



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
INŽENJERSTVO MATERIJALA



Dobijanje nanokristalnih barijum titanatnih filmova
definisane strukture i svojstava za primenu u
mikrotalasnim tunabilnim uređajima

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr Vladimir V. Srdić

Kandidat:
Jelena Vukmirović

Novi Sad, 2019.



Ovo delo je licencirano pod uslovima the Creative Commons Autorstvo-Bez prerada 3.0 Unported License. Da biste videli kopiju ove licence, posetite: <http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/>, ili pošaljite pismo na: Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Jelena Vukmirović
Mentor: MN	dr Vladimir V. Srdić, redovni profesor
Naslov rada: NR	Dobijanje nanokristalnih barijum titanatnih filmova definisane strukture i svojstava za primenu u mikrotalasnim tunabilnim uređajima
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2019.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	6 poglavlja; 95 stranica; 118 referenci; 5 tabela; 96 slika
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke

Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Barijum titanat, tanki filmovi, inkdžet štampa, feroelektrici, mikrotalasni tunabilni uređaji
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	

U poslednjih nekoliko decenija, feroelektrici su prepoznati kao dobri kandidati za širok spektar primene. Barijum titanat je jedan od najčešće istraživanih perovskitnih materijala usled tipičnog feroelektričnog ponašanja na sobnoj temperaturi, sa histerezisnom zavisnosti između polarizacije i električnog polja. Specifična svojstva BaTiO₃ čine ovaj materijal veoma korisnim u proizvodnji kondenzatora, memorija, senzora i dr. Pored toga, paraelektrična faza BaTiO₃ ima primenu u proizvodnji mikrotalasnih tunabilnih uređaja. BaTiO₃ pokazuje paralaketrično ponašanje iznad Kirijeve temperature (120 °C) i veliki je izazov modifikovati materijal da bude paraelektričan na sobnoj temperaturi. Delimičnom supstitucijom Ba²⁺ ili Ti⁴⁺ jona, jonima Sr²⁺ ili Zr⁴⁺, respektivno, snižava se Kirijeva temperatura i dolazi do pomeranja fazne transformacije feroelektrično/paraelektrično na niže temperature. Monolitna keramika na bazi bazi BaTiO₃ je često istraživana kako bi se ispitale promene u strukturi i svojstvima uzrokovane dodatkom dopanata, međutim ne postoji praktična primena ovih materijala u mikrotalasnim tunabilnim tehnologijama. S druge strane, u trendu sveopšte minijaturizacije elektronskih komponenti, tanki filmovi su prepoznati kao dobri kandidati za proizvodnju tunabilnih uređaja. Jedan od ciljeva ovog istraživanja bio je ispitivanje strukturnih i funkcionalnih svojstava tankih filmova na bazi barijum titanata, BaTiO₃, Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0,1, 0,2, 0,3 i 0,4) i BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (x=0,1 i 0,2), pripremljenih hemijskom depozicijom iz tečne faze. Metalne soli BaCO₃, C₄H₆O₄Sr i ZrOCl₂·H₂O i Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄ rastvorene su odvojeno u kiseloj sredini i pomešane u transparentne solove. Inkdžet štampa i spin tehnika koršćene su za depoziciju funkcionalnih filmova na bazi BaTiO₃. Nakon deponovanja, pripremljeni filmovi su termički tretirani na različitim temperaturama do 1000 °C. U zavisnosti od koncentracije pripremljeni su filmovi debljine od 100 do 700 nm, sa veličinom zrna od nekoliko desetina nanometara.

Strukturna karakterizacija potvrdila je promene u strukturi BaTiO₃ tankih filmova sa dodatkom Sr²⁺ i Zr⁴⁺. Tetragonalna (feroelektrična) faza BaTiO₃ je potvrđena rentgenostrukturnom analizom i Ramanovom spektroskopijom. S druge strane, smanjenje tetragonalnosti je primećeno kod dopiranih uzoraka. Promene u funkcionalnosti dopiranih BaTiO₃ filmova analizirane su na osnovu dielektričnih i feroelektričnih merenja. Izvršene analize su potvrdile feroelektrično ponašanje kod BaTiO₃, dok se feroelektrični odgovor u tankim filmovima smanjuje sa dopiranjem. Priprema elektroda specifičnih geometrija pogodnih za tunabilna merenja različitim tehnikama depozicije bio je drugi cilj istraživanja. Tehnika spaterovanja u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem, inkdžet štampa i fotolitografija su korišćene za pripremu kružnih i koplanarnih elektroda na površini barijum titanatnih tankih filmova. Uticaj procesnih parametara svake od pomenutih metoda na dimenzionalnu preciznost pripremljenih elektroda je bio predmet istraživanja u okviru teze. Odabrani laser se pokazao kao neprikladan za pripremu elektroda na pripremljenim barijum titanatnim tankim filmovima. Inkdžet štampa se pokazala kao korisna u pripremi elektroda mikrometarskih fimenzija, dok je za pripremu sofisticiranijih geometrija fotolitografija pokazala najbolje performanse.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	08.03.2018.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO Predsednik:	dr Goran Stojanović, redovni profesor Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu
Član/Mentor:	dr Vladimir Srdić, redovni profesor Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu
Član:	dr Marija Milanović, docent Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu
Član/Mentor:	dr Jelena Bobić, viši naučni saradnik Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu
Član:	dr Ivan Stijepović, naučni saradnik Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Jelena Vukmirović
Mentor: MN	Dr. Vladimir V. Srdić, full professor
Title: TI	Preparation of nanocrystalline barium titanate based films with defined structure and properties for application in microwave tunable devices
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian (Roman)/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2019
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1
Physical description: PD	6 chapters; 95 pages; 118 references; 5 tables; 96 figures
Scientific field: SF	Chemical-Technological Sciences

Scientific discipline: SD	Materials Engineering
Subject, key words: SKW	Barium titanate, Thin films, Inkjet printing, Ferroelectrics, Microwave tunable devices
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	
Abstract: AB	

In past few decades, ferroelectrics are recognized as good candidates for wide range of applications. Barium titanate is one of the most investigated perovskite materials due to typical ferroelectric behavior at room temperature, with hysteresis dependence of the polarization and electric field. Specified properties of BaTiO₃ make this material useful in production of capacitors, memories, sensors, etc. Nevertheless, paraelectric phase of BaTiO₃ may have application in production of microwave tunable devices. Barium titanate shows paraelectric behavior at temperatures above the Currie temperature (120 °C) and it is great challenge to make material paraelectric at room temperature. Partial substitution of Ba²⁺ or Ti⁴⁺ ions, by Sr²⁺ or Zr⁴⁺, respectively, decreases the Currie temperature of barium titanate and moves phase transition ferroelectric/paraelectric to lower temperatures. Bulk BaTiO₃ was often investigated in order to improve structure and functionality by addition of dopant, but do not have practical application in microwave tunable technologies. On the other hand, with the trend of overall miniaturization of electronic devices, thin films are recognized as good candidates for production of tunable devices. One of the aims in this research was investigation of structural and functional properties of barium titanate based thin films, BaTiO₃, Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0,1, 0,2, 0,3 i 0,4) and BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (x=0,1 i 0,2), prepared by chemical solution deposition. Metal salts of BaCO₃, C₄H₆O₄Sr and ZrOCl₂·H₂O and Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄ were separately dissolved in acetic environment and mixed in clear transparent sols. Inkjet printing and spin coating were used for deposition of functional BaTiO₃ based films. After deposition prepared films were thermally treated at different temperatures up to 1000 °C. In dependence of sol concentration thickness of obtained films is from 100 to 700 nm and grain size is few tens of nanometers.

Structural characterization confirmed changes in structure of barium titanate thin films by addition of Sr^{2+} i Zr^{4+} . Tetragonal (ferroelectric) phase of BaTiO_3 is confirmed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. On the other hand, decreasing of tetragonality was noticed in doped samples. Changes in functionality of doped BaTiO_3 thin films were analyzed by dielectric and ferroelectric measurements. Performed analysis confirmed ferroelectric behavior of barium titanate thin films, and decrease in ferroelectric answer of doped films. Investigation of possibility of complex shaped electrodes preparation, suitable for tunability measurements, by different deposition techniques was the second goal of this research. Sputtering technique in combination with laser removal, inkjet printing and photolithography were used for preparation of complex circular and coplanar electrodes on the surface of barium titanate based thin films. Influence of processing parameters for the each of mentioned technique on dimensional precision of prepared electrodes was investigated. Selected laser was not appropriate for production of electrodes on prepared barium titanate based thin films. Inkjet printing was useful for production of electrodes in micrometer range, but for more sophisticated geometries photolithography shows the best performance.

Accepted on Scientific Board on: AS	08.03.2018.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	
President:	Dr. Goran Stojanović, full professor Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad
Member/Mentor:	Dr. Vladimir Srđić, full professor Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
Member:	Dr. Marija Milanović, associate professor Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
Member:	Dr. Jelena Bobić, senior research associate Institute of multidisciplinary research, University of Belgrade
Member:	Dr. Ivan Stijepović, research associate Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad

Sadržaj

Slike	iii
Tabele	viii
Izvod	ix
Abstract	xi
1 Uvod	1
2 Teorijski deo	3
2.1 Feroelektrični materijali	3
2.1.1 Barijum titanat	4
2.2 Feroelektrici u mikrotalasnim tehnologijama	7
2.2.1 Barijum stroncijum titanat	8
2.2.2 Barijum cirkonijum titanat	13
2.3 Dizajn tunabilnih uređaja	15
2.3.1 Priprema funkcionalnog sloja	20
2.3.2 Spin depozicija	21
2.3.3 Inkdžet štampa	22
2.3.4 Fotolitografija	24
3 Eksperimentalni deo	26
3.1 Sinteza solova	27
3.1.1 Sinteza acetatnih solova	27
3.1.2 Sinteza acetatno/metoksi solova	29
3.2 Tehnike depozicije	30
3.2.1 Spin tehnika	32
3.2.2 Inkdžet štampa	32
3.2.3 Spaterovanje	34
3.2.4 Litografija	36
3.3 Karakterizacija	38
3.3.1 Reološka ispitivanja	38
3.3.2 Strukturna karakterizacija	38
3.3.3 Funkcionalna karakterizacija	39

4 Rezultati i diskusija	41
4.1 Karakterizacija funkcionalnih filmova dobijenih iz acetatnih solova	41
4.1.1 Filmovi dobijeni spin tehnikom	42
4.1.2 Filmovi dobijeni inkdžet štampom	43
4.2 Karakterizacija funkcionalnih filmova dobijenih iz acetatno/metoksi solova	57
4.2.1 Barijum titanatni filmovi pripremljeni spin tehnikom	57
4.2.2 Dopirani filmovi pripremljeni spin tehnikom	63
4.3 Dizajn elektroda	75
4.3.1 Spaterovanje u kombinaciji sa leserom	75
4.3.2 Inkdžet štampa elektroda	76
4.3.3 Litografija	78
5 Zaključci	82
6 Bibliografija	85

Slike

2.1.1	Feroelektrični histerezis [8]	4
2.1.2	Perovskitna struktura	5
2.1.3	Promene u feroelektričnom materijalu sa temperaturom [10]	5
2.1.4	Fazne transformacije barijum titanata u zavisnost od temperature	6
2.1.5	Kristalna ćelija barijum titanata na kojoj je šematski prikazano pomera- nje Ti^{4+} i O^{2-} jona iz centra [13]	6
2.2.1	Zavisnost kapacitivnosti od primenjenog električnog polja za tipičan fe- roelektrik [17]	7
2.2.2	Zavisnost fazne transformacije tetragonalno/kubno u zavisnosti od tem- perature za $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ keramiku, $x=0,1-1$ [3]	9
2.2.3	Razlika između dielektričnih svojstava keramike i tankih filmova $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ [22]	10
2.2.4	Uticaj debljine elektroda na tangens gubitaka u kondenzatorima na bazi aluminijum nitrida i olovo cirkonijum titanata [33]	11
2.2.5	Razlika u strukturi tankih filmova pripremljenih PLD tehnikom (a), RF spaterovanjem (b) i CSD (c) [23, 26, 29]	12
2.2.6	Razlike u strukturi tokom termičkog tretmana [43]	13
2.2.7	Zavisnost tunabilnosti, gubitaka i Q faktora od povećanja debljine me- đusloja MgO [34]	13
2.2.8	BZT dijagram [47]	14
2.2.9	Zavisnost fazne transformacije od temperature za $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $x=0,$ $0,1, 0,2$ [4]	15
2.2.10	Tunabilnost barijum cirkonijum titanata na sobnoj temperaturi za uzorke $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $x= 0,1, 0,15$ i $0,2$ [44]	15
2.3.1	Dizajn varaktora: a) dizajn paralelnih ploča i b) koplanarni dizajn	16
2.3.2	Dizajn varaktora predložen od strane Submanyamla i dr.: a) prikaz po- vršine i poprečnog preseka varaktora i b) prikaz površine varaktora [55, 56]	16
2.3.3	Šematski prikaz kompleksnog dizajna faznog izmenjivača [57]	17
2.3.4	Dizajn faznog izmenjivača dobijenog tehnikama fotolitografije i inkdžet štampe [59]	18
2.3.5	Izgled GSG sondi	18

2.3.6	Koplanarne elektrode	18
2.3.7	Šematski prikaz dizajna kružne elektrode predložen od strane Maa i sar.	19
2.3.8	Šematski prikaz kružne elektrode sa paralelnim pločama	19
2.3.9	Dizajn strukture za merenje tunabilnosti [30]	20
2.3.10	Šematski prikaz spin tehnike	21
2.3.11	Šematski prikaz inkdžet štampe: a) štampa sa termoelektričnim elementom i b) štampa sa piezoelektričnim elementom [83]	22
2.3.12	Zavisnost kvaliteta štampe od brzine štampe, temperature i razmaka između kapljica [87]	24
2.3.13	Šematski prikaz fotolitografije: a) nanošenje fotoosetljivog sloja na oksidni sloj, b) osvetljavanje delova fotoosetljivog sloja kroz otvore na maski, c) odstranjivanje neosvetljenih delova fotoosetljivog sloja, d) uklanjanje površina na kojima nema polimerizovanog fotoosetljivog sloja i e) odstranjivanje polimerizovanog fotoosetljivog sloja	25
2.3.14	Fotoosetljivi sloj i rezolucija [88]	25
3.2.1	Šematski prikaz GSG sonda	31
3.2.2	Šematski prikaz termičkog tretmana filmova dobijenih spin tehnikom	32
3.2.3	Šematski prikaz uspostavljanja rezolucije štampe	33
3.2.4	Crtež kružnih elektroda pripremljen u programu Inkscape (a) i prikaz elektroda konvertovanih u programu ACE 3000V6 (b)	34
3.2.5	Izgled elektroda za dielektrična merenja	34
3.2.6	Dizajn kružnih elektroda	35
3.2.7	Dimenzije kružnih elektroda; tamne oblasti-film i svetle oblasti-elektroda	35
3.2.8	Priprema elektroda za tunabilna merenja spaterovanjem	36
3.2.9	Šematski prikaz elektroda pripremljenih fotolitografijom	36
3.2.10	Šematski prikaz donje elektrode	37
3.2.11	Šematski prikaz koplanarnih elektroda	37
3.2.12	Fotolitografska maska: a) izgled maske, b) šematski prikaz donje elektrode, c) šematski prikaz gornje elektrode, d) šematski prikaz koplanarnih elektroda i e) uvećan prikaz koplanarnih elektroda	38
4.1.1	BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4 solovi	42
4.1.2	Površina BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4 filmova kalciniranih na 500 °C	43
4.1.3	Viskoznost BaTiO ₃ acetatnih solova različitih koncentracija sa dodatkom 0, 5 i 10 vol% CH ₃ NO	44
4.1.4	Pojedinačne kapljice BaTiO ₃ sola koncentracije 0,75 M sa 5 vol% CH ₃ NO	45
4.1.5	Izgled BaTiO ₃ filma pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% CH ₃ NO nakon štampe	45
4.1.6	SEM snimak poprečnog preseka i površine BaTiO ₃ filma pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% CH ₃ NO sinetrovanog na 750 °C	46

4.1.7	Rentgenogram BaTiO ₃ filma pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% CH ₃ NO sinetrovanog na 600, 700, 750 i 800 °C	47
4.1.8	Viskoznost 0,25 M BaTiO ₃ acetatnih solova sa 0, 5, 10 i 20 vol % C ₃ H ₈ O ₃	48
4.1.9	Površinski napon 0,25 M BaTiO ₃ acetatnih solova sa 0, 5, 10 i 20 vol% C ₃ H ₈ O ₃	48
4.1.10	Ivica (a) i površina (b) odštampanog BaTiO ₃ filma pripremljenog od 0,25 M sola sa 10 vol% C ₃ H ₈ O ₃	49
4.1.11	Ivica (a) i površina (b) odštampanog BaTiO ₃ filma pripremljenog od 0,25 M sola sa 10 vol% C ₃ H ₈ O ₃ sinterovanog na 750 °C	49
4.1.12	SEM snimak poprečnog preseka BaTiO ₃ filma pripremljenog od 0,25 M sola sa dodatkom 10 vol% C ₃ H ₈ O ₃ sinetrovanog na 750 °C	50
4.1.13	Rentgenogram štampanog BaTiO ₃ filma pripremljenog od 0,25 M sola sa 10 vol% C ₃ H ₈ O ₃ sinterovanog na 750 °C	50
4.1.14	Zavisnost viskoznosti od koncentracije BaTiO ₃ solova sa različitim količinama CH ₃ NO i C ₃ H ₈ O ₃	51
4.1.15	SEM snimci površina i poprečnog preseka BaTiO ₃ filmova pripremljenih procesom inkdžet štampe od sastava: 0,25 M sa dodatkom 5 vol% i 0,5, 0,6 i 0,75 M sa dodatkom 0,2 vol% CH ₃ NO i C ₃ H ₈ O ₃	52
4.1.16	Rentgenogrami BaTiO ₃ filmova različitih sastava: 0,25 M sa dodatkom 5 vol% i 0,5, 0,6 i 0,75 M sa dodatkom 0,2% CH ₃ NO i C ₃ H ₈ O ₃	53
4.1.17	Ramanovi spektri odštampanih BaTiO ₃ filmova pripremljenih od solova sastava: 0,25 M sa dodatkom 5 vol% i 0,5, 0,6 i 0,75 M sa dodatkom 0,2% CH ₃ NO i C ₃ H ₈ O ₃	54
4.1.18	Viskoznosti 0,5 M BaTiO ₃ solova sa dodatkom različitih koncentracija CH ₃ NO i C ₃ H ₈ O ₃	55
4.1.19	Uticaj rezolucije štampanja na kvalitet površine tankih BaTiO ₃ filmova pripremljenih od solova koncentracije 0,5 sa dodatkom 0,2 vol% CH ₃ NO i C ₃ H ₈ O ₃	56
4.1.20	Dimenzionalna stabilnost tankih BaTiO ₃ filmova pripremljenih od solova koncentracije 0,5 sa dodatkom 0,2 vol% CH ₃ NO i C ₃ H ₈ O ₃	56
4.2.1	BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 solovi	57
4.2.2	Površina BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 filmova kalciniranih na 500 °C .	58
4.2.3	Rentgenogram filmova BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 sinterovanih na 750 °C	58
4.2.4	Ramanovi spektri filmova BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 na 750 °C . . .	59
4.2.5	SEM snimak poprečnog preseka petoslojnog BT-M filma sinterovanog na 1100 °C	60
4.2.6	Rentgenogram petoslojnog filma BT-M sinterovanog na 750, 900 i 1000 °C	60

4.2.7 Dielektrična merenja petoslojnih BT-M filmova sinterovanih na različitim temperaturama	61
4.2.8 Površina petoslojnog BT-M filma i histerezisni odgovor zrna (a i b) i granice zrna (c) izmeren mikroskopijom sa piezoelektričnim efektom .	62
4.2.9 Feroelektrična svojstva petoslojnog BT-M filma pri amplitudi električnog polja od 300, 500, 700 i 900 kV/cm za frekvencije 10 kHz (a) i 2 kHz (b)	62
4.2.10 Feroelektrična svojstva petoslojnih BT-M filmova sinterovanih na 900 (a) i 1000 ° C (b) pri amplitudi električnog polja od 300 kV/cm	63
4.2.11 Rentgenogrami BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na silicijumske supstrate sinterovanih na 750 (a i b), 900 (c i d) i 1000 °C (e i f)	65
4.2.12 Ramanovi spektri BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na Si supstrate sinterovanih na 750 (a), 900 (b) i 1000 °C (c)	66
4.2.13 SEM slike površina uzoraka: BT-M (a), BS10T-M (b), BS20T-M (c), BS30T-M (d) i BS40T-M (e) petoslojnih filmova deponovanih na Si supstrate sinterovanih na 900 °C	67
4.2.14 AFM površina BS30T-M petoslojnog filma sinterovanog na 750, 900 i 1000 °C	68
4.2.15 Rentgenogram BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na Pt supstrate sinterovanih na 900 °C	69
4.2.16 Ramanov spektar BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na Pt supstrate sinterovanih na 900 °C . .	69
4.2.17 Dielektrična merenja BS10T-M i BS40T-M filmova	70
4.2.18 Lokalno feroelektrično ponašanje BS40T-M sinterovanog na 900 °C . .	70
4.2.19 Feroelektrična svojstva BS30T-M filmova sinterovanih na 1000 °C . . .	71
4.2.20 Rentgenogram uzoraka petoslojnih tankih filmova BT-M, BTZ10-M i BTZ20-M	71
4.2.21 Ramanovi spektri uzoraka petoslojnih tankih filmova BT-M, BTZ10-M i BTZ20-M	72
4.2.22 Dielektrična merenja filmova dopiranih sa cirkonijumom	73
4.2.23 Lokalno feroelektrično ponašanje BTZ20-M sinterovanog na 900 °C . .	73
4.2.24 Feroelektrična svojstva BTZ10-M (a i b) i BTZ20-M (c i d) filmova sinterovanih na 900 °C i 1000 °C	74
4.3.1 Optička mikroskopija kružnih elektroda pripremljenih spaterovanjem u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem	76
4.3.2 AFM površine elektrode pripremljene spaterovanjem u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem	76
4.3.3 Pojedinačne kapljice srebrnog mastila na površini BS30T-M filma . . .	76

4.3.4	Kružne elektrode EK-1, EK-2 i EK-3 oštampane sa razmacima između centara dve susedne kapljice od 15, 20 i 24 μm	78
4.3.5	Izgled ivica u zavisnosti od razmaka među susednim kapljicama	78
4.3.6	Elektroda EK-1 odštampana sa razmakom među susednim kapljicama od 24 μm	79
4.3.7	Elektrode pripremljene fotolitografijom na površini filma BS30T-M	79
4.3.8	Debljina srebrnih elektroda pripremljenih tehnikom fotolitografije na BS30T-M filmu	80
4.3.9	Donja elektroda pripremljena tehnikom fotolitografije na Si supstratu pri uvećanjima $\times 5$, $\times 10$ i $\times 20$, respektivno	80
4.3.10	Koplanarne elektrode pripremljene tehnikom fotolitografije na BS30T-M tankom filmu	81
4.3.11	Koplanarne elektrode pripremljene tehnikom fotolitografije na površini BS30T-M tankog filma	81

Tabele

2.3.1	Optimalne vrednosti parametara koji utiču na kvalitet štampe	23
3.1.1	Oznake uzoraka acetatnih solova	28
3.1.2	Oznake uzoraka acetatno/metoksi solova	30
3.2.1	Optimalne vrednosti reoloških parametara za inkdžet štampu	33
3.2.2	Dimenzije pripremljenih crteža za štampanje	34

IZVOD

U poslednjih nekoliko decenija, feroelektrici su prepoznati kao dobri kandidati za širok spektar primene. Barijum titanat je jedan od najčešće istraživanih perovskitnih materijala usled tipičnog feroelektričnog ponašanja na sobnoj temperaturi, sa histerezisnom zavisnosti između polarizacije i električnog polja. Specifična svojstva BaTiO_3 čine ovaj materijal veoma korisnim u proizvodnji kondenzatora, memorija, senzora i dr. Pored toga, paraelektrična faza BaTiO_3 ima primenu u proizvodnji mikrotalasnih tunabilnih uređaja. BaTiO_3 pokazuje paraelektrično ponašanje iznad Kirijeve temperature ($120\text{ }^\circ\text{C}$) i veliki je izazov modifikovati materijal da bude paraelektričan na sobnoj temperaturi. Delimičnom supstitucijom dela Ba^{2+} ili Ti^{4+} jona, jonima Sr^{2+} ili Zr^{4+} , respektivno, snižava se Kirijeva temperatura i dolazi do pomeranja fazne transformacije feroelektrično/paraelektrično na niže temperature. Monolitna keramika na bazi BaTiO_3 je često istraživana kako bi se ispitala promene u strukturi i svojstvima uzrokovane dodatkom dopanata, međutim ne postoji praktična primena ovih materijala u mikrotalasnim tehnologijama. S druge strane, u trendu sveopšte minijaturizacije elektronskih komponenti, tanki filmovi su prepoznati kao dobri kandidati za proizvodnju tunabilnih uređaja.

Jedan od ciljeva ovog istraživanja bio je ispitivanje strukturnih i funkcionalnih svojstava tankih filmova na bazi barijum titanata, BaTiO_3 , $\text{Ba}_{x-1}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,4$) i $\text{BaTi}_{x-1}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1$ i $0,2$), pripremljenih hemijskom depozicijom iz tečne faze. Metalne soli BaCO_3 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sr}$, $\text{ZrOCl}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ rastvorene su posebno u kiseloj sredini i pomešane u transparentne solove. Inkžet štampa i spin tehnika korišćene su za depoziciju funkcionalnih filmova na bazi BaTiO_3 . Nakon depozicije, pripremljeni filmovi su termički tretirani na različitim temperaturama do $1000\text{ }^\circ\text{C}$. U zavisnosti od koncentracije pripremljeni su filmovi debljine od 100 do 700 nm , sa veličinom zrna od nekoliko desetina nanometara. Strukturna karakterizacija potvrdila je promene u strukturi BaTiO_3 tankih filmova sa dodatkom Sr^{2+} ili Zr^{4+} . Tetragonalna (feroelektrična) faza BaTiO_3 je potvrđena rentgenostrukturnom analizom i Ramanovom spektroskopijom. S druge strane, smanjenje tetragonalnosti je primećeno kod dopira-

nih uzoraka. Promene u funkcionalnosti dopiranih BaTiO₃ uzoraka analizirane su na osnovu dielektričnih i feroelektričnih merenja. Izvršene analize su potvrdile feroelektrično ponašanje kod uzoraka BaTiO₃, dok se feroelektrični odgovor u tankim filmovima smanjuje dopiranjem.

Priprema elektroda specifičnih geometrija, pogodnih za tunabilna merenja, različitim tehnikama depozicije bio je drugi cilj istraživanja. Tehnika spaterovanja u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem, inkdžet štampa i fotolitografija su korišćene za pripremu kružnih i koplanarnih elektroda na površini barijum titanatnih tankih filmova. Uticaj procesnih parametara svake od pomenutih metoda na dimenzionalnu preciznost pripremljenih metoda je bio predmet istraživanja u okviru teze. Odabrani laser se pokazao kao neprikladan za pripremu elektroda na pripremljenim barijum titanatnim tankim filmovima. Inkdžet štampa se pokazala kao korisna u pripremi elektroda mikrometarskih dimenzija, dok je za pripremu sofisticiranih geometrija fotolitografija pokazala najbolje performanse.

ABSTRACT

In past few decades, ferroelectrics are recognized as good candidates for wide range of applications. Barium titanate is one of the most investigated perovskite materials due to typical ferroelectric behavior at room temperature, with hysteresis dependence of polarization and electric field. Specified properties of the BaTiO_3 make this material useful in production of capacitors, memories, sensors, etc. Nevertheless, paraelectric phase of BaTiO_3 may have application in production of microwave tunable devices. BaTiO_3 shows paraelectric behavior at temperatures above the Currie temperature (120 °C) and it is great challenge to make material paraelectric at room temperature. Partial substitution of Ba^{2+} or Ti^{4+} ions, by Sr^{2+} or Zr^{4+} , respectively, decreases the Currie temperature of barium titanate and moves phase transition ferroelectric/paraelectric to lower temperatures. Bulk BaTiO_3 was often investigated in order to improve structure and functionality by addition of dopant, but bulk ceramics do not have practical application in microwave tunable technologies. On the other hand, with the trend of overall miniaturization of electronic devices, thin films are recognized as good candidates for production of tunable devices.

One of the aims in this research was investigation of structural and functional properties of barium titanate based thin films, BaTiO_3 , $\text{Ba}_{x-1}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,4$) and $\text{BaTi}_{x-1}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1$ i $0,2$), prepared by chemical solution deposition. Metal salts of BaCO_3 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sr}$, $\text{ZrOCl}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ were dissolved in acetic environment and mixed in clear transparent sols. Inkjet printing and spin coating were used for deposition of functional BaTiO_3 based films. After deposition prepared films were thermally treated at different temperatures up to 1000 °C. In dependence of sol concentration thickness of obtained films is from 100 to 700 nm and grain size is few tens of nanometers. Structural characterization confirmed changes in structure of BaTiO_3 thin films by addition of Sr^{2+} or Zr^{4+} . Tetragonal (ferroelectric) phase of BaTiO_3 is confirmed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. On the other hand, decreasing of tetragonality was noticed in doped samples. Changes in functionality of doped BaTiO_3 thin films were analyzed by dielectric and ferroelectric measurements.

Performed analysis confirmed ferroelectric behavior of BaTiO₃ thin films, and decrease in ferroelectric answer of doped films.

Investigation of possibility of complex shaped electrodes preparation , suitable for tunability measurements, by different deposition techniques was the second goal of this research. Sputtering technique in combination with laser removal, inkjet printing and photolithography were used for preparation of complex circular and coplanar electrodes on the surface of barium titanate based thin films. Influence of processing parameters for the each of mentioned technique on dimensional precision of prepared electrodes was investigated. Selected laser was not appropriate for production of electrodes on prepared barium titanate based thin films. Inkjet printing was useful for production of electrodes in micrometer range, but for more sophisticated geometries photolithography shows the best performance.

GLAVA 1

UVOD

Savremeni način života učinio je upotrebu elektronskih uređaja od strane čoveka esencijalnom potrebom. Svakog dana milioni ljudi različitih struka rade na istraživanju materijala i tehnologija koji će obezbediti produkciju mikroelektronskih komponenti unapređenih performansi uz minimalna ulaganja. Minijaturizacija elektronskih komponenti prepoznata je kao dobar trend koji obezbeđuje veće brzine odgovora uz smanjenje troškova proizvodnje. Tanki keramički filmovi igraju bitnu ulogu u razvoju moderne tehnologije, jer osim što obezbeđuju minijaturizaciju elektronskih komponenti, imaju široku oblast primene (npr. kondenzatori, senzori, memorijske jedinice, mikrotalasni tunabilni uređaji i dr).

Specifična struktura feroelektričnih materijala učinila ih je atraktivnim u proizvodnji mikroelektronskih komponenti. Kristalna ćelija u perovskitnim materijalima, tipičnim predstavnicima feroelektrika, se menja sa temperaturom, pa u zavisnosti od temperature ovi materijali mogu posedovati linearnu (paraelektričnu) i nelinearnu (feroelektričnu) zavisnost polarizacije i električnog polja. Mogućnost manipulacije svojstava feroelektričnih materijala temperaturom, visoke vrednosti dielektrične konstante i niske vrednosti dielektričnih gubitaka, uz minijaturizaciju i pripremu materijala na nanoskali proširile su dijapazon istraživanja feroelektrika. Razvoj tankih feroelektričnih filmova, doveo je do komercijalizacije komponenti za fabrikaciju memorijskih jedinica i radiotalasnih uređaja. Takođe, na bazi feroelektričnih tankih filmova su razvijene i komponente za izradu aktuatora, različitih senzora i tunabilnih mikrotalasnih kola.

Varaktori, kondenzatori kod kojih se kapacitivnost menja sa jačinom električnog polja, predstavljaju osnovnu komponentu velikog broja mikrotalasnih tunabilnih uređaja, poput antena i faznih izmenjivača. Potreba za varaktorima otvorila je prostor za istraživanje velikog broja različitih materijala među kojima su poluprovodnici prepoznati kao potencijalni kandidat. Međutim, istraživanja na poluprovodnicima su pokazala da je razumne vrednosti tunabilnosti uz niske gubitke moguće ostvariti samo u opsegu fre-

kvencija od 10 do 20 GHz, dok sa porastom frekvencije kvalitet ovog tipa varaktora opada. Kako bi se unapredile performanse varaktora, istraživanja su preusmerena na feroelektrične materijale koji su pokazali značajna poboljšanja u pogledu tunabilnosti i gubitaka u širem opsegu frekvencija, od 10 do 20 GHz i iznad u odnosu na poluprovodničke varaktore [1, 2].

Ključna komponenta svakog tunabilnog uređaja na bazi feroelektričnih tankih filmova je materijal. Za razliku od memorijskih jedinica i senzora kod kojih je polarna feroelektrična faza poželjna, kod mikrotalasnih uređaja akcenat se stavlja na nepolarnu kubnu fazu koja ne pokazuje histerezisnu zavisnost polarizacije i električnog polja. Međutim, iako veliki broj perovskitnih materijala poput SrTiO_3 i CaTiO_3 poseduje kubnu strukturu na sobnoj temperaturi, razumne vrednosti tunabilnosti je moguće dobiti samo u kriogenim uslovima. Barijum titanat (BaTiO_3) je tipičan feroelektrik tetragonalne strukture na sobnoj temperaturi, dok na temperaturi od 120 °C dolazi do fazne transformacije tetragonalno/kubno i materijal postaje paraelektričan. Istraživanja uticaja dopanata na strukturu i funkcionalna svojstva barijum titanata, u cilju dobijanja paraelektričnog materijala na sobnoj temperaturi, postaju ključna za ovu oblast istraživanja. Zamenom dela Ba^{2+} jona sa jonima Sr^{2+} , kao i jona Ti^{4+} jonima Zr^{4+} u BaTiO_3 strukturi pokazano je da je fazna transformacija iz kubne u tetragonalnu simetriju pomerena na niže temperature [3, 4]. Na ovaj način moguće je dobiti materijal koji će se na sobnoj temperaturi ponašati kao paraelektrik, uz očuvanje visoke dielektrične konstante i niske vrednosti gubitaka. Međutim, odabir sinteze, načina nanošenja tankih filmova, termičke obrade, kao i dizajna tunabilne komponente koji bi obezbedili komercijalnu primenu još uvek nisu do kraja istraženi.

U okviru ove teze, tanki nanokristalni filmovi na bazi čistog i dopiranog barijum titanata pripremljeni su hemijskom depozicijom iz tečne faze spin tehnikom i tehnikom inkdžet štampe. Supstitucija dela Ba^{2+} ili Ti^{4+} jona sa jonima Sr^{2+} ili Zr^{4+} , respektivno, urađena je sa ciljem snižavanja temperature fazne transformacije iz tetragonalne u kubnu i dobijanja paraelektrika na sobnoj temperaturi. Ispitivanje uticaja dopanata na strukturu i električna svojstva BaTiO_3 , kako bi se utvrdilo da li su ispunjeni uslovi za primenu materijala u mikrotalasnim tunabilnim uređajima, izvršeno je tehnikama strukturne i funkcionalne karakterizacije (XRD, Ramanova spektroskopija, SEM, AFM, dielektrična i feroelektrična merenja i dr.). Nakon karakterizacije, istraživana je mogućnost pripreme elektroda specifičnih geometrija na površini tankih filmova metodom spatovanja sa laserskim uklanjanjem, inkdžet štamptom i fotolitografijom. Pomenutim tehnikama depozicije dvodimenzionalnih struktura kompleksne geometrije, pripremljene su koplanarne i kružne elektrode pogodne za merenja tunabilnosti na mikrotalasnim frekvencijama.

GLAVA 2

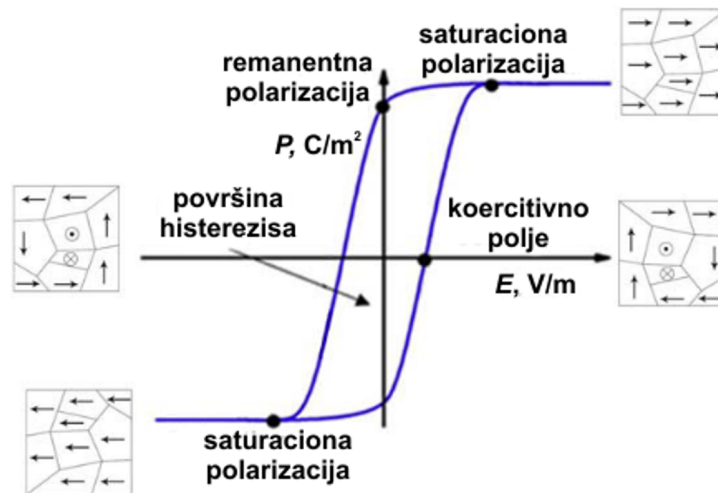
TEORIJSKI DEO

2.1 Feroelektrični materijali

Feroelektričnost je svojstvo materijala koje nije moguće objasniti bez poznavanja strukture materijala koji je poseduju. Specifičnost koja odlikuje kristalne feroelektrične materijale je odsustvo centra simetrije u kristalnoj rešetki, pa se ove strukture nazivaju polarnim strukturama. Polarne strukture definiše to što usled nedostatka centra simetrije poseduju polarizaciju unutar samih jediničnih ćelija, pri čemu se ova pojava često naziva i spontana polarizacija [5].

Postojanje spontane polarizacije u nekim materijalima prvi put je dokazao Valasek 1921. godine ispitujući kalijum natrijum tartarat [6], otkrivši postojanje histerezisne zavisnosti između polarizacije i električnog polja, što je bilo analogno magnetizaciji u prisustvu magnetnog polja u feromagnetima. Valasekov eksperiment je dokazao postojanje spontane polarizacije u materijalu čak i u odsustvu spoljašnjeg električnog polja. Ukoliko je spontanu polarizaciju moguće reorijentisati prisustvom spoljašnjeg električnog polja, onda se analogno feromagnetizmu, govori o feroelektričnosti. Ipak, nije samo postojanje spontane polarizacije ono što definiše feroelektrične materijale, već promenljivost polarizacije u materijalu u prisustvu spoljašnjeg električnog polja. Promenljivost spontane polarizacije u feroelektricima definiše postojanje feroelektričnog histerezisa, koji je prikazan na slici 2.1.1, pri čemu E_c predstavlja koercitivno polje koje je potrebno primeniti da bi se polarizacija svela na 0, dok P_s i P_r predstavljaju spontanu i remanentnu polarizaciju, respektivno [7, 8].

Za većinu feroelektričnih materijala, polarno stanje postoji samo u određenom opsegu temperatura, što se najbolje može objasniti na primeru materijala perovskitne strukture. Perovskitna struktura je generalno primitivna kubna i definiše je opšta formula ABX_3 , pri čemu A predstavlja dvovalentni katjon smešten u rogljeve kocke, B četverovalentni katjon smešten u centar, a X anjon, najčešće kiseonik, koji se nalazi u



Slika 2.1.1: Feroelektrični histerezis [8]

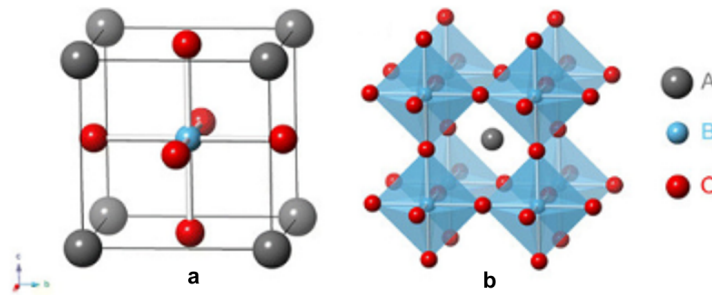
sredinama strana kocke (slika 2.1.2 a). Drugi način posmatranja perovskitne strukture prikazan je na slici 2.1.2 b, gde se struktura opisuje kao trodimanzionalni okvir BO_6 oktaedara, koji se takođe može posmatrati kao kubno gusto pakovanje A i O jona, dok B joni popunjavaju intersticijalna mesta. Međutim, važna karakteristika ove kristalne strukture je pojava distorzije rešetke, jer se centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja ne poklapaju, pa kristalna ćelija postaje tetragonalna na određenoj temperaturi, što dovodi do pojave piezoelektričnog i/ili feroelektričnog efekta [9]. Temperatura na kojoj dolazi do promena kristalne strukture iz kubne (paraelektrična faza) u tetragonalnu (feroelektrična faza), i obrnuto, se naziva Kirijeva (*eng. Curie*) temperatura. Dakle, sa porastom temperature dolazi do prelaska iz polarne feroelektrične faze u nepolarnu paraelektričnu fazu koju definiše veća simetričnost kristalne rešetke [5]. Iznad Kirijeve temperature vrednosti dielektrične konstante kod feroelektrika opadaju sa porastom temperature prema Kiri-Vajsovom (*eng. Curie-Weiss*) zakonu:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \approx \frac{C}{T - T_0} \quad (2.1.1)$$

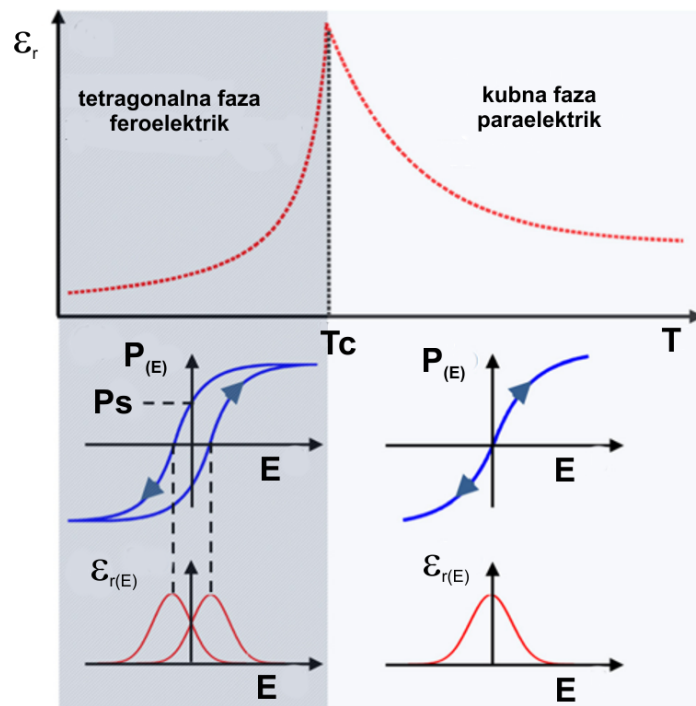
gde je C Kirijeva konstanta, a T_0 ($T_0 \ll T_c$) Kiri-Vajsova temperatura. Na slici 2.1.3 prikazana je fazna transformacija materijala perovskitne strukture, koji su tipični predstavnici feroelektrika, iz paraelektrične u feroelektričnu fazu u zavisnosti od temperature. Takođe, pokazano je da zapravo Kirijeva temperatura odgovara promeni kristalne strukture perovskitnog materijala iz kubne u tetragonalnu [10].

