

## تأثیر دما بر روی خواص نوری و توپوگرافی لایه‌های نازک $ZrO_2$ تهیه شده به روش کند و پاش مغناطیسی بسامد رادیویی RF

رضا شکوری<sup>۱</sup>، الهه نحوی فرد<sup>۱</sup>، صادق میری<sup>۲</sup> و نگین طالبانی<sup>۱</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

۲. بخش لایه نشانی، مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران

پست الکترونیکی: shakouri@sci.ikiu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۳/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۱۱/۰۴)

### چکیده

در این مقاله لایه نازک  $ZrO_2$  با استفاده از روش کند و پاش مغناطیسی RF روی زیرلایه از جنس شیشه رشد داده شدند. در سه آزمایش جداگانه، سه نمونه لایه  $ZrO_2$  در دماهای متفاوت تهیه شدند. سه دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (دمای آزمایشگاه)، دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برای سه نمونه انتخاب شدند. به جز دما پارامترهای دیگر نظیر فشار، آهنگ رشد لایه، فاصله زیرلایه تا هدف و بازه زمانی لایه‌نشانی برای هر سه نمونه یکسان بودند. خصوصیات اپتیکی و ریخت‌شناسی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. ریخت‌شناسی نمونه‌ها به وسیله تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی AFM و میزان شدت عبور نور با استفاده از دستگاه طیف سنج نوری انجام گرفت. همچنین ثابت‌های اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور آنها محاسبه شدند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند اثر دما به خصوص بر ویژگی‌های اپتیکی لایه‌ها مشهود است. با افزایش دما از دمای محیط آزمایشگاه تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، ضریب شکست از  $n = 2/11$  تا  $n = 2/18$  تغییر می‌کند. افزون بر این، افزایش دما باعث افزایش جذب لایه می‌شود ریخت‌شناسی لایه‌ها نیز با دما به طور نسبتاً محسوسی تغییر می‌کنند. متوسط زبری هر سه نمونه کمتر از نیم نانومتر است.

**واژه‌های کلیدی:** لایه نازک زیرکونیم دی اکسید، کند و پاش مغناطیسی، ریخت‌شناسی لایه، ویژگی‌های اپتیکی

### ۱. مقدمه

موجی  $12m\mu - 340nm$  شفاف است [۱ و ۲]. در بین لایه‌های اکسید فلزی لایه نازک  $ZrO_2$  کاربردهای گسترده‌ای دارد از جمله آینه‌های لیزر، فیلترهای تداخلی با پهنای باند زیاد و ... همچنین لایه  $ZrO_2$  توجه بسیاری از محققین را به علت دارا بودن خصوصیات مانده مقاومت بالا در برابر اکسید شدن، نقطه

لایه‌های اکسید فلزی نظیر  $TiO_2$ ،  $Ta_2O_5$ ،  $ZrO_2$  و ... در صنعت اپتیک، لیزر و الکترونیک کاربردهای متنوعی دارند. لایه‌های نازک این مواد به لحاظ اپتیکی در ناحیه مرئی و فروسرخ شفاف هستند. لایه نازک زیرکونیم دی اکسید ( $ZrO_2$ ) در بازه طول

تاثیر زیادی روی لایه‌های تهیه شده به این روش دارد. برای کاربردهای اپتیکی، شفافیت و همگنی لایه‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. در طراحی صافی‌های اپتیکی، می‌توان از  $ZrO_2$  به عنوان یک ماده با ضریب شکست بالا استفاده کرد.

دمای زیرلایه در حین رشد لایه نقش موثری در ویژگی‌های مکانیکی، اپتیکی و ریخت‌شناسی لایه دارد. تفاوت ضریب انبساط گرمایی لایه و زیرلایه موجب ایجاد تنش در لایه می‌شود. از طرف دیگر، افزایش دمای زیرلایه می‌تواند باعث افزایش جنبش بیشتر مولکول‌ها بر روی زیرلایه شود که این به نوبه خود مانع تشکیل ساختار ستونی لایه می‌شود. در این مقاله روش کند و پاش مغناطیسی برای تهیه لایه  $ZrO_2$  به کار رفته است. زیرلایه‌ها از جنس شیشه موسوم به BKV هستند. با توجه به این که فرایند کند و پاش مبتنی بر ایجاد پلاسما و بمباران سطح هدف به کمک یون است، فشار محیط کند و پاش در محدوده  $10^{-2}$  تا  $10^{-3}$  Torr است؛ زیرا در فشارهای پایین‌تر از این محدوده فرایند کند و پاش رخ نمی‌دهد. در برخی مقالات اثر فشار بر ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری لایه بررسی شده است [۶ و ۷]. پارامتر مهم دیگر که بر خواص لایه موثر است دمای زیرلایه است. در این تحقیق سه نمونه لایه  $ZrO_2$  در فشار و در زمان رشد یکسان ولی در دماهای متفاوت تهیه شده است. برای تحلیل لایه‌ها تصاویر نیروی اتمی و طیف عبور آنها اندازه‌گیری شده‌اند. نتایج اندازه‌گیری تحلیل شدند و با نتایج برخی از مقالات مقایسه شدند.

