



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

Studium vlivu iontového svazku na krystalizaci tenké vrstvy PZT

Autoreferát disertační práce

Studijní program: P3901 – Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V055 – Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce: **Ing. David Vápenka**

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



Abstrakt

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

Klíčková slova: PZT, iontové dělo, DIBS systém

Abstract

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

Key words: PZT, ion gun, DIBS systém

Obsah

Seznam tabulek	iii
Abstrakt	iii
Seznam obrázků	ix
Seznam tabulek	x
Seznam zkratk	xi
Seznam symbolů	xii
1 Úvod	1
2 Feroelektrika a jejich aplikace	2
2.1 PZT ve formě tenké vrstvy	4
2.1.1 Nanášení vrstev	4
2.1.2 Chemické složení vrstev a důležitost stechiometrie PZT	6
2.2 Nanášení PZT za redukováné teploty substrátu	7
2.2.1 Lokální žíhání	7
2.2.2 Plazmové procesy	8
3 Stanovení cílů disertační práce	9
3.1 Hypotéza o pozitivním vlivu IBAD na snížení krystalizační teploty PZT	9
3.2 Cíle práce	11

4	Popis technologie naprašování tenkých vrstev PZT	12
4.1	Duální naprašovací systém s iontovou asistencí	12
4.1.1	Primární odprašovací iontové dělo – KDC75	13
4.1.2	Asistenční iontové dělo – EH400HC	13
5	Studium přímého naprašování PZT vrstvy z keramického terče	16
5.1	Vliv iontových děl	16
5.2	Vliv žíhacího procesu	18
5.3	Shrnutí	18
6	Řízení stechiometrie vrstvy v systému IBS s jedním dělem	19
6.1	Kovový segmentový terč	19
6.1.1	Měření distribuce iontového svazku	20
6.1.2	Určení výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr a Ti terč	21
6.1.3	Mechanický posuv terče	22
6.2	Simulace složení a homogenity tloušťky vrstev	23
6.2.1	Principy modelu odprašování ze složeného terče	23
6.2.2	Numerické parametry modelu a jeho kalibrace	25
6.2.3	Výsledky simulací	27
7	Výsledky charakterizace naprašovaných tenkých vrstev PZT	29
7.1	Depozice elektrod a bariérových vrstev	29
7.2	Depozice PZT	30
7.2.1	Průběh depozičního procesu PZT	31
7.2.2	Vliv iontové asistence na krystalickou strukturu vrstvy	31
8	Závěr	37
A	Seznam publikací	42
A.1	Publikace z oblasti napařování tenkých optických a feroelektrických vrstev:	42
A.2	Publikace mimo oblast zaměření disertační práce:	43

Seznam obrázků

2.1	Rozdělení dielektrik.	2
2.2	Základní buňka perovskitu titaničitanu olovnatého. Převato z (Chung, 2014).	3
2.3	Ilustrační znázornění napařování. Převzato z (Martín-Palma – Laktakia, 2013).	5
2.4	Napařování iontovým dělem. Převzato z (Turner et al., 2015).	6
2.5	Fázový diagram PZT v závislosti na teplotě a složení. Převzato z (Zhang et al., 2014).	7
2.6	Modelování teplotního pole při žíhání PZT vrstvy FS laserem. Převzato z (Sherstyuk et al., 2015).	8
3.1	Mechanismus růstu tenké vrstvy. Převzato z (Krajňák, 2017)	9
3.2	Struktura TiO_2 v závislosti na energii dopadajících částic a teplotě substrátu. Převzato z (Manova et al., 2010).	10
4.1	Fotografie DIBS systému.	12
4.2	Fotografie Faradayovy sondy vyrobené v rámci řešení této disertační práce.	14
4.3	Řez Faradayovy sondy se schematickým znázorněním měření.	15
4.4	Závislost E_{\max} a E_{avr} na napětí výboje U_D (pozice 3).	15
5.1	Vliv energie iontů KDC75 na poměr $\text{Pb}/(\text{Ti} + \text{Zr})$	17
5.2	Vliv energie iontů EH400HC na poměr $\text{Pb}/(\text{Ti} + \text{Zr})$	17
5.3	Vliv různých žíhacích křivek na poměr $\text{Pb}/(\text{Ti} + \text{Zr})$	18
6.1	Možné rozložení materiálů děleného terče. Plocha kam orientačně dopadá iontový svazek je vyznačena červeně.	20

6.2	Profily kráteru v osách X a Y . Červená křivka znázorňuje proloženou Gaussovou funkcií.	21
6.3	Výsledná podoba terče, skladba terčové plotny.	22
6.4	Schématické znázornění geometrických vztahů mezi odprašovacími zdrojem a substrátem.	24
6.5	Rozdíl simulované a změřené homogenity tloušťky vrstvy (pro $\psi = 31,5^\circ$, $n = 2,25$).	25
6.6	Závislost koncentrace Pb, Ti a Zr na rozdílu X -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl Y -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.	27
6.7	Závislost koncentrace Ti a Zr na rozdílu Y -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl X -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.	28
6.8	Závislost koncentrace kontaminantů Fe a Cu v závislosti na rozdílu Y -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl X -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.	28
7.1	Vlevo: nanesená spodní a vrchní zlatá elektroda. Vpravo: nanesený kompletní tenkovrstvý systém (jako v tabulce 7.1).	30
7.2	Záznam rentgenového difraktogramu systému vrstev spodní elektrody. Všechna tři označená maxima odpovídají kubické struktuře zlaté elektrody.	32
7.3	Záznam rentgenového difraktogramu referenčního vzorku žíhaného při různých teplotách. Nanášení probíhalo bez iontové asistence, pouze s připouštěním 15 ccm O_2	33
7.4	Snímek referenčního vzorku získaný pomocí AFM. Zleva je postupně zobrazen jeho povrch před žíháním a po žíhání při 500 °C, 550 °C a 600 °C.	33
7.5	Typický vývoj difrakčního spektra v závislosti na teplotě žíhání pozorovaný u všech vzorků uvedených v tabulce 7.2 (kromě vzorku S180213-2). Jako reprezentativní příklad jsou zde zobrazeny difraktogramy vzorku S180213-4 po postupném žíhání na 500 °C, 550 °C a 600 °C.	34
7.6	Difrakční spektra vybraných nežíhaných vzorků, nanesených za působení iontové asistence při vyšších energiích iontů. Spektra dokumentují růst krystalického PbO při depozici vrstvy.	35

7.7	Difrakční spektrum vzorku S190115-1, v závislosti na žíhací teplotě. Nežíhaný vzorek vykazoval krystalickou strukturu PbO. Již při žíhání na 500 °C jsou patrná maxima náležící perovskitovému PZT.	36
-----	---	----

Seznam tabulek

6.1	Vypočítané výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr a Ti terče (Ar projektil).	22
6.2	Experimentálně získané poměry $Pb = Pb/(Ti+Zr)$, $Zr = Zr/(Ti+Zr)$ a $Ti = Ti/(Ti + Zr)$ v závislosti na rozdílu polohy středu iontového svazku a terče. Pb_{sim} jsou poměry získané simulací. Energie iontů odprašovacího děla byla při nanášení 800 eV.	26
7.1	Skladba kompletního tenkovrstvého systému.	29
7.2	Parametry EH400HC při experimentech s nízkou energií iontů.	34
7.3	Parametry EH400HC při experimentech se vzrůstající energií iontů.	35

Seznam zkratek

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

Seznam symbolů

Pb Ti O_3		Titaničitán olovnatý
Pb Zr O_3		Zirkoničitán olovnatý
T_c	[°C]	Curieova teplota
Ba Ti O_3		Titaničitán barnatý
C	[F]	kapacita kondenzátoru
ϵ_0	[F·m ⁻¹]	permitivita vakua
ϵ_r	[1]	relativní permitivita
S	[m ²]	plocha obecně
d	[m]	tloušťka vrstvy, obecná vzdálenost
N_2		dusík
O_2		kyslík
Al_2O_3		Oxid hlinitý
T	[K]	termodynamická teplota
\mathbf{P}	[C·m ⁻²]	vektor polarizace
\mathbf{P}_s	[C·m ⁻²]	vektor spontánní polarizace
Ti		titan
Zr		zirkon
Pb		olovo
Ni		nikl
Cr		chrom
PbO		oxid olovnatý
Au		zlato
Ar		argon
Ti O ₂		oxid titaničitý
l	[m]	difuzní délka
Δf	[Hz]	změna rezonanční frekvence krystalu
f_0	[Hz]	rezonanční frekvence nezátíženého krystalu
Δm	[kg]	změna hmotnosti
ρ	[kg·m ⁻³]	hustota obecně
ρ_q	[kg·m ⁻³]	hustota křemenu
ρ_E	[1]	komplexní odrazivost
μ_q	[Pa]	stříhový modul křemenu
N_q	[Hz·Å]	frekvenční konstanta (pro AT = 1,668 × 10 ¹³)

Z	[1]	Z-faktor
λ	[nm]	vlnová délka elektromagnetického záření
p	[Pa]	tlak
t	[s]	čas
N	[1]	počet částic
e	[C]	elementární náboj
I_b	[A]	proud iontového svazku KDC75
U_b	[V]	urychlovací napětí KDC75
I_D	[A]	proud výboje EH400HC
U_D	[V]	napětí výboje EH400HC
j	$[\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}]$	proudová hustota
U	[V]	elektrické napětí
\mathbf{E}	$[\text{V}\cdot\text{m}^{-1}]$	intenzita elektrického pole
ΔS	[1]	spontánní deformace
ΔS_r	[1]	remanentní spontánní deformace
E_{avr}	[eV]	střední energie iontů asistenčního iontového svazku
E_{max}	[eV]	modus energie iontů asistenčního iontového svazku
C_f	[F]	kapacita Faradayovy sondy
Y	[1]	výtěžnost naprašování
D_N	$[\text{m}^{-2}]$	plošná hustota částic letících v normálovém směru
$D(\Phi)$	$[\text{m}^{-2}]$	plošná hustota částic letících ve směru Φ
T	[1]	korekční koeficient krystalové mikrováhy

1 Úvod

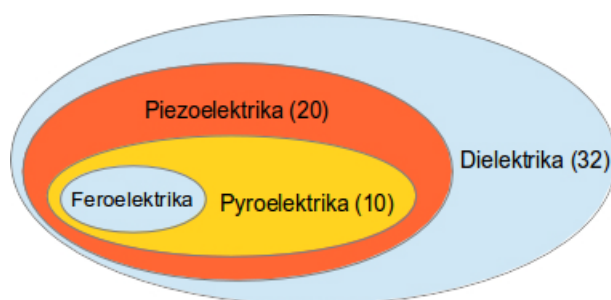
Je známou skutečností, že nanesením tenké vrstvy vhodného materiálu na substrát můžeme významně modifikovat vlastnosti jeho povrchu a chování při interakci s okolím. Bez tohoto postupu by parametry některých současných výrobků nebyly jiným způsobem dosažitelné. Příkladem mohou být antireflexní či superreflexní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

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

Existuje přirozená tendence miniaturizovat elektronické součásti (úspora materiálu, větší hustota výkonu). Aplikací chytrých materiálů se nám otevírají možnosti integrovat na křemíkový čip nejen tranzistorové struktury, ale i další elektromechanické převodníky. Takové systémy se souhrnně označují jako *mikro-elektromechanické systémy* (angl. Micro Electro Mechanical Systems – MEMS). Chytré materiály mají ovšem mnohem širší využití. Lze jimi ovlivňovat vlastnosti procházejícího světla, umožňují tvořit řízeně deformovatelné odrazné plochy (deformovatelná zrcadla), aktuátory mikroposuvu, generátory ultrazvuku atd. Jedním z takových materiálů je směs komplexních oxidů zirkoničitanu olovnatého (PbZrO_3) a titaničitanu olovnatého (PbTiO_3), s chemickým vzorcem $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. V práci bude značen jako PZT. Přes všechny snahy o jeho nahrazení bezolovnatou keramikou má velké množství nenahraditelných vlastností, takže je stále ve středu zájmu intenzivního základního výzkumu.

2 Feroelektrika a jejich aplikace

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



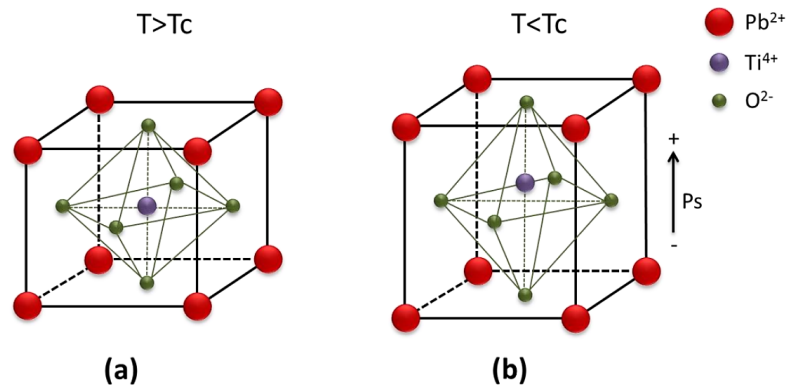
Obrázek 2.1: Rozdělení dielektrik.

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

Největší podmnožinou dielektrik jsou *piezoelektrika*. Z celkových 32 krystalových tříd jich 21 nemá střed symetrie. 20 z nich vykazuje piezoelektrický jev – tedy lineární vazbu mezi elektrickými (elektrické pole a elektrická polarizace) a mechanickými (mechanické napětí a elastické deformace) stavovými veličinami. Z těchto 20 tříd má 10 tříd jednu polární osu symetrie a vykazuje spontánní polarizaci, tzv. *pyro-*

elektrický a *elektrokalorický* jev. Tyto jevy jsou charakterizovány lineární vazbou mezi tepelnými (teplota a entropie) a elektrickými (elektrické pole a elektrická polarizace) stavovými veličinami (Ye, 2008). Nejmenší množinu tvoří látky *feroelektrické*. Jedná se o pyroelektrika, u kterých je spontánní polarizaci možné změnit vnějším elektrickým polem.