2.1.1 Barijum titanat

Barijum titanat je prvi keramički materijal kod koga je primećena feroelektričnost, a zbog visoke vrednosti dielektrične konstante, niskih vrednosti gubitaka, kao i hemijske i mehaničke stabilnosti pronašao je primenu u proizvodnji velikog broja električnih uređaja [11]. Iako barijum titanat poseduje niz sukcesivnih feroelektričnih faznih trans-



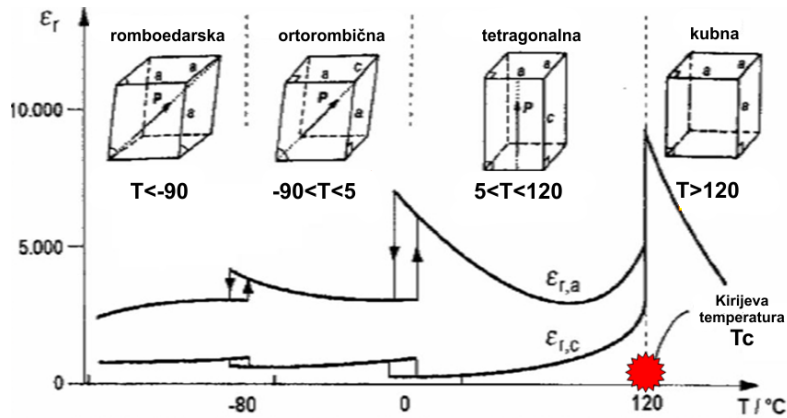
Slika 2.1.2: Perovskitna struktura



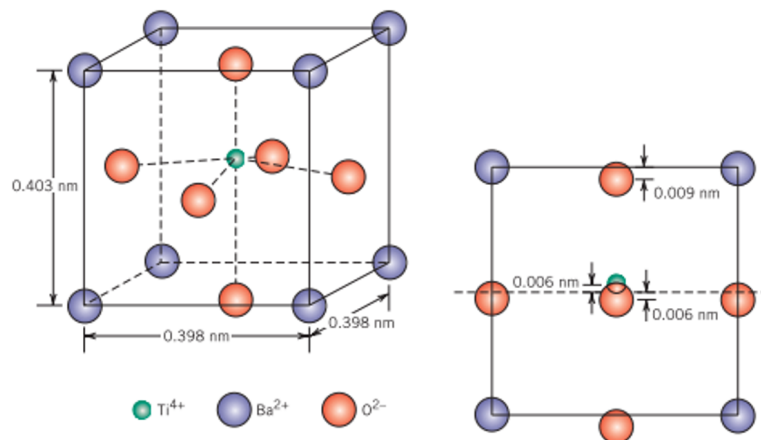
Slika 2.1.3: Promene u feroelektričnom materijalu sa temperaturom [10]

formacija (slika 2.1.4), samo se temperatura faznog prelaza iz kubne u tetragonalnu fazu naziva Kirijevom temperaturom. Prelazak u feroelektričnu fazu praćen je pojavom anomalija u dielektrcima i promenom dimenzija jedinične ćelije [12]. Spontana polarizacija u barijum titanatu potiče od pozicije barijumovih, titanijumovih i kiseonikovih jona u kristalnoj rešetki. Barijumovi joni su locirani u uglovima jedinične ćelije, koja poseduje tetragonalnu simetriju. Dipolni momenat nastaje kao rezultat pomeranja O^{2-} i Ti^{4+} jona iz njihove simetrične pozicije. Kiseonikovi joni su pozicionirani u blizini, ali blago ispod centara svih šest stranica kocke, dok je titanijumov jon pomeren blago na više, što je prikazano na slici 2.1.5. Zbog toga je trajni dipolni momenat vezan za svaku jediničnu ćeliju u materijalu. Međutim, kada se barijum titanat zagreva iznad Kirijeve temperature od $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, postaje kuban, odnosno svi joni zauzimaju simetrične pozicije unutar jedinične ćelije, a feroelektričnost se gubi [13].

Perovskitna struktura pokazuje veliku fleksibilnost u pogledu hemijskog sastava i



Slika 2.1.4: Fazne transformacije barijum titanata u zavisnost od temperature



Slika 2.1.5: Kristalna ćelija barijum titanata na kojoj je šematski prikazano pomeranje Ti^{4+} i O^{2-} jona iz centra [13]

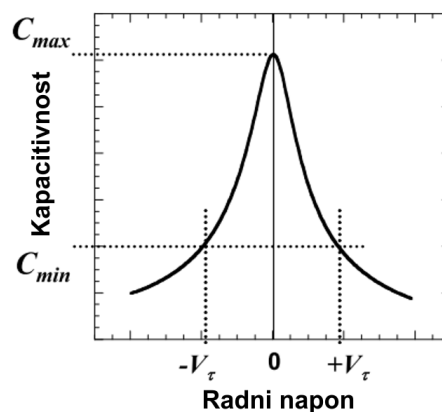
skoro svi elementi periodnog sistema mogu da se ugrade u ovaj tip strukture. Raspored jona u kristalnoj rešetki utiče na simetriju strukture, razvoj mikrostrukture, a poslednično i na električna i mehanička svojstva dobijenih materijala [14]. Osnovni kriterijum pri dobijanju stabilne perovskitne strukture je balans među valencama i jonskim radijusima kako bi bio ispunjen Goldšmitov (*eng. Goldschmidt*) kriterijum. Faktor koji daje podatke o stabilnosti perovskitnih jedinjenja naziva se faktor tolerancije i definisan je Goldšmitovom jednačinom: $R_a + R_0 = t\sqrt{2}(R_b + R_0)$, gde t predstavlja faktor tolerancije, a R_a , R_b i R_0 jonske radijuse A i B katjona i O anjona, respektivno. Faktor tolerancije idealne kubne strukture je $t = 1$, međutim odstupanja od idealne kubne strukture su od velikog značaja jer su odgovorna za dielektrična i magnetna svojstva perovskitnih materijala. Što je Goldšmitov faktor bliži vrednosti 1 smatra se da je struktura sličnija kubnoj, dok perovskiti kod kojih je $t < 1$ najčešće pokazuju feroelektrična svojstva [15, 16]. Goldšmitov faktor tolerancije može biti izuzetno koristan i kod procesa dopiranja perovskitnih materijala istovalentnim jonima, jer nudi mogućnost teorijskog predviđanja promena u strukturi na osnovu izračunatih vrednosti.

2.2 Feroelektrici u mikrotalasnim tehnologijama

Feroelektrični materijali su postali atraktivni za istraživanje u mikrotalasnim tehnologijama usled jake zavisnosti dielektrične konstante ε od primenjenog električnog polja E_0 . Ovo svojstvo feroelektričnih materijala definiše veličina koja se naziva tunabilnost n i predstavlja odnos dielektrične konstante bez prisustva električnog polja ($E_0 = 0$) i dielektrične konstante u prisustvu električnog polja ($E_0 \neq 0$), što je prikazano jednačinom:

$$n = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(E_0)} \quad (2.2.1)$$

Na slici 2.2.1 prikazana je zavisnost kapacitivnosti od jačine primenjenog polja, gde se vidi da se kapacitivnost smanjuje kako se polje povećava. U nultom polju kapacitivnost je maksimalna i zavisi od dimenzija elektroda, debljine filma, temperature, frekvencije i dr., međutim sa povećanjem polja kapacitivnost se smanjuje do nekog minimuma. Odnos maksimalne i minimalne kapacitivnosti pri određenoj vrednosti polja, poslužilo je za definisanje tunabilnosti [17].



Slika 2.2.1: Zavisnost kapacitivnosti od primenjenog električnog polja za tipičan feroelektrik [17]

Dielektrični gubici kod feroelektrika nisu mali, pa je tangens gubitaka takođe bitno svojstvo koje karakteriše feroelektrični materijal i potrebno ga je razmotriti prilikom dizajniranja tunabilnih materijala. Korelacija između tunabilnosti i tangensa gubitaka često se definiše faktorom dobrote (Q faktor). Q faktor generalno predstavlja bezdimenzionalnu veličinu koja je mera efikasnosti sistema, npr. za dva sistema čija je vrednost tunabilnosti identična, efikasniji je onaj čiji je tangens gubitaka manji. U literaturi se mogu pronaći različiti proračuni Q faktora, ali osnovu svakog od njih predstavlja upravo odnos tunabilnosti i gubitaka. Pored tunabilnosti i Q faktora, temperaturna zavisnost vrednosti dielektrične konstante u intervalu radne temperature predstavlja bitno svojstvo tunabilnog materijala [3]. Takođe, merenje struje curenja koja predstavlja jednu vrstu gubitaka je bitno za spoznaju kvaliteta tunabilnog uređaja. Struja curenja je mnogo manja kod feroelektričnih mikrotalasnih uređaja, u poređenju sa konkurentskim polu-

provodničkim i magnetnim tehnologijama i to je jedna od osnovnih prednosti tunabilnih feroelektričnih tehnologija. U odnosu na performanse uređaja, mala struja curenja znači malu potrošnju električne energije, što je važno za dalju primenu [18].

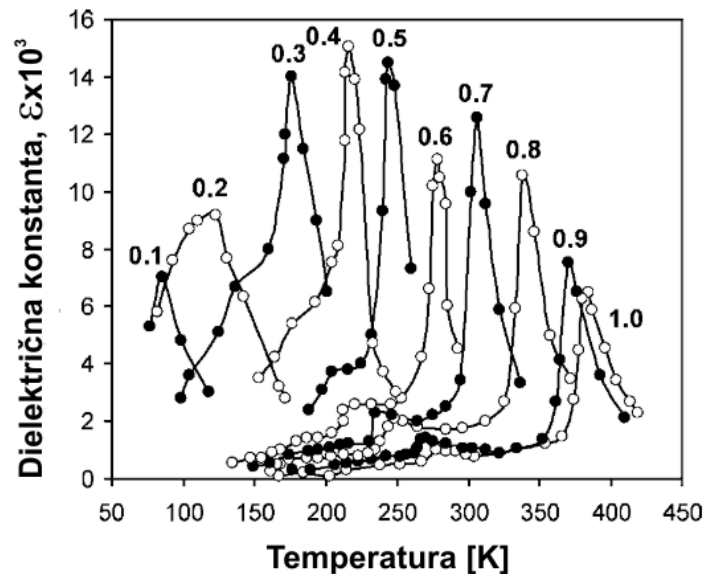
Danas je poznat veliki broj feroelektričnih materijala, ali se ipak samo mali broj njih razmatra za primenu u mikrotalasnim tehnologijama. Obe faze, i feroelektrična (polarna) i paraelektrična faza mogu biti korisne u proizvodnji mikrotalasnih uređaja, usled visokih vrednosti dielektrične konstante i niske vrednosti tangensa gubitaka, što obezbeđuje razumne vrednosti tunabilnosti. Ipak, paraelektrična faza je dominantna usled odsustva histerezisa što je u vezi sa domenima unutar materijala. Materijali poput SrTiO_3 , KTaO_3 , CaTiO_3 koji poseduju kubnu strukturu na sobnoj temperaturi su dugo istraživani, međutim primećeno je da je razumne vrednosti tunabilnosti kod ovih materijala moguće dobiti jedino u kriogenim uslovima. Čvrsti rastvori barijum stroncijum titanata su prepoznati kao moguća alternativa u proizvodnji mikrotalasnih tunabilnih uređaja, a razvoj tankih feroelektričnih filmova je pokazao da je moguće postići visoke vrednosti tunabilnosti pri visokom električnom polju i relativno niskom DC naponu [19].

Iako hemijski potpuno isti, dielektrična svojstva feroelektričnih tankih filmova i monolitne keramike se mnogo razlikuju. Feroelektrični tanki filmovi, sa debljinom manjom od nekoliko stotina nanometara, su pogodniji za mikrotalasnu primenu od monolitne keramike zbog niske cene proizvodnje, niskih napona podešavanja (*eng. tuning*) i jednostavne integracije. Generalno govoreći, svojstva feroelektričnih tankih filmova se mnogo razlikuju od monolitne keramike istog hemijskog sastava, pri čemu su osnovni faktori odgovorni za tu razliku efekat veličine (samog uređaja i zrna unutar materijala). Međutim i među samim tankim filmovima postoje razlike nastale usled različitih procesnih parametara, tehnike depozicije i termičkog tretmana [20].

2.2.1 Barijum stroncijum titanat

Barijum stroncijum titanat u formi monolitne keramike je verovatno najčešće istraživani materijal za primenu u proizvodnji tunabilnih uređaja. Čist stroncijum titanat je interesantan izbor kod sinteze čvrstih rastvora sa barijum titanatom, zato što i sam poseduje visoku vrednost dielektrične konstante. Vrednosti dielektrične konstante i tunabilnosti ostaju visoke sa promenom odnosa Ba/Sr, ali se Kirijeva temperatura spušta sa 120 °C za čist barijum titanat ka sobnoj temperaturi sa povećanjem dodatka stroncijuma [17]. Na slici 2.2.2 prikazana je zavisnost fazne transformacije tetragonalno/kubno u zavisnosti od temperature sa povećanjem sadržaja stroncijuma u barijum stroncijum titanatnoj keramici. Sa slike se vidi da zamenom od oko 30 % barijumovih jona stroncijumom dolazi do fazne transformacije u blizini sobne temperature, dok se sa povećanjem sadržaja stroncijuma temperatura dodatno snižava [3]. Iako su čvrsti rastvori barijum stroncijum titanata mnogo istraživani sa aspekta strukture i dielektričnih svojstava, tunabilna svojstva keramike se retko pronalaze u literaturi [21], a primat u istraživanjima

preuzimaju tanki filmovi.



Slika 2.2.2: Zavisnost fazne transformacije tetragonalno/kubno u zavisnosti od temperature za $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ keramiku, $x=0,1-1$ [3]

Osnovna razlika između monolitne keramike i tankih filmova na bazi barijum stroncijum titanata prikazana je na slici 2.2.3, sa koje se vidi da osim što je vrednost dielektrične konstante mnogo niža kod tankih filmova, temperaturna zavisnost je drastično drugačija i ne uočava se jasan prelaz između paraelektrične i feroelektrične faze. Bez obzira na nižu vrednost dielektrične konstante, tunabilnost je visoka kod tankih filmova, čemu delom pomaže mogućnost indukovanja polja velike jačine, koje je moguće održavati u tankim filmovima za razliku od monolitne keramike. Naravno, naponi potrebni za postizanje određene vrednosti polja su daleko manji nego kod monolitne keramike [17].

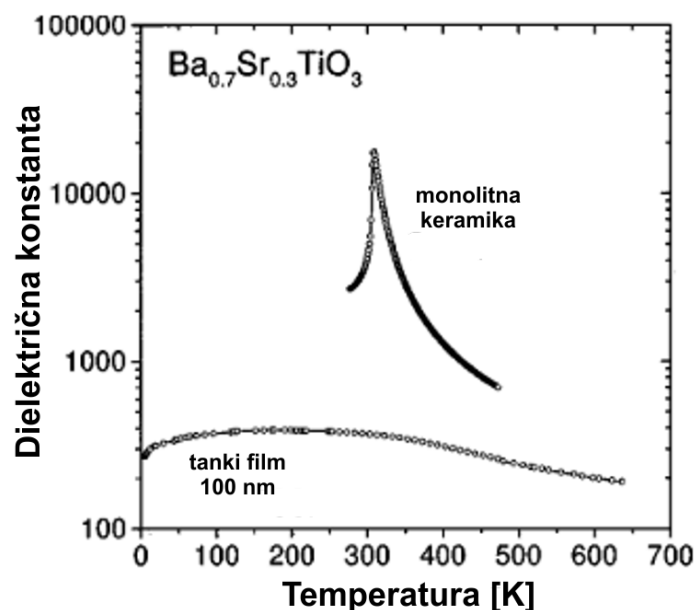
Kod tankih filmova postoji mnogo faktora koji utiču na njihova svojstva, kao što je neusklađenost parametara rešetke supstrata i filma, nestehiometrija, praznine u granulanoj strukturi i dr. Svi navedeni faktori mogu imati drastičan uticaj na dielektrična svojstva tankih filmova. Pored toga tu su i efekti površine, kao i međudejstva između filma i supstrata, kao i filma i elektrode [19].

Odabir supstrata igra jednu od ključnih uloga u procesiranju barijum stroncijum titanatnih filmova. U literaturi se može naći veliki broj radova koji se bavi istraživanjem uticaja odabira supstrata na strukturna i funkcionalna svojstva, kao što su monokristali MgO [22–25], LaAlO₃ [24, 26, 27], Si [25, 28–30] i dr. Zbog slične strukture kristalne rešetke i odsustva defekata, monokristalni supstrati olakšavaju rast epitaksijalnih filmova, pri čemu tanki filmovi imaju strukturna svojstva slična supstratu. Međutim, neslaganja između kristalnih rešetki feroelektričnih filmova i supstrata postoje u većoj ili manjoj meri što rezultira pojavom napona unutar filma [21, 31].

Kondenzatori sa paralelnim pločama zahtevaju donju elektrodu, pa se za njihovu

izradu najčešće koristi silicijumski supstrat presvučen tankim slojem platine, međutim kod visokofrekventnih merenja mogu da se jave problemi kod korišćenja komercijalnih platinskih supstrata. Kod tankih metalnih elektroda, pa tako i platinskih slojeva, prepoznato je da dolazi do povećanja gubitaka sa povećanjem frekvencije što se negativno odražava na Q faktor [28]. Na slici 2.2.4 prikazane su vrednosti tangensa gubitaka za kondenzatore na bazi aluminijum nitrida debljine $1 \mu\text{m}$ (tip I) i olovo cirkonijum titanata debljine $0,5 \mu\text{m}$ (tip II) deponovanih na Pt elektrodu debljine 100 nm i filma aluminijum nitrida debljine $1 \mu\text{m}$ deponovanog na Al elektrodu debljine 350 nm (tip III). Rezultati prikazani na slici 2.2.4 ukazuju na visoke vrednosti tangensa gubitaka za kondenzatore tipa I i II, što nije svojstveno za aluminijum nitrid i olovo cirkonijum titanat. Specifičan otpor Pt elektrode debljine 100 nm iznosi između 10 i $20 \mu\Omega\text{cm}$, pri čemu se javlja površinski efekat koji može da se prepozna na debljini od $2 \mu\text{m}$ na frekvencijama od 5 GHz . Stoga doprinos supstrata u tangensu gubitaka nije iznenađujući. S druge strane deblja Al elektroda ima veću provodljivost (oko $3 \mu\Omega\text{cm}$) čime se minimizuju gubici [32].

Difuzija na granici tankog filma i supstrata predstavlja jedan od osnovnih uzroka pojave struje curenja kod tunabilnih uređaja na bazi feroelektričnih tankih filmova, koja je u vezi sa visokim tangensom gubitaka. Oksidni slojevi MgO , Al_2O_3 i TiO_2 se često koriste kao međusloj između supstrata i tankog filma, kako bi se izbegla difuzija između njih i poboljšale dielektrična svojstva feroelektričnih filmova [21]. Istraživanja koja su sprovedli Zu i sar. [33] pokazala su da nanošenje međusloja MgO debljine 10 nm na Pt supstrat značajno smanjuje struju curenja i dielektrične gubitke barijum stroncijum

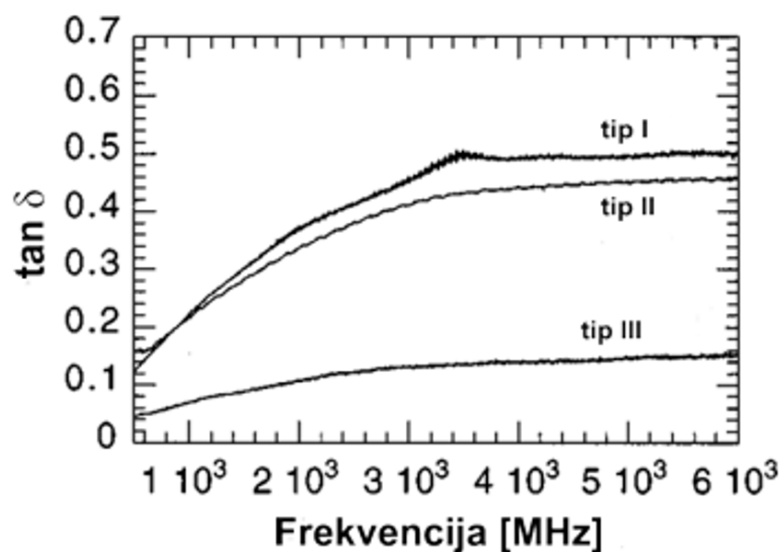


Slika 2.2.3: Razlika između dielektričnih svojstava keramike i tankih filmova $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ [22]

titanatnog filma na frekvenciji od 1 MHz. Kim i sar. [23] su istraživali uticaj međusloja TiO_2 i Ta_2O_5 na monokristalu silicijuma, međutim rezultati su pokazali značajan rast gubitaka u odnosu na MgO supstrat koji je korišćen kao referentni sistem.

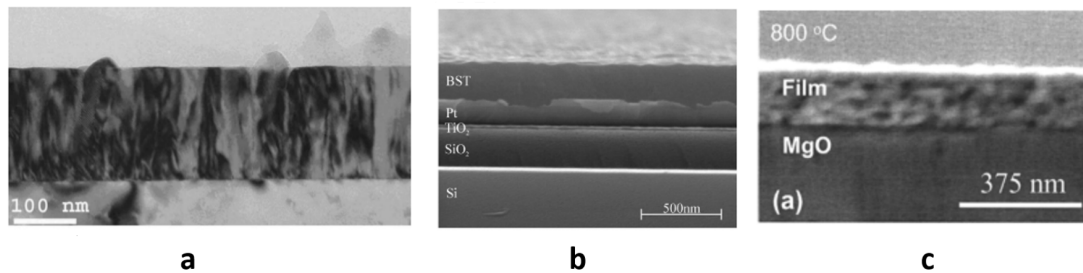
Primena barijum stroncijum titanatnih filmova u mikrotalasnim tehnologijama prvenstveno zavisi od razumevanja i kontrole kompozicije i procesnih parametara na finalni proizvod [34]. Tanki barijum stroncijum titanatni filmovi za primenu u mikrotalasnim tehnologijama pripremani su različitim metodama: isparavanje laserskim snopom (PLD) [22, 23, 29, 35], magnetronskim spaterovanjem [28, 36], hemijskom depozicijom iz tečne faze (CSD) [25, 30, 37–39] i dr. Za razliku od drugih pomenutih metoda, CSD nudi laku kontrolu stehiometrije usled formiranja filmova direktno iz molekula prekursora. Filmovi dobijeni CSD metodom su polikristalni, često nehomogeni u pogledu debljine, što može dovesti do snižavanja dielektrične konstante i tunabilnosti [40]. Najčešće istraživani procesni parametri kod mnogih tehnika depozicije, pa i CSD, su uticaj debljine i temperature naknadnog termičkog tretmana tankih filmova na vrednosti dielektrične konstante. Istraživanja su pokazala da povećanje temperature tokom termičkog tretmana povećava kristaličnost tankih filmova, veličinu zrna i smanjuje uticaj neferoelektričnih regiona, poput granice zrna, na vrednosti dielektrične konstante. Rezultat povećanja temperature je povećanje vrednosti dielektrične konstante, tangensa gubitaka i tunabilnosti [34, 38, 41].

Poređenjem tankih filmova slične debljine, pripremljenih različitim tehnikama depozicije na istom supstratu, najbolje se može sagledati uticaj izbora tehnike na strukturu filmova, a posledično i na funkcionalna svojstva. Dielektrična konstanta tankih filmova debljine $\sim 300\text{-}400$ nm pripremljenih PLD tehnikom, na MgO supstratu iznosi ~ 1800 [22], dok kod filmova iste debljine pripremljenih RF spaterovanjem [24, 28] i CSD [25, 39] tehnikom na istom supstratu iznosi $\sim 400\text{-}500$. Razlika u vrednostima dielek-



Slika 2.2.4: Uticaj debljine elektroda na tangens gubitaka u kondenzatorima na bazi aluminijum nitrida i olovo cirkonijum titanata [33]

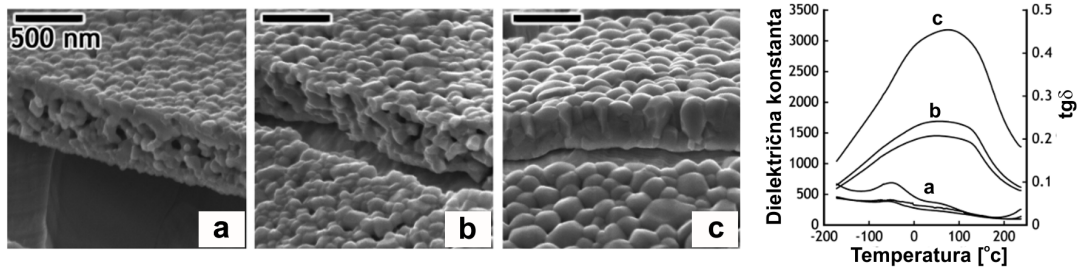
trične konstante krije se u strukturi filmova, gde PLD tehnikom dolazi do formiranja kolumnarne strukture što je prikazano na slici 2.2.5a [22], dok su filmovi pripremljeni tehnikama RF spaterovanja i CSD polikristalni, sa velikim udelom granice zrna, što se vidi na slici 2.2.5b i 2.2.5c [25, 28]. Tehnike spaterovanja obezbeđuju formiranje uniformnih filmova, glatke površine, sa dobrom adhezijom na supstrat na nižim temperaturama depozicije (slika 2.2.5b), međutim kontrola stehiometrije je lakša kod PLD tehnike [29].



Slika 2.2.5: Razlika u strukturi tankih filmova pripremljenih PLD tehnikom (a), RF spaterovanjem (b) i CSD (c) [23, 26, 29]

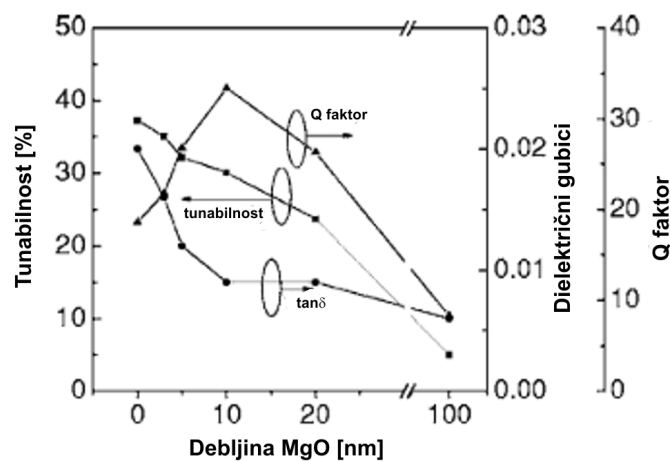
Pored očiglednih razlika u električnim svojstvima usled različitih tehnika fabrikacije filmova i promene procesnih uslova u okviru same tehnike dovode do promena u strukturi i električnom ponašanju. Modifikacijom termičkog tretmana moguće je pripremiti filmove debljine ~ 300 nm, sa veličinom zrna ~ 100 nm, CSD metodom čija vrednost dielektrične konstante iznosi ~ 1200 [38]. Naime precizna kontrola termičkog tretmana obezbeđuje efikasno ulanjanje organskih materija iz filma, smanjenje poroznosti i defekata, povećanje veličine zrna i poboljšanje kristalčnosti. Na slici 2.2.6 prikazani su šestoslojni filmovi barijum stroncijum titanata pripremljenog CSD tehnikom na Cu supstratu. Slojevi su nanošeni spin tehnikom, a svaki sloj je sušen na 250 °C. Film prikazan na slici 2.2.6a je nakon nanošenja svih šest slojeva finalno sinterovan na 900 °C, dok je kod filma prikazanog na slici 2.2.6b svaki sloj kalcinisan na 450 °C pre finalnog sinterovanja. Na slici 2.2.6c je prikazan poprečni presek filma kod kojeg je svaki sloj sinterovan na 900 °C. Sa slike 2.2.6 se može zaključiti da ukupnim povećanjem temperature dolazi do povećanja gustine tankih filmova i veličine zrna, što se odražava i na dielektričnu konstantu. Takođe, primećuje se i formiranje neke vrste kolumnarne strukture u uzorku čiji je svaki sloj sinterovan na 900 °C [42].

Kvalitet tankih barijum stroncijum titanatnih filmova na visokim frekvencijama opisuje se kroz niz različitih veličina od kojih su najvažnije tunabilnost, tangens gubitaka i Q faktor. Na slici 2.2.7 prikazana je zavisnost tunabilnosti, dielektričnih gubitaka i Q faktora barijum stroncijum titanatnog filma pripremljenog na Pt supstratu sa MgO međuslojem, u zavisnosti od debljine međusloja. Ukoliko se posmatra tunabilnost barijum stroncijum titanatnog filma može se zaključiti da sa povećanjem debljine MgO međusloja tunabilnost filma opada. Međutim, povećanje debljine MgO međusloja dovodi i do



Slika 2.2.6: Razlike u strukturi tokom termičkog tretmana [43]

smanjenja dielektričnih gubitaka, što je posebno izraženo kod debljine međusloja od 10 nm i rezultira najvećom vrednosti Q faktora upravo u ovoj tački [33].

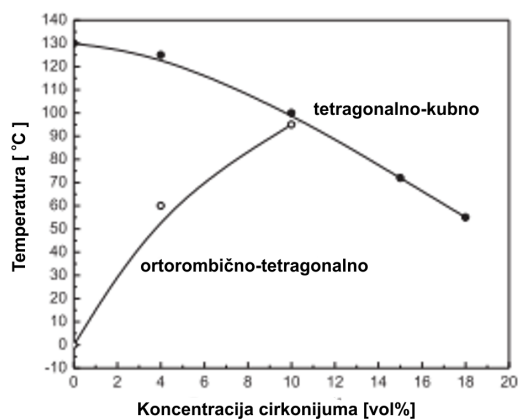


Slika 2.2.7: Zavisnost tunabilnosti, gubitaka i Q faktora od povećanja debljine međusloja MgO [34]

2.2.2 Barijum cirkonijum titanat

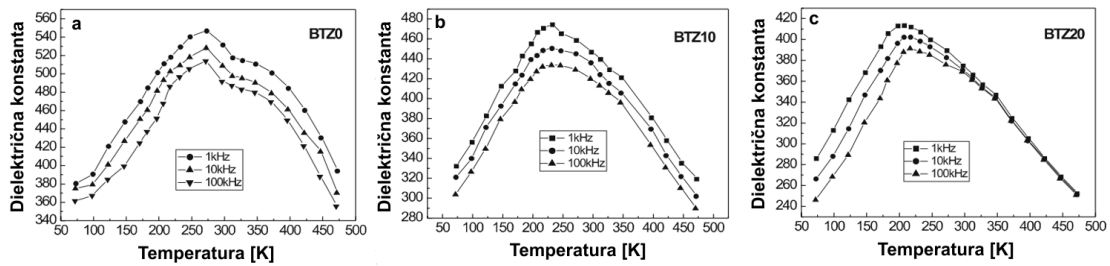
Barijum cirkonijum titanat je takođe prepoznat kao dobar kandidat za primenu u mikrotalasnim tehnologijama. Cirkonijum je termodinamički stabilniji od titanijuma, a u odnosu na druge četverovalentne dopante ne prolazi kroz promenu oksidacionih stanja, što je česta pojava kod cerijuma ili kalaja. U zavisnosti od odnosa cirkonijum/titanijum u barijum cirkonijum titanatu moguće je vršiti manipulaciju temperature feroelektričnog prelaza iz tetragonalne u kubnu fazu, kao i svojstava i širine faznog prelaza. Ukoliko koncentracija dodatog cirkonijuma ne prelazi 8 at.% materijal se ponaša kao tipičan feroelektrik. Međutim, sa povećanjem koncentracije cirkonijuma kod monolitne keramike dolazi do širenja pika fazne transformacije u blizini Kirijeve temperature, što je uslovljeno nehomogenom distribucijom Zr i Ti jona u materijalu i dovodi do naprezanja unutar zrna. Koncentracije dodatog cirkonijuma veće od 10 at.% dovode po povećanja temperatura faznih prelaza iz romboedarske u ortorombičnu i iz ortorombične u tetragonalnu fazu, dok istovremeno utiču na sniženje temperature faznog prelaza iz tetrago-

nalne u kubnu fazu. Pri određenoj koncentraciji cirkonijuma dolazi do sjedinjavanja sva tri fazna prelaza u jedan [43, 44]. Na slici 2.2.8 je prikazana zavisnost faznih prelaza barijum cirkonijum titanata u zavisnosti od udela cirkonijuma i temperature. Koncentracija od 11 at.% cirkonijuma je dovoljna da dovede do spajanja dva fazna prelaza na temperaturi od oko 100 °C [45, 46].

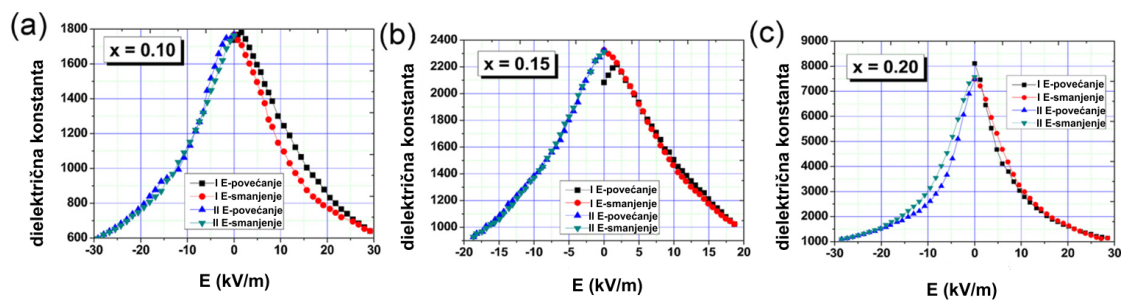


Slika 2.2.8: BZT dijagram [47]

Iako je barijum cirkonijum titanat često navođen u literaturi kao dobar kandidat za primenu na visokim frekvencijama, usled promenljive dielektrične konstante u odnosu na primenjeno električno polje [4, 47–49], podataka o tunabilnosti barijum cirkonijum titanata na mikrotalasnim frekvencijama skoro da i nema u literaturi. Međutim, literaturni podaci pokazuju strukturna i funkcionalna svojstva koja opravdavaju očekivanja od ovog metrijala. Na slici 2.2.9 prikazana je zavisnost fazne transformacije u zavisnosti od temperature za barijum cirkonijum titanat, gde se jasno vidi snižavanje Kirijeve temperature sa povećanjem sadržaja cirkonijuma [4]. Mitoseriu i sar. [43] su merili tunabilnost monolitne keramike na bazi barijum cirkonijum titanata, gde su pokazali jaku zavisnost dielektrične konstante i primenjenog polja, što je prikazano na slici 2.2.10. Na osnovu rezultata izračunate su vrednosti tunabilnosti i utvrđeno je da uzorak sa 20 at.% cirkonijuma ima veću tunabilnost (~ 8) u odnosu na uzorke sa 10 at.% (~ 3) i 15 at.% ($\sim 2,2$) cirkonijuma, što se objašnjava transformacijom neferoelektričnih regiona u feroelektrične usled prisustva električnog polja. Međutim, kao što je već pomenuto monolitna keramika nema praktičnu primenu u mikrotalasnim uređajima i prikazani rezultati predstavljaju osnovu za dalja istraživanja tankih filmova na bazi barijum cirkonijum titanata. Za razliku od filmova na bazi barijum stroncijum titanata koji su najčešće istraživani u oblasti mikrotalasnih tehnologija, filmovi barijum cirkonijum titanata predstavljaju relativno novu oblast istraživanja. Uticaj procesnih parametara u toku same sinteze, izbor supstrata i tehnike depozicije, termičkog tretmana i dr. i kod barijum cirkonijum titanata ima veliki uticaj na strukturna i funkcionalna svojstva filma, što predstavlja veliki izazov za istraživanje ovog materijala [50–52].



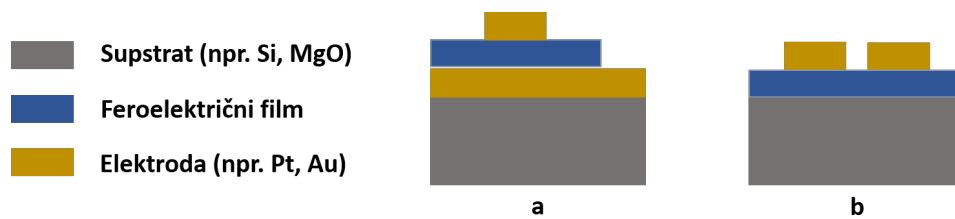
Slika 2.2.9: Zavisnost fazne transformacije od temperature za $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $x=0, 0,1, 0,2$ [4]



Slika 2.2.10: Tunabilnost barijum cirkonijum titanata na sobnoj temperaturi za uzorke $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $x = 0,1, 0,15$ i $0,2$ [44]

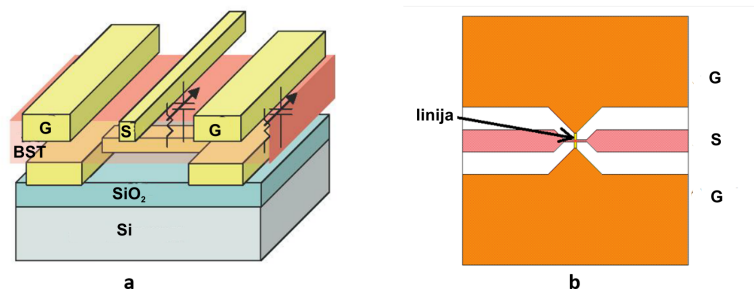
2.3 Dizajn tunabilnih uređaja

Varaktori, podesivi kondenzatori kod kojih kapacitivnost zavisi od primenjenog električnog polja, su osnovne komponente koje se koriste u mikrotalasnim tehnologijama za izradu uređaja kao što su fazni izmenjivači, antene, filteri i dr. Da bi se objasnila specifičnost dizajna tunabilnih uređaja, potrebno je razmotriti dve osnovne arhitekture varaktora: dizajn paralelnih ploča (*eng. parallel plate*) i koplanarni dizajn (*eng. coplanar plate*), što je najjednostavnije sagledati na primeru varaktora (slika 2.3.1). Kod oba dizajna varaktora promena kapacitivnosti (tunabilnost) se postiže primenom DC napona, što dovodi do smanjenja dielektrične konstante feroelektričnog filma. U poređenju sa koplanarnim dizajnom, dizajn paralelnih ploča je manjih dimenzija, zahteva manje napone podešavanja, a pokazuje visoke vrednosti tunabilnosti. Koplanarni dizajn je jednostavniji za izradu i integraciju u mikrotalasnim elektronskim kolima i doprinos elektroda tangensu gubitaka je manji. Međutim, pored tankog feroelektričnog filma, supstrat i vazduh sa elektrodama formiraju kondenzatore čija kapacitivnost ima uticaj na ukupnu kapacitivnost uređaja, što je osnovni nedostatak ovog dizajna. Povećanjem razmaka između koplanarnih elektroda moguće je smanjiti električne gubitke povećanjem napona podešavanja, što kompenzuje niže vrednosti tunabilnosti. Dakle, varaktor sa koplanarnim elektrodama može biti dizajniran tako da podrži više napone i veće snage mikrotalasa, dok je kod paralelnih ploča ovo određeno debljinom filma [18, 53].



Slika 2.3.1: Dizajn varaktora: a) dizajn paralelnih ploča i b) koplanarni dizajn

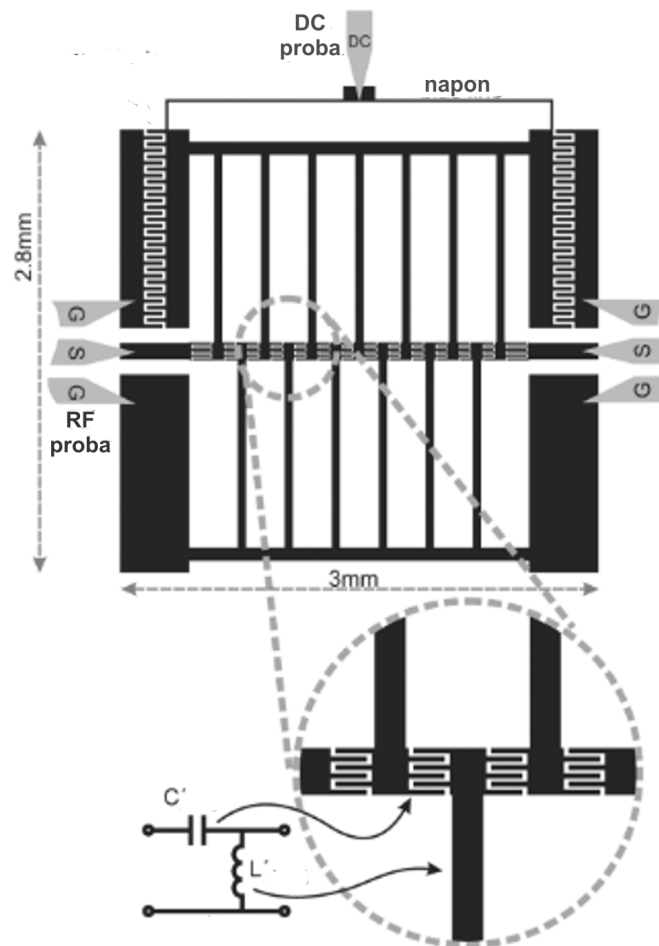
Na slici 2.3.2a prikazan je dizajn varaktora predložen od strane Subramanyamla i sar. [54, 55], koji se sastoji od donje elektrode kompleksnog oblika, feroelektričnog filma i koplanarnih gornjih elektroda pogodnih za GSG merenja. Gornja koplanarna signalna elektroda može da se pravi u obliku kravate koja se sužava na širinu od $5\ \mu\text{m}$, nakon čega se ponovo širi. Donja elektroda se sastoji od dve “ground” ravni koje su identične sa “ground” ravnima gornje koplanarne elektrode, a povezane su međusobno kratkom linijom prečnika $5\ \mu\text{m}$. Kod ovakvog dizajna, varaktor zapravo predstavlja površinu preklapanja između gornje signalne elektrode i kratke linije kojom su povezane donje “ground” elektrode, između kojih je deponovan feroelektrični film, što je prikazano na slici 2.3.2b. Posmatranjem dizajna prikazanog na slici 2.3.2 zaključuje se da ne postoje limiti u pogledu geometrije feroelektričnog sloja, te da je izbor metode depozicije širok. Međutim, specifična geometrija elektroda sa linijama širine $5\ \mu\text{m}$ zahteva korišćenje sofisticiranih tehnika depozicije, kao što je fotolitografija.



Slika 2.3.2: Dizajn varaktora predložen od strane Submanyamla i dr.: a) prikaz površine i poprečnog preseka varaktora i b) prikaz površine varaktora [55, 56]

Implementacija tunabilnih komponenti poput varaktora u neki realan funkcionalan sistem predstavlja ozbiljan izazov i zahteva multidisciplinarni pristup. Predloženi dizajn faznog izmenjivača na bazi barijum stroncijum titanata, sastavljenog od niza varaktora, dizajniranog da ostvari fazni pomeraj od 360° na 10 GHz prikazan je na slici 2.3.3 [56]. Koplanarne elektrode sastavljene od trinaest ćelija sa interdigitalnim kondenzatorima i induktorom pripremljene su na površini debelog barijum stroncijum titanatnog filma, kako bi se izbeglo korišćenje donje elektrode. Ograničavajući faktor za korišćenje donje elektrode je bila sama tehnologija pripreme debelog barijum stroncijum titanatnog filma sito štampom, koja je uključivala sinterovanje na temperaturi od $1200\ ^\circ\text{C}$, što bi imalo negativan uticaj na donju metalnu elektrodu. Osnovni nedostatak ovakvog dizajna tu-

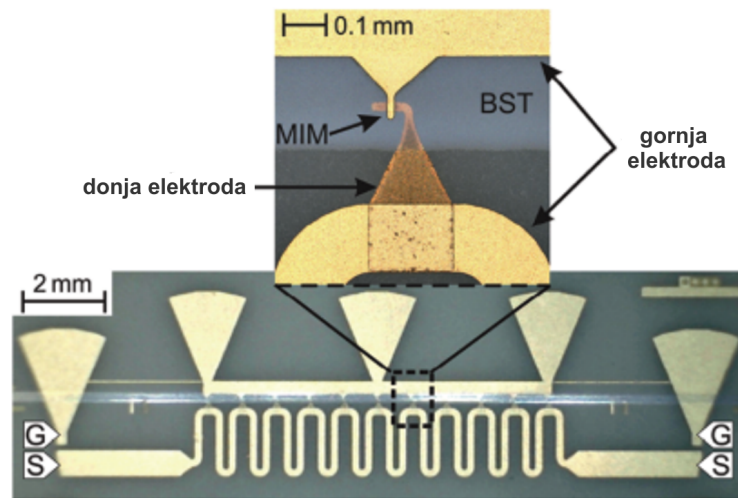
nabilnog uređaja je povećanje gubitaka u sistemu, koje se javlja usled viška feroelektričnog materijala. Naime, kako je film barijum stroncijum titanata ispod koplarnarnih elektroda kontinualan, pokrivene su i površine gde ne postoji nikakva funkcionalnost [57].