## ۲. جزئیات تجربی

هدف  $ZrO_2$  به شکل قرص با قطر ۱۰۰ میلیمتر، و ضخامت ۳ میلیمتر است. زیرلایه‌ها از جنس شیشه به شکل قرص با ضخامت ۳ میلیمتر و قطر ۲۰ میلیمتر بودند. فاصله زیرلایه تا هدف ۱۴ سانتیمتر بود. ابتدا خلأ مخزن توسط پمپ روتاری تا فشار  $5 \times 10^{-6}$  Torr کاهش یافت سپس با یک پمپ توربومولکولار فشار نهایی به  $5 \times 10^{-6}$  Torr رسید. قبل از قرار دادن زیرلایه درون مخزن با استفاده از استون و آب شستشو و توسط گاز نیتروژن خشک شدند. قبل از شروع فرایند

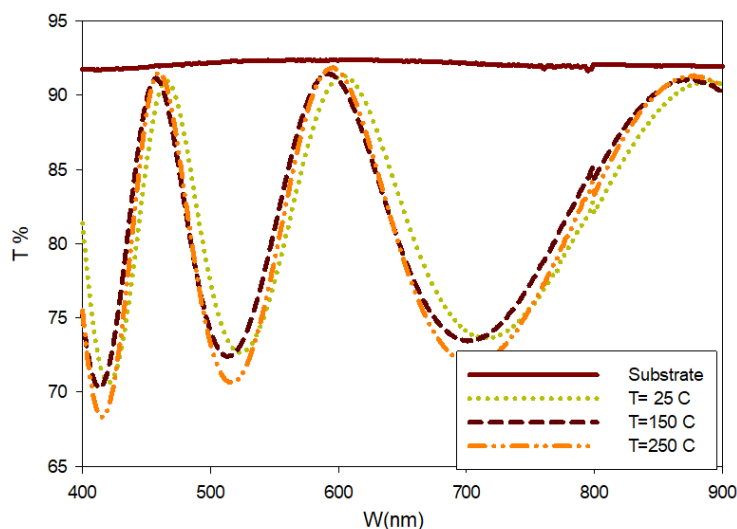
ذوب بالا و پایداری گرمایی بسیار خوب، به خود جلب کرده است. از طرف دیگر نقطه ذوب بالای  $ZrO_2$  که ۲۷۱۵ درجه سانتی‌گراد است برخی محدودیت‌ها را در تولید لایه نازک این ماده با روش انباشت بخار فیزیکی ایجاد کرده است. به عنوان مثال ماده  $ZrO_2$  را نمی‌توان با عبور جریان از بوتۀ تنگستن (تبخیر مقاومتی) تبخیر و لایه نشانی کرد. اخیراً کاربرد لایه  $ZrO_2$  در توسعه نسل جدیدی از حافظه‌های کامپیوتری در دست مطالعه است [۳].

