzkumu, který byl prováděn ve spolupráci s Jiřím Hlubučkem, který některé závěry shrnul ve své diplomové práci (Hlubuček, 2016). S keramickým terčem se při některých režimech naprašování opakovaně dařilo nanášet tenké PZT vrstvy, které po žíhání vykazovaly vysoký podíl perovskitu. V souladu s literaturou (Liu et al., 2000; Bouregba et al., 2000; Aoki et al., 1995) byl také potvrzen pozitivní vliv titanové bariérové vrstvy mezi křemíkovým substrátem a PZT vrstvou. Probíhaly také experimenty porovnávající různé žíhací křivky. V průběhu výzkumu se ovšem ukázalo, že úbytky olova ve vrstvě způsobené především iontovou asistencí jsou natolik výrazné, že znemožňují krystalizaci na perovskit. To zcela vyloučilo možnost dále pokračovat v ověření naší hypotézy o pozitivním vlivu iontového bombardování na krystalizaci PZT vrstvy (viz. kapitola 3.1).

Zásadní výstupy této části výzkumu, týkající se především závislosti změn koncentrace olova na parametrech depozice, budou uvedeny v této kapitole. Mohou nám totiž orientačně nastínit, jak velké ztráty olova bude nutné pro zachování správné stechiometrie kompenzovat.

### 6.1 Vliv iontových děl

Vzhledem k zaměření práce, je zřejmě nejzajímavějším sdělením experimentů s keramickým terčem vliv iontových děl na rostoucí vrstvu. Obě děla slouží k rozdílnému účelu. Ionty primárního děla dopadají na terč a iontová asistence míří na povrch substrátu. Bude ukázáno, že v důsledku toho, mají děla na koncentraci olova ve vrstvě protichůdný vliv.

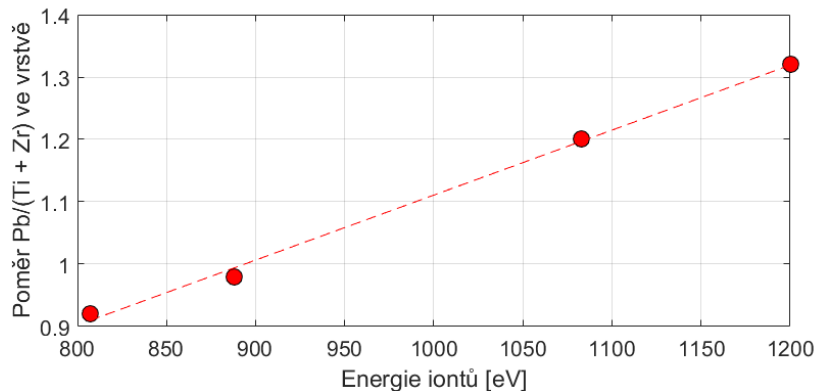
### 6.1.1 Primární dělo KDC75 - vliv energie iontů

Pro určení vlivu energie argonových iontů primárního děla byla připravena série vzorků (PZT na Si substrátech) při různých výkonových hladinách odprašovacího děla. Jejich kompletní přehled včetně depozičních parametrů je uveden v tabulce 6.1. Vzorky byly podrobeny chemické analýze a z výsledných dat je jasně patrné, že se zvyšující se energií iontů dopadajících na terč, roste zastoupení olova ve vrstvě (viz. graf 6.1), zatímco koncentrace zirkonu a titanu odpovídá koncentraci těchto materiálů v terči. Nanesená tloušťka byla u všech vzorků 380 nm a teplota substrátu byla 110 °C.

Tabulka 6.1: Vliv Výkonu KDC75 na chemické složení vrstvy.

Vzorek	$U_b$ [V]	$I_b$ [mA]	Pb	Ti	Zr
S1.11	807	179	0,92	0,5	0,5
S1.12	888	210	0,98	0,5	0,5
S1.13	1083	300	1,20	0,5	0,5
S1.14	1200	363	1,32	0,5	0,5

Tento výsledek souhlasí i s provedenou analýzou naprašovacího terče. Ta byla provedena po viditelných změnách jeho povrchu. Bylo zjištěno, že v místech kam dopadal iontový svazek je zastoupení olova přibližně o 80 procent nižší, než v méně exponovaných oblastech. Tento jev souvisí s vyšší *výtěžností naprašování*  $PbO^1$  oproti



Obrázek 6.1: Vliv energie iontů KDC75 na poměr  $Pb/(Ti + Zr)$ .

oxidům zirkonu a titanu a také s postupným ustalováním rovnováhy povrchu terče. O *výtěžnosti naprašování*  $Y$  bude podrobně pojednávat kapitola 7.1.2. Prozatím stačí jen informace, že se jedná o veličinu udávající průměrný počet částic terče odprašených jednou částicí projektilu (v našem případě je projektillem argonový iont).

<sup>1</sup>K podobným závěrům došli také autoři v článku (Remiens et al., 1995).

## 6.1.2 Asistenční dělo

Stejný trend ukázaly i experimenty, při nichž bylo použito asistenční iontové dělo bombardující povrch substrátu při depozici. Ukázalo se, že vrstvu ovlivňuje nejen energie iontů, ale i složení pracovního plynu iontové asistence. Potvrdil se předpoklad, že kyslík způsobuje menší ztrátu olova ve vrstvě než argon, což je opět způsobeno nižší výtěžností naprašování při bombardování kyslíkem.

### Vliv energie iontů

Vliv energie iontů byl zkoumán na sadě šesti vzorků (tabulka 6.2). Iontová asistence může z principu způsobovat sekundární odprašování materiálu z povrchu substrátu. Zvláště, když se zde pohybujeme v takzvané *lavinové oblasti*<sup>2</sup> (angl. knock-on regime). Platí zde relace, že čím vyšší je energie dopadajících iontů, tím výraznější vliv hraje sekundární odprašování. Graf na obrázku 6.2 ukazuje poměr olova v

**Tabulka 6.2:** Vliv energie iontů iontové asistence na chemické složení vrstvy.

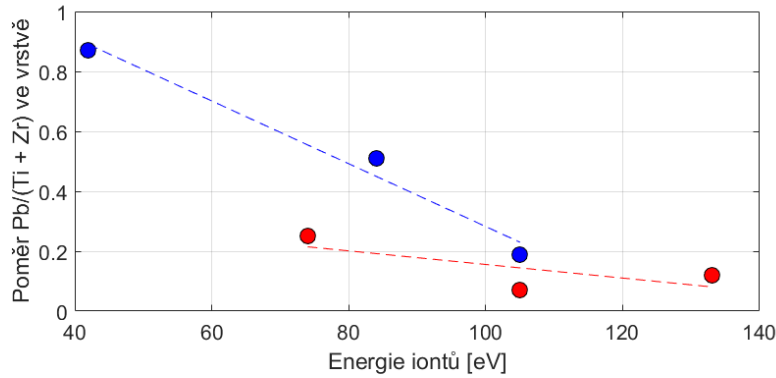
Vzorek	$U_b$ [V]	$I_b$ [mA]	$E_{avr}$ [eV]	Pb	Ti	Zr
S2.17	1000	258	84	0,25	0,47	0,53
S1.18	1000	258	105	0,07	0,48	0,52
S1.19	1000	258	133	0,12	0,48	0,52
S1.22	1200	363	42	0,87	0,50	0,50
S1.21	1200	363	84	0,51	0,50	0,50
S1.20	1200	363	105	0,19	0,48	0,52

závislosti na střední energii iontů EH400HC. Srovnáme-li grafy na obrázcích 6.1 a 6.2, je zde dobře patrný opačný účinek obou děl. Vyšší energie iontů primárního děla (KDC75) způsobuje větší přebytek Pb ve vrstvě a částečně tak kompenzuje jeho ztrátu způsobenou asistenčním zdrojem.

### Vliv pracovního plynu

Pro určení vlivu pracovního plynu iontové asistence byly naneseny vzorky při jeho různých složeních: pouze Ar, směs Ar + O<sub>2</sub> a pouze O<sub>2</sub>. Složení pracovního plynu a poměry Pb, Ti a Zr ve výsledné vrstvě je možné zjistit v tabulce 6.3. Ostatní nastavení iontových děl bylo u všech těchto depozic shodné (KDC75:  $U_b = 1200$  V,

<sup>2</sup>Tak je nazýván režim interakce povrchu terče s ionty s energiemi  $50 \text{ eV} < E < 1 \text{ keV}$ , kde již dochází ke kaskádním srážkám. Více je možné se dovědět například z práce (Powell – Rossnagel, 1999).



**Obrázek 6.2:** Vliv energie iontů EH400HC na poměr Pb/(Ti + Zr).

$I_b = 300$  mA, EH400HC:  $U_D = 84$  eV,  $I_D = 120$  mA). V grafu 6.3 je vynesena

**Tabulka 6.3:** Vliv složení pracovního plynu na poměr olova ve vrstvě.

Vzorek	Ar [ccm]	O <sub>2</sub> [ccm]	Pb	Zr	Ti
<b>S2.21</b>	6	0	0,51	0,50	0,50
<b>S3.23</b>	3,3	2,7	0,86	0,51	0,49
<b>S3.27</b>	3,8	3,1	0,80	0,51	0,49
<b>S3.28</b>	5,6	1,8	0,76	0,51	0,49
<b>S3.29</b>	5,3	1	0,53	0,52	0,48
<b>S5.36</b>	0	10	1,04	0,50	0,50

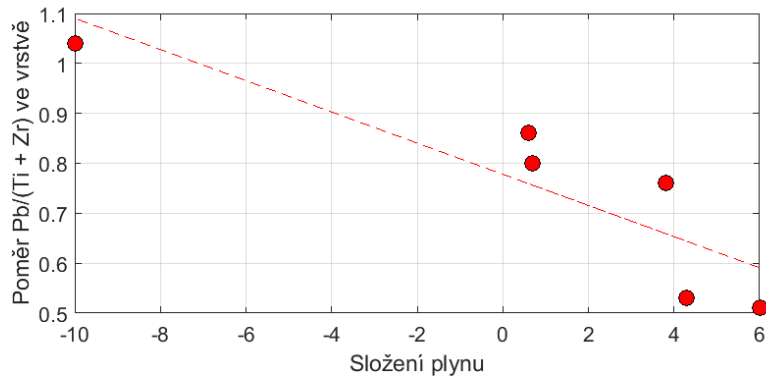
závislost poměrného zastoupení olova (Pb/(Ti + Zr)) na složení pracovního plynu. Dle předpokladu<sup>3</sup> je úbytek olova tím nižší, čím větší je zastoupení kyslíku ve směsi pracovního plynu. Jako příklad jsou v tabulce 6.4 uvedeny hodnoty  $Y_{Pb}$ ,  $Y_{Zr}$  a  $Y_{Ti}$  při použití Ar a O<sub>2</sub> jako projektilu při kolmém dopadu na terč. Je patrné, že při

**Tabulka 6.4:** Výtěžnost naprašování při energii projektilů Ar a O<sub>2</sub> = 84 eV a kolmém dopadu.

Projektil	$Y_{Pb}$	$Y_{Zr}$	$Y_{Ti}$
<b>Ar</b>	0.856	0.058	0.052
<b>O<sub>2</sub></b>	0.372	0.036	0.054

použití O<sub>2</sub> je vliv sekundárního odprašování oproti Ar významně redukován.

<sup>3</sup>Je předpokládáno, že projektilu s větší relativní atomovou hmotností přísluší vyšší  $Y$ .



**Obrázek 6.3:** Vliv složení Ar/O<sub>2</sub> pracovního plynu EH400HC na poměr Pb/(Ti + Zr). Na nezávislé proměnné je vynesena rozdíl průtoků Ar – O<sub>2</sub>.

## 6.2 Vliv žíhacího procesu

Účelem žíhání je převést nanesenou vrstvu do žádané krystalické struktury, přičemž dynamika krystalizace vrstvy je způsobem žíhání silně ovlivněna. Vzorky byly v našem srovnání podrobeny třem různým žíhacím cyklům. Jejich parametry jsou uvedeny v tabulce 6.5.

**Tabulka 6.5:** Parametry žíhacích křivek.

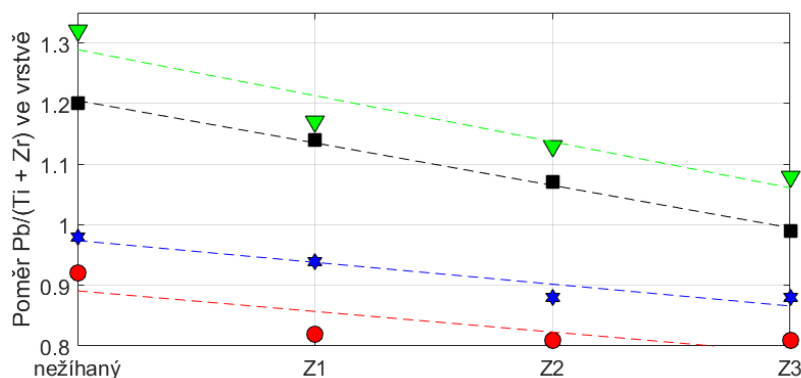
Žíhací cyklus	rampa [°C/hod]	konečná teplota [°C]
<b>Z1</b>	50	650
<b>Z2</b>	300	650
<b>Z3</b>	600	650

Vzájemné porovnání, kdy srovnávacím kritériem je únik olova při žíhání, je v tabulce 6.6. Pro názornost jsou hodnoty z tabulky zobrazeny také v grafu na

**Tabulka 6.6:** Závislost poměru olova Pb/(Ti + Zr) na způsobu žíhání.

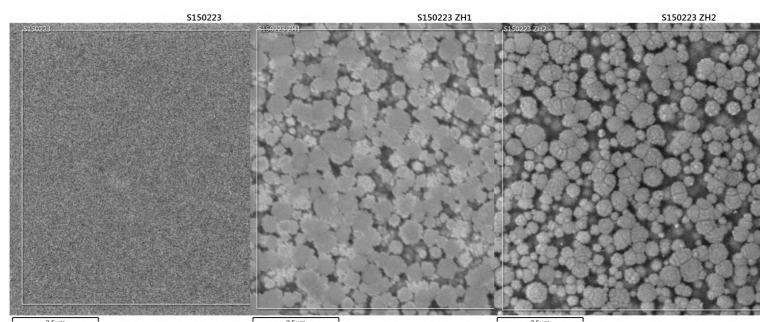
Vzorek	U <sub>b</sub> [V]	I <sub>b</sub> [mA]	bez žíhání	Z1	Z2	Z3
<b>S1.11</b>	807	179	0,92	0,81	0,81	0,82
<b>S1.12</b>	888	210	0,98	0,88	0,88	0,94
<b>S1.13</b>	1083	300	1,20	0,99	1,07	1,14
<b>S1.14</b>	1200	363	1,32	1,08	1,13	1,17

obrázku 6.4. U všech čtyř vzorků je prokazatelná souvislost mezi délkou žíhacího cyklu a velikostí úbytku olova.



Obrázek 6.4: Vliv různých žíhacích křivek na poměr Pb/(Ti + Zr).

Na obrázku 6.5 jsou zobrazeny povrchy tří vzorků. Nežíhaného a dvou žíhaných s rozdílnými průběhy žíhacích cyklů. Měření probíhalo na rastrovacím elektronovém mikroskopu Zeiss ULTRA Plus na Technické univerzitě v Liberci v Laboratoři analytických metod Ústavu pro materiály, pokročilé technologie a inovace.



Obrázek 6.5: Povrch tří vzorků zobrazený pomocí SEM (nežíhaný, 300 °C/h a 600 °C/h).

## 6.3 Shrnutí

Shrneme-li výše uvedené výsledky, je zřejmé, že stávajícím způsobem není možné hypotézu o podpoření krystalizace PZT vrstvy pomocí iontové asistence potvrdit. Iontová asistence způsobuje již při malých hodnotách  $E_{avr}$  výraznou redukci poměru olova ve vrstvě. Ten zjevně klesá s rostoucí  $E_{avr}$  dopadajících iontů. Při potlačování tohoto efektu snižováním  $E_{avr}$  iontů asistenčního děla jsme omezeni spodní hranicí, při které asistenční dělo ještě udrží stabilní výboj (hranice  $E_{avr}$  je kolem 50 eV). Nižších energií již dělo není schopné dosáhnout. Výsledkem je situace, kdy je potřeba najít způsob, jak kontrolovaně řídit složení vrstvy a kompenzovat tak očekávané úbytky olova. Jelikož je v našem DIBS systému k dispozici pouze jeden odprašovací iontový zdroj, předpokládá tato situace použití nějakého nekonvenčního řešení. Jeho popisem se zabývá následující kapitola.

## 7 Řízení stechiometrie vrstvy v systému IBS s jedním dělem

Z výsledků experimentů se vzorky nanesenými pomocí keramického terče vyplynula nutnost kompenzovat výrazné úbytky olova v rostoucí PZT vrstvě. DIBS systém se stávajícím technologickým vybavením<sup>1</sup>, ale z principu žádnou možnost řízení složení vrstvy neumožňuje. Jedinou konvenční možností jak zvýšit koncentraci olova je použít keramický terč s jeho nadbytkem. Tento postup je vhodný, pokud máme ustálený technologický proces a víme přesně, jaký přebytek olova v terči potřebujeme. V našem případě je toto řešení diskvalifikováno experimentální povahou celého depozičního procesu. Znamenalo by to totiž vlastnit celou sadu terčů s různými koncentracemi olova a ty dle potřeby měnit.

