



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
INŽENJERSTVO MATERIJALA



Sinteza, mikrostruktura i funkcionalna
karakterizacija multiferoičnih $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$
višeslojnih tankih filmova

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori:
prof. dr Vladimir V. Srdić
prof. dr Željka Cvejić

Kandidat:
Branimir Bajac

Novi Sad, 2017.

UNIVERZITET U NOVOM SADU

TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Branimir Bajac
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Vladimir V. Srdić, redovni profesor dr Željka Cvejić, vanredni profesor
Naslov rada: NR	Sinteza, mikrostruktura i funkcionalna karakterizacija multiferoičnih BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ višeslojnih tankih filmova
Jezik publikacije: JP	Srpski
Jezik izvoda: JI	srp. / eng.
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2017
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	6 poglavlja / 106 stranice / 65 slika / 4 tabele/ 78 referenci
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Sol-gel sinteza, tanki višeslojni filmovi, multiferoici, dielektrične osobine, feroelektrične osobine, magnetne osobine
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakluteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	24.03.2016.

Kroz istoriju, otkrivanje novih materijala i njihovog dizajna dovelo je do tehnoloških revolucija. U prošlom veku, novi materijali naprednih svojstava uveli su elektronske uređaje u svakodnevni život čoveka. Industrija mikročipova predstavlja ogroman deo svetskog tržišta, i traži neprestan razvoj da bi pružila bolje proizvode potrošačima. Početkom ovog veka, nova grupa materijala, pod nazivom *multiferoici*, privukla je pažnju naučno-istraživačkog društva u svetu. Ovi materijali poseduju jedinstvenu karakteristiku da istovremeno ispoljavaju više od jedne feroične osobine (feroelektričnost, feromagnetizam, feroelastičnost), a što je još važnije, mogu da ostvare interakciju među njima. Naime, magnetizacija multiferoika se može postići primenom spoljašnjeg električnog polja, a takođe se mogu i polarisati primenom spoljašnjeg magnetnog polja. Ovo vrlo interesantno svojstvo otvara potencijalnu primenu u oblasti hibridne računarske memorije, senzora, aktuatora, i dr. Sredinom prošlog veka, jednofazni multiferoici su prvi privukli pažnju, ali poselndnjih godina, kompozitni multiferoici su pokazali bolje rezultate u pogledu funkcionalnih karakteristika. Trend minijaturizacije je takođe prisutan u ovoj oblasti, stoga su multiferoični tanki filmovi vrlo atraktivni u istraživačkih krugovima ne samo zbog niske potrošnje električne energije, malog utroška materijala i malih dimenzija, već i zbog dobre magnetoelektrične interakcije.

Glavni cilj ove doktorske disertacije je bio određivanje optimalnog procesa sinteze/depozicije, i vršenje strukturne i funkcionalne karakterizacije multiferoičnih višeslojnih tankih filmova, sačinjenih od naizmenično deponovanih feroelektričnih $BaTiO_3$ i fero/ferimagnetnih $NiFe_2O_4$ slojeva (uglavnom na silicijumskim supstratima sa slojem platine). Različite strukture slojeva dizajnirane su u cilju određivanja optimalne, koja bi dala najviše vrednosti magnetoelektričnog efekta.

U prvom koraku, sintetisani su stabilni solovi/rastvori prekursora, veličine čestica od nekoliko nanometara, reoloških karakteristika pogodnih za depoziciju tehnikama iz tečne faze. Višeslojni filmovi su dobijeni "spin" procesom nanošenja, pri čemu je termički tretman svakog sloja na 500 °C bio neophodan radi potpunog otparavanja zaostalog rastvarača. Filmovi bez pukotina, ukupne debljine ispod 1 μm, uniformne debljine sloja (60 nm sloj BaTiO₃ i 40 nm sloj NiFe₂O₄) i ravne površine mogu biti dobijeni sinterovanjem u temperaturnom opsegu od 750 do 900 °C. Strukturna karakterizacija je potvrdila sistem bez prisustva sekundarnih faza, sačinjen od perovskitnog BaTiO₃ i spinelnog NiFe₂O₄. Dielektrična merenja su bila u saglasnosti sa mikrostrukturnom analizom, i vrednostima dielektrične konstante tipične za nanostrukturni sistem, niske vrednosti dielektričnih gubitaka i male provodljivosti. Uticaj međuslojne polarizacije, koja nalikuje Debajeovoj relaksaciji, izražena kroz povećanje dielektrične konstante uspod 100 kHz, bio je jači u nižoj frekventnoj regiji na povišenim temperaturama usled termičke aktivacije nosilaca naelektrisanja u feritnoj fazi. Samo čist BaTiO₃ film je pokazao slab feroelektrični histerezis nepotpune saturacije, malo više polarizacije filma sinterovanog na 900 °C usled ogrubljanja strukture. Međuslojni efekti su takođe primećeni kod feroelektričnih merenja na sobnoj temperaturi, sa izraženijim prisustvom kada se primeni jače električno polje. Na osnovu dielektričnih i feroelektričnih merenja, zaključeno je da film sa debljim titanatnim i tanjim feritnim slojevima ima najverovatnije najbolji dizajn slojeva. Magnetne histerezisne petlje su snimljene na sobnoj temperaturi za čiste NiFe₂O₄ filmove i višeslojne filmove. Analizom višeslojnih filmova različitog dizajna slojeva, pretpostavljeno je da zatezanje nastalo mehaničkom interakcijom između titanatnih i feritnih slojeva jeste prisutno, i da raste sa povećanjem broja kontaktnih površina, stoga film sa tanjim titanatnim i feritnim slojevima verovatno predstavlja najbolji izbor sa aspekta magnetnih osobina.

Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO predsednik:	dr Goran Stojanović, redovni profesor, Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Novom Sadu
član/mentor:	dr Vladimir V. Srdić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu
član/mentor:	dr Željka Cvejić, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
član:	
član:	dr Marija Milanović, docent, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu
	dr Ivan Stijepović, naučni saradnik, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF TECHNOLOGY NOVI SAD

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	Branimir Bajac
Mentor: MN	Dr Vladimir V. Srdić, full professor Dr Željka Cvejić, associate professor
Title: TI	Synthesis, microstructure and functional characterization of multiferroic BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ multilayered thin films
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	eng. / srp.
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2017
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	6 chapters / 106 pages / 65 figures / 4 tables/ 78 references
Scientific field SF	Chemical-Technological sciences
Scientific discipline SD	Material science
Subject, Key words SKW	Sol-gel synthesis, thin multilayered films, multiferroics, dielectric properties, ferroelectric properties, magnetic properties
UC	
Holding data: HD	Library of faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Note: N	None
Abstract: AB	

Through history, discovery of new materials and material design have led to technological revolutions. In the last century, new materials with advanced properties have introduced electronic devices in our everyday lives. Microchip industry represents one huge part of world market, and needs constant development to provide better products to consumers. In the beginning of this century, a novel group of materials, called *multiferroics*, have attracted close attention of research society around the world. These materials have a unique property to express more than one ferroic property simultaneously (feroelectricity, ferromagnetism, ferroelasticity), and more important, to achieve coupling between them. Namely, magnetization of multiferroic may be changed with application of external electric field, and they can be polarized with application of the external magnetic field. This is a very interesting property that opens the potential applications in fields of hybrid computer memory, sensors, actuators, etc. In the middle of last century, single phase multiferroics were the first to trigger interest in this special property, but in recent years, composite multiferroics have shown more promising results in terms of functional properties. The trend of miniaturization is also present in this field, so multiferroic thin films are very attractive for research not only because of low power and material consumption or small size, but also because of strong magnetoelectric coupling.

The main goal of this thesis was to determine optimal synthesis/deposition process, and perform structural and functional characterization of multiferroic multilayer thin films, composed of ferroelectric BaTiO₃ and ferro/ferrimagnetic NiFe₂O₄ layers in alternating order (mostly on platinum coated silicon substrates). Different layer structures were designed in order to find optimal one which could show

the strongest magnetoelectric effect.

In the first step, stable precursor sols/solutions were synthesized, with particle size of a few nanometres, and rheological properties suitable for solution deposition. The multilayered thin films were obtained by spin coating and thermal treatment of each layer on 500 °C was necessary in order to completely evaporate traces of residual solvents. Crack free films with overall thickness below 1 µm, uniform single layer thickness (60 nm of BaTiO₃ layer and 40 nm of NiFe₂O₄) and flat surface can be obtained by sintering in temperature range from 750 to 900 °C. Structural characterization confirmed that secondary phase free system with microstructure on nanometer scale was obtained, composed of perovskite BaTiO₃ and spinel NiFe₂O₄. Dielectric measurements were in agreement with microstructural characterization, showing the values of dielectric constant typical for nanostructured system, low values of dielectric losses and low conductivity. The influence of interfacial polarization, resembling Debye behavior, expressed as a rise of dielectric constant below 100 kHz, was stronger in lower frequency range on higher temperatures due to thermal activation of mobile charge carriers in ferrite phase. Only the pure BaTiO₃ films showed weak unsaturated ferroelectric hysteresis loops, with slightly higher polarization of films sintered on 900 °C due to coarsening of the structure. The interface effects were also detected in ferroelectric measurements on room temperatures, showing increased presence when higher field is applied. Regarding dielectric and ferroelectric characterization, it was concluded that the multilayered films with thick titanate and thin ferrite layers may probably have the most promising layer design. Magnetic hysteresis loops were recorded on room temperatures for the pure NiFe₂O₄ and multilayers films. By analysis of different layer design of multilayers, it was assumed that mechanical straining between the ferrite and titanate layers may be present, and increases with the number of contact surfaces, thus the films with thinner titanate and ferrite layers may probably have the best layer design from aspect of magnetic properties.

Accepted on Senate on: AS	24.03.2016.
Defended: DE	

Thesis Defend Board: DB	
President:	dr Goran Stojanović, full professor, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad
member/mentor:	dr Vladimir V. Srdić, full professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
member/mentor:	dr Željka Cvejić, associate professor, Faculty of Natural Sciences, University of Novi Sad
member:	dr Marija Milanović, assistant professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
member:	dr Ivan Stijepović, research fellow, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad

Želeo bih da se zahvalim mentoru, profesoru Vladimiru Srdiću, na pruženoj mogućnosti da budem deo njegove naučno-istraživačke grupe. Zahvaljujući njegovom ogromnom zalaganju i trudu, bila je privilegija i zadovoljstvo raditi ovaj posao u zdravom okruženju, i steći veštine ne samo u oblasti nauke, već i mnogo šire. Njegov način rada i rezonovanje je učinilo da volim svoj posao i radim ga sa zadovoljstvom svaki dan pored brojnih prepreka koje sam sretao. Takođe, mnogo sam zahvalan i dr Željki Cvejić, profesorici sa Prirodno-matematičkog fakulteta, drugom mentoru moje disertacije, na svim savetima tokom zajedničkih istraživanja i izrade doktorske disertacije, kao i njenim cenjenim saradnicima

Veliku zahvalnost dugujem i ostalim kolegama sa Univerziteta u Novom Sadu. Vrlo bitan deo električnih merenja rađen je u saradnji sa grupom profesora Gorana Stojanovića, sa fakulteta Tehničkih nauka. Sati provedeni u njihovim laboratorijama uz mnogo diskusije i istraživanja bili su od ogromne koristi za moju disertaciju. Ispitivanja morfologije površine filmova mikroskopijom atomskih sila rađene su u saradnji sa profesorom Brankom Škorićem, sa fakulteta Tehničkih nauka, kome sam vrlo zahvalan za pruženu mogućnost i pomoć njegovih saradnika.

Značajnu pomoć u ispitivanju feroelektričnih osobina imao sam od kolega sa Instituta za Multidisciplinarna Istraživanja u Beogradu, od profesorice Biljane Stojanović i njenih saradnika.

Magnetna merenja sam imao mogućnost da uradim prilikom dva boravak, preko Coimbra Group stipendija i kratke istraživačke misije projekta COST IC1208, na Univerzitetu "Al. I. Cuza" u Jašiju, Rumunija, u grupi profesorice Liliane Mitoseriu. Profesorici sam iskreno zahvalan za gostoprimstvo i veliku pomoć oko interpretacije rezultata. Deo električnih merenja je rađen u Litvaniji, na univerzitetu u Vilniusu, na fakultetu za Fiziku, u saradnji sa profesorom Jurasom Banisom, gde mi je bilo veliko zadovoljstvo i poučno iskustvo raditi sa vrhunskim stručnjacima u oblasti električnih merenja.

Ova disertacije ja proizašla iz saradnje sturčnjaka iz oblasti inženjerstva materijala, fizike, i elektrotehnike, gde su problemi sagledavani i rešavani iz različitih uglova, kroz drugačiji pristup i način rezonovanja, što po mom skromnom mišljenju predstavlja primer multidisciplinarnog pristupa. Ono što je neophodno za ovakav rad su korektni i zdravi međuljudski odnosi, što je možda i najbitniji aspekt u okviru mog rada prethodnih 5 godina. Za to vreme nisam stekao smo kolege već i prijatelje. Neizmerno sam zahvalan dragim kolegama: Jeleni Vukmirović na zajedničkom radu od prvog dana doktorskih studija, Ivanu Stijopoviću za sve korisne tehnički i naučne savete, Elviri Đurđić na mnogobrojnim analizama Ramanovom spektroskopijom i Nataši Samardžić na intenzivnoj saradnji u oblasti električnih merenja i otvaranje novih smerova istraživanja. Posebno poštovanje i zahvalnost želim da ukažem Milošu Bokorovu za brojne komplikovane analize poprečnih preseka tankih filmova elektronskom mikroskopijom.

Veliko hvala mojoj supruzi Jeleni na svojoj pruženoj podršci.

Poslednji u nizu, a prvi u mom životu, imaju zahvalnost moji roditelji na svemu što su me naučili, na strpljenju i ljubavi koje mi nikada nije falilo.

Mojoj Eleonori.

Sadržaj

Slike	iii
Tabele	vi
Izvod	vii
Abstract	ix
1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1 Feroelektrici	4
2.2 Feromagnetici i ferimagnetici	9
2.2.1 Materijali spinelne strukture	12
2.3. Multiferoični materijali	13
2.3.1. Jednofazni multiferoici	14
2.3.2. Višefazni multiferoici	15
2.3.3 Tanki multiferoični filmovi	17
2.4 Tehnike dobijanja višeslojnih tankih filmova	19
2.4.1 "Spin" depozicija	20
2.4.2 "Dip" depozicija	20
2.4.3 Rast iz rastvora	21
3. Eksperimentalni deo	22
3.1 Sinteza polaznih rastvora/solova	22
3.1.1 Sinteza titanatnog prekursora	23
3.1.2 Sinteza feritnog prekursora na bazi vodenog rastvora	25
3.1.3 Sinteza feritnog prekursora na bazi metoksietanolnog rastvora	25
3.2 Odabir metode deponovanja	26
3.2.1 Deponovanje BT/NF filmova kombinacijom tehnike rasta i dip tehnike	27
3.2.2 Deponovanje BT/NF filmova dip tehnikom	29
3.2.3 Deponovanje BT/NF filmova spin tehnikom	30

3.3 Priprema višeslojnih BT/NF filmova.....	33
3.4 Metode strukturne karakterizacije.....	35
3.4.1 Rendgenska strukturna analiza.....	35
3.4.2 Ramanova spektroskopija.....	36
3.4.3 Elektronska mikroskopija.....	36
3.4.4 Mikroskopija atomskih sila.....	37
3.4.5 Nanoindentacija.....	37
3.5 Metode ispitivanja dielektričnih i feroelektričnih svojstava.....	37
3.5.1 Ispitivanje dielektričnih svojstava interdigitalnim elektrodama.....	38
3.5.2 Ispitivanje dielektričnih svojstava uzoraka platina/film/srebrna pasta.....	39
3.5.3 Ispitivanje dielektričnih svojstava uzoraka platina/film/zlato.....	40
3.5.4 Ispitivanje feroelektričnih svojstava uzoraka platina/film/zlato.....	41
3.6 Metode ispitivanja magnetnih svojstava.....	41
4. Rezultati.....	44
4.1 Strukturna karakterizacija.....	44
4.1.1 Strukturna karakterizacija BaTiO ₃ filmova.....	45
4.1.2 Strukturna karakterizacija NiFe ₂ O ₄ filmova.....	51
4.1.3 Strukturna karakterizacija višeslojnih BT/NF filmova.....	54
4.2 Dielektrična svojstva.....	61
4.2.1 Dielektrična svojstva BT filmova.....	61
4.2.2 Dielektrična svojstva višeslojnih BT/NF filmova.....	64
4.3 Feroelektrična svojstva.....	70
4.3.1 Feroelektrična svojstva BT filmova.....	70
4.3.2 Feroelektrična svojstva višeslojnih BT/NF filmova.....	72
4.4 Magnetna svojstva.....	77
4.4.1 Magnetna svojstva NF filmova.....	78
4.4.2 Magnetna svojstva višeslojnih BT/NF filmova.....	80
5. Diskusija.....	86
5.1. Interakcije kod višeslojnih filmova - dielektrična merenja.....	86
5.2. Interakcije kod višeslojnih filmova - feroelektrična merenja.....	90
5.3. Interakcije kod višeslojnih filmova - magnetna merenja.....	92
5.4. Primena višeslojnih multiferoičnih BT/NF filmova.....	95
6. Zaključci.....	97

Reference 100

Slike

Slika 2.1.	Histerezisna petlja feroelektrika.....	5
Slika 2.2.	Pojava napona pri izlaganju piezoelektrika mehaničkom opterećenju.....	6
Slika 2.3.	Perovskitna jedinična ćelija.....	7
Slika 2.4.	Kristalne forme BaTiO ₃ pri različitim temperaturama.....	8
Slika 2.5.	Histerezisna petlja magnetnih materijala.....	9
Slika 2.6.	Spinski i orbitalni magnetni momenat.....	10
Slika 2.7.	Usmerenje magnetnih dipola kod fero-, antifero- i ferimagnetnih materijala.....	11
Slika 2.8.	Šematski prikaz kristalne jedinične ćelije AB ₂ O ₄ spinelne strukture.....	12
Slika 2.9.	Tipovi multiferoičnih kompozita: a) 0-3, b) 2-2, c) 1-3 struktura.....	15
Slika 2.10.	Šematski prikaz procesa "spin" depozicije.....	20
Slika 2.11.	Šematski prikaz procesa "dip" depozicije.....	20
Slika 2.12.	Šematski prikaz dobijanja procesa rastom iz rastvora.....	21
Slika 3.1.	Viskozitet titanatnog sola.....	24
Slika 3.2.	Rasodela veličine čestica titanatnog sola po zapremini.....	24
Slika 3.3.	Viskozitet feritnog rastvora	26
Slika 3.4.	Zapreminska rasodela veličine čestica feritnog sola.....	26
Slika 3.5.	Šematski prikaz procesa depozicije feritnog filma rastom u rastvoru.....	28
Slika 3.6.	Poprečni presek (a) i površina (b,c,d) feritnog filma deponovanog na staklenom supstratu tehnikom rasta iz rastvora.....	28
Slika 3.7.	Titanatni film od 5 slojeva dobijen dip tehnikom i kalcinisan na 500 °C.....	29
Slika 3.8.	Površina (a) i poprečni prese (b) B ₁ N ₁ 6 kalcinisanog na 500 °C.....	30
Slika 3.9.	Uticaj površinskog napona i viskoziteta na sloj deponovanog filma pri spin procesu depozicije.....	32
Slika 3.10.	Poprečni presek (a) i površina (b) uzorka B ₆ N ₆ 12 na Si sinterovan na 750 °C, 30 min.....	32
Slika 3.11.	Šematski prikaz različitih geometrija višeslojnih filmova (B ₁ N ₁ 12, B ₂ N ₂ 12, B ₃ N ₃ 12, B ₃ N ₁ 12, B ₁ N ₁ 3, B ₃ N ₃ 9, i B ₃ N ₁ 11).....	34
Slika 3.12.	Šematski prikaz površine (a) i poprečnog preseka (b) interdigitalnog kondenzatora i izrađen uzorak (c).....	38
Slika 3.13.	Šematski prikaz uzorka Pt/BaTiO ₃ /srebrna pasta (a) i izrađen uzorak (b).....	41

Slika 3.14.	Uzorak konstrukcije Pt/BaTiO ₃ /Au (a), uvećana elektroda (b) i povezivanje sa mikropozicionerima (c).....	42
Slika 4.1.	Difraktogram uzorka BT5 na silicijumu sinterovanog na 750 °C.....	42
Slika 4.2.	Difraktogram BT5 filma na Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt supstratu sinterovanom na 750 i 900 °C.....	46
Slika 4.3.	Raman spektri BT5 filma na Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt supstratu sinterovanog na 750 i 900 °C.....	47
Slika 4.4.	SEM mikrografi film BT3 na silicijumu i filma BT5 na Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt supstratu sa zlatnom gornjom elektrodom sinterovanih na 750 °C.....	48
Slika 4.5.	Krive identacije BT5 filma sinterovanog na: a) 750 °C i b) 900 °C.....	49
Slika 4.6.	AFM topografija BT5 flmova sinterovanih na 750, 900 i 1050 °C, 30 minuta.....	50
Slika 4.7.	Difraktogrami BT5 flmova sinterovanih na 750, 900 i 1050 °C, 30 minuta.....	51
Slika 4.8.	Difraktogram NF6 filma sinterovanog na 750 °C, 30 minuta.....	52
Slika 4.9.	Raman spektar NF6 filma sinterovanog na 750 °C, 30 minuta.....	53
Slika 4.10.	SEM mikrografi površine (a) i poprečnog preseka (b) NF6 flima sinterovanog na 750 °C.....	53
Slika 4.11.	Difraktogrami višeslojnih B ₁ N ₁₂ filmova na silicijumu sinterovanih na temperaturama od 600 °C do 900 °C.....	55
Slika 4.12.	Difraktogrami uzorka B ₁ N ₁₂ na Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt supstratu sinterovanih na 750 i 900 °C.....	56
Slika 4.13.	Difraktogrami uzorka B ₁ N ₁₂ filmova na alumina supstratu sinterovani na 750 i 900 °C.....	57
Slika 4.14.	Difraktogrami višeslojnih filmova sa slojevima različite debljine.....	58
Slika 4.15.	Raman spektri uzorka višeslojnih filmova sa slojevima različite debljine.....	58
Slika 4.16.	TEM mikrografi B ₁ N ₁₀ filma sinterovanog na 500 °C (a i c) i HRTEM mikrografi feritnog (b) i titanatnog (d) sloja.....	59
Slika 4.17.	STEM analiza elementarnog sastava poprečnog preseka uzorka B ₁ N ₁₀	60
Slika 4.18.	Dizajn troslojnog BT3 i višeslojnih B ₁ N ₃ , B ₃ N ₉ i B ₃ N ₁₁ filmova.....	62
Slika 4.19.	Dielektrična konstanta, dielektrični gubici i provodljivost BT3 filmova sinterivanih na 750 (a,b,c) i 900 °C (d,e,f).....	63
Slika 4.20.	Dielektrična konstanta, dielektrični gubici i provodljivost B ₁ N ₃ filmova sinterovanih na 750 (a,b,c) i 900 °C (d,e,f).....	65
Slika 4.21.	Dielektrična konstanta, dielektrični gubici i provodljivost B ₃ N ₃₋₉ (a,b,c) i B ₃ N ₁₋₁₁ (d,e,f) filmova sinterovanih na 750 °C.....	68

Slika 4.22. Poređenje provodljivosti čistog BT3 filma sa provodljivošću višeslojnih B_1N_13 , B_3N_39 i B_3N_11 filmova na različitim temperaturama.....	69
Slika 4.23. Uticaj rezonancije na dielektrična merenja na sobnoj temperaturi za BT i BT/NF filmove.....	70
Slika 4.24. Zavisnost polarizacije od jačine električnog polja $BaTiO_3$ filmaova (BT3) sinterovanih na 750 i 900 °C.....	72
Slika 4.25. Zavisnost polarizacije od jačine električnog polja B_1N_13 filma sinterovanog na 750 °C.....	74
Slika 4.26. Zavisnost polarizacije od električnog polja uzoraka B_3N_39 (a,b) i B_3N_11 (c,d) sinterovanih na 750 °C.....	74
Slika 4.27. Uticaj primenjenog napona na P-E krive $BaTiO_3$ filma na 750 °C (a,b,c) i 900 °C (d,e,f) pri 500 Hz, 1 kHz i 10 kHz.....	76
Slika 4.28. Uticaj primenjenog napona na P-E krive pri 500 Hz, 1 kHz i 10 kHz uzoraka B_3N_39 (a,b,c) i B_3N_11 (d,e,f) sinterovane na 750 °C.....	77
Slika 4.29. Zavisnost magnetizacije (M) od jačine magnetnog polja (H) filmova nikl ferita.....	79
Slika 4.30. Poređenje magnetnih svojstava filmova sinterovanih na 750 °C i na 900 °C.....	81
Slika 4.31. Poređenje magnetnih svojstava filmova sinterovanih na 750 °C i na 900 °C (magnetna svojstva višeslojnih filmova su izražene u odnosu na sadržaj feritne faze).....	82
Slika 4.32. Poređenje magnetizacije višeslojnih filmova sinterovanih na 750 °C i 900 °C.....	83
Slika 4.33. Poređenje M_r i H_c uzoraka sinterovanih na 750 °C i 900 °C.....	84
Slika 5.1. Šematski prikaz međuslojne polarizacije u funkciji temperature i frekvencije.....	87
Slika 5.2. Šematski prikaz nagomilavanja naelektrisanja na granici zrna u $NiFe_2O_4$ i na titanat/ferit kontaktnoj površini.....	87
Slika 5.3. Poređenje polarizacije pri E_{max} ispitivanih uzoraka.....	91
Slika 5.4. Poređenje zaostale polarizacije (P_r) ispitivanih uzoraka.....	91
Slika 5.5. Magnetizacija u funkciji jačine polja za filmove sinterovane na 750 °C (a) i 900 °C (b).....	94
Slika 5.6. Uticaj temperature na magnetizaciju $NiFe_2O_4$ i BT/NF višeslojnih filmova.....	95

Tabele

Tabela 2.1	Vrednosti α_{ME} laminarnih kompozita.....	17
Tabela 2.2	Pregled vrednosti ME efekta kod tankih višeslojnih filmova.....	18
Tabela 3.1	Karakteristike BT, NF i višeslojnih filmova.....	35
Tabela 4.1.	Mehanička svojstva BT5 filmova sinterovanih na 750 i 900 °C.....	49

Izvod

Kroz istoriju, otkrivanje novih materijala i njihovog dizajna dovelo je do tehnoloških revolucija. U prošlom veku, novi materijali naprednih svojstava uveli su elektronske uređaje u svakodnevni život čoveka. Industrija mikročipova predstavlja ogroman deo svetskog tržišta, i traži neprestan razvoj da bi pružila bolje proizvode potrošačima. Početkom ovog veka, nova grupa materijala, pod nazivom *multiferoici*, privukla je pažnju naučno-istraživačkog društva u svetu. Ovi materijali poseduju jedinstvenu karakteristiku da istovremeno ispoljavaju više od jedne feroične osobine (feroelektričnost, feromagnetizam, feroelastičnost), a što je još važnije, mogu da ostvare interakciju među njima. Naime, magnetizacija multiferoika se može postići primenom spoljašnjeg električnog polja, a takođe se mogu i polarisati primenom spoljašnjeg magnetnog polja. Ovo vrlo interesantno svojstvo otvara potencijlanu primenu u oblasti hibridne računarske memorije, senzora, aktuatora, i dr. Sredinom prošlog veka, jednofazni multiferoici su prvi privukli pažnju, ali poselndjih godina, kompozitni multiferoici su pokazali bolje rezultate u pogledu funkcionalnih karakteristika. Trend minijaturizacije je takođe prisutan u ovoj oblasti, stoga su multiferoični tanki filmovi vrlo atraktivni u istraživačkih krugovima ne samo zbog niske potrošnje električne energije, malog utroška materijala i malih dimenzija, već i zbog dobre magnetoelektrične interakcije.

Glavni cilj ove doktorske disertacije je bio određivanje optimalnog procesa sinteze/depozicije, i vršenje strukturne i funkcionalne karakterizacije multiferoičnih višeslojnih tankih filmova, sačinjenih od naizmenično deponovanih feroelektričnih BaTiO_3 i fero/ferimagnetnih NiFe_2O_4 slojeva (uglavnom na silicijumskim supstratima sa slojem platine). Različite strukture slojeva dizajnirane su u cilju određivanja optimalne, koja bi dala najviše vrednosti magnetoelektričnog efekta.

U prvom koraku, sintetisani su stabilni solovi/rastvori prekursora, veličine čestica od nekoliko nanometara, reoloških karakteristika pogodnih za depoziciju tehnikama iz tečne faze. Višeslojni filmovi su dobijeni "spin" procesom nanošenja, pri čemu je termički tretman svakog sloja na $500\text{ }^\circ\text{C}$ bio

neophodan radi potpunog otparavanja zaostalog rastvarača. Filmovi bez pukotina, ukupne debljine ispod 1 μm , uniformne debljine sloja (60 nm sloj BaTiO_3 i 40 nm sloj NiFe_2O_4) i ravne površine mogu biti dobijeni sinterovanjem u temperaturnom opsegu od 750 do 900 $^\circ\text{C}$. Strukturna karakterizacija je potvrdila sistem bez prisustva sekundarnih faza, sačinjen od perovskitnog BaTiO_3 i spinelnog NiFe_2O_4 . Dielektrična merenja su bila u saglasnosti sa mikrostrukturnom analizom, i vrednostima dielektrične konstante tipične za nanostrukturni sistem, niske vrednosti dielektričnih gubitaka i male provodljivosti. Uticaj međuslojne polarizacije, koja nalikuje Debajeovoj relaksaciji, izražena kroz povećanje dielektrične konstante uspod 100 kHz, bio je jači u nižoj frekventnoj regiji na povišenim temperaturama usled termičke aktivacije nosilaca naelektrisanja u feritnoj fazi. Samo čist BaTiO_3 film je pokazao slab feroelektrični histerezis nepotpune saturacije, malo više polarizacije filma sinterovanog na 900 $^\circ\text{C}$ usled ogrubljenja strukture. Međuslojni efekti su takođe primećeni kod feroelektričnih merenja na sobnoj temperaturi, sa izraženijim prisustvom kada se primeni jače električno polje. Na osnovu dielektričnih i feroelektričnih merenja, zaključeno je da film sa debljim titanatnim i tanjim feritnim slojevima ima najverovatnije najbolji dizajn slojeva. Magnetne histerezisne petlje su snimljene na sobnoj temperaturi za čiste NiFe_2O_4 filmove i višeslojne filmove. Analizom višeslojnih filmova različitog dizajna slojeva, pretpostavljeno je da zatezanje nastalo mehaničkom interakcijom između titanatnih i feritnih slojeva jeste prisutno, i da raste sa povećanjem broja kontaktnih površina, stoga film sa tanjim titanatnim i feritnim slojevima verovatno predstavlja najbolji izbor sa aspekta magnetnih osobina.

Abstract

Through history, discovery of new materials and material design have led to technological revolutions. In the last century, new materials with advanced properties have introduced electronic devices in our everyday lives. Microchip industry represents one huge part of world market, and needs constant development to provide better products to consumers. In the beginning of this century, a novel group of materials, called *multiferroics*, have attracted close attention of research society around the world. These materials have a unique property to express more than one ferroic property simultaneously (feroelectricity, ferromagnetism, ferroelasticity), and more important, to achieve coupling between them. Namely, magnetization of multiferroic may be changed with application of external electric field, and they can be polarized with application of the external magnetic field. This is a very interesting property that opens the potential applications in fields of hybrid computer memory, sensors, actuators, etc. In the middle of last century, single phase multiferroics were the first to trigger interest in this special property, but in recent years, composite multiferroics have shown more promising results in terms of functional properties. The trend of miniaturization is also present in this field, so multiferroic thin films are very attractive for research not only because of low power and material consumption or small size, but also because of strong magnetoelectric coupling.

The main goal of this thesis was to determine optimal synthesis/deposition process, and perform structural and functional characterization of multiferroic multilayer thin films, composed of ferroelectric BaTiO₃ and ferro/ferrimagnetic NiFe₂O₄ layers in alternating order (mostly on platinum coated silicon substrates). Different layer structures were designed in order to find optimal one which could show the strongest magnetoelectric effect.

