

Západočeská univerzita v Plzni

## **FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: **Doktorský studijní program**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**

Disertační práce

### **Funkcionalizace strukturních a elektronových vlastností tenkých vrstev multiferoických materiálů - SrTiO<sub>3</sub>**

Autor: Ing. Zdeněk Jansa

Školitel: Prof. Dr. Ján Minár

Konzultant: Doc. RNDr. Pavol Šutta, Ph.D.

V Plzni dne 11. 12. 2023

## Cíle disertační práce

Tato disertační práce je zaměřena na využití  $\text{SrTiO}_3$  (dále v textu bude tento materiál označován mezinárodně uznanou zkratkou STO) dopovaného přechodovými kovy ve fotovoltaických aplikacích, například v aplikacích zaměřených na fotokatalýzu. Podstatou předkládané práce je posouzení vlivu dopantů na strukturální a elektronové vlastnosti známého Perovskitu STO. Použitím dopantů, přednostně přechodových kovů, se ovlivňují fyzikální vlastnosti ve smyslu využití příhodných původních vlastností, které jsou omezené příliš velkou mezerou ve valenčním pásu. Jde tedy o posouzení vlivu těchto tranzitních kovů na velikost krystalitů, velikost vnitřního pnutí, rozložení páru elektron-díra ve valenčním pásu a posunutí využitelnosti elektromagnetického spektra do oblasti viditelného záření. V práci se bude posuzovat vliv přechodových kovů na strukturální a elektronové vlastnosti STO, přednostní místo v posouzení vlivu bude mít nikl (Ni). Dalším prvkem, u kterého bude zkoumán vliv na výše uvedené vlastnosti, bude yttrium (Y).

Na základě provedených experimentů a získaných experimentálních dat bude porovnán vliv tří různých dopantů. Do současné doby je velice málo prací, které by se takto detailněji zabývaly touto tematikou porovnání, např. [32, 36, 44]. Pokud už jsou dostupné publikace, pak porovnání je pouze povrchní, nejdoucí do hloubky předestřeného experimentu, většinou za užití jedné či dvou experimentálních metod. V této práci proto bude použito více experimentálních metod, které umožnily hlubší prozkoumání studované tematiky.

Současně s tímto bude experimentálně ověřeno použití metody výroby vzorků pomocí magnetronového naprašování. Jedná se o metodu jednoduchou, rychlou ve své podstatě velice ekologickou, neboť při ní vzniká jen velmi malé množství odpadních produktů. V porovnání s touto metodou je metoda Sol-Gel, která je v současné době užívána velmi často [40, 41], značně zatěžující životní prostředí, neboť se jedná o metodu chemickou, využívající k výrobě tenkých vrstev chemické reakce ve vodných roztocích, které se musejí následně odborně likvidovat. Tato metoda je založena na chemické syntéze materiálů a následném rotačním nanášení vzniklých gelů na zvolený substrát za užití různě vysokých teplot podle zvoleného způsobu depozice. Jedná se tedy o metodu víceřadovou, oproti v podstatě jednoduchému způsobu nanášení tenké vrstvy pomocí magnetronového naprašování.

Celá práce zapadá do kontextu rozsáhlejšího výzkumu tak skvělého materiálu, jakým bezesporu STO je. Je tedy nutno tuto disertační práci brát jako jeden dílek kompletní skládačky, na jejímž konci bude stát výsledný závěr společně s patřičným zapracováním do fotokatalytických aplikací. Závěry disertační práce tak budou dílčí a na těchto závěrech se bude dále pracovat.

## Obsah

Cíle disertační práce .....	2
Úvod.....	9
I. Rešeršní část .....	11
1. Strukturální vlastnosti perovskitových materiálů.....	11
1.1 SrTiO <sub>3</sub> jako vzor.....	11
1.2 Goldschmidtův toleranční faktor.....	12
1.3 Perovskitové struktury ABX <sub>3</sub> – jejich varianty.....	13
1.3.1 Posunutí kationtu .....	14
1.3.2 Naklopení oktaedru .....	15
1.3.3 Oktaedrální deformace (zkreslení) – Jahn-Tellerovo zkreslení .....	16
1.4 Dielektrické vlastnosti.....	18
1.4.1 Všeobecné vlastnosti.....	18
1.4.2 Spontánní polarizace.....	19
1.4.3 Hysterezní křivka .....	19
1.5 Magnetické vlastnosti .....	21
1.6 Elektro-optické vlastnosti.....	21
1.7 Multiferoické Perovskity.....	22
2. Rentgenové difrakce.....	24
2.1 Elektromagnetické záření – stručný úvod .....	24
2.2 Vznik rentgenového záření .....	26
2.3 Druhy rentgenového záření.....	27
2.3.1 Spojité záření.....	27
2.3.2 Charakteristické záření .....	27
2.4 Základy teorie difrakce .....	28
2.4.1 Laueho difrakční podmínky a Braggův zákon .....	28
2.4.2 Možnosti rentgenové analýzy .....	30
3 PES - Fotoemisní spektroskopie .....	32
4. Možné aplikace SrTiO <sub>3</sub> .....	34
4.1 Fotovoltaické aplikace .....	34
4.2 Fotokatalýza a STO.....	35
5. Motivace práce.....	38
II. Experimentální část disertační práce.....	41
6. Vzorky.....	42
6.1 Příprava vzorků .....	42
6.2 Dopanty.....	44
6.2.1 Nikl (Ni).....	44

6.2.2. Ytrium (Y) .....	44
6.2.3 Železo (Fe) .....	45
7. Použité metody analýzy .....	46
7.1. Rentgenová fázová analýza .....	46
7.2. Skenovací elektronová mikroskopie – SEM .....	47
7.3. Hallův jev .....	49
7.4. Fotoemisní spektroskopie XPS .....	50
8. Výsledky .....	52
8.1. Čisté STO .....	52
8.2. STO:Ni <sub>x</sub> dopované niklem .....	55
8.2.1. Výsledky RTG .....	55
8.2.1.1 První serie vzorků Ni dopovaného STO:Ni <sub>x</sub> - 144_26-29, 144_31 .....	55
8.2.1.2 Druhá serie vzorků Ni dopovaného STO:Ni <sub>x</sub> - 144_36, 37, 39-42 a 44 .....	61
8.2.2. Výsledky SEM .....	67
8.2.3. Výsledky XPS .....	72
8.2.4. Souhrn výsledků části STO:Ni .....	76
8.3. STO:Y <sub>x</sub> dopované ytrem (Y) .....	79
8.3.1. Výsledky XRD .....	79
8.3.1.1 První serie vzorků Y dopovaného STO:Y <sub>x</sub> – 144_51 – 57 .....	79
8.3.1.2 Druhá série vzorků Y dopovaného STO:Y <sub>x</sub> – 144_60, 144_61 .....	82
8.3.2. Výsledky SEM .....	87
8.3.3. Výsledky XPS .....	90
8.3.4. Souhrn výsledků části STO:Y .....	93
8.4. STO:Fe <sub>x</sub> dopované železem (Fe) .....	95
8.4.1. Výsledky XRD .....	95
8.4.2. Výsledky SEM .....	99
8.4.3. Výsledky XPS .....	101
8.4.4. Souhrn výsledků části STO:Fe .....	102
9. Diskuze výsledků .....	103
10. Závěr .....	108
11. Přínos pro teoretické poznání .....	109
12. Přínos pro praxi .....	109
13. Další návrh výzkumu v dané oblasti .....	109
Reference .....	109
Seznam obrázků .....	113
Seznam tabulek .....	117

## PROHLÁŠENÍ O AUTORSTVÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě písemnou práci ke státní doktorské zkoušce, zpracovanou na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci na téma:

„Funktionalizace strukturních a elektronových vlastností tenkých vrstev multiferoických materiálů – SrTiO<sub>3</sub>“

vypracoval samostatně, pod odborným dohledem školitele a konzultanta, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Plzni dne: .....

.....

Podpis autora

### **Poděkování:**

Na úvod bych rád poděkoval svojí ženě Štěpánce, za to, že mě byla vždy oporou a múzou. Svým přístupem mě podpořila a já jsem mohl tuto práci napsat. Naše společné diskuze nad tématem byly stejně tak motivující jako úžasné.

Dále bych rád poděkoval svému guru a příteli Pavlovi Šuttovi za to, že jsem v tajích a kouzlech rentgenové difrakce našel její obrovský přínos pro moji vědeckou práci a umožnil mi tak proniknout do jádra všeho.

Rád bych poděkoval svému školiteli Jánovi Minárovi za odborné vedení mé disertační práce, za poskytování cenných odborných rad.

V neposlední řadě bych rád poděkoval svým kolegům, kteří mi pomáhali se získáváním dat a jejich interpretací. Konkrétně potom děkuji Lucii Nedvědové za hodiny konzultací, výrobou vzorků a pochopení magnetronové pulsní depozice, Štěpánce Jansové za krásné snímky ze SEM, Pavlovi Caltovi za pomoc u UV-VIS, Michalovi Procházkovi s fotoemisní spektroskopii. Jejich přístup, konzultace a diskuze zdrojových dat a výsledků byly inspirující a pro zpracování této disertační práce neocenitelné. Doufám, že i nadále budeme spolupracovat nad studovaným tématem. Za to vše jim patří velký dík.



## ANOTACE DISERTAČNÍ PRÁCE

Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni

ak.rok odevzdání: 2023

<b>AUTOR</b>	<i>Ing. Jansa</i>	<i>Zdeněk</i>
<b>STUDIJNÍ PROGRAM</b>	<i>P0715D270026 – Strojírenské technologie a materiály</i>	
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	<i>Prof. Dr. Ing. Minár</i>	<i>Ján</i>
<b>PRACOVÍŠTĚ VEDOUcíHO</b>	Nové Technologie - Výzkumné Centrum Západočeské univerzity v Plzni	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Funkcionalizace strukturních a elektronových vlastností tenkých vrstev multiferoických materiálů – SrTiO <sub>3</sub>	

### Počet stránek (A4 a ekvivalentů A4)

<b>Celkem</b>	116		<b>Textová část</b>	116		<b>Grafická část (přílohy)</b>	0
---------------	-----	--	---------------------	-----	--	--------------------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Práce se zabývá vlivem dopantů na strukturní a elektronové vlastnosti multiferoických materiálů, jejich porovnání s ohledem na změnu původních vlastností.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	Multiferoické materiály, SrTiO <sub>3</sub> , XRD, SEM, XPS, rentgenová fázová analýza, optické, elektrické vlastnosti, fotokatalýza, solární článek, životní prostředí



## SUMMARY OF DISSERTATION WORK

**FAKULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA**

Submitted: 2023

<b>Author</b>	<i>Ing. Jansa</i>	<i>Zdeněk</i>
<b>Study Programmes</b>	<i>P0715D270026 – Engineering technology and materials</i>	
<b>Supervisor</b>	<i>Prof. Dr. Ing. Minár</i>	<i>Ján</i>
<b>Instution/ Department</b>	New Technologies – Research Centre University of West Bohemia	
<b>Title of the Work</b>	Functionalization of structural and electronic properties of thin films of multiferroic materials – SrTiO <sub>3</sub>	

### Number of pages

<b>Total</b>	116	<b>Part of Text</b>	116	<b>Attachment</b>	0
--------------	-----	---------------------	-----	-------------------	---

<b>Brief Description of the Theme, Findings and Benefits</b>	The work deals with the influence of dopants on the structural and electronic properties of multiferroic materials, their comparison with respect to the change of the original properties.
<b>Key Words</b>	Multiferroic materials, SrTiO <sub>3</sub> , XRD, SEM, XPS, X-ray phase analysis, optical, electrical properties, photocatalysis, solar cells, environment



## Úvod

Minerály, jež se všeobecně nazývají Perovskity, byly objeveny v roce 1839 v Uralském pohoří. Pod jejich objevem je podepsán Pruský mineralog profesor Gustav Rose (18.3. 1798-15.7. 1873). Nově objevený přírodní minerál vykazoval hustotu  $4000-4300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a tvrdost 5,5-6 na Mohsově stupnici tvrdosti. Barva minerálu byla v rozmezí tmavě hnědé až černé, v závislosti na přítomných nečistotách ve struktuře. V případě, že se minerál vyskytuje bez příměsí, pak je čirý s indexem lomu přibližně 2,38. Profesor Rose pojmenoval minerál po známém Ruském mineralogovi Count Lev Aleksevich von Perovski (20.9. 1792-21.11. 1856).

Perovskit objevený v roce 1839 měl chemický vzorec  $\text{CaTiO}_3$ . Dal název nově vzniklé skupině sloučenin, Perovskity. V současné době obsahuje tato skupina mnoho stovek sloučenin. Tyto nové sloučeniny mají svůj chemický vzorec odvozený anebo velmi podobný původní formuli,  $\text{ABX}_3$ . Nejhojněji vyskytující se minerál v pevné formě na zemi patří právě do perovskitovské skupiny - je jím Bridgmanit se vzorcem  $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$ , který je stálý pouze za vysokých teplot a tlaků a vyskytuje se v zemské kůře v hloubkách 660-2900 km pod povrchem Země.

Perovskitové sloučeniny jsou iontové povahy. Ve výše uvedeném vzorci  $\text{ABX}_3$  reprezentují A a B dva kationty, kde A je velký kationt, B je středně velký. X je malý aniont. Celkově musí být iontová struktura neutrální a proto pokud popíšeme náboje na jednotlivých iontech  $q_a$ ,  $q_b$  a  $q_x$ , pak rovnice pro neutrální konfiguraci bude:

$$q_a + q_b = -3q_x \quad (1)$$

Význam Perovskitů významně vzrostl po objevu dielektrických a feroelektrických vlastností titaničitanu barnatého,  $\text{BaTiO}_3$  ve 40 letech minulého století. Díky tomu materiál našel velmi rychle uplatnění v elektronice ve formě kapacitorů, čidel a snímačů. V následujících dekádách probíhal intenzivní výzkum vlastností této skupiny za účelem zlepšení již tak velmi dobrých vlastností. Vzniklo velké množství ionových fází keramických Perovskitů odvozených z původní formule  $\text{ABX}_3$ . Široký výzkum těchto materiálů obsahuje rozšíření o fáze mající nitridické, či oxonitridické ionty. Výzkum se nesoustředil pouze na keramické materiály, ale jsou známy také slitiny s formulí  $\text{A}_3\text{BX}$ , kde pozice A a B obsazují atomy kovů a X je aniont anebo polokov, typicky C, N, O nebo B. Tyto materiály jsou známy jako antiperovskity nebo inverzní perovskity. [1]

Tyto materiály v posledních dekádách nabývají značného významu v oblasti elektrické keramiky, žáruvzdorných materiálů, geofyziky, materiálových věd, astrofyziky, urychlovačů částic, heterogenní katalýzy a životního prostředí. Proto se Perovskity staly jedním z celosvětově zkoumaným materiálem díky svým zvláštním vlastnostem, jako jsou vlastnosti feroelektrické, termoelektrické, pyroelektrické, dielektrické a optické. Právě pro tyto své vlastnosti mají Perovskity několik mimořádných aplikací, jako jsou paměti s náhodným přístupem, laditelné mikrovlnné přístroje, kondenzátory, displeje, piezoelektrická zařízení, senzory, aktuátory, transducery a bezdrátová komunikace.

Jedním z oborů, kde se vlastnosti Perovskitů může a také již uplatňuje, je energetika. Vzhledem k v současné době velmi aktuálnímu tématu, kterým je ekologie, obnovitelnost zdrojů a udržitelné tempo současného vývoje, jsou vlastnosti Perovskitů i zde vhodnou náhradou za dosud užívané zdroje energie založených na fosilních palivech. Z těchto důvodů jsou „nové“ zdroje energie podrobovány výraznému zkoumání s důrazem na jejich nahrazení za dosud užívané. [2]

Jedním z odvětví energetiky, která se touto problematikou zaobírá, jsou fotovoltaické technologie, jejichž výzkum a vývoj razantně pokročil po objevení fotoelektrického jevu. Objev fotovoltaického jevu je datován do druhé poloviny 19. století v článku tvořeném selenem a platinou. Následně byl tento efekt objeven u několika feroelektrických materiálů bez inverzní symetrie. V těchto materiálech fotovoltaický efekt vzniká ve směru polarizace. Jednou z nejpodstatnějších otázek v procesu přeměny solární energie je minimalizace ztrát po absorpci světla. Jeden způsob dosažení toho cíle je použití piezoelektrických a feroelektrických materiálů, které na základě vlastních elektrických polí a jejich potenciálu napomáhají prostorovému rozdělení nosičů náboje. Jeden z posledních výzkumů monokrystalického STO ukázal, že vnitřní pole tohoto materiálu vytváří rekombinace elektron-díra s dlouhodobě trvajícím efektem a to i v nepřítomnosti vnějšího elektrického pole. [6,7]

Dalšího využití našli Perovskitové materiály ve fotovoltaických aplikacích zaměřených na fotokatalýzu vody a s tím spojeným čištěním odpadních vod. Pomocí těchto aplikací je možné z odpadních vod za využití solární energie separovat organické nečistoty, a to s využitím nižších nákladů a energií, než se v současné době spotřebuje při konvenčních způsobech čištění odpadních vod. [8]

Jedním z materiálů, které se používají ve fotovoltaických člancích nové generace, jsou v této práci zkoumané sloučeniny oxidů přechodových kovů v perovskitových strukturách. Jejich výhodou, oproti klasickým křemíkovým solárním panelům je jejich cena a vyšší účinnost při konverzi sluneční energie. Navíc mají tyto materiály další slibné fyzikální vlastnosti, sahající od supravodivosti po feromagnetismus a feroelektricitu. [3]

Většina přírodních fotoelektrických materiálů má omezení pro použití ve fotovoltaických aplikacích. Tou je jejich pásová struktura s velikostí mezery ve valenčním pásmu s hodnotou 3.2 eV.[9] S takto velkou mezerou je pro tyto materiály využitelné pouze UV záření. Pro posunutí rozsahu využitelného záření je potřeba tyto materiály dopovat. Pro posunutí do absorpčního spektra viditelného záření lze s výhodou využít dopování přechodovými kovy. Pomocí experimentálních spektroskopických metod zkoumání tenkých vrstev SrTiO<sub>3</sub> dopovaných několika ionty přechodných kovů, jako jsou Ni, Fe a Cr, byl zjištěn výrazný vliv na zlepšení fyzikálních vlastností. Jejich vliv na tyto vlastnosti jsou hlavní podstatou předkládané práce.[10]

## I. Rešeršní část

### 1. Strukturální vlastnosti perovskitových materiálů

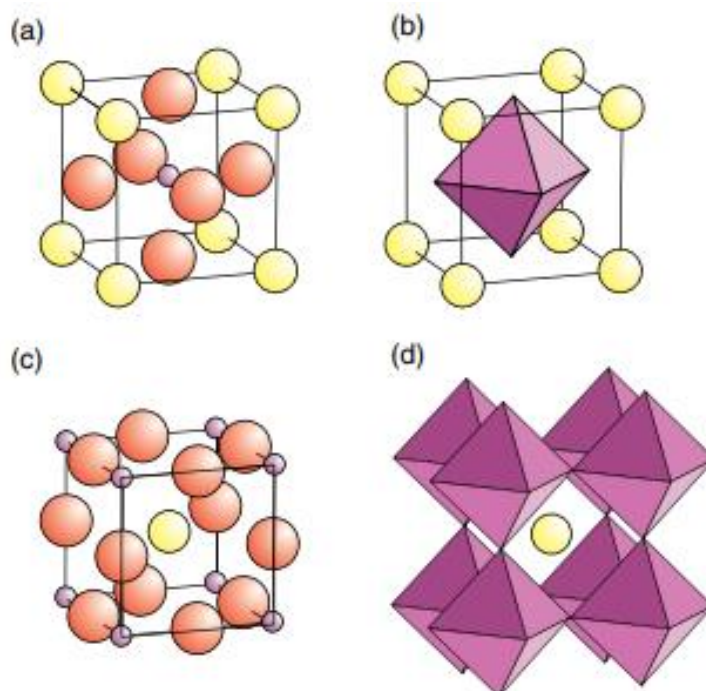
Celá kapitola je motivována publikací [1], která ve velkých detailech popisuje strukturní vlastnosti STO, jednotlivé vlivy, které mění fyzikální vlastnosti původní struktury a způsoby dosažení těchto změn. V případě čerpání z jiných zdrojů, jsou na patřičných místech první kapitoly vloženy příslušné citace zdrojových textů.

#### 1.1 SrTiO<sub>3</sub> jako vzor

Idealizovaná, jinak aristotypová, perovskitová struktura je kubická a je vhodně popisována na struktuře STO. Popis krystalografické struktury je možný dvojím způsobem. Původní a standardní krystalografický popis STO vychází z pozice atomu stroncia (Sr) v počátku kubické mřížky:

STO, kubická prostá,  $a=0,3905$  nm,  $Z=1$ , prostorová grupa  $Pm\bar{3}m$

Pozice atomů v mřížce jsou Sr: 0,0,0; Ti:  $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ; O:  $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ ;  $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ ;  $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ;



Obrázek č. 1 – Idealizovaná struktura SrTiO<sub>3</sub>, a) pozice atomů s kationtem Sr<sup>2+</sup> v počátku mřížce, b) oktaedr TiO<sub>6</sub> uvnitř polyedru, c) pozice atomů s kationtem Ti<sup>4+</sup> v počátku mřížce, d) polyedrický rámeček TiO<sub>6</sub> oktaedrů s kationtem Sr<sup>2+</sup> v centru buňky .

Iony  $\text{Sr}^{2+}$  leží v rozích mřížky, ionty  $\text{Ti}^{4+}$  leží uprostřed mřížky a jsou obklopeny 6 ionty  $\text{O}^{2-}$ , se kterými tvoří pravidelný oktaedr  $\text{TiO}_6$ . V některých případech je výhodnější posunout počátek mřížky z ionu  $\text{Sr}^{2+}$  na ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Pak zápis poloh jednotlivých atomů v mříži je:

Ti: 0,0,0; Sr:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; O:  $\frac{1}{2}, 0, 0$ ;  $0, \frac{1}{2}, 0$ ;  $0, 0, \frac{1}{2}$ ;

S počátkem mřížky na iontu  $\text{Ti}^{4+}$  se velký ion  $\text{Sr}^{2+}$  dostává do centra mřížky s koordinačním číslem 12.  $\text{TiO}_6$  je ve tvaru pravidelného oktaedru a jsou navzájem rovnoběžné. V mřížce s počátkem na ionu  $\text{Ti}^{4+}$  jsou délky všech vazeb  $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$  shodné a šest vazeb  $\text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$  jsou rovnoběžné.

## 1.2 Goldschmidtův toleranční faktor

Krystalografická mřížka perovskitové struktury je v ideálním případě inflexibilní, každý atom má svoji přesnou danou polohu. Tato ideální struktura vznikne, pokud:

$$\frac{A-X}{B-X} = \sqrt{2} \quad \text{nebo} \quad \frac{A-X}{\sqrt{2}(B-X)} = 1 \quad (2)$$

Tento vztah, odvozený v roce 1926 Goldschmidtem Victorem (10.2. 1853 – 8.5. 1933), byl použit pro predikci, kdy dvě iontové vazby budou perovskitové strukturní fáze. Jestliže má tedy dojít ke změně vlastností, musí být tato změna způsobena změnou mřížkových parametrů. Tyto jednoduché vzorce, použité pro dotyk obklopujících se aniontů (pokud tvar ionů aproximujeme do tvaru koulí) daly vznik Goldschmidtovu pravidlu:

$$t = \frac{(r_a + r_x)}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} = 1 \quad (\text{pro ideální strukturu}) \quad (3)$$

kde  $t$  je Goldschmidtův toleranční faktor,  $r_a$  a  $r_b$  jsou poloměry kationtů a  $r_x$  je poloměr aniontu. Výpočet, či určení, tolerančního faktoru pomáhá predikovat, o jakou strukturu mřížky se v daném případě jedná. Vyjadřuje míru posunutí či rotace kationtů a aniontů vůči sobě oproti ideálnímu stavu ( $t = 1$ ) a tak určuje chování dané fáze.

V současné době, kdy je mnoho perovskitových struktur již dostatečně známo, se pro určení tolerančního faktoru  $t$  užívá takzvaný „pozorovaný“ či „zjištěný“ toleranční faktor  $t_{obs}$ . Pro jeho výpočet se poté nepoužívá poloměr iontů, ale měřená vzdálenost jednotlivých iontových vazeb.

$$t_{obs} = \frac{(A-X)}{\sqrt{2}(B-X)} \quad (4)$$

Vzdálenost A-X je průměrná vzdálenost iontové vazby mezi kationtem A a dvanácti obklopujícími anionty, vzdálenost B-X je potom vzdálenost mezi kationtem B 6 obklopujícími anionty.

Hodnota tolerančního faktoru dále udává, jaká bude výsledná krystalografická mřížky Perovskitu. Pro hodnotu faktoru  $t > 1$  budou perovskity s hexagonální či tetragonální

strukturou, pro  $0,9 < t < 1$  jsou perovskity kubické,  $0,71 < t < 0,9$  orthorombické a pod hodnotou 0,71 jsou struktury různé, například trigonální.

### 1.3 Perovskitové struktury $ABX_3$ – jejich varianty

Podstata většiny důležitých fyzikálních vlastností Perovskitů, zejména magnetické a ferroelektrické, je dána konfigurací oktaedru  $BX_6$ . Důvod je v elektronové konfiguraci kationtu B, který je sám o sobě ovlivňován geometrií 6 aniontů X. Kationty A mají víceméně svoji elektronovou konfiguraci uzavřenou a jejich vliv na výsledné vlastnosti Perovskitů není tak výrazný. To je důvod, proč je velice výhodné umístit různá porušení či modifikace mřížky právě do oktaedrů.

Nejjednodušší změnou, kterou lze docílit oproti dokonalému (nebo téměř dokonalému) oktaedru  $BX_6$ , je posunutí či vysunutí středového kationtu z jeho rovnovážné polohy. Tento případ modifikace je obvykle spojován s „příliš malým“ kationtem, který se neudrží ve středu oktaedru. S tím je spojeno zmenšení tolerančního faktoru  $t$  pod jedna. Touto změnou dojde k transformaci kubické mřížky na tetragonální, trigonální či ortorombickou. Záleží na směru posunutí středového kationtu a na velikosti tohoto posunutí. Posunutím vznikne ve struktuře permanentní dipól, který způsobí vznik pyroelektrických, feroelektrických a antiferroelektrických vlastností.

Druhý způsob modifikace mřížky je naklopení nebo rotace oktaedru  $BX_6$ . Tato je závislá na velikosti kationtu A. V případě, že je kationt A malý, neudrží oktaedr  $BX_6$  v rovnovážné poloze a dojde tak k natočení nebo naklopení oktaedru tak, aby účinně vyrovnal síly v mřížce. Opět se jedná o snížení hodnoty tolerančního faktoru  $t$  pod 1. A stejně tak se sníží symetrie krystalu. Jak již bylo popsáno u předchozí změny struktury, i zde má tato změna velký vliv na fyzikální vlastnosti těchto fází.

Poslední změnou oproti téměř výchozí struktuře je zkreslení prodloužením nebo naopak zploštěním struktury oktaedru  $BX_6$ . V extrémním případě může dojít ke vzniku čtvercové rovinné nebo pyramidální koordinace. Toto zkreslení je způsobeno interakcí mezi valenčními elektrony kationtu a aniontů. Typický Jahn-Tellerův efekt. Posunutí oktaedru může být též způsobeno změnou valence kationtu na disproportionální stav:

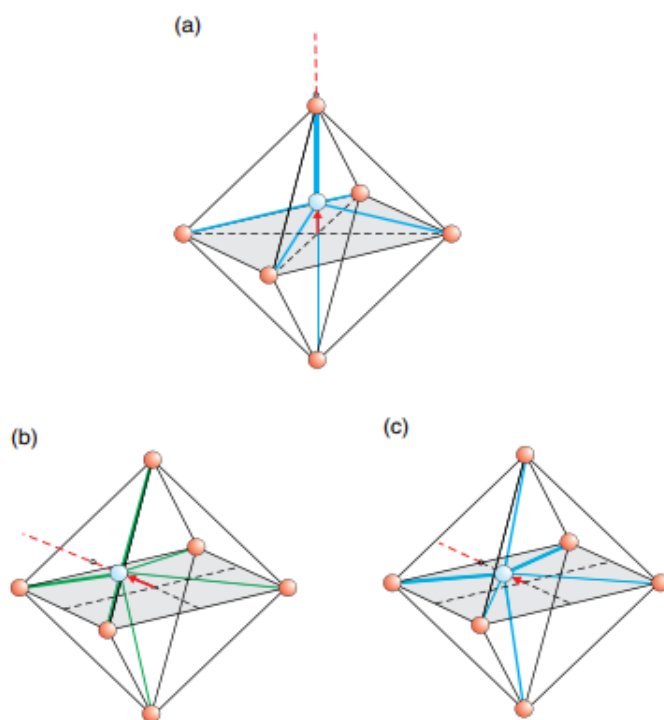


Všechny tyto tři změny dokonalé, nebo téměř dokonalé, kubické struktury se vzájemně nevylučují. Mohou se tak ve struktuře vyskytovat buď nezávisle jedna na druhé, nebo, a to je mnohem častější stav, se vyskytují v kombinacích. Výsledné změny vlastností se mohou navzájem doplňovat a působit na celý oktaedr. Nebo může dojít k situaci, kdy se vliv změn symetrie navzájem vykompenzuje a na makroskopické bázi zruší, nicméně na mikroskopické úrovni mohou dále strukturu ovlivňovat.

Míra zkreslení je obecně malá a je snadno ovlivnitelná okolními podmínkami. Změna teploty, tlaku, velikosti krystalitů a jejich formy tak působí na míru zkreslení a jeho typ, tedy zda se jedná o posunutí, naklopení, rotaci a jejich kombinace. Většina Perovskitů mění svoji symetrie zároveň se změnou tlaku nebo teploty. Pro příklad STO mění svoji strukturu od rhomboedrální při teplotě do 10 K, orthorombické do 65 K, tetragonální do 110 K až ke kubické při teplotách nad 110 K. Ve své kubické formě má STO prostorovou grupu  $Pm\bar{3}m$ . [11] Perovskity jiného složení, např.  $SrSnO_3$  dosáhnou kubické fáze až při teplotách nad 1295 K.

### 1.3.1 Posunutí kationtu

Posunutí kationtu z jeho rovnovážné polohy musí být podél jednotlivých os souměrnosti. To zajistí maximální možnou symetrii struktury. K posunutí dojde podél a) jedné ze tří čtyřčetných os souměrnosti, b) čtyř trojčetných os souměrnosti, anebo c) jedné ze šesti dvočetných os souměrnosti. Způsoby posunutí z rovnovážné polohy jsou zobrazeny na následujícím obrázku.



Obrázek č. 2 – Posunutí kationtu ve struktuře oktaedru  $BX_6$  podél a) čtyřčetné, b) trojčetné a c) dvočetné osy symetrie.

Osa souměrnosti, která byla rovnoběžná se směrem posunutí kationtu, se zachovává jako osa souměrnosti i po posunutí. Jak je patrné z obrázků, posunutí kationtu podél čtyřčetné osy vytvoří ve struktuře oktaedru jednu vazbu s dlouhou vzdáleností, jednu vazbu s krátkou vzdáleností a čtyři vazby se středními vzdálenostmi (obrázek a). Posunutí kationtu podél trojčetné osy dá vzniknout třem krátkým a třem dlouhým vazbám (obrázek b). Poslední

způsob posunutí podél dvojčetné osy způsobí vznik dvou vazeb dlouhých, dvou krátkých a dvou středních vzdáleností, které jsou zhruba kolmé k rovině souměrnosti (obrázek c). Nejjednodušší struktury vznikají, pokud souhlasí směry jednotlivých posunutí. V takovýchto případech navíc souhlasí drobné posunutí kationtu A.

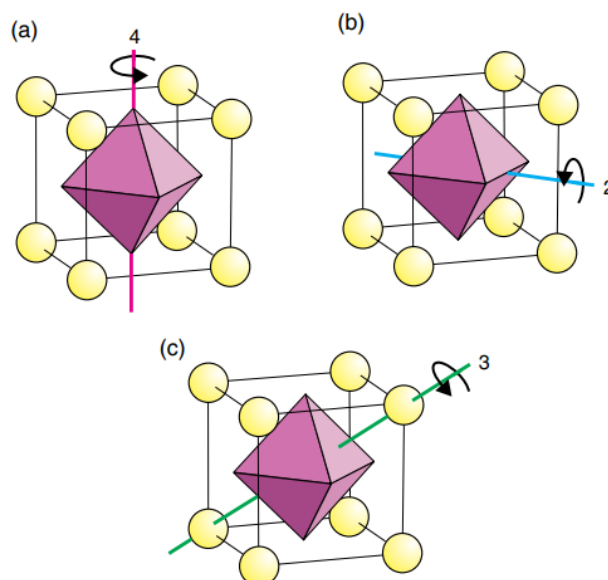
Příkladem vlivu posunutí kationtu B z rovnovážné polohy na dielektrické/ferroelektrické vlastnosti lze prezentovat na jednom z nejvíce studovaném Perovskitu - BaTiO<sub>3</sub>. Struktura tohoto minerálu přechází z trigonální mřížky do orthorombické mřížky při teplotě 183 K, následně tetragonální při teplotě 263 K a na konec do kubické mřížky při teplotě 393 K. Všechny fázové transformace jsou způsobeny právě posunutím kationtu B z rovnovážné polohy. Ferroelektrické vlastnosti má tetragonální fáze BaTiO<sub>3</sub> mezi teplotami 393 – 268 K.

Při ochlazování pod teplotu fázové změny při 393 K dojde ke slabé expanzi mřížky podél osy c a slabému stlačení podél ostatních os. Vzniká tak klasická tetragonální mřížka s prostorovou grupou *Pm4m*. Změna z kubické na tetragonální fázi má za následek vysunutí kationtu Ti<sup>4+</sup> z rovnovážné polohy ve středu oktaedru podél osy c. Rozdíl délek vazeb v oktaedru (O<sup>2-</sup>-Ti<sup>4+</sup>) je nyní od 22 nm u dlouhých vazeb do 18 nm u krátkých vazeb a ostatní vazby zůstávají na délce 20 nm. Posunutí kationtu Ba<sup>2+</sup> je zanedbatelné. Posunutí kationtu Ti<sup>4+</sup> způsobí slabou změnu v uspořádání oktaedru. Dojde k posunu dvou kyslíkových aniontů podél osy c tetragonální mřížky ve směru posunutí kationtu Ti<sup>4+</sup>, dvou aniontů v opačném směru. Tato změna způsobí vznik elektrického dipólu v každém oktaedru. Tato strukturní změna je zdrojem ferroelektrických vlastností BaTiO<sub>3</sub>. Neexistuje preferovaný způsob, která z původních kubických os bude osa a, b, nebo c v nově vzniklé tetragonální mřížce. Je tak šest možných a navzájem ekvivalentních způsobů vzniku nové fáze.

Ferroelektrickou odezvu na vnější aplikované elektrické pole má trigonální (pseudokubická) mřížka s prostorovou grupou *R3m*, která je velmi blízká kubické vysokoteplotní fázi BaTiO<sub>3</sub>. Ta je však dielektrická.

### 1.3.2 Naklopení oktaedru

Vazby mezi rohy oktaedru, které jsou obsazené kyslíkovými anionty X a středem oktaedru, kde je kationt B si lze představit jako pružné závěsy, které jsou schopné reagovat na rozdílné velikosti poloměrů iontů jejich zkrácením nebo prodloužením, Tím dochází k naklopení nebo částečné rotaci oktaedru. V mnoha případech jsou tato naklopení či rotace spojeny s velikostí kationtu A, kdy velikost kationtu A je příliš malá, aby se „vešla“ do ideální mřížky. Natočení tak slabě redukuje dutinu vzniklou malou velikostí kationtu A a kompenzuje nesoulad ve vzdálenostech vazeb A-X / B-X. Natočení či naklopení se může objevit podél čtyř-, troj- a dvojčetné osy symetrie. Natočení jednoho oktaedru způsobí díky vzájemné provázanosti v rozích oktaedrů společné natočení všech oktaedrů v rámci jedné roviny, která je kolmá k ose natočení.



Obrázek č. 3 – Natočení oktaedru  $BX_6$  kolem a) čtyř-, b) dvou a c) trojčetné osy symetrie.

Natočení oktaedru lze tedy předpokládat podél os  $x$ ,  $y$ ,  $z$  původní perovskitové struktury. Popis natočení se nejvíce používá podle Glazera (1972) [13]. Rotace je popsána symboly  $a$ ,  $b$ ,  $c$  podle otočení podél rovnoběžných os  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Symboly  $a$ ,  $b$ ,  $c$  jsou doplněny o index  $^0$  nebo  $^+$  či  $^-$ , záleží, jestli je rotace přítomna, nebo je v kladném anebo záporném směru. Zápis s rotací pouze kolem osy  $z$  v kladném směru je tak  $a^0b^0z^+$ .

Vznik rotací či naklonění oktaedru  $BX_6$  jsou extrémně citlivé na vnější podmínky, teplotu, tlak a napětí. Zejména poslední je velmi důležitou podmínkou v případě tenkých vrstev, které jsou epitaxně pěstovány na vhodném substrátu. Příliš velké tahové nebo tlakové napětí vzniká v případě, že mezi tenkou vrstvou a substrátem je značná neshoda v mřížkových parametrech. Tyto neshody mohou způsobovat velké změny (mnohdy neočekávané) fyzikálních vlastností tenké vrstvy nebo rozhraní. Stejně tak ovlivňuje rotaci či natočení výměna kationtů  $A$  nebo  $B$  dopanty. [12]

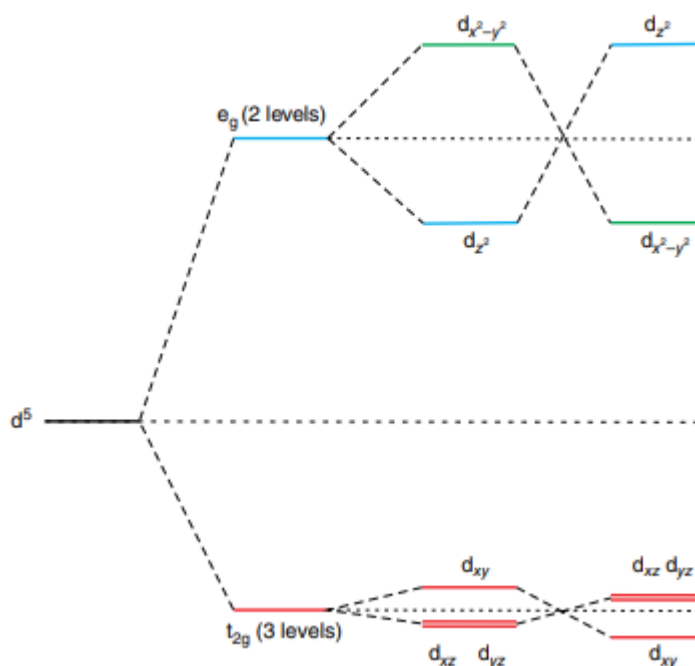
### 1.3.3 Oktaedrální deformace (zkreslení) – Jahn-Tellerovo zkreslení

Jahn-Tellerova zkreslení jsou jedním z nejznámějších příkladů zkreslení struktury Perovskitů. Vycházejí z Jahn-Tellerova efektu, který je v nejširším záběru aplikovatelný na všechny nelineární molekuly. Tento efekt byl objeven a dokázán v roce 1937 Hermannem Arthurem Jahnem a Edwardem Tellerem. Podle tohoto teorému je každý nelineární molekulární systém v degenerovaném elektronovém stavu nestabilní, a proto se nějakým způsobem zdeformuje,



aby došlo k opětovnému rozdělení energeticky rovnocenných orbitalů, které vznikly degenerací.

S ohledem na složení perovskitových minerálů, se tento teorém vztahuje na oktaedrálně koordinované přechodné kovy na pozici kationtu B. Lze tvrdit, že Perovskity, které obsahují ionty s d-elektronovou konfigurací (označované jako Jahn-Tellerovy ionty), budou stabilnější v prostředí zkresleného oktaedru než v původní, nezkrácené struktuře. Zkreslení způsobí vznik struktur s prodloužením všech oktaedrů podél jedné ze čtyřčetných os symetrie za vzniku čtyř kratších vazeb B-X a dvou delších. Anebo naopak dvou kratších a čtyř delších vazeb B-X, které vedou ke zkrácenému oktaedru. Princip je naznačen na následujícím obrázku.



Obrázek č. 4 – Jahn-Tellerův efekt na zkreslení energetické hladiny d-elektronu kationtu B v oktaedru BX<sub>6</sub>.

Degenerované energetické stavy vznikají následujícím způsobem. V ideálním oktaedru se d-elektron rozdělí na dvě skupiny. Třikrát degenerovaný pár s nižší energií, označovaný t<sub>2g</sub>. Ten se skládá z d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub> a d<sub>xz</sub>. Druhá skupina je dvakrát degenerovaný pár s vyšší energií, označovaný e<sub>g</sub>. Tento pár obsahuje orbitály d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> a d<sub>z<sup>2</sup></sub>. Prodloužení nebo zkrácení oktaedru odstraní degeneraci dalším štěpením párů t<sub>2g</sub> a e<sub>g</sub>. Změna v páru t<sub>2g</sub> je spíše malá bez výrazného efektu na strukturu Perovskitu. Rozštěpení páru e<sub>g</sub> má však výrazný vliv a způsobuje zkreslení oktaedru. Kvalitativně nelze říci, jestli bude výhodnější prodloužení nebo zkrácení oktaedru. Nicméně zdaleka nejběžnější stavem je prodloužení oktaedru, což v extrémních případech může vést k již dříve zmíněné čtvercové pyramidální nebo čtvercové rovinné koordinaci. [14]

Všeobecně platí, že kationty A a B zůstávají v centrech koordinovaných polyedrů navzdory zkreslení, ale symetrie jednotlivých buněk klesá na úroveň tetragonální nebo orthorombické

struktury. Zkreslení je citlivé na teplotu a tlak. Perovskity s Jahn-Tellerovým zkreslením se však při vyšších teplotách a tlacích všeobecně vrací zpět do kubických struktur.

## 1.4 Dielektrické vlastnosti

### 1.4.1 Všeobecné vlastnosti

Perovskity jsou životně důležité materiály pro mnoho elektronických aplikací. Jejich uplatnění má široké pole. Od nejjednodušších kapacitorů, přes dielektrické rezonátory mobilních telefonů, televizní vysílání po satelitní komunikaci a mnoho dalších. Dielektrické vlastnosti Perovskitů vzrůstají s přítomností polarizovatelných příměsí. Jedná se o posunutí kationtů z rovnovážných poloh, natočení oktaedru a zkreslení, jak již bylo dříve popsáno. Další způsoby, jakými lze dielektrické vlastnosti zlepšit, je přítomnost různých defektů, hranic zrn, bodových poruch a přítomností různých dopantů. Základní parametr, který popisuje dielektrické vlastnosti je relativní permitivita  $\epsilon_r$ . Pro proměnné elektrické pole je nahrazena komplexní relativní permitivitou ( $\epsilon'_r - i\epsilon''_r$ ), která je funkcí frekvence aplikovaného elektrického pole. Dalším důležitým údajem měření dielektrických vlastností je ztrátová energie (energy loss), vyjádřená jako tečná ztráta (loss tangent),  $\tan \delta$ , rovnající se poměru  $\epsilon''_r/\epsilon'_r$ .

Dielektrické vlastnosti jednoduchých Perovskitů nejsou vždy vhodné pro použití v různých aplikacích. Nejčastěji používaným způsobem, jak dosáhnout výrazného zlepšení vlastností a s tím spojeného využití Perovskitů v různých aplikacích, je nahrazení kationtů A nebo B malým množstvím jiného, pro očekávané vlastnosti vhodnějšího, prvku. I malou změnou, v řádu jednotek procent, lze dosáhnout výrazného zlepšení vlastností v očekávaném směru.

Další výrazný parametr, který ovlivňuje výsledné vlastnosti, jsou velikosti krystalitů, pórovitost struktury, dutiny vyplněné plynem uvnitř struktury těchto keramických materiálů. Stejně tak přítomné nečistoty ve struktuře ovlivňují vlastnosti. Také bodové vady mřížce a přítomnost vnitřního náboje zrn mají vliv na měřené vlastnosti. Proto je výroba podrobena zvýšené kontrole s důrazem na teplotu a dobu slinování materiálů.

Perovskity jsou všeobecně popisovány jako dielektrika, piezoelektrika, pyroelektrika a feroelektrika. Termín dielektrikum všeobecně popisuje odpověď, reakci, materiálů na přiložené vnější elektrické pole a vznik elektrické polarizace. Obě veličiny se popisují pomocí vektoru, vždy s respektem ke krystalové struktuře materiálů. Pro dielektrika je elektrická polarizace popsána vektorem  $\mathbf{P}$  a aplikované vnější elektrické pole je popsáno vektorem  $\mathbf{E}$ . V kubickém krystalu Perovskitu je  $\mathbf{P}$  úměrné k  $\mathbf{E}$  a je s ním rovnoběžné. Pro mnoho jiných krystalů však tento popis neplatí. Potom se vztah  $\mathbf{E}$  a  $\mathbf{P}$  musí popsat tenzorovým zápisem.

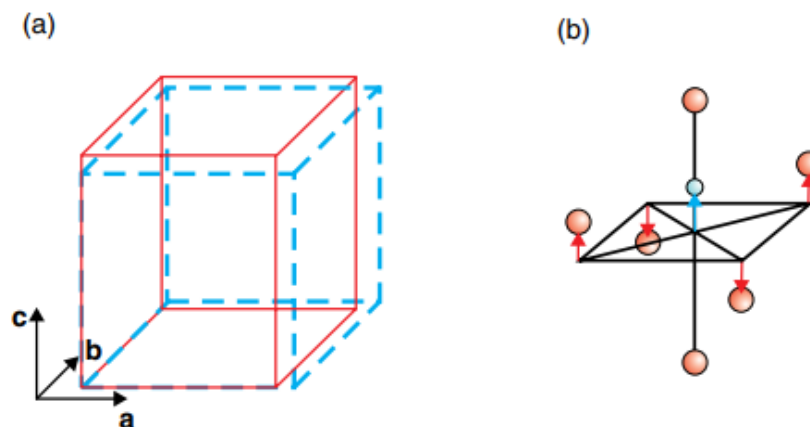
Jsou dobře známy vztahy mezi dielektrickými vlastnostmi a krystalovou strukturou jednotlivých fází. Z těchto vztahů vychází následující členění. Všechny Perovskity lze popsat

jako dielektrika. Se vzrůstající polarizací, způsobenou aplikovaným mechanickým napětím se jako podmnožina dielektrik objevují piezoelektrické materiály. Další, menší, podmnožinou piezoelektrických materiálů je podmnožina obsahující pyroelektrika a feroelektrika. Tak lze označit Perovskity, u kterých se objevuje spontánní polarizace, bez vnějšího stimulu. Na závěr podmnožinou pyroelektrika jsou feroelektrika. U feroelektrik lze na základě vnějšího elektrického pole měnit směr vektoru spontánní polarizace  $\mathbf{P}$ . Podobně jsou členěny magnetické vlastnosti.

### 1.4.2 Spontánní polarizace

Na rozdíl od obyčejných dielektrik mají feroelektrické Perovskity trvalou spontánní polarizaci  $\mathbf{P}_s$ , jejíž směr lze překlápět pomocí aplikovaného vnějšího elektrického pole. A jak bylo popsáno dříve, všechna feroelektrika jsou zároveň piezoelektrika a zároveň většina komerčně důležitých piezoelektrik jsou feroelektrické Perovskity.

Základní příčina vzniku feroelektrických vlastností oxidických Perovskitů spočívá v posunu středového B-kationtu uvnitř oktaedru  $\text{BO}_6$ . Posunutím B-kationtu z rovnovážné polohy vzniká elektrický dipól. Směr posunutí na jednu nebo druhou stranu lze ovlivnit aplikovaným vnějším polem. Popis vzniku tohoto dipólu, který je spojený se změnou krystalové mříže z kubické na tetragonální je popsán v kapitole 0. Graficky je znázorněna změna kubické mříže na tetragonální a směry posunutí naznačeny na obrázku 5 na příkladu archetypu Perovskitu BTO.