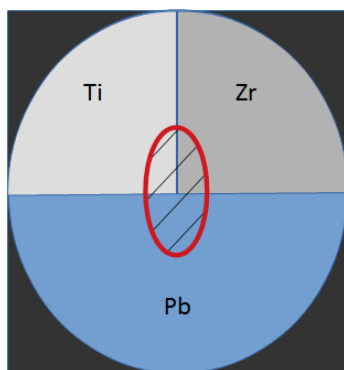
Východiskem z této zdánlivě neřešitelné situace se ukázal být speciálně sestavený terč s prostorově oddělenými oblastmi jednotlivých složek PZT v podobě kovových segmentů (Pb, Zr, Ti). V následujících částech této práce bude tento terč nazýván jako *kovový segmentový terč*. Jedná se o původní koncept, který vznikl v rámci řešení této disertační práce. Vytvoření teoretického modelu segmentového terče a návrh metody přesného řízení stechiometrie v systému s jedním dělem je jedním z nejvýznamnějších výsledků této práce.

### 7.1 Kovový segmentový terč

Konstrukce tohoto terče, který je původním výsledkem této práce, vychází z předpokladu, že iontový svazek má v místě dopadu nezanedbatelný průřez přibližného tvaru elipsy s délkou hlavní poloosy 37,5 mm a vedlejší poloosy 25 mm (viz kapitola 7.1.1). Složíme-li terč ze segmentů, jejichž společný styčný bod umístíme do oblasti dopadu iontového svazku, může situace vypadat jako na obrázku 7.1. Zde je plocha, na kterou dopadá svazek ohraničena červeně. Je zřejmé, že je exponovaná plocha dostatečně velká k tomu, aby zahrnula všechny tři materiály.

---

<sup>1</sup>Je zde pouze jedno naprašovací iontové dělo a v jeden okamžik je tak možné naprašovat pouze z jednoho terče.



**Obrázek 7.1:** Možné rozložení materiálů děleného terče. Plocha kam orientačně dopadá iontový svazek je vyznačena červeně.

Za předpokladu, že se změna stechiometrického poměru nanášené směsi odvíjí mimo jiné i od změny poměru ploch jednotlivých materiálů exponovaných iontovým svazkem, lze chemické složení vrstvy cíleně měnit prostým vzájemným posuvem svazku a terče. Předpokládanou závislost poměru olova vůči zirkonu s titanem v oblaku odprášených částic nad terčem je možné odhadnout na základě znalosti (i) velikosti ploch jednotlivých segmentů  $S_{\text{Pb}}$ ,  $S_{\text{Zr}}$  a  $S_{\text{Ti}}$  děleného kovového terče, na který dopadá svazek, (ii) plošné závislosti proudové hustoty svazku na povrchu terče  $j(\mathbf{x})$ , kde  $\mathbf{x}$  je poloha bodu na povrchu terče, a (iii) na materiálových konstantách zvaných *výtěžnost naprašování* (angl. Sputtering Yield) materiálu  $Y_{\text{Pb}}$ ,  $Y_{\text{Zr}}$ ,  $Y_{\text{Ti}}$ .

*Výtěžnost naprašování* je veličina udávající průměrný počet atomů, které odpráší jeden iont dopadající na terč. Jinými slovy jde o poměr mezi počtem vyražených částic  $N_{\text{sputter}}$  ku počtu částic dopadajících  $N_{\text{impact}}$ :

$$Y = \frac{N_{\text{sputter}}}{N_{\text{impact}}}. \quad (7.1)$$

Výtěžnost je pro každý materiál terče obecně jiná a rozdíly mohou být výrazné. Pro naše účely není nezbytné znát absolutní výtěžnost, stačí nám přibližně odhadnout její relativní hodnotu (poměry výtěžností Pb:Zr:Ti). V kapitole 5.1.2 byly již uvedeny čtyři režimy interakcí iontů s povrchy při naprašování. Při odprašování primárním dělem se pohybujeme v energiích 100 eV – 1,2 keV, což odpovídá tzv. lavinovému režimu.

Při znalosti geometrického uspořádání ploch jednotlivých kovů děleného terče, plošného rozdělení hustoty dopadajícího svazku v rovině terče  $j(\mathbf{x})$ , a výtěžností naprašování použitých materiálů je možné poměr olova vůči zirkonu s titanem v oblaku odprášených částic nad terčem odhadnout pomocí rovnice:

$$\frac{N_{\text{Pb}}}{N_{\text{Ti+Zr}}} = \frac{Y_{\text{Pb}} \int_{S_{\text{Pb}}} j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_c) dS(\mathbf{x})}{Y_{\text{Ti}} \int_{S_{\text{Ti}}} j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_c) dS(\mathbf{x}) + Y_{\text{Zr}} \int_{S_{\text{Zr}}} j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_c) dS(\mathbf{x})}, \quad (7.2)$$

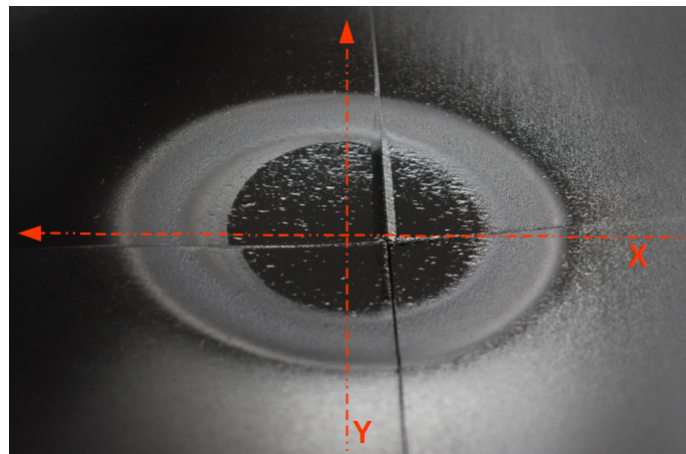
kde  $\mathbf{x}_c$  je poloha středu (tj. místa s maximální proudovou hustotou) iontového svazku na povrchu terče.



Pro konstrukci a určení definitivního uspořádání děleného terče, je tedy potřeba znát prostorovou distribuci proudové hustoty svazku  $j$  primárního iontového děla v rovině terče a výtěžnosti naprašování jednotlivých odprašovacích materiálů  $Y_{Pb}$ ,  $Y_{Zr}$  a  $Y_{Ti}$ . Určením těchto parametrů naprašování je uvedeno v následujících dvou částech.

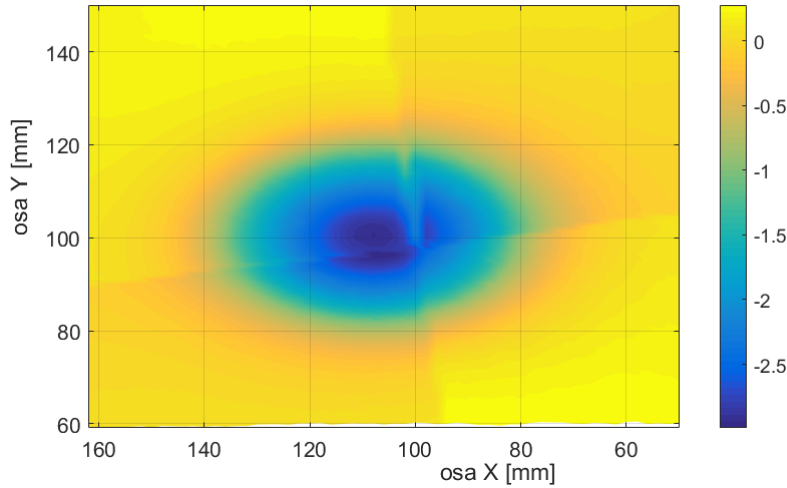
### 7.1.1 Měření distribuce iontového svazku

K měření distribuce posloužil již značně erodovaný křemíkový terč (na obrázku 7.2). Dále bylo využito faktu, že od proudové hustoty iontového svazku se přímo odvíjí množství odprášeného materiálu v daném místě terče. Úloha stanovení proudové hustoty se tedy transformovala do úlohy měření hloubkového profilu kráteru v centru terče.

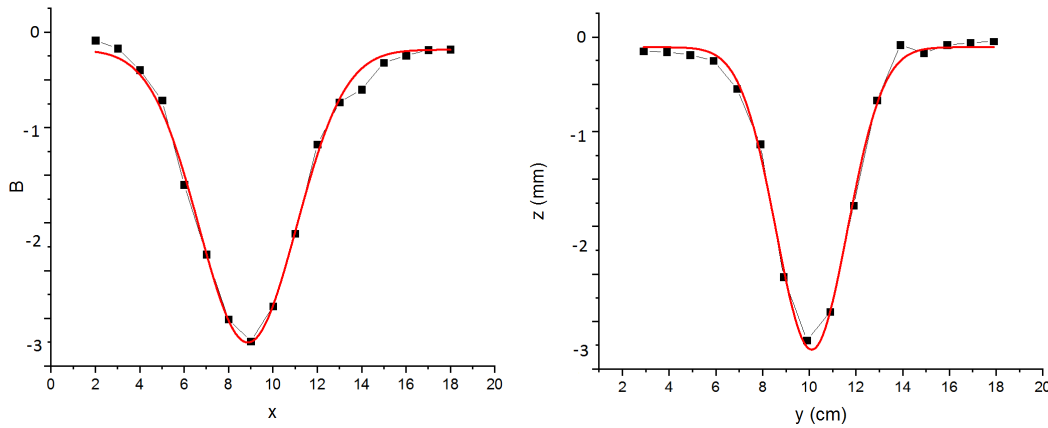


**Obrázek 7.2:** Centrální část terče spojeného ze čtyř křemíkových desek. Hloubkový profil erodované části byl využit k měření relativní proudové hustoty iontového svazku.

Na obrázku 7.3 je zobrazený změřený hloubkový profil. Měření probíhalo pomocí 3D dotykového profilometru Mitutoyo. Osa  $X$  je umístěna rovnoběžně s průmětem osy iontového svazku do roviny terče. Osa  $Y$  je k ose  $X$  kolmá, stejně jak je to vyznačeno na obrázku 7.2. Řezy rovnoběžné s osou  $X$  resp.  $Y$  procházející nejhlubším místem kráteru jsou na obrázku 7.4 proloženy odpovídajícími Gaussovými křivkami. Společný vrchol proložených křivek nám tedy udává pozici středu iontového svazku v rovině terče. Poměr pološírek Gaussových křivek odpovídá dopadu svazku pod úhlem  $45^\circ$ , což je souladu se skutečným geometrickým uspořádáním v komoře (viz část 5.1.2). V následující části práce bude předpokládáno, že normalizovaný hloubkový profil kráteru odpovídá normalizované proudové hustotě  $j$  v rovině terče.



**Obrázek 7.3:** Výsledek měření hloubky krátera na dotykovém 3D profilmetru Mitutoyo.



**Obrázek 7.4:** Profily krátera v osách  $X$  a  $Y$ . Červená křivka znázorňuje proloženou Gaussovu funkci.

### 7.1.2 Určení výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr a Ti terč

Při odhadu výtěžnosti byla použita Sigmundova teorie (Sigmund, 1969) v upravené formě dle Yamamury (Yamamura – Tawara, 1996). Dle této teorie lze výtěžnost popsat semiempirickou rovnicí ve tvaru:

$$Y(E) = 0,042 \frac{Q(Z_2) \alpha^*(M_2/M_1)}{U_s} \cdot \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0,3}} \left[ 1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s, \quad (7.3)$$

kde

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + (M_1/7)^3}, \quad (7.4)$$

dále  $U_s$  je povrchová vazná energie v eV (u jednoprvkových terčů lze použít hodnotu sublimační energie),  $M_1$  a  $M_2$  jsou relativní atomové hmotnosti projektilu (v našem

případě argonu) a atomů terče v atomových hmotnostních jednotkách (amu),  $Z_1$  a  $Z_2$  jsou atomová čísla atomů projektilu a terče,  $E$  je energie projektilů v eV, koeficienty  $s(Z_2)$ ,  $Q(Z_2)$  a  $W(Z_2)$  jsou bezrozměrné parametry, jejichž hodnoty použité ve výpočtu výtěžností naprašování jsou uvedeny v tabulce 7.1. Tabulkové hodnoty

**Tabulka 7.1:** Atomová čísla  $Z_2$ , hodnoty povrchové vazné energie  $U_s$  a numerické hodnoty parametrů  $Q(Z_2)$ ,  $W(Z_2)$  a  $s(Z_2)$  kovů složeného terče použité při výpočtu výtěžností naprašování. Převzato z (Yamamura – Tawara, 1996; Seah et al., 2005).

Kov	$Z_2[1]$	$U_s[\text{eV}]$	$Q[1]$	$W[1]$	$s[1]$
Ti	22	4,85	0,54	2,57	2,5
Zr	40	6,25	0,54	2,50	2,8
Pb	82	2,02	0,76	0,71	2,5
Fe	26	4,28	0,75	1,20	2,5
Cu	29	3,49	1	0,73	2,5

$W(Z_2)$ ,  $s(Z_2)$  a  $Q(Z_2)$  nejsou pro Pb k dispozici. V tomto případě je v publikaci (Yamamura – Tawara, 1996) doporučeno použít:  $Q = 1$ ,  $W = 0,35 U_s$  a  $s = 2,5$ . Při srovnávání vypočítaných výtěžností olova s experimentálně získanými z (Matsunami et al., 1984) se ukázalo, že při  $Q = 1$  je  $Y_{\text{Pb}}$  nadhodnocena. Hodnota  $Q$  byla tedy upravena. Nejlepší míra shody experimentálních dat s výpočtem je při  $Q = 0,76$ .

Parametr  $\alpha^*(M_2/M_1)$  je definován následujícím způsobem:

$$\alpha^* = \begin{cases} (M_2/M_1)^{0.56} + 0.0035 (M_2/M_1)^{1.5}, & \text{pro } M_1 < M_2, \\ 0.0875 (M_2/M_1)^{-0.15} + 0.165 (M_2/M_1)^{1.5}, & \text{pro } M_1 > M_2. \end{cases} \quad (7.5)$$

Symbol  $E_{th}$  označuje *minimální energii pro rozprašování* (v eV) a představuje práh, po jehož překročení dojde k odprašování materiálu. Je dána vztahem:

$$E_{th} = \begin{cases} 6.7 U_s / \gamma, & \text{pro } M_1 < M_2, \\ (1 + 5.7 M_1 / M_2) U_s / \gamma, & \text{pro } M_1 > M_2, \end{cases} \quad (7.6)$$

kde

$$\gamma = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (7.7)$$

je energetický faktor pro elastickou srážku. *Lindhardův koeficient elektronové brzdné síly*  $k_e$  je roven:

$$k_e = 0,079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \cdot \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}}. \quad (7.8)$$

Účinný průřez  $S_n(E)$  pro jaderné brzdění je dán vztahem:

$$S_n(E) = \frac{8,478 Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot S_n^{\text{TF}}[\epsilon(E)], \quad (7.9)$$

přičemž jeho rozměr je  $\text{eV } \text{\AA}^2 \text{ atom}^{-1}$ . Za předpokladu, že  $E$  je uváděna v eV, je výhodné definovat tzv. *redukovanou energii* vztahem:

$$\epsilon(E) = \frac{0,03255}{Z_1 Z_2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \quad (7.10)$$

a funkci  $S_n^{\text{TF}}(\epsilon)$ , která popisuje tzv. *redukovaný brzdný účinek*, je možné vyjádřit v kompaktním tvaru jako funkci redukované energie  $\epsilon$ :

$$S_n^{\text{TF}}(\epsilon) = \frac{3.441 \sqrt{\epsilon} \ln(\epsilon + 2.718)}{1 + 6.355 \sqrt{\epsilon} + \epsilon (6.882 \sqrt{\epsilon} - 1.708)}. \quad (7.11)$$

Výše uvedené vztahy platí pro případ, kdy ionty dopadají na terč ve směru normály. V našem případě je úhel dopadu  $\theta = 45^\circ$ . Pro tyto případy byla použita empirická rovnice (7.12) navržená Yamamurou v publikaci (Yamamura – Shindo, 1984). Zde je ovšem zapsaná ve formě, v jaké je uvedena v publikaci (Seah et al., 2005).

$$Y(\theta) = Y(0) (\sec \theta)^f \exp[-f \cos \theta_{max} (\sec \theta - 1)]. \quad (7.12)$$

Zde  $\theta$  je úhel dopadu iontů ve stupních, vztažený k normálovému vektoru roviny terče a  $Y(0)$  je výtěžnost naprašování při kolmém dopadu iontů, vypočtená již dle vztahu (7.3). Úhel  $\theta_{max}$  představuje úhel dopadu iontů, při kterém nabývá hodnota  $Y$  daného materiálu své maximální hodnoty, také ve stupních. Hodnotu bezrozměrného parametru  $f$  je možné určit ze vztahu:

$$f = f_s \left[ 1 + \frac{2,5 (E_{thA}/E)^{1/2}}{1 - (E_{thA}/E)^{1/2}} \right], \quad (7.13)$$

kde  $f_s$  je bezrozměrný parametr k jehož výpočtu byl využit následující rozvoj, uvedený rovněž v publikaci (Seah et al., 2005):

$$f_s = 1,747 + 0,885 (M_2/100) - 2,588 (M_2/100)^2 + 2,263 (M_2/100)^3 - 0,899 (M_2/100)^4 + 0,136 (M_2/100)^5. \quad (7.14)$$

$E_{thA}$  (v eV) je pak vypočtena dle vztahu:

$$E_{thA} = 1,5 \frac{U_s}{\gamma} \left[ 1 + 1,38 (M_1/M_2)^h \right]^2. \quad (7.15)$$

Zde  $\gamma$  je již vyjádřena rovnicí (7.7) a  $h$  nabývá hodnot:

$$h = \begin{cases} 0,834 & \text{pro } M_1 < M_2, \\ 0,180 & \text{pro } M_1 > M_2. \end{cases} \quad (7.16)$$

Pro výpočet je třeba znát ještě hodnotu  $\theta_{max}$  danou vztahem:

$$\theta_{max} = 90^\circ - 286 (\psi)^{0,45}, \quad (7.17)$$

kde hodnota  $\psi$  je vypočtena ze vztahu:

$$\psi = \left( \frac{a_{12}}{r} \right)^{3/2} \left[ \frac{Z_1 Z_2}{E (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \right]^{1/2}. \quad (7.18)$$

$r$  je v tomto případě průměrná meziatomová vzdálenost v metrech, vypočtená dle:

$$r = \left( \frac{M_2}{1000 \rho N_A} \right)^{1/3}, \quad (7.19)$$

a parametr  $a_{12}$ , také v metrech, vypočten dle:

$$a_{12} = \left( \frac{9\pi^2}{128} \right)^{1/3} \cdot \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}. \quad (7.20)$$

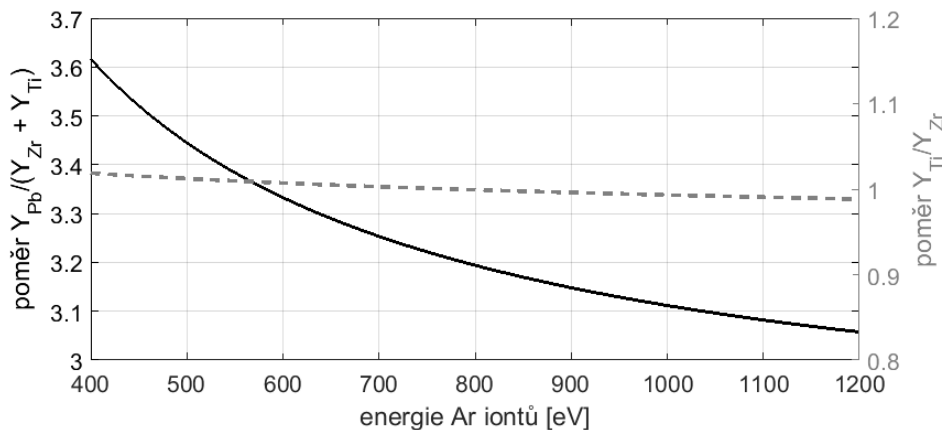
$N_A$ ,  $\rho$  a  $a_0$  jsou po řadě: Avogadrova konstanta, hustota materiálu v  $\text{kgm}^{-3}$  a Bohrov poloměr.