Slika 2.3.3: Šematski prikaz kompleksnog dizajna faznog izmenjivača [57]

Problema viška materijala može se rešiti selektivnim štampanjem feroelektričnog sloja na površine koje zahtevaju funkcionalnost. Na slici 2.3.4 prikazan je fazni izmenjivač kod kojeg je barijum stroncijum titanatni film deponovan inkdžet štampom samo na područjima gde je to potrebno. Takođe, štampani film je sinterovan na temperaturi od 850 °C, što je omogućilo pripremu metal-izolator-metal struktura između dve metalne elektrode pripremljene fotolitografijom [57, 58].

Merenje tunabilnosti tankih filmova takođe zahteva pripremu kompleksnih geometrija elektroda. Ukoliko se dizajn elektroda posmatra sa aspekta njihovog oblika onda su mogućnosti velike [2, 34, 59–64], a osnovni ograničavajući faktor je princip merenja, odnosno izgled proba za merenje. U većini slučajeva visokofrekventna merenja se vrše na VNA (*eng. Vector Network Analyzer*) uređaju, pri čemu se koriste GSG (*eng. Ground-Signal-Ground*) sonde (slika 2.3.5) sa različitim razmakom između krajeva, ali



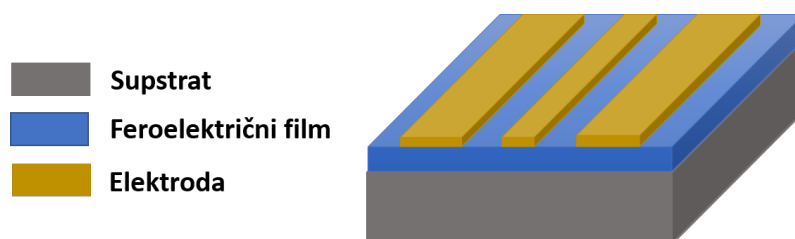
Slika 2.3.4: Dizajn faznog izmenjivača dobijenog tehnikama fotolitografije i inkdžet štampe [59]

se može reći da dimanzije elektroda variraju od nekoliko desetina do nekoliko stotina mikrometara.



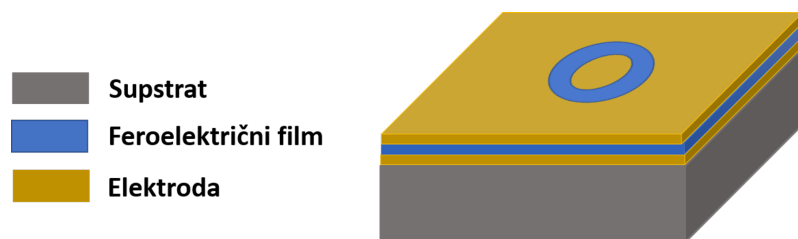
Slika 2.3.5: Izgled GSG sonde

Dizajn koplanarnih elektroda za merenje tunabilnosti prikazan je na slici 2.3.6, a predložen je od strane Chenga [65] 1969. godine. Predložena struktura se sastoji od središnje signalne provodne trake, koja je razdvojena od traka uzemljenja, a sve se nalaze u istoj ravni na površini dielektričnog tankog filma [66].

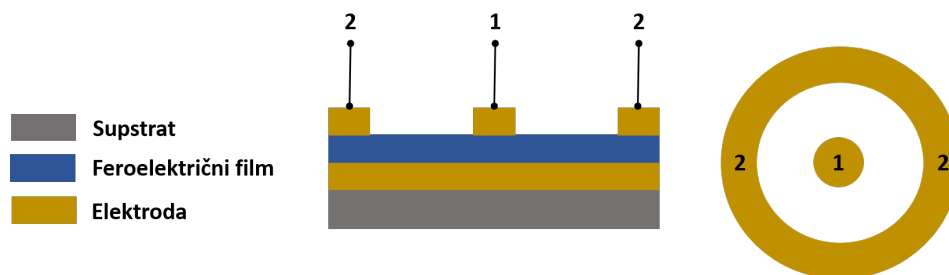


Slika 2.3.6: Koplanarne elektrode

Dizajn kružnih elektroda predložili su Ma i sar. [67] što je šematski prikazano na slici 2.3.7. Prikazani dizajn ne obezbeđuje direktan kontakt gornje i donje elektrode, već se električni put do donje elektrode obezbeđuje kroz formiranje velikog kondenzatora između donjeg metalnog sloja i velike gornje elektrode (Ground). Uzimajući u obzir da je kapacitivnost kondenzatora formiranog između kružne elektrode i donjeg sloja metala znatno manja od kapacitivnosti kondenzatora formiranog između velike površinske elektrode i donjeg provodnog sloja, odgovor celog kola se zasniva na manjem kondenzatoru. Kružne elektrode, čiji su poprečni presek i izgled površine prikazani na slici 2.3.8, predstavljaju jedan od najčešće korišćenih dizajn varaktora sa paralelnim pločama pogodnog za merenje na VNA uređaju. Zbog velike razlike između površine filma i centralne kružne elektrode obeležene brojem 1, i visoke kapacitivnosti koja se javlja usled te razlike, gornja elektroda broj 2 služi kao korektivni faktor i obezbeđuje efektivan DC i mikrotalasnu povezanost sa donjom elektrodom [2].



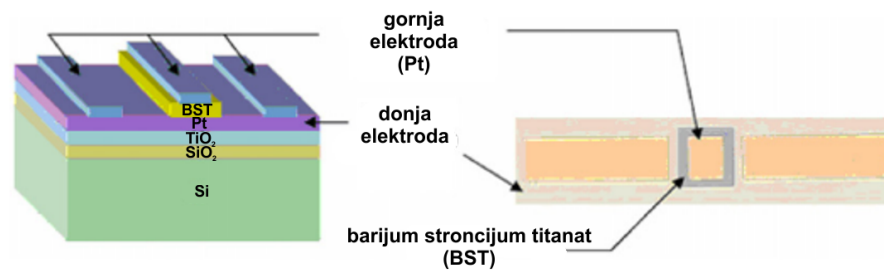
Slika 2.3.7: Šematski prikaz dizajna kružne elektrode predložen od strane Maa i sar.



Slika 2.3.8: Šematski prikaz kružne elektrode sa paralelnim pločama

Kod različito dizajniranih struktura pogodnih za merenje tunabilnih svojstava na mikrotalasnim frekvencijama koje su prikazane na slikama 2.3.6, 2.3.7 i 2.3.8, feroelektrični film je kontinualan, dok je geometrija gornjih elektroda kompleksnija. Međutim, postoje i drugačiji pristupi u dizajnu, kod kojih i feroelektrični film ima manje ili više kompleksnu geometriju. Na slici 2.3.9 prikazan je dizajn koji predstavlja kombinaciju dizajna paralelnih ploča i koplanarnih elektroda, gde se vidi da feroelektrični film nije kontinualan i da ne prekriva ceo supstrat, već površinu kvadratnog oblika definisanih dimenzija [29].

Da bi se uspešno pripremio bilo koji pomenuti dizajn, potrebno je poznavati tehnike pripreme funkcionalnog sloja i depozicije tankih filmova. Kao što je već pomenuto



Slika 2.3.9: Dizajn strukture za merenje tunabilnosti [30]

istraživane su različite tehnike pripreme kontinualnog funkcionalnog sloja poput isparavanja laserskim snopom (PLD), spaterovanja ili tehnika hemijske depozicije iz tečne faze (CSD). Najčešće korišćena tehnika za pripremu gornjih elektroda specifičnog oblika je svakako litografija [22, 28, 29], međutim sve više se istražuju jednostavnije tehnike depozicije komplikovanih geometrija, poput inkdžet štampe. Binder i sar. [59, 60, 68] pokazali su da tehnika inkdžet štampe može biti podjednako korisna kako u pripremi funkcionalnog sloja, tako i u pripremi elektroda specifične geometrije.

2.3.1 Priprema funkcionalnog sloja

Priprema tankih filmova i sveopšta minijaturizacija, koja je praćena redukcijom debljine tankih filmova zahteva primenu poboljšanih tehnika sinteze i depozicije. Jedno od mogućih rešenja koje bi obezbedilo jednostavnu pripremu tankih feroelektričnih filmova debljine od svega nekoliko stotina nanometara su tehnike depozicije iz tečne faze. Ono što je osnovna odlika hemijske depozicije iz tečne faze je depozicija amorfnih tankih filmova koji se daljim termičkim tretmanom prevode u kristalni oblik. Štaviše, kako se radi o tehnici zasnovanoj na tačnim prekursorima, moguće je direktno deponovanje na supstrat spin tehnikom, dip tehnikom, inkdžet štampom i dr. Među metodama sinteze prekursorskih rastvora na bazi barijum titanata posebno se ističe sol-gel metoda u kiselj sredini, zasnovana na alkoksidima i karboksilnim kiselinama [38, 69–71].

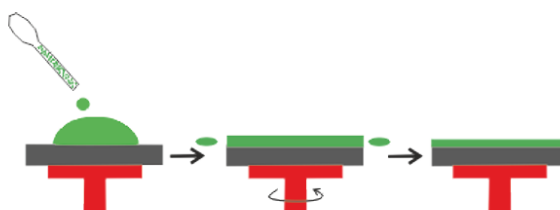
Dobra kontrola i razumevanje procesa u svim fazama eksperimentalnog rada je neophodan preduslov za dobijanje filmova određene debljine, strukturnih i funkcionalnih karakteristika. U cilju dobijanja tankih feroelektričnih filmova željene strukture i funkcionalnosti CSD tehnikom, potrebno je uzeti u obzir niz procesnih parametara. U prvom koraku potrebno je izvršiti izbor prekursora i rastvarača, te podesiti koncentraciju koja će omogućiti pripremu stabilnih rastvora/solova pogodnih za deponovanje na odabrani supstrat. Nakon depozicije, sloj na supstratu je amorfan i tek nakon termičke obrade kristališe. Termički tretman se može podeliti u nekoliko faza [72]:

1. uklanjanje zaostalog rastvarača (200 °C)
2. uklanjanje organskih materija iz filma (250-500 °C)
3. početak formiranja perovskitne faze i razgradnja karbonata (600-800 °)
4. sinetrovanje (800 °C)

2.3.2 Spin depozicija

Spin tehnika je u literaturi opisana kao jednostavna, ponovljiva i primenljiva tehnika na veliki broj različitih vrsta materijala [73–75], međutim, tehnika je komplikovana zbog mnogih mehanizama koji su uključeni u proces dobijanja tankih slojeva. Supstrat se postavlja na rotirajuću podlogu i na njega se nanosi rastvor željenog materijala; centrifugalna sila dovodi do ravnomernog širenja rastvora, pri čemu dolazi do isparavanja tečne faze i formiranja tankog sloja materijala na površini supstrata, što je prikazano na slici 2.3.10. Istraživanja spin tehnike u najvećem broju prikazuju empirijske korelacije između procesnih parametara i debljine filma, čime je potvrđen uticaj ugaone brzine, viskoznosti i koncentracije prekursora na kvalitet filma [76–79]. Takođe, količina prekursora koji se inicijalno deponuje na supstrat, kao i početno ubrzanje supstrata mogu imati uticaj na kvalitet filma, dok finalna brzina i ukupno vreme rotacije imaju ograničen ili nikakav uticaj [80].

Usled radijalnog toka dolazi do oticanja prekursora sa supstrata, a film postaje sve tanji dok ne dostigne ravnotežu, koja zavisi od brzine rotacije i viskoznosti. Debljina filma se povećava sa porastom koncentracije prekursorskog rastvora i/ili smanjenjem brzine rotacije. Konačna debljina filma postiže se kada rastvarač ispari, što znači da nakon ove tačke produžavanje vremena rotacije nema uticaj na svojstva filma [74]. Nakon isparavanja rastvarača, deponovani filmovi se termički tretiraju kako bi se uklonio eventualno zaostali rastvarač i dobio kontinualan homogen film. Međutim, povećanje debljine filma uzrokovano povećanjem koncentracije i viskoziteta može dovesti do niza nesavršenosti finalnog proizvoda nakon termičkog tretmana u vidu pukotina. Prednost spin tehnike u odnosu na neke druge tehnike može se sagledati upravo na ovom problemu. Usled jednostavnosti opreme i brze depozicije, mogućnost pripreme višeslojnih filmova je znatno olakšana. Dakle, postizanje debljine manipulacijom broja slojeva nisko-koncentrovanih prekursorskih rastvora koji se pojedinačno termički tretiraju, u odnosu na povećanje debljine povećanjem koncentracije rastvora otvara mogućnost za pripremu filmova bez prisustva pukotina.

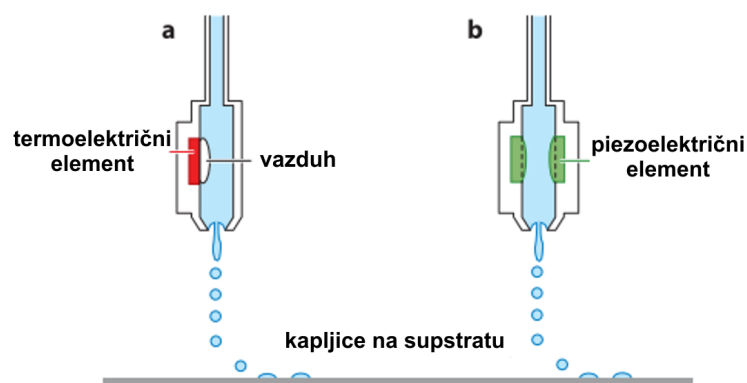


Slika 2.3.10: Šematski prikaz spin tehnike

2.3.3 Inkdžet štampa

Inkdžet štampa (IJ) je relativno nova tehnika direktne proizvodnje tankih filmova kojom se mastilo (rastvor ili disperzija) deponuje precizno, na tačno određeno mesto na supstratu. Najveća prednost inkdžet štampe u odnosu na druge tehnike depozicije filmova, kao što je fotolitografija, je mogućnost proizvodnje tankih filmova kompleksnog oblika bez korišćenja maski.

U savremenim inkdžet štampačima koriste se dve osnovne tehnologije: kontinualna (CIJ) i tehnologija čiji je princip kontrolisano izbacivanje kapi iz mlaznice na određeno mesto na supstratu (drop-on-demand; DOD), pri čemu je DOD zastupljenija kod štampača za materijale. Kod štampanja materijala DOD tehnikom razlikuju se dve vrste štampe prema načinu obrazovanja i raspršivanja mastila: termalna inkdžet metoda ima veliku primenu kod komercijalnih štampača, dok je u poslednje vreme počela da se uvodi i u oblast industrijske štampe. Kod ove metode, kapljice se formiraju brzim zagrevanjem otpornog elementa, koji se nalazi u maloj komori sa mastilom. Temperatura otpornog elementa raste na 300-400 °C za jako kratko vreme, pri čemu dolazi do isparavanja tankog sloja mastila iznad grejača i formiranja mehurova unutar komore. Formirani mehurovi se brzo šire po komori, na taj način se stvara pritisak, koji primorava mastilo da izlazi kroz mlaznicu u obliku malih kapi. Piezoelektrična inkdžet metoda se koristi u većini postojećih industrijskih štampača. Kod ove tehnologije, piezoelektrični kristal (najčešće jedinjenja perovskitnog tipa) se deformiše kada se na njega primeni električno polje. Ova deformacija se koristi za kreiranje impulsa pritiska u komori mastila što dovodi do ispuštanja kapljica mastila kroz mlaznice [81].



Slika 2.3.11: Šematski prikaz inkdžet štampe: a) štampa sa termoelektričnim elementom i b) štampa sa piezoelektričnim elementom [83]

Da bi se ispunili specifični zahtevi inkdžet štampe i dobili kvalitetni finalni proizvodi, potrebno je ispuniti četiri glavna uslova: podesiti svojstva mastila, obezbediti kvalitetan supstrat u skladu sa mastilom, generisati kapljice i podesiti kompletan algoritam štampe. Svaki od ovih elemenata uključuje različite oblasti razmatranja, koje se mogu posmatrati, odvojeno, pri čemu svaka od njih igra veoma bitnu ulogu u uspešnoj realizaciji procesa inkdžet štampanja. Istovremeno se mora uzeti u obzir njihova povezanost

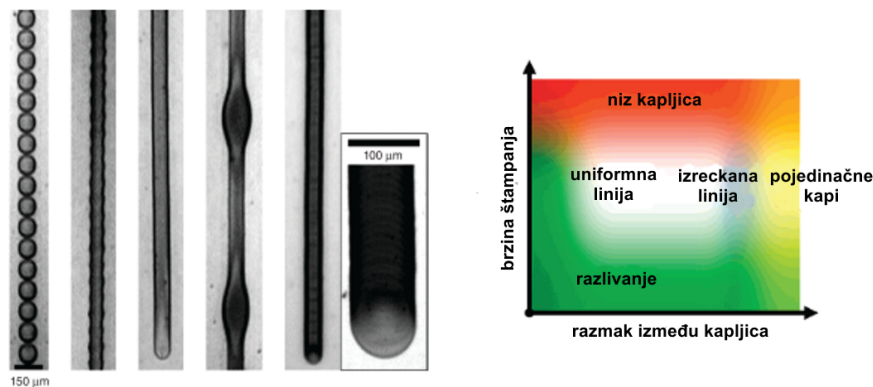
kao i optimalni izbor određenih parametara u skladu sa unapred zadatim zahtevima [82].

Formulacija mastila za inkdžet štampu zahteva delikatnu usklađenost između željenih funkcionalnih svojstava filma nakon depozicije i printabilnosti. Da bi se postigla dobra printabilnost nepohodna je precizna kontrola nad brojnim svojstvima mastila, kao što su stabilnost, viskoznost, površinski napon, veličina čestica (kod mastila u obliku disperzije), ponašanje tokom sušenja i dr. [83, 84]. Viskozitet mastila mora da bude dovoljno mali kako bi ono moglo neometano da se propušta kroz mlaznice. Svaki proizvođač inkdžet štampača propisuje određene vrednosti viskoznosti i površinskog napona mastila koje su optimalne za kvalitetnu štampu. Ipak, velika razlika među vrednostima ne postoji, pa se uopšteno može prihvatiti da vrednosti viskoznosti mastila trebaju da se nalaze u opsegu 3 – 10 mPa·s, a površinskog napona 25 – 55 mN/m. Što se tiče veličine suspendovanih čestica u mastilu, u opštem slučaju bi se moglo prihvatiti da su to čestice $< 1\mu\text{m}$, ali njihova veličina prvenstveno zavisi od površine otvora mlaznica [82]. U tabeli 2.3.1 su prikazane optimalne vrednosti parametara koji direktno utiču na kvalitet inkdžet štampanja.

Tabela 2.3.1: Optimalne vrednosti parametara koji utiču na kvalitet štampe

Parametar	Optimalne vrednosti
viskoznost	3-10 mPa·s
površinski napon	25-55 mN/m
veličina čestica	$< 1\ \mu\text{m}$

Koalescencija štampanih kapljica na supstratu zavisi prvenstveno od razmaka među njima i predstavlja razmak između centara dve susedne kapljice [74]. Međutim, samo formiranje kapljica na supstratu regulisano je svojstvima mastila, fizičkim svojstvima supstrata i brzinom štampe. Talasni oblik štampe kontroliše brzinu izbacivanja i kretanja kapi, pa je njegovim podešavanjem moguće kontrolisati razlivanje mastila na supstratu, dok oblik i veličina odštampane kapljice zavise od površinskog napona mastila i površinske energije supstrata. Mera interakcije kapljica/film je ugao kvašenja. Visok ugao kvašenja je nepogodan za štampu zbog težnje kapljica da se razbiju na pojedinačne kapljice unutar štampanih struktura, dok nizak ugao kvašenja može dovesti do nekontrolisanog razlivanja kapljica po površini što ima negativan uticaj na preciznost štampe. Neka od rešenja koja se nameću su promena površinskog napona mastila ili promena površinske energije supstrata [83]. Međutim, kvalitet štampanih filmova se može dodatno kontrolisati podešavanjem brzine štampe, temperaturom ili razmakom između kapljica, što je prikazano na slici 2.3.12 [85].



Slika 2.3.12: Zavisnost kvaliteta štampe od brzine štampe, temperature i razmaka između kapljica [87]

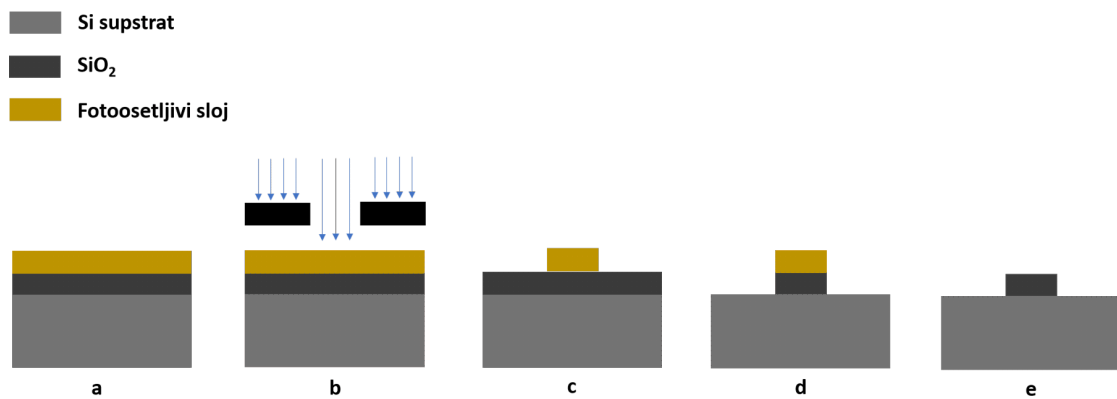
2.3.4 Fotolitografija

Postupak litografije sastoji se od nekoliko osnovnih koraka ukoliko se posmatra sa aspekta formiranja kompleksnih struktura na supstratu:

1. Depozicija fotoosetljivog sloja
2. Usaglašavanje maske i supstrata
3. Izlaganje/osvetljavanje fotoosetljivog sloja
4. Razvijanje struktura
5. Nagrizanje/ecovanje

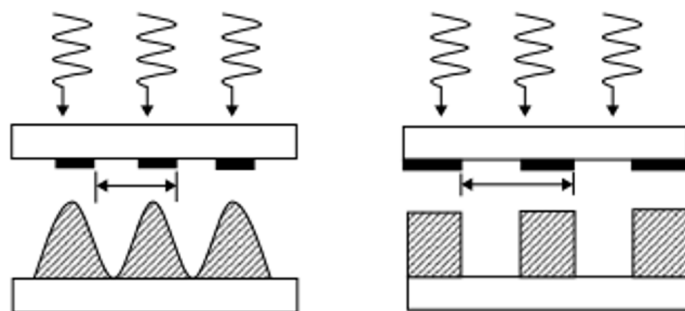
Pripremljena maska koja predstavlja negativ struktura koje je potrebno pripremiti, postavlja se na supstrat presvučen fotoosetljivim slojem i izlaže UV zracima. UV zraci utiču na rastvorljivost fotoosetljivog sloja i omogućavaju selektivno uklanjanje pomenutog sloja u sledećem koraku. Osvetljeni delovi fotoosetljivog sloja se polimerizuju i postaju nerastvorljivi za razvijlač, dok se neosvetljeni delovi rastvaraju u razvijlaču i na taj način uklanjaju. Potom se vrši fiksiranje polimerizovanog sloja kako bi on ostao otporan na dejstvo kiseline, kojom se u sledećem koraku uklanjaju površine na kojima nema polimerizovanog sloja u postupku koji se naziva nagrizanje ili ecovanje, a vrši se hemikalijama, plazmom i dr. U prvom koraku hemikalije se nanose na površinu fotoosetljivog sloja, nakon čega dolazi do reakcije, a zatim se finalno uklanjaju rastvoreni delovi. Nagrizanje može biti smanjeno ili potpuno sprečeno velikom debljinom fotoosetljivog sloja, proizvodi u reakciji mogu biti neisparljivi ili nedovoljno rastvorljivi, pri čemu neće doći do njihovog uklanjanja, već će se ponovo taložiti na površinu supstrata, itd. U poslednjem koraku uklanja se polimerizovani fotoosetljivi sloj i dobijaju se željene strukture. Kompletan proces fotolitografije prikazan je šematski na slici 2.3.13.

Rezolucija je određena dimenzijama maske i difrakcijom na ivicama maske. U teoriji je moguće napraviti uzorke izuzetno malih dimenzija, ali je priprema maski sa submikronskim dimenzijama izuzetno skupa, a pored toga su i česta oštećenja maski u kontaktu sa supstratom. Izrada bliskih linija je jedan od osnovnih izazova u mikrolitografiji, a ne izrada pojedinačnih linija. Pojedinačnu liniju submikronskih dimenzija je često mo-



Slika 2.3.13: Šematski prikaz fotolitografije: a) nanošenje fotoosetljivog sloja na oksidni sloj, b) osvetljavanje delova fotoosetljivog sloja kroz otvore na maski, c) odstranjivanje neostvetljenih delova fotoosetljivog sloja, d) uklanjanje površina na kojima nema polimerizovanog fotoosetljivog sloja i e) odstranjivanje polimerizovanog fotoosetljivog sloja

guće pripremiti i sasvim slučajno, prekomernim izlaganjem osvetljenju, mada će oblik linije biti daleko od idealnog. Međutim, rezolucija ili mogućnost razdvajanja dve susedne linije je kriterijum preciznosti za metodu, što je prikazano na slici 2.3.14. Mogućnost razdvajanja dve susedne linije zavisi od talasne dužine zračenja tokom osvetljavanja, razmaka između maske i fotoosetljivog sloja, debljine fotoosetljivog sloja [86, 87].



Slika 2.3.14: Fotoosetljivi sloj i rezolucija [88]

GLAVA 3

EKSPERIMENTALNI DEO

Procesiranje kompleksnih višeslojnih struktura za merenja električnih svojstava na mikrotalasnim frekvencijama, koje se sastoje od funkcionalnog sloja na bazi BaTiO₃ i elektroda specifične geometrije bilo je predmet istraživanja u ovoj tezi. U prvom koraku bilo je potrebno pripremiti nanokristalne filmove na bazi BaTiO₃ pogodne za primenu na mikrotalasnim frekvencijama. Sastavi čistog BaTiO₃ i BaTiO₃ gde je deo Ba²⁺ ili Ti⁴⁺ jona supstituisan jonima Sr²⁺ ili Zr⁴⁺, respektivno, su selektovani za istraživanje. Uticaj koncentracije dopanata Sr²⁺ i Zr⁴⁺ koje bi obezbedile promenu strukture BaTiO₃, a samim tim i promenu feroelektričnih u paraelektrična svojstva, ispitivan je u okviru teze. Nakon definisanja sastava, sol-gel metoda je odabrana za sintezu prekursorskih solova zbog lake kontrole stehiometrije i manipulacije reološkim parametrima uz dodatak aditiva, poput formamida (CH₃NO; HCONH₂) ili glicerola (C₃H₈O₃; CH₂OH–CHOH–CH₂OH). Kako komponente na bazi tankih feroelektričnih filmova imaju veliki potencijal integracije u mikroelektronska kola visokofrekventnih sistema, što potencijalno zahteva kompleksnu geometriju funkcionalnog sloja, ispitivana je mogućnost štampe čistih barijum titanatnih solova na monokristalnim silicijumskim (Si) supstratima. Međutim, geometrija funkcionalnog sloja kod merenja električnih svojstava nije od presudnog značaja pa su pripremljeni solovi čistog barijum titanata, kao i dopiranih sistema deponovani na monokristalne silicijumske (Si) i silicijumske supstrate presvučene tankim slojem platine (Pt) spin tehnikom koja je omogućila pripremu kontinualnih tankih filmova na relativno jednostavan način. Tanki filmovi na bazi BaTiO₃ ispitani su sa stanovišta strukture i funkcionalnih svojstava. Nakon karakterizacije funkcionalnih slojeva ispitivana je mogućnost prireme gornjih elektroda specifičnih geometrija pogodnih za električna merenja na mikrotalasnim frekvencijama. Kružne elektrode pripremljene su spaterovanjem u kombinaciji sa laserom i inkdžet štampom, dok su koplanarne elektrode, kao i donja elektroda na Si supstratu pripremljene tehnikom litografije. Tokom pripreme elektroda ispitano je kako promena procesnih parametara

utiče na preciznost depozicije elektroda, kao i koja su ograničenja u pogledu preciznosti svake od tehnika.

3.1 Sinteza solova

Izrada specifičnih geometrija tunabilnih uređaja je veoma kompleksna oblast za istraživanje usled mnoštva parametara za kontrolisanje kako bi se pripremili funkcionalni slojevi definisane strukture i svojstava, različite geometrije i dimenzija elektroda uslovljene tehnikom merenja električnih svojstava, i dr. Sinteza stabilnih solova na bazi barijum titanata, iako je bila prvi korak u istraživanjima, direktno je u vezi sa finalnom geometrijom uređaja, odnosno izborom tehnike depozicije tankih filmova. U okviru istraživanja pripremljeni su acetatni solovi BaTiO_3 , kojima su dodatkom aditiva podešavana reološka svojstva, kako bi se mogli koristiti u pripremi filmova kompleksnog oblika tehnikom inkdžet štampe. Pored toga pripremljeni su acetatno/metoksi solovi, koji su korišćeni za dobijanje tankih filmova tehnikom spin depozicije, koja je pogodna za dobijanje filmova velikih površina, što će biti detaljnije opisano u daljem tekstu.

Ključ sinteze materijala sol-gel metodom je pravilan izbor prkursora, što podrazumeva razumevanje njihove hemijske reaktivnosti. Alkoksidi metala pokazuju veoma visoku reaktivnost u dodiru sa vodom. Elektronegativnost alkoksi grupe čini metal veoma sklonim nukleofilnom napadu i u dodiru sa vodom dolazi do lakog formiranja hidroksida. Ti(OR)_4 burno reaguje u dodiru sa vodom, pri čemu se izdvajaju titanijum oksid/hidroksi talozi. Međutim, uz pomoć hemijskih aditiva moguće je kontrolisati opisane procese i pripremiti transparentne solove ili gelove na bazi titanijuma. Kao stabilizatori najčešće se koriste bidentatni ligandi. U reakciji metalnog alkoksida sa sirćetnom kiselinom (CH_3COOH), dolazi do zamene dela alkoksidnih grupa acetatnim grupama, pri čemu se grade kompleksi, što utiče na brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije [88, 89]. 2-metoksi etanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) se često koristi u sol-gel sintezi kao rastvarač, pri čemu dolazi do zamene alkoksi grupa metoksi grupama. Promena u reaktivnosti alkoksida potiče od potencijalne koordinacije metoksi grupa koje blokiraju koordinaciona mesta na metalu. Iako je jedan od najčešće korišćenih rastvarača u sol-gel sintezi, ne postoji dovoljan broj informacija o strukturama koje se stvaraju između $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ i metalnih alkoksida [88].

3.1.1 Sinteza acetatnih solova

Solovi barijum titanata različitih koncentracija, koji su prvenstveno namenjeni dobijanju tankih filmova tehnikom inkdžet štampe, su pripremljeni rastvaranjem barijum karbonata (BaCO_3) u glacijalnoj sirćetnoj kiselini (CH_3COOH) na povišenoj temperaturi od 90°C , pri čemu je nakon hlađenja u rastvor dodata stehiometrijski određena količina tetrabutil ortotitanata ($\text{Ti(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$). Oznake uzoraka pripremljenih BaTiO_3

Tabela 3.1.1: Oznake uzoraka acetatnih solova

Oznaka uzorka	Formula	Koncentracija [mol/dm ³]
BT-A	BaTiO ₃	0,25
BT-A2	BaTiO ₃	0,5
BT-A3	BaTiO ₃	0,75
BT-A4	BaTiO ₃	1

solova različitih koncentracija prikazane su u tabeli 3.1.1. Nakon pripreme posmatrana je stabilnost solova i primećeno je taloženje tokom vremena kod solova sa koncentracijama iznad 0,25 M. Takođe, tehnikom spin depozicije pripremljeni su i tanki barijum titanatni filmovi, kako bi se ispitala njihova uniformnost. Iako je 0,25 M sol prepoznat kao stabilan, sa homogenom površinom filma, ispitivanja su pokazala da je viskoznost ovog sistema svega 3 m·Pas, što nije pogodno za pripremu tankih filmova tehnikom inkdžet štampe, što će biti detaljnije opisano u rezultatima.

Kako je jedan od osnovnih ciljeva istraživanja bila priprema funkcionalnih tankih filmova kompleksnog oblika, u sledećem koraku bilo je potrebno prilagoditi viskoznost uslovima inkdžet štampe, uz očuvanje stabilnosti solova, pa su razmatrani različiti pristupi. Prvi pristup je bio povećanje viskoziteta nisko-koncentrovanih solova dodatkom C₃H₈O₃, dok je drugi pristup imao za cilj stabilizaciju viskokoncentrovanih solova dodatkom CH₃NO. Nakon ispitivanja pojedinačnog uticaja aditiva na stabilnost i viskoznost solova, pripremljeni su solovi sa dodatkom i CH₃NO i C₃H₈O₃, kako bi se ispitao njihov sinergijski efekat. Kako su sva tri pristupa iziskivala detaljna ispitivanja reoloških svojstva velikog broja uzoraka oznake za ove uzorke nisu uvedene, a radi lakšeg prikazivanja rezultata uzorci će biti prikazani opisno, što uključuje podatke o koncentracijama BaTiO₃ sola i aditiva CH₃NO i C₃H₈O₃.

Sinteza solova sa dodatkom glicerola

Kako su pokazala preliminarna istraživanja, viskoznost barijum titanatnih solova koncentracije 0,25 M je izuzetno niska, pa nisu pogodni za pripremu tankih filmova procesom inkdžet štampe. U cilju povećanja viskoznosti, u niskokoncentrovane solove dodate su različite koncentracije C₃H₈O₃; 5, 10 i 20 vol%. Tačno odmerene količine BaCO₃ su izmerene i rastvorene na povišenoj temperaturi (70 °C) u CH₃COOH. Nakon hlađenja u rastvor barijumovih jona dodat je C₃H₈O₃ radi regulacije viskoznosti. Finalno u rastvor je dodata stehiometrijski određena količina Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄.

Sinteza solova sa dodatkom formamida

Pod pretpostavkom da povećanje koncentracije u BaTiO₃ solovima utiče na povećanje viskoznosti, u ovom koraku razmatrana je mogućnost stabilizacije solova koncentrovanih od 0,25 M. Visokokoncentrovani solovi, pripremljeni na ranije opisan način,

stabilisani su dodatkom CH_3NO u koncentracijama od 5, 10 i 20 vol%.

Sinteza solova sa dodatkom glicerola i formamida

Osim pozitivnog uticaja $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ i CH_3NO na povećanje viskoznosti i stabilnost solova, respektivno, pretpostavljen je i njihov pozitivan uticaj na uniformnost filmova usled različitih temperatura isparavanja. Različite temperature isparavanja rastvarača obezbeđuju postepeno uklanjanje tečne faze iz rastvora/sola, što ima pozitivan uticaj na formiranje filma homogene površine bez prisustva pukotina. Finalno su pripremljeni solovi sa dodatkom malih količina $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ i CH_3NO .

Priprema stabilnih solova tačno definisanih reoloških svojstava za izradu funkcionalnih filmova na bazi čistog BaTiO_3 kompleksnih oblika tehnikom inkdžet štampe bila je uspešna. Međutim, svaka promena tokom pripreme solova (koncentracija sola, koncentracija aditiva) ima veliki uticaj na reološka svojstva i zahteva opsežna istraživanja svakog pojedinačnog sistema pre same štampe. Osim toga, i u samom procesu štampe postoje brojni parametri koji se moraju podesiti kako bi se pripremili uniformni filmovi (napon tokom štampanja, razmak između kapljica, temperatura i dr.), a koji direktno zavise od reoloških svojstava pripremljenih solova. Pored toga, u daljim istraživanjima bilo je potrebno uvesti dopante u sistem kako bi se funkcionalna svojstva materijala prilagodila upotrebi na mikrotalasnim frekvencijama. Uzimajući u obzir kompleksnost sinteze usled dodatka aditiva i procesa štampe, koja se dodatno produbiljuje uvođenjem dopanata, dalja istraživanja su usmerena ka promeni sinteze i tehnike depozicije. Promena u sintezi izvršena je uvođenjem dodatnog rastvarača $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, dok su aditivi eliminsani.

3.1.2 Sinteza acetatno/metoksi solova

Solovi na bazi čistog BaTiO_3 pripremljeni su sol-gel metodom u kiseloj sredini. BaCO_3 je rastvoren u CH_3COOH na povišenoj temperaturi od $90\text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega je rastvor ohlađen do sobne temperature. Paralelno, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ je rastvoren u $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ na sobnoj temperaturi. Finalno, rastvori su pomešani na sobnoj temperaturi i pripremljeni su solovi različitih koncentracija, koje su uz oznake uzoraka prikazane u tabeli 3.1.2. Pripremljeni solovi su pokazali dugotrajnu stabilnost, bez promena viskoznosti tokom vremena ili izdvajanja taloga. Nakon pripreme, solovi su deponovani na silicijumske supstrate u jednom sloju i kalcinisani na $500\text{ }^\circ\text{C}$, kako bi se prvo ispitaao kvalitet dobijenih filmova. Na osnovu prvih rezultata, koji će biti prikazani u daljem tekstu, zaključeno je da se upotrebom nisko-koncentrovanih (0,25 i 0,5 M) solova dobijaju filmovi uniformne površine, dok filmovi dobijeni od visoko-koncentrovanih solova (0,75 i 1 M) poseduju veliku količinu površinskih pukotina nastalih kao posledica debljine filmova. Na osnovu prvih istraživanja, 0,25 M solovi su selektovani kao najpogodniji za pripremu tankih filmova.

Sinteza barijum titanatnih solova sa dodatkom stroncijuma

Na osnovu teorijskih predviđanja i istraživanja, pripremljeni su 0,25 M solovi, pri čemu je 10, 20, 30 i 40 mol% Ba^{2+} jona zamenjeno Sr^{2+} jonima (tabela 3.1.2). Stehiometrijski određene količine BaCO_3 i stroncijum acetata ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sr}$) rastvorene su u CH_3COOH na temperaturi od 90 °C. Nakon hlađenja rastvor barijumovih i stroncijumovih jona pomešan je sa rastvorom titanijumovih jona u $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$.

Sinteza barijum titanatnih solova dodatkom cirkonijuma

BaTiO_3 solovi, koncentracije 0,25 M sa dodatkom 10 i 20 mol% Zr^{4+} jona pripremljeni su na sličan način kao i čisti BaTiO_3 solovi i solovi sa dodatkom Sr^{2+} . Koncentracije pripremljenih solova, dopanta, kao i oznake uzoraka dati su u tabeli 3.1.2. BaCO_3 je rastvoren u CH_3COOH na temperaturi od 90 °C. Cirkonijum oksihlorid oktahidrat $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ su odvojeno rastvoreni u $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ na sobnoj temperaturi. Nakon hlađenja rastvora barijumovih jona, sva tri rastvora su pomešana na sobnoj temperaturi i dobijeni su stabilni prozirni solovi.

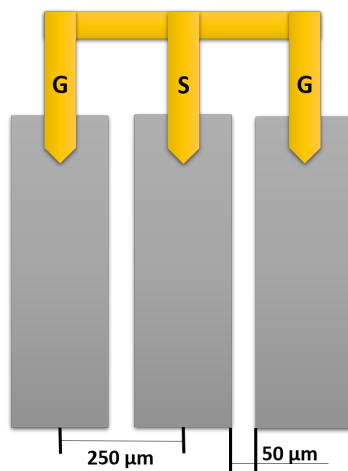
Tabela 3.1.2: Oznake uzoraka acetatno/metoksi solova

Oznaka uzorka	Formula	Koncentracija [mol/dm^3]
BT-M	BaTiO_3	0,25
BT-M2	BaTiO_3	0,5
BT-M3	BaTiO_3	0,75
BT-M4	BaTiO_3	1
BS10T-M	$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$	0,25
BS20T-M	$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$	0,25
BS30T-M	$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$	0,25
BS40T-M	$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$	0,25
BTZ10-M	$\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$	0,25
BTZ20-M	$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$	0,25

3.2 Tehnike depozicije

Za potrebe istraživanja u okviru teze pripremljeni su acetatni BaTiO_3 i acetatno/metoksi BaTiO_3 solovi. Tanki BaTiO_3 filmovi dobijeni iz acetatnih solova pripremljeni su spin tehnikom i inkdžet štampom. Spin tehnika je prepoznata kao tehnika kojom se na relativno jednostavan način mogu dobiti uniformni kontinualni filmovi. Međutim, kako feroelektrični tanki filmovi najčešće predstavljaju samo jednu od komponenata u mikroelektronskom kolu, geometrija komponente je uslovljena okruženjem i uglavnom

je kompleksna. Inkdžet štampom ispitivana je mogućnost pripreme kompleksnih geometrija filmova na bazi BaTiO₃. Acetatno/metoksi solovi na bazi čistog i dopiranog BaTiO₃ deponovani su na supstrate isključivo spin tehnikom. Spin tehnika je odabrana za dobijanje kontinualnih tankih filmova, kako bi se izbeglo podešavanje reoloških parametara svakog pojedinačnog dopiranog sistema zahtevima inkdžet štampe. U daljim istraživanjima akcentat je stavljen na pripremu elektroda za tunabilna merenja različitim tehnikama. Međutim, kao što je već pomenuto u poglavlju 3.1. ne postoje jasno definisane dimenzije i oblik elektroda za tunabilna merenja i kao osnovna smernica za njihovu pripremu može se smatrati odabir metode merenja tunabilnosti. Prilikom pripreme elektroda u ovom radu, pretpostavljeno je da će se merenja tunabilnosti izvršiti na VNA uređaju (eng. *Vector Network Analyzer*), pomoću GSG sonde (eng. *Ground Signal Ground*), pa su i dimenzije elektroda odabrane u skladu sa tim. Sa slike 3.2.1 može se videti da su dimenzije proba na mikrometarskoj skali, pa su kao tehnike za izradu elektroda razmatrane tehnike inkdžet štampe, spaterovanje u kombinaciji sa laserom i fotolitografija. Prvenstvano je ispitivana preciznost svake od navedenih tehnika, a sagledavanjem prednosti i mana svake od njih, kao i kvaliteta priremljenih elektroda finalno su selektovale strukture najpogodnije za tunabilna merenja.