In the first step, stable precursor sols/solutions were synthesized, with particle size of a few nanometres, and rheological properties suitable for solution deposition. The multilayered thin films were obtained by spin coating and thermal treatment of each layer on 500 °C was necessary in order to

completely evaporate traces of residual solvents. Crack free films with overall thickness below 1 μm , uniform single layer thickness (60 nm of BaTiO_3 layer and 40 nm of NiFe_2O_4) and flat surface can be obtained by sintering in temperature range from 750 to 900 $^\circ\text{C}$. Structural characterization confirmed that secondary phase free system with microstructure on nanometer scale was obtained, composed of perovskite BaTiO_3 and spinel NiFe_2O_4 . Dielectric measurements were in agreement with microstructural characterization, showing the values of dielectric constant typical for nanostructured system, low values of dielectric losses and low conductivity. The influence of interfacial polarization, resembling Debye behavior, expressed as a rise of dielectric constant below 100 kHz, was stronger in lower frequency range on higher temperatures due to thermal activation of mobile charge carriers in ferrite phase. Only the pure BaTiO_3 films showed weak unsaturated ferroelectric hysteresis loops, with slightly higher polarization of films sintered on 900 $^\circ\text{C}$ due to coarsening of the structure. The interface effects were also detected in ferroelectric measurements on room temperatures, showing increased presence when higher field is applied. Regarding dielectric and ferroelectric characterization, it was concluded that the multilayered films with thick titanate and thin ferrite layers may probably have the most promising layer design. Magnetic hysteresis loops were recorded on room temperatures for the pure NiFe_2O_4 and multilayers films. By analysis of different layer design of multilayers, it was assumed that mechanical straining between the ferrite and titanate layers may be present, and increases with the number of contact surfaces, thus the films with thinner titanate and ferrite layers may probably have the best layer design from aspect of magnetic properties.

POGLAVLJE 1

Uvod

Svakodnevno smo svedoci napretka tehnologije u svetu oko nas. Naučna istraživanja u dvadesetom veku pokrenula su tehnološku revoluciju otkrivanjem prednosti materijala na *nanoskali* i omogućila stvaranje novih tehnika procesiranja i karakterizacije materijala, kao i nove oblasti primene. Ova otkrića u oblasti *nanotehnologije* su posebno bila značajna za elektroniku i kroz minijaturizaciju komponenti omogućila proizvodnju savremenih elektronskih uređaja visokih performansi dostupnih širokom potrošačkom tržištu. Izuzetan značaj u razvoju mikroelektronike su imali feroelektrični i feromagnetni materijali koji pokazuju nelinearno ponašanje kada su izloženi dejstvu električnog odnosno magnetnog polja. Za njih je karakteristično da ostaju polarisani/namagnetisani i posle prestanka delovanja primenjenog polja, ali mogu da menjaju i polarizaciju/magnetizacija primenom mehaničke sile. Pored minijaturizacije mikroelektronskih komponenti, koji je omogućila smanjenje dimenzija, povećanje broja komponenti po mikročipu i smanjenje potrošnje električne energije, u novije vreme se sve više pažnje posvećuje multifunkcionalnim materijalima koji poseduju dve ili više željene osobine istovremeno. Takvi su *multiferoici*, kod kojih se kombinacijom fero-osobina (feroelektričnost, feroelastičnost ili feromagnetičnost) mogu dobiti nove osobine, *piezoelektričnost*, *magnetoelektričnost* ili *magnetoelastičnost*, u zavisnosti od date kombinacije. Specifičnost multiferoika je mogućnost namagnetisanja primenom električnog polja usled mehaničke interakcije nastale promenom dimenzija feroelektrične komponente, i promena polarizacije primenom magnetnog polja usled mehaničke interakcije nastale promenom dimenzija magnetne komponente. Efikasnost polarizacije/magnetizacije primenom spoljašnjeg polja naziva se magnetoelektrični koeficijent (α_{ME}), i on definiše mogućnost primene muliferoika. Jednofazni multiferoici su početno privukli veliku pažnju, međutim male vrednosti

magnetoelektričnog koeficijenta su fokus istraživanja pomerili prema kompozitnim sistemima. Pokazalo se i da su više vrednosti α_{ME} uglavnom karakteristične za tanke filmove, u odnosu na monolitnu keramiku, a posebno za 2-2 (višeslojne) i 1-3 (stubaste) filmove. Višeslojne strukture je jednostavnije realizovati u odnosu na stubaste (tehnikama iz tečne i parne faze), te su se istraživanja uglavnom usmeravala u tom pravcu. Kod višeslojnih tankih filmova, kao feroelektrična komponenta se uglavnom koristi perovskit (barijum titanat, olovo cirkonijum titanat, bizmut titanat i njihovi čvrsti rastvori), a kao fero/feri magnetna faza najčešći izbor su spinelne strukture (feriti, manganati, i neke metalne legure). Razumevanje magnetoelektričnog ponašanja je vrlo komplikovan zadatak i zahteva dobro poznavanje uticaja faznog sastava i mikrostrukture na električne i magnetne osobine pojedinačnih komponenti. Multiferoici sa ovakvim jedinstvenim performansama obećavaju potencijalnu primenu u oblastima hibridne računarske memorije, senzora, aktuatora, itd.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su bila usmerena ka razvoju adekvatnog procesa dobijanja višeslojnih multiferoičnih tankih filmova sa naizmenično deponovanim feroelektričnim (BaTiO_3) i fero/ferimagnetnim (NiFe_2O_4) slojevima, kao i njihovu kompletnu strukturnu i funkcionalnu karakterizaciju. U prvom delu disertacije razmatrana je problematika dobijanja filmova, u pogledu određivanja optimalnog sastava i sinteze rastvora/sola prekursora i adekvatne tehnike depozicije. Sledeći korak se odnosio na ispitivanje uticaja geometrije (tj. debljine slojeva) višeslojnih filmova kao i temperature sinterovanja na fazni sastav i mikrostrukturu. U okviru analize električnih osobina vršene su impedansna spektroskopija i feroelektrična merenja u cilju ispitivanja uticaja slojevite strukture na dielektrične osobine i polarizaciju, identifikacije međuslojnih efekata prostorne polarizacije, i određivanja potencijalno najpogodnijeg dizajna geometrije slojeva koji bi dao dobar megnetoelektrični odgovor. Kod analize fero/ferimagnetnih osobina posebno se obratila pažnja na mnogobrojne efekte koji se mogu javiti u nanostrukturnim višefaznim multiferoičnim sistemima tankih filmova, pri čemu je cilj bio da se utvrdi da li postoji zatezanje između titanatnih i feritnih slojeva nastalo mehaničkim interakcijama usled magnetostrikcije. I u ovom slučaju su istraživanja vođena u pravcu određivanja potencijalno najpogodnijeg dizajna geometrije slojeva koji bi mogao da obezbedi značajnu magnetostrikciju. Na kraju je ukazano i na mogućnost primene dobijenih tankih višeslojnih filmova u mikroelektronici za izradu memristora.

POGLAVLJE 2

Teorijski deo

U drugoj polovini prošlog veka dolazi do brzog razvoja elektronske industrije, pri čemu su inovacije u toj oblasti zaista promenili i menjaju svet koji nas okružuje. Svakodnevno se teži proizvodnji novih elektronskih uređaja unapređenih karakteristika, njihovoj minijaturizaciji, te što većoj dostupnosti krajnjim korisnicima-potrošačima. Procene su, da će elektronska industrija od 2015. do 2020. godine da se duplira i dostigne vrednost oko 3 biliona dolara (Consumer Electronics Market: Global Industry Analysis and Opportunity Assessment 2015 - 2020). Jedna od najbitnijih grana elektronske industrije je poluprovodnička industrija, koja između ostalog, obuhvata i digitalna elektronska kola. Nije potrebno naglašavati značaj digitalnih elektronskih kola ako se zna da su neizostavni deo svakog mikroračunarskog sistema, pametnog telefona, prenosivog ili stonog računara, modernog automobila, medicinske opreme i dr. Trenutni proces digitalizacije, globalnog umrežavanja i bežičnog povezivanja elektronskih uređaja, daju realnu osnovu u predviđanju da će ova oblast tehnologije nastaviti intenzivan rast i u budućnosti.

Konstantan razvoj informacionih tehnologija zahteva razvoj tehnoloških procesa dobijanja novih materijala, unapređivanje i usavršavanje dizajna mikroračunarskih komponenti. Generalno, kreiranje novih materijala specifičnih karakteristika je vrlo važan faktor u svim oblastima tehnologije. Za materijale, pored hemijskog sastava, isto toliko bitnu ulogu igraju i dimenzije. Ekspanzija informacionih sistema, koje svakodnevno koristimo, povezana je sa otkrićem i upotrebom dvodimenzionalnih materijala (tanki filmovi) i jednodimenzionalnih (nanoprahovi), ali i trodimenzionalnih materijala sa mikrostrukturom na nanoskali. Američki fizičar Frejmen (*eng.* Richard Freyman) je još davne 1959. godine, u okviru svog predavanja "There's Plenty of Room at the Bottom" održanog na Caltech Univerzitetu, uvideo da manipulacijom sastava/rasporeda atoma/atomske grupe otvara vrata novim materijalima nano/mikro

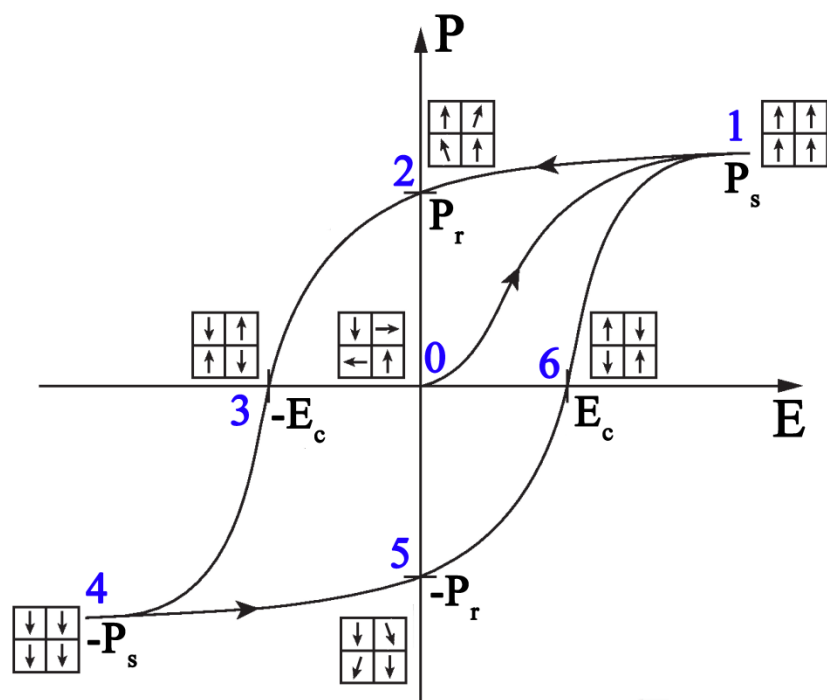
veličina koji će obezbediti veću gustinu pakovanja elemenata u integrisanom kolu. Iako je ovo predavanje prošlo gotovo nezapaženo, istorijski posmatrano, smatra se među prvima koji su doprineli razvoju nanotehnologije i nanomaterijala. Danas se tanki filmovi, debljine od jednog atomskog sloja do nekoliko mikrona, široko primenjuju u mikroracunarskoj industriji, solarnim ćelijama, za dekoraciju, kao optički aktivni slojevi, mehanički zaštitni slojevi, baterije i dr.

Razvojem tehnologije, jedna atraktivna grupa materijala sa specifičnim električnim i magnetnim svojstvima, pod nazivom *multiferoici*, privukla je pažnju početkom ovog veka. Nagoveštaji o multiferoičnom ponašanju primećeni su još sedamdesetih godina prošlog veka, ali detaljnija istraživanja nisu bila moguća usled nedostatka sofisticirane tehnologije za ispitivanje. Ono što ove materijale čini interesantnim jeste da poseduju mogućnost orijentacije električnih i magnetnih dipola, zatim i mogućnost orijentacije električnih dipola magnetnim poljem, a magnetnih dipola električnim poljem. Zahvaljujući ovim multifunkcionalnim i jedinstvenim svojstvima, multiferoici nalaze primenu kao stalna računarska memorija, kao senzori magnetnog polja, aktuatori, fotovoltaići, te u promeni sakupljanja energije i dr [1]. S obzirom da multiferoični tanki filmovi, kao komponente u elektronskim kolima, za svoj rad zahtevaju znatno manji utrošak električne energije i poštuju trend minijaturizacije, u ovoj doktorskoj disertaciji razmatrani su načini dobijanja, dizajn, optimalan sastav i struktura sistema koji će posedovati feroelektrična/feromagnetna svojstva. U nastavku teze u kratkim crtama prezentovaće se koncept multiferoika, postupno će biti opisani materijali i fenomeni zbog kojih su specifični, kao i prikaz mogućih tehnoloških procesa dobijanja tankih struktura multiferoičnog tipa.

2.1 Feroelektrici

Feroelektrici spadaju u grupu izolatorskih dielektričnih materijala koji se mogu polarizovati pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja [2]. Osnovni uslov da bi materijal bio feroelektričan je da ne poseduje centar simetrije unutar jedinične kristalne ćelije. Podgrupa materijala bez centra simetrije su materijali koji imaju jednu osu simetrije, za koje se kaže da su *polarnog karaktera*, i imaju lokalizovane *električne dipole* unutar kristalne rešetke. Za polarne dielektrike kaže se da su *feroelektrici* ako pri prestanku dejstva električnog polja dipolna orijentacija ostaje u pravcu primenjenog polja, odnosno ne vraća se prvobitno stanje. Nelinearna polarizacija dielektrika (P) u električnom polju (E) promenljive jačine slikovito predstavlja feroelektrično ponašanje, Slika 2.1. Pretpostavlja se da ciklus počinje od nulte tačke kada je jačina električnog polja $E = 0$, a svi dipoli u materijalu su nasumično orijentisani pri čemu je rezultujući vektor polarizacije jednak nuli. Povećanjem jačine polja, dolazi se do tačke 1 koja se naziva saturaciona polarizacija (P_s), i predstavlja stanje materijala maksimalne moguće polarizacije, gde su svi

dipoli okrenuti u pravcu polja. Kriva 0-1 se naziva početna kriva polarizacije. Smanjenjem jačine električnog polja dolazi se do tačke 2, koja se naziva remanentna polarizacija (P_r). U ovoj tački, određeni broj dipola je ostao usmeren u pravcu prethodno primenjenog električnog polja, pri čemu je ukupan vektor polarizacije u materijalu veći od nule. Povećanjem jačine polja u suprotnom smeru dolazi se do tačke 3 u kojoj je vrednost polarizacije nula, iako je primenjeno polje određene jačine. Tačka 3 predstavlja vrednost koercitivnog polja ($-E_c$). Povećanjem jačine polja opet se dolazi do saturacione polarizacije materijala u tački 4 ($-P_s$), zatim smanjenjem polja do remanentne polarizacije u tački 5 ($-P_r$), i na kraju do koercitivnog polja (tačka 6) koje zatvara histerzisni ciklus. Postojanje feroelektričnog histerzisa je funkcija velikog broja faktora, počevši od hemijskog sastava i mikrostrukture, preko spoljašnjih uslova.

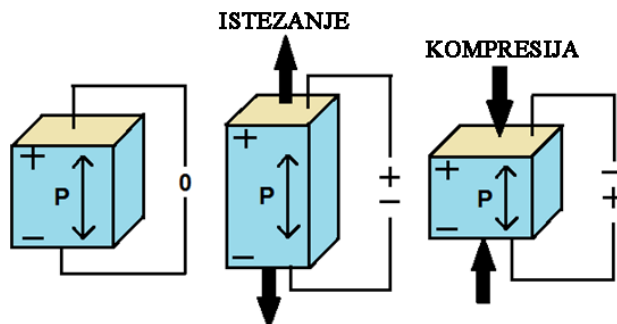


Slika 2.1. Histerzisna petlja feroelektrika

U većini materijala feroelektrična svojstva se javljaju samo u određenom temperaturnom opsegu. Praćenjem promene dielektrične konstante sa temperaturom najbolje pokazuje ovu zavisnost. Sa porastom temperature, javlja se prelaz iz polarne feroelektrične faze u nepolarnu paraelektričnu fazu koja poseduje centar simetrije. Temperatura na kojoj dolazi do ovog prelaza naziva se Kirijeva (*eng.* Currie) temperatura (T_c). Ispod T_c , stabilna je feroelektrična faza. Približavanjem T_c , dolazi do intenzivnog porasta dielektrične konstante (permitivnosti), a onda naglim padom do ispod vrednosti koje materijal ima na sobnoj

temperaturi. Ovaj nagli porast nekada ide i do više hiljada što može da se upotrebi kod kondenzatora velike kapacitivnosti. Na temperaturama iznad T_c , stabilne su strukture sa većim brojem osa simetrije, pri čemu polarni karakter feroelektrične strukture nestaje. U paraelektričnoj oblasti ponašanje dielektrične konstante može da se opiše Kiri-Vajsovom (*eng.* Currie-Weiss) zakonom [3]. Ova promena je reverzibilna, i objašnjava se kompleksnim mehanizmima detaljno opisanim u literaturi [4]. Temperatura na kojoj se javlja feroelektrik/paraelektrik fazna transformacija jednog jedinjenja može da varira, ili da uopšte ne postoji u zavisnosti od mikrostrukture [2].

Još jedna vrlo bitna i često korišćena karakteristika nelinearnih dielektrika je njihovo ponašanje pod dejstvom primenjene mehaničke sile (Slika 2.2). Naime, sposobnost materijala da se polarise (pojava napona) pod dejstvom primenjene mehaničke sile, ili menja dimenzije pod dejstvom primenjenog napona naziva se *piezoelektrično* ponašanje. Ova promena dimenzija je takođe uslovljena asimetrijom u kristalnoj rešetki. Dobra piezoelektrična svojstva su uglavnom vezana za dobru polarizabilnost i visoku dielektričnu konstantu, pa se indirektno mogu pretpostaviti ispitivanjem feroelektričnih i dielektričnih svojstava materijala. Piezoelektrični materijali, koji su najčešće i feroelektrici, mogu da se primenjuju kao senzori, elementi MEMS, aktuatori, tranzistori itd. Postojanje piezoelektričnog efekta feroelektrične faze je jedan od osnovnih preduslova dobrih magnetoelektričnih karakteristika kompozitnih multiferoika.



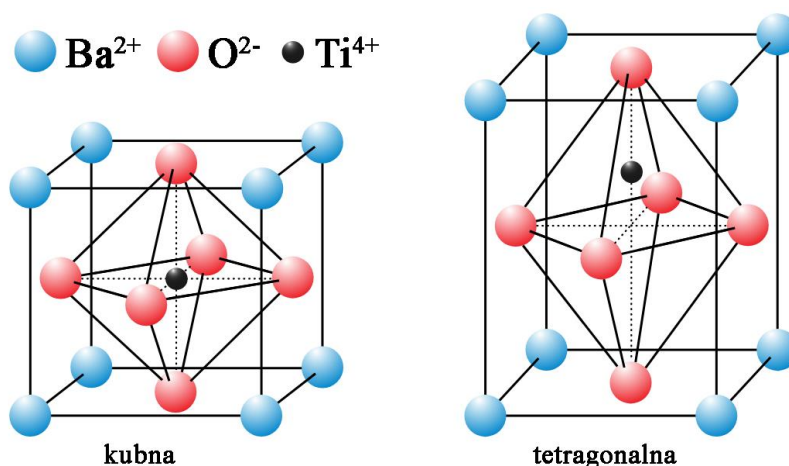
Slika 2.2. Pojava napona pri izlaganju piezoelektrika mehaničkom opterećenju

Funkcionalne karakteristike feroelektrika su usko povezane sa mikrostrukturom kristalnog materijala. Keramički materijali perovskitne strukture su najatraktivnija grupa materijala koja ispunjava sve prethodno navedene uslove da bi bili dobri feroelektrici. Određivanje veze između strukture jednog perovskita i funkcionalnih karakteristika (dielektričnih i feroelektričnih) bio je jedan od glavnih izazova u ovoj doktorskoj disertaciji.

2.1.1 Materijali perovskitne strukture

Keramički materijali kristalne perovskitne strukture su grupa feroelektrika na kojima je rađen najveći broj istraživanja. Perovskitna struktura se predstavlja opštom formulom ABO_3 , a dobila je naziv po kristalu perovskitu ($CaTiO_3$), u kojoj A i B predstavljaju katjone. Posmatrano u prostoru (Slika 2.3), A katjon se nalazi u rogljevima kristalne rešetke, B katjon je smešten u zapreminski centriranoj poziciji, a joni kiseonika zauzimaju centre stranica. U zavisnosti od valence i radijusa jona koji formiraju kristalnu rešetku, svojstva perovskita mogu da variraju drastično po pitanju električnih svojstava. Osnovni uslovi da bi perovskitna struktura bila termodinamički stabilna, jeste odnos valenci katjona i vrednosti Goldšmitovog faktora između 0,85 i 1,05. Goldšmitov (*eng.* Goldschmidt) faktor (t) u obzir uzima radijuse jona i računa se preko jednačine 2.1.

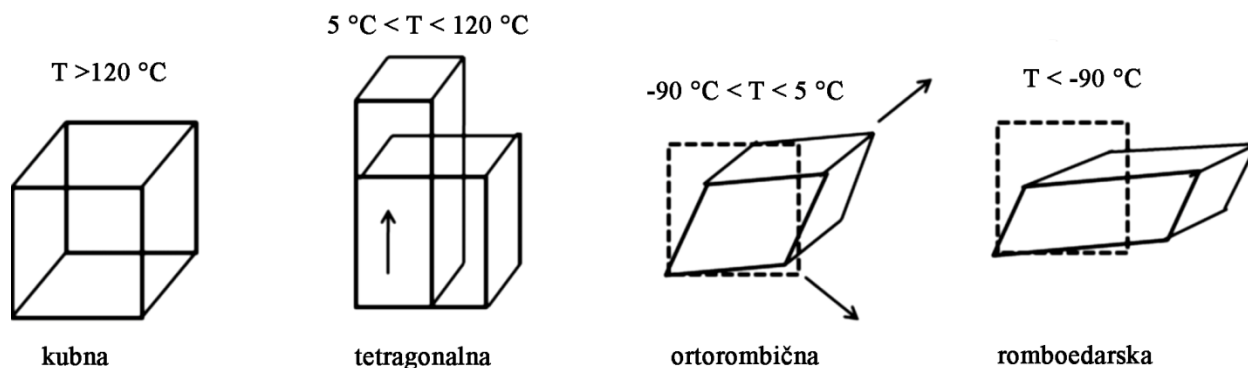
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$



Slika 2.3 Perovskitna jedinična ćelija

gde su r_A , r_B i r_O radijusi jona A, jona B i kiseonika, respektivno. Što se t više približava vrednosti 1, to je veća verovatnoća da se radi o kubnoj strukturi sa paraelektričnim svojstvima. U idealnom slučaju kubne kristalne strukture na sobnoj temperaturi gde je $t = 1$, Sr^{2+} joni predstavljaju A katjone, a B katjone predstavljaju Ti^{4+} joni. To znači da je Ti^{4+} jon idealno smešten u kiseonični oktaedar bez mogućnosti pomeranja na sobnoj temperaturi, a Sr^{2+} jon može da se veže sa svih 12 atoma kiseonika koji ga okružuju

vezama identične dužine. Stroncijum titanat je u praksi paraelektrik kubne kristalne strukture sa T_c na oko $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Kad se na mesta A katjona postave Ba^{2+} joni, dobija se jedan od najvažnijih feroelektrika koji ne sadrži jone olova. Barijum titanat (BaTiO_3) u teoriji gradi tetragonalnu kristalnu rešetku, ima Godšmitov faktor 1,06 i poseduje visoke vrednosti dielektrične konstante do Kirijeve temperature od $T_c = 120\text{ }^\circ\text{C}$, iznad koje prelazi u paraelektričnu kubnu formu. Iako je Ba^{2+} većeg radijusa od Sr^{2+} , on i dalje može da ostvari vezu sa svih 12 susednih jona kiseonika, ali formira tetragonalnu kristalnu rešetku (Slika 2.3b) sa izduženjem u pravcu c ose. U ovakvoj strukturi, Ti^{4+} jon ima prostora da se dislocira iz centra kristalne rešetke, što predstavlja poreklo polarizacije u BaTiO_3 . Distorzija rešetke se može predstaviti preko odnosa dužina c i a parametra kristalne rešetke. Što je c/a veći, veća je mogućnost pomeranja Ti^{4+} jona u pravcu električnog polja, tj. vrednost polarizacije je veća. Ovaj odnos, a time i sama feroelektrična svojstva, isključivo zavise od mikrostrukturnih karakteristika i domenske strukture, što je pokazano i u ovoj doktorskoj disertaciji na primeru tankih filmova. Pored tetragonalne kristalne forme, BaTiO_3 u širokom temperaturom opsegu prolazi kroz više transformacija. Na temperaturama ispod $-90\text{ }^\circ\text{C}$, stabilna je romboedarska struktura sa mogućnošću polarizacije u pravcu $\langle 111 \rangle$. Vektor polarizacije se menja u $\langle 110 \rangle$ kristalnom pravcu na temperaturama između $-90\text{ }^\circ\text{C}$ i $5\text{ }^\circ\text{C}$, a tada je stabilna ortorombična forma. Iznad $5\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do polarizacije u pravcu $\langle 100 \rangle$ koja odgovara prethodno pomenutoj tetragonalnoj fazi. Stabilna paraelektrična kubna struktura sa najvećim stepenom simetrije javlja se iznad T_c na $120\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 2.4. Kristalne forme BaTiO_3 pri različitim temperaturama

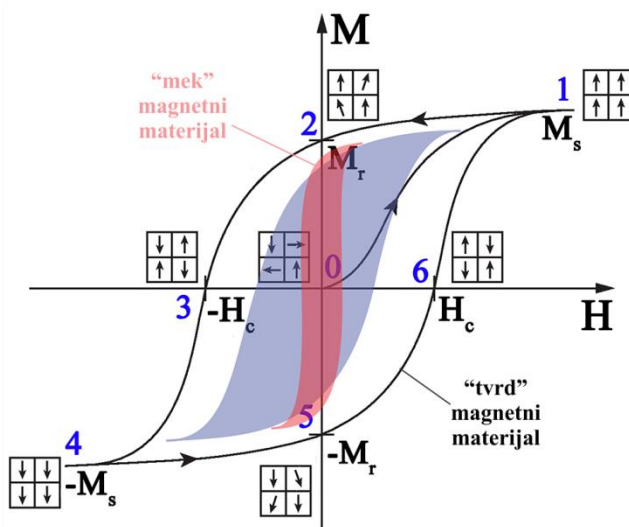
Kod tetragonalne strukture, uglovi između svih stranica su 90° , pri čemu se dimenzija jedne stranice razlikuje od druge dve. Prostorno gledano, izduženje kristalne rešetke ne mora da bude isključivo u pravcu c ose, već može biti i u pravcu a ili b ose. Oblasti različite polarne orijentacije u materijalu se nazivaju *domeni*. Kako postoje tri moguća pravca orijentacije dipola u zavisnosti od načina izduženja kristalne rešetke, a svaki smer može da ima dva pravca orijentacije dipola, tetragonalna kristalna rešetka može da ima 6 prostornih orijentacija domena.

Pri normalnim uslovima rezultujući vektor svih polarnih domena feroelektričnog materijala nije jednak nuli (materijal je spontano polarisan), i kao što je rečeno, može da se menja sa primenom električnog polja ili mehaničke sile.

2.2 Feromagnetici i ferimagnetici

U ovoj doktorskoj disertaciji proučavane su višeslojne kompozitne strukture koje poseduju više feroičnih svojstava. Jedna fero-faza poseduje perovskitnu titanatnu strukturu, dok drugu fero-fazu čini nikl ferit spinelne strukture sa ferimagnetnim svojstvima.

Analogno feroelektricima, feromagnetici i ferimagnetici poseduju dipole (u ovom slučaju magnetne dipole) koji se usmeravaju u pravcu primenjenog magnetnog polja i ostaju delimično usmereni po prestanku dejstva polja. Za njih je takođe karakteristična histerezisna petlja (Slika 2.5). U tački 1 dostignuta je saturaciona magnetizacija (M_s) gde su svi magnetni dipoli paralelno usmereni u jednom pravcu, tj. pravcu polja. Smanjenjem jačine polja dolazi se do ramanentne magnetizacije (M_r) koja predstavlja zaostalu magnetizaciju pri $H = 0$. Primenom polja određene jačine u suprotnom smeru, ukupna magnetizacija jednaka je nuli, a polje pri kojem se to dešava naziva se koercitivno polje (H_c). Zatim se ponovo dostiže $-M_s$, i primenom polja u prvobitno smeru se zatvara histerezis.

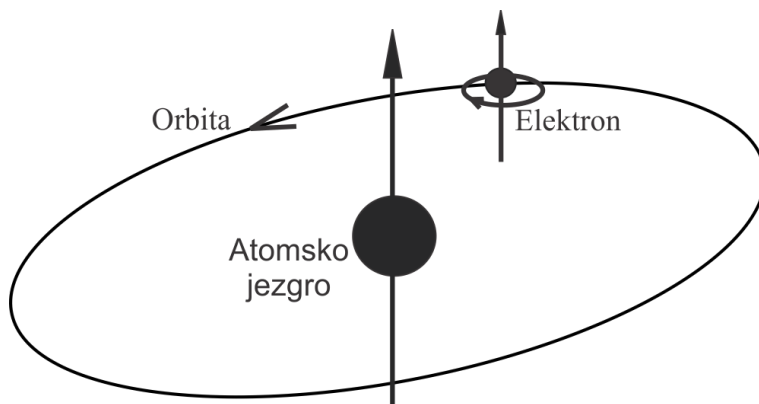


Slika 2.5. Histerezisna petlja magnetnih materijala

Osnovna razlika feroelektrika i fero/ferimagnetika je u poreklu električnog i magnetnog momenta (dipola). Prema klasičnoj teoriji magnetni moment potiče od orbitalnog i spinskog magnetnog momenta elektrona u atomu. Kao što je to prikazano na Slici 2.6. usled kretanja elektrona po zatvorenoj orbiti oko

jezgra obrazuje se strujna kontura koja stvara magnetno polje, odnosno magnetni moment. Svaki elektron u omotaču ima i magnetni spinski moment usled rotacije oko sopstvene ose. Kvantnomehanički pristup posmatra elektrone preko talasnih funkcija, u kojem elektroni imaju dva, prethodno navedena, magnetna momenta. Postojanje orbitalnog momenta proizilazi iz Šredingerove (*nem.* Schrödinger) jednačine za slučaj elektrona koji se nalazi u spoljašnjem magnetnom polju, a spinski magnetni moment iz Dirakove (*fra.* Dirac) relativističke talasne jednačine. Magnetni moment jezgra je značajno manji od magnetnog momenta elektrona i zanemaruje se pri razmatranju magnetnih svojstava materijala.

Magnetni moment atoma predstavlja vektorsku sumu magnetnih momenata svih elektrona. Vektorsko sumiranje se može izvršiti na dva načina. Za teže elemente, sa velikim brojem elektrona, uparuje se orbitalni i spinski moment svakog pojedinačnog elektrona i dobije se totalni magnetni moment elektrona (spin-orbitalna interakcija ili j-j uparivanje). Magnetni moment atoma je vektorska suma totalnih magnetnih momenata svih elektrona iz omotača. Kod atoma lakših elemenata ($Z < 40$), orbitalni momenti svih elektrona se sabiraju i daju rezultantni orbitalni moment. Sabiranje spinskih magnetnih momenata svih elektrona dovodi do rezultantnog spinskog magnetnog momenta. Magnetni moment atoma nastaje vektorskim sabiranjem ova dva rezultantna magnetna momenta (Rasel-Sondersovo (*eng.* Russel-Saunders) uparivanje ili L-S uparivanje). Magnetno polje materijala koje potiče od magnetnih momenata pojedinačnih atoma opisuje se vektorom magnetizacije \vec{M} i predstavlja srednji magnetni moment po zapremini materijala.






Slika 2.6. Spinski i orbitalni magnetni moment

Zavisno od stepena međusobne interakcije magnetnih momenata atoma, može postojati slabo ili jako magnetno uređenje u materijalu. Slabo magnetno uređenje poseduju dija- i paramagnetici. Jako magnetno uređenje imaju fero/ferimagnetici i antiferomagnetici. Usled jake interakcije nekompenzovanih magnetnih momenata dolazi do pojave spontanog magnetnog uređenja. Fero- i ferimagnetici imaju

magnetizaciju različitu od nule čak i u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja. Kod antiferomagnetnih materijala susedni magnetni dipoli atoma su suprotno orijentisani, međusobno se poništavaju, pa je spontana magnetizacija jednaka nuli.

Kod feri/feromagnetnih materijala, pri normalnim uslovima magnetni dipoli su paralelno usmereni u određenim oblastima i kao što je već ranije rečeno, ukupan magnetni moment materijala veći je od nule (Slika 2.7). Fero/ferimagnetici takođe poseduju domene u materijalu, odnosno oblasti sa isto orijentisanim magnetnim dipolima atoma. Zato feromagnetni materijali imaju velike vrednosti M_r i M_s , a koercitivnost (H_c) je uglavnom visoka, ali može da varira u zavisnosti od mikrostrukture i hemijskog sastava. Oba tipa magnetika pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ispoljavaju nelinearno i ireverzibilno namagnetisavanje i razmagnetisavanje. Kod antiferomagnetika svaki magnetni dipol ima antiparalelno orijentisan par istog intenziteta što rezultuje u ukupnoj nultoj magnetizaciji. Kao i kod feroelektričnih materijala, postoji temperaturni interval u kojem su materijali feromagnetni. Kirijeva temperatura (T_c) predstavlja temperaturu iznad koje feromagnetna faza prelazi u paramagnetnu fazu. Za razliku od feroelektrika, ova temperatura kod magnetnih materijala je obično na višim temperaturama.