Do rovnic byly postupně dosazeny hodnoty pro zirkon, titan, olovo, železo a měď. Jako pracovní plyn byl použit argon. Energie odprašovacích iontů bude volena od 400 do 800 eV, výsledné  $Y$  pro jednotlivé materiály jsou uvedeny v tabulce 7.2.

**Tabulka 7.2:** Vypočítané výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr, Ti, Fe a Cu terče (Ar projektil).

	400[eV]		600[eV]		800[eV]	
	90°	45°	90°	45°	90°	45°
$Y_{Pb}$	3,05	3,97	3,86	5,00	4,50	5,95
$Y_{Ti}$	0,40	0,55	0,54	0,77	0,65	0,93
$Y_{Zr}$	0,39	0,54	0,54	0,76	0,65	0,93
$Y_{Fe}$	0,76	1,00	1,00	1,40	1,20	1,66
$Y_{Cu}$	1,45	1,90	1,87	2,55	2,20	3,05

Za povšimnutí zde stojí, že výtěžnost olověného terče  $Y_{Pb}$  je (při dopadu pod úhlem 45° a energií Ar iontů 400 eV) přibližně 3,6-krát větší než činí součet



**Obrázek 7.5:** Závislost vypočteného poměru  $Y_{Pb}/(Y_{Zr} + Y_{Ti})$  (plná čára) a  $Y_{Zr}/Y_{Ti}$  (čárkovaná čára) na energii iontů svazku odprašovacího děla.

výtěžností  $Y_{Zr} + Y_{Ti}$ . Se zvyšující se energií argonových iontů postupně poměr  $Y_{Pb} : (Y_{Zr} + Y_{Ti})$  klesá, jak je vidět v grafu 7.5. Tento graf nám také ukazuje poměr  $Y_{Zr} : Y_{Ti}$ . Je vidět, že se blíží jedné a to v celém rozsahu energií.

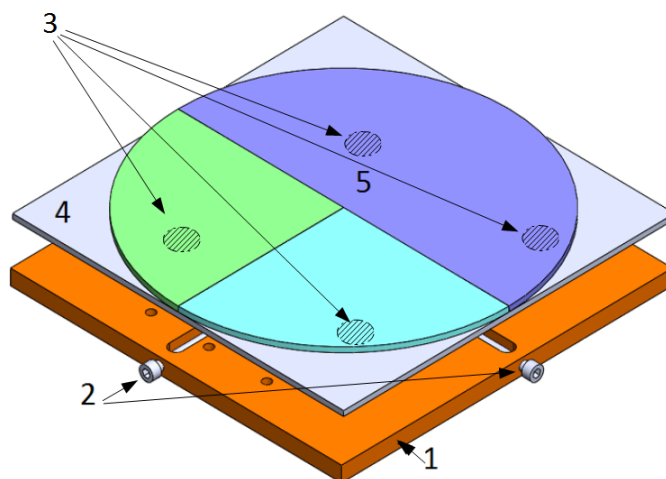
Na základě informací o profilu iontového svazku a hodnot výtěžností naprašování lze přistoupit k návrhu a realizaci segmentového terče, což je popsáno v následující kapitole.

### 7.1.3 Mechanický posuv terče

Jak bylo zmíněno výše, řízení stechiometrie PZT vrstvy bude zajišťovat vzájemný posuv iontového svazku a naprašovacího terče. Na základě několika neúspěšných experimentů s elektrostatickým vychylováním iontového svazku byla raději vybrána varianta stacionárního svazku a mechanického posuvu terče. Jednotlivé jeho segmenty jsou uspořádány tak, aby při poloze středu svazku ve středu terče, byly poměry jejich ploch 50 : 25 : 25 (Pb, Zr, Ti). Uspořádání materiálů dovozuje řídit poměr Zr/Ti a Pb/(Ti + Zr) nezávisle<sup>2</sup>. Na obrázku 7.6 je znázorněna výsledná podoba terče, mechanismus posuvu a celá skladba terčové plotny. Na vodou chlazeném držáku je přišroubována měděná plotna (1), ta má v sobě v ose x a y šrouby fungující jako šnekový pohon posuvu (2) a zespoda uložení pro čtyři neodymové magnety<sup>3</sup> (3). Posuvná část se skládá z železné feromagnetické desky (4) a nalepených terčových segmentů (5). Jako mazivo a zároveň přípravek pro zlepšení přestupu tepla je mezi stacionární a posuvnou deskou použit grafitový prášek. Posuv je možný v obou osách  $\pm 30$  mm.

<sup>2</sup>Posuvem kolmo ke svazku se nastavuje poměr Zr/Ti a posuvem terče podél osy se nastavuje Pb/(Ti + Zr)

<sup>3</sup>Curieova teplota neodymových magnetů se pohybuje okolo 90 °C. Je tedy potřeba dbát na správné chlazení.



Obrázek 7.6: Výsledná podoba terče, skladba terčové plotny.

## 7.2 Simulace složení a homogenity tloušťky vrstev

Pro účely ověření realizovatelnosti myšlenky řídit stechiometrii směsi posuvem terče byl v prostředí Matlab vytvořen simulační model. Jelikož se tato úloha do velké míry kryje i s úlohou určení homogenity tloušťky vrstvy, byla simulace koncipována tak, aby pokryla obě současně. Tloušťková homogenita je v oblasti tenkých vrstev nanášených pomocí PVD technik obecným problémem, bez jehož řešení bychom nebyli schopni nanášet tenké vrstvy na velké či hodně zakřivené substráty, bez výrazných rozdílů v tloušťce v celé jeho ploše. Cílem simulace tedy bylo:

1. Určit závislost poměru složek PZT ve vrstvě na pozici terče, potažmo citlivost změny tohoto poměru na posunutí terče. Určit také závislost poměrů složek PZT vrstvy nanesené na ploše substrátu na vzdálenosti od jeho středu (substrát rotuje, složení je tak rotačně symetrické).
2. Orientačně určit stupeň kontaminace vrstvy oxidy mědi a železa v závislosti na poloze terče. Příčinou případné kontaminace může být nezanedbatelná plocha železného držáku a měděné plotny.
3. Predikovat tloušťkovou nehomogenitu PZT vrstvy nanesenou na plochu substrátu v závislosti na vzdálenosti od jeho středu.

### 7.2.1 Principy modelu odprašování ze složeného terče

Obecně je model odprašovacího zdroje vystavený na dvou základních předpokladech. Jelikož se jedná o transport materiálu ve vakuu, kde je při pracovních tlacích střední volná dráha částic větší než vzdálenost terče od substrátu, lze pokládat šíření částic

za přímočaré. Je tak možné použít analogii s úhlovou vyzařovací charakteristikou malého plošného světelného zdroje – s *Lambertovým kosinovým zákonem*:

$$D(\phi) = D_N \cdot \cos(\phi). \quad (7.21)$$

Zde  $D_N$  je plošná hustota částic letících v normálovém směru a  $D(\phi)$  je plošná hustota částic letících ve směru  $\phi$ . Úhel  $\phi$  je úhlem mezi zkoumaným směrem a normálovým vektorem plošného zdroje. Druhým principem vstupujícím do modelování charakteristiky odpařovacího zdroje je *Zákon převrácených čtverců*:

$$D_N(r) = \frac{D_0}{r^2}. \quad (7.22)$$

Ten konstatuje, že  $D_N(r)$  klesá s druhou mocninou vzdálenosti  $r$  od zdroje. Dosažením vztahu (7.22) do (7.21) získáme jednoduchý model, popisující oblak částic materiálu nad výparníkem pomocí skalárního pole:

$$D(\phi, r) = \frac{D_0 \cdot \cos(\phi)}{r^2}. \quad (7.23)$$

Tím máme určenou hustotu částic v každém místě poloprostoru. Takto vytvořený model je velice zjednodušený a prakticky dostačuje jen pro zdroje, jejichž plocha je vzhledem ke vzdálenosti od substrátu zanedbatelná. Typickým příkladem jsou v oblasti napařování efuzní cely. V obecném případě je úhlové rozložení oblaku par lépe popsáno spíše pomocí  $\cos^n(\phi)$  distribuce, kde  $n$  udává míru anizotropie oblaku par.

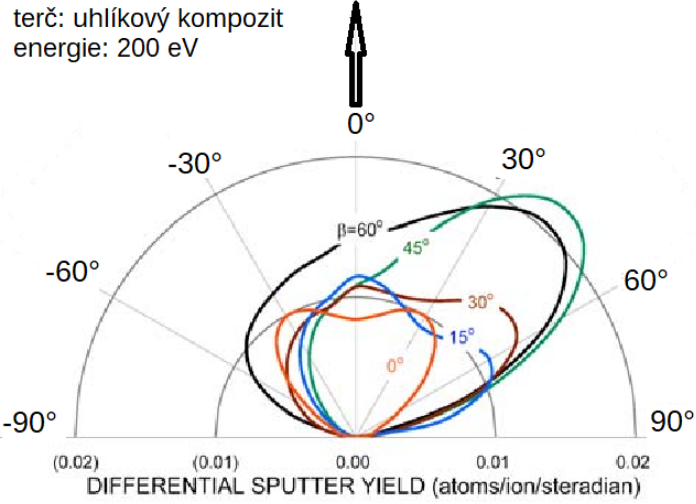
U technik napařování je situace ještě komplikovanější. Aktivní plocha terče není ve srovnání se vzdáleností od substrátu zanedbatelná<sup>4</sup>, nelze ji proto malým plošným zdrojem aproximovat. U systémů IBS navíc vstupuje do modelu ještě jeden důležitý faktor. Vlivem iontového svazku dopadajícího na terč, obecně nejčastěji pod ostrým úhlem<sup>5</sup>, je oblak odpařovaného materiálu vychýlen do směru průmětu pohybu iontů v rovině terče. Velikost vychýlení závisí především na energii projektilů a úhlu pod jakým dopadají na terč. Názornou představu si je možné udělat z obrázku 7.7. Zde jsou znázorněna úhlová rozložení oblaků částic v závislosti na úhlu dopadu xenonových iontů s energií 200 eV na uhlíkový terč (Williams et al., 2004). Ionty dopadají směrem zleva do bodu 0,00. Úhel jejich dopadu je vždy uveden u odpovídajícího oblaku částic.

Na základě výše popsaných principů, byl vytvořen model malého plošného odpařovacího zdroje. Pro názornost budeme při jeho popisu vycházet z obrázku 7.8. Je zde vyznačen směr pohybu dopadajících iontů do bodu  $A = [a_1, a_2, a_3]$  v rovině terče a izoplocha znázorňující množinu bodů, ve kterých je hodnota hustoty částic

<sup>4</sup>V případě našeho DIBS systému je aktivní plocha terče přibližně 25 cm<sup>2</sup> a vzdálenost od substrátu 220 mm.

<sup>5</sup>V případě našeho IBS systému pod úhlem 45°.





**Obrázek 7.7:** Sklonění oblaku odprašovaného materiálu v závislosti na úhlu dopadu projektilů. Převzato z (Williams et al., 2004).

$D$  shodná. Dále je zde vyznačena rovina substrátu, na kterou odprašené částice dopadají. Plochy terče a substrátu jsou rovnoběžné a jejich vzdálenost označíme jako  $d_s$ . Průsečík osy izoplochy se substrátovou rovinou je v bodě  $B = [b_1, b_2, d_s]$ . Místo v rovině substrátu, ve kterém chceme zjistit hodnotu hustoty částic označíme písmenem  $C = [c_1, c_2, d_s]$ . Definujeme-li vektory  $\mathbf{u} = \vec{AB}$  a  $\mathbf{v} = \vec{AC}$ , pak můžeme zapsat rovnici pro hustotu  $D$  v bodě  $C$  takto:

$$D(C) = D_0(A) \left( \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}}{|\mathbf{u}||\mathbf{v}|} \right)^n \cdot \frac{1}{|\mathbf{v}|^2}. \quad (7.24)$$

Plošná hustota  $D_0(A)$  v bodě  $A$  je daná proudovou hustotou iontového svazku  $j(A)$  a výtěžností materiálu  $Y(A)$  v daném místě. V našem případě je konkrétní poloha malého plošného zdroje daná bodem  $A$ , platí tedy:

$$D_0(A) = Y(A)j(A). \quad (7.25)$$

Dosazením (7.25) do (7.24) lze rovnici zapsat ve tvaru:

$$D(C) = Y(A)j(A) \left( \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}}{|\mathbf{u}||\mathbf{v}|} \right)^n \cdot \frac{1}{|\mathbf{v}|^2}. \quad (7.26)$$

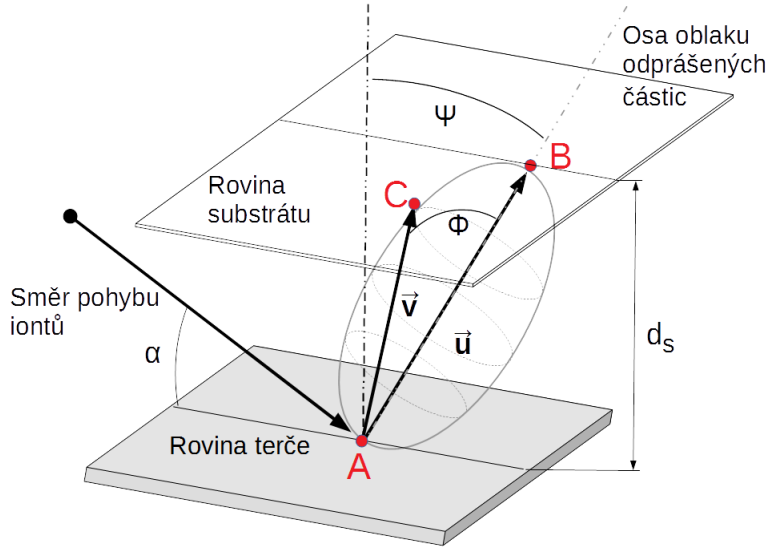
Nevýhodou tohoto zápisu je, že je zde úhel odklonění oblaku částic od normály  $\psi$  přítomen pouze implicitně, prostřednictvím souřadnic bodu  $B$ :

$$b_1 = a_1, \quad (7.27)$$

$$b_2 = a_2 + (d_s) \tan(\psi), \quad (7.28)$$

$$b_3 = d_s. \quad (7.29)$$

Je zřejmé, že touto aproximací nelze *velký plošný zdroj* uspokojivě nahradit. Obzvlášť v našem případě, kdy máme terč složený ze tří různých materiálů. Rovnici



**Obrázek 7.8:** Schématické znázornění geometrických vztahů mezi odprašovacím zdrojem a substrátem.

(7.26) můžeme ale chápat jako popis elementárního zdroje. Celou plochu *velkého naprašovacího zdroje* pak můžeme diskretizovat a jednotlivé její elementy popsat právě rovnicí pro malý elementární zdroj. Oblaky částic těchto elementárních zdrojů pak budou superponovat v oblak ekvivalentního velkého zdroje. Stejně jako je znázorněno v obrázku 7.9. Zde je plocha „velkého zdroje“ nahrazena šesti elementárními zdroji. Souřadnice jednotlivých elementů v ploše substrátu jsou dané indexy  $k, l$  a  $\Delta a$  je délka strany elementu<sup>6</sup>. Plocha substrátu je rovněž diskretizovaná, obecně pomocí jiné čtvercové sítě než terčová rovina<sup>7</sup>. Souřadnice bodu  $C_{mn}$  jsou pak určeny pomocí indexů  $m, n$  a délky strany elementu  $\Delta b$ . Hustota odprašovaných částic  $D(C_{mn})$  v bodě  $C_{mn}$ , umístěném na ploše substrátu je složena z příspěvků jednotlivých elementárních zdrojů a lze ji popsat takto:

$$D(C_{mn}) = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^2 Y_{kljkl} \left( \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}_{klmn}}{|\mathbf{u}| |\mathbf{v}_{klmn}|} \right)^n \cdot \frac{1}{|\mathbf{v}_{klmn}|^2}. \quad (7.30)$$

Zde pro souřadnice vektorů platí:

$$\mathbf{v}_{klmn} = (m \Delta b - k \Delta a, n \Delta b - l \Delta a, d_s), \quad (7.31)$$

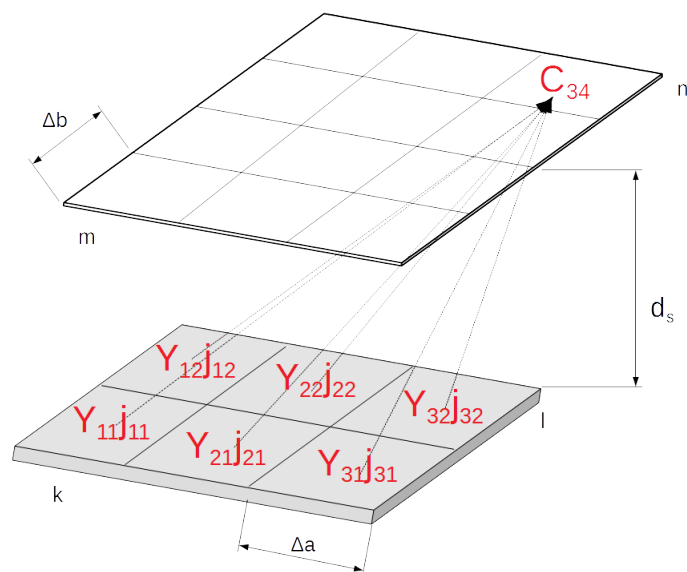
$$\mathbf{u} = (0, d_s \tan(\psi), d_s), \quad (7.32)$$

kde indexy  $m$  a  $k$  procházejí od 1 do  $M$  a indexy  $n$  a  $l$  procházejí od 1 do  $N$ .