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



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

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

2.1 PZT ve formě tenké vrstvy

Specifickou skupinou aplikací využívající feroelektrika jsou ty, ve kterých jsou feroelektrika používána ve formě tenkých vrstev. Nejméně komplikovaným a také nejrozšířenějším využitím tenkovrstevných feroelektrik jsou keramické kondenzátory 2. třídy využívající extrémně vysokou dielektrickou konstantu¹, což umožňuje výraznou miniaturizaci těchto součástek.

Dalším typickým zástupcem aplikací tenkých feroelektrických vrstev jsou *pyroelektrické senzory*. Hojně diskutované a uváděné jsou nevolatilní paměti typu *feroelektrické paměti s přímým vstupem* (angl. Ferroelectric Random-Access Memory – FRAM). Zde se využívá přímo feroelektrických vlastností materiálu, schopnosti uchovávat zbytkovou polarizaci v jednom z několika metastabilní stavů krystalové mříže.

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

2.1.1 Nanášení vrstev

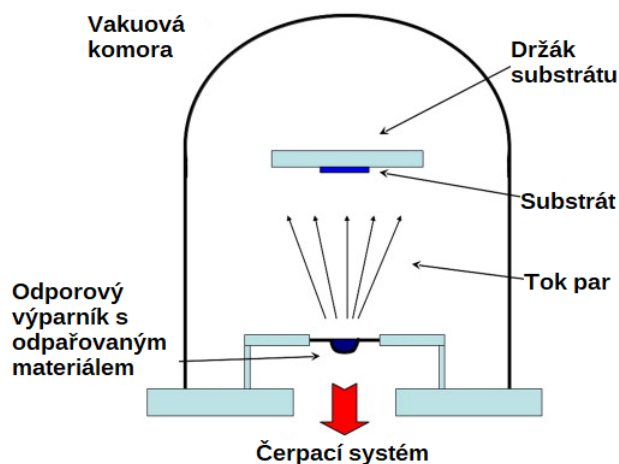
Nanášení tenkých vrstev je již velmi stará disciplína. Nicméně i přes své stáří se však tento obor stále velice dynamicky vyvíjí. Hledají se nové způsoby nanášení materiálů. Dle fyzikálního principu můžeme tyto metody rozdělit na *chemickou depozici z plynné fáze* (angl. Chemical Vapour Deposition – CVD), *fyzikální depozici z pevné fáze* (angl. Physical Vapour Deposition – PVD) a *sol-gel* metody. Vzhledem k vybavení na našem pracovišti budou dále popsány pouze PVD metody, konkrétně *napařování* a *naprašování*.

Napařování

Každá látka je charakterizována materiálovou konstantou zvanou *tenze nasycených par* (parciální tlak). Jedná se o tlak, při kterém jsou v jednosložkovém systému za dané teploty kapalná (či pevná) a plynná fáze v rovnováze. Povrch materiálu neustále opouštějí částice, látka se vypařuje. Dané teplotě a tlaku odpovídá určitá rychlost vypařování. Čím je teplota materiálu vyšší a tlak nižší, tím rychleji vypařování probíhá. Tohoto fyzikálního jevu využívá technika napařování. Nanášený materiál, je ve vakuové komoře zahříván na teplotu odpovídající žádané rychlosti napařování. Tlak v komoře musí být dostatečně nízký, aby střední volná dráha částic byla větší než vzdálenost výparníku a substrátu. Částice vypařované látky se tak v komoře

¹Například relativní permitivita BaTiO₃ je na 1 MHz $\epsilon_r = 12000$ (Cardarelli, 2018).

pohybují přímočaře a kondenzují na stěnách komory i na povrchu substrátu. Tím dochází k růstu tenké vrstvy. Ohřev materiálu na teplotu potřebnou k odpařování probíhá různými způsoby. Nejběžnější je odporový výparník, elektronové dělo a laser (Seshan, 2001). Je-li do vakuové komory připouštěn reaktivní plyn (N_2 , O_2), vznikají nitridové, respektive oxidové vrstvy.



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

Pro úspěšné napaření PZT je nutné si uvědomit, že jde o vícesložkovou směs. Každá její složka má obecně jinou tenzi par. Chceme-li nanést tenkou vrstvu PZT z jednoho výparníku, musíme vypařovací směs připravit s ohledem na jednotlivé parciální tlaky (těkavější složka bude mít ve směsi menší zastoupení, než by odpovídalo žádané stechiometrii.).

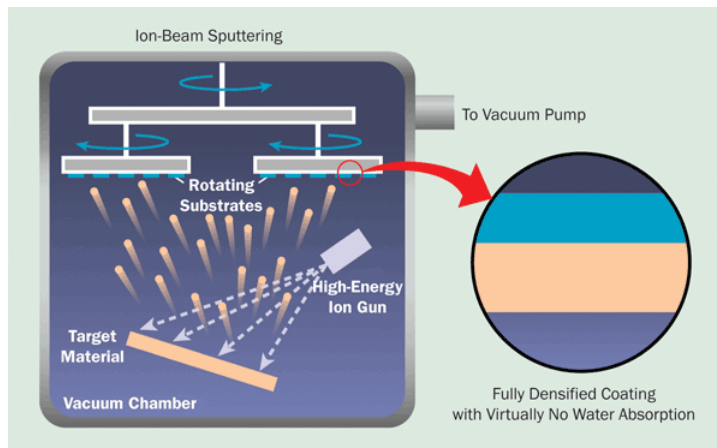
Naprašování

Další metoda nanášení tenkých vrstev se nazývá *naprašování*. Při napařování jsou atomy napařované látky uvolňovány do okolí energií svého tepelného pohybu. Při naprašování jsou vyráženy z povrchu urychlenými ionty pracovního plynu. Kinetická energie vyražené částice je řádově vyšší, což má za následek i zpravidla lepší vlastnosti vrstvy. Naprášené vrstvy mají obvykle nižší pórovitost a je možné nanést vrstvu se stejnými parametry za nižší teploty substrátu, čehož se využívá například při nanášení kovových vrstev na plasty. Je-li odprašovací terč připravený ve formě směsi či slitiny, budou z povrchu tohoto terče odprašovány atomy v přibližně stejném stechiometrickém poměru, jako jsou v něm zastoupeny². Tato vlastnost velmi zjednodušuje proces nanášení tenkých vrstev. Naprašováním se také dají nanášet obtížně tavitelné materiály.

Na obrázku 2.4 je schématicky znázorněn princip *naprašování iontovým dělem* (angl. Ion Beam Sputtering – IBS). Ve vnitřním prostoru děla je generováno plazma.

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

Z toho jsou následně pomocí iontové optiky extrahovány, urychleny a nasměrovány ionty pracovního plynu. Po opuštění prostoru děla je iontový svazek neutralizován elektrony vylétujícími z termoemisního vlákna a s vysokou kinetickou energií dopadá na terč, který rozprašuje. Jelikož je plazma preferenčně přítomno v iontovém děle, umožňuje tato technika nanášení vrstev při řádově nižších tlacích než magnetronové naprašování³.

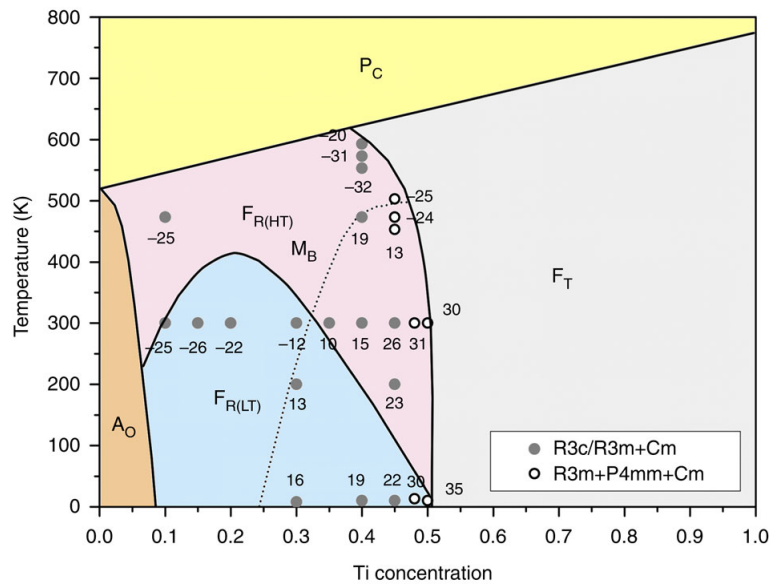


Obrázek 2.4: Naprašování iontovým dělem. Převzato z (Turner et al., 2015).

2.1.2 Chemické složení vrstev a důležitost stechiometrie PZT

PZT je tuhý roztok zirkoničitanu olovnatého (chemický vzorec PbZrO_3 , dále jen „PZ“) a titaničitanu olovnatého (chemický vzorec PbTiO_3 , dále jen „PT“) s chemickým vzorcem $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ kde $0 \leq x \leq 1$. Proměnná x určuje molární poměr složky PZ ve směsi PZT. Ten má společně s teplotou zásadní vliv na materiálové vlastnosti dané feroelektrické keramiky. Na obrázku 2.5 je zobrazen fázový diagram PZT v závislosti na termodynamické teplotě T a molárním podílu x . V horní části fázového diagramu, nad křivkou reprezentující Curievu teplotu, má krystalová mříž PZT kubickou symetrii. V tomto stavu je izotropní a ztrácí všechny vlastnosti vyplývající ze snížené symetrie. Z hlediska dielektrické a piezoelektrické odezvy PZT hraje klíčovou roli tzv. *morfortropní fázová hranice* (angl. Morphotropic Phase Boundary – MPB), což je teplotně nezávislá fázová hranice mezi tetragonální (pro $x < 0.48$) a rombickou (pro $x > 0.48$) symetrií krystalové mříže PZT. Její význam je jasný, uvědomíme-li si, že symetrie krystalové mříže definuje možné směry vektoru spontánní polarizace \mathbf{P}_s , které jsou dány minimem Landauova-Devonshirova (LD) termodynamickým potenciálu vzhledem k vektoru polarizace \mathbf{P} . Krystalová mříž PT v tetragonální symetrii má šest minim LD potenciálu definujících 6 směrů vektorů spontánní polarizace \mathbf{P}_s . Krystalová mříž PZ v rombické symetrii má osm

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



Obrázek 2.5: Fázový diagram PZT v závislosti na teplotě a složení. Převzato z (Zhang et al., 2014).

minim LD potenciálu definujících 8 odlišných směrů vektorů spontánní polarizace \mathbf{P}_s . V případě binárních směsí je celkový LD potenciál PZT roven lineární kombinaci LD potenciálů čistých složek PZ a PT. Krystalová mříž PZT se stechiometrickým poměrem odpovídajícím MPB je na rozhraní mezi tertagonální a rombickou symetrie a tedy strukturně nestabilní. Termodynamicky lze tuto situaci popsat tak, že v oblastech MPB má LD potenciál PZT 14 velmi mělkých minim vzhledem k vektoru polarizace \mathbf{P} . Energetická bariéra mezi těmito minimy je poměrně malá. Překlopení spontánní polarizace z jednoho stavu do druhého je tak možné docílit i malým elektrickým polem. Strukturální nestabilita krystalové mříže PZT v oblasti MPB je tedy příčinou silné dielektrické a piezoelektrické odezvy PZT, což je s výhodou využíváno v dielektrických a elektromechanických aplikacích (Jaffe, 2012).

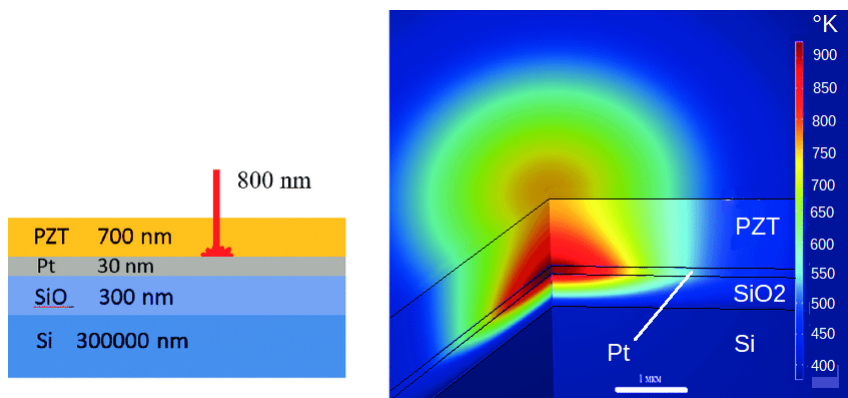
2.2 Nanášení PZT za redukované teploty substrátu

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

2.2.1 Lokální žíhání

Autoři článku (Donohue et al., 2003) popisují způsob lokálního žíhání, kdy ozařují substrát výkonným pulsním laserem. Délka pulsu je zvolena tak, aby došlo k do-

statečnému zahřátí tenké vrstvy, nikoliv však substrátu. V článku (Chu et al., 2004) ozařují tímto způsobem přímo rostoucí vrstvu a získávají perovskitovou fázi již při 350 °C⁴. Na obrázku 2.6 je v levé části vidět principiální schéma lokálního žíhání PZT vrstvy femtosekundovým laserem. V pravé části je modelované teplotní pole. Je dobře patrné, že zde platinová elektroda působí i jako výborný reflektor infračerveného záření a chrání substrát před účinky tepelného záření.



Obrázek 2.6: Modelování teplotního pole při žíhání PZT vrstvy FS laserem. Převzato z (Sherstyuk et al., 2015).

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

2.2.2 Plazmové procesy

V článku (Suchaneck et al., 2009) bylo demonstrováno nanášení PZT na kaptonovou folii radiofrekvenční plazmovou tryskou. Jako spodní elektroda sloužila měděná vrstva s adhezní vrstvou TiO₂. Stechiometrie vrstvy byla řízena změnou předpětí přiloženého na substrát a jeho vzdáleností od plazmové trysky. Autoři popisují mechanismus vzniku perovskitové struktury tenké vrstvy následovně: plazmová tryska umožňuje vznik perovskitových nanoklastrů již v plynné fázi a následně dochází k depozici na studený povrch substrátu. Co se týče struktury byla nanosená vrstva směsí perovskitu s pyrochlorem, nicméně vykazovala feroelektrické vlastnosti.