Slika 3.2.1: Šematski prikaz GSG sonda

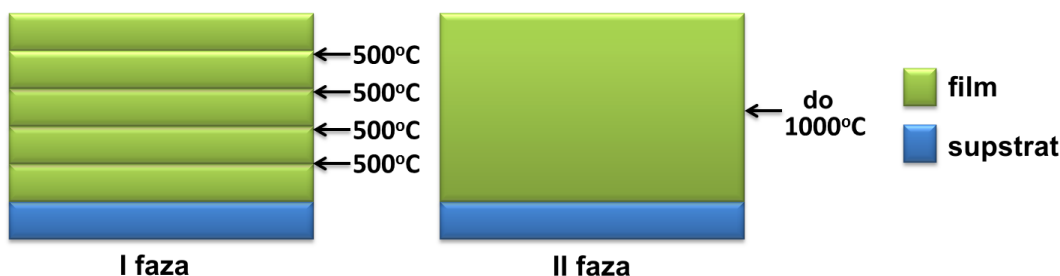
Priprema supstrata je integralni deo bilo kog postupka depozicije tankih filmova i u širem smislu predstavlja obradu površine supstrata pre nanošenja filma u cilju dobijanja željenih svojstava filma. Čišćenje supstrata predstavlja proces koji uključuje smanjenje vrste i broja kontaminacija na prihvatljiv nivo, ali sama priprema supstrata može uključivati i modifikaciju fizičkih, mehaničkih ili hemijskih svojstava površine. Svojstva površine direktno ili indirektno utiču na formiranje strukture tankih filmova, ali i na svojstva filma kao što su adhezija, gustina, pojava pukotina, poroznost filma, morfologiju i mehanička svojstva.

Dve vrste komercijalnih supstrata su korišćena tokom istraživanja: monokristalni silicijumski (Si) supstrati (CrysTech) i silicijumski supstrati presvućeni slojem platine

debljine 100 nm (Si/TiO₂/SiO₂/Pt, Vin Karola Instruments). Supstrati su pre depozicije očišćeni acetonom i alkoholom, kako bi se otklonila prašina sa površine.

3.2.1 Spin tehnika

Solovi čistog i dopiranog BaTiO₃ deponovani su na silicijumske i platinske supstrate na uređaju za spin depoziciju, koji je napravljen na Katedri za inženjerstvo materijala, Tehnološkog fakulteta Novi Sad. Odabir supstrata je vršen na osnovu dalje karakterizacije, pa su komercijalni monokristalni silicijumski supstrati korišćeni prvenstveno za preliminarna ispitivanja i strukturnu karakterizaciju, dok su silicijumski supstrati pre-svućeni tankim slojem platine korišćeni u funkcionalnoj karakterizaciji. Pre same depozicije filmova supstrati su očišćeni etanolom i acetonom kako bi se uklonile eventualne nečistoće sa površine, koje bi potencijalno mogle biti mesta stvaranja defekata na filmu. Acetatni i acetatno/metoksi solovi barijum titanata koncentracija 0,25 M, 0,5 M, 0,75 M i 1 M deponovani su na silicijumske supstrate u jednom sloju, pri brzini od 3000 obrtaja/min, kako bi se ispitala uniformnost površine filmova nakon kalcinacije na 500 °C i na osnovu toga izvršio odabir koncentracije solova za dalja istraživanja. Tehnikom spin depozicije pripremljeni su petoslojni filmovi od acetatno/metoksi solova koncentracije 0,25 M, pri čemu je nakon nanošenja svakog sloja vršena kalcinacija na 500 °C, kako bi se uklonio rastvarač. Kalcinirani filmovi finalno su sinterovani na 750 °C, 900 °C i 1000 °C u trajanju od 30 min, što je šematski prikazano na slici 3.2.2.



Slika 3.2.2: Šematski prikaz termičkog tretmana filmova dobijenih spin tehnikom

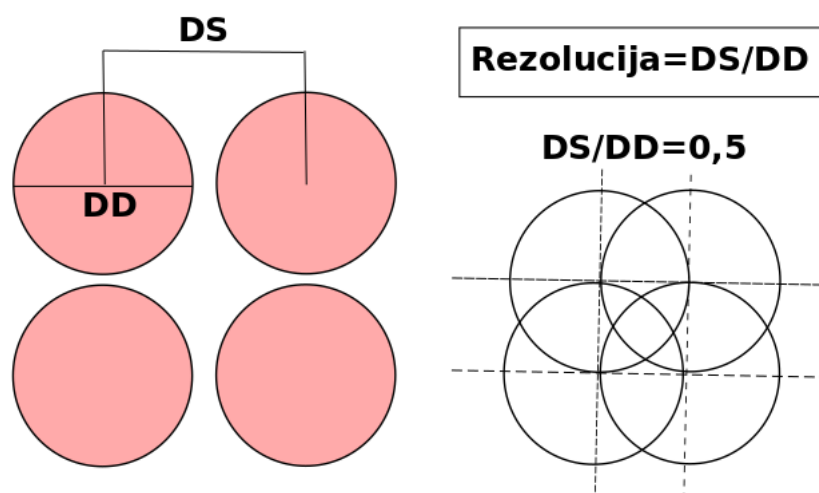
3.2.2 Inkdžet štampa

Depozicija filmova na bazi BaTiO₃ tehnikom inkdžet štampe izvršena je pomoću uređaja DMP 3000 (Dimatix) koji radi na principu ciljane depozicije kapljica. Solovi su selektovani na osnovu reoloških parametara propisanih od strane proizvođača uređaja, koji su prikazani u tabeli 3.2.1. Nakon odabira solova, pripremljeni su silicijumski supstrati za depoziciju tankih filmova. U prvom koraku, štampane su pojedinačne kapljice solova na supstrat kako bi se odredio njihov prečnik i na osnovu njega uspostavila rezolucija štampe, što je šematski prikazano na slici 3.2.3 gde DD (*eng. drop diameter*) predstavlja prečnik kapljice, a DS (*eng. drop spacing*) rastojanje između centara

susednih kapljica. Nakon odabira rezolucije, štampani su jednoslojni filmovi u obliku kvadrata dimenzija 5·5 mm, kao i linije različitih širina od 60 do 600 μm , da bi se odredila preciznost štampe. Nakon štampe, pripremljene strukture su sinterovane na temperaturi od 750 $^{\circ}\text{C}$.

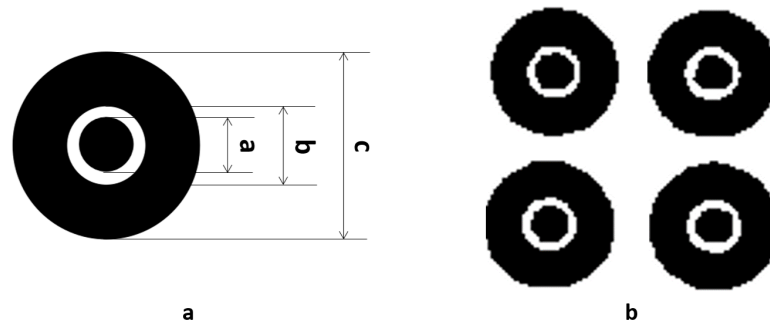
Tabela 3.2.1: Optimalne vrednosti reoloških parametara za inkdžet štampu

	Viskozitet	Površinski napon	Veličina čestica
Opseg	10–12 m·Pas	25–55 mN/m	<200 nm



Slika 3.2.3: Šematski prikaz uspostavljanja rezolucije štampe

Tehnikom inkdžet štampe pripremljene su i srebrne elektrode kružnog oblika pogodne za merenja tunabilnosti na visokim frekvencijama. U prvom koraku pripremljeni su crteži elektroda u programu Inkscape, što je prikazano na slici 3.2.4a, dok su dimenzije date u tabeli 3.2.2. Pripremljeni crteži su konvertovani u format pogodan za štampanje u programu ACE 3000V6. Na slici 3.2.4b prikazan je konvertovan crtež uzorka EK-1, sa razmakom između kapljica 18 μm , pogodan za upotrebu u softveru štampača Dimatix 2400. Sa slike 3.2.4b se vidi da nakon konvertovanja postoje sitne razlike među crtežima kružnih elektroda istih dimenzija pripremljenih za štampu, što se može objasniti samim tokom konvertovanja crteža ukoliko se zna da Dimatix inkdžet štampač koristi rezoluciju kapi po inču (dpi). Ukoliko se zna da jedan 1 inč iznosi 25400 μm , pri štampi linije sa razmakom između centara dve susedne kapljice od npr. 18 μm , broj kapljica po inču iznosi 1411,11. Kako nije moguće odštampati 0,11 veličine kapljice, broj kapljica po inču iznosi 1411. Međutim, sa smanjenjem dimenzija i usloznavanjem crteža problem postaje vidljiviji. Prilikom štampanja linije dužine 100 μm , broj kapljica sa razmakom između centara od 18 μm iznosi 5,55, što znači da tokom konvertovanja taj broj može da bude 5 ili 6, što će za posledicu imati minimalnu promenu dimenzija u odnosu na zadate.



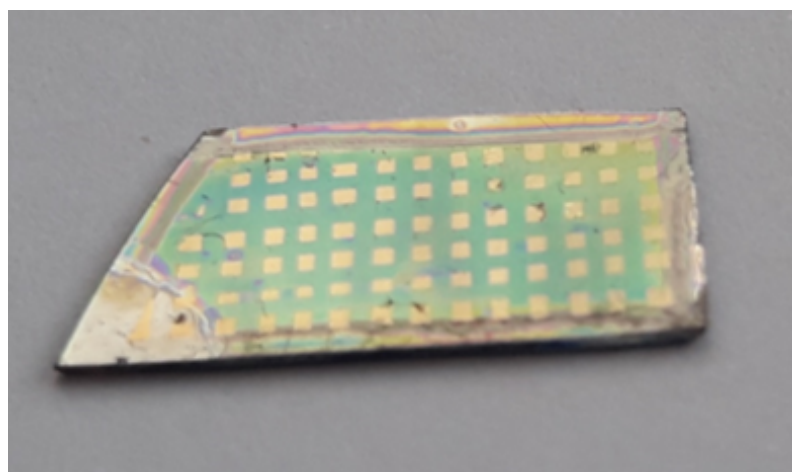
Slika 3.2.4: Crtež kružnih elektroda pripremljen u programu Inkscape (a) i prikaz elektroda konvertovanih u programu ACE 3000V6 (b)

Tabela 3.2.2: Dimenzije pripremljenih crteža za štampanje

oznaka	a (μm)	b (μm)	c (μm)
EK-1	200	400	700
EK-2	100	450	850
EK-3	200	1000	1600

3.2.3 Spaterovanje

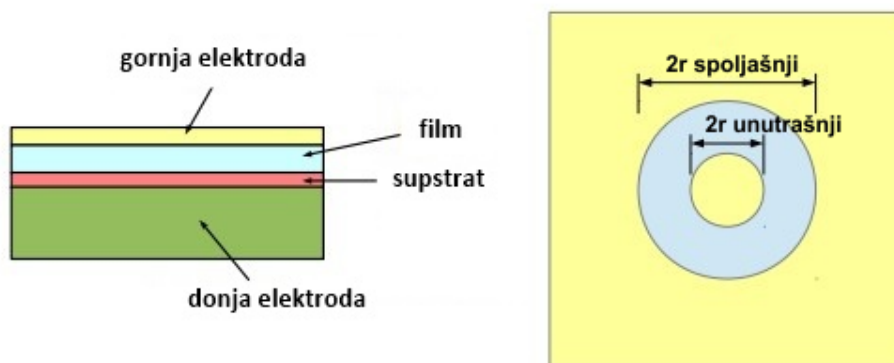
Elektrode na bazi zlata za merenje dielektričnih i feroelektričnih svojstava tankih filmova pripremljene su spaterovanjem na uređaju Leybold Heraeus L560Q. Silicijumski supstrati presvučeni slojem platine debljine 100 nm ($\text{Si/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$, Vin Karola Instruments) poslužili su kao donja elektroda na koju su nanošeni tanki filmovi čistog ili dopiranog barijum titanata. Na površinu pripremljenih filmova postavljene su maska sa otvorima dimenzija okvirno 0,5·0,5 mm, nakon čega je vršeno spaterovanje zlata na površine tankih filmova prekrivene maskom do debljine od 100 nm. Finalno maske su uklonjene sa supstrata i formirana je mreža elektroda kao što je prikazano na slici 3.2.5.



Slika 3.2.5: Izgled elektroda za dielektrična merenja

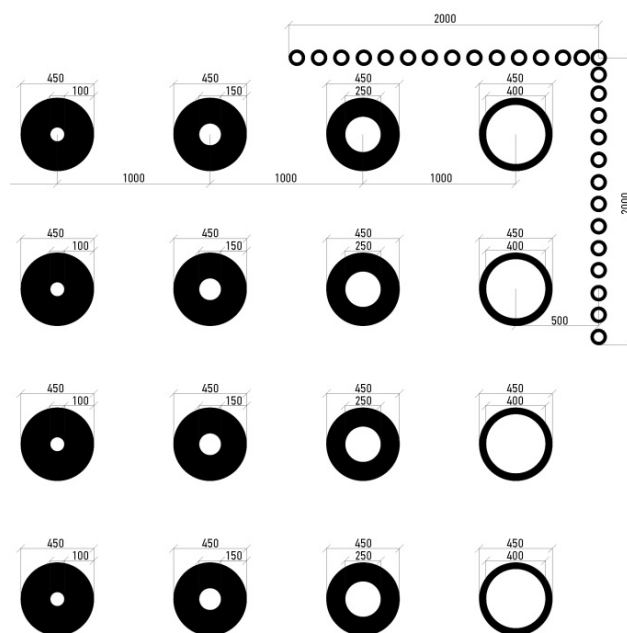
Spaterovanje u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem

Spaterovanje u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem razmatrano je kao jedna od tehnika za dobijanje gornjih elektroda za merenje tunabilnosti, sa geometrijom koja je predložena od strane kolega sa Departmana za radiofiziku, Univerziteta u Vilniusu, Litvanija. Šematski prikaz elektroda prikazan je na slici 3.2.6, gde žuta boja predstavlja provodni sloj/elektrodu, a plava boja funkcionalni film.



Slika 3.2.6: Dizajn kružnih elektroda

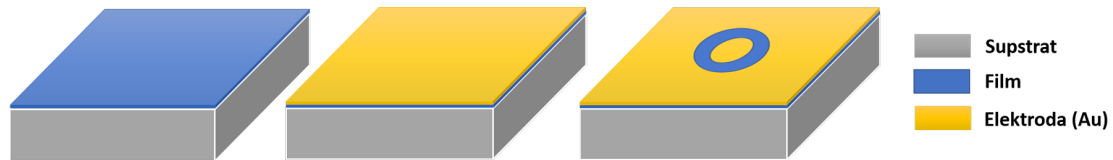
Dimenzije predloženih kružnih elektroda prikazane su na slici 3.2.7, gde se vidi da dimenzije unutrašnjeg i spoljašnjeg kruga variraju od 100 do nekoliko stotina mikrometara, pri čemu tamne oblasti predstavljaju film na bazi barijum titanata, a svetle provodni sloj/elektrodu.



Slika 3.2.7: Dimenzije kružnih elektroda; tamne oblasti-film i svetle oblasti-elektroda

Na uređaju Leybold Heraeus L560Q nanoseno je 10 slojeva zlata, finalne debljine oko 100 nm, preko cele površine tankog filma BS30T-M. U sledećem koraku je uklonjen

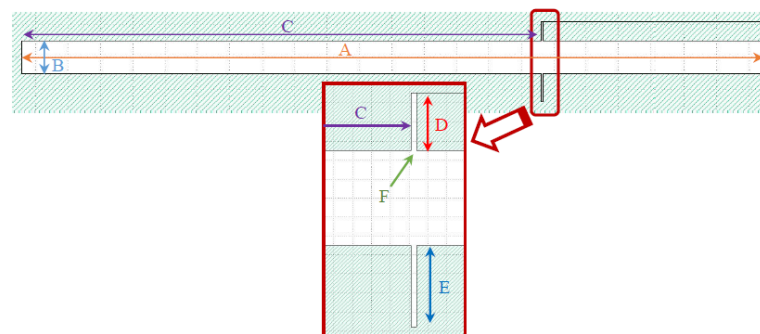
deo zlata sa površine po zadatoj šemi, Nd:YAG laserom (PowerLine D100) na Biosens Institutu u Novom Sadu, kako bi se dobila kružna geometrija elektrode. Ceo postupak pripreme elektroda spaterovanjem u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem prikazan je šematski na slici 3.2.8.



Slika 3.2.8: Priprema elektroda za tunabilna merenja spaterovanjem

3.2.4 Litografija

Preliminarna istraživanja pripreme elektroda na površini BS30T–M tankog filma, tehnikom fotolitografije izvršena su na već postojećim maskama u laboratoriji Departmana za fiziku, na Sveučilištu u Splitu, Hrvatska. Na slici 3.2.9 prikazane su geometrije elektroda sa dimenzijama: $A = 1,8 \text{ mm}$, $B = 75 \text{ }\mu\text{m}$, $C = 1,15 \text{ mm}$, $D = 94 \text{ }\mu\text{m}$, $E = 118 \text{ }\mu\text{m}$ i $F = 6 \text{ }\mu\text{m}$.

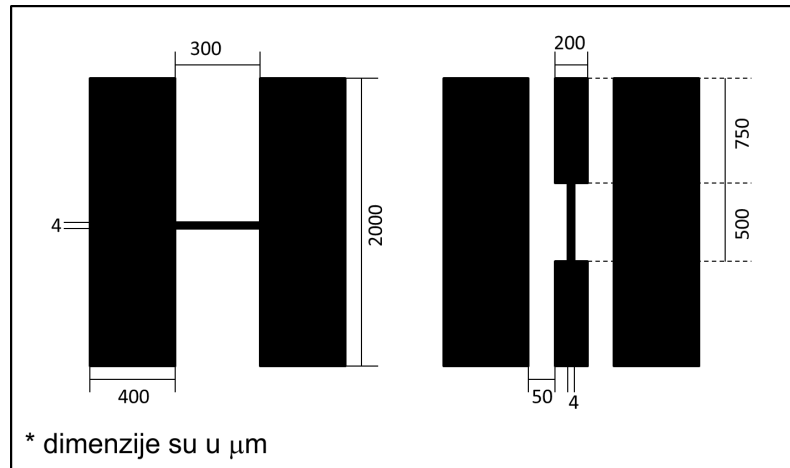


Slika 3.2.9: Šematski prikaz elektroda pripremljenih fotolitografijom

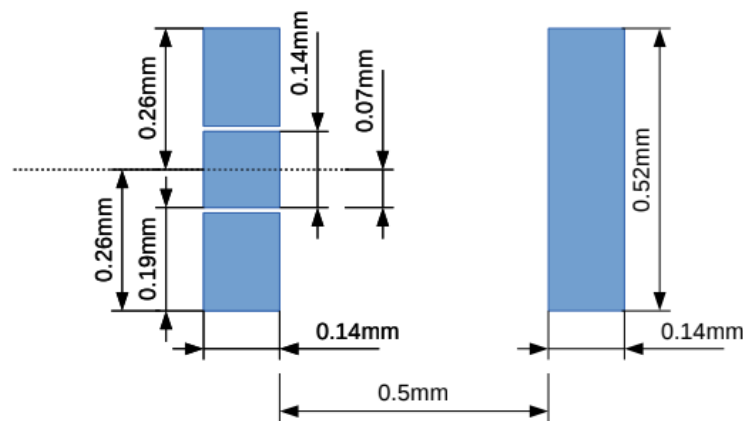
Tehnikom fotolitografije pripremljene su donje elektrode pogodne za dizajn varaktora predložene od strane Subramanyamla i sar. [54] na Si supstratu, i klasične koplarnarne elektrode predložene od strane kolega sa Departmana za radiofiziku, Univerziteta u Vilniusu, Litvanija, na površini BS30T–M filma. Na slikama 3.2.10 i 3.2.11 šematski su prikazane obe geometrije elektroda pripremljene tehnikom fotolitografije.

Maske za fotolitografiju su dizajnirane na uređaju Klayot i formirane su na staklu presvučenom tankim slojem hroma sa jedne strane. Na slici 3.2.12 prikazan je izgled fotolitografske maske (a), kao i prikaz samih elektroda (b, c, d i e).

Tokom pripreme elektroda prikazanih na slici 3.2.11 srebro je deponovano spaterovanjem preko cele površine tankog BS30T–M filma, nakon čega je definisana željena geometrija elektroda. Finalno je hemijskim nagrizanjem uklonjen višak srebra sa površine tankog filma.

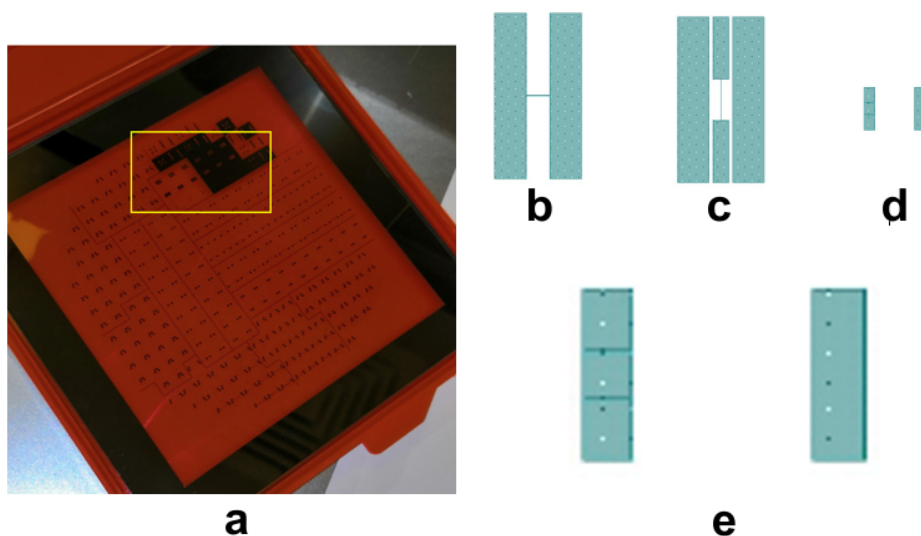


Slika 3.2.10: Šematski prikaz donje elektrode



Slika 3.2.11: Šematski prikaz koplanarnih elektroda

Kod pripreme elektroda prikazanih na slici 3.2.10 na Si supstrate je spin tehnikom deponovan fotoosetljivi sloj AZ NLOF 2020, koji je termički tretiran na 110 °C u trajanju od 90 s. Uzorak sa fotoosetljivim slojem postavljen je u držač u kojem se vrši poravnavanje uzorka i pripremljene maske i osvetljen UV zracima, nakon čega je ponovo termički tretiran na 110 °C u trajanju od 60 s kako bi se obezbedila veća otpornost osvetljenih delova. Neosvetljeni delovi fotoosetljivog sloja odstranjeni su razvijačem AZ 726, kako bi se dobile strukture “kalupi” za pripremu elektroda. Magnetronskim spaterovanjem Al je deponovan na uzorke sa pripremljenim “kalupima”, da bi u poslednjem koraku došlo do uklanjanja fotoosetljivog sloja i viška metala na uzorcima.



Slika 3.2.12: Fotolitografska maska: a) izgled maske, b) šematski prikaz donje elektrode, c) šematski prikaz gornje elektrode, d) šematski prikaz koplanarnih elektroda i e) uvećan prikaz koplanarnih elektroda

3.3 Karakterizacija

3.3.1 Reološka ispitivanja

Merenja viskoznosti

Merenja viskoznosti pripremljenih solova su urađena na rotacionom viskozimetru Thermo HAAKE RheoStress 600 na Katedri za primenjene inženjerske hemije, Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu. Sva merenja izvršena su na temperaturi od 25 °C u intervalu brzina smicanja od 1 do 1000 korišćenjem alata konus/ploča koji omogućava merenje širokog spektra viskoznosti.

Merenja površinskog napona

Površinski napon pripremljenih solova je vršen metodom po Di Noju na uređaju Sigma 703D, KSV tenziometar na Katedri za primenjene inženjerske hemije, Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.

3.3.2 Strukturna karakterizacija

Rentgenostrukturalna analiza (XRD)

Fazni sastav dobijenih filmova ispitivan je rentgenostrukturnom analizom na uređaju Rigaku MiniFlex600 (Katedra za inženjerstvo materijala, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu). Prilikom snimanja rentgenograma korišćena je CuK α

zračenje talasne dužine 1,5418 Å. Prikupljeni su podaci za opseg 2θ od 20° do 60° , pri koraku od $0,03^\circ$ i vremenom zadržavanja 3 s.

Ramanova spektroskopija

Promene u faznom sastavu dobijenih filmova praćene su primenom Ramanove spektroskopije. Sve analize su urađene na uređaju Thermo Scientific DXR (Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu), na sobnoj temperaturi, pri čemu su korišćeni zeleni ($\lambda = 532,2$ nm) i crveni ($\lambda = 780$ nm) laser.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija površine i debljina tankih filmova posmatrane su na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL, JSM 6460LV (Departman za biologiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu). Elektronska mikroskopija je bila značajan alat za praćenje morfoloških promena u materijalu nastalih usled supstitucije dela barijumovih jona stroncijumom ili titanijumovih jona cirkonijumom.

Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Morfologija površine tankih filmova ispitivana je mikroskopijom atomskih sila na uređaju AFM, DI CPII, Veeco na Katedri za tehnologije oblikovanjem i inženjerstvo površina, Fakultet Tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu. Debljina srebrnih elektroda pripremljenih fotolitografijom izmerena je na uređaju Multimode III sa Nanoscope E kontrolerom, na Departmanu za fiziku, na Sveučilištu u Splitu, Hrvatska.

3.3.3 Funkcionalna karakterizacija

Ispitivanje dielektričnih svojstava

Dielektrična svojstva tankih filmova na bazi barijum titanata ispitivana su na LCR-8000G uređaju na Katedri za inženjerstvo materijala, Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Univerziteta u Novom Sadu. Merenja su izvršena uz pomoć elektroda pripremljenih na način opisan u poglavlju 3.2.3. (slika 3.2.5), a kontakt je ostvaren pomoću sonde Signatone S-725. Dielektrična konstanta i tangens gubitaka izračunati su na osnovu izmerenih vrednosti kapacitivnosti i otpornosti, pri čemu su uzete u obzir dimenzije uzoraka i elektroda. Sva merenja kapacitivnosti i otpora izvršena su u paralelnom modu (C_p R_p) u opsegu frekvencija od 1 kHz do 1 MHz.

Feroelektrična merenja

Feroelektrična svojstva tankih filmova na bazi barijum titanata merena su na uređaju Precision Multiferroic II Ferroelectric Test System, na Institutu za multifunkcionalna is-

traživanja, Univerziteta u Beogradu, na uzorcima na kojima su izvršena i dielektrična merenja. Merenja feroelektričnih svojstava zapravo predstavljaju merenje zavisnosti polarizacije (P , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) od jačine električnog polja (E , kV/cm). Parametri koji su varirani tokom merenja su bili jačina električnog polja ($\text{max} = 900 \text{ kV}/\text{cm}$) i frekvencija merenja (2–10 kHz).

PFM

Feroelektrična merenja u zrnima i na granici zrna kod čistih i dopiranih filmova na bazi barijum titanata, izvršena su mikroskopijom sa piezoelektričnim efektom (PFM) na Univerzitetu "Alexandru Ioan Cuza", u Jašiju, Rumunija. PFM metoda zapravo predstavlja jednu od varijanti mikroskopije atomskih sila, kojom je moguće snimati i manipulirati feroelektričnim domenima u feroelektričnim materijalima. Preko vrha sonde, čija debljina iznosi svega nekoliko nm, naponom se deluje na materijal pri čemu dolazi do deformacije kod feroelektričnih zrna (obrnuti piezoelektrični efekat).

GLAVA 4

REZULTATI I DISKUSIJA

Dizajn tunabilnih uređaja, kao i priprema struktura za merenje tunabilnosti na mikrotalasnim frekvencijama je veoma kompleksna oblast istraživanja koja zahteva multidisciplinarni pristup. Procesiranje jednog takvog sistema obuhvatilo je istraživanja od pripreme materijala definisanih strukturnih i funkcionalnih svojstava u formi tankih filmova do proizvodnje specifičnih arhitektura pogodnih za merenje tunabilnosti različitim tehnikama depozicije. U prvom delu prikazana je karakterizacija funkcionalnih BaTiO₃ filmova dobijenih iz acetatnih solova spin tehnikom i inkdžet štampom. Istraživanja su obuhvatila ispitivanje stabilnosti pripremljenih solova sa i bez dodatka aditiva i kvalitet površine dobijenih tankih filmova, nakon čega je izvršena strukturna karakterizacija. Rezultati karakterizacije tankih filmova na bazi BaTiO₃ dobijenih iz acetatno/metoksi solova spin tehnikom prikazani su u drugom delu. Ispitan je uticaj dodatka različitih koncentracija stroncijuma i cirkonijuma na strukturu i električna svojstva BaTiO₃ tankih filmova. Istraživanja vezana za dizajn struktura pogodnih za tunabilna merenja prikazana su u trećem delu. Preciznost različitih tehnika depozicije u pripremi elektroda kompleksnog oblika su ispitane u cilju odabira optimalne tehnike za izradu željenih struktura.

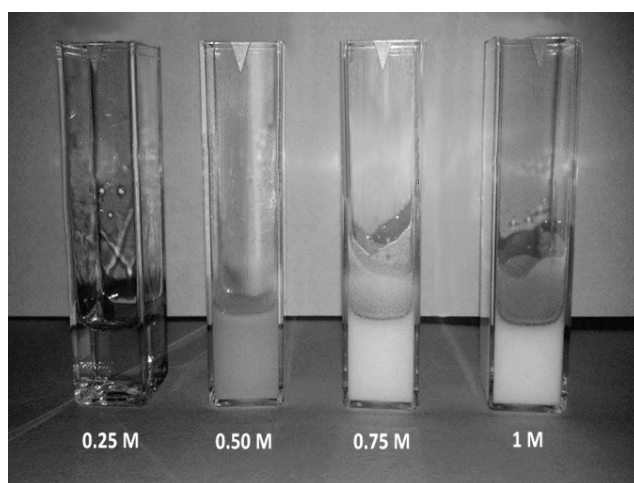
4.1 Karakterizacija funkcionalnih filmova dobijenih iz acetatnih solova

BaTiO₃ filmovi dobijeni iz acetatnih solova pripremljeni su spin tehnikom i inkdžet štampom. Spin tehnika je bila korisna za preliminarna istraživanja tankih filmova od uzoraka BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4, što je poslužilo za upoznavanje sa samim sistemom i planiranje daljeg toka eksperimentalnog rada. U sledećem koraku ispitivan je uticaj aditiva glicerola i/ili formamida na reološka svojstva acetatnih solova, što je bio put ka

pripremi filmova inkdžet štampom. Nakon ispitivanja viskoziteta i površinskog napona pripremljenih acetatnih solova sa dodatkom aditiva, selektovani su uzorci pogodni za štampanje i pripremljeni su filmovi, koji su dalje karakterisani optičkom mikroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, rentgenostrukturalnom analizom i Ramanovom spektroskopijom.

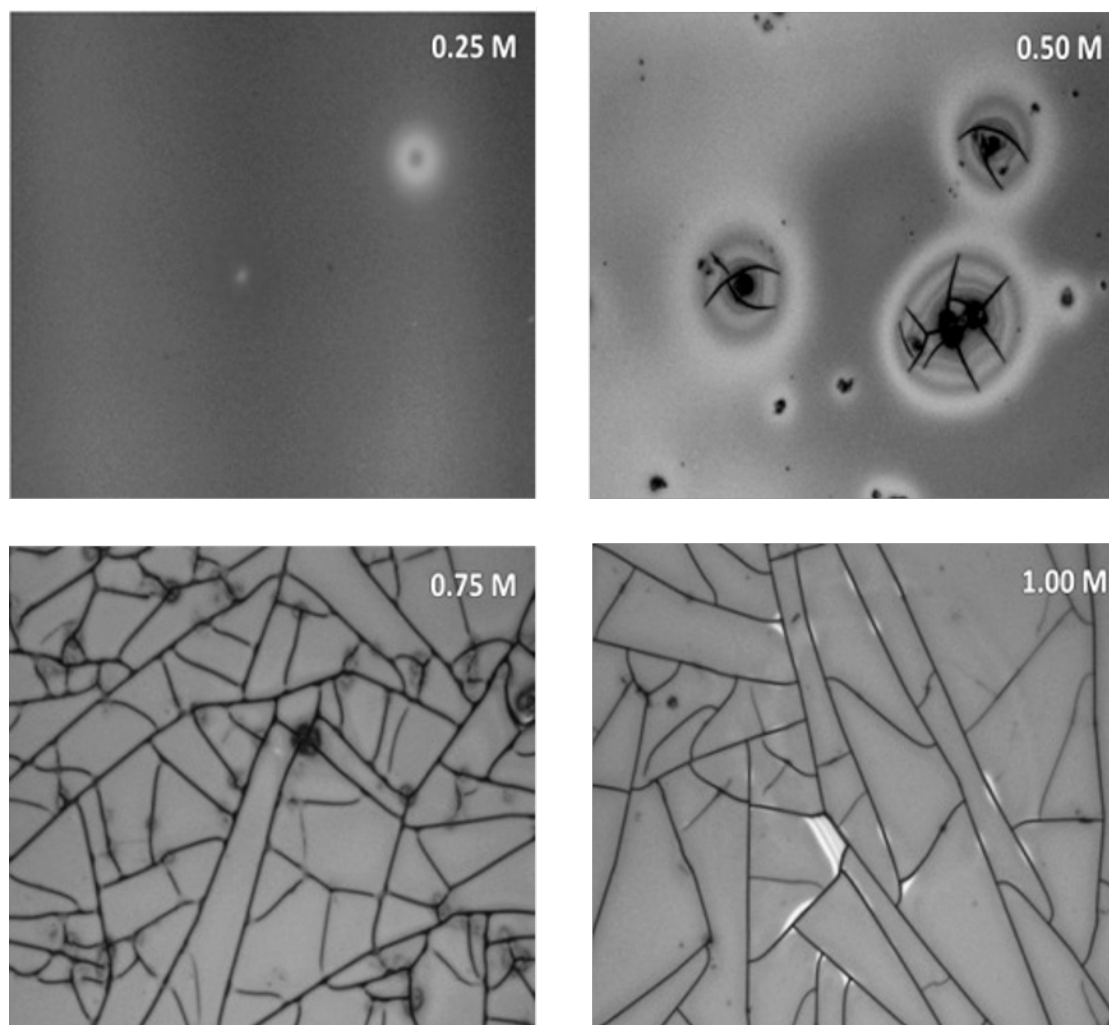
4.1.1 Filmovi dobijeni spin tehnikom

Na slici 4.1.1 prikazani su acetatni solovi BaTiO_3 koncentracija: 0,25, 0,5, 0,75 i 1 M (BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4). Nakon pripreme posmatrana je stabilnost solova i primećeno je da kod solova većih koncentracija brže dolazi do stvaranja gela u odnosu na uzorak BT-A. Usled povećanja koncentracije alkoksidnih grupa u uzorcima BT-A2, BT-A3 i BT-A4, dolazi do formiranja većeg broja kompleksnih struktura sa sirćetnom kiselinom koja je korišćena kao rastvarač, njihovog međusobnog povezivanja i stvaranja gela ~15 minuta nakon sinteze. Pre same tačke geliranja, još uvek tečni BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4 solovi nanešeni su spin tehnikom na silicijumske supstrate i kalcinirani na temperaturi od 500 °C, kako bi se dobili tanki filmovi. Na slici 4.1.2 prikazane su površine pripremljenih filmova, gde se vidi da film BT-A ima homogenu površinu sa minimalnim defektima, dok se kod filmova pripremljenih od BT-A2, BT-A3 i BT-A4 solova primećuje veliki broj dubokih pukotina [90]. Povećanje koncentracije solova dovelo do povećanja njihove viskoznosti, što je dodatno pospešilo i proces stvaranja kompleksnih jedinjenja koji je vodio ka geliranju solova. Povećanje viskoznosti solova posredno je dovelo do povećanja debljine BT-A2, BT-A3 i BT-A4 filmova, što je otežalo proces uklanjanja rastvarača i organskih materija iz pripremljenih slojeva i dovelo do stvaranja pukotina na površini.



Slika 4.1.1: BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4 solovi

BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4 solovi i filmovi pripremljeni spin tehnikom su ispitivani sa ciljem dalje depozicije filmova inkdžet štampom, međutim ni jedan nije pokazao zadovoljavajuća svojstva za pomenutu primenu. BT-A sol je pokazao dugotrajnu stabilnost



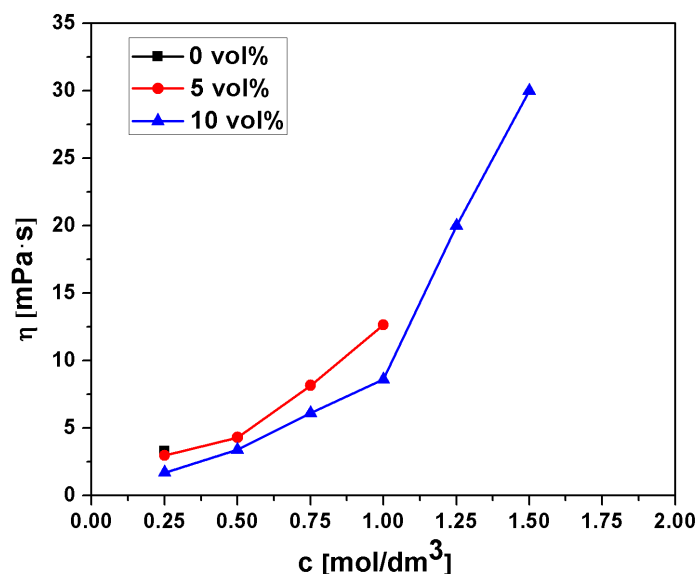
Slika 4.1.2: Površina BT-A, BT-A2, BT-A3 i BT-A4 filmova kalciniranih na 500 °C

i mogućnost pripreme filmova homogenih površina spin tehnikom, ali su preliminarna ispitivanja pokazala da viskoznost BT-A sola iznosi 3 mPa·s, što je van preporučenih vrednosti potrebnih za uspešno štampanje. Solovi BT-A2, BT-A3 i BT-A4 pokazuju kratkotrajnu stabilnost tokom vremena od svega nekoliko minuta, te nije bilo moguće precizno izmeriti njihovu viskoznost, ali povećanje koncentracije i ubrzano geliranje ukazuju na povećanje viskoznosti. Da bi se reološka svojstva prilagodila potrebama inkdžet štampe BT-A2, BT-A3 i BT-A4 solovi su stabilisani dodatkom CH_3NO , dok je viskoznost sola BT-A povećana dodatkom $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, a ispitivano je i zajedničko delovanje oba aditiva na stabilnost i viskoznost solova.

4.1.2 Filmovi dobijeni inkdžet štamptom

Solovi sa dodatkom formamida

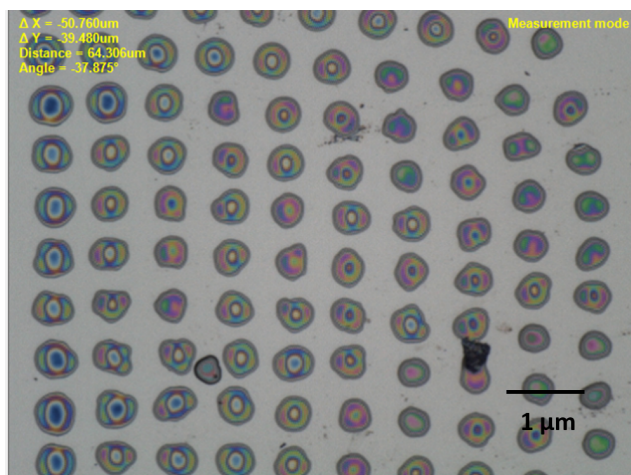
Na slici 4.1.3 prikazani su rezultati merenja viskoznosti za uzorke barijum titanatnih solova različitih koncentracija bez dodatka aditiva i sa dodatkom 5 vol% i 10 vol%



Slika 4.1.3: Viskoznost $BaTiO_3$ acetatnih solova različitih koncentracija sa dodatkom 0, 5 i 10 vol% CH_3NO

formamida (CH_3NO). CH_3NO je odabran kao stabilizator zbog izrazito nukleofilnog ponašanja, usled čega dolazi do smanjenja koncentracije H^+ jona i usporavanja formiranja $(RO)_3-Ti-OH_2^+$, čime se usporava i proces geliranja [91]. Merenja viskoznosti za uzorke barijum titanatnih solova bez dodatka aditiva CH_3NO , nije bilo moguće izvršiti usled tendencije ka brzom taloženju, osim u slučaju najmanje koncentrovanog sola (0,25 M) čija viskoznost iznosi oko 3 MPa·s. Uzorci solova sa dodatkom CH_3NO pokazali su dugotrajnu stabilnost, pri čemu je primećeno da sa povećanjem koncentracije sola raste i viskoznost. Međutim, sa povećanjem koncentracije CH_3NO na 10 vol%, uočava se trend smanjenja viskoznosti u odnosu na sol bez dodatka CH_3NO i solove sa 5 vol% CH_3NO , što se može pripisati čisto fizičkom razblaženju usled dodatka veće količine aditiva.

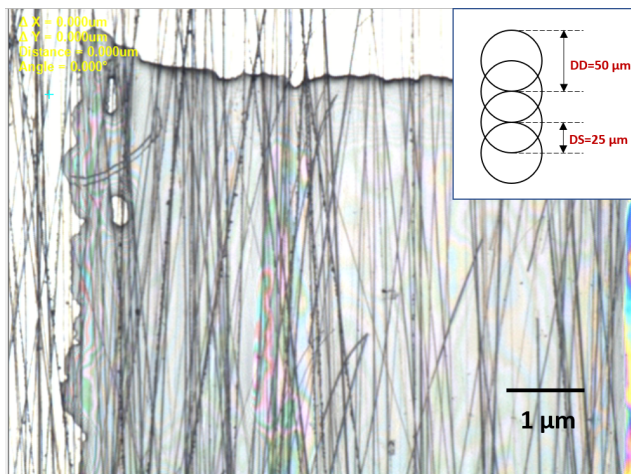
Na osnovu merenja viskoziteta za štampu tankog filma je selektovan uzorak barijum titanata koncentracije 0,75 M sa 5 vol% CH_3NO . Pojedinačne kapljice sola odštampane su na površinu Si supstrata, što je prikazano na slici 4.1.4, kako bi se izmerio njihov prečnik i odredila rezolucija štampanja. Na osnovu slike utvrđeno je da prečnik pojedinačne kapljice iznosi prosečno 50 μm , međutim uočava se nepravilnost oblika odštampanih kapljica, kao i pojava efekata prstena kafe (*eng. coffee ring effect*) koji nastaje tokom sušenja. Efekat prstena kafe je relativno česta pojava kod sušenja kapljica dobijenih procesom inkdžet štampe koji nastaje usled kapilarnog toka kojim se tečnost koja ispari sa ivica kapi, nadoknađuje tečnom fazom iz centra kapi, pri čemu dolazi do nagomilavanja materijala na ivicama [92]. Pojava efekta prstena kafe je najizraženija kod štampe pojedinačnih kapljica i nije poželjna, jer može imati uticaj na homogenost površine filma. Međutim, efekat prstena kafe kod štampe linija i površina ipak nije od



Slika 4.1.4: *Pojedinačne kapljice BaTiO₃ sola koncentracije 0,75 M sa 5 vol% CH₃NO*

velikog značaja jer usled preklapanja kapljica dolazi do njihovog spajanja, čime se ovaj efekat minimalizuje.