گاف نواری پهن  $ZrO_2$  حدود ۵ الکترون ولت، باعث شده است که از آن به عنوان یک ماده عایق الکتریکی استفاده شود. افزون بر این، خواصی نظیر جذب کم، ضریب شکست بالا، شفاف بودن در یک گستره پهن طیفی طول موجی، منجر به کاربرد لایه  $ZrO_2$  در صنعت اپتیک و لیزر شده است. ویژگی‌های کیفی لایه‌های نازک دی‌اکسید زیرکونیم به روش و شرایط تولید لایه بستگی دارد [۴ و ۵]. در روش انباشت بخار فیزیکی که لایه نازک هر ماده در خلأ تبخیر می‌شود پارامتر فشار، نرخ انباشت و دمای زیرلایه سه پارامتر موثر در ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری لایه تولید شده است. معمولاً  $ZrO_2$  نظیر بیشتر اکسیدهای فلزی در حین تبخیر شدن تجزیه می‌شود و لذا تزریق اکسیژن به محیط تولید لایه، ضروری است. از طرفی، تزریق اکسیژن به محیط موجب افزایش فشار می‌شود و این به نوبه خود برخورد ذرات را در محیط افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر افزایش فشار باعث کاهش مسیر آزاد میانگین بین دو برخورد می‌شود. برخورد ذرات موجب کاهش انرژی ذرات تبخیر شونده می‌شود که این امر بر ویژگی‌های لایه تاثیر گذار است.

از میان روش‌های مختلف لایه نشانی این ماده، روش‌های مبتنی بر انباشت تحت خلأ بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است در این بین، تبخیر با باریکه الکترونی و کند و پاش مغناطیسی (Magnetron Sputtering)، متداول‌ترین روش‌های لایه نشانی در خلأ هستند. لایه‌های  $ZrO_2$  تهیه شده با استفاده از روش کند و پاش، نسبت به سایر روش‌های لایه نشانی، از همگنی و یکنواختی بهتری برخوردار است. اگرچه شرایط کند و پاش

جدول ۱. پارامترهای تولید لایه‌های  $ZrO_2$ .

نمونه	دما (درجه سانتی‌گراد)	توان منبع تغذیه RF (وات)	زمان رشد لایه (ساعت)	ضخامت (نانومتر)	فشار (Torr)
اول	۲۵	۳۰۰	۱	۴۲۶	$۶/۳ \times 10^{-3}$
دوم	۱۵۰	۳۰۰	۱	۴۱۹	$۶/۳ \times 10^{-3}$
سوم	۲۵۰	۱	۴۰۷	$۶/۳ \times 10^{-3}$	



شکل ۱. طیف عبور زیرلایه و سه نمونه.

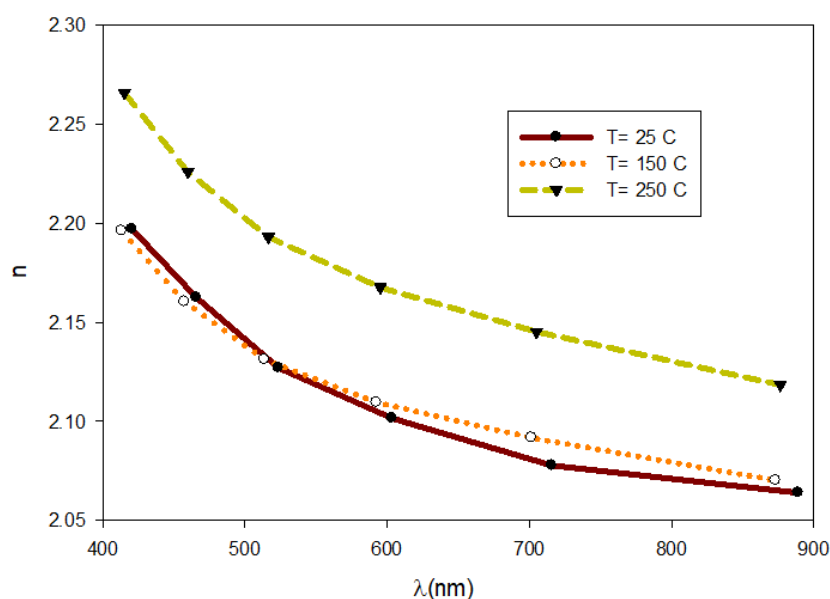
لایه نشانی یک ساعت صبر می‌کنیم تا گازهای باقیمانده و بخار آب، توسط پمپ‌های خلأ از محیط خارج شوند. سپس گاز آرگون و اکسیژن به نسبت هشت به یک (۸ : ۱) به مخزن تزریق می‌شوند. با این نسبت گاز، فشار مخزن  $5/7 \times 10^{-3}$  Torr بود. گاز اکسیژن برای جبران فرایند شکسته شدن پیوند  $ZrO_2$  (مولکول‌های  $ZrO_2$  هنگام جدا شدن از هدف و احتمالاً در اثر برخورد با ذرات دیگر بعد از جدا شدن از هدف به صورت Zr و  $O_2$  ظاهر شوند) و بهبود استوکیومتری تزریق شد. نسبت هشت به یک گاز آرگون به اکسیژن در حین رشد لایه ثابت نگه داشته می‌شود، به این ترتیب فرآیند رشد لایه در فشار ثابت انجام شد. سه نمونه، در دمای متفاوت رشد داده شدند.

دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد رشد داده شدند. زمان لایه نشانی برای هر سه نمونه یک ساعت در نظر گرفته شد. زیرلایه در پایین و هدف در بالا قرار دارد. گرم‌کن مقاومتی زیرلایه در پشت زیرلایه تعبیه شده است و دمای زیرلایه توسط یک سیستم الکترونیکی تا حداکثر ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قابل کنترل است. در جدول ۱ پارامترهای مربوط به تهیه هر سه نمونه داده شده است. طیف عبور نمونه‌ها توسط اسپکتروفوتومتر مدل Cary ۶۰۰۰ اندازه‌گیری شدند. ریخت‌شناسی لایه‌های با اندازه‌گیری تصاویر نیروی اتمی AFM بررسی شدند.

### ۳. نتایج و بحث

طیف عبور سه نمونه همراه با طیف عبور شیشه بدون لایه در شکل ۱ در بازه طول موج ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر رسم شده‌اند. با

نمونه اول در دمای محیط آزمایشگاه ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نمونه دوم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و نمونه سوم در



شکل ۲. ضریب شکست سه نمونه در دمای متفاوت.

توجه به این که زمان لایه نشانی برای هر سه نمونه یکسان بوده تعداد بیشینه و کمینه‌ها برای آنها یکسان است. نمونه‌ها نسبت به هم جابه‌جایی کمی دارند که می‌توان به تفاوت ضخامت اندک بین آنها نسبت داد. حداکثر مقدار عبور در منحنی‌های شکل ۲ یعنی نقاط قله سه نمونه کمی پایین‌تر از عبور زیر لایه قرار دارد که نشان دهنده جذب بخشی از نور توسط لایه  $ZrO_2$  است.

زیرلایه که از جنس شیشه است در بازه طول موجی شکل ۲ شفاف است [۸]. ثابت‌های اپتیکی که شامل ضریب شکست  $n$  و ضریب خاموشی<sup>۱</sup> هستند با روش پوش<sup>۲</sup> به راحتی قابل محاسبه‌اند [۹ و ۱۰]. در این روش ابتدا ضریب شکست با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$x = \exp(-\alpha d), \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda},$$

که  $\alpha$  ضریب جذب،  $d$  ضخامت لایه و  $k$  ضریب خاموشی است. اگر در رابطه فوق طول موج  $\lambda$  بر حسب نانومتر بیان شود ضخامت نیز باید بر حسب نانومتر بیان شود. مقدار  $x$  با رابطه زیر داده می‌شود:

$$x = \frac{E_M - \left( E_M^r - (n^r - 1)^r (n^r - s^r) \right)^{1/2}}{(n-1)^r (n-s^r)}, \quad (3)$$

که

$$E_M = \frac{4n^r s}{T_M} + (n^r - 1)(n^r - s^r), \quad (4)$$

ضخامت لایه نیز از معادله زیر به دست می‌آید:

فرمول زیر محاسبه می‌شود:

زیرلایه که از جنس شیشه است در بازه طول موجی شکل ۲ شفاف است [۸]. ثابت‌های اپتیکی که شامل ضریب شکست  $n$  و ضریب خاموشی<sup>۱</sup> هستند با روش پوش<sup>۲</sup> به راحتی قابل محاسبه‌اند [۹ و ۱۰]. در این روش ابتدا ضریب شکست با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

