



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

# Příprava tenkých feroelektrických vrstev PZT metodou IBS

## Production of thin ferroelectric PZT layers by IBS method

### Diplomová práce

**Studijní program:** N3942 – Nanotechnologie  
**Studijní obor:** 3942T002 – Nanomateriály

**Autor práce:** Bc. Jiří Hlubuček  
**Vedoucí práce:** Ing. David Vápenka



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Hlubuček**  
Osobní číslo: **M13000237**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Příprava tenkých feroelektrických vrstev PZT metodou IBS**  
Zadávací katedra: **Ústav mechatroniky a technické informatiky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s technikou Ion Beam Sputtering a metodami využívající asistenčního iontového zdroje. Zaměřte se na principy a limity iontových zdrojů a řízení parametrů iontových svazků.
2. Metodou IBS naprašte z připraveného terče vrstvy PZT a sledujte vliv parametrů na výsledné vlastnosti vrstvy. Systematicky nalezněte takové procesní parametry, při kterých vrstva obsahuje nejvyšší podíl perovskitové fáze PZT.
3. Identifikujte vztahy mezi parametry depozičního procesu a vlastnostmi deponované vrstvy PZT materiálu a vytvořte doporučenou konfiguraci procesních parametrů pro depozici tenké feroelektrické vrstvy PZT.
4. Vypracujte podrobnou dokumentaci a analýzu provedených experimentů a navržených postupů.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace  
Rozsah pracovní zprávy: cca 40–50 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:


- [1] **Sputter Deposition of PZT Piezoelectric Films on Thin Glass Substrates for Adjustable X-ray Optics**, R.H.T. Wilke, R.L. Johnson-Wilke, V. Cotroneo, W.N. Davis, P.B. Reid, D.A. Schwartz, and S. Troler-McKinstry, *Applied Optics*, Vol. 52, No. 14, Pages 3412-3419, May 10, 2013.
- [2] **DE ARAUJO, Carlos Paz; SCOTT, James F.; TAYLOR, George W.**, "Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties.", Taylor & Francis, 1996.
- [3] **Freund, L. Benjamin, and Subra Suresh**, "Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution.", Cambridge University Press, 2004.
- [4] **Cain, Markys G.** "Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films." Springer Series in Measurement Science and Technology (2014).

Vedoucí diplomové práce: **Ing. David Vápenka**  
Ústav mechatroniky a technické informatiky  
Konzultant diplomové práce: **doc. Ing. Pavel Mokrý, Ph.D.**  
Ústav mechatroniky a technické informatiky

Datum zadání diplomové práce: **10. října 2015**  
Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**

  
prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan



  
doc. Ing. Milan Kolář, CSc.  
vedoucí ústavu

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou 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.

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

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

Datum: 13.5.2016

Podpis: 

# Poděkování

Rád bych poděkoval Ing. Davidu Vápenkovi za odborné vedení a užitečné připomínky k experimentům i teoretické části. Děkuji Ing. Janu Václavíkovi za vytvoření optimálních podmínek pro provádění experimentů, cenné rady a konzultace vyvstalých problémů týkající se této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Vítu Lédlovi, PhD. za příležitost a umožnění realizace této diplomové práce v centru TOPTEC.

# Abstrakt

Tato práce přináší ucelený přehled problematiky depozice tenkých vrstev PZT z keramického terče se složením  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ , metodou IBS a IBAD. Je zaměřena na získání požadovaných vlastností PZT vhodnou kombinací depozičních a post-depozičních parametrů, přičemž je kladen důraz na limity iontových zdrojů pro získání krystalické struktury perovskitového typu.

Charakterizace naprášených vrstev se provádí na dvou substrátech. Optické sklo BK7 je použito pro přesnější určení tloušťky vrstev, indexu lomu, extinkčního koeficientu, hodnot přímého a nepřímého zakázaného pásu, zatímco leštěný křemíkový substrát je použit pro potřeby post-depozičního žíhání, preciznějšího určení chemického složení (poměru prvků) a klasifikaci krystalické struktury.

Je zkoumán vliv depozičních parametrů (výkon primárního iontového zdroje, energie iontů asistenčního iontového zdroje, depoziční teplota, průtoky plynů argonu a kyslíku) a tří různých typů konvenčního žíhání (teplotních gradientů) na výsledné vlastnosti vrstev. Dále je ukázáno, jak titanová mezivrstva ovlivňuje proces krystalizace. Práce se snaží vysvětlit jevy, které nastávají během depozičního a žíhacího procesu při různých procesních parametrech.

Na závěr jsou shrnuty výsledky, stanoveny hranice, které omezují použitelnost zkoumaných depozičních technik, představena doporučená nastavení procesních parametrů a navrhnutý další postupy vhodné pro zlepšení procesu krystalizace PZT.

**Klíčová slova:** IBS depozice, IBAD, tenké vrstvy PZT, žíhání, perovskit

# Abstract

This work is devoted to the deposition of PZT thin layers from multicomponent ceramic target, with the composition of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ , by IBS and IBAD method. It is focused on achieving the desired properties of PZT by varying the deposition and post-deposition parameters, while an emphasis is put on limiting factors of ion sources for achieving the perovskite type crystalline structure.

Characterization of sputtered layers is performed on two substrates. Optical glass BK7 is used for an accurate estimation of thickness, refractive index, extinction coefficient, direct and indirect band gap, while polished silicon is used mainly to study the effect of post-deposition annealing, more precise determination of chemical composition (element ratios) and classification of crystalline structure.

The influence of deposition parameters (primary ion source power, ion energy of assist ion source, deposition temperature, fluxes of argon and oxygen) is investigated together with the effect of three different varieties of conventional annealing (temperature gradient) on the final layer properties. Furthermore, it is demonstrated that a titanium interlayer affects the crystallization process. The work describes the phenomena which take place during the deposition and annealing process under different process parameters.

Finally, the results are summarized, the limitations restricting the usage of investigated deposition techniques are established, the recommended settings of deposition parameters are presented and other procedures suitable for improvement of crystallization process are suggested.

**Keywords:** IBS deposition, IBAD, PZT thin layers, annealing, perovskite

# Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REŠERŠNÍ ČÁST</b> .....	<b>15</b>
2.1	PIEZOELEKTRŮNA .....	15
2.2	FEROELEKTRŮNA .....	15
2.3	PZT .....	16
2.3.1	<i>Vlastnosti PZT</i> .....	16
2.3.2	<i>Morfotropní fázová hranice a fázové přechody v PZT</i> .....	18
2.4	METODY CHARAKTERIZACE PZT .....	19
2.4.1	<i>QCM – křemenný krystalový monitor</i> .....	20
2.4.2	<i>Elipsometrie</i> .....	21
2.4.3	<i>SEM – skenovací elektronová mikroskopie</i> .....	23
2.4.4	<i>Rentgenová difrakce (XRD)</i> .....	23
2.5	DEPOZICE PZT .....	24
2.5.1	<i>Physical vapor deposition (PVD)</i> .....	24
2.5.2	<i>Chemical vapor deposition (CVD)</i> .....	25
2.5.3	<i>Sol-gel</i> .....	25
2.5.4	<i>Růst PZT filmů</i> .....	26
2.6	<i>ŽÍHÁNÍ PZT</i> .....	27
<b>3</b>	<b>POUŽITÉ METODY</b> .....	<b>29</b>
3.1	POPIS SYSTÉMU .....	29
3.1.1	<i>Procesní komora</i> .....	30
3.1.2	<i>Iontové zdroje</i> .....	30
3.1.3	<i>Principy a limity iontových zdrojů a řízení parametrů iontových svazků</i> .....	30
3.2	VOLBA SUBSTRÁTU A PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	33
3.3	DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV .....	33
3.3.1	<i>IBS</i> .....	35
3.3.2	<i>IBAD<sup>Ar</sup></i> .....	36
3.3.3	<i>IBAD<sup>Ar+O2</sup></i> .....	37
3.3.4	<i>IBS<sup>O2</sup></i> .....	39
3.3.5	<i>IBAD<sup>O2</sup></i> .....	40
3.3.6	<i>Bonusová série</i> .....	40
3.4	<i>ŽÍHÁNÍ</i> .....	42
3.5	METODY POUŽITÉ PRO ANALÝZU .....	42
3.5.1	<i>Elipsometrie</i> .....	42
3.5.2	<i>Skenovací elektronová mikroskopie</i> .....	43
3.5.3	<i>Rentgenová difraktometrie</i> .....	43
<b>4</b>	<b>ANALÝZA A HODNOCENÍ TENKÝCH VRSTEV</b> .....	<b>44</b>
4.1	ELIPSOMETRICKÁ MĚŘENÍ .....	44
4.1.1	<i>Výsledky optických měření pro IBS</i> .....	46
4.1.2	<i>Výsledky optických měření pro IBAD<sup>Ar</sup></i> .....	48
4.1.3	<i>Výsledky optických měření pro IBAD<sup>Ar+O2</sup></i> .....	49
4.1.4	<i>Výsledky optických měření pro IBS<sup>O2</sup></i> .....	50
4.1.5	<i>Výsledky optických měření pro IBAD<sup>O2</sup></i> .....	51
4.1.6	<i>Výsledky optických měření bonusové série</i> .....	52



4.2	ANALÝZA KRystalické STRUKTURY .....	52
4.2.1	Výsledky měření RTG difrakce pro IBS.....	54
4.2.2	Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD <sup>Ar</sup> .....	56
4.2.3	Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD <sup>Ar+O2</sup> .....	57
4.2.4	Výsledky měření RTG difrakce pro IBS <sup>O2</sup> .....	58
4.2.5	Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD <sup>O2</sup> .....	60
4.2.6	Výsledky měření RTG difrakce bonusové série .....	61
4.3	ANALÝZA CHEMICKÉHO SLOŽENÍ .....	63
4.3.1	Výsledky měření chemického složení pro IBS .....	63
4.3.2	Výsledky měření chemického složení pro IBAD <sup>Ar</sup> .....	65
4.3.3	Výsledky měření chemického složení pro IBAD <sup>Ar+O2</sup> .....	66
4.3.4	Výsledky měření chemického složení pro IBS <sup>O2</sup> .....	67
4.3.5	Výsledky měření chemického složení pro IBAD <sup>O2</sup> .....	69
4.3.6	Výsledky měření chemického složení bonusové série.....	69
4.4	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ.....	70
4.5	DOPORUČENÁ KONFIGURACE PROCESNÍCH PARAMETRŮ A NÁVRH VYLEPŠENÍ .....	72
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>74</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>76</b>
	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>80</b>

# Seznam obrázků a tabulek

Obr. 2.1 Paraelektrická struktura PZT nad Curieovou teplotou – kubická plošně centrovaná...	16
Obr. 2.2 Feroelektrická struktura PZT pod Curieovou teplotou – rhomboedrální ( $F_R$ ) a tetragonální ( $F_T$ ) .....	17
Obr. 2.3 Fázový diagram $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ .....	18
Obr. 2.4 Konfigurace spektroskopického elipsometru s rotujícím analyzátozem.....	22
Obr. 3.1 Schéma depoziční komory, (a) nárys, (b) bokorys .....	29
Obr. 3.2 Schéma zapojení (a) iontového mřížkového DC zdroje s neutralizačním vláknem a (b) iontového zdroje s dutou katodou jako neutralizérem .....	31
Obr. 4.1 Grafy elipsometrických měření hodnot (a) psi, (b) delta a (c) transmitance s fitováním teoretického modelu PZT (červeně).....	45
Obr. 4.2 Proložení grafu pro získání (a) přímého a (b) nepřímého zakázaného pásu.....	46
Obr. 4.3 Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na energii iontů EHC.....	50
Obr. 4.4 Závislost depoziční rychlosti na výkonu KDC pro různé typy depozice.....	51
Obr. 4.5 Typické spektrum perovskitu PZT získané z RTG goniometru (a) objemového materiálu, (b) tenké vrstvy, (c) nastavení goniometru. ....	53
Obr. 4.6 SEM fotografie povrchu (a) nežíhaného S1.12, (b) S1.13Z1, (c) S1.16Z1, (d) S1.13Z3..	54
Obr. 4.7 Grafy XRD spekter pro (a) S2.20, (b) S2.21, (c) S2.20Z, (d) S2.21Z.....	56
Obr. 4.8 SEM fotografie povrchu (a) S3.23Z1, (b) S3.30Z1. ....	58
Obr. 4.9 SEM fotografie povrchu S4.31Z1 (a) zvětšení 10k, (b) zvětšení 25k. ....	59
Obr. 4.10 Grafy XRD spekter pro S4.32Z2 (a) perovskitová fáze, (b) rozhraní mezi per. a py. ...	60
Obr. 4.11 SEM fotografie povrchu (a) S5.36Z1 a (b) S5.37Z1. ....	61
Obr. 4.12 Typické XRD spektrum pro žíhané vzorky připravené s použitím kyslíku (a) na čistém Si substrátu, (b) na Si/SiO <sub>2</sub> /Ti. ....	62
Obr. 4.13 Závislost složení vrstvy při depoziční teplotě 110 °C na výkonu KDC .....	64
Obr. 4.14 Závislost $X_{Pb}$ ve vrstvě pro vzorky IBS připravené při 110 °C na teplotním gradientu	64
Obr. 4.15 Závislost složení žíhané (●) a nežíhané (▲) vrstvy na depoziční teplotě pro IBS.....	65
Obr. 4.16 Poměr Pb v závislosti na energii iontů EHC .....	66
Obr. 4.17 Ztráty Pb ve vrstvě během žíhání Z1 v závislosti na energii iontů EHC při různých typech depozice ( $V_b = 1200$ V) .....	67
Obr. 4.18 Závislost složení žíhané (●) a nežíhané (▲) vrstvy na výkonu KDC pro IBS <sup>O2</sup> .....	68
Obr. 4.19 Závislost ztrát Pb při žíhání na použitém výkonu KDC pro IBS <sup>O2</sup> .....	69
Obr. 4.20 Zastoupení olova v jednotlivých vzorcích. ....	71
Tab. 3.1 Parametry nastavení pro KDC (při použití konstantního $V_d = 40$ V).....	32
Tab. 3.2 Depoziční parametry série č. 1 – teplota, výkon KDC .....	35
Tab. 3.3 Depoziční parametry série č. 2 – tloušťka .....	35
Tab. 3.4 Depoziční parametry série č. 3 – výkon KDC, teplota .....	36
Tab. 3.5 Depoziční parametry série č. 4 – energie iontů EHC .....	36
Tab. 3.6 Depoziční parametry série č. 5 – energie iontů EHC .....	36
Tab. 3.7 Depoziční parametry série č. 6 – energie iontů EHC .....	37
Tab. 3.8 Depoziční parametry série č. 7 – energie iontů a průtoky plynů EHC .....	37
Tab. 3.9 Depoziční parametry série č. 8 – výkon KDC.....	39

Tab. 3.10 Depoziční parametry série č. 9 – energie iontů EHC .....	40
Tab. 3.11 Porovnání parametrů mřížky PZT a substrátů.....	40
Tab. 3.12 Depoziční parametry série č. 10 – podkladová vrstva Ti.....	41
Tab. 4.1 Výsledky optických měření série č. 1 .....	47
Tab. 4.2 Výsledky optických měření série č. 2 .....	47
Tab. 4.3 Výsledky optických měření série č. 3 .....	48
Tab. 4.4 Výsledky optických měření série č. 4 a 5.....	49
Tab. 4.5 Výsledky optických měření série č. 6 .....	49
Tab. 4.6 Výsledky optických měření série č. 7 .....	50
Tab. 4.7 Výsledky optických měření série č. 8 .....	50
Tab. 4.8 Výsledky optických měření série č. 9 .....	52
Tab. 4.9 Výsledky optických měření bonusové série .....	52
Tab. 4.10 Výsledky měření RTG difrakce pro IBS .....	55
Tab. 4.11 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD <sup>Ar</sup> .....	57
Tab. 4.12 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD <sup>Ar+O2</sup> .....	57
Tab. 4.13 Výsledky měření RTG difrakce pro IBS <sup>O2</sup> .....	59
Tab. 4.14 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD <sup>O2</sup> .....	61
Tab. 4.15 Výsledky měření RTG difrakce pro bonusovou sérii.....	61

## Seznam symbolů a zkratek

a	Rozměr mřížky [ $\text{\AA}$ ]
$a_D$	Depoziční rychlost [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]
AFM	Atomic Force Microscopy
$A_O$	Antiferomagnetická ortorombická fáze
BK7	Optické borokřemičité sklo
c	Rozměr mřížky [ $\text{\AA}$ ]
CA	Conventional Annealing
$C_m$	Prostorová grupa
CSD	Chemical Solution Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	Tloušťka vrstvy [nm]
$d_B$	Vzdálenost mezi jednotlivými rovinami odraz
DC	Stejnoseměrný proud
$d_k$	Tloušťka na senzoru [nm]
$d_k$	Tloušťka vrstvy na krystalu [nm]
DRAM	Dynamic Random Access Memory
$d_z$	Tloušťka vyžíhané vrstvy [nm]
E	Energie iontů [eV]
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
$E_g$	Zakázaný pás
$E_g^d$	Přímý zakázaný pás [eV]
$E_g^i$	Nepřímý zakázaný pás [eV]
EHHC	Asistenční iontový zdroj
FeRAM	Ferroelectric Random Access Memory
$F_M$	Feroelektrická monoklinická fáze
$F_R$	Feroelektrická rhomboedrální fáze
$F_T$	Feroelektrická tetragonální fáze
$I_b$	Elektrický proud iontového svazku [A]
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
$IBAD^{Ar}$	IBAD s použitím pouze argonu
$IBAD^{Ar+O_2}$	IBAD s použitím argonu i kyslíku
$IBAD^{O_2}$	IBAD s použitím pouze kyslíku

IBS	Ion Beam Sputtering
IBS <sup>O2</sup>	IBS s připouštěním kyslíku
I <sub>c</sub>	Elektrický proud katody [A]
I <sub>d</sub>	Elektrický proud výboje [A]
I <sub>e</sub>	Elektrický proud emise [A]
I <sub>n</sub>	Elektrický proud neutralizátoru [A]
k	Extinkční koeficient
KDC	Primární iontový zdroj
k <sub>Z</sub>	Extinkční koeficient vyžíhané vrstvy
LCVD	Laser Assisted Chemical Vapor Deposition
LSCVD	Liquid Source Chemical Vapor Deposition
m <sub>1</sub>	Relativní atomová hmotnost kyslíku
m <sub>2</sub>	Relativní atomová hmotnost argonu
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOMBE	Metal Organic Molecular Beam Epitaxy
MPB	Morphotropic Phase Boundary
n	Index lomu
n <sub>B</sub>	Řád interference
NVM	Non-Volatile Memory
n <sub>Z</sub>	Index lomu vyžíhané vrstvy
P	Tlak [mbar]
P <sub>1</sub>	Hybnost kyslíku
P <sub>2</sub>	Hybnost argonu
P4mm	Prostorová grupa
P <sub>C</sub>	Paralelektrická kubická fáze
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
PZT	Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1), olovo-zirkonát-titanát
QCM	Quartz Crystal Microbalance
R3m	Prostorová grupa
R <sup>P</sup>	Poměr amplitudy odražené vlny ku dopadající pro rovnoběžnou složku
R <sup>S</sup>	Poměr amplitudy odražené vlny ku dopadající pro kolmou složku
RTA	Rapid Thermal Annealing

SEM	Scanning Electron Microscopy
T	Depoziční teplota [°C]
t <sub>1</sub>	Doba za jakou kyslík urazí vzdálenost od iontového zdroje k terči
t <sub>2</sub>	Doba za jakou argon urazí vzdálenost od iontového zdroje k terči
T <sub>c</sub>	Curieova teplota [°C]
v <sub>1</sub>	Rychlost kyslíku
v <sub>2</sub>	Rychlost argonu
V <sub>a</sub>	Elektrické napětí akcelarátoru [V]
V <sub>b</sub>	Elektrické napětí iontového svazku [V]
V <sub>d</sub>	Elektrické napětí výboje [V]
X <sub>O</sub>	Poměr kyslíku ve vrstvě
X <sub>Pb</sub>	Poměr olova ve vrstvě
XRD	X-Ray Diffraction
X <sub>Ti</sub>	Poměr titanu ve vrstvě
X <sub>Zr</sub>	Poměr zirkonu ve vrstvě
Z1	Teplotní gradient 50 °C/hod.
Z2	Teplotní gradient 300 °C/hod.
Z3	Teplotní gradient 600 °C/hod.
α	Absorbance
α <sub>coef</sub>	Koeficient teplotní roztažnosti [10 <sup>-6</sup> /K]
β	Úhel měřený goniometrem [°]
Δ	Rozdíl fází dopadajícího a odraženého světla
δ <sub>1</sub>	Fázový rozdíl mezi rovnoběžnou a kolmou složkou dopadající vlny
δ <sub>2</sub>	Fázový rozdíl mezi rovnoběžnou a kolmou složkou odrážející se vlny
Δ <sub>a</sub>	Odchylka mřížek [%]
θ	Povolený úhel odrazu v závislosti na vlnové délce [°]
λ	Vlnová délka [nm]
φ <sub>Ar</sub>	Průtok argonu primárním iontovým zdrojem [sccm]
φ <sup>as</sup> <sub>Ar</sub>	Průtok argonu asistenčním iontovým zdrojem [sccm]
φ <sup>as</sup> <sub>O<sub>2</sub></sub>	Průtok kyslíku asistenčním iontovým zdrojem [sccm]
Ψ	Poměr amplitud dopadajícího a odraženého světla

# 1 Úvod

Feroelektrické materiály nalézají uplatnění v mnoha perspektivních oborech. Bývají nedílnou součástí mikro-elektro-mechanických systémů, pyroelektrických a piezoelektrických senzorů, kondenzátorů, detektorů a mikroaktuátorů, díky svým ojedinělým vlastnostem. Hojně používaným feroelektrickým materiálem je olovo-zirkonát-titanát (PZT), který vyniká vysokou hodnotou dielektrické konstanty a piezoelektrickou odezvou. Zvýšený zájem o tento materiál v posledních letech je způsoben tím, že se jeví jako vhodný kandidát pro využití v zařízeních NVM (Non-Volatile Memory), FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) a DRAM (Dynamic Random Access Memory).

Je mnoho způsobů, kterými lze připravit tenké PZT vrstvy, například pulsní laserová depozice, chemická depozice z plynné fáze, sol-gel, naprašování. Právě poslední zmíněná metoda patří k jedné z nejpoužívanějších. Obvykle se používá magnetronové naprašování, avšak PZT je možné připravit i pomocí IBS (Ion Beam Sputtering), což přináší některé výhody. Mezi ty hlavní patří to, že vrstva má stejné složení jako použitý terč. Oproti jiným naprašovacím metodám nemusí být terč vodivý, a tím, že bývá větších rozměrů, je zajištěna uniformita vrstvy na větší ploše. Odprašované částice mají vyšší energii, je tedy možná depozice za nižších teplot, což je velmi žádoucí pro přípravu funkčních součástek.

Cílem této práce je metodou IBS připravit tenké vrstvy PZT s perovskitovou strukturou (tato struktura je totiž příčinou výjimečných feroelektrických vlastností PZT [15]) dále identifikovat vztahy mezi depozičními parametry procesu a vlastnostmi deponované vrstvy PZT. A v neposlední řadě navrhnout doporučenou konfiguraci procesních parametrů pro depozici tenké feroelektrické vrstvy PZT.

Vrstvy PZT byly nanášeny na sklo BK7 pro přesnější optickou charakterizaci a na křemíkové substráty pro vyžihání. PZT vrstvy jsou hojně deponovány na Si substráty, např. pro přípravu čipů, kde kombinujeme MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) s elektronickými prvky [33], kvůli výhodám vycházejících z jejich vlastností. Připravené vrstvy jsou charakterizovány pomocí spektroskopické elipsometrie, rentgenové difraktometrie a skenovacího elektronového mikroskopu (elektronově disperzní spektroskopie).

## 2 Rešeršní část

### 2.1 Piezoelektrina

Piezoelektrina (z řeckého slova *piezein* – tlačit) je schopnost některých krystalických materiálů (křemen, topaz, turmalín, Seignettova sůl aj.) generovat elektrický náboj pod mechanickým zatížením. Tento jev se nazývá přímý piezoelektrický efekt a souvisí se změnou polárního dipólového momentu krystalu. Tento efekt vykazuje například i olovo-zirkonát-titanát, který má perovskitovou strukturou (popsáno níže). Opakem je nepřímý piezoelektrický efekt, což je deformace krystalu po přiložení elektrického pole. V obou případech je jak elektrický náboj, tak deformace krystalu úměrná velikosti a směru mechanického zatížení, respektive polaritě a velikosti intenzity elektrického pole. [19, 22]

Zpočátku byla piezoelektrina pouze laboratorní kuriozitou, která neměla žádné praktické využití. Po druhé světové válce však nastal boom a piezoelektrický efekt začal nacházet uplatnění v širokém spektru aplikací od podvodních sonarů a lékařských zobrazovacích systémů po měřiče zrychlení v autech. Tato změna nastala mimo jiné díky objevu piezoelektrických keramik, které mají výborné vlastnosti. Tyto materiály jsou obecně pevné a chemicky inertní, navíc jsou relativně levné na výrobu. Další výhodou je možnost nastavení tvaru i složení dle potřeby konečné aplikace. [5, 19, 22]

### 2.2 Feroelektrina

Feroelektrický materiál se vyznačuje tím, že si uchovává určitou polarizaci bez působení elektrického pole (dalo by se říci, že je to analogie feromagnetismu, kdy materiál vykazuje permanentní magnetické pole). Má tzv. reverzibilní spontánní polarizaci. To znamená, že takto polarizace může být měněna (přepnuta) přiložením vnějšího elektrického pole. Feroelektrický krystal má doménovou strukturu, což jsou oblasti s homogenní polarizací. Pokud nějaký materiál má feroelektrické vlastnosti, zároveň má i ty piezoelektrické a pyroelektrické (generace napětí změnou teploty). Feroelektrina je tedy „podmnožinou“ těchto dvou zmíněných. [55]



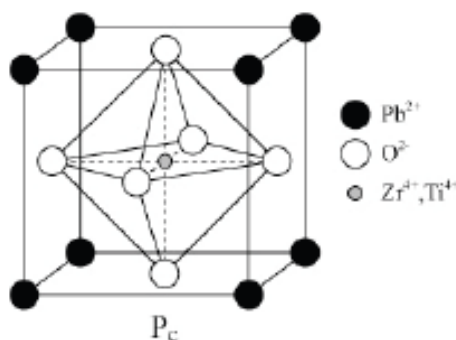
## 2.3 PZT

Olovo-zirkonát-titanát, neboli PZT, se řadí mezi keramické sloučeniny patřící do skupiny piezoelektrických materiálů, vykazuje pyroelektrické a dokonce i feroelektrické vlastnosti. Chemický vzorec se uvádí jako  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ , kde  $x$  je v intervalu od 0 do 1. V podstatě se jedná o pevný roztok krystalů zirkonátu olova  $\text{PbZrO}_3$  a titanátu olova  $\text{PbTiO}_3$ . Poměr těchto dvou oxidů, tzn. chemické složení, ovlivňuje fundamentální vlastnosti PZT. Maximální piezoelektrickou odezvu vykazuje tento materiál při složení, které je blízké morfotropní fázové hranici (MPB – Morphotropic Phase Boundary). To odpovídá poměru zirkonu ku titanu přibližně 52:48. [5] Detailnějším popisem a vysvětlením se zabývá následující kapitola.

### 2.3.1 Vlastnosti PZT

Jak již bylo řečeno, PZT se řadí mezi feroelektrika, tzn. má reverzibilní spontánní polarizaci. Její orientaci lze měnit přiložením vnějšího elektrického pole. Feroelektrické vlastnosti jsou zapříčiněny krystalickou strukturou, která je perovskitového typu. Tuto strukturu lze obecně zapsat vzorcem  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ .

V perovskitové krystalické struktuře PZT tvoří větší bivalentní kationty olova a bivalentní anionty kyslíku plošně centrovanou rhomboedrální nebo tetragonální, případně kubickou (nad Curiovou teplotou  $T_c$ ) mřížku. Typický příklad elementární buňky perovskitu je na obrázku 2.1 [5].