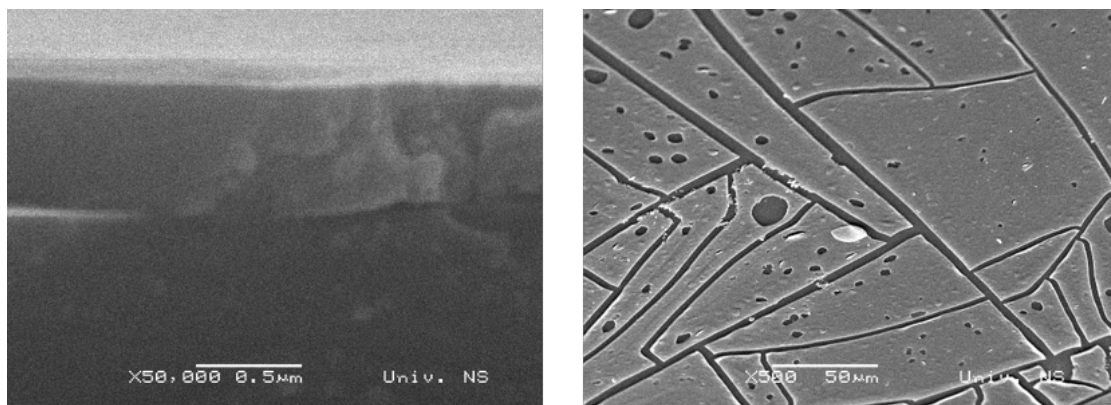
Na osnovu izmerene prosečne veličine kapljica, razmak između dve susedne kapljice je podešen na 25 μm ($R = 0,5$) i odštampan je BaTiO₃ film kvadratnog oblika dimenzija 5×5 mm na Si supstratu. Izgled filma nakon štampe prikazan je na slici 4.1.5, gde se vidi da je došlo do razlivanja filma na ivicama, što je posledica neuniformnih kapljica. Vertikalne linije vidljive na slici predstavljaju oštećenja na površini supstrata.



Slika 4.1.5: *Izgled BaTiO₃ filma pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% CH₃NO nakon štampe*

Na slici 4.1.6 prikazani su SEM snimci poprečnog preseka i površine BaTiO₃ filma pripremljenog inkdžet štampom i sinterovanog na 750 °C u trajanju od 30 minuta. Nakon sinterovanja dobijen je gust film uniformne prosečne debljine od 600 nm, sa dobrom adhezijom na površinu silicijumskog supstrata što se vidi iz poprečnog preseka. Međutim, tokom termičkog tretmana došlo je do pojave pukotina u materijalu, što je posledica debljine samog filma, ali i prisustva velike količine tečne faze koju je bilo potrebno ukloniti tokom formiranja sloja. Dobijeni rezultati su u saglasju sa rezultatima

prikazanim na slici 4.1.2, pa se može zaključiti da je dodatak CH_3NO pozitivno uticao na stabilnost solova, ali nije imao nikakav uticaj na prevenciju stvaranja pukotina.

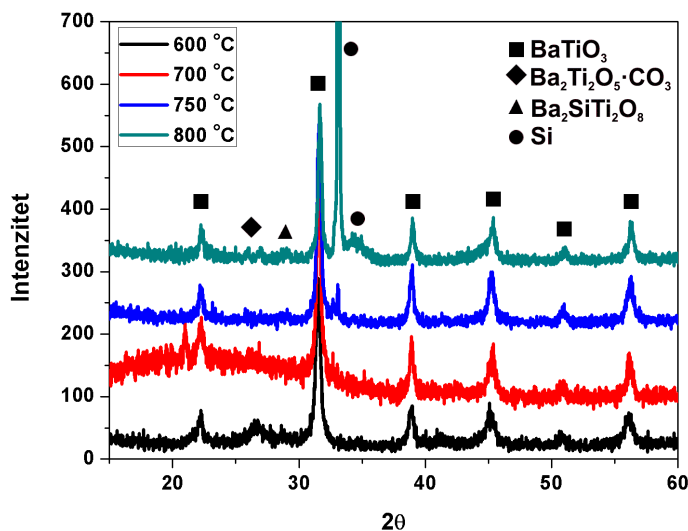


Slika 4.1.6: SEM snimak poprečnog preseka i površine BaTiO_3 filma pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% CH_3NO sinetrovanog na 750 °C

Rezultati rentgenostrukturne analize tankog filma pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% CH_3NO na Si supstratu, sinetrovanog na 600, 700, 750 i 800 °C, prikazani su na slici 4.1.7. Formiranje faze BaTiO_3 koja odgovara kartici JCPDS 05-0626 potvrđeno je na svim temperaturama, međutim razdvajanje pika na 45 ° koje je karakteristično za tetragonalnu fazu nije uočeno, što se može pripisati nanokristalnoj prirodi filma. Na temperaturi od 600 °C se pored BaTiO_3 uočava i prisustvo međufaze barijum titanat oksikarbonata ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{CO}_3$), na šta ukazuje pojava širokog pika na 26-28° [93, 94]. Iako je ponašanje međufaze barijum titanat oksikarbonata tokom termičkog tretmana još uvek kontroverzno, prihvaćeno je mišljenje da je ova faza ključna kod formiranja barijum titanata iz acetatnih i drugih organskih prekursora [95, 96]. Sa povećanjem temperature na 700 °C gubi se oksikarbonatna faza i formira se čist BaTiO_3 , dok široki amorfni pik potiče od organskog lepka koji je korišćen za fiksiranje uzorka na držač tokom merenja. Sa daljim porastom temperature nije došlo do promena u strukturi BaTiO_3 , međutim vidljivi su pikovi na 33° koji potiču od supstrata, kao i pikovi faze freznoita ($\text{Ba}_2\text{SiTi}_2\text{O}_8$) koja nastaje u reakciji BaTiO_3 sa Si supstratom na visokim temperaturama. Promena u obliku pika na ~ 45° kod filma sinterovanog na 800 °C, gde se vidi proširenje na ~ 44° može ukazati na nepotpuno razdvajanje pikova karakteristično za tetragonalnu fazu BaTiO_3 nastalo usled povećanja zrna na visokoj temperaturi. Iako je rentgenostrukturna analiza potvrdila stvaranje BaTiO_3 faze kod 0,75 M filmova sa dodatkom formamida, defekti na površini u vidu pukotina onemogućavaju funkcionalnu karakterizaciju filmova, pa je ovaj pristup pripreme filmova u daljim istraživanjima isključen.

Solovi sa dodatkom glicerola

Koncentracija BaTiO_3 solova od 0,25 M omogućava pripremu filmova homogene površine, što je vrlo značajno za funkcionalnu karakterizaciju, međutim merenja su po-



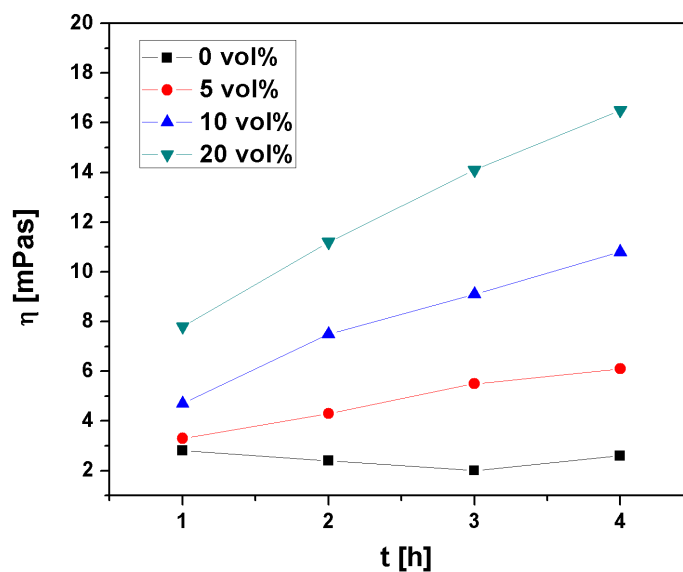
Slika 4.1.7: Rentgenogram BaTiO_3 filma pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% CH_3NO sinetrovanog na 600, 700, 750 i 800 °C

kazala da viskoznost ovih sistema iznosi 3 mPa·s, što nije pogodno za pripremu filmova inkdžet štampom. Povećanje viskoznosti BaTiO_3 solova koncentracije 0,25 M izvršeno je dodatkom 0, 5, 10 i 20 vol% glicerola ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), koji ima pozitivan uticaj i na prevenciju stvaranja pukotina [91]. Vrednosti dobijene merenjem viskoznosti pripremljenih barijum titanatnih solova u zavisnosti od vremena prikazane su na slici 4.1.8. Trend rasta vrednosti viskoznosti se jasno uočava kod uzoraka sa dodatkom $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, što je i očekivano s obzirom na viskoznost čistog $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ koja je izmerena na 25 °C i iznosi 570 mPa·s. Takođe, potrebno je naglasiti da $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ rapidno povećava viskoznost i da se kod uzorka sa 20 vol% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, već 2 h nakon sinteze, izlazi iz okvira vrednosti pogodnih za inkdžet štampu.

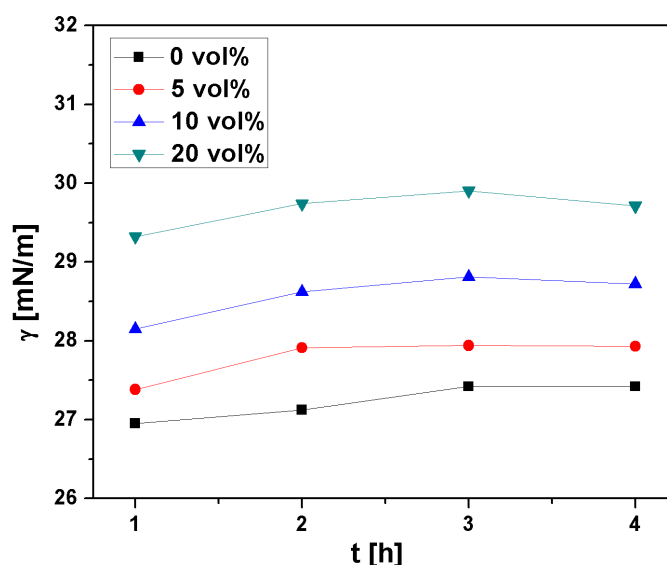
Merenja površinskog napona 0,25 M BaTiO_3 solova sa dodatkom $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ prikazana su na slici 4.1.9. Primećuje se da sa dodatkom glicerola dolazi do porasta površinskog napona što je i očekivano s obzirom na vrednosti površinskog napona čiste sirćetne kiseline i glicerola, 27 i 64 mN/m, respektivno.

Nakon ispitivanja reoloških svojstava 0,25 M sol barijum titanata sa 10 vol% glicerola je selektovan za inkdžet štampu. Iako je odabrani uzorak po svojim parametrima najbliži vrednostima potrebnim za uspešan proces štampe, ne sme se zanemariti promena vrednosti viskoznosti u kratkom vremenskom periodu. Uslovi štampanja su menjani u toku same štampe, kako bi se dobile stabilne kapljice, što je učinilo ovaj proces diskontinualnim i otežalo dobijanje tankih filmova. Na slici 4.1.10 prikazana je ivica odštampanog filma, kvadratnog oblika dimenzija 5×5 mm (a) [97], kao i središnji deo filma (b), na osnovu čega se zaključuje da je film nakon štampe homogen.

Na slici 4.1.11 prikazane su ivica (a) i površina (b) odštampanog BaTiO_3 filma nakon termičkog tretmana na 750 °C u trajanju od 30 minuta. Za razliku od BaTiO_3 filma



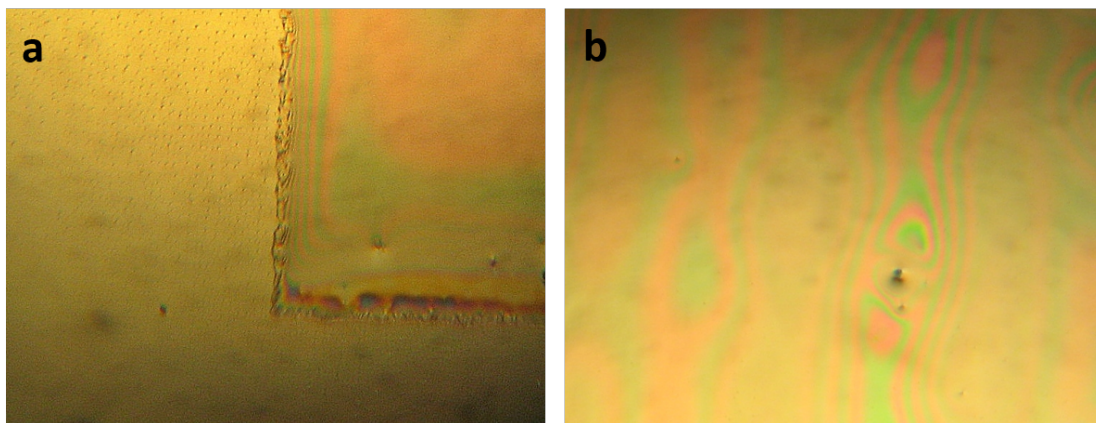
Slika 4.1.8: Viskoznost 0,25 M BaTiO₃ acetatnih solova sa 0, 5, 10 i 20 vol % C₃H₈O₃



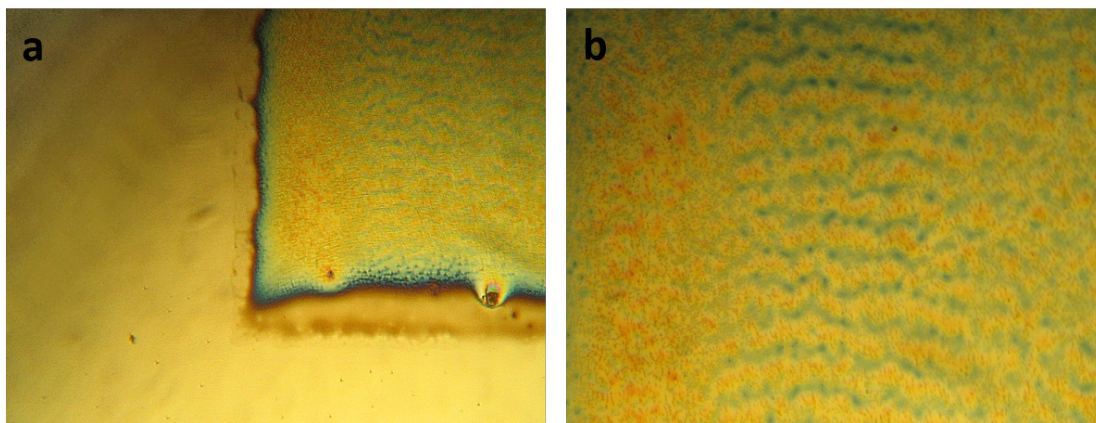
Slika 4.1.9: Površinski napon 0,25 M BaTiO₃ acetatnih solova sa 0, 5, 10 i 20 vol% C₃H₈O₃

pripremljenog od 0,75 M sola sa dodatkom 5 vol% formamida (slika 4.1.6) kod kojeg su nakon sinterovanja uočene duboke pukotine, smanjenje koncentracije sola i dodatak C₃H₈O₃ su pozitivno uticali na njihovu eliminaciju. Međutim, na površini filma sa dodatkom glicerola se uočavaju defekti u vidu sitnih rupa, koje su nastale usled izdvajanja velike količine tečne faze iz uzorka, prvenstveno C₃H₈O₃. SEM snimak prikazan na slici 4.1.12 pokazuje da debljina filma iznosi oko 100 nm.

Srukturna karakterizacija BaTiO₃ filma sa dodatkom C₃H₈O₃ sinetrovanog na 750 °C,



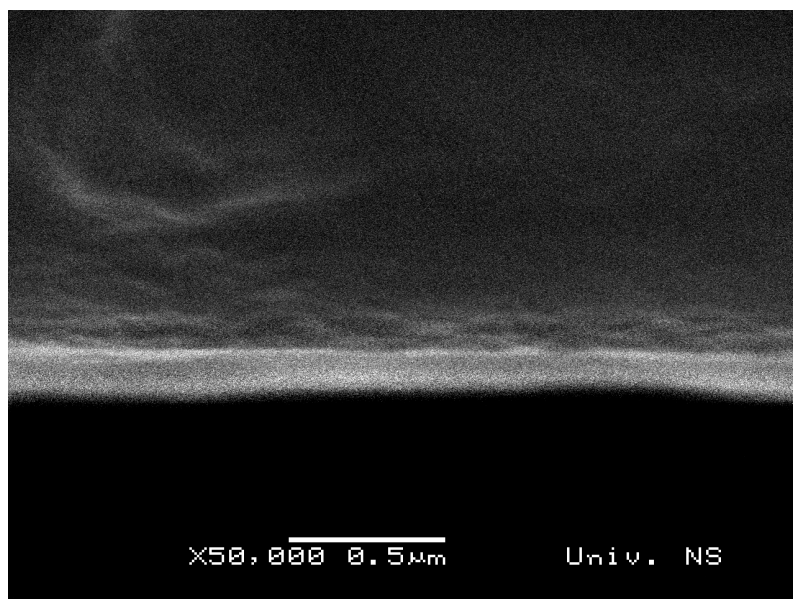
Slika 4.1.10: Ivica (a) i površina (b) odštampanog BaTiO_3 filma pripremljenog od 0,25 M sola sa 10 vol% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$



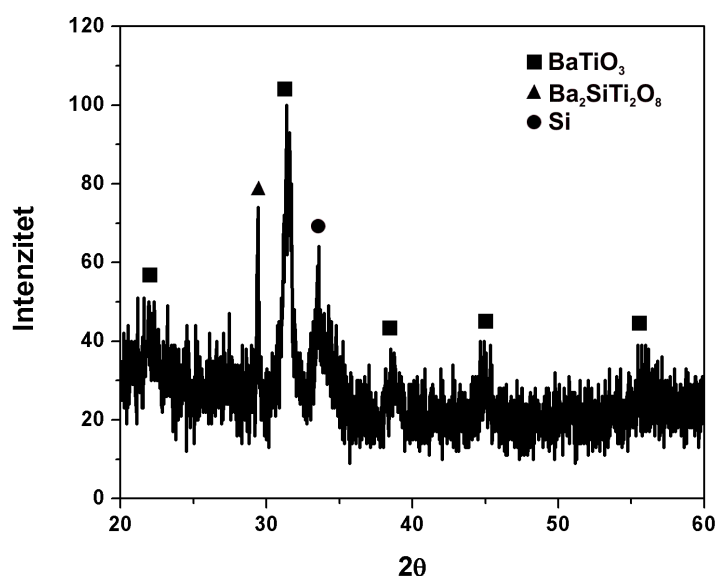
Slika 4.1.11: Ivica (a) i površina (b) odštampanog BaTiO_3 filma pripremljenog od 0,25 M sola sa 10 vol% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ sinterovanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$

izvršena je rentgenostrukturnom analizom (XRD). Na osnovu rengenograma (slika 4.1.13) može se zaključiti da je došlo do formiranja kristalnog barijum titanata, dok širina pikova ukazuje na formiranje malih zrna. Takođe, primetan je pik koji potiče od supstrata na $33\text{-}34^\circ$, kao i velika količina šuma, koji nastaje kao posledica male količine materijala za ispitivanje, odnosno debljine filma od 100 nm.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da glicerol ima pozitivan uticaj na povećanje viskoznosti 0,25 M BaTiO_3 solova, međutim sama promena viskoznosti u toku vremena je brza i otežava proces inkdžet štampe. Takođe, pripremljeni filmovi nisu pokazali zadovoljavajuće karakteristike ni sa aspekta morfologije ni strukture. Usled male debljine filmova od svega 100 nm, kod rentgenostrukturne analize se javlja veliki šum, kao i pikovi koji potiču od supstrata, što ukazuje na otežanu dalju strukturnu karakterizaciju pripremljenih filmova.



Slika 4.1.12: SEM snimak poprečnog preseka BaTiO_3 filma pripremljenog od 0,25 M sola sa dodatkom 10 vol% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ sinetrovanog na 750°C



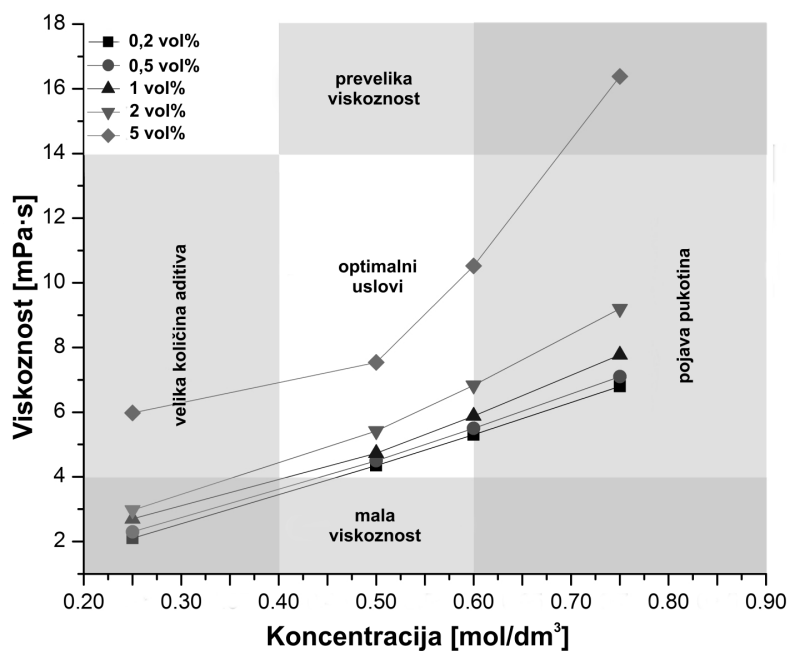
Slika 4.1.13: Rentgenogram štampanog BaTiO_3 filma pripremljenog od 0,25 M sola sa 10 vol% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ sinterovanog na 750°C

Solovi sa dodatkom formamida i glicerola

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem BaTiO_3 solova sa dodatkom CH_3NO ili $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ zaključeno je da i pored pozitivnog uticaja svakog od aditiva pojedinačno, još uvek postoje problemi u pogledu strukture i morfologije pripremljenih filmova. Iako dodatak CH_3NO ima pozitivan uticaj na stabilnost visoko-koncentrovanih solova, uklanjanje velike količine aditiva u kombinaciji sa debljinom filma dovodi do stvaranja pukotina. S druge strane, velike količine $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ utiču na povećanje viskoznosti nisko-

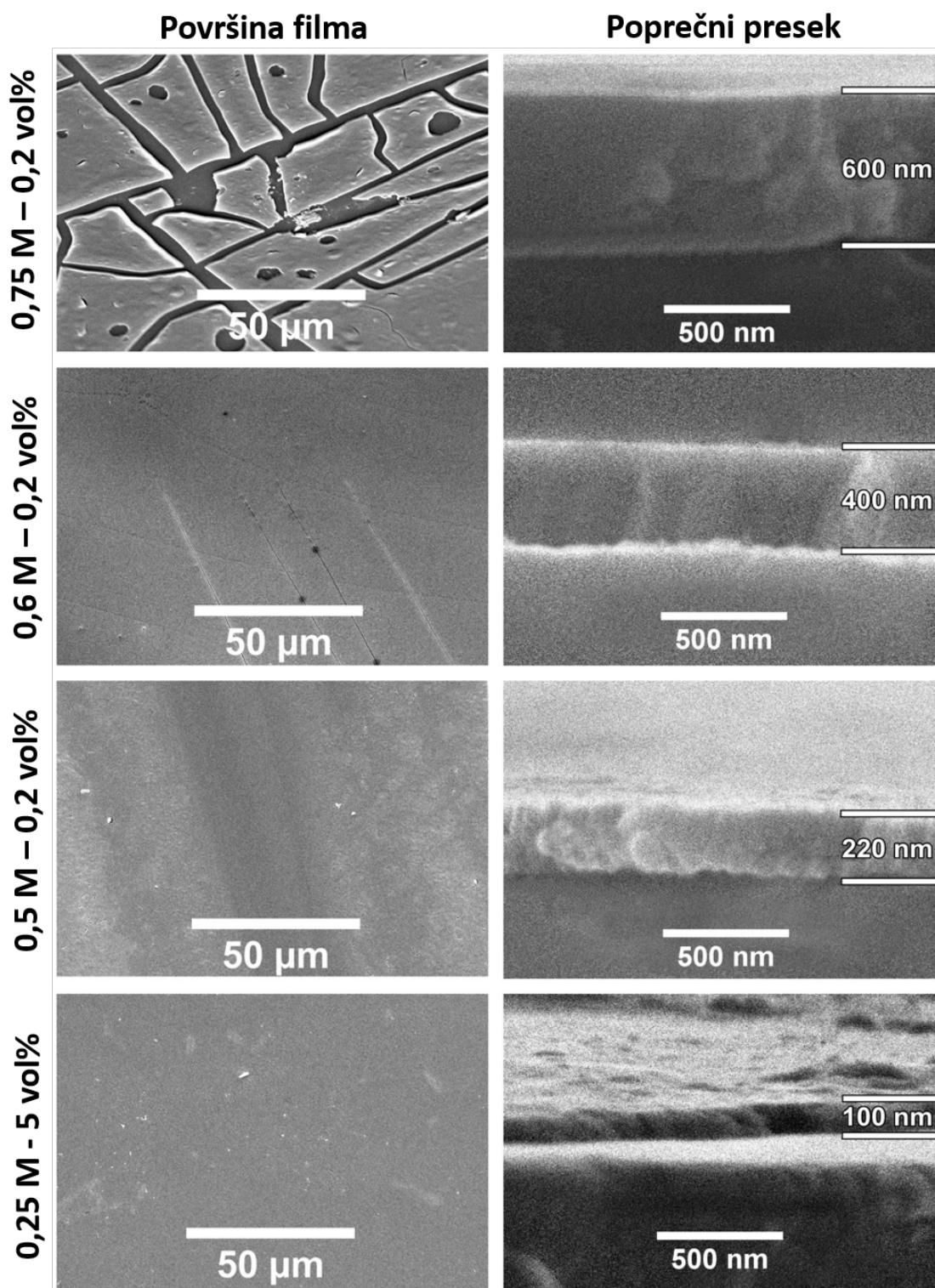
koncentrovanih solova, ali nemaju uticaj na poboljšanje njihove stabilnosti. Takođe, izdvajanje velike količine $C_3H_8O_3$ tokom termičkog tretmana dovodi do stvaranja rupičastih defekata na površini.

Na slici 4.1.14 [90] prikazana su merenja viskoznosti $BaTiO_3$ solova različite koncentracije sa dodatkom oba aditiva CH_3NO i $C_3H_8O_3$. $BaTiO_3$ solovi koncentracije 0,25 M zahtevaju dodatak velike količine aditiva kako bi se viskozitet prilagodio potrebama štampe, a kako je ranije objašnjeno to dovodi do problema tokom termičkog tretmana usled izdvajanja velike količine tečne faze. S druge strane pokazano je da koncentrovani solovi mogu da se stabilišu dodatkom male količine oba aditiva, čime se minimalizuju problemi tokom termičkog tretmana. Razmatranjem rezultata viskoznosti, za pripremu tankih filmova tehnikom inkdžet štampe selektovani su solovi koncentracije 0,25 M sa dodatkom 5 vol% i solovi koncentracija 0,5, 0,6 i 0,75 M sa dodatkom 0,2 vol% obe vrste aditiva, i CH_3NO i $C_3H_8O_3$.



Slika 4.1.14: Zavisnost viskoznosti od koncentracije $BaTiO_3$ solova sa različitim količinama CH_3NO i $C_3H_8O_3$

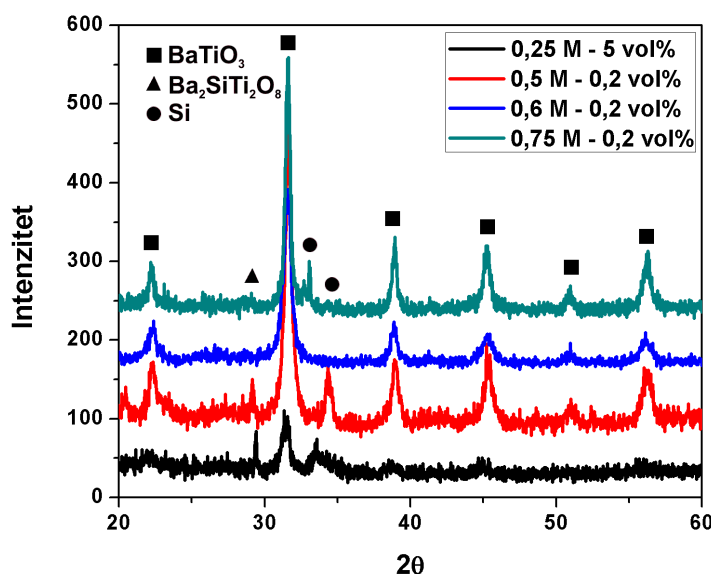
Na slici 4.1.15 [90] prikazani su SEM snimci površine i poprečnog preseka $BaTiO_3$ filmova pripremljenih od solova: 0,25 M sa dodatkom 5 vol% i solova koncentracija 0,5, 0,6 i 0,75 M sa dodatkom 0,2 vol% obe vrste aditiva, i CH_3NO i $C_3H_8O_3$, sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$. Svi pripremljeni filmovi pokazuju dobru adheziju sa supstratom i ne poseduju vidljivu poroznost. Sa slike se može uočiti zavisnost između koncentracije i debljine filmova, koja varira od 100 do 600 nm kod ispitivanih uzoraka. Debljina ima značajan uticaj na kvalitet površine tankih filmova što se najjasnije može videti na primeru 0,75 M filma na čijoj površini se uočava veliki broj pukotina. S druge strane, filmovi pripremljeni od solova niže koncentracije imaju homogenu površinu sa minimalnom količinom defekata.



Slika 4.1.15: SEM snimci površina i poprečnog preseka $BaTiO_3$ filmova pripremljenih procesom inkdžet štampe od sastava: 0,25 M sa dodatkom 5 vol% i 0,5, 0,6 i 0,75 M sa dodatkom 0,2 vol% CH_3NO i $C_3H_8O_3$

Struktura odštampanih barijum titanatnih filmova pripremljenih od solova različitih koncentracija sa dodatkom CH_3NO i $C_3H_8O_3$ sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$ ispitana je rentgenostrukturnom analizom, što je prikazano na slici 4.1.16. Rentgenostrukturna analiza

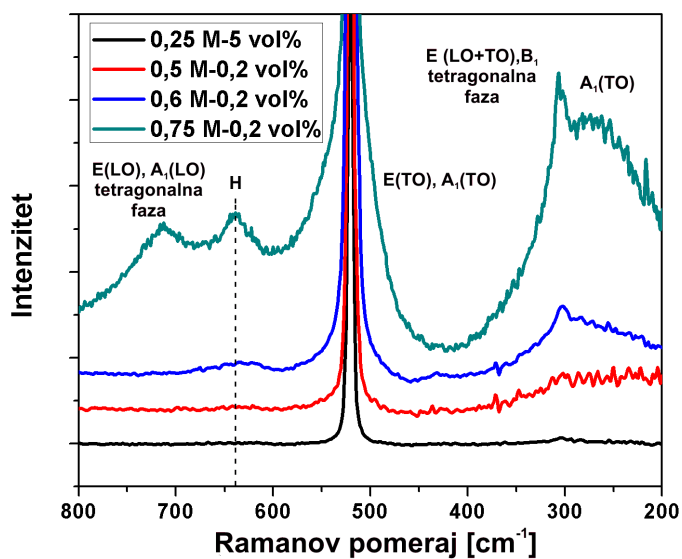
potvrdila je formiranje perovskitne faze BaTiO_3 kod uzoraka dobijenih od solova koncentrovanih od 0,5 M, dok široki pikovi ukazuju na to da se radi o nanokristalnim filmovima. Pikovi na difraktogramu za uzorak pripremljen od 0,25 M sola su najslabijeg intenziteta, uočava se odsustvo pojedinih pikova karakterističnih za perovskitnu fazu BaTiO_3 , dok su pikovi koji potiču od supstrata najvidljiviji upravo kod ovog uzorka. Na osnovu difraktograma može se zaključiti da je i kod ovog uzorka došlo do formiranja BaTiO_3 faze, ali usled male količine materijala (debljina filma oko 100 nm) šum tokom snimanja je najizraženiji. XRD analiza nije potvrdila prisustvo tetragonalne faze kod barijum titanatnih filmova, koju odlikuje razdvajanje pika na 45° , mada pozicije pikova ukazuju na tetragonalnost.



Slika 4.1.16: Rentgenogrami BaTiO_3 filmova različitih sastava: 0,25 M sa dodatkom 5 vol% i 0,5, 0,6 i 0,75 M sa dodatkom 0,2% CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

Rezultati dobijeni rentgenostrukturnom analizom su pokazali da kod ispitivanja tan-kih filmova nije dovoljna jedna metoda da bi se stekao kompletan uvid u strukturu. Ramanova spektroskopija je korišćena kao komplementarna metoda za analizu strukture barijum titanatnih filmova, a dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.1.17. Slično kao kod rantgenostrukturne analize, usled male količine materijala za ispitivanje koja je verovatno na granici detekcije uređaja, kod filma pripremljenog od 0,25 M sola se ne uočavaju pikovi karakteristični za BaTiO_3 . Pik na 307 cm^{-1} (B_1 , E (TO+LO)) koji potvrđuje prisustvo tetragonalne faze barijum titanata, uočava se kod fimova pripremljenih od koncentrovanih solova, dok se ostali karakteristični pikovi na 250 ($\text{A}_1(\text{TO})$), 515 ($\text{A}_1(\text{TO})$) i 715 cm^{-1} ($\text{A}_1(\text{LO})+\text{E}(\text{LO})$) primećuju tek kod filma pripremljenog od 0,75 M sola. Pik na 515 cm^{-1} karakterističan je i za monokristal silicijuma koji je korišćen kao supstrat, međutim asimetričnost pika ukazuje na prisustvo barijum titanata. Pored pikova svojstvenih tetragonalnoj fazi BaTiO_3 , kod filma pripremljenog od 0,75 M sola

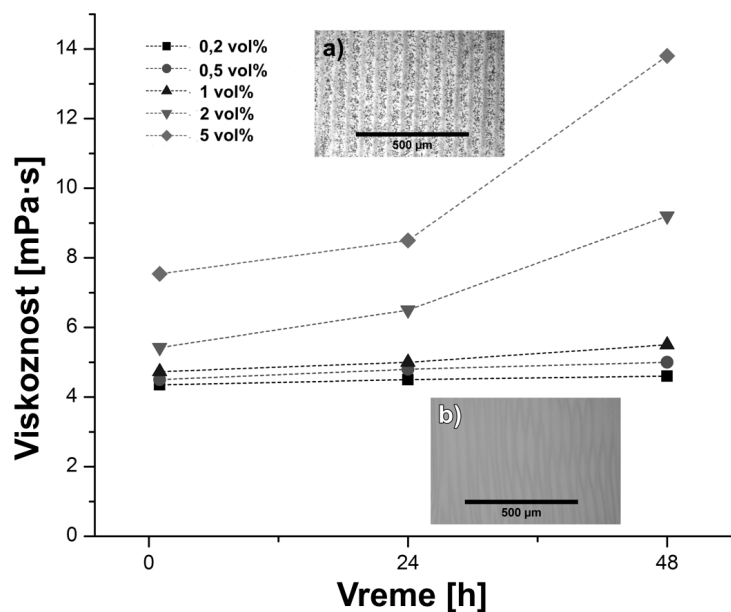
se uočava i pik na 640 cm^{-1} koji je karakterističan za heksagonalnu fazu BaTiO_3 . Heksagonalna faza BaTiO_3 je uobičajeno stabilna u temperaturnom intervalu od 1432 do $1625\text{ }^\circ\text{C}$, međutim prisustvo niske temperature heksagonalne faze kod nanokristalnih materijala prepoznato je od strane više autora [98–100]. Obe faze, i tetragonalna i heksagonalna, poseduju TiO_6 oktaedre i barijumove atome, međutim njihova konfiguracija u prostoru je različita. Tetragonalnu strukturu odlikuju TiO_6 oktaedri koji su međusobno povezani preko uglova, dok se kod heksagonalne faze povezuju preko strana. Usled razlika u povezivanju, kod fazne transformacije tetragonalno-heksagonalno ne dolazi do pomeranja već samo do rekonstrukcije TiO_6 oktaedara, što je spor proces. Iz tog razloga metastabilna heksagonalna faza koegzistira sa stabilnom tetragonalnom fazom [101]. Takođe, transmisiona elektronska mikroskopija nanokristalnog BaTiO_3 , pripremljenog od metal-organskih prekursora, potvrdila je postojanje koherentnih defekata (blizanci) unutar materijala koji generišu odziv koji odgovara heksagonalnoj fazi barijum titanata [100, 102].



Slika 4.1.17: Ramanovi spektri odštampanih BaTiO_3 filmova pripremljenih od solova sastava: $0,25\text{ M}$ sa dodatkom $5\text{ vol}\%$ i $0,5, 0,6$ i $0,75\text{ M}$ sa dodatkom $0,2\%$ CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

Na osnovu merenja viskoznosti u zavisnosti od koncentracije sola i strukturne karakterizacije $0,5\text{ M}$ solovi su selektovani za dalja istraživanja. Na slici 4.1.18 [90] prikazana je zavisnost viskoznosti $0,5\text{ M}$ solova sa dodatkom različitih koncentracija CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ od vremena starenja, pri čemu je zaključeno da solovi poseduju dugotrajnu stabilnost. Pored reoloških svojstava ispitana je i printabilnost $0,5\text{ M}$ solova, kao i kvalitet pripremljenih filmova. Na slici 4.1.18a prikazan je odštampan film sa $5\text{ vol}\%$ CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, gde se može uočiti veliki broj površinskih defekata nastalih usled otežanog izdvajanja aditiva tokom termičkog tretmana. Film pripremljen od sola sa dodatkom

0,2 vol% CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ prikazan je na slici 4.1.18b, pri čemu se vidi da je površina filma homogena, bez vidljivih defekata. Na osnovu rezultata može se zaključiti da aditivi CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ osim što obezbeđuju stabilnost solova imaju pozitivan uticaj i na uniformnost površine filma.

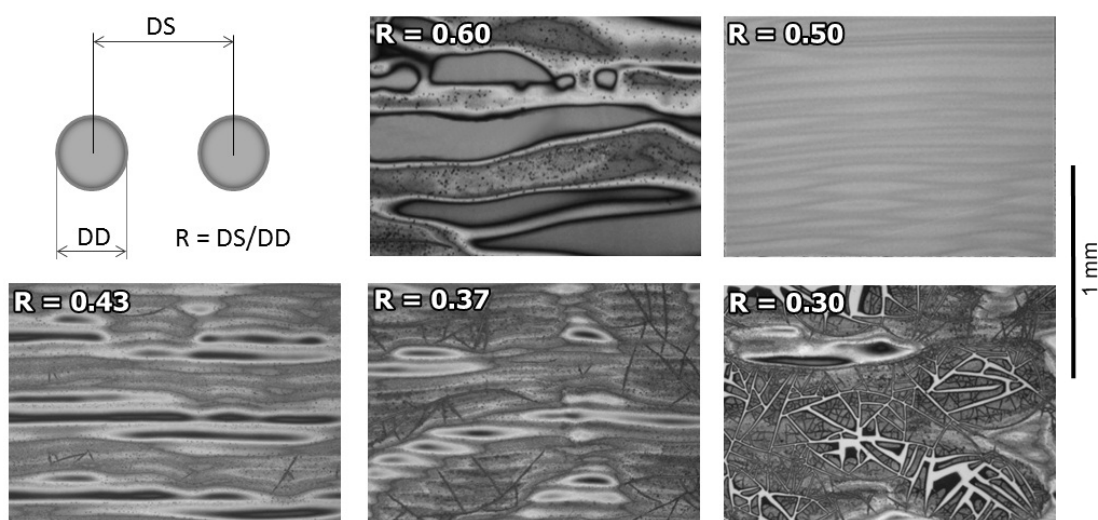


Slika 4.1.18: Viskoznosti 0,5 M BaTiO_3 solova sa dodatkom različitih koncentracija CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

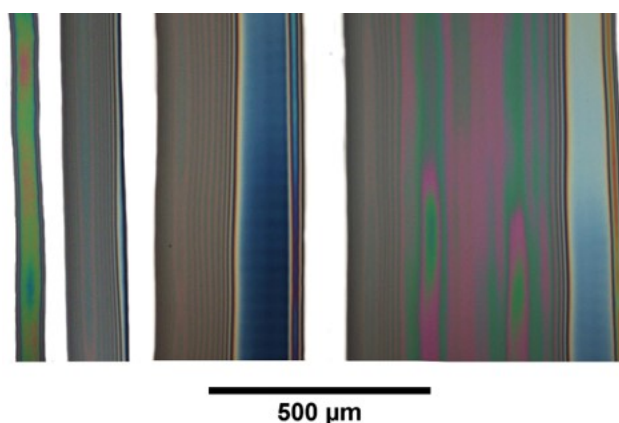
Tanki filmovi na bazi 0,5 M BaTiO_3 solova sa dodatkom 0,2 vol% CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ štampani su sa različitim razmakom između kapljica (DS) čiji prečnik iznosi $60 \mu\text{m}$, kako bi se utvrdila optimalna rezolucija za štampu koja predstavlja odnos razmaka između kapljica i prečnika pojedinačne kapljice ($R = DS/DD$). Na slici 4.1.19 [90] prikazani su filmovi odštampani sa rezolucijama 0,3–0,6, osušeni na vazduhu. Rezolucija $R = 0,5$ se pokazala kao idealna za pripremu tankih filmova na bazi BaTiO_3 , jer obezbeđuje optimalnu pokrivenost supstrata. Filmovi štampani manjom rezolucijom $R = 0,43, 0,37$ i $0,30$ poseduju defekte na površini u vidu pukotina, koje nastaju kao posledica lokalnog povećanja debljine usled većeg preklapanja kapljica. S druge strane, filmovi odštampani većom rezolucijom $R = 0,6$ nisu kontinualni i uočavaju se oblasti gde film nije pokrio supstrat.

Dimenzionalna preciznost filmova na bazi 0,5 M BaTiO_3 solova sa dodatkom 0,2 vol% CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, odštampanih pri rezoluciji 0,5, prikazana je na slici 4.1.20 [90]. Zadate širine linija za štampanje bile su: $60, 100, 300$ i $500 \mu\text{m}$, respektivno. Sa slike se vidi da je preciznost štampe veća kod užih linija, dok se sa povećanjem debljine razlika između zadatih i odštampanih dimenzija povećava. Povećanje dimenzija kod širih linija se može objasniti većom količinom materijala, koji se sporo suši i razliva u pravcu štampanja.

Reološka ispitivanja BaTiO_3 solova koncentracija od 0,25-1 M, pokazala su da je



Slika 4.1.19: Uticaj rezolucije štampanja na kvalitet površine tankih BaTiO_3 filmova pripremljenih od solova koncentracije 0,5 sa dodatkom 0,2 vol% CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$



Slika 4.1.20: Dimenzionalna stabilnost tankih BaTiO_3 filmova pripremljenih od solova koncentracije 0,5 sa dodatkom 0,2 vol% CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

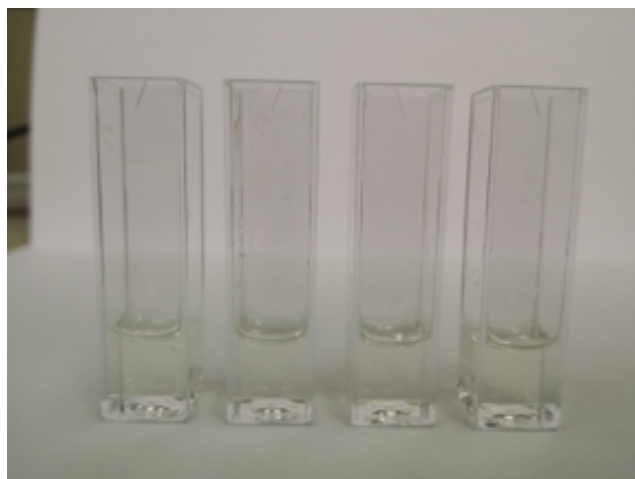
dodatkom aditiva CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ istovremeno moguće pripremiti stabilne solove čiji viskoziteti u većini odgovaraju zahtevima inkdžet štampe. Solovi koncentracije 0,5 M sa dodatkom 0,2 % CH_3NO i $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ pokazali su se kao najbolji kandidati za štampanje, jer adekvatnim odabirom rezolucije štampanja, omogućavaju pripremu filmova željene strukture i homogene površine bez pukotina uz minimalnu količinu aditiva. Takođe, istraživanja su pokazala da je inkdžet štamptom ovog sistema moguće pripremiti filmove/linije minimalne širine $60 \mu\text{m}$ na Si supstratu, što je koristan podatak za potencijalnu primenu koja bi zahtevala kompleksnu geometriju filma.