Provedená diskretizace a následné uvedení rovnice pro výpočet plošné hustoty odprášených částic v bodě  $C_{mn}$  ve tvaru (7.30) má velkou výhodu. Výrazně nám totiž

<sup>6</sup>Pro zjednodušení budeme předpokládat diskretizaci pomocí čtvercové sítě.

<sup>7</sup>To je z důvodu urychlení výpočtu. Pro terčovou rovinu je potřeba mnohem jemnější diskretizační síť, než pro rovinu substrátu.



**Obrázek 7.9:** Schématické znázornění příspěvků jednotlivých elementárních plošných zdrojů terče do diskretizované oblasti substrátu ( $C_{34}$ ).

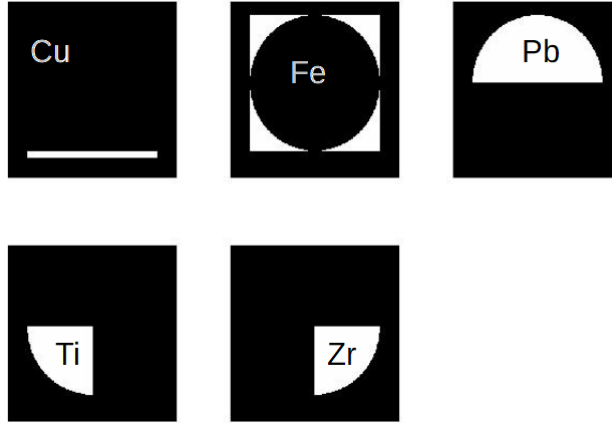
usnadní programování algoritmu pro numerický výpočet. Diskretizovanou plochu terče i substrátu mohou totiž v našem výpočtu reprezentovat matice, kde každý prvek terčové matice představuje jeden elementární zdroj a každý prvek substrátové matice představuje bod  $C_{mn}$ .

Abychom však mohli numericky simulovat nejen hustotu částic, ale také složení vrstvy, je třeba jednotlivé elementární zdroje odlišit dle materiálu, který produkuje. Z toho důvodu bylo utvořeno šest matic reprezentujících prostor, ve kterém se může nacházet terč<sup>8</sup>. Pět matic je spjato s určitým materiálem, jehož povrch může být vystaven působení iontového svazku odprašovacího děla (Pb, Ti, Zr, Fe, Cu). Tam kde se daný materiál terče vyskytuje má prvek matice číselnou hodnotu jeho výtěžnosti naprašování  $Y$ . Kde se nevyskytuje je hodnota nulová. Pro ilustraci jsou obrazové reprezentace jednotlivých matic na obrázku 7.10. Bílá barva představuje místo výskytu daného materiálu a je číselně rovna jeho výtěžnosti naprašování. Černou barvou je reprezentován prvek matice, kde se daný materiál nevyskytuje. Šestou maticí je matice iontového svazku, reprezentující relativní proudovou hustotu svazku  $j$  odprašovacího děla v terčovém prostoru. Na obrázku 7.11 je zobrazen její výřez. Hadamardovým součinem<sup>9</sup> terčových matic s maticí iontového svazku získáme  $D_0$  pro každý jednotlivý elementární zdroj.

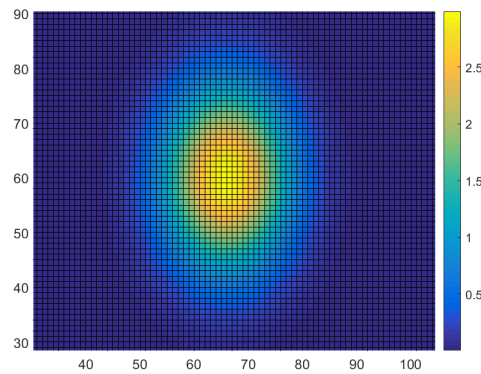
Výše popsaným způsobem bylo vytvořeno pět materiálových matic, jejichž každý prvek obsahuje  $D_{kl} = Y_{kl} j_{kl}$ . Obdobným způsobem bylo vytvořeno pět

<sup>8</sup>Je počítáno s možností jeho posuvu, jde tedy o 2D prostor  $260 \times 260$  mm

<sup>9</sup>Jedná se o součin, kdy jsou dvě matice o stejném rozměru násobeny po složkách.



**Obrázek 7.10:** Obrazová reprezentace matic reprezentujících materiály v prostoru terče.



**Obrázek 7.11:** Obrazová reprezentace matice iontového svazku v rovině terče.

substrátových matic. Pomocí vygenerovaných matic spolu s rovnicí 7.30 je možné popsat oblak částic nad terčem z hlediska směru pohybu částic, jejich hustoty a složení. Vzhledem k tomu, že substrát při depozici rotuje kolem své osy a obecně je předpokládáno, že za dobu nanášení jedné vrstvy dojde k velkému počtu těchto otočení, můžeme relativní distribuci tloušťky vrstvy v rovině rotujícího substrátu odhadnout prostřednictvím této rovnice:

$$d_r = \sum_{\phi=1}^{360} C_{m(r, \phi) n(r, \phi)}, \quad (7.33)$$

kde  $d_r$  je tloušťka vrstvy v rovině substrátu ve vzdálenosti  $r$  od středu rotace dané indexy  $(\lfloor M/2 \rfloor, \lfloor N/2 \rfloor)$ <sup>10</sup>. Pro indexy  $m, n$  platí:

$$m(r, \phi) = r \cos \phi + \lfloor M/2 \rfloor, \quad (7.34)$$

$$n(r, \phi) = r \sin \phi + \lfloor N/2 \rfloor, \quad (7.35)$$

$$(7.36)$$

kde  $\lfloor \cdot \rfloor$  je operátor celé části výrazu.

<sup>10</sup>Osa rotace leží uprostřed substrátové matice  $C$ .

## 7.2.2 Numerické parametry modelu a jeho kalibrace

Pevné parametry modelu jsou dané geometrickým rozložením ve vakuové komoře (viz. obrázek 5.2). Vzdálenost substrátu od terče  $d_s = 220$  mm. Plocha terče je diskretizována na elementy o délce strany 1 mm (každý prvek terčové matice tak představuje čtvercovou plošku s plochou  $1 \text{ mm}^2$ ). Plocha substrátu je rozdělena na elementy o délce strany 1 cm. Dále jsou v našem modelu zavedeny dva parametry, které je potřeba kalibrovat tak, aby numerické hodnoty dané rovnicí (7.33) měly minimální odchylku od experimentálně určených hodnot. Jedná se o úhel odklonu osy oblaku částic od terčové normály  $\psi$  a exponenciální faktor  $n$ . Nastavování těchto parametrů probíhalo na základě porovnávání rozložení tloušťky vrstvy nanesené na substrát s rozložením vypočítaným pomocí simulace. Po nalezení optimálních hodnot  $\psi$  a  $n$ , byla správnost modelu ověřena srovnáním predikovaného a reálně změřeného složení PZT vrstvy.

### Homogenita tloušťky vrstvy

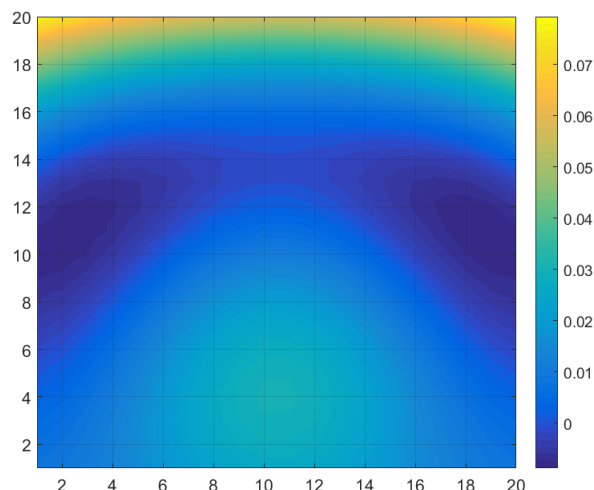
Aby mohl být zanedbán vliv výtěžnosti naprašování, byl v simulaci i experimentu použit homogenní terč z materiálu  $\text{TiO}_2$ . Na rovinný *stacionární* substrát<sup>11</sup> byla nanesena vrstva  $\text{TiO}_2$ . Substrát byl poté rozdělen čtvercovou sítí na centimetrové oblasti a pomocí spektroskopické elipsometrie byly určeny tloušťky této vrstvy v jednotlivých čtvercích. Naměřené hodnoty byly porovnány s funkcí

$$d(x, y) = d_c \exp \left[ - \left( \frac{x - x_c}{a} \right)^2 - \left( \frac{y - y_c}{b} \right)^2 \right], \quad (7.37)$$

kde  $x_c = 105$  mm,  $y_c = 125$  mm,  $a = 166$  mm,  $b = 146$  mm, a hodnota  $d_c$  byla určena prostřednictvím metody nejmenších čtverců. Proměnná  $d(x, y)$  zde představuje tloušťku vrstvy v závislosti na poloze v rovině substrátu. Tato funkce následně představovala referenci pro získání nejvhodnějších hodnot  $\psi$  a  $n$ . Nejlepší shoda nastala při parametrech  $\psi = 31,5^\circ$  a  $n = 2,25$ . Na obrázku 7.12 je pro tyto hodnoty parametrů uveden rozdíl mezi simulovanou a referenční distribucí tloušťky vrstvy v rovině substrátu. Hodnoty uvedené u barevné škály jsou přímo chyby modelu v daném místě substrátu v procentech. Je zde vidět, že se výsledky simulací s naměřenými hodnotami velice dobře shodují. Maximální chyba v celé oblasti substrátu s rozměry  $200 \times 200$  mm činí 8 %. Omezíme-li vyšetřovanou plochu substrátu na čtverec  $100 \times 100$  mm, je maximální chyba dokonce pouze 3,5 %<sup>12</sup>.

<sup>11</sup>Substrát tvořila rovinná skleněná deska s průměrem 200 mm.

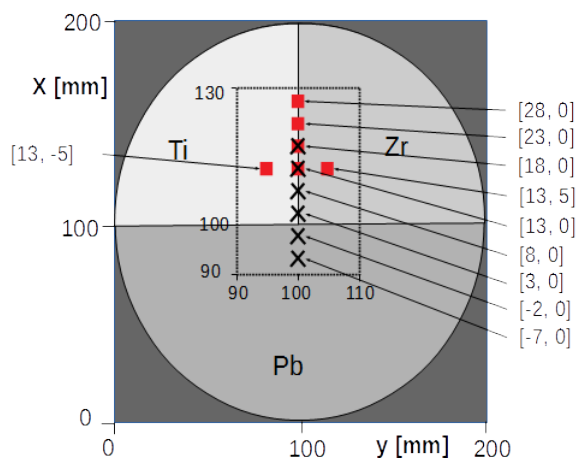
<sup>12</sup>Omezení vyšetřované oblasti si můžeme dovolit, jelikož naše vzorky budou mít bezpečně menší rozměry.



**Obrázek 7.12:** Rozdíl simulované a změřené homogenity tloušťky vrstvy (pro  $\psi = 31,5^\circ$ ,  $n = 2,25$ ).

### Poměrové zastoupení Pb, Zr a Ti ve vrstvě

V kapitole 7.1.2 byly na základě Yamamurových vztahů určeny předpokládané výtěžnosti naprašování (pro kovy: Pb, Zr, Ti, Cu, Fe). Je třeba zdůraznit, že se jedná zřejmě o nejkritičtější část našeho modelu. Reálná výtěžnost může být totiž značně ovlivněna podmínkami v komoře. Povrch terče vystavený působení kyslíku bude částečně oxidovat (může dojít k tzv. *otrávení terče*), což bude  $Y$  jednotlivých materiálů významně redukovat<sup>13</sup>. Abychom se s těmito špatně odhadnutelnými jevy



**Obrázek 7.13:** Vyznačené pozice, kam při kalibraci terče dopadal střed iontového svazku. U každého vyznačeného bodu je uveden údaj o poloze. Jedná se o rozdíl  $X$ -ových a  $Y$ -ových souřadnic středu svazku a terče.

vypořádali, bylo nutné experimentálně ověřit závislost složení vrstvy na pozici terče

<sup>13</sup>O takzvaném otrávení terče v průběhu reaktivního naprašování je možné se více dočíst v (Güttler et al., 2004).

a porovnat ji s výsledkem simulace. Výsledkem bude kalibrace  $Y$  materiálů terče. K tomu účelu byly naprášeny dvě sady vzorků. První sada měla za úkol ověřit složení směsných kovových vrstev. Druhá určit složení oxidických vrstev nanesených technikou reaktivního naprašování. Pro každou pozici středu iontového svazku v rovině terče, vyznačenou na obrázku 7.13 černým křížkem, byla na křemíkový vzorek nanášena směsná kovová vrstva silná 600 nm. V případě dielektrických vrstev jsou odpovídající pozice středu svazku vyznačeny červeným čtverečkem. Jejich tloušťka byla 700 nm. Obrázek 7.13 je jen ilustrační a má za účel v přehledné formě zobrazit vzájemnou polohu středu svazku a středu terče při kalibračních experimentech. Ve skutečnosti je střed svazku stacionární a pohybuje se terč.

Kovové vrstvy byly z důvodu snížení jejich reaktivity se zbytkovou atmosférou ve vakuové komoře nanášeny za pokojové teploty. Dielektrické vrstvy byly nanášeny s iontovou asistencí s kyslíkem jako pracovním plynem, energií iontů  $E_{avr} = 50$  eV, a proudovou hustotou ve středu substrátu  $j = 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Teplota substrátu byla  $120^\circ\text{C}$ . Lokální chemická analýza pořízených vzorků byla provedena pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na TUL.

**Tabulka 7.3:** Experimentálně získané poměry  $\text{Pb} = \text{Pb}/(\text{Ti} + \text{Zr})$ ,  $\text{Zr} = \text{Zr}/(\text{Ti} + \text{Zr})$  a  $\text{Ti} = \text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Zr})$  v závislosti na rozdílu polohy středu iontového svazku a terče.  $\text{Pb}_{\text{sim}}$  jsou poměry získané simulací. Energie iontů odprašovacího děla byla při nanášení 800 eV.