Obr. 2.1 Paraelektrická struktura PZT nad Curieovou teplotou – kubická plošně centrovaná [5]

Uprostřed takto uskupené elementární buňky se nachází menší tetravalentní kationt zirkonu, respektive titanu. Pro krystal PZT tedy z výše uvedeného vzorce platí: A:  $\text{Pb}^{2+}$ ; B:  $\text{Zr}^{4+} / \text{Ti}^{4+}$ . [5, 29]

Feroelektrické vlastnosti jsou zde zajištěny elektrickými dipólovými momenty, které vznikají díky necentrosymetrickému uspořádání iontů v elementárních buňkách

(Obr. 2.2). Buňky v těsné blízkosti se zorientují ve stejném směru a tvoří takzvané feroelektrické domény. Orientace těchto domén je zpočátku zcela náhodná, tudíž výsledný materiál je izotropní a navenek nevykazuje žádné piezoelektrické vlastnosti. [29]



Obr. 2.2 Feroelektrická struktura PZT pod Curieovou teplotou – rhomboedrální ( $F_R$ ) a tetragonální ( $F_T$ ) [5]

Při překročení Curieovy teploty  $T_C$ , PZT ztrácí svoji spontánní polarizaci (Obr. 2.1) – má centrosymetrickou kubickou strukturu  $P_C$  (paraelectric cubic) a stává se paraelektrickým. Při snížení teploty pod  $T_C$  přechází materiál z paraelektrického stavu na stav feroelektrický (Obr. 2.2). Tento přechod je doprovázen změnou struktury z kubické na tetragonální  $F_T$  (pro složení bohaté na titan) nebo rhomboedrální  $F_R$  (pro složení bohaté na zirkon). Centrální iont (Zr nebo Ti) v elementární buňce je vychýlen z rovnovážné pozice a buňka je tak deformována do jedné z výše uvedených necentrosymetrických struktur. [5, 29]

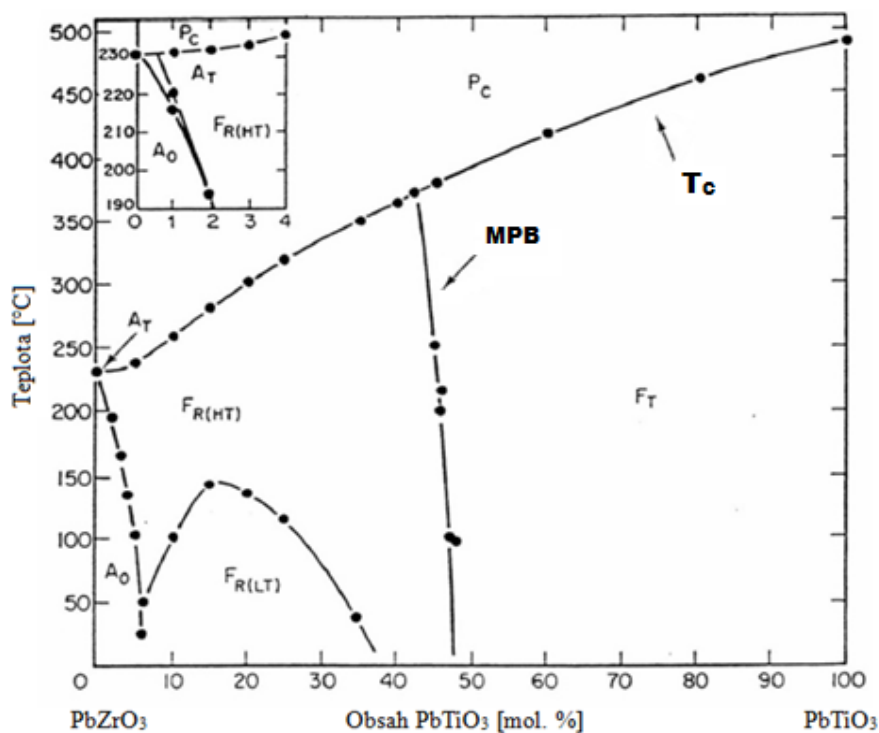
Pro zajištění stejné orientace domén (potažmo piezoelektrických vlastností) je materiál vystaven stejnosměrnému elektrickému poli, což vede k následné polarizaci – elektrické dipóly se srovnají ve směru elektrického pole. V podstatě to znamená, že pokud na PZT přivedeme elektrické pole, centrální atom, který má dvě termodynamicky stabilní pozice uvnitř kyslíkového oktaedru, je vychýlen na jednu nebo na druhou stranu podle polaritě elektrického pole. Po odstranění elektrického pole zůstává centrální atom ve vychýlené pozici a PZT si díky tomu „pamatuje“ směr poslední polarizace. Tento jev se nazývá remanentní polarizace. Pro navrácení polarizace na nulovou hodnotu je nutné použít opačné elektrické pole a intenzita pole pro to potřebná je označena jako koercitivní pole. [5, 7, 29]

### 2.3.2 Morfotropní fázová hranice a fázové přechody v PZT

Při určitém poměru prvků v PZT, který se nazývá morfotropní fázová hranice MPB (Morphotropic Phase Boundary), nastává ostré maximum piezoelektrických a dielektrických vlastností. Za pokojové teploty se tato hranice blíží 52 % zirkonu.

Na Obr. 2.3 můžeme vidět jednotlivé fázové přechody. Hranice, kde ferroelektrická fáze ( $F_R$ ,  $F_T$ ) přechází v paraelektrickou ( $P_C$ ), se označuje jako kritická nebo také Curieova teplota  $T_C$ . Přejít mezi  $F_R$  a  $F_T$  je již zmiňovaná morfotropní fázová hranice. MPB je téměř nezávislá na teplotě. Při velmi nízkém obsahu titanu se tvoří ortorombická antiferroelektrická fáze  $A_0$ .

Pro tetragonální deformaci existuje šest ekvivalentních směrů polarizace, v případě rhomboedrálního pokřivení jich může nastat osm. To znamená, že při správném poměru zirkonu ku titanu, kdy obě fáze koexistují, neboť mají stejnou pravděpodobnost k utvoření, se objevuje až čtrnáct různých směrů spontánní polarizace. [5, 19]



Obr. 2.3 Fázový diagram  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$  [19]

To však stále dostatečně nevysvětluje chování v blízkosti MPB. Autoři Du a spol. [8] předpověděli, že pro rhomboedrální složení by měla být piezoelektrická odezva u krystalů orientovaných podél směru  $[001]$  větší než pro  $[111]$  směr, to se ovšem pro PZT nepodařilo experimentálně potvrdit. Další případ, kdy experiment poukázal na

chyby v teoretických výpočtech, bylo měření piezoelektrických vlastností čistého  $\text{PbTiO}_3$ . Dle výpočtů nebylo možné vysvětlit strmý nárůst piezoelektrické odezvy v blízkosti MPB. Všechny tyto souvislosti naznačovaly zásadní nedostatky v porozumění chování PZT. [8, 11]

Pro správné pochopení anomálie MPB je nutné vzít v úvahu objevení jiné krystalické fáze (mimo kubickou, tetragonální, rhomboedrální a ortorombickou). V roce 1999 Noheda a spol. publikovali článek [34], kde upozorňují na novou feroelektrickou fázi ve vysoce homogenním vzorku  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ , pomocí synchrotronové rentgenové práškové difrakce. Při pokojové teplotě měl vzorek tetragonální symetrii a okolo 250 K přecházel ve fázi, která neočekávaně vykazovala symetrii monoklinickou. Při snižování teploty dochází ke kondenzaci jednoho z lokálních posunů existujících v tetragonální fázi a objevuje se fáze monoklinická ( $F_M$ ), tudíž přichází na scénu 24 možných nových monoklinických orientací domén. [13, 34]

První experimentálně ověřený důkaz původu vysoké piezoelektrické aktivity PZT podává ve své práci Guo a spol. [11], kde ukazuje, že pro obě tetragonální i rhomboedrální složení (poblíž morfotropní fázové hranice) nenastává piezoelektrické prodloužení elementární buňky podél polárních směrů, ale podél těch, s nimiž se váže monoklinické zkřivení.

Další studie [35, 36] zabývající se monoklinickou fází v PZT naznačují, že morfotropní fázová hranice je spíše fáze s monoklinickou symetrií, která se nachází mezi tetragonální (prostorová grupa  $P4mm$ ) a rhomboedrální (prostorová grupa  $R3m$ ) fází. Její symetrie,  $C_m$ , souvisí s oběma fázemi ( $C_m$  je podskupina  $P4mm$  i  $R3m$ ) díky společnému elementu symetrie, čímž je zrcadlová rovina. To umožňuje, aby polární osy ležely kdekoliv mezi osami  $[001]$  a  $[111]$ , neboť monoklinická fáze má polární osy v rovině  $(110)$  a slouží tedy jako spojovací most mezi těmito dvěma fázemi. [11, 35, 36]

Ačkoli existuje několik argumentů svědčících proti vysvětlení vzniku ostrého maxima piezoelektrických a dielektrických vlastností v blízkosti MPB pomocí monoklinické symetrie, je toto obvyklé vysvětlení hojně akceptováno. [13]

## 2.4 Metody charakterizace PZT

Pro pochopení, jak nastavené depoziční parametry ovlivňují vlastnosti a složení vrstvy, je nutné výslednou vrstvu nějakým způsobem charakterizovat. V oblasti charakterizace tenkých vrstev se používá velké množství metod. Obecně velmi důležité je hodnocení adheze deponované vrstvy k substrátu, dále například měření tloušťky

tenkých vrstev, zkoušky mikrotvrdosti, zkoumání tribologických vlastností nebo zjišťování struktury a morfologie povrchu.

Použité metody charakterizace samozřejmě závisejí na typu vrstvy a výsledné aplikaci. U tenkých vrstev PZT je dobré znát především stechiometrii (tzn. chemické složení), tloušťku, podíl a druh krystalické fáze a v neposlední řadě také feroelektrické vlastnosti. Další zajímavé, ač ne tolik nezbytné pro charakterizaci, je studium povrchu, například pomocí AFM.

V této kapitole budou stručně popsány následující metody:

- QCM – kontrola rychlosti depozice a tloušťky během procesu
- Elipsometrie – měření tloušťky, indexu lomu a extinkčního koeficientu
- SEM – chemické složení, topografie
- XRD – krystalografie

#### 2.4.1 QCM – křemenný krystalový monitor

Měřit tloušťku tenké vrstvy lze buďto po skončení přípravy nebo přímo v jejím průběhu, z čehož lze měřit i aktuální rychlost depozice. Jsou různé metody jako optické, váhové, dotykové, atd.

Dříve se při měření tloušťky obvykle používal mikrometr, mechanický stylus (dotykový hrot), nebo vícepaprskový interferometr. Další způsob je zvážit vzorky před a po depozici a následně podle velikosti plochy nanesené tenké vrstvy vypočítat její tloušťku. Tyto metody se považují za přímé monitorování, neboť měří reálně vrstvy deponované na vzorcích. Avšak zásadní nevýhodou je často nízká citlivost a fakt, že vrstvu lze měřit pouze po skončení depozice. Daleko výhodnější je měřit vrstvu přímo během procesu, kvůli lepší kontrolovatelnosti a případnému upravení depozičních parametrů.

Nepřímé monitorování je tedy možné použít uvnitř komory a měřit tak aktuální rychlost růstu. Dochází k měření množství deponovaného materiálu na povrch monitoru, nikoli na povrch vzorku. Nepřímých metod monitorování je několik. V této podkapitole bude přiblíženo měření na základě kmitání křemenného krystalu.

QCM (Quartz Crystal Microbalance) neboli monitorování křemenným krystalem funguje na základě piezoelektrického jevu (viz kapitola 2.1). Pomocí AC napětí se vyvolá kmitání krystalu. Jeho rezonanční frekvence se postupně mění, jak přibývá materiál na jeho povrch v průběhu depozice. V podstatě se zjišťuje změna hmotnosti na jednotku plochy měřením frekvence kmitání krystalu. Tyto změny se zaznamenávají a

převádí na měření tloušťky. Díky měření v krátkých časových intervalech lze sledovat i aktuální rychlost růstu.

Vzhledem k tomu, že jde o nepřímé monitorování, tloušťka deponované vrstvy odpovídá tloušťce přímo na krystalu  $d_k$ , nikoli na vzorku. Prostorové umístění krystalu uvnitř komory má tedy zásadní vliv, ale je možné ho kompenzovat nastavením tzv. tooling faktoru (číslo udávající poměr tloušťky vrstvy deponované na krystal oproti skutečné tloušťce vrstvy na vzorku). [39]

#### 2.4.2 Elipsometrie

Elipsometrie je vysoce citlivá a přesná optická metoda pro studium dielektrických vlastností tenkých vrstev. Měří změny polarizace světla, které nastávají při interakci se zkoumaným vzorkem. Díky tomu lze určit jednotlivé tloušťky vrstev, jejich indexy lomu a indexy absorpce. Velkou výhodou elipsometrie je její povrchová citlivost a nedestruktivnost vůči zkoumanému vzorku.

Změna polarizace je reprezentována poměrem amplitud  $\Psi$  a rozdílem fází  $\Delta$ , které v obecném případě nelze převést přímo na parametry vzorku, ale je zapotřebí použít určitých modelů optických vrstev. Přímá konverze je možná pouze za předpokladu, že vzorek je izotropní, homogenní a neomezeně tlustý.

Pro lepší pochopení parametrů  $\Psi$  a  $\Delta$  řekněme, že fázový rozdíl mezi rovnoběžnou a kolmou složkou dopadající a odrážející se vlny je  $\delta_1$  respektive  $\delta_2$ . Poté parametr  $\Delta$  definujeme jako:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2$$

Je to tedy změna fázového rozdílu, ke které dojde při odrazu a její hodnota může nabývat 0 až 360°.

Při odrazu se může měnit amplituda, jak rovnoběžné, tak kolmé složky.  $R^P$  a  $R^S$  jsou poměry amplitud odražených vln ku amplitudám dopadajících vln pro rovnoběžnou a kolmou složku. Poté definujeme  $\Psi$  jako:

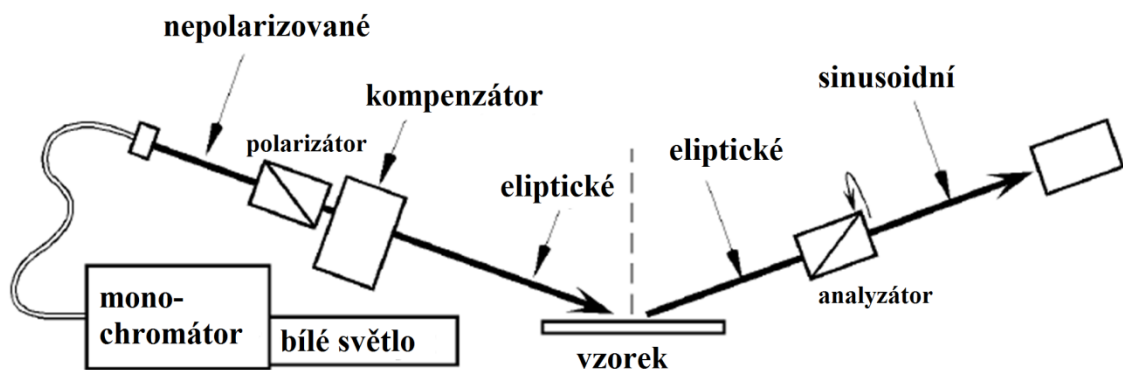
$$\tan \Psi = \frac{|R^P|}{|R^S|}$$

Samotné  $\Psi$  je tedy úhel, jehož tangenta je poměr velikostí koeficientů totálního odrazu ( $R^P$  a  $R^S$  jsou v obecném případě komplexní čísla) a může nabývat 0 až 90°.

Jak bylo řečeno výše, pro vypočítání správných parametrů vzorku, jako je tloušťka a index lomu, je zapotřebí použít správného modelu. Pokud bychom například předpokládali, že námi měřený vzorek je pouze čistý substrát, avšak ve skutečnosti by na povrchu substrátu byla tenká vrstva, tak změřené hodnoty  $\Psi$  a  $\Delta$  by byly správné, ale koeficienty vzorku  $n$  a  $k$  by byly chybně vypočítané.

Z technického hlediska elipsometr obsahuje následující části (Obr. 2.4):

- zdroj světla
- polarizátor
- induktor fáze, což může být jedno z následujících:
  - nic
  - čtvrtvlnová destička
  - kompenzátor
  - fázový modulátor
- vzorek
- induktor fáze (stejně možnosti jako výše)
- analyzátor
- detektor na měření světelné intenzity



Obr. 2.4 Konfigurace spektroskopického elipsometru s rotujícím analyzátozem [47]

Dále je také potřeba nějaké výpočetní zařízení, které interpretuje výsledky s ohledem na vybraný model vzorku. Je mnoho uspořádání, která lze v elipsometrii použít (od monochromatického zdroje světla po fázově modulované elipsometry). Na obrázku výše je konfigurace spektroskopického elipsometru s rotujícím analyzátozem, který využívá kompenzátor. [46, 47]

### 2.4.3 SEM – skenovací elektronová mikroskopie

Často využívaná a jedna z nejdůležitějších metod pro studium morfologie tenkých vrstev a nanomateriálů obecně je skenovací elektronová mikroskopie (SEM – Scanning Electron Microscopy). Do jisté míry se podobá světlené mikroskopii, avšak ke zobrazení využívá elektrony, což umožňuje daleko větší rozlišení. Pomocí detekce různých signálů (např. sekundárních nebo zpětně odražených elektronů), které emituje vzorek po ozáření elektronovým svazkem, je možné zjistit strukturu i chemické složení. Detailnějším popisem se zabývá [14].

### 2.4.4 Rentgenová difrakce (XRD)

Fyzikální vlastnosti pevných látek jsou určitým způsobem spojeny s jejich krystalovou strukturou, což pro tenké vrstvy PZT platí dvojnásob. Jak bylo popsáno v kapitole 2.3.1, ferroelektrické vlastnosti se od krystalické struktury přímo odvíjejí, tudíž z hlediska charakterizace PZT je fundamentální znát krystalickou strukturu.

Rentgenová difrakce je jedním z nejdůležitějších nástrojů pro charakterizaci v chemii pevných látek a nauce o materiálech pro studium atomové a molekulární struktury krystalických látek. [29]

Zkoumaný vzorek je ozářen rentgenovými paprsky pod různými úhly. Podmínky pro konstruktivní interferenci jsou vyjádřeny Braggovým zákonem:

$$2d_B \cdot \sin\theta = n_B \lambda$$

kde  $n_B$  je řád interference,  $\theta$  vyjadřuje povolené úhly odrazu v závislosti na vlnové délce  $\lambda$  a vzdálenosti mezi jednotlivými rovinami odrazu  $d_B$ . [51]

Difrakční obrazec vytváří roviny atomů v krystalové mřížce tím, že jejich elektronové obaly se po ozáření rentgenovými paprsky stanou zdrojem sekundárního RTG záření. Dochází k interferenci, kterou zaznamenává difraktometr, a tím vzniká difrakční obrazec, který je specifický pro každou pevnou látku. Tento obrazec je následně porovnáván s referenčními obrazy, a tím lze zjistit, o jakou látku se jedná. Pokud již známe zkoumaný materiál, pomocí rentgenových paprsků můžeme určit jeho krystalickou strukturu a dokonce i velikost a tvar elementárních buněk. [29, 51]



## 2.5 Depozice PZT

V dnešní době mohou být tenké vrstvy PZT nanášeny pomocí různých způsobů. Mezi hlavní patří především CVD (Chemical Vapor Deposition), naprašování z keramického nebo z více kovových terčů a CSD (Chemical Solution Deposition).

Nejdříve se PZT začalo připravovat pomocí PVD (Physical Vapor Deposition) metod, jako je odpařování elektronovým svazkem [40], depozice iontovým svazkem [6] nebo RF diodové naprašování [17]. Později přišla technika organokovové depozice z plynné fáze (MOCVD), která se vyznačuje vysokou rychlostí depozice a možností dobře kontrolovat stechiometrii [43]. Dále také pulzní laserová ablace [42] a již zmiňovaná CSD (Chemical Solution Deposition) – depozice chemického roztoku, kam patří například sol-gel [4].

### 2.5.1 Physical vapor deposition (PVD)

Depozice z plynné fáze fyzikální cestou, neboli PVD, může využívat různé konfigurace zdrojů. První pokusy o depozici PZT pomocí PVD procesů začínají v sedmdesátých letech minulého století. [5]

Poměrně rozšířené pro přípravu feroelektrických vrstev, zejména PZT, je naprašování pomocí magnetronů, přičemž lze použít různá uspořádání. Magnetronové naprašování je obecně nejvíce používaná varianta DC naprašování. Pro depozici PZT můžeme mít jeden vícesložkový oxidický terč [45], kompozitní terč složený z jednotlivých kovů [10], nebo je možné použít několik kovových terčů zároveň [3].

Magnetrony teče o jeden až dva řády větší proud než normálním DC výbojem při stejném napětí, což vede k výraznému zvýšení depoziční rychlosti. Využívají překřížené magnetické a elektrické pole, které udržuje sekundární elektrony v blízkosti povrchu katody – tedy terče. Tím vytváří plazma, které emituje ionty, čímž se odprašuje materiál z terče. [5, 30, 38]

Oproti tomu při iontovém naprašování je terč relativně daleko od zdroje. Spolu svírají určitý úhel tak, aby z něj urychlené ionty odprašovaly materiál, a ten se následně deponoval na substrát. Depozice iontovým svazkem se hojně využívala ve výzkumu a vývoji, v průmyslu pro datové nosiče a optické komponenty.

V porovnání s ostatními metodami naprašování má to iontové mnoho výhod. Například lze odprašovat i nevodivé terče, je zde malý rozptyl ve svazku odprašených iontů díky velmi nízkým pracovním tlakům, což má za následek téměř nepatrné ztráty. Navíc je možné snadno kontrolovat depozici tenké vrstvy dle potřeby pomocí energie a

proudu iontového zdroje. A například oproti magnetronovému naprašování lze používat terče větších rozměrů, čím je docíleno lepší homogenity. [30, 50]

### 2.5.2 Chemical vapor deposition (CVD)

Spousta druhů CVD metod bylo vyvinuto včetně MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), MOMBE (Metal Organic Molecular Beam Epitaxy), LCVD (Laser Assisted CVD), LSCVD (Liquid Source CVD), PECVD (Plasma Enhanced CVD). Největší potenciál z výše uvedených metod má MOCVD.

Organokovová depozice z plynné fáze, zkráceně MOCVD, je na poli přípravy PZT filmů stále více přitažlivá, neboť umožňuje vznik tenké vrstvy s výbornou uniformitou, snadno kontrolovatelným složením, poměrně vysokou depoziční rychlostí a možnost připravit vzorky velkých rozměrů.

Při tomto procesu jsou prekurzory (organokovy) transportovány do komory, kde dochází k fyzisorpci, chemisorpci a nukleaci vrstvy, a následně jejímu růstu. Je to složitý proces, kde dochází k mnoha chemickým reakcím. Pro přípravu PZT je tato metoda výhodná v tom, že relativně vysoké tlaky v komoře zabraňují re-evaporaci olova, které je při vyšších teplotách velmi těžké a má tendenci unikat z vrstvy. [5, 50]

Na druhou stranu je zde problém s prekurzory pro depozici oxidických vrstev, kromě těch obsahujících pouze několik komponentů (například  $\text{SiO}_2$ ). Prekurzory prvků s vysokým atomovým číslem, jako je olovo v PZT, mají nízké tlaky par za pokojové teploty, a proto je potřeba celý systém zahřívat na vyšší teploty, aby se předešlo kondenzaci a zanášení. Díky vysokým teplotám však dochází ke stárnutí prekurzoru v zásobníku, který se může rozkládat na oxid, nebo mohou nastávat polymerizační reakce, čímž se postupně snižuje tlak par, a tím pádem i průtok prekurzoru. To má negativní vliv na reprodukovatelnost experimentů. [50, 52]

### 2.5.3 Sol-gel

Při sol-gel depozici je použito roztoku prekurzorů, tzv. solu, který se postupně zpevňuje na gel, vysouší a krystalizuje při vysoké teplotě. Používají se alkoxy, ty tvoří makromolekulární síť hydrolýzou alkoxy skupin, a když dojde k vytvoření hydroxy skupin, tak přichází do hry polykondenzační reakce.

Pro vytvoření PZT vrstvy potřebné tloušťky pomocí sol-gel depozice je možné použít několikanásobný spin coating [44] substrátu. Poté, co dojde k rozkladu zbytkových organických látek díky pyrolýze (okolo  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ), se vrstva vyžihá RTA (Rapid Thermal Annealing) a dochází ke krystalizaci obvykle při  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

Velmi specifické pro sol-gel metodu je její velmi nízká nákladovost. Na rozdíl od vakuových technik není zapotřebí žádného složitějšího vybavení. Další výhodou spočívá v dobré kontrole složení vícesložkových vrstev a možnosti připravit homogenní vrstvu na velkou plochu, avšak pouze za předpokladu dokonale rovného substrátu, čímž je tato technika značně limitována. [5]

#### 2.5.4 Růst PZT filmů

Nezávisle na použité depoziční metodě lze fenomén růstu hrubě přiblížit na základě několika klíčových faktorů, které ovlivňují vznik perovskitu v systému složeném z  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ .

(i) Olovnaté ionty a oxidy olova, které nejsou začleněny do perovskitové mřížky, totiž mají značnou difuzivitu a těkavost nad  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Kvůli tomu dochází ke ztrátám olova během procesu žhání. (ii) Navíc proces nukleace a růst perovskitu vyžaduje poměrně přesné poměry jednotlivých prvků. Pokud není stechiometrie filmu v určitých mezích, dojde k růstu pyrochlorové nebo fluoritové struktury. (iii) A v neposlední řadě je tu aktivační energie, která udává limit pro nukleaci. Na rozdíl od aktivační energie potřebné k růstu perovskitu –  $112\text{ kJ/mol}$  ( $1,16\text{ eV}$  na elementární buňku), je aktivační energie pro nukleaci značně vyšší –  $441\text{ kJ/mol}$  ( $4,57\text{ eV}$  na elementární buňku). [12, 23, 26]

Výše zmiňovaná fluoritová fáze vzniká při nízké teplotě z nedostatku kyslíku v začátcích procesu žhání. Tímto jevem je postižena především sol-gel depozice a MOCVD. Fyzikální metody jsou schopny připravit krystalické filmy pod  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Pomocí reaktivního magnetronového naprašování se podařilo Li a spol. [27] připravit perovskit in-situ za teploty substrátu  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Avšak pro krystalizaci je nutná přesná stechiometrie. Například pro přípravu  $\text{PbTiO}_3$  při  $500\text{ }^\circ\text{C}$  plasmovou CVD asistovanou naprašováním [31] vzniká čistý perovskit pouze s přesným poměrem Pb. Více olova znamená vznik kombinace perovskitu s  $\text{PbO}$  a jeho nedostatek utvoření pyrochloru. Při vysokých teplotách u všech metod běžně vzniká pyrochlorová fáze  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$ , což je způsobeno ztrátami olova ve vrstvě. [33]

Torii a spol. [48] popisují strukturální změny během post-depozičního žhání vrstev připravené metodou magnetronového naprašování z keramického terče PZT následovně:

(i) naprašované vrstvy se mohou skládat z mikrokrytalů PZT v amorfnní maticii složené z Pb, Ti, Zr a jejich oxidů

(ii) mezi 480 – 585 °C se mohou volně pohybovat pouze atomy olova, což způsobí, že struktury  $\text{PbO}_2$  se usadí do nízkoenergetických stavů

(iii) nad 590 °C se mohou začít pohybovat také Zr a Ti atomy, tím vzniká perovskitová struktura PZT, která je stabilnější

Hu a spol. [15] uvádějí, že dielektrická konstanta naprášených filmů PZT pro amorfni i pyrochlorovou fázi je přibližně 60, zatímco pro perovskit se blíží k 1400. Tudíž utvoření krystalické perovskitové fáze PZT jasně koresponduje s feroelektrickými vlastnostmi.

## 2.6 Žihání PZT

V přípravě PZT je snaha používat takové teploty, kterým je schopno odolat zařízení ve výsledné aplikaci. Aby vrstva PZT měla požadované feroelektrické vlastnosti, je nutné zajistit její krystalickou strukturu. Existují dva způsoby, jak toho docílit: in-situ a ex-situ.

In-situ krystalizace probíhá na zahříváném substrátu, a krystalická fáze tak roste přímo v průběhu přípravy vrstvy, což umožňuje krystalizaci za nižších teplot. Povrchové atomy mají větší kinetickou energii a mohou se tak lépe přemisťovat do, pro ně, energeticky výhodnějších pozic – krystalického uspořádání.