Na osnovu oblika histerezisa, postoje dve grupe magnetnih materijala: "meki" i "tvrdi". "Meki" magneti mogu lako da se orijentišu u pravcu polja, zbog čega je za njih karakteristično i malo H_c . Histerezisna petlja je uspravnija i manje površine. "Tvrđim" magnetnim materijalima je potrebno jače magnetno polje za reorijentaciju dipola u suprotnom smeru zbog čega imaju veliko H_c . Histerezisna petlja je položajna i veće površine.

FEROMAGNETICI 	Ispod T_c , paralelno orijentisani spinovi.
ANTIFEROMAGNETICI 	Ispod T_c , antiparalelno orijentisani spinovi istih intenziteta.
FERIMAGNETICI 	Ispod T_c , antiparalelno orijentisani spinovi različitih intenziteta.

Slika 2.7. Usmerenje magnetnih dipola kod fero-, antifero- i ferimagnetnih materijala

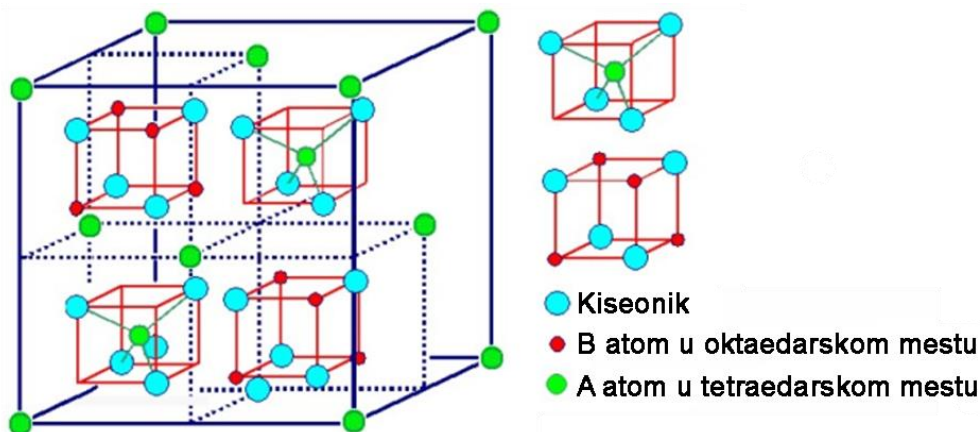
Ferimagnetici imaju određene vrednosti magnetnog momenta, iako su dipoli antiparalelno orijentisani jer jačine susednih dipola nisu iste. Dobar primer su oksidi gvožđa gde se joni gvožđa nalaze u dva valentna stanja Fe^{2+} i Fe^{3+} i orijentisanim spinovima različitog intenziteta. Primenom magnetnog

polja promenljive jačine, ferimagnetiци prolaze kroz isti histerezisni ciklus kao i feroelektrici. Za ferimagnetike su uglavnom karakteristične uže histerezisne petlje, kao kod "mekih" magneta.

Bitna karakteristika feromagnetika je *magnetostrikcija* koja predstavlja promenu magnetizacije materijala primenom mehaničke sile, odnosno promenu dimenzija materijala primenom spoljašnjeg magnetnog polja. Ovo je analogno piezoelektričnom efektu kod feroelektrika i uz magnetostrikciju je osnovni zahtev za visoke vrednosti magnetoelektričnog efekta. Feritni materijali sa spinelnom strukturom predstavljaju atraktivnu grupu keramičkih materijala sa dobrim fero/ferimagnetnim svojstvima.

2.2.1 Materijali spinelne strukture

Spinelni materijali opšte formule AB_2O_4 su dobro poznati u oblasti feromagnetika. U opštoj formuli A i B predstavljaju katjone različitih valentnih stanja (uglavnom 2+, 3+ ili 4+), koji se kombinuju postizujući elektroneutralnost. Kompleksna spinelna jedinična ćelija se sastoji od 8 površinski centriranih kristalnih ćelija sa 32 anjona kiseonika (Slika 2.8). U *normalnoj* spinelnoj strukturi, A katjoni zauzimaju svih 8 tetraedarskih mesta, pri čemu B joni zauzimaju 16 ekvivalentnih oktaedarskih mesta. Međutim, ako su sva tetraedarska mesta popunjena B jonima, a oktaedarska mesta sadrže A i B jone dobija se struktura *potpuno* inverznog spinela.



Slika 2.8. Šematski prikaz kristalne jedinične ćelije AB_2O_4 spinelne strukture

Feritni spineli, ili samo feriti, na B mestu sadrže Fe^{3+} , a na A mestu neki dvovalentni prelazni metal, pri čemu imaju opštu formulu tipa $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (Me = Mn, Mg, Zn, Co, Ni). Magnetni momenti katjona u A položajima jedan u odnosu na drugi su paralelno uređeni, kao i magnetni momenti katjona u B položaju. Između A i B pozicija usmerenost magnetnih momenata je antiparalelna, a kako je broj B

pozicija dvostruko veći nego A pozicija ukupni magnetni moment spinova vodi ka feromagnetnom uređenju kristala.

Nikl feriti poseduje inverznu spinelnu strukturu, što znači da se tetraedarska ili A mesta popunjavaju sa Fe^{3+} , dok se polovina oktaedarskih B mesta popunjava sa Ni^{2+} jonima, a druga polovina B mesta sa Fe^{3+} jonima. Usled tendencije nikl ferita da formira spinel velikog stepena inverzije, dobra ferimagnetna svojstva ovog mekog magnetnog materijala posledica su nekompenzovanih antiparalelnih magnetnih momenata. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ferimagneti se ponašaju slično feromagneticima (histerezisna petlja), a uzimajući u obzir da poseduju poluprovodnička svojstva, a samim tim i male vrtložne struje, ovi materijali su vrlo atraktivni za primenu u industriji. Mikrostruktura, odabir i način raspodele metalnih jona, kao i uslovi sinteze imaju vrlo velik uticaj na karakter magnetnog uređenja a samim tim i na magnetna svojstva kod ferita.

2.3. Multiferoični materijali

Šezdesetih godina prošlog veka javila se ideja o kombinovanju feroelektričnih i feromagnetnih svojstava. Dve važne studije u poslednjim decenijama prošlog veka su napravile osnov za široku primenu multiferoika: pre svega prvo objavljeno naučno istraživanje 1978. godine koje potvrđuje moguće naizmenično usmeravanje električnih i magnetnih momenata u jednom materijalu, a potom 1993. godine kada je prvi put na konferenciji zvanično uveden termin *multiferoik* i napravljen prvi pregled rezultata istraživanja iz ove oblasti [1]. Samo postojanje feroičnih svojstava nije dovoljno, već je neophodno da se ostvari interakcija između njih. Veličina koja definiše kvalitet ove interakcije naziva se magnetoelektrični efekat (ME). Upravo na njemu se zasniva specifičnost primene ovih materijala. Magnetoelektrični efekat u ovoj disertaciji se odnosi na mogućnost promene magnetizacije u materijalu primenom spoljašnjeg električnog polja, odnosno promene polarizacije primenom magnetnog polja.

$$\Delta M = \alpha_{ME} \Delta E \quad (2.2)$$

$$\Delta P = \alpha_{ME} \Delta H \quad (2.3)$$

gde je M magnetizacija materijala, E jačina primenjenog električnog polja, P polarizacija materijala i H jačina magnetnog polja. Ovaj efekat je vrlo interesantan u pogledu primene u oblasti mikroelektronike.

Prva istraživanja u oblasti multiferoika su rađena na makroskopskim sistemima iz tehničkih razloga. Početkom ovog veka, razvojem tehnologije tankih filmova, novih materijala, ali i sofisticiranih

tehnika analize otvorila su se nova vrata na putu ka boljem razumevanju multiferoika. Pre svega, potrebno je definisati grupe multiferoika, njihove prednosti i nedostatke.

2.3.1. Jednofazni multiferoici

Pokušaji kombinovanja magnetnih i feroelektričnih svojstava u jednom materijalu započeti su sedamdesetih godina prošlog veka Bumgard (*eng.* Boomgaard) i saradnici [5] u Filipsovoj istraživačkoj laboratoriji (Phillips Research) u Ajndhovenu, i istovremeno u dve grupe u tadašnjem Sovjetskom Savezu: grupi prof. Smoljenskog (*rus.* Smolenskii) u Sankt Petersburgu 1982. godine [6] i prof. Venevceva (*rus.* Venevtsev) u Moskvi 1994. godine [7]. Teorijska predviđanja su konačno dovela do konkretnog modela koje pretpostavlja multiferoično ponašanje Cr_2O_3 od strane Džajlošinskog 1960 godine [8], koja je Astrov i praktično potvrdio iste godine [9]. Otkriće da se promenom simetrije unutar kristalne rešetke može izazvati magnetoelektrično ponašanje pokrenulo je lavinu istraživanja koja su dovela do razvijanja raznih jedinjenja. Grupe jednofaznih multiferoika koje mogu da se izdvoje su: familija perovskita na bazi olova, jedinjenja na bazi bizmuta, retki zemljani manganati, čvrsti rastvori više perovskita, fosfati, borsilikati, fosfatna grupa jedinjenja, spinelni halogenidi i delafositi. Većina otkrivenih jedinjenja je imala određene nedostatke koji mogu da se svrstaju u tri grupe: (i) multiferoično ponašanje samo na sobnoj temperaturi, (ii) vrlo slab feroelektrični ili feromagnetni efekat i (iii) vrlo slab magnetoelektrični efekat za bilo kakvu praktičnu primenu [1].

Prvi kandidat koji se izdvaja po karakteristikama, na kojem je do danas rađeno najviše istraživanja je BiFeO_3 . Uprkos vrlo visokoj Nilovoj (*fra.* Néel) i Kirijevoj temperaturi, BiFeO_3 je antiferomagnetik, ima relativno slabu sposobnost magnetizacije i slab ME efekat. Sam mehanizam ME interakcije kod ovog materijala je još predmet istraživanja. Relativno visoka provodljivost ovih materijala može da predstavlja problem kod primene, kao i pojava zamora i potencijalna temperaturna degradacija u blizini koercitivnog polja [1,10]. Međutim i pored ovih nedostataka, BiFeO_3 je vrlo dobar feroelektrik na sobnoj temperaturi i jednofazni materijal multiferoične prirode koji ne sadrži olovo. Nedavno je pokazano da se dopiranjem i modelovanjem zateznih napona usled mehaničke interakcije sa supstratom, mogu unaprediti karakteristike epitaksijalnih BiFeO_3 filmova i osigurati njihova primena [11].

Grupa perovskitnih materijala formule RMnO_3 , gde R predstavlja element iz grupe retkih zemalja, takođe spada u multiferoike. Oni se mogu podeliti u dve grupe: ortorombične strukture ako je R veći atom (La, Dy) ili heksagonalne strukture ako je R manji atom (Y, Sc, Ho, Lu). Kao najznačajniji predstavnik ove grupe može da se izdvoji YMnO_3 , koji može da bude i heksagonalan (feroelektričan) i ortorombičan (neferoelektričan) u zavisnosti od epitaksijalnih zateznih mehaničkih napona sa supstratom. Jedan od

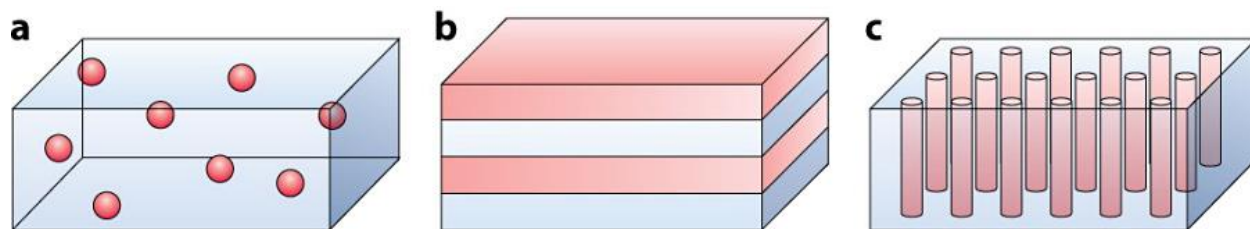
glavnih nedostataka ovog materijala je da se antiferomagnetna svojstva gube iznad 70 K, što ga čini niskotemperaturnim multiferoikom [12], dok su magnetoelektrična svojstva na sobnoj temperaturi još nedovoljno ispitane. Pored dobrih feroelektričnih svojstava na sobnoj temperaturi na kojim se bazira primena YMnO_3 , visoka temperatura sinterovanja (oko 800 °C i više) otežava integraciju u tehnologijama baziranim na silicijumskim supstratima [1].

2.3.2. Višefazni multiferoici

Nedostaci jednofaznih multiferoika motivisali su naučni svet da traži alternativna rešenja. Drugi pravac istraživanja multiferoičnih materijala su kompozitne strukture koje poseduju fizički razdvojene faze, od kojih je jedna feroelektrik, a druga feromagnetik. Naime, iako ni jedna od prisutnih faza ne poseduje ME svojstva, princip funkcije kompozitnih multiferoika se zasniva na njihovoj interakciji. Ono što je specifično za kompozitne multiferoike je da se uzajamno dejstvo između dve faze manifestuje putem mehaničkog napona. Pri izlaganju magnetnom polju, magnetostriktivna faza menja dimenzije usled orijentacije magnetnih dipola i lokalne promene pozicija atoma/jona u kristalnoj ćeliji. Taj napon se putem kontaktne površine prenosi na feroelektričnu fazu koja usled piezoelektričnog mehanizma usmerava dipole u smeru normalnom na primenjeni napon i polariše se. Isto se dešava i u obrnutom smeru kada se primeni električno polje na kompozitni multiferoik. Ovakav pristup je prvi put realizovan u Filipsovim laboratorijama 1974. godine u sistemu dobijenom uniformnim hlađenjem petokomponentne eutektičke smeše Fe-Co-Ba-Ti-O. Dobijeni odnos dE/dH je iznosio $130 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$, što je u to vreme bilo iznad najveće vrednosti jednofaznih multiferoika. Sledeće bitno istraživanje objavljeno je 1978. godine na sistemu kompozita BaTiO_3 i $\text{Ni}(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, sa viškom TiO_2 , u kojem se po prvi put razmatrao uticaj mikrostrukture, procesnih parametara sinterovanja i molskog odnosa faza. Vrednosti multiferoičnog efekta kompozitnih sistema su daleko iznad jednofaznih sistema kako u praksi tako i u teoriji. Međutim vrednosti predviđene simulacijama su ispod eksperimentalno dobijenih, usled raznih efekata o kojima će biti reči kasnije. Neki od materijala su se izdvojili kao pogodni za dobijanje kompozitnih multiferoika.

Kod izbora materijala za dobijanje keramičkih kompozitnih multiferoika, kao feroelektrična faza, u najvećem broju slučajeva se koriste olovo titanat, olovo-cirkonijum titanat [13-16], barijum titanat [17-21], a ređe kalijum-natrijum-niobijum oksid [22,23] zbog kompleksnosti sinteze. Ovo su sve perovskitni materijali sa dobrim feroelektričnim svojstvima na sobnoj temperaturi, sa malom vrednošću provodljivosti, visokom termičkom i hemijskom stabilnošću, i dobrim mehaničkim svojstvima. Kao piezoelektrični polimer koristi se uglavnom PVDF (polivinildenfluorid). Za feromagnetnu fazu najčešći

kandidati su feriti spinelne strukture: nikel ferit, kobalt ferit, čisti i sa različitim dopantima, lantan manganat (LaMnO_3), kao i jedna magnetna legura terfenol-D ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$ ($x \approx 0.3$)).



Slika 2.9. Tipovi multiferoičnih kompozita: a) 0-3, b) 2-2, c) 1-3 struktura

Pored karakteristika samih faza, način njihovog povezivanja igra vrlo važnu ulogu. U odnosu na to kako se ostvaruje kontakt između različitih faza, najčešće se tri geometrijska tipa praktično ispituju (Slika 2.9). Plavom bojom je predstavljen feroelektrik, a crvenom feromagnetik. Struktura označena sa 0-3 predstavlja takozvanu 0-dimenzionalnu izolovanu feromagnetnu česticu koja se nalazi u 3-dimenzionalnoj kontinualnoj feroelektričnoj matrici. Kao matrica u ovakvim sistemima se koristi feroelektrična faza zbog njene velike otpornosti. Slojeviti kompoziti, sa oznakom 2-2, su međusobno u kontaktu preko dve ravni. Kompoziti 1-3 strukture predstavljaju 1-dimenzionalni feromagnetik (štap) postavljen u 3-dimenzionalnoj feroelektričnoj matrici. Eksperimentalnim ispitivanjima dokazano je da 1-3 strukture imaju najbolja magnetoelektrična svojstva (Slika 2.9c), a kompoziti 0-3 strukture najlošije. U tabeli 1 predstavljene su vrednosti α_{ME} pojedinih struktura. U ovoj disertaciji, sintetisani su i analizirani višeslojni tanki filmovi strukture tipa 2-2. Izrada 2-2 struktura je relativno jednostavna (posebno u odnosu na 1-3 kompozite), a karakterišu ih velike vrednosti otpornosti usled kontinuiranih feroelektričnih slojeva. Kada je reč o 2-2 laminarnim strukturama generalno, ne koriste se samo keramički materijali pri izradi. Neke vrednosti važnih parametara vezanih za ovaj tip struktura predstavljeni su u Tabeli 1. Terfenol-D je najbolja magnetostriktivna metalna legura koja se koristi pri izradi multiferoika. Treba napomenuti da višeslojne laminarne strukture iz Tabele 1 nisu tanki već debeli filmovi. Kod njih uticaj supstrata ne igra bitnu ulogu, kao ni morfologija površine, što širi oblast primene materijala i tehnika dobijanja. Obzirom da se radi o debljim strukturama iznad više desetina mikrona, primenjene vrednosti napona moraju biti velike. Težnja da se dobiju manje komponente a funkcionalne pri nižim vrednostima polja, naučna istraživanja neminovno usmeravaju u pravcu tankih filmova.

Tabela 2.1 Vrednosti α_{ME} laminarnih kompozita [1]

Struktura slojeva	α_{ME} [mV cm ⁻¹ Oe ⁻¹]
PZT/NiFe ₂ O ₄ (dvoslojni)	20, 460T-45L
PZT/NiFe ₂ O ₄ (višeslojni)	1500
PZT-CFO	55T-5L
PZT/La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	60T-20L
PZT/La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	15T, 5L
Terfenol-D (T)-PVDF/PZT(P)-PVDF/T	3000–4000
T/P/T	6000
PZT štapovi u Terfenolu-D	6000
PZT/ Terfenol-D disk	4680
PVDF-heksafluoropropilen-Metglas	12 000
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O dopiran sa polivinyliden fluorid-koheksafluoropropilenom P(VDF-HFP)- Metglas	22 000 and 320 000 (na 68 kHz)

2.3.3 Tanki multiferoični filmovi

Tanki filmovi su debljine od nekoliko desetina do više stotina nanometara i mogu da se dobiju raznim tehnikama iz tečne i gasne faze depozicijom na odgovarajući supstrat. Usled kompleksnosti izrade i karakterizacije, tanki filmovi su postali aktuelni tek početkom ovog veka. Simulacijama su predviđene velike vrednosti magnetoelektričnog efekta, ali u većini sistema tankih filmova oni nisu detektovani ili su daleko ispod očekivanja. Ova činjenica je posledica značajnog i nezanemarljivog uticaja supstrata koji usled intertnosti ne menja dimenzije pri izlaganju polju, a zeteznim silama sprečava pojavu magnetoelektričnog efekta. Velik broj istraživanja se bavi depozicijom iz gasne faze usled vrlo dobre kontrole debljine slojeva na nanometarskoj skali i prirode međufaznih kontaktnih površina. Međutim, vrlo su atraktivne i tehnike depozicije iz tečne faze, koje su jednostavne i pristupačne. Važniji rezultati u oblasti istraživanja o magnetoelektričnom efektu tankih filmova u poslednjih 5 godina predstavljeni su u Tabeli 2.

Tabela 2.2 Pregled vrednosti ME efekta kod tankih višeslojnih filmova [1]

Struktura slojeva	Tehnika depozicije	Magnetoelektrični odgovor
PZT/LSMO	PLD - BL i SL	Dielektrične anomalije, promena polarizacije sa magnetnim Poljem
Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ (BST) /LSMO	PLD - BL i SL	250 mV cm ⁻¹ Oe ⁻¹
PbZr _{0.65} Ti _{0.35} O ₃ / La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	MBE - magnetron	-
PbZr _{0.2} Ti _{0.8} O ₃ / La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	Spaterovanje	Kontrola orijentacije spina sa električnim poljem
NiFe/BTO/SRO	CSD - spaterovanje	Kontrola magnetizacije sa električnim poljem
BiFeO ₃ /CoFe	E - snop evaporacija (Ni)	-
Ni/[Pb(Mn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃] _{0.68} -[PbTiO ₃] _{0.32} (monokristal)	PLD - BL	Magnetoelektrična manipulacija konfiguracije zidova domena
Fe/BaTiO ₃ (monokristal)	MBE	Promena magnetne orijentacije preko distorzije međufazne rešetke
Ni/PZT	Sol gel - PZT and magnetron spaterovanje -Ni	Strujom indukovana Magnetizacija
LSMO/0.7Pb(Mg _{2/3} Nb _{1/3})O ₃ -0.3PbTiO ₃ single crystal	RF spaterovanje	Visoka anizotropna tunabilnost remanentne magnetizacije
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /BaTiO ₃ (dvoslojni)	PLD	169 mV cm ⁻¹ Oe ⁻¹ na 1 kHz
CoFe ₂ O ₄ -PbTiO ₃ (višeslojni)	Sol - gel i spin depozicija	-
CFO-PZT (višeslojni)	Sol - gel	227 mV cm ⁻¹ Oe ⁻¹
BTO-BFO (višeslojni)	PLD	8760 mV cm ⁻¹ Oe ⁻¹

Većina merenja vezanih za magnetoelektrično ponašanje zasnovano je na detektovanju promene neke magnetne karakteristike ili polarizacije primenom električnog ili magnetnog polja, respektivno. Vrlo je teško izraziti direktne vrednosti α_{ME} kod tankih filmova usled kompleksnosti merenja i mnogih faktora koji utiču na tu vrednost. Iako je većina značajnijih rezultata zabeležena kod filmova dobijenih PLD tehnikom, zabeleženi su eksperimentalni rezultati koji pokazuju magnetoelektrično ponašanje filmova dobijenih spin tehnikom. Česta upotreba PZT-a kao feroelektrične faze, uprkos toksičnosti olova, pokazuje njegov značaj, iako se već godinama traga za sistemima koji ne sadrže olovo.

Višeslojni filmovi mogu da se sastoje iz najmanje dva sloja, odnosno samo jednom feroelektrik/feromagnetik kontaktnom površinom. Mnogo istraživanja ukazuju na prisustvo magnetoelektričnog efekta u dvoslojnim strukturama sintetisanih različitim tehnikama [19,20,24-27]. Međutim, sa povećanjem broja slojeva [14,16,28-32], raste kako broj kontaktnih površina tako i mehanička interakcija koja je neophodna za visok magnetoelektrični efekat. Sa druge strane, povećanje

broja slojeva usložnjava proces izrade, posebno kod dobijanja filmova sol-gel postupkom iz tečne faze. Pri depoziciji iz tečne faze moguća je pojava pukotina iznad određene debljine ili usled višestrukog zagrevanja, pojava potencijalne hemijske interakcije (stvaranje sekundarnih faza) između slojeva ili sa supstratom, zatim difuzija atoma u susedni sloj pri termičkom tretmanu, te dobijanje polikristalnih struktura sa limitiranim funkcionalnim svojstvima. U tom smislu, dobijanje višeslojnih struktura sol-gel postupkom predstavlja veoma složen zadatak i zahteva pažljivu depoziciju, dobro projektovan termički tretman svakog deponovanog sloja i finalnog sinterovanja, optimalnu ukupnu debljinu filma i pojedinačnih slojeva, adekvatan izbor supstrata i tehnike depozicije u zavisnosti od željenih karakteristika. Imajući u vidu sve prethodno navedene prednosti i mane depozicije iz tečne faze, potrebno je naglasiti da se pri planiranju struktura mora uzeti u obzir i težnja ka dobijanju što tanjih filmova, jer se time smanjuje i potencijalna potrošnja električne energije i materijala što je sa aspekta široke proizvodnje i komercijalizacije vrlo bitno.

Važno je napomenuti da je pored prethodno objašnjenog magnetoelektričnog efekta u multiferoičnim tankim filmovima, pre nekoliko godina, primećena još jedna vrlo atraktivna potencijalna primena [33-35]. Usled međuslojne interakcije spinova fero/ferimagnetika i feroelektrika kod troslojnih struktura mogu da se dobiju rezistivne memorijske komponente sa 4 memorijska stanja. Ovo može biti jedan bitan pomak kod računarskih memorija u odnosu na dosadašnje koje imaju najviše dva memorijska stanja.

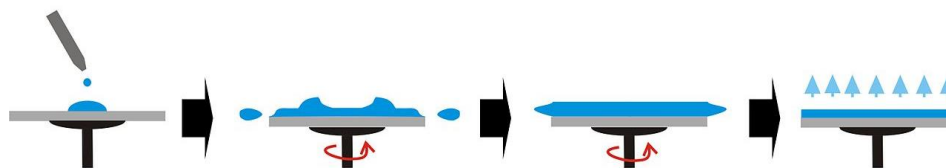
2.4 Tehnike dobijanja višeslojnih tankih filmova

Prvi uslov za dobijanje tankih filmova je upotreba supstrata. Karakteristike supstrata kod depozicije imaju velikog uticaja na finalnu strukturu filma, posebno kod depozicija iz gasne faze epitaksijalnim rastom. Kod depozicija iz tečne faze, kristalna struktura supstrata nije toliko važna već isključivo morfologija površine, koeficijent termičkog širenja i hemijska/termička stabilnost. Supstrat kod tankih filmova ima vrlo negativan uticaj u smislu funkcionalnih karakteristika. Naime, supstrat ne prati promenu dimenzija filmova pri izlaganju električnom/magnetnom polju i stvara zatezne napone koji limitiraju magnetni/električni odgovor. Iako ovo deluje kao ograničenje, niska potrošnja energije i male dimenzije tankih filmova su više nego dovoljni razlozi za istraživanje. Depozicija iz gasne faze ima vrlo zahtevnu eksperimentalnu postavku, ali pruža bolju kontrolu debljine slojeva i kontaktnih površina, kao i mogućnost dobijanja kompleksnih formi. U odnosu na njih, tehnike depozicije iz tečne faze su široko dostupne, jeftine, ne zahtevaju ekstremne uslove, a mogu da daju filmove debljine i od nekoliko desetina nanometara. Iako tehnike depozicije iz tečne faze ne mogu da daju kompleksne forme, daju isključivo

polikristalne strukture, njihova jednostavna izrada je velika prednost u industrijskoj proizvodnji. Tehnike depoziciju tankih filmova iz tečne faze su "spin" tehnika, "dip" tehnika, elektroforeza, sprej piroliza, rast iz rastvora.

2.4.1 "Spin" depozicija

Dobijanje filmova depozicijom solova/rastvora prekursora na supstrat koji se rotira naziva se "spin" depozicija (eng. *spin coating*). Šematski prikazani koraci pri depoziciji predstavljeni su na Slici 2.10. U prvom koraku, rastvor/sol se nanosi na supstrat, pri čemu u momentu nanošenja počinje proces isparavanja rastvarača i pre početka rotacije. Čim supstrat počne da rotira, rastvor/sol pod dejstvom centrifugalne sile odlazi sa supstrata, dok se jedan deo u obliku filma zadržava. Količina rastvora/sola koja ostaje, najviše zavisi od njegovih karakteristika (viskoziteta i površinskog napona), prirode kontakta sa supstratom i morfologije površine supstrata. Pri rotaciji dolazi do intenzivnog isparavanja, tj. povećavanja koncentracije rastvora/sola, koji postepeno prelazi u gel.



Slika 2.10. Šematski prikaz procesa "spin" depozicije

U jednom momentu dolazi do uspostavljanja ravnoteže i prestanka intenzivnog isparavanja. Zaostali rastvarač u geliranom filmu se otklanja termičkim putem, posle čega se kalcinacijom/sinterovanjem na visokim temperaturama dobijaju kristalni filmovi. Ovom tehnikom mogu da se dobiju filmovi tanji nego kod "dip" procesa. Na kvalitet nanešenog filma mogu uticati nečistoće (prašina) i masnoća sa kože ili otiska prsta, te su čišćenje supstrata, atmosfera u kojoj se priprema sol i rukovanje supstratima vrlo bitni.

2.4.2 "Dip" depozicija

Dobijanje filmova umakanjem u rastvor/sol prekursora naziva se "dip" depozicija (eng. *dip coating*), šematski prikazanoj na slici 2.11. Ovo je vrlo jednostavan proces dobijanja tankih filmova sa obe strane supstrata. Pored toga, ovo je široko primenljiva industrijska tehnika depozicije jer može da se koristi i za nanošenje prevlaka na trodimenzionalne predmete kompleksnih oblika ili na kontinualne

POGLAVLJE 3

Eksperimentalni deo

Eksperimentalna istraživanja u okviru ove disertacije su podeljena u pet delova. Istraživanja u prvom delu bila su usmerena ka sintezi solova/rastvora optimalnog sastava pogodnih za deponovanje BaTiO_3 (BT) i NiFe_2O_4 (NF) filmova kao i karakterizaciji tih solova/rastvora. U drugom delu je vršen odabir optimalne tehnike depozicije solova/rastvora, kao i najpogodnije kombinacije tehnika za dobijanje višeslojnih filmova. Za izabran najpogodniji način dobijanja višeslojnih filmova u trećem delu ove teze postavljen je plan eksperimenta koji je trebalo da potvrdi uticaj geometrije višeslojnih filmova na njihovu strukturu i svojstva. U okviru četvrtog dela, rađena je strukturna karakterizacija BT, NF i višeslojnih filmova, dok se peti deo odnosio na funkcionalnu karakterizaciju (merenje dielektričnih, feroelektričnih i magnetnih svojstava BT, NF i višeslojnih filmova).

3.1 Sinteza polaznih rastvora/solova

Tokom procesa izrade doktorske disertacije, prvi korak je bio odabir najpogodnijeg načina dobijanja višeslojnih $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (BT/NF) filmova. Polazna tačka bila je odabir prekursora, mogućnost rastvorljivosti pojedinih soli prekursora u odabranim rastvaračima, stabilnost i reološka svojstva rastvora ili solova. Karakteristike solova kao što su veličina prisutnih čestica, viskozitet i površinski napon definišu primenljivost polaznih rastvora/solova pri različitim tehnikama depozicije iz

tečne faze. Za karakterizaciju polaznih rastvora/solova korišćene su metode dinamičkog rasejavanja svetlosti (DLS) i rotaciona viskozimetrija.

Dinamičko rasejavanje svetlosti je tehnika koja daje informacije o raspodeli veličina čestica po broju, zapremini ili intenzitetu rasejanog zraka. Uzorak koji se ispituje mora da bude u obliku rastvora, disperzije ili emulzije vrlo male koncentracije. Ovom tehnikom se detektuju čestice veličina na nanometarskoj skali, zavisi od talasne dužine lasera, i bazira se na promeni inteziteta laserskog zračenja, kao posledica interakcije upadnog zraka sa česticama u rastvoru. Karakterizacija polaznih rastvora vršena je na 25 °C, pomoću DLS uređaja Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments (Departman za Inženjerstvo materijala, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu).

Viskozimetrija je tehnika kojom se dobijaju podaci o reološkim karakteristikama nekog fluida. Rotaciona viskozimetrija je specifična tehnika koja daje informacije o zavisnosti viskoziteta od brzine smicanja. Rad uređaja se bazira na merenju otpora koji stvara fluid prilikom izlaganja naponu smicanja, pri rotaciji površine sa kojom je u kontaktu različitim brzinama. Ovom tehnikom ispituju se samo tečni fluidi, pri čemu može da se odredi njihova njutnovska ili nenjutnovska priroda. Ispitivanje solova/rastvora rađeno je na 25 °C pomoću rotacionog viskozimetra Thermo Haake RS600, na Tehnološkom fakultetu Novi Sad, katedri za Biotehnologiju i Farmaceutsko inženjerstvo.