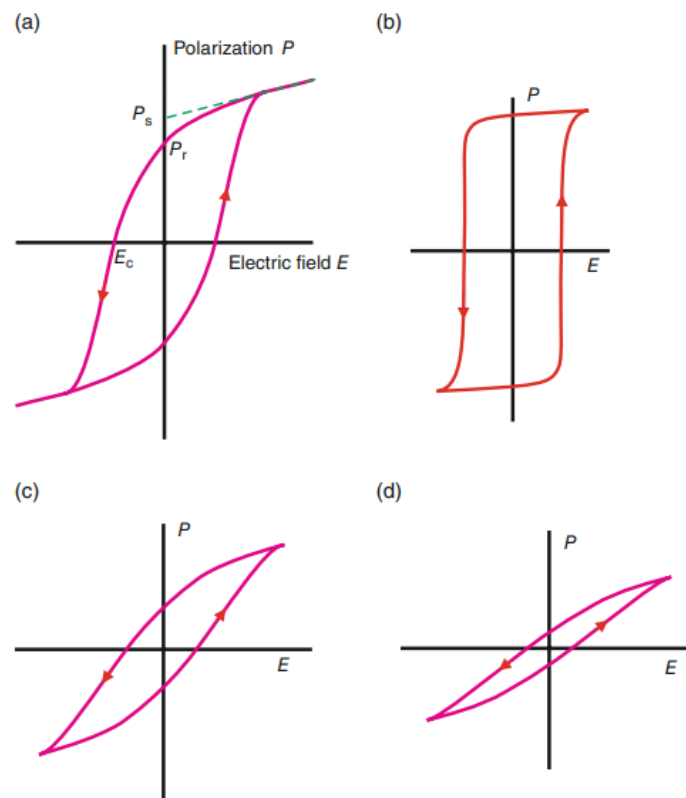
Obrázek č. 5 – a) Změna mříže z vysokoteplotní kubické struktury  $\text{BaTiO}_3$  na tetragonální, b) směry posunutí v tetragonální mříži.

### 1.4.3 Hysterezní křivka

Všeobecně je monokrystal Perovskitu složený ze stejného množství orientovaných domén ve směrech orientovaných dle symetrie krystalu. Z tohoto důvodu je celková polarizace

krystalu rovna nule. Aplikací vnějšího elektrického pole dojde k uspořádání a natočení domén do směru působení pole a vzniku klasické hysterezní křivky. Základními body této křivky, která je na obrázku č. 6 a, je bod  $P_r$ , tedy remanentní (zbytkové) polarizace, když je vnější pole rovné nule, dále bod  $E_c$ , tedy koercitivní bod, kdy reversní pole sníží polarizaci na nulu. Bod  $P_s$ , hodnota spontánní polarizace, je získán extrapolací nejvyšší části hysterezní křivky do bodu nulového elektrického pole  $E_0$ .

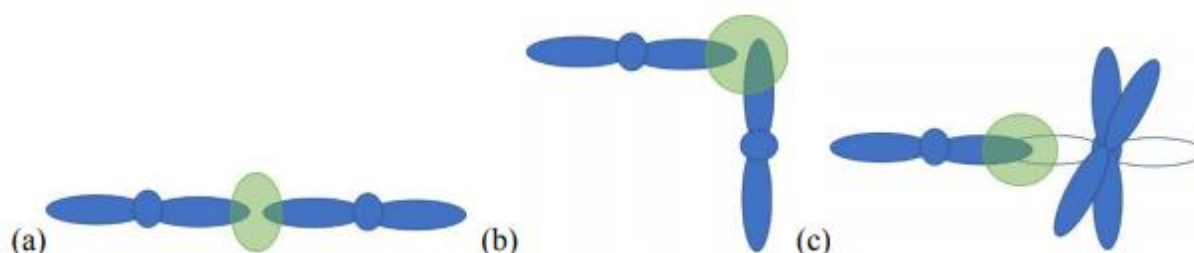
Tvar hysterezní křivky feroelektrik je silně závislý na mnoha faktorech. V případě „tvrdých“ feroelektrik je typická vysoká hodnota pole a vysokou koercivitou. „Měkká“ feroelektrika, která jsou snadno překlopitelná, se vyznačují slabou hodnotou koercivity při nulové polarizaci. Proto „tvrdá“ feroelektrika mají širokou hysterezní křivku a naopak „měkká“ mají křivku úzkou. Velikost a směry hysterezní křivky jsou dále ovlivňovány velikostí krystalitů. Monokrystal má křivku obdélníkovou s téměř čtvercovými rameny, struktura se středně velkými zrny vytvoří natočenou a „kulatější“ křivku, jemnozrná struktura pak má křivku mnohem užší. Vše je patrné na obrázku 6 b-d. Ostatní faktory mají vliv na asymetrii křivky. 1



Obrázek č. 6 – Schematické tvary hysterezních křivek Perovskitů a) typická křivka s body  $P_r$ ,  $P_s$  a  $E_c$ , b) křivka monokrystalu Perovskitu, c) tvar Perovskitu se střední velikostí zrn, d) tvar křivky jemnozrné struktury.

## 1.5 Magnetické vlastnosti

Mnoho Perovskitů vykazuje magnetické vlastnosti již v základním stavu. Je to způsobeno začleněným paramagnetickým kationtem ve struktuře Perovskitu. Kationtem, který má sám o sobě magnetický moment. Nejvýznamnější kationty jsou kationty přechodových kovů a lanthanoidů. Tyto kationty nemají zaplněnou slupku d a f. Záleží na použitém prvku, tvořící kationt s vlastním magnetickým spinem, který je schopen interagovat s aniontem. Stupeň této interakce a výsledné vlastnosti jsou výsledkem překrytí valenčních orbitalů kationtu a aniontu. Ve skutečnosti však k výměně mezi těmito orbitaly nedochází a výměna může být označena za virtuální. Označuje se také jako takzvaná supervýměna. Tato supervýměna je řízena Goodenough-Kanamori-Andersonovými pravidly (GKA). GKA pravidla lze rozdělit následujícím způsobem do tří částí. Pokud je úhel interagujících orbitalů  $180^\circ$  a orbitály jsou částečně zaplněné, je spojení kationt-aniont-kationt méně lineární, v závislosti na stupni naklonění a zkreslení oktaedru. V případě supervýměny  $180^\circ$  je dle GKA silný předpoklad vzniku antiferomagnetických vlastností. V případě  $90^\circ$  supervýměny je typ vazby více čtvercový a dle pravidel GKA bude vyrovnání magnetických momentů více feromagnetické. Nicméně předpoklad vzniku těchto vlastností je mnohem slabší než v předchozím případě. Třetí pravidlo se vztahuje na interakci orbitalů, kdy jeden z nich je prázdný a druhý částečně zaplněný. Také tato supervýměna je slabá a feromagnetická.



Obrázek 7 – Supervýměna dle pravidel GKA: a) mezi částečně zaplněnými orbitaly ve směru  $180^\circ$ , b) ve směru  $90^\circ$ , c) mezi částečně zaplněným a prázdným orbitalem [15]

Na základě předchozího tak vznikají Perovskity s rozdílnými magnetickými vlastnostmi. Lze je rozdělit na paramagnetické, antiferomagnetické (s kubickou anebo hexagonální mříží), ferimagnetické a feromagnetické Perovskity. [15]

## 1.6 Elektro-optické vlastnosti

Elektro-optické efekty popisují změnu optických vlastností vyplývající z aplikovaného elektrického pole. To může zahrnovat změny barevné nebo optické absorpce, charakteristiky elektrochromních materiálů, kdy jsou optické vlastnosti aktivní vrstvy měněny interkalací iontů z elektrolytu anebo změnu indexu lomu. U perovskitů je důležitý právě efekt změny

indexu lomu. Tyto krystaly byly použity v elektrooptických zařízeních k modulování fáze, amplitudy nebo polarizace světelného paprsku procházejícího médiem, a tak fungují jako clony a další komponenty v optických, či elektronických obvodech.

Dosažení elektro-optického jevu lze dosáhnout následujícím postupem. Aplikováním statického, či velmi pomalu se měnícího elektrického pole dojde k posunu atomových jader a elektronů, čímž dojde ke změně indexu lomu pevné látky. Změna je dána

$$n(E) = n - \frac{1}{2rn^3E} - \frac{1}{2Rn^3E^2} \dots \quad (6)$$

nebo

$$\frac{1}{n(E)^2} = \frac{1}{n^2} + rE + RE^2 + \dots \quad (7)$$

kde  $n(E)$  je index lomu v aplikovaném elektrickém poli,  $n$  je normální index lomu materiálu a  $r$ ,  $R$  jsou elektro-optické koeficienty. Účinek je obvykle malý a vyšší členy lze bezpečně zanedbávat. V centro-symmetrických krystalech, včetně všech kubických Perovskitů, je první člen,  $rE$ , nulový. Změna indexu lomu se potom považuje za úměrnou druhé mocnině elektrického pole. Tomuto se říká kvadratický nebo Kerrův efekt a koeficient  $R$  se nazývá Kerrova konstanta nebo koeficient. Zařízení využívající Kerrův efekt se obvykle nazývají Kerr buňky. V necentro-symetrických krystalech musí být zachován první člen. To má za následek lineární variaci indexu lomu s elektrickým polem, který se nazývá Pockelsův efekt. Koeficient  $r$  je Pockelsova konstanta nebo koeficient. Zařízení, která používají Pockels efekt se obvykle nazývají Pockelsovy buňky. V krystalech jsou Kerrovy a Pockelsovy koeficienty závislé na symetrii krystalů a jsou reprezentovány koeficienty  $r_{ij}$  nebo  $R_{ij}$ , obvykle zobrazené v maticové formě. Velikost obou efektů pak závisí na velikosti a směru elektrického pole vzhledem k osám krystalu.

## 1.7 Multiferoické Perovskity

Pojem feroický označuje materiály, ve kterých lze vnitřní strukturu měnit, přepínat, z jedné stabilní orientace na druhou a zpět. Obě orientace jsou stejně stabilní. Multiferoické materiály mají více než jednu feroickou vlastnost současně. Jak již bylo uvedeno dříve v kapitole 0, mnoho Perovskitů je multiferoických. Nejvíce prozkoumaných a zároveň využívaných v různých aplikacích jsou Perovskity, které mají současně feroelektrické a feromagnetické vlastnosti. V těchto Perovskitech je spontánní elektrická polarizace přepínána pomocí magnetického pole a spontánní magnetizace je přepínána elektrickým polem. Ve skutečnosti se jedná o příklad magnetoelektrického jevu, který se obecně týká iniciace magnetizace v materiálu pomocí elektrického pole nebo vytvoření feroelektrické polarizace v materiálu pomocí magnetického pole.

Na první pohled by se mohlo zdát, že multiferoické vlastnosti jsou vzájemně neslučitelné. Obecně je feroelektrická polarizace spojena s přemístěním kationtů ve zkresleném oktaedrálním koordinačním polyedru. To je umožněno kationty s prázdným d-orbitalem, obvykle  $Ti^{4+}$ , například v  $BaTiO_3$ . Naopak feromagnetismus vyžaduje částečně zaplněné d-orbitaly, obvykle  $Co^{4+}$ , například  $SrCoO_3$ . Obecně lze tento zjevný nesoulad vyřešit použitím dvou různých kationtů. Každý tak plní vlastní roli. Dosažení této symbiózy je možné několika způsoby. [16]

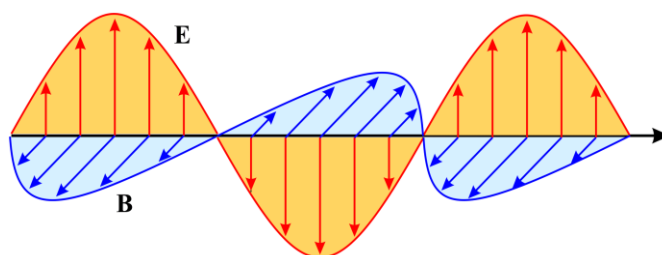
Jedním ze způsobu jak umožnit vznik multiferoického materiálu je využití takzvaného aktivního osamělého páru, z anglického „lone-pair-active“. Feroelektrické vlastnosti jsou řízeny posunutím kationtu A a feromagnetické vlastnosti vznikají z částečně zaplněného d-orbitalu. Příkladem je  $BiFeO_3$ . V tomto materiálu má kationt  $Bi^{3+}$  takzvaný stereochemicky aktivní  $6s^2$  „osamělý“ elektronový pár. Posunutí tohoto kationtu je způsobeno snižováním energie sdílením elektronů formálně prázdného 6p orbitalu kationu  $Bi^{3+}$  a zaplněného 2p orbitalu kyslíkového aniontu  $O^{2-}$ . [17]

## 2. Rentgenové difrakce

Důležitým a mocným nástrojem pro výzkum a poznávání materiálů jsou různé spektroskopické metody. Lze je využít jak v základním výzkumu při poznávání nových struktur a nově objevených materiálů, stejně tak, jako ke zpřesňování již známých struktur použitých v různých aplikacích. Lze tak stanovit základní rozdělení elektronové struktury, stanovit kvantitativně i kvalitativně jednotlivé fáze, velikosti krystalitů a napětí ve struktuře, stejně jako další vlastnosti zkoumaných materiálů. V následujících kapitolách budou popsány dvě, možná nejdůležitější, spektroskopické metody založené na rentgenovém záření. V kapitole dva se bude jednat o rentgenovou difrakci a v kapitole následující potom o fotoemisní spektroskopii. Obě tyto metody budou v dalších fázích této disertační práce použity k provedení potřebných experimentů.

### 2.1 Elektromagnetické záření – stručný úvod

Rentgenové záření s energií v rozsahu od 100 eV do 10 MeV je stejně jako rádiové vlny, viditelné záření a gama záření označováno jako elektromagnetické záření. Rozdíl spočívá v jiné vlnové délce tohoto záření. Elektromagnetické záření se u všech částí spektra skládá z elektrického pole, které je charakterizováno vektorem intenzity elektrického pole a z magnetického pole  $\mathbf{E}$ , které je charakterizováno vektorem magnetické indukce  $\mathbf{B}$ . Oba vektory jsou na sebe navzájem kolmé, kmitají ve shodné fázi kolmo na směr šíření.



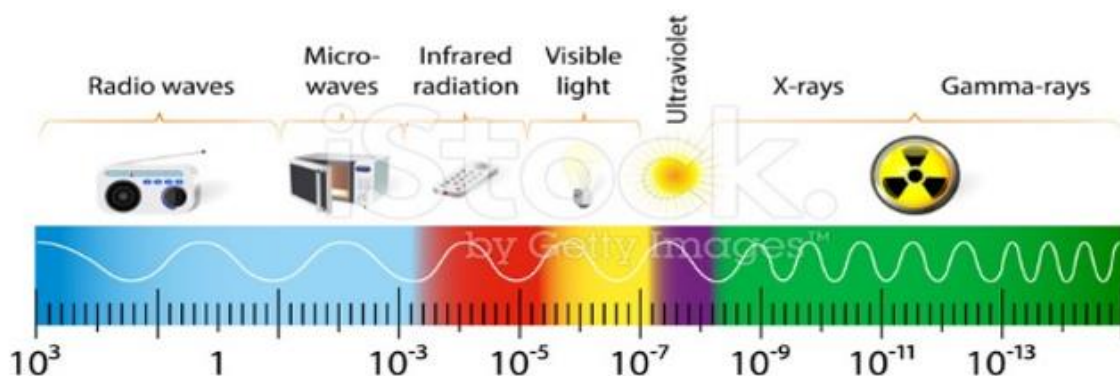
Obrázek č. 8 – Složení elektromagnetického pole.

Rychlost šíření je dána rovnicí:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot \mu_0}} = 3 \times 10^8 \quad (8)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $\mu_0$  je permeabilita vakua. Rychlost  $c$  je univerzální konstantou ve vesmíru ( $\approx 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ). Jak bylo uvedeno výše, rozdíl mezi jednotlivými druhy záření spočívá ve vlnové délce tohoto záření. Jak je uvedeno schematicky na následujícím obrázku 9. Z tohoto vyplývá, že rentgenové záření leží v prostoru krátkovlnného záření s vlnovou délkou  $\lambda$  v rozmezí  $10 - 10^{-3} \text{ nm}$ .





Obrázek č. 9 – Elektromagnetické spektrum.

V souladu s kvantovou teorií, lze elektromagnetické záření považovat zároveň za částici (foton) a částečně za vlnu. Proto se má elektromagnetické záření duální (částicově-vlnový) charakter. Rychlost šíření elektromagnetické vlny, tzv. rychlost fotonu, lze určit s využitím frekvence  $\nu$  a vlnové délky  $\lambda$  pomocí rovnice:

$$c = \nu \lambda \quad (9)$$

Každý foton, bez ohledu do jaké kategorie elektromagnetického spektra patří, si nese vlastní energii  $E$ , která je přímo úměrná frekvenci:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

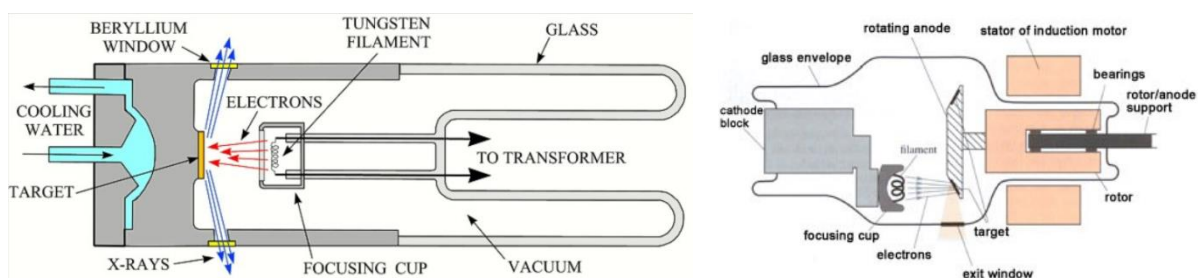
kde  $h$  je tzv. Planckova konstanta, jejíž hodnota je  $6.6260 \times 10^{-34}$  Js. Planckova konstanta je považována za druhou univerzální konstantu ve vesmíru. Je jakousi hranicí mezi světem makrosvěta, který je popsán klasickou fyzikou a světem mikrosvěta, který je popsán kvantovou fyzikou. Lze konstatovat, že všechny zákony kvantové fyziky obsahují Planckovu konstantu a žádný zákon klasické fyziky jí neobsahuje.

Stejně jako si každý foton nese svoji energii  $E$ , má i svůj moment hybnosti, který vychází ze součinu hmotnosti fotonu a jeho rychlosti. S využitím de Broglieho vztahu o vlnové délce a momentu hybnosti [19], lze na základě následující rovnice tuto vlnovou rovnici získat:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (11)$$

## 2.2 Vznik rentgenového záření

Rentgenové záření, které se využívá při rentgenové strukturní analýze, vzniká ve speciálně připravených trubiciích, takzvaných rentgenkách. Jedná se o skleněnou trubici, která je vyčerpána na provozní vakuum. Pro výzkum se využívají dva druhy rentgenových lamp. Jsou konstruovány buď se zatavenou anodou nebo rotační anodou. Rotační anody mají větší výkon a jsou většinou využívány ve zdravotnictví. Schematický náčrt uspořádání obou lamp je na obrázku 10.



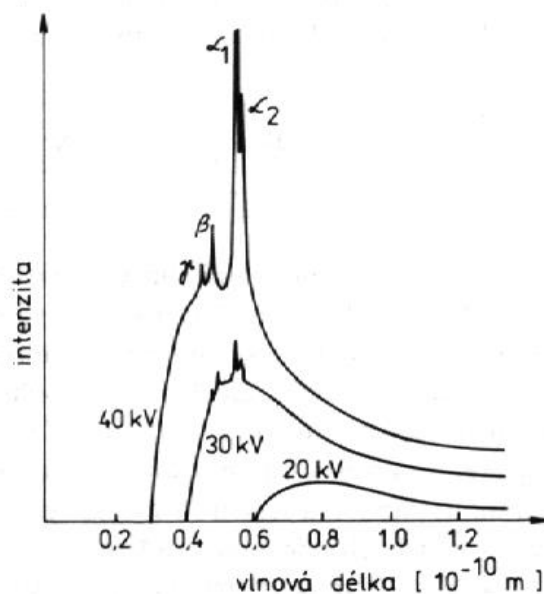
Obrázek. č. 10 – Schéma rentgenové lampy a) se zatavenou a b) s rotační anodou.

Základní princip rentgenky spočívá v termoemisi elektronů na katodě, která je většinou z wolframu. Po přiložení vysokého napětí o velikosti desítek kV, dojde k emisi vysokorychlostních elektronů. Vzhledem k zápornému náboji emitovaných elektronů je směr k anodě. K dalšímu urychlení těchto elektronů se využívá přiložené anodové napětí. Při kolizi s povrchem anody urychlené elektrony prudce ztrácejí svoji kinetickou energii a dochází k emitování rentgenového záření. Z celkového počtu dopadnuvších elektronů na povrch anody se pouze z necelého jednoho procenta těchto elektronů emituje rentgenové záření, zbytek se vyzáří ve formě tepla. Anoda se tak prudce zahřívá, a proto musí být chlazena, většinou vodou. Vzniklé rentgenové záření je kontinuální s mnoha vlnovými délkami. Pokud elektron ztratí celkovou svoji energii v jediné srážce, je generováno rentgenové záření o maximální energii, nebo též s nejkratší vlnovou délkou  $\lambda_{min}$ . Tato nejmenší vlnová délka může být určena pomocí urychlovacího napětí mezi elektrodami.

$$eV = h\nu_{max} \quad (12)$$

$$\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eV} \quad (13)$$

Hodnota  $\lambda_{min}$  se nazývá krátkovlnnou hranicí. Tato krátkovlnná hranice se posouvá společně s velikostí napětí. Na obrázku 11 je zobrazeno rentgenové spektrum stříbrné anody při napětích 20, 30 a 40 kV. [19,20]



Obrázek č. 11 – Rentgenové spektrum Ag anody.

## 2.3 Druhy rentgenového záření

### 2.3.1 Spojité záření

Na výše uvedeném obrázku je zachyceno několik specifík vzniku a produkce rentgenového záření. Jak bylo uvedeno již dříve, se zvyšujícím se napětím se posunuje krátkovlnná hranice  $\lambda_{\min}$  směrem k nižším hodnotám. Dále se při nižších hodnotách napětí objevuje pouze spojité záření, které reprezentuje na obrázku č. 11 spojitá křivka záření při hodnotě 20 kV. Při tomto napětí nemají urychlené elektrony dostatečně vysokou kinetickou energii a dochází k tzv. pružnému rozptylu za vzniku spojitého záření. Princip vzniku tohoto spektra záření spočívá v postupném brzdění urychleného elektronu při interakci s atomy anody. Dochází tak ke snížení energie  $E_1$  na  $E_2$  a k vyzáření kvant fotonů:

$$h\nu = E_1 - E_2. \quad (14)$$

Při zvyšování napětí dochází ke zvyšování energie elektronů a tím dochází ke zvýšení počtu srážek, interakcí elektronů s atomy anody za jednotku času. Tím vzrůstá jak spektrální tak i integrální intenzita spojitého záření.[20]

### 2.3.2 Charakteristické záření

Při dalším zvyšování napětí dochází k dosažení prahového napětí, které je potřebné pro vyražení některého elektronu z jeho stabilního stavu. Tomuto jevu se říká nepružný rozptyl, někde popisovaný jako efekt rázu kulečnickových koulí. Práce, která je potřebná k vyražení elektronu z jeho hladiny, je nepřímo úměrná vlnové délce absorpční hrany dané elektronové

hladiny K, L, M. Pro vyražení elektronu z vnitřní elektronové hladiny K je potřeba dosáhnout práce  $W_k$

$$W_k = \frac{hc}{\lambda_k} \quad (15)$$

z čehož plyne, že elektron musí dosáhnout energie minimálně  $eV \geq W_k$ . Na obrázku č. 11 je tento stav prezentován při urychlovacím napětí 30 kV a 40 kV.

Pokud tedy dojde k vyražení elektronu z hladiny K absorpcí energie  $W_k$ , může být tento elektron nahrazen některým elektronem z hladiny L. Při přechodu elektronu z vyšší hladiny dojde k vyzáření charakteristického kvanta záření. Vzhledem k tomu, že L hladina je rozštěpena na tři kvantové stavy  $L_I$ ,  $L_{II}$  a  $L_{III}$ , dojde při přeskočení elektronu z hladiny  $L_{III}$  k vyzáření charakteristického kvanta označeného jako  $K_{\alpha 1}$ , respektive z  $L_{II}$  záření  $K_{\alpha 2}$ . Přechod z  $L_I$  nebyl pozorován, a proto ho lze označit za zakázaný přechod.

V rentgenové strukturní analýze lze použít charakteristické záření  $K_{\beta 1}$  a  $K_{\beta 2}$ , vznikající při přechodu z hladin  $M_{III}$ , resp.  $M_{II}$  na K. Nejpoužívanějšími pak jsou  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  a  $K_{\beta 1}$  a dublet  $K_{\alpha}$ , který je váženým průměrem  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  v poměru 2:1.[21]

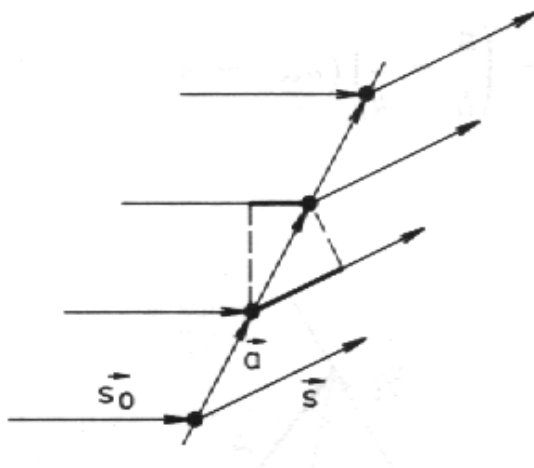
## 2.4 Základy teorie difrakce

### 2.4.1 Laueho difrakční podmínky a Braggův zákon

Základní metodou pro zjišťování krystalových struktur materiálu je rentgenová difrakce. Ohybem a skládáním vln získáme difrakční obraz, který vykazuje maxima a minima intenzity. V podstatě se jedná o matematickou transformaci materiálu, na kterém dochází k difrakci. Z rozmístění těchto maxim lze získávat různé informace o zkoumané struktuře, jako jsou polohy atomů v základní buňce a odtud dále vypočítávat její objem, vzdálenosti atomů.

Při provádění různých difrakčních experimentů, jedno, jestli na dokonalých krystalech nebo polykrystalech, je vždy potřeba určit směr, ve kterých dostaneme maxima difraktovaného záření. Uvažujeme-li pružný rozptyl záření o vlnové délce  $\lambda$  na řadě atomů s periodou  $a$ , jak je znázorněno na obrázku 12, pak vektory  $s_0$  a  $s$  jsou vektory dopadajícího respektive difraktovaného svazku. Pro vznik difrakce na této řadě atomů musejí tyto atomy rozptylovat dopadající záření ve fázi a dráhový rozdíl paprsků musí být roven celistvému násobku vlnové délky

$$as - as_0 = a(s - s_0) = h \lambda \quad (16)$$

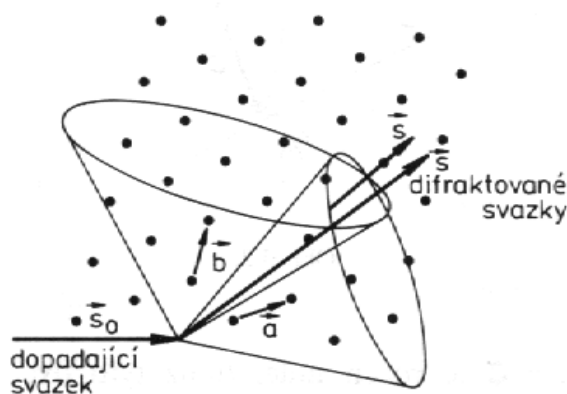


Obrázek č. 12 – Rozptyl na lineární řadě atomů.

Podmínka difrakce pro atomy s periodou  $a$ , rozložením po povrchu kužele s osou v atomové řadě, může být zároveň splněna pro atomy s periodou  $b$ , svírající určitý úhel s vyšetřovanou řadou  $a$ . Lze tedy stanovit druhou podmínku pro periodu  $b$ , a to

$$b(s - s_0) = k \lambda \quad (17)$$

kde  $k$ , stejně jako předchozí  $h$ , je celé číslo a označují indexy roviny. Jsou-li obě výše uvedené podmínky splněny, potom atomy v řadách  $a$  a  $b$  rozptylují záření ve fázi. Tento stav dokumentuje obrázek 13.



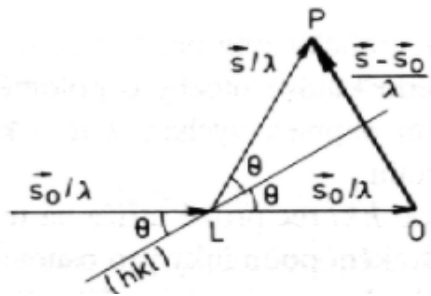
Obrázek 13 – Difrakční kužele pro difraktující atomy.

Bude-li stejným způsobem splněna podmínka pro směr  $c$ , tedy

$$c(s - s_0) = l \lambda \quad (18)$$

je směr difraktovaného záření zcela jednoznačně. Hodnota  $l$  je opět celočíselná a  $i$  zde označuje jeden ze tří indexů roviny  $hkl$ . Všechny tři výše uvedené podmínky jsou označovány jako Laueho difrakční podmínky a jejich splnění je nutnou podmínkou vzniku difrakce. Indexy  $hkl$  poté přesně definují osnovu rovin difraktujícího záření ve fázi.

Jestliže jsou splněny Laueho podmínky, je difrakční vektor  $(s-s_0/\lambda)$  kolmý k osnově rovin  $hkl$ . Pokud primární svazek rentgenového záření svírá za splnění Laueho podmínek s rovinami  $hkl$  určitý úhel  $\theta$ , pak stejný úhel svírá také difraktovaný svazek. Tento úhel  $\theta$  se nazývá Braggův úhel a dvojnásobný úhel  $2\theta$  potom difrakční úhel.



Obrázek č. 14 – Odvození Braggova zákona.

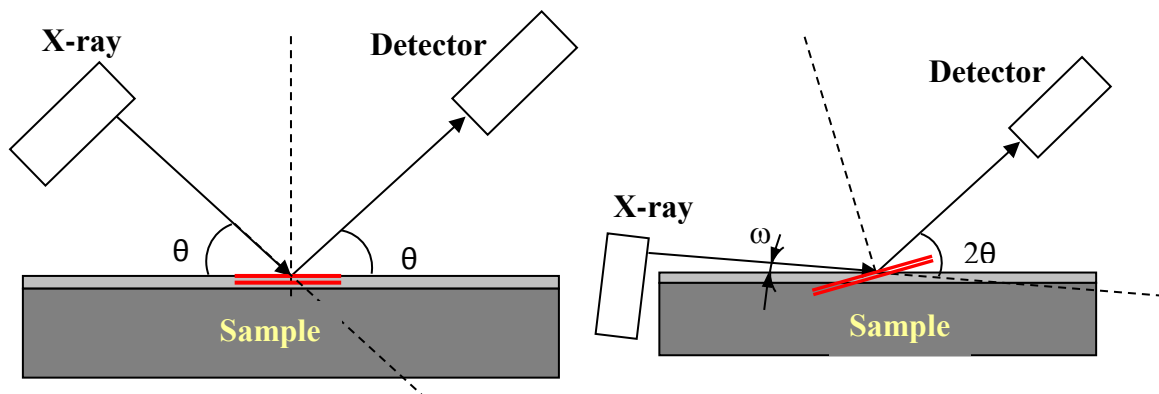
Z obrázku 14 lze následně podle předchozího odvodit Braggův zákon

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (19)$$

Řád difrakce v tomto předpisu Braggova zákona vyjadřuje  $n$  a jedná se o celé číslo. [20,21]

#### 2.4.2 Možnosti rentgenové analýzy

V rámci předkládaných tezí bude rentgenová difrakce využita na práškovém difraktometru. Použito bude klasického reflexního uspořádání se symetrickou geometrií, tzv. Bragg-Brentano uspořádání (obrázek 15) a asymetrickou geometrií, tzv. Seeman-Bohlin uspořádáním (obrázek 16). Obě tyto metody vyžadují rovinný vzorek, kde rovina vzorku je tečná k fokusační kružnici.



Obrázek č. 15 a 16 – Symetrická a asymetrická geometrie

V prvním případě se po fokusační kružnici pohybují shodnou rychlostí jak zdroj rentgenového záření, tak detektor a je označované jako  $\theta$ - $\theta$ . Zde splňují dříve popsany Braggův zákon pouze ty krystalografické roviny, které jsou rovnoběžné s povrchem vzorku. Při náhodné orientaci krystalitů se předpokládá, že jemnozrný materiál (práškový nebo polykrystalický) obsahuje dostatečný počet krystalitů s rovinami, které jsou rovnoběžné s povrchem vzorku.

Ve druhém případě dopadá primární svazek na vzorek pod velice malým úhlem a dochází k omezenému pronikání záření do vzorku. Při tomto uspořádání, označovaného z důvodu fixního úhlu zdroje rentgenového záření jako  $\omega$ - $2\theta$  se pohybuje detektor dvounásobnou rychlostí a vzorek koná zdánlivý pohyb naklápěním k fokusační kružnici. Při tomto uspořádání tak difraktují i ty roviny, které jsou odkloněny od povrchu pod různým úhlem. [21]

Při následné analýze dat získaných z měření patří k základním parametrům následující údaje. Jedná se polohu maxima difrakční čáry definovanou dvounásobným úhlem  $2\theta$ . Nejobvyklejší je určení polohy vrcholu profilu difrakční čáry. V případě symetrického profilu je možné polohu jeho vrcholu určit pomocí souřadnice průsečíku přímek proložených lineárními úseky profilu nebo experimentální hodnoty proložit některou analytickou funkcí pomocí metody nejmenších čtverců. V případě asymetrických profilů, způsobených různými poruchami, se často používá určení těžiště profilu. Přesné určení polohy difrakční čáry musí být provedeno precizně, neboť má zásadní vliv na pro správný výpočet mezirovinných vzdáleností, a následně pro získání informací o mřížkových parametrech, makroskopických napětích a deformacích.

Dalším údajem, který získáváme z analýzy difrakční čáry je intenzita v maximu difrakční čáry  $I_0$ , která dává předběžnou informaci o přednostní orientaci krystalitů (textuře), o tloušťce vrstvy a částečně i o dokonalosti struktury tenké vrstvy.

Dále integrální intenzita difrakční čáry  $I_{int}$ , kterou definuje plocha pod difrakční čarou a je využívána ke kvantitativní analýze.

Posledním údajem ze čtyř základních je šířka difrakční čáry v polovině výšky FWHM (full-width-at-half-maximum).

Pomocí analýzy profilu čáry je možné následně určit průměrné velikosti mikrodeformací [-] a průměrnou velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch vzorku [nm]. Obě tyto veličiny způsobují rozšíření profilu difrakční čáry. [22]

### 3 PES - Fotoemisní spektroskopie

Na rozdíl od předchozí metody rentgenové difrakce, kdy informace získaná z měřeného vzorku je z „hloubky“ vzorku dané její citlivostí k použitému druhu rentgenového záření, je tato metoda, tedy metoda fotoemisní spektroskopie, zkráceně PES, metoda čistě povrchově sensitivní, poskytující informaci o vzorku pouze z tloušťky několika atomových rovin. Metodou PES tak lze získat informaci o chemickém složení povrchu a jeho atomární struktuře a morfologii. Možnost měnit energii, úhel dopadu a polarizaci dopadajícího fotonu a sledovat kinetickou energii a úhel vznikajících elektronů poskytuje prostředky pro zkoumání všech obsazených elektronických stavů pevných látek a charakterizaci jejich vlastností [23,25]

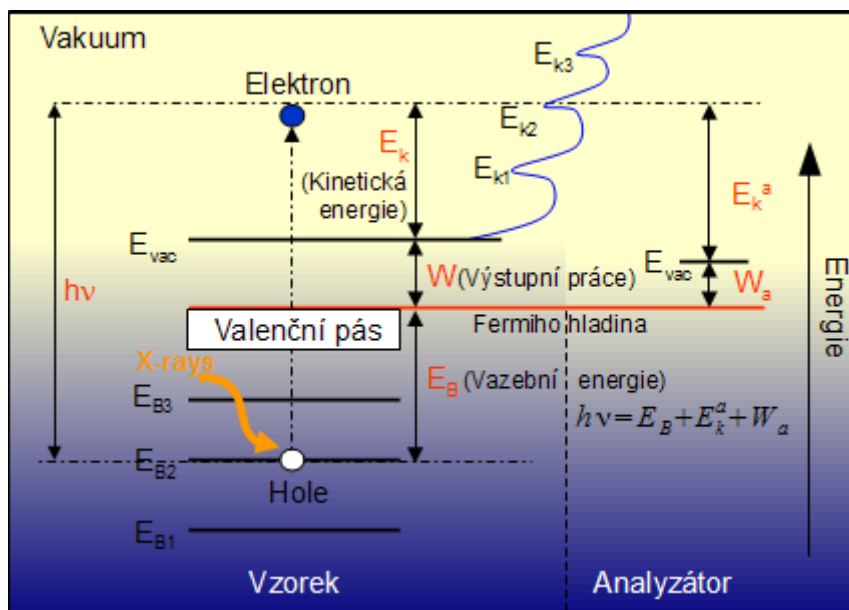
Tato metoda je založena na fotoelektrickém jevu. Jev pozoroval poprvé německý fyzik Heinrich Hertz v roce 1887. Podstata fotoelektrického jevu je v podstatě jednoduchá a spočívá v několika bodech. Zkoušený materiál je ozářen primárním svazkem, jehož frekvence je dostatečně velká, aby elektronům udělil dostatečnou kinetickou energii, potřebnou k opuštění materiálu do vakua. Princip přesněji vysvětlil Albert Einstein v roce 1905 a za toto vysvětlení získal Nobelovu cenu za fyziku v roce 1921. Einstein k vysvětlení fotoelektrického jevu využil Planckovu kvantovou hypotézu, tedy že elektromagnetické záření o frekvenci  $\nu$  je vyzařováno a pohlcováno jednotlivými atomy povrchu zahřátého tělesa nespojitě po kvantech s energií

$$E = h\nu \quad (20)$$

Za využití této hypotézy tedy Einstein formuloval svoji teorii fotoelektrického jevu, která říká, že elektromagnetické záření je při interakci s látkou vyzařováno a pohlcováno po jednotlivých nedělitelných kvantech, která se nazývají fotony a dále, že při fotoelektrickém jevu předává každý foton svou energii  $E$  vždy jen jednomu elektronu. [24]

V současné době lze metodu PES vysvětlit dvojím způsobem. V prvním přiblížení je možné uvažovat o tomto efektu jako o jednočásticové excitaci, která opouští elektronickou strukturu a ponechává ji beze změny. V takzvaném tříkrokovém modelu, který je běžnější, je jev rozdělen do tří oddělených fází. V prvním kroku je přichodící foton absorbován elektronem, který je po pohlcení kinetické energie excitován do vyšších energetických stavů. Ve druhé fázi se excitovaný elektron pohybuje látkou a s určitou pravděpodobností dosáhne povrchu látky bez neelastické srážky. Ve třetí fázi pak elektron překonává povrchovou výstupní práci a opouští látku do prostoru vakua.





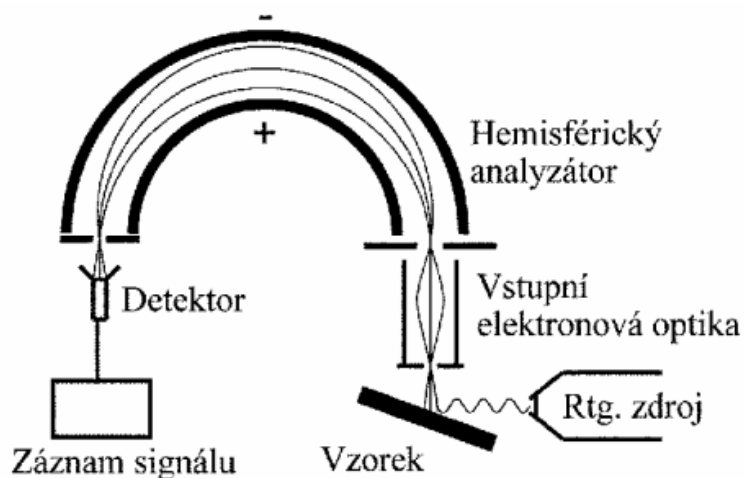
Obrázek č. 17 – Schéma fotoemisní spektroskopie.

Jak je patrné ze schématu na obrázku 17, je vztah mezi kinetickou energií  $E_c$  emitovaného elektronu a jeho původní vazebnou energií  $E_b$  v pevné látce dán následujícím vztahem

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (21)$$

kde  $E_b$  je vazebná energie elektronu a  $\phi$  je výstupní práce (v obrázku 17 označena jako  $W$ ).

Pro metodu PES se jako zdroj primárního záření používá dvou rentgenových anod, Al a Mg. Při ozařování těchto anod urychlenými elektrony s napětím 10 až 15 keV dochází k masivní emisi čar  $K_\alpha$ . Zdrojem urychlených elektronů je elektronové dělo. Po té, co elektron opustí povrch vzorku, putuje analyzátozem do detektoru. Celé zařízení musí být ve vysokém vakuu menším než  $10^{-5}$  Pa. Vakuum je pro tuto metodu nutnou podmínkou, protože elektron nesoucí chemickou informaci nesmí cestou k detektoru prodělat žádnou neelastickou srážku. [25]



Obrázek č. 18 – Schéma experimentálního přístroje pro měření PES.

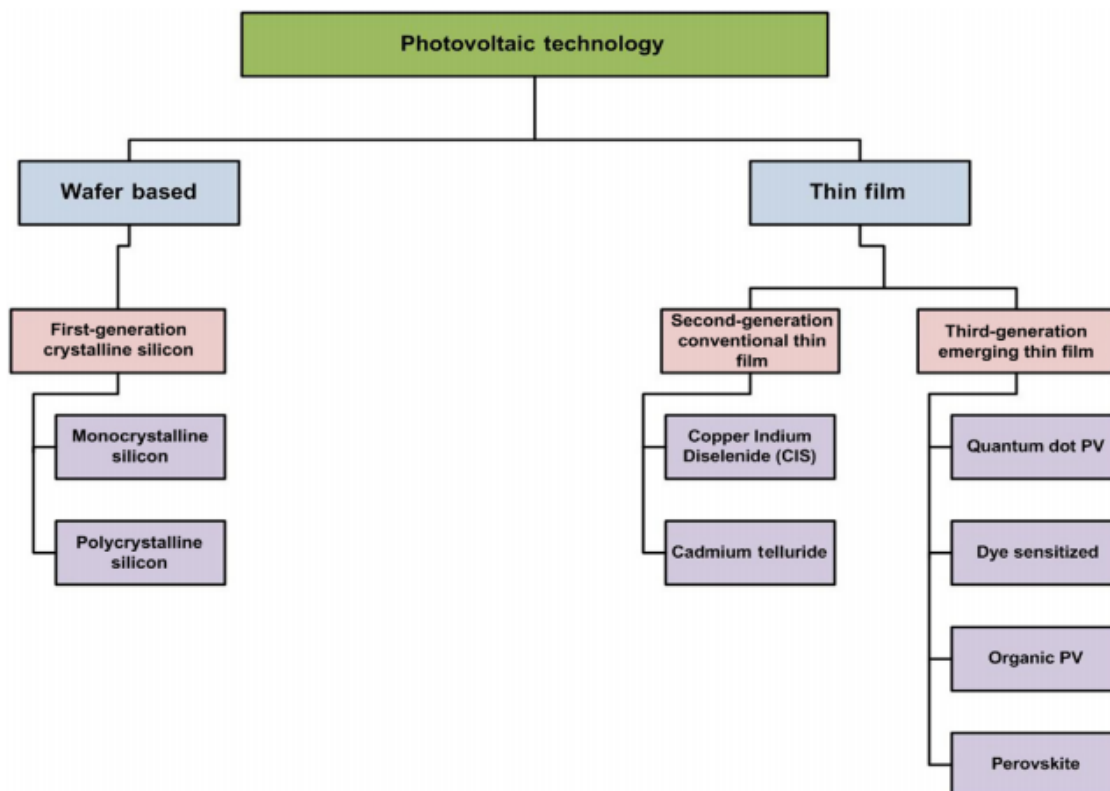
## 4. Možné aplikace SrTiO<sub>3</sub>

Jako bylo uvedeno výše, jsou tyto materiály, do kterých patří také SrTiO<sub>3</sub>, více než vhodné pro možné budoucí průmyslové aplikace, speciálně potom v nových fotovoltaických aplikacích. Tyto výrazné vlastnosti vycházejí z podstaty silných Coulombových interakcí uvnitř elektronových systémů. [4] Jejich hlubší pochopení ve fyzice pevných látek je stále na nízké úrovni z důvodu obtížnosti pochopení jednotlivých stavů. Pro úspěšný pokrok v pochopení a využití vlastností oxidů přechodových kovů je nezbytně nutné pochopení experimentálních a teoretických dat. [5]

### 4.1 Fotovoltaické aplikace

Vzhledem k současné potřebě energie ve všech odvětvích lidského jednání a způsobu získávání této energie z fosilních paliv začíná vznikat, nebo spíše již vznikl, problém udržitelnosti rozvoje. Současná zásoba fosilních paliv na Zemi není nekonečná a předpokládá se jejich brzké vyčerpání. Stejně tak jejich používání nepříznivě působí na životní prostředí svými exhalacemi. Z tohoto důvodu se v posledních dekádách věnuje výrazná pozornost obnovitelným zdrojům, jejich výzkumu a vývoji nových a lepších aplikací. Těmito obnovitelnými zdroji energie se rozumí energie solární, větrná, přílivová a spalování biomasy. Jedním z nejvýraznějších z těchto zdrojů je samozřejmě energie solární. Každý den dopadne na povrch země 2,9x10<sup>15</sup> kW ve formě elektromagnetického záření ze Slunce. Jedná se o 100-násobek celkové spotřeby energie ve světě za rok. Z tohoto důvodu se začalo s výzkumem a vývojem solárních článků již v průběhu minulého století. Prvními materiály byly křemíkové solární články. Jejich účinnost v konverzi sluneční energie na elektrickou byl pouze 4%, nicméně dalším vývojem byl zvýšen až na 26,8±1,2 %. [26]

Fotovoltaické technologie, jak již bylo zmíněno dříve, používá k výrobě elektrické energie světelnou energii. Výhodou této přeměny, kromě stálého přísunu světelného záření, je ten, že neprodukuje žádné emise, nedochází ke znečišťování životního prostředí. Na obrázku 19 je graf současné době využívané fotovoltaické technologie, které lze rozdělit do tří hlavních kategorií, a to technologie na bázi destiček (wafer-based), dále tenkovrstvá hybridní křemíková technologie a za třetí potom čistě tenkovrstvá technologie. [27]



Obrázek č. 19 - Rozdělení fotovoltaických technologií.

Solární články založené na technologii tenkých vrstev jsou součástí článků druhé generace. Tyto články se vytvářejí skládáním několika tenkých vrstev za využití plastu, skla a kovů. V současné době se jedná o nejpoužívanější komerční technologii, jejíž přednost je hlavně v její ceně, která je nižší než u klasických křemíkových článků. Účinnost u původních tenkovrstvých článků byla sice nižší, než u křemíkových, nicméně výzkumem poslední doby se tato účinnost rapidně zvyšuje.[28]

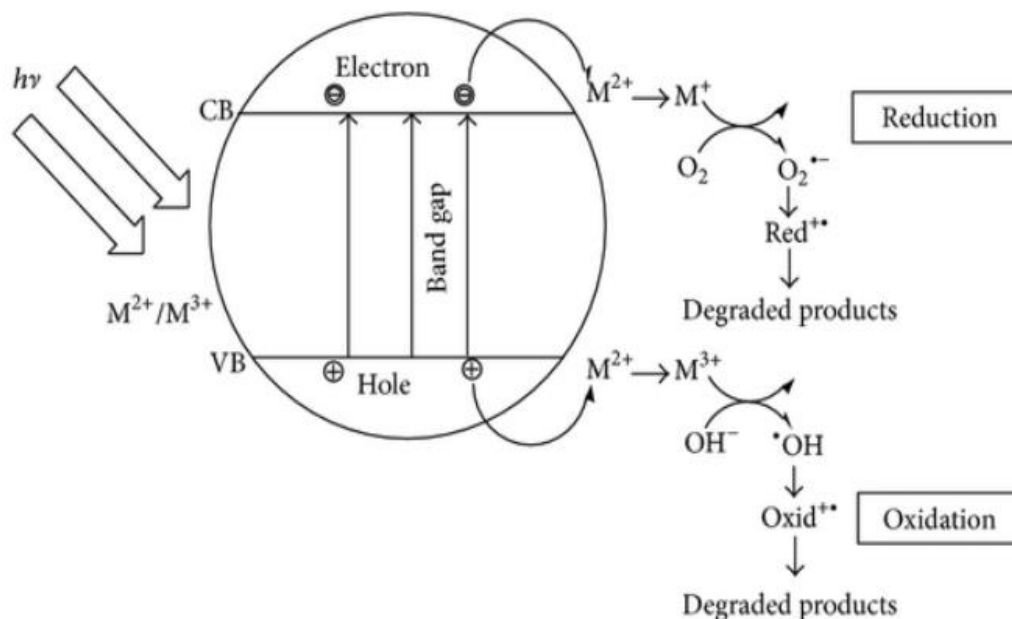
## 4.2 Fotokatalýza a STO

Fotokatalýzu lze popsat jako proces, ke kterému dochází, když světelný zdroj interaguje s povrchem polovodičových materiálů. Tento proces se nazývá fotokatalytická reakce. Význam reakce spočívá v působení nějakého katalyzátoru na chemickou transformaci snížením její aktivační energie, aniž by se sám účastnil reakce.