Při druhém způsobu, čímž je ex-situ, se PZT film obvykle připravuje za nižších teplot, tím pádem je většinou amorfni a nevykazuje feroelektrickou odezvu. Pro získání fundamentálních vlastností (jak bylo popsáno v kapitole 2.3.1) musí projít procesem žihání a získat perovskitovou strukturu.

To lze provést buďto klasickým žihacím procesem (CA – Conventional Annealing) nebo rychlým tepelným žiháním (RTA – Rapid Thermal Annealing). Při klasickém způsobu jsou vrstvy vystaveny vysokým teplotám po delší dobu (např. 650 °C, 0,5 hodiny) pro dokončení procesu krystalizace. Dosažení této teploty trvá obvykle několik hodin a chladnutí často i déle. Dochází zde k přechodu z amorfniho stavu nejprve na pyrochlor a až poté na perovskit. Za určitých podmínek ovšem může být tento přechodný pyrochlorový stav přeskočen. To úzce souvisí s obsahem olova v připravených filmech. Jeho přebytek podporuje růst perovskitu. [24, 49, 54]

Oproti tomu při RTA je zahřátí na potřebnou teplotu téměř okamžité (např. 100 °C/s) a žihání trvá v řádu několika sekund. Díky tomu se snižuje povrchové poškození a minimalizuje se interakce tenká vrstva – substrát. V průběhu RTA se netvoří metastabilní pyrochlorová fáze, nýbrž amorfni struktura přímo přechází na

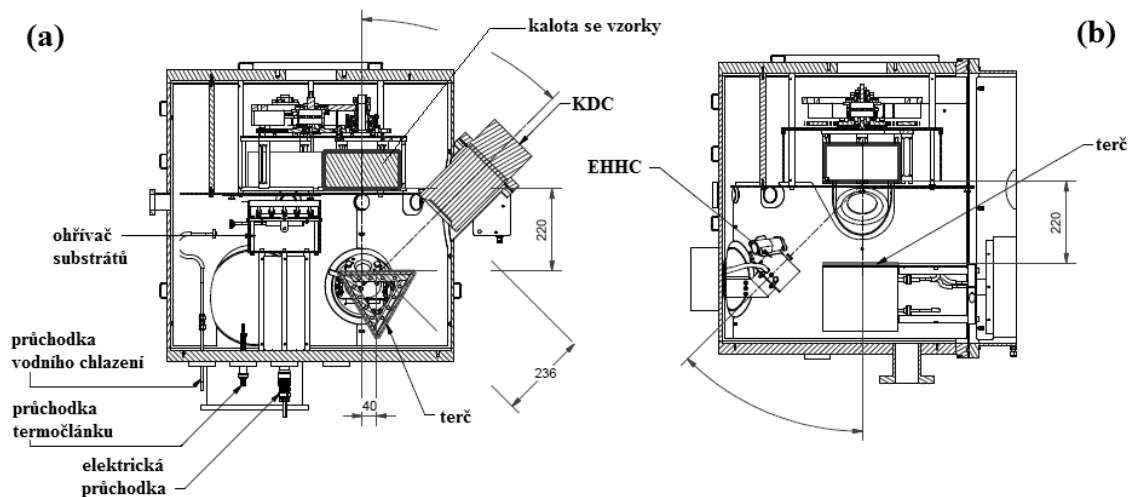
stabilní perovskitovou fází. Růst zrn je zde limitován krátkou dobou žhání, což má za následek utvoření menších zrn než k jakému dochází při CA. [15, 24, 49]

## 3 Použité metody

### 3.1 Popis systému

Vrstvy PZT byly připraveny naprašovacím systémem, který vlastní regionální centrum speciální optiky a optoelektronických systémů TOPTEC v Turnově.

Jedná se o vakuovou komoru využívající metodu iontového naprašování – IBS (Ion Beam Sputtering), patřící do skupiny PVD procesů stručně popsanou v kapitole 2.5.1. Systém je vybaven iontovým zdrojem s mřížkou pro IBS a navíc je zde také end-Hall asistenční iontové dělo s neutralizérem v podobě duté katody pro iontovou asistenci při naprašování – IBAD (Ion Beam Assisted Deposition), nebo čištění substrátu. Schéma depoziční komory můžete vidět na Obr. 3.1.



Obr. 3.1 Schéma depoziční komory, (a) nárys, (b) bokorys [21]

Uvnitř komory je vodou chlazený držák terčů, na nějž lze umístit 3 terče o velikosti až 200 mm. Je vybaven krokovým motorem, tudíž se může kontinuálně otáčet o 360° a kterýkoliv z terčů může být umístěn do iontového svazku. Substrát je možné zahřívat zářivým ohřivačem v průběhu depozičního procesu až na 300 °C. Depoziční komora má také vodou chlazený senzor tloušťky pro měření depoziční rychlosti.

Systém je vybaven rotační vývěvou TriScroll 300 pro předčerpání a turbomolekulární vývěvou Pfeiffer HiPace 2300 pro dosažení základního tlaku  $< 5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Instalovaná cryo past RICOR Micro Star K353 zrychluje proces čerpání, v ideálních podmínkách lze zavzdušněnou komoru vyčerpat na tlak  $< 10^{-6}$  mbar do dvou hodin.

### 3.1.1 Procesní komora

Depoziční komora z nerezové oceli má rozměry 750 mm v průměru a 800 mm na výšku. Objem je kolem 150 litrů. Komora je také vybavena otočným systémem substrátů (hlavní držák + 3 kaloty) navrženým jako planetární převodovka. To umožňuje nezávislou osovou rotaci pro hlavní držák a kaloty se vzorky (vzorky jsou umístěny do „insetu“, který se vkládá do kaloty). Tři vzorky mohou být tedy rotovány okolo svých vlastních os, navíc rotační osy všech planet se mohou otáčet kolem centrální osy, což vede k planetárnímu pohybu vzorků.

Vzorky jsou od iontových zdrojů odděleny nerezovým plechem a clonkou, kterou je možno otevřít při ustálení požadovaných parametrů procesu.

### 3.1.2 Iontové zdroje

Pro naprašování tenkých vrstev je použito mřížkového DC iontového zdroje KRI KDC75. Tento zdroj má dvojitou mřížku z molybdenu o průměru 8 cm. Vzdálenost zdroje od středu terče je 236 mm a od terče k substrátu 220 mm. Procesní plyn je argon (obvyklý průtok kolem 10 sccm). Neutralizér, což je zde wolframové vlákno, se nachází několik centimetrů za dvojitou mřížkou (mezi KDC a terčem) a slouží pro neutralizaci prostorového náboje tak, že dodává do iontového svazku elektrony – tím brání, aby se na povrchu terče hromadil kladný náboj.

Pro čištění vzorků iontovým bombardováním nebo dodání energie do procesu naprašování je použito end-Hall iontového zdroje KRI EH400HC s dutou katodou jako neutralizér. EH400HC se skládá z hlavního iontového zdroje, který je schopen pracovat při průtoku argonu a/nebo kyslíku, a neutralizéru (dutá katoda) poháněném pouze argonem.

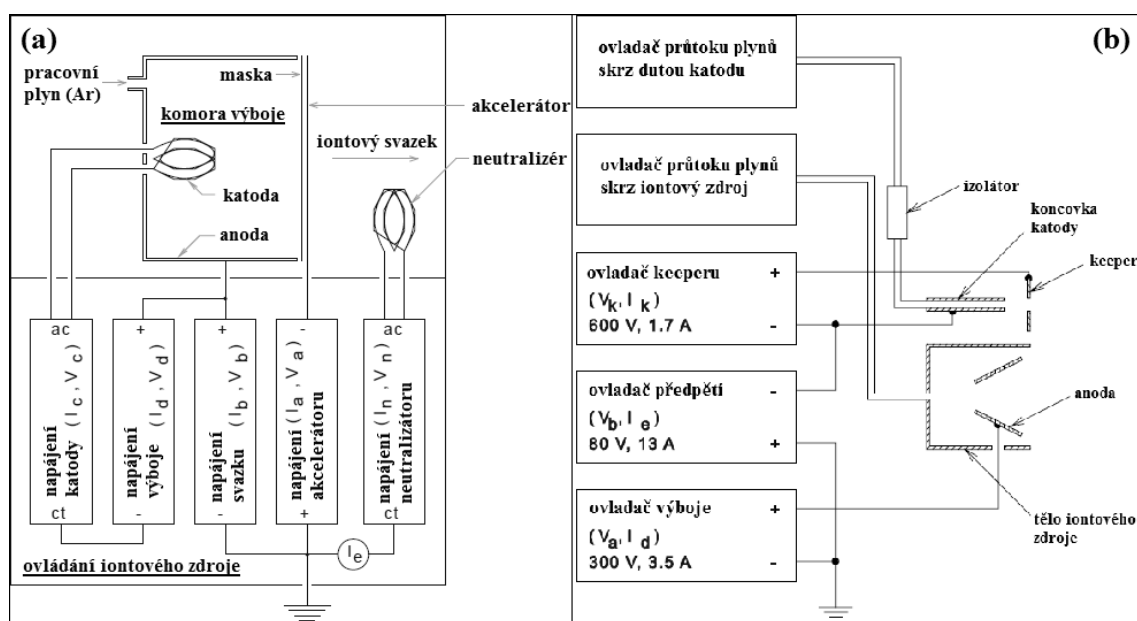
### 3.1.3 Principy a limity iontových zdrojů a řízení parametrů iontových svazků

Obecně jsou dva hlavní typy iontových zdrojů využívající široký svazek (v angličtině: broad-beam ion sources) – mřížkový a bezmřížkový. V této kapitole budou ve stručnosti popsány principy a limity obou typů iontových zdrojů, použitých pro experimenty v této práci.

#### KDC

Na Obr. 3.2a je schéma typické instalace iontového DC s mřížkou. Ovládání iontového zdroje a celá vakuová komora musí být uzemněna. Před spuštěním KDC se nejprve vpouští Ar pro nastavení potřebného tlaku pro správnou činnost iontového zdroje. Neutrální atomy Ar jsou bombardovány elektrony z katody a dochází tak

k jejich ionizaci. Některé ionty rekombinují zpět při srážce se zdi komory výboje, zatímco ostatní jsou urychleny skrz masku a akcelerační mřížku (akcelerátor) – v podstatě jsou to dvě mřížky s otvory zarovnanými vůči sobě, připojené na různé potenciály. Maska usměrňuje ionty tak, aby prošly otvory v akcelerační mřížce, která je urychluje směrem k terči. Neutralizér dodává elektrony do iontového svazku. Ač tyto elektrony nerekombinují s Ar ionty, přesto jejich přítomnost vyruší pozitivní náboj. Protože je akcelerační mřížka na negativním potenciálu, zabraňuje elektronům, aby se vracely zpět do komory výboje.



Obr. 3.2 Schéma zapojení (a) iontového mřížkového DC zdroje s neutralizačním vláknem a (b) iontového zdroje s dutou katodou jako neutralizérem [20, 21]

Při používání KDC je nutno se řídit určitými limity a doporučeními, aby se docílilo jeho správné funkce a předešlo předčasnému opotřebení. Napětí výboje ( $V_d$ ) musí být pro argon nastaveno na 40 V nebo méně, kvůli zabránění tvorbě dvojité nabitých iontů. Normální rozsah proudu katody ( $I_c$ ) by měl být 5-7 A. Proud neutralizátoru ( $I_n$ ) by měl být dostatečný, aby dával přibližně o 10 % větší emisní proud ( $I_c$ ) než proud iontového svazku ( $I_b$ ). Proud výboje ( $I_d$ ) by neměl přesáhnout 6 A a je typicky 10-15 krát větší než  $I_b$ .

Maximální proud iontového svazku je maximální možná hodnota, při které nedochází k přímým srážkám s akcelerační mřížkou.  $I_b$  je určen napětím svazku ( $V_b$ ) a akcelerátoru ( $V_a$  by mělo být 20 %  $V_b$ ), tedy celkovým rozdílem potenciálů mezi mřížkami. Hodnoty  $I_b$  a odpovídající  $V_b$  a  $V_a$ , pro správnou funkci KDC, jsou uvedeny



v Tab. 3.1 spolu s dalšími parametry. Tyto hodnoty  $I_b$  jsou o 20 % menší, než čemu odpovídá maximum, pro případné změny jednotlivých parametrů.

V případě, že uvažujeme pouze jednou nabité Ar ionty (tzn.  $V_d \leq 40$  V), jejich energie je dána velikostí  $V_b$  (viz Tab. 3.1). [21]

Tab. 3.1 Parametry nastavení pro KDC (při použití konstantního  $V_d = 40$  V) [21]

$I_b$ [A]	$V_b$ [V]	$V_a$ [V]	$I_d$ [A]	Energie iontů [eV]
0,056	400	80	0,64	400
0,108	600	120	1,22	600
0,176	800	160	2	800
0,256	1000	200	3,02	1000
0,363	1200	240	3,81	1200

### EHHC

V principu funguje bezmřížkový end-Hall iontový zdroj (běžně používaný v průmyslu) s dutou katodou následovně. Nejprve je puštěn průtok Ar skrz koncovku katody (na Obr. 3.2b jsou znázorněny komponenty EHHC) a následně ovladač keeperu dodává vysoké napětí mezi koncovku katody a keeper, což vyvolá výboj („rozběh“ duté katody) – v tom momentě dojde ke snížení napětí a zvýšení proudu. Emise elektronů je nastavena pomocí ovladače předpětí. Poté je přivedeno napětí na anodu iontového zdroje a elektrony začnou putovat směrem k anodě, avšak od přímé cesty jsou odkloněny magnetickým polem vytvářeným magnetem iontového zdroje. Tyto elektrony ostřelují neutrály pracovního plynu v okolí anody a tím generují ionty. Plynná směs elektronů a iontů tvoří plasmový výboj.

Dutá katoda může fungovat až do emisního proudu  $I_e = 10$  A. Pro výboj je stanoven rozsah napětí ( $V_d$ ) od 40 do 300 V a proud ( $I_d$ ) až do 3,5 A s tím, že maximální výkon nesmí přesáhnout 400 W (tedy např. pro  $V_d = 200$  V je maximální  $I_d = 2$  A), kvůli možnému poškození magnetů uvnitř iontového zdroje. Rozsah napětí výboje je značně ovlivněn čerpací rychlostí vakuové komory. Pro nižší rychlosti čerpání se tento rozsah snižuje a některých napětí není možné vůbec dosáhnout. Naproti tomu při vyšších rychlostech čerpání je nutný větší průtok pracovního plynu. Druh použitého plynu také ovlivňuje výboj. S nižší atomovou/molekulární hmotností pracovního plynu se zvyšuje jeho průtok potřebný pro stejný  $V_d$ . Pro většinu rozsahu  $V_d$  by měl být  $I_b$  přibližně 25 %  $I_d$ , tedy není omezen rozdílem potenciálů jako tomu je u mřížkového zdroje.

Nízká napětí výboje  $V_d$  vyžadují vysoké průtoky plynu, a i pro pouze malé snížení  $V_d$  je potřeba velké zvýšení průtoku. Průměrná energie iontů je přímo úměrná  $V_d$ , typicky 70 % jeho hodnoty. Nižší průtok plynu znamená méně srážek s elektrony v blízkosti anody (oblasti výboje), to způsobí silnější elektrické pole pro stejný  $I_d$  a vyšší energii iontů. Vyšší průtoky plynů budou mít tedy nižší energii. [20]

### **3.2 Volba substrátu a příprava vzorků**

Tenké vrstvy PZT byly nanášeny na borokřemičité substráty BK7 průměru 30 mm a tenké křemíkové destičky o rozměrech přibližně 10x10 mm. Substráty byly před vložením do depoziční komory omyty saponátem, acetonem a na závěr demi vodou. Poté byly vysušeny a zbaveny případných prachových částic ve flowboxu.

Optické sklo BK7 bylo zvoleno kvůli jeho dobrým optickým a mechanickým vlastnostem. Díky jeho velmi dobře definovaným parametrům je možné lépe charakterizovat připravené tenké vrstvy. Avšak PZT vrstvy je nutné po depozici vyžít na vysokou teplotu, při které BK7 nenávratně mění své optické vlastnosti. Navíc se jedná o oxidické vrstvy, tudíž zjišťování chemického složení (respektive poměru zastoupení jednotlivých prvků) by bylo také problematické.

Výše uvedené nedostatky BK7 velmi dobře doplňuje křemík. Je to materiál, který se hojně používá jako substrát pro depozici tenkých PZT vrstev právě kvůli jeho samotným vlastnostem. Z těchto důvodů byl vybrán leštěný křemík jako druhý substrát. Vydrží vysoké teploty, a protože to je jednoprvkový materiál, značně tím usnadní a zpřesní analýzu chemického složení.

Vzorek BK7 byl umístěn uprostřed insetu, kde je pro něj speciálně vytvořený otvor. Naproti tomu křemíkové destičky bylo nutno upevnit zespod kaptonovou páskou. Si substráty byly přibližně o 2-3 cm dále od středu, tím pádem se na nich může mírně lišit tloušťka oproti BK7, neboť KDC míří do středu a rozložení depoziční rychlosti má gaussovský charakter. Celý inset se poté vkládá do kaloty uvnitř komory, kterou je možno otáčet předem zvolenou rychlostí.

### **3.3 Depozice tenkých vrstev**

Všechny vrstvy byly připraveny na zařízení popsaném v kapitole 3.1. Pro depozici byl použit předem připravený keramický terč PZT o průměru 200 mm se složením blízkém MPB (viz kapitola 2.3.2) tedy  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ . Vzorky byly umístěny do držáku uvnitř vakuové komory, kde rotovaly kolem hlavní osy a probíhal

tak ohřev na požadovanou teplotu. Při dosažení tlaku  $< 10^{-5}$  mbar se nastavily průtoky plynů primárním KDC a asistenčním EHHC iontovým dělem (pokud bylo používáno) na limitní hodnotu 49 sccm po dobu 10-15 minut k vyčištění možné kontaminace z přívodů plynů, zabránění předčasnému selhání duté katody asistenčního děla a opotřebením primárního iontového zdroje.

Po zastavení průtoků plynů a dosažení základního tlaku  $< 5 \cdot 10^{-6}$  mbar se pomocí asistenčního iontového zdroje EHHC očistil substrát vysokoenergetickými argonovými ionty. Po skončení procesu čištění se primárním iontovým zdrojem (IBS – Ion Beam Sputtering) nechal odprašovat PZT terč kvůli odstranění povrchových nečistot, vytvořených oxidů atd. Po několika minutách se spustil asistenční iontový zdroj (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition), pokud byl použit při depozici, a nechal se stabilizovat. Po ustálení depozičních parametrů se otevřela clonka bránící naprášení vrstvy na substrát a materiál terče se tak začal naprašovat na vzorek.

Depoziční rychlost a aktuální tloušťka vrstvy byla monitorována pomocí kmitajícího křemenného krystalu uvnitř vakuové komory. Poměr reálné rychlosti růstu vrstvy a té na krystalu se mění s každým druhem depozice. To lze korigovat, ale předem není možné přesně určit velikost tohoto poměru bez opakování stejných depozičních parametrů, tudíž pro jednoduchost se nastavení křemenného krystalu neměnilo.

Po naprášení požadované tloušťky se zavře krytka, vypne se KDC, EHHC (tím i průtok plynů skrz něj), ohřívání substrátů a ponechá se pouze chlazení komory, senzorů, terče a průtok argonu skrz KDC dalších 10-15 minut, aby se předešlo utvoření izolační vrstvy na povrchu anody a také zabránění degradaci magnetů. Kvůli zmírnění teplotního šoku se depoziční komora zavzdušnila, až když teplota uvnitř klesla pod 70 °C.

V několika následujících kapitolách jsou uvedeny parametry depozice připravených vrstev. Pro zmíněný naprašovací systém bylo provedeno 5 různých módů depozice:

- 1) IBS
- 2) IBAD s použitím pouze argonu, IBAD<sup>Ar</sup>
- 3) IBAD s použitím argonu i kyslíku, IBAD<sup>Ar+O2</sup>
- 4) IBS s připouštěním kyslíku, IBS<sup>O2</sup>
- 5) IBAD s použitím pouze kyslíku, IBAD<sup>O2</sup>

*(Pozn. Pro lepší orientaci je před pořadovým číslem vzorku uvedeno i číslo typu depozice.)*

### 3.3.1 IBS

Nejprve bylo naprášeno několik zkušebních vzorků pomocí primárního iontového zdroje (KDC) na substráty BK7 (některé i Si substrát). Následně byly charakterizovány pomocí elipsometru pro zjištění tloušťky tenkých vrstev a jejich dalších vlastností (např. indexu lomu).

Byl zkoumán vliv depoziční teploty a výkon primárního děla (KDC). V následující Tab. 3.2 jsou shrnuty depoziční parametry. Mění se zde depoziční teplota  $T$  pro různé výkony děla. Napětí  $V_b$  a proud  $I_b$  primárního děla zůstávaly vůči sobě konstantní. Tlak  $P$  se během depozice někdy mírně měnil, přestože průtok argonu  $\phi_{Ar}$  zůstával konstantní. Depozice byla zastavena na 100 nm – údaj na senzoru tloušťky  $d_k$  uvnitř komory (viz 2.4.1 QCM – křemenný krystalový monitor).

Tab. 3.2 Depoziční parametry série č. 1 – teplota, výkon KDC

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	$d_k$ [nm]
S1.1	110	4,8	11	1000	258	100
S1.2	160	5,1-4,9	11	1000	258	100
S1.3	200	4,9	11	1000	258	100
S1.4	22	5,2	12	1200	363	100
S1.5	200	5,4	12	1200	363	100
S1.6	110	4,5	10	864	200	100
S1.7	110	5,1	11	1083	300	100

Z první série byl vybrán vzorek, který nejlépe odpovídal modelu PZT na elipsometru a podle jeho parametrů byly připraveny tři zkušební tlustší vzorky (Tab. 3.3) na křemíkové destičky pro žihání, aby bylo možné zjistit, jak tlustá vrstva je potřeba pro měření krystalické struktury – příliš slabé vrstvy nedávají dostatečný signál pro objektivní hodnocení.

Tab. 3.3 Depoziční parametry série č. 2 – tloušťka

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	$d_k$ [nm]
S1.8	110	4,8	11	1000	258	260
S1.9	110	4,9-4,7	11	1000	258	360
S1.10	110	5	11	1000	258	450

Následně byla připravena třetí série vzorků na optické sklo BK7 a 4 křemíkové substráty pro různé typy žihání. V těchto počtech byly připravovány i všechny následující vzorky, pokud není uvedeno jinak.

Tab. 3.4 Depoziční parametry série č. 3 – výkon KDC, teplota

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	$d_k$ [nm]
S1.11	110	4,5	10,5	807	179	380
S1.12	110	5-4,9	11	888	210	380
S1.13	110	5,2	12	1083	300	380
S1.14	110	5,5	12	1200	363	380
S1.15	24	7,7	12	1083	300	380
S1.16	300	7,9	12	1083	300	380

Depoziční teplota u vzorku S1.15 se v průběhu depozice mírně zvyšovala (až na 34 °C), což je způsobeno iontovým bombardováním.

### 3.3.2 IBAD<sup>Ar</sup>

Další sada vzorků byla připravena při iontové asistenci (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition). To znamená, že byl použit jak primární iontový zdroj (KDC), tak ten asistenční (EHHC), ve 4. sérii (Tab. 3.5,  $\phi_{Ar}^{as}$  označuje průtok asistenčním iontovým dělem) byl zkoumán vliv energie iontů  $E$ .

Tab. 3.5 Depoziční parametry série č. 4 – energie iontů EHHC

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	E [eV]	$\phi_{Ar}^{as}$ [sccm]	$d_k$ [nm]
S2.17	110	9,7-10	11	1000	258	84	6	380
S2.18	110	8,9	9	1000	258	105	6	380
S2.19	110	9,8	12	1000	258	133	5,5	192*

\*Depozice vzorku číslo S2.19 byla ukončena předčasně, neboť v průběhu došlo k prasknutí neutralizačního vlákna u KDC a byla nutná jeho výměna.

Pro následující sérii byl tedy zvýšen výkon KDC a snížena energie iontů EHHC, viz Tab. 3.6.

Tab. 3.6 Depoziční parametry série č. 5 – energie iontů EHHC

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	E [eV]	$\phi_{Ar}^{as}$ [sccm]	$d_k$ [nm]
S2.20	110	8,9	9,5	1200	363	105	6	380
S2.21	110	9,6-9,4	11	1200	363	84	6	380
S2.22	110	16-17	11	1200	363	42	9	380

Pro IBAD depozici je nutné si uvědomit, že jsou zde umístěny dva iontové zdroje, které mají protichůdný charakter. Primární KDC odprašuje materiál terče, a ten se deponuje na substrát, zatímco asistenční EHHC bombarduje přímo substrát. Na jednu

stranu mu tím dodává povrchovou energii, ale na druhou může vyřázet povrchové atomy z naprášené vrstvy.

### 3.3.3 IBAD<sup>Ar+O2</sup>

Iontová asistence umožňuje zároveň připouštět argon i kyslík do výboje asistenčního děla.

Tab. 3.7 Depoziční parametry série č. 6 – energie iontů EHHC

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	E [eV]	$\phi_{Ar/O_2}^{as}$ [sccm]	$d_k$ [nm]
S3.23	110	9,2-8,6	12	1200	363	84	3,3/2,7	380
S3.24	110	9,6-8,8	12	1200	363	105	3,8/3,1	380
S3.25	110	7,6-6,7	9	1200	363	133	3,7/3,1	350*

\*Bylo zpozorováno, že za určitých podmínek (převážně při vyšší energii iontů EHHC) se po ukončení depozice mění výsledná tloušťka vrstvy změřená senzorem uvnitř komory. To je pravděpodobně způsobeno prostorovým uspořádáním asistenčního iontového děla a křemenného krystalu, který slouží jako senzor tloušťky. Tento senzor je umístěn o poznání blíže plazmovému výboji EHHC než substrát. Jiné prostorové uspořádání lze kompenzovat tooling faktorem (viz kapitola 2.4.1), ale zde dochází ještě k jednomu jevu, a to je změna frekvence křemenného krystalu vlivem intenzivního zahřívání způsobeného iontovým bombardováním. To se promítne do změny depoziční rychlosti a samozřejmě i výsledné tloušťky.

Proto byla depozice vzorků v sérii 6 a 7 zastavena o něco dříve (tj. menší konečná tloušťka na senzoru), aby se dosáhlo podobných výsledných tloušťek.

Tab. 3.8 Depoziční parametry série č. 7 – energie iontů a průtoky plynů EHHC

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	E [eV]	$\phi_{Ar/O_2}^{as}$ [sccm]	$d_k$ [nm]
S3.26	110	9-7,7	11	1083	300	84	3,6 / 2,9	360*
S3.27	300	9,7-9,5	12	1200	363	84	3,8 / 3,1	360*
S3.28	110	8,8-8,7	11	1200	363	84	5,6 / 1,8	360*
S3.29	300	8,7-8,6	11	1200	363	84	5,3 / 1	360*
S3.30	110	9,1-9,2	12	1200	363	56	4,3 / 3,6	370*

\*viz předchozí tabulka

Vzhledem k výsledkům z měření krystalografie vzorku S2.21 byla sedmá série zaměřena na použití spíše nižších energií iontů (Tab. 3.8). U některých vzorků byla

použita relativně vysoká teplota (300 °C), což je zároveň limit, kterého je možné dosáhnout na použité depoziční aparatuře. Důvodem byl teoretický předpoklad dodání energie pro možný růst perovskitové struktury in-situ [27].

Během depozice bylo pozorováno, že oproti IBAD<sup>Ar</sup> pravděpodobně nedochází k tak intenzivnímu iontovému bombardování vzorku, protože rychlost depozice měřená senzorem uvnitř komory byla o poznání vyšší. Domnívám se, že i když atomy, případně molekuly, argonu a kyslíku mají stejnou energii, což vychází z principu EHHC (popsáno v kapitole 3.1.3), tak kyslík je lehčí prvek, a jeho přidání do proudu argonových iontů zmírní účinek bombardování. Vysvětlení tohoto jevu by tedy spočívalo v rozdílné hybnosti argonu a kyslíku.