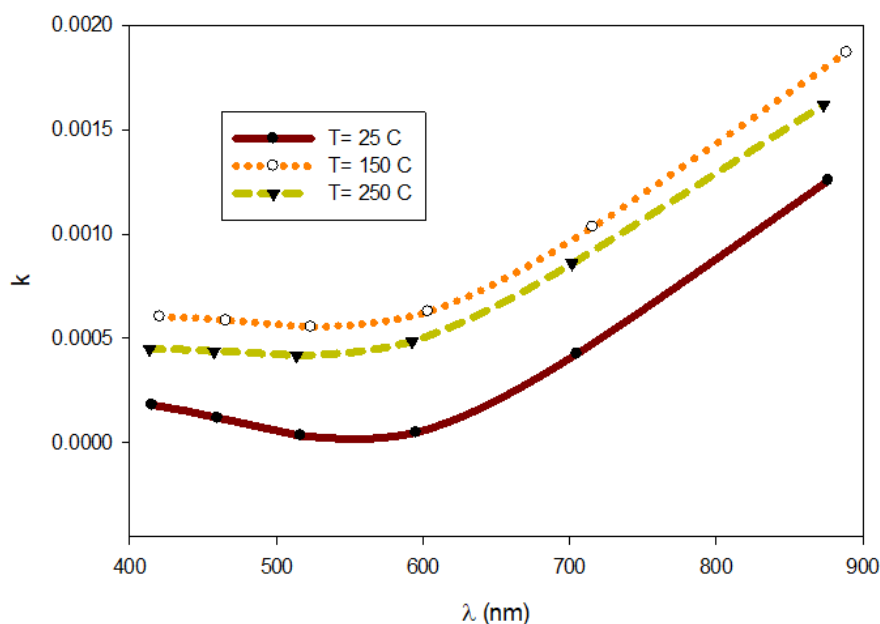
$$n = \left( N + (N^r - s^r)^{1/2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

که در آن  $s$  ضریب شکست زیر لایه است که برای شیشه، مقادیر آن برحسب طول موج مفروض است [۷] و  $N$  با رابطه زیر داده می‌شود:

$$N = r_s \frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} T_{min}} + \frac{s^r + 1}{r}, \quad (2)$$

۱. Extinction coefficient

۲. Envelope



شکل ۳. ضریب خاموشی سه لایه ZrO<sub>2</sub> در دماهای متفاوت.

آزمایشگاه رشد داده شده کمتر از جذب نمونه‌هایی است که در دماهای بالاتر رشد داده شدند.

$k$  ضریب خاموشی هر سه نمونه در بیشتر طول موج‌ها کوچک‌تر از ۰/۰۰۱ است. این مقدار  $k$  معقول به نظر می‌رسد [۱۵]. مطابق با شکل ۳، افزایش دما اثر مخرب بر روی جذب لایه دارد، یعنی افزایش دما باعث افزایش جذب می‌شود این نتیجه را احتمالاً بتوان این گونه توجیه کرد که افزایش دما باعث کاهش مسیر آزاد میانگین و افزایش تعداد برخوردها می‌شود. حرکت مولکول‌های اکسیژن در محیط کاتوره‌ای است و هنگامی که برخورد زیاد باشد آهنگ رسیدن مولکول‌های اکسیژن به سطح زیرلایه کاهش می‌یابد. این امر آهنگ ترکیب اتم Zr و مولکول O<sub>2</sub> را کاهش می‌دهد. از این رو، احتمالاً، نسبت تعداد اتم‌های زیرکونیم به اکسیژن که باید در حالت ایده‌آل، یک به دو باشد بیشتر می‌شود و این امر منجر به افزایش جذب لایه می‌شود. احتمال دیگری که می‌توان مطرح کرد این است که جذب لایه را به آلودگی‌های محیط نسبت دهیم. با افزایش دما، آلودگی‌ها از سطوح جدا می‌شوند و به لایه نفوذ می‌کنند که موجب افزایش جذب لایه می‌شوند.

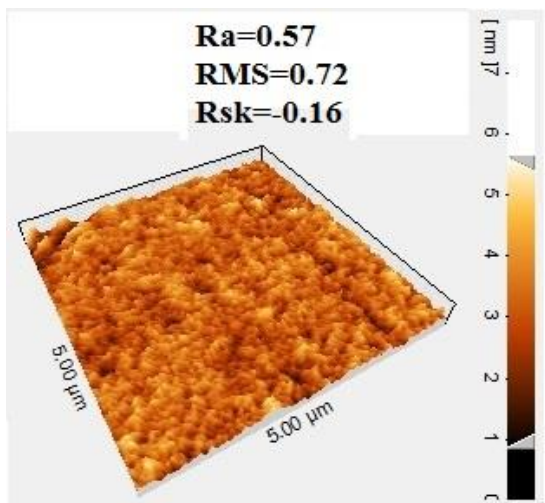
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{r [n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1]}, \quad (5)$$

که  $n(\lambda_1)$  و  $n(\lambda_2)$  ضریب شکست در دو طول موج متوالی متناظر با دو بیشینه یا کمینه است. در شکل ۲ ضریب شکست سه نمونه بر حسب طول موج رسم شده‌اند.