Na základě pásové struktury jsou energetické hladiny v polovodiči seskupeny do jednotlivých pásem, v souladu s kvantovou teorií. V každém pásu je jen tolik elektronů, kolik se jich na danou hladinu může umístit. Nejvyšší takto obsazený pás se nazývá valenční. Další pás nad ním je potom vodivostní. Na základě vzdálenosti mezi těmito pásy se daný materiál řadí mezi vodiče, polo-vodiče či izolanty. Tento pás se nazývá zakázaný pás. V případě

polovodičů je šířka mezi valenčním a vodivostním pásem 0.5 – 3.2 eV. V případě, že je šířka pásma vyšší, jedná se o izolant. [29]

Samotný průběh fotokatalytické reakce pak spočívá v absorpci fotonu s energií vyšší nebo rovné zakázanému pásu. Absorbací energie dojde k excitaci daného elektronu a jeho vyražení do vodivostního pásu. Po tomto elektronu zůstává ve valenčním pásu díra. V nepřítomnosti vhodného akceptoru dochází během několika nanosekund k rekombinaci elektron-díra za současné disipace energie. Jestliže je přítomen akceptor nebo povrchový defekt, který by zachytil elektron nebo díru, rekombinaci se zabrání a může proběhnout redoxní reakce.[30]



Obrázek č. 20 - Mechanismus fotokatalýzy.

Jako jeden z trendů, kde lze využít fotokatalytické vlastnosti STO je například rozpad vody. S nárůstem znečištění životního prostředí a potřeby úspory energií je hledání vhodného fotokatalyzátoru, který je schopen efektivně využívat sluneční energii k úplnému rozkladu organických sloučenin v odpadních vodách více než vhodné. Nevýhodou STO je však je ho šířka zakázaného pásu, díky kterému je schopen využívat pouze světelné záření z UV spektra. Vzhledem k tomu, že UV spektrum tvoří pouze 5 % přichozího světelného záření, je využití čistého STO značně neekonomické. Kromě toho by se excitované elektrony a pozitivní díry produkované ozařováním UV světlem mohly snadno rekombinovat, což by vedlo k nižší kvantové a fotokatalytické účinnosti čistého  $SrTiO_3$ . Bylo proto provedeno mnoho výzkumů ve snaze zlepšit vlastnosti STO a posunout využitelnou část světelného spektra do oblastí viditelného záření. Těchto změn bylo dosahováno pomocí dopování STO různými elementy, například tranzitními kovy. Případně kombinacemi různých prvků. Jedním z nejvhodnějších prvků se jeví nikl, případně dopování kombinací nikl-lanthan. [31,32]

V citovaném experimentu došlo k nahrazení původních iontů A a B ionty La a Ni, podle energie formování příslušného defektu. Dopování Ni došlo k posunutí absorpčního spektra do

hodnot viditelného záření, zatímco dopování La zvýšilo stabilitu materiálu. La měl dále vliv na vyvážení náboje systému a zvyšoval oxidační potenciál fotokatalyzátoru.

Jsou i další dopanty, u kterých se zkoumal vliv na strukturální a elektronické vlastnosti ve snaze zlepšit vlastnosti STO. Ku příkladu N, C, Ce, případně jejich kombinace [33]

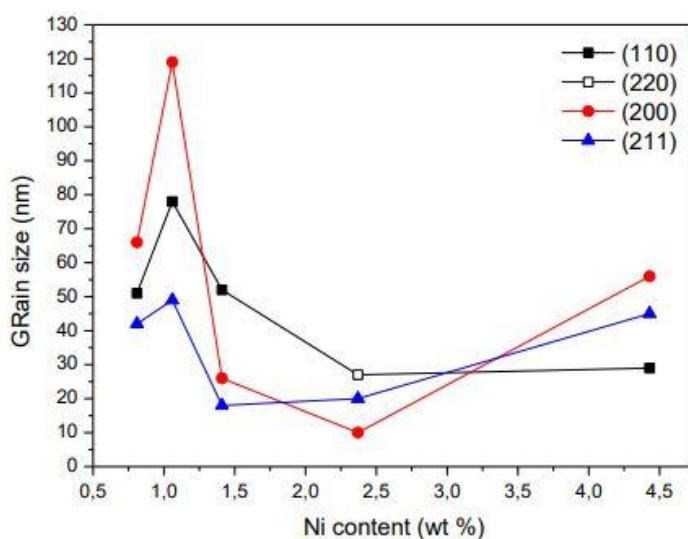
## 5. Motivace práce

Práce je zaměřena na využití  $\text{SrTiO}_3$  dopovaného přechodovými kovy ve fotovoltaických aplikacích, například v aplikacích zaměřených na fotokatalýzu. Podstatou předkládané práce je posouzení vlivu dopantů na strukturální a elektronové vlastnosti známého Perovskitu  $\text{SrTiO}_3$ . Použitím dopantů, přednostně přechodových kovů, se ovlivňují fyzikální vlastnosti ve smyslu využití příhodných původních vlastností, které jsou omezené příliš velikou mezerou ve valenčním pásu. Jde tedy o posouzení vlivu těchto tranzitních kovů na velikost krystalitů, velikost vnitřního pnutí, rozložení páru elektron-díra ve valenčním pásu a posunutí využitelnosti elektromagnetického spektra do oblasti viditelného záření. V práci se bude posuzovat vliv přechodových kovů na strukturální a elektronové vlastnosti  $\text{SrTiO}_3$ , přednostní místo v posouzení vlivu bude mít nikl (Ni). Dalšími prvky, u kterých bude zkoumán vliv na výše uvedené vlastnosti, bude ytrium (Y) a železo (Fe).

Z již provedených experimentů je například znatelný vliv Ni na velikost koherentně difraktujících oblastí [34] a na rozložení elektronů ve valenčním pásu [37].

V [34] byly připraveny vzorky  $\text{SrTiO}_3$  dotované Ni pomocí vysokofrekvenčního magnetronového naprašování. Jako matečný materiál pro výrobu tenkých filmů bylo použito STO o čistotě 99.9 %. Bylo vytvořeno několik sérií vzorků, vždy jeden na křemíkovém substrátu a jeden na  $\text{SiO}_2$ . Množství dopantu Ni v tenkých vrstvách bylo řízeno množstvím použitých pelet čistého Ni o konstantním výkonu 400 W. Všechny vzorky byly vyhotoveny v argonové atmosféře.

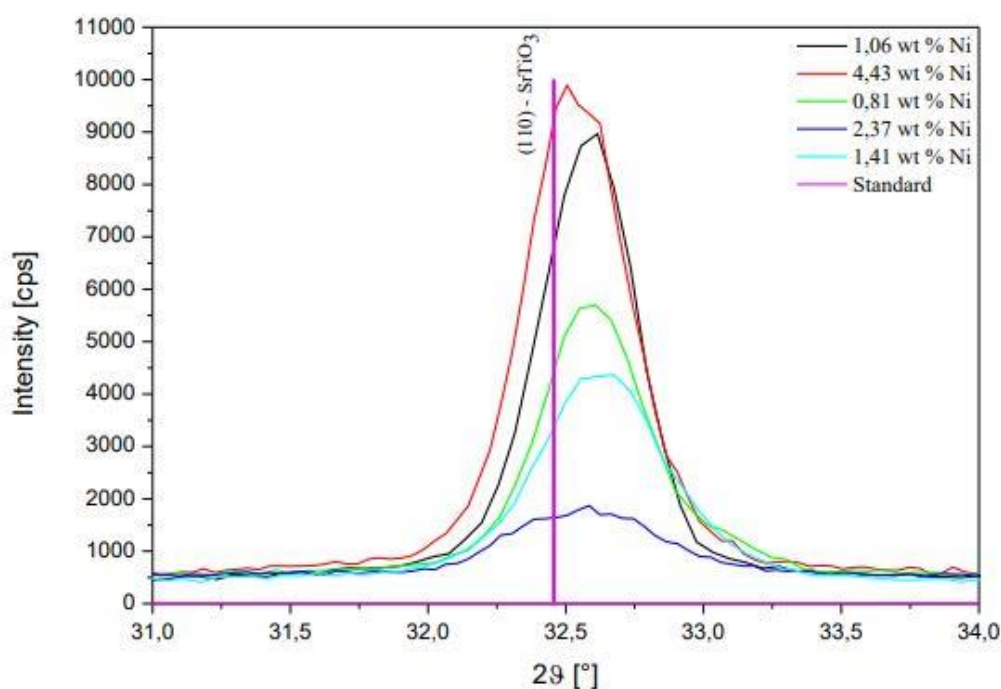
Vzorky byly následně podrobeny zkoumání pomocí rentgenové difrakční analýzy a fotoemisní spektroskopie. Měření proběhlo na práškovém difraktometru s použitím obou známých geometrií. Výsledek jednoznačně prokázal vliv dopantu Ni na velikosti koherentně difraktujících oblastí. Jak je vidět na obrázku 21 vliv na množství dopantu je zřejmý.



Obrázek č. 21 - Vliv množství dopantu Ni na velikost koherentně difraktujících oblastí.

Nejvýhodnější koncentrací dopantu na výslednou strukturu je 1 % hm. Při této koncentraci je patrný značný nárůst velikosti. Toto zvětšení by mělo mít výrazný vliv na opto-elektrické vlastnosti. To je však součástí dalších částí experimentů, které budou následovat.

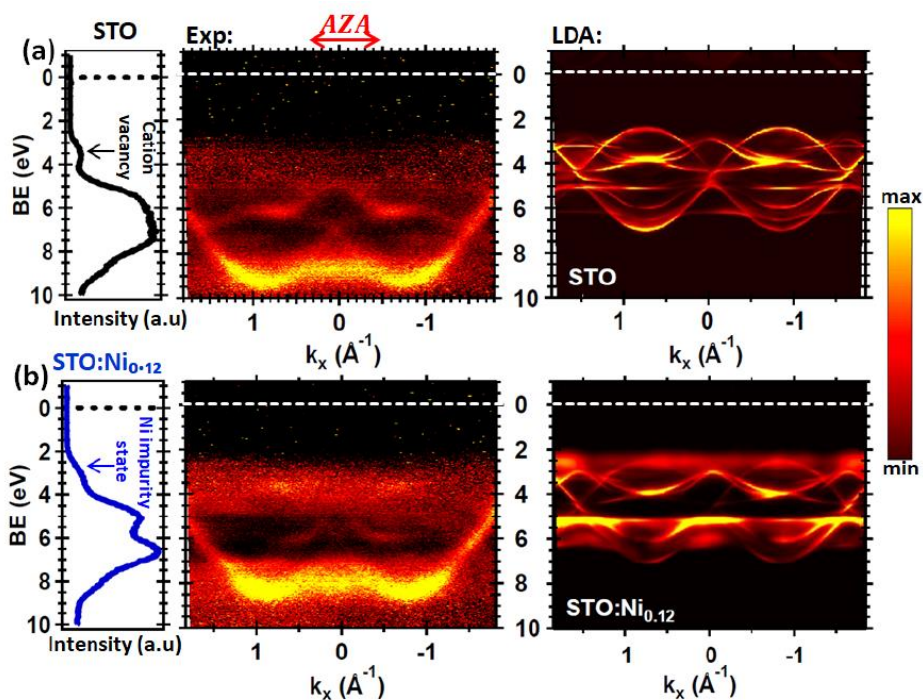
Použitím dopování došlo současně k vyrovnání struktury  $\text{SrTiO}_3$ . Zároveň bylo prokázáno posunutí difrakčních linií ke vzniku tahových napětí v buňkách  $\text{SrTiO}_3$ . Jak bude ukázáno dále, dopant Ni nahrazoval v pravidelné mřížce STO pozice iontu  $\text{Ti}^{2+}$ . Vzhledem k atomovým poměrům Ni/Ti 124/147 pm byla mřížka deformována a tato deformace se projevila na posunu difrakčních čar. Toto je znázorněno na obrázku 22 při porovnání se standardem čistého  $\text{SrTiO}_3$ , který byl převzat z databáze Mezinárodního centra pro difrakci – ICDD.



Obrázek č. 22 - Posunutí difrakční linie (110) vlivem dopantu Ni.

Potvrzením zabudování dopantu Ni do struktury  $\text{SrTiO}_3$  bylo měření fotoemisní spektroskopii [37]. Zde se jednoznačně prokázal způsob výměny dopantu na pozici iontu  $\text{Ti}^{2+}$  a vznik oktaedrů  $\text{NiO}_6$ . Kationty obecně mohou dosazovat do perovskitové mřížky s kompenzací náboje mnoha způsoby. Podle energie formovaných defektů ve struktuře Perovskitu, nahrazují tranzitní kovy, mezi něž Ni patří. Nedávné studie tak prokázaly, že Ni je jedním z nejslibnějších dopantů z hlediska efektivní absorpce slunečního záření [38, 39]. Na obrázku na následující stránce, který pochází z provedeného měření na experimentálním zařízení ARPES je jednoznačně prokázáno nahrazení kationtu  $\text{Ti}^{2+}$ . Data ukázala tvorbu

lokalizovaných defektních pásů v pásmové mezeře na maximu valenčního pásu, což může vést ke zlepšení absorpce viditelného světla.



Obrázek č. 23 - Porovnání rozložení objemových pásem a) čistého STO a b) dopovaného SrTiO<sub>3</sub> s lokalizovanými pásy nečistot v horní části valenčního pásma [39].



## II. Experimentální část disertační práce

V následujících kapitolách bude popsána experimentální část disertační práce. Celý experiment se týká vyhodnocení vlivu různých dopantů [35,42,43,45,47] na strukturní a elektronové vlastnosti původního stroncium titanátu – SrTiO<sub>3</sub> (dále v textu bude tento materiál označován mezinárodně uznanou zkratkou STO). Jak již bylo popsáno v úvodní části této disertační práce, jedná se o materiál, který je v původním stavu izolantem, s mezerou ve vodivostním pásu větší než 3,2 eV. V případě použití vhodných dopantů se tato mezera zmenšuje a z původně čistého izolantu se stává polovodič. Jak již bylo uvedeno v kapitole 5.

*Motivace práce*, bude se tato práce zabývat vlivem tří prvků na strukturní a elektronové vlastnosti STO - Niklu (Ni), Ytria (Y) a Železa (Fe). Po provedení experimentů, které jsou popsány v kapitole 8, bude následně vyhodnocen nejvhodnější z těchto dopantů. Zásadním kritériem je zlepšení vlastností ve vztahu k aplikacím využívajícím slunečního záření k jeho přeměně na elektrickou energii.

Podstatou této práce je tedy na základě provedených experimentů a získaných experimentálních dat porovnat vliv tří různých dopantů. Do současné doby je velice málo prací, které by se takto detailněji zabývali touto tematikou porovnání, např. [32, 36, 44]. Pokud už jsou dostupné publikace, pak porovnání je pouze povrchní, nejdoucí do hloubky předestřené experimentu, většinou za užití jedné či dvou experimentálních metod. V této práci proto bylo použito více experimentálních metod, které umožnily hlubší prozkoumání studované tematiky. Použité experimentální metody jsou popsány v této práci.

Současně s tímto bylo experimentálně ověřeno použití metody výroby vzorků pomocí magnetronového naprašování. Jedná se o metodu jednoduchou, rychlou ve své podstatě velice ekologickou, neboť při ní vzniká jen velmi malé množství odpadních produktů. Metoda je popsána v kapitole č. 6.1. *Příprava vzorků*. V porovnání s touto metodou je metoda **Sol-Gel**, která je v současné době užívaná velmi často [40, 41], značně zatěžující životní prostředí, neboť se jedná o metodu chemickou, využívající k výrobě tenkých vrstev chemické reakce ve vodných roztocích, které se musejí následně odborně likvidovat. Tato metoda je založena na chemické syntéze materiálů a následném rotačním nanášení vzniklých gelů na zvolený substrát za užití různě vysokých teplot podle zvoleného způsobu depozice. Jedná se tedy o metodu víceřadovou, oproti v podstatě jednoduchému způsobu nanášení tenké vrstvy pomocí magnetronového naprašování.

Celá práce zapadá do kontextu rozsáhlejšího výzkumu tak skvělého materiálu, jakým bezesporu STO je. Je tedy nutno tuto disertační práci brát jako jeden dílek kompletní skládačky, na jejímž konci bude stát výsledný závěr společně s patřičným zapracováním do fotokatalytických aplikací. Závěry disertační práce tak budou dílčí a na těchto závěrech se bude dále pracovat.

## 6. Vzorky

Všechny vzorky, které byly použity k provedení analýz této disertační práce, byly připraveny magnetronovým naprašováním na základní substrát, kterým byl monokrystal Si. Seznam vzorků je uveden v tabulce č. 1. Podrobné údaje k depozičním podmínkám jsou uvedeny v tabulkách č. 3, 6, 10, 12, 15 v kapitolách věnovaných příslušnému dopantu STO. Jak podrobně popisují kapitoly na stránkách 55, 79, 95, byly vytvořeny tři série vzorků stroncium titanátu dopovaného třemi elementy. Dopování niklem a železem proběhlo pomocí pelet a dopování ytriem proběhlo pomocí souběžné depoziice ze dvou depozičních terčů. Terč stroncium titanátu byl připojený na RF zdroj a terč yttria byl připojený na DC zdroj. Výsledné tenké vrstvy o různých tloušťkách, které byly řízeny pomocí použitých depozičních podmínek, byly dále podrobeny zkoumání. Všechny tenké vrstvy byly ve stavu po magnetronovém naprašování (stav as-deposited) v amorfním stavu, případně byla zjištěna počínající tvorba krystalických fází. Po provedení prvních měření ve stavu as-deposited byly všechny vzorky žíhány na různé maximální teploty v rozmezí od 480 °C do 900 °C.

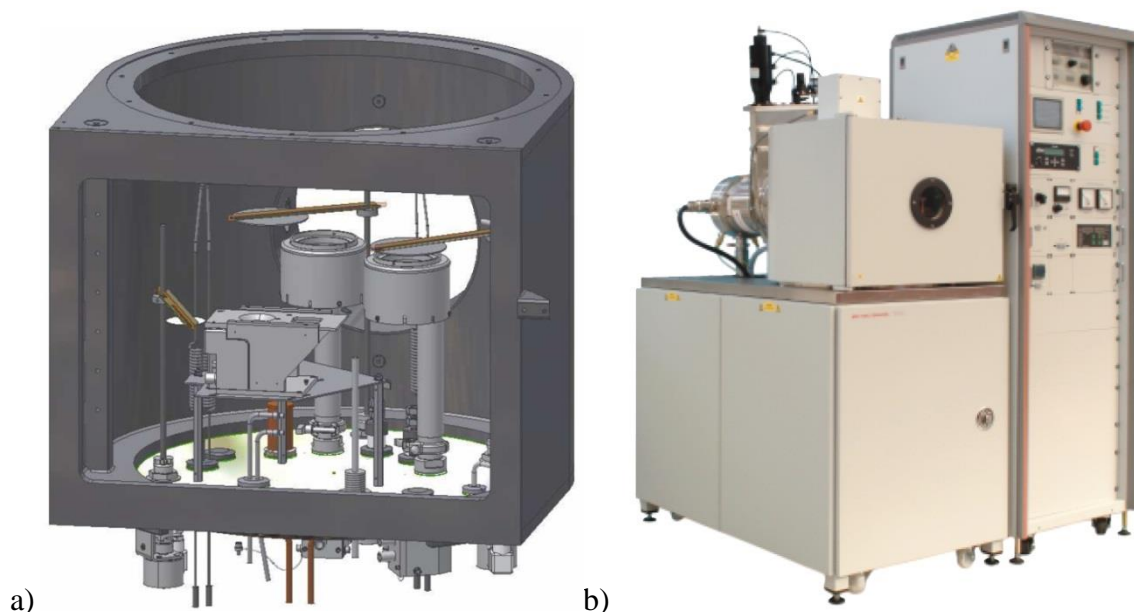
Tabulka č. 1 – Seznam vzorků použitých v disertační práci.

Číslo vzorku	Použitý dopant	Číslo vzorku	Použitý dopant	Číslo vzorku	Použitý dopant	Číslo vzorku	Použitý dopant
144_26	Nikl	144_36	Nikl	144_51	Ytrium	144_60	Ytrium
144_27		144_37		144_52		144_61	
144_28		144_39		144_53		144_62	Pure STO
144_29		144_40		144_54		144_63	Železo
144_31		144_41		144_55		144_64	
144_32	Pure STO	144_42		144_56			
		144_44		144_57			

### 6.1. Příprava vzorků

Pro růst všech zkoumaných tenkých vrstev STO byla použita depoziční aparatura TF 600 BOC Edward. Schéma depoziční komory včetně samotné depoziční aparatury je zobrazeno na obrázku č. 24. Depoziční systém umožňuje přípravu tenkých vrstev pomocí magnetronového naprašování s využitím dvou magnetronů, kdy první je připojen k vysokofrekvenčnímu zdroji (VF – 13.56 MHz) a druhý ke stejnosměrnému zdroji. Substráty jsou umístěny na horní stolek, který během depoziice rotuje pro zajištění homogenního růstu vrstvy. Tento stolek je ve vertikální vzdálenosti 15 cm od depozičního terče. Depoziční komora je pak vyčerpána soustavou rotační a molekulové vývěvy na základní tlak  $2 \times 10^{-4}$  Pa. Do takto vyčerpané komory je vpuštěn pracovní plyn, v našem případě argon. Materiál určený k přípravě tenkých vrstev je ve formě depozičního terče umístěn nad permanentní magnety, před terčem se díky vysokému zápornému potenciálu zapálí doutnavý výboj a dochází k ionizaci pracovního

plynu. Těžké ionty jsou urychlovány k povrchu depozičního terče, svým dopadem materiál terče rozprašují a rozprášené atomy se usazují na substrátu stejně jako na všech vnitřních površích depoziční komory.



Obrázek č. 24 – a) Schéma depoziční komory TF 600 BOC Edwards, b) depoziční aparatura TF600 BOC Edwards.

Pro přípravu experimentálních vzorků byly v této práci použity celkem tři rozdílné depoziční konfigurace: 1) pro přípravu nedopovaných vrstev stroncium titanátu byl při depozici využíván vysokofrekvenční magnetron; 2) pro přípravu niklem a železem dopovaných vrstev stroncium titanátu byl při depozici využíván vysokofrekvenční magnetron, kdy byly do erozivní zóny terče STO umísťovány kovové pelety niklu, respektive železa. S rostoucím počtem pelet rostl hmotnostní podíl kovového prvku ve struktuře STO; 3) pro přípravu yttriem dopovaných vrstev stroncium titanátu byly využity oba magnetrony, kdy byl na vysokofrekvenční magnetron umístěn nevodivý terč stroncium titanátu a na magnetron napájený stejnosměrně byl umístěn vodivý terč yttria. Vzájemným laděním výkonů obou magnetronů pak byl řízen hmotnostní podíl kovového prvku ve struktuře STO.

Jako první byly deponovány vrstvy stroncium titanátu bez dopantů. Tyto vrstvy byly použity jako vstupní reference pro pozorování vlivu dopujících prvků na strukturu připravovaných vrstev. Pro depozice vrstev STO bez požití dopantu byl použit komerčně slinutý terč STO o čistotě 99.9% umístěný na magnetron napájený vysokofrekvenčním zdrojem. Pro každý depoziční proces byly vloženy leštěné křemíkové substráty s orientací (111). Před vložením byly substráty chemicky čištěny v ultrazvukové lázni acetonu a následně izopropylalkoholu - v každé po dobu 10 minut.

Jako druhé byly deponovány tenké vrstvy STO dopované niklovými peletami. Tyto pelety byly položeny na slinutý terč STO umístěný opět na magnetron napájený vysokofrekvenčním zdrojem.

Následovaly tenké vrstvy STO dopované ytrem. Při této depozici bylo použito dvou terčů. Prvním z nich byl opět slinutý terč STO, který byl umístěn na magnetronu s vysokofrekvenčním zdrojem a druhý terč ze slinutého yttria byl položen na druhý magnetron připojený ke stejnosměrnému zdroji.

Při depozici tenkých vrstev STO se železem byl postup obdobný jako při deponování niklem dopovaného STO. Opět byly použity pelety - tentokrát železné, které byly umístěny na slinutý terč STO, a ten byl položen na magnetron připojený k vysokofrekvenčnímu zdroji.

## 6.2 Dopanty

### 6.2.1. Nikl (Ni)

Nikl je prvek uvedený v periodické tabulce prvků v desáté skupině s atomovým číslem 28. Tento prvek by mohl mít velmi pozitivní vliv na strukturní a elektronické vlastnosti původně nedopovaného STO. V případě Ni se jednalo o první z námi použitých dopantů. Z dostupných prací [35,36,38] je patrný vliv dopování Ni na elektronickou strukturu, optické a magnetické vlastnosti. Stejně tak je dopování Ni studováno v závislosti na použití Ni dopovaného STO jako materiálu pro fotokatalytické aplikace. Je tedy vhodné ověřit, jaké množství dopantu má maximální vliv na zvýšení fotokatalytické aktivity ve viditelném světle. Dopováním Ni by mělo být dosaženo feromagnetické odezvy v polykrystalickém STO i při pokojové teplotě. Rentgenová fázová analýza by měla dát odpovědi, jakým způsobem je ovlivněna struktura STO. Užitím čistě povrchově sensitivních technik, jako je například úhlově rozlišená fotoemisní spektroskopie (ARPES), případně rentgenová fotoemisní spektroskopie (XPS) bude studován vliv dopantu na elektronickou strukturu dopovaných STO.[37,39,42]

### 6.2.2. Ytrium (Y)

Ytrium je element ze skupiny vzácných zemin, má atomové číslo 39 a je uveden ve třetí skupině periodické tabulky prvků. Podle posledních výzkumů se ukazuje, že dopování tímto elementem má pozitivní vliv na mikrostrukturu a dále na elektrické a termoelektrické vlastnosti. [43]

Při použití yttria jako dopantu dochází k nahrazení iontů Sr ionty  $Y^{3+}$ , které obsazují místa Sr. Působí tak jako donorové substituenty. Podle výzkumu [43] byla pozorována zajímavá závislost mikrostruktury a elektrických vlastností na výchozím složení.

Dopování Y může zvýšit elektrickou vodivost STO, pokud je množství yttria v  $Y_xSr_{1-x}TiO_3$  menší než 0,09 at %. Nadměrné množství yttria způsobí vznik izolační fáze  $Y_2Ti_2O_7$ , která snižuje elektrickou vodivost materiálu  $Y_xSr_{1-x}TiO_3$ . Elektrické vlastnosti Y-STO jsou také závislé na teplotě. Se zvyšující se teplotou se elektrická vodivost STO dopovaného Y nejprve zvyšuje a poté postupně klesá, což ukazuje na smíšené vodivé chování polovodičů a kovů. Optimalizovaný  $Y_{0,09}Sr_{0,91}TiO_3$  má elektrickou vodivost v řádu  $32,5-195,8 S cm^{-1}$  v teplotním rozsahu 25-1000 °C.  $Y_{0,09}Sr_{0,91}TiO_3$  vykazuje relativně stabilní elektrickou vodivost při různých parciálních tlacích kyslíku a vynikající chemickou kompatibilitu s Y-STO při teplotách nižších než 1300 °C [44].

Jedna z možných aplikací použití STO dopovaného Y a také Fe ( $Y_{0,03}Sr_{0,97}Ti_{1-x}Fe_xO_3$ -delta), kde  $x$  udává množství dopantu ve struktuře čistého STO ( $x = 0,03, 0,04, 0,05$ ). Výsledky rentgenové difrakce (XRD) dokazují tvorbu kubické perovskitové struktury v dopovaných vzorcích. Se zvyšujícím se množstvím dopujícího prvku ve struktuře STO dochází k výraznému posunu difrakčních maxim STO. EDS spektra prokázala úspěšné dopování Y i Fe do mřížky STO.[45]

### 6.2.3 Železo (Fe)

S atomovým číslem 26 je železo uvedeno v osmé skupině periodické tabulky prvků. Použitím Fe jako dopantu STO se dá, při vhodném poměru, dosáhnout výrazného zlepšení nejen fotokatalytických vlastností, ale také například magnetických. Navíc, disperze vodivostních pásů a valenčních pásů dopovaného STO se zvyšuje, což právě zvyšuje sledovaný fotokatalytický výkon. Jak již bylo zmiňováno, dopováním nejen Fe, ale také například Ni, dochází k výraznému posuvu okraje absorpčního pásma z infračerveného spektra do viditelného spektra, kde indukuje silnou optickou absorpci. [46]. Například, pokud byl obsah dopantu Fe iontů 0,04 at % při vzniku struktury ( $Y_{0,03}Sr_{0,97}Ti_{1-x}Fe_xO_3$ -delta), byla zaznamenána velmi dobrá fotokatalytická aktivita, která byla přibližně 2,31krát vyšší než u čistého STO (85 % oproti 36 %). [45,47,48]

## 7. Použité metody analýzy

### 7.1. Rentgenová fázová analýza

Struktura tenkých vrstev STO dopovaných různými dopanty byla pozorována pomocí rentgenové difrakce (XRD) na automatickém práškovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro (obrázek č. 25) emisi primárního rentgenového záření byla ve všech případech použita rentgenová lampa s měděnou katodou vlnovou délkou  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,540598$  nm. Vzorky byly měřeny pomocí obou možných geometrií, kterými goniometr stroje disponuje. První je symetrická geometrie  $\theta$ - $\theta$ . Druhou je asymetrická geometrie  $\omega$ - $2\theta$  s pevně nastaveným úhlem RTG lampy  $\omega = 0,5^\circ$ . Tento úhel umožňuje velmi malý průnik primárního svazku do zkoumaného vzorku s velkou ozářenou plochou vzorku. Obě symetrie byly použity v rozsahu od  $20^\circ$  až  $75^\circ 2\theta$  (některé vzorky byly měřeny do menší hodnoty úhlu  $2\theta$ , což ale nemělo žádný vliv na výsledné určení zjišťovaných údajů). Zkrácení rozsahu měření bylo použito ze dvou důvodů. Jednak se za úhlem  $70^\circ 2\theta$  vyskytuje pouze velmi slabé difrakční maximum roviny (221) a jednak dochází k nezanedbatelnému zrychlení měření při použití asymetrické geometrie. Mezi oběma geometriemi je zásadní rozdíl. Zatímco v případě symetrické geometrie (Bragg-Brentano geometrie) splňují Braggův zákon ( $2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$ ) pouze ty krystalografické roviny, které jsou natočeny rovnoběžně s povrchem vzorku, tak v případě asymetrické geometrie (Seeman-Bohlin geometrie) je možné měřit všechny přítomné krystalografické roviny, tedy i ty, které jsou od paralelní polohy s povrchem vzorku odkloněny o různý úhel.

V případě měření tenkých vrstev je prioritní způsob měření pomocí asymetrické geometrie, někdy nazývané malouhlová difrakce, či Grazing Incident Diffraction (GID). Proto i v rámci tohoto experimentu byla primárně použita tato geometrie. Je to způsobeno morfologií tenkých vrstev, kdy se jedná o velice tenké vrstvy a vzhledem ke způsobu růstu jsou ve vzorku nejsilněji difraktující roviny odkloněny od paralelní polohy s povrchem vzorku. V případě použití symetrické geometrie by tyto krystalografické roviny nedifraktovaly.

Při použití symetrické geometrie bylo k detekování difraktovaného záření použito ultrarychlého polovodičového detektoru Pixcel. Pro asymetrickou geometrii byl zvolen bodový detektor XE point. Po změření vzorků byly naměřené difraktogramy podrobeny vyhodnocení v programu High Score. Následně byla provedena analýza profilu difrakčních čar za účelem výpočtu velikostí krystalitů, mikrodeformace a deformace mřížky. Pro tyto analýzy byl použit výpočet založený na Voigtově funkci. K získání parametrů profilu čar bylo použito vyrovnání čar pomocí funkce Pearson VII.

U každého vzorku bylo nejprve provedeno měření ve stavu po magnetronovém naprašování, tedy ve stavu as-deposited. Následně byly vzorky umístěny do vysokoteplotní komory Anton Paar HTK 1100, kde byly podrobeny jednak žíhání při různých teplotách v prostředí vysokého vakua  $10^{-5}$  Pa a zároveň probíhalo měření in-situ při jednotlivých teplotách. Při tomto experimentu byla k měření použita symetrická geometrie. Tento způsob měření byl zvolen z důvodu radikálně kratší doby jednotlivých měření, oproti měření asymetrickou

geometrií (v případě symetrické geometrie byl čas do 25 minut, čas měření asymetrické geometrie byl 11 hodin). V prvních fázích experimentálního programu byly voleny na základě již dříve proběhlých experimentů teploty s maximální hodnotou 900 °C. Postupně byla tato maximální teplota snižována až na teplotu 480 °C. Pečlivým vyhodnocováním naměřených dat při experimentu in-situ bylo ověřeno, že vyšší teploty nad teplotou fázové transformace již nepřinášejí výrazný efekt ve zlepšení strukturních vlastností vyžíhaného vzorku. Provedenými experimenty bylo ověřeno, že teplota fázové transformace z amorfni fáze na krystalickou probíhá v okolí teploty 460 °C. Proto byla zvolena teplota 480 °C. In-situ teplotní režim bude uveden u jednotlivých experimentů. Po dosažení maximální teploty byl vypnut výhřev vysokoteplotní komory a vzorek v prostředí stále vysokého vakua přirozeně chladl až na teplotu místnosti, kdy bylo provedeno závěrečné měření experimentu in-situ. Po vyjmutí vzorků z vysokoteplotní komory bylo provedeno závěrečné měření za užití asymetrické geometrie. Takto získané difraktogramy byly zásadní pro další stanovování a zjišťování potřebných informací.



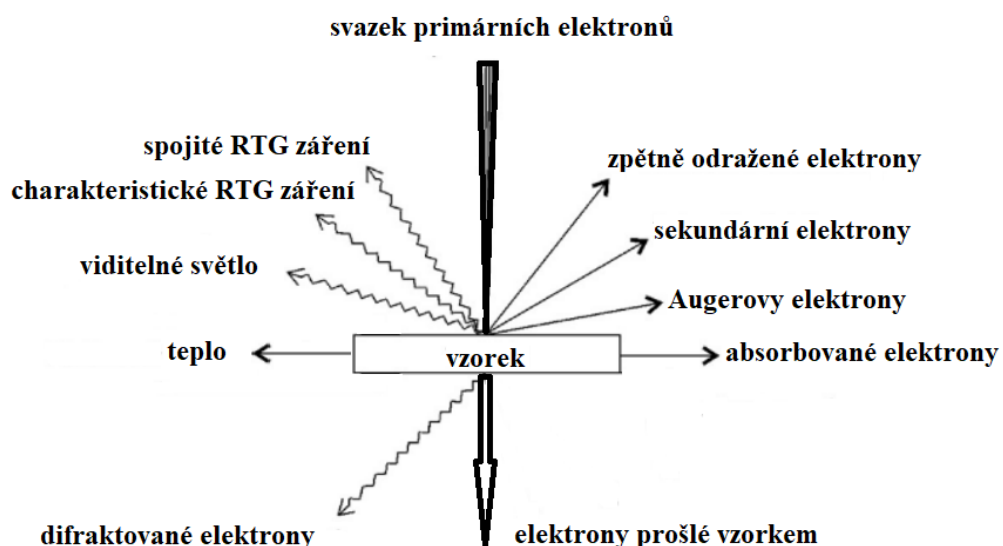
Obrázek č. 25 - Práškový difraktometr Panalytical X'Pert Pro pro analýzu rentgenové difrakce.

## 7.2. Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

K zobrazení povrchu zkoumaných vzorků, zobrazení morfologie povrchů a případných defektů tenkých vrstev, měření tloušťky jednotlivých vrstev bylo použito skenovacího

elektronového mikroskopu. K provedení zkoumání pomocí SEM byl použit stroj JSM-7600F od společnosti JEOL, viz obrázek č. 27.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je vhodnou metodou k přímému zobrazování povrchů nebo tenkých vrstev materiálů, jejichž strukturu zkoumáme a jejichž vlastnosti nás zajímají. V případě zkoumání tenkých vrstev nám cenné informace přináší zobrazení nejen povrchu, ale také zobrazení lomu systému „tenká vrstva – substrát“. Díky tomuto zobrazení je například možné posoudit kvalitu adheze tenké vrstvy k povrchu substrátu a strukturu tenké vrstvy. Elektrony, které jsou nositeli vstupní energie, nám na základě jejich interakcí se vzorkem umožňují zkoumat širokou škálu odezev, z jejichž vyhodnocení lze získat mnoho informací o zkoumaném materiálu, jak je patrné z obrázku č. 25. Pro účely této disertační práce byly zvoleny dva z nejvíce používaných signálů, a to sekundární elektrony (SE), které vznikají maximálně v hloubce několika desítek nanometrů od povrchu vzorku. Jsou generované přímo v místě dopadu primárního vzorku. Protože tyto SE elektrony poskytují velkou hloubku ostrosti a mají vysoké rozlišovací schopnosti, využívají se tyto SE k zobrazování morfologie povrchů, jeho analýzu nebo měření různých struktur, které se ve zkoumaném vzorku nacházejí. Pomocí těchto SE elektronů vzniká na obrazu trojrozměrný efekt, neboť elektrony nedopadají na povrch kolmo, ale pod určitým úhlem. Vznikají tak světlejší a tmavší místa a tím „plastický“ obraz povrchu. Druhým hojně využívaným signálem jsou zpětně odražené elektrony (BSE). Na rozdíl od SE elektronů dochází k jejich emisi ve větší hloubce (až stovky nanometrů). Pomocí tohoto signálu tak jsme schopni určit nejen topografii povrchu, ale také materiálové složení vzorku, včetně zjištění informací o krystalografii materiálu. [49,50] Jak je patrné z obrázku 25, při použití SEM se detekují i další signály, jako jsou Augerovy elektrony, ale tyto signály nebyly k posuzování zkoumaných vzorků použity a proto je zde nebudeme zmiňovat.



Obrázek č. 25 - Druhy generovaných signálů, které vznikají po interakci primárního elektronového svazku se vzorkem ve skenovacím elektronovém mikroskopu. [49,50].





Obrázek č. 27: Skenovací elektronový mikroskop JSM-7600F JEOL.

### 7.3. Hallův jev

Působením vnějšího elektrického a magnetického pole dochází k procesu generace tzv. Hallova elektrického pole v polovodiči. Tomuto jevu se říká Hallův jev, jenž byl objeven Edwinem Hallem v roce 1879. Obdobným způsobem lze generovat elektrické pole v kovech, ale vzhledem k tomu, že v kovech se nachází vysoké koncentrace vodivostních elektronů, se téměř nepoužívá.

Měření Hallovo jevu patří k jedné z nejrozšířenějších metod, jimiž lze vyšetřovat polovodičové materiály. Primárně se tato metoda používá k určení typu vodivosti polovodiče stanovením Hallova koeficientu, odporu vzorku, rezistivity a dále k určení koncentrace a pohyblivosti nosičů elektrického náboje. Tato metoda je použitelná jak pro vyšetřování objemových vzorků, tak pro měření tenkých vrstev polovodičových materiálů. Přesně takovým materiálem jsou tenké vrstvy stroncium titanátu STO. Jak již bylo dříve v textu zmíněno, STO je materiálem, jehož mezera ve vodivostním pásmu je větší než 4,2 eV, jedná se tak o izolant. Použitím vhodného dopantu se stává polovodičem a tato metoda je ideální ke zjištění požadovaných vlastností.

Jak bylo uvedeno na počátku kapitoly, k Hallovo jevu dochází tehdy, když na polovodič současně působí elektrické a magnetické pole. Obě tyto složky jsou součástí Lorentzovy síly:

$$\vec{F} = \vec{F}_e + \vec{F}_m = -e[\vec{E} + (\vec{v}_D \times \vec{B})].$$

Působením Lorentzovi síly  $F_y$ , která je vždy kolmá na směr pohybu elektronů, jsou nosiče náboje směřovány k jednomu pólu. Hallovo pole vyvolá následně opačnou sílu k Lorentzově síle. Při vložení vzorku, kterým bude protékat proud o hustotě  $j_x=qv_x$  do magnetického pole s indukcí  $B_z$ , která je kolmá na obě složky, bude v tomto třetím směru docházet ke vzniku potenciálového rozdílu  $U_h$ . Z podstaty Hallova jevu tedy vzniká Hallovo napětí:

$$U_H = R_H F_y = R_H j_x B_z = R_H \frac{I B_z}{d}$$

Součinitel  $R_H$  se nazývá Hallova konstanta. Tato konstanta nám pomáhá určit, o jaký typ vodivosti v polovodiči se jedná. Pokud je znám směr elektrického a magnetického pole ve vyšetřovaném vzorku, lze tento koeficient následující rovnicí:

$$R_H = \pm A_H \frac{1}{ne} [m^3 C^{-1}]$$

$A_H$  je takzvaný rozptylový faktor,  $n$  je objemová hustota nosiče náboje.

Z posledních dvou vztahů je patrné, jak moc je směr a orientace elektrického a magnetického pole důležitý pro určení typu vodivosti. Je-li znaménko záporné, jedná se o polovodič typu **N** a je-li kladné, jedná se o typ polovodiče **P**. Srážkové mechanismy v polovodičích jsou velmi důležité a mají za následek návrat systému k rovnovážnému stavu. Jedná se o srážky na různých nehomogenitách krystalické mřížky a rozlišujeme tak rozptyl na kmitech mřížky (fonony), na ionizovaných příměsích anebo na dislokacích. Hodnota rozptylového faktoru závisí právě na typu srážky a jeho hodnota se pohybuje od 1 do 2. Pro kovy a nedegenerované polovodiče je hodnota 1. Pro polovodiče s rozptylem na fononech je hodnota 1,18 a při rozptylech na ionizovaných příměsích 1,93.[51, 52]

Jak bude uvedeno dále v textu v kapitolách SEM u každého vzorku, bohužel tato metoda nemohla být na experimentálních vzorcích provedena, neboť se nepodařilo dosáhnout stavu, kdyby zůstala tenká vrstva v neporušeném stavu a nedocházelo k praskání povrchu tenkých vrstev při žihání.

## 7.4. Fotoemisní spektroskopie XPS

Experimenty na vybraných zkoumaných vzorcích probíhaly v pracovní komoře. V této komoře bylo po celou dobu experimentů ultra vysoké vakuum (základní tlak  $\leq 5 \times 10^{-8}$  Pa) a hemisferickým analyzátozem Phoibos 150. Zdrojem fotonů byla hořčiková RTG lampa s hlavní čarou  $K\alpha$  o energii 1253,6 eV. Tato lampa byla použita pro experimenty se vzorky dopovaných Fe a Y. Pro tenké vrstvy dopované Ni musela být použita RTG lampa s anodou z jiného materiálu. Důvodem této výměny je fakt, že by při použití Mg RTG lampy docházelo k překryvu píku Ni 2p s Augerovým píkem jiného prvku. Proto byla použita RTG lampa s hliníkovou anodou s hlavní čarou  $K\alpha$  o energii 1486,6 eV.

Postup provedení experimentů byl následující: Široká spektra všech vzorků byla měřena s průchozí energií  $E_{pass}$  50 eV, energetickým krokem 0,5 eV a časem setrvání v každém kroku 96 ms. Detailní spektra jednotlivých charakteristických píků O 1s a C 1s byla měřena s průchozí energií  $E_{pass}$  30 eV a krokem 0,1 eV a časem setrvání 198 ms. Pro lepší rozlišení píků Sr 3d, Ti 2p, Fe 2p, Ni 2p a Y 3d byly tyto měřeny s nižším energetickým krokem 0,05 eV. U píků dopantů byl navíc počet skenů zvýšen z 20 na 50. Množství dopantů ve struktuře tenkých vrstev je malé a pro zvýšení přesnosti bylo nutné počet skenů zvýšit.

K analýze a fitování naměřených spekter byl použit software KolXPD. U většiny spekter bylo použito Shirleyho pozadí, ve výjimečných případech pozadí lineární.

## 8. Výsledky

Jak bude uvedeno následně v kapitolách zabývajících se vyhodnocováním výsledků z rentgenové fázové analýzy, bylo k určení jednotlivých fází využito dvou mezinárodních databází standardů, ICDD – International Centre for Diffraction Data a COD – Crystallographic Open Database. Pokud bylo při vyhodnocování typu krystalografické mřížky použito označení Pm3m, pak se jedná o obdobu určení Pm-3m. Obě varianty náležejí určení prostorové grupy 221. Rozdílné určení závisí pouze na určení počátku souřadnicového systému a může tak docházet k drobným odlišnostem, viz popsany případ.

Jak je uvedeno na několika místech této práce, jsou výsledky a závěry součástí rozsáhlejšího výzkumu. Některé z těchto výsledků tak již byly publikovány v mezinárodně uznávaných odborných publikacích [34,37,39,42]

### 8.1. Čisté STO

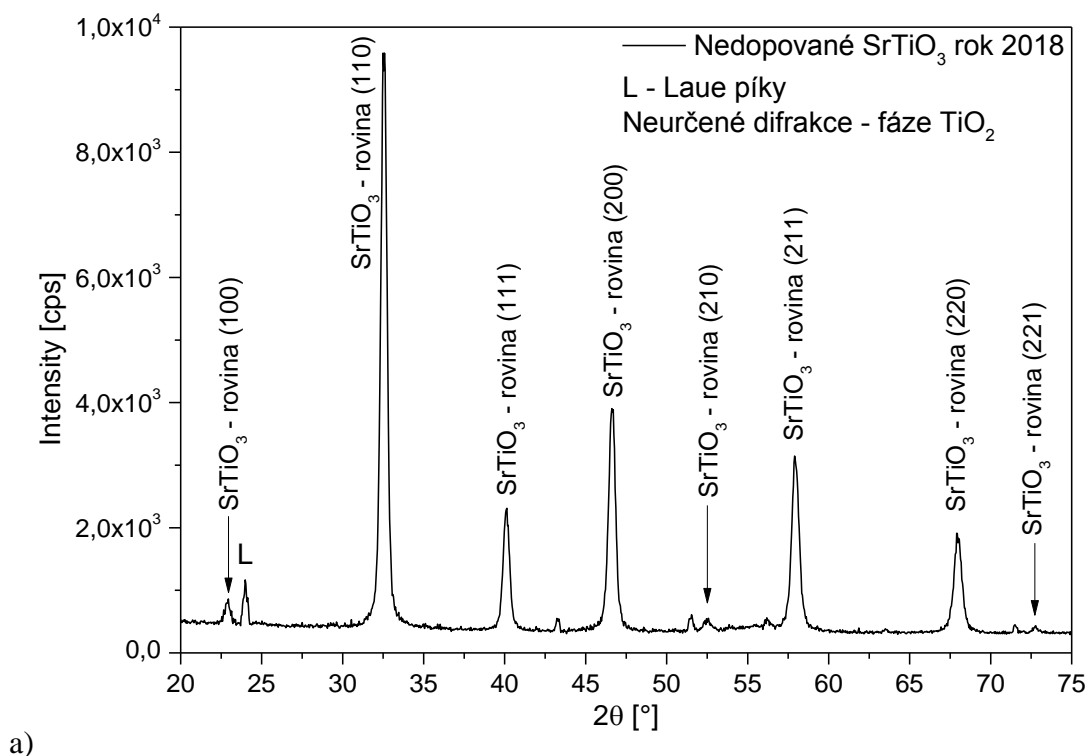
Vzorky čistého STO byly vytvořeny pro kontrolu připravených tenkých vrstev před tím, než se přistoupilo k provedení dopování jednotlivými dopanty. Příprava takto čistého STO byla zopakována v průběhu 4 let. Tento postup byl proveden z toho důvodu, aby bylo ověřeno, že výchozí materiál pro přípravu tenkých vrstev je stále stejný, podmínky pro vznik se nemění a výsledky zjištěné zkoumáním experimentálních vzorků jsou porovnatelné.