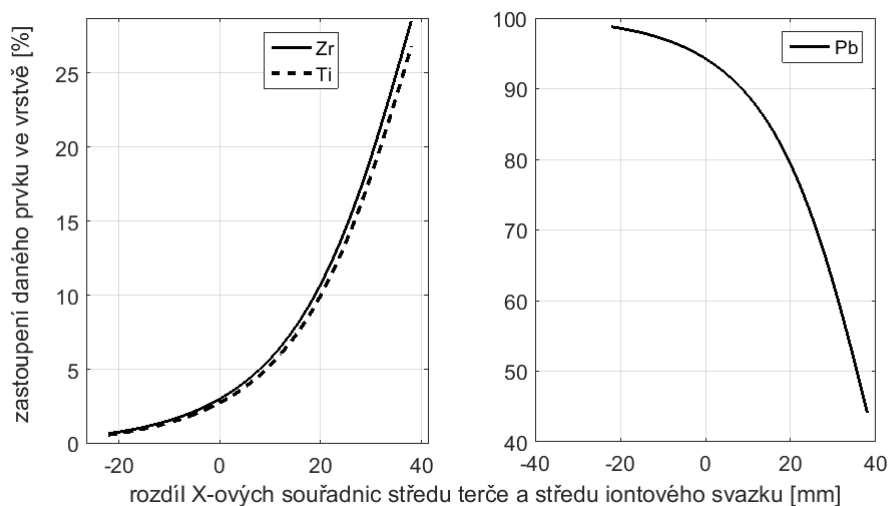
Název vzorku	x	y	Pb	Zr	Ti	Pb <sub>sim</sub>
S190122-1	28	0	0,32	0,41	0,59	0,66
S190123-1	23	0	0,48	0,43	0,57	0,95
S190123-2	18	0	0,73	0,43	0,57	1,5
S190123-3	13	0	1,05	0,43	0,57	2,1
S190124-1	13	5	1,07	0,33	0,67	2,1
S190123-4	13	-5	1,04	0,57	0,43	2,1
S190116-2	-7	0	16	0,55	0,45	9
S190116-1	-2	0	15,2	0,46	0,54	6,3
S190115-1	3	0	10,9	0,54	0,46	4,4
S190117-1	8	0	8	0,50	0,5	3,12
S190117-2	13	0	6,2	0,47	0,53	2,1
S190118-1	18	0	4,3	0,49	0,51	1,5

Orientační poměry složek Pb, Zr a Ti u jednotlivých vzorků odpovídající vzájemným pozicím svazku a terče jsou v tabulce 7.3. Poměr Pb je vypočítán jako  $\text{Pb} = \text{Pb}/(\text{Ti} + \text{Zr})$ . Poměry Ti a Zr jsou vypočteny obdobným způsobem. Srovnáním naměřených hodnot s hodnotami predikovanými simulací je vidět, že přítomnost kyslíku ve vakuové komoře složení vrstev významně ovlivňuje.

Je vidět, že pro kovové vrstvy je poměr  $Y_{Pb} / (Y_{Ti} + Y_{Zr})$  v modelu oproti skutečnosti přibližně  $2 \times$  nadhodnocen. Naopak vrstvy nanášené s iontovou asistencí obsahují přibližně  $2 \times$  až  $3 \times$  více olova než odpovídá výsledkům simulace. Tato discrepance je velice pravděpodobně způsobena pokrytím povrchové vrstvy kovových segmentů terče jejich oxidy. Přičemž jsou evidentně přibližně  $5,8 \times$  více redukovány výtěžnosti naprašování titanové a zirkonové části terče oproti jeho olovenému segmentu. PZT vrstva je směsí oxidů, bude tedy v další části práce nanášena vždy s přítomností kyslíku v komoře. Z toho důvodu jsou výtěžnosti naprašování olova v modelu upraveny dle výsledků experimentů s oxidickými vrstvami. V simulaci budou mít tedy výtěžností  $Y_{Pb}$  vždy hodnotu trojnásobku hodnoty z tabulky 7.2.

### 7.2.3 Výsledky simulací

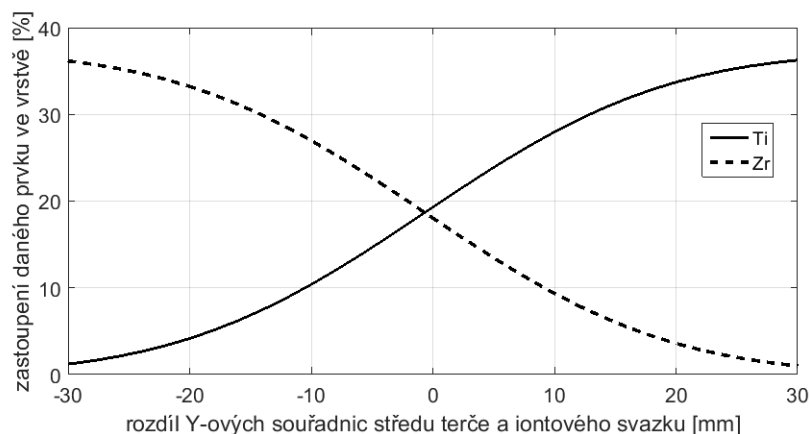
Jelikož již máme experimentálně ověřený a zkalibrovaný model, můžeme na jeho základě predikovat složení vrstvy při různých polohách terče. Na obrázku 7.14 je zachycen vývoj koncentrace jednotlivých materiálů terče v závislosti na rozdílu  $X$ -ových souřadnic jeho středu se středem iontového svazku (orientace os je uvedena v obrázku 7.13).  $Y$ -ová souřadnice terče i iontového svazku jsou v tomto případě fixovány a nabývají stejné hodnoty (jejich rozdíl je roven nule). Je patrné, že vzhle-



**Obrázek 7.14:** Závislost koncentrace Pb, Ti a Zr na rozdílu  $X$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl  $Y$ -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.

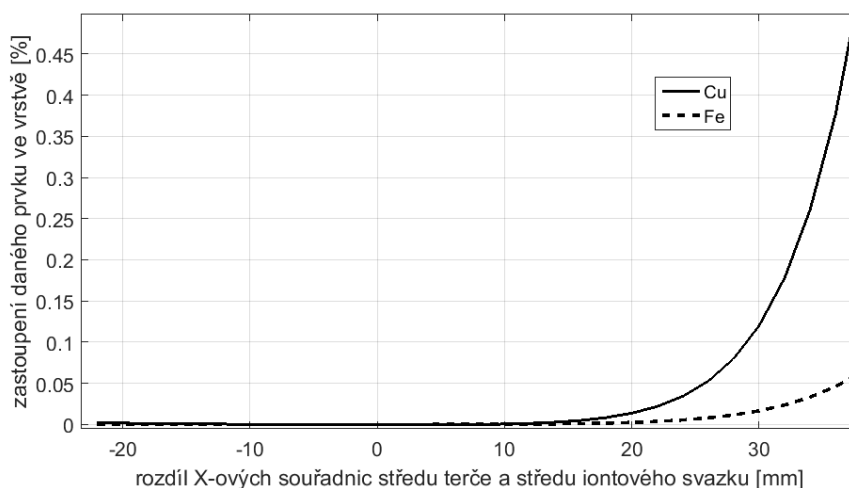
dem k výrazně větší hodnotě  $Y_{Pb}$ , bude rozdíl  $X$ -ových souřadnic středu terče a svazku při experimentech patrně nabývat hodnot z rozmezí (25; 35), což přibližně odpovídá poměru  $Pb : (Zr + Ti)$  v intervalu (2,5; 1). Vývoj koncentrace zirkonu a titanu v závislosti na rozdílu  $Y$ -ových souřadnic jeho středu se středem iontového svazku je zachycena na obrázku 7.15. Zde je hodnota rozdílu  $X$ -ových souřadnic nastavena





**Obrázek 7.15:** Závislost koncentrace Ti a Zr na rozdílu  $Y$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl  $X$ -ových souřadnic je v tomto případě 30 mm.

fixně na 30 mm<sup>14</sup>. Z obrázku je patrné, že žádanému poměru  $Ti : (Zr + Ti) = 0,52$



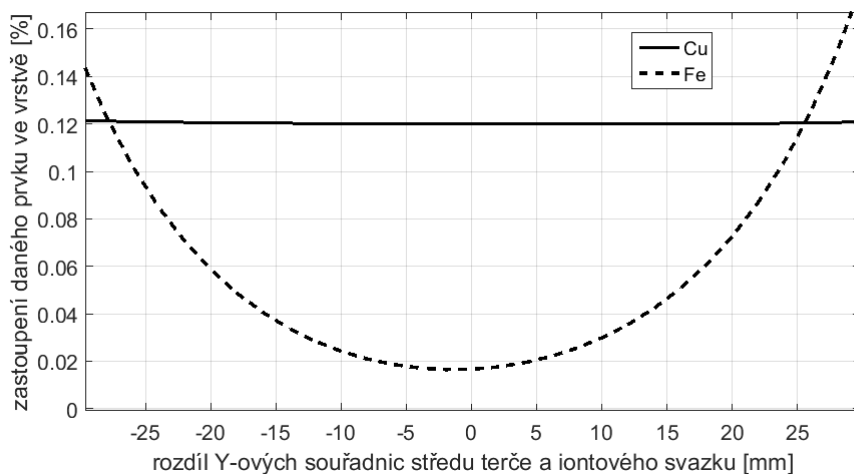
**Obrázek 7.16:** Závislost koncentrace kontaminantů Fe a Cu v závislosti na rozdílu  $X$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl  $Y$ -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.

odpovídá blízké okolí nulového rozdílu  $Y$ -ových souřadnic středů svazku a terče.

Také jsme schopni odhadnout vývoj koncentrací kontaminantů, železa a mědi, v závislosti na rozdílu  $X$ -ových a  $Y$ -ových souřadnic středu terče a středu svazku (viz obrázek 7.16 resp. 7.17). Z předchozího textu vyplývá, že pravděpodobný interval rozdílu  $X$ -ových a  $Y$ -ových souřadnic svazku a terče je (25; 35) resp (-3; 3). Tomu odpovídají koncentrace mědi a železa ve vrstvě v přibližné hodnotě 0,1 % a resp. 0,02 %.

Výsledky provedených simulací jsou pro nás pozitivní indikací toho, že jsme

<sup>14</sup>Jedná se o střed intervalu, ve kterém se budeme následně v experimentech pravděpodobně pohybovat.



**Obrázek 7.17:** Závislost koncentrace kontaminantů Fe a Cu v závislosti na rozdílu  $Y$ -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl  $X$ -ových souřadnic je v tomto případě 30 mm.

schopni cíleně řídit poměr nanášených složek PZT. Máme tedy možnost případné úbytky olova způsobované iontovou asistencí či žíhacím procesem řízeně kompenzovat jeho odpovídajícím přebytkem.

## 8 Výsledky charakterizace naprášených tenkých vrstev PZT

Motivací a cílem nanášení feroelektrických vrstev je vytvoření aktivního tenkovrstvého systému, který je možné připojit k další elektrickým obvodům. Feroelektrická vrstva by neměla být substrátem mechanicky ovlivněna např. prostřednictvím elastických napětí vznikajících z rozdílu mřížkových konstant substrátu a feroelektrické tenké vrstvy. Feroelektrická vrstva by měla mít dále dostatečnou adhezi k substrátu. Vzhledem nutnosti měření elektrických stavových veličin ve feroelektrické tenké vrstvě, je nutné na její povrch nanést elektrody.

V této kapitole jsou uvedeny technické detaily nanášení tenké vrstvy PZT.

### 8.1 Depozice elektrod a bariérových vrstev

V rámci této disertační práce jsme nanášeli tenkou vrstvu PZT standardním postupem, při kterém se postupně nanese systém několika tenkých vrstev, jejichž kompletní skladba je uvedena v tabulce 8.1:

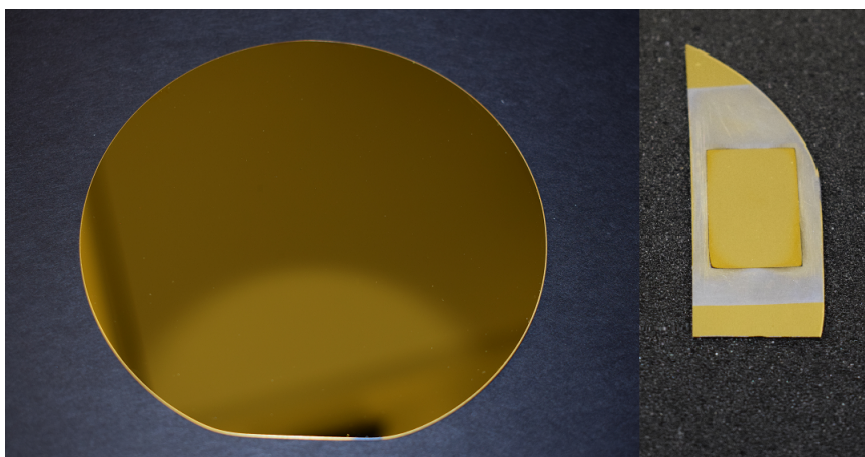
**Tabulka 8.1:** Skladba kompletního tenkovrstvého systému.

Materiál	Tloušťka [nm]	Funkce
Au	40	vrchní elektroda
Ti	15	adhezní vrstva
PZT	500	feroelektrický materiál
Ti	15	adhezní vrstva
Au	120	spodní elektroda
Ti	30	adhezní a bariérová vrstva
SiO <sub>2</sub>	250	bariérová vrstva
Si	5000	substrát

S naším technologickým vybavením není v naprašovací aparatuře možné nanést

všechny vrstvy v jediném procesu bez porušení vakua. Nanášení celého tenkovrstvého systému je tak rozděleno na dílčí kroky. Každý krok představuje samostatný vakuový proces.

**Depozice bariérové vrstvy a spodní elektrody.** Prvním krokem je depozice podkladu pro PZT. Jelikož bude podklad pro všechny zkoumané vzorky stejný, jsou vrstvy nanášeny na celý dosud nerozdělený křemíkový wafer. Nanášení podkladních vrstev probíhá v napařovací aparatuře. Důvodem je velice malé množství zlata, které je k dispozici. V úvahu tak připadá jen nanášení pomocí termálního výparníku. Na substrát s 2 nm povrchovou vrstvou nativního  $\text{SiO}_2$ <sup>1</sup> je pomocí elektronového děla nanášeno 250 nm  $\text{SiO}_2$ . Následně je nanášena titanová adhezivní a bariérová vrstva. Jejím účelem je zamezení difuze materiálu elektrody z ušlechtilého kovu do křemíkového substrátu. Ještě před ukončením náparu titanu začne být nanášeno zlato. Po 10 nm souběžného napařování je depozice titanu ukončena. Tím vznikne 10 nm gradientní vrstva, kde se spolu tyto dva kovy prolínají<sup>2</sup>. Samotné zlato je pak nanášeno až do tloušťky 120 nm. Na obrázku 8.1 (vlevo) je zobrazen wafer po nanášení systému spodní zlaté elektrody.



**Obrázek 8.1:** Vlevo: nanášená spodní a vrchní zlatá elektroda. Vpravo: nanášený kompletní tenkovrstvý systém (jako v tabulce 8.1).

**Depozice PZT.** Nanášení PZT vrstvy probíhalo v DIBS systému a to technikou napařování iontovým dělem ze segmentového kovového terče (viz. kapitola 7.1). Před nanášením samotné PZT vrstvy byla ještě na spodní zlatou elektrodu nanášena titanová adhezivní vrstva silná 10 nm. Nanášení PZT vrstvy bude samostatně popsáno v následující kapitole 8.2.

<sup>1</sup>Tloušťka nativní oxidické  $\text{SiO}_2$  vrstvy byla stanovena pomocí spektroskopické elipsometrie.

<sup>2</sup>Adheze zlata k oxidickým materiálům je vzhledem k tomu, že se jedná o inertní kov obecně velice špatná. Jako adhezivní můstek se mezi tyto materiály běžně používá tenká titanová či chromová mezivrstva. Tvorbou gradientního rozhraní je adheze zlata k podkladu ještě vylepšena.

**Depozice vrchní elektrody.** Na vzorky určené k měření elektrických vlastností jsou nanášeny zlaté elektrody pomocí termálního výparníku. Zde má titanová vrstva pouze adhezní funkci. Vzorky prošly žíháním už před nanášením vrchní elektrody, nebudou tedy už žádný vysokoteplotní proces absolvovat. Vrchní elektroda je rozměrově menší z důvodu zvýšení přeskové vzdálenosti mezi spodní a vrchní elektrodou.

## 8.2 Depozice PZT

V této kapitole je podrobně popsán postup při depozici PZT vrstev probíhající konkrétně na technologii DIBS. Aby byly tabulky v následujícím textu co nejpřehlednější, nebudou v nich zpravidla uváděny parametry, které jsou pro všechny vzorky stejné. Konkrétně se jedná o teplotu substrátu, která činila vždy  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a parametry odprašovacího iontového děla ( $U_D = 807\text{ V}$ ,  $I_D = 179\text{ mA}$ ).

### 8.2.1 Průběh depozičního procesu PZT

Po vyčerpání komory na pracovní tlak ( $1,1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ) probíhá nejprve čištění potrubí pracovních plynů, aby byl v potrubí nahrazen potenciálně kontaminovaný obsah čistým plynem z tlakových zásobníků. Po procesu čištění následuje nastavení a start asistenčního iontového děla. Po stabilizaci výboje probíhá čištění povrchu substrátu od absorbované vody, nečistot a zbytků uhlovodíků, což významně zlepšuje adhezi na rozhraní substrát/vrstva (Kaufman – Harper, 2004). Střední ener-

**Tabulka 8.2:** Časová náročnost jednotlivých částí depozičního procesu.

akce	trvání [min]
Čerpání komory	50 – 80
Čištění rozvodů plynu	5
Čištění substrátu	10
Čištění terče	10
Naprašování	30 – 50
Zavzdušnění komory	10

gie iontů je v tomto případě  $70\text{ eV}$  a proudová hustota svazku v místě substrátu se pohybuje kolem  $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Po fázi čištění je zavřena clona a je nastaveno a spuštěno primární iontové dělo. Tím se nastartuje proces naprašování. Zatím je ovšem substrát od odprašovaného materiálu oddělen clonou a k depozici materiálu na substrát zatím nedochází. To má za účel odprašení znečištěné povrchové vrstvy

terče a zajištění stabilního opakovatelného naprašovacího procesu. Po důkladném očištění terče je odklopena substrátová clona a začíná naprašování vrstvy. Doba nanášení se odvíjí od depoziční rychlosti. Při typické rychlosti okolo 1,5 Å/s trvá nanášení 300 nm PZT 35 minut. Po nanesení žádané tloušťky vrstvy je zavřena clona, jsou vypnuta obě děla a po poklesu teploty v komoře pod 90 °C je komora zavzdušněna.