Pro ověření tohoto předpokladu provedeme výpočet. Vyjádříme si kinetickou energii a hybnosti pro každý prvek (index 1 pro kyslík; index 2 pro argon):

$$P_1 = m_1 \cdot v_1; \quad P_2 = m_2 \cdot v_1 \quad 1$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = E = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad 2$$

Ionty jsou urychlovány stejným napětím, tudíž se kinetické energie navzájem rovnají. Rychlost  $v$  můžeme přepsat jako podíl dráhy  $d$  (v našem případě vzdálenost substrátu od zdroje iontů – stejná pro kyslík i argon) za čas  $t$ .

$$P_1 = m_1 \cdot \frac{d}{t_1}; \quad P_2 = m_2 \cdot \frac{d}{t_2} \quad 3$$

$$\frac{1}{2} m_1 \left(\frac{d}{t_1}\right)^2 = E = \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{d}{t_2}\right)^2 \quad 4$$

Z rovnice 4 si snadnou úpravou vyjádříme  $t_1$ :

$$t_1 = t_2 \cdot \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad 5$$

Dosazením  $t_1$  do rovnice 3 získáme:

$$P_1 = m_1 \cdot \frac{d}{t_2 \cdot \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}; \quad P_2 = m_2 \cdot \frac{d}{t_2} \quad 6$$

Další úpravou si vyjádříme  $t_2$ :

$$\frac{m_1 \cdot d}{P_1} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = t_2 = \frac{m_2 \cdot d}{P_2} \quad 7$$

A následně hybnost  $P_1$ :

$$P_1 = \frac{m_1}{m_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} P_2 \quad 8$$

Je dobré se zamyslet, zda kyslík ve výboji je ve formě  $O_2^+$  nebo pouze  $O^+$ . Známa vazebná energie molekuly kyslíku je přibližně 5,18 eV. Energie v plazmatickém výboji jsou mnohonásobně větší, z toho lze předpokládat výskyt převážně iontů  $O^+$ , avšak toto tvrzení není podloženo fakty.

Pokud dosadíme hodnoty pro kyslík ( $m_1 = 16$  pro  $O^+$ , respektive  $m_1 = 32$  pro  $O_2^+$ ) a argon ( $m_2 = 40$ ), vyjde nám, že:

$$P_1(O^+) = 0,63 P_2(Ar) \quad \text{respektive} \quad P_1(O_2^+) = 0,89 P_2(Ar) \quad 9$$

Výše uvedená rovnice znamená, že kyslík má menší hybnost než argon. Tudíž jeho použitím při iontové asistenci ( $IBAD^{Ar+O_2}$ ,  $IBAD^{O_2}$ ) nedochází k tak intenzivnímu vyražení povrchových atomů vznikající vrstvy na substrátu (ve srovnání s argonem -  $IBAD^{Ar}$ ), což se projeví vyšší depoziční rychlostí.

### 3.3.4 $IBS^{O_2}$

Další možnou variantou bylo použít pouze KDC a připouštět do komory kyslík. Pro série 6 a 7 bylo sice použito navíc asistenční dělo (tzn. kyslíkové ionty byly více reaktivní než bez použití EHHC), ale z připravených vrstev bylo patrné, že i velmi malé množství kyslíku (1 sccm) má velký vliv na výslednou vrstvu. Proto byl v 8. sérii použit nízký průtok  $O_2$  a byl měněn výkon KDC. S nižším výkonem se snižuje depoziční rychlost, a tudíž oproti tomu se relativně zvyšuje poměr  $O_2$  ku odprašovanému materiálu PZT. Depoziční parametry jsou shrnuty v Tab. 3.9.

Tab. 3.9 Depoziční parametry série č. 8 – výkon KDC

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	$\phi_{O_2}^{as}$ [sccm]	$d_k$ [nm]
S4.31	110	8,9	12	1200	363	3	615
S4.32	110	8,7	12	1083	300	3	380
S4.33	110	8,7	11	1000	258	3	380
S4.33a	110	8,7	11	1000	258	3	100*
S4.34	110	8,4	11	888	210	3	380
S4.35	110	7,6	10	600	108	3	380

\*V této sérii byl mimo jiné zkoumán i vliv, jak tloušťka vrstvy ovlivní výsledek žihání. Vzorek S4.33a byl připraven za stejných podmínek jako S4.33 pouze s rozdílnou tloušťkou.



### 3.3.5 IBAD<sup>O2</sup>

Poslední variantou bylo vyzkoušet asistovanou depozici, kdy pro výboj EHHC použijeme pouze kyslík. S ohledem na výsledky předchozích vrstev byly připraveny dvě vrstvy s velkým výkonem KDC a nízkými energiemi kyslíkových iontů.

Tab. 3.10 Depoziční parametry série č. 9 – energie iontů EHHC

číslo vzorku	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	$V_b$ [V]	$I_b$ [mA]	E [eV]	$\phi^{as}_{O_2}$ [sccm]	$d_k$ [nm]
S5.36	110	12	12	1200	363	70	10	380
S5.37	110	14	11	1200	363	56	22	380

S nižším napětím  $V_d$  (tzn. nižší energií iontů  $E$ ) musel být výrazně zvýšen průtok kyslíku. To vychází z principu end-Hall iontového zdroje (viz kapitola 3.1.3).

### 3.3.6 Bonusová série

Pro vytvoření funkční součástky s feroelektrickými vlastnostmi se na křemíkový substrát přidávají další vrstvy. Jedná se především o spodní/vrchní elektrodu a bariérové vrstvy.

Funkčnost a spolehlivost součástky založené na tenkém PZT filmu velmi ovlivňuje reziduální stres uvnitř této vrstvy. Ten se tvoří převážně kvůli různé teplotní roztažnosti substrátu a tenké vrstvy, a také kvůli růstovým napětím. Napětí během růstu vzniká, pokud má substrát značně odlišné parametry elementární buňky (viz Tab. 3.11). [18, 53]

Tab. 3.11 Porovnání parametrů mřížky PZT a substrátů [9, 37, 41]

materiál	struktura	rozměry mřížky [Å]	$\Delta_a$ [%]*	$\alpha_{coef}$ [ $10^{-6}/K$ ]
PZT (52/48)	tetragonální perovskit	$a = 4,036$ ; $c = 4,146$	-	11
Si	kubická (diamantová)	$a = 5,430$ ; ( $a/\sqrt{2} = 3,84$ )	25,7 (-5,1)	3,59
SrTiO <sub>3</sub>	kubická perovskit	$a = 3,905$	-3,4	10,4
LaAlO <sub>3</sub>	rhombohedrální	$a = 3,788$ , $\alpha = 90^\circ 4'$	-6,5	11
Pt	kubická	$a = 3,924$	-2,9	8,8
MgO	kubická	$a = 4,216$	4,3	10,5
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonální	$a = 4,758$ , $c = 12,99$	-15,2	5,6

$\alpha_{coef}$  – koeficient teplotní roztažnosti

$\Delta_a$  – odchylka mřížek

\*odchylka počítána pro PZT (52/48) jako poměr mřížkových parametrů

$(a_{substrát} - a_{tenká\ vrstva})/a_{substrát}$

Krupanidhi a spol. [25] popisuje, že problém s dosažením krystalizace PZT na čistém křemíku v porovnání s jinými substráty nastává kvůli vysoké reaktivitě Si s Pb obsaženým ve spodních vrstvách. Zmiňuje, že pro vytvoření perovskitové fáze je nutno připravit PZT s (20-25 %) přebytkem olova.

Další nevýhodou pro Si se může zdát jeho rozdílná mřížková konstanta (viz Tab. 3.11). Nicméně by to nemělo být bráno jako negativně ovlivňující faktor růstu PZT. Pokud porovnáme čistý křemík (100) s oxidy jako jsou SrTiO<sub>3</sub> nebo LaAlO<sub>3</sub> (běžně používané pro růst PZT), Si má sice parametr mřížky  $a = 5,430 \text{ \AA}$ , tedy značně větší, avšak musíme vzít v úvahu, že Si má diamantovou strukturu a vzdálenost mezi nejbližšími atomy je tak  $a/\sqrt{2} = 3,84 \text{ \AA}$  (srovnatelné s SrTiO<sub>3</sub> i LaAlO<sub>3</sub>). Zhoršenou krystalizaci PZT přímo na Si substrátu můžeme připisovat spíše (i) vytvoření amorfni SiO<sub>2</sub> vrstvy na povrchu kvůli oxidaci, (ii) odpařování před tím, než může nastat proces inkorporace a/nebo (iii) reakcím se substrátem. [18, 25]

Jedním z hlavních materiálů mezivrstev pro PZT je titan. Původně se používal pouze jako adhezní vrstva pro platinu. Později se přišlo na to, že přímo ovlivňuje výsledný film PZT. Různé studie popisují prospěšný vliv Ti, TiO<sub>x</sub> a TiO<sub>2</sub> na růst perovskitu [1, 2, 28, 32].

V sérii číslo 10 se použila Ti vrstva jako podklad pro PZT a byl zkoumán vliv na krystalickou strukturu. Teplotní koeficient roztažnosti titanu je  $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [56], tedy daleko blíže tomu PZT na rozdíl od křemíku. Výsledná vrstva by poté mohla lépe snášet proces žíhání. Depoziční parametry desáté série jsou v Tab. 3.12.

Tab. 3.12 Depoziční parametry série č. 10 – podkladová vrstva Ti

Typ	č. vz.	T [°C]	P [E-4 mbar]	$\phi_{Ar}$ [sccm]	V <sub>b</sub> [V]	I <sub>b</sub> [mA]	E [eV]	$\phi_{O_2}$ [sccm]	d <sub>k</sub> [nm]
IBS	S6.38	110	7,9	12	1083	300	-	-	380
IBS	S6.39	110	7,8-7,9	12	1200	363	-	-	380
IBS <sup>O2</sup>	S6.40	110	8,7	12	1083	300	-	3	380
IBS <sup>O2</sup>	S6.41	110	12	12	1083	300	-	15	380
IBAD <sup>O2</sup>	S6.42	110	14	11	1200	363	56	22	380

Na křemíkové substráty pro 10. sérii byly nanášeny vrstvy SiO<sub>2</sub> a Ti pomocí metody napařování elektronovým dělem, s tloušťkou 300, respektive 50 nm.<sup>1</sup> Výsledné uskupení vypadalo následovně Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/PZT. Proces napařování probíhal v jiné vakuové komoře (taktéž v centru TOPTEC), tudíž mezi jednotlivými depozicemi byly

<sup>1</sup> SiO<sub>2</sub> zde slouží jako difuzní bariéra proti pronikání Si do PZT a zabránění vzájemných reakcí

vzorky s Ti vrstvou vystaveny atmosféře. Lze tedy předpokládat, že mezi Ti a PZT se vyskytuje ještě slabá vrstvička nativního oxidu  $\text{TiO}_2$ . I přesto by však vrstva měla plnit svůj účel, jak vyplývá ze studií uvedených výše.

Depoziční parametry v této sérii byly vybrány na základě výsledků z těch předchozích. Nebylo použito  $\text{IBAD}^{\text{Ar}}$  ani  $\text{IBAD}^{\text{Ar}+\text{O}_2}$ . Tyto metody vykazovaly o poznání horší výsledky, především co se týče stechiometrie. Pro každý vzorek byly naprášeny 2 čisté Si substráty a 2 se systémem Si/SiO<sub>2</sub>/Ti.

### 3.4 Žihání

Jak bylo popsáno v kapitole 2.6, vrstvy PZT deponované za nízkých teplot jsou většinou amorfni a pro získání krystalické struktury musí být podrobeny žihacímu procesu.

Křemíkové substráty s naprášeným PZT byly žihány v elektrické peci ROHDE TOPLADER s regulátorem za normální atmosféry. Byla zvolena teplota 650 °C po dobu 30 minut, což by mělo být dostačující pro zajištění růstu perovskitu – podobné hodnoty běžně používány při naprašování [25, 48]. V literatuře se často uvádí teplota konvenčního žihání, ale o poznání méně doba, za jakou bylo této teploty dosaženo. Inovativní přístup spočíval v tom, že se porovnávaly výsledky pro 3 různé teplotní gradienty – Z1 = 50 °C/hod., Z2 = 300 °C/hod., Z3 = 600 °C/hod. Po dosažení 650 °C a žihání půl hodiny v konstantní teplotě došlo k vypnutí ohřevu pece. Vzorky zůstaly nadále umístěny uvnitř a celý systém se nechal zchladnout přes noc na pokojovou teplotu.

### 3.5 Metody použité pro analýzu

Parametry připravených i vyžiháných vrstev byly měřeny v drtivé většině v centru TOPTEC, kromě analýzy chemického složení, která se uskutečnila v Oddělení přípravy a analýzy nanostruktur na Technické univerzitě v Liberci.

#### 3.5.1 Elipsometrie

Pro optická měření bylo využito spektroskopického elipsometru SENTECH SE 850 s xenonovou lampou (280 – 850 nm) a možností měřit od 40 do 90 ° od kolmice vzorku. Elipsometr měří změny polarizace světla při odrazu od povrchu vzorku a poté je možné pomocí softwaru SpectraRay 3 porovnávat model materiálu se změřenými daty, a tím zjišťovat jeho optické vlastnosti.

### 3.5.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Chemické složení vrstev bylo zjišťováno metodou EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) na skenovacím elektronovém mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus s mikroanalytickým systémem OXFORD Instruments. Tímto mikroskopem je možné detekovat celou řadu signálů, například rentgenové záření, sekundární i zpětně odražené elektrony. Kromě EDS byla použitím detektoru sekundárních elektronů zkoumána i morfologie povrchu připravených vrstev.

### 3.5.3 Rentgenová difraktometrie

Pro měření krystalické struktury sloužil rentgenový difraktometr Q/C/THETA od firmy EFG GmbH BERLIN. Jedná se o tříkruhový difraktometr. Mimo jiné může být použit pro standardní měření difrakce libovolného monokrystalu. Použitý software umožňuje skenovat theta v automatickém a polo-automatickém módu získáváním braggových úhlů a úhlových souřadnic jednotlivých rovin krystalické mřížky.

## 4 Analýza a hodnocení tenkých vrstev

Analýzy tenkých vrstev byly prováděny průběžně, přičemž nejdříve byly měřeny optické vlastnosti na elipsometru, poté krystalografie na XRD – rentgenové difrakci, a protože chemické složení se zjišťovalo na elektronovém mikroskopu mimo centrum TOPTEC, tato měření byla provedena skoro úplně na závěr.

Rychlost depozice byla měřena kmitajícím křemenným krystalem. Jedná se však o nepřímé monitorování, to znamená, že se měří tloušťka vrstvy na krystalu, nikoli na vzorku. Reálná rychlost depozice se liší od té měřené, tudíž výsledné tloušťky vrstev jsou různé pro různé depoziční parametry.

Bylo zjišťováno, jak depoziční parametry a teplotní gradienty použité při žíhání ovlivňují výsledné vlastnosti vrstev. Vzorky S1.1-S1.7, připravené na BK7 substrátech, byly měřeny pouze na elipsometrii. Všechny následující vzorky byly analyzovány pomocí elipsometrie, XRD krystalografie a EDS analýzy.

Vrstvy se měřily vždy po naprášení (nevyžíhané) na Si a BK7, a 3 vyžíhané různými způsoby na Si substrátu. Pro jeden vzorek tedy bylo získáno 5 odlišných výsledků měření (nežíhaný BK7 a Si; 3x žíhaný Si), jak z elipsometrie, tak i z XRD krystalografie. Analýza chemického složení byla provedena na Si substrátech všech nežíhaných vzorků. Pro IBS depozici byly měřeny Z1 (50 °C/hod.), Z2 (300 °C/hod.) i Z3 (600 °C/hod.), pro ostatní typy depozice pouze Z1, neboť tento typ žíhání snášely vrstvy nejlépe (co se týče struktury povrchu).

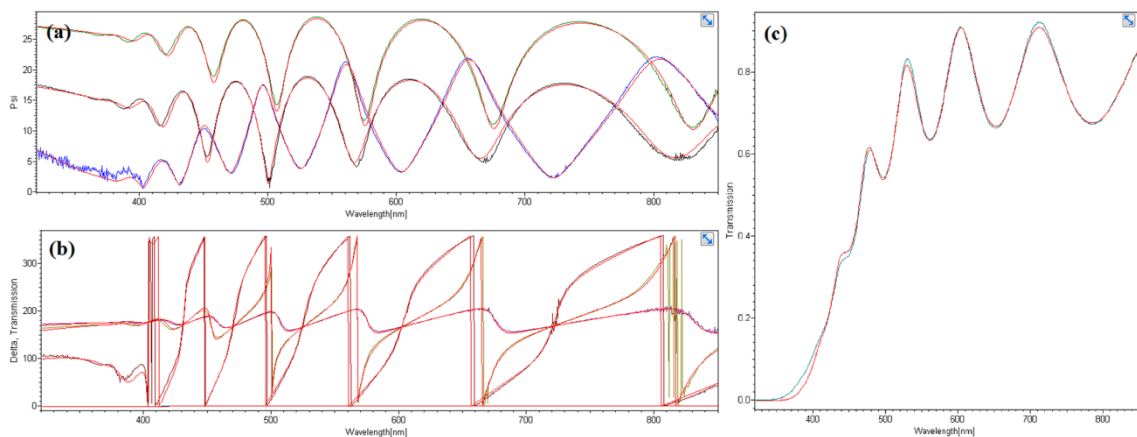
Dále byly pro vybrané vzorky získány snímky povrchu z elektronového mikroskopu, které doplňují XRD měření.

### 4.1 Elipsometrická měření

Všechny vrstvy byly měřeny na elipsometru uvedeném v kapitole 3.5.1. Aby bylo určení tloušťky vrstvy a ostatních optických parametrů přesnější, měření (v rozsahu 280 – 850 nm) bylo provedeno pro 3 různé úhly dopadu paprsku (50 °, 60 °, 70 °) na Si a BK7, dále byla měřena také transmitance pro vrstvy na BK7.

V několika následujících kapitolách jsou uvedeny tloušťky vrstev  $d$ , hodnoty indexů lomu  $n$ , extinkční koeficienty  $k$  a hodnoty zakázaných pásů  $E_g$ . Tloušťky,

indexy lomu a extinkční koeficienty byly určeny pomocí fitování<sup>2</sup> Lengova modelu vrstvy PZT v programu SpectraRay 3. Ukázku můžete vidět na Obr. 4.1 – fitovaný model (červeně) sedí téměř dokonale se změřenými daty. Proces fitování je obecně velmi komplexní záležitost, při které se musí brát v úvahu nejenom výsledné hodnoty  $d$ ,  $n$ ,  $k$ , ale také, zda celkové průběhy  $n$  a  $k$  dávají fyzikální smysl. Při elipsometrických měřeních byl hlavní důraz kladen na určení tloušťky, která se (dle výsledků fitování) pohybovala v rozmezí maximálně  $\pm 3\%$ , podobně tomu bylo i u určení indexu lomu a extinkčního koeficientu.



Obr. 4.1 Grafy elipsometrických měření hodnot (a) psi, (b) delta a (c) transmittance s fitováním teoretického modelu PZT (červeně). (Na ose y jsou hodnoty jednotlivých veličin, na ose x vlnová délka)

V tabulkách jsou uvedeny hodnoty pro PZT na BK7, protože bylo možné provést více různých měření (měření psi, delta + transmittance), a tím pádem jsou výsledky přesnější než na Si substrátu. Hodnoty zakázaných pásů jsou určeny z dat transmittance vrstev na BK7, která se převedou na absorpenci  $\alpha$ :

$$\alpha = \log \frac{1}{T}$$

a dále použitím Taucova vztahu [16]:

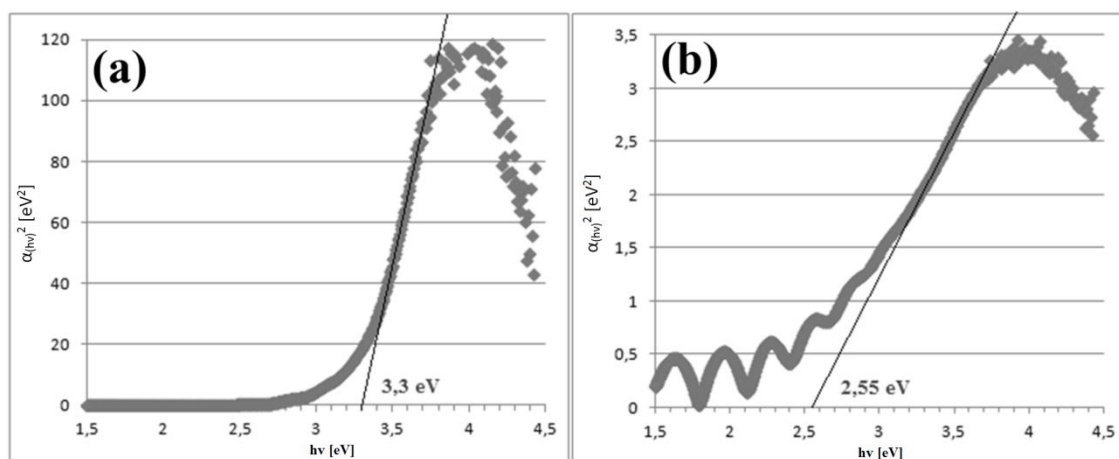
$$\alpha_{(hv)} = B(hv - E_g)^m,$$

kde  $h$  je planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence (rychlost světla vydělená vlnovou délkou),  $B$  je konstanta. Koeficient  $m = 2$  pro přímý zakázaný pás  $E_g^d$  a  $m = 0,5$  pro nepřímý zakázaný pás  $E_g^i$ . Důležité je si také uvědomit, že  $\alpha_{(hv)}$  znamená absorpance závislá na energii, v literatuře často uváděno v chybném zápise. Pokud vyneseme závislost  $\alpha_{(hv)}^2$  na  $h\nu$  a proložíme přímkou lineární částí grafu, dostaneme přímý  $E_g$  tam,

<sup>2</sup> Fitováním se myslí nastavování parametrů modelu tak, aby odpovídal naměřeným hodnotám.

kde tato přímka protne osu  $x$  (Obr. 4.2a). Stejný postup použijeme pro nepřímý  $E_g$ , pouze s tím rozdílem, že použijeme závislost  $\alpha_{(hv)}^{1/2}$  na  $hv$  (Obr. 4.2b).

Je nutné si uvědomit, že měřením transmitance nedostáváme  $T$  samotné vrstvy PZT, nýbrž systému tenká vrstva + substrát. Proto tedy musíme nejprve vydělit transmitanci (PZT+BK7)/BK7, abychom dostali  $T$  pro čistou vrstvu – to pak použijeme pro výpočet  $\alpha$ .



Obr. 4.2 Proložení grafu pro získání (a) přímého a (b) nepřímého zakázaného pásu

Hodnoty  $d_z$ ,  $n_z$  a  $k_z$  pro žíhané vzorky na Si jsou spíše orientační – nelze z nich vyvozovat nějaké závěry, protože ve většině případů teoretický model PZT použitý pro fitování a naměřená data vyžíhaných vzorků se od sebe znatelně liší. To může být způsobeno změnou rozhraní tenká vrstva – substrát, kde dochází k vzájemným reakcím prvků. Nastává difuze olova z PZT do křemíku, atd. (diskutováno níže). Pro přehled jsou v tabulkách uváděny mimo jiné i depoziční parametry, které se měnily.

#### 4.1.1 Výsledky optických měření pro IBS

Výsledky první série jsou shrnuty v následující tabulce. Pro některé vzorky byly použity křemíkové substráty a vyžíhány v peci na teplotě 650 °C po dobu 30 minut bez možnosti regulovat rychlost ohřívání, tudíž žíhací teploty bylo dosaženo poměrně rychle, během několika minut. To sloužilo ke zjištění, jak budou slabé PZT vrstvy snášet vysokou teplotu. U většiny byl získán lesklý povrch s malými prasklinami. Dále diskutováno v kapitole 4.2.1.

Účelem této série bylo vyzkoušet naprašování tenkých vrstev PZT, zjistit přibližné depoziční rychlosti, jak se celý naprašovací systém chová atd. Zajímavým faktem byla tloušťka vrstev určená po vyžíhání (Tab. 4.1). Nicméně během dalších

experimentů a měření bylo ukázáno, že data z elipsometrických měření žíhaných vrstev nemusí být reálná (viz 4.2.1). Proto jim také není přiřazován takový důraz.

Tab. 4.1 Výsledky optických měření série č. 1

číslo vzorku	T [°C]	V <sub>b</sub> [V]	d [nm]	a <sub>D</sub> [Å/s]	n	k	d <sub>z</sub> [nm]	n <sub>z</sub>	k <sub>z</sub>
S1.1	110	1000	126	2,27	2,4864	0,14188	211	1,745	0,0003
S1.2	160	1000	125	2,30	2,5557	0,17477	-	-	-
S1.3	200	1000	123	2,22	2,4684	0,17751	-	-	-
S1.4	22	1200	146	4,53*	2,2859	0,04168	235	1,720	0,0007
S1.5	200	1200	123	3,25	2,4542	0,14266	200	1,736	0,0003
S1.6	110	864	123	1,63	2,4769	0,14647	-	-	-
S1.7	110	1083	127	2,80	2,4085	0,09515	210	1,778	0,0006

\*Vzorek S1.4 se výrazně liší od ostatních jak v depoziční rychlosti, která je neúměrně velká, tak v indexu lomu. To je pravděpodobně způsobeno nějakou chybou při depozici.

Z výsledků analýzy elipsometrických dat v programu SpectraRay3 byl vybrán vzorek S1.1, který nejlépe korespondoval s modelem PZT, a jeho depoziční parametry byly zvoleny jako výchozí pro druhou sérii. Z Tab. 4.2 lze vidět klesající trend indexu lomu  $n$  a naopak nárůst extinkčního koeficientu  $k$ , se zvyšující se tloušťkou vrstvy. Domnívám se, že je to způsobeno drsností povrchu.<sup>3</sup>

Tab. 4.2 Výsledky optických měření série č. 2

číslo vzorku	d [nm]	a <sub>D</sub> [Å/s]	n	k	d <sub>z</sub> [nm]	n <sub>z</sub>	k <sub>z</sub>
S1.8	328	2,26	2,5382	0,13593	517	2,016	0,0171
S1.9	463	2,28	2,5360	0,15394	560	2,218	0,0247
S1.10	586	2,32	2,5022	0,18091	627	2,112	0,0018

Stejný nárůst tloušťky vrstvy po žíhání jako v první sérii byl pozorován u vzorku S1.8, ale postupně se snižoval s větším  $d$  (Tab. 4.2). Další taková větší odchylka je u vzorků S1.14 a S1.15 (Tab. 4.3), tudíž tato chyba je spíše způsobena drsností (povrchovou strukturou), která na určitých vzorcích vzniká po vyžhání (viz SEM fotografie povrchu vzorků v kapitole 4.2). Mírná změna  $d$  však může být reálná, kvůli pronikání O<sub>2</sub> do vrstvy a tvorbě krystalické struktury.

<sup>3</sup> Pro jiný druh vrstev (typicky např. TiO<sub>2</sub>) jsem pozoroval nárůst drsnosti povrchu se zvětšující se tloušťkou. Ta může mít vliv na rozptyl dopadajícího světla z elipsometru, a tak ovlivnit měření psi a delta.



Z výsledků 3. série je, jak se dalo předpokládat, patrné, že se zvyšujícím se výkonem KDC roste  $a_D$  (porovnání i s jinými typy depozic na Obr. 4.4). Dále byly také vypočítány hodnoty zakázaného pásu, které se pohybují od 2,6 do 3,2 eV pro přímý a 1,3-2,3 pro nepřímý, při depoziční teplotě 110 °C. Pro vzorek S1.16 nebylo možné získat hodnotu tloušťky z elipsometrických měření, kvůli velké absorpci (viz následující kapitola), proto také  $E_g$ , určované z transmitance, je velmi nízké a nejisté.