3.1.1 Sinteza titanatnog prekursora

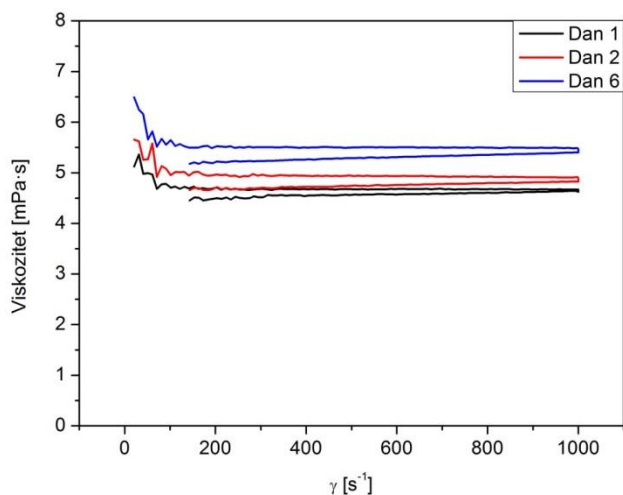
Acetatni rastvori prekursora BaTiO₃ dobijeni su rastvaranjem BaCO₃ u glacijalnoj sirćetnoj kiselini na temperaturi oko 110 °C do potpunog obezbojenja rastvora mešanjem na magnetnoj mešalici. Nakon hlađenja, rastvor je dodat u stehiometrijski izračunatu količinu Ti-butoksida, i mešan na magnetnoj mešalici različito vreme (starenje), da bi se proverila njihova stabilnost. Na taj način su pripremljeni rastvori/solovi različitih koncentracija od 0,1 do 1,0 mol/dm³.

Titanatni rastvori/solovi su bili bezbojni i potpuno transparentni. Ispitivanjem serije rastvora/solova BaTiO₃ različitih koncentracija pokazano je da su stabilni rastvori/solovi bez dodatnih aditiva optimalne koncentracije 0,25 mol/dm³. Smanjenjem koncentracije na 0,1 mol/dm³, odmah nakon mešanja rastvorene sirćetne kiseline i Ti-butoksida dolazilo je do intenzivnog zamućenja sola. Povećanje koncentracije na 0,5 mol/dm³, dobijeni su takođe transparentni solovi, koji su vrlo kratko bili stabilni. Kod njih se u roku od 2–5 minuta postepeno javljalo zamućenje dok sol nije potpuno gelirao. Solovi koncentracije iznad 0,5 mol/dm³ su još brže gelirali.

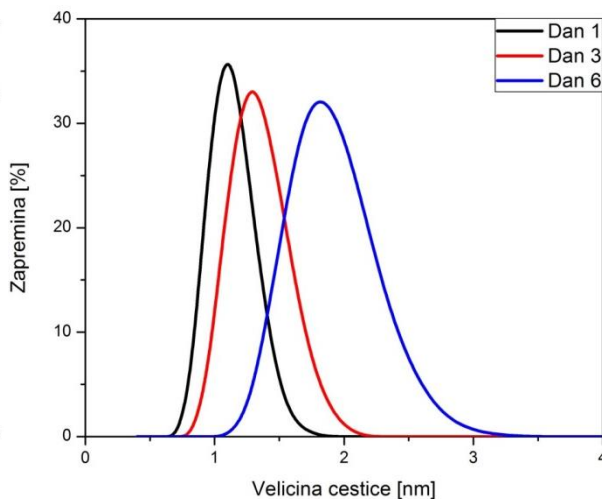
Viskozitet i veličina čestica 0,25 M titanatnog rastvora/sola (koji je pokazao zadovoljavajuće ponašanje) u periodu od 6 dana predstavljeni su na Slikama 3.1 i 3.2, respektivno. Kao što se vidi sa Slike

3.1 viskozitet acetatnog rastvora/sola BaTiO_3 se vrlo malo menja u periodu od 6 dana i to od 4,5 mPa·s do 5,5 mPa·s. Malo povećanje viskoziteta može da bude uzrok delimičnog umrežavanja i stvaranja/rasta nanočestične strukture usled prisustva alkoksida (Ti-butoksid). U ispitivanom periodu nije došlo do značajnog povećanja viskoziteta, što ove rastvore/solove čini stabilnim i pogodnim za depoziciju dip ili spin tehnikom. Takođe treba napomenuti da je dobro svojstvo tih solova da tako male promene ne utiču značajno na debljinu deponovanog sloja.

Raspodele veličine čestica po zapremini, određene DLS metodom (Slika 3.2), pokazale su da titanatni rastvor/sol koncentracije $0,25 \text{ mol/dm}^3$ posle jednog dana ne sadrži formirane čestice veće od 2 nm, tako da se može pretpostaviti da se u tom slučaju radi o jonskom rastvoru ili koloidu sa veoma finim česticama. Sa povećanjem vremena, pored blagog povećanja viskoziteta (Slika 3.1), uočljivo je i neznatno povećanje srednje veličine čestica (Slika 3.2), koje može da se poveže sa umrežavanjem alkoksida i blagim rastom nanočestica. Sol koncentracije $0,25 \text{ mol/dm}^3$ je tokom celog perioda ispitivanja ostao potpuno transparentan.



Slika 3.1. Viskozitet titanatnog sola



Slika 3.2. Rasodela veličine čestica titanatnog sola po zapremini

Tokom brojnih sinteza BT rastvora/solova zaključeno je da postoje razni faktori koji mogu da utiču na stabilnost sola. U nekim slučajevima je dolazilo do nekontrolisanog geliranja, zamućenja ili pojave voluminoznog taloga iako je svaka sinteza rađena po istom standardizovanom postupku. Ovakve stvari potencijalno mogu da se dese kada je sol osetljiv na nečistoće poput prašine, kvalitet prekursora, temperature komponenata pri mešanju i temperature okoline pri stajanju. Iako je filtriranje solova kroz filter od $0,45 \mu\text{m}$ pokazalo pozitivan efekat na stabilnost sola kod sinteze $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ u našim prethodnim istraživanjima [36], ovde to nije primenjeno iz razloga što se pokazalo suvišnim. Međutim, pošto kvalitet

prekursora može da ima uticaja, posebno kod supstanci koje su osetljive na vlagu kao što su alkoksidi, o tome se posebno vodilo računa. Temperatura na kojoj su se čuvali solovi $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ se pokazala kao vrlo bitan faktor [36], ali kod BT rastvora/solova jasna veza u tom pogledu nije mogla da se uspostavi.

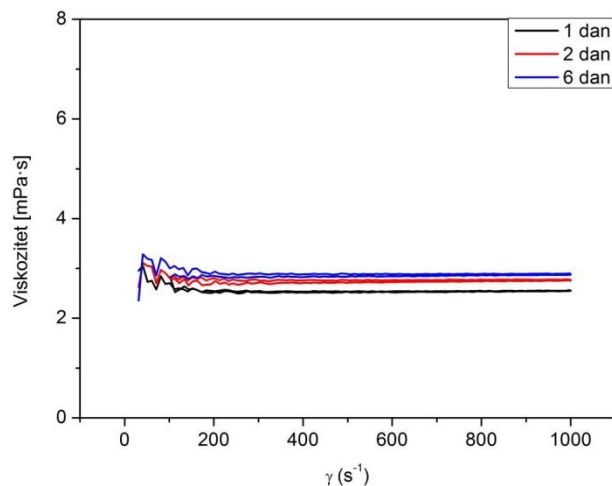
3.1.2 Sinteza feritnog prekursora na bazi vodenog rastvora

Feritni (NiFe_2O_4) prekursor na bazi vodenog rastvora je dobijen iz $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Prvo je $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ preveden u $\text{FeO}(\text{OH})$ precepcitacijom uz pomoć razblaženog amonijaka. Zatim je feritni prekursor na bazi vodenog rastvora sintetisan u dva koraka. Prvo je 0,25 g čestičnog $\text{FeO}(\text{OH})$ rastvoreno u 50 cm^3 1 M vodenog rastvora $\text{NH}_4\text{F}_3\text{HF}$. U drugom koraku je 10 cm^3 tako dobijenog $\text{FeO}(\text{OH})$ rastvora pomešano sa 40 cm^3 0,5 M H_3BO_3 i 3 cm^3 2,2 M rastvora $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, pri čemu je obezbeđen stehiometrijski odnos katjona za formiranje NiFe_2O_4 . Uloga H_3BO_3 u sintezi je bila stabilizacija rastvora i regulacija pH [26].

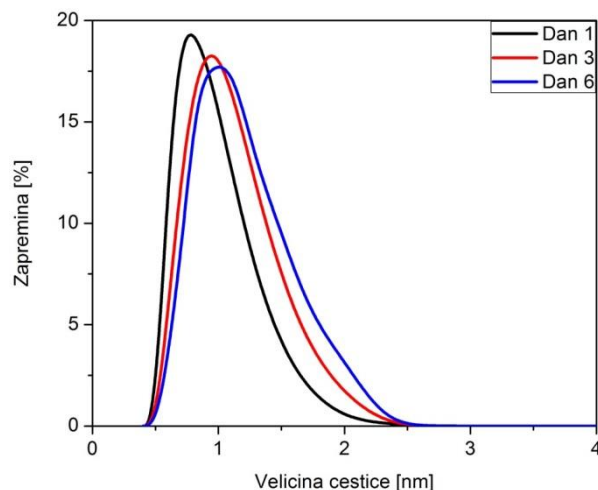
Pripremljeni rastvor je bio transparentan, svetlo zelene boje, reoloških karakteristika istih kao voda. Početna pH vrednost rastvora bila je oko 5, dok se posle 5 dana smanjila na oko 4. DLS metodom nisu detektovane formirane čestice, tako da se u ovom slučaju radi o jonskom rastvoru. Vodeni rastvor sa stehiometrijskim odnosom Fe^{3+} i Ni^{2+} jona nije gelirao i ostao je stabilan više meseci.

3.1.3 Sinteza feritnog prekursora na bazi metoksietanolnog rastvora

Feritni (NiFe_2O_4) prekursor na bazi metoksietanolnog rastvora dobijen je rastvaranjem stehiometrijske količine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 20 cm^3 2-metoksietanola, na sobnoj temperaturi mešanjem na magnetnoj mešalici. Koncentracija metoksietanolnog rastvora bila je $0,18 \text{ mol/dm}^3$, i odabrana je na osnovu literaturnih podataka [37]. Dobijeni rastvor je bio transparentan, tamno braon boje, stabilan više od 6 meseci.



Slika 3.3. Viskozitet feritnog rastvora



Slika 3.4. Zapreminska rasodela veličine čestica feritnog sola

Karakteristike ovako dobijenog rastvora prekursora koncentracije $0,18 \text{ mol/dm}^3$, čiji je $\text{pH} = 1$, ispitivane su metodom rotacione viskozimetrije i dinamičkim rasejavanjem svetlosti (DLS). Viskozitet metoksietanolnog rastvora je ostao gotovo konstantan u periodu od 6 dana, sa vrednostima oko $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i nepromenjenom veličinom čestica oko 1 nm (Slike 3.3 i 3.4). Obzirom da nisu detektovane veće čestice DLS metodom, i da je viskozitet bio konstantan u toku ispitivanja, može se zaključiti da se radi o vrlo stabilnim jonskim rastvorima. U poređenju sa titanatnim rastvorom/solom, feritni prekursor na bazi metoksietanolnog rastvarača ne sadrži alkoksidnu komponentu koja može potencijalno da inicira geliranje (povećanje viskoziteta ili precipitaciju čestica). Geliranje umrežavanjem alkoksida, putem stvaranja jakih hemijskih veza, uglavnom može da ima negativne posledice na stabilnost rastvora iz razloga što ne može da se kontroliše, i naglo i nepovratno povećava viskozitet. Sa druge strane, ovakav tip geliranja može da ima pozitivan efekat u toku procesa spin deposicije kao sila suprotna površinskom naponu. Ovaj efekat će biti detaljnije opisan kasnije u ovom poglavlju.

3.2 Odabir metode deponovanja

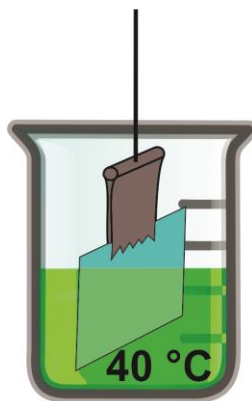
Cilj deposicije je bio dobijanje uniformnih kontinualnih slojeva BaTiO_3 i NiFe_2O_4 na površini supstrata koji bi formirali višeslojnu strukturu filma submikrometerske debljine upotrebom standardnih tehnika deposicije iz tečne faze. Odabir optimalnog načina deponovanja rastvora/sola podrazumeva testiranje različitih tehnika deposicije rastvora uz varijaciju procesnih parametara. Tri tehnike deposicije

su testirane: i) rast iz rastvora, ii) dip tehnika i iii) spin tehnika, pri čemu su za dobijanje višeslojnih BT/NF filmova ispitane tri najpraktičnije kombinacije tih tehnika.

Prva kombinacija bazirala se na rastu NF sloja iz feritnog prekursora, i depozicije titanatnog sloja dip tehnikom. Rast filmova iz rastvora rađen je sa feritnim prekursorom na bazi vodenog rastvora. Literaturni rezultati [26] su potvrdili da ovom tehnikom potencijalano može dobro da se kontroliše debljina sloja promenom vremena stajanja supstrata u rastvoru i temperaturom. Druga kombinacija se sastojala od nanošenja oba sloja dip tehnikom, dok su kod treće ispitivane kombinacije i titanatni i feritni slojevi deponovani spin tehnikom. To je bilo moguće jer su reološka svojstva titanatnog sola (koncentracije $0,25 \text{ mol/dm}^3$) i feritnog prekursora na bazi metoksietanolnog rastvoriva bila pogodna i za spin i za dip tehniku. Dobro je poznato [38] da se spin i dip tehnikom mogu dobiti veoma tanki filmovi i da se kontrola debljine sloja može postići promenom brzine izvlačenja, odnosno broja obrtaja.

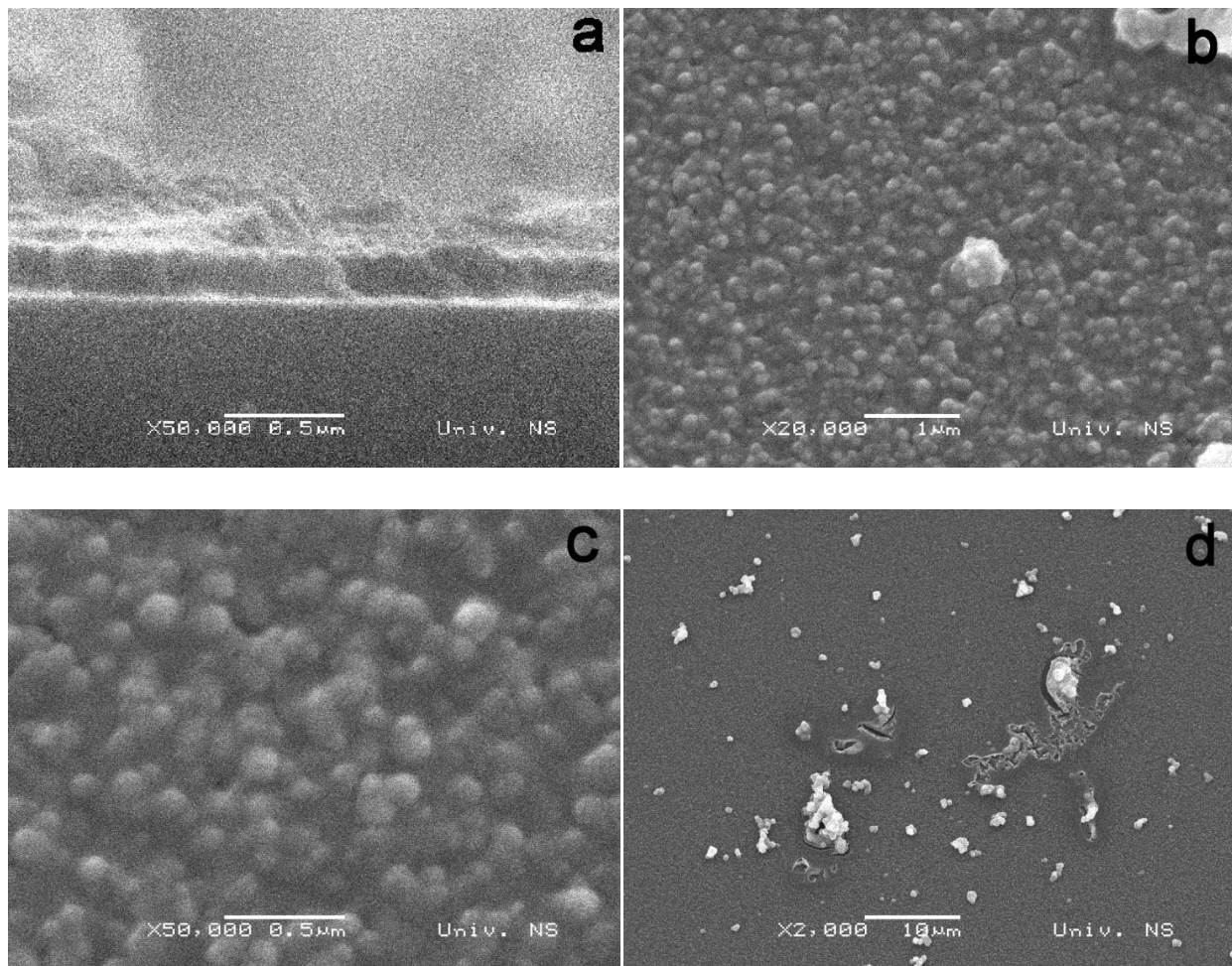
3.2.1 Deponovanje BT/NF filmova kombinacijom tehnike rasta i dip tehnike

Razvoj metode deponovanja BT/NF filmova započet je korišćenjem kombinacije rasta feritnog sloja iz vodenog rastvora, i depozicije titanatnog sloja dip tehnikom, jer je pokazano [26] da se ovom kombinacijom tehnika mogu relativno lako dobiti dvoslojne strukture tipa perovskit/ferit. Prvo je testirana mogućnost depozicije pojedinačnih slojeva na staklenim supstratima. Obzirom da je stakleni supstrat postojan do $500 \text{ }^\circ\text{C}$, cilj je bio isključivo ispitivanje mogućnosti nanošenja uniformnih kontinualnih slojeva kontrolisane debljine. Slabo kiseli vodeni rastvor prekursora ferita zagrevan je putem vodenog kupatila na $40 \text{ }^\circ\text{C}$, a stakleni supstrat je uronjen u čašu sa rastvorom prekursora (Slika 3.5). Nakon dva sata se na supstratu formirao tanak film po površini stakla koji je ispiran destilovanom vodom i sušen u sušnici na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi vazduha.



Slika 3.5. Šematski prikaz procesa depozicije feritnog filma rastom u rastvoru

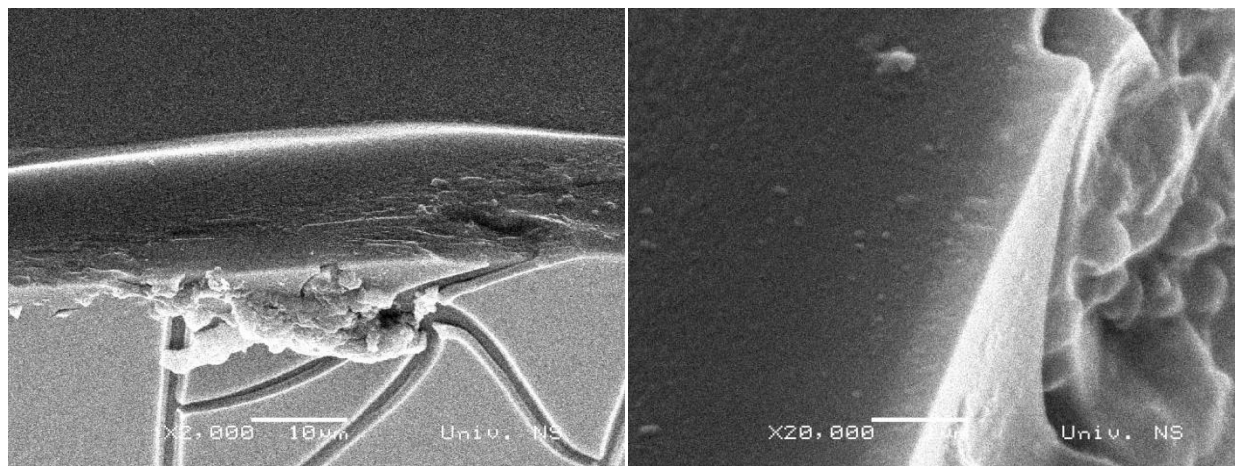
Dobijeni NF filmovi su karakterisani skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Slika 3.6). Sa SEM mikrografa može da se vidi da je debljina NF filma dobijenog rastom iz feritnog prekursora na bazi vodenog rastvora neuniformna, sa reljefnom površinom (Slika 3.6a) i sferičnim izbočinama (Slika 3.6b, c). Na nekim mestima mogu da se primete vrlo veliki aglomerati, dimenzija preko nekoliko mikrona, mikropukotine i razni defekti (Slika 3.6d). Debljina feritnog sloja formiranog rastom iz vodenog rastvora u toku 2 časa na 40 °C bila je oko 150-200 nm. Treba napomenuti da nije bilo moguće uspostaviti korelaciju između debljine filma i vremena depozicije obzirom da filmovi koji su zadržavani manji vremenski period nisu pokrivali supstrat uniformno, ili se uopšte nisu ni formirali. Ovakva morfologija površine nije bila pogodna za dobijanje struktura višeslojnih multiferoičnih filmova, što se i pokazalo kada je na feritni sloj pokušano deponovanje titanatnog sloja. Feritni filmovi ovakve morfologije više odgovaraju primeni kod gasnih senzora [39,40].



Slika 3.6. Poprečni presek (a) i površina (b,c,d) feritnog filma deponovanog na staklenom supstratu tehnikom rasta iz rastvora

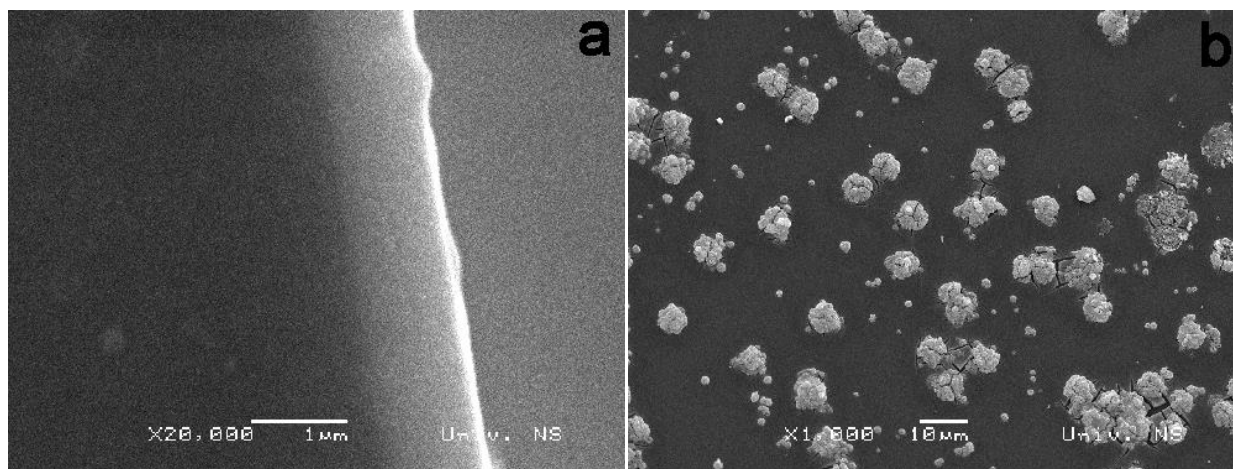
3.2.2 Deponovanje BT/NF filmova dip tehnikom

U cilju dobijanja uniformne površine manje hrapavosti dalja istraživanja su bila usmerena ka prilagođavanju dip tehnike dobijanju višeslojnih BT/NF filmova. Prilikom dip tehnike depozicije upotrebljeni su acetatni titanatni sol i feritni prekursor na bazi 2-metoksietanolnog rastvora. Depozicija titanatnog sola na stakleni supstrat vršena je na sobnoj temperaturi brzinom izvlačenja od 0,12 mm/s. Filmovi su sušeni na 120 °C u sušnici, 10 minuta. Ova temperatura je izabrana, jer je pretpostavljeno da se svi rastvarači primenjeni u sintezi mogu izdvojiti iz formiranog filma sušenjem na ispod 120 °C, obzirom da su im temperature ključanja ispod nje. Proces nanošenja je ponovljen 5 puta uz sušenje posle svakog koraka, dok je kalcinacija petoslojnog filma vršena finalno na 500 °C, 10 minuta.



Slika 3.7. Titanatni film od 5 slojeva dobijen dip tehnikom i kalcinisan na 500 °C

Dobijeni titanatni film od 5 slojeva je uniformne debljine oko 500 nm (Slika 3.7). Pokrivenost supstrata filmom je vrlo dobra, hrapavost je mala, što predstavlja dobru podlogu za sledeću fazu, tj. za nanošenje feritnog sloja. Međutim, u blizini ivica sa svih strana supstrata javljale su se pukotine i aglomerati najverovatnije usled nekompenzovanih sila površinskog napona koje uzrokuju stvaranje debljeg sloja.



Slika 3.8. Površina (a) i poprečni prese (b) B_1N_16 kalcinisanog na $500\text{ }^\circ\text{C}$

Feritni sloj je nanošen istom brzinom izvlačenja kao i titanatni, i sušen je takođe na $120\text{ }^\circ\text{C}$, 10 minuta. Kombinacijom dip tehnike oba feroična sloja, naizmenično je nanešeno ukupno 6 slojeva na stakleni supstrat. Debljina višeslojnog filma je varirala od 600 nm do $1\text{ }\mu\text{m}$ (Slika 3.8a), pri čemu je bila veća pri ivicama supstrata, a na površini su primećeni defekti kružnog oblika (Slika 3.8b) koji ukazuju na isparavanje zaostalog rastvarača iz mase filma ili moguću reakciju između zaostalih rastvarača.

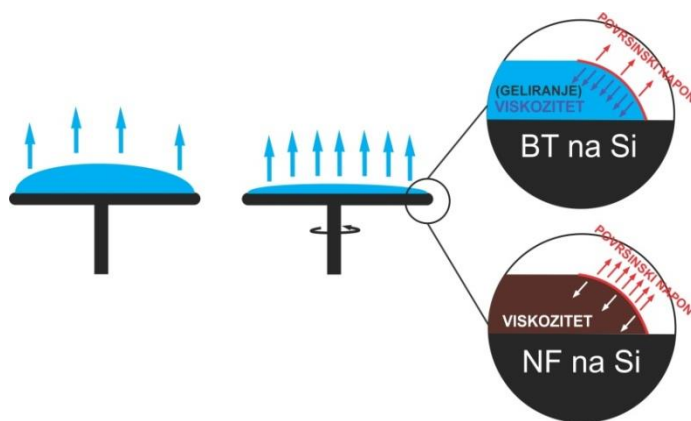
Na osnovu dobijenih rezultata uočeno je nekoliko važnih problema kod filmova dobijenih na ovaj način: i) debljina od skoro $1\text{ }\mu\text{m}$ sa samo 6 slojeva prelazi predviđenu debljinu višeslojnih multiferoičnih filmova, ii) neuniformnost debljine je neprihvatljiva za primenu ovih filmova u elektronici, iii) defekti na površini filmova kalciniranih na $500\text{ }^\circ\text{C}$ ukazuju na mogućnost pojave pukotina po celoj površini koje bi se verovatno pojavile pri višim temperaturama sinterovanja, što takođe limitira mogućnost primene ovako dobijenih filmova.

3.2.3 Deponovanje BT/NF filmova spin tehnikom

Dalja istraživanja su bila usmerena ka prilagođavanju spin tehnike dobijanju višeslojnih BT/NF filmova. Tehnika spin depozicije pruža mogućnost za dobijanje veoma tankih filmova usled intenzivnog dejstva centrifugalne sile pri rotaciji supstrata sa rastvorom/solom na površini. Pored toga spin tehnika bi trebala da bude bolja od dip tehnike i sa stanovišta uniformnosti debljine deponovanog sloja. Na kraju i za problem pojave defekata na površini, koji je primećen kod višeslojnih filmova dobijenih dip tehnikom, je pronađeno je rešenje, jer su naša istraživanja utvrdila da je on najverovatnije povezan sa zaostalim rastvaračem u strukturi filma. Naime, gel struktura koju formiraju alkoksidi zadržava rastvarač pri sušenju daleko iznad temperature isparavanja čistih rastvarača, tako da sušenje na $120\text{ }^\circ\text{C}$ verovatno nije dovoljno

za kompletno uklanjanje zaostalih rastvarača i prema literaturi 300 °C je minimalna temperatura iznad koje bi sav rastvarač trebao da napusti geliran film [41].

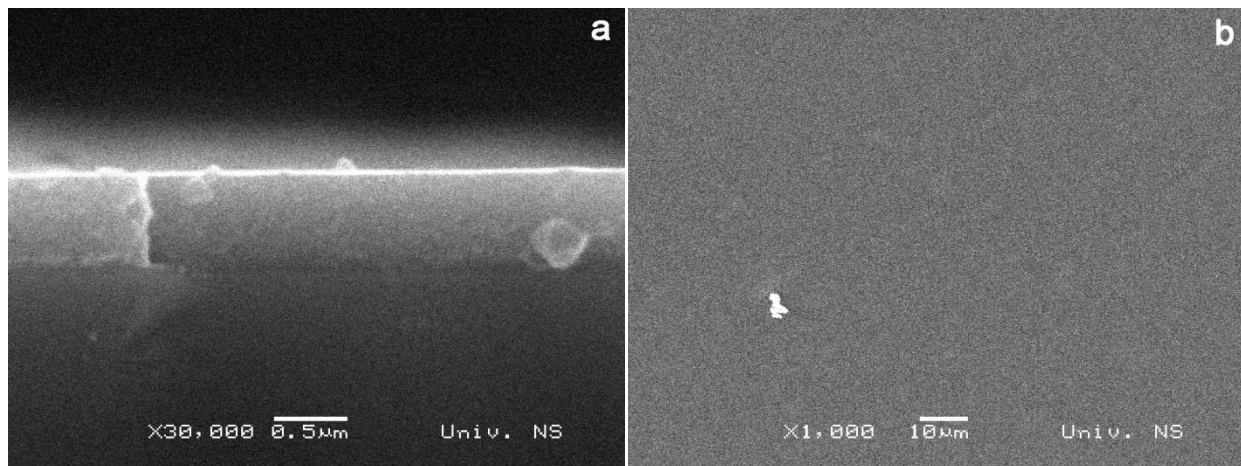
Uzimajući sve to u obzir, za dobijanje višeslojnih BT/NF filmova korišćeni su titanatni sol, feritni prekursor na bazi metoksietanolnog rastvora i uređaj (*eng.* spin coater) koji je napravljen u našoj laboratoriji. Deponovanje slojeva spin tehnikom je vršeno pri 3000 obrtaja u minutu, na sobnoj temperaturi i u vazdušnoj atmosferi, a kalcinacija svakog sloja vršena je na 500 °C, 5 minuta, u cilju potpunog odstranjivanja rastvarača, ali i delimične konsolidacije filma (smanjivanja moguće poroznosti).



Slika 3.9. Uticaj površinskog napona i viskoziteta na sloj deponovanog filma pri spin procesu depozicije

Prvi problem koji je primećen pri spin depoziciji feritnog sloja je bila neadekvatna pokrivenost supstrata. Tačnije, u toku depozicije, ili neposredno posle depozicije, dešavalo se da sav naneti rastvor nestane sa površine supstrata ili ostane samo mestimično u malim oblastima. Da bi se taj problem rešio bilo je potrebno detaljno analizirati procese koji se dešavaju pri rotaciji supstrata sa rastvorom. Pre početka rotacija, rastvarač isparava malom brzinom. Rotacijom supstrata, isparavanje se višestruko ubrzava, a pod dejstvom centrifugalne sile rastvor otiče sa supstrata. Kako se debljina sloja smanjuje dešavaju se dve stvari: i) koncentracija rastvora raste usled intenzivnog isparavanja i ii) zakrivljenje koje se javlja na mestu gde se završava sloj rastvora se povećava (Slika 3.9). Površinski napon teži da smanji to zakrivljenje i to kompenzuje stvaranjem debljeg sloja na tom mestu. Suprotno ovoj sili deluje viskozitet i sile koje “povezuju” čestice koje se nalaze u rastvoru. U slučaju BaTiO_3 , geliranje alkoksida formira gel-mrežu koja može da kompenzuje dejstvo površinskog napona. Zbog toga se u tom slučaju mogu formirati deblji slojevi isključivo u blizini ivica supstrata, dok je pokrivenost ostalog dela supstrata potpuna i ravnomerna. Nikl ferit za prekursorima ima nitratne soli, pa pri rotaciji supstrata sa takvim rastvorom i smanjenjem debljine sloja nastao gel biva vezan isključivo slabim Van der Waalsovim (*hol.* van der Waals) silama, i ne može da se odupre rastućem uticaju površinskog napona. Obzirom da

površinski napon smanjuje zakrivljenje tečnog sloja na ivicama kontakta sa supstratom, odnosno formira deblje slojeve nalik kapima koje imaju dovoljno veliku masu da centrifugalnom silom budu odnešene sa supstrata, feritni sloj nestaje sa supstrata. Postoje dva rešenja ovog problema: i) povećavanje viskoziteta, ii) smanjenje površinskog napona prekursora. Regulacija viskoziteta može da se postigne povećanjem koncentracije rastvora ili dodatkom inertnih komponenata, uglavnom polimera. Povećanje koncentracije može da poremeti stabilnost solova ili debljinu samog filma, što ne ide u prilog ovog istraživanja obzirom da je cilj dobijanje tankih filmova. Dodavanje aditiva takođe ima nedostatke jer oni moraju tokom termičkog tretmana da napuste film pri čemu mogu da ostave poroznost ili zaostanu u filmu posle sinterovanja. Regulacija površinskog napona je bolja opcija u ovom slučaju. Jako male količine površinski aktivnih materija (PAM) mogu znatno da menjaju vrednost površinskog napona, što je primenjeno i u ovoj doktorskoj disertaciji.