## 8.2.2 Kalibrační série

Účelem kalibrační série je zjištění parametrů naneseného PZT potřebných pro účely technologického procesu. Především pro správné *in situ* měření tloušťky vrstvy, stanovení optimální rychlosti depozice a určení výchozího optického modelu vrstvy.

### Stanovení korekčního koeficientu

Pro provozní měření rychlosti naprašování je využívána krystalová mikrováha. K správnému převodu klesající rezonanční frekvence na tloušťku vrstvy potřebujeme tři parametry nanášeného materiálu – hustotu, akustickou impedanci<sup>3</sup> a korekční koeficient (viz. kapitola 4.1). Hustota a akustická impedance jsou vlastnostmi konkrétního materiálu, korekční koeficient je multiplikativní konstanta zavedená pro kompenzaci nehomogenity tloušťky vrstvy v prostoru naprašovací komory<sup>4</sup>. Jak hustota tak akustická impedance většiny standardních materiálů používaných pro nanášení tenkých vrstev jsou uvedeny ve specializované literatuře, či na stránkách dodavatelů naprašovacích materiálů. Akustická impedance většiny materiálů není v literatuře vyhledatelná a PZT je jedním z těchto případů. Z toho důvodu byly krystaly v křemenné mikrováze měněny již po poklesu jeho rezonanční frekvence pod 90 % původní hodnoty. Chyba je v tomto případě zanedbatelná. Hodnota korekčního koeficientu byla stanovena následovně:

1. Na částečně zakrytý substrát byla nanášena vrstva s odhadovanou tloušťkou  $d_k = 200$  nm. Doby depozice byla stanovena pomocí zatím ještě nezkalibrované mikrováhy.
2. Odkrytím zakryté části substrátu na něm vznikl ostrý přechod, který bylo možné změřit pomocí interferometrie v bílém světle. Skutečná tloušťka vrstvy je  $d_s = 182$  nm.

---

<sup>3</sup>Z-faktor je dán podílem akustických impedancí křemenného krystalu a vrstvy.

<sup>4</sup>Křemenná mikrováha a substrát jsou umístěny na různých místech, tloušťka nanášená na krystal se tak liší od tloušťky nanášené na substrát.

3. Korekční koeficient  $T$  je dán poměrem skutečné tloušťky  $d_s$  vrstvy nanesené na substrátu ku tloušťce  $d_k$  změřenou krystalem, tj.  $T = d_s/d_k$ . V našem konkrétním případě je korekční koeficient roven  $T = 0,91$ .

### Stanovení optimální rychlosti depozice

Po správné kalibraci krystalové mikrováhy přišlo na řadu stanovení optimální depoziční rychlosti. Celkem bylo naneseno pět vzorků. Důležité parametry, které mají vliv na depoziční rychlosti jsou uvedeny v tabulce 8.3. Při naprašování prvních

**Tabulka 8.3:** Stanovení optimální rychlosti depozice.

Vzorek	$U_D$ [V]	$I_D$ [mA]	Rychlost [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	Tloušťka [nm]
S180201-1	1200	363	9	20
S180201-2	1083	300	6,5	20
S180205-1	888	210	4	100
S180205-2	807	179	2,5	100
S180206-1	600	130	1,5	100

dvou vzorků (při  $U_D = 1200$  V a  $1083$  V) docházelo k tepelnému přetěžování terče a zejména k tavení olověného segmentu. Z toho důvodu činí jejich konečná tloušťka pouze 20 nm. Parametry uvedené u vzorku S180205-1 představují horní mez výkonu děla použitelného k nanášení vrstvy z našeho segmentového terče. Hledání optima spočívalo v nalezení takové maximální rychlosti depozice, při které ještě docházelo k dostatečnému okysličení nanášené vrstvy. Parametry asistenčního iontového svazku nastavené při těchto experimentech jsou uvedeny v tabulce: Parame-

**Tabulka 8.4:** Nastavení EH400HC.

	$E_{avr}$ [eV]	$j$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	průtok Ar [ccm]	průtok $\text{O}_2$ [ccm]
parametr	65	200	0	20

try odprašovacího iontového děla byly pro všechny následující depozice určeny jako  $U_D = 807$  V,  $I_D = 179$  mA.

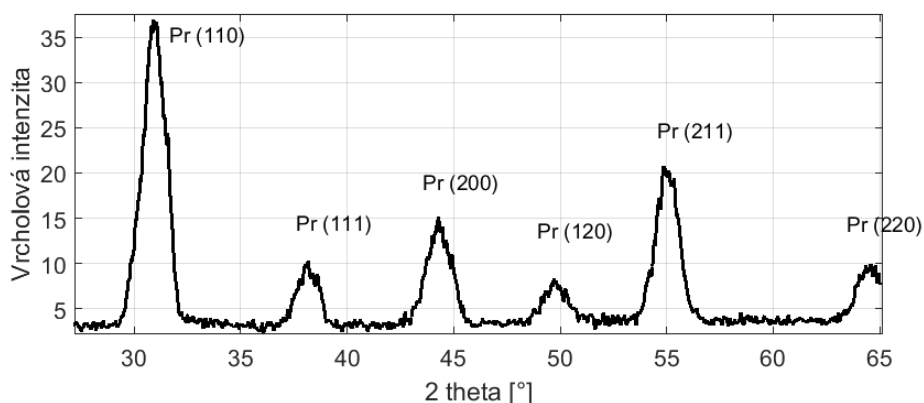
### 8.2.3 Vliv iontové asistence na krystalickou strukturu vrstvy

Již bylo v úvodu práce zmíněno, že existují metody, jak získat PZT ve formě tenké vrstvy s perovskitovou strukturou za teploty nižší než  $600^\circ\text{C}$ . Základním úkolem je dodat povrchovým atomům dostatek energie pro možnost difuzního cestování a

zaujmutí energeticky nejvýhodnější polohy. Hlavním cílem této práce je pokusit se potvrdit hypotézu vyslovenou v kapitole 3.1. Probádat možnost podpoření růstu krystalické struktury PZT pomocí asistenční iontové depozice. Očekávaným pozitivním výsledkem je snížení teploty potřebné pro krystalizaci tenké PZT vrstvy.

Krystalická struktura vrstev bude zkoumána pomocí rentgenovské difraktometrie. Konkrétně probíhalo měření vzorků na univerzálním rentgenovském difraktometru Omega/Theta od firmy EFG GmbH BERLIN. Spektrum rentgenového zdroje je tvořeno dubletem  $\text{CuK}_{\alpha 1, \alpha 2}$ . Před zpracováváním dat je pomocí Rachingerovy korekce provedena separace linie  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ . Klasická Bragg-Brentano konfigurace ( $\Theta/2\Theta$ ) není pro účely měření tenkých vrstev příliš vhodná (Bouroushian – Kosanovic, 2012). Poskytuje slabý příspěvek tenké vrstvy a silný příspěvek od substrátu. Navíc, s měnícím se úhlem dopadu paprsku, se mění hloubka vniku rentgenového záření do měřeného vzorku. Z důvodu maximalizace příspěvku tenké vrstvy a minimalizace hloubky průniku záření do vzorku byla využita tzv. *difrakce pod nízkým úhlem dopadu* (angl. Grazing incidence X-ray diffraction – GIXD). Při této konfiguraci měření je pevně nastaven malý úhel dopadu paprsku (jen o něco málo větší úhel totálního odrazu) a skenování probíhá pouze pohybem ramene detektoru. V našem případě byl úhel dopadu svazku pevně nastaven na  $13^\circ$  (menší hodnotu náš difraktometr neumožňuje). Měření intenzity probíhalo v rozmezí úhlů detektorového ramene  $15\text{--}52^\circ$  od roviny vzorku.

Pro potřeby následného srovnávání byl nejprve změřen difraktogram objemového keramického PZT elementu se zaručeně perovskitovou strukturou. Výsledek měření je na obrázku 8.2.

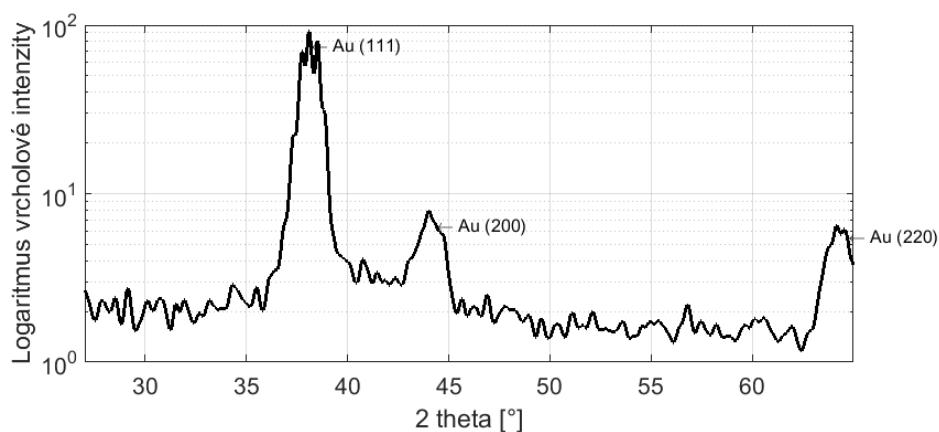


Obrázek 8.2: Záznam rentgenového difraktogramu objemového keramického PZT elementu.



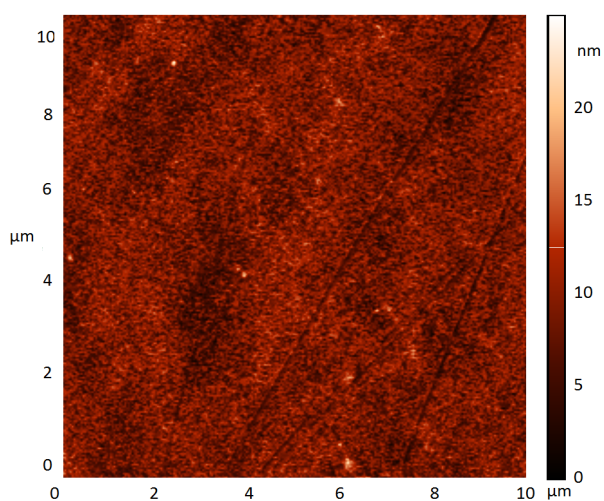
## Podkladní vrstvy

Nejprve byla provedena charakterizace podkladového substrátu s naneseným systémem spodní elektrody. Především byla zjištěna informace o drsnosti povrchu a také o krystalické struktuře. Tloušťka následných vrstev ( $0,4\text{--}1\ \mu\text{m}$ ) totiž nebude dostatečná k tomu, aby se při její charakterizaci vlivy podkladu neprojevovaly. Na obrázku 8.3 je záznam difraktogramu podkladních vrstev. Jsou vidět difrakční maxima náležící kubické struktuře zlaté elektrody. Kvůli velkému rozdílu v hodnotě



**Obrázek 8.3:** Záznam rentgenového difraktogramu systému vrstev spodní elektrody. Všechna tři označená maxima odpovídají kubické struktuře zlaté elektrody.

vrcholové intenzity mezi difrakčními maximy Au (111) a Au (200) či Au (220) má svislá osa logaritmické měřítka. Pokud srovnáme obrázky 8.2 a 8.3, je vidět, že z hlediska určení krystalické struktury je pro nás spodní zlatá elektroda určitou komplikací. Pozice vrcholových maxim (111), (200) a (220) zlata a PZT s perovskitovou strukturou se překrývají. Spolu s krystalickou strukturou byla také charakterizována



**Obrázek 8.4:** Snímek povrchu spodní elektrody získaný pomocí AFM.

topografie povrchu podkladních vrstev. Vzorky byly měřeny na mikroskopu AFM

Integra od firmy NT-MDT nekontaktním režimu. Snímek získaný pomocí AFM mikroskopu je na obrázku 8.4. Hodnota mikrodrsnosti povrchu podkladu je 2,7 nm RMS.

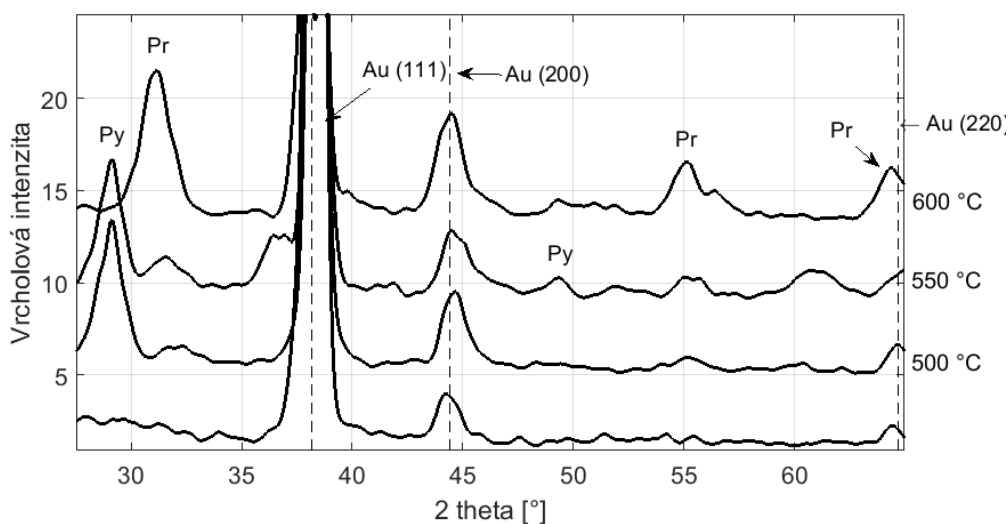
### Referenční vzorek nanesený bez iontové asistence

Abychom mohli určit vliv iontového děla na krystalizaci PZT vrstvy, je potřeba nejprve nanést a charakterizovat referenční vzorek (S180512-1), jehož povrch nebude vlivu iontového svazku vystaven. Parametry získané jeho charakterizací budou následně sloužit pro účely porovnávání se vzorky vystavenými účinkům iontového děla. Parametry procesu jsou uvedeny v tabulce 8.5. Po nanesení vrstvy byl vzorek

Tabulka 8.5: Parametry EH400HC.

Vzorek	$E_{avr}$ [eV]	$j$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Ar [ccm]	O <sub>2</sub> [ccm]	Tloušťka [nm]
S180512-1	0	0	0	15	450

rozdělen na čtyři části. První byla určena pro stanovení parametrů vrstvy ihned po depozici. Zbylé tři byly charakterizovány až po absolvování žíhacího cyklu<sup>5</sup>. Na obrázku 8.5 jsou vyneseny difraktogramy pro nežíhanou vrstvu a pro vrstvy žíhané při 500 °C, 550 °C a 600 °C. Je dobře vidět, že referenční vrstva je po de-

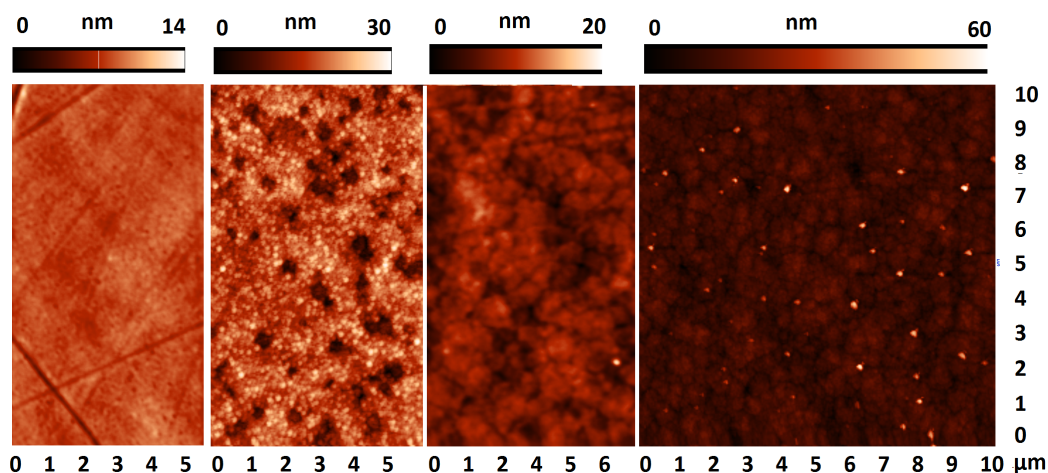


Obrázek 8.5: Záznam rentgenového difraktogramu referenčního vzorku žíhaného při různých teplotách. Nanášení probíhalo bez iontové asistence, pouze s připouštěním 15 ccm O<sub>2</sub>.

pozici amorfní a při tloušťce 450 nm se ještě stále velice silně projevují difrakční

<sup>5</sup>U každého z této trojice vzorků byla jiná konečná žíhací teplota. 1. 500 °C, 2. 550 °C a 3. 600 °C.

maxima zlaté elektrody. Při 500 °C jsou již patrná difrakční maxima, odpovídající pyrochlorové struktuře PZT. Při 600 °C přechází struktura do perovskitové fáze, což lze nejlépe zaznamenat postupným přesunem pyrochlorového maxima z 29° na perovskitové maximum na 31°. Vývoj topografie povrchu od nežíhaného po žíhané



**Obrázek 8.6:** Snímek referenčního vzorku získaný pomocí AFM. Zleva je postupně zobrazen jeho povrch před žíháním a po žíhání při 500 °C, 550 °C a 600 °C.

vzorky je zobrazena na obrázku 8.6. Je zde zachycen přechod od nestructurovaného povrchu ihned po nanesení vrstvy, až po vývoj krystalových zrn s velikostí okolo 0,5 μm v případě vzorků žíhaných na 600 °C.