⁴Zde je třeba upozornit, že se jedná o teplotu substrátu, samotná vrstva nanosené feroelektrické keramiky je reálně vystavena teplotě potřebné k žíhání, tj. nad 600 °C.

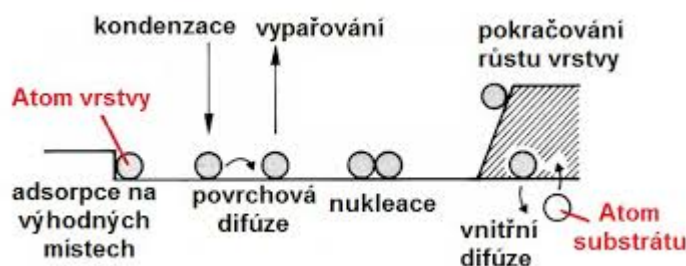
3 Stanovení cílů disertační práce

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

3.1 Hypotéza o pozitivním vlivu IBAD na snížení krystalizační teploty PZT

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

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



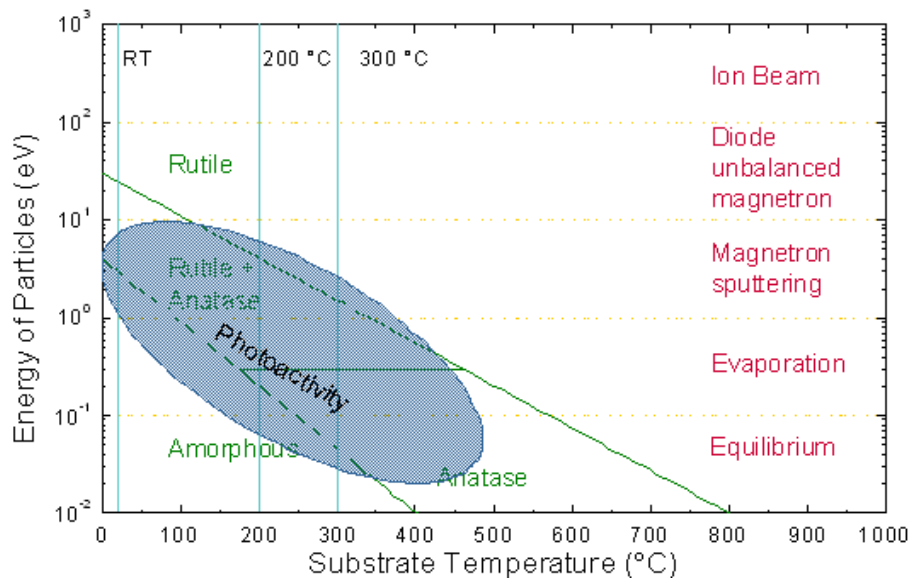
Obrázek 3.1: Mechanismus růstu tenké vrstvy. Převzato z (Krajňák, 2017)

povrchu¹. Zachycením částice na substrátu ovšem její pohyb nekončí. Vzdálenost, kterou může na jeho povrchu ještě urazit než zaujme svou finální pozici, popisuje veličina zvaná difuzní délka l . Ta je závislá na parametrech depozice, především na energii dopadajících částic, teplotě a materiálu substrátu, energetických bariérách nebo drsnosti povrchu. Konec pohybu částice nastává po vyčerpání její energie. Čím vyšší má částice energii, tím větší je její difuzní délka a tedy i šance na nalezení energeticky nejvýhodnější pozice. Pokud chceme teplotu substrátu redukovat, musíme pro zachování difuzní délky zvýšit energii dopadajících částic. V této práci bude

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

zkoumána možnost dodávání rostoucí vrstvě energii prostřednictvím dopadajících iontů pracovního plynu, tzv. *iontovou asistencí*. Velikost dodané energie je ale třeba zvolit správně. Od určité hodnoty se zvyšuje pravděpodobnost odprášení částice z povrchu. Ionťová asistence může také rozrušovat již vzniklá nukleační centra.

Pozitivní vliv ionťové asistence na krystalizaci vrstvy byl již potvrzen u mnoha jiných materiálů. Příkladem může být TiO_2 . Na obrázku 3.2 je znázorněna fázový



Obrázek 3.2: Struktura TiO_2 v závislosti na energii dopadajících částic a teplotě substrátu. Převzato z (Manova et al., 2010).

diagram TiO_2 vrstvy v závislosti na teplotě substrátu a energii dopadajících částic. TiO_2 může krystalovat ve dvou konfiguracích krystalové mřížky: *anatase* a *rutil*. Ve fázovém diagramu jsou znázorněny typické rozsahy energií částic formujících tenkou vrstvu pro různé techniky depozice. Je zřejmé, že například při napařování lze rutilu dosáhnout orientačně při teplotě 350 °C. Při napařování ionťovým dělem jsou energie částic řádově vyšší a rutilu je dosahováno již při pokojové teplotě.

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

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

3.2 Cíle práce

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

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

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

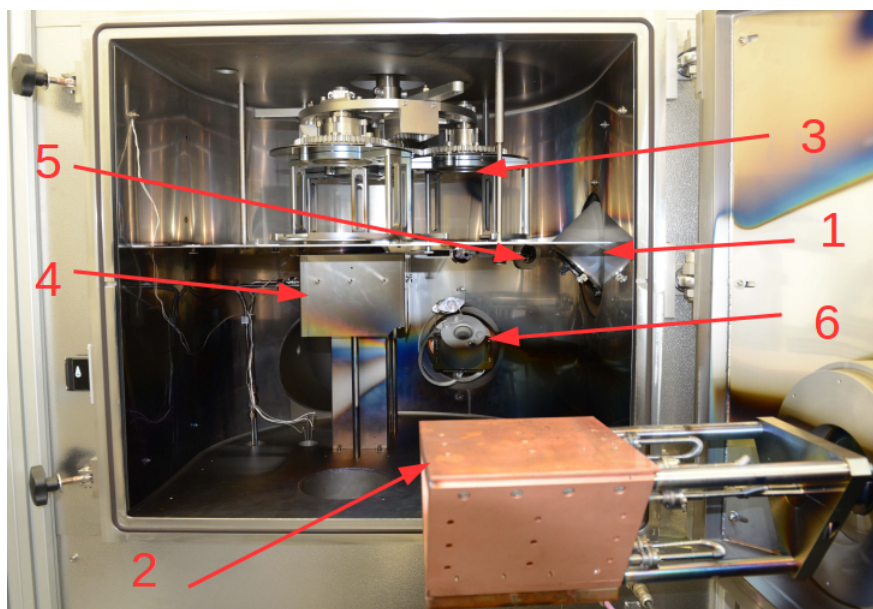
1. Konstrukce a kalibrace Faradayovy sondy pro měření fyzikálních charakteristik iontových svazků.
2. Návrh a demonstrace metody přesného řízení stechiometrie naprašování PZT v systému s iontovým dělem.
3. Provedení teoretického odhadu materiálových parametrů, tzv. výtěžností naprašování, kovů použitých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

4 Popis technologie naprašování tenkých vrstev PZT

V této kapitole bude uveden popis *duálního naprašovacího systému vybaveného iontovou asistencí* (angl. Dual Ion Beam Sputtering – DIBS), na kterém probíhalo nanášení PZT vrstev. Jeho popis je nezbytný k pochopení kontextu výsledků vědeckých aktivit prezentovaných v této disertační práci.

4.1 Duální naprašovací systém s iontovou asistencí

Naprašování s iontovou asistencí je technika spojující depozici iontovým dělem s iontovou asistencí. Jde tedy vlastně o IBS systém obohacený o asistenční iontové dělo. Fotografie našeho systému s popisem je na obrázku 4.1. Naprašování probíhá



Obrázek 4.1: Fotografie DIBS systému.

mřížkovým iontovým dělem KDC75 (1). Pracovním plynem naprašovacího děla je argon. Terče jsou umístěny na otočném vodou chlazeném držáku (2), který má tři pozice. Otáčení držáku je zajištěno krokovým motorem. Naklápěním držáku je tedy

možné řídit úhel dopadu iontů na terč. Standardně je terč vodorovně, což znamená, že ionty dopadají na terč pod úhlem 45° . V horní části komory je otočný držák substrátu s nezávislým planetovým pohybem (3) a ohřívač substrátu (4). Depoziční rychlost a aktuální tloušťka vrstvy je měřena krystalovou mikrováhou (5). V zadní části komory je umístěno asistenční iontové dělo EH400HC (6). Vakua je dosahováno dvoustupňovým čerpacím systémem (šroubová vývěva a turbomolekulární vývěva s kryopastí). Maximální teplota dosažitelná ohřevem je 300°C .

4.1.1 Primární odprašovací iontové dělo – KDC75

Primárním naprašovacím dělem je KDC75 od firmy Kaufman & Robinson umístěné v boku vakuové komory. Pracovní plyn (argon) je s řízeným průtokem připouštěn do děla, kde je pomocí vysokého napětí ionizován. Ionty jsou následně urychleny napětím přivedeným na mřížku. Poté co svazek opustí dělo, mu jsou prostřednictvím neutralizátoru¹ dodány elektrony pro vznik makroskopicky neutrálního plazmatu. Iontový svazek dopadá na terč a kinetickou energii svých iontů odprašuje jeho povrch do prostoru vakuové komory. Část energie se vstřebává do samotného terče, čímž roste jeho teplota a je tedy nutné ho chladit.

Základní parametry jsou dané konstrukcí iontového zdroje. Jelikož se jedná o mřížkový zdroj, kinetická energie iontů se nastavuje urychlovacím napětím² U_b . Množství iontů dopadajících na terč se nastavuje řízením proudu svazku I_b . Hodnoty urychlovacího napětí mohou být v rozpětí 100 – 1200 V. Maximální hodnota iontového proudu děla je 250 mA.

4.1.2 Asistenční iontové dělo – EH400HC

Z hlediska této práce je nejdůležitější technologickou součástí komory takzvané *asistenční iontové dělo*. Jeho důležitost spočívá v tom, že může pozitivně ovlivnit krystalizaci rostoucí vrstvy PZT. Ověření této hypotézy je hlavním cílem této práce. Tato myšlenka i obecný princip funkce děla byl již podrobně vysvětlen v části 3.1.

Specifikem tohoto děla je, že k neutralizaci iontového svazku využívá elektronový zdroj s dutou katodou. Výhodou tohoto způsobu neutralizace je, že při použití reaktivního pracovního plynu odpadá častá výměna termoemisního vlákna. Použití reaktivního plynu (v našem případě O_2) má svůj význam. Při naprašování PZT z kovových terčů je potřeba rostoucí vrstvu okysličit. Zároveň je žádoucí připouštět do vakuové komory co nejmenší objem plynu. Použijeme-li k okysličení vrstvy kyslík ionizovaný asistenčním dělem, můžeme snížit jeho parciální tlak ve vakuové komoře

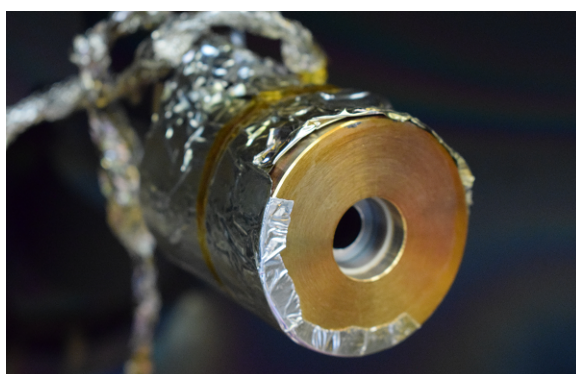
¹Neutralizátor svazku je realizován termoemisním vláknem.

²Při $U_b = 1000\text{ V}$ mají ionty energii 1000 eV.

a to při stejném oxidačním účinku na vrstvu. Snížení tlaku v komoře má přímý pozitivní vliv na čistotu a porozitu vrstvy.

Měření charakteristik iontového svazku

Základními ovládacími parametry jsou napětí a proud výboje (U_D resp. I_D) a také druh pracovního plynu. Na rozdíl od mřížkového zdroje není u této konstrukce děla tak přímočará souvislost mezi urychlovacím napětím a energií iontů. Navíc je svazek tohoto děla rozbíhavý a tak lze jen odhadnout proudovou hustotu svazku v daném místě. Bohužel se přitom jedná o parametry, které jsou pro kvality vrstev naprosto zásadní.



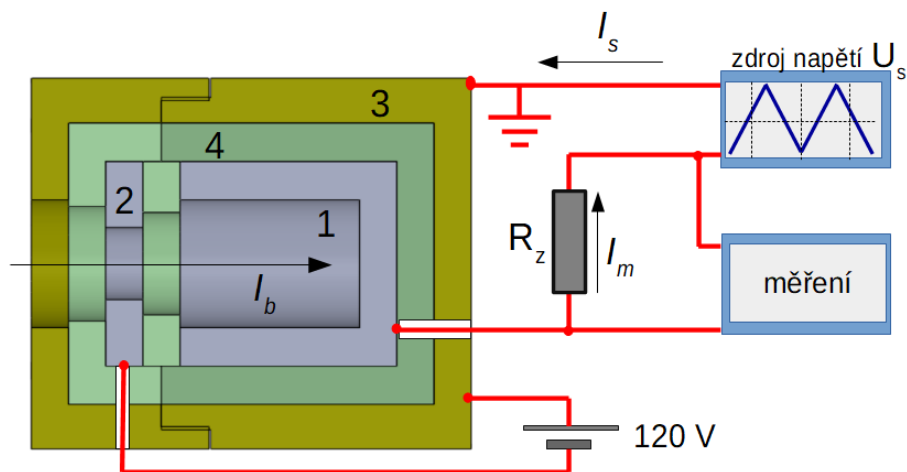
Obrázek 4.2: Fotografie Faradayovy sondy vyrobené v rámci řešení této disertační práce.