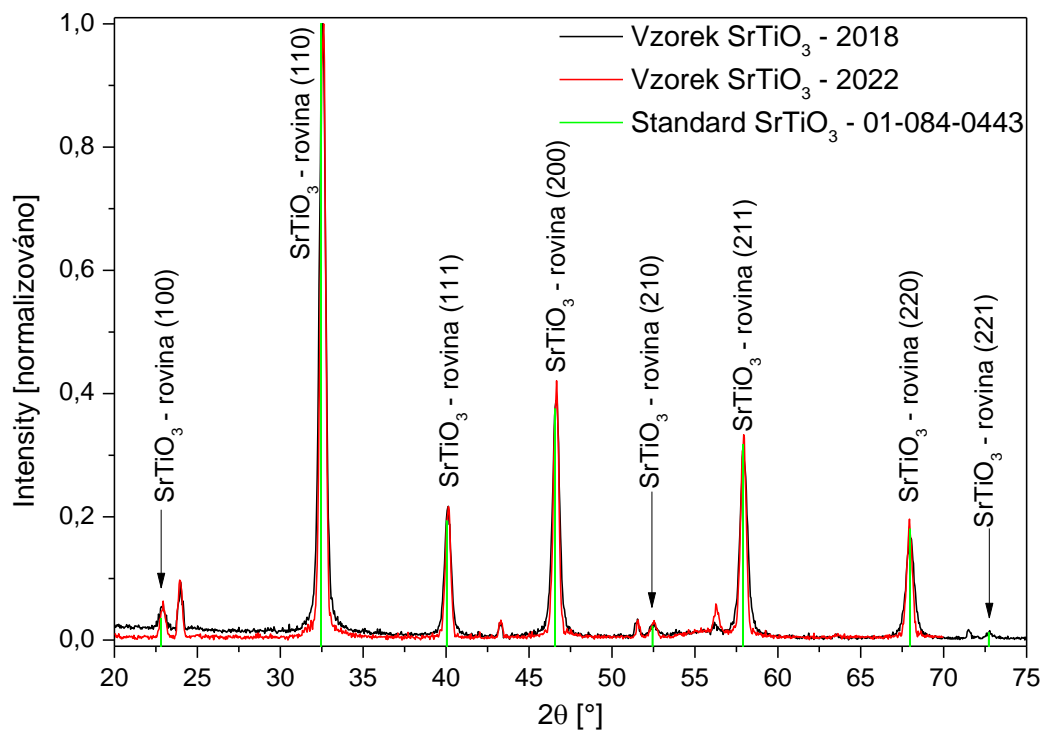
Všechny vzorky (nezáleží na přítomnosti dopantu), které byly připraveny pomocí pulzní magnetronové depozice, rostly s výslednou amorfnií strukturou. Po provedení depozice byly všechny vzorky vyžehány na stanovenou teplotu, během které původní amorfnií fáze proběhla fázovou transformací, a došlo ke vzniku krystalické fáze. U všech našich vzorků byla výsledná struktura kubická s označením Pm3m. Ve stanoveném rozsahu měření byly identifikovány všechna přítomná difrakční maxima.

Na následujících difraktogramech na obrázcích č. 28 a) a b) jsou prezentovány dva vzorky. První z nich vznikl již v roce 2018 a druhý poté v roce 2022. Na prezentovaném difraktogramu vzorku vytvořeného v roce 2018 (obrázek č. 27 a) je patrné, že se na záznamu vyskytují difrakční maxima následujících krystalografických rovin. Na pozici  $22,895^\circ$   $2\theta$  rovina (100), na pozici  $32,546^\circ$   $2\theta$  rovina (110), na pozici  $40,103^\circ$   $2\theta$  rovina (111), na pozici  $46,627^\circ$   $2\theta$  rovina (200), na pozici  $52,508^\circ$   $2\theta$  rovina (210), na pozici  $57,946^\circ$   $2\theta$  rovina (211), na pozici  $67,978^\circ$   $2\theta$  rovina (220) a na pozici  $72,752^\circ$   $2\theta$  rovina (221). Vzhledem k použité asymetrické geometrii jsou na záznamu přítomny všechny difrakční roviny kubické mřížky STO. Dále se v záznamu vyskytují difrakční linie  $\text{TiO}_2$  jako doprovodná fáze vzniklá již při depozici, jak je patrné např. na obrázku č. 28 (str. 51 – Overlay vzorků  $\text{STO:Ni}_x$  ve stavu as-deposited). Tato fáze zůstává ve strukturách vzorků i po jejich vyžehání během in-situ experimentu.

Ostrá difrakční linie na pozici  $24^\circ 2\theta$  náleží Laueho píku. Jedná se o difrakci z monokrystalického substrátu Si. Tyto difrakční linie se mohou objevovat na různých místech a nemají vliv na vyhodnocení difrakčních záznamů.

Po zpracování základních dat v programu High Score bylo v obou případech provedeno vypočtení velikosti krystalitů (koherentně difraktujících oblastí), mikrodeformací uvnitř mřížky STO a velikost mřížkového parametru  $a$  kubické mřížky. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 1 a jsou zde uvedeny pouze hodnoty vypočtené pro vzorek z roku 2018. Kontrolním měřením vzorku vytvořeného za stejných podmínek v roce 2022 bylo zjištěno, že se liší pouze v řádu desetin procent. Jak je ukázáno na obrázku č. 28 b), jsou oba vzorky v podstatě shodné a rozdíly jsou minimální. Odchyly obou vzorků od použitého standardu 01-084-0443 z databáze ICDD (International centre for Diffraction Data) jsou v případě difrakčního maxima nejsilnější krystalografické roviny (110) pouze  $0.08^\circ 2\theta$ .





b)

Obrázek č. 28– Difraktogram vzorků nedopovaného STO. V části a) je uveden difraktogram vzorku vyrobeného v roce 2018, v části b) potom overlay vzorků z let 2018 a 2022, které dokazuje, že výchozí materiál pro výrobu dopovaných vzorků je shodný.

V tabulce 2 jsou uvedeny vypočtené hodnoty pro jednotlivé přítomné krystalografické roviny pro vzorek vyrobený v roce 2018. Hodnoty vzorku vyrobeného v roce 2022 se lišily pouze v řádu jednotek procent. Velikost mřížkového parametru pro vzorek z roku 2018 je  $a = 3,8917 \text{ \AA}$  a pro vzorek z roku 2022 je  $a = 3,8904 \text{ \AA}$ . Odchylna mezi oběma vzorky je minimální. Hodnota mřížkového parametru použitého standardu 01-084-0443 je  $a = 3,8980 \text{ \AA}$ .

Tabulka č. 2 – Tabulka hodnot naměřených a standardních úhlů  $2\theta$  nedopovaného STO, včetně uvedení vypočtených hodnot velikosti krystalitů a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky.

Rovina	Úhel standard ( $^{\circ}2\theta$ )	Intensita standard [%]	úhel skutečný ( $^{\circ}2\theta$ )	Odchylna [ $^{\circ}2\theta$ ]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,795	3,5	22,89	-0,095	58	0,0102
110	32,457	100	32,547	-0,09	827	0,0066
111	40,031	19,3	40,103	-0,072	112	0,0051
200	46,56	37,5	46,629	-0,069	75	0,0045
210	52,448	2,2	52,502	-0,054	61	0,0037
211	57,901	31,7	57,946	-0,045	316	0,0052
220	67,965	18	67,977	-0,012	44	0,003
221	72,718	1,2	72,751	-0,033	30	0,0011

## 8.2. STO:Ni<sub>x</sub> dopované niklem

### 8.2.1. Výsledky RTG

#### 8.2.1.1 První serie vzorků Ni dopovaného STO:Ni<sub>x</sub> - 144\_26-29, 144\_31

V úvodu celého experimentu této disertační práce bylo připraveno 5 vzorků Ni dopovaného STO na Si substrátu. Vzorky s jejich označením a parametry, za kterých byly vzorky připraveny v magnetronovém naprašovači jsou uvedeny v tabulce č. 2. Orientačně bylo stanoveno množství dopantu ve struktuře STO:Ni<sub>x</sub> pomocí metody EDS (energieově disperzní spektrum). Množství dopantu se pohybovalo v rozmezí od 0,81 at % u vzorku s jednou použitou peletou až po 4,43 at % u vzorku s 4 peletami Ni. Vzhledem k problematickému určení přesného složení jednotlivých elementů ve vzorcích pomocí metody EDS z důvodu přítomnosti kyslíku, budou dále hodnoceny vzorky v závislosti na množství použitých pelet, jak je uvedeno v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3 – Seznam vzorků první série niklem dopovaného STO:Ni<sub>x</sub>, jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy vzorků.

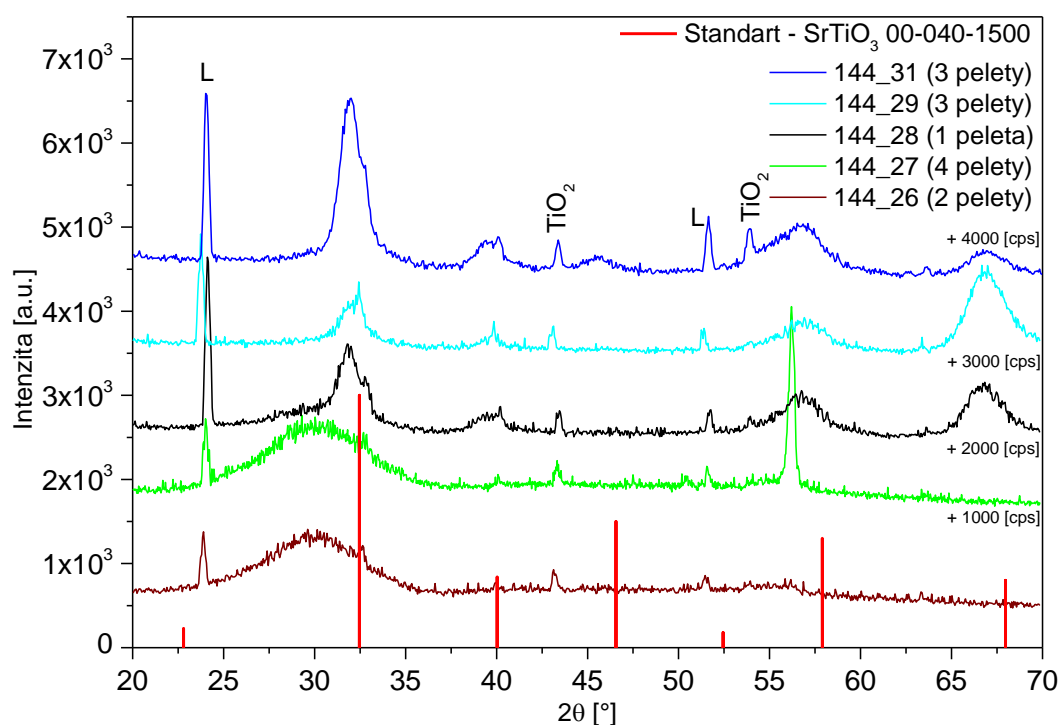
číslo vzorku	Použitý dopant	Depoziční podmínky					
		Výkon DC [W]	Teplota [min]	Čas [min]	Tlak [Pa]	Argon [sccm]	Pelety Ni [ks]
144_26	Ni - první serie	400	RT	60	0,6	5	2
144_27			RT	60	0,6	5	4
144_28			RT	60	0,6	5	1
144_29			RT	60	0,6	5	3
144_31			RT	60	0,6	5	3

První měření všech vzorků ve stavu as-deposited proběhlo pomocí asymetrické geometrie. Rozsah měření byl stanoven od 20 do 70° 2θ. Podmínky měření byly shodné pro všechny vzorky, tedy měření proběhlo při teplotě místnosti, s časem stanoveným na jeden krok měření 30 sec. (krok 0,06° 2θ). Vzorky měly jednotnou velikost 10x10 mm a všechny byly rostlé na Si substrátu.

Na obrázku č. 29 je ukázán overlay difraktogramů všech vzorků ve stavu as-deposited. Jak je patrné, všechny vzorky obsahují amorfní fázi, která se na záznamech projevuje širokými čárami. Do tohoto grafu byl vložen standard STO s označením 00-040-1500 z databáze ICDD (International Centre for Diffraction Data), který má kubickou mřížku. Jedná se o stejnou krystalografickou mřížku jako v případě čistého STO, nicméně z důvodu dopování niklem dochází ke změnám v mezivzrostlých vzdálenostech, způsobených deformacemi kubické mřížky a tím k posunům difrakčních čar.

Na záznamech je vidět zajímavý efekt vlivu přidaného dopantu. Tento efekt je spatřován v částečné počínající krystalizaci původně amorfni fáze. Se zvyšujícím se obsahem Ni jsou přesněji identifikovatelné difrakce krystalografických rovin STO. Zároveň se na záznamech difraktogramů objevuje fáze  $\text{TiO}_2$ , která je doprovodnou minoritní fází, vznikající při deponování STO. Tato fáze byla přítomna již při vyhodnocování difrakčních záznamů nedopovaného STO. Jak je vidět na záznamech, tak ve všech vzorcích se vyskytují ostré difrakční linie náležející Laueho difrakci, jejíž vznik již byl dříve vysvětlen v kapitole 8.1.

Krystalografické údaje v případě dat získaných měření vzorků ve stavu as-deposited nebyly počítány, protože vzorky obsahovaly vysoké podíly amorfni fáze.



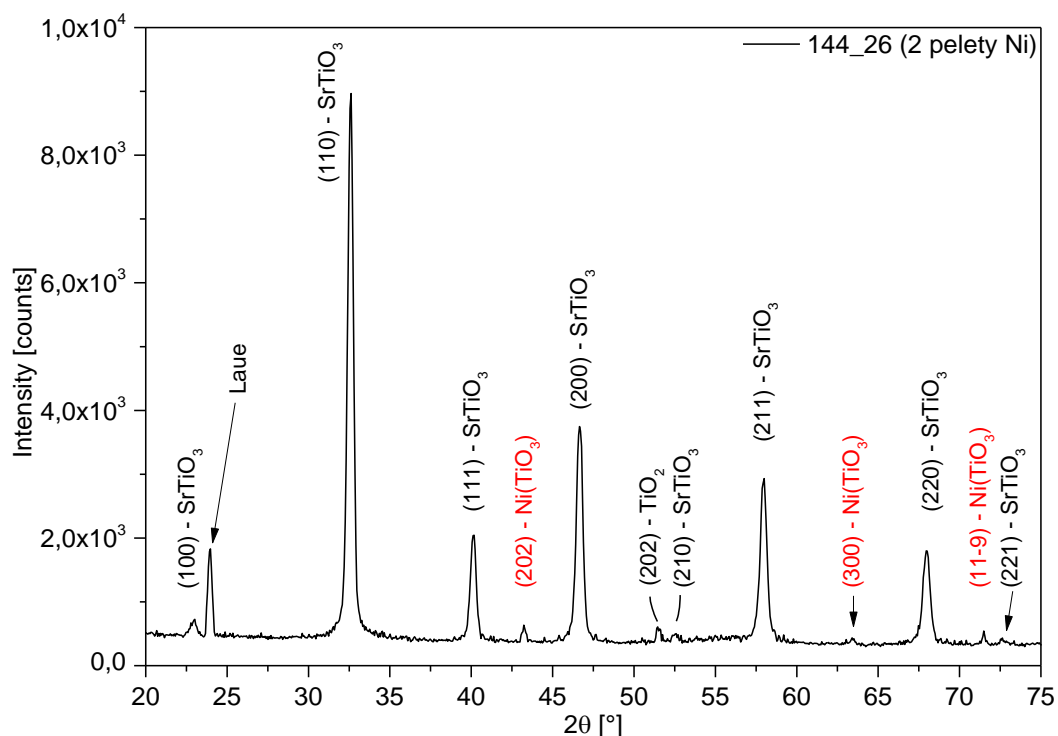
Obrázek č. 29– Overlay difrakčních záznamů vzorků 144\_26-29 a 144\_31 ( $\text{STO:Ni}_x$ ) ve stavu as-deposited. Na záznamech je patrná počáteční krystalizace STO a stále přítomná amorfni fáze.

Po vyhodnocení první části experiment pokračoval žíháním ve vysokoteplotní komoře. Vzorky byly postupně vloženy do vysokoteplotní komory HTK 1100, kde byl proveden in-situ experiment. V jeho průběhu byly vzorky v prostředí vysokého vakua žíhány tak, aby došlo ke krystalizaci. Výsledky tohoto měření jsou předvedeny na obrázcích č. 30 (vyhodnocení vzorku 144\_26 – 1,06 at %) č. 31 (vzorek 144\_27 – 4,43 at %), č. 32 (vzorek 144\_28 – 0,81 at %) a č. 33 (overlay difrakčních záznamů všech vzorků první série po vyžhání).

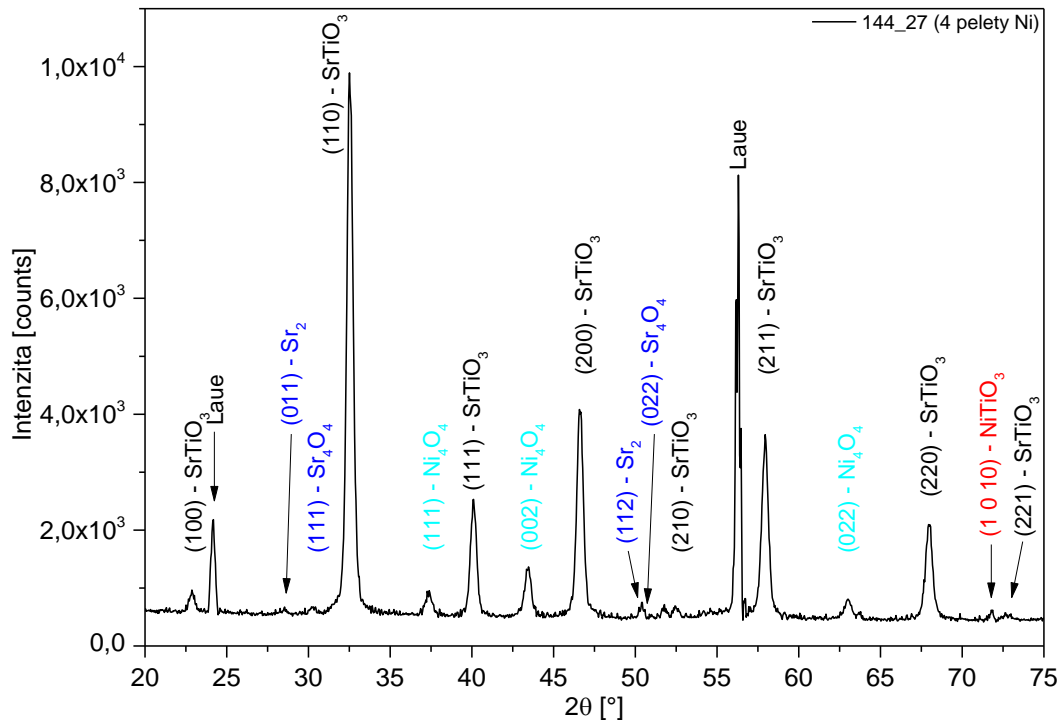
Vzorek 144\_26, jehož vyhodnocení je předvedeno na obrázku č. 30, byl dopován pomocí 2 pelet niklu a orientačním vyhodnocením EDS bylo určeno, že obsahuje 1,06 at % dopantu. Na záznamu je vidět, že došlo k plné krystalizaci původně převážně amorfniho vzorku. Jsou zde přítomny všechny difrakční linie kubické formy STO. Rozborem dalších difrakčních linií bylo zjištěno, že ve struktuře se dále vyskytují minoritní fáze  $\text{Ni}(\text{TiO}_3)$  s rhomboedrální



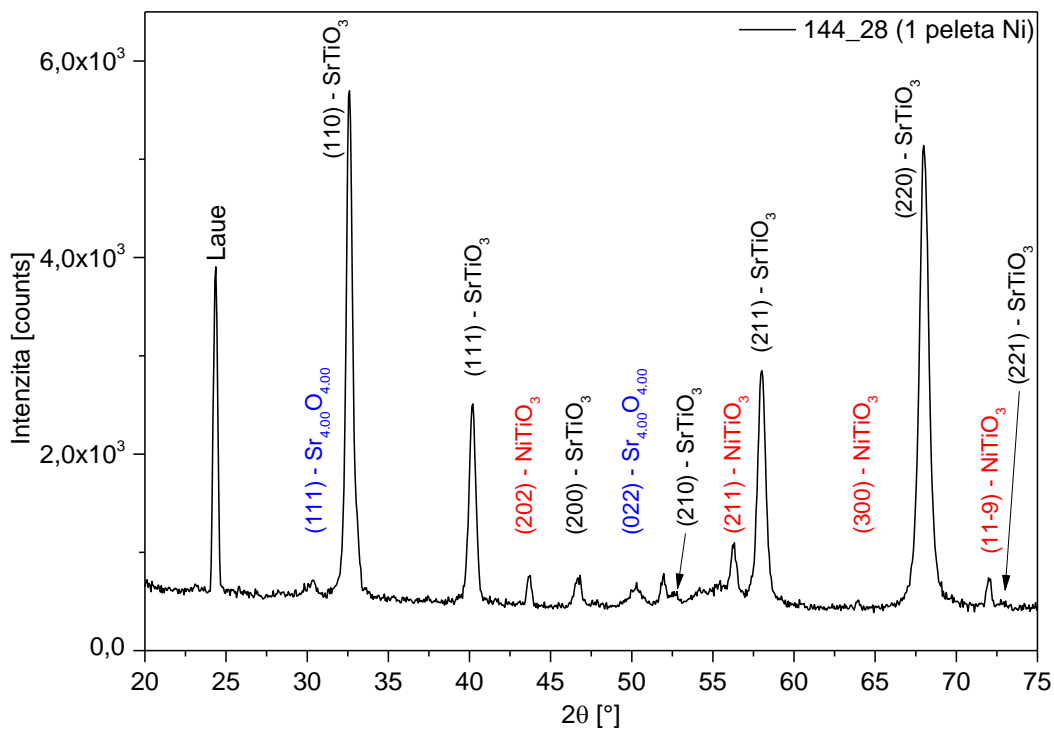
mřížkou a jako reziduum po provedené depozici také  $\text{TiO}_2$  (anatas) s tetragonální mřížkou. Množství fáze  $\text{TiO}_2$  je na samotné hranici limitu spolehlivého určení. Fáze  $\text{TiO}_2$  se ve struktuře tenké vrstvy vyskytovala již ve stavu as-deposited a její množství bylo sníženo následnou krystalizací tenké vrstvy a přeskupením atomů jednotlivých elementů. Fáze  $\text{Ni}(\text{TiO}_3)$  vznikla až při krystalizaci v rámci žihání a její vznik lze vysvětlit jako úplná substituce Sr v původní mřížce STO spojeného se změnou krystalické mřížky.



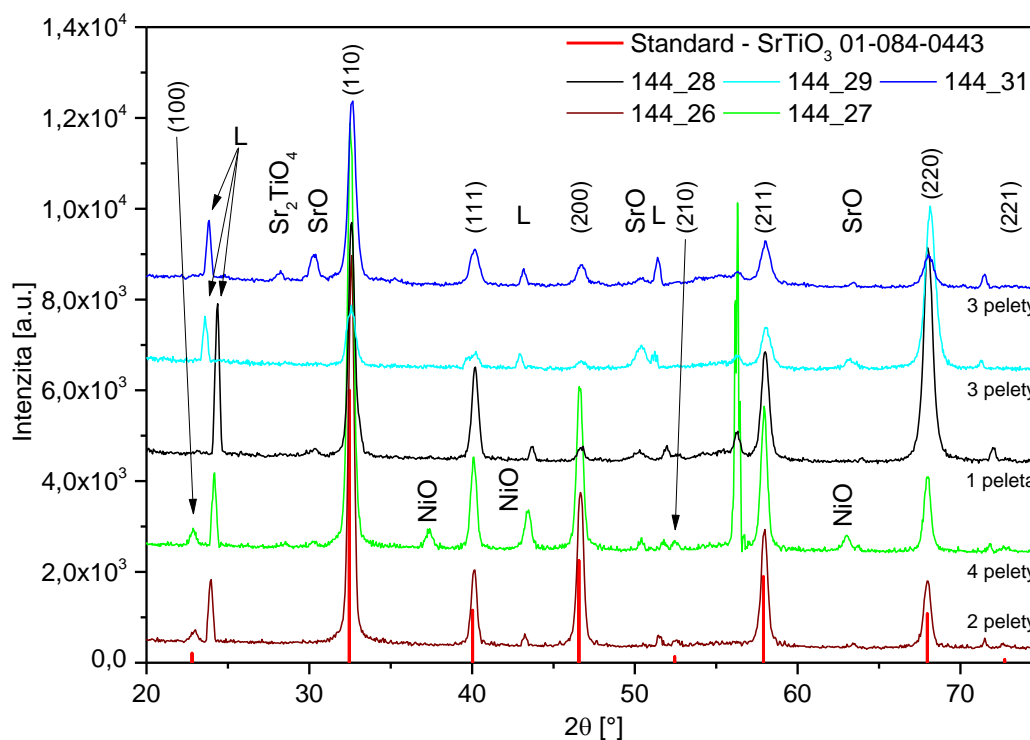
Obrázek č. 30– Difrakční záznam vzorku 144\_26 s obsahem Ni ve struktuře 1.06 at %, na záznamu je patrné, že se ve struktuře objevuje nejmenší množství doprovodných fází (bude vysvětleno na následujícím obrázku – overlay).



Obrázek č. 31 - Difrakční záznam vzorku 144\_27 s obsahem Ni ve struktuře 4,43 at %, na záznamu je patrné, že se ve struktuře objevuje fáze oxidu niklu.



Obrázek č. 32 - Difrakční záznam vzorku 144\_28 s obsahem Ni ve struktuře 0,81 at %, na záznamu je patrné, že se ve struktuře je patrná změna orientace dopovaného STO .



Obrázek č. 33 – Overlay difrakčních záznamů vzorku 144\_26 – 29 a 144\_31 ve stavu po vyžihání, který dokumentuje rozdílný vliv na výslednou strukturu vzorků STO dop Ni při různém obsahu dopantu.

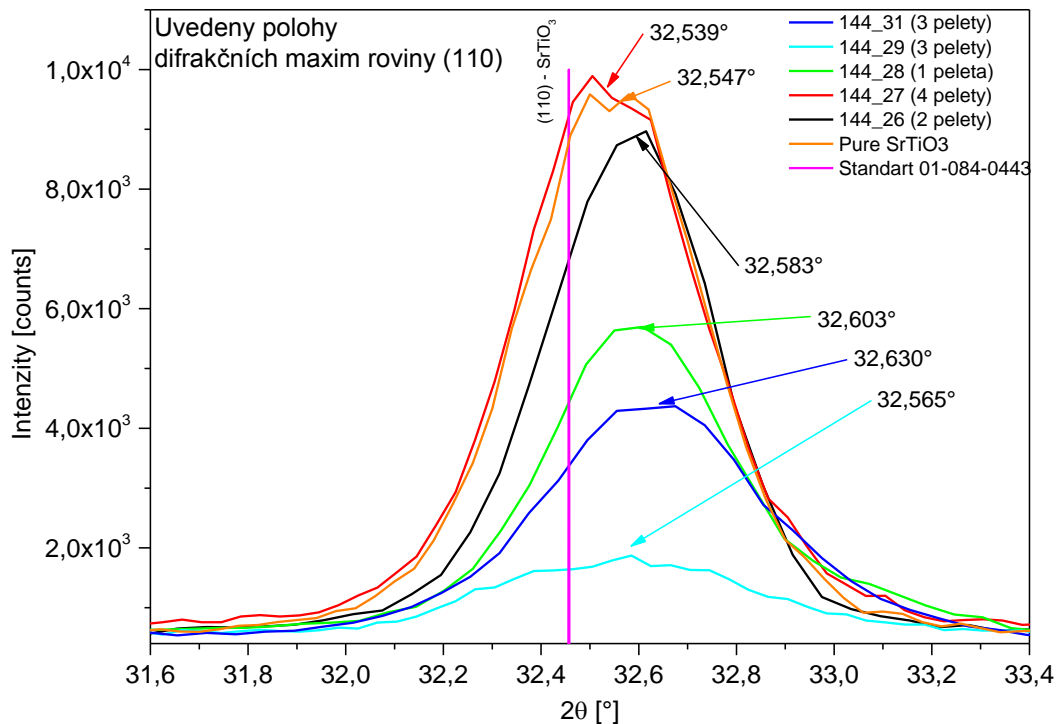
Na obrázku č. 31 je prezentován výsledek měření vzorku 144\_27, který byl dopován 4 peletami Ni a u kterého byl orientačně stanoven obsah Ni ve struktuře tenké vrstvy 4,43 at %. Jedná se o vzorek, u kterého byl obsah Ni v rámci první série nejvyšší. Rozborem bylo zjištěno, že vedle majoritní fáze STO se ve struktuře objevují nejen fáze NiTiO<sub>3</sub>, ale také fáze Sr<sub>2</sub> a Sr<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, tedy fáze, které vznikly ze substituovaného stroncia, které bylo uvolněno niklem. Dále se ve struktuře vyskytla fáze oxidu niklu Ni<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Přítomnost této fáze je ve struktuře nevhodná, neboť tvoří kovové klastry a snižuje účinnost při fotokatalytickém procesu [37].

Výsledek fázové analýzy vzorku 144\_28 je na obrázku č. 32. Množství dopantu niklu, určené pomocí EDS 0,81 at %, bylo získáno přidáním jedné pelety na zdrojový terč čistého STO. Jak je z difraktogramu patrné, takto malé množství dopantu (i když je jen o 0,25 at % menší, než u vzorku 144\_26) způsobilo, že došlo k enormnímu nárůstu intenzity roviny (220). I když se jedná o stejný směr [110] kubické mřížky, je nárůst roviny druhého řádu negativním vlivem. Tento stav může být způsoben nedokonalou krystalizací, kdy toto množství brzdilo proces ve vysokoteplotní komoře. Na záznamu je totiž patrný amorfni hrb na pozici 56° [2θ] a zároveň chybějící difrakční rovina STO (100) a výrazně vyšší šířka difrakční čáry v polovině maximální intenzity (FWHM). Například rozdíl mezi vzorky 144\_26 a 144\_28 je pro fázi STO a krystalografickou rovinu (110) 0,4031° [2θ] oproti 0,4427° [2θ] a pro rovinu (220) 0,502° [2θ] oproti 0,6612° [2θ]. Také u tohoto vzorku se vyskytuje fáze Sr<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, a NiTiO<sub>3</sub>.

Porovnání difraktogramů všech vzorků je poté uvedeno na obrázku č. 33. Zde je vidět, že nejmenší množství minoritních fází obsahuje vzorek 144\_26 (obsah Ni 1,06 at %). Dále je tento vzorek nejbližše porovnávanému standardu STO 01-084-0443, a to včetně poměru

intenzit jednotlivých difrakčních linií. U vzorku 144\_27 (Ni 4,43 at %) se ve struktuře objevuje fáze oxidu niklu. Vzorky 144\_28 (Ni 0,81 at %) a 29 (Ni 2,37 at %) jsou natolik ovlivněny množstvím dopantu, že u nich dochází k zesílení druhého řádu difrakčního směru [110]. U vzorku 144\_29 dojde dokonce k převrácení intenzit a nejsilnější rovinou je (220). Vzorek 144\_31 (Ni 1,41 at %) obsahuje ve své struktuře nejvíce doprovodných fází, včetně fáze oxidu stroncia a  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ .

Vliv množství dopantu ve struktuře tenké vrstvy dopovaného STO na velikost krystalitů je demonstrován na obrázku č. 34. Na tomto obrázku je porovnána nejsilnější difrakční linie roviny (110). Jsou zde uvedeny všechny vzorky první série, včetně porovnání s nedopovaným STO a pozicí této linie ze standardu STO č. 01-084-0443. Jak je názorně graficky ukázáno, námi nadeponované tenké vrstvy STO: $\text{Ni}_x$  jsou všechny ovlivněny různým množstvím dopantu ve struktuře. Difrakční maximum je posunuto u rozdílnou hodnotu úhlu  $2\theta$ , a to nejen od použitého standardu, ale zároveň (což je důležitější) také od nedopovaného STO. Oba nedopované vzorky STO jsou od použitého standardu posunuté o  $0,09^\circ$  doprava na ose x, což znamená, že mezirovinné vzdálenosti budou nižší. Současně je však nutné posuzovat dopované STO: $\text{Ni}_x$  právě s nedopovaným STO, které je tak vzorové. Tímto srovnáním tak vyplývá, že pouze v případě vzorku 144\_27 (4,43 at % Ni) je přítomno tlakové napětí, neboť maximum linie (110) je posunuto doleva. Všechny ostatní vzorky jsou posunuty doprava a tedy u nich vliv dopantu indukuje tahové napětí.



Obrázek č. 34 – Závislost množství dopantu niklu na posunu maxima difrakční linie STO roviny (110).

Z první série vzorků STO: $\text{Ni}_x$  byly pro vzorek 144\_26 (obsah Ni 1,06 at %) vypočteny hodnoty velikosti krystalitů [nm] a mikrodeformací [-] uvnitř krystalografické mřížky. Tyto údaje jsou, společně s dalšími údaji, které lze zjistit rozborem naměřených difraktogramů,

uvedeny v tabulce č. 4. Rozdíly velikostí krystalitů jsou minimální a je tak vidět, že struktura tenké vrstvy je homogenní ve všech směrech. Porovnání hodnot velikosti krystalitů pro čtyři difrakční roviny (110), (200), (211) a (220) je uvedeno v tabulce č. 5. Zde je vidět, že vliv množství dopantu na velikost krystalitů u těchto rovin je minimální a rozdíly jsou minimální. Porovnání hodnot s tabulkou č. 2 znázorňuje, že použitím dopantu došlo ke snížení rozdílů mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou.

Tabulka č. 4 - Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_26 (obsah Ni 1,06 at %) po vyžhání na teplotu 900 °C.

Rovina	Úhel standard (°2θ)	Intensita standard [%]	úhel skutečný (°2θ)	Odchylka [°2θ]	Intensita [counts]	Intensita [%]	FWHM [°]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,795	3,5	22,956	-0,161	280,644	3,2	0,528	25	0,0045
110	32,457	100	32,583	-0,126	8643,614	100	0,403	78	0,0021
111	40,031	19,3	40,125	-0,094	1708,816	19,8	0,401	76	0,0014
200	46,56	37,5	46,656	-0,096	3476,222	40,2	0,452	119	0,0026
210	52,448	2,2	52,539	-0,091	160,815	1,9	0,372	neměř.	neměř.
211	57,901	31,7	57,958	-0,057	2599,883	30,1	0,455	49	0,0009
220	67,965	18	67,971	-0,006	1505,39	17,4	0,502	48	0,0012

Tabulka č. 5 – Porovnání velikosti krystalitů u vybraných krystalografických rovin u vybraných vzorků, hodnoty jsou uvedeny v [nm].

Vzorek	Difrakční rovina			
	(110)	(200)	(211)	(220)
144_26	78	119	49	48
144_27	64	56	45	40
144_28	51	18	42	43
144_31	52	73	18	36

#### 8.2.1.2. Druhá serie vzorků Ni dopovaného STO:Ni<sub>x</sub> - 144\_36, 37, 39-42 a 44

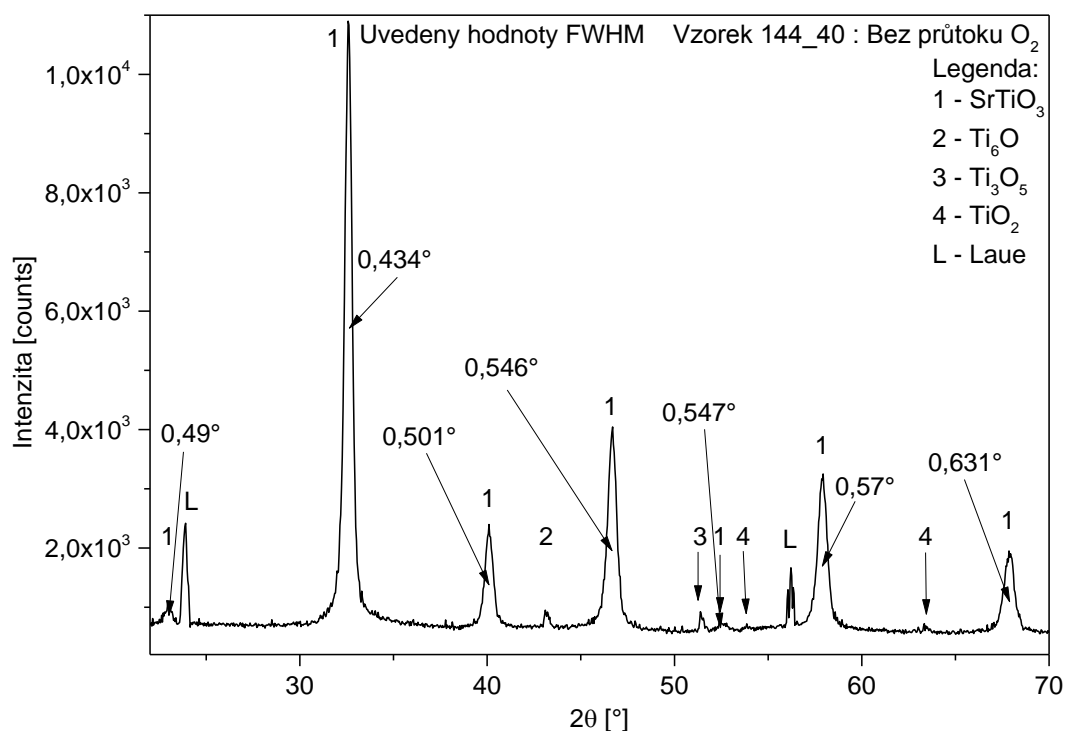
Na rozdíl od první série, kdy u vzorků 144\_26 až 144\_29 a 144\_31 byl sledován pouze vliv množství dopantu na strukturu, jsme se v druhé sérii zaměřili na zkoumání vlivu kyslíku. Vzorky byly znovu připraveny magnetronovým naprašováním z terče STO osazeného různým počtem niklových pelet, tentokrát však ve dvou různých atmosférách. Část vzorků byla připravena v atmosféře 100% argonu. Druhá část vzorků byla vytvořena v atmosféře tvořené směsí 75% argonu a 25% kyslíku. Rozdílné bylo také množství pelet niklu. Depoziční podmínky, včetně uvedení hodnot průtoku O<sub>2</sub> jsou uvedeny v tabulce č. 6.

Tabulka č. 6 - Seznam vzorků druhé série STO:Ni<sub>x</sub>, včetně depozičních parametrů.

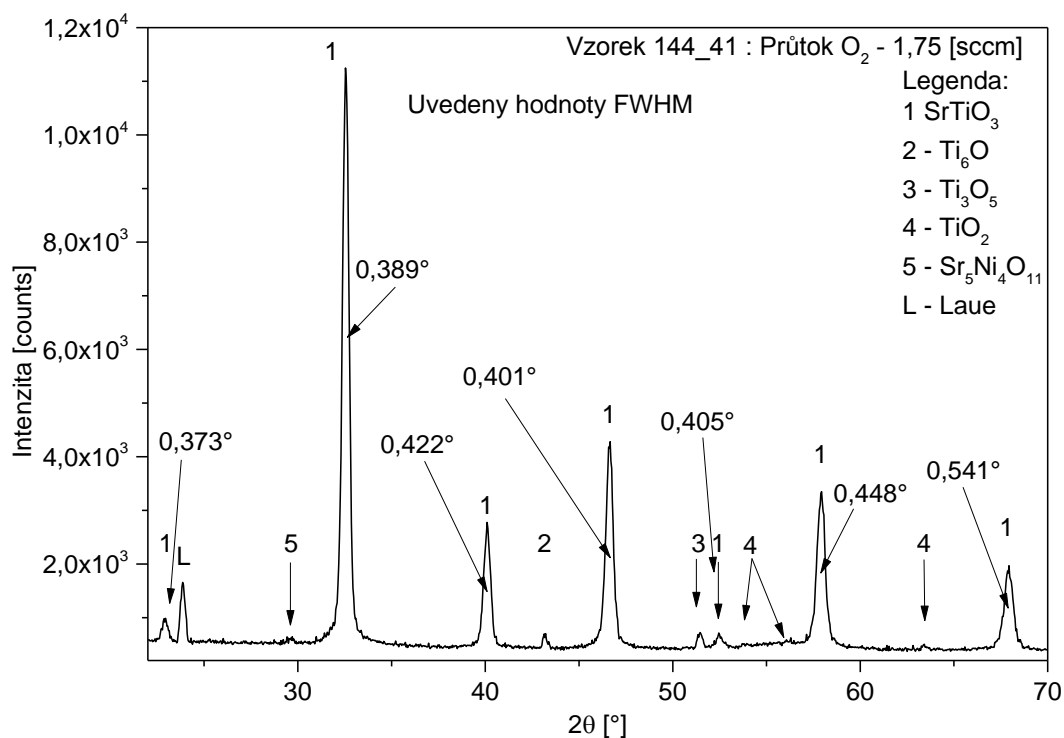
číslo vzorku	Použitý dopant	Depoziční podmínky						
		Výkon DC	Teplota	Čas	Tlak	Argon	O <sub>2</sub>	Pelety
		[W]	[min]	[min]	[Pa]	[sccm]	[sccm]	Ni [ks]
144_36	Ni - druhá série	400	RT	180	0,83	5	1,75	0
144_37			RT	102	0,6	5	0	1
144_39			RT	175	0,83	5	1,75	1
144_40			RT	65	0,575	5	0	2
144_41			RT	183	0,83	5	1,75	2
144_42			RT	90	0,575	5	0	3
144_44			RT	180	0,83	5	1,75	3

Měření vzorků druhé série niklem dopovaného stroncium titanátu ve stavu as-deposited nebylo vyhodnocováno. Jak bylo uvedeno v kapitole 8.1., vzorky STO dopovaného niklem jsem v drtivé většině amorfni a v naměřených datech lze rozeznat pouze amorfni fázi a počínající krystalizaci některých fází. Je tedy jasné, že vyhodnocování bylo vždy důležité až ve stavu po vyžhání.

Na obrázcích č. 35 a č. 36 jsou u difrakčních maxim rovin STO uvedeny hodnoty FWHM. Na těchto hodnotách je názorně vidět, jaký měl průtok O<sub>2</sub> depoziční komorou vliv na její šířku.



Obrázek č. 35 – Vyhodnocení difraktogramu vzorku 144\_40 (2 Ni pelety), vytvořeno bez průtoku O<sub>2</sub>, vyznačené hodnoty FWHM (Full Width at Half Maximum).

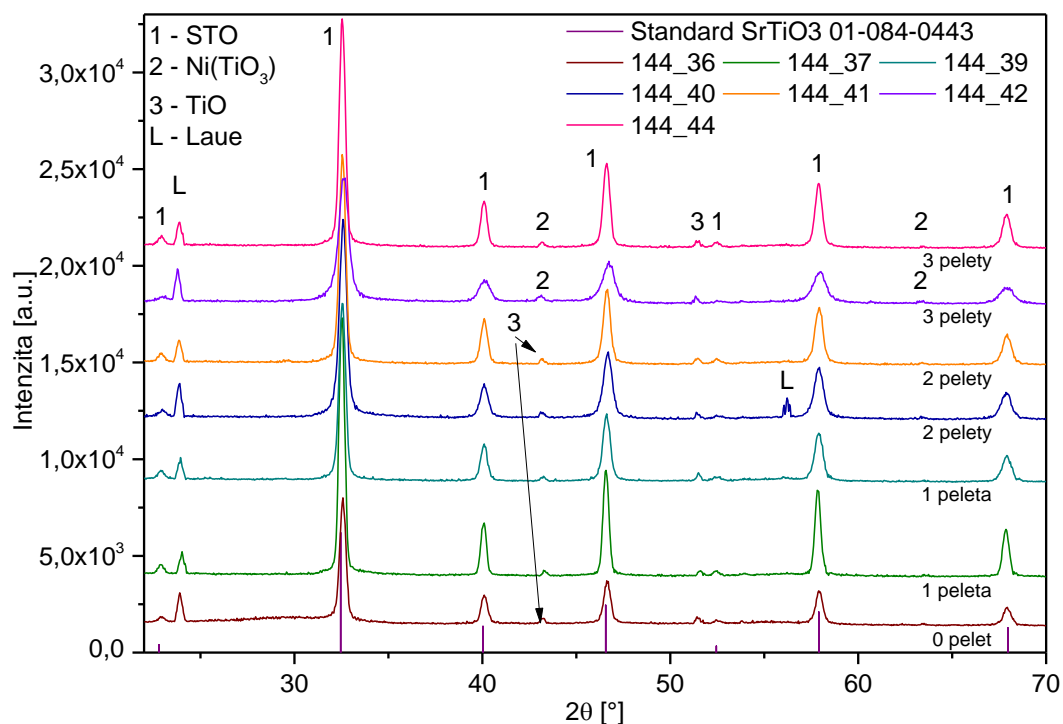


Obrázek č. 36 - Vyhodnocení difraktogramu vzorku 144\_41 (2 Ni pelety), vytvořeno s průtokem O<sub>2</sub> = 1,75 [sccm], vyznačené hodnoty FWHM.

Jak bylo uvedeno v úvodu této podkapitoly, byly měřeny vzorky s označením 144\_36 (bez dopantu, s průtokem O<sub>2</sub>), 37 (1 peleta Ni, bez průtoku O<sub>2</sub>), 39 (1 peleta Ni, s průtokem O<sub>2</sub>), 40 (2 pelety Ni, bez průtoku O<sub>2</sub>), 144\_41 (2 pelety Ni, s průtokem O<sub>2</sub>), 144\_42 (3 pelety Ni, bez průtoku O<sub>2</sub>) a 144\_44 (3 pelety, s průtokem O<sub>2</sub>). Detailněji jsou na obrázcích č. 35 a č. 36 vyhodnoceny difrakční záznamy vzorků 144\_40 (pouze dopant) a 144\_41 (dopant s průtokem kyslíku). Následně na obrázku č. 37 je uveden overlay všech vzorků společně s vyznačeným standardem, který je shodný s použitým standardem z první série.

Rozborem difraktogramu z měření vzorku 144\_40, tedy vzorku bez průtoku O<sub>2</sub> dopovaného 2 peletami niklu bylo zjištěno, že se ve struktuře vzorku vyskytují následující fáze. Majoritní fází je kubická fáze STO. Jako doprovodné fáze se ve struktuře vzorku vyskytují oxidické fáze titanu s různou stechiometrií. Na vyšetřeném difraktogramu na obrázku č. 35 jsou u všech přítomných difrakčujících krystalografických rovin fáze STO uvedeny hodnoty FWHM.

Na obrázku č. 35 uvedený rozbor záznamu z měření vzorku č. 144\_41, což je vzorek deponovaný s průtokem O<sub>2</sub> a 2 niklovými peletami. Jak je na první pohled patrné, oba difraktogramy vzorků 144\_40 a 144\_41 jsou si velice podobné. Rozdíl je pouze v identifikaci velice slabé fáze Sr<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Její množství je ale pouze lehce nad detekčním limitem použité metody. Také u tohoto vzorku jsou u všech difrakčujících rovin fáze STO uvedeny hodnoty FWHM. Jak je vidět, průtok vzduchu měl prokazatelný vliv na velikosti krystalitů, kdy je vidět zúžení difrakčních čar.



Obrázek č. 37 – Overlay difraktogramů vzorků 144\_36 - 44 (144\_37,40, 42 bez průtoku O<sub>2</sub>).