Slika 3.10. Poprečni presek (a) i površina (b) uzorka $B_6N_6I_2$ na Si sinterovan na $750\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$

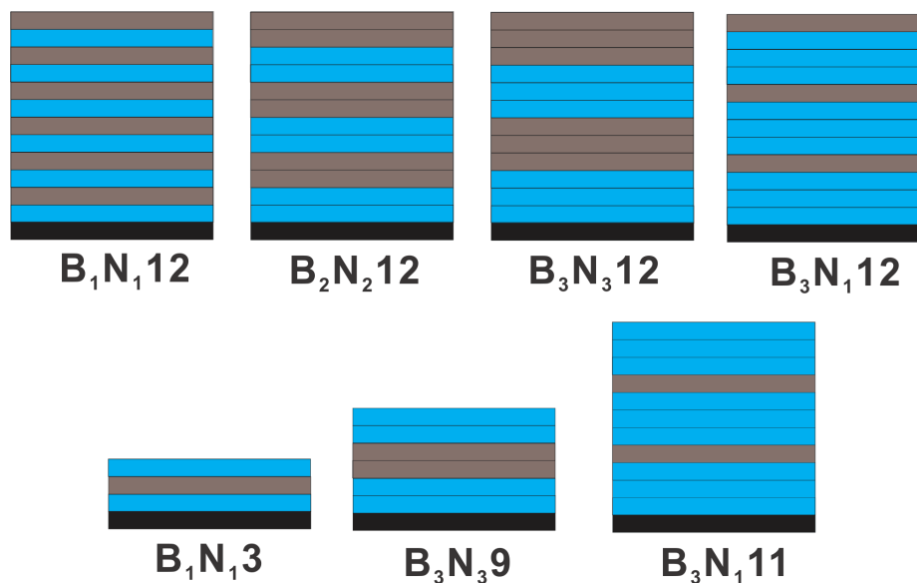
Na osnovu svih navedenih razmatranja odlučeno je da se za sintezu višeslojnih filmova koriste acetatni titanatni sol koncentracije 0,25 M i feritni prekursor na bazi metoksietanolnog rastvor koncentracije 0,18 M sa dodatkom PAM. Deponovanje slojeva je rađeno na silicijumskim supstratima, pri čemu je kalcinacija svakog sloja vršena na $500\text{ }^\circ\text{C}$, 5 minuta. Finalno sinterovanje je vršeno na temperaturama iznad $500\text{ }^\circ\text{C}$. Na osnovu preliminarnih analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), Slika 3.10, može se zaključiti da su dobijeni višeslojni filmovi odličnog kvaliteta, uniformne debljine, male površinske hrapavosti, bez pukotina i submikronske debljine (film sa 10 slojeva sinterovan na $750\text{ }^\circ\text{C}$ je imao debljinu oko 600 nm).

3.3 Priprema višeslojnih BT/NF filmova

Za dobijanje filmova, upotrebljeno je više vrsta supstrata: alumina, silicijum i silicijumski supstrat sa slojem platine strukture Si/SiO₂/TiO₂/Pt. Alumina je korišćena zbog svoje hemijske stabilnosti na povišenim temperaturama. Na silicijumskom supstratu rađena je većina testiranja jer su bili lako dostupni. Ovi supstrati su odabrani, i zbog toga što smo smatrali da će se merenja dielektričnih svojstava moći raditi primenom interdigitalnih elektroda. Silicijumski supstrat sa slojem platine je korišćen za funkcionalnu karakterizaciju dobijenih filmova, jer iako je skup znatno olakšava dielektrična merenja. Kod supstrata sa platinskim slojem, SiO₂ sloj se dobija termičkom oksidacijom radi izbegavanja oksidacije tokom sinterovanja, a TiO₂ sloj pospešuje kontakt sa platinom. Platina ima visoku hemijsku stabilnost i na povišenim temperaturama, temperaturu topljenja 1768 °C i visoku provodljivost što je neophodno za električna merenja. Pre depozicije, supstrati su morali da se veoma pažljivo očiste, tako što su ispirani acetonom, etanolom i destilovanom vodom radi otklanjanja svih nečistoća sa površine.

Za sintezu višeslojnih filmova korišćeni su acetatni titanatni sol koncentracije 0.25 M i feritni prekursor na bazi metoksietanolnog rastvor koncentracije 0.18 M sa dodatkom PAM. Depozicija svih slojeva/rastvora spin tehnikom vršena je u atmosferi vazduha, pri 3000 obrtaja u minutu. Svaki deponovani sloj sušen je u atmosferi vazduha u cevnoj peći na 500 °C, oko 5 minuta, postepenim pomeranjem supstrata sa filmom prema centru zagrejjane peći. Nakon depozicije svakog sloja na platinski supstrat, pre sušenja, jedan čošak je čišćen da bi se obezbedio kontakt sa platinom. Sinterovanje filmova vršeno je u istoj cevnoj peći u temperaturnom opsegu od 500 °C do 900 °C, brzinom od oko 5 °C/min, dok je hlađenje išlo prirodnim putem.

Pripremljeno je više različitih tipova uzoraka višeslojnih filmova, različitim redosledom i brojem deponovanih slojeva, sa ciljem da se sagleda uticaj geometrije višeslojnih filmova na njihovu strukturu i svojstva. Opšta oznaka uzoraka je B_xN_yZ, gde x i y predstavljaju broj uzastopno deponovanih slojeva titanata i ferita, respektivno, a Z označava ukupan broj deponovanih slojeva. Tabela 3.1. sumira sve pripremljene uzorke. Šematski prikaz nekih karakterističnih višeslojnih struktura koje su dobijene u okviru ove teze dat je na Slici 3.11. Višeslojni filmovi koji su imali isti broj slojeva (B₁N₁12, B₂N₂12, B₃N₃12 i B₃N₁12) su korišćeni za strukturnu karakterizaciju, dok kod pripreme uzoraka za dielektrična merenja, gornji sloj ferita nije nanošen da bi se dobila simetrična struktura (B₁N₁3, B₃N₃9 i B₃N₁11), gde su titanatni slojevi visoke otpornosti u kontaktu sa elektrodama. Za magnetna merenja su korišćeni višeslojni filmovi koji su imali isti broj slojeva (B₁N₁12, B₂N₂12, B₃N₃12 i B₃N₁12).



Slika 3.11. Šematski prikaz različitih geometrija višeslojnih filmova (B_1N_112 , B_2N_212 , B_3N_312 , B_3N_112 , B_1N_13 , B_3N_39 , i B_3N_111)

Tabela 3.1 Karakteristike BT, NF i višeslojnih filmova

	Broj uzastopno deponovanih BT slojeva	Ukupna debljina sloja [nm]	Broj uzastopno deponovanih NF slojeva	Ukupna debljina sloja [nm]	Ukupan broj deponovanih slojeva	Ukupna debljina filma [nm]
BT3	3	180	/	/	3	180
BT6	6	300	/	/	6	300
NF6	/	/	6	240	6	240
B_1N_13	1	60	1	40	3	160
B_3N_39	3	180	3	120	9	480
B_1N_110	1	60	1	40	10	500
B_3N_111	3	180	1	40	11	620
B_1N_112	1	60	1	40	12	600
B_2N_212	2	120	2	80	12	600
B_3N_312	3	180	3	120	12	600
B_3N_112	3	180	1	40	12	600

3.4 Metode strukturne karakterizacije

Pri strukturnoj karakterizaciji upotrebljeno je više tehnika analize. Za faznu i mikrostrukturnu karakterizaciju rađene su rendgenostrukturna analiza (XRD) i Ramanova spektroskopija. Za mikrostrukturnu i morfološku karakterizaciju rađena je skenirajuća (SEM) i transmisiona (TEM) elektronska mikroskopija i mikroskopija atomskih sila (AFM).

3.4.1 Rendgenska strukturna analiza

Rendgenska strukturna analiza je uobičajena eksperimentalna tehnika koja se koristi za dobijanje osnovnih informacija o strukturi/mikrostrukturi materijala. Zasniva se na difrakciji X-zraka sa kristalografskih ravni ispitivanog uzorka. Do difrakcije X-zraka dolazi samo ako je zadovoljen Bragov zakon, tj. pri datoj talasnoj dužini (λ), postoje tačne vrednosti uglova (θ) za koje će nastati difrakcija.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.4.1)$$

Prema tome, do konstruktivne interferencije rasejanog zračenja sa mrežnih ravni (hkl), sa karakterističnim međuravanskim rastojanjem (d) i za različite redove difrakcije (n), dolazi pri tačno određenim upadnim uglovima (θ).

Rendgenostrukturnom analizom mogu da se dobiju podaci o faznom sastavu materijala, parametrima kristalne rešetke, veličini kristalita, mikronaprezanju u strukturi itd. Upotrebom matematičkih modela, kao što je Ritveldova analiza, može da se odredi i kvantitativni sastav materijala.

U ovoj disertaciji sve XRD analize rađene su na uređaju Rigaku Miniflex 600 (Departman za Inženjerstvo materijala, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu). Kao izvor zraka korišćena je bakarna cev koja proizvodi X-zrake talasne dužine $\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, propuštene kroz Ni-filter. Uređaj je bio opremljen monohromatorom radi dobijanja zračenja jedne talasne dužine. Korišćeni su uglavnom sledeći uslovi snimanja: opseg $2\theta = 20 - 60^\circ$ sa korakom od $0,03^\circ$ i vremenom zadržavanja 5 sekundi.

3.4.2 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je vrlo jednostavna i brza tehnika koja daje podatke o kristalnoj strukturi i faznom sastavu materijala. U osnovi Ramanovog efekta leži neelastično rasejanje monohromatskog upadnog zračenja (laserskog zračenja). Prilikom prolaska svetlosti kroz transparentni materijal, njen najveći deo se rasejava u svim pravcima. Deo rasejane svetlosti koji sadrži fotone neizmenjene energije kao i upadnog zračenja opisuje se kao Rejljevo rasejanje. Mnogo manji deo rasejanog zračenja, koji ima promene u energiji u odnosu na upadno, naziva se Ramansko rasejanje. Razlike u energiji su u direktnoj korelaciji sa atomskim grupama u materijalu. Kao odgovor dobija se dijagram sa kog se očitavaju vibracije atomskih grupa na osnovu kojih se može identifikovati materijal. Kod Ramanove spektroskopije mogu da se koriste laseri iz oblasti vidljive svetlosti i ultraljubičaste oblasti. Ovom tehnikom mogu da se analiziraju i nekristalni materijali, organske materije, čvrste ili tečne.

Analiza tankih filmova rađena je na uređaju Thermo Scientific DXR (Departman za Fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu) na sobnoj temperaturi pomoću zelenog lasera talasne dužine 532.2 nm. Vreme izlaganja uzorka laseru jačine 8 mW je bilo 6 puta po 30 sekundi, propušten kroz kružni prorez (*eng.* pinhole) prečnika 50 μm .

3.4.3 Elektronska mikroskopija

Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija se baziraju na izlaganju materijala usmerenom snopu elektrona velike energije. Kao odgovor materijala dolazi do pojave više tipova signala kao što su sekundarni elektroni, povratno rasejani elektroni i X-zraci. Elektronska mikroskopija se radi pri visokom ili niskom vakuumu, a upotrebom specijalnih uređaja može da se koristi i u uslovima povišene vlažnosti, visoke i niske temperature ili na biološkim uzorcima.

Skenirajuća elektronska mikroskopija se najčešće koristi za dobijanje informacija o površini uzorka. Za dobijanje slike, vrši se detekcija sekundarnih elektrona ekscitovanih sa unutrašnjih ljuski atoma. Pre analize potrebno je naneti tanak sloj provodnog materijala (nekoliko nanometara) na površinu uzorka da bi bila provodljiva. Pored morfologije površine, SEM tehnikom može da se odredi i sastav materijala analizom povratno emitovanih X-zraka nastalih pobuđivanjem upadnim zrakom. Uzorci tankih filmova, koji su prethodno naparavani zlatom, su analizirani pomoću uređaja JEOL, JSM 6460LV (Departman za Biologiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu) koji radi na 20 kV.

Transmisiona elektronska mikroskopija analizira tanke slojeve uzoraka, transparentnih za

elektronski snop i projektuje sliku uzorka na površinu ispod uzorka. Merenje razlike napona na projektnoj površini softverskim procesiranjem daje sliku u elektronskoj formi na ekranu. Razlika u kontrastu, odnosno sama slika, dobija se usled različite lokalne gustine materijala. Debljina uzorka mora da bude najviše nekoliko stotina nanometara, što čini pripremu uzorka posebno komplikovanom. Kao i kod SEM analize, TEM analizom može da se ispita i kvalitativni sastav materijala. Uzorci višeslojnih tankih filmova su analizirani na TEM uređaju Tecnai TM G² F30 S-TWIN (Departman za nauku o oksidnim materijalima i inženjerstvo, Politehnički univerzitet u Bukureštu, Rumunija), koji radi na 300 kV.

3.4.4 Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (AFM) daje detaljne informacije o morfologiji površine čvrstog materijala. Pomoću vrlo osetljive sonde, kontaktom sa površinom ili na osnovu površinskih sila bez kontakta, skenira se površina, na nivou delova nanometara što daje trodimenzionalnu sliku površine. Ovom tehnikom mogu da se dobiju informacije o hrapavosti površine materijala i veličini zrna. Uzorci filmova su ispitivani na uređaju AFM, DI CPII, Veeco (Katedra za tehnologije oblikovanjem i inženjerstvo površina, Fakultet Tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu).

3.4.5 Nanoindentacija

Tvrdoća i moduo elastičnosti ispitivani su metodom nanoindentacije u cilju indirektnog ispitivanja gustine tankih filmova, odnosno promene mehaničkih svojstava usled potencijalne promene mikrostrukture sinterovanjem na različitim temperaturama. Merenja su vršena upotrebom malih opterećenja, do 10 mN, utiskivanjem glave trougaonog profila. Radi dobijanja reprezentativnih rezultata, za merenje pri svakom opterećenju, vršeno je više ponavljanja na različitim mestima na uzorku. Sve merenja su rađena pomoću uređaja Agilent Nanoindenter G200 (Departman za Elektroniku, Fakultet Tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu).

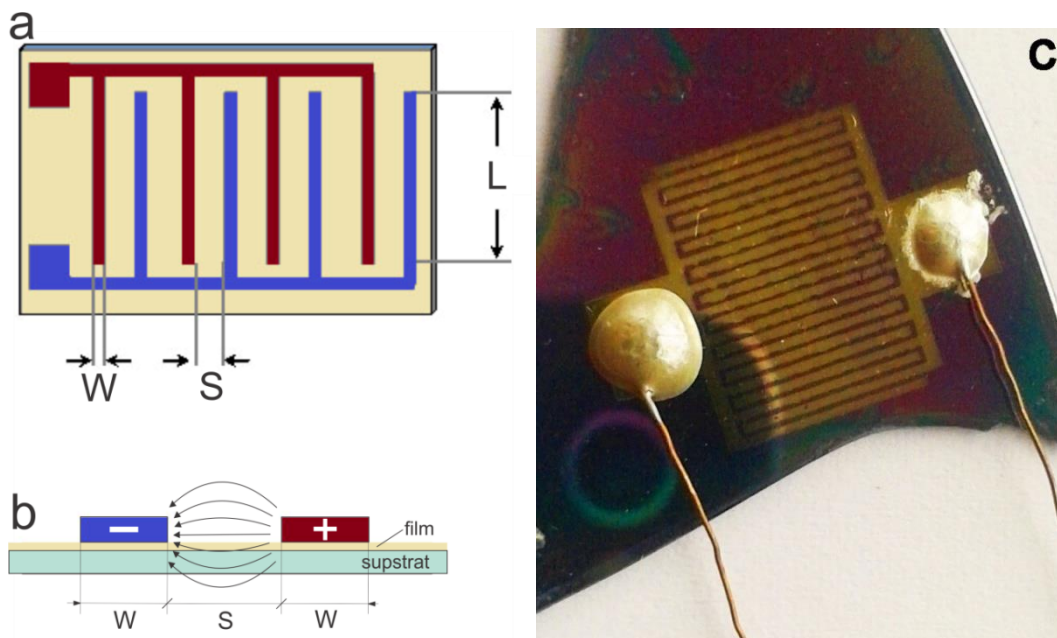
3.5 Metode ispitivanja dielektričnih i feroelektričnih svojstava

Ispitivanje dielektričnih svojstava je od samog početka prošlo kroz nekoliko faza, kao i tehnike depozicije filmova. U osnovi ispitivana je mogućnost primene interdigitalnog kondenzatora (IDC) i kondenzatora sa paralelnim pločama za merenje kapacitivnosti (C_p) i otpora (R_p) uzorka paralelno

vezanog u kolo primenom LCR uređaja GW INSTRON LCR-8101 (Departman za Inženjerstvo materijala, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu) i analizatora impedanse HP 4194A (Departman za Elektroniku, Fakultet Tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu). Pored merenja na sobnoj temperaturi, cilj je bio i ispitivanje dielektričnih svojstava na povišenim temperaturama.

3.5.1 Ispitivanje dielektričnih svojstava interdigitalnim elektrodama

Prednost upotrebe IDC je što su elektrode u istoj ravni i izbor supstrata je jednostavniji (mogu se koristiti alumina i Si substrati). Prvo su ispitivane dielektrična svojstva titanatnih filmova debljine 300 nm na silicijumu, sinterovani na 750 °C, 30 min. Interdigitalna elektroda nanešena je ink-džet štampom komercijalnog srebrnog mastila na površinu filma. Preko izvoda elektroda srebrnom pastom su povezane žice uz pomoć kojih je uzorak priključen na LCR uređaj. Šematski prikaz interdigitalnog kondenzatora i izgled pripremljenog uzorka predstavljani su na Slici 3.12.



Slika 3.12. Šematski prikaz površine (a) i poprečnog preseka (b) interdigitalnog kondenzatora i izrađen uzorak (c)

Izmerene vrednosti dielektrične konstante (ϵ') su bili ispod 10 u frekventnom opsegu 20 Hz–1 MHz na sobnoj temperaturi. Ova vrednost ϵ' bi najverovatnije mogla da pripada silicijumskom supstratu, jer je suviše niska za film [42,43]. Prema podacima iz literature, postoje određena ograničenja pri ovom načinu ispitivanja filmova [44-46]. Razmak između prstiju elektroda (S) mora da bude maksimalno 10

puta veći od debljine filma; u suprotnom, signal koji potiče od filma bi bio “maskiran” odgovorom supstrata. Debljina filma u ovom slučaju je bila oko 300 nm, a razmak S oko 50 μm , što jasno ukazuje da je ovaj dizajn nepogodan. Takođe, broj parova prstiju interdigitalnog kondenzatora bi morao da bude veći (više i od 100) da bi se dobio jači signal. Nanošenje ovakve elektrode zahteva neku precizniju tehniku depozicije, kao što je litografija, ali i relativno veliku površinu uzorka.

3.5.2 Ispitivanje dielektričnih svojstava uzoraka platina/film/srebrna pasta

Druga ispitivana tehnika merenja je podrazumevala depoziciju filmova na silicijumski supstrat sa slojem platine i nanošenje gornje elektrode od srebrne paste. Slična tehnika se uspešno upotrebljava pri električnim merenjima monolitnih keramičkih uzoraka debljine nekoliko stotina mikrona, osim što se srebrna pasta nanosi na obe strane uzorka iz jasnih razloga. Analiziran je titanatni film od 300 nm, sinterovan na 750 °C, 30 minuta, a srebrna pasta se sušila na vazduhu 48 sati. Na ovaj način se dobijala struktura kondenzatora sa paralelnim pločama, čija površina zavisi od površine gornje srebrne elektrode. Upotrebom formule 3.5.1 računata je vrednost dielektrične konstante, gde C predstavlja merenu kapacitivnost, d debljinu filma, A površinu elektrode, a ϵ_0 je permitivnost vakuuma koja iznosi $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m. Uz pomoć formule 3.5.2 računat je tangens gubitaka gde R predstavlja mereni otpor, ν frekvenciju.

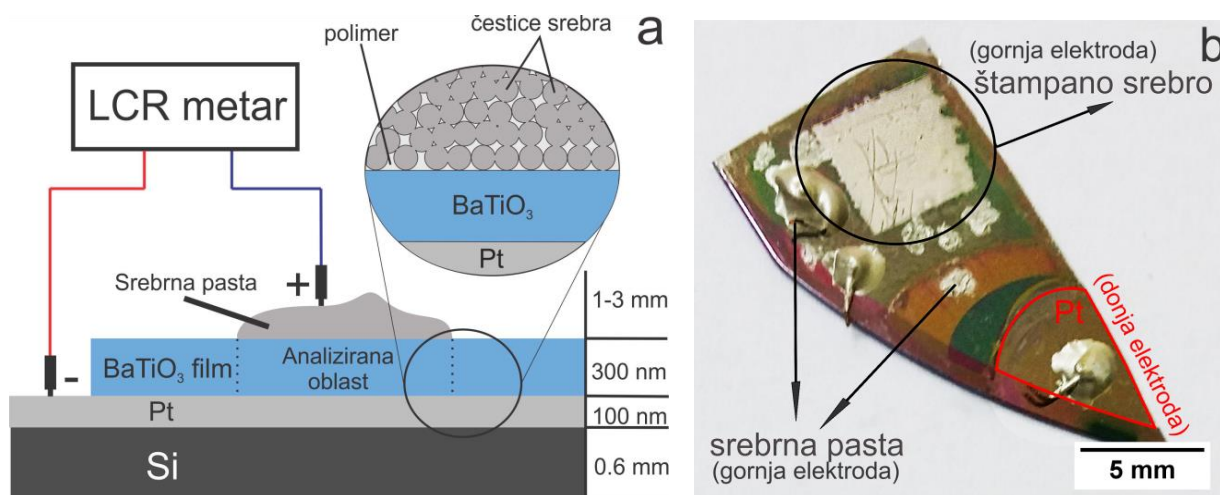
$$\epsilon' = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \quad (3.5.1)$$

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{2\pi R \nu C} \quad (3.5.2)$$

Za razliku od interdigitalnog kondenzatora, kondenzator sa paralelnim pločama može da bude mnogo manjih dimenzija. Upotrebom manjih elektroda umanjuje se mogućnost greške pri merenju u smislu homogenosti uzorka, izbegavanja defekata u filmu ili mikropukotina, kao i ušteda materijala i veći broj elektroda za ispitivanje.

Analizom na LCR metru, u frekventnom opsegu od 20 Hz do 1 MHz izmerene su male vrednosti kapacitivnost, iz čega se dobijala dielektrična konstanta oko 5–6. Ovakva merenja su najverovatnije posledica sastava srebrne paste. Naime, srebrna pasta se sastoji od čestica srebra u polimernoj matrici. Pri merenju dielektričnih svojstava tankih filmova, površina filma treba da bude ravna, u cilju postizanja izuzetno homogenog i kontinualnog kontakta sa elektrodom. Kod filmova BaTiO_3 , površina filma jeste

ravna, sa hrapavošću od nekoliko nanometara, ali srebrna pasta ne uspostavlja kontakt sa filmom isključivo srebrnim česticama već i sa polimerom (Slika 3.13). Kod keramičkih uzoraka većih debljina ovo ne predstavlja problem, pri čemu se dobija homogeno električno polje. Međutim, kod tankih filmova srebrna pasta se ne ponaša kao gornja elektroda kondenzatora.



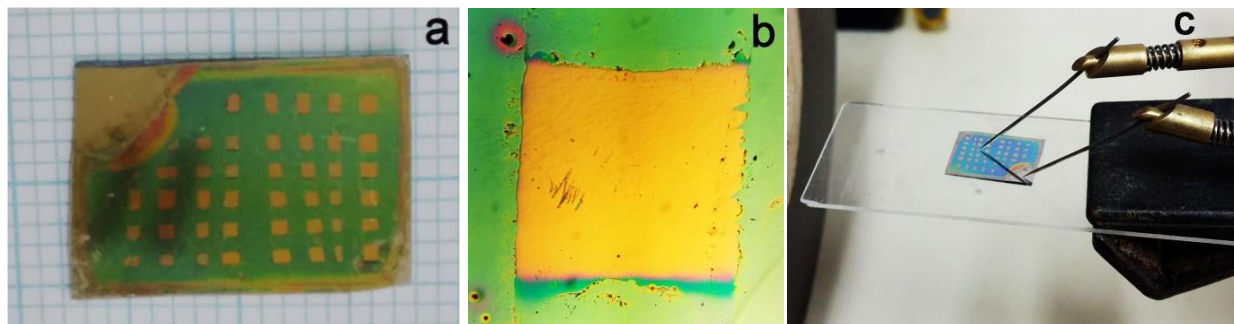
Slika 3.13. Šematski prikaz uzorka Pt/BaTiO₃/srebrna pasta (a) i izrađen uzorak (b)

3.5.3 Ispitivanje dielektričnih svojstava uzoraka platina/film/zlato

Platina kao donja elektroda je pogodna za primenu kod depozicije i električnih merenja tankih filmova, dok gornja elektroda uglavnom predstavlja problem (kao što je to opisano u prethodnoj sekciji). Gornja elektroda u ovom slučaju je nanešena spaterovanjem zlata. Spaterovanje je rađeno na Leybold Heraeus L560Q uređaju, pri čemu je nanešen sloj zlata debljine od oko 100 nm, a površine elektroda su zavisile od proreza maske i varirale su od 0.15 do 1 mm² (Slika 3.14). Maska za spaterovanje je napravljena lepljenjem tankih traka obične samolepljive trake. Kontakt sa gornjom i donjom elektrodom uspostavljen je pomoću mikropozicionera Signatone S-725 (Slika 3.14). Ovakav dizajn uzorka je dao reprezentativne rezultate merenja kapacitivnosti (C_p) i otpora (R_p). Deponovan homogen i kontinualan sloj zlata, dovoljno velike debljine, ponaša se kao gornja ploča kondenzatora sa paralelnim pločama i pravi homogeno električno polje koje orijentiše električne dipole u feroelektriku. Svi rezultati električnih merenja C_p i R_p u ovoj tezi mereni su upotrebom ovakvih elektroda.

Treba još napomenuti da gornja elektroda od zlata posle više merenja može da se ošteti oštrim vrhom sonde mikropozicionera ili da dođe to otpadanja delova (ljuštenja) elektrode. Zato je potrebno biti veoma pažljiv pri spuštanju vrha mikropozicionera na elektrodu. Pri visokotemperaturnim merenjima, usled termičkog širenja metalnih elemenata držača uzorka, dolazi do pomeranja uzorka, pa je tokom ovim

merjenja sonda dizana i spuštana na temperaturama iznad 100 °C, na svakih 20 stepeni pri zagrevanju i hlađenju.



Slika 3.14. Uzorak konstrukcije Pt/BaTiO₃/Au (a), uvećana elektroda (b) i povezivanje sa mikropozicionerima (c)

3.5.4 Ispitivanje feroelektričnih svojstava uzoraka platina/film/zlato

Feroelektrična svojstva su ispitivane pomoću uređaja Precision Multiferroic II Ferroelectric Test System. Za uspostavljanje kontakata sa elektrodama takođe su korišćeni Signatone S-725 mikropozicioneri. Pri karakterizaciji feroelektričnih svojstava ispituje se zavisnost polarizacije P ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), odnosno površinske količine naelektrisanja, od jačine električnog polja E (kV/cm). Uzorci na kojima su ispitivana dielektrična svojstva, upotrebljeni su pri karakterizaciji feroelektričnih svojstava (Pt/film/Au). Kod merenja je bilo bitno podesiti primenjen napon na ploče kondenzatora tako da opseg jačine polja svih uzoraka bude isti nezavisno od debljine filma. Ispitivanjem polarizacije na različitim frekvencijama, od nekoliko Hz do 100 kHz, odabrane su tri optimalne koje najbolje predstavljaju svojstva materijala, i to 500 Hz, 1 kHz i 10 kHz. Ispod 500 Hz dobijala su se merenja koja ne liče na histerezisni ciklus, a na frekvencijama iznad 10 kHz nije primećena značajna promena karakteristika histerezisa.

3.6 Metode ispitivanja magnetnih svojstava

Ispitivanje magnetnih svojstava vršeno je pomoću AGM uređaja (*eng.* Alternating Gradient Magnetometer) MicroMag™ VSM/AGM model 3900, Princeton Measurements Co. (Fakultet za Fiziku, “Al. I. Cuza” Univerzitet u Jašiju, Rumunija), pri čemu se dobijaju podaci o zavisnosti magnetizacije

materijala (M) od jačine primenjenog magnetnog polja (H). Ova tehnika se prevashodno bazira na izlaganju uzorka direktnom magnetnom polju, pri čemu uzorak ako ima dobra magnetna svojstva formira sopstveno polje. Ovako namagnetisan uzorak se uporedo izlaže i naizmeničnom polju usled čega on vibrira, a vibracije se preko držača uzorka prenose do pizelementa iz kojeg kao signal izlazi naizmenična struja koja se softverski prevodi u magnetizaciju. Opseg primenjenog polja bio je od -10 kOe do 10 kOe, pri čemu je snimanje počinjalo od maksimalne pozitivne vrednosti polja. Površina uzorka je pri merenju postavljena u ravan sa magnetnim poljem, obzirom da je u slučaju postavljanja površine uzorka normalno na polje dalo vrlo slab signal. Magnetna svojstva su ispitivana na uzorcima asimetrične geometrije (istim brojem titanatnih i feritnih slojeva), obzirom da kod konstrukcije uzoraka ne postoje ograničenja kao kod dielektričnih/feroelektričnih merenja. Podaci o magnetizaciji preračunavanjem mogu biti izraženi u odnosu na zapreminu ili masu uzorka. U ovoj doktorskoj tezi, odabrano je da se rezultati merenja razmatraju u odnosu na zapreminu (emu/cm^3).

POGLAVLJE 4

Rezultati

Rezultati istraživanja u okviru ove disertacije su podeljeni u dva dela. Prvi deo se odnosio na strukturnu karakterizaciju čistih BaTiO_3 (BT) i NiFe_2O_4 (NF), kao i višeslojnih $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (BT/NF) filmova. Cilj je bio da se potvrdi da je spin tehnikom iz titanatnih solova i feritnih prekursora na bazi metoksietanolnog rastvora moguće dobiti tanke filmove, različite geometrije slojevite strukture, uniformne debljine, bez defekata i definisanog faznog sastava i strukture. U okviru drugog dela ove teze prezentovani su rezultati funkcionalne karakterizacije BT, NF i višeslojnih filmova, koja je obuhvatala analizu dielektričnog, feroelektričnog i magnetnog ponašanja tih filmova. Prezentovani rezultati su imali za cilj da ukažu na moguće primene dobijenih filmova u mikroelektronici.

4.1 Strukturna karakterizacija

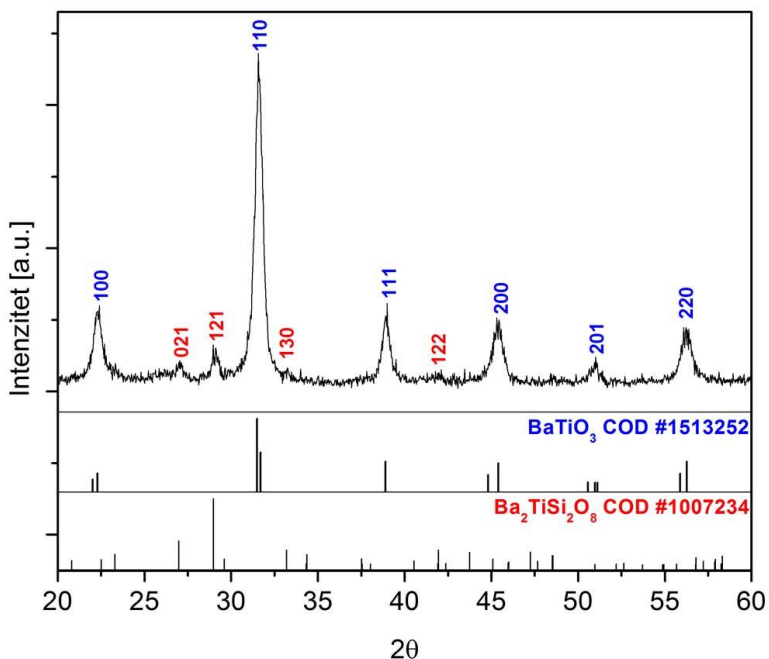
Poznavanje mikrostrukture tankih filmova je neophodno za interpretaciju rezultata merenja funkcionalnih karakteristika. Strukturna karakterizacija je rađena različitim tehnikama, kao što su XRD, Raman, SEM, AFM, TEM i sl. Prvo su karakterisani čisti BaTiO_3 i NiFe_2O_4 filmovi, jer su se na osnovu tako dobijenih rezultata bolje mogle sagledati važne strukturne karakteristike višeslojnih $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (BT/NF) filmova. Strukturna karakterizacija je za cilj imala da utvrdi optimalnu temperaturu sinterovanja, fazni sastav, morfologiju, debljinu i gustinu filmova, kao i mogućnost primene različitih supstrata pri sintezi.