### Iontová asistence při nízkých energiích

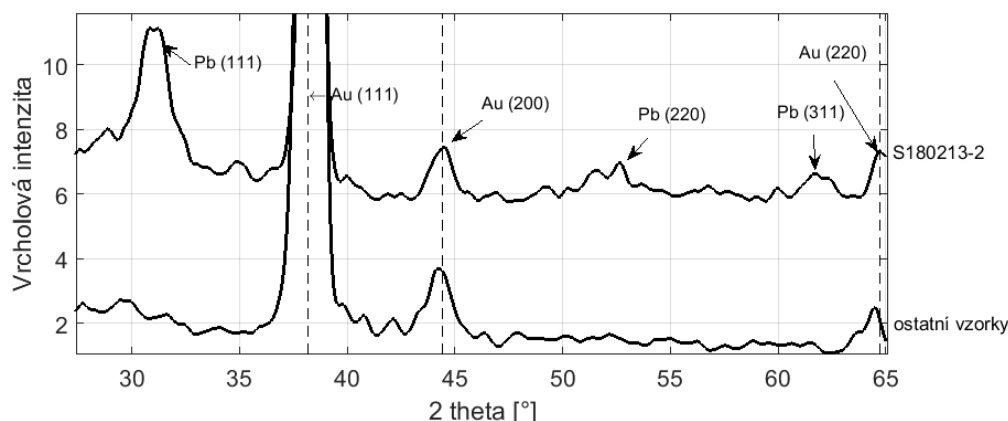
Náš další experimentální postup vycházel z předpokladu, že nejzásadnější vliv na vlastnosti rostoucí vrstvy má střední energie ( $E_{avr}$ ) iontů asistenčního iontového svazku, který na povrch deponované vrstvy dopadá. Dopadající ionty mohou sice zapříčinit prodloužení difuzního cestování atomů vrstvy po povrchu, mohou ale také způsobovat sekundární odprašování již nanesených částic tenké vrstvy, či rozklad již jednou utvořených vazeb. Bylo předpokládáno, že hlavním úkolem je nalezení správné hladiny střední energie iontů. Experimenty se tedy na základě hodnoty  $E_{avr}$  ubíraly dvěma směry. Nejprve byl zkoumán vliv svazku při fixní nízké  $E_{avr}$  iontů s variacemi ostatních parametrů.

Nejnižší opakovaně dosažitelná energie, při které byl iontový svazek ještě stabilní, se ukázala být  $E_{avr} = 35$  eV (odpovídá  $U_D = 50$  V). Byla nanášena sada vzorků, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 8.6. Ihned po depozici PZT byla provedena analýza krystalické struktury, která téměř u všech vzorků potvrdila, že byla nanášena amorfní vrstva. Výjimku tvořil vzorek S180213-2, který byl vzhledově kovově lesklý, s evidentní výraznou absorpcí způsobenou nedostatkem kyslíku při depo-

**Tabulka 8.6:** Parametry EH400HC při experimentech s nízkou energií iontů.

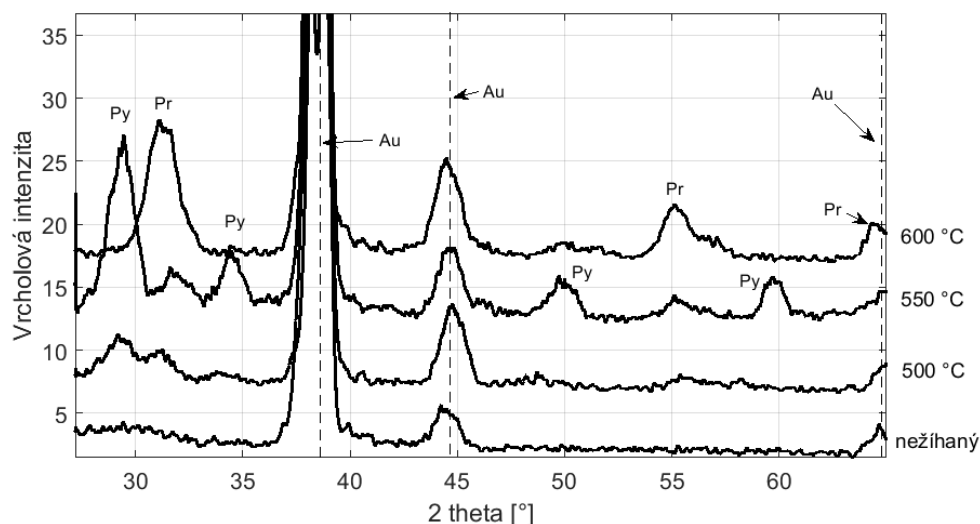
Vzorek	$E_{avr}$ [eV]	$j$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Ar [ccm]	O <sub>2</sub> [ccm]	Tloušťka [nm]
S180512-3	33	200	7	6	460
S180212-6	35	200	0	15	462
S180213-1	35	250	13	6	450
S180213-2	35	230	13,6	2,6	455
S180213-3	35	270	13,6	13	452
S180213-4	35	230	12	6	456
S180214-5	35	210	0	15	461

zici. Měření na rentgenovském difraktometru potvrdilo difrakční maxima náležící kovovému olovu (viz. obrázek 8.7).



**Obrázek 8.7:** Difrakční spektrum vzorku S180213-2 s označenými maximy odpovídajícími kovovému olovu. Výskyt kovového olova ve vrstvě je zapříčiněn deficitem kyslíku při jejím nanášení (průtoky plynů při nanášení: Ar 13,6 ccm, O<sub>2</sub> 2,6 ccm).

Stejně jako v případě referenčního vzorku, byly vrstvy žíhány při 500 °C, 550 °C a 600 °C. Ani v jednom případě nebyl potvrzen vývoj pyrochlorové či perovskitové fáze za snížené teploty. Kromě S180213-2 vykazovaly všechny ostatní vzorky velice podobné vlastnosti. Typický záznam jejich rentgenového difrakčního spektra je na obrázku 8.8. Je zde patrné, že v případě nízkých energií (35 eV) je vývoj krystalické struktury při žíhání prakticky stejný jako v případě referenčního vzorku. Při 500 °C jsou jasně patrná maxima indikující pyrochlorovou strukturu vrstvy. Krystalizace na perovskit je prokazatelná až při 600 °C.



**Obrázek 8.8:** Typický vývoj difrakčního spektra v závislosti na teplotě žíhání pozorovaný u všech vzorků uvedených v tabulce 8.6 (kromě vzorku S180213-2). Jako reprezentativní příklad jsou zde zobrazeny difraktogramy vzorku S180213-4 po postupném žíhání na 500 °C, 550 °C a 600 °C.

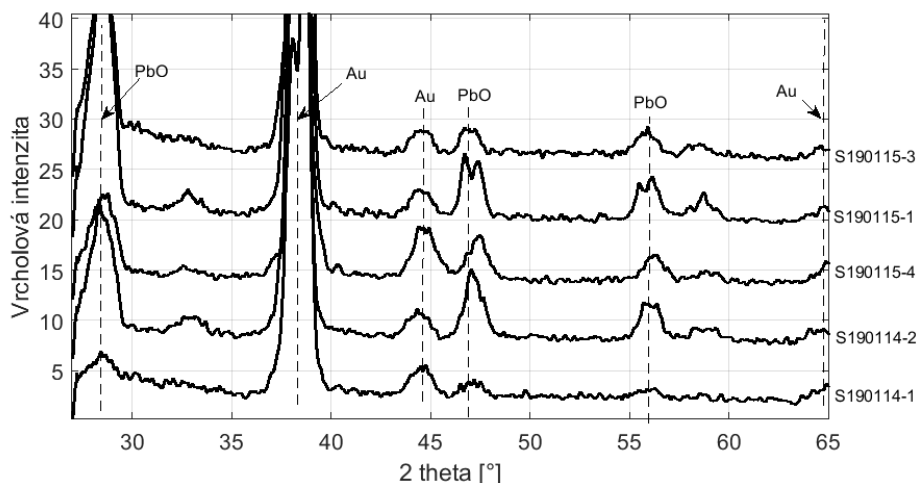
### Iontová asistence při vysokých energiích

Druhá série experimentů se soustředila na variaci střední energie iontů směrem k vyšším hodnotám. Parametry procesu při nanášení vzorků jsou opět uvedeny v tabulce 8.7. Výsledky analýzy krystalické struktury nanesených vzorků zde již ne-

**Tabulka 8.7:** Parametry EH400HC při experimentech se vzrůstající energií iontů.

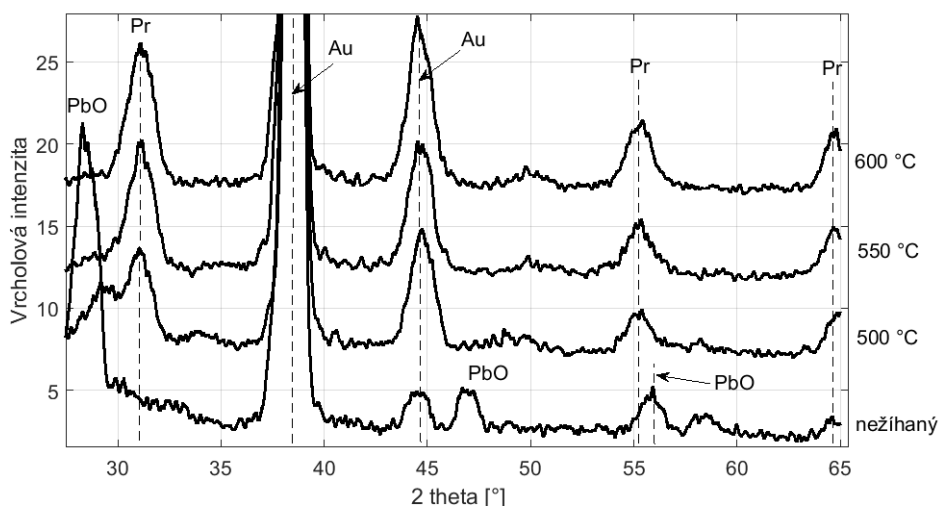
Vzorek	$E_{avr}$ [eV]	$j$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Ar [ccm]	O <sub>2</sub> [ccm]	Tloušťka [nm]
S190115-4	42	200	0	40	450
S190115-5	42	180	7	10	453
S190114-2	46	250	0	15	430
S190114-4	46	210	0	15	420
S190114-1	50	250	0	15	455
S190119-1	50	230	2	9	432
S190115-1	50	190	5	10	426
S190211-1	63	170	0	15	457
S190115-3	78	150	0	7	431

byly tak jednoznačné jako v předchozím případě, kdy byly téměř všechny nanesené vrstvy amorfni. Zde převažovaly vrstvy se strukturou odpovídající oxidu olovnatému (PbO). Difrakční spektra vybraných vzorků jsou vidět na obrázku 8.9. Všechny difraktogramy zobrazené v tomto obrázku patří vzorkům, které nebyly žíhané. Vyšší energie iontové asistence tedy prokazatelně vedou ke vzniku krystalické vrstvy.



**Obrázek 8.9:** Difrakční spektra vybraných nežíhaných vzorků, nanesených za působení iontové asistence při vyšších energiích iontů. Spektra dokumentují růst krystalického PbO při depozici vrstvy.

Na obrázku 8.10 je zobrazen difraktogram vzorku S190115-1, žíhaného při teplotě 500 °C, 550 °C a 600 °C. Zde vykazuje vrstva krystalickou strukturu PbO vzniklou při jejím nanášení. Již při 500 °C začínají být v difrakčním spektru patrné vrcholy odpovídající perovskitové struktuře. Po žíhání při 550 °C a 600 °C intenzita maxim ještě vzroste. Stejný vývoj byl zaznamenán u všech vzorků z tabulky 8.7 vyjma

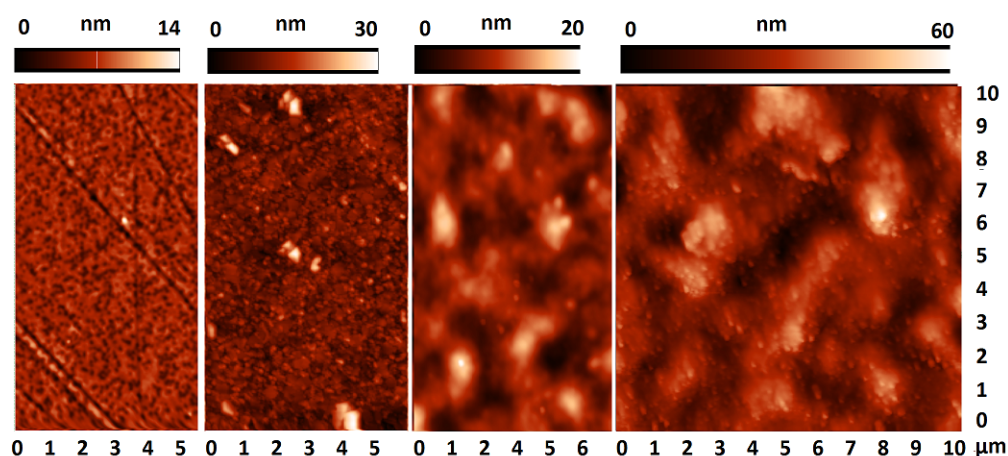


**Obrázek 8.10:** Difrakční spektrum vzorku S190115-1, v závislosti na žíhací teplotě. Nežíhaný vzorek vykazoval krystalickou strukturu PbO. Již při žíhání na 500 °C jsou patrná maxima náležící perovskitovému PZT.

S190115-4, S190115-5 a S190115-3.

Na obrázku 8.11 je zobrazen povrch vzorku S190115-1 před a po žíhání při teplotách 500 °C, 550 °C a 600 °C. Opět je zde patrný postupný vývoj zrn s rostoucí

teplotou žíhání.



**Obrázek 8.11:** Snímek vzorku 190115-1 získaný pomocí AFM. Zleva je postupně zobrazen jeho povrch před žíháním a po žíhání při 500 °C, 550 °C a 600 °C.

Shrneme-li výše popsané informace, je z dat prezentovaných v obrázku 8.9 zřejmé, že ani jedním způsobem nedošlo k *in situ* růstu perovskitové struktury<sup>6</sup>. Nicméně, srovnáme-li výsledky s nežíhaným referenčním vzorkem nanášeným bez iontové asistence (viz. obrázek 8.5), je rovněž zřejmé, že vystavení rostoucí vrstvy iontovému svazku s  $E_{avr}$  větší než 35 eV<sup>7</sup> vede k růstu krystalického PbO již při depozici. Iontové dělo tedy růst krystalické fáze skutečně podporuje. Nejdůležitější důkaz je ale uveden na obrázku 8.10. Při žíhání vrstev, připravených technologií naprašování iontovým dělem, které byly při depozici vystaveny vlivu iontové asistence s energií iontů okolo  $E_{avr} = 50$  eV a výše, došlo ke krystalizaci vrstvy do perovskitové fáze již při 500 °C. Ve srovnání s referenčním vzorkem, nanášeným bez iontové asistence, se tedy jedná o signifikantní pokles krystalizační teploty.

<sup>6</sup>Je třeba připomenout že u všech nanášených vzorků byla teplota substrátu 150 °C

<sup>7</sup>Tato hranice není tímto pevně stanovena. Z dat pouze vyplývá, že při  $E_{avr} = 35$  eV je nanášená vrstva amorfni a při  $E_{avr} = 42$  eV je již nanášená obsahující krystalické PbO





## 9 Závěr

Cílem, ke kterému směřovalo celé úsilí v této práci, bylo potvrzení myšlenky podpořit krystalizaci tenké PZT vrstvy pomocí interakce jejího formujícího se povrchu s iontovým svazkem asistenčního iontového děla. Indikací možného pozitivního výsledku bylo potvrzení tohoto mechanismu již dříve u jiných materiálů. Příkladem může být růst rutilu, jakožto krystalové fáze  $\text{TiO}_2$  již při pokojové teplotě, pokud je nanášen technologií IBS. Při nanášení pomocí vakuového napařování je spodní hranice teploty krystalizace  $\text{TiO}_2$  do rutilové fáze kolem  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Motivací ke zkoumání tohoto přístupu v případě PZT je vysoká teplota, které musí být vrstva vystavena, aby tak krystalizací na perovskitovou strukturu nabyla svých feroelektrických vlastností. Tato vysoká teplota je totiž poměrně výrazným omezením pro množinu substrátů, na které může být vrstva nanášena aniž by to znamenalo jejich degradaci. Takto vysoké teploty nejsou například také kompatibilní s technologickým procesem výroby CMOS polovodičových logických obvodů, což představuje omezení při integraci těchto materiálů do MEMS struktur.

Přesto, že existují jisté speciální techniky, které umožňují nanášení tenkých PZT vrstev za výrazně snížené teploty substrátu, bylo by využití iontové asistence k tomuto účelu jistým krokem vpřed. Asistenční iontové dělo totiž v současné době patří k již relativně standardní výbavě vakuových komor určených pro nanášení tenkých vrstev. Nebylo by tedy třeba provádět nákladné úpravy stávajících technologií.