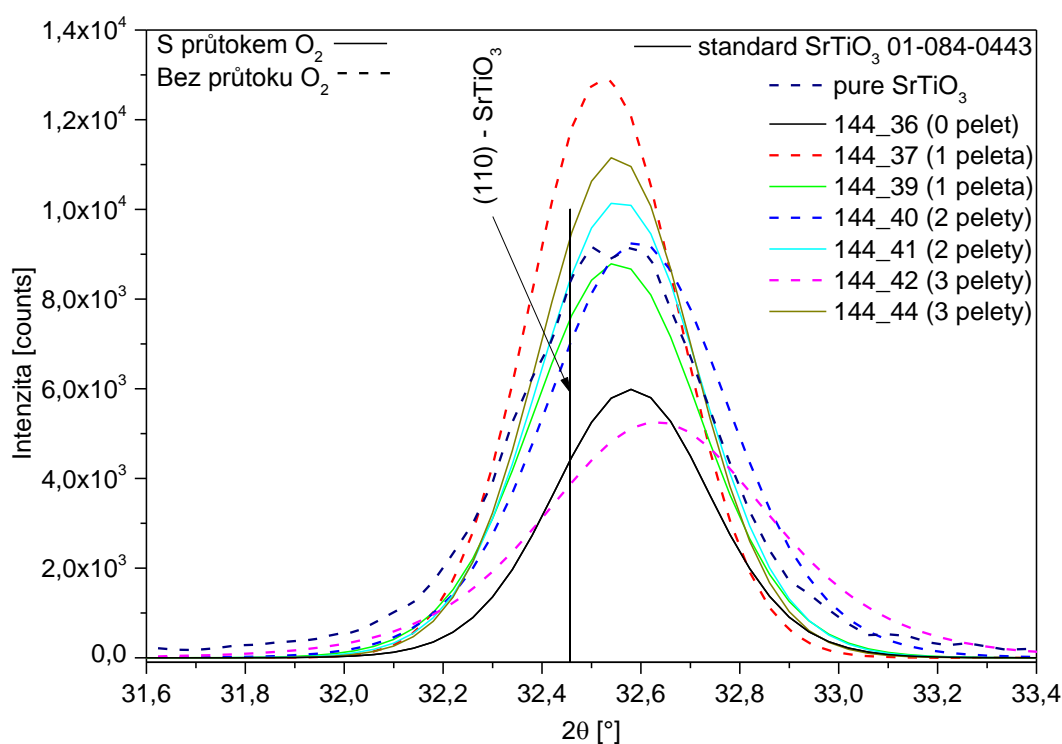
Na obrázku č. 37, kde jsou uvedeny nad sebou všechny difraktogramy vzorků STO dopovaných niklem z druhé série, je vidět vliv množství dopantu niklu společně s průtokem O<sub>2</sub> na difrakční linie fáze STO. Dále je demonstrována přítomnost různých doprovodných fází ve vzorku podle množství dopantu. Vliv na velikost FWHM a na intenzitu difrakčního maxima dané krystalografické roviny je patrný z tabulky č. 7, kde jsou porovnány údaje pro roviny (110) a (220) všech vzorků a obrázku č. 38, kde je graficky znázorněn stav roviny (110) z výše citované tabulky. Jsou zde patrné dva základní mechanismy. U vzorků, kdy bylo při depozici použito průtoku O<sub>2</sub> dochází z počáteční hodnoty 0,3759° (144\_36 – žádná peleta) nejprve k nárůstu na hodnotu 0,405° (144\_39 – 1 peleta Ni) a potom pozvolnému klesání až na hodnotu 0,3694° (144\_44 – 3 pelety Ni). Naopak u vzorku bez průtoku O<sub>2</sub> docházelo pouze k nárůstu FWHM z původních 0,3529° (144\_37 – 1 peleta Ni) až na hodnotu 0,5394° (144\_42 – 3 pelety Ni). U intenzit je průběh maxima opačný od velikosti FWHM.

Na obrázku č. 38 je tento efekt zobrazen graficky. Všechny vzorky, které byly vytvořeny pulzní magnetronovou depozicí s průtokem kyslíku O<sub>2</sub> komorou jsou znázorněny plnou čarou. Vzorky, kdy komora byla plněna pouze argonem, jsou značeny plnou čarou. Do grafu je vložena čára roviny (110) z použitého standardu 01-084-0443, který byl shodný pro všechny vzorky.



Tabulka č. 7 – Porovnání velikosti FWHM a maximální intenzity krystalografických rovin (110) a (220) vztažených k průtoku O<sub>2</sub> a počtu pelet dopantu niklu.

Vzorek	Průtok O <sub>2</sub> [sccm]	Počet pelet	FWHM [°]		Intenzita [counts]	
			(110)	(220)	(110)	(220)
Pure STO	0	0	0,4317	0,5458	8978	1571
144_36	1,75	0	0,3759	0,416	5987	712
144_37	0	1	0,3529	0,3977	12959	2400
144_39	1,75	1	0,405	0,57	8802	1285
144_40	0	2	0,4338	0,6306	9274	1349
144_41	1,75	2	0,4013	0,541	10189	1491
144_42	0	3	0,5394	0,8595	5266	819
144_44	1,75	3	0,3694	0,4934	11173	1725



Obrázek č. 38 – Závislost množství dopantu niklu na vzniku napětí v mřížce STO dopovaného niklem a posunu difrakční linie roviny (110) – vzorky 144\_36 – 44.

Vzhledem k prokázanému vlivu průtoku kyslíku O<sub>2</sub> na změny parametrů difrakčních čar, byla u dvou vzorků druhé série (144\_40 a 144\_41) vypočtena strukturální data, která jsou uvedena v tabulkách č. 8 a č. 9. Vzhledem k faktu, že na základě již popsanych dat (vyšší intenzita difrakčního maxima a zároveň nižší FWHM) byl dán předpoklad, že vzorek 144\_41 bude mít strukturální parametry vhodnější pro případné použití pro fotokatalytické aplikace, tedy větší velikost krystalitů a zároveň menší deformace uvnitř základní mřížky. Tento fakt se také potvrdil, jak je patrné z uvedených tabulek.

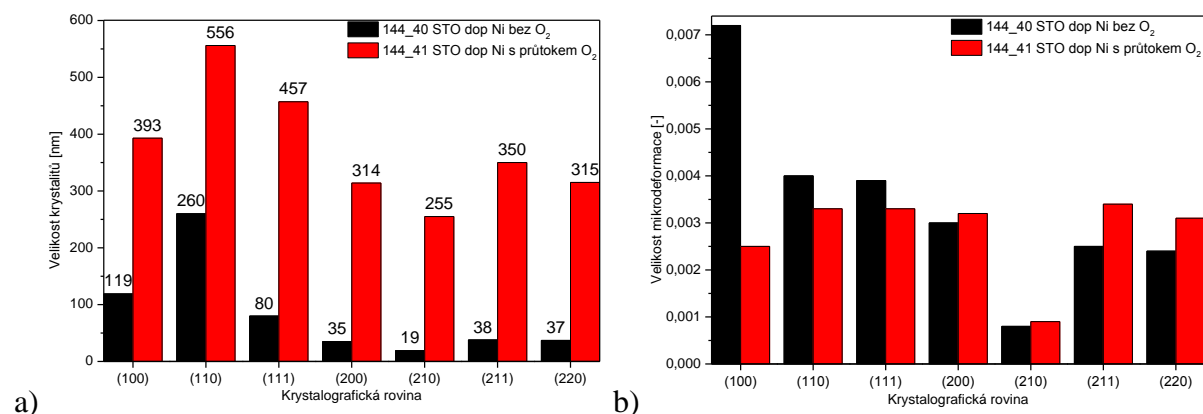
Tabulka č. 8 - Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_40 (2 pelety Ni) bez průtoku O<sub>2</sub> po vyžhání na teplotu 900 °C.

Rovina	Úhel standard (°2θ)	Intensita standard [%]	úhel skutečný (°2θ)	Odchylka [°2θ]	Intensita [counts]	Intensita [%]	FWHM [°]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,795	3,5	22,969	-0,174	311,642	3,4	0,49	119	0,0072
110	32,457	100	32,593	-0,136	9273,983	100	0,434	260	0,004
111	40,031	19,3	40,099	-0,068	1617,997	17,4	0,502	80	0,0039
200	46,56	37,5	46,674	-0,114	3346,917	36,1	0,546	35	0,003
210	52,448	2,2	52,555	-0,107	132,649	1,4	0,547	19	0,0008
211	57,901	31,7	57,903	-0,002	2588,238	27,9	0,57	38	0,0025
220	67,965	18	67,872	0,093	1349,394	14,6	0,631	37	0,0024

Tabulka č. 9 - Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_41 (2 pelety Ni) s průtokem O<sub>2</sub> = 1,75 [scm] po vyžhání na teplotu 900 °C.

Rovina	Úhel standard (°2θ)	Intensita standard [%]	úhel skutečný (°2θ)	Odchylka [°2θ]	Intensita [counts]	Intensita [%]	FWHM [°]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,795	3,5	22,9	-0,105	411,003	3,9	0,361	393	0,0025
110	32,457	100	32,558	-0,101	10570,443	100	0,401	556	0,0033
111	40,031	19,3	40,1	-0,069	2282,07	21,6	0,436	457	0,0033
200	46,56	37,5	46,64	-0,08	3756,52	35,5	0,44	314	0,0032
210	52,448	2,2	52,47	-0,022	249,816	2,4	0,379	255	0,0009
211	57,901	31,7	57,92	-0,019	2879,423	27,2	0,476	350	0,0034
220	67,965	18	67,922	0,043	1507,426	14,3	0,57	315	0,0031

Výsledky uvedené v obou předcházejících tabulkách (velikost krystalitů a mikrodeformací) jsou graficky zpracovány na obrázcích 39 a) a b). Zde je vidět markantní rozdíl ve velikostech krystalitů..

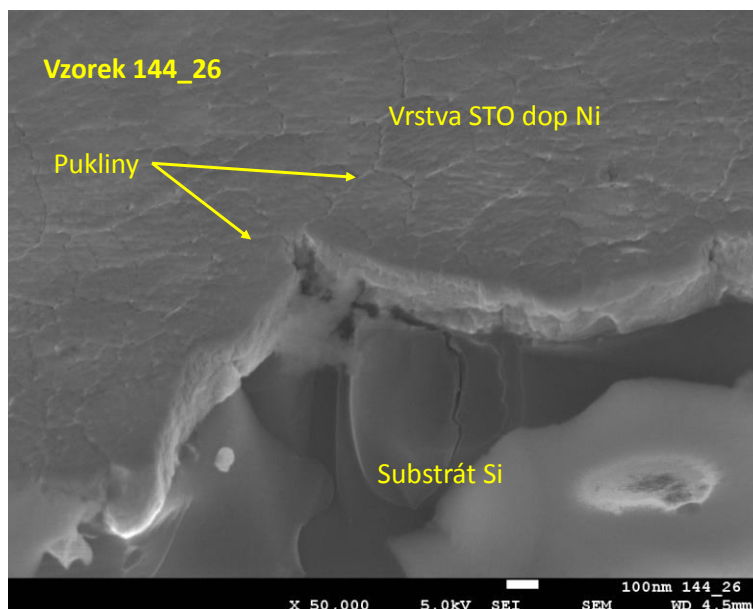


Obrázek č. 39 – Grafické znázornění závislosti množství dopantu a přítomnosti průtoku O<sub>2</sub> na a) velikosti krystalitů a b) velikosti mikrodeformací uvnitř mřížky.

## 8.2.2. Výsledky SEM

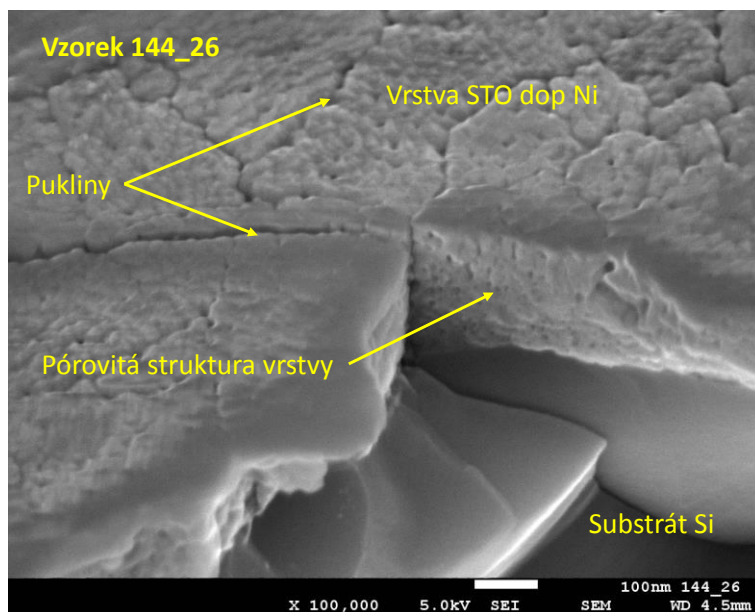
Zkoumání povrchu a zjišťování topografických údajů na zhotovených tenkých vrstvách STO dopovaného niklem bylo provedeno na třech vzorcích první série (144\_26 (2 pelety Ni), 144\_27 (4 pelety Ni), 144\_28 (1 peleta Ni) a na dvou vzorcích druhé série (144\_40 (2 pelety Ni, bez průtoku O<sub>2</sub>) a 144\_41 (2 pelety Ni, s průtokem O<sub>2</sub>). Všechny vzorky byly před vložením do vakuové komory SEM očištěny v ultrazvukové čističce, následně byly na 10 vteřiny ponořeny do tekutého dusíku a poté byly zlomeny. U všech vzorků byla zjišťována kvalita povrchu tenké vrstvy, možné defekty povrchové vrstvy a lomová hrana tenké vrstvy.

### Vzorek 144\_26 – 2 pelety Ni



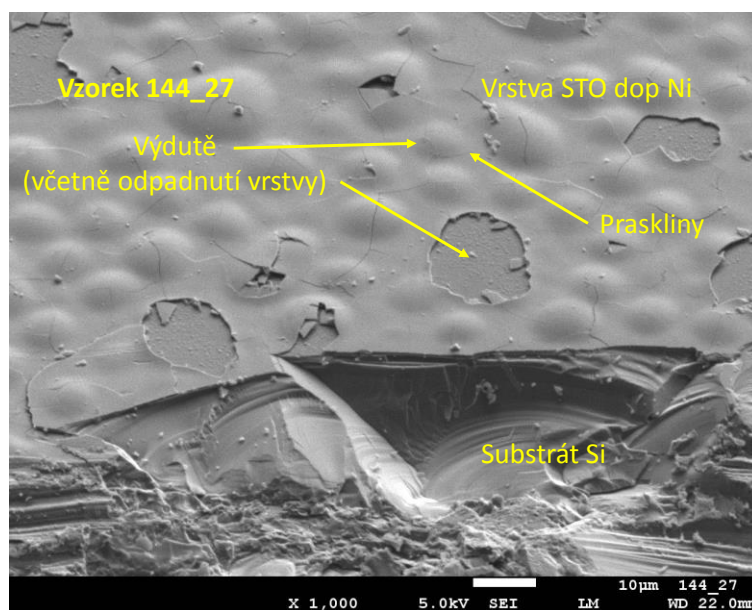
Obrázek č. 40 – Šikmý pohled pod úhlem 45°, patrné praskliny v povrchu tenké vrstvy. Patrná dobrá adheze k povrchu substrátu.

Prvním hodnoceným vzorkem byl 144\_26. Bylo provedeno zkoumání pod šikmým úhlem 45°. Na obrázku č. 40 se zvětšením 50000x je dobře patrné, že povrch tenké vrstvy je bohužel rozlámán a netvoří tak souvislou plochu. Podle tvaru prasklin lze usuzovat, že k popraskání dochází po hranicích některých zrn. Z vyhodnocení puklin na obrázku č. 41 je dále zřejmé, že tyto praskliny vedou celou tloušťkou vrstvy až k fázovému rozhraní mezi substrátem a vrstvou. Současně je na obrázku č. 41 zdokumentována při zvětšení 100000x morfologie vrstvy. Je patrné, že se jedná o jemnozrnnou strukturu, která obsahuje velké množství pórů. Z obou snímků dále vyplývá fakt, že u tohoto vzorku je velmi dobrý epitaxní růst vrstvy na substrátu a vrstva je tak dobře spojena se substrátem. Stejně jako na všech následujících vzorcích je lom na substrátu štěpný.



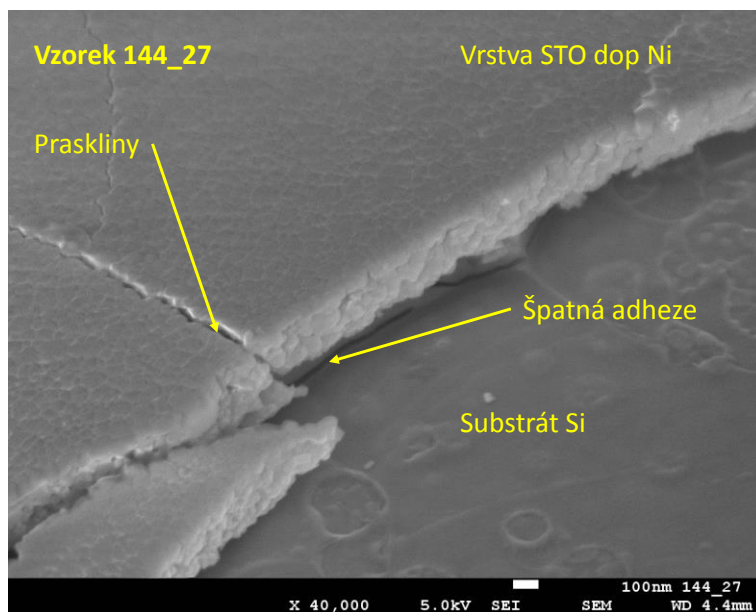
Obrázek č. 41 – Detail struktury tenké vrstvy, včetně porů ve struktuře.

#### Vzorek 144\_27 – 4 pelety Ni



Obrázek č. 42 – Šikmý pohled pod úhlem 45°, praskliny v tenké vrstvě, popraskaný povrch, výdutě ve vrstvě.

Druhým vzorkem podrobeným zkoumáním v SEM byl vzorek 144\_27. Jedná se o vzorek s největším množstvím dopantu (4 pelety – 4,43 at % Ni). Jak je vidět na obou obrázcích č. 42 a č. 44 je tenká vrstva STO značně deformovaná. Na obrázku č. 42 se zvětšením 1000x je jasně vidět, že množství dopantu způsobilo velké množství výdutí, ve kterých není žádná vazba mezi substrátem a tenkou vrstvou. Mnoho těchto výdutí je totiž destruovaných a pod nimi je již povrch Si substrátu. Na obrázku č. 43 (zvětšení 40000x) je patrné nabíjení okraje trhliny elektronovým svazkem. Toto je způsobeno přítomností kovové fáze NiO. Dále je i na tomto obrázku vidět velmi špatná epitaxe vrstvy na substrát. Z morfolgie lomu tenké vrstvy lze usuzovat na silně hrubozrnný materiál, kdy lom na vrstvě probíhal po hranicích zrn.



Obrázek č. 43 – Detail špatné adheze tenké vrstvy k substrátu a prasklin ve vrstvě.

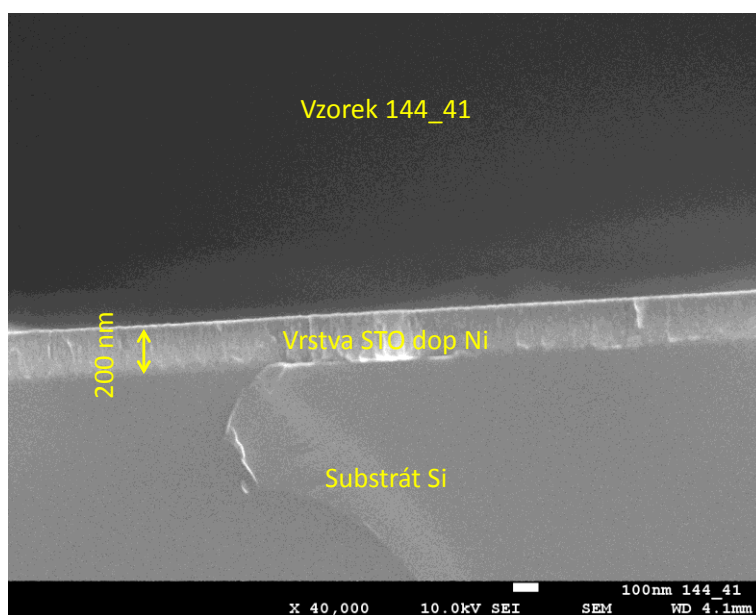
#### Vzorek 144\_28 – 1 peleta Ni



Obrázek č. 44 – Pohled pod úhlem 45°, zvětšení 35 000x, patrné praskliny v povrchu tenké vrstvy, fragmenty fáze Ni(TiO<sub>3</sub>).

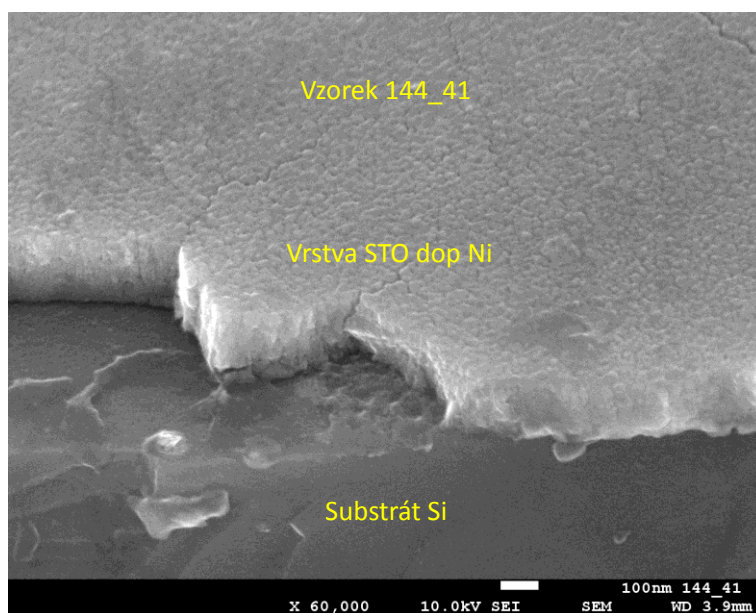
Další vzorek z první série STO dopovaného niklem byl vzorek 144\_28 dopovaný 1 niklovou peletou a s orientačním množstvím niklu ve struktuře 0,81 at.%. Na obrázku č. 44 jsou patrné praskliny, stejně jako u prvních dvou vzorků. Dále jsou v povrchu vrstvy fragmenty různých tvarů, vystupující z tenké vrstvy. Chemické složení těchto útvarů nebylo provedeno, ale vzhledem k tomu, že rozborem difraktogramu byla zjištěna přítomnost rhomboedrální fáze Ni(TiO<sub>3</sub>), mohlo by se jednat o tuto fázi.

### Vzorek 144\_41 – 2 pelety Ni, průtok O<sub>2</sub>



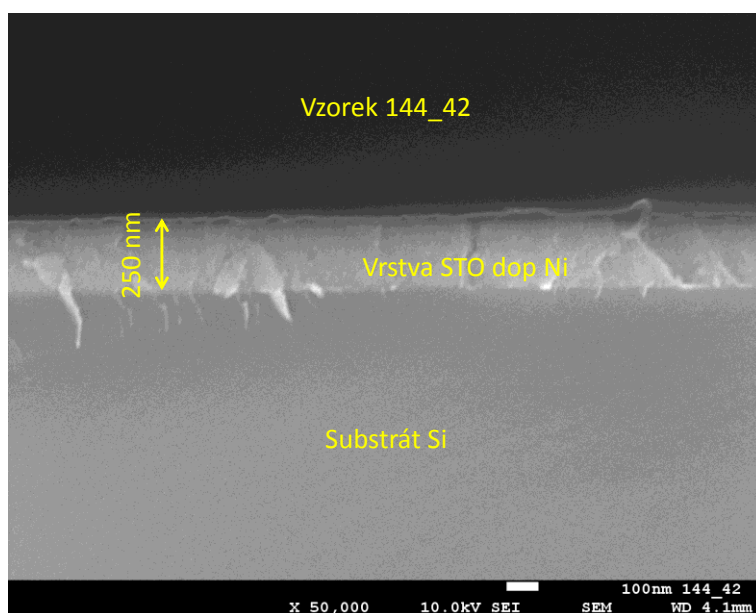
Obrázek č. 45 – Kolmý pohled na lomovou plochu vzorku 144\_41, zvětšení 40 000x, tloušťka vrstvy 200 nm.

Na obrázcích č. 45 a č. 46 jsou snímky vzorku 144\_41 z druhé série STO dopovaného niklem. Na prvním obrázku je kolmý pohled na lomovou plochu vzorku. Z tohoto pohledu lze určit tloušťku vrstvy (200nm) a dále je patrná sloupcová textura růstu vrstvy. Epitaxe tohoto vzorku k Si substrátu je dobrá. Na druhém obrázku je vidět, že i tento vzorek má popraskaný povrch, dále jsou patrné vrcholy jednotlivých útvarů sloupcového růstu vzorku.



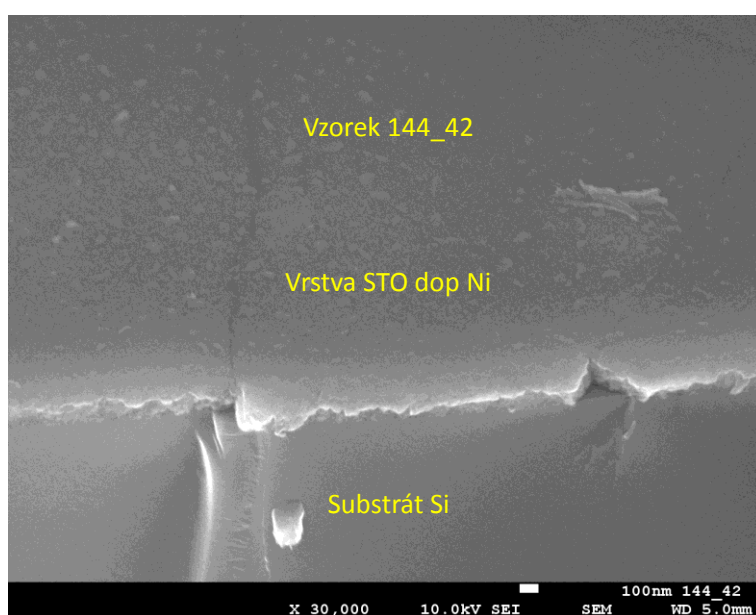
Obrázek č. 46 – Pohled pod úhlem 45°, zvětšení 60 000x, patrné praskliny v povrchu tenké vrstvy.

### Vzorek 144\_42 – 3 pelety Ni, bez průtoku O<sub>2</sub>



Obrázek č. 47 – Kolmý pohled na lomovou plochu vzorku 144\_42, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 200 nm.

Obrázky č. 47 a č. 48 demonstrují studovanou vrstvu vzorku 144\_42. Na obrázku č. 47 je zachycen kolmý pohled na lomovou plochu. Z tohoto pohledu lze určit opět tloušťku vrstvy (250nm) a také zde je patrná sloupcová textura růstu vrstvy. Epitaxe tohoto vzorku k Si substrátu je dobrá. Na obrázku je zdání prorůstání tenké vrstvy do Si substrátu. Jedná se však o lomové poškození Si substrátu po jeho zlomení. Z obrázku č. 48 jsou opět patrné praskliny v povrchu vzorku. Dále jsou v povrchu vrstvy obdobné útvary, jaké již byl zaznamenány u vzorku č. 144\_28, obrázek č. 44. Také u tohoto vzorku byla zaznamenána v menším množství rhomboedrální fáze Ni(TiO<sub>3</sub>), ale lze tak potvrdit předchozí závěr, že se jedná o tuto fázi, i když nebylo zjišťováno chemické složení. V povrchu Si substrátu jsou patrné štěpné lomové plochy, které navazují v místech epitaxního růstu tenké vrstvy na zrna vrstvy.



Obrázek č. 48 – Pohled pod úhlem 45°, zvětšení 30 000x, patrné slabé praskliny v povrchu vrstvy.

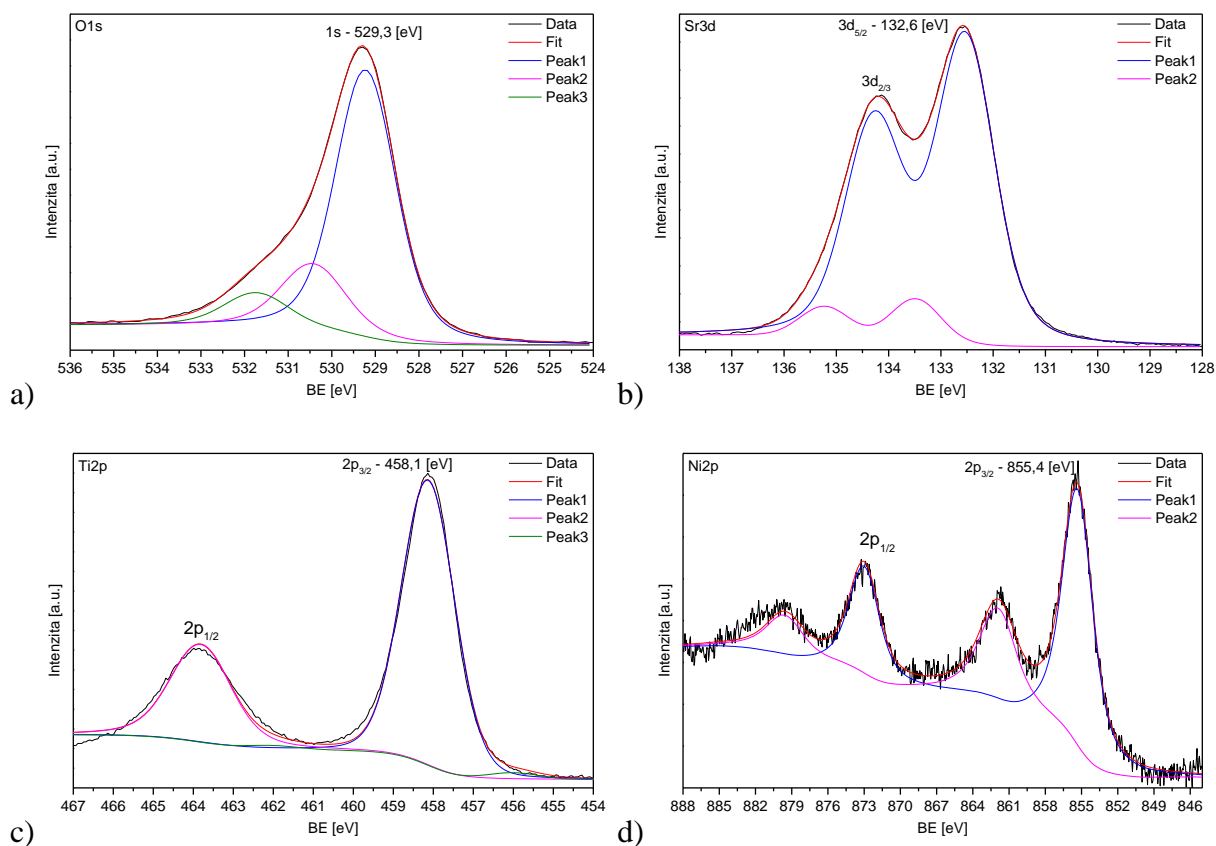
### 8.2.3. Výsledky XPS

Ze vzorků první a druhé série STO dopovaného niklem byly vybrány ke zjištění vazebních energií jednotlivých elementů čtyř vzorků. Z první série byl vybrán vzorek 144\_26 (2 pelety Ni, obsah Ni 1,06 at %), který dosavadním vyšetřováním nejlépe odpovídá vzniku vhodného materiálu pro fotokatalytické aplikace. Z druhé série byly vybrány tři vzorky 144\_40 (2 pelety bez průtoku O<sub>2</sub> při depozici), 144\_41 (2 pelety Ni s průtokem O<sub>2</sub>) a 144\_42 (3 pelety Ni bez průtoku O<sub>2</sub>).

Vyhodnocené vazebné energie vzorku 144\_26 jsou prezentovány na obrázku č. 49, kde jsou postupně pod písmeny a) až d) samostatné grafy spekter iontů a) O1s, b) Sr3d, c) Ti2p a d) Ni2p. Pod písmenem a) je uveden vyhodnocený graf pro kyslík. Jak je patrné, Peak 1 který prezentuje vazbu kovových oxidů, jenž pevně je vázán uprostřed ploch kubické mřížky STO a jehož ionty jsou ve vrcholových pozicích kyslíkového oktaedru (viz obrázek č. 1 a 2) má vazebnou energii 529,3 eV. Z dostupných dat [53] je vazebná energie pro kovový oxid 529,4 eV. Obě hodnoty vazebné energie jsou si velice blízké a lze tedy předpokládat, že kyslíkový iont není dopantem Ni ovlivněn. Další píky (Peak 2 a Peak 3) odpovídají vazbám kyslíku, který je buď adsorbován na povrchu vzorku a zde tvoří vazby s uhlíkem (Peak 2), anebo tvoří jednoduché nebo dvojnásobné vazby s vodíkem (Peak 3). Obdobná situace je pod písmenem b) stejného obrázku pro stroncium. Stroncium má valenční pás ve vrstvě Sr3d, kde jsou dva píky v dubletu. Silnější s označením Sr3d<sup>5/2</sup> a Sr3d<sup>3/2</sup>. Vazebná energie Sr3d<sup>5/2</sup> odpovídá svojí hodnotou 132,6 eV hodnotě v databázi 132,8 eV, zdroj [57].

Hodnota vazebné energie třetího elementu STO, titanu Ti2p je uvedena pod písmenem c). Stejně jako v případě stroncia, i zde se jedná o dublet, tentokrát Ti2p<sup>3/2</sup> (odpovídající iontu Ti<sup>3+</sup>) a Ti2p<sup>1/2</sup> (Ti<sup>4+</sup>). Hodnota vazebné energie je 458,1 eV. Z [53] lze zjistit, že vazebná energie v krystalu STO je 457,4 eV. Je tedy patrné, že vazebná energie je ovlivněna, a to přidáním dopantu Ni, jehož spektrum je uvedeno pod písmenem d) shodného obrázku. Pozice Ni2p<sup>3/2</sup> má hodnotu vazebné energie 855,4 eV. Tato hodnota je odkazuje na vazbu Ni-O. V [54] nalezená hodnota pro samotný Ni2p<sup>2/3</sup> je 852,7 eV. Shoda v [62] odkazuje na vazbu Ni-O s hodnotou vazebné energie 856,0 eV. Vazba odpovídá předpokladu dopování Ni, kdy tento element substituuje Ti v jeho poloze uprostřed kyslíkového oktaedru, případně tvoří přímé vazby ve fázi NiO.

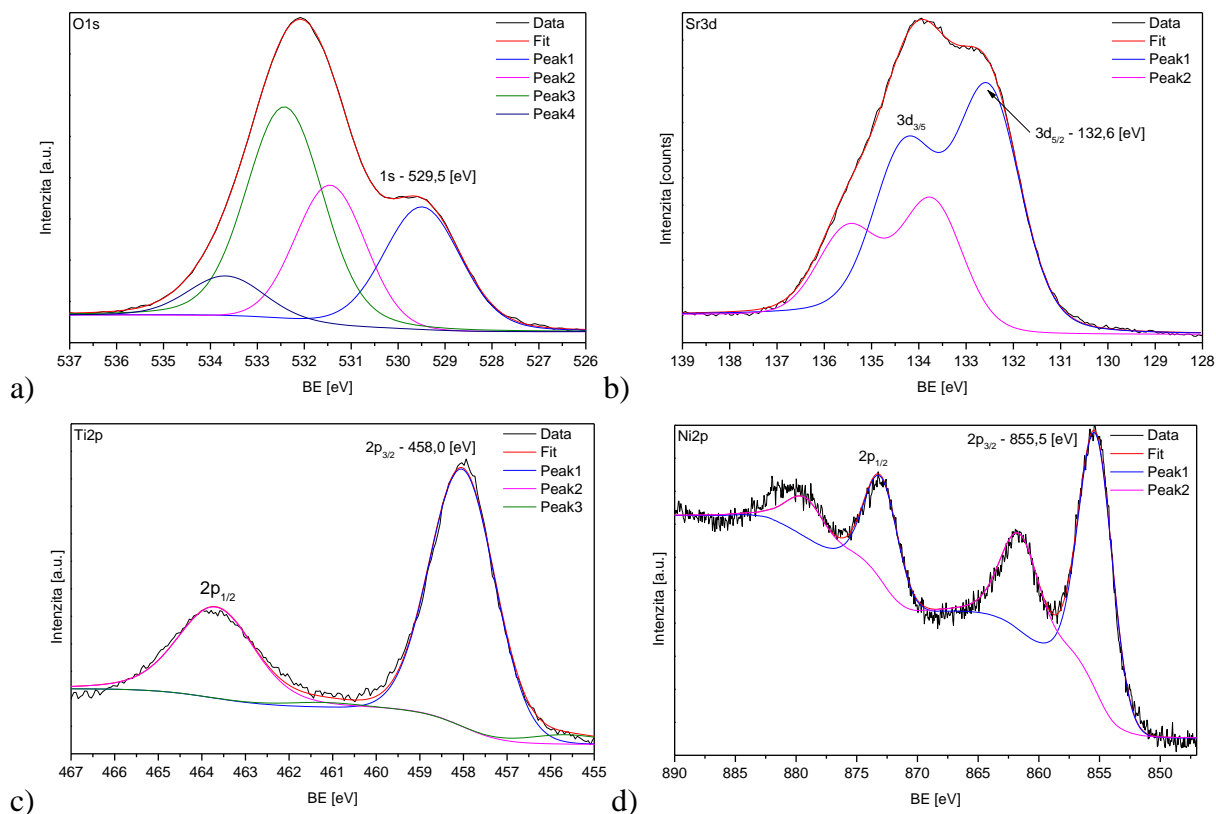




Obrázek č. 49 - XPS spektrum vzorku 144\_26, energie svazku 148,6 eV při pokojové teplotě; a) kyslík O1s, b) stroncium Sr3d, c) titan Ti2p a d) nikl Ni2p.

Na obrázku č. 50 jsou vyhodnocená naměřená data jednotlivých elementů přítomných ve vzorku 144\_40, kdy shodně pod písmeny a) až d) jsou jednotlivé grafy spekter iontů a) O1s, b) Sr3d, c) Ti2p a d) Ni2p. První z vyhodnocených elementů je opět kyslík. Pozice maxima vazebné energie pro kovový oxid prezentuje vazbu kovových oxidů s vazebnou energií 529,5 eV. Hodnota vazebné energie pro kovový oxid s vazbou Sr-O je dle [53] 529,4 eV. Další píky opět odpovídají vazbě s uhlíkem, anebo vazbě s vodíkem. Hodnoty vazebné energie stroncia jsou uvedené pod písmenem b) stejného obrázku. Hodnota pro  $\text{Sr}3d^{5/2}$  je 132,6 eV a odpovídá hodnotě [57], která je 132,8 eV.

Titanu Ti2p je se svým dubletem je vyhodnocen pod písmenem c). Hodnota vazebné energie je 458,0 eV. Z [53] lze zjistit, že vazebná energie v krystalu STO je 457,4 eV. Je tedy patrné, že vazebná energie ovlivněna je, i když minimálně. Vazebná energie je tedy rozdílná a je ovlivněna přidáním dopantu Ni. Vyhodnocený záznam měření vazebné energie dopantu niklu je uvedeno pod písmenem d). Hodnota je 855,5 eV. V [62] je uvedena hodnota pro  $\text{Ni}2p^{3/2}$  856,0 eV a opět odkazuje na vazbu Ni-O.

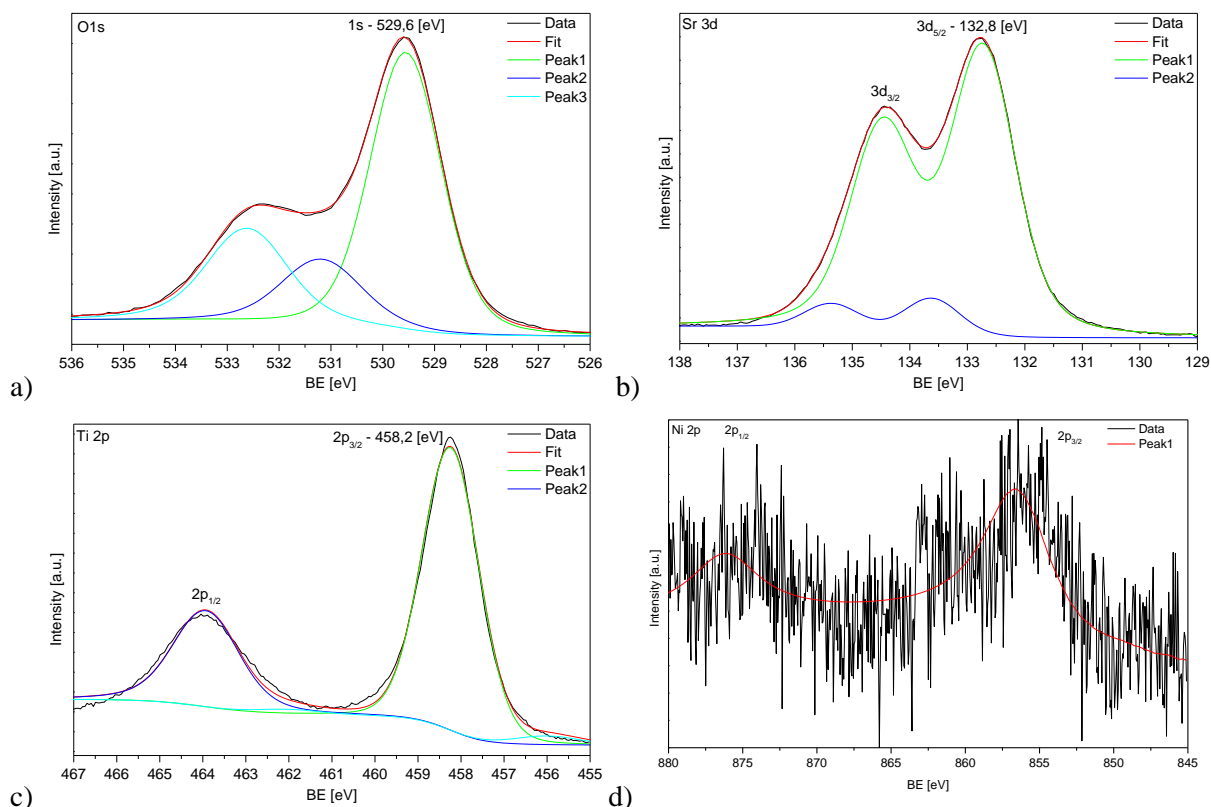


Obrázek č. 50 - XPS spektrum vzorku 144\_40, energie svazku 148,6 eV při pokojové teplotě; a) kyslík O1s, b) stroncium Sr3d, c) titan Ti2p a d) nikl Ni2p.

Na obrázku č. 51 jsou vyhodnoceny naměřené hodnoty vazebných energií BE eV vzorku 144\_41 pro valenční vrstvy a) kyslíku O1s, b) stroncia Sr3d, c) titanu Ti2p a d) niklu Ni2p.

U prvních dvou elementů základní mřížky STO, tedy kyslíku a stroncia, se naměřené hodnoty shodují s hodnotami nedopovaného STO. Konkrétně pro kyslík byla zjištěna hodnota 529,6 eV (srovnání z [53] je hodnota 529,4 eV) a pro stroncium hodnota 132,8 eV (srovnání z [57] je hodnota 132,7 eV).

Hodnota vazebné energie třetího elementu STO, titanu Ti2p je uvedena pod písmenem c). Opět se jedná o dublet  $Ti2p^{3/2}$  (odpovídající iontu  $Ti^{3+}$ ) a  $Ti2p^{1/2}$  ( $Ti^{4+}$ ). Hodnota vazebné energie je 458,2 eV. Vazebná energie v krystalu STO [53] je 457,4 eV. Intenzita změřené vazebné energie dopantu niklu  $Ni2p^{3/2}$  je velice nízká. Intenzita bude zřejmě ovlivněna průtokem kyslíku depoziční komorou. Vzhledem k velmi malému množství dopantu v mřížce STO a velice slabému signálu získanému při měření, nebyla tato data fitována. Pro zlepšení signálu by bylo potřeba provést měření s mnohem delším časem, ale pak by bylo ovlivněno dodržení shodných podmínek při experimentu. V [54] uvedená hodnota pro čistý  $Ni2p^{3/2}$  je 852,7 eV. Z odhadnuté hodnoty z grafu 856,0 eV však vazba odpovídá předpokladu dopování Ni a vazby Ni-O.

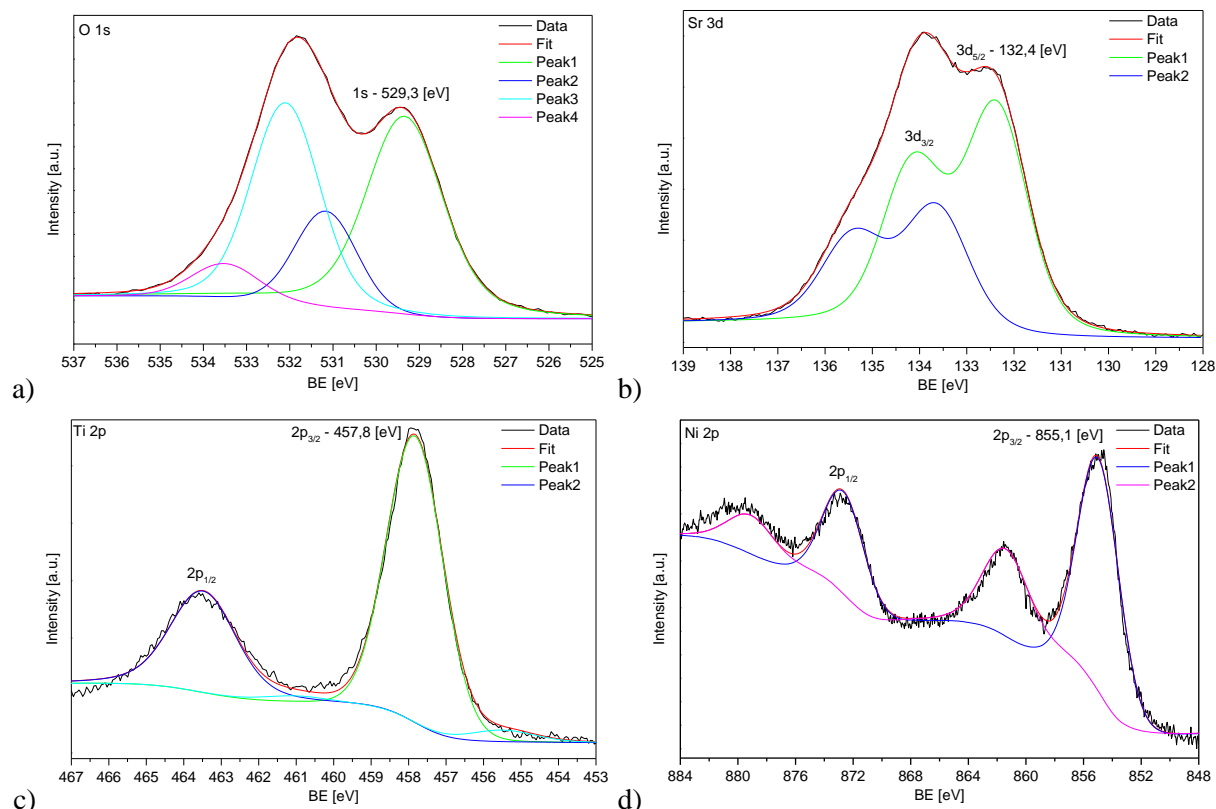


Obrázek č. 51 – XPS spektrum vzorku 144\_41, energie svazku 148,6 eV při pokojové teplotě; a) kyslík O1s, b) stroncium Sr3d, c) titan Ti2p a d) nikl Ni2p.

Vyhodnocená naměřená data XPS spekter ve vzorku 144\_42 jsou uvedena obrázku č. 52 a) O1s, b) Sr3d, c) Ti2p a d) Ni3d.

Také v případě vzorku 144\_42 byly pro první dva elementy základní mřížky STO, tedy kyslík a stroncium, naměřené hodnoty, které se jasně shodují s hodnotami nedopovaného STO. Pro kyslíkový iont byla změřena hodnota 529,3 eV (srovnání z [53] je hodnota 529,4 eV) a pro stroncium hodnota 132,4 eV (srovnání z [57] je hodnota 132,7 eV).

Vyhodnocením vazebné energie Ti, uvedeném pod písmenem c) bylo zjištěno, že hodnota této energie je 457,8 eV. Je tak vidět, že ovlivnění Ti iontu uprostřed kyslíkového oktaedru je nižší. Stejně tak vyhodnocení vazebné energie dopantu Ni napovídá, že jeho vazba na kyslíkový tetraedr je nižší s hodnotou 855,1 eV, což je hodnota bližší srovnávací hodnotě 852,7 eV kovového Ni. Přesto tato vazebná energie odpovídá vazbě Ni-O [6363]. Navíc spektrum Ni2p ukazuje mnohem vyšší intenzity vazebné energie odpovídající zvýšenému množství Ni ve struktuře STO.



Obrázek č. 52 – XPS spektrum vzorku 144\_42, energie svazku 148,6 eV při pokojové teplotě; a) kyslík O1s, b) stroncium Sr3d, c) titan Ti2p a d) nikl Ni2p.

#### 8.2.4. Souhrn výsledků části STO:Ni

Na základě zjištěných údajů z vyšetřovaných vzorků obou sérií STO dopovaných niklem lze stanovit následující souhrn.

První série vzorků byla zaměřena na vliv samotného dopantu niklu na strukturní a elektronické vlastnosti tenkých vrstev STO:Ni<sub>x</sub>. Pulzní magnetronovou depozicí byly vytvořeny vzorky s označením viz tabulka č. 3. Vzorky byly dopovány pomocí 1 – 4 kusů niklových pelet, pomocí nichž bylo množství dopantu orientačně stanoveno na 0,81 - 4,43 [at. %].