Z toho důvodu bylo provedeno měření parametrů iontového svazku. K tomu účelu byla navržena a vyrobena jednoduchá varianta Faradayovy sondy.³ Řez Faradayovou sondou je zobrazen na obrázku 4.3. Fotografie zkonstruované sondy je na obrázku 4.2. Srdcem této sondy je vodivý lapač (1) sloužící k zachytávání iontů, které přiletí skrz otvor⁴ deflektoru (2), na který je přivedeno záporné předpětí. Deflektor pomáhá omezovat zkreslení měření způsobené dopadajícími a zpětně odraženými elektrony⁵. Celá sonda je uzavřena v uzemněném kovovém pouzdře (3). Všechny kovové části jsou od sebe separovány pomocí teflonové izolace (4). Ion, který dopadne na kovovou stěnu lapače, rekombinuje. Obvodem tak teče proud I_b , jehož integrací v čase můžeme získat informaci o počtu iontů N dopadlých na stěny lapače za čas t . Přivedeme-li na lapač kladné předpětí, například 100 V, budou ionty mající energii menší než 100 eV odpuzeny. Měřený proud bude tedy generován pouze ionty s energií vyšší než 100 eV. To lze elegantně využít ke skenování distribuce energie iontového svazku.

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

⁴Průřez otvoru je 1 cm². Proudovou hustotu j tak měříme přímo v jednotkách $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

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



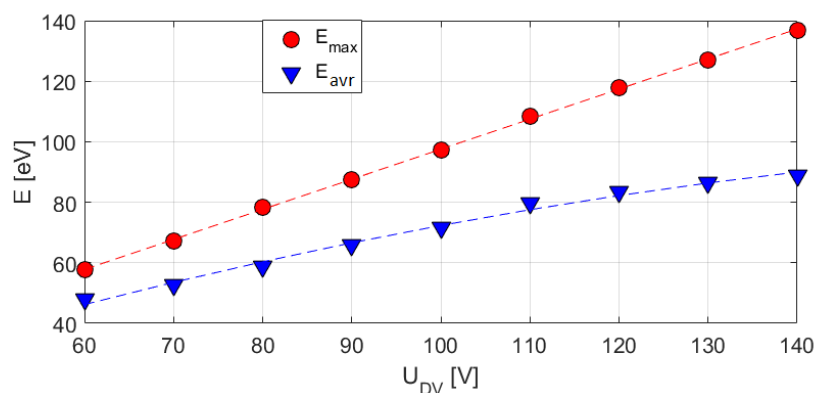
Obrázek 4.3: Řez Faradayovy sondy se schematickým znázorněním měření.

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

$$I_m = I_b + I_s = I_b + C_f \frac{dU_s}{dt}, \quad (4.1)$$

kde C_f je kapacita Faradayovy sondy a kabelového vedení, která změřena před spuštěním iontového svazku, kdy obvodem teče pouze proud I_s . Proud I_b získáme tak, že od změřeného I_m odečteme zaznamenaný průběh I_s . Derivací I_b podle napětí U_s získáme distribuci energie iontů měřeného svazku.

Srovnáme-li parametry U_D a maximální energii iontů v grafu 4.4 je zřejmé, že lze maximální energii iontů velice dobře odhadnout tak, že $E_{\max} \approx U_D$. Pro střední energii iontů pak platí téměř v celém pracovním rozsahu děla $E_{\text{avr}} \approx 0,7 \times U_D$.



Obrázek 4.4: Závislost E_{\max} a E_{avr} na napětí výboje U_D (pozice 3).

5 Studium přímého naprašování PZT vrstvy z keramického terče

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

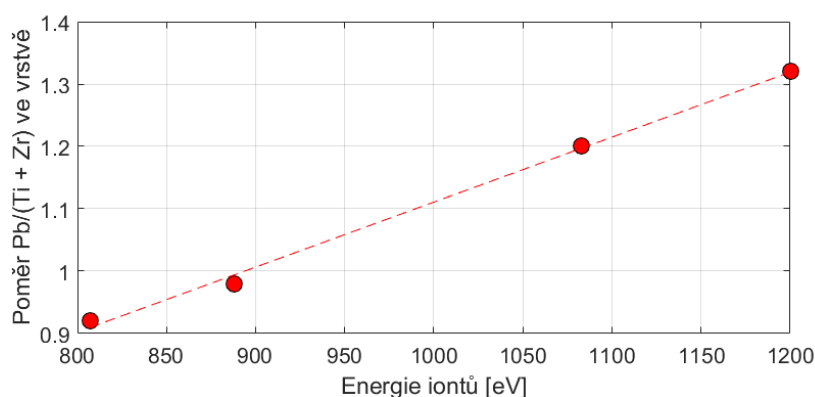
5.1 Vliv iontových děl

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

Primární dělo KDC75 - vliv energie iontů

Pro určení vlivu energie argonových iontů primárního děla byla připravena série vzorků (PZT na Si substrátech) při různých výkonových hladinách odprašovacího děla. Vzorky byly podrobeny chemické analýze a z výsledných dat je jasně patrné, že se zvyšující se energií iontů dopadajících na terč, roste zastoupení olova ve vrstvě

(viz. graf 5.1), zatímco koncentrace zirkonu a titanu odpovídá koncentraci těchto materiálů v terči. Nanesená tloušťka byla u všech vzorků 380 nm a teplota substrátu byla 110 °C.

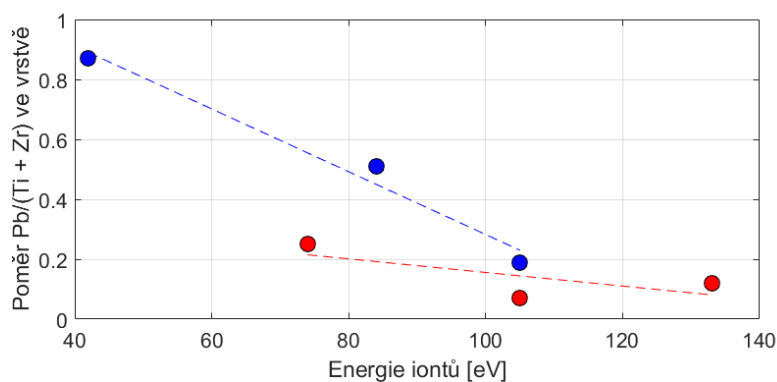


Obrázek 5.1: Vliv energie iontů KDC75 na poměr Pb/(Ti + Zr).

Tento jev souvisí s vyšší *výtěžností naprašování* PbO (Remiens et al., 1995) oproti oxidům zirkonu a titanu a také s postupným ustalováním rovnováhy povrchu terče. O *výtěžnosti naprašování Y* bude podrobně pojednávat kapitola 6.1.2. Prozatím stačí jen informace, že se jedná o veličinu udávající průměrný počet částic terče odprášených jednou částicí projektilu.

Asistenční dělo

Stejný trend ukázaly i experimenty, při nichž bylo použito asistenční iontové dělo bombardující povrch substrátu při depozici. Vliv energie iontů byl zkoumán na sadě šesti vzorků. Iontová asistence může z principu způsobovat sekundární odprášení materiálu z povrchu substrátu. Platí zde relace, že čím vyšší je energie dopadajících iontů, tím výraznější vliv hraje sekundární odprášení. Graf 5.2 ukazuje poměr



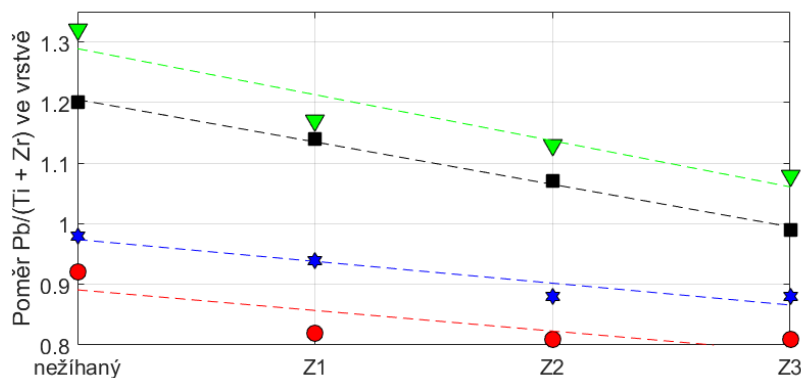
Obrázek 5.2: Vliv energie iontů EH400HC na poměr Pb/(Ti + Zr).

olova v závislosti na střední energii iontů EH400HC. Srovnáme-li grafy 5.1 a 5.2,

je zde dobře patrný opačný účinek obou děl. Vyšší energie iontů primárního děla (KDC75) způsobuje větší přebytek Pb ve vrstvě a částečně tak kompenzuje jeho ztrátu způsobenou asistenčním zdrojem.

5.2 Vliv žíhacího procesu

Účelem žíhání je převést nanosenou vrstvu do žádané krystalické struktury, přičemž dynamika krystalizace vrstvy je způsobem žíhání silně ovlivněna. Vzorky byly v našem srovnání podrobeny třem různým žíhacím cyklům. U všech tří je konečná teplota 650 °C. U Z1, Z2 a Z3 roste teplota s rychlostí 50 °C/h resp. 300 °C/h resp. 600 °C/h. Vzájemné porovnání, kdy srovnávacím kritériem je únik olova při žíhání, je v grafu 5.3. U všech čtyř vzorků je prokazatelná souvislost mezi délkou žíhacího cyklu a velikostí úbytku olova.



Obrázek 5.3: Vliv různých žíhacích křivek na poměr Pb/(Ti + Zr).

5.3 Shrnutí

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

6 Řízení stechiometrie vrstvy v systému IBS s jedním dělem

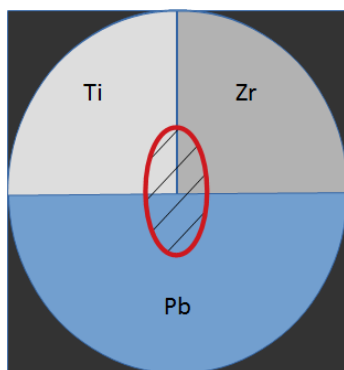
Z výsledků experimentů se vzorky nanesenými pomocí keramického terče vyplynula nutnost kompenzovat výrazné úbytky olova v rostoucí PZT vrstvě. DIBS systém se stávajícím technologickým vybavením z principu žádnou možnost řízení složení vrstvy neumožňuje. Jedinou konvenční možností jak zvýšit koncentraci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

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

6.1 Kovový segmentový terč

Konstrukce tohoto terče, který je původním výsledkem této práce, vychází z předpokladu, že iontový svazek má v místě dopadu nezanedbatelný průřez přibližného tvaru elipsy. Složíme-li terč ze segmentů, jejichž společný styčný bod umístíme do oblasti dopadu iontového svazku, může situace vypadat jako na obrázku 6.1. Zde je plocha, na kterou dopadá svazek ohraničena červeně. Je zřejmé, že je exponovaná plocha dostatečně velká k tomu, aby zahrнула všechny tři materiály.

Za předpokladu, že se změna stechiometrického poměru nanášené směsi odvíjí mimo jiné i od změny poměru ploch jednotlivých materiálů exponovaných iontovým svazkem, lze chemické složení vrstvy cíleně měnit prostým vzájemným posuvem svazku a terče. Předpokládanou závislost poměru olova vůči zirkonu s titanem v



Obrázek 6.1: Možné rozložení materiálů děleného terče. Plocha kam orientačně dopadá iontový svazek je vyznačena červeně.

oblaku odprášených částic nad terčem je možné odhadnout na základě znalosti (i) velikosti ploch jednotlivých segmentů S_{Pb} , S_{Zr} a S_{Ti} děleného kovového terče, na který dopadá svazek, (ii) plošné závislosti proudové hustoty svazku na povrchu terče $j(\mathbf{x})$, kde \mathbf{x} je poloha bodu na povrchu terče, a (iii) na materiálových konstantách zvaných *výtěžnost naprašování* (angl. Sputtering Yield) materiálu Y_{Pb} , Y_{Zr} , Y_{Ti} .

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

$$Y = \frac{N_{\text{sputter}}}{N_{\text{impact}}}. \quad (6.1)$$

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

$$\frac{N_{Pb}}{N_{Ti+Zr}} = \frac{Y_{Pb} \int_{S_{Pb}} j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_c) dS(\mathbf{x})}{Y_{Ti} \int_{S_{Ti}} j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_c) dS(\mathbf{x}) + Y_{Zr} \int_{S_{Zr}} j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_c) dS(\mathbf{x})}, \quad (6.2)$$

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

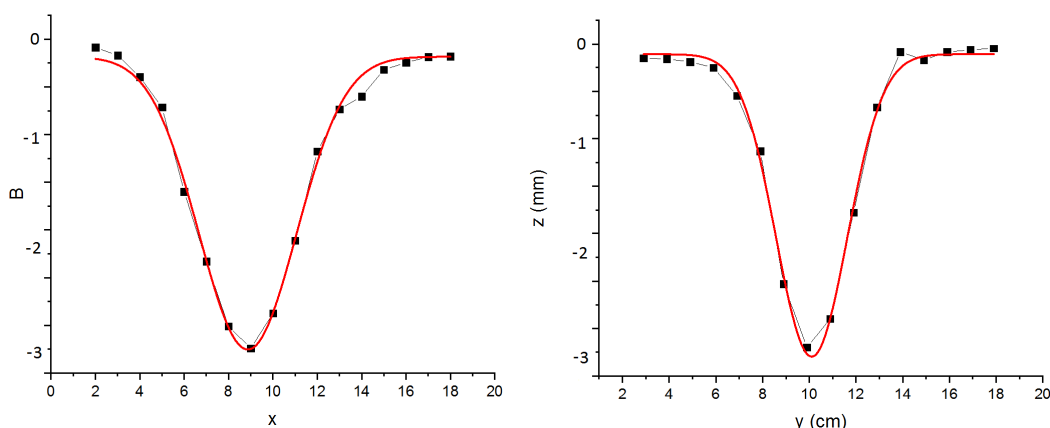
Pro konstrukci a určení definitivního uspořádání děleného terče, je tedy potřeba znát prostorovou distribuci proudové hustoty svazku j primárního iontového děla v rovině terče a výtěžnosti naprašování jednotlivých odprašovacích materiálů Y_{Pb} , Y_{Zr} a Y_{Ti} .