4.1.1 Strukturna karakterizacija $BaTiO_3$ filmova

Kao prvi korak u karakterizaciji tankih filmova predstavljena je strukturna karakterizacija čistih $BaTiO_3$ filmova. Različitim metodama analizirani su BT filmovi of 5 slojeva (uzorak BT5) deponovani na čistom silicijumskom supstratu i silicijumskom supstratu sa površinskim slojem platine.

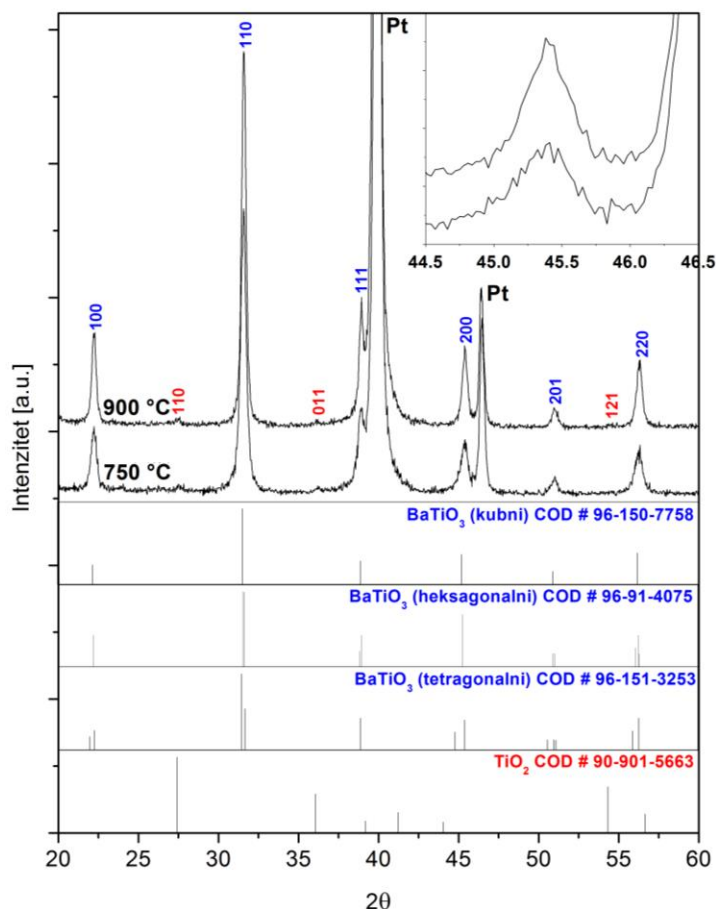
XRD analiza BT filmova

XRD difraktogram BT filma, sa 5 slojeva (uzorak BT5) deponovanog na Si supstratu i sinterovanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$, 30 minuta, predstavljen je na Slici 4.1. Difraktogram jasno prikazuje prisustvo kristalnog $BaTiO_3$ i nekoliko pikova sekundarnih faza. Pozicije i intenzitet difrakcionih maksimuma perovskitne $BaTiO_3$ faze ukazuju na dobru kristaličnost filma, dok oblik (širina) pikova ukazuje da se radi o nanostrukturnom materijalu sa veličinom zrna od nekoliko desetina nanometara. Pored intenzivnih pikova karakterističnih za perovskitnu strukturu detektovano je i više pikova slabog intenziteta koji pripadaju freznoitu ($Ba_2TiSi_2O_8$). Freznoit nastaje usled termičke oksidacije površine Si supstrata i stvaranja tankog amorfno sloja SiO_2 , koji reaguje sa $BaTiO_3$ slojem.



Slika 4.1. Difraktogram uzorka BT5 na silicijumu sinterovanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$

XRD difraktogrami BT filma, sa 5 slojeva (uzorak BT5) deponovanog na Si supstrat sa površinskim slojem platine i sinterovanog na 750 i 900 °C, 30 minuta, prikazani su na Slici 4.2. Pored BaTiO₃ na difraktogramu se vide pikovi Pt i TiO₂. Vrlo jak pik platine se delimično preklapa sa (111) kristalografskom ravni BaTiO₃ na $2\theta \sim 40^\circ$, dok prisustvo pikova TiO₂ (rutila) vrlo slabog intenziteta potiče od supstrata strukture Si/SiO₂/TiO₂/Pt. Titanijum dioksid debljine oko 50 nm se dodaje na termički oksidovani SiO₂ (debljine oko 500 nm) u cilju poboljšanja kontakta sa provodnim Pt slojem debljine oko 200 nm. Prisustvo silicijum oksida ne može da se detektuje zbog izrazito amorfne strukture, a pik silicijumske monokristalne bazne podloge se nalazi van opsega ovih merenja na oko $2\theta = 69^\circ$.



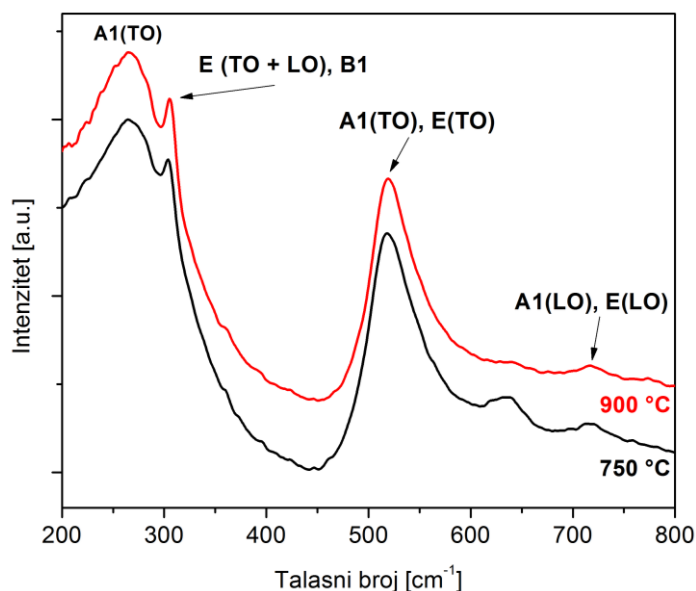
Slika 4.2. Difraktogram BT5 filma na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstratu sinterovanom na 750 i 900 °C

Kao što se vidi sa Slike 4.2, pozicije difrakcionih maksimuma karakterističnih za tetragonalnu i kubnu fazu BaTiO₃ su veoma bliski, što znatno otežava karakterizaciju. U ovom slučaju, položaj i oblik pikova BT filma sinterovanog na 750 °C najviše odgovara kubnoj kristalnoj formi, dok na 900 °C oblik pika na 45° ukazuje na potencijalno razdvajanje pikova koji potiču od kristalografskih ravni (002) i (200), odnosno tetragonalnu formu. To zapažanje bi bilo u saglasnosti sa činjenicom da tetragonalnost (c/a odnos) titanatne faze raste sa povećanjem veličine zrna. Međutim, u slučaju tankih polikristalnih filmova,

sa veličinom zrna na nanometarskoj skali, detekcija tetragonalne faze obično predstavlja problem. U ovakvim nanostrukturnim sistemima udeo granice zrna, koja predstavlja paraelektričnu nekristalnu fazu, može da bude i preko 50%. Analizom tankih filmova dobijaju se difraktogrami sa pikovima slabijih intenziteta a usled male zapremine zrna i velikog udela granice. Zbog ovakve strukture, javljaju se i velika mikronaprezanja u sistemu koji dodatno utiču na oblik (širenje) pikova. Usled limitacije XRD metode potrebno je bilo uraditi Ramanovu spektroskopiju BT uzoraka.

Raman analiza BT filmova

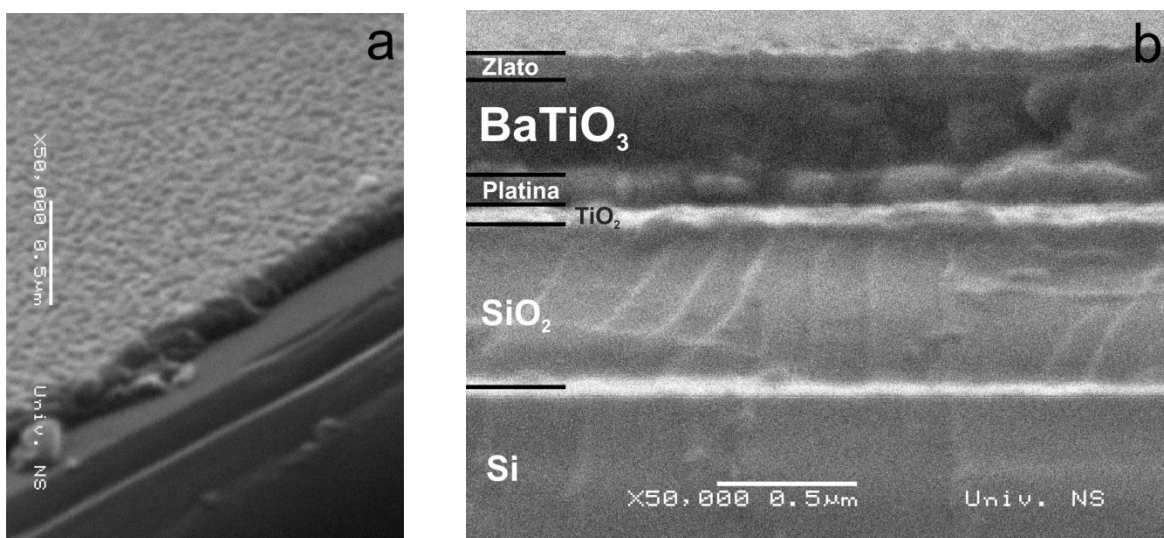
U teoriji je poznato da kubna forma BaTiO_3 nema aktivnih Raman modova, međutim u praksi dva moda kubne faze koja pokazuju slabu aktivnost se javljaju na 250 i 520 cm^{-1} [47]. Ovo se objašnjava izmeštanjem Ti jona iz centra kristalne rešetke. Za tetragonalnu kristalnu formu su karakteristični modovi na 250 cm^{-1} (A1(TO)), 307 cm^{-1} (B1, E(TO+LO)), 515 cm^{-1} (A1(TO), E(TO)) i 715 cm^{-1} (A1(LO), E(LO)) [47]. Kod identifikacije tetragonalne faze Ramanovom spektroskopijom, uglavnom se obraća pažnja na relativno oštar pik koji se nalazi na 307 cm^{-1} , jer se ne javlja kod kubne faze. Može se videti da je mod karakterističan za tetragonalnu fazu prisutan kod oba uzorka, a njegov intenzitet raste sa povećanjem temperature sinterovanja na 900 °C (Slika 4.3). Saglasno XRD i Raman analizi, a i literaturnim podacima, ovakvo ponašanje može da pokaže takozvana pseudokubna faza, za koju je karakterističan c/a odnos ~ 1 i koja poseduje slaba feroelektrična svojstva. Ovakvo tumačenje mikrostrukture uglavnom se objašnjava kao posledica male veličine zrna, usled niske temperature sinterovanja [48,49].



Slika 4.3. Raman spektri BT5 filma na $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ supstratu sinterovanog na 750 i 900 °C

Mikrostruktura BT filmova

SEM mikrograf površine BT5 filma sa 3 slojeva deponovanog na Si supstrat (sinterovanog na 750 °C) prikazan je na Slici 4.4a. Uočljiv je film dobrog kvaliteta, tj. film ravne površine, dobre adhezivnosti sa supstratom i bez površinskih nesavršenosti. Takođe se može uočiti da je BT3 film debljine oko 150-200 nm i poseduje nanokristalna zrna. Na Slici 4.4b dat je SEM mikrograf poprečnog preseka BT5 filma sa 5 slojeva (sinterovanog na 750 °C) deponovanog na Si supstrat sa površinskim slojem platine. Sa SEM slike se jasno mogu razlikovati slojevi, i to redom Si/SiO₂/TiO₂/Pt/BaTiO₃/Au. Debljina titanatnog filma je oko 300 nm, na osnovu čega se može pretpostaviti da je jedan deponovani sloj debljine oko 60 nm. Takođe se može uočiti da je sloj spaterovanog zlata debljine oko 100 nm.

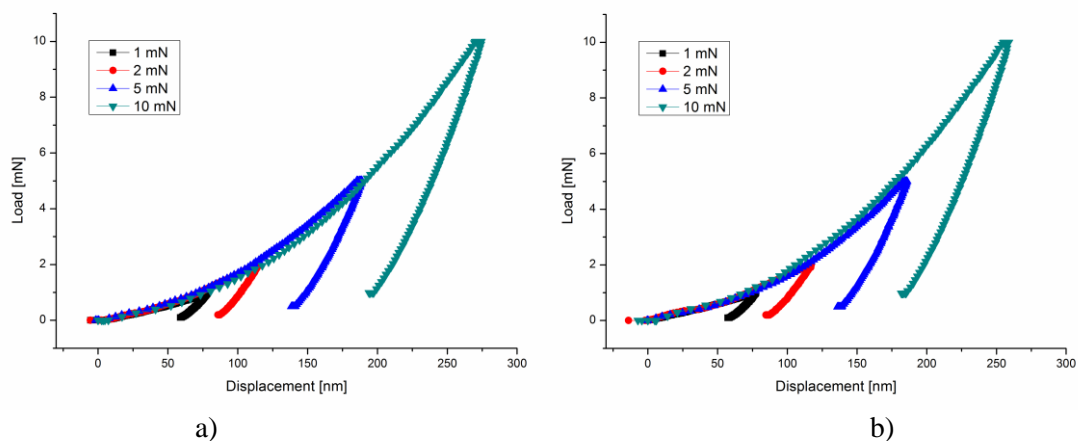


Slika 4.4. SEM mikrografi film BT3 na silicijumu i filma BT5 na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstratu sa zlatnom gornjom elektrodom sinterovanih na 750 °C

Gustinu dobijenih BT filmova je teško izmeriti, jer su deljine tih filmova svega nekoliko stotina nanometara. Pored toga njihovu gustinu nije lako proceniti ni na osnovu SEM mikrografa. Iz tih razloga je pokušano sa merenjem mehaničkih svojstava nano-identacionim testom. Rezultati merenja BT5 filmova sinterovanih na 750 i 900 °C, pri veoma malim opterećenjima (svega do 10 mN, zbog male debljine filmova), prikazani su na Slici 4.5 i u Tabeli 4.1. Uočava se da se vrednosti tvrdoće BT5 filma sinterovanog na 750 i 900 °C ne razlikuju značajno, što bi moglo da ukaže i na neznatnu promenu gustine tih uzoraka. Na taj način bi se moglo pretpostaviti da su dobijeni filmovi dosta velike gustine (preko 90 %TD).

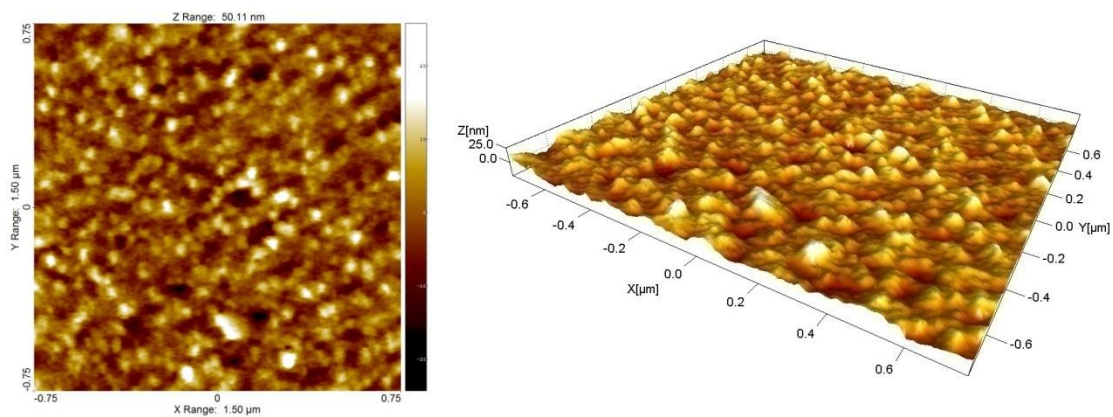
Tabela 4.1. Mehanička svojstva BT5 filmova sinterovanih na 750 i 900 °C

Opterećenje [mN]	1		2		5		10	
Temperatura sinterovanja	750 °C	900 °C	750 °C	900 °C	750 °C	900 °C	750 °C	900 °C
Tvrdoća, H [GPa]	8.1	8.3	8.8	7.6	9.5	7.9	8.6	8.4
Modul elastičnosti, E [GPa]	180	174	178	169	173	157	159	163

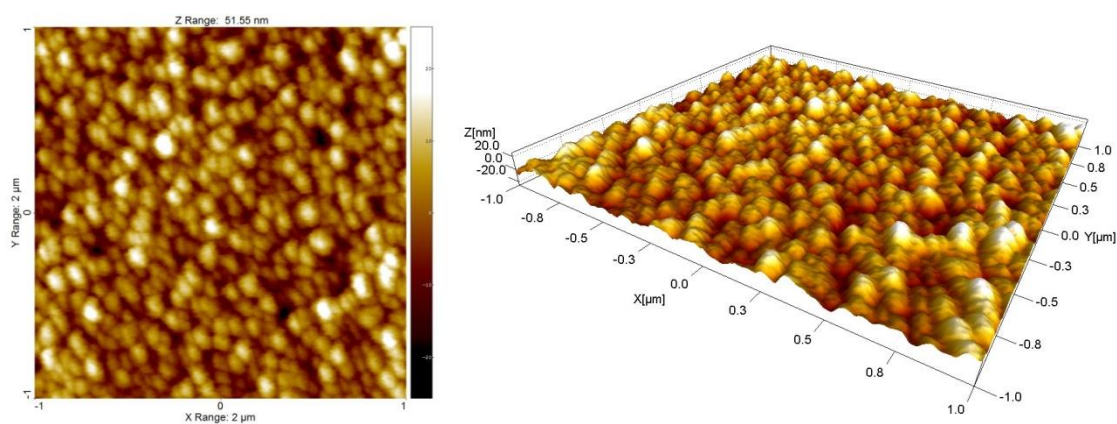


Slika 4.5. Krive identacije BT5 filma sinterovanog na: a) 750 °C i b) 900 °C

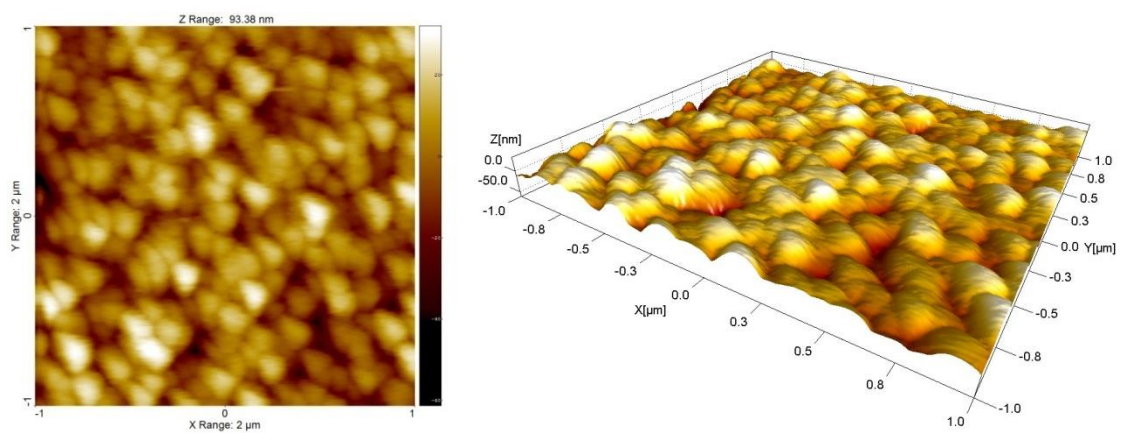
Radi praćenja uticaja temperature sinterovanja na veličinu zrna i udela tetragonalne faze u strukturi BaTiO₃, uzorci su sinterovani i na 1050 °C. Ravne površina BT filmova sinterovanih na 750, 900 i 1050 °C analizirane su AFM tehnikom (Slika 4.6) u cilju praćenja promene veličine zrna. Uticaj povećanja temperature sinterovanja se jasno vidi kroz rast zrna, tako da filmovi sinterovanjem na 750, 900 i 1050 °C imaju srednje veličine zrna oko 25, 40 i 80 nm, respektivno. Već je naglašeno da povećanje veličine BaTiO₃ zrna dovodi do povećanja udela tetragonalne faze, što je potvrđeno i sa dodatnom XRD analizom datom na Slici 4.7. Slabo razdvajanje pikova na difratogramu X-zraka karakterističnih za tetragonalnu fazu na 2θ oko 45° javilo se kod BT5 filma sinterovanog tek na 1050 °C [50]. Treba ipak napomenuti da je 1050 °C suviše visoka temperatura sinterovanja za tanke filmove na bazi titanata iz razloga što se veličina zrna približava debljini filma a uz to se i povećava verovatnoća pojave pukotina u takvim strukturama.



BT5 sinterovan na 750 °C

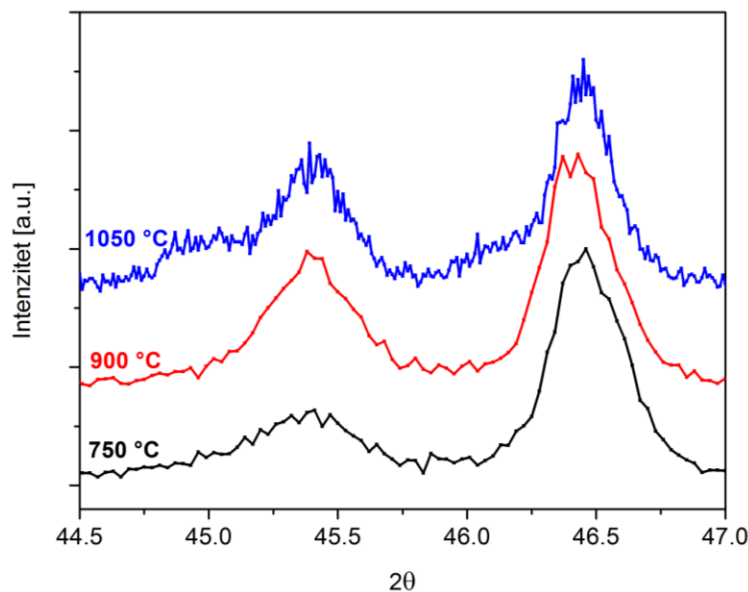


BT5 sinterovan na 900 °C



BT5 sinterovan na 1050 °C

Slika 4.6. AFM topografija BT5 flmova sinterovanih na 750, 900 i 1050 °C, 30 minuta



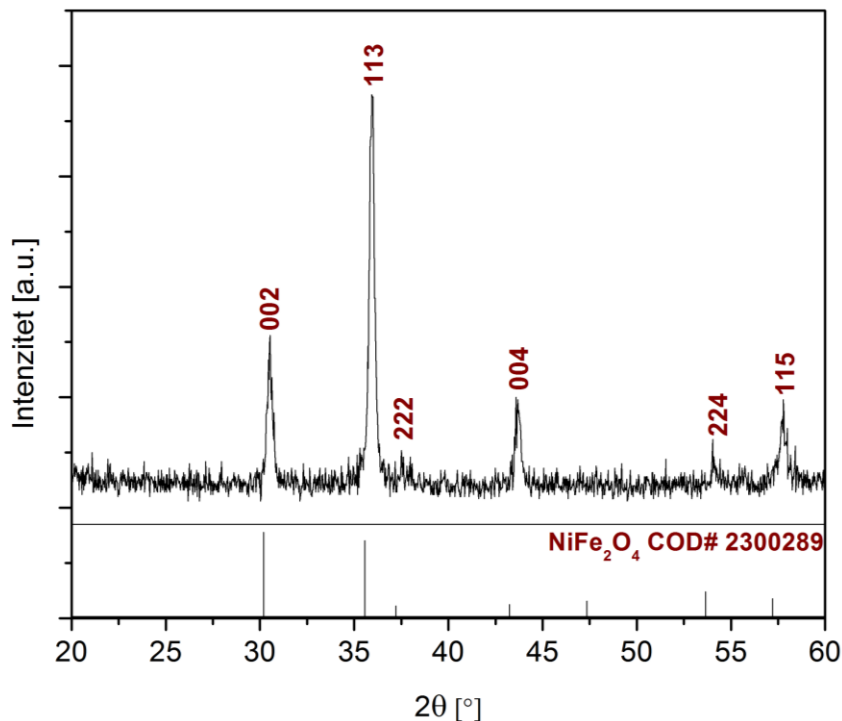
Slika 4.7. Difraktogrami BT5 flmova sinterovanih na 750, 900 i 1050 °C, 30 minuta

4.1.2 Strukturna karakterizacija NiFe_2O_4 filmova

Pre karakterizacije višeslojnih filmova potrebno je analizirati i strukturu filmova NiFe_2O_4 . Kao i kod ispitivanja strukture BaTiO_3 filmova, korišćena je kombinacija difrakcije X-zraka i Ramanova spektroskopija. Uzorak na kojem je rađena analiza je nikl feritni film od 6 slojeva (uzorak NF6) debljine oko 240 nm sinterovan na 750 °C, 30 minuta, deponovanog na silicijumskom supstratu. Analizirana je struktura ove debljine, jer su višeslojni filmovi ispitivani AGM (*eng.* Alternating Gradient Magnetometer) uređajem imali istu količinu feritne faze.

XRD analiza NF filmova

Karakterizacija ferita difrakcijom X-zraka dobijenih iz bakarne katodne cevi CuK je posebno komplikovana, pogotovo kada se radi sa višekomponentnim sistemima i materijalima sa veličinom zrna na nanometarskoj skali. Naime, pri difrakciji X-zraka od kristalnih ravni NiFe_2O_4 dolazi do fluorescencije koja povećava šum snimljenog difraktograma, ali daje i pikove slabih intenziteta što može da se primeti i u ovom slučaju.

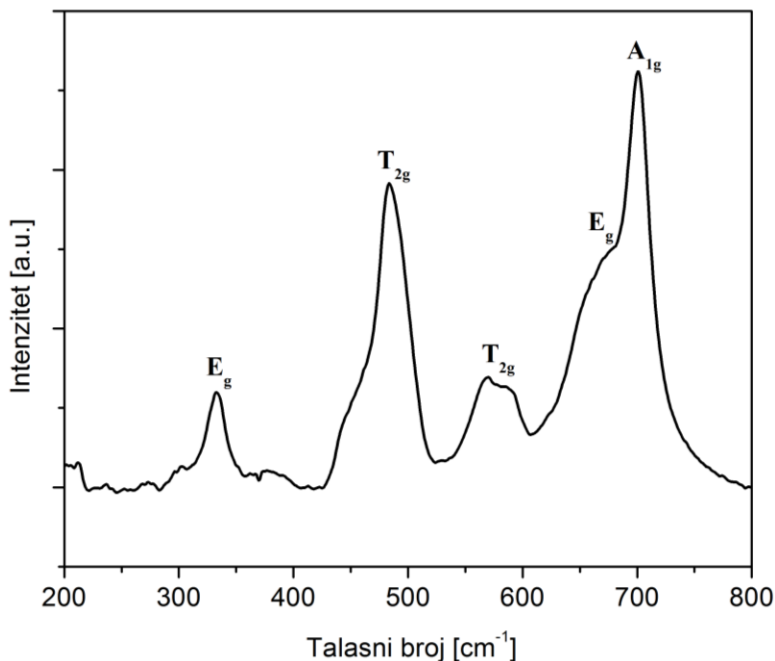


Slika 4.8. Difraktogram NF6 filma sinterovanog na 750 °C, 30 minuta

Difraktogram NF filma, sa 6 slojeva (uzorak NF6) deponovanog na Si supstratu i sinterovanog na 750 °C, 30 minuta, predstavljen je na Slici 4.8. Na difraktogramu jasno mogu da se vide pikovi koji pripadaju kristalnom NiFe_2O_4 . Pikovi sekundarnih faza nisu detektovani iako pri ovim temperaturama dolazi do stvaranje amornog sloja SiO_2 na kontaktnoj površini sa filmom [51]. Ovakav kvalitet snimljenog difraktograma ne može dati podatke o stepenu inverzije spinela.

Raman analiza NF filmova

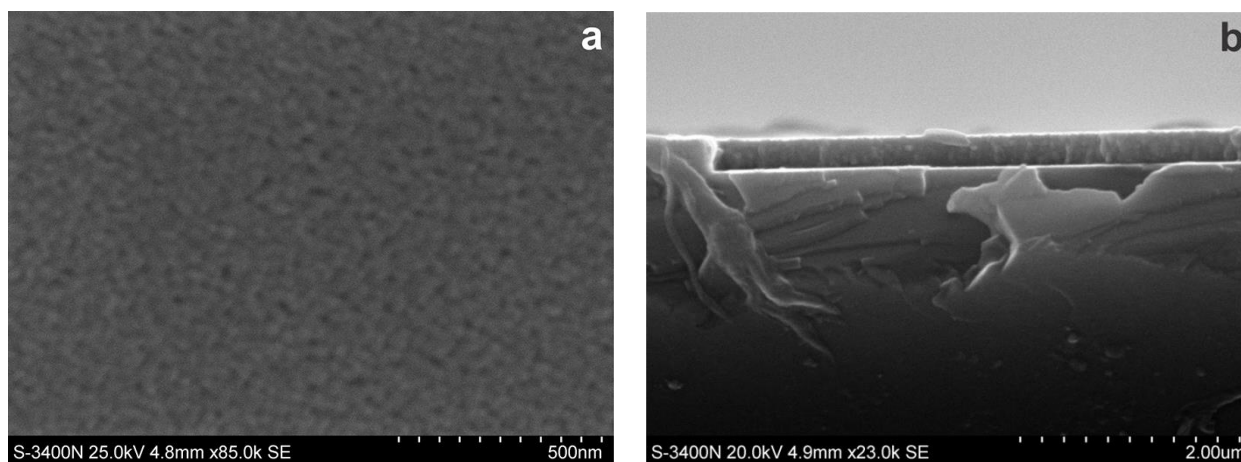
Ramanova spektroskopija tankih filmova NiFe_2O_4 daje vrlo jak odgovor tipičan za sturkture spinela [52,53] (Slika 4.9). Na 702 cm^{-1} vidi se A_{1g} mod koji pripada simetričnom istezanju kiseonikovih atoma duž Fe-O i Ni-O veza u oktaedarskim mestima. Tri moda potiču od atoma iz oktaedarskih mesta: T_{2g} na oko 580 cm^{-1} pripada asimetričnom istezanje Fe (Ni) veza sa kiseonikom, drugi T_{2g} mod na oko 485 cm^{-1} pripada vibracijama asimetričnog savijanja kiseonika, a E_g mod na 333 cm^{-1} nastaje usled asimetričnog savijanja kiseonikovih atoma u odnosu na jon metala [52]. Asimetričan oblik svih modova, a posebno A_{1g} i oba T_{2g} , ukazuju na okupaciju oktaedarskih mesta sa oba jona metala, što potvrđuje prisustvo inverzne spinelne strukture.



Slika 4.9. Raman spektar NF6 filma sinterovanog na 750 °C, 30 minuta

Mikrostruktura NF filmova

SEM mikrograf površine NF6 filma sa 6 slojeva deponovanog na Si supstrat (sinterovanog na 750 °C) prikazan je na Slici 4.10a. Uočljiv je film dobrog kvaliteta, tj. film ravne površine, dobre adhezivnosti sa supstratom i bez površinskih oštećenja. Na Slici 4.10b dat je SEM mikrograf poprečnog preseka NF6 filma sinterovanog na 750 °C. Pored karakteristične strukture na nanoskali, može se uočiti da je NF film debljine oko 200 nm.