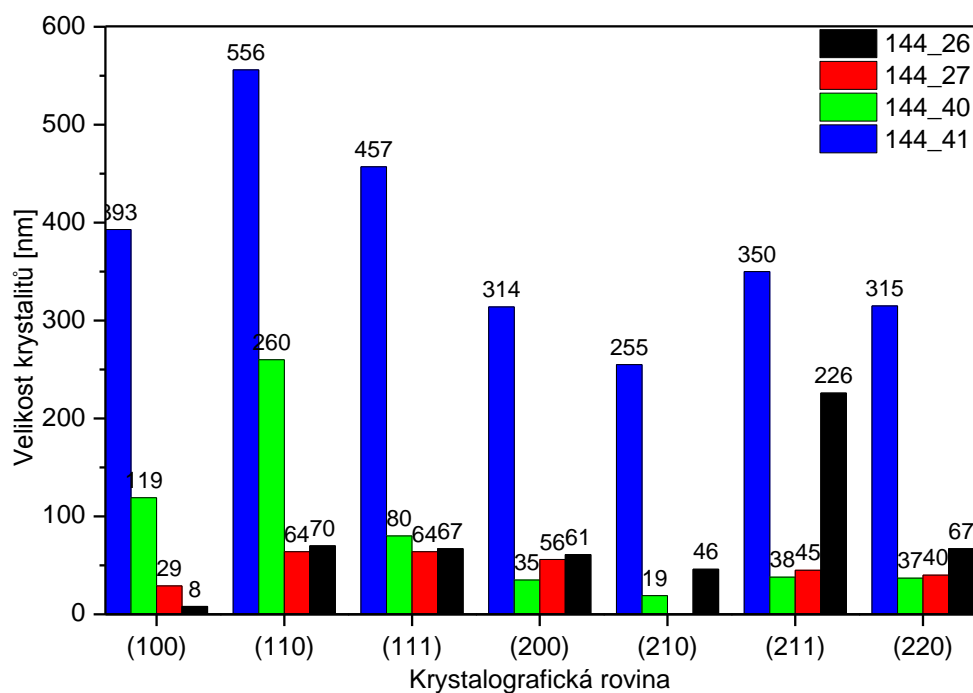
V druhé sérii byl výzkum zaměřen na vliv průtoku kyslíku O<sub>2</sub> depoziční komorou při depozici. Vznikly tak 4 série vzorků, kdy první z nich byl pouze dopován niklem a druhý byl dopován s průtokem O<sub>2</sub>.

V první fázi experimentu bylo prokázáno, že vzorky ve stavu as deposited obsahují pouze amorfni fázi a počáteční krystalizaci fází STO a TiO. Záleželo vždy na množství použitého dopantu. Po provedení vysokoteplotního experimentu, kdy byly při teplotě 900°C vyžehány všechny vzorky, došlo ke krystalizaci a amorfni fáze vymizela. Ve struktuře

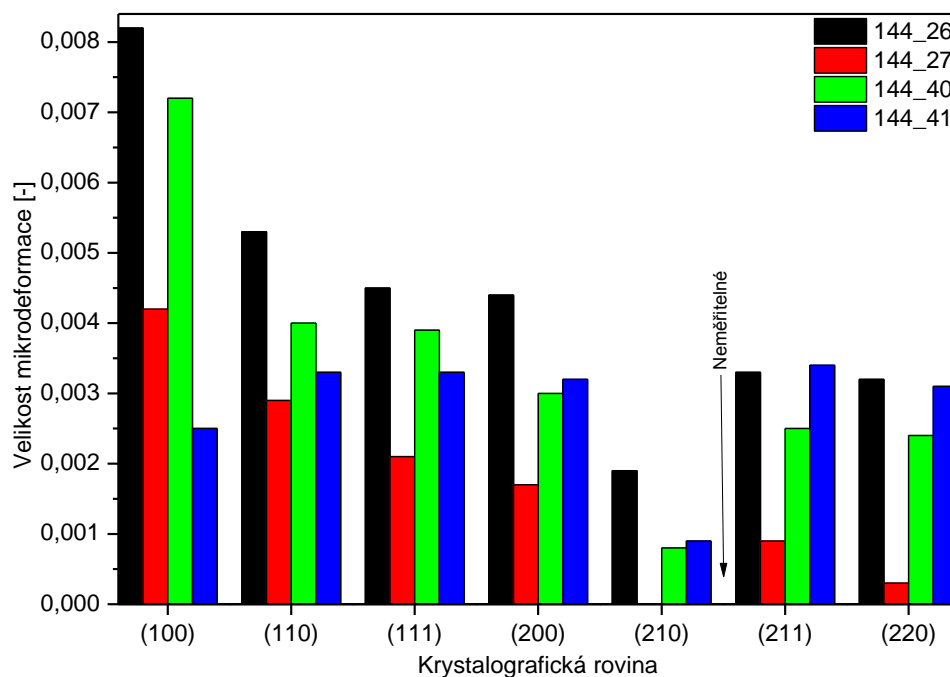
polykrystalického vzorku byla po vyžhání jako majoritní fáze vždy fáze STO. Pokud byly vzorky připraveny bez přidání dopantu, byla jako minoritní fáze identifikována pouze fáze TiO. Současně vyhodnocením těchto vzorků byl zjištěn velmi dobrý souhlas s použitým standardem 01-084-0443, kdy byl rozdíl v polohách maxima nejsilnější difrakční linie roviny (110) pouze  $0,08^\circ 2\theta$ . Po přidání dopantu a jeho začlenění do struktury STO došlo k posunu difrakčních čar u všech vzorků oproti standardu. Tento efekt může být způsoben příměsí Ni. Podle zjištěných dat z XPS lze předpokládat, že atomy dopantu nahrazují atomy Ti v základní mřížce STO. To způsobuje tahové napětí a posouvá difrakční čáru doleva od čáry standardu. Posun je patrný ve všech difrakčních čarách STO, což je vidět například na obrázcích č. 30, 31, 32. Z největší pravděpodobnosti je toto způsobeno rozdílnými krystalografickými parametry obou elementů. Podle standardu 01-084-0443 má STO kubickou mřížkou prostou Pm-3m,  $a = 3,898$  [Å]. Krystalografické parametry Ni dopantu jsou kubická mřížka plošně středěná Fm-3m,  $a = 3,54$  [Å]. Atomový poloměr Ti je 147 [pm] a Ni 124 [pm].

Na obrázcích č. 53 a č. 54 jsou porovnány dva základní krystalografické údaje vybraných vzorků první a druhé série. Jedná se o vzorky s obdobným množstvím dopantu (2 pelety) ve vzorcích 144\_26, 144\_40 a 144\_41, vzorek 144\_27 má naopak největší množství dopantu (4 pelety). Vzorek 144\_41 byl deponován s průtokem kyslíku O<sub>2</sub>. V prvním případě jde o velikost krystalitů a v druhém o velikost mikrodeformace uvnitř mřížky. Na obrázku č. 53 je patrné, že největších velikostí dosahoval vzorek, který byl vytvořen depozicí při průtoku O<sub>2</sub> - 144\_41. Současně je z obrázku č. 54 patrné, že tento vzorek měl nejmenší mikrodeformace uvnitř mřížky.

Vyhodnocením XPS spekter vzorků 144\_26, 144\_40, 144\_41 a 144\_42 bylo zjištěno, že dopant Ni nahrazuje v mřížce STO titan, který je uprostřed kyslíkového tetraedru. Díky tomu může docházet ke vzniku feroelektrickým jevům [1, 11], jichž lze využít pro fotokatalytické aplikace. V případě porovnání vzorků 144\_40 a 144\_41 je patrný rozdíl v naměřených datech pro dopující nikl. Oba vzorky mají použité stejné množství niklových pelet (2 kusy) při depozici, ale v případě vzorku 144\_41 byl navolen průtok vzduchu depoziční komorou při depozici. Protékající kyslík tak evidentně zabránil zabudování iontů niklu do struktury STO.



Obrázek č. 53 – Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_26, 27, 40, 41 na velikost krystalitů.



Obrázek č. 54 – Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_26, 27, 40, 41 na velikost napětí uvnitř krystalografické mřížky.

### 8.3. STO:Y<sub>x</sub> dopované ytriem (Y)

Vzorky stroncium titanátu dopované ytriem (STO:Y<sub>x</sub>) byly shodně naprášeny za využití metody magnetronového depozice. Na rozdíl od předchozích vzorků STO:Ni<sub>x</sub> dopovaných niklem, nebyly jako dopant použity pelety, ale druhý slinutý terč yttria, který byl umístěn na DC magnetron. Takto vzniklo několik vzorků s rozdílným množstvím dopantu, jejichž seznam je uveden v tabulce č. 1. Vzorky byly podrobeny stejnému sledu experimentálního zkoumání, zahrnující XRD fázovou analýzu, zkoumání morfologie povrchu a orientační zjištění množství yttria (SEM a EDS), zjištění vazebných energií pomocí XPS spekter a zjištění velikosti zakázaného pásu pomocí spektrálního elipsometru.

#### 8.3.1. Výsledky XRD

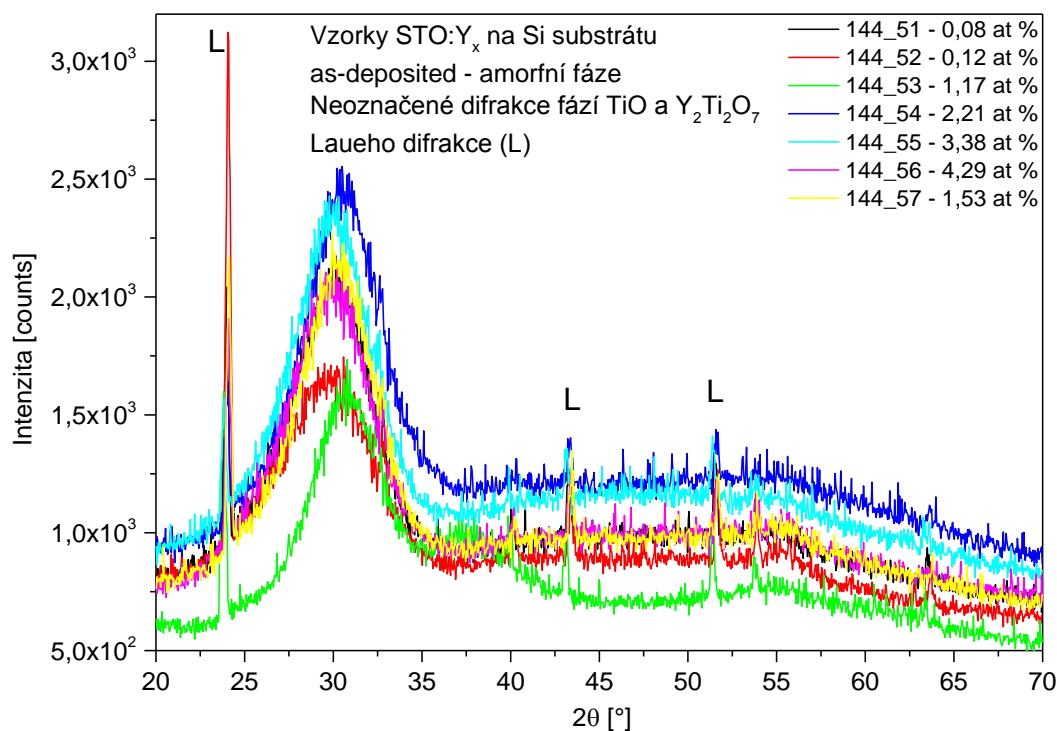
##### 8.3.1.1. První serie vzorků Y dopovaného STO:Y<sub>x</sub> – 144\_51 – 57

V první sérii vzorků STO:Y<sub>x</sub> byly vyhotoveny vzorky, jejichž označení a depoziční podmínky jsou uvedeny v tabulce č. 10. Množství dopantu bylo řízeno výkonem na DC magnetronu a následně bylo množství dopantu orientačně stanoveno pomocí metody EDS. Toto množství se pohybovalo v rozmezí od 0,12 do 4,29 at. %.

Tabulka č. 10 - Seznam vzorků první série yttriem dopovaného STO, jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy vzorků

číslo vzorku	Použitý dopant	Depoziční podmínky					
		Výkon DC [W]	U (dc) [V]	I (dc) [A]	Čas [min]	Tlak [Pa]	Argon [sccm]
144_51	Y - první serie	10	204	47	89	1,1	11
144_52		0	0	0	90	1,15	
144_53		20	201	110	90	1,1	
144_54		20	202	100	60/90	1,12	
144_55		9	193	47	90	1,12	
144_56		6	184	35	95	1,12	
144_57		15	194	80	90	1,1	

Při prvním měření vzorků STO:Y<sub>x</sub> bylo zjištěno, že jsou stejně jako vzorky STO:Ni<sub>x</sub> převážně tvořeny amorfní fází. To dokazují široké difrakční čáry. Tento stav je zachycen na obrázku č. 55. Jak je patrné, opět se ve struktuře vyskytují Laueho píky. Ostatní difrakční linie, jejichž tvar naznačuje počínající krystalizaci, náležejí fázím TiO a Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

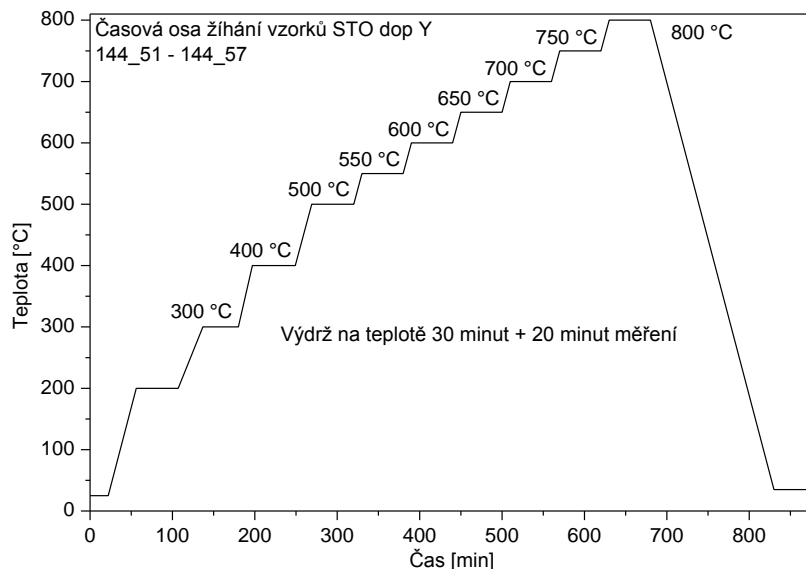


Obrázek č. 55– Overlay difrakčních záznamů vzorků STO dopovaných ytriem Na záznamech jsou u všech vzorků patrné pouze amorfni fáze as-deposited tenké vrstvy, náznaky počínající krystalizace prvních fází  $\text{TiO}$  a  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a Laueho píky pocházející ze substrátu.

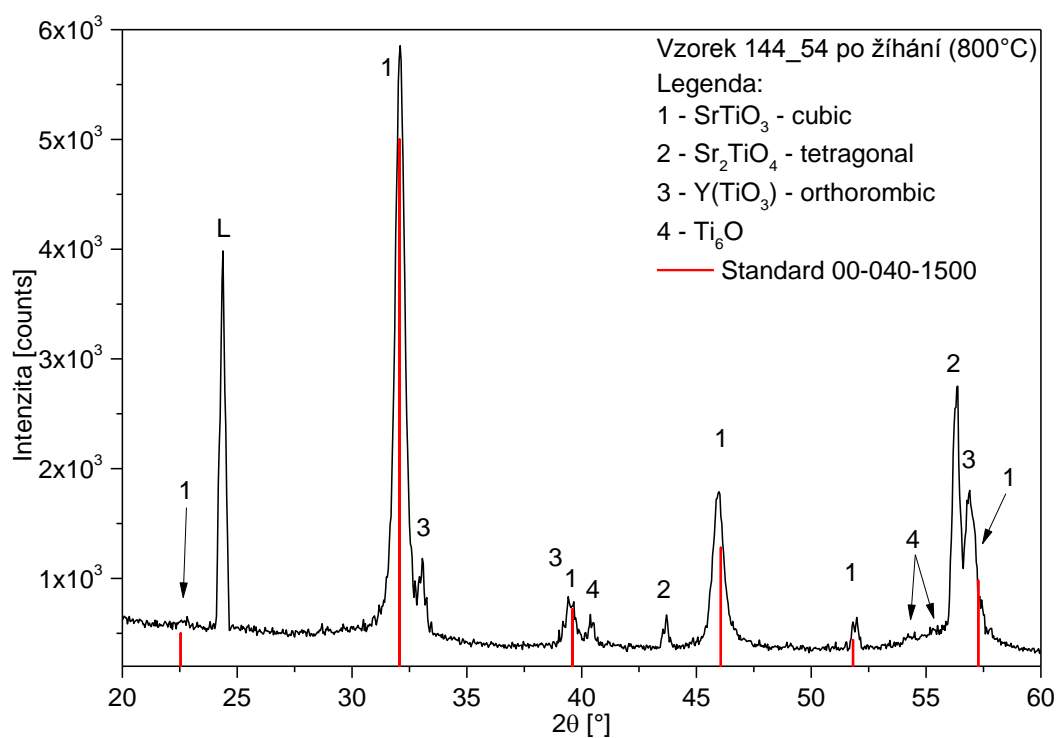
Takto deponované tenké vrstvy  $\text{STO:Y}_x$  byly následně žihány při in-situ experimentu ve vysokoteplotní komoře HTK Anton Paar 1200. Během experimentu dosáhlo vakuum hodnoty  $\sim 10^{-5}$  Pa. Vzorky z první série  $\text{STO:Y}_x$  byly všechny žihány při maximální teplotě  $800^\circ\text{C}$ . Postup žihání skládající se z následujících kroků:  $25^\circ\text{C}$  -  $200^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$  -  $400^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$  -  $600^\circ\text{C}$  -  $650^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$  -  $750^\circ\text{C}$  -  $800^\circ\text{C}$  s následným ochlazením zpět na teplotu  $25^\circ\text{C}$  je zobrazen na obrázku č. 56.

Na obrázku č. 57 je uveden vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_54 (4,29 at %). Do vyhodnoceného difraktogramu byl přidán použitý standard 00-040-1500 (databáze ICDD). Vyhodnocením bylo zjištěno, že se ve struktuře vzorku nachází majoritní fáze STO s kubickou mřížkou. Ve vzorku byla také jiná fáze STO,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , s tetragonální mřížkou. Doprovodnou fází, vzniklou spojením dopantu ytria a substituovaného titanu je fáze  $\text{Y}(\text{TiO}_3)$  s mřížkou orthorombickou. Jedná se obdobu fáze  $\text{Ni}(\text{TiO}_3)$ , která byla identifikována ve vzorku 144\_27 (obsah Ni 4,43 at %). Ve vzorku se dále vyskytovala fáze oxidu titanu  $\text{Ti}_6\text{O}$ .





Obrázek č. 56 – Časová osa žíhání vzorků první série STO dopovaného ytriem.



Obrázek č. 57 – Difrakční záznam vzorku 144\_54 (obsah ytria 4,29 at %), přítomné různé fáze STO, YTO a doprovodná fáze  $\text{TiO}$ , červeně vyznačen použitý standard čistého STO.

Na základě dat z vyhodnoceného difraktogramu vzorku 144\_54 byla vypočtena data odchylek difrakčních maxim, velikosti krystalitů, mikrodeformací a dalších hodnot. Tyto jsou uvedeny v tabulce č. 11. Z vyhodnocené tabulky je vidět, že první difrakční rovina (100) na pozici 22,705° 2θ je velice slabá na hranici detekčního limitu použité metody. Proto je v tabulce uvedena velikost krystalitů a mikrodeformace 0.

Tabulka č. 11 - Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_54 (obsah ytria 4,29 at %).

Rovina	Úhel standard (°2θ)	Intensita standard [%]	úhel skutečný (°2θ)	Odchylka [°2θ]	Intensita [counts]	Intensita [%]	FWHM [°]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,542	5	22,705	-0,163	47,23	0,9	0,547	0	0
110	32,074	100	32,103	-0,029	5301,958	100	0,444	44	0,0023
111	39,608	26	39,518	0,09	423,235	8	0,504	50	0,0035
200	46,062	49	45,95	0,112	1400,727	26,4	0,551	50	0,0036
210	51,817	2	51,918	-0,101	281,583	5,3	0,292	86	0,0023
211	57,271	34	56,917	0,354	1382,214	26,1	0,603	41	0,0031

Výsledky ostatních vzorků z první série uvedené nebudou, protože obsahovaly fáze, které byly pro použití pro fotokatalytické aplikace nevhodné. Pro druhou sérii byly upraveny depoziční parametry DC magnetronu tak, aby vzorky měly vhodnější vlastnosti.

### 8.3.1.2. Druhá série vzorků Y dopovaného STO:Y<sub>x</sub> - 144\_60, 144\_61

V druhé sérii byly připraveny pouze dva vzorky. Depoziční parametry těchto dvou vzorků jsou uvedeny v tabulce č. 12. Vzorek s označením 144\_60 obsahoval 0,80 [at. %] dopantu ytria a vzorek 144\_61 obsahoval 1,39 [at. %]. Oba vzorky byly po naprášení v amorfním stavu.

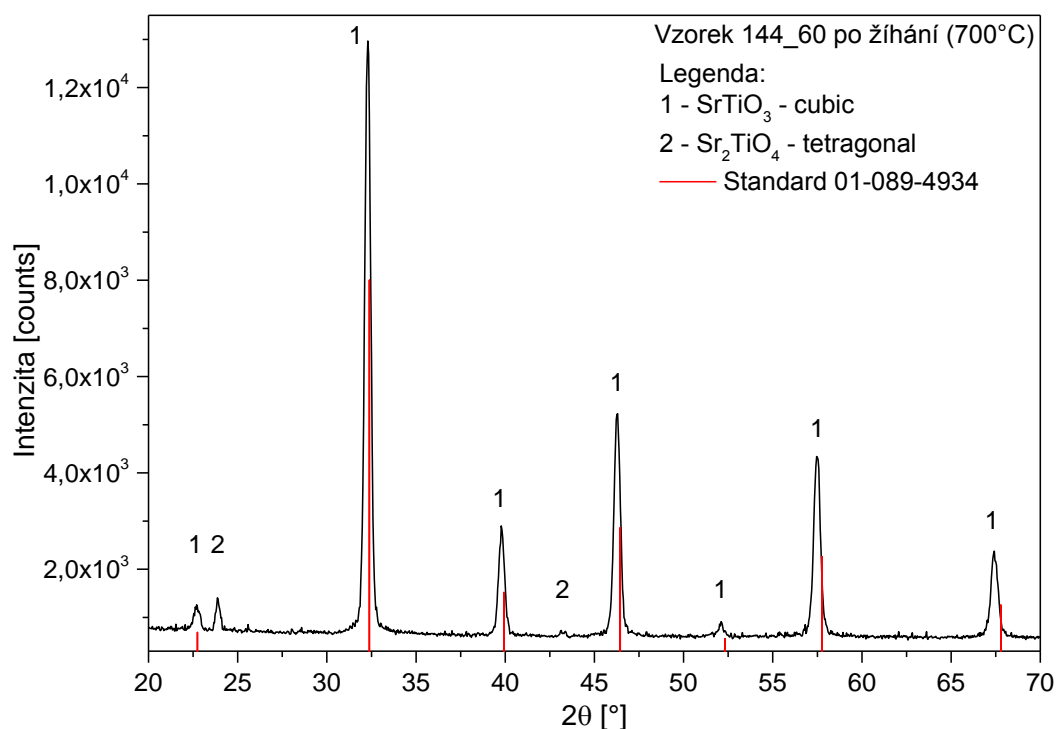
Tabulka č. 12 - Seznam vzorků druhé série ytrem dopovaného STO - V tabulce jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy vzorků.

číslo vzorku	Použitý dopant	Depoziční podmínky					
		Výkon DC [W]	U (dc) [V]	I (dc) [A]	Čas [min]	Tlak [Pa]	Argon [sccm]
144_60	Y - druhá série	5	163	35	83	1,07	8,66
144_61		9	181	50	83	1,07	8,62

### Vzorek STO:Y<sub>0,80</sub> - 144\_60 – vyhodnocení

Prvním vzorkem druhé série STO:Y<sub>x</sub> byl vzorek s obsahem ytria 0,80 at % s označením 144\_60. Tento vzorek obsahoval ve stavu as-deposited amorfni fázi. Následně byl vyžihán ve vysokoteplotní komoře. Žihací teplota byla stanovena na maximální hodnotu 700 °C. Teplotní křivka u tohoto vzorku není uváděna, neboť se shodovala s teplotní křivkou vzorků první série STO:Y<sub>x</sub>, uvedené na obrázku č. 56. Pouze byly vynechány dva poslední teplotní kroky.

Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_60 je uveden na obrázku č. 58. Na první pohled je patrné, že se ve vzorku vyskytují pouze dvě fáze. Majoritní fáze STO a doprovodná fáze TiO<sub>2</sub>.



Obrázek č.58 – Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_60 (STO:Y<sub>0,80</sub>) s vyznačením standartních poloh nedopovaného kubického STO (červená barva).

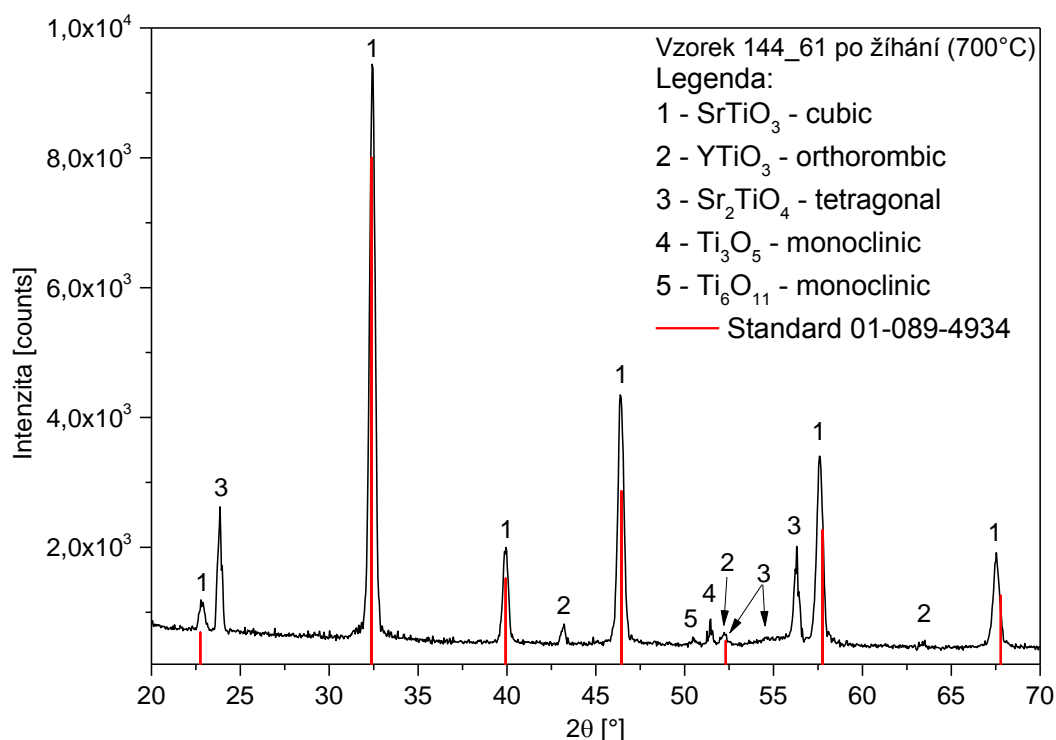
Ze získaných dat z vyhodnoceného difraktogramu vzorku 144\_60 byly vypočteny potřebné krystalografické údaje, které jsou uvedené v tabulce č. 13. Z tabulky je patrné, že difrakční roviny kubického STO:Y<sub>0,80</sub> mají velice malou odchylku od použitého standardu 00-040-1500, v měřeném rozsahu se vyskytují všechny difrakční roviny. Chybí pouze rovina (221), která může být překryta silnějšími difrakčními rovinami fáze TiO<sub>2</sub>. Stejně tak velikosti krystalitů vypočtené pro jednotlivé difrakující roviny naznačují na velice uspořádanou strukturu vzorku.

Tabulka č. 13 – Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intenzity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_60 (obsah yttria 0,80 at. %) po vyžhání na teplotu 700 °C.

Rovina	Úhel standard (°2θ)	Intenzita standard [%]	úhel skutečný (°2θ)	Odchylka [°2θ]	Intenzita [counts]	Intenzita [%]	FWHM [°]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,542	5	22,486	0,056	405,305	4,1	0,501	50	0,0096
110	32,074	100	32,062	0,012	9970,563	100	0,392	135	0,0056
111	39,608	26	39,557	0,051	1807,657	18,1	0,429	86	0,0048
200	46,062	49	46,045	0,017	3887,107	39	0,463	61	0,0042
210	51,817	2	51,624	0,193	231,298	2,3	1,054	17	0,0078
211	57,271	34	57,305	-0,034	2351,02	23,6	0,356	182	0,0027
220	67,231	24	67,193	0,038	1568,196	15,7	0,451	138	0,0028

### Vzorek STO:Y<sub>1,39</sub> - 144\_61 – vyhodnocení

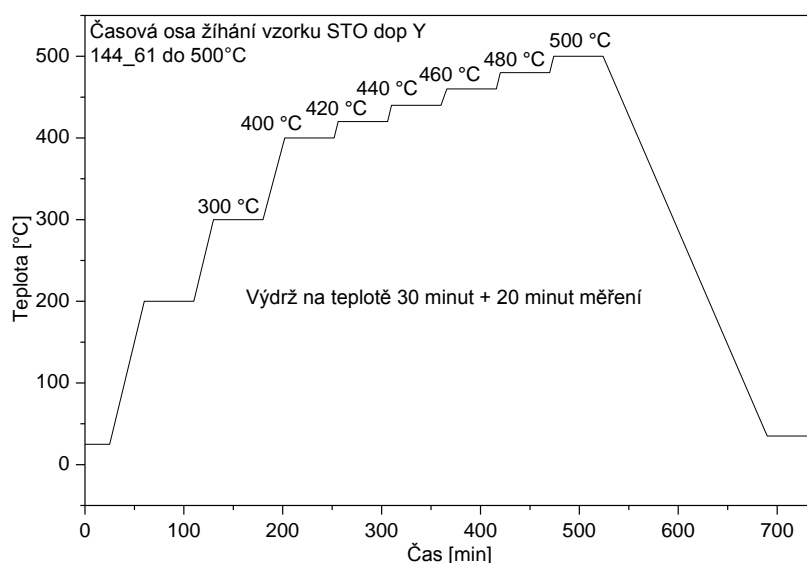
U vzorku 144\_61 s obsahem dopantu yttria 1,39 at % byl proveden souběžný experiment. Jednak byl hodnocen vliv množství dopantu na výslednou strukturu tenké vrstvy a zároveň byl proveden experiment se zjištěním teploty fázové transformace STO z amorfni fáze na krystalickou tak, aby byly vzorky co nejméně ovlivněny výškou teploty za dodržení požadavku na krystalickou fázi.



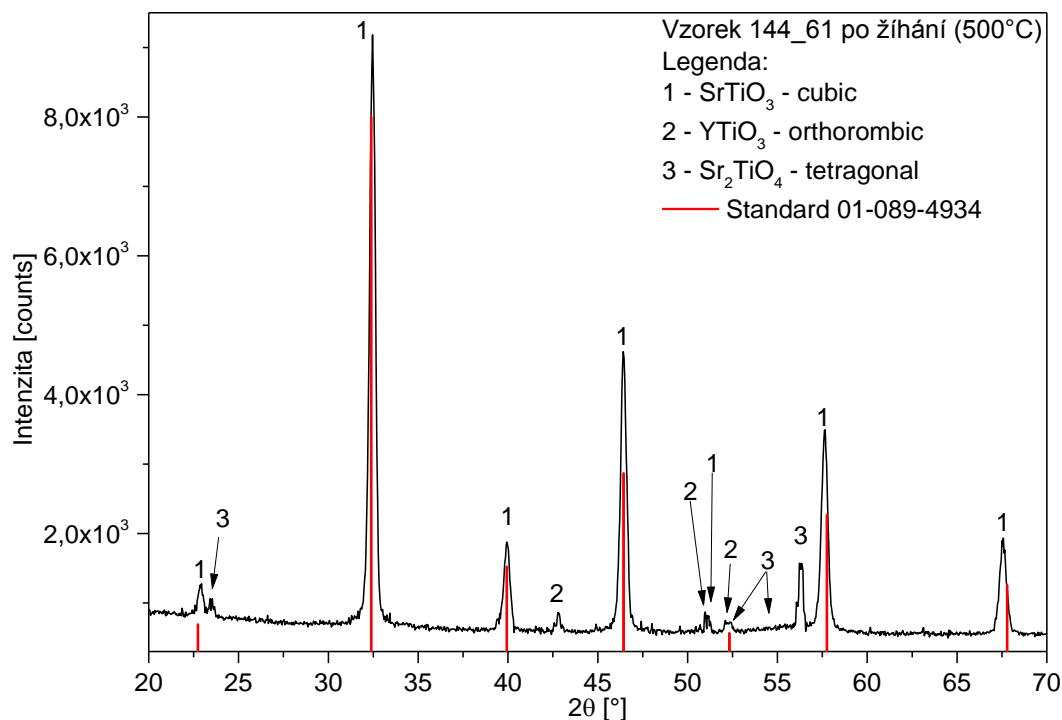
Obrázek č. 59 – Vyhodnocení difrakčního záznamu měření vzorku 144\_61 (obsah yttria 1,39 at %) po žihání na teplotu 700 °C, do záznamu je vložen použitý standard čistého STO.

Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_60 s maximální teplotou žihání 700 °C je uveden na obrázku č. 59. Rozborem difrakční čáry bylo zjištěno, že se ve struktuře tenké vrstvy kromě majoritní fáze STO s kubickou mřížkou vyskytují další fáze. Jedná se o tetragonální fázi  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  a fázi  $\text{YTiO}_3$  s mřížkou orthorombickou. Dále jsou zde identifikovány fáze oxidů titanu  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  a  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ .

Jak bylo uvedeno výše, nejprve byl tedy teplotní režim žihání vzorku 144\_61 totožný jako u vzorku 144\_60. Postupným vyhodnocením difraktogramů z měření in-situ bylo zjištěno, že k fázové transformaci dochází v rozmezí teplot 400 – 500 °C. Při teplotě 400 °C byla struktura tenké vrstvy stále amorfni a při teplotě 500 °C již plně krystalická. Na základě zjištěných dat byl tedy stanoven nový teplotní režim, jehož průběh je uveden na obrázku č. 60. Vzorek byl z teploty místnosti postupně hřát na teplotu 200 – 300 – 400 °C s výdrží na dané teplotě celkem 50 minut (30 minut na vyrovnání teplotního gradientu a 20 minut měření theta-theta). Následně byl zvolen vždy krok 20 °C, po němž následovala výdrž na teplotě a měření, to vše až do teploty 500 °C. Poté následovalo ochlazení vzorku zpět na teplotu místnosti, vyjmutí z vysokoteplotní komory a závěrečné změření s využitím asymetrické geometrie  $\omega - 2\theta$ . Takto získaný výsledný difraktogram je vyhodnocený na obrázku č. 61.



Obrázek č. 60 - Časová osa žihání vzorek STO dopovaného ytriem 144\_61 s maximální teplotou 500 °C.



Obrázek č. 61 - Vyhodnocení difrakčního záznamu měření vzorku 144\_61 (obsah ytria 1,39 at %) po žihání na teplotu 500 °C - Do záznamu je vložen použitý standard čistého STO. Nižší teplota žihání byla použita pro odstranění popraskání povrchu vzorku.

Vyhodnocením difraktogramu vzorku 144\_61 (obsah ytria 1,39 at %), který je uvedený na obrázku č. 61, bylo zjištěno, že i při maximální teplotě žihání 500 °C došlo k úplné fázové transformaci amorfni fáze na krystalickou. Ve struktuře byla identifikována fáze STO s kubickou mřížkou jako majoritní fáze, dále fáze Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> s mřížkou tetragonální a fáze YTiO<sub>3</sub> s orthorombickou mřížkou. Jedná se o shodné fáze, které byly identifikovány také u shodného vzorku žihaného na 700 °C. Na rozdíl od shodného vzorku vyžihaného do teploty 700 °C nedošlo při maximální teplotě 500 °C ke krystalizaci jiné fáze. Do difraktogramu vzorku jsou dodány difrakční čáry použitého standardu STO 01-089-4934.

Dále bylo z provedeného in-situ experimentu vzorku 144\_61 do teploty 500 °C zjištěno, že k fázové transformaci došlo v rozmezí teplot 460 – 480 °C. Při teplotě 480 °C se ve struktuře amorfni fáze již nevyskytovala. Proto bylo do dalších in-situ experimentů zavedeno pravidlo maximální teploty 500 °C s výdrží na dané teplotě 50 minut.

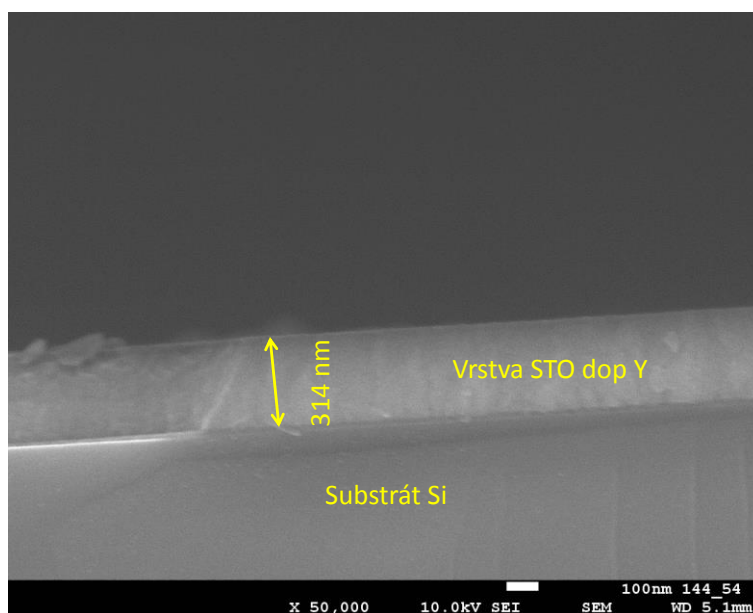
V tabulce č. 14 jsou opět uvedeny krystalografické údaje, které byly vypočteny z dat získaných rozborem difraktogramu vzorku 144\_61 vyžihaného do teploty 500 °C.

Tabulka č. 14 – Vyhodnocené velikosti odchyly poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_61 (obsah yttria 1,39 at %) po vyžhání na 500 °C.

Rovina	Úhel standard (°2θ)	Intensita standard [%]	úhel skutečný (°2θ)	Odchylna [°2θ]	Intensita [counts]	Intensita [%]	FWHM [°]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,742	3,6	22,886	-0,144	436,749	5,68	0,34087	415	0,0071
110	32,38	100	32,473	-0,093	7684,555	100	0,35188	324	0,0055
111	39,935	19	39,945	-0,01	1277,496	16,62	0,37382	132	0,0042
200	46,447	35,8	46,415	0,032	3949,743	51,4	0,3339	75	0,0029
210	52,318	2	52,38	-0,062	132,936	1,73	0,23364	195	0,0018
211	57,755	28,3	57,635	0,12	2866,585	37,3	0,38514	133	0,0029
220	67,787	15,7	67,561	0,226	1327,046	17,27	0,44301	153	0,0028

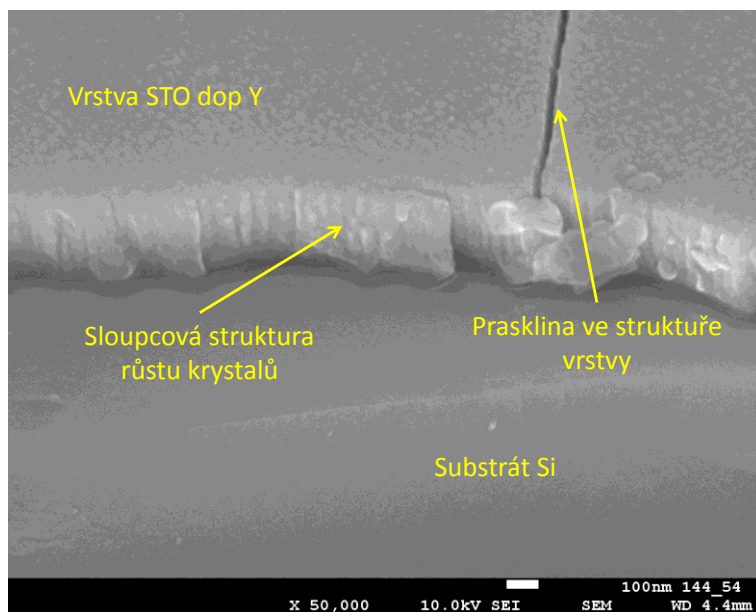
### 8.3.2. Výsledky SEM

Vzorek 144\_54 STO:Y<sub>4,29</sub> vyžháný na teplotu 700 °C



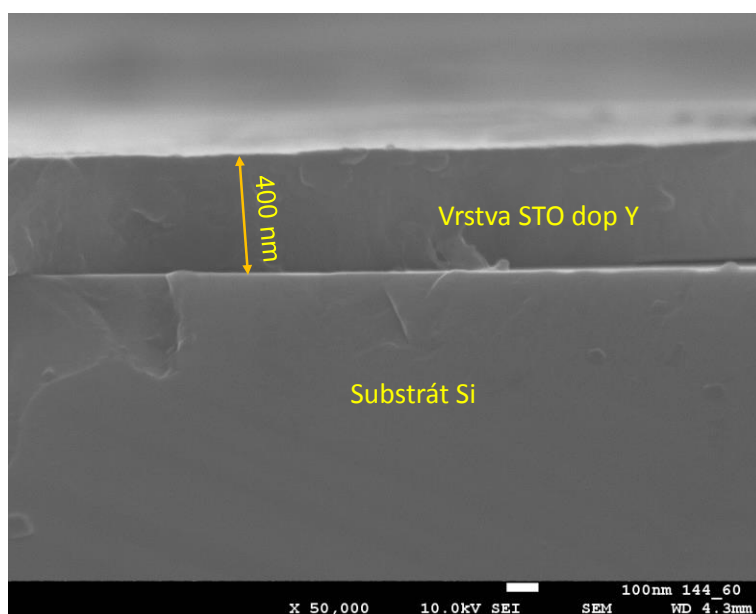
Obrázek č 62 – Kolmý pohled na lomovou plochu vzorku 144\_54, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 314 nm

Z první série vzorků STO:Y<sub>x</sub> je na obrázcích č. 62 a č. 63 uveden kolmý pohled na lomovou plochu a šikmý pohled pod úhlem 45° vzorku 144\_54 (obsah yttria 4,29 [at. %]). Jak je vidět na obrázku č. 62, tloušťka naprášené vrstvy je 314 [nm]. Na lomové ploše je viditelná velmi dobrá epitaxe k povrchu substrátu, kdy není patrné žádné odloupenutí na lomové ploše. Ze snímku jsou vidět jednotlivé sloupce rostoucích krystalů tenké vrstvy. Stejně je tato morfologie vrstvy znázorněná na obrázku č. 63. Současně jsou patrné zakončení těchto sloupců na povrchu vrstvy a patrná prasklina v tenké vrstvě.



Obrázek č 63 - Pohled pod úhlem 45° na vzorek 144\_54, zvětšení 50 000x

#### Vzorek 144\_60 STO:Y<sub>0,80</sub> vyžíhaný na teplotu 700 °C



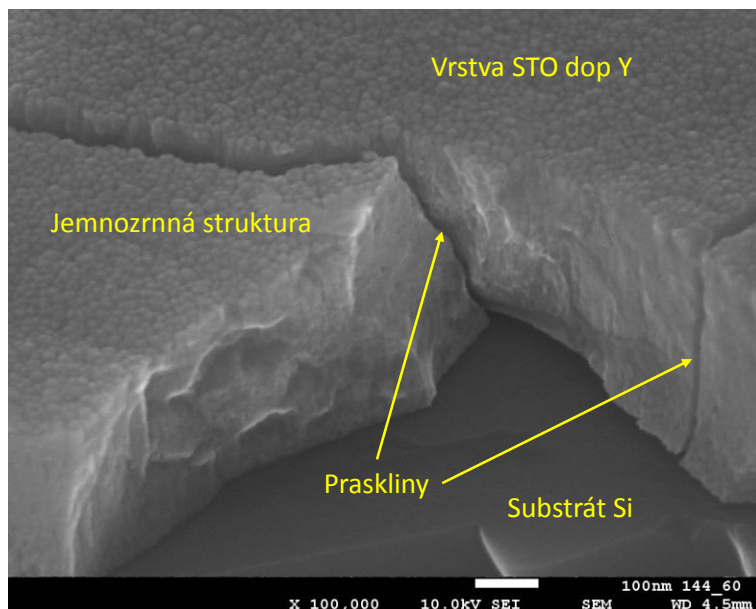
Obrázek č. 64 – Kolmý pohled na lomovou plochu vzorku 144\_60, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 400 nm, vyžíháno na 700 °C

Druhým vzorkem ze série STO:Y<sub>xx</sub> je vzorek s označením 144\_60, STO:Y<sub>0,80</sub>. Na obrázku č. 64 je kolmý pohled na lomovou plochu. Zvětšení snímku je 50 000x. Je jasně identifikovatelné fázové rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem monokrystalického křemíku. Tenká vrstva má konstantní tloušťku s hodnotou 400 nm. Ze snímku je dále patrné,



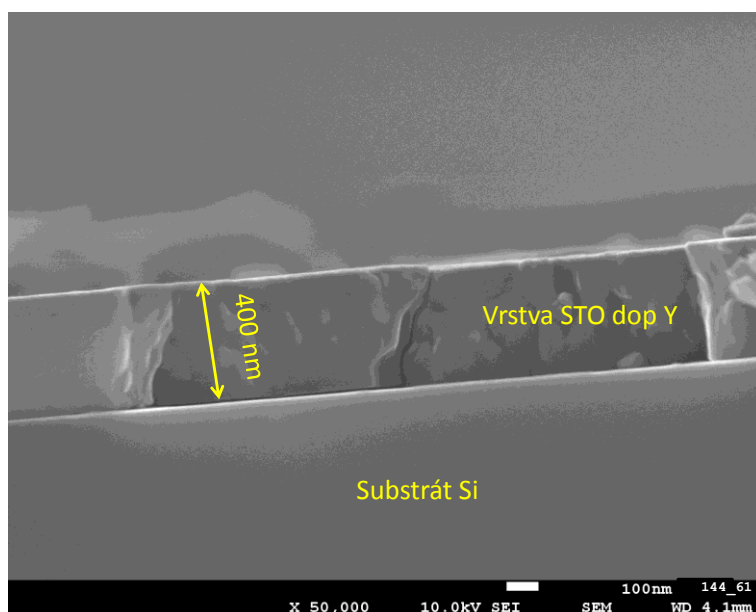
že v pravé části snímku dochází k odlupování vrstvy od substrátu. Nicméně nejsou zde patrné praskliny ve vrstvě.

Bohužel praskliny jsou jasně viditelné na obrázku č. 65. Zde je uveden šikmý pohled pod úhlem  $45^\circ$  se zvětšením 100 000x. Současně je při tomto zvětšení viditelná jemnozrná struktura tenké vrstvy a způsob růstu vrstvy ve směru kolmém na substrát. Také zde je viditelná pórovitá struktura vrstvy.



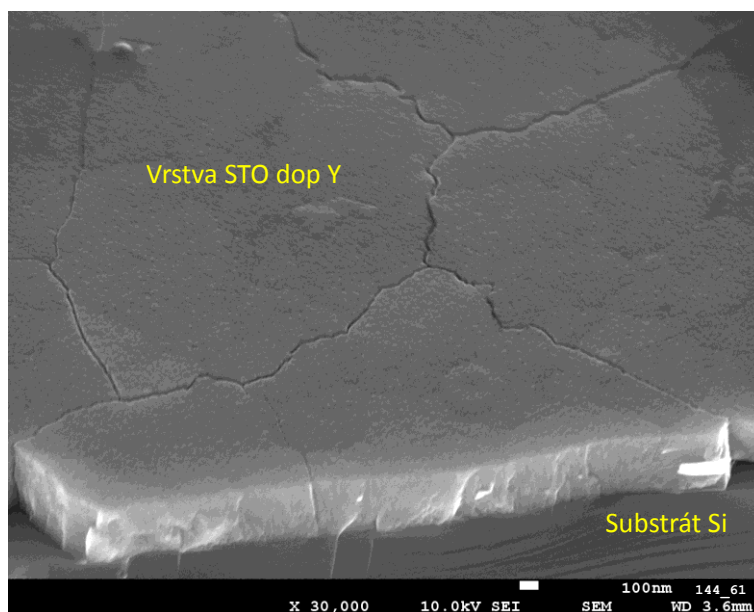
Obrázek č. 65 – Detailní pohled pod úhlem  $45^\circ$  se zvětšením 100 000 x na lomovou plochu vzorku 144\_60 vyžíhaný na teplotu  $700^\circ\text{C}$ .