Tab. 4.3 Výsledky optických měření série č. 3

č. v.	T [°C]	V <sub>b</sub> [V]	d[nm]	a <sub>D</sub> [Å/s]	n	k	E <sub>g</sub> <sup>d</sup> [eV]	E <sub>g</sub> <sup>i</sup> [eV]	d <sub>z</sub> [nm]	n <sub>z</sub>	k <sub>z</sub>
S1.11	110	807	539	1,41	2,4823	0,26064	2,6-2,7	1,3-1,4	534	2,333	0,0008
S1.12	110	888	517	1,66	2,4835	0,28413	2,7-2,8	1,4-1,6	530	2,315	0,0002
S1.13	110	1083	508	3,04	2,4929	0,19215	2,7	1,4	526	2,259	0,0053
S1.14	110	1200	476	3,68	2,4224	0,10223	3,2	2,3	644	2,250	0,0028
S1.15	24	1083	466	2,77	2,6405	0,17320	2,8-2,9	1,6-1,7	620	2,255	0,0081
S1.16	300	1083	-	-	-	-	2,1-2,2	0,6-0,9	585	2,033	0,0010

Nicméně při vyžihání vrstev dochází k dokysličování – vrstva přestává tolik absorbovat – to lze pozorovat jak pouhým okem, tak i na změnách hodnot  $k_z$  oproti  $k$ , a lze určit přibližnou tloušťku (pro žíhaný vzorek S1.16 je naměřená tloušťka na Si rovna 585 nm).

Vyžíhané vzorky nekorrespondují s teoretickým modelem v programu SpectraRay 3 tak dobře, jako ty nežíhané. To může být způsobeno (i) reakcemi mezi substrátem a tenkou vrstvou PZT, kde dochází k fluktuacím olova do křemíku, (ii) vytvořením SiO<sub>2</sub> vrstvy na rozhraní PZT/Si [18], (iii) vzniku silikátů olova [25], (iv) vzniku mikroprasklinek, (v) větší drsnosti povrchu.

Tloušťka vrstvy na BK7 a Si substrátu se mírně liší kvůli různé pozici substrátů v kalotě (viz kapitola 3.2) průměrně o 5%.

#### 4.1.2 Výsledky optických měření pro IBAD<sup>Ar</sup>

Pro sérii 4 a 5, připravovanou s iontovou asistencí, nebylo možné určit optické vlastnosti pomocí elipsometrie, protože vrstvy měly velkou absorpci – jak signály  $\Psi$  a  $\Delta$ , tak i signál transmitance byl příliš nezřetelný.

Pouze u vzorku S2.19 bylo možné se doměřit nějakých hodnot, protože depozice byla předčasně přerušena z důvodu prasknutí neutralizačního vlákna u KDC a tloušťka tohoto vzorku byla tím pádem nižší, cca 450 nm ( $E_g^d = 3,5$  eV;  $E_g^i = 2,25$  eV). Z toho vypočítaná  $a_D = 1,24$  Å/s je menší než tomu bylo bez použití EHHC, neboť substrát je

navíc bombardován Ar ionty, které mohou (zvláště při vyšších energiích, jako u tohoto vzorku) vyrážet atomy již naprášené na substrát. S použitím nižších energií se díky tomu  $a_d$  zvyšuje, což se potvrdilo v následujících sériích s kyslíkem.

Tloušťky vyžíhaných vrstev vzorků 4. a 5. série se pohybovaly okolo 1  $\mu\text{m}$ . Výsledky jsou v následující tabulce.

Tab. 4.4 Výsledky optických měření série č. 4 a 5

číslo vzorku	E [eV]	$V_b$ [V]	$E_g^d$ [eV]	$E_g^i$ [eV]	$d_z$ [nm]	$n_z$	$k_z$
S2.17	84	1000	2-2,2	0,7-1,2	1060	2,196	0,0051
S2.18	105	1000	3,2-3,3	1,7-2	985	2,236	0,0023
S2.19	133	1000	3,5	2,25	488	2,190	0,0029
S2.20	105	1200	2,5-2,6	1,2-1,4	1035	2,295	0,0032
S2.21	84	1200	1,2-1,3	-0,8	1331	2,022	0,0001
S2.22	42	1200	2,5-2,7	1,4-1,5	717	1,953	0,0002

Některé hodnoty  $E_g$  jsou nesprávné kvůli nízké transmitanci, především u vzorků S2.17 a S2.21.

#### 4.1.3 Výsledky optických měření pro IBAD<sup>Ar+O2</sup>

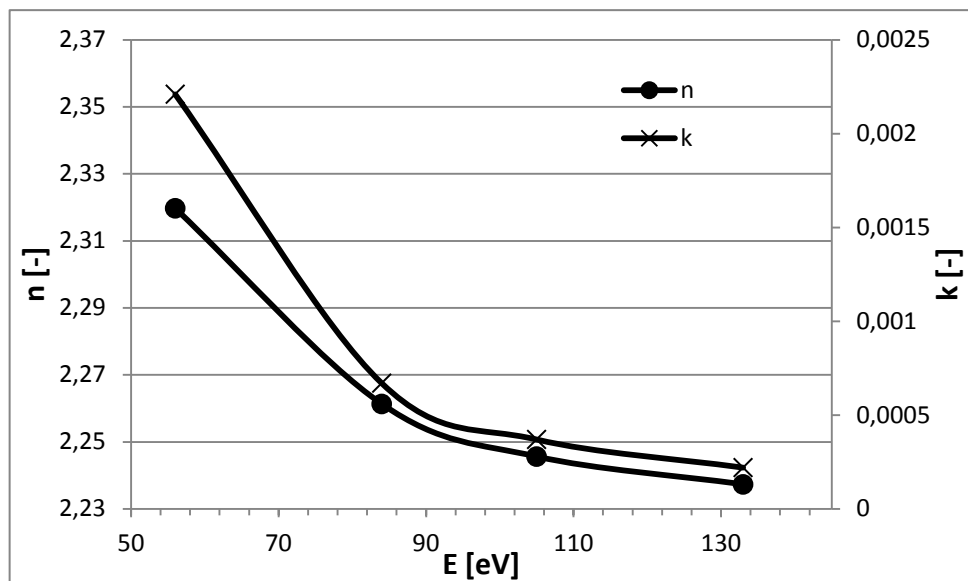
Při použití IBAD s kombinací argonu a kyslíku byly naprášeny průhledné žluté vrstvy. Při této variantě byl ovšem problém změřit vyžíhané vzorky, neboť jejich povrch byl příliš popraskaný až šupinatý. Pro všechny vzorky byl použit výkon KDC 1200 V (kromě S3.26 –  $V_b = 1000$  V). Výsledky jsou shrnuty v Tab. 4.5 a Tab. 4.6.

Tab. 4.5 Výsledky optických měření série č. 6

číslo vzorku	E [eV]	d [nm]	$a_d$ [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	n	k	$E_g^d$ [eV]	$E_g^i$ [eV]
S3.23	84	765	2,71	2,2613	0,00067	3,3	2,55
S3.24	105	929	2,42	2,2456	0,00037	3,3	2,55
S3.25	133	954	2,18	2,2373	0,00022	3,25	2,6

U 6. série je dobře vidět, jak s rostoucí energií iontů EHHC klesá depoziční rychlost, index lomu i extinkční koeficient. Závislosti  $n$  a  $k$  jsou vyneseny do grafu na Obr. 4.3.

S nižším průtokem kyslíku klesla depoziční rychlost a zvyšovalo se  $E_g$  (viz S3.23 vs. S3.28; S3.27 vs. S3.29). Zvýšení teploty vedlo ke snížení indexu lomu a zvýšení  $E_g$  (viz S3.23 vs. S3.27; S3.28 vs. S3.29). Depozicí IBAD<sup>Ar+O2</sup> bylo celkově dosaženo nejvyšších hodnot  $E_g$  v porovnání s ostatními typy depozice.



Obr. 4.3 Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na energii iontů EHHC

Tab. 4.6 Výsledky optických měření série č. 7

číslo vzorku	E [eV]	$\phi_{Ar/O_2}^{as}$ [sccm]	T [°C]	d [nm]	$a_D$ [Å/s]	n	k	$E_g^d$ [eV]	$E_g^i$ [eV]
S3.26	84	3,6 / 2,9	110	777	1,82	2,261	0,00114	3,15	2,3
S3.27	84	3,8 / 3,1	300	771	2,76	2,198	0,00019	3,4	2,7
S3.28	84	5,6 / 1,8	110	783	2,66	2,2511	0,00018	3,4	2,8
S3.29	84	5,3 / 1	300	700	2,48	2,2485	0,00200	3,55	3,1
S3.30	56	4,3 / 3,6	110	548	2,98	2,3197	0,00221	3,25	2,3

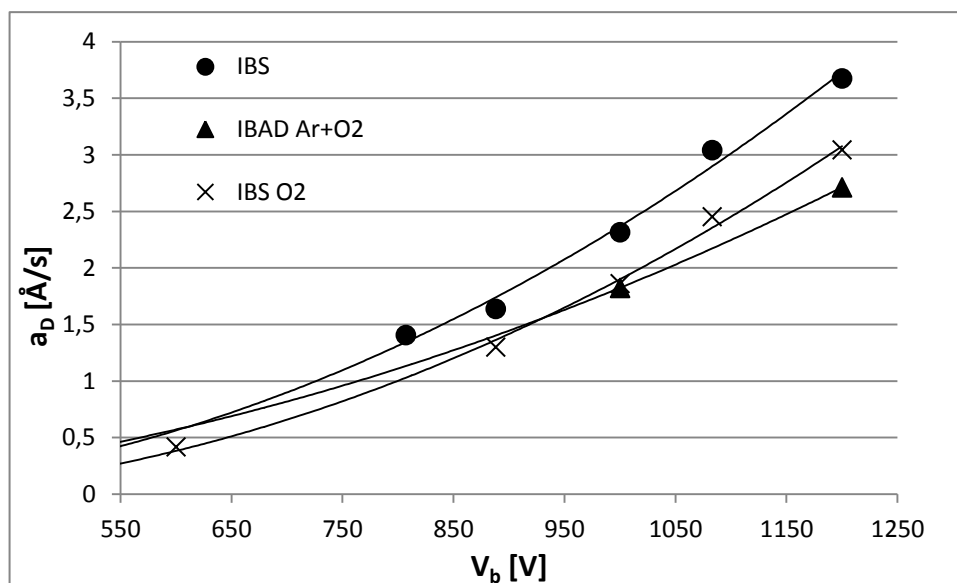
#### 4.1.4 Výsledky optických měření pro IBS<sup>O2</sup>

Za použití KDC s připouštěním O<sub>2</sub> do komory začínají vrstvy absorbovat při nižších depozičních rychlostech. Hodnoty zakázaných pásů se pohybují kolem 3,3 eV pro přímý a 2,6 eV pro nepřímý. Výjimkou je S4.35, který má tyto hodnoty nižší a zároveň se liší od ostatních vzorků i v indexu lomu (viz Tab. 4.7).

Tab. 4.7 Výsledky optických měření série č. 8

číslo vzorku	$V_b$ [V]	d [nm]	$a_D$ [Å/s]	n	k	$E_g^d$ [eV]	$E_g^i$ [eV]
S4.31	1200	774	3,03	2,3204	0,00007	3,25	2,6
S4.32	1083	491	2,45	2,3207	0,00029	3,35	2,7
S4.33	1000	487	1,86	2,3258	0,00036	3,35	2,65
S4.34	888	494	1,30	2,3224	0,00121	3,3	2,5
S4.35	600	518	0,42	2,3451	0,00606	3,15	2,05

Nižší  $k$  s vyšší  $a_D$  může být nějak spojeno se snižujícím se poměrem  $O_2$  oproti odprašenému materiálu z terče dopadajícího na substrát, tím pádem změnou stechiometrie (diskutováno ve výsledcích EDS analýzy 4.3.4).



Obr. 4.4 Závislost depoziční rychlosti na výkonu KDC pro různé typy depozice.

Na Obr. 4.4 je porovnání  $a_D$  různých typů depozice. Křivka  $IBAD^{Ar+O_2}$  zřejmě neodpovídá skutečnosti, neboť by měla prudčeji klesat a nepřesahovat zbylé dva typy depozice. To je dáno tím, že je určena menším množstvím hodnot, a tedy s větší chybou. Všechny křivky jsou proloženy do bodu  $[V_b = 148 \text{ V}; a_D = 0 \text{ Å/s}]$ , který byl vypočítán z limitů KDC popsaných v kapitole 3.1.3.<sup>4</sup>

Dále můžeme vidět, jak se depoziční rychlost snižuje se snižujícím se  $V_b$  i použitím kyslíku (IBS vs.  $IBS^{O_2}$ ).  $IBAD^{Ar+O_2}$  má pochopitelně nižší  $a_D$  než IBS a  $IBS^{O_2}$ , kvůli částečnému odprašování rostoucí vrstvy na substrátu iontovým svazkem EHHC.

#### 4.1.5 Výsledky optických měření pro $IBAD^{O_2}$

Při  $IBAD^{O_2}$  depozici bychom očekávali, že s nižší energií iontů EHHC vzroste depoziční rychlost tak, jako tomu bylo u předchozích experimentů s použitím asistenčního děla, ale nastal přesný opak, viz Tab. 4.8. Protože byly připraveny pouze vzorky s dvěma různými energiemi iontů, nelze s jistotou říci, zda se jedná o chybu nebo při depozici dochází k nějakému jinému jevu.

<sup>4</sup> Avšak limity jsou uvažovány pouze pro IBS, nikoli pro použití obou iontových zdrojů zároveň. Když se zamyslíme, tak v momentě, kdy se rychlost odprašování vrstvy ze substrátu pomocí EHHC vyrovná rychlosti dopadu částic taktéž na substrát, dostáváme nulovou rychlost depozice. Tudíž pro  $IBAD^{Ar+O_2}$  nastane minimum ještě předtím, než by přestal pracovat KDC z důvodu jeho limitních nastavení a křivka pro  $IBAD^{Ar+O_2}$  na Obr. 4.4 by klesala výrazně prudčeji.

Tab. 4.8 Výsledky optických měření série č. 9

číslo vzorku	E [eV]	d [nm]	$a_D$ [Å/s]	n	k	$E_g^d$ [eV]	$E_g^i$ [eV]
S5.36	70	530	2,77	2,3505	0,00676	3,15	2
S5.37	56	555	2,68	2,3125	0,00902	3,1	2

Vzhledově byly vrstvy průhledné, světle žluté, stejně jako u IBAD<sup>Ar+O2</sup> i IBS<sup>O2</sup>.

#### 4.1.6 Výsledky optických měření bonusové série

Výsledky optických měření pro bonusovou sérii jsou uvedeny v následující tabulce. Tato série byla naprášena z důvodu studia vlivu Ti mezivrstvy na krystalickou strukturu, proto jsou elipsometrická data ponechána bez komentáře. Další hodnocení a porovnání jsou v následujících kapitolách.

Tab. 4.9 Výsledky optických měření bonusové série

Typ	číslo vzorku	$V_b$ [V]	d [nm]	$a_D$ [Å/s]	$E_g^d$ [eV]	$E_g^i$ [eV]	n	k
IBS	S6.38	1083	454	2,61	2,7-2,9	1,5-1,7	2,6155	0,22892
IBS	S6.39	1200	451	3,45	2,8-3	1,5-1,7	2,686	0,21436
IBS <sup>O2</sup>	S6.40	1083	496	2,10	3,45	2,8	2,3085	0,00020
IBS <sup>O2</sup>	S6.41	1083	513	1,81	3,25	2,2	2,3401	0,00402
IBAD <sup>O2</sup>	S6.42	1200	546	2,53	3,15	2	2,346	0,00983

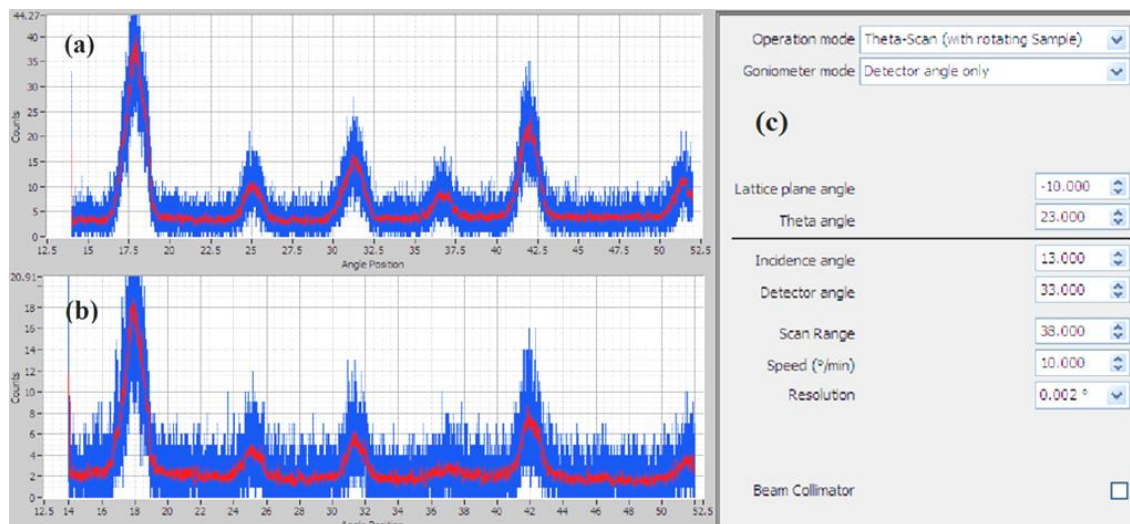
Určování  $E_g$  pro vrstvy připravované bez kyslíku je velmi nepřesné z důvodu velké absorpce.

## 4.2 Analýza krystalické struktury

Tenké vrstvy PZT byly měřeny na RTG goniometru jak po vyžihání, tak i před ním. Kromě několika málo vzorků, které jsou diskutovány v příslušných typech deposice, měly vrstvy po přípravě amorfnní strukturu. Měření probíhala na zařízení uvedeném v kapitole 3.5.3.

Pro analýzu tenkých vrstev bylo systematicky nalezeno takové nastavení goniometru, u kterého se do spektra nepromítne krystalická fáze křemíku (100) a zároveň jsou dobře viditelné reflexe PZT. Na obrázku Obr. 4.5 lze vidět nastavení goniometru, spektrum referenčního objemového vzorku PZT a tenké vrstvy. Reflexe na 37 ° je menší u tenké vrstvy než u objemového materiálu. To může být menší orientací zrn v určitém směru, případně nelinearitou detekce pro malé signály.

Z nastavení goniometru můžeme vyčíst, že skutečné hodnoty úhlu  $2\theta$ , které se běžně používají, jsou posunuty o  $13^\circ$ .<sup>5</sup> Tedy nejvyšší pík na Obr. 4.5a a Obr. 4.5b má hodnotu  $31^\circ$ , další přibližně  $38^\circ$  atd. Reflexe křemíkového substrátu je mimo rozsah měření. Kvůli malému rozlišení měření goniometru nebylo možné přesně určit krystalové orientace rovin PZT.



Obr. 4.5 Typické spektrum perovskitu PZT získané z RTG goniometru (a) objemového materiálu, (b) tenké vrstvy, (c) nastavení goniometru. (Na ose y je intenzita signálu, na ose x se nachází úhel  $2\theta$  posunutý o  $13^\circ$ , viz poznámka pod čarou<sup>5</sup>)

Perovskitové struktury odpovídají v grafech reflexe na pozicích:  $18^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $52^\circ$ . Pyrochlorové struktury odpovídají reflexe:  $17^\circ$ ,  $21,5^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $46^\circ$ . Tyto hodnoty úhlů jsou přibližné, mohou se mírně měnit podle velikosti mřížkových parametrů.

Hodnoty intenzity uvedené v tabulkách se vztahují k reflexi s největší intenzitou nacházející se přibližně na  $18^\circ$  (pro pyrochlor  $17^\circ$ ). Intenzita signálu je úměrná tloušťce vrstvy, tudíž objemový materiál má vyšší intenzitu než tenká vrstva (Obr. 4.5).

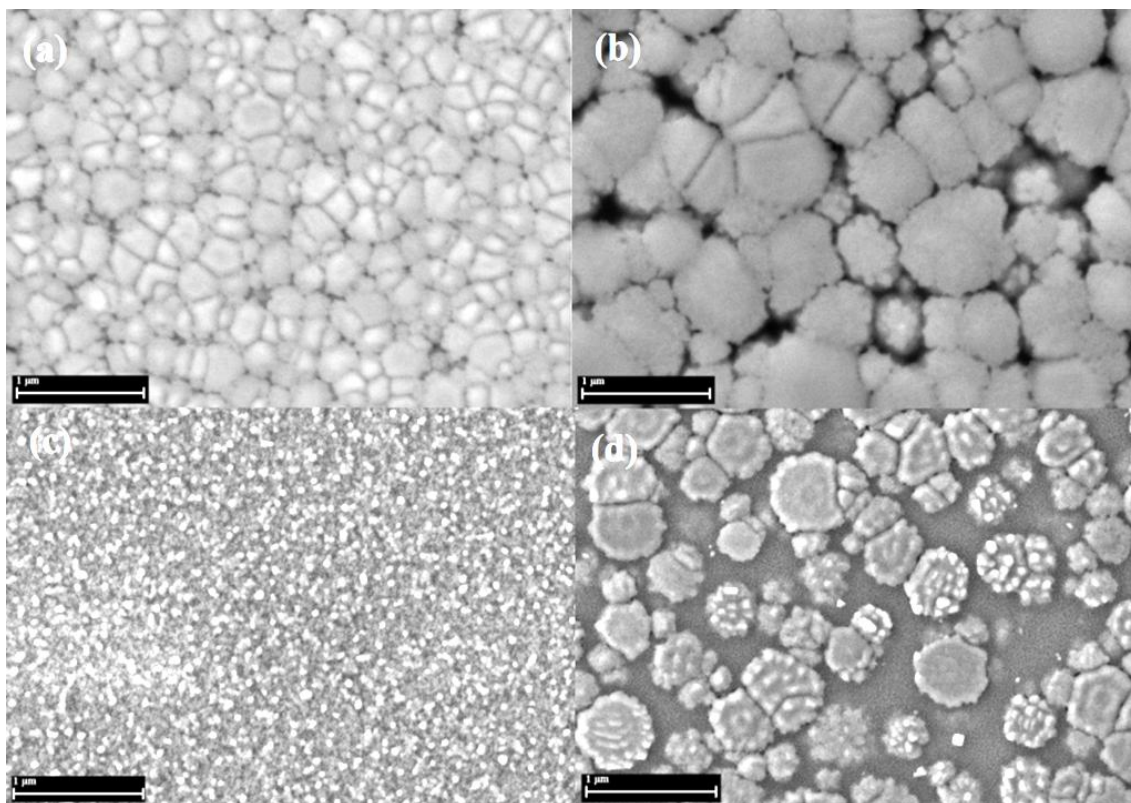
Žíhání byla provedena při  $650^\circ\text{C}$  po dobu 30 minut. Z1, Z2 a Z3 se liší pouze v době, za kterou bylo této teploty dosaženo – Z1 =  $50^\circ\text{C}/\text{hod.}$ , Z2 =  $300^\circ\text{C}/\text{hod.}$  a Z3 =  $600^\circ\text{C}/\text{hod.}$  (Pozn. Žíhané vzorky jsou označovány jejich číslem a typem žíhání, např. S2.21Z1 – vzorek číslo S2.21 žíhaný typem Z1; pokud je u čísla vzorku uvedeno pouze „Z“, např. S2.21Z – myslí se tím žíhaný vzorek kterýmkoli ze tří typů žíhání.)

<sup>5</sup> Minimální možný úhel pro zdroj rentgenových paprsků, který umožňuje nastavit použitý goniometr, je  $13^\circ$  (Incident angle). V módu goniometru (Goniometer mode), kdy se hýbe pouze detektor (Detector angle only), měříme úhel  $\beta$ . Při běžném měření  $\theta$  se používá pohyb detektoru i zdroje najednou, tzn. pro nastavení použitého goniometru platí  $\theta = (\beta + 13^\circ)/2$ . Ovšem obvykle se XRD grafy uvádí v závislosti na  $2\theta$ , a proto vyobrazená měření v této práci jsou posunuta o  $13^\circ$  ( $2\theta = \beta + 13^\circ$ ).

#### 4.2.1 Výsledky měření RTG difrakce pro IBS

Ze zkoumání vyžíhaných vzorků série číslo 1 původně nebylo jasné, zda se nepodařila změřit krystalická struktura vrstvy kvůli malé tloušťce filmů nebo nevhodně zvolených procesních parametrů. Proto byla naprášena druhá série s konstantními parametry a měnila se pouze tloušťka vrstvy. Bylo zjištěno, že příčinou byla nedostatečná tloušťka filmů, a tedy slabý signál, který vzorek emitoval.

Z výsledků druhé série vyplynulo, že vrstvy okolo 0,5  $\mu\text{m}$  jsou dostatečně silné na to, aby se dala měřit jejich krystalická struktura. Z porovnání intenzity signálu lze konstatovat, že tloušťka S1.8Z (Tab. 4.2) je výrazně menší, protože tento vzorek vykazoval nízkou intenzitu signálu. Pozn. Intenzita je úměrná tloušťce vrstvy.



Obr. 4.6 SEM fotografie povrchu (a) nežíhaného S1.12, (b) S1.13Z1, (c) S1.16Z1, (d) S1.13Z3. (měřítko 1  $\mu\text{m}$ )

Po naprášení byly vrstvy amorfni, zajímavý je však povrch vzorku S1.12, připraveného s nízkým výkonem KDC (tzn. nízké depoziční rychlosti). Objevily se u něj struktury, které připomínaly zrna o průměrné velikosti 0,2  $\mu\text{m}$  (Obr. 4.6a). Oproti tomu S1.13 (vysoký výkon KDC) žádné struktury neměl. Domnívám se, že to je dáno delší dobou, kterou se mohou pohybovat částice naprášené na povrch substrátu při nižší depoziční rychlosti, než dojde k jejich „přepřášení“ další atomární vrstvou PZT. Na

Obr. 4.6b, respektive Obr. 4.6d, je porovnání, jaký vliv má gradient teploty na strukturu filmu. Při Z1 zůstává vrstva delší dobu na vysoké teplotě než při Z3, tím pádem mohou vyrůst větší krystality (průměrně 0,7  $\mu\text{m}$  oproti 0,4  $\mu\text{m}$ ), s hustší strukturou.<sup>6</sup>

Obr. 4.5c zachycuje povrch S1.16Z1, který se výrazně liší od ostatních vzorků v této sérii, neboť byl připraven při vyšší teplotě (300 °C), což také souvisí s jeho chemickým složením (dále diskutováno v 4.3.1).

Všechna XRD spektra žíhaných vzorků připravených metodou IBS vypadala jako na Obr. 4.5b, pouze s rozdílnou intenzitou, mají tedy perovskitovou strukturu. Výsledky jsou v následující tabulce.

Tab. 4.10 Výsledky měření RTG difrakce pro IBS

číslo vzorku	T [°C]	V <sub>b</sub> [V]	d [nm]	intenzita			hodnocení povrchu		
				Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3
S1.11	110	807	539	14	13	12,5	●	✓	✓
S1.12	110	888	517	13,3	14	13,5	✓	✓	✓
S1.13	110	1083	508	17,5	17	14,3	✓	✓	○
S1.14	110	1200	476	13,8	17	16	●	□	□
S1.15	24	1083	466	13	14,4	14,4	□	□	□
S1.16	300	1083	-	13,4	13,4	12,6	✓	✓	✓

✓...ok, lesklý

●... ok, matný

○...lesklý, matné ostrůvky

□...lesklý, slabě popraskaný

Z výsledků žíhaných vzorků připravených metodou IBS lze říci, že se zvyšující se depoziční rychlostí se zvyšuje krystalický podíl ve vrstvě. To ovšem platí pouze do určité mezní hodnoty. Jak je vidět v Tab. 4.10, pro vzorek S1.14 se začínají objevovat praskliny. Nejlepších výsledků dosáhl S1.13Z1.

Pokud se pro V<sub>b</sub> = 1083 V použije depozice bez zahřívání substrátu, tenká vrstva popraská. Tomu lze zabránit zvýšením teploty, ale pro 300 °C již vrstva nedosahuje takového krystalického podílu, stejně jako u nízké teploty. Tudiž 110 °C se jeví jako ideální pro přípravu IBS. Pro tuto teplotu svědčí i fakt, že Krupanidhi a spol. [25], kteří připravovali PZT z kovových terčů bez zahřívání, zaznamenali zvýšení teploty substrátu

<sup>6</sup> Vysokou teplotou se zde myslí > 590 °C, neboť, jak bylo popsáno v kapitole 2.5.4, při této teplotě se mohou pohybovat atomy, jak Pb, tak Ti a Zr, a vzniká tak perovskitová struktura. Žíhání Z1 má gradient 50 °C/hod., tedy teploty 650 °C dosáhne (od zmíněného bodu) za 1,2 hodiny. Z3 oproti tomu za 6 minut.