6.1.1 Měření distribuce iontového svazku

K měření distribuce posloužil již značně erodovaný křemíkový terč. Dále bylo využito faktu, že od proudové hustoty iontového svazku se přímo odvíjí množství

odprašného materiálu v daném místě terče. Úloha stanovení proudové hustoty se tedy transformovala do úlohy měření hloubkového profilu kráteru v centru terče.

Řezy rovnoběžné s osou X resp. Y procházející nejhlubším místem kráteru jsou na obrázku 6.2 proloženy odpovídajícími Gaussovými křivkami. Společný vrchol proložených křivek nám tedy udává pozici středu iontového svazku v rovině terče. V následující části práce bude předpokládáno, že normalizovaný hloubkový profil



Obrázek 6.2: Profily kráteru v osách X a Y . Červená křivka znázorňuje proloženou Gaussovou funkci.

kráteru odpovídá normalizované proudové hustotě j v rovině terče.

6.1.2 Určení výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr a Ti terč

Při odhadu výtěžností naprašování byla použita Sigmundova teorie (Sigmund, 1969) v upravené formě dle Yamamury (Yamamura – Tawara, 1996). Dle ní byla spočtena výtěžnost pro případ kolmého dopadu argonových projektilů na terč. V našem případě je úhel dopadu $\theta = 45^\circ$. Pro tyto případy byla použita empirická rovnice navržená Yamamurou v publikaci (Yamamura – Shindo, 1984). Do zmíněných rovnic byly postupně dosazeny hodnoty pro zirkon, titan, olovo, železo a měď. Jako pracovní plyn byl použit argon. Energie odprašovacích iontů byla volena od 400 do 800 eV, výsledné Y pro jednotlivé materiály jsou uvedeny v tabulce 6.1.

Za povšimnutí zde stojí, že výtěžnost oloveného terče Y_{Pb} je (při dopadu pod úhlem 45° a energií Ar iontů 400 eV) přibližně 3,6-krát větší než činí součet výtěžností $Y_{Zr} + Y_{Ti}$. Se zvyšující se energií argonových iontů postupně poměr $Y_{Pb} : (Y_{Zr} + Y_{Ti})$ klesá. Poměr $Y_{Zr} : Y_{Ti}$ se blíží jedné a to v celém rozsahu energií.

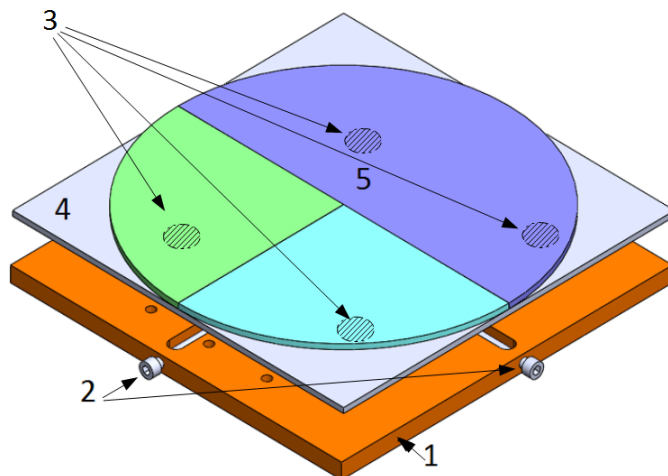
Na základě informací o profilu iontového svazku a hodnot výtěžností naprašování lze přistoupit k návrhu a realizaci segmentového terče.

Tabulka 6.1: Vypočítané výtěžnosti naprašování pro Pb, Zr a Ti terče (Ar projektil).

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

6.1.3 Mechanický posuv terče

Jak bylo zmíněno výše, řízení stechiometrie PZT vrstvy bude zajišťovat vzájemný posuv iontového svazku a naprašovacího terče. Na základě několika neúspěšných experimentů s elektrostatickým vychylováním iontového svazku byla raději vybrána varianta stacionárního svazku a mechanického posuvu terče. Jednotlivé jeho segmenty jsou uspořádány tak, aby při poloze středu svazku ve středu terče, byly poměry jejich ploch 50 : 25 : 25 (Pb, Zr, Ti). Uspořádání materiálů dovoluje řídit poměr Zr/Ti a Pb/(Ti + Zr) nezávisle¹. Na obrázku 6.3 je znázorněna výsledná podoba terče, mechanismus posuvu a celá skladba terčové plotny. Na vodou chlazeném držáku je



Obrázek 6.3: Výsledná podoba terče, skladba terčové plotny.

přišroubována měděná plotna (1), ta má v sobě v ose x a y šrouby fungující jako šnekový pohon posuvu (2) a zespoda uložení pro čtyři neodymové magnety² (3). Posuvná část se skládá z železné feromagnetické desky (4) a nalepených terčových

¹Posuvem kolmo ke svazku se nastavuje poměr Zr/Ti a posuvem terče podél osy se nastavuje Pb/(Ti + Zr)

²Curieova teplota neodymových magnetů se pohybuje okolo 90 °C. Je tedy potřeba dbát na správné chlazení.

segmentů (5). Jako mazivo a zároveň přípravek pro zlepšení přestupu tepla je mezi stacionární a posuvnou deskou použit grafitový prášek. Posuv je možný v obou osách ± 30 mm.

6.2 Simulace složení a homogenity tloušťky vrstev

Pro účely ověření realizovatelnosti myšlenky řídit stechiometrii směsi posuvem terče byl v prostředí Matlab vytvořen simulační model. Jelikož se tato úloha do velké míry kryje i s úlohou určení homogenity tloušťky vrstvy, byla simulace koncipována tak, aby pokryla obě současně. Cílem simulace tedy bylo:

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

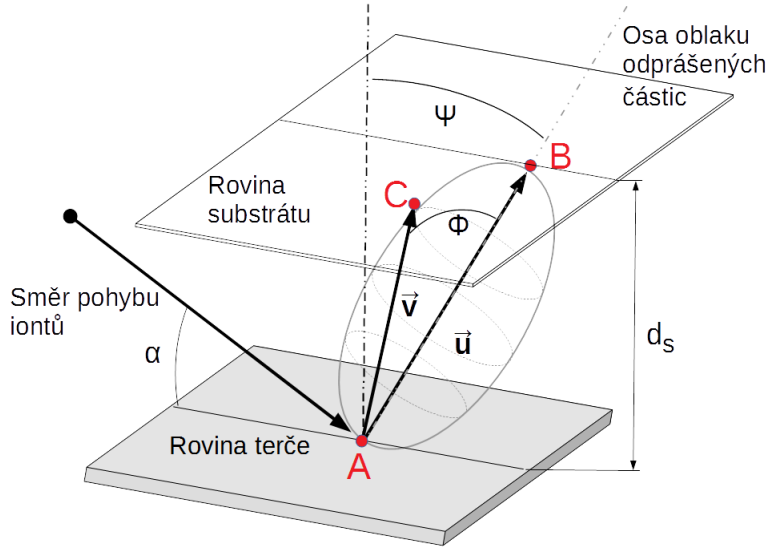
6.2.1 Principy modelu odprašování ze složeného terče

Obecně je model odpařovacího zdroje vystavený na dvou základních předpokladech. První popisuje úhlovou vyzařovací charakteristikou malého plošného světelného zdroje pomocí *Lambertova kosinového zákona*. Druhým principem je *Zákon převrácených čtverců*. Kombinací obou těchto principů získáme jednoduchý model, popisující oblak částic materiálu nad výparníkem pomocí skalárního pole:

$$D(\phi, r) = \frac{D_0 \cdot \cos(\phi)}{r^2}. \quad (6.3)$$

Zde $D(\phi, r)$ je plošná hustota částic letících ve směru ϕ (vztaženo k normále plošného zdroje) a vzdálenosti r od zdroje. Tím máme určenou hustotu částic v každém místě poloprostoru. Takto vytvořený model je velice zjednodušený. V obecném případě je úhlové rozložení oblaku částic lépe popsáno spíše pomocí $\cos^n(\phi)$ distribuce, kde n udává míru jeho anizotropie. U systémů IBS je navíc vlivem iontového svazku dopadajícího na terč, obecně nejčastěji pod ostrým úhlem³, oblak odprašovaného materiálu vychýlen do směru průmětu pohybu iontů v rovině terče.

³V případě našeho IBS systému pod úhlem 45° .



Obrázek 6.4: Schématické znázornění geometrických vztahů mezi odprašovacími zdrojem a substrátem.

Na základě výše popsaných principů, byl vytvořen model malého plošného odprašovacího zdroje. Pro názornost budeme při jeho popisu vycházet z obrázku 6.4. Je zde vyznačen směr pohybu dopadajících iontů do bodu $A = [a_1, a_2, a_3]$ v rovině terče a izoplocha znázorňující množinu bodů, ve kterých je hodnota hustoty částic D shodná. Dále je zde vyznačena rovina substrátu, na kterou odprášené částice dopadají. Plochy terče a substrátu jsou rovnoběžné a jejich vzdálenost označíme jako d_s . Průsečík osy izoplochy se substrátovou rovinou je v bodě $B = [b_1, b_2, d_s]$. Plošná hustota $D_0(A)$ v bodě A je daná proudovou hustotou iontového svazku $j(A)$ a výtěžností materiálu $Y(A)$ v daném místě. Místo v rovině substrátu, ve kterém chceme zjistit hodnotu hustoty částic označíme písmenem $C = [c_1, c_2, d_s]$. Definujeme-li vektory $\mathbf{u} = \vec{AB}$ a $\mathbf{v} = \vec{AC}$, pak můžeme zapsat rovnici pro hustotu D v bodě C takto:

$$D(C) = Y(A)j(A) \left(\frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}}{|\mathbf{u}||\mathbf{v}|} \right)^n \cdot \frac{1}{|\mathbf{v}|^2}. \quad (6.4)$$

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

$$b_1 = a_1, \quad (6.5)$$

$$b_2 = a_2 + (d_s) \tan(\psi), \quad (6.6)$$

$$b_3 = d_s. \quad (6.7)$$

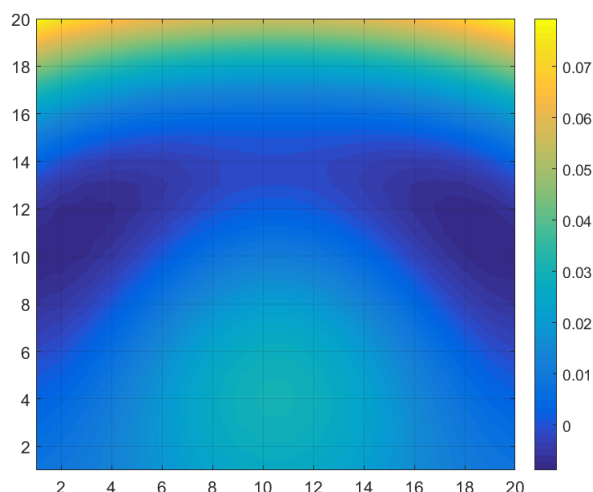
Je zřejmé, že touto aproximací nelze *velký plošný zdroj* uspokojivě nahradit. Obzvlášť v našem případě, kdy máme terč složený ze tří různých materiálů. Rovnici (6.4) můžeme ale chápat jako popis elementárního zdroje. Celou plochu *velkého naprašovacího zdroje* pak můžeme diskretizovat a jednotlivé její elementy popsat právě rovnicí pro malý elementární zdroj. Oblaky částic těchto elementárních zdrojů pak budou superponovat v oblak ekvivalentního velkého zdroje.

6.2.2 Numerické parametry modelu a jeho kalibrace

Pevné parametry modelu jsou dané geometrickým rozložením ve vakuové komoře. Vzdálenost substrátu od terče $d_s = 220$ mm. Plocha terče je diskretizována na elementy o délce strany 1 mm (každý prvek terčové matice tak představuje čtvercovou plošku s plochou 1 mm^2). Plocha substrátu je rozdělena na elementy o délce strany 1 cm. Dále jsou v našem modelu zavedeny dva parametry, které je potřeba kalibrovat tak, aby numerické hodnoty dané rovnicí (6.4) měly minimální odchylku od experimentálně určených hodnot. Jedná se o úhel odklonu osy oblaku částic od terčové normály ψ a exponenciální faktor n . Nastavování těchto parametrů probíhalo na základě porovnávání rozložení tloušťky vrstvy nanesené na substrát s rozložením vypočítaným pomocí simulace. Po nalezení optimálních hodnot ψ a n , byla správnost modelu ověřena srovnáním predikovaného a reálně změřeného složení PZT vrstvy.

Homogenita tloušťky vrstvy

Aby mohl být zanedbán vliv výtěžnosti naprašování, byl v simulaci i experimentu použit homogenní terč z materiálu TiO_2 . Na rovinný *stacionární* byla nanášena vrstva TiO_2 . Substrát byl poté rozdělen čtvercovou sítí na centimetrové oblasti a pomocí spektroskopické elipsometrie byly určeny tloušťky této vrstvy v jednotlivých čtvercích. Takto získaná tloušťková distribuce byla poté porovnávána s distribucí predikovanou modelem. Nejlepší shoda nastala při parametrech $\psi = 31,5^\circ$ a $n = 2,25$. Na obrázku 6.5 je pro tyto hodnoty parametrů uveden rozdíl mezi simulovanou a referenční distribucí tloušťky vrstvy v rovině substrátu. Hodnoty uvedené u barevné škály jsou přímo chyby modelu v daném místě substrátu v procentech. Je zde



Obrázek 6.5: Rozdíl simulované a změřené homogenity tloušťky vrstvy (pro $\psi = 31,5^\circ$, $n = 2,25$).

vidět, že maximální chyba v celé oblasti substrátu s rozměry 200×200 mm činí 8 %.

Omezíme-li vyšetřovanou plochu substrátu na čtverec 100×100 mm, je maximální chyba dokonce pouze 3,5 %.