K tomuto cíli od počátku tato práce směřovala. Prvním krokem byla úspěšná charakterizace iontového svazku asistenčního děla EH400HC provedená navrženou a zkonstruovanou Faradayovou sondou (viz. část 5.1.3). Následovala prezentace výsledků získaných při výzkumu depozice ze standardního keramického terče. Při tom se ukázalo, že vliv na krystalizaci vrstvy nebude možné tímto způsobem potvrdit. Vlivem asistenčního iontového svazku docházelo k výrazným úbytkům olova, které nebylo možné při depozici z keramického terče žádným způsobem kompenzovat. Tato komplikace byla vyřešena pomocí nestandardního řešení, které je původním výsledkem této práce – posuvným terčem složeným z kovových segmentů (Pb, Zr a Ti). Takto navržený systém nám umožňuje řízení stechiometrických poměrů vícesložkové směsi v systému s jediným odprašovacím iontovým dělem. Byla provedena komplexní analýza, na základě které byl vytvořen model předpovídající

chemické složení tenké vrstvy v závislosti na pozici terče. Provedené simulace potvrdily, že toto řešení může být teoreticky funkční. To bylo následně potvrzeno také prakticky, kdy se opakovaně dařilo nanášet tenké PZT vrstvy s žádanou stechiometrií, které po standardním žíhacím cyklu vykazovaly perovskitovou strukturu. Na závěr byly konečně tímto způsobem realizovány experimenty, mající za cíl potvrdit pozitivní vliv iontové asistence na krystalizaci PZT a s tím spojené redukce žíhací teploty. Tuto hypotézu se skutečně podařilo potvrdit jak je dokumentováno v kapitole 8.2.3, kdy vlivem iontové asistence došlo při následném žíhání vrstvy k získání perovskitu již při 500 °C. Při žíhání referenčního vzorku, připraveného bez použití iontové asistence přešla vrstva do perovskitové fáze až při 600 °C.

## Literatura

- AOKI, K. et al. Effects of Titanium Buffer Layer on Lead-Zirconate-Titanate Crystallization Processes in Sol-Gel Deposition Technique. *Japanese Journal of Applied Physics*. January 1995, 34, Part 1, No. 1, s. 192–195. doi: 10.1143/jjap.34.192. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1143/jjap.34.192>>.
- BOUREGBA, R. et al. Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO<sub>x</sub> seeding. *Materials Research Bulletin*. 2000, 35, 9, s. 1381–1390. doi: 10.1016/s0025-5408(00)00354-8. Dostupné z: <[https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(00\)00354-8](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(00)00354-8)>.
- BOUROUSHIAN, M. – KOSANOVIC, T. Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction. *Crystal Structure Theory and Applications*. 2012, 01, 03, s. 35–39. doi: 10.4236/csta.2012.13007. Dostupné z: <<https://doi.org/10.4236/csta.2012.13007>>.
- CARDARELLI, F. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. Springer International Publishing, 2018. Dostupné z: <<https://books.google.cz/books?id=koRjDwAAQBAJ>>. ISBN 978-3-319-38925-7.
- CARTER, C. B. – NORTON, M. G. *Ceramic Materials*. Springer New York, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-46271-4. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4>>.
- CHU, Y.-H. et al. Low-Temperature Deposition of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin Films on Si Substrates Using Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> as Buffer Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. August 2004, 43, 8A, s. 5409–5413. doi: 10.1143/jjap.43.5409. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1143/jjap.43.5409>>.
- CHUNG, C.-C. *Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics*. PhD Thesis, University of Connecticut, 2014.
- DEPLA, D. – MAHIEU, S. – GREENE, J. E. Sputter Deposition Processes. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Else-

- vier, 2010. s. 253–296. doi: 10.1016/b978-0-8155-2031-3.00005-3. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-2031-3.00005-3>>.
- DONOHUE, P. P. – TODD, M. A. – HUANG, Z. Pulse-Extended Excimer Laser Crystallisation of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin Films for Integration on Low Thermal Budget Substrates. *Integrated Ferroelectrics*. January 2003, 51, 1, s. 39–49. doi: 10.1080/10584580390229770. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1080/10584580390229770>>.
- GÜTTLER, D. et al. Mechanisms of target poisoning during magnetron sputtering as investigated by real-time in situ analysis and collisional computer simulation. *Applied Physics Letters*. December 2004, 85, 25, s. 6134–6136. doi: 10.1063/1.1835002. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1063/1.1835002>>.
- H. KHANBAREH. *Expanding the Functionality of Piezo-Particulate Composites*. PhD Thesis, Delft University of Technology, 2016. Dostupné z: <<http://resolver.tudelft.nl/uuid:aab2497d-6eec-4956-8c15-8f5fdedc94f3>>.
- HAYNES, W. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2016. Dostupné z: <<https://books.google.cz/books?id=VVeZDAAAQBAJ>>. ISBN 978-1-4987-5429-3.
- HENNINGS, D. Barium titanate based ceramic materials for dielectric use. *International Journal of High Technology Ceramics*. January 1987, 3, 2, s. 91–111. doi: 10.1016/0267-3762(87)90031-2. Dostupné z: <[https://doi.org/10.1016/0267-3762\(87\)90031-2](https://doi.org/10.1016/0267-3762(87)90031-2)>.
- HLUBUČEK, J. Příprava tenkých feroelektrických vrstev PZT metodou IBS. Master's thesis, Technická univerzita v Liberci, 2016.
- JAFFE, B. *Piezoelectric Ceramics (Non-metallic Solids Monograph)*. Academic Press, December 2012. Dostupné z: <<https://www.xarg.org/ref/a/B01D4CMBSE/>>.
- JELLISON, G. E. – MODINE, F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*. 1996, 69, 3, s. 371–373. doi: 10.1063/1.118064. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1063/1.118064>>.
- KAUFMAN, H. R. – HARPER, J. M. Ion-assist applications of broad-beam ion sources. In KRUSCHWITZ, J. D. T. – OLIVER, J. B. (Ed.) *Advances in Thin Film Coatings for Optical Applications*, 5527, s. 50, Denver, CO, September 2004. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). doi: 10.1117/12.559785. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1117/12.559785>>.

- KRAJŇÁK, T. Studium lokálně modifikovaných povrchů pro selektivní růst kobaltu. Master's thesis, Vysoké učení technické v Brně, 2017.
- LIU, X. et al. Microstructure and electrical properties of ferroelectric Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>films on Si with TiO<sub>2</sub>buffer layers. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000, 12, 43, s. 9189–9194. doi: 10.1088/0953-8984/12/43/309. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/43/309>>.
- LU, C.-S. – LEWIS, O. Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load. *Journal of Applied Physics*. November 1972, 43, 11, s. 4385–4390. doi: 10.1063/1.1660931. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1063/1.1660931>>.
- MANOVA, D. – GERLACH, J. W. – MÄNDL, S. Thin Film Deposition Using Energetic Ions. *Materials*. 2010, 3, 8, s. 4109–4141. doi: 10.3390/ma3084109. Dostupné z: <<https://doi.org/10.3390/ma3084109>>.
- MARTÍN-PALMA, R. J. – LAKHTAKIA, A. Vapor-Deposition Techniques. In *Engineered Biomimicry*. Elsevier, 2013. s. 383–398. doi: 10.1016/b978-0-12-415995-2.00015-5. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-415995-2.00015-5>>.
- MATSUNAMI, N. et al. Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. jul 1984, 31, 1, s. 1–80. doi: 10.1016/0092-640x(84)90016-0. Dostupné z: <[https://doi.org/10.1016/0092-640x\(84\)90016-0](https://doi.org/10.1016/0092-640x(84)90016-0)>.
- MAURYA, D. – SARDARINEJAD, A. – ALAMEH, K. Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview. *Coatings*. December 2014, 4, 4, s. 756–771. doi: 10.3390/coatings4040756. Dostupné z: <<https://doi.org/10.3390/coatings4040756>>.
- NASIR, S. et al. Potential Valorization of By-product Materials from Oil Palm: A review of Alternative and Sustainable Carbon Sources for Carbon-based Nanomaterials Synthesis. *Bioresources*. 2018, 14. doi: 10.15376/biores.14.1.Nasir.
- OHRING, M. *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2002. Dostupné z: <[https://books.google.cz/books?id=EX\\_LDQAAQBAJ](https://books.google.cz/books?id=EX_LDQAAQBAJ)>. ISBN 978-0-12-524975-1.
- POWELL, R. A. – ROSSNAGEL, S. Chapter 2 Physics of sputtering. In *Thin Films*, 26. Elsevier, 1999. s. 23–49. doi: 10.1016/S1079-4050(99)80005-2. Dostupné z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1079405099800052>>. ISBN 978-0-12-533026-8.

- REMIENS, D. et al. Simple composition control of ferroelectric thin films grown by sputtering with an original oxides target design. *Microelectronic Engineering*. December 1995, 29, 1-4, s. 213–216. doi: 10.1016/0167-9317(95)00148-4. Dostupné z: <[https://doi.org/10.1016/0167-9317\(95\)00148-4](https://doi.org/10.1016/0167-9317(95)00148-4)>.
- SCHMIT, J. – CREATH, K. – WYANT, J. C. Surface Profilers, Multiple Wavelength, and White Light Interferometry. In MALACARA, D. (Ed.) *Optical Shop Testing*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., June 2007. s. 667–755. doi: 10.1002/9780470135976.ch15. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470135976.ch15>>. ISBN 978-0-470-13597-6 978-0-471-48404-2.
- SEAH, M. P. et al. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions. *Surface and Interface Analysis*. May 2005, 37, 5, s. 444–458. ISSN 0142-2421, 1096-9918. doi: 10.1002/sia.2032. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/sia.2032>>.
- SESHAN, K. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Materials Science and Process Technology. Elsevier Science, 2001. Dostupné z: <<https://books.google.cz/books?id=1XAIZWz6wm4C>>. ISBN 978-0-8155-1778-8.
- SHERSTYUK, N. E. et al. Optical Second Harmonic Generation Microscopy for Ferroic Materials. *Ferroelectrics*. March 2015, 477, 1, s. 29–46. doi: 10.1080/00150193.2015.999597. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1080/00150193.2015.999597>>.
- SIGMUND, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review*. August 1969, 184, 2, s. 383–416. doi: 10.1103/physrev.184.383. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1103/physrev.184.383>>.
- SIMMONS, J. H. – POTTER, K. S. Derivation of Absorption from Direct Interband Transitions. In *Optical Materials*. Elsevier, 2000. s. 265–267. doi: 10.1016/b978-012644140-6/50015-1. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1016/b978-012644140-6/50015-1>>.
- STRUKOV, B. A. – LEVANYUK, A. P. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Springer Berlin Heidelberg, 1998. doi: 10.1007/978-3-642-60293-1. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-60293-1>>. ISBN 978-3-642-64340-8 978-3-642-60293-1.
- SUCHANECK, G. et al. Deposition of PZT Thin Films on Copper-Coated Polymer Foils—Challenges and Perspectives. *Ferroelectrics*. May 2009, 379, 1, s. 107–112. doi: 10.1080/00150190902851820. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1080/00150190902851820>>.

- TAGANTSEV, A. K. – CROSS, L. E. – FOUSEK, J. *Domains in ferroic crystals and thin films*. Springer, 2010. Dostupné z: <<http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=571825>>. ISBN 978-1-4419-1417-0 978-1-283-05442-3.
- THAPLIYAL, R. et al. PZT Films on Wafers and Fibers for MEMS Application. In *2006 IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*. IEEE, 2006. doi: 10.1109/isaf.2006.4387900. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1109/isaf.2006.4387900>>.
- THOMAS, R. et al. Preparation of ferroelectric Pb(Zr<sub>0.5</sub>, Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> thin films by sol-gel process: dielectric and ferroelectric properties. *Materials Letters*. April 2003, 57, 13-14, s. 2007–2014. doi: 10.1016/s0167-577x(02)01130-8. Dostupné z: <[https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)01130-8](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)01130-8)>.
- TURNER, T. – KIRSCHNER, R. – ELECTRO-OPTICS, R. *Thin-Film Coatings: A Buyers' Guide*. Photonics Media, January 2015. Dostupné z: <<https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=42399>>.
- WANG, Z. J. et al. Low-temperature growth of ferroelectric lead zirconate titanate thin films using the magnetic field of low power 2.45GHz microwave irradiation. *Applied Physics Letters*. 2008, 92, 22, s. 222905. doi: 10.1063/1.2938876. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1063/1.2938876>>.
- WASA, K. – KANNO, I. – KOTERA, H. *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*. Elsevier Science, 2012. Dostupné z: <<https://books.google.cz/books?id=6TYMTZdyW04C>>. ISBN 978-1-4377-3483-6.
- WILLIAMS, J. – JOHNSON, M. – WILLIAMS, D. Differential Sputtering Behavior of Pyrolytic Graphite and Carbon-Carbon Composite Under Xenon Bombardment. In *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Fort Lauderdale, Florida, July 2004. American Institute of Aeronautics and Astronautics. doi: 10.2514/6.2004-3788. Dostupné z: <<http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2004-3788>>. ISBN 978-1-62410-037-6.
- YAMAMURA, Y. – SHINDO, S. An empirical formula for angular dependence of sputtering yields. *Radiation Effects*. January 1984, 80, 1-2, s. 57–72. doi: 10.1080/00337578408222489. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1080/00337578408222489>>.
- YAMAMURA, Y. – TAWARA, H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. *Atomic Data and Nuclear Data*

*Tables*. March 1996, 62, 2, s. 149–253. doi: 10.1006/adnd.1996.0005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005>.

YE, Z.-G. (Ed.). *Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications*. Woodhead publishing in materials. CRC Press [u.a.], 2008. OCLC: 845260698. ISBN 978-1-84569-186-8 978-1-4200-7085-9 978-1-84569-400-5.

ZHANG, N. et al. The missing boundary in the phase diagram of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Nature Communications*. 2014, 5, 1. doi: 10.1038/ncomms6231. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/ncomms6231>.



## A Seznam publikací

### A.1 Publikace z oblasti napařování tenkých optických a feroelektrických vrstev:

1. D. Vápenka, J. Hlubuček, and P. Horodyská, “Attempt to prepare perovskite PZT at low temperatures using IBAD,” in *OPTICS AND MEASUREMENT INTERNATIONAL CONFERENCE 2016* (Kovačičinová, Jana, ed.), vol. 10151 of *Proceedings of SPIE*, (1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA), SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2016.
2. J. Hlubuček, D. Vápenka, P. Horodyská, and J. Václavík, “Control of chemical composition of PZT thin films produced by ion-beam deposition from a multi-component target,” in *OPTICS AND MEASUREMENT INTERNATIONAL CONFERENCE 2016* (Kovačičinová, Jana, ed.), vol. 10151 of *Proceedings of SPIE*, (1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA), SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2016.
3. D. Vápenka, J. Václavík, and P. Mokrý, “Design and fabrication of anti-reflection coating on Gallium Phosphide, Zinc Selenide and Zinc Sulfide substrates for visible and infrared application,” in *OAM 2012 - OPTICS AND MEASUREMENT INTERNATIONAL CONFERENCE* (Šulc, Miroslav and Kopecký, Václav and Lédl, Vít and Melich, Radek and Škereň, Marek, ed.), vol. 48 of *EPJ Web of Conferences*, (17 AVE DU HOGGAR PARC D ACTIVITES COUTABOEUF BP 112, F-91944 CEDEX A, FRANCE), E D P SCIENCES, 2013.
4. J. Václavík and D. Vápenka, “Gallium Phosphide as a material for visible and infrared optics,” in *OAM 2012 - OPTICS AND MEASUREMENT INTERNATIONAL CONFERENCE* (Šulc, Miroslav and Kopecký, Václav and Lédl, Vít and Melich, Radek and Škereň, Marek, ed.), vol. 48 of *EPJ Web of Conferences*, (17 AVE DU HOGGAR PARC D ACTIVITES COUTABOEUF BP 112, F-91944 CEDEX A, FRANCE), E D P SCIENCES, 2013.

5. P. Oupický, D. Jares, J. Václavík, and D. Vápenka, “Photonometers for coating and sputtering machines,” in *OAM 2012 - OPTICS AND MEASUREMENT INTERNATIONAL CONFERENCE* (Šulc, Miroslav and Kopecký, Václav and Lédl, Vít and Melich, Radek and Škerek, Marek, ed.), vol. 48 of *EPJ Web of Conferences*, (17 AVE DU HOGGAR PARC D ACTIVITES COUTABOEUF BP 112, F-91944 CEDEX A, FRANCE), E D P SCIENCES, 2013.

## A.2 Publikace mimo oblast zaměření disertační práce:

1. P. Mokrý, J. Václavík, J. Nečásek, P. Psota, K. Steiger, and D. Vápenka, “Adaptive acoustic metasurfaces for the noise shielding,” in *24th International Congress on Sound and Vibration, ICSV 2017*, 2017.
2. P. Mokrý, P. Psota, K. Steiger, J. Václavík, R. Doleček, D. Vápenka, and V. Lédl, “Ferroelectric domain pattern in barium titanate single crystals studied by means of digital holographic microscopy,” *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 49, June 2016.
3. P. Mokrý, P. Psota, K. Steiger, J. Václavík, D. Vápenka, R. Doleček, P. Vojtíšek, J. Sládek, and V. Lédl, “Digital holographic tomography method for 3d observation of domain patterns in ferroelectric single crystals,” in *OPTICS AND MEASUREMENT INTERNATIONAL CONFERENCE 2016* (Kovačičinová, Jana, ed.), vol. 10151 of *Proceedings of SPIE*, (1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA), SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2016.
4. P. Pintr, D. Vápenka, and M. Mašek, “Four new variable stars in cassiopea discovered with DSLR camera,” in *OPTICS AND MEASUREMENT INTERNATIONAL CONFERENCE 2016* (Kovačičinová, Jana, ed.), vol. 10151 of *Proceedings of SPIE*, (1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA), SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2016.
5. P. Pintr, D. Vápenka, and M. Mašek, “The discovery of a new ELL variable star in Centaurus and possibility of detecting new exoplanets using the FRAM telescope,” in *OPTICS AND MEASUREMENT CONFERENCE 2014* (Kovačičinová, Jana and Vít, Tomáš, ed.), vol. 9442 of *Proceedings of SPIE*, (1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA), SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2015.