4.2 Karakterizacija funkcionalnih filmova dobijenih iz acetatno/metoksi solova

Nakon istraživanja BaTiO₃ filmova pripremljenih tehnikom inkdžet štampe, dalja istraživanja bila su usmerena na pripremu tankih filmova jasno definisanih strukturnih i funkcionalnih svojstava pogodnih za upotrebu na mikrotalasnim frekvencijama. Iako se tehnikom inkdžet štampe mogu dobiti filmovi kompleksnih geometrija, što je pokazano na primeru acetatnih BaTiO₃ solova, u ovom stepenu istraživanja geometrija funkcionalnog sloja nije bila u fokusu. Naime, sama geometrija filma najčešće nema praktičan značaj kod ispitivanja strukturnih i funkcionalnih svojstava, već u izradi komponenti koje su deo nekog mikrotalasnog kola. U daljem istraživanju funkcionalni tanki filmovi na bazi BaTiO₃, kao i filmovi sa dodatkom Sr²⁺ i Zr⁴⁺, pripremljeni su spin tehnikom iz solova gde je pored CH₃COOH kao rastvarač korišćen i C₃H₈O₂. Spin tehnika koja za razliku od inkdžet štampe nema jasna ograničenja u pogledu reoloških svojstava solova, omogućila je jednostavniju pripremu, kao i lakšu manipulaciju debljine tankih filmova.

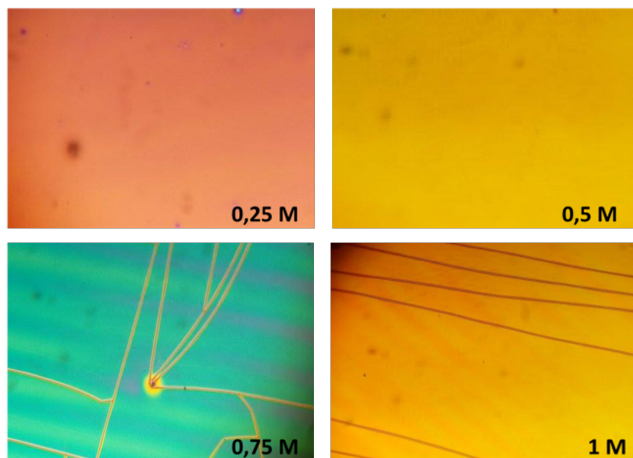
4.2.1 Barijum titanatni filmovi pripremljeni spin tehnikom

Na slici 4.2.1 prikazani su BaTiO₃ solovi koncentracija 0,25, 0,5, 0,75 i 1 M (BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4), koji su posmatrani tokom vremena. Za razliku od solova kod kojih je kao rastvarač korišćena sirćetna kiselina (Slika 4.1.1), uvođenje dodatnog rastvarača 2-metoksi etanola (C₃H₈O₂) obezbedilo je dugotrajnu stabilnost solova, bez izdvajanja taloga ili stvaranja gela.



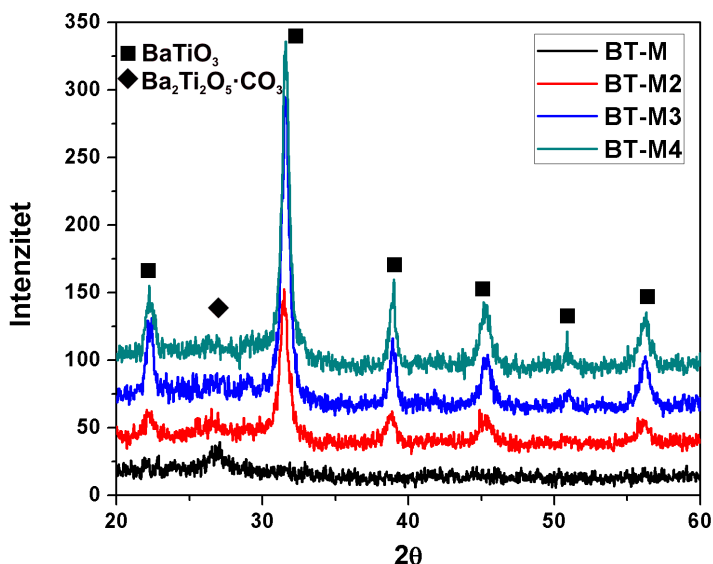
Slika 4.2.1: BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 solovi

Pored stabilnosti solova ispitivan je i kvalitet filmova pripremljenih spin tehnikom na Si supstratu, kalciniranih na 500 °C. Sa slike 4.2.2 može se zaključiti da jednoslojni filmovi BT-M i BT-M2 poseduju uniformnu površinu bez defekata, dok se na površini filmova BT-M3 i BT-M4 uočavaju pukotine, što je u vezi sa debljinom sloja.



Slika 4.2.2: Površina BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 filmova kalciniranih na 500 °C

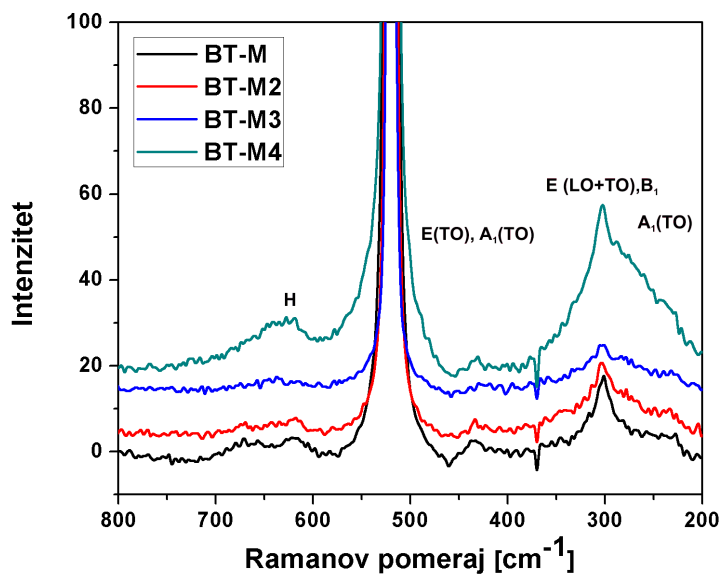
Nakon sinterovanja filmova BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 na 750 °C izvršena je i strukturna karakterizacija rentgenostruktornom analizom što je prikazano na slici 4.2.3. Kao i kod istraživanja prikazanih u poglavlju 4.1.2., kod filma pripremljenog od sola najniže koncentracije BT-M ne uočava se formiranje perovskitne faze BaTiO_3 , dok je kod filmova BT-M2, BT-M3 i BT-M4 faza potvrđena. Pored karakterističnih pikova za perovskitnu fazu BaTiO_3 , uočeno je prisustvo međufaze barijum titanat oksikarbonata ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{CO}_3$) kod uzoraka BT-M i BT-M2, koju odlikuje pojava širokog pika na $\sim 26 - 28^\circ$. Karakteristično razdvajanje pika na 45° nije primećeno ni kod jednog uzorka.



Slika 4.2.3: Rentgenogram filmova BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 sinterovanih na 750 °C

Detaljnije ispitivanje strukture tankih filmova BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 sinterovanih na 750 °C izvršeno je Ramanovom spektroskopijom što je prikazano na slici 4.2.4. Ramanova spektroskopija potvrdila je prisustvo tetragonalne faze barijum titanata u

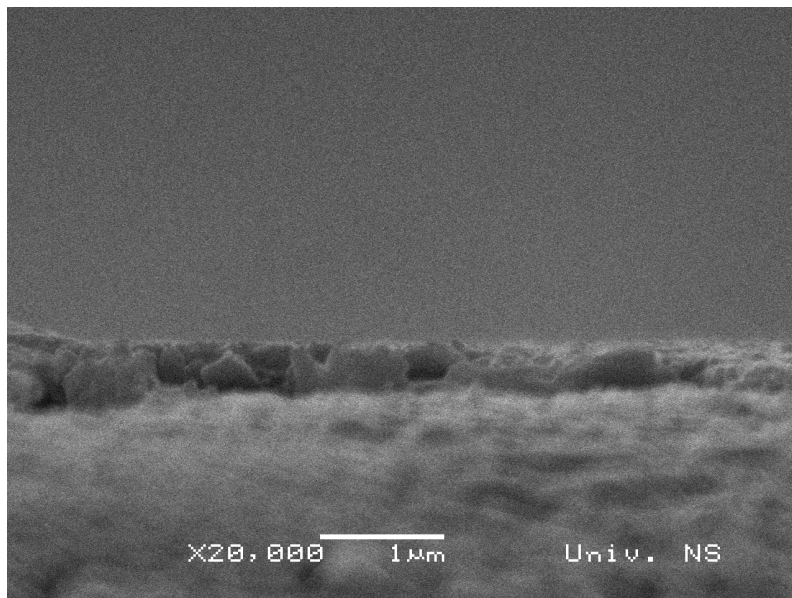
svim ispitanim uzorcima, na šta ukazuje karakterističan pik na 307 cm^{-1} , ali i pojavu niskotemperaturne heksagonalne faze barijum titanata na 640 cm^{-1} . Pikovi na 250 , 515 i 715 cm^{-1} se ne uočavaju kod ispitivanih filmova, što je posledica debljine. Interesantno je primetiti da iako rentgenostrukturalna analiza nije potvrdila formiranje faze BaTiO_3 kod uzorka BT-M, na Ramanovom spektru se uočava prisustvo tetragonalnog BaTiO_3 , čime se potvrđuje da kod istraživanja tankih filmova pravi uvid u strukturu pruža samo kombinacija različitih tehnika karakterizacije.



Slika 4.2.4: Ramanovi spektri filmova BT-M, BT-M2, BT-M3 i BT-M4 na 750 °C

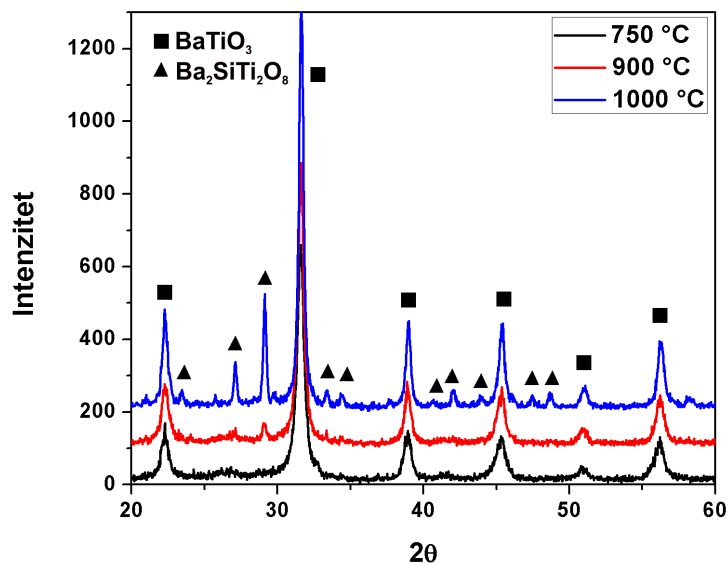
Na osnovu rezultata dobijenih rentgenostrukturnom analizom i Ramanovom spektroskopijom zaljučuje se da kod uzoraka BT-M3 i BT-M4 dolazi do formiranja BaTiO_3 bez prisustva međufaze $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$, ali se na površini ovih pikova javljaju pukotine usled velike debljine sloja, pa nisu pogodni za funkcionalnu karakterizaciju. Da bi se prevazišli problemi pojave pukotina, a pripremili filmovi sa zadovoljavajućim strukturnim i funkcionalnim svojstvima, dalja istraživanja su sprovedena na petoslojnim BT-M filmovima. Povećanje broja slojeva omogućilo je pripremu filmova debljine od $\sim 300\text{ nm}$ (slika 4.2.5), dok je termički tretman svakog sloja na 500 °C , gde se rastvarači postepeno izdvajaju pre finalnog sinterovanja, obezbedio pripremu filmova homogene površine bez prisustva pukotina.

Pre dopiranja tankih BaTiO_3 filmova Sr^{2+} i Zr^{4+} , bilo je potrebno izvršiti strukturnu i funkcionalnu karakterizaciju petoslojnih BT-M filmova pripremljenih spin tehnikom, kako bi se utvrdio fazni sastav i potvrdila očekivana dielektrična i feroelektrična svojstva. Struktura petoslojnih filmova BT-M filmova pripremljenih na Si supstratu i sinterovanih na 750 , 900 i 1000 °C ispitana je rentgenostrukturnom analizom, što je prikazano na slici 4.2.6. Rentgenostrukturna analiza potvrdila je formiranje perovskitne faze BaTiO_3 kod petoslojnih BT-M filmova na svim temperaturama. Na temperaturama



Slika 4.2.5: SEM snimak poprečnog preseka petoslojnog BT-M filma sinterovanog na 1100 °C

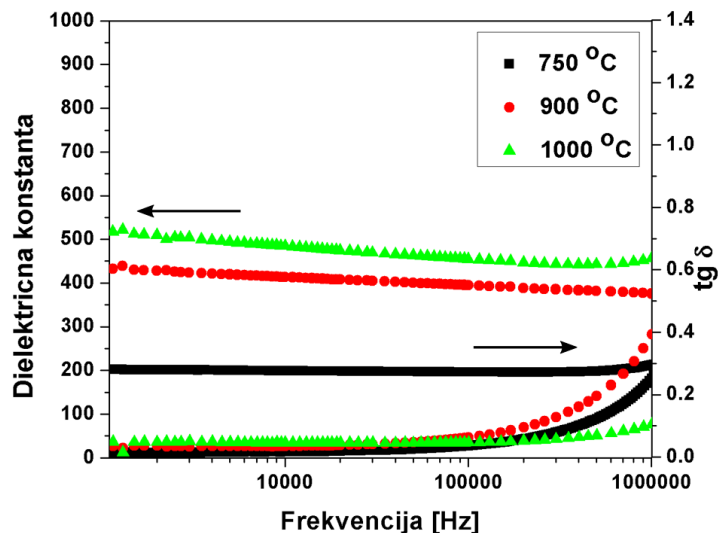
sinterovanja od 900 i 1000 °C uočavaju se pikovi koji ukazuju na stvaranja sekundarne faze freznoita ($\text{Ba}_2\text{SiTi}_2\text{O}_8$), koji nastaje u reakciji tankog BaTiO_3 filma i Si supstrata.



Slika 4.2.6: Rentgenogram petoslojnog filma BT-M sinterovanog na 750, 900 i 1000 °C

Na slici 4.2.7 prikazani su rezultati dielektričnih merenja petoslojnih BT-M filmova, pripremljenih na Pt supstratu i sinterovanih na različitim temperaturama 750, 900 i 1000 °C. Usled rasta veličine zrna u materijalu sa porastom temperature sinterovanja, rastu i vrednosti dielektrične konstante. Vrednosti dielektrične konstante su relativno nepromenljive u celom frekventnom opsegu, ali se na frekvenciji od 1 MHz uočava nagli porast gubitaka. Porast tangensa gubitaka koji se javlja na frekvencijama višim od

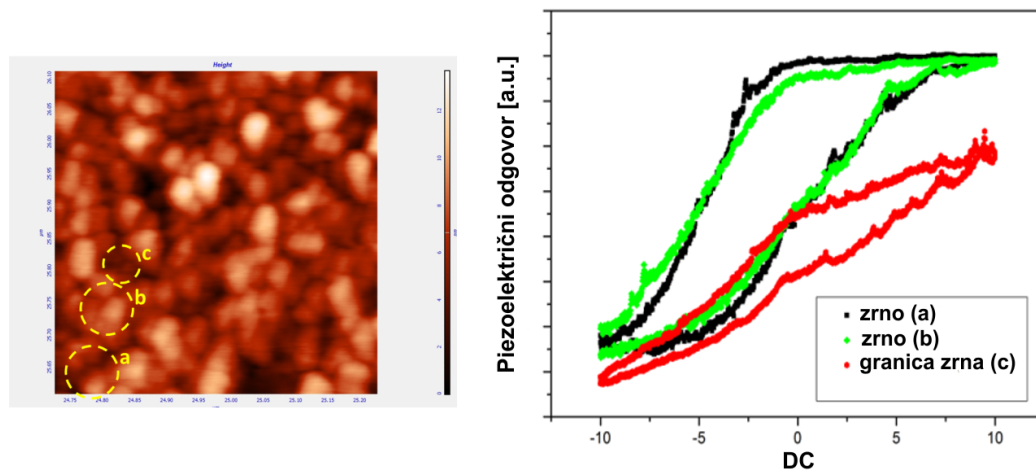
1 MHz se često javlja kod dielektričnih tankih filmova i potiče od kontaktne rezonancije između elektrode i merne sonde [103, 104].



Slika 4.2.7: Dielektrična merenja petoslojnih BT-M filmova sinterovanih na različitim temperaturama

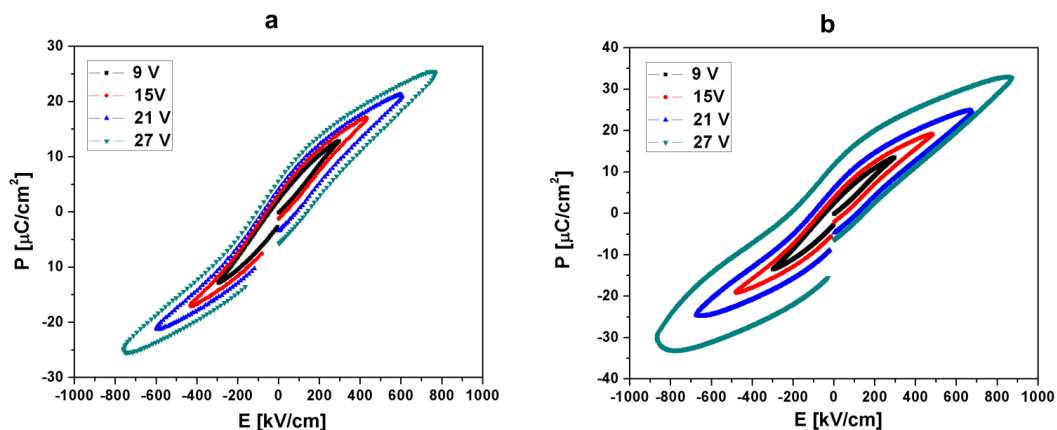
Feroelektrična svojstva petoslojnih BT-M filmova, pripremljenih na Pt supstratu i sinterovanih na 900 i 1000 °C ispitivana su na različitim nivoima: lokalno u samim zrnima i na granici zrna i unutar kontinualnog filma. Na slici 4.2.8 prikazane su histerezisne petlje dobijene za tanki BT-M film sinterovan na 900 °C metodom mikroskopije sa piezoelektričnim efektom (PFM), snimanjem regiona označenih sa *a* i *b* koji predstavljaju zrna i regiona *c* koji predstavlja granicu zrna. Upoređivanjem slike i histerezisnih odgovora zaključuje se da zrna poseduju feroelektrična svojstva, dok na granici zrna dolazi do deformacije histerezisne petlje i feroelektričnost se gubi.

Na slici 4.2.9 prikazana je zavisnost polarizacije od električnog polja pri frekvencijama 10 kHz (a) i 2 kHz (b) za uzorak BT-M filma sinterovanog na 1000 °C, čija prosečna debljina iznosi 300 nm. Prisustvo histerezisne petlje je evidentno u svim merenjima, međutim uočava se da sa povećanjem jačine električnog polja dolazi do povećanja koercitivnog polja i deformacije histerezisa. Promene histerezisa mogu se pripisati struji curenja koja može nastati kao posledica nesavršenosti strukture tankih filmova. Kao što je potvrđeno PFM merenjima, feroelektrična priroda tankih filmova potiče od zrna, dok je granica zrna ne poseduje i njeno prisustvo narušava feroelektričnost na većim rastojanjima. Takođe, kod tankih filmova i odabir supstrata ima uticaj na finalna svojstva. Generalno, neusaglašenost kristalnih rešetki i termičke ekspanzije supstrata i filma može dovesti do stvranja napona unutar materijala, što se negativno odražava na funkcionalna svojstva [100, 105–107]. Takođe, primećuje se da je deformacija izraženija sa promenom frekvencije/brzine promene polja po jedinici vremena. Povećanjem frekvencije, doprinos polarizacije postaje dominantan u odnosu na struju curenja (slika



Slika 4.2.8: Površina petoslojnog BT-M filma i histerisni odgovor zrna (a i b) i granice zrna (c) izmeren mikroskopijom sa piezoelektričnim efektom

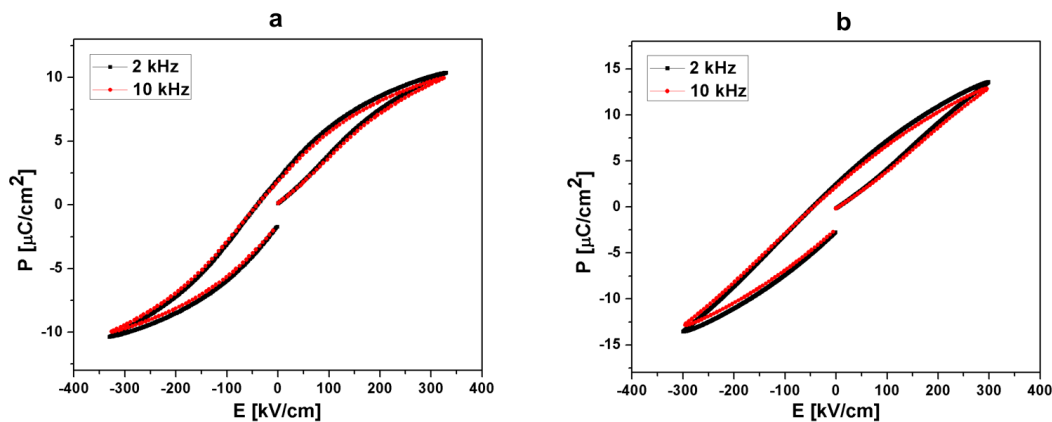
4.2.9a), dok sa smanjenjem frekvencije dolazi do većih promena u izgledu histerezisa, što je posebno izraženo na visokim poljima (slika 4.2.9b) [108].



Slika 4.2.9: Feroelektrična svojstva petoslojnog BT-M filma pri amplitudi električnog polja od 300, 500, 700 i 900 kV/cm za frekvencije 10 kHz (a) i 2 kHz (b)

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.2.9, merenja feroelektričnih svojstava uzorka BTO-M sinetrovanih na 900 i 1000 °C izvršena su pri amplitudi polja od ~ 300 kV/cm na frekvencijama 10 i 2 kHz, što je prikazano na slici 4.2.10. Maksimalna polarizacija za uzorak BT-M sinterovan na 900 °C iznosi oko 10 μC/cm², dok sa povećanjem temperature sinterovanja na 1000 °C raste na 13 μC/cm². Takođe, uočava se i porast remanentne polarizacije sa 2 na 2,5 μC/cm². Povećanje temperature sinterovanja doводи do rasta zrna u materijalu i povećanja gustine tankog filma, a veća zrna poseduju veću tetragonalnost i doprinose porastu polarizacije [109]. Oblik samog histerezisa takođe može ukazati na neka od svojstava feroelektričnog materijala. Rezultati pokazuju da ispitivani uzorci nisu dostigli potpunu saturaciju, dok je oblik histerezisa tipičan za nelinearni dielektrik sa gubicima [110]. Kako histerisni odgovor u barijum titanatu

potiče od tetragonalne faze, zaključeno je da je kod ispitivanih petoslojnih BT-M filmova pripremljenih spin tehnikom došlo do formiranja željene strukture.



Slika 4.2.10: Feroelektrična svojstva petoslojnih BT-M filmova sinterovanih na 900 (a) i 1000 ° C (b) pri amplitudi električnog polja od 300 kV/cm

Strukturna i funkcionalna karakterizacija petoslojnih BT-M filmova pripremljenih spin tehnikom potvrdila je formiranje perovskitne faze BaTiO₃ na temperaturama 750, 900 i 1000 °C, kao i očekivano feroelektrično ponašanje materijala. Dobijeni rezultati su ukazali da priprema višeslojnih filmova spin tehnikom obezbeđuje željena svojstva BaTiO₃ tankih filmova, pa su i filmovi sa dodatkom Sr²⁺ i Zr⁴⁺ za dalja istraživanja pripremljeni na isti način. Detaljnija karakterizacija petoslojnih BT-M filmova biće predstavljena kroz poređenje sa dopiranim sistemima.

4.2.2 Dopirani filmovi pripremljeni spin tehnikom

Istraživanja vezana za tanke filmove barijum titanata dobijene od acetatno/metoksi solova spin tehnikom bila su od velike koristi tokom planiranja daljeg toka istraživanja. Kao što je već pomenuto, posmatrenjem površina pripremljenih filmova utvrđeno je da BT-M film poseduje najhomogeniju površinu, ali je gotovo nemoguće steći uvid u strukturna svojstva filma usled njegove debljine od svega nekoliko desetina nanometara. Suprotno, uzorci BT-M2, BT-M3 i BT-M4 koji pokazuju zadovoljavajuća strukturna svojstva, imaju problem pojave defekata na površini filma tokom termičkog tretmana koji nastaju zbog velike debljine. Uzimajući u obzir navedena saznanja, iskorišćena je prednost spin tehnike koja omogućava laku manipulaciju brojem slojeva, što je u korelaciji sa finalnom debljinom filma. Rezultati feroelektričnih merenja BT-M uzoraka pokazala su da petoslojni filmovi, kod kojih je svaki sloj kalcinisan na 500 °C pre finalnog sinterovanja, sa debljinom od ~300 nm, poseduju histerezisni odgovor tipičan za feroelektrični materijal. Kako bi rezultati bili uporedivi, ispitivanje uticaja zamene dela Ba²⁺ jona, jonima Sr²⁺ u koncentracijama 10, 20, 30 i 40 at.%, kao i zamene Ti⁴⁺ jona, jonima Zr⁴⁺ u koncentracijama 10 i 20 at.%, na strukturna i funkcionalna svojstva

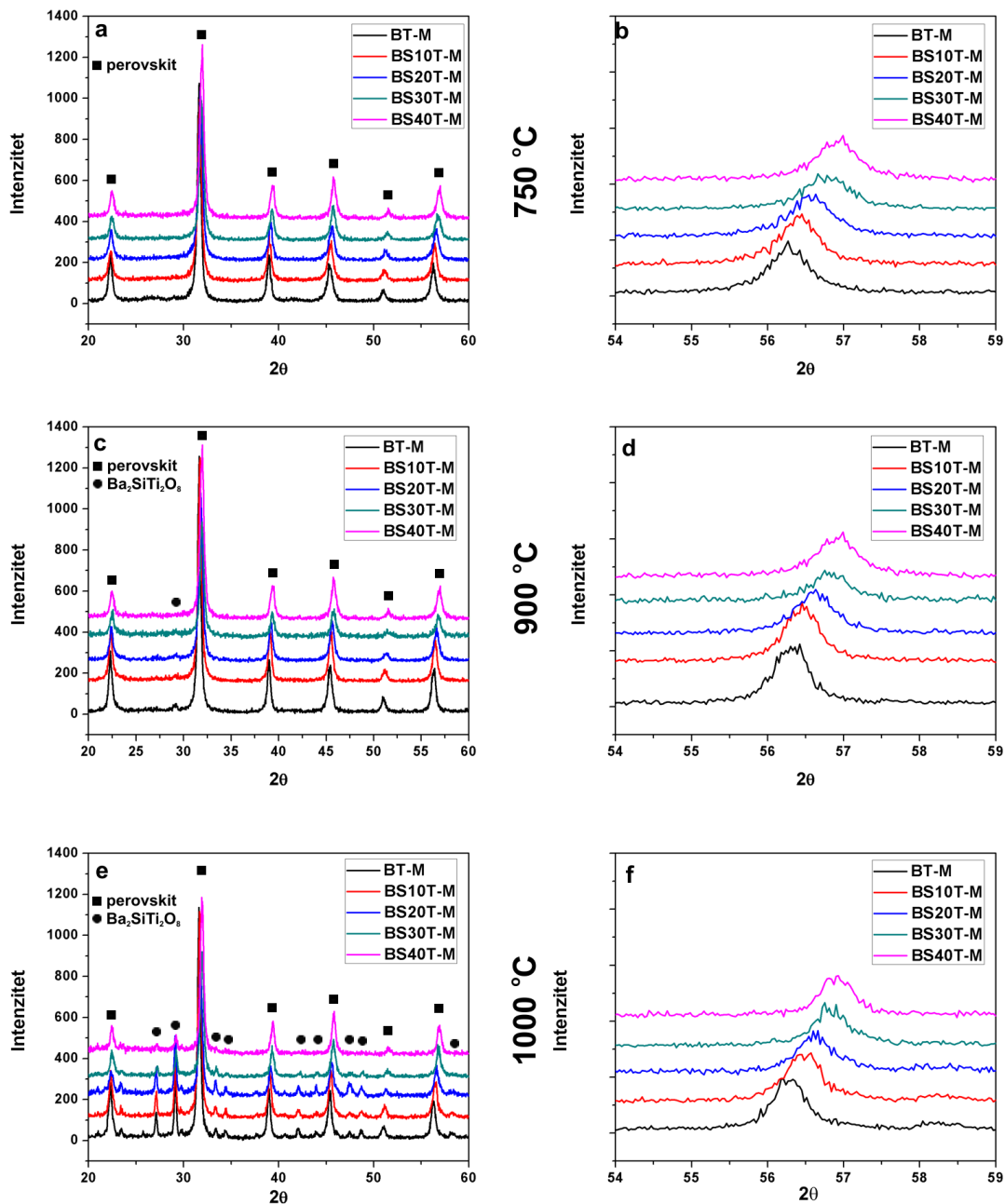
BaTiO₃, izvršeno je na petoslojnim filmovima pripremljenim spin tehnikom od solova koncentracije 0,25 M.

Barijum titanatni filmovi dopirani stroncijumom

Na slici 4.2.11 su prikazani rentgenogrami BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih spin tehnikom na silicijumske supstrate i sinterovanih na različitim temperaturama 750, 900 i 1000 °C. Pozicije pikova uzorka BT-M na svim temperaturama odgovaraju JCPDS 05-0626, odnosno tetragonalnoj fazi BaTiO₃, iako razdvajanje pika na 45°, koje je karakteristično za ovu fazu, nije uočeno. Odsustvo razdvajanja pika može se objasniti izuzetno malom količinom funkcionalne faze (debljina filma oko 300 nm) i veličinom zrna od nekoliko desetina nanometara u ispitivanim uzorcima, što je na granici detekcije uređaja. Kod uzoraka BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M uočeno je pomeranje pikova ka višim vrednostima 2θ na u odnosu na BT-M na svim temperaturama, što se može bolje uočiti na izdvojenom piku $\sim 56^\circ$ prikazanom na slici 4.2.11b, 4.2.11d i 4.2.11f. Pomeranje pikova potvrđuje da se stroncijum ugradio u strukturu, a nastaje kao posledica razlika u jonskim radijusima Ba²⁺ ($R_{Ba^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$) i Sr²⁺ ($R_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$), koje vodi ka smanjenju kristalne rešetke [111]. Pozicije pikova kod uzorka BS20T-M su najbliže pozicijama JCPDS 44-0093 (Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO₃) i po kartici odgovaraju tetragonalnoj fazi. Rentgenogrami uzoraka BS30T-M i BS40T-M odgovaraju JCPDS 34-0411 i JCPDS 39-1395 (Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ i Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃) po kojima je kod ovih uzoraka dominantna kubna faza. Kod uzoraka sinterovanih na 900 °C se pored pikova karakterističnih za perovskitnu fazu barijum titanata uočava pojava pika na $\sim 29^\circ$, koji ukazuje na početak stvaranja sekundarne faze freznoita (Ba₂SiTi₂O₈) nastale u interakciji funkcionalnog sloja sa supstratom na povišenoj temperaturi. Sekundarna faza Ba₂SiTi₂O₈ je još više izražena kod filmova sinterovanih na 1000 °C.

Nakon rentgenostrukturne analize petoslojnih filmova BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M deponovanih spin tehnikom na silicijumske supstrate i sinterovanih na različitim temperaturama 750, 900 i 1000 °C, izvršena je njihova karakterizacija Ramanovom spektroskopijom, što je prikazano na slici 4.2.12. Sa grafika se može zaključiti da sa porastom temperature sinterovanja raste i intenzitet Ramanovog odgovora, što je u vezi sa rastom zrna u materijalu. Pikovi karakteristični za tetragonalnu fazu barijum titanata (270, 307, 515 i 715 cm⁻¹) mogu se uočiti kod uzorka BT-M, kao i pojava pika na 640 cm⁻¹ koji odgovara heksagonalnoj fazi barijum titanata. Smanjenje intenziteta i oštine pika na 307 cm⁻¹ se može uočiti kod dopiranih uzoraka, što je posledica dodatka Sr²⁺ koji uzrokuje promene u strukturi BaTiO₃. Kako je čist stroncijum titanat (SrTiO₃) kuban na sobnoj temperaturi i prelazi u tetragonalnu fazu tek na -168 °C, može se zaključiti da sa dodatkom Sr²⁺ materijal postaje bliži kubnoj fazi.

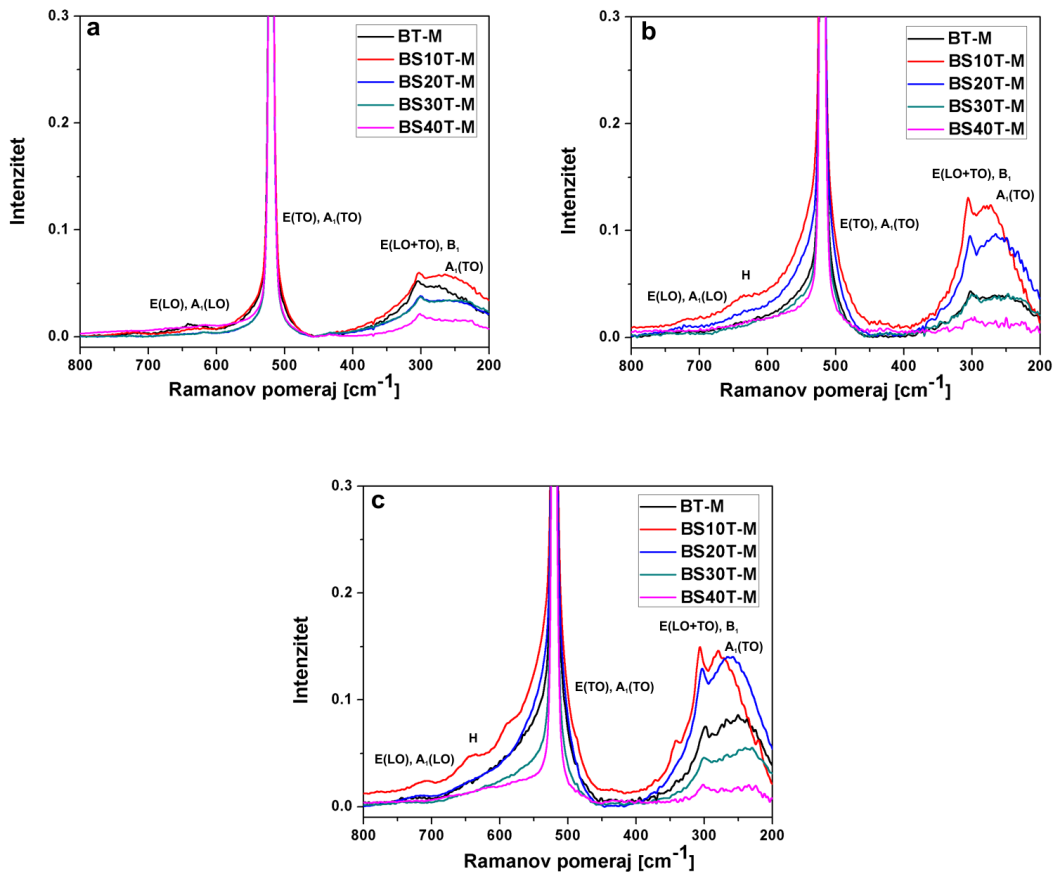
Na slici 4.2.13 prikazane su površine petoslojnih filmova BT-M (a), BS10T-M (b), BS20T-M (c), BS30T-M (d) i BS40T-M (e) deponovanih na Si supstrate sinterovanih na



Slika 4.2.11: Rentgenogrami BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na silicijumske supstrate sinterovanih na 750 (a i b), 900 (c i d) i 1000 °C (e i f)

900 °C. Svi ispitivani filmovi poseduju izrazito finu nanokristalnu strukturu, visoke gustine, osim uzorka BS10T-M kod kojeg su evidentne razlike u debljini sloja, kao i veća količina poroznosti. Defekti nastali na površini BS10T-M filma najverovatnije su nastali tokom procesa pripreme filmova, tako da se može zaključiti kako ne postoje značajne promene u morfologiji površine tankih filmova sa povećanjem udela Sr^{2+} .

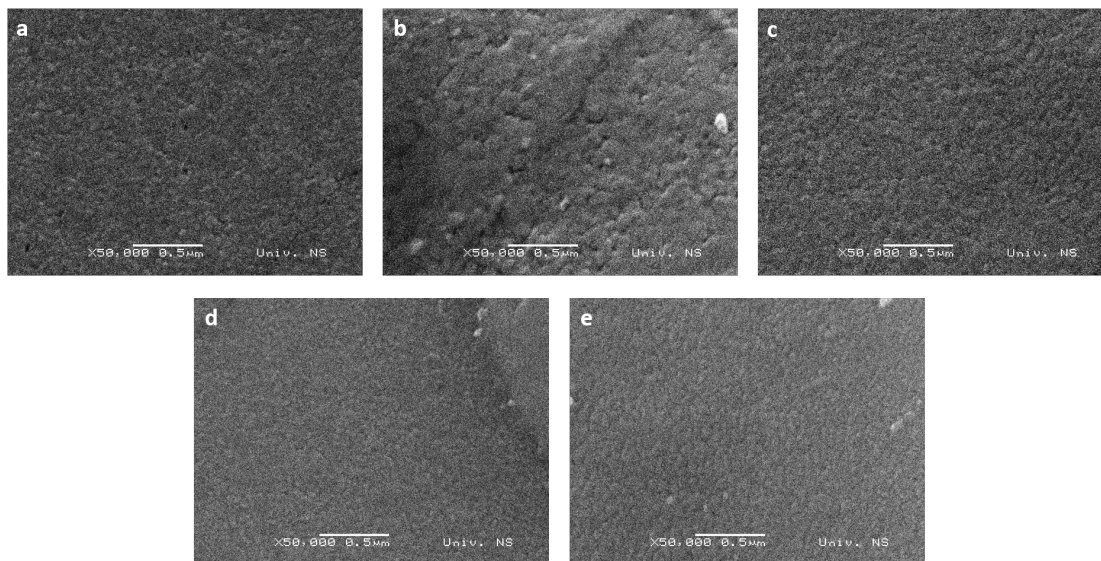
Detaljniji uvid u morfologiju površine tankih filmova BS30T-M sinterovanih na temperaturama 750, 900 i 1000 °C urađen je mikroskopijom atomskih sila, što je prikazano



Slika 4.2.12: Ramanovi spektri BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na Si supstrate sinterovanih na 750 (a), 900 (b) i 1000 °C (c)

na slici 4.2.14. Mikroskopija atomskih sila potvrdila je uticaj povećanja temperature sinterovanja na rast zrna u materijalu.

Rentgenostruktorna analiza i Ramanova spektroskopija uzoraka BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M na Si supstratima potvrdile su tetragonalni karakter BaTiO₃ filmova, kao i promene u strukturi nastale usled dodatka Sr²⁺. Za dalja istraživanja strukture i funkcionalnih svojstava pripremljeni su petoslojni tanki filmovi BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M na supstratima presvučenim platinom (Pt). Promena supstrata je izvršena zbog dalje funkcionalne karakterizacije, gde je platina poslužila kao donja elektroda kod električnih merenja. Rezultati strukturne karakterizacije petoslojnih filmova BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M pripremljenih na platinskim supstratima i sinterovanih na 900 °C, prikazani su na slikama 4.2.15 i 4.2.16. Temperatura sinterovanja od 900 °C, odabrana je na osnovu ranijih istraživanja koja su pokazala da je odgovor filmova sinterovanih na 750 °C izuzetno slab usled male veličine zrna. S druge strane značajne razlike u pogledu strukture nisu uočene među filmovima sinterovanim na 900 i 1000 °C, te je niža temperatura odabrana zbog prevencije stvaranja eventualnih sekundarnih faza i uštede energije. Pomeranje pikova ka



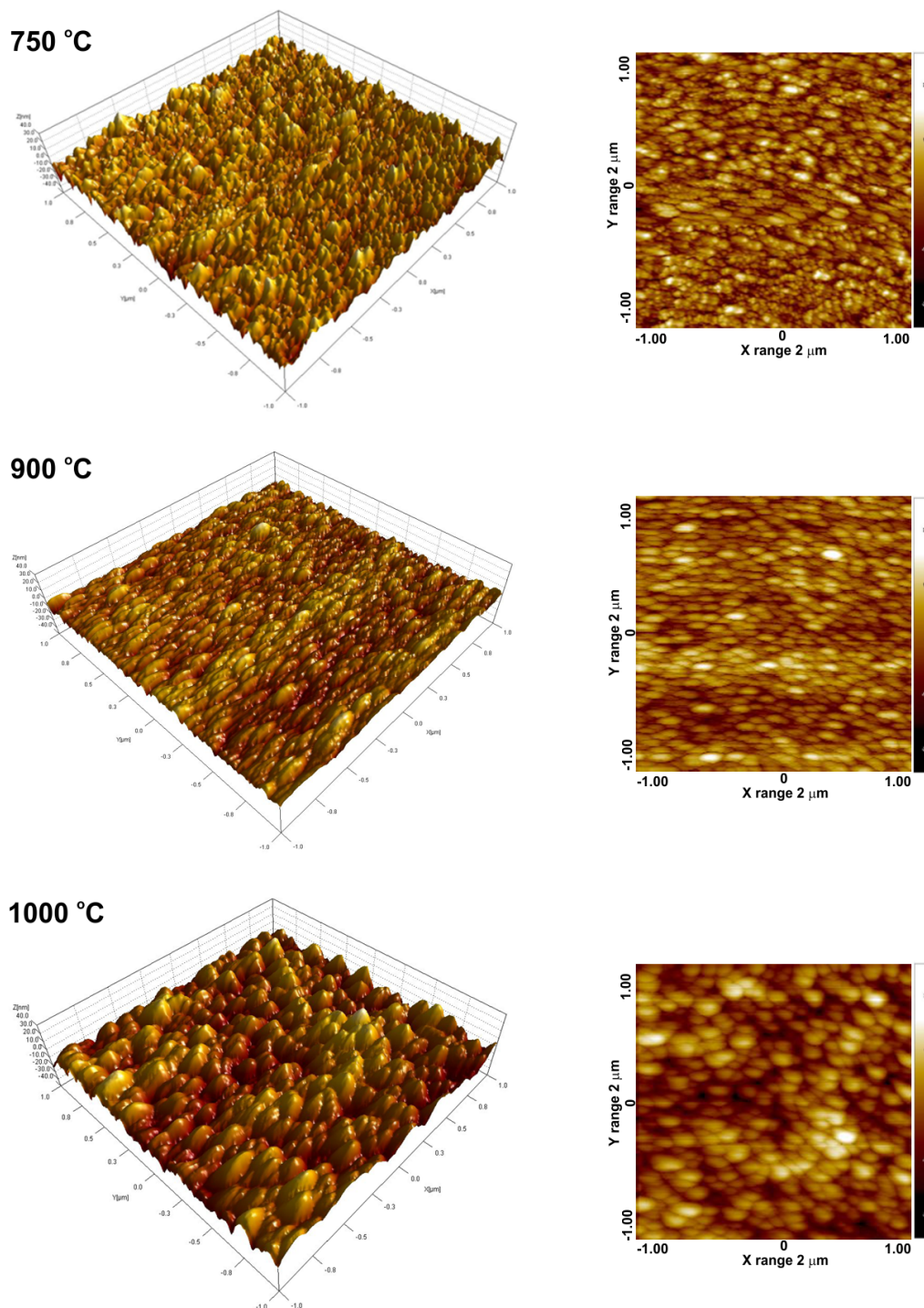
Slika 4.2.13: SEM slike površina uzoraka: BT-M (a), BS10T-M (b), BS20T-M (c), BS30T-M (d) i BS40T-M (e) petoslojnih filmova deponovanih na Si supstrate sinterovanih na 900 °C

višim vrednostima difrakcionog ugla potvrdilo je ugrađivanje Sr^{2+} u strukturu BaTiO_3 , dok se odsustvo sekundarne faze $\text{Ba}_2\text{SiTi}_2\text{O}_8$ pripisuje sloju Pt koji pravi barijeru između filma i silicijuma u supstratu i sprečava njihovu reakciju. Ramanovom spektroskopijom potvrđen je tetragonalni karakter uzoraka BT-M, BS10T-M i BS20T-M, kao i odsustvo tetragonalnosti kod uzoraka BS30T-M i BS40T-M.