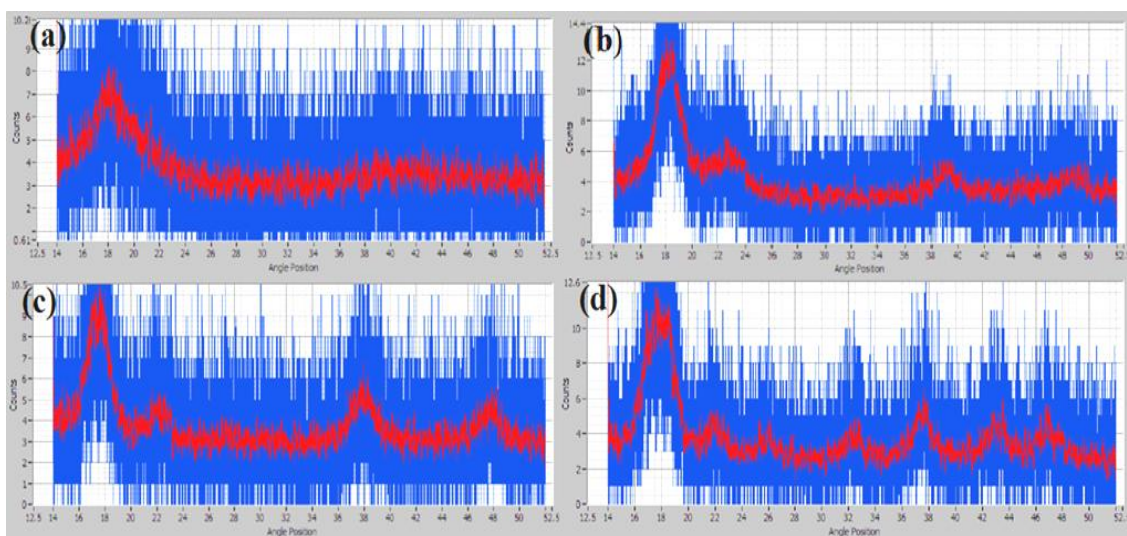


až na 100 °C. Tedy použitím teploty nad touto mezí lze zabránit případným nehomogenitám ve vrstvě, vznikající tím, jak postupně dochází k ohřívání substrátu, ať už se jedná o gradient složení nebo nějaké jiné vlastnosti.

#### 4.2.2 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD<sup>Ar</sup>

Depozice s iontovou asistencí má vyšší energii oproti samotné IBS, což se promítlo do naprášených vrstev, kdy u vzorků S2.17, S2.20 a S2.22 se objevila zvýšená reflexe kolem 18 ° (Obr. 4.7a) s větší šířkou. U S2.21 ještě nabyla na intenzitě a spolu s ní vylezly další tři na pozicích 23°, 39° a 49° (Obr. 4.7b) – ty značí pyrochlorovou fázi.

XRD graf S2.21 (Obr. 4.7b) vypadá jako pyrochlor, pouze odpovídající reflexe jsou posunuty o 1-2 °. To může být způsobeno jinými mřížkovými parametry. Po jeho vyžihání (Obr. 4.7d) vidíme v grafu nezvykle mnoho reflexí, které odpovídají kombinaci perovskitu a pyrochloru. Oproti čistému perovskitu je reflexe na 18 ° širší kvůli přidané intenzitě pyrochloru.



Obr. 4.7 Grafy XRD spekter pro (a) S2.20, (b) S2.21, (c) S2.20Z, (d) S2.21Z. (Na ose y je intenzita signálu, na ose x se nachází úhel  $2\theta$  posunutý o 13 °, viz poznámka pod čarou <sup>5</sup>)

Vzorky S2.17 a S2.20 po vyžihání přešly na pyrochlorovou fázi (Obr. 4.7c), S2.22 jako jediný, na perovskit (stejně jako Obr. 4.5b), ovšem S2.21 si zachoval mix obou, jak pyrochloru, tak perovskitu (Obr. 4.7d).

V Tab. 4.11 si můžeme všimnout, že teplotní gradient u většiny vzorků nehraje velkou roli. Zato s energií iontů EHHC se váže jasný trend, kdy pro nižší  $E$  dostáváme intenzivnější XRD signál. Zajímavé je, že zatímco S2.18 nevykazoval žádnou krystalickou strukturu před ani po žihání, S2.19Z (s ještě větší energií iontů EHHC)

tvarově připomínal pyrochlorový S2.20Z pouze s nižší intenzitou (toto neobvyklé chování je vysvětleno v kapitole 4.3.2).

Tab. 4.11 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD<sup>Ar</sup>

číslo vzorku	V <sub>b</sub> [V]	E [eV]	d <sub>z</sub> [nm]	intenzita			hodnocení povrchu		
				Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3
S2.17	1000	84	1060	10,5	10,5	10	✓	✓	◆
S2.18	1000	105	985	5	5	5	✓	✓	✓
S2.19	1000	133	488	5	4,5	5,4	✓	✓	✓
S2.20	1200	105	1035	9,5	9	9,5	✓	✓	✓
S2.21	1200	84	1331	13	10,5	10,7	✓	◇	◇
S2.22	1200	42	717	17	16	15,6	✓	✓	✓

◆...hrubý povrch

◇...lesklý povrch, místy se odlupuje

Z výše uvedeného vyplývá, že se snižující se energií iontů EHHC a rostoucím výkonem KDC se zlepšuje krystalinita PZT.

#### 4.2.3 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD<sup>Ar+O2</sup>

Při IBAD depozici s připouštěním směsi argonu a kyslíku všechny vzorky 6. série po vyžihání popraskaly. Proto byly v 7. sérii použity relativně různorodé depoziční parametry (především teplota, která měla příznivý vliv na strukturu povrchu vzorků připravených pomocí IBS – S1.15 vs. S1.16, a také nižší E, což pozitivně ovlivnilo krystalickou strukturu u IBAD<sup>Ar</sup>) a zjišťovalo se, zda některý z parametrů bude mít efekt takový, aby byl vyžiháním získán neporušený (lesklý) povrch.

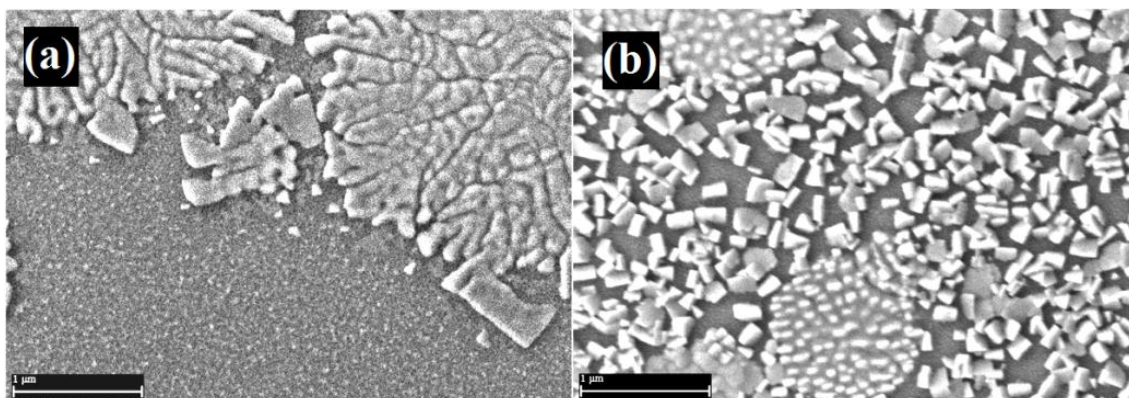
Tab. 4.12 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD<sup>Ar+O2</sup>

číslo vzorku	T [°C]	E [eV]	d [nm]	intenzita			hodnocení povrchu		
				Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3
S3.23	110	84	765	9,2	10,5	9,3	x	x	x
S3.24	110	105	929	11,0	9,6	10,0	x	x	x
S3.25	110	133	954	10,0	10,0	9,9	x	x	x
S3.26	110	84	777	9,6	9,2	9,8	x	x	x
S3.27	300	84	771	12,8	11,4	11,0	x	x	x
S3.28	110	84	783	9,8	10,6	9,6	x	x	x
S3.29	300	84	700	9,2	8,4	8,4	x	x	x
S3.30	110	56	548	8,4	8,0	8,0	x	x	x

x...popraskaný, velmi drsný povrch, místy se odlupuje

Všechny vzorky připravené s IBAD kombinací argon/kyslík měly po naprášení amorfní strukturu. Při vyžihání popraskaly a přešly na pyrochlor, některé vykazovaly pyrochlor i perovskit zároveň, především při nižších energiích iontů EHHC (S3.30Z).

Na Obr. 4.8 je porovnání povrchu vzorku S3.23Z1, který vykazoval pyrochlor, s S3.30Z1, který měl kombinaci pyrochloru s perovskitem. Na první pohled je patrné, že u S3.30Z1 se vyskytují dva druhy krystalitů, z čehož by se dalo soudit, že větší růžicovité struktury (cca 1  $\mu\text{m}$  v průměru) odpovídají pyrochloru, zatímco menší hranaté krystality (cca 0,2x0,1  $\mu\text{m}$ ) perovskitu. Avšak při porovnání obou zobrazených vzorků jsou růžicovité struktury jiné. Navíc se růžice S3.30Z1 podobají spíše některým u perovskitového vzorku S1.13Z3 (Obr. 4.6d), pouze jsou větší, což by potvrdilo teorii, že pro nižší teplotní gradient vznikají větší krystality a zároveň by to znamenalo, že se tyto kruhové útvary pojí s perovskitovou strukturou, zatímco již zmíněné hranaté krystality s pyrochlorem. Pro stanovení závěru by však musely být provedeny další experimenty.



Obr. 4.8 SEM fotografie povrchu (a) S3.23Z1, (b) S3.30Z1. (měřítko 1  $\mu\text{m}$ )

Volba depozičních parametrů neměla žádný vliv na kvalitu povrchu vrstvy po vyžihání, tzn. že pravděpodobně největší faktor hraje kyslík, kdy i průtokem 1 sccm je výrazně ovlivněna tenká vrstva, která je po naprášení průhledná (světle žlutá na BK7), po vyžihání popraská a loupe se.

#### 4.2.4 Výsledky měření RTG difrakce pro IBS<sup>O2</sup>

Osmá série, zkoumající depozici IBS<sup>O2</sup>, potvrdila, že kyslík je hlavní určující faktor vzniku prasklin po vyžihání. Kvalita povrchu se neměnila ani se snižujícím se výkonem KDC. Po naprášení byly vrstvy amorfní, po vyžihání přešly na směs perovskitu a pyrochloru.

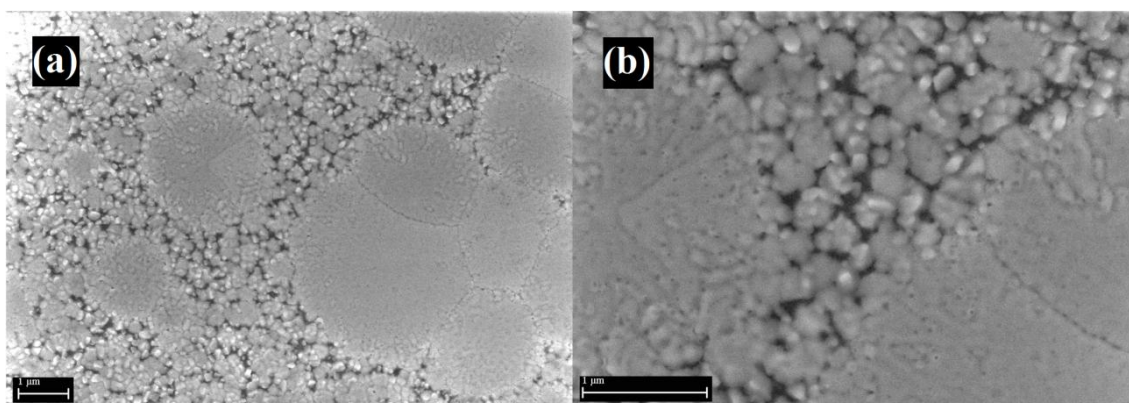
Tab. 4.13 Výsledky měření RTG difrakce pro IBS<sup>O2</sup>

číslo vzorku	V <sub>b</sub> [V]	d [nm]	intenzita			hodnocení povrchu		
			Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3
S4.31	1200	774	27	17,8	16	x	x	x
S4.32	1083	491	6,4/8,4*	7,6/14,6*	8	x	x	x
S4.33	1000	487	9	6,4	7,4	x	x	x
S4.33a	1000	130	-	-	-	□	□	□
S4.34	888	494	11,8	7,6	6,8	x	x	x
S4.35	600	518	10	10	8,4	x	x	x

x...popraskaný, velmi drsný povrch, místy se odlupuje

□...lesklý, slabě popraskaný

\*vyšší číslo označuje perovskit, nižší pyrochlor – viz níže



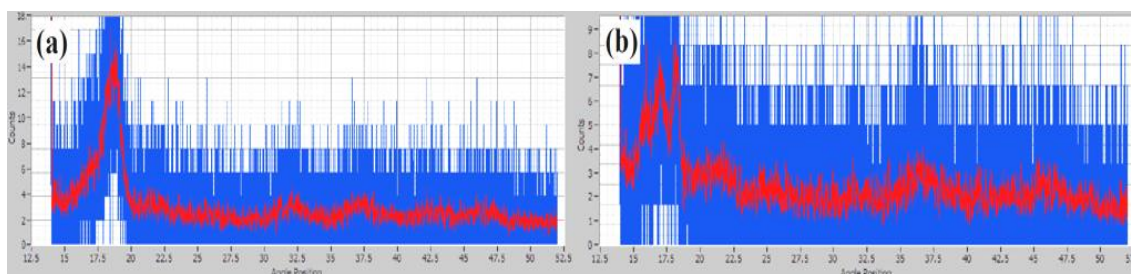
Obr. 4.9 SEM fotografie povrchu S4.31Z1 (a) zvětšení 10k, (b) zvětšení 25k. (měřítko 1 μm)

S4.31Z měl perovskitovou strukturu, Z1 dával nezvykle vysokou intenzitu oproti Z2 a Z3 (viz Tab. 4.13), které byly pouze s malým náznakem pyrochloru. Vysoká intenzita u tohoto vzorku je částečně kvůli větší tloušťce vrstvy, pokud bychom přímou úměrou (intenzita přímo úměrná  $d$  vrstvy) převedli na stejnou tloušťku jako má nejlepší vzorek připravený metodou IBS – S1.13Z1, vyjde nám téměř stejná intenzita. To ovšem nevysvětluje proč S4.31Z1 dopadl o tolik lépe ve srovnání se Z2 a Z3 (návrhy vysvětlení jsou podány v kapitole 4.3.4). Pokud Obr. 4.9 porovnáme se vzorkem S3.30Z1 – Obr. 4.8b, zjistíme, že S4.31Z1 má větší kruhové krystality a výrazně hustší strukturu druhé fáze, což by mohlo naznačovat, proč reflektuje tak velký signál.

Další zajímavostí je S4.32 Z1 a Z2, u kterých bylo pozorováno rozdělení na dvě různě barevné části. Z měření XRD poté vyplynulo, že jedna z nich má více perovskitového podílu a druhá naopak pyrochloru. Toto rozdělení může být způsobeno nehomogenitou naprášené vrstvy, což souvisí s prostorovým uspořádáním vzorků

v komoře při depozici (viz kapitola 3.2). Pro  $V_b = 1200$  V se tvoří perovskit a 1083 V se jeví jako hranice, kdy malá změna depoziční rychlosti (vzdálenost vzorku od středu kaloty) určuje vznik pyrochloru nebo perovskitu, avšak převažující perovskitová fáze se vytvořila také u S4.34Z a S4.35Z.

Obr. 4.10 zobrazuje dva XRD grafy S4.32Z2 pouze měřené v jiné oblasti vzorku. Převážně perovskitová struktura na Obr. 4.10a má reflexe, kromě jedné výrazné na  $18^\circ$ , špatně znatelné, to může být opět menší orientací krystalových rovin v ostatních směrech nebo nelinearitou detekce pro nízké signály. Graf spektra na Obr. 4.10b zachycuje přesné rozhraní mezi perovskitovou a pyrochlorovou fází a jejich reflexe na  $18$ , respektive  $17^\circ$ .



Obr. 4.10 Grafy XRD spekter pro S4.32Z2 (a) perovskitová fáze, (b) rozhraní mezi per. a py. (Na ose y je intenzita signálu, na ose x se nachází úhel  $2\theta$  posunutý o  $13^\circ$ , viz poznámka pod čarou <sup>5)</sup>)

U vzorku S4.33aZ bylo pozorováno, zda tloušťka vrstvy (připravené s dodáváním  $O_2$  do komory) ovlivní její popraskání při žihání. Bylo zjištěno, že snížením tloušťky vrstvy lze docílit lepšího (lesklého) povrchu, ale i přesto se objeví malé praskliny.

#### 4.2.5 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD<sup>O2</sup>

Použití kyslíkového výboje mělo i u IBAD<sup>O2</sup> neblahý vliv na strukturu vrstvy po žihání, výsledky jsou shrnuty v Tab. 4.14. Když porovnáme vzorky S5.37Z a S3.30Z (připraveny při stejných depozičních parametrech, ovšem druhý zmiňovaný je navíc v kombinaci s Ar), tak S5.37Z sice popraskal pouze slabě, ale vykazuje převážně pyrochlor (stejně jako S5.36Z), zatímco S3.30Z má větší část perovskitové struktury. Nabízí se vysvětlení, že argonové ionty mají vyšší hybnost než ty kyslíkové (vychází z výpočtů v kapitole 3.3.3). Tu předávají povrchovým atomům, které se díky tomu uspořádají do energeticky výhodnějších míst, což podpoří proces krystalizace.

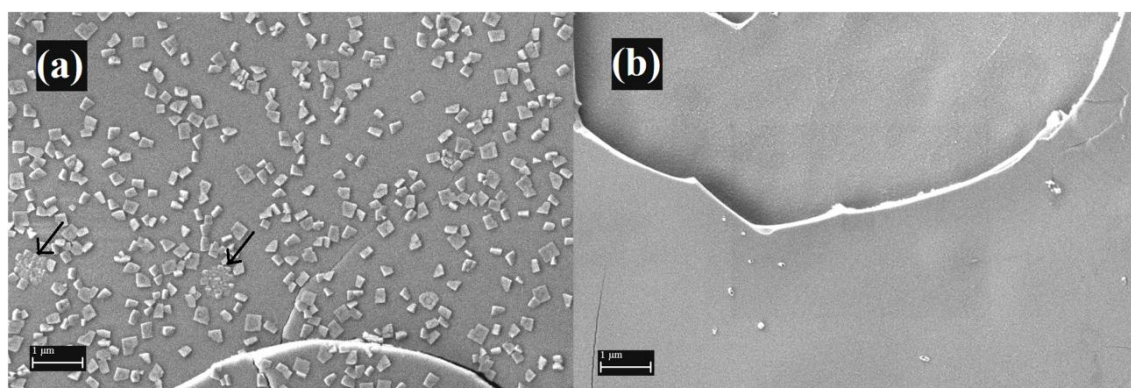
Tab. 4.14 Výsledky měření RTG difrakce pro IBAD<sup>O2</sup>

číslo vzorku	E [eV]	d [nm]	intenzita			hodnocení povrchu		
			Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3
S5.36	70	530	7,6	7,8	7,8	x	x	x
S5.37	56	555	7,6	7,6	7,8	□	□	□

x...popraskaný, velmi drsný povrch, místy se odlupuje

□...lesklý, slabě popraskaný

Přestože oba vzorky připravené v této sérii vykazují stejnou intenzitu XRD signálu a mají i přibližně stejný poměr perovskitu a pyrochloru, jejich povrch se výrazně odlišuje (Obr. 4.11). Vzorek S5.37Z1 má hladký povrch, zatímco na povrchu S5.36Z1 jsou hranaté krystality podobné těm na Obr. 4.8b (S3.30Z1). Dokonce je možné vidět i podobnost v kruhových strukturách, na Obr. 4.11a jsou znázorněny šipkami.



Obr. 4.11 SEM fotografie povrchu (a) S5.36Z1 a (b) S5.37Z1. (měřítko 1 μm)

#### 4.2.6 Výsledky měření RTG difrakce bonusové série

V Tab. 4.15 jsou výsledky RTG difrakce, jak pro systém Si/PZT, tak pro Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/PZT (viz kapitola 3.3.6).

Tab. 4.15 Výsledky měření RTG difrakce pro bonusovou sérii

Typ	číslo vzorku	V <sub>b</sub> [V]	d [nm]	intenzita*		hodnocení povrchu*	
				Z1	Z1**	Z1	Z1**
IBS	S6.38	1083	454	15	16,8	✓	✓
IBS	S6.39	1200	451	14,6	16,5	□	✓
IBS <sup>O2</sup>	S6.40	1083	496	7,6	13,5	x	✓
IBS <sup>O2</sup>	S6.41	1083	513	7,4	13	x	✓
IBAD <sup>O2</sup>	S6.42	1200	546	7,7	14,8	□	✓

✓...ok, lesklý

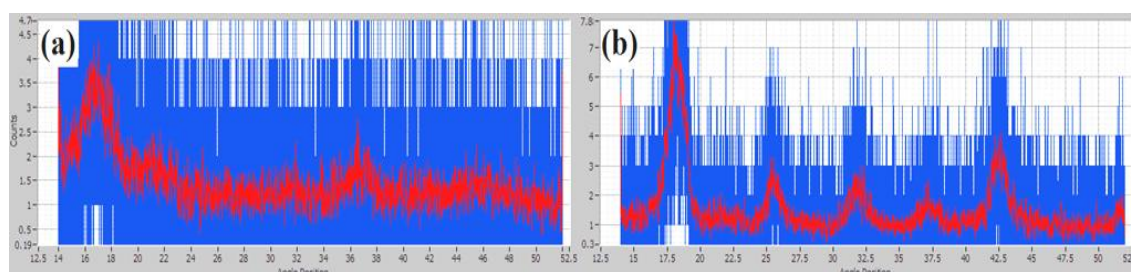
- ...lesklý, slabě popraskaný
- x...popraskaný, velmi drsný povrch, místy se odlupuje

\*Hodnoty jsou pro typ žíhání Z1, protože při něm většina vzorků vykazovala větší intenzitu, kromě S6.39 (stejně depoziční parametry jako S1.14, který vykazoval nejlepší výsledky pro Z2), ten byl žíhán způsobem Z2.

\*\*Systém Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/PZT

Bonusová série byla naprášena pro ověření teoretického předpokladu, že Ti mezivrstva by měla zlepšit chování filmu během žíhání, podrobněji diskutováno v kapitole 3.3.6. Vrstvy PZT, s podkladem Ti i bez něj, byly po naprášení amorfní. Z Tab. 4.15 je vidět, jak Ti příznivě ovlivňuje povrch tenkých filmů PZT i intenzitu RTG signálu.

Pro IBS bylo opakovaně dosaženo perovskitové struktury na čistém Si, mezivrstva Ti pak dále zvýšila reflexi na 18 ° o více než 10 %. Největší ovlivnění však nastalo pro depozici s použitím kyslíku (IBS<sup>O2</sup>, IBAD<sup>O2</sup>), při které se nepodařilo připravit vrstvu bez prasklin na čistém Si, avšak pro systém Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/PZT vrstva nepopraská a navíc oproti Si/PZT (která má po vyžhání převážně pyrochlorovou strukturu) se objevuje perovskit. Porovnání můžete vidět na Obr. 4.12.



Obr. 4.12 Typické XRD spektrum pro žíhané vzorky připravené s použitím kyslíku (a) na čistém Si substrátu, (b) na Si/SiO<sub>2</sub>/Ti. (Na ose y je intenzita signálu, na ose x se nachází úhel  $2\theta$  posunutý o 13 °, viz poznámka pod čarou <sup>5</sup>)

Pokud porovnáme vzorky připravené pomocí IBS<sup>O2</sup> S6.40Z1 (3 sccm O<sub>2</sub>) a S6.41Z1 (15 sccm O<sub>2</sub>) připravené s Ti mezivrstvou, tak oba mají perovskitovou strukturu, avšak zatímco první zmiňovaný vypadá jako na Obr. 4.12b, tomu druhému chybí reflexe na 32 ° úplně a ty na 25,5 a 42,5 ° jsou viditelně menší (na 37 ° zůstala s nezměněnou intenzitou). Místo toho se objevila slabá reflexe na 46 ° a intenzita na 18 ° je také menší (viz Tab. 4.15). To nám říká, že s vyšším průtokem O<sub>2</sub> se snižuje podíl perovskitu vůči pyrochloru.

### 4.3 Analýza chemického složení

Pro hodnocení výsledků chemického složení je dobré mít na paměti poměry prvků v terči PZT, které jsou uváděny jako  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ , tzn.  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1$ ;  $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 0,52$ ;  $\text{Ti}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 0,48$ ;  $\text{O}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 3$ , dále označované pouze jako poměry olova  $X_{\text{Pb}}$ , zirkonu  $X_{\text{Zr}}$ , titanu  $X_{\text{Ti}}$  a kyslíku  $X_{\text{O}}$ . V analýze vrstev se také objevovaly prvky jako Si (substrát, hlavně u tenčích vrstev), Ar (pracovní plyn) či W (z KDC nebo EHHC). Všechna měření byla provedena s korekcí na uhlík a některé vzorky musely být analyzovány s přifukováním dusíku kvůli kompenzaci náboje na povrchu vytvářeného dopadajícím svazkem elektronů SEM.

Vzorky IBS depozice byly analyzovány jak nežíhané, tak Z1, Z2 i Z3, pro určení závislosti chemického složení na teplotním gradientu při žíhání. U ostatních typů depozic byly měřeny vzorky nežíhané a Z1, protože vrstvy měly tendenci nejméně popraskat právě při gradientu 50 °C/hod.

Výsledky chemického složení jsou zhodnoceny a popsány v několika následujících kapitolách. Protože data EDS analýzy jsou poměrně rozsáhlá, byla umístěna do příloh k případnému nahlédnutí (viz kapitola 0). Místo toho byly zpracovány přehlednější grafy.

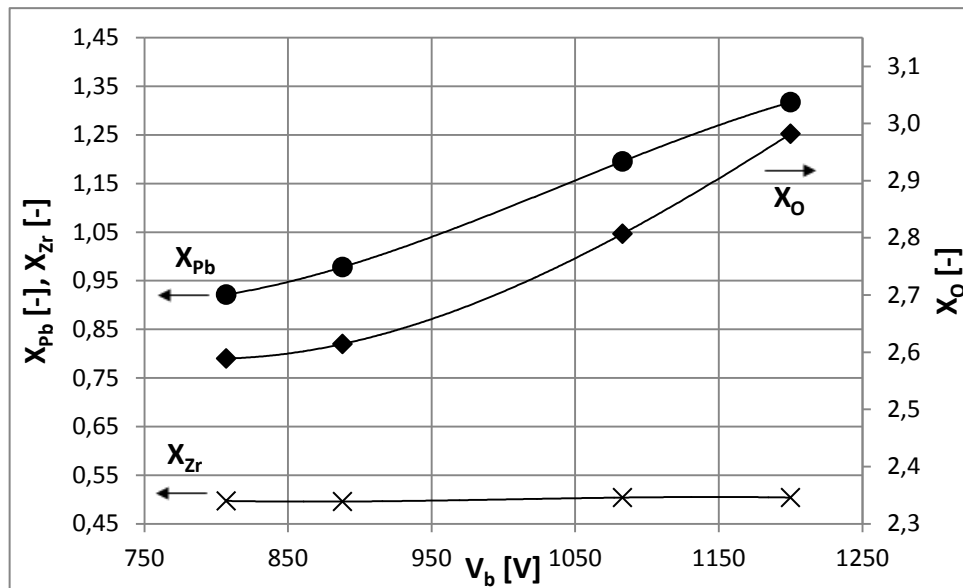
Největší pozornost je věnována zastoupení olova ve vrstvách, neboť výše jeho koncentrace je kritická pro vznik filmu s perovskitovou strukturou [25]. Poměr zirkonu vůči titanu udává, jakou krystalografickou soustavu bude PZT mít. Buďto tetragonální (pro složení bohaté na titan) nebo rhomboedrální (pro složení bohaté na zirkon).