Slika 4.10. SEM mikrografi površine (a) i poprečnog preseka (b) NF6 filma sinterovanog na 750 °C

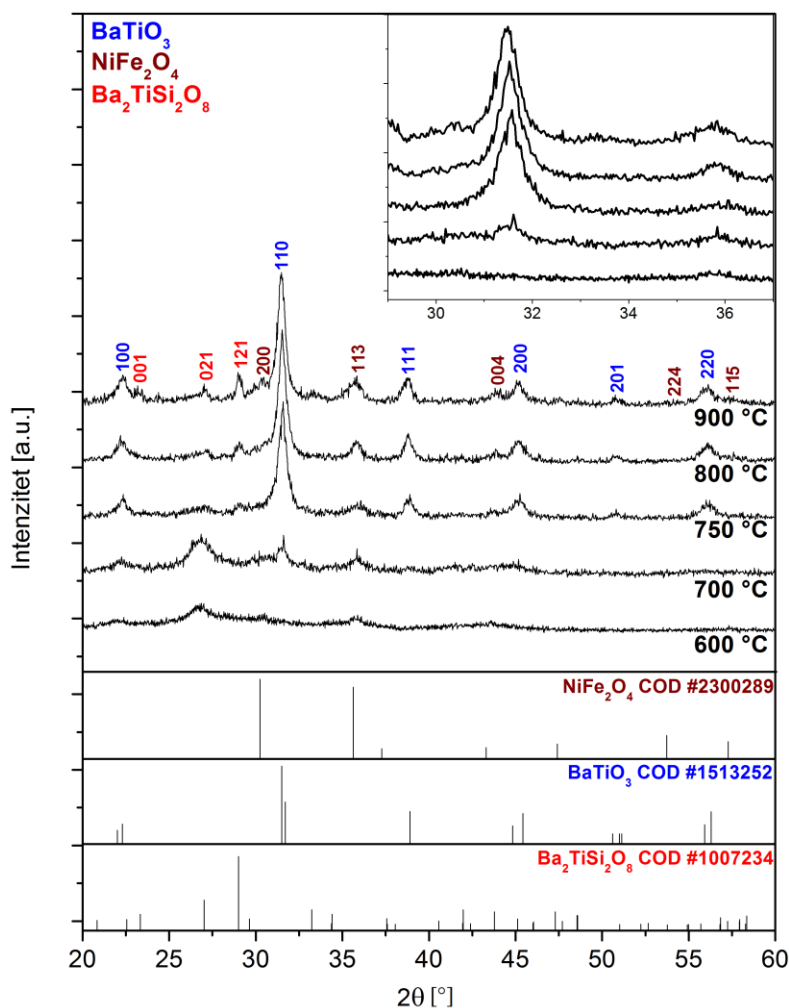
4.1.3 Strukturna karakterizacija višeslojnih BT/NF filmova

Tanki višeslojni filmovi sa različitim dizajnom (tj. različitom debljinom i raspodelom BT i NF slojeva), dobijeni spin tehnikom pri 3000 obrtaja u minuti, sinterovani su na različitim temperaturama (600–1000 °C) u cilju praćenja procesa kristalizacije i formiranja faza u višekomponentnom sistemu. Filmovi su deponovani na prethodno dobro očišćenom silicijumskom supstratu, α -alumina supstratu i silicijumskom supstratu sa provodnim slojem platine strukture Si/SiO₂/TiO₂/Pt. Iako je u poglavlju 4.1.1 pokazano da dolazi do reakcije između titanatnog sloja i silicijumskog supstrata, filmovi su deponovani i na silicijumu radi sagledavanja stepena interakcije i poređenja. Pri karakterizaciji, posebna pažnja je bila usmerena ka potpunom definisanju mikrostrukture filma, kao i detekciji potencijalnih sekundarnih faza koje mogu da nastanu reakcijom filma sa supstratom ili međusobnom reakcijom titanatnih i feritnih slojeva.

XRD analiza višeslojnih BT/NF filmova

Na Slici 4.11 prikazani su XRD difraktogrami višeslojnih B₁N₁₂ filmova sinterovanih na temperaturama od 600 °C do 900 °C 30 minuta. Analizom difraktograma uzorka sinterovanog na 600 °C evidentno je da jasno formirane kristalne forme nisu prisutne. Na temperaturi od 700 °C može da se uoči inicijalno formiranje feritne faze prisustvom dva pika na $2\theta \sim 30,4^\circ$ i $38,8^\circ$. Poznato je da se formiranje kristalne faze nikel ferita dešava već na 500 °C, što je dosta niža temperatura nego kod titanata [51,54]. Problem karakterizacije ferita putem difrakcije X-zraka korišćenjem CuK α zračenja predstavljen je u poglavlju 4.1.2. Pored toga, ako se uzme u obzir da X-zraci intereaguju sa elektronskim omotačem atoma, kristalne ravni koje sadrže atome sa većim atomskim brojem će dati jači intenzitet reflektovanih zraka, odnosno jače pikove. U slučaju BaTiO₃/NiFe₂O₄ kompozita, kristalne ravni BaTiO₃ bi trebale da daju intenzivnije refleksije od ravni NiFe₂O₄, pošto atomi Ba ($A = 56$) imaju gotovo duplo veći atomski broj od Fe ($A = 26$) i Ni ($A = 28$). Razvučen pik u predelu 2θ oko 26° ko ji se vidi na 600 °C, a takođe je jasno uočljiv i na 700 °C, predstavlja prisustvo oksikarbonatne intermedijerne faze koja nastaje u procesu kristalizacije BaTiO₃ [55]. Na 700 °C se primećuje i slab pik BaTiO₃ faze, dok je tek kod B₁N₁₂ filma sinterovanog na 750 °C jasno uočljivo prisustvo kristalnih faza BaTiO₃ i NiFe₂O₄. Pored feritne i titanatne faze, na 750 °C se vidi i prisustvo male količine sekundarne faze koja verovatno predstavlja freznoit nastao kao posledica interakcije BaTiO₃ sa supstratom. Povišenjem temperature sinterovanja na 800 °C, odnosno 900 °C, postojeći pikovi feritne i titanatne faze neznatno su povećali intenzitet i promenili oblik usled blagog povećanja veličine zrna, a detektovan je još samo jedan novi pik vrlo slabog intenziteta (2θ

= 26.5) koji verovatno pripada freznoitu. Sinterovanje na većim temperaturama od 900 °C je rezultovalo stvaranjem veće količine sekundarnih faza i pukotina na filmu. Na osnovu analize difraktograma na Slici 4.11, ponovo je prepoznat problem nemogućnosti definisanja prisustva tetragonalne BaTiO₃ faze. Kod višeslojnih kompozitnih filmova javljaju se dodatni problemi usled uticaja kontaktnih BT i NF površina i moguće interakcije tih slojeva, kao i limitiran rast BaTiO₃ zrna zbog male debljine samog sloja titanata (60 nm).



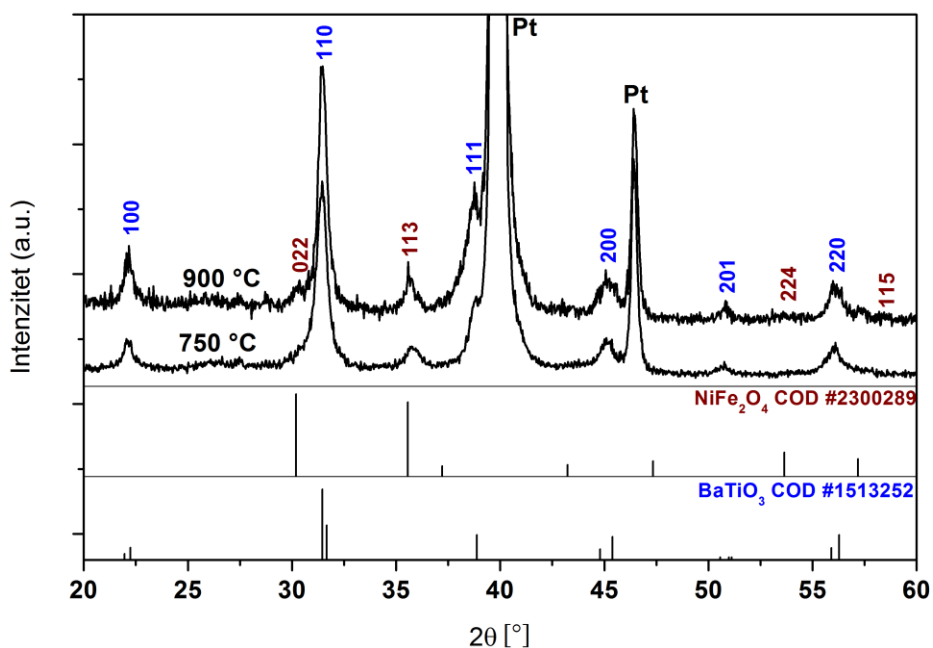
Slika 4.11. Difraktogrami višeslojnih B₁N₁2 filmova na silicijumu sinterovanih na temperaturama od 600 °C do 900 °C

Uticaj tipa supstrata i geometrije slojeva na strukturu višeslojnih BT/NF filmova

Na osnovu dobijenih rezultata, u daljem toku istraživanja proučavan je uticaj tipa supstrata i geometrije slojeva (tj. promene debljine slojeva) na strukturu višeslojnih BT/NF filmova. Izborom

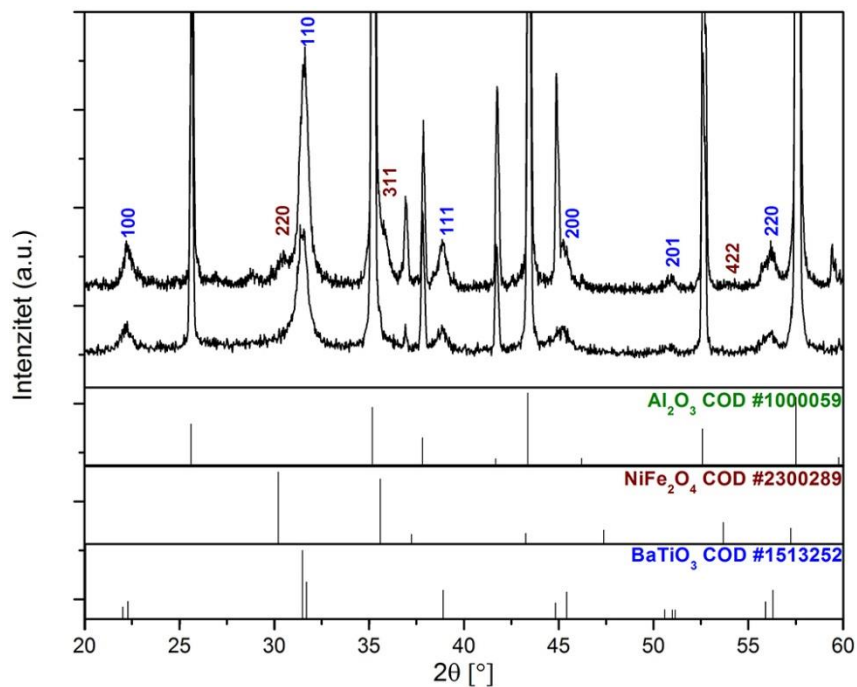
odgovarajućeg supstrata mogla bi se izbjeći reakcija sa filmom, a povećanjem debljine BaTiO₃ sloja bi se onemogućio limitiran rast zrna.

Testirani su silicijumski supstrat sa slojem platine i α -Al₂O₃. Platina i alumina su termički stabilni na temperaturama iznad 1000 °C, dok platina poseduje i visoku električnu provodljivost zbog čega se često koristi kao donja elektroda pri merenju dielektričnih svojstava metodom kondenzatora sa paralelnim pločama. Na Slici 4.12 predstavljeni su difraktogrami uzorka B₁N₁2 deponovanog na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstratu, sinterovanog na 750 i 900 °C, 30 minuta. Svi detektovani XRD pikovi odgovaraju BaTiO₃ i NiFe₂O₄ fazama, pri čemu prisustvo sekundarnih faza nije detektovano. Time je potvrđeno očekivano odsustvo freznoita, ali i stabilnost višeslojnih fimova na temperaturama do 900 °C u pogledu interakcije između BT i NF slojeva. Uočava se i jasno definisanje pikova koji pripadaju feritnoj i titanatnoj fazi kod filma sinterovanog na višoj temperaturi (900 °C), što kao i kod uzoraka deponovanih na silicijumu ukazuje na rast zrna.



Slika 4.12. Difraktogrami uzorka B₁N₁2 na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstratu sinterovanih na 750 i 900 °C

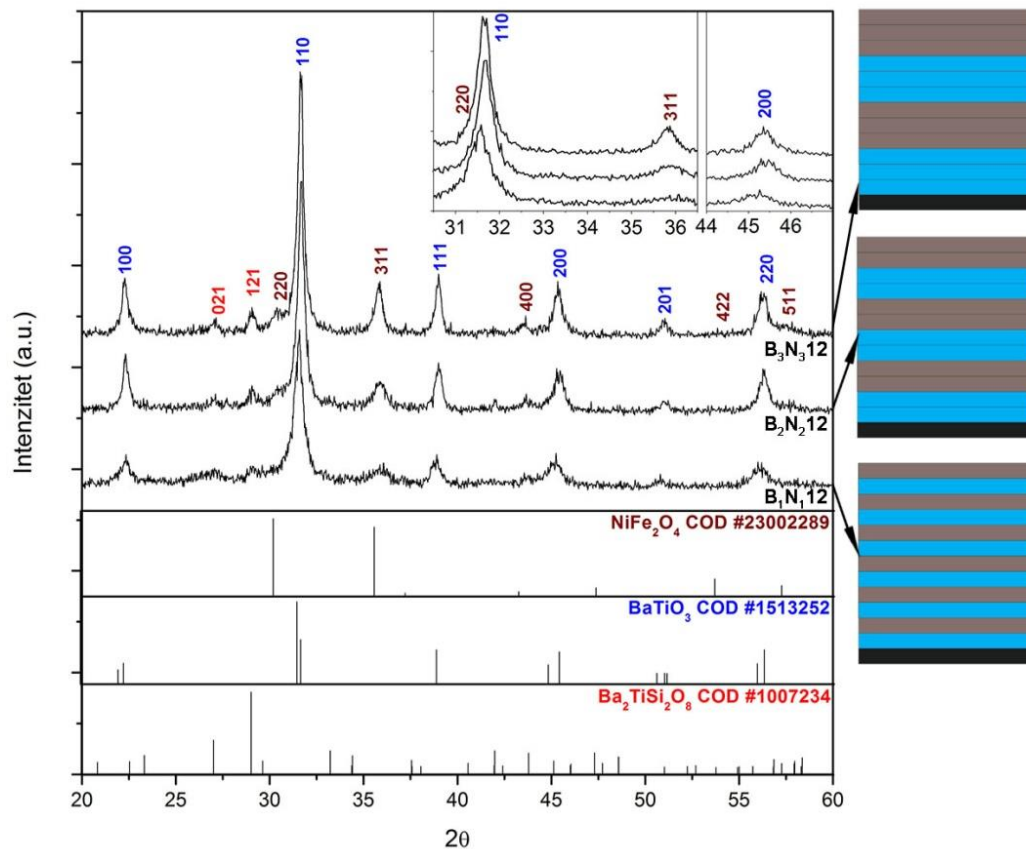
Slični rezultati (Slika 4.13) su primećeni i kod B₁N₁2 filmova deponovanih na α -aluminu (Al₂O₃). Alumina supstrat je pokazao izrazitu kristalnost, veličine zrna više mikrona, sa nasumično orijentisanim kristalografskim ravnima. Dominantni pikovi supstrata se poklapaju sa pikovima filma, usled čega je bilo komplikovanije identifikovati faze. Međutim, prisustvo feritne i titanate faze je jasno potvrđeno bez vidljivog prisustva sekundarnih faza. To ponovo ukazuje na stabilnost višeslojnih fimova na temperaturama do 900 °C u pogledu interakcije između BT i NF slojeva.



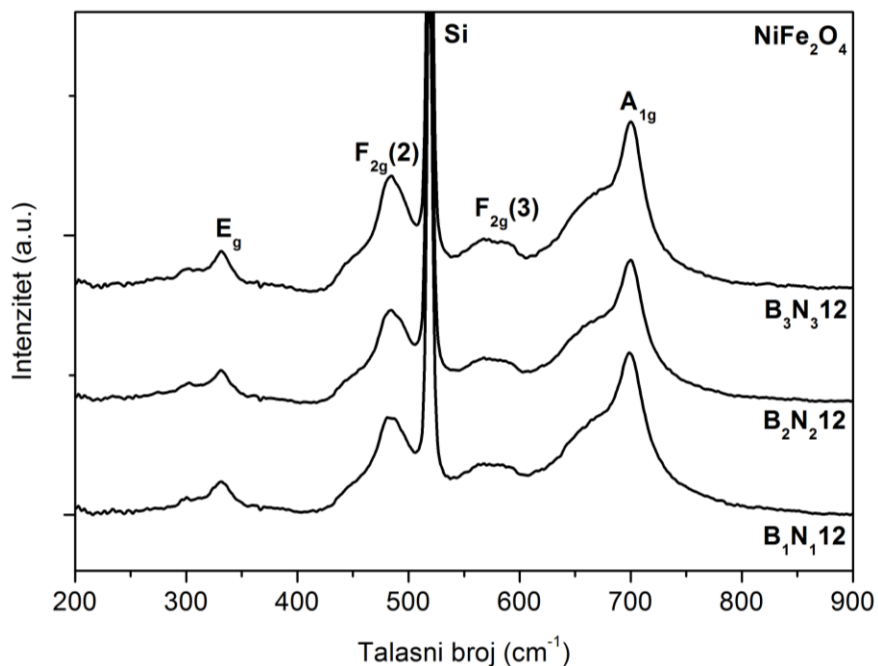
Slika 4.13. Difraktogrami uzoraka B_1N_12 filmova na alumina supstratu sinterovani na 750 i 900 °C

Drugi način potencijalnog poboljšanja mikrostrukture uzoraka bila je promena geometrije slojeva, u smislu promene debljine pojedinačnih slojeva različitim redosledom deponovanja. Analizirani su uzorci B_1N_12 , B_2N_212 i B_3N_312 deponovani na Si supstratima i sinterovani na 750 °C, 30 minuta. Analizom difraktograma uzoraka (Slika 4.14), može da se primeti prisustvo prethodno identifikovanih faza $BaTiO_3$, $NiFe_2O_4$ i freznoita, ali i malo sužavanja i povećanja intenziteta XRD pikova sa povećanjem debljine BT i NF slojeva. To ukazuje na veću kristaličnost i veća zrna kod filmova sa debljim BT i NF slojevima. Ovo može da bude posledica uticaja kontaktnih površina na proces kristalizacije i rasta zrna.

Dobijeni rezultati potvrđuju da je struktura filmova na nanoskali, jer na osnovu oblika (širine) pikova veličina zrna titanatne faze ne bi trebala da bude veća od 20 nm. Kao i kod svih prethodnih difraktograma, odgovor titanatne faze je bio mnogo jači od feritne iako je odnos faza bio 1:1. Usled ovog ograničenja, ponovo je upotrebljena Ramanova spektroskopija u cilju preciznijeg određivanja različitih faza.



Slika 4.14. Difraktogrami višeslojnih filmova sa slojevima različite debljine



Slika 4.15. Raman spektri uzoraka višeslojnih filmova sa slojevima različite debljine

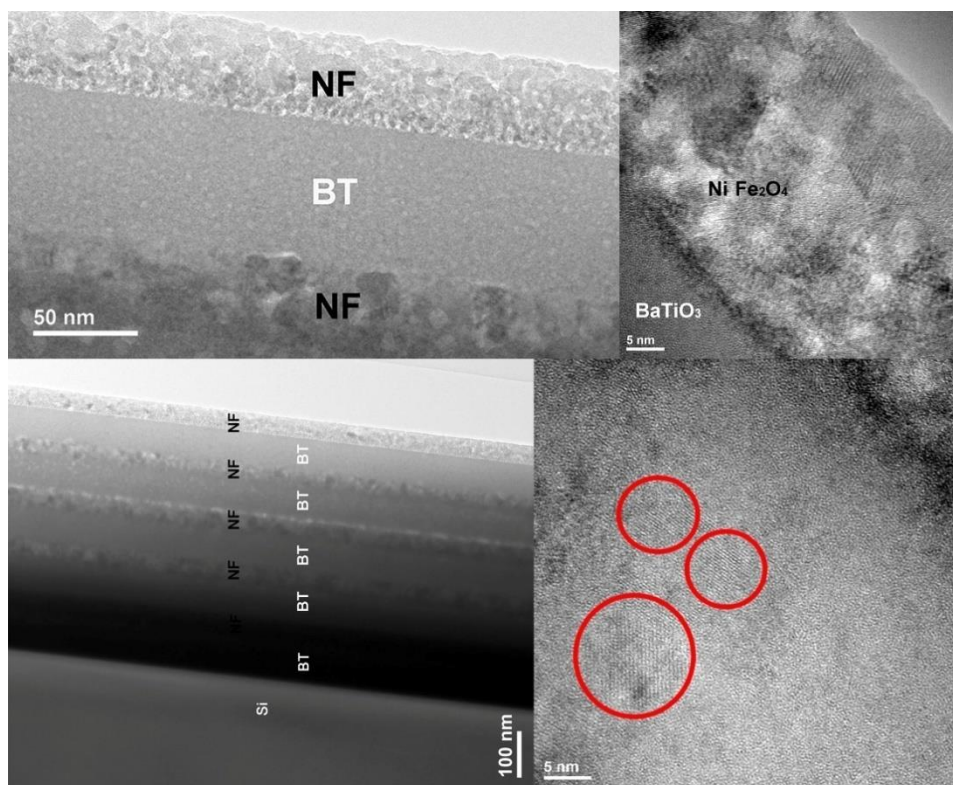
Raman analiza višeslojnih BT/NF filmova

Raman spektri B_1N_1 , B_2N_2 i B_3N_3 filmova deponovanih na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstratima i sinterovani na 750 °C, 30 minuta su prikazani na Slici 4.15. Ovi višeslojni filmovi daju gotovo iste Raman spektre analizom laserom talasne dužine 532 nm. Karakteristični Raman modovi spinelne strukture nikel ferita su detektovani [52,53], dok ni jedan Raman mod titanatne faze nije jasno uočen. Iako je analizom uzorka BT5 detektovana prisustvo modova tetragonalne faze, struktura inverznog spinela NiFe₂O₄ ima vrlo aktivne Raman modove koji preklapaju titanatne.

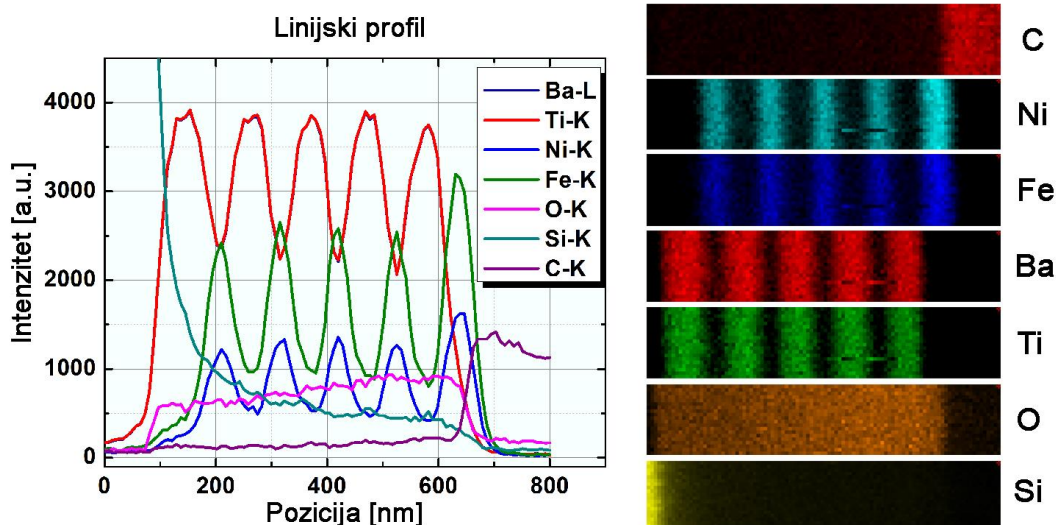
Kombinacijom dve tehnike (XRD i Raman) analize tankih filmova može se zaključiti da je kod višeslojnih filmova prisutna pseudokubna faza BaTiO₃, male tetragonalnosti i veličine zrna na nanometarskoj skali i prisustvo NiFe₂O₄ inverzne spinelne strukture.

Mikrostruktura višeslojnih BT/NF filmova

Mikrostrukturnom analizom višeslojnih filmova mogle bi se dobiti bitne informacije o kristaličnosti, debljini i uniformnosti slojeva, gustini filmova, mogućim pukotinama i prirodi kontaktnih BT/NF površina. Prvo je TEM analizom ispitan višeslojni B_1N_1 film sinterovan na 500 °C (Slika 4.16).



Slika 4.16. TEM mikrografi B_1N_1 filma sinterovanog na 500 °C (a i c) i HRTEM mikrografi feritnog (b) i titanatnog (d) sloja



Slika 4.17. STEM analiza elementarnog sastava poprečnog preseka uzorka B_1N_{10}

Na TEM mikrografima mogu se videti svih 10 slojeva uniformne debljine, oštre ravne međuslojne granice i homogene strukture. Takođe se lako može proceniti debljina celog filma od oko 500 nm i debljine pojedinih slojeva, tj. oko 60 nm za sloj $BaTiO_3$, i oko 40 nm za $NiFe_2O_4$, što je u saglasnosti i sa već prikazanim SEM rezultatima prema kojima je film od 12 slojeva debljine 600 nm a debljina jednog BT/NF para 100 nm. Ovi podaci o debljini slojeva su upotrebljeni i pri računanju dielektričnih, feroelektričnih i feromagnetnih karakteristika.

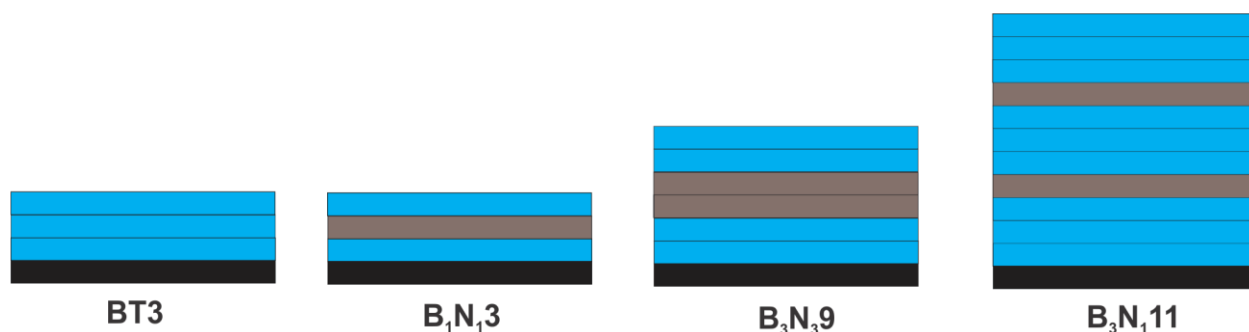
Kao što se sa Slike 4.16 jasno vidi, nikel feritni slojevi su kristalisali već pri zagrevanju na 500 °C, i formirali zrna čija bi veličina mogla da se proceni na 5–10 nm (Slika 4.16b). Za razliku od ferita, titanatna faza nije prešla u kristalno stanje. Mogu samo da se uoče male kristalne oblasti u okruženju amorfne okoline što je jasna indicija početka kristalizacije (Slika 4.16d). Kontaktna površina između faza deluje jasno definisana. TEM analiza je pokazala da depozicijom filmova iz tečne faze mogu da se dobiju filmovi sa jasno razdvojenim slojevima konstantne debljine. Pretpostavlja se da postepeno napuštanje rastvora iz gela omogućava dobru konsolidaciju čvrste faze i formiranje veoma fine poroznosti koja se lako može ukloniti sinterovanjem na relativno niskim temperaturama. Ovo je velika prednost u odnosu na čestične solove/suspencije koje često mogu da imaju primetnu poroznost, ali i debljinu ne manju od veličine čestice [56,57]. Međutim, depozicijom rastvora dobijaju se filmovi sa malom veličinom zrna, što sa jedne strane može da bude i nedostatak, a čiji će uticaj na funkcionalne karakteristike biti razmatran u narednim poglavljima.

Uporedo sa TEM analizom, na istom B_1N_{10} filmu urađena je analiza elementarnog sastava duž poprečnog preseka filma. Na ordinati se nalazi rastojanje od početne tačke skeniranja koja kreće od supstrata, a na apscisi intenzitet odgovora detektovanim elementima. Sa slike 4.17, jasno mogu da se razlikuju silicijumski supstrat, 10 naizmeničnih slojeva titanata i ferita, kao i sloj ugljenika na površini neophodnog za TEM analizu. Linije barijuma i titanijuma se potpuno poklapaju, dok se ostali elementi lako mogu prepoznati. Preciznost ove tehnike može samo okvirno da identifikuje slojeve ali ne može da potvrdi potencijalnu difuziju elemenata u susedni sloj.

4.2 Dielektrična svojstva

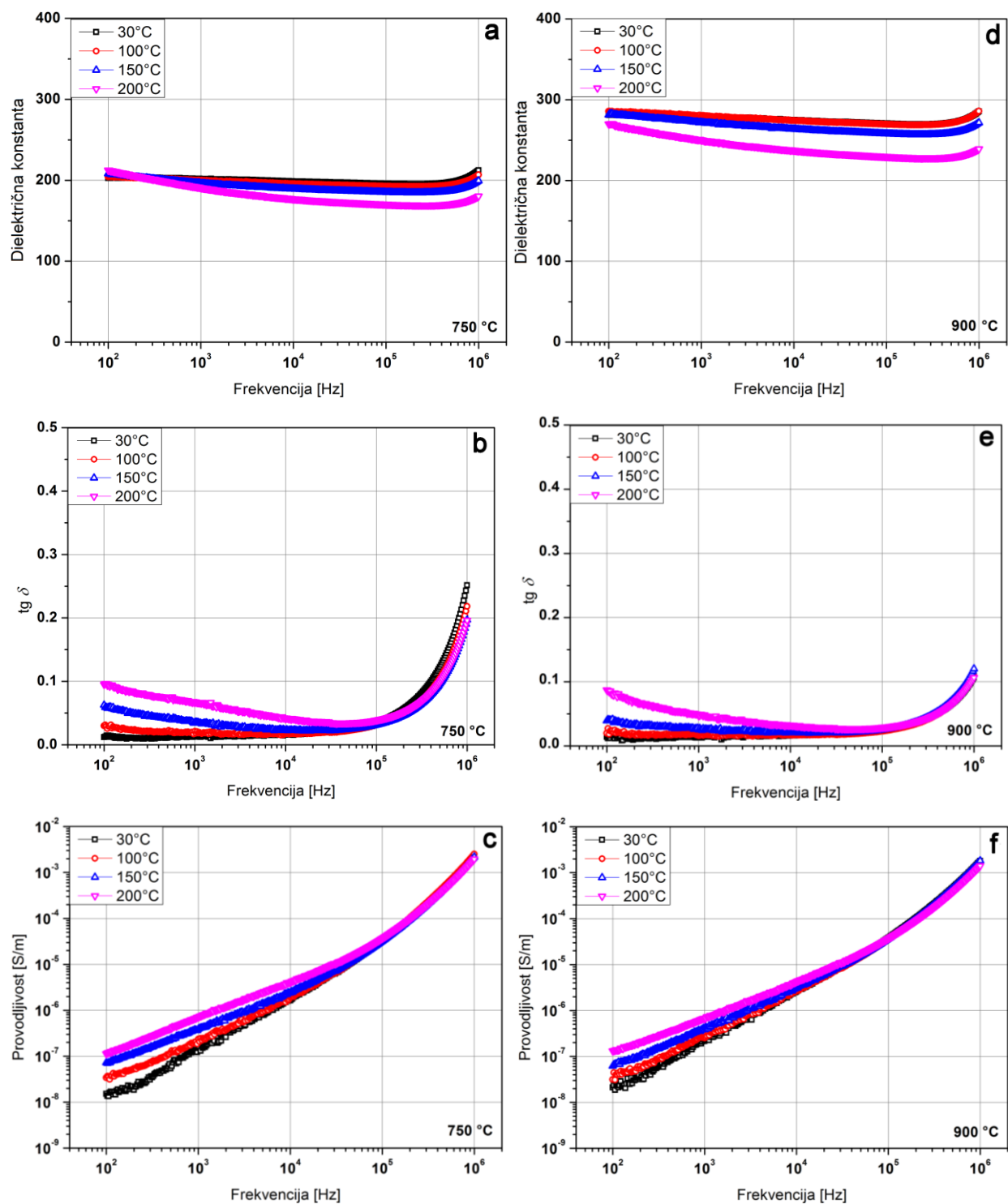
4.2.1 Dielektrična svojstva BT filmova

U cilju razumevanja dielektričnih merenja višeslojnih filmova, prvo su urađena merenja električnih svojstava tankih filmova čistog $BaTiO_3$. Analizirani su BT3 filmovi debljine 180 nm sa 3 deponovana BT sloja, jer je taj film bio kompatibilan sa dizajnom višeslojnog B_1N_3 filma, ali i ostala dva višeslojna filma na kojima su analizirana dielektrična svojstva (Slika 4.18). Uzorci $BaTiO_3$ korišćeni za dielektrična merenja su sinterovani na 750 i 900 °C, zbog njihove optimalne strukture, ali i činjenice da se na temperaturama sinterovanja iznad 900 °C pojavljuju sekundarne faze i pukotine na površini deponovanih filmova. Pri proračunu za debljine slojeva uzeti su podaci SEM i TEM analize gde je utvrđeno da debljina jednog sloja $BaTiO_3$ iznosi 60 nm, a $NiFe_2O_4$ 40 nm.