Dielektrična svojstva filmova BT-M, BS10T-M i BS40T-M sinterovanih na 900 °C prikazana su na slici 4.2.17. Uticaj stroncijuma na dielektričnu konstantu se ogleda u njenom blagom padu sa povećanjem koncentracije stroncijuma. Iako dodatak Sr^{2+} značajno utiče na strukturna svojstva BaTiO_3 , što je potvrđeno rentgenostrukturnom analizom i Ramanovom spektroskopijom, dielektrična konstanta se tek neznatno menja. Zadržavanje relativno visoke vrednosti dielektrične konstante tankih filmova, uz promenu strukturnih karakteristika ukazuje na potencijalno uspešnu primenu ove vrste materijala u mikrotalasnim tunabilnim uređajima.

Mikroskopijom sa piezoelektričnim efektom ispitivano je lokalno feroelektrično ponašanje filma BS40T-M sinterovanog na 900 °C, a dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.2.18. Za razliku od BT-M filmova kod kojih je uočen feroelektrični odgovor u vidu histerezisa, BS40T-M zrna ne pokazuju takvu vrstu zavisnosti.

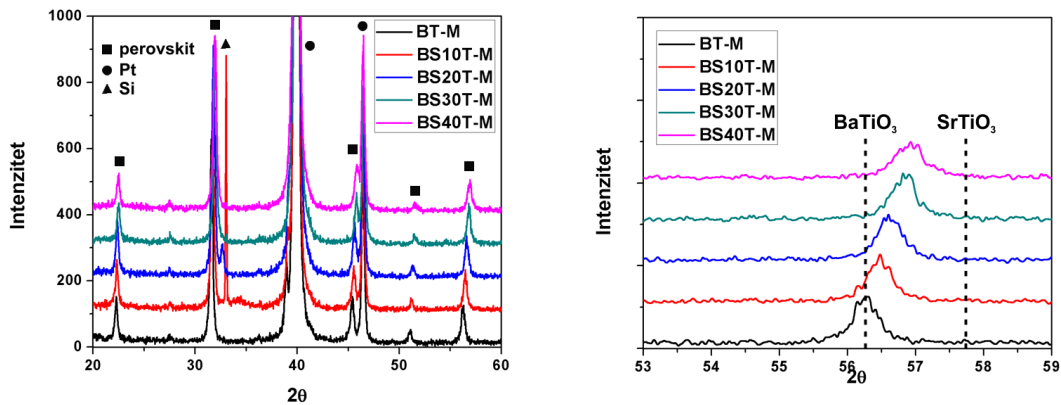
Na slici 4.2.19 prikazani su rezultati feroelektričnih merenja BS30T-M filma sinterovanog na 1000 °C, sa amplitudom električnog polja od 300 kV/cm, na frekvencijama od 10 i 2 kHz. Maksimalna polarizacija iznosi $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, što je manje u odnosu na BT-M film sinterovan na istoj temperaturi gde maksimalna polarizacija iznosi $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Vrednost remanentne polarizacije nije bilo moguće odrediti usled problema u toku samog merenja. Međutim, oblik samog histerezisa odgovara linearnom dielektriku sa gubicima, što zajedno sa rezultatima strukturne i funkcionalne karakterizacije ukazuje



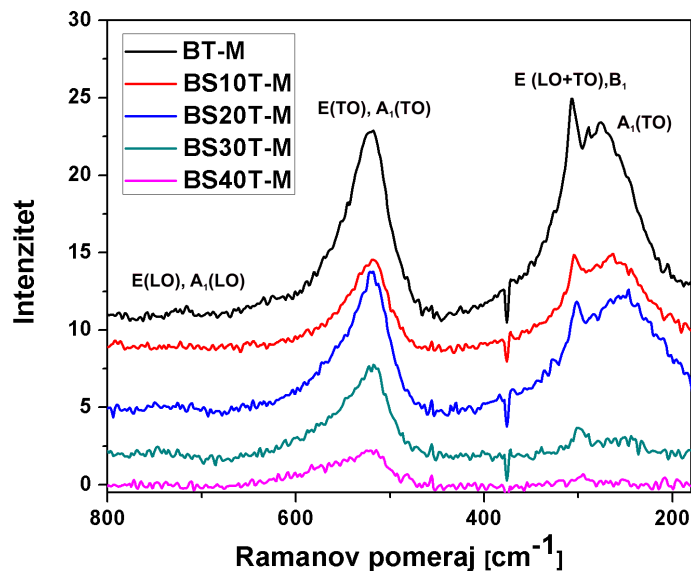
Slika 4.2.14: AFM površina BS30T-M petoslojnog filma sinterovanog na 750, 900 i 1000 °C

na smanjenu feroelektričnost BS10T-M u odnosu na BT-M tanki film [110].

Strukturna i funkcionalna karakterizacija tankih BaTiO₃ filmova sa dodatkom Sr²⁺ pokazala je značajne promene u strukturi u odnosu na čist BaTiO₃. Ramanova spektroskopija pokazala je da sa povećanjem sadržaja Sr²⁺ opada tetragonalni karakter u BaTiO₃ nanokristalnim filmovima. Na osnovu strukturne karakterizacije koja je ukazala



Slika 4.2.15: Rentgenogram BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na Pt suptrate sinterovanih na 900 °C

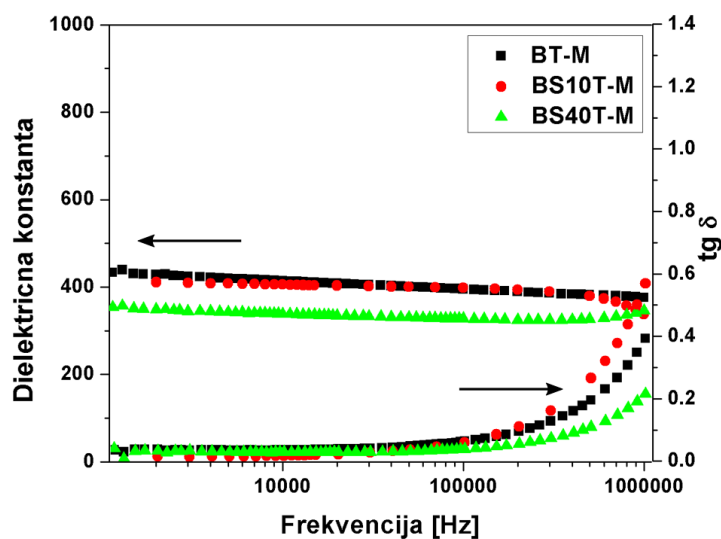


Slika 4.2.16: Ramanov spektar BT-M, BS10T-M, BS20T-M, BS30T-M i BS40T-M petoslojnih filmova deponovanih na Pt suptrate sinterovanih na 900 °C

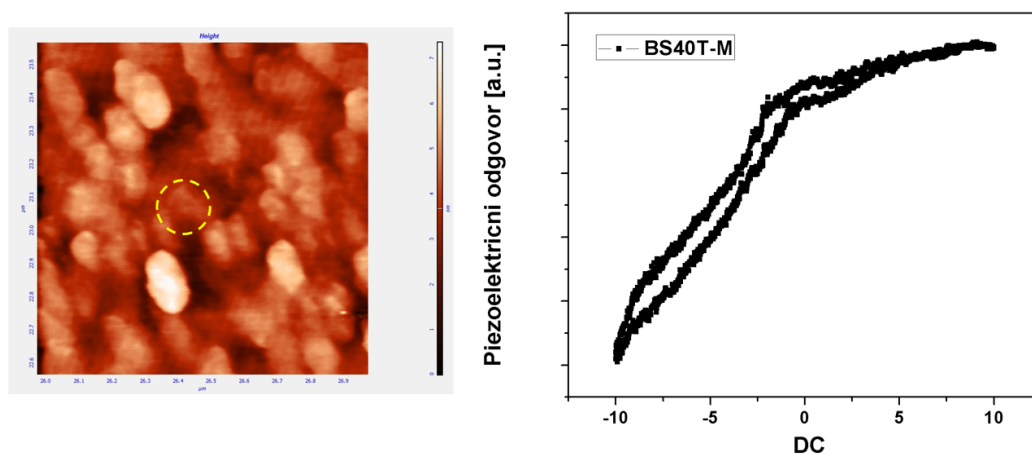
na paraelektrično ponašanje, što je naknadno potvrđeno feroelektričnim merenjima, tanki BS30T-M film je prepoznat kao potencijalno dobar kandidat za primenu na mikro-talasnim frekvencijama.

Barijum titanatni filmovi dopirani cirkonijumom

Rentgenogram uzoraka petoslojnih tankih filmova BaTiO_3 , $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ i $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ (BT-M, BTZ10-M i BTZ20-M), pripremljenih spin tehnikom na Pt supstratu i termički tretiranih na 900 °C prikazan je na slici 4.2.20. Rentgenostrukturnom analizom je potvrđeno formiranje polikristalnog perovskitnog jednofaznog sistema. Na osnovu difraktograma se vidi pomeranje pikova ka nižim vrednostima ugla difrakcije



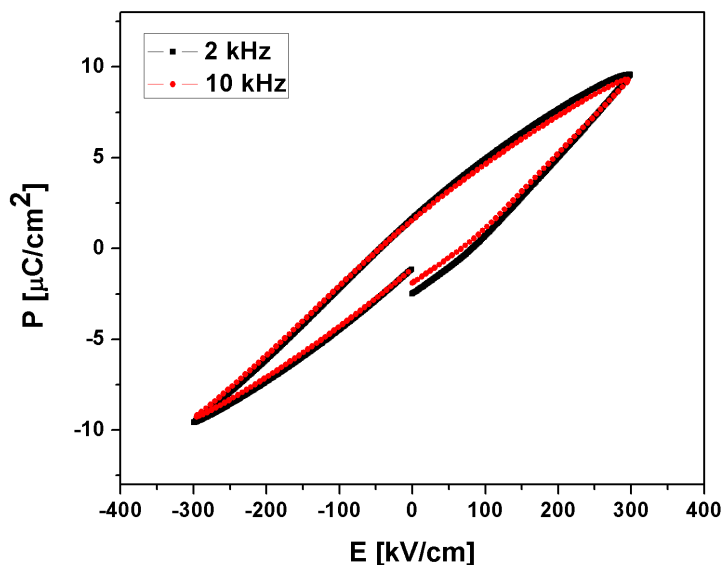
Slika 4.2.17: Dielektrična merenja BS10T-M i BS40T-M filmova



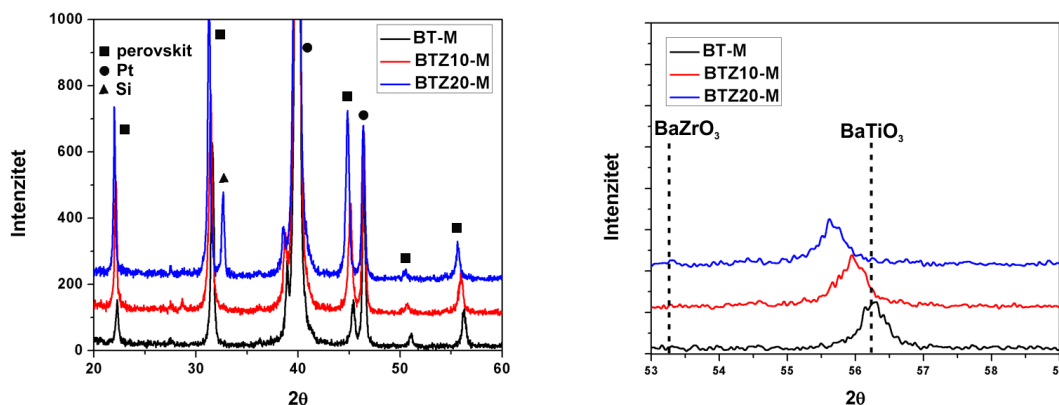
Slika 4.2.18: Lokalno feroelektrično ponašanje BS40T-M sinterovanog na 900 °C

sa povećanjem koncentracije Zr^{4+} jona, što je posledica ekspanzije parametra kristalne rešetke usled različitih jonskih radijusa Ti^{4+} i Zr^{4+} [112].

Na slici 4.2.21 prikazani su Ramanovi spektri uzoraka petoslojnih tankih filmova BT-M, BTZ10-M i BTZ20-M, pripremljenih spin tehnikom i termički tretiranih na 900 °C. Kod uzoraka BTZ10-M i BTZ20-M može se uočiti odsustvo pika na 307 cm^{-1} koji je karakterističan za tetragonalnu fazu barijum titanata. Međutim, odsustvo se može objasniti pomeranjem širokog pika na 270 cm^{-1} ka višim vrednostima usled dodatka Zr^{4+} , pri čemu dolazi do preklapanja pikova. Stoga, odsustvo pika na 307 cm^{-1} u uzorcima, gde je deo Ti^{4+} zamenjen Zr^{4+} jonima, ne može biti potvrda fazne transformacije i gubitka feroelektričnog karaktera materijala. Pored pika na 307 cm^{-1} , postojanje pika na 715 cm^{-1} takođe ukazuje na feroelektrični karakter materijala. Sa povećanjem kon-



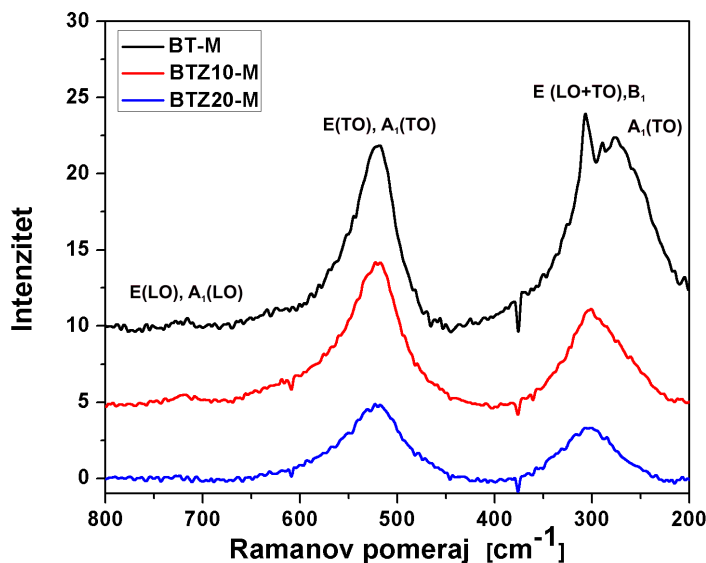
Slika 4.2.19: Ferroelektrična svojstva BS30T-M filmova sinterovanih na 1000 °C



Slika 4.2.20: Rentgenogram uzoraka petoslojnih tankih filmova BT-M, BTZ10-M i BTZ20-M

centracije Zr^{4+} u uzorcima, smanjuje se intenzitet pika na 715 cm^{-1} , što u kombinaciji sa izostankom pika na 307 cm^{-1} ukazuje na formiranje dominantno kubne strukture kod dopiranih uzoraka [113]. Međutim, kao što je više puta pomenuto, kod tankih filmova je poželjno koristiti više različitih tehnika karakterizacije za potvrdu strukturnih i funkcionalnih svojstava, zbog izuzetno fine strukture.

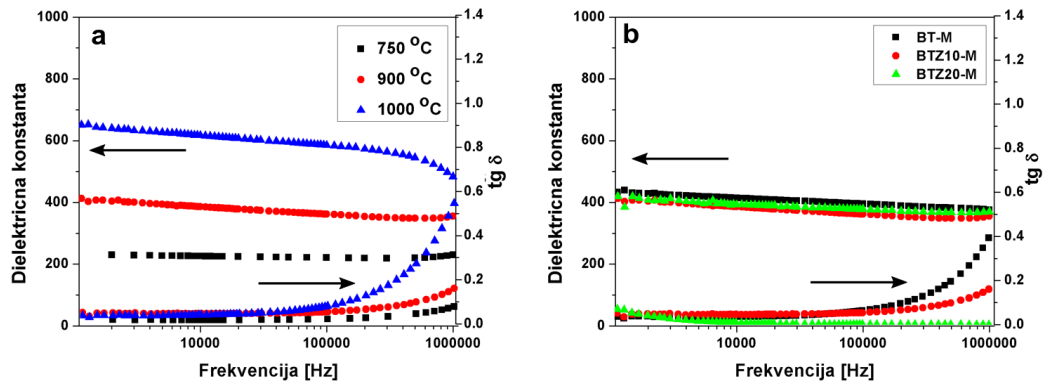
Dielektrična merenja filmova dopiranih cirkonijumom u zavisnosti od frekvencije prikazana su na slici 4.2.22. Sa povećanjem temperature sinterovanja dolazi do rasta zrna i povećanja gustine BTZ10-M tankih filmova, što utiče na rast vrednosti dielektrične konstante. Slično ponašanje je već primećeno kod uzorka BT-M, s tim da je kod uzorka BZT10-M rast dielektrične konstante sa temperaturom izraženiji. Međutim, zajedno sa porastom dielektrične konstante, značajno raste i tangens gubitaka kod uzorka sintero-



Slika 4.2.21: Ramanovi spektri uzoraka petoslojnih tankih filmova BT-M, BTZ10-M i BTZ20-M

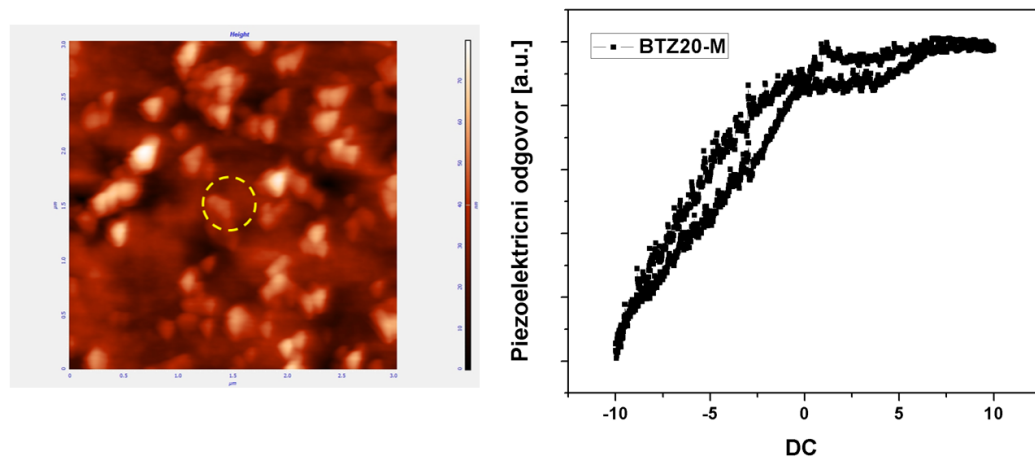
vanog na 1000 °C, što može biti posledica same strukture filma, odnosno, postojanja defekata u strukturi. Kao što je opisano u literaturi, koncentracije dodatog cirkonijuma veće od 10 at.% dovode po povećanja temperatura faznih prelaza iz romboedarske u ortorombičnu i iz ortorombične u tetragonalnu fazu, i istovremenog snižavanja temperature fazne transformacije iz tetragonalne u kubnu [43]. Literaturni podaci ukazuju na mogućnost postojanja mešovite faze barijum cirkonijum titanata na sobnoj temperaturi pri koncentraciji Zr^{4+} od 10 at.%, što može biti uzrok povećanja tangensa gubitaka. Takođe, povećanje temperature sinterovanja može da dovede do stvaranja defekata na površini tankog filma i na taj način povećati tangens gubitaka. Dielektrična konstanta uzoraka BTZ10-M i BTZ20-M se ne razlikuje značajno od dielektrične konstante BT-M filma, što pokazuje da Zr^{4+} nema veliki uticaj na vrednost dielektrične konstante, iako dovodi do promena u strukturi koje su potvrđene rentgenostrukturnom analizom i Ramanovom spektroskopijom, a što je značajno za dalju primenu. Slične vrednosti dielektrične konstante za barijum cirkonijum titanatne filmove pripremljene hemijskom depozicijom iz tečne faze (sol-gel) mogu se pronaći u literaturi [114, 115], međutim uticaj procesnih parametara na strukturu i funkcionalna svojstva kod tankih filmova još uvek nije dovoljno istražen. Koliko je kontrola i razumevanje uticaja svakog pojedinačnog parametra važna, može se videti na primeru rezultata koje su publikovali Deng i sar. [116], gde sa povećanjem temperature sinterovanja od 600 do 1000 °C dolazi do pada vrednosti dielektrične konstante u tankim barijum cirkonijum titanatnim filmovima. Iako je sama procedura pripreme tankih filmova od strane Denga i sar. veoma slična proceduri u ovoj tezi, niža temperatura sušenja od 120 °C očigledno nije bila dovoljna za uklanjanje organskih materija, što se odrazilo na kvalitet filmova kod ko-

jih se javlja veliki broj površinskih defekata, a koji su verovatno u vezi sa atipičnim vrednostima dielektrične konstante.



Slika 4.2.22: Dielektrična merenja filmova dopiranih sa cirkonijumom

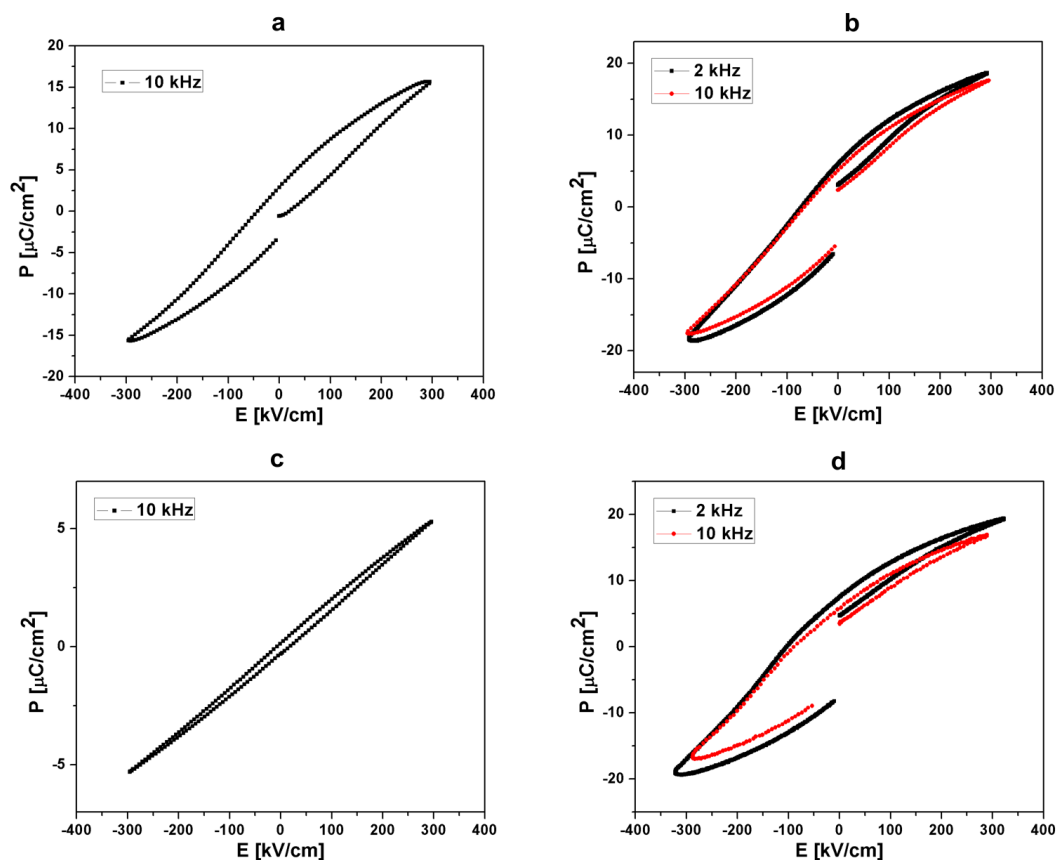
Lokalno feroelektrično ponašanje na nivou zrna i granice zrna BTZ20-M tankog filma, sinterovanog na 900 °C, ispitivano je mikroskopijom sa piezoelektričnim efektom (PFM). PFM metoda potvrdila je odsustvo jasnog histerezisa kod uzorka BTZ20-M (slika 4.2.23), što potvrđuje dominantno paraelektrično ponašanje.



Slika 4.2.23: Lokalno feroelektrično ponašanje BTZ20-M sinterovanog na 900 °C

Na slici 4.2.24 prikazana su feroelektrična svojstva BTZ10-M (a i b) i BZT20-M (c i d) sinetrovanih na 900 i 1000 °C, pri amplitudi polja od ~ 300 kV/cm na 10 i 2 kHz. Posmatranjem rezultata dobijenih za uzorke sinterovane na nižoj temperaturi uočava se da je feroelektrično ponašanje prisutno kod uzorka BTZ10-M, dok se uzorak BTZ20-M ponaša kao linearni dielektrik. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa strukturnom karakterizacijom koja je pokazala prisustvo mešovite faze u materijalu BTZ10-M i predominantno kubnu strukturu u BTZ20-M uzorku. Sa povećanjem temperature sinterovanja primećuje se porast maksimalne polarizacije i koercitivnog polja, a histerezisna petlja se

deformiše, što je posledica nesavršenosti u strukturi i na površini tankih filmova, čime se povećavaju gubici. Sličan trend smanjenja histerezisnog odgovora sa povećanjem sadržaja cirkonijuma primećen je i od strane Engelharta i sar. [50, 117], međutim ova pojava nije do kraja razjašnjena. Jedno od mogućih objašnjenja je slabija kristalizacija i smanjenje zrna u materijalu nastalo kao posledica dodatka Zr^{4+} . Međutim, na osnovu rezultata strukturne i funkcionalne karakterizacije uzoraka BTZ10-M i BTZ20-M, ništa ne ukazuje na značajno smanjenje zrna, već se promene feroelektričnih svojstava mogu pripisati faznom sastavu, gde pri dodatku Zr^{4+} u koncentraciji od 10 do 15 at.% počinje da se javlja pseudokubna faza [115].



Slika 4.2.24: Feroelektrična svojstva BTZ10-M (a i b) i BTZ20-M (c i d) filmova sinterovanih na 900 °C i 1000 °C

Istraživanja strukture i funkcionalnih svojstava tankih $BaTiO_3$ filmova sa dodatkom Zr^{4+} pokazala su promene u strukturi u odnosu na čist $BaTiO_3$. Za razliku od sistema sa dodatkom Sr^{2+} gde je evidentno smanjenje tetragonalnosti sa povećanjem koncentracije dopanta, kod sistema sa dodatkom Zr^{4+} konvencionalnim metodama poput rentgenostrukturne analize i Ramanove spektroskopije nije moguće stvoriti kompletnu sliku o strukturnim promenama, usled postojanja mešovite faze u blizini sobne temperature. Međutim, feroelektrična merenja ukazuju na smanjenje tetragonalnosti i dominantno paraelektrično ponašanje kod uzorka BTZ20-M, što čini istraživanja ovog materijala značajnim za primenu na mikrotalasnim frekvencijama.

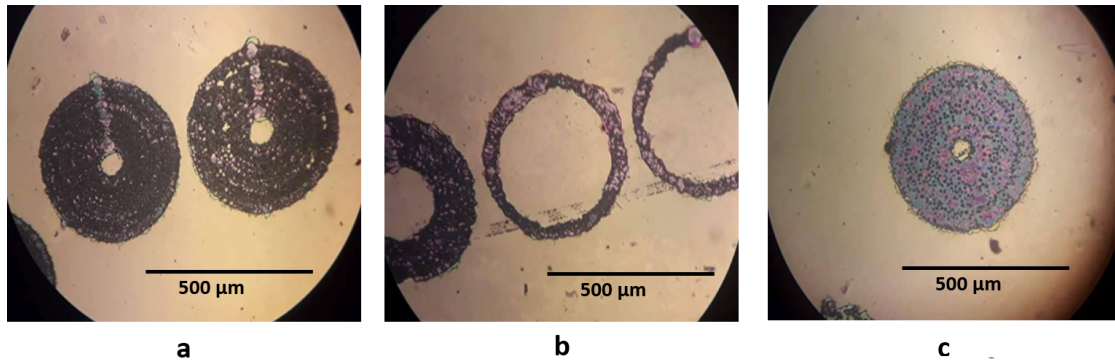
4.3 Dizajn elektroda

Nakon pripreme i karakterizacije funkcionalnih filmova na bazi barijum titanata ispitivana je mogućnost pripreme i odgovarajućih elektroda kako bi se pripremio dizajn sistema pogodan za tunabilna merenja na mikrotalasnim frekvencijama. Na osnovu strukturne i funkcionalne karakterizacije, koja je pokazala smanjenje tetragonalnosti i odsustvo histerezisa kod feroelektričnih merenja, kao funkcionalni sloj odabran je uzorak BS30T-M sinterovan na 900 °C, dok su kao materijali za elektrode korišćeni Au, Ag i Al. Tokom pripreme elektroda razmatrana su oba principa depozicije; odozgo ka dole (“*top-down*” princip), tj. tehnike laserskog uklanjanja i fotolitografije i odozdo ka gore (“*bottom-up*” princip), što predstavlja tehnika inkdžet štampe.

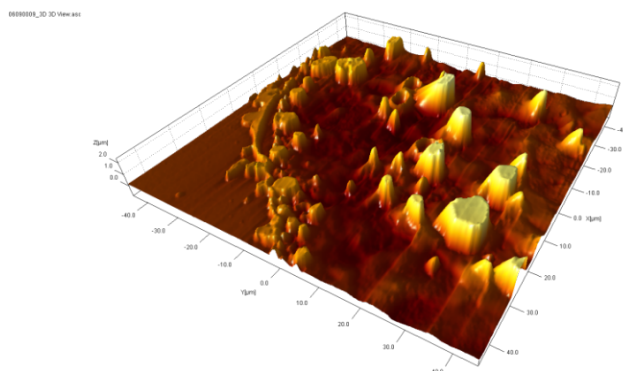
4.3.1 Spaterovanje u kombinaciji sa leserom

Kao jedan od mogućih dizajn elektroda razmatrane su kružne elektrode pripremljene tehnikom spaterovanja i laserskog uklanjanja na tankom filmu BS30-M sintervanom na 900 °C. Kvalitet pripremljenih elektroda ispitivan je optičkom mikroskopijom i mikroskopijom atomskih sila. Rezultati optičke mikroskopije prikazani na slici 4.3.1 pokazali su probleme korišćenja ove tehnike za pripremu elektroda na uzorku tankog filma. Na slici 4.3.1a i 4.3.1b primećeno je da su prstenovi sa kojih je uklonjeno zlato potpuno tamni, što ukazuje da je snaga lasera bila isuviše velika za uklanjanje tankog sloja zlata od 100 nm sa površine tankog BS30T-M filma i da je tokom uklanjanja zlata došlo i do uklanjanja samog filma. Međutim, laser uklanja sloj zlata tako što počinje uklanjanje u jednoj tački, kreće se po kružnicu i završava u početnoj tački, u sledećem koraku vrši pomeranje po debljini prstena, pri čemu se postupak ponavlja dok se ne dobije željena geometrija elektroda. Linija preko širine prstena zapravo predstavlja početnu, a istovremeno i krajnju tačku uklanjanja materijala, što znači da se u toj tački laser najduže zadržava i deluje duplo duže nego u bilo kojoj drugoj tački, te uklanja više materijala. Za razliku od površine prstena koja je tamna, na liniji se uočava obojenost karakteristična za tanke filmove BS30T-M, čime se isključuje indicija da je laserom uklonjen film i da tamna boja potiče od supstrata. Na slici 4.3.1c se u mnogo većoj meri uočava obojenost karakteristična za tanke BS30T-M filmove, međutim primećuju se i tamne tačkice po površini filma.

U daljem istraživanju granica između tankog filma i spoljašnje elektrode ispitana je mikroskopijom atomskih sila, što je prikazano na slici 4.3.2. Mikroskopija atomskih sila pokazala je da je površina koja je bila u dodiru sa laserom nehomogena i da su vidljive oblasti od nekoliko mikrometara, što je daleko veće od debljine pripremljenog sloja zlata i tankog BS30T-M filma. Neravnine na površini tankog filma nastale su nagomilavanjem uklonjenog materijala na određenim oblastima, pa je zaključeno da primena Nd:YAG lasera (PowerLine D100) pri ovim uslovima nije pogodna za pripremu predloženih geometrija elektroda.



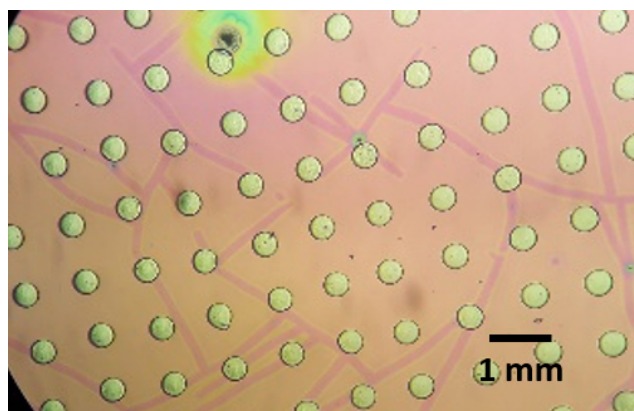
Slika 4.3.1: Optička mikroskopija kružnih elektroda pripremljenih spaterovanjem u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem



Slika 4.3.2: AFM površine elektrode pripremljene spaterovanjem u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem

4.3.2 Inkdžet štampa elektroda

Pre same štampe pripremljenih crteža, na površinu filma BS30T-M sinterovanog na 900 °C su odštampane pojedinačne kapljice srebrnog mastila (slika 4.3.3), kako bi se izmerila veličina kapljica i odredila rezolucija štampanja.



Slika 4.3.3: Pojedinačne kapljice srebrnog mastila na površini BS30T-M filma

Sa slike 4.3.3 se vidi da prečnik kapljica srebrnog mastila na BS30T-M filmu iznosi ~30 μm. U sledećem koraku štampane su strukture elektroda EK-1, EK-2 i EK-3, kod

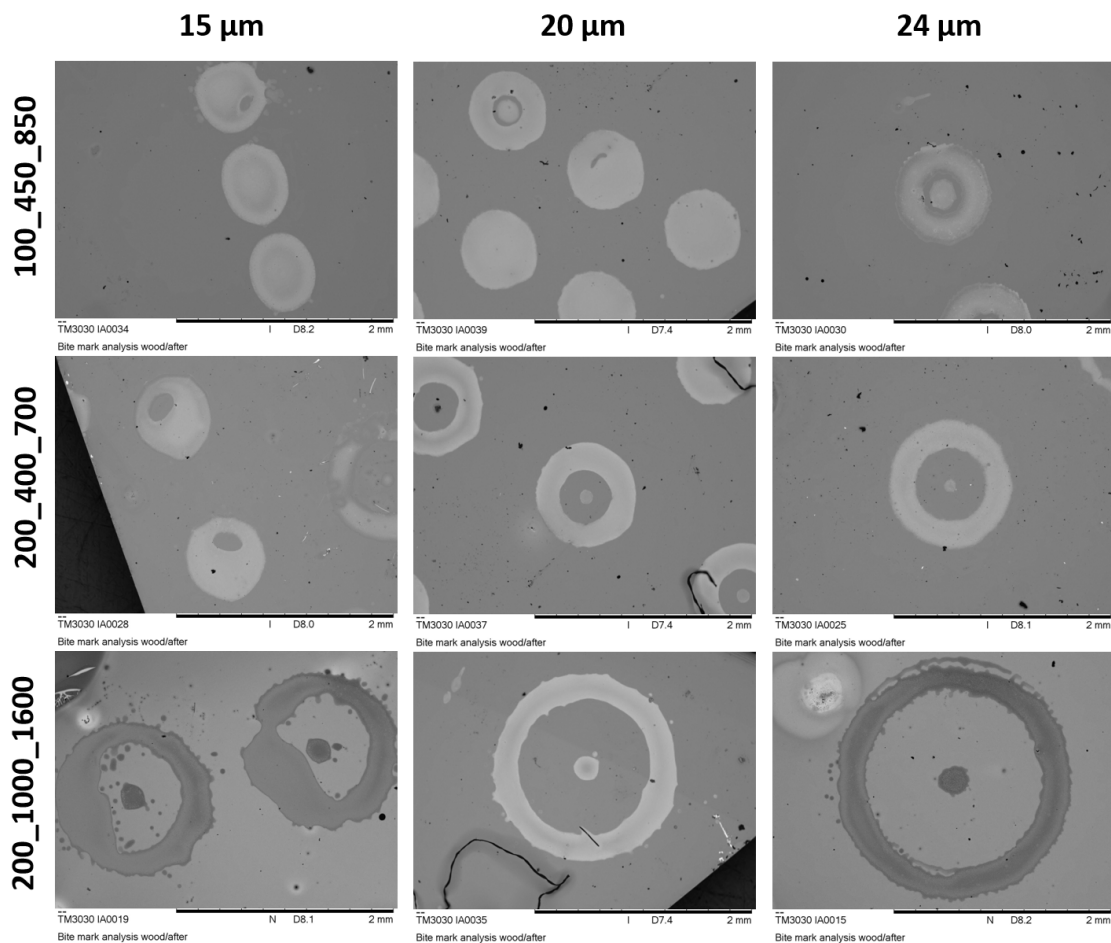
kojih je razmak između kapljica u programu ACE 3000 V6 podešen na 18 μm . U cilju ispitivanja kako promena razmaka između susednih kapljica tokom štampanja utiče na finalni oblik i dimenzije elektroda, u toku same štampe je vršena promena razmaka među kapljicama na 15, 20 i 24 μm . Sa slike 4.3.4 se vidi da razmak između kapljica od 15 μm nije pogodan za pripremu kružnih elektroda zadatih dimenzija, te da usled visokog procenta preklapanja među susednim kapljicama dolazi do razlivanja i potpunog narušavanja odštampanih struktura. Očigledno poboljšanje strukture odštampanih elektroda, nastalo usled povećanja razmaka među susednim kapljicama na 20 i 24 μm je evidentno, međutim uočava se i povećanje dimenzija samih elektroda po sledećoj formuli:

$$D = \frac{D_{dp} \cdot DS_p}{DS_{dp}}$$

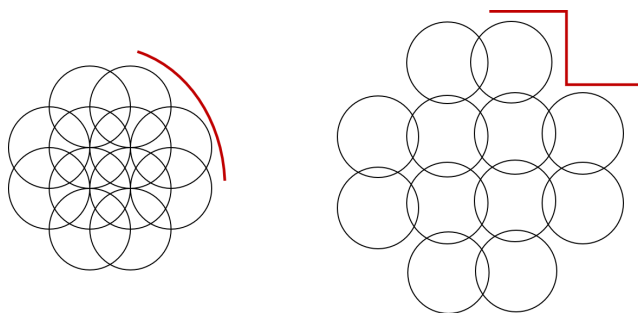
gde D predstavlja dimenzije odštampane elektrode, D_{dp} dimenzije pripremljenog crteža, DS_p razmak među kapljicama u toku štampanja, a DS_{dp} razmak među kapljicama u pripremljenom crtežu.

Kao što je ranije pomenuto, do formiranja oblika inkdžet štamptom dolazi preklapanjem susednih kapljica. Dve preklapajuće kapljice će imati tendenciju da se spajaju, a niz preklapajućih kapljica će formirati oblik ukoliko su zadovoljeni uslovi vezani za površinski napon kapljice i površinsku energiju supstrata. Ranija istraživanja su pokazala da će se ukoliko ne dolazi do preklapanja kapljica formirati nizovi diskretnih kapljica. Ukoliko se razmak među centrima kapljica povećava, primećuje se slabija koalescencija, pa su ivice odštampanih obrazaca često izreckane, što je šematski prikazano na slici 4.3.5, a uočava se kod uzoraka odštampanih sa razmakom između centara dve susedne kapljice od 24 μm . Sa smanjenjem razmaka između centara dve susedne kapljice primećuje se poboljšanje u koalescenciji (razmak između kapljica 20 μm), dok konačno razmak među centrima susednih kapljica ne postane toliko mali da dolazi do razlivanja kao što je slučaj kod uzoraka sa razmakom između centara susednih kapljica od 15 μm . Derby i Soltman [85, 118] su primetili slično ponašanje kod štampanih linija.

Usled neadekvatnog povećanja razmaka između centara susednih kapljica, ivice elektroda postaju izreckane, što se može primetiti na strukturama štampanim sa razmakom među kapljicama od 24 μm . Iako izreckane ivice ukazuju na neadekvatan odabir rezolucije, one mogu biti i posledica izuzetno malih dimenzija elektroda. Pogledom na odštampane strukture potvrđena je preciznost depozicije kapljica štampačem Dimatix 2400, toliko da je moguće uočiti pojedinačne kapljice na samoj ivici elektrode, što je prikazano na slici 4.3.6. Jedan piksel na crtežu konvertovanom u programu ACE 3000 V6 predstavlja jednu kapljicu u toku štampe, pa je upoređivanjem primećen visok procenat preklapanja crteža i odštampanih struktura. Izuzetna preciznost depozicije pojedinačnih kapljica omogućava da se, uz optimalan odabir razmaka između susednih kapljica, pripreme kompleksne geometrije sa delovima dimenzija reda veličine od 30 μm i više.