#### 4.3.1 Výsledky měření chemického složení pro IBS

Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se výkonem KDC (rychlejší depoziční rychlostí) se z terče odprašuje více olova na substrát – pravděpodobně způsobeno tím, že těžké olovo při vyšších depozičních rychlostech nemá tolik času „utíkat“ z vrstvy pryč, případně to může být selektivním vyrážením Pb atomů z terče při vyšším výkonu KDC. Poměr zirkonu a titanu zůstává téměř konstantní, okolo 50 % (Obr. 4.13).

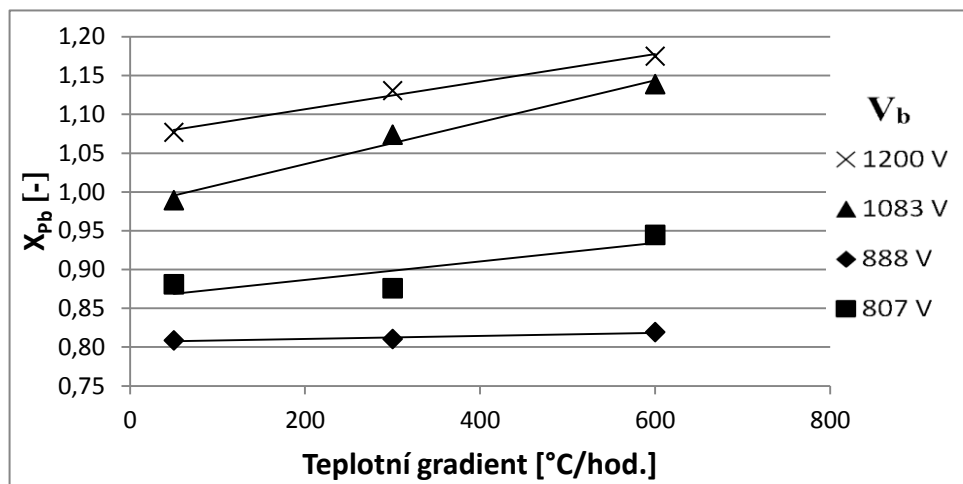
Naprášené vrstvy mají mírný deficit kyslíku, což se projevuje na jejich absorpci (koeficient  $k$ , viz 4.1.1), poměr kyslíku se s vyšším výkonem KDC zvyšuje – může být vázaný na olovo jako  $\text{PbO}$  (více Pb – více O).





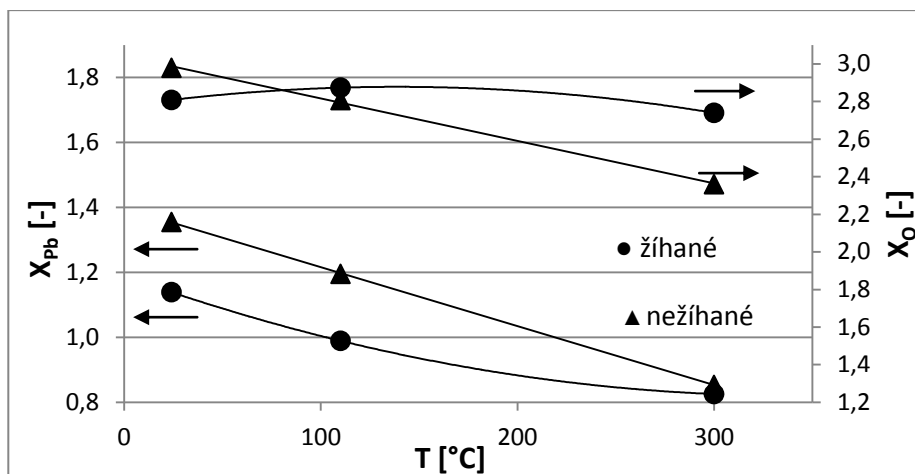
Obr. 4.13 Závislost složení vrstvy při depoziční teplotě 110 °C na výkonu KDC

S větším teplotním gradientem při žíhání zůstává ve vrstvě více Pb, což můžeme vidět na Obr. 4.14. Oproti nežíhané vrstvě se průměrně ztratí 14 %, 12 % a 8 % pro Z1, Z2, respektive Z3. Čím delší čas je vrstva vystavena vysokým teplotám, tím více olova stihne difundovat pryč z vrstvy a naopak dovnitř pronikne více kyslíku. Také zpravidla ubývá žíháním více Pb pro vrstvy s přebytkem ( $X_{Pb} > 1$ ).



Obr. 4.14 Závislost  $X_{Pb}$  ve vrstvě pro vzorky IBS připravené při 110 °C na teplotním gradientu

Dále bylo pozorováno, že filmy připravené při vyšší depoziční teplotě obsahují méně olova (Obr. 4.15). Pro  $V_b = 1083$  V byl za pokojové teploty připraven film s 36 % přebytkem Pb, při 110 °C s 20 % přebytkem a při 300 °C ho 15 % chybělo (oproti původnímu složení terče).



Obr. 4.15 Závislost složení žíhané (●) a nežíhané (▲) vrstvy na depoziční teplotě pro IBS

Pokud se podíváme na vzorky, které při tomto typu depozice popraskaly, tak jsou to S1.14 a S1.15. Oba mají velký nadbytek olova (32 % a 36 %) a v podstatě přesný poměr kyslíku po naprášení (shodně 2,98).

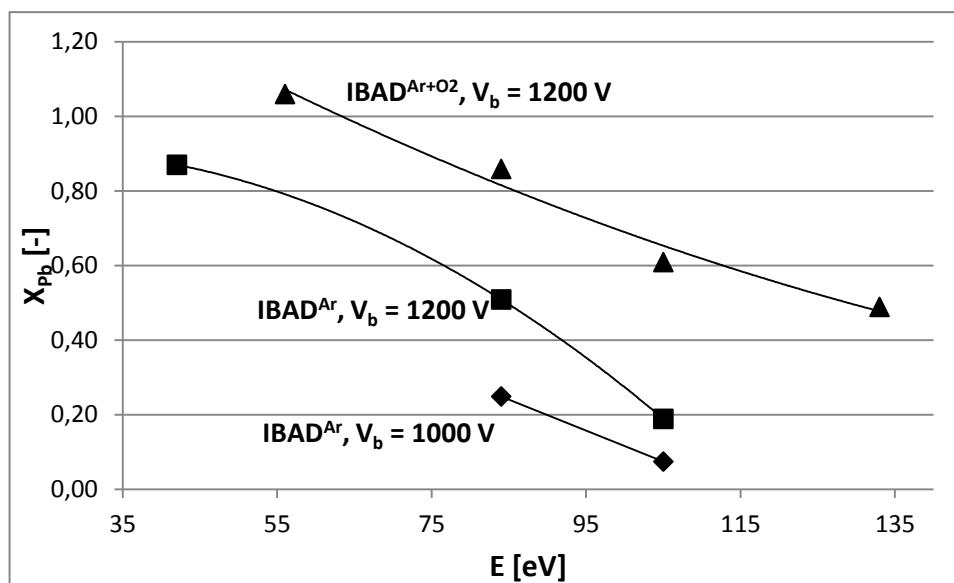
#### 4.3.2 Výsledky měření chemického složení pro IBAD<sup>Ar</sup>

Použití asistenčního zdroje vede k nižším koncentracím Pb ve vrstvě. Množství Pb se proporcionálně snižuje s energií iontů EHHC (Obr. 4.16). Tato změna složení je nejspíše způsobena kombinací nadměrného zahřívání substrátu v důsledku iontového bombardování asistenčním dělem a selektivním vyrážení olova z vrstvy pomocí vysoce energetických iontů (použité napětí  $V_d = 60-190$  V, tzn. ionty s energií přibližně 42-133 eV). Vrstvy také obsahují méně kyslíku oproti IBS depozici, což je spojeno s nižší koncentrací olova. Porovnání výkonů KDC při  $V_b = 1000$  V a 1200 V opět potvrzuje, že pro vyšší výkon se odprašuje více olova na substrát – Obr. 4.16.

Pro vzorek S2.19 ( $E = 133$  eV) se poměr Pb opět zvýšil a to se promítlo do krystalické struktury tohoto vzorku po žíhání (kapitola 4.2.2). Dle teorie by se pro takto vysoké energie iontů mělo olovo ve vrstvě limitně blížit k nule. Při zpětné kontrole depozičních parametrů vyšlo najevo, že tato anomálie je způsobena chybou při depozici (nesprávná funkce KDC). Proto také není uveden v grafu na Obr. 4.16.

Když vezmeme v úvahu data z XRD krystalografie (viz 4.2.2), málo olova ve vrstvě znamená vznik pyrochlorové struktury po žíhání. Naproti tomu díky vysokoenergetickému bombardování se atomy a molekuly lépe uspořádají, a tím pádem během žíhání nedochází k tak velkým ztrátám Pb (pro vzorky S2.17-S2.21 je to 0-4 %) ani výraznému pronikání  $O_2$  dovnitř vrstvy. Velikost ztráty Pb závisí i na původním

množství, avšak u vzorku S2.22, který má srovnatelné množství Pb jako S1.11 (IBS depozice), dochází při Z1 ke ztrátě pouze 8 % Pb oproti 12 % pro S1.11.



Obr. 4.16 Poměr Pb v závislosti na energii iontů EHHC

S2.21 má poměr olova okolo 50 %, to se jeví jako mezní hranice pro vznik perovskitové struktury, neboť vykazuje jak pyrochlor, tak perovskit. Pod touto hranicí vzniká pyrochlor, nad ní perovskit (S2.22Z1 – poměr Pb = 0,80) pro IBAD<sup>Ar</sup> depozici.

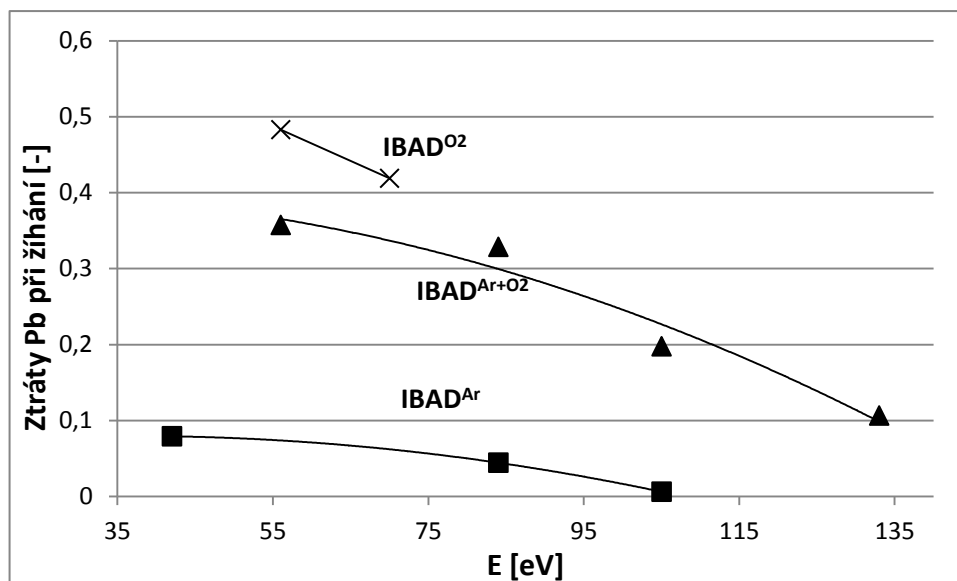
#### 4.3.3 Výsledky měření chemického složení pro IBAD<sup>Ar+O2</sup>

Při IBAD<sup>Ar+O2</sup> se pro vyšší energii iontů EHHC snižoval poměr olova (Obr. 4.16) i kyslíku jako v předchozím typu depozice, což může být důvodem poklesu indexu lomu a extinkčního koeficientu u 6. série (viz 4.1.3).

Porovnání IBAD<sup>Ar+O2</sup> oproti IBAD<sup>Ar</sup>, na Obr. 4.16, potvrzuje předpoklad (z kapitoly 3.3.3), že „naředění“ argonového výboje ionty kyslíku bude mít za následek zmírnění účinku bombardování, tudíž v deponované vrstvě zůstává více olova.

I přestože mají naprášené vzorky větší X<sub>Pb</sub> než při čisté argonové IBAD depozici, po žíhání ho ve velkém množství ztrácí (nižší energie iontů EHHC – více Pb ve vrstvě – větší ztráty, od 11 až do 36 % v závislosti na E, viz Obr. 4.17) a na rozdíl od předchozích typů depozice ubývá i kyslík z vrstev.

Porovnáním S3.23 vs. S3.28 a S3.27 vs. S3.29 zjistíme, že s větším průtokem O<sub>2</sub> se snižuje X<sub>Pb</sub> i X<sub>O2</sub>. Zvýšení depoziční teploty vede ke snížení X<sub>Pb</sub> i jeho menším ztrátám při žíhání – S3.23 vs. S3.27; S3.28 vs. S3.29.



Obr. 4.17 Ztráty Pb ve vrstvě během žihání Z1 v závislosti na energii iontů EHHC při různých typech depozice ( $V_b = 1200$  V)

Pro vzorky IBAD<sup>Ar+O2</sup> byl zaznamenán celkový nárůst poměru Zr na úkor Ti po vyžihání (v průměru o 1,3 %), ale tento nárůst nadržel trend s žádným z deponičních parametrů, tudíž nelze s jistotou říci, zda tomu tak doopravdy je, nebo se jedná o chybu měření. Průměrný  $X_{Zr} = 0,515$ , stejně jako u IBAD<sup>Ar</sup>.

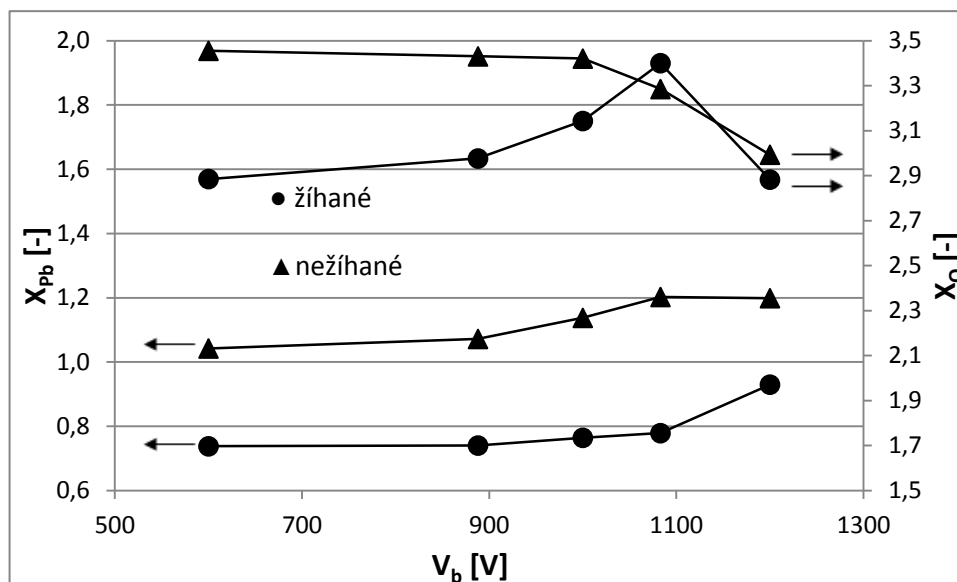
Hraniční poměr olova, při kterém vzniká kombinace pyrochloru a perovskitu, je zde  $> 0,6$  pro žiháný vzorek (tzn. cca 1,0 pro nežiháný). Vzorek S3.23 a S3.23Z1 má  $X_{Pb} = 0,86$ , respektive 0,58 a pyrochlorovou strukturu, zatímco S3.30 a S3.30Z1 má  $X_{Pb} = 1,08$ , respektive 0,63 a vykazuje perovskit i pyrochlor.

#### 4.3.4 Výsledky měření chemického složení pro IBS<sup>O2</sup>

U všech vzorků byl průtok  $O_2$  nastaven na 3 sccm a tedy s nižší deponiční rychlostí stoupá poměr  $O_2$  vůči odprášenému PZT uvnitř komory, čímž lze vysvětlit, proč vrstvy připravené při nižším  $V_b$  – nižší deponiční rychlosti, pomocí IBS<sup>O2</sup> mají přebytek kyslíku, zatímco u IBS jeho nedostatek, jak můžeme vidět na Obr. 4.18 a Obr. 4.13.

Na Obr. 4.18 je vidět, jak závisí  $X_{Pb}$  a  $X_O$  na napětí primárního zdroje. Od 600 V do cca 900 V jsou tyto poměry téměř konstantní. Zvláštní chování nastává až mezi 900 V a 1200 V, kde můžeme pozorovat nárůst  $X_{Pb}$  pro nežihané vzorky, podobně jako u IBS (viz Obr. 4.13).  $X_O$  nežiháných vzorků se s vyšším  $V_b$  snižuje tím, jak se zvyšuje poměr odprášeného PZT vůči  $O_2$  připouštěného do komory.

Pro nežíhané vzorky dochází mezi 900 V a 1000 V k lámání křivek  $X_{Pb}$  a  $X_O$ , což je spjato s výrazným poklesem extinkčního koeficientu (viz elipsometrická měření v Tab. 4.7) – vrstva přestává absorbovat s vyšším výkonem KDC (tedy vyšší depoziční rychlostí).



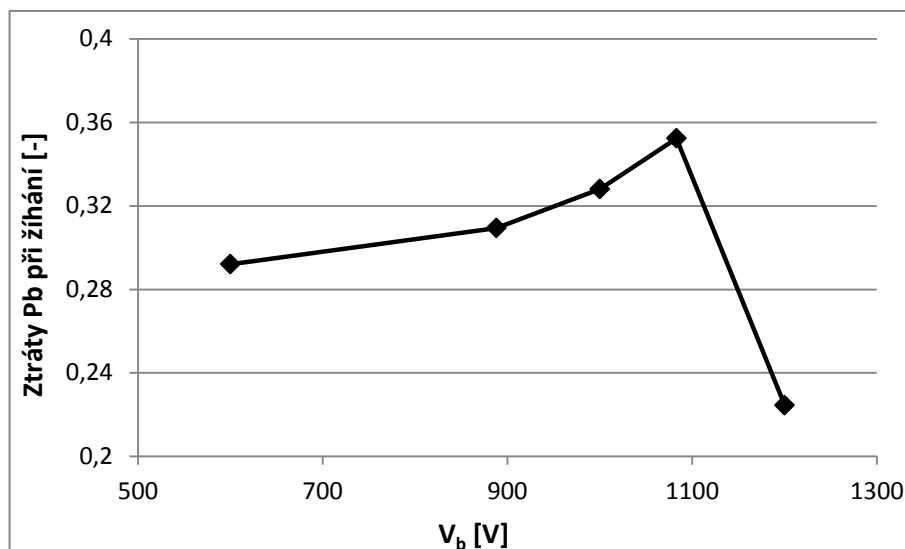
Obr. 4.18 Závislost složení žíhané (●) a nežíhané (▲) vrstvy na výkonu KDC pro IBS<sup>O2</sup>

Všechny typy deposice zkoumané v této diplomové práci mají společné, že pro nižší výkon KDC klesá poměr olova v naprašované vrstvě, a s tím klesají i jeho ztráty během žíhání. V IBS<sup>O2</sup> deposici to platí pro  $V_b = 600-1000$  V, avšak vzorek S4.31 ( $V_b = 1200$  V) je výjimkou. Ztráty Pb během žíhání u tohoto vzorku se vymykají stoupajícímu trendu, který bychom z výsledků na Obr. 4.19 očekávali, a jejich křivka koresponduje s křivkou poměru kyslíku ve vrstvě po žíhání, viz Obr. 4.18.<sup>7</sup>

Domnívám se, že vysvětlení tohoto úkazu může být následující: (i) Atomy Pb jsou ve vrstvě vázány nějakou jinou (silnější) interakcí, než ve vrstvách připravených s nižším výkonem KDC, a tudíž tyto vazby lépe odolávají procesu žíhání. Nebo (ii) je to způsobeno větší tloušťkou vrstvy tohoto vzorku (průměrně o 56 % tlustší než ostatní, viz Tab. 4.7). Atomy olova tak musí urazit větší vzdálenost, aby se dostaly k povrchu, a tedy pryč z vrstvy, stejně tak jako kyslík, který se dostává naopak dovnitř. To by navíc mohlo vysvětlovat i nadměrný nárůst XRD signálu u vzorku S4.31Z, který nastal pouze při pomalém žíhání Z1 (50 °C/hod.). Rychlejší Z2 (300 °C/hod.) a Z3 (600 °C/hod.) dávaly o poznání horší výsledky (Tab. 4.13). Při Z1 mají malé molekuly O<sub>2</sub> dostatek

<sup>7</sup> Pozn. Spojující linie na Obr. 4.18 a Obr. 4.19 jsou pouze pro přehlednost a „vedení oka“, neznamená to, že další body nutně leží na této spojnici, obzvláště pro rozmezí  $V_b = 1083 - 1200$  V.

času pronikat ze vzduchu do vnitřku vrstvy, zatímco velké Pb nestihne za stejnou dobu difundovat ven. Případně to může být způsobeno (iii) kombinací obojího.



Obr. 4.19 Závislost ztrát Pb při žihání na použitém výkonu KDC pro IBS<sup>O2</sup>

U ostatních vzorků (S4.32Z1 – S4.35Z1) se  $X_{Pb}$  pohybuje mezi 0,78 – 0,74 % a vykazují kombinaci pyrochloru s perovskitem (viz kapitola 4.2.4). Takže hraniční koncentrace pro vznik perovskitu je někde nad 78 % Pb v žihané vrstvě (S4.31Z1 má 93 % Pb a perovskitovou strukturu) a naopak při  $X_{Pb} < 0,74$  by teoreticky měl vznikat pyrochlor.

#### 4.3.5 Výsledky měření chemického složení pro IBAD<sup>O2</sup>

Protože v depozici IBAD<sup>O2</sup> byly připraveny pouze dvě vrstvy, nelze vyvozovat nějaké relevantní závěry. Ve shodě s předchozími typy depozice se opět potvrdilo, že vrstvy připravené při nižších energiích iontů EHHC ztrácejí více Pb při žihání (Obr. 4.17), a také, že vyžihané vrstvy mají zpravidla méně kyslíku oproti původním.

Co však neseďí, je fakt, že s nižší  $E$  nebylo analyzováno více Pb v naprášené vrstvě (ačkoli u obou vzorků bylo použito stejné  $V_b = 1200$  V), naopak ho bylo o 3 % více. Tento nárůst zřejmě souvisí s mírným zvýšením depoziční rychlosti – u ostatních typů depozice platí, že vyšší depoziční rychlost znamená více olova v naprášené vrstvě. Poměr Zr/Ti se pohyboval okolo 50 %.

#### 4.3.6 Výsledky měření chemického složení bonusové série

Účelem bonusové série bylo ověřit předpoklad diskutovaný v kapitole 3.3.6, dle kterého by měla mezivrstva Ti zlepšit krystalizaci/strukturu filmu po vyžihání.

Chemické složení bylo měřeno pouze pro vrstvy PZT připravené na čistých křemíkových substrátech, aby byly výsledky porovnatelné s těmi předchozími.<sup>8</sup> Teoreticky by mělo SiO<sub>2</sub>/Ti sloužit jako bariéra proti pronikání Pb do substrátu a také zabraňovat reakcím mezi Si a Pb ve spodních vrstvách PZT, což by mohlo zhoršovat proces krystalizace (viz kapitola 3.3.6).

Jak již naznačovaly výsledky z elipsometrických a XRD měření (Tab. 4.9 a Tab. 4.15), vrstvy připravené v této sérii se mírně lišily od těch připravených dříve se stejnými depozičními parametry. Porovnání chemického složení je možné vidět v kapitole 0 Přílohy.

V kapitole 4.2.6 bylo uvedeno, že vyšší průtok O<sub>2</sub> má negativní vliv na tvorbu perovskitu. Důvodem je nižší obsah Pb v naprášené vrstvě. Chemické složení ukázalo, že u S6.41 je o 11 % méně Pb než u S6.40, připraveném za stejných depozičních parametrů, pouze s nižším průtokem O<sub>2</sub> (s tím se také váže vyšší depoziční rychlost).

#### 4.4 Shrnutí výsledků

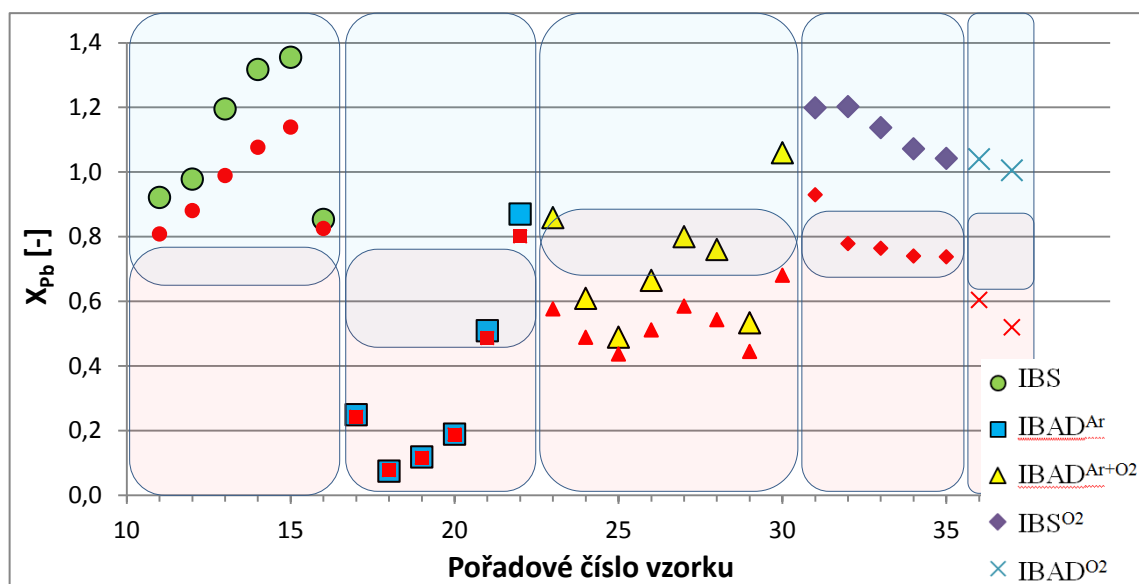
Z analýzy výsledků je vidět, že depozice a celkově celý proces získání perovskitové struktury PZT je velmi komplikovaný a ne vždy se chová podle očekávání.

Na první pohled překvapivý fakt je, že krystalická struktura a chemické složení filmů je silně ovlivněno teplotním gradientem zvoleným při žihání. U většiny vrstev se ukázalo, že nejlepší výsledky jsou dosaženy při gradientu 50 °C/hod., ale není to pravidlem.

Pro všechny typy depozice v této práci je společné, že při větším výkonu KDC se zvyšuje depoziční rychlost a obsah olova ve vrstvě (při magnetronovém naprašování se s vyšším výkonem naopak obsah olova snižuje [48]). Oproti tomu bombardování energetičtějšími ionty EHHC znamená menší depoziční rychlost, a tím pádem menší obsah Pb. Je rozdíl pokud se použijí ionty argonu nebo kyslíku, přestože mají stejnou energii, efekt na vyrážení povrchových atomů z naprašující se vrstvy je jiný (matematicky odvozeno v kapitole 3.3.3). Zvýšení depoziční teploty vede k úbytku Pb. Větší obsah Pb ve vrstvě zpravidla znamená jeho větší ztráty během žihání, ovšem to se liší s použitým typem depozice (viz vertikální vzdálenost značek v Obr. 4.20).

---

<sup>8</sup> Pokud by byly analyzovány vzorky s Ti mezivrstvou, nebylo by možné správně určit poměr zastoupení jednotlivých prvků, neboť EDS analýza proniká do hloubky vrstvy, většinou až na substrát, tudíž by Ti mezivrstva „nabořila“ kvantitativní hodnocení prvků.



Obr. 4.20 Zastoupení olova v jednotlivých vzorcích (červené značky na stejných pozicích označují příslušný vyžíhaný vzorek Z1, modrá oblast značí vznik perovskitu, červená pyrochloru).

Pokud porovnáme depozice mezi sebou, zjistíme, že obsah Pb v naprášené vrstvě nutný pro vznik perovskitu je u každého typu jiný. Na Obr. 4.20 je vyneseno zastoupení olova, jak v naprášených (značky podle legendy), tak v žíhaných vrstvách (červené značky na příslušných pozicích). Díky tomu je možné vidět i kolik olova se během žíhání ztratilo – rozdíl od jedné značky k druhé na vertikální ose. Pomocí barevných množin je zobrazeno, při jakých koncentracích Pb u vyžíhaných filmů vznikl perovskit (modrá), a kdy pyrochlor (červená). Tyto množiny jsou protaženy pouze jako odhad. Pokud se nějaký vzorek nachází na okraji množiny nebo v obou zároveň, znamená to, že vykazoval obě fáze.