Poměrové zastoupení Pb, Zr a Ti ve vrstvě

V kapitole 6.1.2 byly na základě Yamamurových vztahů určeny předpokládané výtěžnosti naprašování (pro kovy: Pb, Zr, Ti, Cu, Fe). Je třeba zdůraznit, že se jedná zřejmě o nejkritičtější část našeho modelu. Reálná výtěžnost může být totiž značně ovlivněna podmínkami v komoře. Povrch terče vystavený působení kyslíku bude částečně oxidovat (může dojít k tzv. *otrávení terče*), což bude Y jednotlivých materiálů významně redukovat⁴.

Abychom se s těmito špatně odhadnutelnými jevy vypořádali, bylo nutné experimentálně ověřit závislost složení vrstvy na pozici terče a porovnat ji s výsledkem simulace. Výsledkem bude kalibrace Y materiálů terče. K tomu účelu byly naprášeny dvě sady vzorků. První sada měla za úkol ověřit složení směsných kovových vrstev. Druhá určit složení oxidických vrstev nanesených technikou reaktivního naprašování. Kovové vrstvy byly z důvodu snížení jejich reaktivity se zbytkovou atmosférou ve

Tabulka 6.2: Experimentálně získané poměry $Pb = Pb/(Ti + Zr)$, $Zr = Zr/(Ti + Zr)$ a $Ti = Ti/(Ti + Zr)$ v závislosti na rozdílu polohy středu iontového svazku a terče. Pb_{sim} jsou poměry získané simulací. Energie iontů odprašovacího děla byla při nanášení 800 eV.

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

vakuové komoře nanášeny za pokojové teploty. Dielektrické vrstvy byly nanášeny s iontovou asistencí s kyslíkem jako pracovním plynem, energií iontů $E_{avr} = 50$ eV, a proudovou hustotou ve středu substrátu $j = 200 \mu A/cm^2$. Teplota substrátu byla

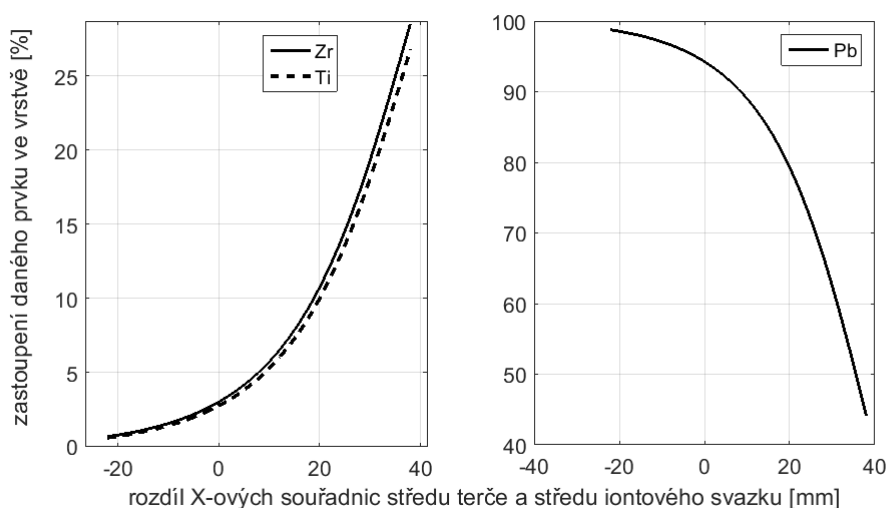
⁴O takzvaném otrávení terče v průběhu reaktivního naprašování je možné se více dočíst v (Güttler et al., 2004).

120 °C. Lokální chemická analýza pořízených vzorků byla provedena pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na TUL.

Orientační poměry složek Pb, Zr a Ti u jednotlivých vzorků odpovídající vzájemným pozicím svazku a terče jsou v tabulce 6.2. Srovnáním naměřených hodnot s hodnotami predikovanými simulací je vidět, že pro kovové vrstvy je poměr $Y_{\text{Pb}} : (Y_{\text{Ti}} + Y_{\text{Zr}})$ v modelu oproti skutečnosti přibližně $2\times$ nadhodnocen. Naopak vrstvy nanášené s iontovou asistencí obsahují přibližně $2\times$ až $3\times$ více olova než odpovídá výsledkům simulace. Tato diskrepance je velice pravděpodobně způsobena pokrytím povrchové vrstvy kovových segmentů terče jejich oxidy. Přičemž jsou evidentně přibližně $5,8\times$ více redukovány výtěžnosti naprašování titanové a zirkonové části terče oproti jeho olověnému segmentu. PZT vrstva je směsí oxidů, bude tedy v další části práce nanášena vždy s přítomností kyslíku v komoře. Z toho důvodu jsou výtěžnosti naprašování olova v modelu upraveny dle výsledků experimentů s oxidickými vrstvami. V simulaci budou mít tedy výtěžnosti Y_{Pb} vždy hodnotu trojnásobku hodnoty z tabulky 6.1.

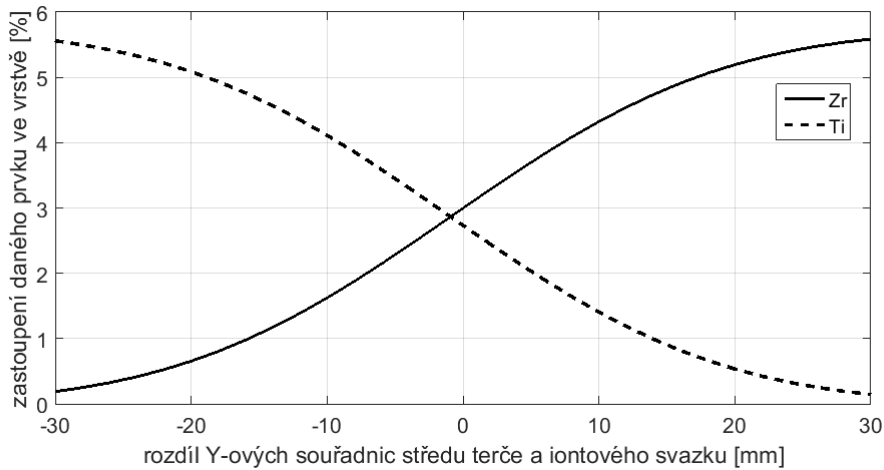
6.2.3 Výsledky simulací

Jelikož již máme experimentálně ověřený a zkalibrovaný model, můžeme na jeho základě predikovat složení vrstvy při různých polohách terče. Na obrázku 6.6 je zachycen vývoj koncentrace jednotlivých materiálů terče v závislosti na rozdílu X -ových souřadnic jeho středu se středem iontového svazku. Y -ová souřadnice terče i iontového svazku jsou v tomto případě fixovány a nabývají stejné hodnoty. Vývoj



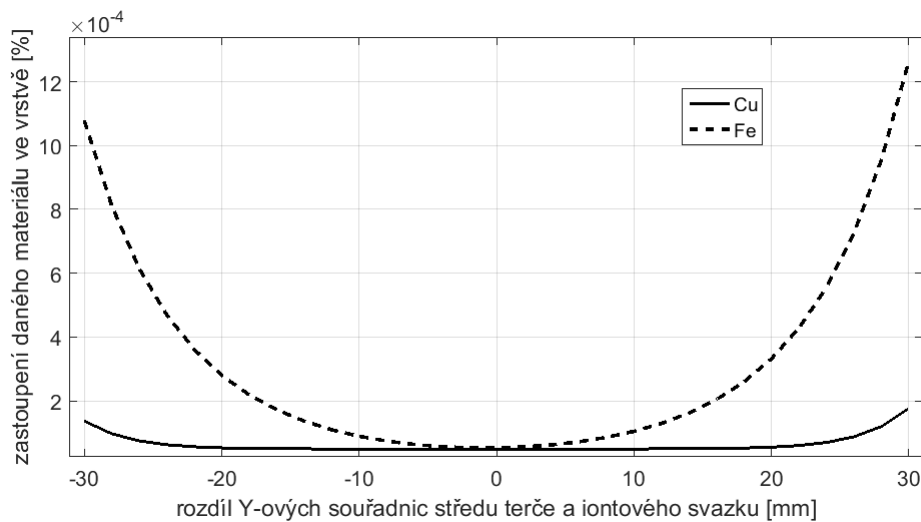
Obrázek 6.6: Závislost koncentrace Pb, Ti a Zr na rozdílu X -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdíl Y -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.

koncentrace zirkonu a titanu v závislosti na rozdílu Y -ových souřadnic jeho středu se středem iontového svazku je zachycena na obrázku 6.7. Také jsme schopni od-



Obrázek 6.7: Závislost koncentrace Ti a Zr na rozdílu Y -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdííl X -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.

hadnout vývoj koncentrací kontaminantů, železa a mědi (viz obrázek 6.8). Výsledky



Obrázek 6.8: Závislost koncentrace kontaminantů Fe a Cu v závislosti na rozdílu Y -ových souřadnic středu svazku a terče. Rozdííl X -ových souřadnic je v tomto případě roven nule.

provedených simulací jsou pro nás pozitivní indikací toho, že jsme schopni skutečně cíleně řídit poměr nanášených složek PZT. Máme tedy možnost případné úbytky olova způsobované iontovou asistencí či žíhacím procesem řízeně kompenzovat jeho odpovídajícím přebytkem.

7 Výsledky charakterizace naprášených tenkých vrstev PZT

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

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

7.1 Depozice elektrod a bariérových vrstev

V rámci této disertační práce jsme nanášeli tenkou vrstvu PZT standardním postupem, při kterém se postupně nanese systém několika tenkých vrstev, jejichž kompletní skladba je uvedena v tabulce 7.1:

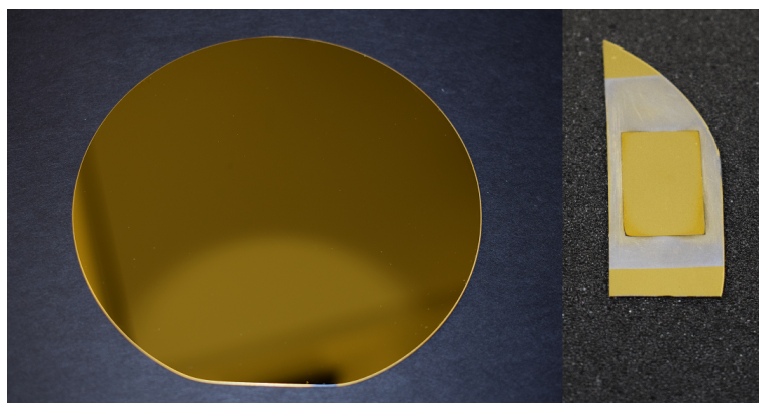
Tabulka 7.1: Skladba kompletního tenkovrstvého systému.

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

S naším technologickým vybavením není v naprašovací aparatuře možné nanést všechny vrstvy v jediném procesu bez porušení vakua. Nanášení celého tenko-

vrstvého systému je tak rozděleno na dílčí kroky. Každý krok představuje samostatný vakuový proces.

Depozice bariérové vrstvy a spodní elektrody. Prvním krokem je depozice podkladu pro PZT. Jelikož bude podklad pro všechny zkoumané vzorky stejný, jsou vrstvy nanášeny na celý dosud nerozdělený křemíkový wafer. Nanášení podkladních vrstev probíhá v napařovací aparatuře. Na substrát je pomocí elektronového děla nanášeno 250 nm SiO_2 . Následně je nanášena titanová adhezní a bariérová vrstva. Poté je nanášeno zlato až do tloušťky 120 nm. Na obrázku 7.1 (vlevo) je zobrazen wafer po nanášení systému spodní zlaté elektrody.



Obrázek 7.1: Vlevo: nanášená spodní a vrchní zlatá elektroda. Vpravo: nanášený kompletní tenkovrstvý systém (jako v tabulce 7.1).

Depozice PZT. Nanášení PZT vrstvy probíhalo v DIBS systému a to technikou napařování iontovým dělem ze segmentového kovového terče (viz. kapitola 6.1). Před nanášením samotné PZT vrstvy byla ještě na spodní zlatou elektrodu nanášena titanová adhezní vrstva silná 10 nm. Nanášení PZT vrstvy bude samostatně popsáno v následující kapitole 7.2.

Depozice vrchní elektrody. Na vzorky určené k měření elektrických vlastností jsou nanášeny zlaté elektrody pomocí termálního výparníku. Zde má titanová vrstva pouze adhezní funkci. Vrchní elektroda je rozměrově menší z důvodu zvýšení přeskové vzdálenosti mezi spodní a vrchní elektrodou.

7.2 Depozice PZT

V této kapitole je podrobně popsán postup při depozici PZT vrstev probíhající konkrétně na technologii DIBS. Aby byly tabulky v následujícím textu co nejpřehlednější,

nebudou v nich zpravidla uváděny parametry, které jsou pro všechny vzorky stejné. Konkrétně se jedná o teplotu substrátu, která činila vždy 150 °C a parametry odprašovacího iontového děla ($U_D = 807$ V, $I_D = 179$ mA).

7.2.1 Průběh depozičního procesu PZT

Po vyčerpání komory na pracovní tlak ($1,1 \times 10^{-3}$ Pa) probíhá nejprve čištění potrubí pracovních plynů. Po procesu čištění následuje nastavení a start asistenčního iontového děla. Po stabilizaci výboje probíhá čištění povrchu substrátu od absorbované vody, nečistot a zbytků uhlovodíků. Střední energie iontů je v tomto případě 70 eV a proudová hustota svazku v místě substrátu se pohybuje kolem $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Po fázi čištění je zavřena clona a je nastaveno a spuštěno primární iontové dělo. Tím se nastartuje proces naprašování. Zatím je ovšem substrát od odprašovaného materiálu oddělen clonou. To má za účel odprašení znečištěné povrchové vrstvy terče a zajištění stabilního opakovatelného naprašovacího procesu. Po důkladném očištění terče je odklopena substrátová clona a začíná naprašování vrstvy. Doba nanášení se odvíjí od depoziční rychlosti. Při typické rychlosti okolo $1,5 \text{ \AA}/\text{s}$ trvá nanášení 300 nm PZT 35 minut. Po nanesení žádané tloušťky vrstvy je zavřena clona, jsou vypnuta obě děla a po poklesu teploty v komoře pod 90 °C je komora zavzdušněna.