Slika 4.3.4: Kružne elektrode EK-1, EK-2 i EK-3 oštampane sa razmacima između centara dve susedne kapljice od 15, 20 i 24 μm

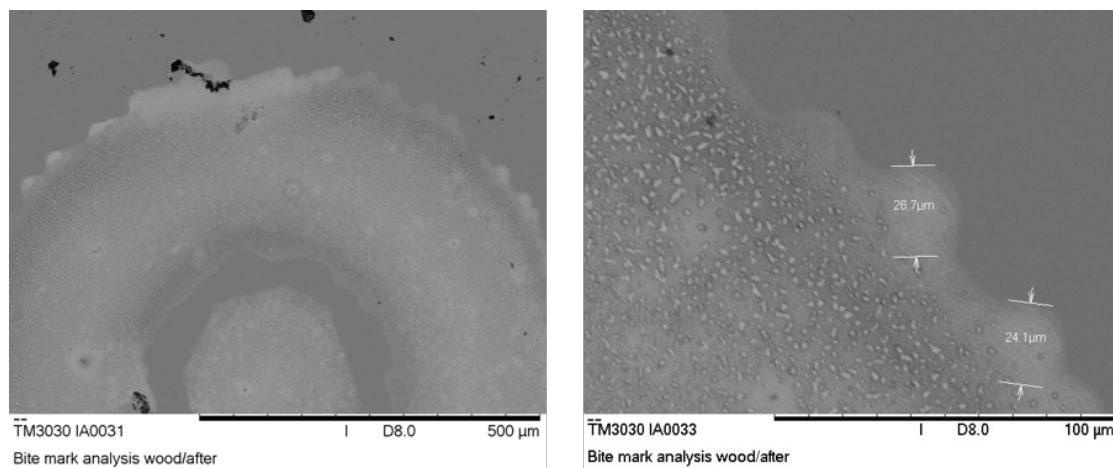


Slika 4.3.5: Izgled ivica u zavisnosti od razmaka među susednim kapljicama

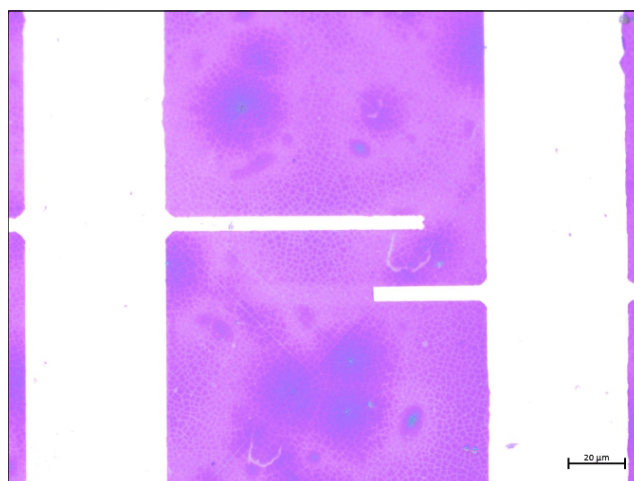
4.3.3 Litografija

Pre pripreme geometrija elektroda pogodnih za tunabilna merenja, pripremljene su srebrne elektrode na već postojećim maskama. Preliminarna istraživanja su potvrdila da je moguće napraviti precizne geometrije na površini BS30T-M tankih filmova, sa delovima širine svega nekoliko mikrometara, što je vidljivo na delu elektrode prikazanom na slici 4.3.7.

Pored istraživanja vezanih za preciznost fotolitografije, na elektrodama prikazanim



Slika 4.3.6: Elektroda EK-1 odštampana sa razmakom među susednim kapljicama od $24 \mu\text{m}$

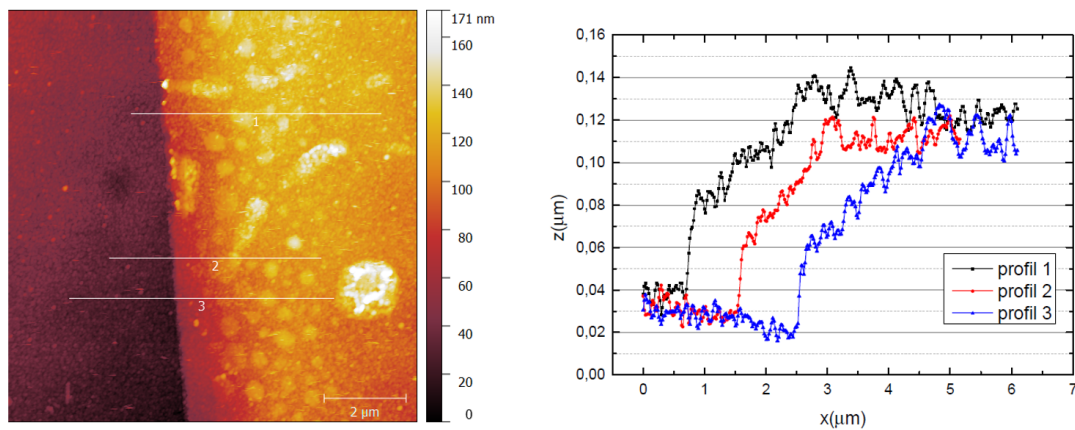


Slika 4.3.7: Elektrode pripremljene fotolitografijom na površini filma BS30T-M

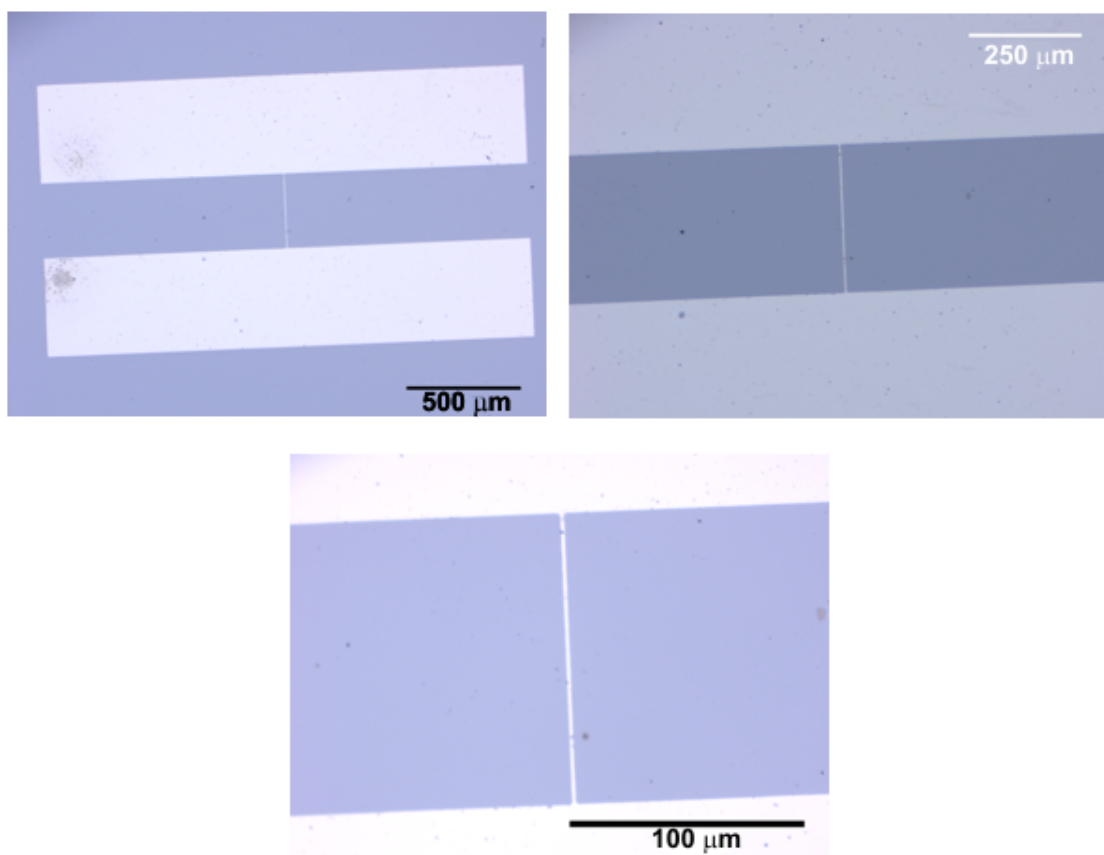
na slici 4.3.7 izmerena je i njihova debljina mikroskopijom atomskih sila (AFM), što je prikazano na slici 4.3.8. Debljina srebrnih elektroda procesom fotolitografije iznosi oko 100 nm.

Na slici 4.3.9 prikazana je kompleksna geometrija elektrode pripremljena tehnikom fotolitografije na Si supstratu pri različitim uvećanjima. Geometrija elektrode je predložena od strane Subramanyamla i sar. [54] i predstavlja samo prvi korak u izradi varaktora koji se sastoji od pripremljene donje elektrode, tankog feroelektričnog filma i gornje koplanarne elektrode kompleksnog dizajna. Za razliku od tehnike inkdžet štampe kojom se mogu pripremiti elektrode čija je preciznost u rangu od nekoliko desetina mikrometara, fotolitografija predstavlja tehniku kojom je moguće pripremiti geometrije na izuzetno finoj skali od svega nekoliko mikrometara. Sa slike se vidi da su ivice pripremljene elektrode jasno definisane i ravne, dok je debljina mosta koji spaja dve “ground” elektrode svega $4 \mu\text{m}$.

Na slici 4.3.10 prikazane su koplanarne elektrode pripremljene na petoslojnim fil-



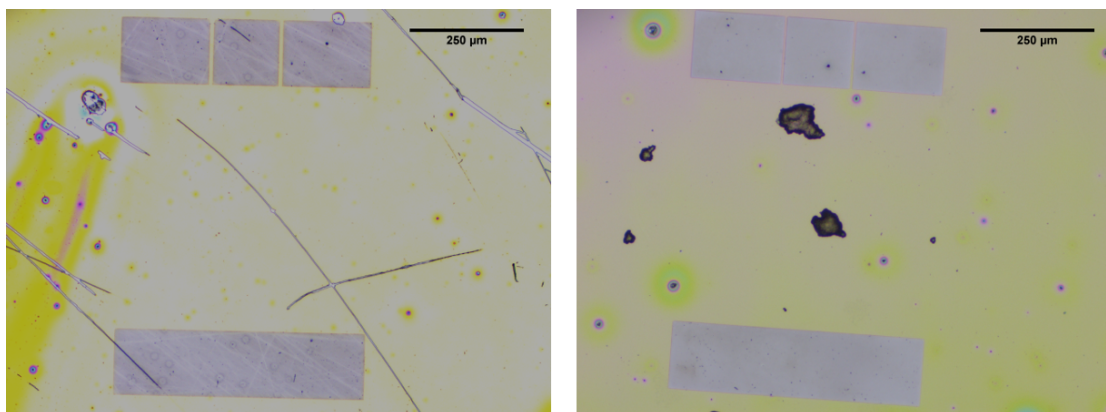
Slika 4.3.8: Debljina srebrnih elektroda pripremljenih tehnikom fotolitografije na BS30T-M filmu



Slika 4.3.9: Donja elektroda pripremljena tehnikom fotolitografije na Si supstratu pri uvećanjima $\times 5$, $\times 10$ i $\times 20$, respektivno

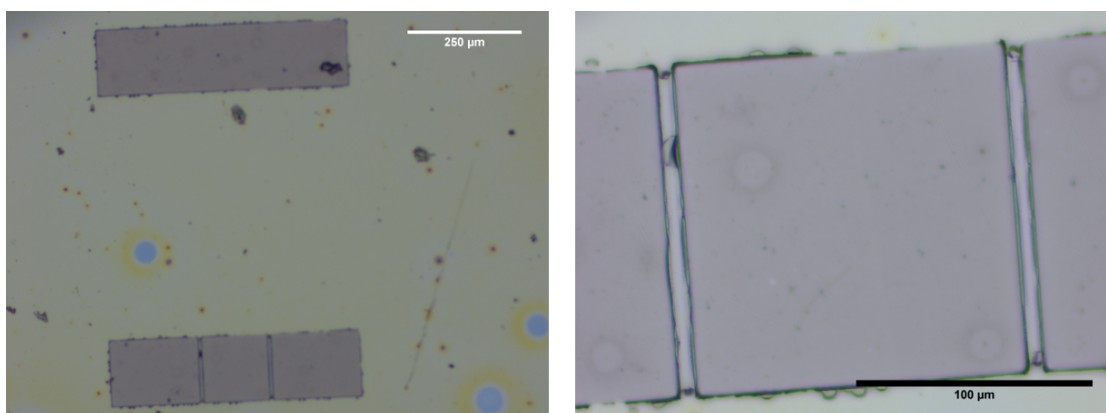
movima BS30T-M sinterovanom na 900 °C. Na slici 4.3.10a uočavaju se oštećenja na površini uzorka koja podsećaju na pukotine. Za razliku od pukotina koje nastaju na površini tankih filmova u toku termičkog tretmana koje se prostiru kroz film poput mreže, oštećenja na pripremljenom uzorku predstavljaju pojedinačne linije. Takođe, debljina petoslojnog BS30T-M tankog filma iznosi ~ 300 nm, pa se nastajanje pukotina kao posledica debljine filma može isključiti. Osim na površini filma, i na površini same elektrode

se mogu uočiti paralelne linije koje podsećaju na ogrebotine. Opisani defekti su nastali verovatno tokom uklanjanja fotoosetljivog sloja, što ukazuje na to da tehnika fotolitografije može da ošteti površinu nanokristalnih filmova. Na slici 4.3.10b prikazane su elektrode na drugom uzorku petoslojnog filma BS30T-M, gde se vidi da je postupak fotolitografije uspešno izveden i da nema oštećenja na površini. Pripremljene elektrode izuzetno malih dimenzija, sa međusobnim razmakom od svega 3 μm .



Slika 4.3.10: Koplanarne elektrode pripremljene tehnikom fotolitografije na BS30T-M tankom filmu

Koplanarne elektrode pripremljene na uzorku tankog petoslojnog filma BS30T-M sinterovanog na 900 °C prikazane su na slici 4.3.11. Za razliku od elektroda prikazanih na slici 4.3.10 uočava se da ivice elektroda nisu potpuno ravne, kao i nepotpuno razdvajanje elektroda, što je u saglasnosti sa teorijom da je teže napraviti bliske strukture od pojedinačnih. Površina BS30T-M filma na kojem su pripremljene elektrode prikazane na slici 4.3.11, se ne razlikuje značajno od površina filmova na kojim su pripremljene elektrode prikazane na slici 4.3.10, pa se neprecizna geometrija može pripisati isključivo uslovima fotolitografije.



Slika 4.3.11: Koplanarne elektrode pripremljene tehnikom fotolitografije na površini BS30T-M tankog filma

GLAVA 5

ZAKLJUČCI

U okviru ove teze prezentovane su različite tehnologije za pripremu tunabilnih uređaja na bazi tankih feroelektričnih filmova, koji se sastoje od funkcionalne faze čistog ili dopiranog BaTiO_3 i elektroda specifičnih geometrija. Za potrebe ovih istraživanja pripremljeni su BaTiO_3 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,1, 0,2, 0,3$ i $0,4$) i $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$ i $0,2$) prekursorski rastvori/solovi sol-gel metodom u kiselj sredini. Prekursorski solovi BaTiO_3 sa dodatkom aditiva $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ i/ili CH_3NO su deponovani na supstrate inkdžet štampom, dok su čisti i dopirani BaTiO_3 solovi deponovani spin tehnikom. Nakon depozicije izvršen je termički tretman pripremljenih slojeva na različitim temperaturama do 1000°C u cilju pronalaženja optimalnih uslova za formiranje željenih faza u nanokristalnim filmovima na bazi BaTiO_3 .

- Istraživanja su pokazala da je dodatkom aditiva $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ i/ili CH_3NO moguće pripremiti stabilne solove širokog opsega koncentracija $0,25\text{--}1$ M, čija će reološka svojstva biti pogodna za depoziciju tankih filmova tehnikom inkdžet štampe. BaTiO_3 solovi koncentracije $0,5$ M pokazali su se kao najadekvatniji za štampanje sa aspekta reoloških svojstava. Debljina odštampanih BaTiO_3 filmova na bazi $0,5$ M sola nakon termičkog tretmana na 750°C iznosi ~ 220 nm, površina filmova je homogena, a strukturnom karakterizacijom je potvrđeno formiranje faze BaTiO_3 . Istražen je uticaj razmaka između dve susedne kapljice na kvalitet odštampanih filmova, gde je utvrđeno da sa rezolucijom od $0,5$ dobijaju filmovi homogene površine, dok su minimalne dimenzije odštampanih struktura $60\ \mu\text{m}$.
- Spin tehnikom pripremljeni su petoslojni BaTiO_3 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,1, 0,2, 0,3$ i $0,4$) i $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$ i $0,2$) tanki filmovi koji su finalno sinterovani na temperaturama od 750 do 1000°C . Mikrostrukturna analiza pokazala je da debljina tankih petoslojnih filmova na bazi BaTiO_3 iznosi ~ 300 nm, površina je homogena bez prisustva pukotina, dok veličina zrna iznosi nekoliko desetina nanometara.

Na osnovu rezultata rentgenostrukturalne analize i Ramanove spektroskopije zaključeno je da u BaTiO₃ filmovima dolazi do formiranja tetragonalne faze, dok rezultati dobijeni ispitivanjem Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ i BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ukazuju na smanjenje tetragonalnosti sa dodatkom Sr²⁺ odnosno Zr⁴⁺. I pored očiglednih promena u strukturi BaTiO₃ filmova sa dodatkom Sr²⁺ i Zr⁴⁺, vrednost dielektrične konstante je ostala u opsegu od 300-600, što je značajno za potencijalnu primenu u mikrotalasnim tehnologijama. Feroelektrična merenja kako na lokalnom nivou, tako i u celom filmu pokazala su da barijum titanat pokazuje tipično feroelektrično ponašanje, gde vrednosti maksimalne i remanentne polarizacije filmova sinterovanih na 900 °C iznose oko 10 μC/cm² i 2,5 μC/cm², respektivno. Kod uzoraka sa dodatkom stroncijuma i cirkonijuma uočava se smanjenje feroelektričnog karaktera sa povećanjem udela dopanata, da bi uzorci Ba_{0,7}Sr₃TiO₃ i BaTi_{0,8}Zr₂O₃ pokazali odsustvo feroelektričnog ponašanje.

Priprema elektroda specifičnih geometrija na površini tankih Ba_{0,7}Sr₃TiO₃ filmova izvršena je tehnikama spaterovanja u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem, inkdžet štampom i fotolitografijom, kako bi se ispitala preciznost svake pojedinačne tehnike i utvrdila njihova potencijalna praktična primena u proizvodnji realnih sistema.

- Tehnikom spaterovanja u kombinaciji sa laserskim uklanjanjem pripremljene su elektrode kružnog oblika, gde je primećen veliki broj defekata na površini tankog filma u vidu ostrvaca veličine nekoliko mikrometara. Kako su defekti drastično deblji od debljine samog filma, zaključuje se da izbor tipa lasera i procesnih parametara nije bio adekvatan, što je dovelo do taloženja uklonjenog materijala u vidu ostrvaca na površini tankog filma.
- Inkdžet štampa se pokazala kao adekvatna tehnika za izradu kružnih elektroda na mikrometarskoj i milimetarskoj skali, gde dimanzije pojedinih segmenata elektrode, poput širine prstena mogu da iznose oko 100 μm. Primećeno je da razmak između susednih kapljica ima veliki uticaj na dimenzije i kvalitet pripremljenih elektroda. Takođe, upoređivanjem pripremljenih crteža i odštampanih elektroda, pri razmaku između susednih kapljica od 24 μm, primećen je veliki stepen preklapanja, odnosno da jedan piksel na crtežu odgovara jednoj kapljici. Visoka preciznost same depozicije ukazuje na mogućnost štampanja struktura sa delovima širine pojedinačne kapljice, odnosno 30 μm.
- Tehnika fotolitografije korišćena je za pripremu koplanarnih elektroda, pri čemu je potvrđena mogućnost pripreme geometrija koje imaju delove široke svega 3–5 μm, te sa aspekta preciznosti fotolitografija predstavlja najbolji izbor za pripremu specifičnih geometrija.

Izbor procesnih parametara od sinteze, tehnika depozicije i termičkog tretmana tokom pripreme tankih filmova na bazi BaTiO₃ u okviru ove teze, pokazao se kao optimalan za

pripremu filmova homogene površine i definisanog faznog sastava sa primenom u mikroelektronskim sistemima. Na osnovu istraživanja može se zaključiti da tanki filmovi $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ i $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ imaju najveću potencijalnu primenu u mikrotalasnim tehnologijama s obzirom na strukturu i funkcionalna svojstva. Inkđžet štampa se pokazala kao ekonomski isplativija i relativno jednostavna metoda za pripremu kako funkcionalnih slojeva, tako i elektroda sa dimenzijama reda veličine od nekoliko stotina mikrometara, dok se fotolitografija pokazala kao adekvatna metoda za izradu geometrija manjih dimenzija.

GLAVA 6

BIBLIOGRAFIJA

- [1] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, a. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer, Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications, *Journal of Applied Physics* 100 (5) (2006) 051606.
- [2] A. Vorobiev, P. Rundqvist, K. Khamchane, S. Gevorgian, Silicon substrate integrated high Q-factor parallel-plate ferroelectric varactors for microwave/millimeterwave applications, *Applied Physics Letters* 83 (15) (2003) 3144.
- [3] A. Tagantsev, V. Sherman, K. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications, *Journal of Electroceramics* 11 (1/2) (2003) 5–66.
- [4] S. Halder, T. Schneller, U. Böttger, R. Waser, Fabrication and electrical characterisation of Zr-substituted BaTiO₃ thin films, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 81 (1) (2005) 25–29.
- [5] R. Whatmore, Ferroelectric materials, in: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer International Publishing AG, 2006.
- [6] J. Valasek, Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt, *Physical Review* 17 (4) (1921) 475–481.
- [7] M. Ivanov, J. Macutkevic, R. Grigalaitis, J. Banys, General view of ferroelectrics, in: *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, Elsevier Inc., 2018.
- [8] B. D. Stojanović, Introduction to ferroics and multiferroics: Essential background, in: *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, Elsevier, 2018.

- [9] L. M. Nikolić, *Uvod u materijale*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2014.
- [10] M. Dragoman, MoS₂ thin films as electrically tunable materials for microwave applications, *Applied Physics Letters* 107 (24) (2015) 243109.
- [11] S. Pradhan, G. Roy, Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO₃ Pervoskite, *Researcher* 5 (3) (2013) 63–67.
- [12] D. Damjanovic, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, *Reports on Progress in Physics* 61 (9) (1998) 1267–1324.
- [13] W. Callister, D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley and Sons, Inc., 2007.
- [14] M. M. Vijatovic Petrovic, J. D. Bobic, Perovskite and Aurivillius, in: *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, Elsevier Inc., 2018.
- [15] R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer, 2013.
- [16] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press (1991) 247 and following.
- [17] R. A. York, Tunable Dielectrics for RF Circuits, in: *Multifunctional Adaptive Microwave Circuits and Systems*, SciTech Publishing, 2009.
- [18] N. Setter, *Electroceraic-Based MEMS*, Springer-Verlag, 2005.
- [19] S. Gevorgian, *Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems*, Springer, 2009.
- [20] A. Ahmed, I. A. Goldthorpe, A. K. Khandani, Electrically tunable materials for microwave applications, *Applied Physics Reviews* 2 (1) (2015) 011302.
- [21] L. B. Kong, S. Li, T. S. Zhang, J. W. Zhai, F. Y. C. Boey, J. Ma, Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances, *Progress in Materials Science* 55 (8) (2010) 840–893.
- [22] P. M. Suherman, T. J. Jackson, Y. Y. Tse, I. P. Jones, R. I. Chakalova, M. J. Lancaster, A. Porch, Microwave properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin film coplanar phase shifters, *Journal of Applied Physics* 99 (10) (2006) 104101.
- [23] I. D. Kim, H. L. Tuller, H. S. Kim, J. S. Park, High tunability (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown on atomic layer deposited TiO₂ and Ta₂O₅ buffer layers, *Applied Physics Letters* 85 (20) (2004) 4705.

- [24] J. Xu, W. Menesklou, E. Ivers Tiffe, Processing and properties of BST thin films for tunable microwave devices, *Journal of European Ceramic Society* 24 (6) (2004) 1735–1739.
- [25] M. W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood, R. G. Geyer, Structure-property relationships in pure and acceptor-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave device applications, *Journal of Applied Physics* 92 (1) (2002) 475.
- [26] D. A. Tenne, A. M. Clark, A. R. James, K. Chen, X. X. Xi, Soft phonon modes in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films studied by Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters* 79 (23) (2006) 3836.
- [27] J. C. Booth, R. H. Ono, I. Takeuchi, K. S. Chang, Microwave frequency tuning and harmonic generation in ferroelectric thin film transmission lines, *Applied Physics Letters* 81 (4) (2009) 718.
- [28] R. Schafranek, A. Giere, A. G. Balogh, T. Enz, Y. Zheng, P. Scheele, R. Jakoby, A. Klein, Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications, *Journal of European Ceramic Society* 29 (8) (2009) 1433–1442.
- [29] A. Kumar, S. G. Manavalan, V. Gurumurthy, S. Jeedigunta, T. Weller, Dielectric and structural properties of pulsed laser deposited and sputtered barium strontium titanate thin films, *Materials Science and Engineering: B* 139 (2-3) (2007) 177–185.
- [30] P. C. Joshi, M. W. Cole, Mg-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave applications, *Applied Physics Letters* 77 (2) (2000) 289–291.
- [31] J. L. Schroeder, A. S. Ingason, J. Rosén, J. Birch, Beware of poor-quality MgO substrates: A study of MgO substrate quality and its effect on thin film quality, *Journal of Crystal Growth* 420 (2015) 22–31.
- [32] D. C. Dube, J. Baborowski, P. Muralt, N. Setter, The effect of bottom electrode on the performance of thin film based capacitors in the gigahertz region, *Applied Physics Letters* 74 (23) (1999) 3546–3548.
- [33] W. Zhu, J. Cheng, S. Yu, J. Gong, Z. Meng, Enhanced tunable properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using MgO buffer layers, *Applied Physics Letters* 90 (3) (2007) 032307.
- [34] D. Levasseur, H. B. El-shaarawi, S. Pacchini, A. Rousseau, S. Payan, G. Guegan, M. Maglione, Systematic investigation of the annealing temperature and composition effects on the dielectric properties of sol gel $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (1) (2013) 139–146.

- [35] J. P. Goud, S. Ramakanth, A. Joseph, K. Sandeep, G. L. Rao, K. C. James, Effect of crystallinity on microwave tunability of pulsed laser deposited $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ thin films, *Thin Solid Films* 626 (2017) 126–130.
- [36] M. Wang, J. Li, Q. Lei, J. Yu, W. Zhou, Fabrication, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ film with preferred orientation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22 (8) (2011) 1033–1039.
- [37] S. Lahiry, A. Mansingh, Dielectric properties of sol gel derived barium strontium titanate thin films, *Thin Solid Films* 516 (8) (2008) 1656–1662.
- [38] T. Pečnik, A. Eršte, A. Matavž, V. Bobnar, M. Ivanov, J. Banys, F. Xiang, H. Wang, B. Malič, S. Glinšek, Dielectric dynamics of the polycrystalline $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ thin films, *EPL (Europhysics Letters)* 114 (4) (2016) 47009.
- [39] A. Khalfallaoui, G. Vélú, L. Burgnies, J. C. Carru, Characterization of doped BST thin films deposited by sol-gel for tunable microwave devices, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 57 (5) (2010) 1029–1033.
- [40] P. Bao, T. J. Jackson, X. Wang, M. J. Lancaster, Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (6) (2008) 063001.
- [41] B. Panda, A. Roy, A. Dhar, S. K. Ray, Thickness and temperature dependent electrical characteristics of crystalline $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films, *Journal of Applied Physics* 064116 (2007) (2014) 0–7.
- [42] S. M. Aygun, J. F. Ihlefeld, W. J. Borland, J. P. Maria, Permittivity scaling in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films and ceramics, *Journal of Applied Physics* 109 (3) (2011) 034108.
- [43] M. Deluca, C. A. Vasilescu, A. C. Ianculescu, D. C. Berger, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, L. Stoleriu, A. Gajovic, L. Mitoseriu, C. Galassi, Investigation of the composition-dependent properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by the modified Pechini method, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (13) (2012) 3551–3566.
- [44] E. J. Brajer, Polycrystalline ceramic material, US2708243A (1955).
- [45] D. Hennings, A. Schnell, G. Simon, Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 65 (11) (1982) 539–544.
- [46] J. Quan, B. Bo, H. Yong, H. Zou, Z. Xing, L. Tu, Dielectric properties of barium zirconate titanate (BZT) ceramics tailored by different donors for high voltage applications, *Solid State Sciences* 14 (10) (2012) 1520–1524.

- [47] M. J. Lancaster, J. Powell, A. Porch, Thin-film ferroelectric microwave devices, *Superconductor Science and Technology* 11 (11) (1999) 1323–1334.
- [48] C. E. Ciomaga, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, Oxygen deficiency and grain boundary-related giant relaxation in $\text{Ba}(\text{Zr}_T\text{i})\text{O}_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics* 110 (11) (2011) 114110.
- [49] A. Dixit, S. B. Majumder, A. Savvinov, R. S. Katiyar, R. Guo, A. S. Bhalla, Investigations on the sol-gel-derived barium zirconium titanate thin films, *Materials Letters* 56 (6) (2002) 933–940.
- [50] S. Engelhardt, M. Mietschke, C. Molin, S. Gebhardt, S. Fähler, K. Nielsch, R. Hühne, Structural and ferroelectric properties of epitaxial $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (49) (2016) 495303.
- [51] A. Kheyrdan, H. Abdizadeh, A. Shakeri, M. Reza, Structural, electrical, and optical properties of sol-gel-derived zirconium-doped barium titanate thin films on transparent conductive substrates, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 86 (1) (2018) 141–150.
- [52] J. Ventura, M. C. Polo, C. Ferrater, S. Hernández, J. Sancho-Parramón, L. E. Coy, L. Rodríguez, A. Canillas, L. Fábrega, M. Varela, Heterogeneous distribution of B-site cations in $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ epitaxial thin films grown on (0 0 1) SrTiO_3 by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science* 381 (2016) 12–16.
- [53] A. Noeth, T. Yamada, A. K. Tagantsev, Integration of Coplanar Barium-Strontium Titanate Tunable Capacitors on Micro-Machined Silicon, *Integrated Ferroelectrics* 115 (1) (2010) 110–119.
- [54] G. Subramanyam, R. Neidhard, K. Stamper, M. Calcaterra, Improved RF Performance Characteristics of Cascaded Ferroelectric Varactor Shunt Switches, 15th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (2006) 2–5.
- [55] D. Brown, C. Zhang, M. Patterson, G. Subramanyam, K. Leedy, C. Cerny, Coplanar Waveguide Varactors with Bottom Metal Trenched In Silicon, *Proceedings of the 2011 IEEE National Aerospace and Electronics Conference (NAECON)* (2011) 309–311.
- [56] M. Sazegar, Y. Zheng, H. Maune, C. Damm, X. Zhou, J. Binder, R. Jakoby, Low-Cost Phased-Array Antenna Using Compact Tunable Phase Shifters Based on Ferroelectric Ceramics, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 59 (5) (2011) 1265–1273.
- [57] H. Maune, M. Jost, A. Wiens, C. Weickhmann, R. Reese, C. Schuster, T. Franke, W. Hu, M. Nickel, Tunable Microwave Component Technologies for SatCom-Platforms, 2016 German Microwave Conference (GeMiC).

- [58] M. Nikfalazar, A. Mehmood, M. Sohrabi, A. Wiens, Y. Zheng, H. Maune, R. Jakoby, Low Bias Voltage Tunable Phase Shifter Based on Inkjet-Printed BST MIM Varactors for C / X-Band Phased Arrays, 2015 European Microwave Conference (EuMC).
- [59] A. Friederich, C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Wiens, M. Sazegar, R. Jakoby, W. Bauer, J. R. Binder, Microstructure and microwave properties of inkjet printed barium strontium titanate thick-films for tunable microwave devices, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (12) (2014) 2925–2932.
- [60] A. Friederich, C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Wiens, R. Jakoby, W. Bauer, J. R. Binder, Inkjet-Printed Metal-Insulator-Metal Capacitors for Tunable Microwave Applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12 (1) (2014) E164–E173.
- [61] R. a. York, A. S. Nagra, T. Taylor, J. S. Speck, Thin-Film Phase Shifters for Low-Cost Phased Arrays, Workshop on Affordability and Cost Reduction for Radar Systems, Huntsville, Alabama.
- [62] C. Fu, W. Cai, H. Chen, S. Feng, F. Pan, C. Yang, Voltage tunable $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films and coplanar phase shifters, *Thin Solid Films* 516 (16) (2008) 5258–5261.
- [63] S. Courrèges, Z. Zhao, K. Choi, Electronically Tunable Ferroelectric Devices for Microwave Applications, in: *Microwave and Millimeter Wave Technologies from Photonic Bandgap Devices to Antenna and Applications*, InTech, 2010.
- [64] T. Kaydanova, A. Miedaner, C. Curtis, J. Alleman, J. Perkins, D. Ginley, L. Sengupta, X. Zhang, S. He, L. Chiu, L. Sengupta, X. Zhang, S. He, L. Chiu, Direct inkjet printing of composite thin barium strontium titanate films, *Journal of Materials Research* 18 (12) (2003) 2820–2825.
- [65] C. P. Wen, Coplanar Waveguide: A Surface Strip Transmission Line Suitable for Nonreciprocal Gyromagnetic Device Applications, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 17 (12) (1969) 1087–1090.
- [66] X. U. Wang, Tunable microwave filters using ferroelectric thin films, Ph.D. thesis, University of Birmingham, United Kingdom (2009).
- [67] Z. Ma, A. J. Becker, P. Polakos, H. Huggins, J. Pastalan, H. Wu, K. Watts, Y. H. Wong, P. Mankiewich, RF Measurement Technique for Characterizing Thin Dielectric Films, *IEEE Transactions on Electron Devices* 45 (8) (1998) 1811–1816.
- [68] M. Nikfalazar, S. Member, C. Kohler, A. Wiens, S. Member, J. R. Binder, R. Jakoby, Beam Steering Phased Array Antenna With Fully Printed Phase Shifters Based

- on Low-Temperature Sintered BST-Composite Thick Films, *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* 26 (1) (2015) 70–72.
- [69] T. M. Stawski, W. J. C. Vjseelaar, O. F. Göbel, S. A. Veldhuis, B. F. Smith, D. H. A. Blank, J. E. Elshof, Influence of high temperature processing of sol gel derived barium titanate thin films deposited on platinum and strontium ruthenate coated silicon wafers, *Thin Solid Films* 520 (13) (2012) 4394–4401.
- [70] S. H. Xiao, W. F. Jiang, K. Luo, J. H. Xia, L. Zhang, Structure and ferroelectric properties of barium titanate films synthesized by solgel method, *Materials Chemistry and Physics* 127 (3) (2011) 420–425.
- [71] C. Diao, H. Liu, H. Zheng, Z. Yao, J. Iqbal, M. Cao, H. Hao, Enhanced energy storage properties of BaTiO₃ thin films by Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO₃ layers modulation, *Journal of Alloys and Compounds* 765 (2018) 362–368.
- [72] M. H. Frey, D. A. Payne, Synthesis and Processing of Barium Titanate Ceramics from Alkoxide Solutions and Monolithic Gels, *Chemistry of Materials* 7 (1) (1995) 123–129.
- [73] N.-T. Nguyen, Fabrication technologies, in: *Micromixers*, Viliam Andrew for Elsevier, 2012, pp. 113–161.
- [74] A. Teichler, J. Perelaer, U. S. Schubert, Inkjet printing of organic electronics-comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments, *Journal of Materials Chemistry C* 1 (10) (2013) 1910.
- [75] D. P. Birnie, Spin coating technique, in: *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Springer Science+Business Media New York, 2004.
- [76] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, *Journal of Applied Physics* 49 (7) (1978) 3993–3997.
- [77] T. Ohara, Y. Matsumoto, H. Ohashi, The film formation dynamics in spin coating, *Physics of Fluids A* 1 (12) (1989) 1949–1959.
- [78] P. C. Sukanek, A Model for Spin Coating with Topography, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (10) (1989) 3019–3026.
- [79] R. K. Yonkoski, D. S. Soane, Model for spin coating in microelectronic applications, *Journal of Applied Physics* 72 (2) (1992) 725–740.
- [80] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, Studies of spin-coated polymer films, *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C* 101 (2005) 174–201.

- [81] B. Derby, Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution, *Annual Review of Materials Research* 40 (1) (2010) 395–414.
- [82] C.-t. Chen, Inkjet Printing of Microcomponents : Theory , Design , Characteristics and Applications, in: *Features of Liquid Crystal Display Materials and Processes*, InTech, 2011.
- [83] R. Abbel, E. R. Meinders, Printing Technologies for Nanomaterials, in: *Nanomaterials for 2D and 3D Printing*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2017.
- [84] D. Jang, D. Kim, J. Moon, Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability, *Langmuir* 25 (5) (2009) 2629–2635.
- [85] D. Soltman, V. Subramanian, Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect, *Langmuir* 24 (5) (2008) 2224–2231.
- [86] S. Franssila, *Introduction to microfabrication*, John Wiley and Sons, Ltd, 2010.
- [87] C. Schneider, J. Snz, A. Watts, R. Street, E. Junction, Automated Photolithography Critical Dimension Controls In A Complex , Mixed Technology , Manufacturing Fab, *IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference*.
- [88] U. Schubert, Chemical modification of titanium alkoxides for sol gel processing, *Journal of Materials Chemistry* 15 (35-36) (2005) 3701.
- [89] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (4) (1988) 259–341.
- [90] D. Tripkovic, J. Vukmirovic, B. Bajac, N. Samardzic, E. Djurdjic, G. Stojanovic, V. V. Srdic, Inkjet patterning of in situ sol-gel derived barium titanate thin films, *Ceramics International* 42 (1) (2016) 1840–1846.
- [91] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Vol. 3, Academic press, 1990.
- [92] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* 389 (1997) 827–829.
- [93] S. Kumar, G. L. Messing, W. B. White, Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (3) (1993) 617–624.
- [94] M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex, *Journal of American Ceramic Society* 79 (11) (1996) 2847–2856.

- [95] D. Hennings, G. Rosenstein, H. Schreinemacher, Hydrothermal preparation of barium titanate from barium-titanium acetate gel precursors, *Journal of the European Ceramic Society* 8 (2) (1991) 107–115.
- [96] P. Durán, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, M. A. Bañares, C. Moure, Metal citrate polymerized complex thermal decomposition leading to the synthesis of BaTiO₃: Effects of the precursor structure on the BaTiO₃ formation mechanism, *Journal of Materials Chemistry* 11 (7) (2001) 1828–1836.
- [97] J. Vukmirovic, D. Tripkovic, B. Bajac, S. Kojic, G. M. Stojanovic, V. V. Srđić, Comparison of characteristics of barium titanate thin films prepared by inkjet printing and spin coating, *Processing and Application of Ceramics* 9 (3) (2015) 151–156.
- [98] A. Gajović, J. V. Pleština, K. Žagar, M. Plodinec, S. Šturm, M. Čeh, Temperature-dependent Raman spectroscopy of BaTiO₃ nanorods synthesized by using a template-assisted sol-gel procedure, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (3) (2013) 412–420.
- [99] B. Mojić-Lanté, R. Djenadic, V. V. Srđić, H. Hahn, Direct preparation of ultra-fine BaTiO₃ nanoparticles by chemical vapor synthesis, *Journal of Nanoparticle Research* 16 (9) (2014) 2618.
- [100] L. Huang, Z. Chen, J. D. Wilson, S. Banerjee, R. D. Robinson, I. P. Herman, R. Laibowitz, S. O'Brien, Barium titanate nanocrystals and nanocrystal thin films: Synthesis, ferroelectricity, and dielectric properties, *Journal of Applied Physics* 100 (3) (2006) 034316.
- [101] M. Yashima, T. Hoshina, D. Ishimura, S. Kobayashi, W. Nakamura, T. Tsurumi, S. Wada, Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 98 (1) (2005) 014313.
- [102] E. Hamada, W.-S. Cho, K. Takayanagi, Nanotwins in BaTiO₃ nanocrystals, *Philosophical Magazine A* 77 (5) (1998) 1301–1308.
- [103] P. C. Joshi, S. B. Krupanidhi, Structural and electrical studies on rapid thermally processed ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by metallo-organic solution deposition, *Journal of Applied Physics* 72 (12) (1992) 5827–5833.
- [104] F. M. Pontes, D. S. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, E. M. Santos, S. Mergulhão, A. Chiquito, P. S. Pizani, F. Lanciotti, T. M. Boschi, J. A. Varela, Influence of Ca concentration on the electric, morphological, and structural properties of (Pb,Ca)TiO₃ thin films, *Journal of Applied Physics* 91 (10) (2002) 6650–6655.
- [105] X. Deng, J. Huang, W. Cai, C. Fu, D. Guo, Effect of annealing temperature on properties of barium zirconium titanate thin films deposited by sol-gel method, *Integrated Ferroelectrics* 140 (1) (2012) 42–48.

- [106] Y. Wu, J.-g. Wan, C. Huang, Y. Weng, S. Zhao, J.-m. Liu, G. Wang, Strong magnetoelectric coupling in multiferroic $\text{bifeo}_3\text{-pb}(\text{zr}_{0,52}\text{ti}_{0,48})\text{o}_3$ composite films derived from electrophoretic deposition, *Applied Physics Letters* 93 (19) (2008) 192915.
- [107] R. Thomas, V. K. Varadan, S. Komarneni, D. C. Dube, Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol-gel derived ferroelectric barium titanate thin films, *Journal of Applied Physics* 90 (3) (2001) 1480.
- [108] A. Everhardt, Novel phases in ferroelectric BaTiO_3 thin films: Enhanced piezoelectricity and low hysteresis, Ph.D. thesis, University of Groningen (2017).
- [109] D. J. R. Appleby, N. K. Ponon, K. S. K. Kwa, S. Ganti, U. Hannemann, P. K. Petrov, N. M. Alford, A. O. Neill, Ferroelectric properties in thin film barium titanate grown using pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics* 116 (12) (2014) 124105.
- [110] M. Dawber, Physics of thin-film ferroelectric oxides, *Reviews of Modern Physics* 77 (4) (2005) 1083–1130.
- [111] S. U. Adikary, H. L. W. Chan, Dielectric dispersion and tunability of sol-gel derived $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films, *Journal of Materials Science* 39 (1) (2004) 6523–6528.
- [112] F. M. Pontes, M. T. Escote, C. C. Escudeiro, E. R. Leite, E. Longo, A. J. Chiquito, P. S. Pizani, J. A. Varela, Characterization of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique, *Journal of Applied Physics* 96 (8) (2004) 4386.
- [113] V. Buscaglia, S. Tripathi, V. Petkov, M. Dapiaggi, M. Deluca, A. Gajović, Y. Ren, Average and local atomic-scale structure in $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.10, 0.20, 0.40$) ceramics by high-energy x-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (6) (2014) 065901.
- [114] Y. Lin, G. Wu, N. Qin, D. Bao, Structure, dielectric, ferroelectric, and optical properties of $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{-xBa}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films* 520 (7) (2012) 2800–2804.
- [115] A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 284–288.
- [116] X. Deng, J. Huang, W. Cai, C. Fu, D. Guo, Effect of annealing temperature on properties of barium zirconium titanate thin films deposited by sol-gel method, *Integrated Ferroelectrics* 140 (1) (2012) 42–48.

- [117] S. Engelhardt, C. Molin, S. Gebhardt, S. Fahler, K. Nielsch, R. Huhne, BaZr_xTi_{1-x}O₃ Epitaxial Thin Films for Electrocaloric Investigations, *Energy Technology* 6 (8) (2018) 1526–1534.
- [118] B. Derby, Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing, *Engineering* 1 (1) (2015) 113–123.