Celkově nebyla pozorována žádná výrazná změna poměru Zr a Ti. Z naměřených dat analýzy chemického složení nelze s jistotou určit, zda depoziční parametry ovlivňují poměr Zr/Ti ve vrstvách. Teoreticky by Zr/Ti mělo zůstat stejné před a po žíhání. Změny v koncentracích zirkonu a titanu mohou být způsobeny chybou kvantifikace těchto prvků nebo nehomogenitou vrstev. Avšak z výsledků plyne, že pro IBS vychází průměrná koncentrace Zr v naprášených vrstvách přibližně o 1 % nižší – 50,5 %, než je tomu u IBAD<sup>Ar</sup> – 51,5 %, IBAD<sup>Ar+O2</sup> – 51,1 % a IBS<sup>O2</sup> – 51,8 %. Tudíž podle fázového diagramu PZT na Obr. 2.3, by za pokojové teploty měly vrstvy mít tetragonální strukturu a pohybovat se velmi blízko morfotropní fázové hranice.

Pro IBS depozici byla získána perovskitová struktura v celém rozsahu testovaných depozičních parametrů (viz Obr. 4.20). Nejlepších výsledků bylo dosaženo při vyšším výkonu KDC (kolem  $V_b = 1000$  V).



Použití asistenčního děla způsobuje ztráty Pb při depozici, ovšem výhodou je, že díky iontovému bombardování se atomy ve vrstvě uspořádají do energeticky výhodnějších pozic, a během žíhání pak dochází k menším ztrátám Pb ve srovnání s IBS.

Z výsledků IBAD<sup>Ar</sup> depozice lze vidět, že u některých naprášených vrstev se začíná zvyšovat reflexe kolem 18° (Obr. 4.7a), což naznačuje, že při depozici byla pomocí asistenčního děla dodána energie potřebná pro vznik krystalické fáze. Pokud ovšem vrstvy mají velmi nízký podíl Pb, po vyžhání je získána pyrochlorová struktura (krystalizace perovskitu je koncentrací Pb ve vrstvě přímo ovlivněna – ve shodě s literaturou [25]). Oproti tomu použitím nižší energie iontů EHHC zůstane ve vrstvě více Pb, srovnatelně se vzorky připravenými pomocí IBS (při nízkém výkonu KDC), které vykazují perovskit. Ale jak se zdá, nízké energie iontů EHHC (např.  $V_d = 60$  V, kde  $E = 42$  eV) pravděpodobně nestačí pro růst perovskitu in-situ. Při teplotě 110 °C a energii bombardujících iontů okolo 84 eV bylo dosaženo in-situ růstu pyrochloru (Obr. 4.7b). Není jasné, zda vznik perovskitové fáze nebyl dosažen z důvodu malé energie iontů nebo nízkého obsahu Pb ve vznikající vrstvě.

Použití kyslíku při jakémkoli typu depozice mělo negativní vliv na povrch filmu, který při vyžhání popraskal, a na krystalickou strukturu. Vrstvy měly logicky větší obsah kyslíku, než bez jeho použití. Ovšem během žíhání dochází k velkým ztrátám olova a spolu s ním difunduje pryč i kyslík (u depozic bez kyslíku naopak do vrstev přibýval). To vede ke vznik převážně pyrochlorové struktury (u IBS<sup>O2</sup> při vyšších výkonech KDC vznikal perovskit).

## 4.5 Doporučená konfigurace procesních parametrů a návrh vylepšení

Nejlepší doporučená konfigurace pro depozici tenké feroelektrické PZT vrstvy je v IBS módu, kdy je nastaven dostatečně vysoký výkon KDC ( $V_b = 1083$  V), depoziční teplota 110 °C a post-depoziční žíhání na 650 °C po dobu 30 minut s teplotním gradientem 50 °C/hod. V tomto uspořádání se ve vrstvě netvoří praskliny a vykazuje nejlepší výsledky, co se týče perovskitového složení i stechiometrie.

Při IBS depozici je možné velmi přesně kontrolovat poměr Pb ve výsledné vrstvě pouze pomocí výkonu KDC a zvoleného gradientu žíhání. Tedy pokud má výsledná vrstva jinou stechiometrii, než je požadováno, nebo dochází k jejímu popraskání, lze tuto odchylku velmi snadno napravit volbou dvou výše uvedených

parametrů. Mírný nadbytek Pb je ku prospěchu – zlepšuje krystalinitu, avšak při poměru Pb kolem 1,3 začíná vrstva při žíhání praskat (žádoucí je tedy naprášit vrstvu s poměrem okolo 1,2).

Ve stávajícím depozičním systému je získání perovskitové struktury pomocí IBAD<sup>Ar</sup> možné pouze při limitních nastaveních obou iontových zdrojů – velkém výkonu primárního děla a zároveň nízkých energií iontů asistenčního děla ( $V_b = 1200$  V a  $E = 42$  eV).

Použitím terče s přebytkem Pb takovým, který by doplnil jeho ztráty během depozice, by mohlo být možné pomocí IBAD<sup>Ar</sup> připravit perovskit (a tedy vrstvu PZT s dobrými feroelektrickými vlastnostmi [15]) in-situ za velmi nízké teploty, dokonce nižší než je reportováno v literatuře [27], pouze vhodně zvolenou energií bombardujících iontů a výkonem KDC (např.  $E = 80-100$  eV a  $V_b = 1200$  V, při teplotě 110 °C).

Pro všechny depoziční módy je možné dále vylepšit vlastnosti PZT titanovou mezivrstvou, pro depozice s kyslíkem (IBAD<sup>Ar+O2</sup>, IBAD<sup>O2</sup> a IBS<sup>O2</sup>) se to jeví jako nepostradatelné. V těchto případech by terč s přebytkem olova byl pravděpodobně také ku prospěchu.

## 5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo seznámit se s technikou IBS a metodami využívajícími iontové asistence, naprášit tenké vrstvy PZT a identifikovat vztahy mezi depozičními parametry a výslednými vlastnostmi vrstev. Systematicky nalézt, při jakých procesních podmínkách vrstva obsahuje největší podíl perovskitové fáze, a podle toho navrhnout vhodnou konfiguraci pro depozici tenké feroelektrické vrstvy.

Na začátku byly naneseny dvě zkušební série vzorků pro zjištění, jak se celý depoziční systém chová a jaké jsou potřeba tloušťky vrstev pro analýzu XRD. Dále bylo zkoumáno, jaký vliv mají depoziční parametry a iontová asistence na vlastnosti vrstev. Navíc byl zkoumán vliv teplotního gradientu post-depozičního konvenčního žíhání (v dostupné literatuře nebyl nalezen žádný záznam o provedení experimentu tohoto typu). Byly určeny limity, při kterých je možné získat PZT s perovskitovou strukturou při různých typech depozice.

Tyto limity jsou v částečném rozporu s velmi podobnou metodou naprašování v práci Krupanidhiho a spol. [25], který uvádí, že při přípravě tenkých vrstev PZT reaktivním iontovým naprašováním z terčů jednotlivých kovů je možné připravit perovskit na křemík, pouze pokud je poměr zastoupení olova ve vrstvě alespoň 1,2. Při stechiometrickém poměru Pb ve vrstvě dochází ke vzniku čistého pyrochloru (při žíhací teplotě 650 °C po dobu 2 hodin). V této diplomové práci byly připraveny perovskitové vrstvy již pro  $X_{\text{Pb}} = 0,87$ , a navíc depoziční rychlost byla pro vzorek s nejlepšími vlastnostmi téměř 10 krát větší, což je pro uvedení technologického procesu do praxe velmi důležitý aspekt.

Motivace pro vývoj tenkých vrstev PZT se zakládá na výborných feroelektrických a piezoelektrických vlastnostech této keramiky, nalézající využití v mnoha nových aplikacích (senzory, aktuátory, aktivní a adaptabilní optika, ale třeba i paměťová zařízení FeRAM).

Jedinečnost a veliký přínos této práce spočívá v tom, že podává obsáhlý a ucelený návod, jak připravit tenké vrstvy PZT s perovskitovou strukturou (a tedy dobrými feroelektrickými vlastnostmi [15]) metodou IBS (Ion Beam Sputtering) a IBS s využitím iontové asistence – IBAD (Ion Beam Assisted Deposition). Je zvolen inovativní přístup v procesu žíhání, neboť se zkoumá vliv celkem tří teplotních gradientů na výsledné vlastnosti vrstev. Dále je ukázán pozitivní vliv titanové

mezivrstvy na krystalinitu i povrchovou strukturu. Prezentuje výsledky pěti různých módů depozice PZT, které je možné provést na uvedené IBS aparatuře, zkoumá jejich limity a porovnává je mezi sebou. A na závěr uvádí doporučené depoziční konfigurace a návrhy jejich vylepšení.

Je nutné konstatovat, že tímto byly splněny všechny vytyčené cíle.

## Seznam použité literatury

- [1] 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*, 1995, vol. 34, no. Part 1, No. 1. p. 192–195. DOI: 10.1143/JJAP.34.192.
- [2] 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, vol. 35, no. 9. p. 1381–1390. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00354-8.
- [3] Bruchhaus, R. et al. Deposition of ferroelectric PZT thin films by planar multi-target sputtering. *Ferroelectrics*, 1992, vol. 127, no. 1. p. 137–142. DOI: 10.1080/00150199208223360.
- [4] Budd, K. D. â Dey, S. K. â Payne, D. A. Sol-Gel Processing of PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, PZT, and PLZT Thin Films. *British Ceramic Proceedings*, 1985, vol. 36, no. 36. p. 107–121.
- [5] Calame, F. PZT thin film growth and chemical composition control on flat and novel three-dimensional micromachined structures for MEMS devices. Lausanne, 2007. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. [cit. 2015-03-28] URL <<http://infoscience.epfl.ch/record/103759>>.
- [6] Castellano, R. N. â Feinstein, L. G. Ion-beam deposition of thin films of ferroelectric lead zirconate titanate (PZT). *Journal of Applied Physics*, 1979, vol. 50, no. 6. p. 4406–4411. DOI: 10.1063/1.326430.
- [7] Damjanovic, D. Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials. *The Science of Hysteresis*, 2006, vol. 3. DOI: 10.1016/B978-012480874-4/50022-1.
- [8] Du, X. et al. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. *Applied Physics Letters*, 1998, vol. 72, no. 19. p. 2421–2423. DOI: 10.1063/1.121373.
- [9] Eom, C. B. â Van Dover, R. B. Fabrication and Properties of Epitaxial Ferroelectric Heterostructures with (SrRuO<sub>3</sub>) Isotropic Metallic Oxide Electrodes. *Applied Physics Letters*, 1993, vol. 63, no. 18. p. 2570–2572. DOI: 10.1063/1.110436.
- [10] Fujisawa, A. et al. Effect of Zr/Ti Ratio on Crystal Structure of Thin Lead Zirconate-Titanate Films Prepared by Reactive Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 32, no. Part 1, No. 9B. p. 4048–4051. DOI: 10.1143/JJAP.32.4048.
- [11] Guo, R. et al. Origin of the High Piezoelectric Response in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, no. 23. p. 5423–5426. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5423.
- [12] Hårdtl, K. H. â Rau, H. PbO vapour pressure in the Pb(Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> system. *Solid State Communications*, 1969, vol. 7, no. 1. p. 41–45. DOI: 10.1016/0038-1098(69)90688-7.
- [13] Heywang, W. â Lubitz, K. â Wersing, W. *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Springer Science & Business Media, 2008. 576 p. ISBN: 978-3-540-68683-5.
- [14] Hlubiček, J. Vliv modifikace povrchu na změnu užitečných vlastností produktů v potravinářském průmyslu. Liberec, 2013. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [15] Hu, H. â Peng, C. J. â Krupanidhi, S. B. Effect of heating rate on the crystallization behavior of amorphous PZT thin films. *Thin Solid Films*, 1993, vol. 223, no. 2. p. 327–333. DOI: 10.1016/0040-6090(93)90540-6.
- [16] Hu, Z. et al. Optical properties of amorphous PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.52) thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2003, vol. 437, no. 1–2. p. 223–229. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00016-6.
- [17] Ishida, M. et al. Epitaxial growth of ferroelectric PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>] thin films. *Journal of Crystal Growth*, 1978, vol. 45. p. 393–398. DOI: 10.1016/0022-0248(78)90468-2.

- [18] Izyumskaya, N. et al. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2007, vol. 32, no. 3–4. p. 111–202. DOI: 10.1080/10408430701707347.
- [19] Jaffe, B. & Cook, W. R. & Jaffe, H. L. *Piezoelectric ceramics*. London; New York : Academic Press, 1971. ISBN: 978-0-323-15568-7.
- [20] Kaufman & Robinson, Inc. EH400 ION SOURCE MANUAL HCES VERSION. 2003.
- [21] Kaufman & Robinson, Inc. EIGHT CENTIMETER DC ION SOURCE MANUAL. 2009.
- [22] Kholkin, A. L. & Pertsev, N. A. & Goltsev, A. V. Piezoelectricity and Crystal Symmetry. In: *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Eds. A. Safari, E. K. Akdoğan. Springer US, 2008. p. 17–38. ISBN: 978-0-387-76538-9.
- [23] Klissurska, R. D. et al. Effect of Nb Doping on the Microstructure of Sol–Gel-Derived PZT Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, vol. 78, no. 6. p. 1513–1520. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08846.x.
- [24] Krupanidhi, S. B. Chapter 1 - Ferroelectric Thin Films: Preparation and Characterization. In: *Handbook of Thin Film Devices*. Burlington : Academic Press, 2000. p. 1–45. ISBN: 978-0-12-265320-9.
- [25] Krupanidhi, S. B. & Hu, H. & Kumar, V. Multi-ion-beam reactive sputter deposition of ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 71, no. 1. p. 376–388. DOI: 10.1063/1.350719.
- [26] Kwok, C. K. & Desu, S. B. Formation kinetics of PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Journal of Materials Research*, 1994, vol. 9, no. 7. p. 1728–1733. DOI: 10.1557/JMR.1994.1728.
- [27] Li, X. et al. Low-temperature in situ preparation of ferroelectric Pb(Zr<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.45</sub>)O<sub>3</sub> thin films by reactive sputtering. *Applied Physics Letters*, 1993, vol. 63, no. 17. p. 2345–2347. DOI: 10.1063/1.110521.
- [28] Liu, X. et al. Microstructure and electrical properties of ferroelectric Pb(Zr 0.53 Ti 0.47 )O<sub>3</sub> films on Si with TiO<sub>2</sub> buffer layers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, vol. 12, no. 43. p. 9189. DOI: 10.1088/0953-8984/12/43/309.
- [29] Matichyn, S. Fabrication and Characterisation of Ferroelectric Lead Zirconate Titanate and Strontium Bismuth Tantalate Thin Films. Magdeburg, 2006. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg [cit. 2015-03-28] URL <<http://diglib.uni-magdeburg.de/Dissertationen/2006/sermatichyn.pdf>>.
- [30] Mattox, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Second Edition*. Norwich, N.Y.; Oxford : William Andrew ; Elsevier Science [distributor], 2010. ISBN: 978-0-8155-2037-5.
- [31] Mihara, T. et al. Relationship between Crystal Structure and Chemical Composition of PbTiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Sputter-Assisted Plasma CVD. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 31, no. Part 1, No. 6A. p. 1872–1873. DOI: 10.1143/JJAP.31.1872.
- [32] Millon, C. & Malhaire, C. & Barbier, D. Ti and TiO<sub>x</sub> seeding influence on the orientation and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films. *New materials and Technologies in Sensor Applications, Proceedings of the European Materials Research Society 2003 - Symposium N, Sensors and Actuators A: Physical*, 2004, vol. 113, no. 3. p. 376–381. DOI: 10.1016/j.sna.2004.01.055.
- [33] Murali, P. J. Ferroelectric Thin Films for Micro-Sensors and Actuators: A Review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2000, vol. 10, no. 2. DOI: 10.1088/0960-1317/10/2/307.
- [34] Noheda, B. et al. A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution. *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, no. 14. p. 2059. DOI: 10.1063/1.123756.
- [35] Noheda, B. et al. New features of the morphotropic phase boundary in the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> system. *Ferroelectrics*, 2000, vol. 237, no. 1. p. 237–244. DOI: 10.1080/00150190008216254.

- [36] Noheda, B. et al. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no. 13. p. 8687–8695. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8687.
- [37] Norton, D. P. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004, vol. 43, no. 5–6. p. 139–247. DOI: 10.1016/j.mser.2003.12.002.
- [38] Ohring, M. Chapter 5 - Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films. In: *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. San Diego : Academic Press, 2002. p. 203–275. ISBN: 978-0-12-524975-1.
- [39] Ohring, M. Chapter 10 - Characterization of Thin Films and Surfaces. In: *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. San Diego : Academic Press, 2002. p. 559–640. ISBN: 978-0-12-524975-1.
- [40] Oikawa, M. & Toda, K. Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films by an electron beam evaporation technique. *Applied Physics Letters*, 1976, vol. 29, no. 8. p. 491–492. DOI: 10.1063/1.89133.
- [41] Özgür, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 98, no. 4. p. 41301. DOI: 10.1063/1.1992666.
- [42] Ramesh, R. et al. Pulsed Laser Ablation-Deposition and Characterization of Ferroelectric Metal Oxide Heterostructures. In: *Science and Technology of Electroceramic Thin Films*. Eds. O. Auciello, R. Waser. Dordrecht : Springer Netherlands, 1995. p. 1–22. ISBN: 978-90-481-4514-0.
- [43] Sakashita, Y. et al. Preparation and electrical properties of MOCVD-deposited PZT thin films. *Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 69, no. 12. p. 8352–8357. DOI: 10.1063/1.347397.
- [44] Seveno, R. et al. Preparation of multi-coating PZT thick films by sol–gel method onto stainless steel substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, no. 12. p. 2025–2028. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00095-9.
- [45] Suu, K. et al. Stability Control of Composition of RF-Sputtered  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Ferroelectric Thin Film. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 36, no. Part 1, No. 9B. p. 5789–5792. DOI: 10.1143/JJAP.36.5789.
- [46] Tompkins, H. G. *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press, 1993. ISBN: 978-0-12-693950-7.
- [47] Tompkins, H. G. & Irene, E. A. *Handbook of Ellipsometry*. Springer Berlin Heidelberg, 2005. ISBN: 978-3-540-22293-4.
- [48] Torii, K. et al. Single-Target Sputtering Process for Lead Zirconate Titanate Thin Films with Precise Composition Control. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 30, no. Part 1, No. 12B. p. 3562–3666. DOI: 10.1143/JJAP.30.3562.
- [49] Velu, G. & Remiens, D. & Thierry, B. Ferroelectric properties of PZT thin films prepared by sputtering with stoichiometric single oxide target: Comparison between conventional and rapid thermal annealing. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, vol. 17, no. 14. p. 1749–1755. DOI: 10.1016/S0955-2219(97)00031-9.
- [50] Wang, Y. et al. Ultrathin Ferroelectric Films: Growth, Characterization, Physics and Applications. *Materials*, 2014, vol. 7, no. 9. p. 6377–6485. DOI: 10.3390/ma7096377.
- [51] Woolfson, M. M. *An Introduction to X-ray Crystallography*. 2nd ed. Cambridge University Press, 1997. ISBN: 978-0-521-42359-5.
- [52] Wright, P. J. et al. Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) of oxides and ferroelectric materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2002, vol. 13, no. 11. p. 671–678. DOI: 10.1023/A:1020618411750.
- [53] Yan, C. et al. Properties of RF-Sputtered PZT Thin Films with Ti/Pt Electrodes. *International Journal of Polymer Science, International Journal of Polymer Science*, 2014, vol. 2014. DOI: 10.1155/2014/574684.

- [54] Zhu, C. et al. Investigation the effects of the excess Pb content and annealing conditions on the microstructure and ferroelectric properties of PZT (52-48) films prepared by sol–gel method. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 253, no. 3. p. 1500–1505. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.02.033.
- [55] *Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films*. Ed. M. G. Cain. Dordrecht : Springer Netherlands, 2014. Springer Series in Measurement Science and Technology. ISBN: 978-1-4020-9311-1.
- [56] Coefficients of Linear Thermal Expansion. Engineering ToolBox. [cit. 2016-04-11] URL <[http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d\\_95.html](http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html)>.



# Přílohy

## Výsledky analýzy chemického složení

IBS	Chemické složení [%]				Poměrové zastoupení			
	číslo vzorku	Pb	Zr	Ti	O	Pb	Zr	Ti
SS1.11	20,43	11,02	11,15	57,40	0,92	0,497	0,503	2,59
SS1.11Z1	16,97	10,54	10,45	62,04	0,81	0,502	0,498	2,96
SS1.11Z2	17,29	10,69	10,65	61,37	0,81	0,501	0,499	2,88
SS1.11Z3	17,86	10,86	10,94	60,33	0,82	0,498	0,502	2,77
SS1.12	21,30	10,80	10,98	56,93	0,98	0,496	0,504	2,61
S1.12Z1	18,26	10,28	10,45	61,00	0,88	0,496	0,504	2,94
S1.12Z2	18,30	10,66	10,23	60,80	0,88	0,510	0,490	2,91
S1.12Z3	20,42	10,79	10,83	57,96	0,94	0,499	0,501	2,68
S1.13	23,90	10,07	9,92	56,11	1,20	0,504	0,496	2,81
S1.13Z1	20,34	10,56	10,00	59,09	0,99	0,514	0,486	2,87
S1.13Z2	21,39	10,38	9,54	58,69	1,07	0,521	0,479	2,95
S1.13Z3	23,35	10,42	10,09	56,14	1,14	0,508	0,492	2,74
S1.14	24,86	9,51	9,36	56,27	1,32	0,504	0,496	2,98
S1.14Z1	19,01	9,16	8,49	63,34	1,08	0,519	0,481	3,59
S1.14Z2	20,00	9,10	8,60	63,31	1,13	0,514	0,486	3,58
S1.14Z3	20,95	9,11	8,73	61,21	1,17	0,511	0,489	3,43
S1.15	25,41	9,78	8,97	55,85	1,36	0,522	0,478	2,98
S1.15Z1	23,03	10,12	10,09	56,76	1,14	0,501	0,499	2,81
S1.16	20,26	12,09	11,64	56,01	0,85	0,509	0,491	2,36
S1.16Z1	18,08	10,94	10,97	60,01	0,83	0,499	0,501	2,74

IBAD	Chemické složení [%]				Poměrové zastoupení			
	číslo vzorku	Pb	Zr	Ti	O	Pb	Zr	Ti
S2.17	7,11	15,11	13,41	64,36	0,25	0,530	0,470	2,26
S2.17Z1	6,99	14,83	13,88	64,30	0,24	0,517	0,483	2,24
S2.18	2,47	17,07	15,95	64,51	0,07	0,517	0,483	1,95
S2.18Z1	2,51	16,60	15,59	65,30	0,08	0,516	0,484	2,03
S2.19	3,47	15,34	13,92	67,27	0,12	0,524	0,476	2,30
S2.19Z1	3,31	15,01	13,53	68,15	0,12	0,526	0,474	2,39
S2.20	5,79	15,81	14,78	63,62	0,19	0,517	0,483	2,08
S2.20Z1	5,67	15,35	14,80	64,17	0,19	0,509	0,491	2,13
S2.21	14,60	14,34	14,32	56,74	0,51	0,500	0,500	1,98
S2.21Z1	12,82	13,33	13,02	60,83	0,49	0,506	0,494	2,31
S2.22	20,27	11,69	11,61	56,44	0,87	0,502	0,498	2,42

S2.22Z1	18,26	11,69	11,10	58,96	0,80	0,513	0,487	2,59
---------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	------

IBAD <sup>Ar+O2</sup>	Chemické složení [%]				Poměrové zastoupení			
	číslo vzorku	Pb	Zr	Ti	O	Pb	Zr	Ti
SS3.23	17,86	10,56	10,23	61,35	0,86	0,508	0,492	2,95
SS3.23Z1	14,24	12,62	12,07	61,07	0,58	0,511	0,489	2,47
SS3.24	14,52	12,01	11,82	61,65	0,61	0,504	0,496	2,59
S3.24Z1	12,42	13,39	12,03	62,16	0,49	0,527	0,473	2,45
S3.25	12,18	12,94	11,95	62,93	0,49	0,520	0,480	2,53
S3.25Z1	11,44	13,77	12,39	62,40	0,44	0,526	0,474	2,39
S3.26	15,13	11,53	11,22	62,13	0,66	0,507	0,493	2,73
S3.26Z1	12,39	12,32	11,90	63,38	0,51	0,509	0,491	2,62
S3.27	16,36	10,41	10,04	63,19	0,80	0,509	0,491	3,09
S3.27Z1	13,92	12,39	11,39	62,30	0,59	0,521	0,479	2,62
S3.28	16,88	11,43	10,76	60,93	0,76	0,515	0,485	2,75
S3.28Z1	13,08	12,51	11,56	62,85	0,54	0,520	0,480	2,61
S3.29	13,27	13,03	11,83	61,87	0,53	0,524	0,476	2,49
S3.29Z1	11,87	13,92	12,75	61,46	0,45	0,522	0,478	2,30
S3.30	20,34	9,65	9,54	60,46	1,06	0,503	0,497	3,15
S3.30Z1	15,59	11,57	11,32	61,52	0,68	0,505	0,495	2,69

IBS <sup>O2</sup>	Chemické složení [%]				Poměrové zastoupení			
	číslo vzorku	Pb	Zr	Ti	O	Pb	Zr	Ti
S4.31	23,09	9,97	9,29	57,65	1,20	0,518	0,482	2,99
S4.31Z1	19,32	10,71	10,07	59,90	0,93	0,515	0,485	2,88
S4.32	21,91	9,38	8,84	59,86	1,20	0,515	0,485	3,29
S4.32Z1	15,04	9,92	9,39	65,65	0,78	0,514	0,486	3,40
S4.33	20,47	9,24	8,75	61,54	1,14	0,514	0,486	3,42
S4.33Z1	15,58	10,47	9,91	64,05	0,76	0,514	0,486	3,14
S4.34	19,48	9,48	8,69	62,34	1,07	0,522	0,478	3,43
S4.34Z1	15,69	10,90	10,30	63,10	0,74	0,514	0,486	2,98
S4.35	18,96	9,49	8,70	62,85	1,04	0,522	0,478	3,46
S4.35Z1	15,96	10,61	11,02	62,41	0,74	0,490	0,510	2,89

IBAD O2	Chemické složení [%]				Poměrové zastoupení			
	číslo vzorku	Pb	Zr	Ti	O	Pb	Zr	Ti
S5.36	19,50	9,42	9,33	61,75	1,04	0,502	0,498	3,29
S5.36Z1	13,43	11,30	10,91	64,35	0,60	0,509	0,491	2,90
S5.37	18,79	9,16	9,53	62,52	1,01	0,490	0,510	3,34
S5.37Z1	13,27	12,93	12,59	61,21	0,52	0,507	0,493	2,40

Číslo vzorku	Chemické složení [%]				Poměrové zastoupení			
	Pb	Zr	Ti	O	Pb	Zr	Ti	O2
S6.38	23,95	10,62	8,17	57,26	1,27	0,565	0,435	3,05
S6.38Z1	23,23	10,09	9,74	56,94	1,17	0,509	0,491	2,87
S6.39	25,15	10,29	9,08	55,49	1,30	0,531	0,469	2,87
S6.39Z2	19,43	8,92	8,57	63,09	1,11	0,510	0,490	3,61
S6.40	18,83	9,57	9,15	62,45	1,01	0,511	0,489	3,34
S6.40Z1	13,79	10,83	10,05	65,33	0,66	0,519	0,481	3,13
S6.41	16,75	9,48	9,20	64,57	0,90	0,507	0,493	3,46
S6.41Z1	13,28	10,84	10,74	65,14	0,62	0,502	0,498	3,02
S6.42	18,79	9,16	9,53	62,52	1,01	0,490	0,510	3,34
S6.42Z1	13,27	12,93	12,59	61,21	0,52	0,507	0,493	2,40
S6.43	21,61	9,88	9,06	59,46	1,14	0,522	0,478	3,14
S6.43Z1	20,59	9,64	8,60	61,16	1,13	0,528	0,472	3,35