#### Vzorek 144\_61 STO:Y<sub>1,39</sub> vyžíhaný na teplotu $500^\circ\text{C}$



Obrázek č 66 – Kolmý pohled na lomovou plochu vzorku 144\_61 vyžíhaný na teplotu  $500^\circ\text{C}$ , zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 400 nm.

Na obrázku č. 66 je zobrazen kolmý pohled na lomovou plochu vzorku 144\_61 (obsah yttria 1,69 at %) vyžíhaného na teplotu 500 °C. Tloušťka tenké vrstvy je 400 nm. Ze snímku je patrná velmi dobrá epitaxe na povrch Si substrátu, bez známek odlupování. Uprostřed snímku je prasklina vedoucí celou tloušťkou vrstvy až k substrátu. Dále je při použití zvětšení 50 000x viditelný sloupcovitý růst vrstvy, odpovídající použité technologii naprašování. Na obrázku č. 67 je uveden šikmý pohled 45°. Z tohoto úhlu pohledu je při zvětšení 30 000x patrné popraskání povrchu vzorku. Tyto praskliny vedou po hranicích jednotlivých zrn, které jsou ze snímku zřetelné.



Obrázek č. 67 – Pohled pod úhlem 45° na vzorek 144\_61 vyžíhaný na teplotu 500 °C, zvětšení 30 000x, popraskání povrchu tenké vrstvy z důvodu tepelného ovlivnění.

### 8.3.3. Výsledky XPS

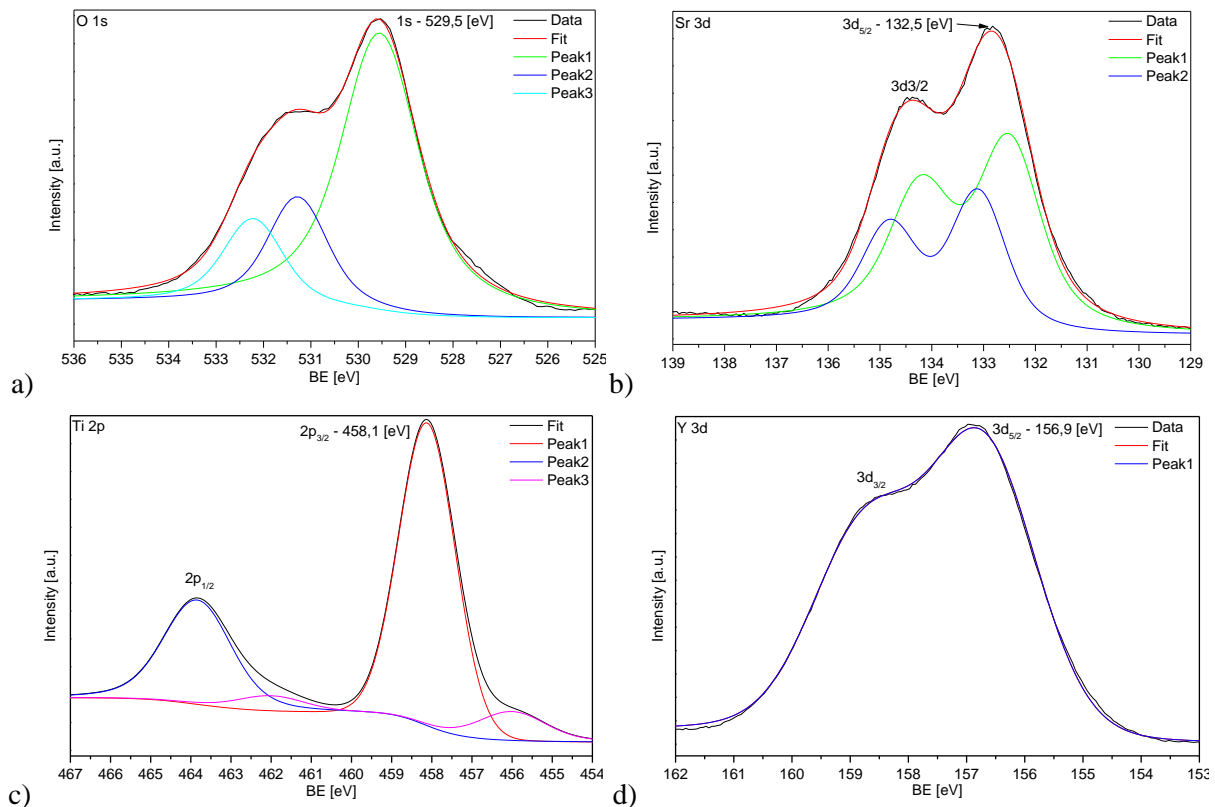
Pro vyhodnocení vazebných energií vzorků STO:Yx byly vybrány dva vzorky – 144\_54 a 144\_61. Z první série byl zvolen vzorek 144\_54 (obsah yttria 4,29 at %). Výsledky jsou zobrazeny na obrázku č. 68 a-d). Na obrázku č. 69 a-d) jsou potom uvedeny výsledky XPS spekter pro vzorek z druhé série 144\_61 (obsah yttria 1,39 at %), který byl vyžíhán při teplotě 500 °C.

Vazebné energie BE eV pro valenční vrstvy vzorku 144\_54 jsou uvedeny postupně na obrázku č. 68 a) kyslíku O1s, b) stroncia Sr3d, c) titanu Ti2p a d) yttria Y3d. Stejně jsou vyhodnocena spektra pro vzorek 144\_61 na obrázku č. 69. Podmínky měření jsou uvedeny v kapitole 7.4. *Fotoemisní spektroskopie XPS*.

Na obrázku č. 68 a) je pro kyslík O1s vidět, že Peak 1, který opět náleží kovovým oxidům, je vázán v kubické mřížce STO a jeho ionty jsou ve vrcholových pozicích kyslíkového oktaedru (viz obrázek č. 1 a 2), má vazebnou energii 529,5 eV. Porovnáním s [53] odpovídá tato

vazebná energie hodnotě 529,4 eV. Je tedy vidět, že vazebná energie odpovídá a vazebná energie tak není ovlivněna dopantem Y. Další píky odpovídají O<sub>2</sub>, jehož vazby byly popsány již u vzorků STO:Ni<sub>x</sub>. Obdobná situace je na obrázku č. 68 pod písmenem b) pro stroncium. Stroncium má valenční pás ve vrstvě Sr3d, kde jsou dva píky v dubletu. Silnější peak s označením Sr3d<sup>5/2</sup> a slabší peak Sr3d<sup>3/2</sup>. Vazebná energie Sr3d<sup>5/2</sup> odpovídá svojí hodnotou 132,5 eV hodnotě v [57] 132,8 eV.

Hodnota vazebné energie třetího elementu v základní mřížce STO, titanu Ti2p je uvedena na obrázku č. 68 pod písmenem c). Také zde se jedná o dublet Ti2p<sup>3/2</sup> (odpovídající iontu Ti<sup>3+</sup>) a Ti2p<sup>1/2</sup>. Hodnota vazebné energie je 458,1 eV. Z databáze lze zjistit, že vazebná energie v krystalu STO je 458,2 eV. Jak je z velikosti vazebné energie jasné, množství dopantu yttria 4,29 at % nikterak neovlivnilo vazebnou energii základního elementu. Dopující element yttria má naměřené spektrum uvedeno pod písmenem d) shodného obrázku. Z naměřeného spektra lze jasně vyvodit závěr, že množství dopantu ve vzorku 144\_54 bylo příliš velké a tento element vytvořil ve struktuře vlastní fázi. Vazebná energie naměření ve vzorku 144\_54 byla pro Y3d na hodnotě 156,9 eV. Vzhledem k tomu, že dle [59] je hodnota 156,9 eV a hodnota vazebné energie kovového Y3d je 156 eV, lze dojít k závěru, že u vzorku 144\_54 došlo k difuzi dopantu na uzlový bod základní mřížky STO.

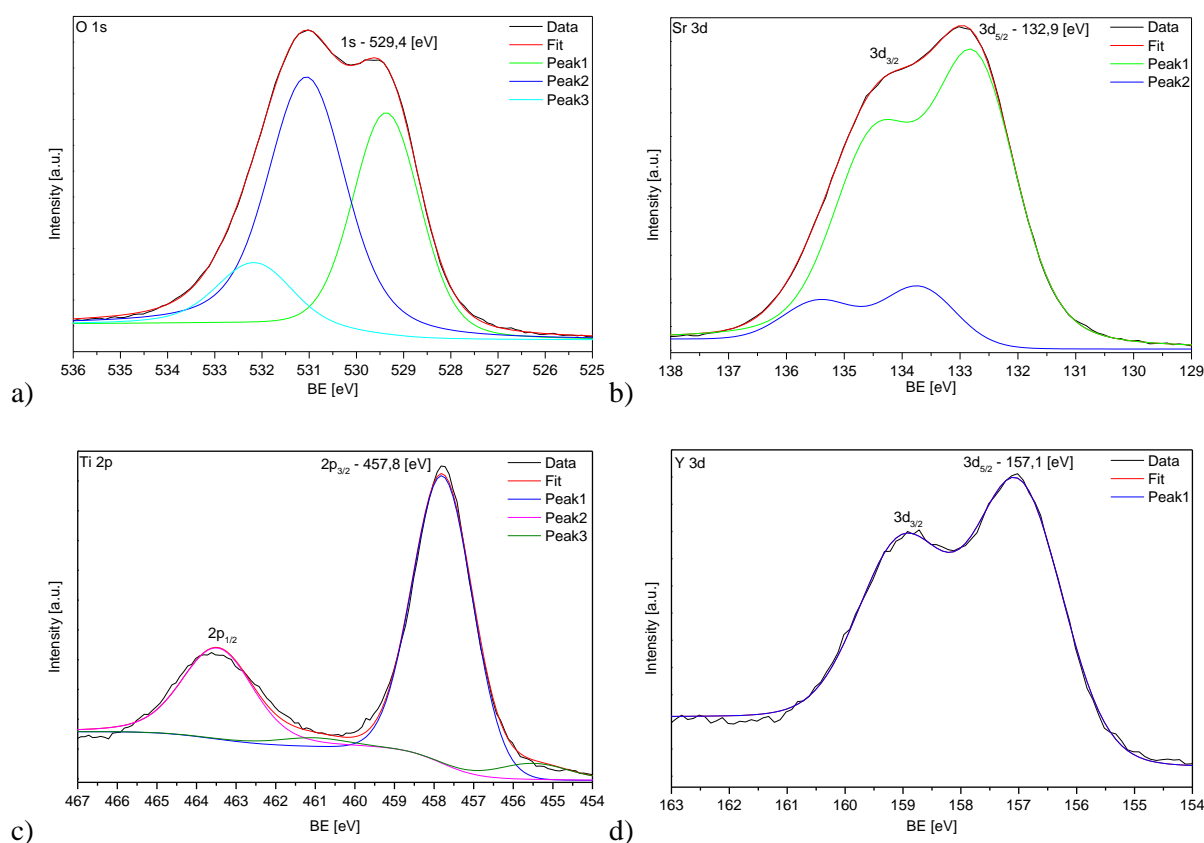


Obrázek č. 68 – XPS spektrum vzorku 144\_54, energie svazku 1253,6 eV při pokojové teplotě; a) kyslík O1s, b) stroncium Sr3d, c) titan Ti2p a d) ytrium Y3d.

Vyhodnocení vazebných energií u druhého ze vzorků dopovaných ytriem, vzorku 144\_61 s množstvím dopantu 1,39 at %, je detailně uveden na obrázku č. 69. Rozborem naměřených hodnot vazebných energií bylo zjištěno, že v případě základních prvků kyslíku a stroncia byla situace obdobná, jako u vzorku 144\_54, s minimálními rozdíly v hodnotách vazebných energií, viz obrázky a) a b).

V případě třetího základního elementu titanu Ti2p však byla zjištěna hodnota vazebné energie 457,8 eV. Také zde se jedná o dublet Ti2p<sup>3/2</sup> (odpovídající iontu Ti<sup>3+</sup>) a Ti2p<sup>1/2</sup>. Hodnota vazebné energie je 457,8 eV. Z [53] lze zjistit, že vazebná energie Ti2p v krystalu STO je 458,2 eV. Je tedy patrné, že vazebná energie je ovlivněna a odpovídá hodnotě z [57,59], která je 458,1 eV. Z rozdílu hodnot lze usuzovat na ovlivnění titanu přidáním dopantu yttria.

Dopující element yttria Y3d měl naměřenou hodnotu vazebné energie 157,1 eV. Porovnáním s hodnotou pro kovové Y a hodnotou z [60], která je 157 eV. Vzhledem k posunu vazebné energie je zřejmé, že v tomto množství (1,39 at %) dopant difúzně nahrazuje základní prvek Ti v základní mřížce více a dochází tak k jejímu zkreslení. Také diference obou píků v dubletu Y3d je výraznější.



Obrázek č. 69 – XPS spektrum vzorku 144\_61 vyžáhaného na 500 °C, energie svazku 1253,6 eV při pokojové teplotě; a) kyslík O1s, b) stroncium Sr3d, c) titan Ti2p a d) ytrium Y3d.

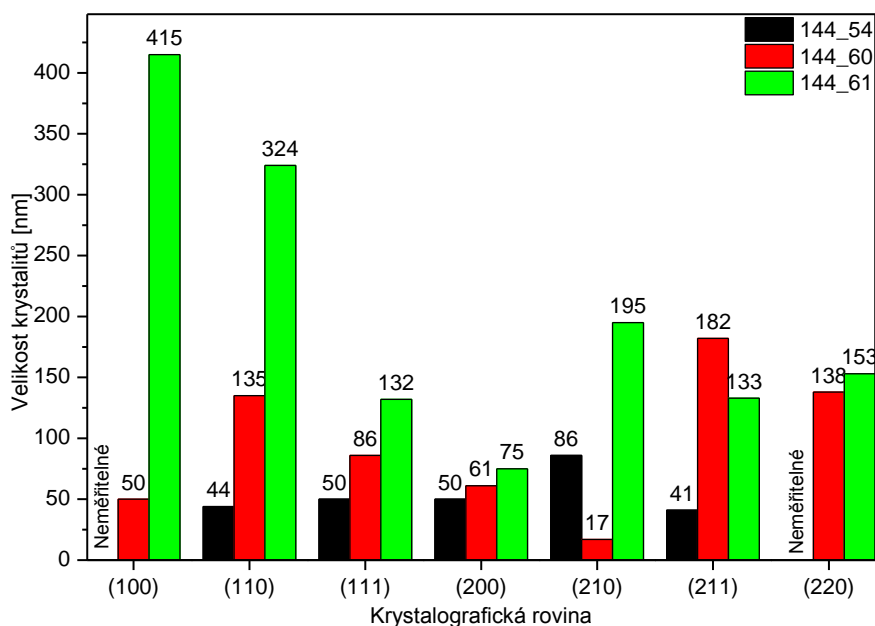
### 8.3.4. Souhrn výsledků části STO:Y

Shrnutím části experimentálního programu, který se věnoval vlivu dopantu yttria na strukturní a elektronové vlastnosti STO:Y<sub>x</sub> lze shrnout následující závěry.

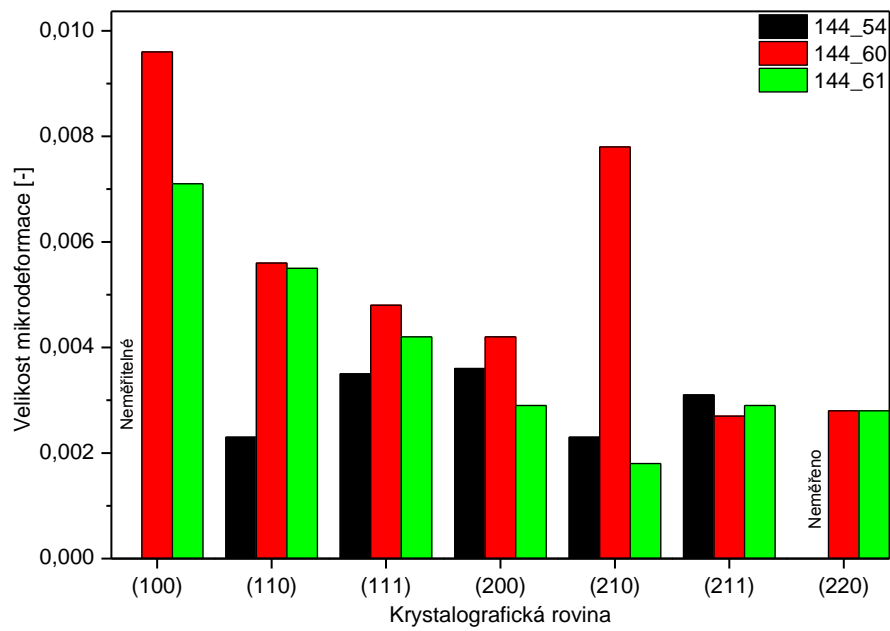
Na základě vyhodnocení difraktogramů hodnocených vzorků bylo zjištěno, že se vzrůstajícím množstvím dopantu ve vzorku dochází k menšímu ovlivnění fáze STO a v záznamech se objevují fáze Y(TiO<sub>3</sub>) s orthorombickou mřížkou. Tomuto závěru napovídá také vyhodnocení XPS spekter. Právě u vzorku 144\_54 bylo tímto zkoumáním zjištěno, že ytrium minimálně ovlivňuje hodnoty vazebných energií základních elementů a svojí hodnotou se blíží spíše fázím obsahujícím samotné ytrium s vazbou na TiO. Současně porovnání velikostí mikronapětí v mřížce je nejmenší právě u tohoto vzorku s největším množstvím dopujícího prvku, na rozdíl od vzorků s menším množstvím, viz obrázek [71].

Naopak je evidentní jednoznačně vhodnější působení menšího množství dopantu yttria jak na tvorbu doprovodných fází, zjištěných vyšetřením difrakčních záznamů, navíc s porovnáním různých teplot žihání vzorků. Zde je jasný jak vliv na velikost krystalitů, která s menším množstvím dopantu rostou výrazněji [70], tak velikostí vnitřního mikronapětí v mřížce, způsobené její deformací z důvodu difuze dopujícího prvku [71].

Součástí této fáze experimentu bylo také zjištění minimální žihací teploty, které je potřeba k úplné fázové transformaci z amorfni fáze naprášené tenké vrstvy STO:Y<sub>x</sub>. Tato část byla motivována praskáním povrchu tenkých vrstev při žihání. Jak bylo zjištěno při in-situ XRD experimentu, je teplota fázové transformace v rozmezí 460 – 480 °C, a proto byly vzorky po tomto zjištění žihány na teplotu 500 °C. Jak je však vidět na vyhodnocených snímcích ze SEM, bohužel ani toto nepřispělo k odstranění vzniku prasklin v povrchu tenkých vrstev.



Obrázek č. 70 – Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_54, 60, 61 (STO dopovaného ytriem) na velikost krystalitů.



Obrázek č. 71 – Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_54, 60, 61 (STO dopovaného ytriem) na velikost napětí uvnitř krystalografické mřížky.

## 8.4. STO:Fe<sub>x</sub> dopované železem (Fe)

Zatím v poslední části experimentálního programu této disertační práce byly pomocí pulzního magnetronového naprašování vyrobeny dva vzorky dopovaného železem. Podmínky výroby obou vzorků byly stejné, jen množství použitého STO dopantu se pro provedení dopování lišilo. Podmínky depozice včetně čísel vzorků jsou v tabulce č. 15. V případě vzorku 144\_63 byly použity 4 pelety Fe a v případě vzorku 144\_64 pouze jedna.

V počátku této části experimentu byly nejprve u obou vzorků zjištěny obsahy dopantu ve struktuře tenké vrstvy v závislosti na počtu použitých pelet. Při vyhodnocování vzorku 144\_63, kdy byly použity čtyři pelety Fe, bylo zjištěno, že množství železa ve vzorku dosáhlo 4,12 at %. Vzorek 144\_64, kde byla použita při depozici pouze jedna peleta Fe, měl ve struktuře množství dopantu 1,47 at %.

Postup zkoumání vzorků dopovaných Fe byl totožný jako v předchozích sériích dopovaných niklem a ytrem. Tedy po počáteční magnetronové depozici byly vzorky nejprve analyzovány rentgenovou fázovou analýzou, během které byly následně vyžihány. Poté bylo provedeno zkoumání v SEM a na závěr byly u vzorků zjištěny vazebné energie jednotlivých iontů.

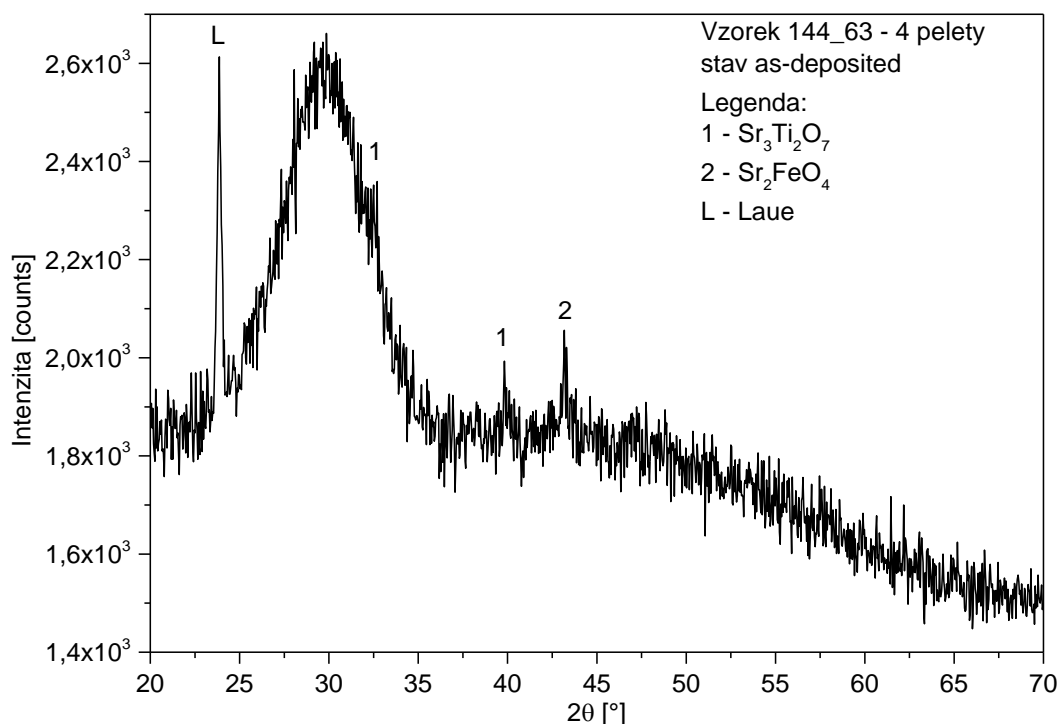
Tabulka č. 15 - Seznam vzorků železem dopovaného STO, jsou uvedeny depoziciční podmínky přípravy vzorků.

číslo vzorku	Použitý dopant	Depoziciční podmínky						
		Výkon DC [W]	U (rf) [V]	Teplota [min]	Čas [min]	Tlak [Pa]	Argon [sccm]	Pelety Fe [ks]
144_63	Fe	400	330	RT	80	1	8,62	4
144_64		400	324-329	RT	80	1	8,1	1

### 8.4.1. Výsledky XRD

#### Vzorek STO:Fe<sub>4,12</sub> dopovaný železem 144\_63

Prvním z měřených vzorků pomocí XRD byl vzorek 144\_63 s množstvím dopantu 4,12 at % s použitými 4 peletami Fe. Podle očekávání byla tenká vrstva STO:Fe<sub>4,12</sub> v amorfním stavu a počáteční mírnou krystalizací fází Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Při rozboru difraktogramy však byla také identifikována počáteční krystalizace fáze Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> a to v obdobném množství, jako fáze STO. Přesné změření objemu obou fází nebylo provedeno, vzhledem k jednak nízkým intenzitám a jednak velice neuspořádanému brzdnému záření. Navíc se v případě fáze Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> jedná o metalickou fázi [64], která není vhodná pro fotokatalytické aplikace. Tato fáze sice vzhledem k umístění ionu Fe<sup>3+</sup> dosahuje vhodného Jahn-Tellerova zkreslení a fáze je tak tetragonální, nicméně pro kovovou fázi je vhodný pro jiné aplikace. Proto byl tento vzorek z dalšího vyšetřování vynechán a zůstalo tak pouze u vyhodnocení vzorku 144\_63 ve stavu as\_deposited. Difraktogram z tohoto měření je uveden na obrázku č. 72.



Obrázek č. 72 – Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_63 dopovaného Fe ve stavu as deposited.

#### **Vzorek $\text{STO}:\text{Fe}_{1,47}$ dopovaný železem 144\_64**

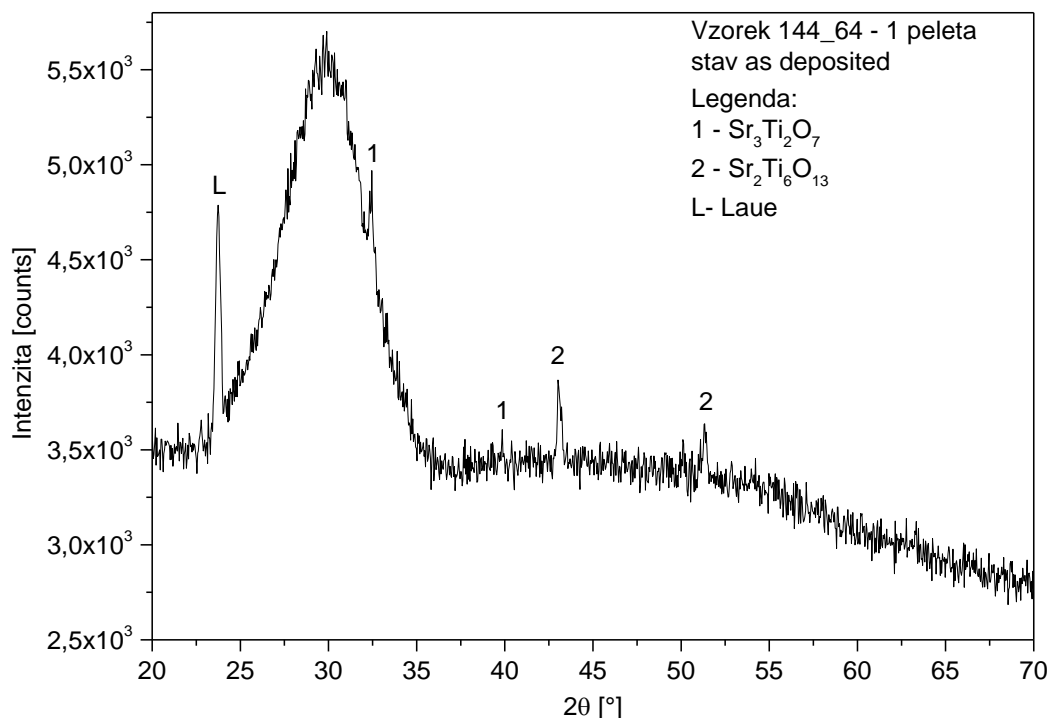
Druhým vzorkem hodnoceným v experimentální části s dopantem Fe byl vzorek 144\_64. Při magnetronovém naprašování byla použita pouze jedna peleta a množství dopantu Fe ve struktuře tenké vrstvy bylo stanoveno 1,47 at %.

Na obrázku č. 73 je uveden difraktogram fázové analýzy vzorku ve stavu as\_deposited. Zde je patrné, že tenká vrstva je opět amorfni. V difraktogramu byly identifikovány dvě fáze STO s rozdílnou stechiometrií, obě v počátečním stádiu krystalizace. Jednalo se o fázi  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , fázi shodnou se vzorkem 144\_63. Druhou fází byla  $\text{Sr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Množství obou fází ve stavu as\_deposited opět nebyly stanoveny, neboť by byly zatíženy příliš velkou chybou.

V tomto vzorku ve stavu as\_deposited nebyla identifikována žádná fáze, kde by došlo k substitučnímu nahrazení uzlového prvku v mřížce STO dopujícím elementem takovým způsobem, aby vznikla samostatná fáze obsahující dopant v základním vzorci.

Oproti vzorku 144\_63 je na difraktogramu vzorku 144\_64 patrná jistá větší uspořádanost tenké vrstvy, která se projevila v „jemnějším“ brzděném záření a současně vyššími intenzitami záření charakteristického.



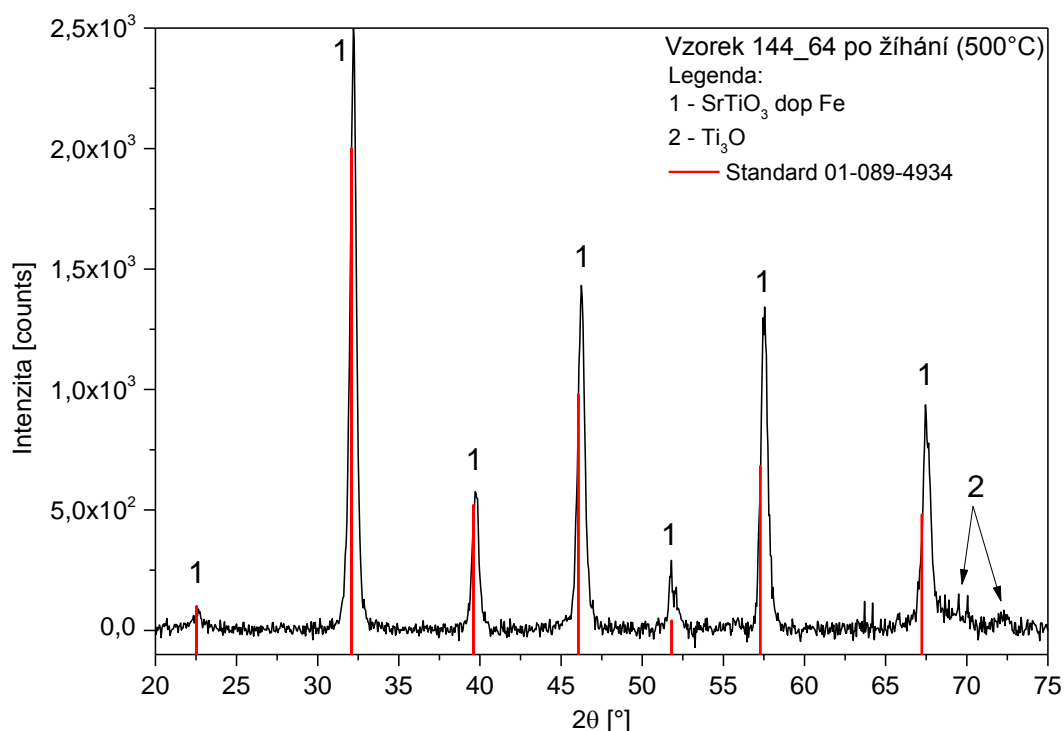


Obrázek č. 73 - Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_64 dopovaného Fe ve stavu as deposited.

Na obrázku č. 74 je uveden a vyhodnocen difraktogram vzorku 144\_64 po jeho vyžhání ve vysokoteplotní komoře na 500 °C. Časová osa postupného zvyšování teploty v průběhu vysokoteplotního in-situ experimentu je shodná s předešlými experimenty při maximální teplotě 500 °C (např. pro vzorek 144\_61 graf na obrázku č. 60), a proto zde samostatný graf nebude uveden.

Na difrakčním záznamu je naprosto jasně patrné, že došlo k plné fázové transformaci z amorfni fáze na krystalickou fázi. Ve vzorku byly identifikovány dvě fáze. Majoritní fází je fáze STO, která byla identifikována pomocí standardu 01-089-4934 z databáze ICDD – PDF-2. Tato fáze má kubickou prostorovou mřížkou s prostorovou grupou Pm-3m. Jedná se o totožnou fázi, která již byla identifikována u předchozích vzorků, např. 144\_61 nebo 144\_54, tedy vzorků dopovaných ytrem. Minoritní fází byla identifikována fáze  $\text{Ti}_3\text{O}$ , která je však ve vzorku zastoupena pouze v minimálním množství, které byly těsně nad hranicí detekčního limitu použité metody.

Na základě naměřených a analyzovaných dat získaných z vyhodnoceného difraktogramu vzorku 144\_64 byly zjištěny hodnoty šířky difrakčních maxim v jejich poloviční výšce (FWHM [°]), odchylky těchto difrakčních maxim od použitého standardu, vypočteny hodnoty velikosti krystalitů a mikrodeformace. Všechny tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 16. Z tabulky je patrný velmi malý odstup poloh difrakčních maxim, což odráží také malé hodnoty mikrodeformací. Velikost krystalitů je sice malá, nicméně velice vyrovnaná. Hodnoty ukazují na jemnozrnnou strukturu s malým pnutím.



Obrázek č.74 – Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_64 (STO dopované Fe) s vyznačením standartních poloh nedopovaného kubického STO (červená barva).

Tabulka č. 16 – Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difrakujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_64 (dopovaného Fe) po vyžhání.

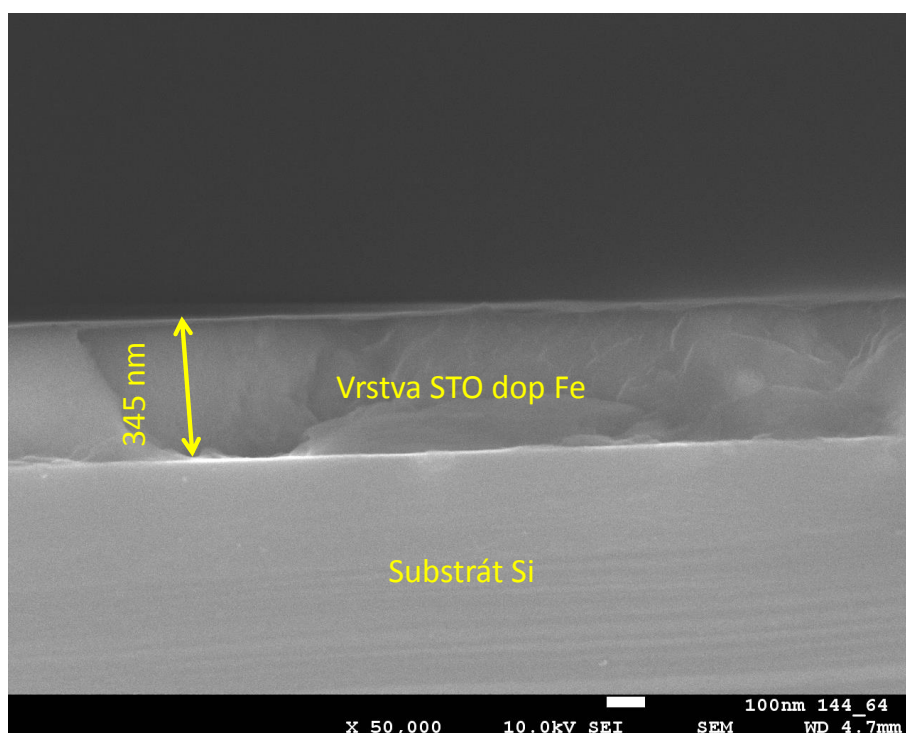
Rovina	Úhel standard (°2θ)	Intensita standard [%]	úhel skutečný (°2θ)	Odchylka [°2θ]	Intensita [counts]	Intensita [%]	FWHM [°]	Velikost krystalitů [nm]	mikrodeformace [-]
100	22,542	5	22,596	-0,054	62,412	2,6	0,861	8	0,0082
110	32,074	100	32,215	-0,141	2376,603	100	0,401	70	0,0053
111	39,608	26	39,753	-0,145	567,226	23,9	0,426	67	0,0045
200	46,062	49	46,251	-0,189	1416,281	59,6	0,482	61	0,0044
210	51,817	2	51,77	0,047	224,512	9,4	0,307	46	0,0019
211	57,271	34	57,498	-0,227	1090,15	45,9	0,472	226	0,0033
220	67,231	24	67,523	-0,292	839,114	35,3	0,533	67	0,0032

## 8.4.2. Výsledky SEM

Protože již před provedením vysokoteplotního experimentu byl z dalšího zkoumání vyřazen vzorek 144\_63, bude v dalších podkapitolách hodnocen pouze vzorek 144\_64 STO:Fe<sub>1,47</sub>.

### Vzorek 144\_64 vyžeháný na teplotu 500 °C

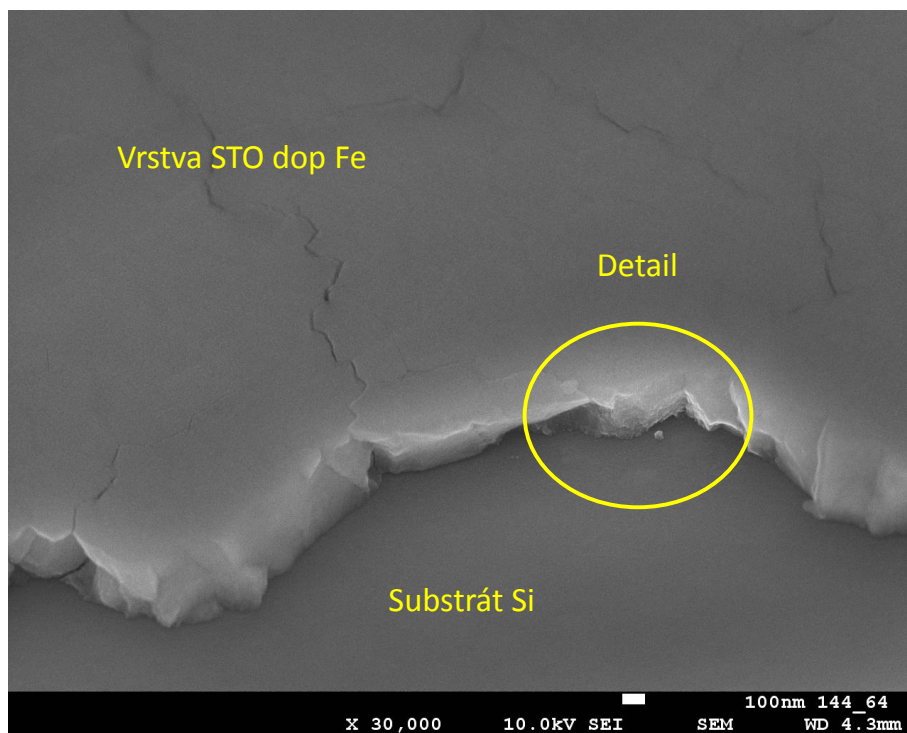
První ze snímků vzorku 144\_64 STO:Fe<sub>1,27</sub> je kolmý pohled na lomovou plochu - obrázek č. 75 se zvětšením 50 000 x. Na tomto snímku je patrné, že tloušťka tenké vrstvy je 345 nm. Ze snímku je patrné, že tenká vrstva má dobrou adhezi k povrchu substrátu monokrystalického křemíku. Na povrchu tenké vrstvy nejsou žádné nerovnosti, případně vystupující části, ale jsou patrné štěpné roviny vzniklé při zlomení vzorku.



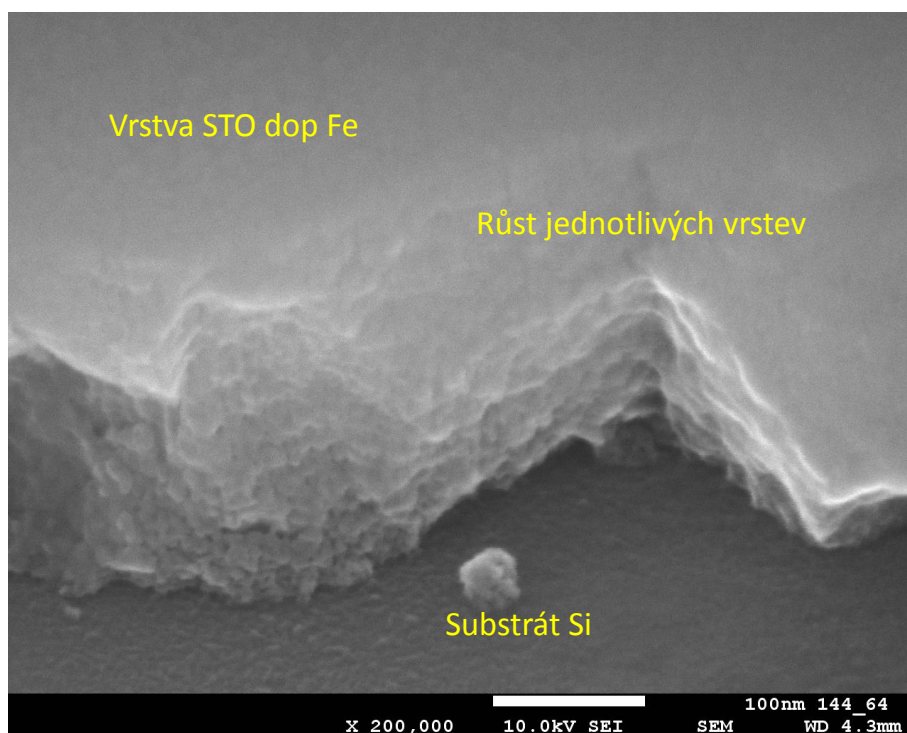
Obrázek č 75 – Kolmý řez vzorku 144\_64 STO dop Fe, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 345 nm.

Šikmý pohled pod úhlem 45° se zvětšením 30 000 x je uvedený na obrázku č. 76. Na tomto snímku je patrné, že i zde došlo k popraskání povrchu tenké vrstvy po hranicích zrn. Důvody, důsledky a možná řešení se bude tato práce zabývat až v jejím závěru, včetně navržení možných korekcí či zavedení postupů při naprašování vzorků. Ze snímku je však evidentní, že nedochází k odlupování tenké vrstvy a až na zmíněné praskliny je vrstva kompaktní.

Na snímku č. 76 je zvýrazněno místo na lomové ploše, které je detailně zvětšeno na snímku č. 77 se zvětšením 200 000 x. Na tomto snímku jsou výrazné tři markanty: jedná se o jemnozrnnou strukturu, lom této tenké vrstvy je výrazně důlkový, houževnatý a na lomové ploše jsou jasně patrné póry ve struktuře. Jak již bylo uvedeno dříve, porézní struktura je vhodná právě pro fotokatalytické aplikace.



Obrázek č. 76 – Řez pod úhle 45°, zvětšení 30 000x, patrné popraskání povrchu tenké vrstvy z důvodu tepelného ovlivnění, zvýrazněný detail je uveden na obrázku č. 77.



Obrázek č. 77 – Detail předchozího snímku, zvětšení 200 000x, patrné jednotlivé štěpné roviny vrstvy tenkého filmu STO dopovaného Fe.

### 8.4.3. Výsledky XPS

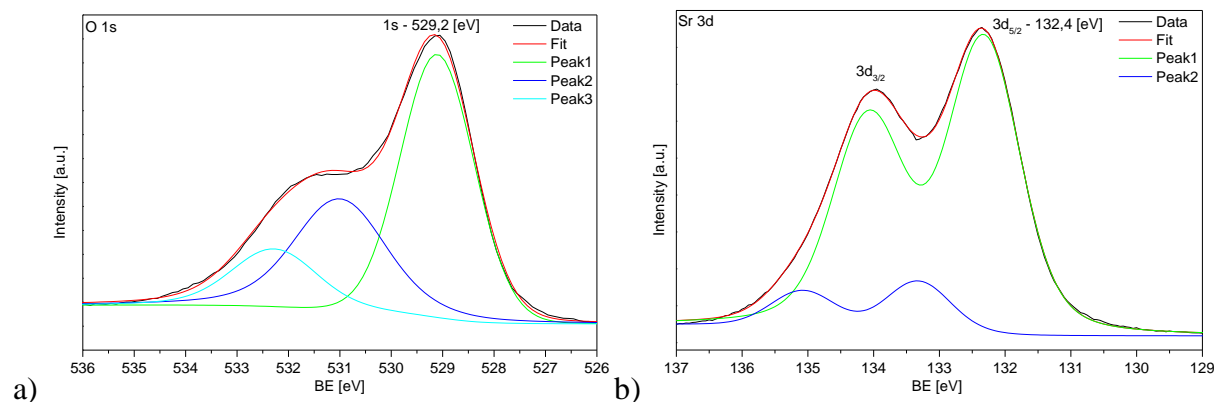
Stejně jako u předchozích vzorků dopovaných niklem nebo ytriem, tak také v případě dopování železem bylo u vzorku STO:Fe<sub>1,27</sub> provedeno měření velikosti vazebných energií pomocí XPS.

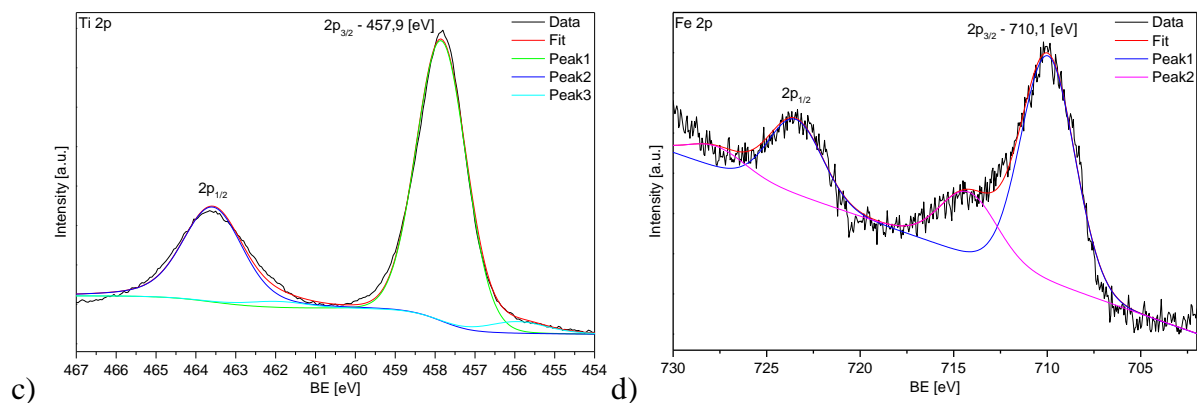
Obrázek č. 78 znázorňuje grafy, kde jsou pod písmeny a) až d) uvedeny postupně všechny přítomné elementy – a) kyslík O 1s, b) stroncium Sr 3d, c) titan Ti 2p a dopant železo Fe 2p.

V případě dvou prvně zmiňovaných prvků jsou vazebné energie v podstatě shodné s vazebnými energiemi předchozích snímků. Pro kyslík O 1s je vazebná energie 529,2 eV a pro stroncium Sr 3d je 132,4 eV. Porovnáním s již citovanými zdroji je patrné, že tyto elementy základní buňky nejsou ovlivněny přidáním dopantu.

V případě titanu Ti 2p byla vazebná energie zjištěna 457,9 eV. Při porovnání s databází je patrné, že došlo k ovlivnění vazebné energie, neboť hodnota vazebné energie v krystalu STO je 458,2 eV. V [57] lze dohledat, že hodnota vazebné energie 457,9 eV odpovídá hodnotě vazby Ti-O, která je dle [57] 458,7 eV. Samozřejmě je, že i zde se jedná o změřený dublet Ti2p<sup>3/2</sup> (odpovídající iontu Ti<sup>3+</sup>) a Ti2p<sup>1/2</sup>.

Dopant železa Fe 2p měl u vzorku 144\_64 (STO:Fe<sub>1,27</sub>) naměřenou hodnotu vazebné energie 710,1 eV. Hodnota vazebné energie pro kovové Fe je dle [54] 706,9 eV. Jak je vidět, došlo k posunu vazebné energie vazbou Fe-O. Tato vazebná energie odpovídá svojí hodnotou 710,3 eV právě vazbě Fe-O dle [61]. Došlo tedy k výměně uzlového elementu niklu v základní mřížce STO, respektive v kyslíkovém oktaedru základní mřížky. Je tedy zřejmé, že množství dopantu železa 1,27 at. % způsobuje difúzní výměnu základního prvku Ti.





Obrázek č. 78 – XPS spektrum vzorku 144\_64, energie svazku 1253,6 eV při pokojové teplotě.

#### 8.4.4. Souhrn výsledků části STO:Fe

V této kapitole experimentální části disertační práce byly vyhotoveny dva vzorky STO dopovaného Fe.

V případě vzorku 144\_63, STO:Fe<sub>4,12</sub> bylo množství dopantu tak vysoké, že již v amorfním stavu vznikala fáze Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, která je pro využití v materiálu pro fotokatalytické aplikace nežádoucí [64]. Druhý vzorek 144\_64, STO:Fe<sub>1,27</sub> měl množství dopantu mnohem vhodnější. Proto byl vzorek 144\_63 po počáteční fázi této části experimentu z dalšího analyzování vyřazen a dále byl zkoumán pouze vzorek 144\_64.