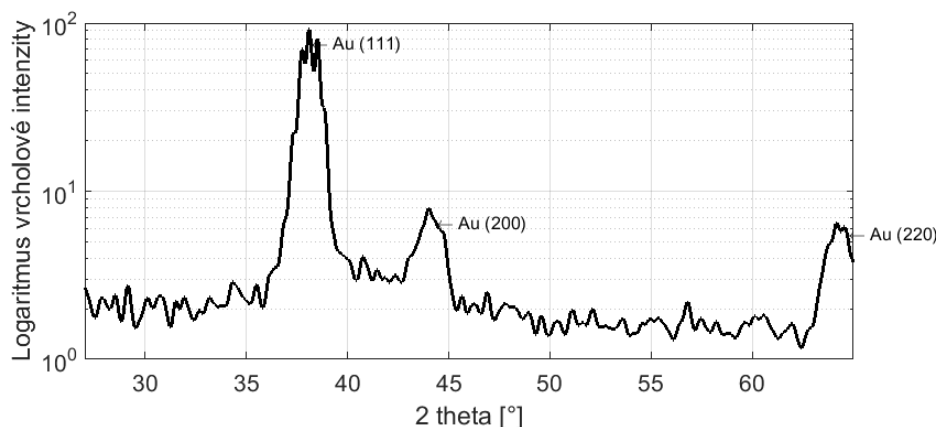
7.2.2 Vliv iontové asistence na krystalickou strukturu vrstvy

Již bylo v úvodu práce zmíněno, že existují metody, jak získat PZT ve formě tenké vrstvy s perovskitovou strukturou za teploty nižší než 600 °C. Základním úkolem je dodat povrchovým atomům dostatek energie pro možnost difuzního cestování a zaujmutí energeticky nejvýhodnější polohy. Hlavním cílem této práce je pokusit se potvrdit hypotézu vyslovenou v kapitole 3.1. Probádat možnost podpoření růstu krystalické struktury PZT pomocí asistenční iontové depozice. Očekávaným pozitivním výsledkem je snížení teploty potřebné pro krystalizaci tenké PZT vrstvy.

Krystalická struktura vrstev bude zkoumána pomocí rentgenovské difraktometrie. Konkrétně probíhalo měření vzorků na univerzálním rentgenovském difraktometru Omega/Theta od firmy EFG GmbH BERLIN. Pro měření difraktogramů tenkých vrstev byla použita metoda tzv. *difrakce pod nízkým úhlem dopadu* (angl. Grazing incidence X-ray diffraction – GIXD). Při této konfiguraci měření je pevně nastaven malý úhel dopadu paprsku a skenování probíhá pouze pohybem ramene detektoru. V našem případě byl úhel dopadu svazku pevně nastaven na 13°. Měření intenzity probíhalo v rozmezí úhlů detektorového ramene 15–52° od roviny vzorku.

Podkladní vrstvy

Nejprve byla provedena charakterizace podkladového substrátu s naneseným systémem spodní elektrody. Především byla zjištěna informace o drsnosti povrchu a také o krystalické struktuře. Tloušťka následných vrstev ($0,4\text{--}1\ \mu\text{m}$) totiž nebude dostatečná k tomu, aby se při její charakterizaci vlivy podkladu neprojevovaly. Na obrázku 7.2 je záznam difraktogramu podkladních vrstev. Jsou vidět difrakční maxima náležící kubické struktuře zlaté elektrody. Spolu s krystalickou strukturou byla



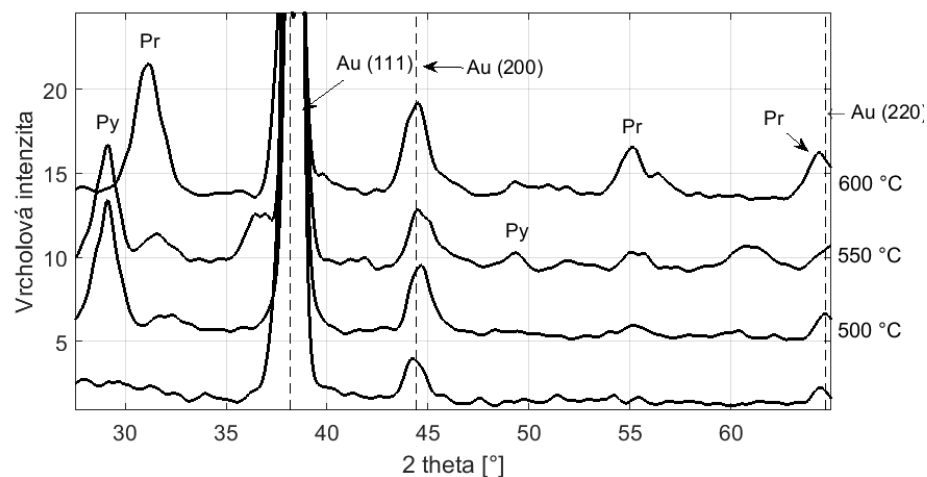
Obrázek 7.2: Záznam rentgenového difraktogramu systému vrstev spodní elektrody. Všechna tři označená maxima odpovídají kubické struktuře zlaté elektrody.

také charakterizována topografie povrchu podkladních vrstev. Vzorky byly měřeny na mikroskopu AFM Integra od firmy NT-MDT nekontaktním režimem. Hodnota mikrodrsnosti povrchu podkladu je $2,7\ \text{nm RMS}$.

Referenční vzorek nanesený bez iontové asistence

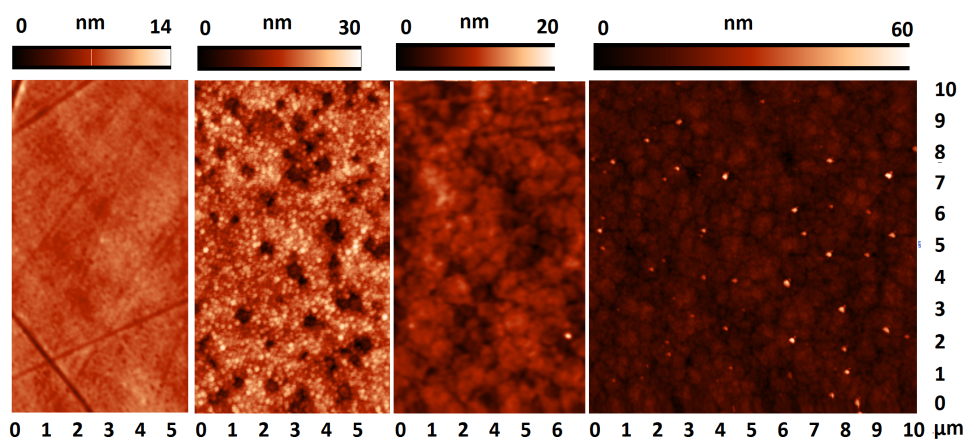
Abychom mohli určit vliv iontového děla na krystalizaci PZT vrstvy, je potřeba nejprve nanést a charakterizovat referenční vzorek (S180512-1), jehož povrch nebude vlivu iontového svazku vystaven. Parametry získané jeho charakterizací budou následně sloužit pro účely porovnávání se vzorky vystavenými účinkům iontového děla. Vzorek byl nanášen v reaktivní kyslíkové atmosféře (průtok $\text{O}_2 = 15\ \text{ccm}$). Konečná tloušťka vrstvy byla $450\ \text{nm}$. Po nanesení vrstvy byl vzorek rozdělen na čtyři části. První byla určena pro stanovení parametrů vzorku ihned po depozici. Zbylé tři byly charakterizovány až po absolvování žíhacího cyklu¹. Na obrázku 7.3 jsou vyneseny difraktogramy pro nežíhanou vrstvu a pro vrstvy žíhané při $500\ ^\circ\text{C}$, $550\ ^\circ\text{C}$ a $600\ ^\circ\text{C}$. Je dobře vidět, že referenční vrstva je po depozici amorfni a při tloušťce $450\ \text{nm}$ se ještě stále velice silně projevují difrakční maxima zlaté elektrody. Při $500\ ^\circ\text{C}$ jsou již patrná difrakční maxima, odpovídající pyrochlorové struktuře

¹U každého z této trojice vzorků byla jiná konečná žíhací teplota. 1. $500\ ^\circ\text{C}$, 2. $550\ ^\circ\text{C}$ a 3. $600\ ^\circ\text{C}$.



Obrázek 7.3: Záznam rentgenového difraktogramu referenčního vzorku žíhaného při různých teplotách. Nanášení probíhalo bez iontové asistence, pouze s připouštěním 15 ccm O₂.

PZT. Při 600 °C přechází struktura do perovskitové fáze, což lze nejlépe zaznamenat postupným přesunem pyrochlorového maxima z 29° na perovskitové maximum na 31°. Vývoj topografie povrchu od nežíhaného po žíhané vzorky je zobrazena na



Obrázek 7.4: Snímek referenčního vzorku získaný pomocí AFM. Zleva je postupně zobrazen jeho povrch před žíháním a po žíhání při 500 °C, 550 °C a 600 °C.

obrázku 7.4. Je zde zachycen přechod od nestrukturovaného povrchu ihned po nanesení vrstvy, až po vývoj krystalových zrn s velikostí okolo 0,5 μm v případě vzorků žíhaných na 600 °C.

Iontová asistence při nízkých energiích

Náš další experimentální postup vycházel z předpokladu, že hlavním úkolem je nalezení správné hladiny střední energie iontů. Experimenty se tedy na základě hodnoty E_{avr} ubíraly dvěma směry. Nejprve byl zkoumán vliv svazku při fixní nízké E_{avr} iontů s variacemi ostatních parametrů.

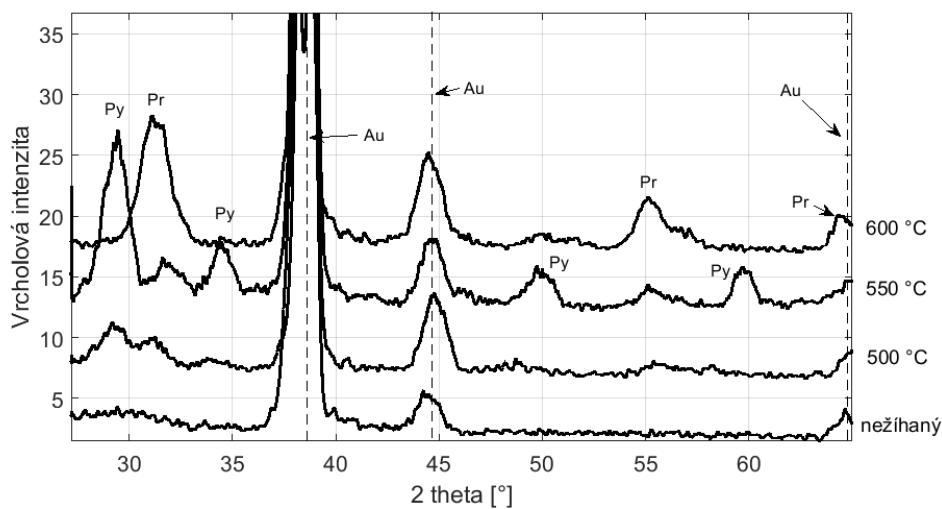
Nejnižší opakovaně dosažitelná energie, při které byl iontový svazek ještě stabilní, se ukázala být $E_{avr} = 35$ eV (odpovídá $U_D = 50$ V). Byla nanášena sada vzorků, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 7.2. Ihned po depozici PZT byla provedena

Tabulka 7.2: Parametry EH400HC při experimentech s nízkou energií iontů.

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

analýza krystalické struktury, která téměř u všech vzorků potvrdila, že byla nanášena amorfní vrstva. Výjimku tvořil vzorek S180213-2, který byl vzhledově kovově lesklý, s evidentní výraznou absorpcí způsobenou nedostatkem kyslíku při depozici. Měření na rentgenovském difraktometru potvrdilo difrakční maxima náležící kovovému olovu.

Stejně jako v případě referenčního vzorku, byly vrstvy žhánány při 500 °C, 550 °C a 600 °C. Ani v jednom případě nebyl potvrzen vývoj pyrochlorové či perovskitové fáze za snížené teploty. Kromě S180213-2 vykazovaly všechny ostatní vzorky velice podobné vlastnosti. Typický záznam jejich rentgenového difrakčního spektra je na obrázku 7.5. Je zde patrné, že v případě nízkých energií (35 eV) je vývoj krystalické



Obrázek 7.5: Typický vývoj difrakčního spektra v závislosti na teplotě žhánání pozorovaný u všech vzorků uvedených v tabulce 7.2 (kromě vzorku S180213-2). Jako reprezentativní příklad jsou zde zobrazeny difraktogramy vzorku S180213-4 po postupném žhánání na 500 °C, 550 °C a 600 °C.

struktury při žhání prakticky stejný jako v případě referenčního vzorku. Při 500 °C jsou jasně patrná maxima indikující pyrochlorovou strukturu vrstvy. Krystalizace na perovskit je prokazatelná až při 600 °C.

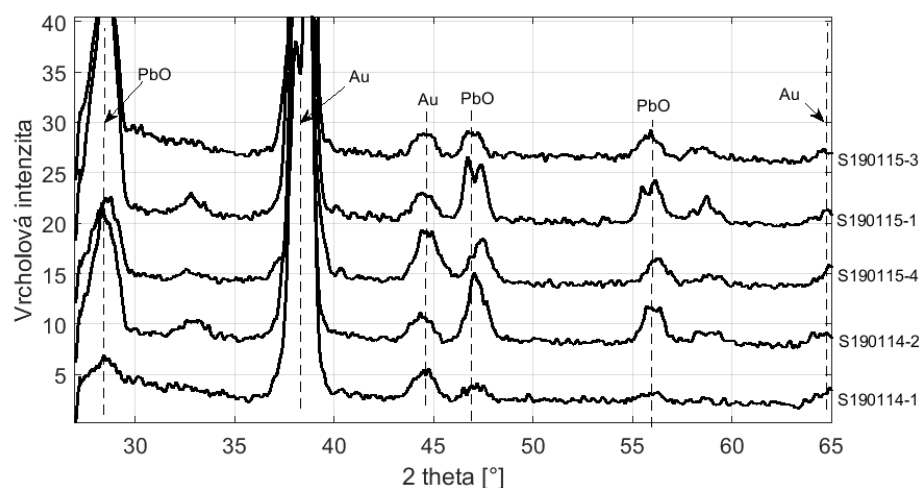
Iontová asistence při vysokých energiích

Druhá série experimentů se soustředila na variaci střední energie iontů směrem k vyšším hodnotám. Parametry procesu při nanášení vzorků jsou opět uvedeny v tabulce 7.3. Zde již převažovaly vrstvy se strukturou odpovídající oxidu olovnatému

Tabulka 7.3: Parametry EH400HC při experimentech se vzrůstající energií iontů.