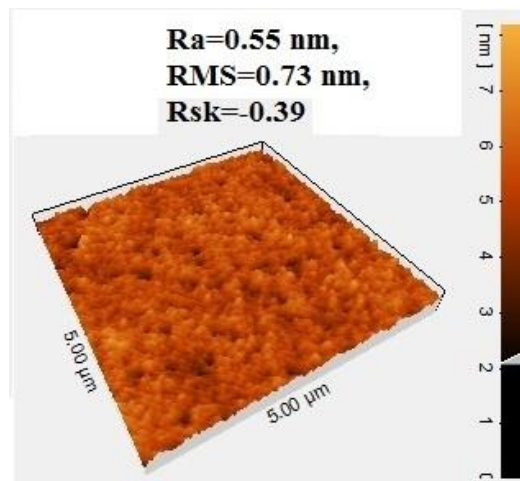
از شکل ۳ به راحتی می‌توان دید که ضریب شکست نمونه سوم که در دمای بالاتر ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تولید شده است تفاوت چشمگیری با نمونه اول و دوم که به ترتیب در دو دمای ۲۵ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد رشد داده شدند، دارد. ضریب شکست لایه ZrO<sub>2</sub> در دو دمای ۲۵ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تفاوت محسوسی ندارند. این رفتار لایه ZrO<sub>2</sub> با رفتار لایه‌های اکسیدی دیگر نظیر TiO<sub>2</sub> متفاوت است [۱۱ و ۱۲]. مطابق با شکل ۳، ضریب شکست هر سه نمونه در طول موج‌های کوتاه‌تر، بزرگ‌تر است و اندازه ضریب شکست با برخی گزارش‌ها سازگار است [۱۳ و ۱۴]. افزایش دما باعث افزایش انرژی جنبشی ذرات بر روی سطح زیرلایه می‌شود و این به نوبه خود منجر به هسته‌بندی با چگالی بیشتر و کاهش نواحی خالی لایه می‌شود. در شکل ۳ ضریب خاموشی نمونه‌ها بر حسب طول موج رسم شده است. جذب لایه‌ایی که در دمای

جدول ۲. ضخامت و مشخصات فیزیکی سه نمونه  $ZrO_2$ .

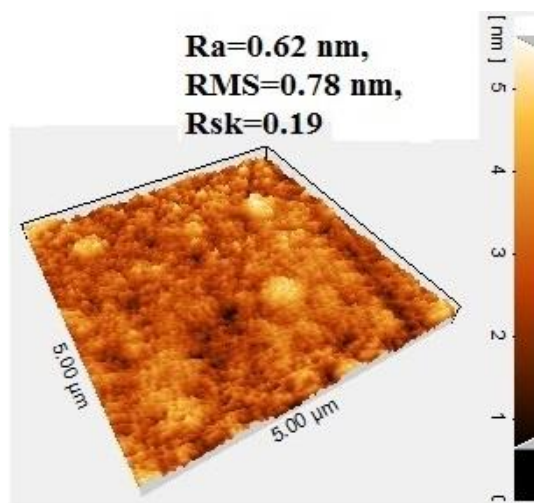
نمونه	ضریب شکست n در	ضریب خاموشی k در	ضخامت لایه اندازه گیری شده	ضخامت لایه محاسبه شده
اول	$2.1184$	$0.00060$	۴۲۶	۴۳۱
دوم	$2.1169$	$0.00047$	۴۱۹	۴۲۳
سوم	$2.1820$	$0.00006$	۴۰۷	۴۱۳



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۴. تصویر سه بعدی نیروی اتمی نمونه تهیه شده در دمای (الف) ۲۵ درجه سانتی گراد، (ب) ۱۵۰ درجه سانتی گراد و (ج) ۲۵۰ درجه سانتی گراد.

محاسبه شده، درج شده است. شکل ۴ الف و ۴ ب تصاویر سه بعدی به دست آمده بامیکروسکوپ نیروی اتمی AFM را در مد نیرو ثابت و در ابعاد  $5\mu m \times 5\mu m$  نشان می دهد.