Vyhodnocením difrakčních záznamů vzorku 144\_64 ve stavu as\_deposited a ve stavu po žihání bylo zjištěno následující. Ve stavu as\_deposited byly ve vzorku identifikovány dvě krystalické fáze Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a Sr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. Převážná většina vzorku však byla po magnetronovém naprašování v amorfním stavu, shodně jako v předchozích částech experimentů. Následně byl vzorek vyžhán ve vysokoteplotní komoře na teplotu 500 °C. Po vyžhání došlo k celkové fázové transformaci amorfni fáze na krystalickou a současně prošly fázovou transformací obě fáze STO. Došlo k jejich rozpadu a vzniku dvou nových fází - majoritní fáze STO a doprovodné fáze Ti<sub>3</sub>O.

V další fázi byl vzorek podroben zkoumání v SEM, kdy bylo zjištěno jednak stejné poškození vrstvy jako v jiných vzorcích, tedy popraskání povrchu. Současně bylo zjištěno, že struktura tenké vrstvy je velmi jemnozrná, což souhlasí s výsledky výpočtu velikosti krystalitů.

Rozborem zjištěných vazebných energií jednotlivých elementů bylo zjištěno ovlivnění jednak vazebné energie titanu Ti 2p, která byla odlišná od vazebné energie tohoto elementu v nedopovaném STO. Současně byl zjištěn posun vazebné energie Fe k energii vazby Fe-O.

## 9. Diskuze výsledků

Všechny vzorky, které byly v rámci experimentálního projektu zpracovány, bez ohledu na typ použitého dopantu, byly po magnetronové depozici v amorfním stavu. Ve vzorcích se vyskytovala pouze počínající krystalizace očekávané fáze STO, doprovázená ve velice malém množství fázemi, které buď obsahovaly dopující element na pozici titanu, případně fragmenty oxidických fází titanu nebo dopujícího elementu.

Úvodní fází bylo dosažení fázové transformace amorfní fáze na krystalickou. Vzorky byly při in-situ experimentu vloženy do vysokoteplotní komory, kde byly žháný při postupně se zvyšující teplotě. V prvních částech experimentu byly vzorky žháný na teplotu 800 °C. S postupujícím experimentem bylo přistoupeno k zjištění teploty fázové transformace. V dostupných zdrojích se teplota fázové transformace při žhání vzorků neobjevuje. Buď není uvedena anebo nebylo žhání provedeno, neboť vzorky byly připraveny jinou metodou, než magnetronovým naprašováním při pokojové teplotě, např. metodou sol-gel [66]. V průběhu experimentu bylo bohužel zjištěno, že dochází k praskání povrchu ve větší či menší míře, jak je patrné ze snímků ze SEM. U vzorků, kde bylo použito příliš velké množství dopujícího elementu, docházelo zároveň k odlupování vrstvy, jejímu vydouvání a destrukci po celé ploše, např. u vzorku 144\_27. Proto bylo v sérii vzorků dopovaných ytrem přistoupeno k experimentálnímu ověření teploty fázové transformace z amorfní fáze (stav as\_deposited) na fázi krystalickou ze 100%. Tato teplota byla zjištěna v rozmezí teplot 460 – 480 °C. Proto byly poslední vzorky žháný již jen při teplotě 500 °C. Bohužel i u těchto vzorků došlo k praskání vrstvy. Obdobný problém byl zjištěn a citován v [67]. Zde bylo pozorováno praskání tenkých vrstev STO na křemíkovém substrátu, kdy vzorky byly připraveny metodou sol-gel. Závěr práce zmiňuje jako pravděpodobné příčiny vzniku trhlin jednak kritickou tloušťku tenké vrstvy 150 nm a jednak visko-elastické chování tenké vrstvy při tepelném zpracování a následné relaxaci. Závěr této práce se shoduje se závěry zjištěnými z výsledků experimentů této disertační práce. Tedy, že k popraskání povrchu dochází po žhání při relaxaci. Výsledkem tohoto zjištění je vytvoření tenké vrstvy o minimální tloušťce 150 nm, která bude již při depozici na substrát již v krystalické fázi a nebude tedy nutné tuto tenkou vrstvu podrobovat teplotnímu zpracování po depozici. Vzhledem k tomu, že při dokončování této disertační práce došlo k upgradu používané depoziční komory o možnost provádění výhřevu depoziční komory na požadovanou teplotu, bude v experimentu pokračováno i po ukončení této disertační práce. Bude-li tento problém tímto „v celku jednoduchým“ řešením odstraněn, pak by magnetronová pulzní depozice za tepla splnila očekávané výsledky, tedy depozice tenkých vrstev bez prasklin a bez produkce produktů nepříznivě působící na životní prostředí.

Po provedení difrakčního vysokoteplotního experimentu, kdy byly vzorky žháný v předem naprogramovaném cyklu zvyšování teploty až do 800 °C, resp. 700 °C a 500 °C, došlo k úplné fázové transformaci amorfní fáze na krystalickou a vzniku finálních fází STO doprovázených minoritními fázemi. Jako hlavní fáze byla ve všech vzorcích, nezáleží na použitém dopantu, vždy identifikována fáze STO. Difrakční maxima všech krystalografických rovin přítomných na difraktometru, byla od použitého standardu posunuta.

Toto posutí bylo způsobeno zabudováním dopujícího elementu do základní mřížky STO. Tímto došlo ke změně mřížkových parametrů, jak je popsáno v patřičných kapitolách a ke vzniku napětí uvnitř mřížek. U všech vzorků dopovaných niklem byl k posouzení použitý shodný standard 01-084-0443, který má mřížkový parametr kubické mřížky 3,8980 Å. Tento závěr je ve shodě například s [66], kde byly vzorky dopované niklem sice připraveny odlišnou metodou Sol-Gel, ale výsledky byly porovnatelné. Stejného výsledku bylo dosaženo pro vzorky dopované ytrem, kde došlo k obdobnému posunutí. Vliv atomového poloměru yttria měl větší vliv na mřížkové parametry. Proto k porovnání s dostupnými standardy STO v databázích ICDD nebo COD byl použit jiný standard, který reflektoval tuto podstatnou změnu. Byl použit standard 01-089-4934, jehož hodnota mřížkového parametru v kubické mřížce je 3,9070 Å. Stejný standard byl použit také pro porovnání difrakčního záznamu vzorku STO dopovaného železem. Rozdílně použité standardy korelují s rozdílnými atomovými poloměry dopantů, které jsou zabudovány do základní mřížky. V případě niklu je atomový poloměr 124 pm, v případě yttria je 180 pm a v případě železa 156 pm. Výsledky dosažené rozбором difrakčních závěrů jsou v souladu se závěry různých prací pro dopanty yttria [68] a železa [69].

Vliv typu dopujícího elementu na velikost krystalitů je předveden v grafu na obrázku č. 79 a jeho vliv na mikrodeformace uvnitř základní mřížky STO je uveden v souhrnném grafu na obrázku č. 80. Tato data dosud nebyla v odborné literatuře náležitě prezentována. Jedná se ale o velice důležitá data vzešlá z důkladného rozboru difrakční čáry a její dekonvoluci na Cuchyho a Gaussovo složku. Experimentální zkušenosti a zároveň teoretické úvahy totiž vedou k tomu, že fyzikální rozšíření difrakční čáry způsobené mikrodeformací je Gaussovo typu. Naproti tomu fyzikální rozšíření způsobené malými rozměry krystalitů je Cauchyho typu. V reálných krystalech, stejných jako jsou studované vzorky STO v této práci, se vždy vyskytují oba typy rozšíření čáry. Pro získání obou dat byly použity vztahy [70, 71]

$$\varepsilon = \frac{\beta_G^f}{4 \operatorname{tg} \theta} [-]$$

$$D = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cos \theta} [\text{nm}],$$

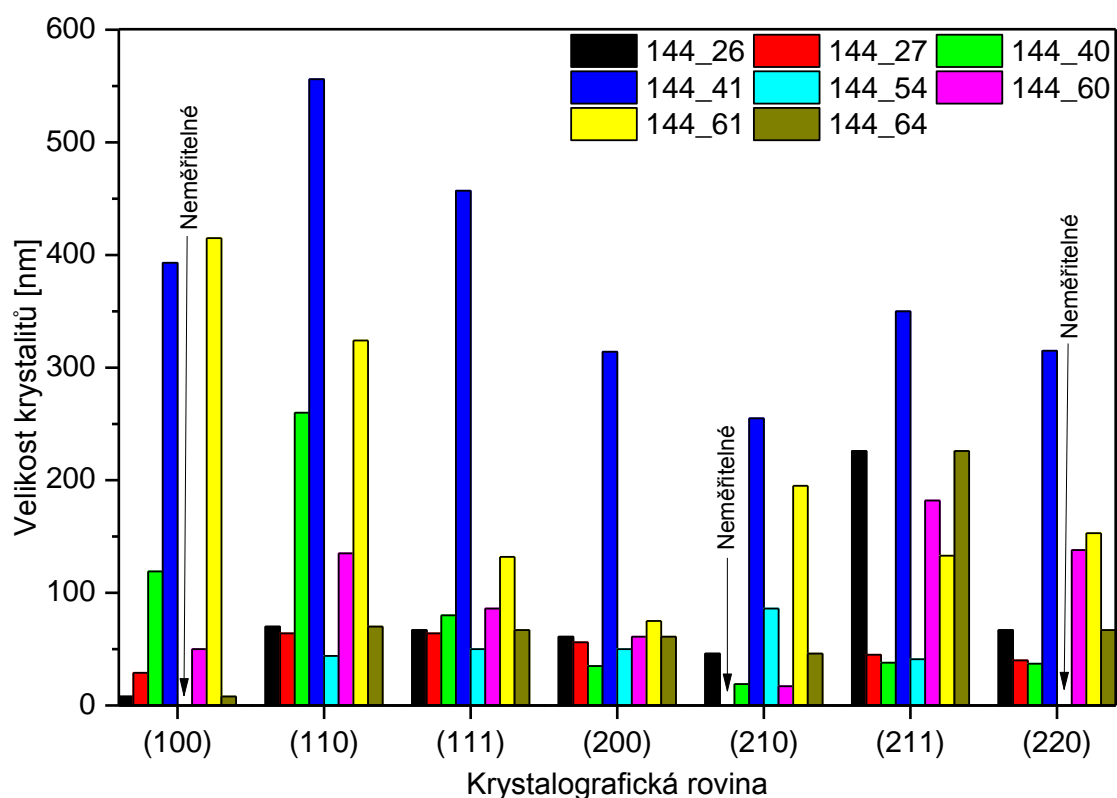
kde  $\beta_G^f$  a  $\beta_C^f$  jsou Gaussova a Cauchyho složka integrální šířky fyzikálního rozšíření difrakční čáry. Ze získaných dat je tak patrný vliv dopantu na velikost krystalitů, kde největší velikost byla u krystalitů vzorku 144\_41, což je vzorek dopovaný 2 peletami niklu a depozicí při průtoku kyslíku depoziční komorou. Naopak nejmenějších krystalitů a tím také jemnozrnnou strukturu tenké vrstvy bylo dosaženo při použití dopantu niklu ve vzorku 144\_26 (2 pelety a obsah dopantu 1,06 at %) a při použití dopantu železa ve vzorku 144\_64 (1 peleta a obsah dopantu 1,27 at %). Porovnáním jednotlivých velikostí krystalitů však lze stanovit závěr, že až u vzorku 144\_41 byly všechny velikosti krystalitů v hodnotách, které jednoznačně signalizují jemnozrnnou strukturu.

Stejný závěr lze vyvodit také z velikostí mikrodeformací uvnitř mřížky STO. Z grafu na obrázku č. 80 je vidět, že vyšších hodnot bylo dosaženo u vzorků, které byly žíhány na vyšší

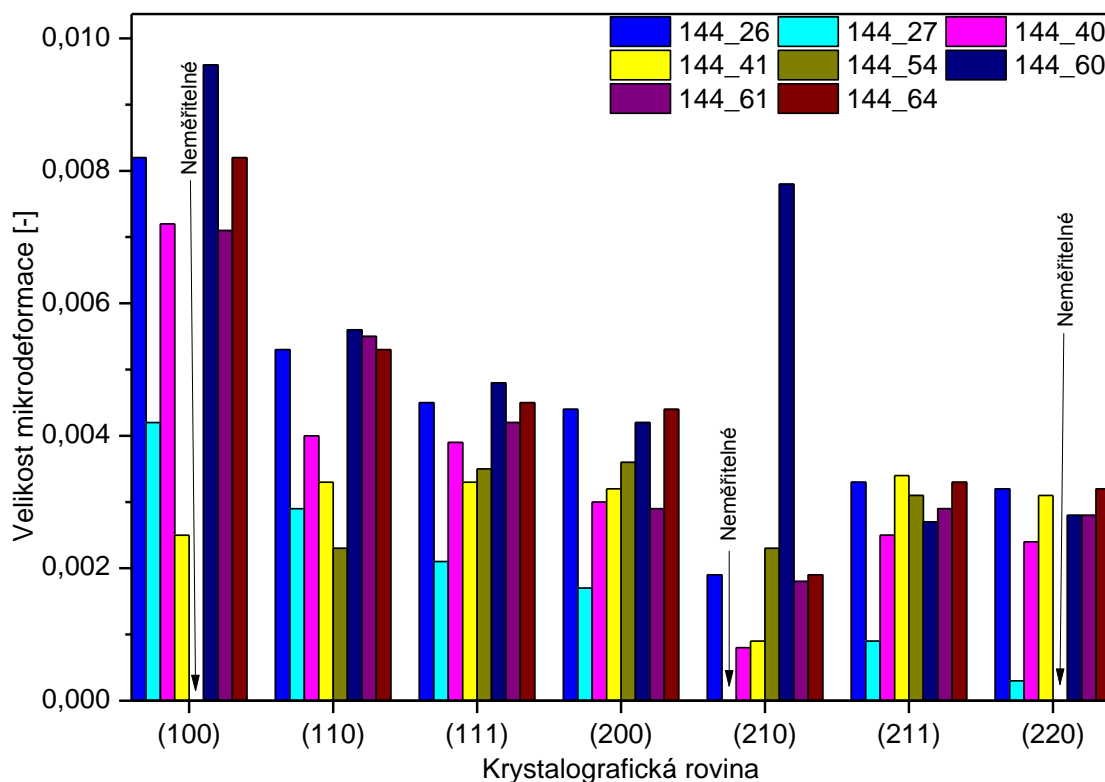


teploty (800 °C). Zde je patrný vliv vnesené tepelné energie do vzorku na vnitřní napětí v základní mřížce. S nižší teplotou je tento efekt menší.

Při zkoumání vzorků v SEM bylo zjištěno, jak již bylo zmíněno výše, praskání povrchu. Nicméně ve struktuře tenkých vrstev bylo zjištěno, že obsahuje značné množství pórů. Pórovitost je velice důležitá materiálová vlastnost tenkých vrstev vhodných a určených pro fotokatalytické aplikace. Ať už se jedná o rozklad vody [66,67,68,69] nebo například výrobu bionafty [72]. U všech vzorků byla při pozorování snímků na kolmém pohledu zjištěna pouze adheze tenké vrstvy k povrchu substrátu. Nebyl zjištěn žádný náznak epitaxního růstu na mezifázovém rozhraní tenká vrstva – substrát.

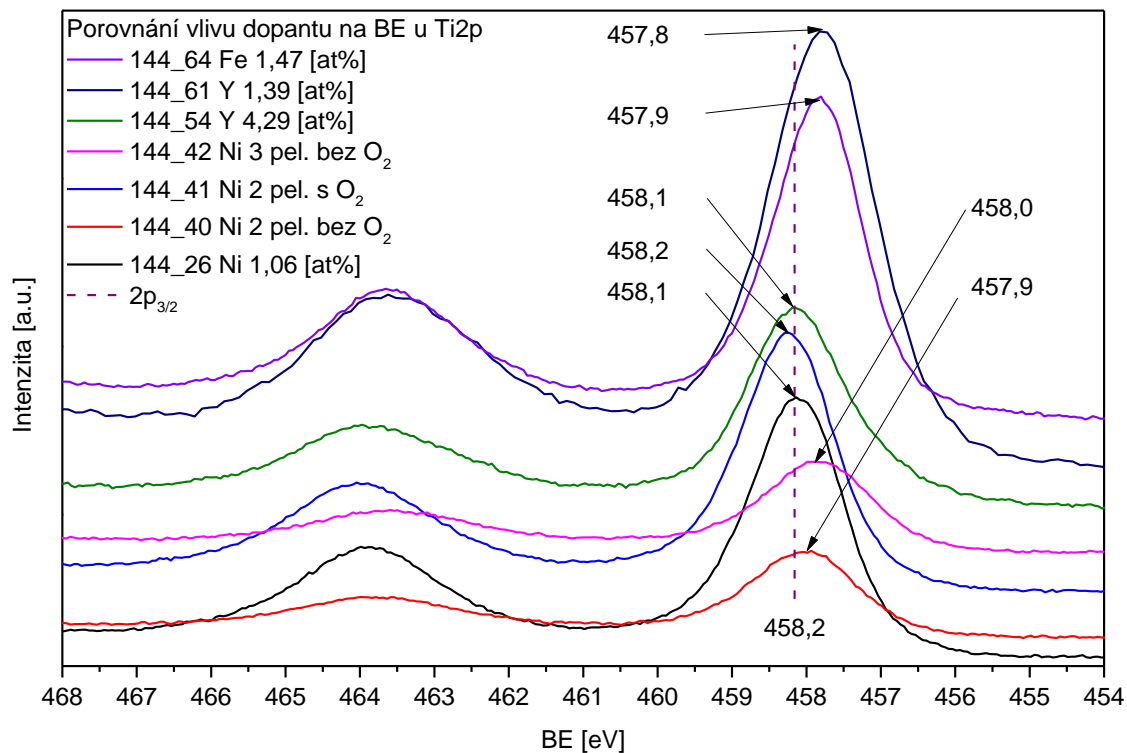


Obrázek č. 79 – Porovnání vlivu množství dopantu na velikost krystalitů u vzorků STO dopovaných různými elementy.



Obrázek č. 80 – Porovnání vlivu množství dopantu na velikost mikronapětí uvnitř krystalografické mřížky u vzorků STO dopovaných různými elementy.

Součástí experimentu bylo zjištění vazebných energií jednotlivých elementů základní mřížky STO a použitých dopantů. Podrobně byly tyto hodnoty popsány v příslušných kapitolách. V diskuzi se zaměřím na vyhodnocení předpokládaného ovlivnění polohy titanového iontu Ti<sup>2+</sup>. Jak je na obrázku č. 81 prokázáno srovnáním s vazebnou energií tohoto titanového iontu v základní mřížce nedopovaného STO, jsou ve všech hodnocených vzorcích patrné posuny této vazebné energie. Vzhledem k tomu, že se předpokládá zabudování dopujícího elementu (Ni, Y, Fe) do struktury základní mřížky, jsou tyto posuny způsobeny právě tímto efektem. V případě zbylých dvou prvků k ovlivnění vazebné energie dochází v minimální míře v řádu setin eV. Porovnáním s literaturou, zabývající se obdobným výzkumem, např. [73], dochází zároveň s tímto ke snížení šířky zakázaného pásu  $E_g$  na hodnotu z hodnoty 3,2 eV na hodnotu 1,8 eV.



Obrázek č. 81 – Porovnání vazebné energie titanu Ti2p v závislosti na použitém dopantu a jeho množství.

## 10. Závěr

Závěrem celé disertační práce je zhodnocení, zda došlo k naplnění základních cílů práce a současně, zda bylo nalezeno řešení problémů, které vyvstaly z postupně prováděného experimentu.

Jak je z vyhodnocených dat patrné, u všech vzorků došlo vlivem dopování elementy Ni, Y a Fe k ovlivnění jak strukturních, tak elektronových vlastností oproti stavu nedopovaného STO. Tímto byl splněn předpoklad a základní cíl celé disertační práce. Použití jednotlivých dopantů pozitivně ovlivňuje strukturní vlastnosti, dochází k zjemnění struktury tenkých vrstev a zároveň vzniku dutin a pórů napříč celou tenkou vrstvou. Tímto je splněn další z cílů ověření vlivu dopantů. Vhodnost vytvořené tenké vrstvy pro fotokatalytické aplikace je přímo ovlivněna přítomností těchto pórů, na nichž dochází k chemické reakci a rozkladu molekul  $H_2O$  na  $H_2$  a  $O$ . Jiným využitím může být, jako bylo uvedeno, například výroba biopaliv.

V rámci práce byla experimentálně stanovena teplota fázové transformace z amorfni fáze vzniklé po magnetronovém naprašování za pokojové teploty na fázi krystalickou. Tento podružný cíl práce vznikl z potřeby řešení prasklin v povrchu tenkých vrstev, který se ukázal jako zásadní pro neprovedení elektrických zkoušek pomocí Hallova jevu. V úvodní fázi experimentu byla historicky zvolena teplota žíhání vzorků  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , až posléze byla experimentálně ověřena teplota fázové transformace  $460 - 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bohužel ani tak nebyl problém s praskáním odstraněn. Po ukončení experimentálních prací na disertaci došlo k upgradu depoziční komory a nyní je možné provést depoziční za zvýšené teploty tak, aby již naprášené vzorky byly plně krystalické a bylo tak odstraněno následné žíhání. Toto bude další fází stále probíhající experimentu. Výsledky pak budou uvedeny v některých z následujících prací, které budou přímo navazovat na tuto disertační práci.

Závěrem lze říci, že tato práce přinese malý posun na cestě vědy k poznání stroncium titanátu a jeho vynikajících vlastností, které lze s výhodou využít v aplikacích, které je možné označit jako „Eco Friendly“ a ty pak pomohou zlepšit podmínky životního prostředí a jeho udržitelnost pro budoucí generace.

## 11. Přínos pro teoretické poznání

V současné době existuje pouze velmi málo odborných prací, které teoreticky porovnávají více než dva dopující prvky a jejich vliv na strukturu základní matrice STO. Pokud už takové práce jsou, jsou zaměřeny na zkoumání vlivu jednou, či dvěma experimentálními metodami. Hlubší pochopení zkoumaného tématu je tak značně ochuzeno o zajímavé závěry z komplexního hodnocení získaných dat několika metod. V rámci této disertační práce bylo proto využito technik XRD analýzy, užití vysokoteplotní komory, SEM, EDS a XPS.

V předložené práci je zkoumán hlavně vliv Ni. Dopování STO tímto prvkem vzniká materiál, který je velice slibný pro využití ve fotokatalytických aplikacích, případně ve fotovoltaických nebo optických aplikacích (po dopování Y, Fe). Právě vliv Ni je velice málo prozkoumán a některé data získané tímto projektem jsou velice cenným přínosem pro poznání STO:Ni<sub>x</sub>.

## 12. Přínos pro praxi

V této disertační práci byly prakticky ověřeny některé závěry stanovené v cílech této disertační práce. Bylo ověřeno, že použití pulzní magnetronové depozice je vhodným nástrojem pro výrobu tenkých vrstev STO, včetně použití dopantů.

Dále bylo ověřeno užití několika experimentálních metod na vzorcích s různým dopujícím prvkem a vzájemné porovnání výsledků, ze kterých lze stanovit jasné závěry. Byla použita různá množství dopujícího prvku a byl detailně zkoumán - v rámci jedné práce - vliv na strukturu různě dopovaných tenkých vrstev.

V neposlední řadě bylo experimentálně ověřeno, že teplota fázové transformace leží na teplotě 460 °C. Experimenty zaměřené tímto směrem zcela v odborné literatuře chybí.

## 13. Další návrh výzkumu v dané oblasti

V první řadě bude po upgradu depoziční komory, kdy bude možné provádět naprašování tenkých vrstev za předem definované teploty, ověřena teplota, při které dojde již v depoziční komoře k plné krystalizaci. Současně bude ověřován stav tenké vrstvy s důrazem na praskání povrchu.

V druhé řadě budou u takto vytvořených vzorků s již použitými dopanty (Ni, Y a Fe) ověřeny elektrické vlastnosti. Třetí částí bude použití dalšího dopantu k vylepšení strukturních a elektronových vlastností STO. V současné době je plánováno pro tyto účely využití chromu. Jak ukazují počáteční studie, je dopováním tohoto prvku možné vytvořit materiál STO:Cr<sub>x</sub>, který by měl být využitelný pro aplikace s kvantovými přepínači. Výsledky pak budou uvedeny v některých z následujících prací, které budou přímo navazovat na tuto disertační práci.



## Reference

1. Richard J. D. Tilley, *Perovskites: Structure-Property Relationships*, First edition, 2016, ISBN: 978-1-118-93566-8
2. A. Zahedi. Solar photovoltaic (PV) energy latest developments in the building integrated and hybrid PV systems. *Renewable Energy*, 31(5):711–718, apr 2006
3. A. Shah; Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 285(5428): 692–698, jul 1999
4. D. Tiwari, S. Dunn; Photochemistry on a polarisable semi-conductor: what do we understand today? *Journal of Materials Science*, 44(19):5063–5079, oct 2009
5. Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, J Huang; Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *J. Mater. Chem. A*, 2(17):6027–6041, 2014
6. M. R. Morris, S. R. Pendlebury, J. Hong, S. Dunn, J. R. Durrant; Effect of internal electric fields on charge carrier dynamics in a ferroelectric material for solar energy conversion. *Advanced Materials*, 28(33):7123–7128, jun 2016
7. G. Y. Gou, J. W. Bennett, H. Takenaka, and A. M. Rappe; Post density functional theoretical studies of highly polar semiconductive  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_3$  solid solutions: Effects of cation arrangement on band gap. *Physical Review B*, 83(20), may 2011
8. X. Wu, X. Wang, J. Li, G. Zhang, G; Boosting molecular oxygen activation of  $\text{SrTiO}_3$  by engineering exposed facets for highly efficient photocatalytic oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. 5(45), 23822–23830
9. J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang; Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped  $\text{SrTiO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 179(12):3704–3708, dec 2006
10. H. W. Jang, A. Kumar, S. Denev, M. D. Biegalski, P. Maksymovych, C. W. Bark, C. T. Nelson, C. M. Folkman, S. H. Baek, N. Balke, C. M. Brooks, D. A. Tenne, D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, S. V. Kalinin, V. Gopalan, C. B. Eom; Ferroelectricity in strain-free  $\text{SrTiO}_3$  thin films. *Physical Review Letters*, 104(19), may 2010.
11. F. W. Lytle, “X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate”, *Journal of Applied Physics*, 1964, 35, 2212–2215
12. M. Johnsson, P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, Stockholm, Sweden
13. A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.*, B28, 3384–3392 (1972); *Acta Crystallogr.*, A31, 756–762 (1972)
14. Liu, Y. K., Wong, H. F., Lam, K. K., Mak, C. L., & Leung, C. W. (2019). Tuning ferromagnetic properties of  $\text{LaMnO}_3$  films by oxygen vacancies and strain. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 481, 85–92
15. Blundell, S., Exchange and ordering, *The European School on Magnetism*, [online]. 2011 [cit. 2020-22-06]. Dostupné z: <http://magnetism.eu/esm/2011/slides/blundellslides1.pdf>.
16. Tokura, Y. (2007). "Multiferroics – toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid". *J. Mag. Mag. Mat.* 310 (2): 1145–1150
17. Cheong, S.-W., & Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6(1), 13–20
18. Aldebaran Group for Astrophysics, Tabulky-spektrum, [online – cit. 2020-06-07], dostupné z: [https://www.aldebaran.cz/tabulky/tb\\_spektrum.php](https://www.aldebaran.cz/tabulky/tb_spektrum.php)
19. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography – Introduction, Examples and Solved Problems*, 2011, ISBN: 978-3-642-16634-1

20. V. Valvoda, Rentgenová strukturní analýza, Univerzita Karlova v Praze, první vydání, 1982, ISBN: 1014-3559
21. I. Kraus, Úvod do strukturní rentgenografie, Academia, první vydání, 1985, ISBN: 21-014-85
22. M. Netrvalová, Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, 2012
23. K. Mašek, P. Bábtor, Metody povrchové a tenkovrstvé analýzy prvkového složení (XPS, AES, SIMS), difrakce elektronů, 2011, Material structure, vol. 18, no 4
24. A. Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtet betreffenden heuristischen gesichtspunkt. Annalen der Physik, 322(6):132–148, 1905
25. I. Harald, L. Hans; Solid-States Physics – An Introduction to Principle of Material Science, Springer 2009, ISBN 978-3-540-93804-0
26. Green, MA, Dunlop, ED, Hohl-Ebinger, J, et al. Solar cell efficiency tables (Version 60). Prog Photovolt Res Appl. 2022; 30(7): 687-701
27. T. Kirchartz, et al., Classification of solar cells according to mechanisms of charge separation and charge collection, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (6) (2015) 4007-4014
28. M. Edoff, Thin film solar cells: research in an industrial perspective, Ambio 41 (Suppl. 2) (2012) 112-118
29. D. Devilliers; Semiconductor Photocatalysis, Energieia, 2006, vol. 17, p. 3.
30. M.M. Mahlambi, C.J. Ngila, B.B. Mamba; Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review. Journal of Nanomaterials, 2015, 1–29
31. L. Wang, Z. Wang, D. Wang, X. Shi, H. Song, X. Gao; The photocatalysis and mechanism of new SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Solid State Sciences, 2018, 31, 85–90
32. F. Li, K. Yu, L.-L. Lou, Z. Su, S. Liu; Theoretical and experimental study of La/Ni co-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst. Materials Science and Engineering: B, 2010, 172(2), 136–141
33. C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, Q. Yao; Highly active SrTiO<sub>3</sub> for visible light photocatalysis: A first-principles prediction. Solid State Communications, 2014, 181, 5–8
34. Z. Jansa, L. Prusakova, F. Alarab, P. Sutta; Structural analysis of Ni-doped SrTiO<sub>3</sub>: XRD study, AIP Conference Proceedings 2131(1):020022, July 2019
35. Yisheng X., Yaoheng. L., Qionqiong H., Ruoling X., Dongchu CH., Xuejun X., Huawen H.; Review of doping SrTiO<sub>3</sub> for photocatalytic applications, Bull. Mater. Sci. (2023) 46:6, August 2022
36. Aboub Z., Daoudi B., Boukraa A., Theoretical study of Ni doping SrTiO<sub>3</sub> using a density functional theory, AIMS Material Science, 7(6): 902-910, 22-12-2020
37. F. Alarab, J. Minar, L. Prusakova, P. Sutta, R. Medlin, O. Heckmann, C. Richter, K. Hricovini; Study and characterization of SrTiO<sub>3</sub> surface, AIP Conference Proceedings 1996(1):020001, August 2018
38. I. A. Sluchinskaya, A. I. Lebedev, and A. Erko, Structural position and charge state of nickel in SrTiO<sub>3</sub>, Physics of the Solid State, 2014, 56, 449
39. Alarab, F, Hricovini, K; Leikert, B; Nicolai, L; Fanciulli, M; Heckmann, O; Richter, C; Prusakova, L; Jansa, Z; et al.; Photoemission study of pristine and Ni-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films, Phys. Rev. B 104, 18 October 2021



40. Putri Y.E., Muharmi M., Wendari T.P., Wellia D.V.; Growth of SrTiO<sub>3</sub> thin film on a glass substrate by the sol-gel-assisted hydrothermal method, *Surfaces and Interfaces*, Volume 40, August 2023, 103026
41. Chunli D., Hanxing L., Hua H., Minghe C., Zhonghua Y., Haiwu Z.; Dielectric, ferroelectric properties and photoconductivity effect of sol-gel grown SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin film heterostructure, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 11, 1 August 2018, Pages 12157-12161
42. Jansa, Z; Prušáková, L; Alarab, F; Šutta, P; Minár, J. Structural analysis of Ni-doped SrTiO<sub>3</sub>: XRD study. *AIP Conference Proceedings* 2131. July-2019
43. Fu, Q. X., Mi, S. B., Wessel, E., & Tietz, F. (2008). Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(4), 811–820.
44. Obara, H., Yamamoto, A., Lee, C.-H., Kobayashi, K., Matsumoto, A., & Funahashi, R. (2004). Thermoelectric Properties of Y-Doped Polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(No. 4B), L540–L542.
45. Wang, J; Li, N; Tang, Y; He, Y; Shan, K. Visible light photocatalytic performance of Y-Fe co-doped with SrTiO<sub>3</sub> perovskite powder. *International journal of electrochemical science*. 11-2022, 22111
46. Wang, YQ; Liu, Y; Zhang, MX; Min, FF. *Chinese journal of structural chemistry*, volume 37, issue 7, page 1025-1036, Jun 2018
47. Ying, Z., Chen, S., Peng, T., Li, R., & Zhang, J. (2019). Fabrication of Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst with enhanced dinitrogen photofixation performance. *European Journal of Inorganic Chemistry*
48. Szade, J., Szot, K., Kulpa, M., Kubacki, J., Lenser, C., Dittmann, R., & Waser, R. (2011). Electronic structure of epitaxial Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Phase Transitions*, 84(5-6), 489–500
49. Karlík, M; Úvod do transmisní elektronové mikroskopie. 2011, ISBN 978-80-01-04729-3
50. Fyzikální ústav Akademie věd České republiky, Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů, [online – cit. 2023-08-25], dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
51. Murakami S, Nagaosa N.. Spin Hall Effect. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 2011, 222–278.
52. Sinova J., Valanzuela S.O., Wunderlich J., Back C.H., Jungwirth T. Spin Hall effect, arXiv Cornell University 2014
53. Pilleux, M. E., Grahmann, C. R., & Fuenzalida, V. M. (1994). Hydrothermal Strontium Titanate Films on Titanium: An XPS and AES Depth-Profiling Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(6), 1601–1604
54. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronic Division, USA, 1992, ISBN: 0-9627026-2-5

55. Vasquez, RP (1992). SrTiO<sub>3</sub> od XPS. *Surface Science Spectra*, 1(1), 129–135
56. Aas, N., Pringle, T. J., & Bowker, M. (1994). Adsorption and decomposition of methanol on TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and SrO. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(7), 1015
57. Vasquez RP, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 56, 217 (1991)
58. Murata, M., Wakino, K., & Ikeda, S. (1975). X-ray photoelectron spectroscopic study of perovskite titanates and related compounds: An example of the effect of polarization on chemical shifts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 6(5), 459–464
59. Nefedov V.I., Gati D., Dzhurinskii, B.F., Sergushin N.P., Salyn Y.V., *Zhurnal Neorganicheskoi KHIMII*, 2307 (1975)
60. Uwamino Y., Ishizuka Y., Yamatera H., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 34, 69 (1984)
61. Allen GC, Curtis MT, Hooper AJ, Tucker PM, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction* 1525 (1974)
62. SHALVOY, R. (1979). Characterization of coprecipitated nickel on silica methanation catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 56(3), 336–348
63. Lian K.K., Kirk D.W., Thorpe S.J., *Journal of the Electrochemical Society* 142, 3704 (1995)
64. Dann, S. E., Weller, M. T., & Currie, D. B. (1991). The synthesis and structure of Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 92(1), 237–240
65. Allen GC, Curtis MT, Hooper AJ, Tucker PM, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction* 1525 (1974)
66. Mizera, A., & Drożdż, E. (2020). Studies on structural, redox and electrical properties of Ni-doped strontium titanate materials. *Ceramics International*.
67. S. M. Zanetti S.M., Leite E.R., Longo I E., Varela J.A.; Cracks Developed During SrTiO<sub>3</sub> Thin-film Preparation from Polymeric Precursors, *Appl. Organometal. Chem.* 13, 373–382 (1999)
68. Tihiti M., Ibrahim J.E.F.M., Kurovics E., Gömze L.A.; Study of the Structure, Microstructure and Temperature Dependent Thermal Conductivity Properties of SrTiO<sub>3</sub>: via Y<sup>3+</sup>Substitution, *Journal of Nano Research*, Volume 69, Page33-42
69. Sedeek, K., Said, S. A., Amer, T. Z., Makram, N., & Hantour, H. (2018). Band Gap Tuning in NanoCrystalline SrTi<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2.968</sub> Perovskite Type for Photocatalytic and Photovoltaic Applications. *Ceramics International*.
70. R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, *Surface Engineering*, 3(4), 331, 1987
71. R. Delhez, Th. H. De Keijser, and E. J. Mittemeijer, *Fresenius Z. Anal.Chem.* 312, 1-16, 1982
72. Ying L., Shengli N., Yanan H., Wenbo Z., Jun W., Jiangwei L.; Role of oxygen vacancy on activity of Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite bifunctional catalysts for biodiesel production, *Renewable Energy*, Volume 199, November 2022, Pages 1258-1271
73. Jia, A., Su, Z., Lou, L.-L., & Liu, S. (2010). Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Solid State Sciences*, 12(7), 1140–1145

## Seznam obrázků

1. Idealizovaná struktura SrTiO<sub>3</sub>, a) pozice atomů s kationtem Sr<sup>2+</sup> v počátku mříže, b) oktaedr TiO<sub>6</sub> uvnitř polyedru, c) pozice atomů s kationtem Ti<sup>4+</sup> v počátku mříže, d) polyedrický rámeček TiO<sub>6</sub> oktaedrů s kationtem Sr<sup>2+</sup> v centru buňky
2. Posunutí kationtu ve struktuře oktaedru BX<sub>6</sub> podél a) čtyřčetné, b) trojčetné a c) dvojčetné osy symetrie
3. Natočení oktaedru BX<sub>6</sub> kolem a) čtyř-, b) dvou a c) trojčetné osy symetrie
4. Jahn-Tellerův efekt na zkreslení energetické hladiny d-elektronu kationtu B v oktaedru BX<sub>6</sub>
5. a) Změna mříže z vysokoteplotní kubické struktury BaTiO<sub>3</sub> na tetragonální, b) směry posunutí v tetragonální mříži
6. Schematické tvary hysterezních křivek Perovskitů a) typická křivka s body P<sub>r</sub>, P<sub>s</sub> a E<sub>c</sub>, b) křivka monokrystalu Perovskitu, c) tvar Perovskitu se střední velikostí zrn, d) tvar křivky jemnozrné struktury
7. Supervýměna dle pravidel GKA: a) mezi částečně zaplněnými orbitaly ve směru 180°, b) ve směru 90°, c) mezi částečně zaplněným a prázdným orbitalem
8. Složení elektromagnetického pole
9. Elektromagnetické spektrum
10. Schéma rentgenové lampy a) se zatavenou a b) s rotační anodou
11. Rentgenové spektrum Ag anody
12. Rozptyl na lineární řadě atomů
13. Difrakční kužele pro difraktující atomy
14. Odvození Braggova zákona
15. Symetrická geometrie
16. Asymetrická geometrie
17. Schéma fotoemisní spektroskopie
18. Schéma experimentálního přístroje pro měření PES
19. Rozdělení fotovoltaických technologií
20. Mechanismus fotokatalýzy
21. Vliv množství dopantu Ni na velikost koherentně difraktujících oblastí
22. Posunutí difrakční linie (110) vlivem dopantu Ni
23. Porovnání rozložení objemových pásem a) čistého STO a b) dopovaného STO s lokalizovanými pásy nečistot v horní části valenčního pásma
24. a) Schéma depoziční komory TF 600 BOC Edwards, b) depoziční aparatura TF600 BOC Edwards
25. Práškový difraktometr Panalytical X'Pert Pro pro analýzu rentgenové difrakce
26. Druhy generovaných signálů, které vznikají po interakci primárního elektronového svazku se vzorkem ve skenovacím elektronovém mikroskopu
27. Skenovací elektronový mikroskop JSM-7600F JEOL
28. Difraktogram vzorků nedopovaného SrTiO<sub>3</sub>. V části a) je uveden difraktogram vzorku vyrobeného v roce 2018, v části b) potom overlay vzorků z let 2018 a 2022, který dokazuje, že výchozí materiál pro výrobu dopovaných vzorků je shodný

29. Overlay difrakčních záznamů vzorků 144\_26-29 a 144\_31 ( $\text{SrTiO}_3$  dop Ni) ve stavu as-deposited. Na záznamech je patrná počáteční krystalizace  $\text{SrTiO}_3$  a stále přítomná amorfni fáze
30. Difrakční záznam vzorku 144\_26 s obsahem Ni ve struktuře 1.06 at %, na záznamu je patrné, že se ve struktuře objevuje nejmenší množství doprovodných fází (bude vysvětleno na následujícím obrázku – overlay)
31. Difrakční záznam vzorku 144\_27 s obsahem Ni ve struktuře 4,43 at %, na záznamu je patrné, že se ve struktuře objevuje fáze oxidu niklu
32. Difrakční záznam vzorku 144\_28 s obsahem Ni ve struktuře 0,81 at %, na záznamu je patrné, že se ve struktuře je patrná změna orientace dopovaného STO
33. Overlay difrakčních záznamů vzorku 144\_26 – 29 a 144\_30 ve stavu po vyžhání, který dokumentuje rozdílný vliv na výslednou strukturu vzorků STO dop Ni při různém obsahu dopantu
34. Závislost množství dopantu niklu na vzniku napětí v mřížce STO a posunu difrakční linie roviny (110)
35. Vyhodnocení difraktogramu vzorku 144\_40 (2 Ni pelety), vytvořeno bez průtoku vzduchu, vyznačené hodnoty FWHM (Full Width at Half Maximum)
36. Vyhodnocení difraktogramu vzorku 144\_41 (2 Ni pelety), vytvořeno s průtokem vzduchu  $\text{O}_2 = 1,75$  [sccm], vyznačené hodnoty FWHM
37. Overlay difraktogramů vzorků 144\_36-44 (144\_37,40, 42 bez průtoku  $\text{O}_2$ , jen různé množství Ni viz. tabulka)
38. Závislost množství dopantu niklu na vzniku napětí v mřížce STO dopovaného niklem a posunu difrakční linie roviny (110) – vzorky 144\_36 – 44
39. Grafické znázornění závislosti množství dopantu a přítomnosti průtoku  $\text{O}_2$  na velikosti krystalitů a velikosti mikrodeformací uvnitř mřížky
40. Šikmý pohled pod úhlem  $45^\circ$ , patrné praskliny v povrchu tenké vrstvy. Patrná dobrá adheze k povrchu substrátu
41. Detail struktury tenké vrstvy, včetně pórů ve struktuře
42. Šikmý pohled pod úhlem  $45^\circ$ , praskliny v tenké vrstvě, popraskaný povrch, výdutě ve vrstvě
43. Detail špatné adheze tenké vrstvy k substrátu a prasklin ve vrstvě
44. Pohled pod úhle  $45^\circ$ , zvětšení 35 000x, patrné slabé praskliny v povrchu tenké vrstvy, fragmenty ve vrstvě faze SrO
45. Kolmý řez vzorku 144\_41 STO dop Ni, zvětšení 40 000x, tloušťka vrstvy 200 nm
46. Řez pod úhle  $45^\circ$ , zvětšení 60 000x, patrné slabé praskliny v povrchu tenké vrstvy z důvodu tepelného ovlivnění
47. Kolmý řez vzorku 144\_42 STO dop Ni, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 200 nm
48. Řez pod úhle  $45^\circ$ , zvětšení 30 000x, patrné slabé praskliny v povrchu tenké vrstvy z důvodu tepelného ovlivnění
49. XPS spektrum vzorku 144\_26, energie svazku 148,6 eV při pokojové teplotě
50. XPS spektrum vzorku 144\_40, energie svazku 148,6 eV při pokojové teplotě
51. XPS spectrum vzorku 144\_41, energie svazku 1486,6 eV při pokojové teplotě
52. XPS spectrum vzorku 144\_42, energie svazku 1486,6 eV při pokojové teplotě
53. Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_26, 27, 40, 41 na velikost krystalitů

54. Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_26, 27, 40, 41 na velikost napětí uvnitř krystalografické mřížky
55. Overlay difrakčních záznamů vzorků STO dopovaných ytrem, na záznamech jsou u všech vzorků patrné pouze amorfní fáze as-deposited tenké vrstvy, náznaky počínající krystalizace prvních fází  $\text{TiO}$  a  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , dále v záznamu přítomny Laueho píky pocházející ze substrátu
56. Časová osa žíhání vzorků první serie STO dopovaného ytrem
57. Difrakční záznam vzorku 144\_54, přítomné různé fáze STO, YTO a doprovodná fáze  $\text{TiO}$ , červeně vyznačen použitý standard čistého STO
58. Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_60 (STO dopované Y) s vyznačením standartních poloh nedopovaného kubického STO (červená barva)
59. Vyhodnocení difrakčního záznamu měření vzorku 144\_61 po žíhání na teplotu  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , do záznamu je vložen použitý standard čistého STO
60. Časová osa žíhání vzorku STO dopovaného ytrem 144\_61 s maximální teplotou  $500\text{ }^\circ\text{C}$
61. Vyhodnocení difrakčního záznamu měření vzorku 144\_61 po žíhání na teplotu  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , do záznamu je vložen použitý standard čistého STO, nižší teplota žíhání byla použita pro odstranění popraskání povrchu vzorku
62. Kolmý řez vzorku 144\_54 STO dop Y, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 400 nm
63. Řez pod úhlem  $45^\circ$  vzorku 144\_54 STO dop Y, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 400 nm
64. Kolmý pohled na lomovou plochu vzorku 144\_60, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 400 nm, vyžeháno na  $700\text{ }^\circ\text{C}$
65. Detailní pohled pod úhlem  $45^\circ$  se zvětšením 100.000 x na lomovou plochu vzorku 144\_60 vyžehaný na teplotu  $700\text{ }^\circ\text{C}$
66. Kolmý řez vzorku 144\_61 STO dop Y, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 400 nm
67. Řez pod úhlem  $45^\circ$ , zvětšení 30 000x, patrné popraskání povrchu tenké vrstvy z důvodu tepelného ovlivnění
68. XPS spectrum vzorku 144\_54, energie svazku 1253,6 eV při pokojové teplotě
69. XPS spectrum vzorku 144\_61, energie svazku 1253,6 eV při pokojové teplotě
70. Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_54, 60, 61 (STO dopovaného ytrem) na velikost krystalitů
71. Porovnání vlivu množství dopantu vzorků 144\_54, 60, 61 (STO dopovaného ytrem) na velikost napětí uvnitř krystalografické mřížky
72. Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_63 dopovaného Fe ve stavu as deposited
73. Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_64 dopovaného Fe ve stavu as deposited
74. Vyhodnocený difraktogram vzorku 144\_64 (STO dopované Fe) s vyznačením standartních poloh nedopovaného kubického STO (červená barva)
75. Kolmý řez vzorku 144\_64 STO dop Fe, zvětšení 50 000x, tloušťka vrstvy 345 nm
76. Řez pod úhlem  $45^\circ$ , zvětšení 30 000x, patrné popraskání povrchu tenké vrstvy z důvodu tepelného ovlivnění, zvýrazněný detail je uveden na obrázku č. ???
77. Detail předchozího snímku, zvětšení 200 000x, patrné jednotlivé vrstvy růstu tenkého filmu STO dopovaného Fe
78. XPS spectrum vzorku 144\_64, energie svazku 1253,6 eV při pokojové teplotě

79. Porovnání vlivu množství dopantu na velikost krystalitů u vzorků STO dopovaných různými elementy
80. Porovnání vlivu množství dopantu na velikost mikronapětí uvnitř krystalografické mřížky u vzorků STO dopovaných různými elementy
81. Porovnání vazebné energie titanu Ti2p v závislosti na použitém dopantu a jeho množství

## Seznam tabulek

1. Tabulka použitých vzorků v disertační práci
2. Tabulka hodnot naměřených a standardních úhlů  $2\theta$  nedopovaného SrTiO<sub>3</sub>, včetně uvedení vypočtených hodnot velikosti krystalitů a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky
3. Seznam vzorků první série STO:Ni<sub>x</sub>, jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy vzorků
4. Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_26 (dopovaného Ni) po vyžhání na teplotu 900°C
5. Porovnání velikosti krystalitů u vybraných krystalografických rovin u vybraných vzorků, hodnoty jsou uvedeny v [nm]
6. Seznam vzorků druhé série STO:Ni<sub>x</sub>, včetně depozičních parametrů
7. Porovnání velikosti FWHM a maximální intenzity krystalografických rovin (110) a (220) vztažených k průtoku O<sub>2</sub> a počtu pelet dopantu niklu
8. Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_40 bez průtoku O<sub>2</sub> po vyžhání na teplotu 900°C
9. Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_41 s průtokem O<sub>2</sub> = 1,75 [sccm] po vyžhání na teplotu 900°C
10. Seznam vzorků první série ytrem dopovaného STO, jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy vzorků
11. Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_54
12. Seznam vzorků druhé série ytrem dopovaného STO, jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy vzorků
13. Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_60 (dopovaného Y) po vyžhání na teplotu 700°C
14. Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_61 (dopovaného Y) po vyžhání na 500 °C
15. Seznam vzorků železem dopovaného STO, jsou uvedeny depoziční podmínky přípravy vzorků
16. Vyhodnocené velikosti odchylky poloh difrakčních maxim, intensity, krystalitů (koherentně difraktujících oblastí) a mikrodeformací uvnitř krystalové mřížky vzorku 144\_64 (dopovaného Fe) po vyžhání