Vzorek	E_{avr} [eV]	j [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Ar [ccm]	O ₂ [ccm]	Tloušťka [nm]
S190115-4	42	0,32	0	40	450
S190115-5	42	0,4	7	10	453
S190114-2	46	1,8	0	15	430
S190114-4	46	1,6	0	15	420
S190114-1	50	1,8	0	15	455
S190119-1	50	1,6	2	9	432
S190115-1	50	1,7	5	10	426
S190211-1	63	1,25	0	15	457
S190115-3	78	2	0	7	431

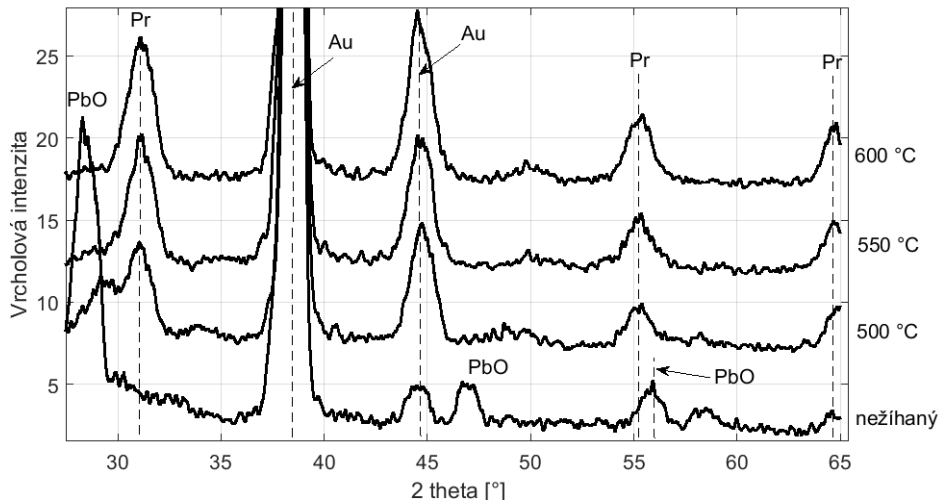
(PbO). Difrakční spektra vybraných vzorků jsou vidět na obrázku 7.6. Všechny



Obrázek 7.6: Difrakční spektra vybraných nežíhaných vzorků, nanesených za působení iontové asistence při vyšších energiích iontů. Spektra dokumentují růst krystalického PbO při depozici vrstvy.

difraktogramy zobrazené v tomto obrázku patří vzorkům, které nebyly žíhané. Vyšší

energie iontové asistence tedy prokazatelně vedou ke vzniku krystalické vrstvy. Na obrázku 7.7 je zobrazen difraktogram vzorku S190115-1, žíhaného při teplotě 500 °C, 550 °C a 600 °C. Zde vykazuje vrstva krystalickou strukturu PbO vzniklou při jejím nanášení. Již při 500 °C začínají být v difrakčním spektru patrné vrcholy odpovídající perovskitové struktuře. Po žíhání při 550 °C a 600 °C intenzita maxim ještě vzroste.



Obrázek 7.7: Difrakční spektrum vzorku S190115-1, v závislosti na žíhací teplotě. Nežíhaný vzorek vykazoval krystalickou strukturu PbO. Již při žíhání na 500 °C jsou patrná maxima náležící perovskitovému PZT.

Shrneme-li výše popsané informace, je z dat prezentovaných v obrázku 7.6 zřejmé, že ani jedním způsobem nedošlo k *in situ* růstu perovskitové struktury. Nicméně, srovnáme-li výsledky s nežíhaným referenčním vzorkem naneseným bez iontové asistence (viz. obrázek 7.3), je rovněž zřejmé, že vystavení rostoucí vrstvy iontovému svazku s E_{avr} větší než 35 eV^2 vede k růstu krystalického PbO již při depozici. Iontové dělo tedy růst krystalické fáze skutečně podporuje. Nejdůležitější důkaz je ale uveden na obrázku 7.7. Při žíhání vrstev, připravených technologií naprašování iontovým dělem, které byly při depozici vystaveny vlivu iontové asistence s energií iontů okolo $E_{avr} = 50 \text{ eV}$ a výše, došlo ke krystalizaci vrstvy do perovskitové fáze již při 500 °C. Ve srovnání s referenčním vzorkem, nanášeným bez iontové asistence, se jedná o signifikantní pokles krystalizační teploty.

²Tato hranice není tímto pevně stanovena. Z dat pouze vyplývá, že při $E_{avr} = 35 \text{ eV}$ je nanesená vrstva amorfni a při $E_{avr} = 42 \text{ eV}$ je již nanesená obsahující krystalické PbO

8 Závěr

Cílem, ke kterému směřovalo celé úsilí v této práci, bylo potvrzení myšlenky podpořit krystalizaci tenké PZT vrstvy pomocí interakce jejího formujícího se povrchu s iontovým svazkem asistenčního iontového děla. Indikací možného pozitivního výsledku bylo potvrzení tohoto mechanismu již dříve u jiných materiálů. Příkladem může být růst rutilu, jakožto krystalové fáze TiO_2 již při pokojové teplotě, pokud je nanášen technologií IBS. Při nanášení pomocí vakuového napařování je spodní hranice teploty krystalizace TiO_2 do rutilové fáze kolem $300\text{ }^\circ\text{C}$. Motivací ke zkoumání tohoto přístupu v případě PZT je vysoká teplota, které musí být vrstva vystavena, aby tak krystalizací na perovskitovou strukturu nabyla svých feroelektrických vlastností. Tato vysoká teplota je totiž poměrně výrazným omezením pro množinu substrátů, na které může být vrstva nanášena aniž by to znamenalo jejich degradaci. Takto vysoké teploty nejsou například také kompatibilní s technologickým procesem výroby CMOS polovodičových logických obvodů, což představuje omezení při integraci těchto materiálů do MEMS struktur.

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

K tomuto cíli od počátku tato práce směřovala. Prvním krokem byla úspěšná charakterizace asistenčního iontového svazku provedená zkonstruovanou Faradayovou sondou (viz. část 4.1.2). Následovala prezentace výsledků získaných při výzkumu depozice ze standardního keramického terče. Při tom se ukázalo, že vliv na krystalizaci vrstvy nebude možné tímto způsobem potvrdit. Vlivem asistenčního iontového svazku docházelo k výrazným úbytkům olova, které nebylo možné při depozici z keramického terče žádným způsobem kompenzovat. Tato komplikace byla vyřešena pomocí nestandardního a původního řešení – posuvným terčem složeným z kovových segmentů (Pb, Zr a Ti). Byla provedena komplexní analýza, která potvrdila, že toto řešení může být teoreticky funkční. Dokonce představuje i určitou výhodu v možnosti cíleného řízení stechiometrie nanášené vrstvy v systému s jediným odprašovacím zdrojem a to potenciálně i pro jiné materiály než jen PZT. Funkčnost tohoto řešení byla potvrzena také prakticky, kdy se opakovaně dařilo nanášet tenké PZT vrstvy

s žádanou stechiometrií, které po standardním žhacím cyklu vykazovaly perovskitovou strukturu. Na závěr byly konečně tímto způsobem realizovány experimenty, mající za cíl potvrdit pozitivní vliv iontové asistence na krystalizaci PZT a s tím spojené redukce žhací teploty. Tuto hypotézu se skutečně podařilo potvrdit jak je dokumentováno v kapitole 7.2.2, kdy vlivem iontové asistence došlo při následném žhání vrstvy k získání perovskitu již při 500 °C. Při žhání referenčního vzorku, připraveného bez použití iontové asistence přešla vrstva do perovskitové fáze až při 600 °C.

Literatura

- AOKI, K. et al. Effects of Titanium Buffer Layer on Lead-Zirconate-Titanate Crystallization Processes in Sol-Gel Deposition Technique. *Japanese Journal of Applied Physics*. January 1995, 34, Part 1, No. 1, s. 192–195. doi: 10.1143/jjap.34.192. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1143/jjap.34.192>>.
- BOUREGBA, R. et al. Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x seeding. *Materials Research Bulletin*. 2000, 35, 9, s. 1381–1390. doi: 10.1016/s0025-5408(00)00354-8. Dostupné z: <[https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(00\)00354-8](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(00)00354-8)>.
- CARDARELLI, F. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. Springer International Publishing, 2018. Dostupné z: <<https://books.google.cz/books?id=koRjDwAAQBAJ>>. ISBN 978-3-319-38925-7.
- CHU, Y.-H. et al. Low-Temperature Deposition of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films on Si Substrates Using Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ as Buffer Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. August 2004, 43, 8A, s. 5409–5413. doi: 10.1143/jjap.43.5409. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1143/jjap.43.5409>>.
- CHUNG, C.-C. *Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics*. PhD Thesis, University of Connecticut, 2014.
- DONOHUE, P. P. – TODD, M. A. – HUANG, Z. Pulse-Extended Excimer Laser Crystallisation of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films for Integration on Low Thermal Budget Substrates. *Integrated Ferroelectrics*. January 2003, 51, 1, s. 39–49. doi: 10.1080/10584580390229770. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1080/10584580390229770>>.
- GÜTTLER, D. et al. Mechanisms of target poisoning during magnetron sputtering as investigated by real-time in situ analysis and collisional computer simulation. *Applied Physics Letters*. December 2004, 85, 25, s. 6134–6136. doi: 10.1063/1.1835002. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1063/1.1835002>>.
- HLUBUČEK, J. Příprava tenkých feroelektrických vrstev PZT metodou IBS. Master's thesis, Technická univerzita v Liberci, 2016.

- JAFFE, B. *Piezoelectric Ceramics (Non-metallic Solids Monograph)*. Academic Press, December 2012. Dostupné z: <https://www.xarg.org/ref/a/B01D4CMBSE/>.
- KRAJŇÁK, T. Studium lokálně modifikovaných povrchů pro selektivní růst kobaltu. Master's thesis, Vysoké učení technické v Brně, 2017.
- LIU, X. et al. Microstructure and electrical properties of ferroelectric Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃films on Si with TiO₂buffer layers. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000, 12, 43, s. 9189–9194. doi: 10.1088/0953-8984/12/43/309. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/43/309>.
- MANOVA, D. – GERLACH, J. W. – MÄNDL, S. Thin Film Deposition Using Energetic Ions. *Materials*. 2010, 3, 8, s. 4109–4141. doi: 10.3390/ma3084109. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma3084109>.
- MARTÍN-PALMA, R. J. – LAKHTAKIA, A. Vapor-Deposition Techniques. In *Engineered Biomimicry*. Elsevier, 2013. s. 383–398. doi: 10.1016/b978-0-12-415995-2.00015-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-415995-2.00015-5>.
- REMIENS, D. et al. Simple composition control of ferroelectric thin films grown by sputtering with an original oxides target design. *Microelectronic Engineering*. December 1995, 29, 1-4, s. 213–216. doi: 10.1016/0167-9317(95)00148-4. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(95\)00148-4](https://doi.org/10.1016/0167-9317(95)00148-4).
- SESHAN, K. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Materials Science and Process Technology. Elsevier Science, 2001. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=1XAIWz6wm4C>. ISBN 978-0-8155-1778-8.
- SHERSTYUK, N. E. et al. Optical Second Harmonic Generation Microscopy for Ferroic Materials. *Ferroelectrics*. March 2015, 477, 1, s. 29–46. doi: 10.1080/00150193.2015.999597. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.999597>.
- SIGMUND, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review*. August 1969, 184, 2, s. 383–416. doi: 10.1103/physrev.184.383. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/physrev.184.383>.
- SUCHANECK, G. et al. Deposition of PZT Thin Films on Copper-Coated Polymer Foils—Challenges and Perspectives. *Ferroelectrics*. May 2009, 379, 1, s. 107–112. doi: 10.1080/00150190902851820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00150190902851820>.

- TURNER, T. – KIRSCHNER, R. – ELECTRO-OPTICS, R. *Thin-Film Coatings: A Buyers' Guide*. Photonics Media, January 2015. Dostupné z: <<https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=42399>>.
- WANG, Z. J. et al. Low-temperature growth of ferroelectric lead zirconate titanate thin films using the magnetic field of low power 2.45GHz microwave irradiation. *Applied Physics Letters*. 2008, 92, 22, s. 222905. doi: 10.1063/1.2938876. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1063/1.2938876>>.
- YAMAMURA, Y. – SHINDO, S. An empirical formula for angular dependence of sputtering yields. *Radiation Effects*. January 1984, 80, 1-2, s. 57–72. doi: 10.1080/00337578408222489. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1080/00337578408222489>>.
- YAMAMURA, Y. – TAWARA, H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. March 1996, 62, 2, s. 149–253. doi: 10.1006/adnd.1996.0005. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005>>.
- YE, Z.-G. (Ed.). *Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications*. Woodhead publishing in materials. CRC Press [u.a.], 2008. OCLC: 845260698. ISBN 978-1-84569-186-8 978-1-4200-7085-9 978-1-84569-400-5.
- ZHANG, N. et al. The missing boundary in the phase diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Nature Communications*. 2014, 5, 1. doi: 10.1038/ncomms6231. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1038/ncomms6231>>.

A Seznam publikací

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

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

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

A.2 Publikace mimo oblast zaměření disertační práce:

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