در جدول ۲، خلاصه ای از مشخصات اپتیکی نمونه ها و ضخامت فیزیکی لایه که با ضخامت سنج کریستالی اندازه گیری شده، درج شده است. همچنین ضخامت لایه که با رابطه (۵)

محسوسی با یکدیگر ندارند. از طرف دیگر پارامتر کجی  $R_{sk}$  دو نمونه اول منفی و برای نمونه سوم مثبت است.

#### ۴. نتیجه گیری

در این مقاله اثر دمای زیر لایه در حین لایه نشانی  $ZrO_2$  به روش کند و پاش مغناطیسی RF مورد بررسی قرار گرفت. زیر لایه از جنس شیشه BK7 بود. در سه آزمایش مجزا، سه نمونه لایه  $ZrO_2$  در دماهای متفاوت بر روی زیرلایه شیشه تهیه شدند. دمای سه نمونه به ترتیب دمای آزمایشگاه، ۲۵ درجه سانتی گراد، دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد، و دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد بودند. تصاویر نیروی AFM و طیف سنج نوری بر روی سه نمونه انجام شد. بررسی نتایج نشان داد ضریب شکست لایه  $ZrO_2$  در دو دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتی گراد) و دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد تفاوت محسوسی ندارند اما در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد هم ضریب شکست و هم جذب لایه به طور محسوسی تغییر می کرد. افزایش دما باعث افزایش انرژی جنبشی ذرات، روی سطح زیر لایه می شود و این به نوبه خود منجر به شروع هسته بندی با چگالی بیشتر می شود. افزایش چگالی منجر به افزایش ضریب شکست می شود. افزایش جذب لایه با افزایش دما به افزایش برخورد ها ناشی از کاهش مسیر آزاد میانگین نسبت داده شد. زبری سطوح لایه ها با تغییر دما تغییر قابل توجهی نداشت.

با استفاده از تصاویر نیروی اتمی AFM می توانیم اطلاعاتی از ریخت شناسی سطح به دست آوریم. متوسط زبری  $R_a$  که انحراف در ارتفاع را از میانگین ارتفاع توصیف می کند از رابطه زیر به دست می آید:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{x=1}^N (Z(x, y) - \bar{Z}(N, M)), \quad (6)$$

پارامتر دیگری که نسبت به انحراف از خط ارتفاع میانگین حساس تر است ریشه میانگین مربعی RMS زبری است و عبارت است از:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{x=1}^N (Z(x, y) - \bar{Z}(N, M))^2}, \quad (7)$$

پارامتر سوم که در اینجا بررسی می کنیم پارامتر کجی  $R_{sk}$  است که تقارن پروفایل سطح حول خط میانگین را نشان می دهد

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^2} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^3, \quad (8)$$

اگر توزیع ارتفاع متقارن باشد  $R_{sk} = 0$  است. پارامتر کجی برای توصیف تقارن و تختی سطح اساسی است. اگر توزیع ارتفاع متقارن نباشد و تعداد قله ها بیشتر از تعداد دره ها باشد  $R_{sk}$  مثبت است و برعکس اگر تعداد دره ها بیشتر از تعداد قله ها باشد  $R_{sk}$  منفی است. متوسط زبری و ریشه میانگین مربعی RMS رفتار مشابهی دارند؛ هر قدر مقدار RMS کمتر باشد، سطح نمونه صاف تر است و مقدار نوری که از سطح نمونه پراکنده می شود بیشتر است [۶]. متوسط زبری و RMS زبری نمونه ها کمتر از یک نانومتر است و تفاوت

#### مراجع

1. S Aalaye, et al., *IJPR*. **12** (2013) 361.
2. B Mohammadi, et al., *IJPR*. **16** (2017) 359.
3. M Mardaani, et al., *IJPR*. **13** (2013) 197.
4. J M D Coey, "Magnetism and magnetic materials", Cambridge University Press (2010).
5. S Hosseini, et al., *IJPR*. **11** (2011) 181.
6. R Golipour, et al., *IJPR*. **7** (2007) 73.
7. M Irfan, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **691** (2017) 1.
8. S Yang, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **222** (2000) 97.
9. M Najafi, et al., *Journal of science and technology of composite* **4** (2017) 255.
10. A Naem, et al. *Appl. Phys. A*. **123** (2017) 1.
11. M Tian, et al., *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 1620.
12. X Gao, et al., *Journal of Catalysis* **203** (2001) 18.
13. G Binnig, et al., *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
14. T M Whiney, et al., *Science* **261**(1993) 1316.
15. N Ahmad, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **441** (2017) 696.