Slika 4.18. Dizajn troslojnog BT3 i višeslojnih B_1N_3 , B_3N_9 i B_3N_{11} filmova

Dielektrična konstanta (permitivnost) BT3 filmova sinterovanih na 750 i 900 °C je skoro konstantna na sobnoj temperaturi i iznosi oko 200 i 285, respektivno. Kod čistih $BaTiO_3$ filmova jedini doprinos vrednosti dielektrične konstante na sobnoj temperaturi bi trebala da bude orijentacija električnih



Slika 4.19. Dielektrična konstanta, dielektrični gubici i provodljivost BT3 filmova sinterivanih na 750 (a,b,c) i 900 °C (d,e,f)

dipola u kristalnoj rešetki, a relativno više vrednosti dielektrične konstante ukazuju na prisustvo pseudokubne faze male tetragonalnosti [49]. Kao što je pokazano strukturnom analizom, tetragonalnost BaTiO₃ je vrlo mala i teško ju je bilo identifikovati XRD analizom, ali je njeno prisustvo potvrđeno Ramanovom spektroskopijom, a sada indirektno i dielektričnim merenjima. Film BT3 sinterovan na višoj temperaturi (900 °C) očekivano ima veću dielektričnu konstantu usled rasta zrna, što je u saglasnosti sa strukturnom analizom.

Kod ispitivanja dielektričnih svojstava na povišenim temperaturama (do 200 °C) kod oba uzorka može da se primeti sličan trend (Slika 4.19): i) odsustvo porasta permitivnosti oko 120 °C koji se javlja usled fazne transformacije BaTiO₃ iz tetragonalne u kubnu, ii) neznatno opadanje dielektrične konstante u gotovo celom opsegu frekvencija, iii) slaba disperzija sa povećanjem temperature i iv) blago povećanje dielektrične konstante na višim frekvencijama. Kod nanostrukturnog BaTiO₃ (sa veličinom zrna od nekoliko desetina nanometara), istraživanja su pokazala [58] da fazni prelaz iz tetragonalne u kubnu fazu ne mora da bude prisutan usled malog *c/a* odnosa i velikih napona u strukturi. Zapaženo opadanje dielektrične konstante sa povećanjem frekvencije je standardno ponašanje dielektričnih materijala, dok sa porastom temperature blago raste broj defekata u strukturi, a samim tim i dielektrična konstanta. Slaba disperzija sa povećanjem temperature je najverovatnije posledica dva moguća efekta: polarizacija granice zrna ili nagomilavanje naelektrisanja na površini film-elektroda. Pored toga, blago povećanje dielektrične konstante (ali i nagli rast dielektričnih gubitaka) na višim frekvencijama je pripisano uticaju rezonancije koji potiče od mernog sistema (rezonancija ne predstavlja karakteristiku materijala).

Dielektrični gubici ($\text{tg } \delta$) oba uzorka su vrlo mali, ispod 0.1, do oblasti frekvencija iznad 100 kHz gde počinje da utiče rezonancija. Na frekvencijama iznad 10 kHz dielektrični gubici skoro da ne zavise od temperature, dok se na nižim frekvencijama zapaža slaba disperzija dielektričnih gubitaka koja je posledica termički aktivirane provodljivosti (sa povećanjem temperature povećava se broj nosilaca naelektrisanja koji pri nižim frekvencijama uspevaju da difunduju do elektrode).

Provodljivost BT3 filma sinterovanog na 750 i 900 °C u funkciji frekvencije (merena na različitim temperaturama) data je na Slici 4.19e, f. Rast provodljivosti kao posledica povećanja temperature pri merenju je očigledno prisutan, vidljiv jasno do 100 kHz, i u saglasnosti je sa vrednostima dielektričnih gubitaka. Povećanje temperature sinterovanja gotovo da nije uticalo na provodljivost, što bi moglo da ukaže da nije došlo do bitnog povećanja gustine filma, odnosno da je velika gustina prisutna već na 750 °C.

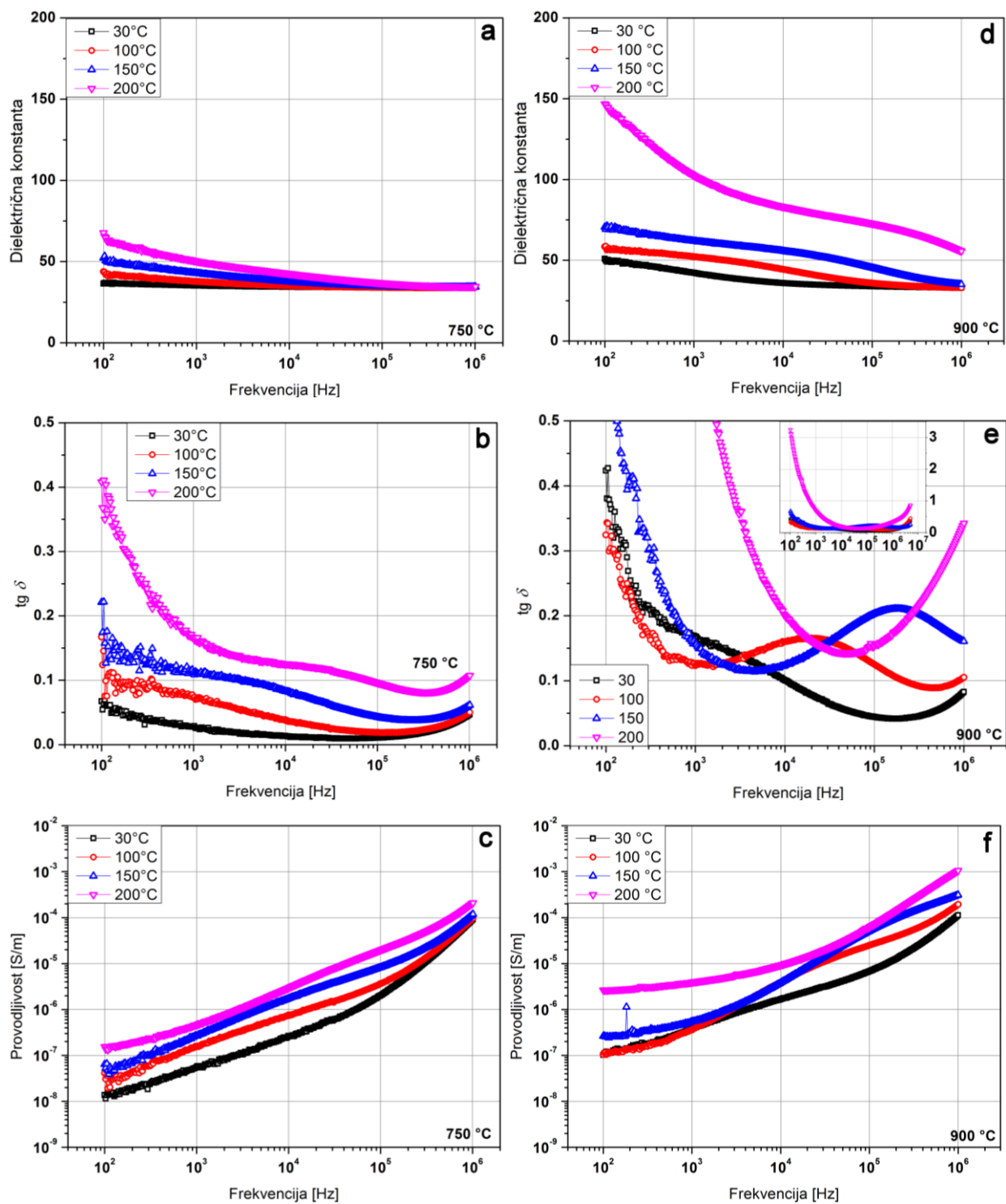
4.2.2 Dielektrična svojstva višeslojnih BT/NF filmova

Tanki višeslojni multiferoični filmovi sa različitim dizajnom (tj. različitom debljinom i raspodelom BT i NF slojeva), pri čemu su gornji i donji sloj uvek bili titanatna faza, analizirani su pod istim uslovima kao i filmovi BaTiO_3 . Različiti dizajn je primenjen (filmovi $\text{B}_1\text{N}_1\text{3}$, $\text{B}_3\text{N}_3\text{9}$ i $\text{B}_3\text{N}_1\text{11}$) da bi se sagledao uticaj geometrije višeslojnih BT/NF filmova na svojstva i mogućnost primene u mikroelektronici.

Zavisnosti dielektrične konstante (permitivnosti), dielektričnih gubitaka i provodljivosti od frekvencije višeslojnog $\text{B}_1\text{N}_1\text{3}$ filma za različite temperature su prikazane na Slici 4.20. U odnosu na čist BaTiO_3 film prisustvo feritnog sloja između dva titanatna sloja kod $\text{B}_1\text{N}_1\text{3}$ filma znatno utiče na smanjenje dielektrične konstante, koja ima vrednost oko 38 na sobnoj temperaturi (u skoro celom opsegu frekvencija). Zapaženo značajno smanjenje dielektrične konstante nije samo posledica manjeg udela perovskitne faze i manjih zrna, već jakog uticaja feritnog sloja. Postoji više razloga zbog kojih prisustvo NiFe_2O_4 utiče na ovo smanjenje: i) feritna faza ima malu dielektričnu konstantu (oko 10), ii) pojava slabije kristaličnosti feroelektrične faze u blizini kontaktne površine sa feritnom, iii) potencijalno narušavanje homogenosti električnog polja pri prolasku kroz feritni sloj i iv) pojava internih naprežanja unutar kristalne rešetke koji mogu uticati na orijentaciju električnih dipola.

Višeslojni $\text{B}_1\text{N}_1\text{3}$ film pokazuje mnogo izraženiju disperziju permitivnosti na niskim frekvencijama (Slika 4.20a,d) u odnosu na čist BaTiO_3 film. To je naročito izraženo kod $\text{B}_1\text{N}_1\text{3}$ filma sinterovanog na $900\text{ }^\circ\text{C}$, kod koga je disperzija prisutna i na sobnoj temperaturi. Slično ponašanje je zapaženo kod kompozitnih multiferoik, i ukazuje na pojavu međuslojne polarizacije koja se javlja na granici između dve oblasti/sloja različitih električnih svojstava, poznatu kao Maksvel-Vagnerov (*eng.* Maxwell-Wagner) efekat [13,16,19,59,60]. Kod nanostrukturnih materijala koji imaju bar dve oblasti/sloja koje se graniče, sa različitom otpornošću i dielektričnom konstantom, dolazi do nagomilavanja naelektrisanja na površini koja deli te dve oblasti/sloja u frekventnom regionu reda kHz, pri čemu obim tog nagomilavanja zavisi od temperature, količine i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja. Pod pojmom "sloj", pri diskusiji o međuslojnoj polarizaciji podrazumevaju se oblasti različitog hemijskog sastava ($\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$), ali i kristalne uređenosti (granica zrna i zrno), jer imaju različite provodljivosti. Pošto se intenzivna disperzija dielektrične konstante kod višeslojnih kompozitnih javlja usled prisustva feritnog sloja, mi smatramo da je zbog "preskočnog" (*eng.* hopping) mehanizma električne provodljivosti u NiFe_2O_4 . Taj mehanizam provodljivosti u NiFe_2O_4 se opisuje preskakanjem 3d elektrona između lokalizovanih stanja Fe^{2+} i Fe^{3+} , kao i Ni^{2+} i Ni^{3+} [61]. Na višim temperaturama raste broj pokretljivih nosilaca naelektrisanja i njihova pokretljivost, zbog čega mogu da prate promene pravca polja (indukovane spoljašnjim naizmeničnim

električnim naponom) i u većem broju se akumuliraju na granici dva sloja ($\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$), ali i na granicama zrna feritne faze, što doprinosi značajnijoj međuslojnoj polarizaciji.



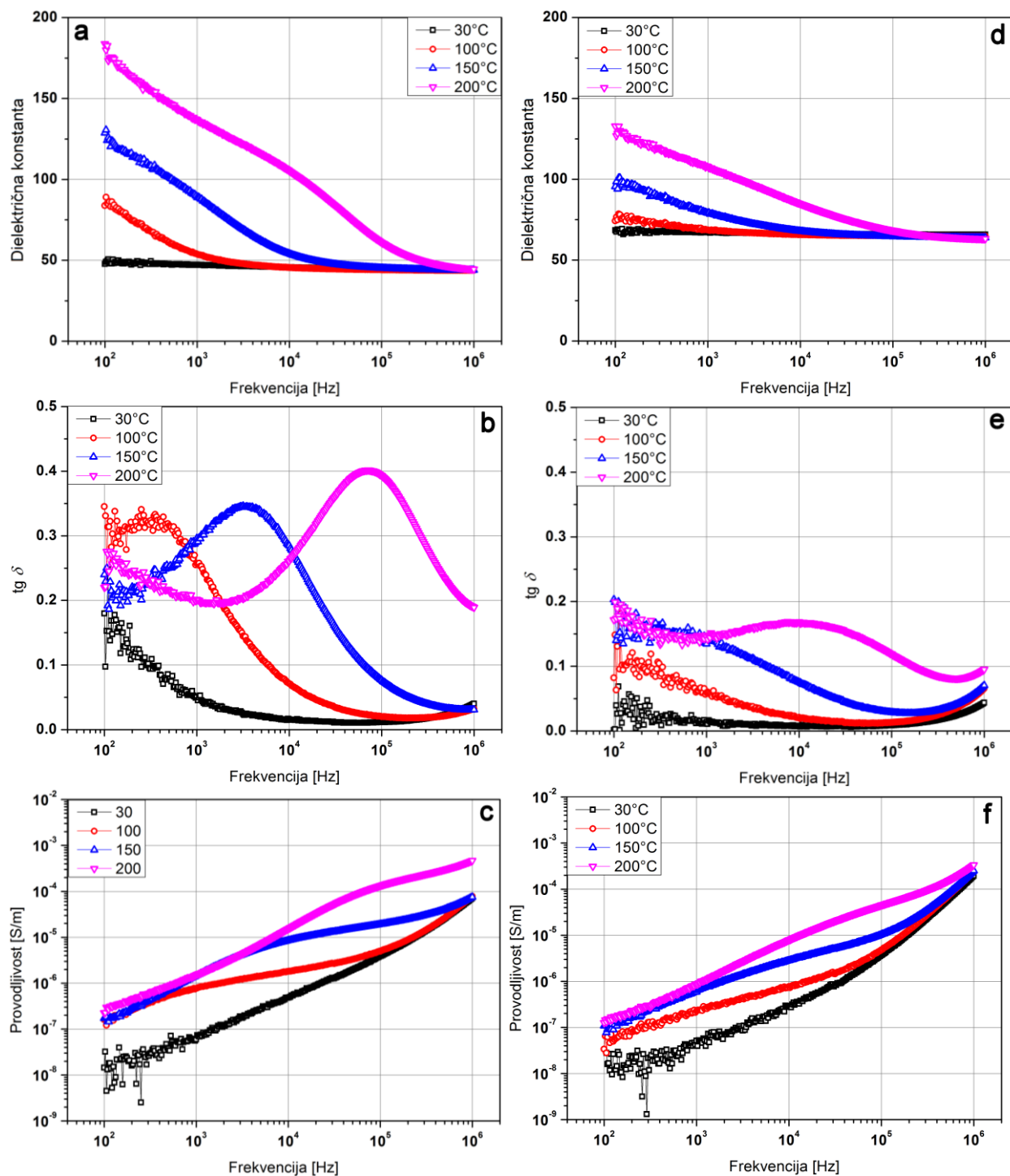
Slika 4.20. Dielektrična konstanta, dielektrični gubici i provodljivost B_1N_13 filмова sinterovanih na 750 (a,b,c) i 900 °C (d,e,f)

Relativno niski dielektrični gubici ($<0,1$) u frekventnom intervalu od 100 Hz do 1 MHz na sobnoj temperaturi su izmereni kod filma B_1N_13 sinterovanog na 750 °C i njihov rast sa povećanjem temperature se može uočiti naročito na nižim frekvencijama (Slika 4.20b). Takođe se može videti sa Slike 4.20e da se dielektrični gubici značajno menjaju i sa povećanjem temperature sinterovanja na 900 °C. Povećanje dielektričnih gubitaka sa temperaturom (od 20 do 200 °C) je posledica “preskočnog” mehanizma provođenja u $NiFe_2O_4$ i povećanja provodljivosti (Slika 4.20c,f) koje ima direktan uticaj na $tg\delta$. Uz to se kod krivih dielektričnih gubitaka filma B_1N_13 može uočiti širok pik koji se pomera ka višim frekvencijama sa povećanjem temperature (Slika 4.20b,e). Pik je mnogo izraženiji kod filma sinterovanog na 900 °C. Ovaj pik potencijalno može da se pripíše nekom procesu relaksacije, obzirom da odgovara frekvencijama pri kojima vrednost dielektrične konstante postaje konstantna vrednost. Zapaženo smanjenje dielektrične konstante i postojanje pika kod krive $tg\delta$ u funkciji frekvencije podseća na Debajeovu (*eng.* Debye) relaksaciju. Pošto kod čistih BT3 filmova nije zapaženo prisustvo pika (Slika 4.19b,e) može se pretpostaviti da je međslojna polarizacija i u ostalim slučajevima odgovorna za uočeno ponašanje kod višeslojnih filmova.

U cilju boljeg sagledavanja uticaja strukture na dielektrično ponašanje višeslojnih multiferoičnih filmova analizirana su još dva uzorka B_3N_39 i B_3N_111 sinterovani na 750 °C. Oba filma imaju manju permitivnost od čistog $BaTiO_3$ filma sinterovanog na 750 °C (Slike 4.19 i 4.21), što je u saglasnosti sa prethodnom diskusijom o višeslojnom B_1N_13 filmu. Međutim, B_3N_39 film ima nešto višu dielektričnu konstantu na sobnoj temperaturi od filma B_1N_13 koji ima istu geometriju samo različitu debljinu feritnog i titanatnih slojeva (Slika 4.20 i 4.21). Razlog može biti bolja kristalizacija kod debljih slojeva (što je potvrđeno XRD analizom). S druge strane, nešto viša permitivnost B_3N_111 filma u odnosu na druga dva višeslojna filma je verovatno posledica veće količine perovskitne faze.

Disperzija permitivnosti pri nižim frekvencijama i na višim temperaturama zapažena kod B_1N_13 filma se jasno može videti i kod B_3N_39 i B_3N_111 filma (Slika 4.21a,d). To dodatno potvrđuje ulogu feritnog sloja kod višeslojnih filmova. Međutim, veoma izražena disperzija permitivnosti pri nižim frekvencijama i na povišenim temperaturama (tj. Maksvel-Vagnerov efekat) uzrokovan je debljim feritnim slojem (kod filma B_3N_39) i većim brojem kontaktnih površina ferit/titanat (kod filma B_3N_111).

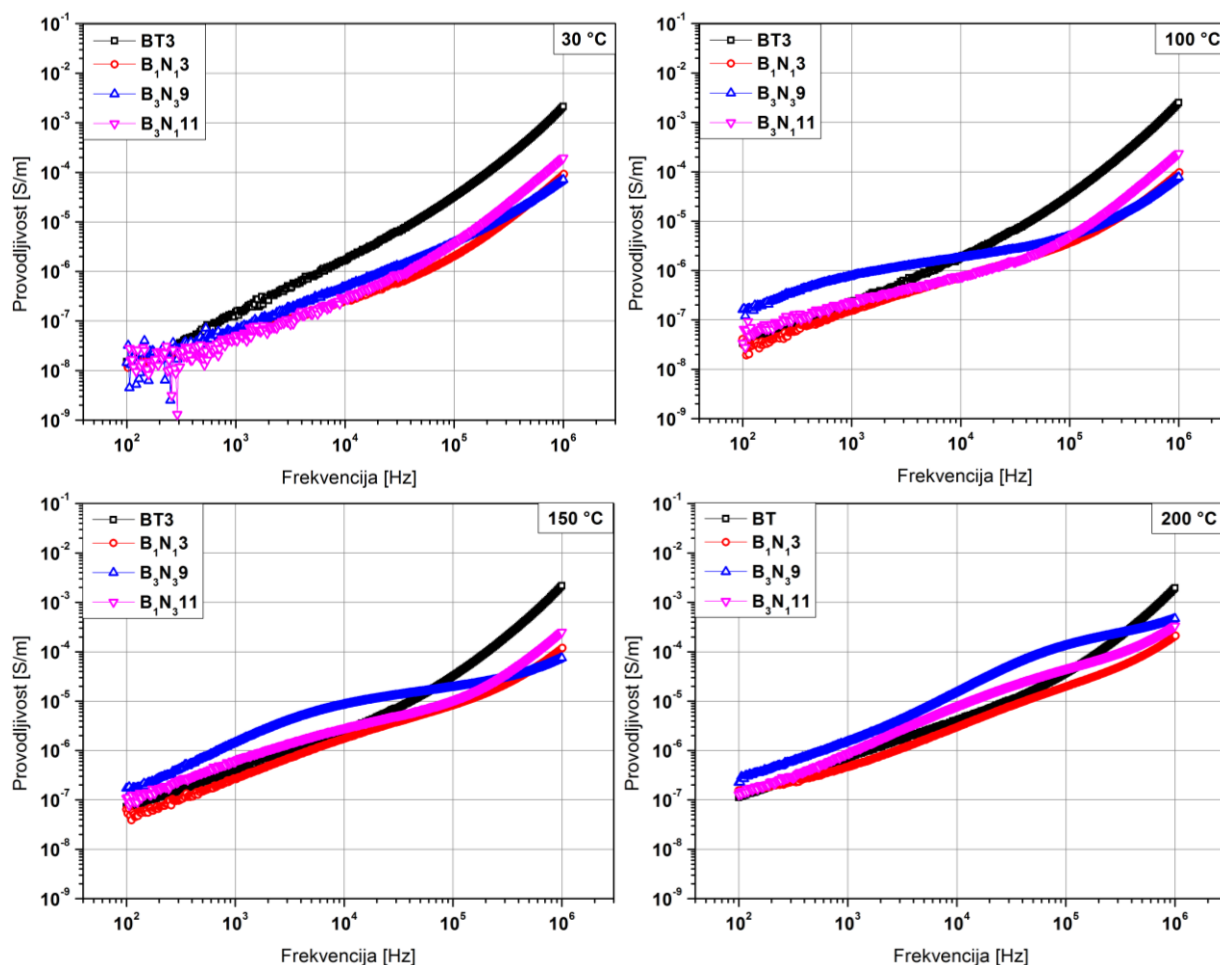
Dielektrični gubici ($tg\delta$) na sobnoj temperaturi kod višeslojnih B_3N_39 i B_3N_111 filmova sinterovani na 750 °C su gotovo stalno ispod 0,1 u frekventnom opsegu 100 Hz–1 MHz (Slika 4.21b,e). Sa povećanjem temperature očekivano je da se i dielektrični gubici povećavaju. Ovakvo ponašanje može da bude vrlo kompleksno obzirom da se radi o višefaznom nanostrukturnom sistemu tankih filmova. Kod B_3N_39 i B_3N_111 filmova, sinterovanih na 750 °C, na povišenim temperaturama (posebno na 200 °C) mogu da se primete povećani gubici ispod 1 kHz i širok pik koji se pomera prema većim frekvencijama sa povećanjem temperature (Slika 4.21b,e). Ovaj pik potencijalno može da se pripíše nekom procesu



Slika 4.21. Dielektrična konstanta, dielektrični gubici i provodljivost B_3N_3-9 (a,b,c) i B_3N_1-11 (d,e,f) filmova sinterovanih na 750 °C

relaksacije obzirom da odgovara frekvencijama pri kojima vrednost dielektrične konstante postaje konstantna vrednost. To je u saglasnosti sa ponašanjem B_1N_3 filma i potvrđuje da se takvo ponašanje javlja usled međuslojne polarizacije. Efekat je izraženiji kod B_3N_3-9 filma sa debljim slojevima. Promena

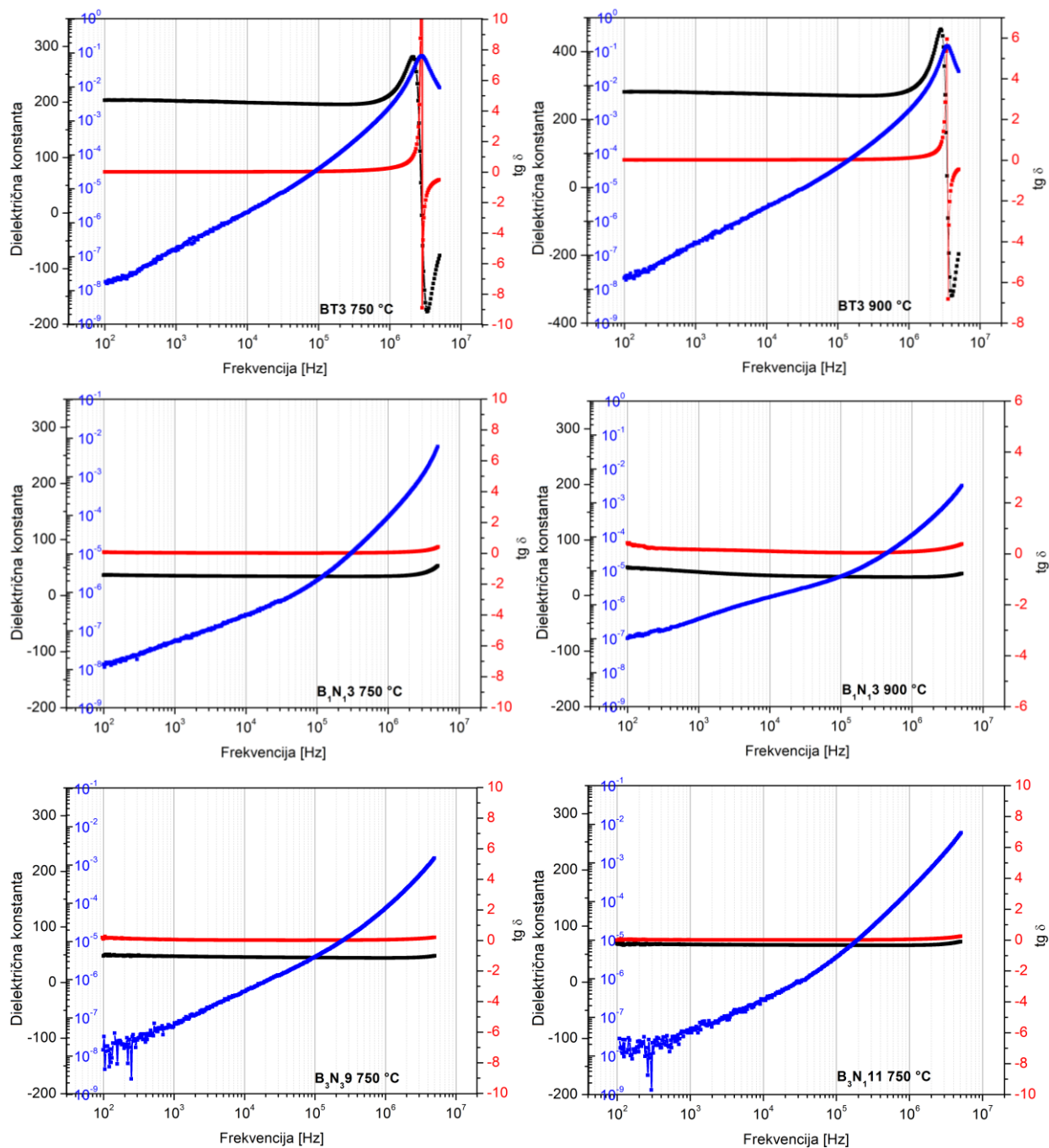
provodljivosti sa frekvencijom B_3N_3 i B_3N_{11} filmova sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$ je prikazana na Slici 4.21c,f. Kao što se vidi, provodljivost se povećava sa frekvencijom i ima prevoje koji odgovaraju frekvencijama gde se javljaju maksimumi kod krive dielektričnih gubitaka.



Slika 4.22. Poređenje provodljivosti čistog BT3 filma sa provodljivošću višeslojnih B_1N_{13} , B_3N_{39} i B_3N_{11} filmova na različitim temperaturama

Pri poređenju provodljivosti BT i višeslojnih BT/NF filmova (Slika 4.22) uočen je očekivan trend rasta provodljivosti sa povećanjem frekvencije i temperature. Obzirom da postoji direktna veza sa gubicima, intenzivnije rasipanje vrednosti provodljivosti pri nižim frekvencijama i sa povećanjem temperature je takođe uočeno. Bilo je očekivano i da će pri uvođenju faze veće provodljivosti, kao što je $NiFe_2O_4$, u titanatni film doći do povećanja provodljivosti višeslojnih multiferoičnih filmova. Međutim, višeslojni filmovi sinterovani na $750\text{ }^\circ\text{C}$ na sobnoj temperaturi imaju manju provodljivost od čistog $BaTiO_3$ filma (Slika 4.22). To ponovo ukazuje na značajnu ulogu feritne faze kod višeslojnih BT/NF filmova. Feritni sloj deluje kao provodna barijera, koja kod višeslojnih filmova predstavlja region sa pokretljivim nosiocima naelektrisanja između dva izolaciona sloja, koji nisu u mogućnosti da učestvuju u

provodljivosti kroz ceo poprečni presek filma. To je i razlog značajnog uticaja feritnog sloja na dielektrično ponašanje višeslojnih filmova. Razlike u provodljivosti između čistog BT i višeslojnih BT/NF filmova je manje izražena na višim temperaturama, što potvrđuje termički aktiviran mehanizam prenosa naelektrisanja kod višeslojnih filmova.



Slika 4.23. Uticaj rezonancije na dielektrična merenja na sobnoj temperaturi za BT i BT/NF filmove

Sva dielektrična merenja pokazuju intenzivan pik kod dielektrične konstante na frekvencijama iznad 1 MHz (Slika 4.23). Pozicija maksimuma tog pika varira od uzorka do uzorka, a kod BaTiO₃ se nalazi na oko 2 MHz i ne pomera poziciju sa promenom temperature pri merenju, dok je kod kompozitnih filmova pik na višim frekvencijama od BaTiO₃ i kod nekih uzoraka izlaze iz opsega merenja. Ovo je posledica rezonancije koja nastaje usled karakteristika eksperimentalne postavke, i javlja se kada vrednost otpora dostigne određenu nisku vrednost (oko 100 Ω), a pri čemu su reaktanse kondenzatora i induktora jednake. Obzirom da čist BaTiO₃ ima najnižu otpornost, pik se kod titanata javlja na najnižim frekvencijama, dok kod višeslojnih filmova varira usled geometrije slojeva. Uticaj rezonancije je vidljiv i kod dielektričnih gubitaka čak i ispod 100 kHz u vidu intenzivnog povećanja gubitaka (posebno kod BaTiO₃ i B₃N₃9), i ne predstavlja karakteristiku uzorka. Kod provodljivosti ovaj efekat nije jasno uočljiv, osim kod čistog BaTiO₃ kao nagli pad provodljivosti neposredno posle rezonantnog pika. Zato su pri tumačenju rezultata dielektričnih merenja kao reprezentativne vrednosti uzeta merenja do 1 MHz, imajući u vidu da se uticaj rezonancije kod BaTiO₃ i gubitaka generalno uočava i pri nekoliko stotina kHz.

4.3 Feroelektrična svojstva

Feroelektrična svojstva su ispitivana na istim uzorcima (i elektrodama) na kojima su rađena dielektrična merenja. Merenja zavisnosti polarizacije (P) od jačine električnog polja (E) rađena su na tri frekvencije: 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz. Površina gornje ploče kondenzatora merena je digitalnim mikroskopom (*Smart 5MP Pro, Delta optical*), a podaci o debljini filma su uzeti na osnovu ispitivanja elektronske mikroskopije, jedan sloj BaTiO₃ oko 60 nm, jedan sloj NiFe₂O₄ oko 40 nm. Početna tačka snimanja je bila pri nultoj vrednosti jačine električnog polja (E_0), tako da je snimljena i prvobitna kriva polarizacije od nulte do maksimalne jačine električnog polja (E_0-E_{max}). Jačina polja se iz E_{max} smanjivala do $-E_{max}$, a zatim ponovo u E_0 . Da bi se dobio zatvoren ciklus, potrebno bi bilo snimati još četvrtinu ciklusa, E_0-E_{max} , ili početi i završiti snimanje u E_{max} .

4.3.1 Feroelektrična svojstva BT filmova

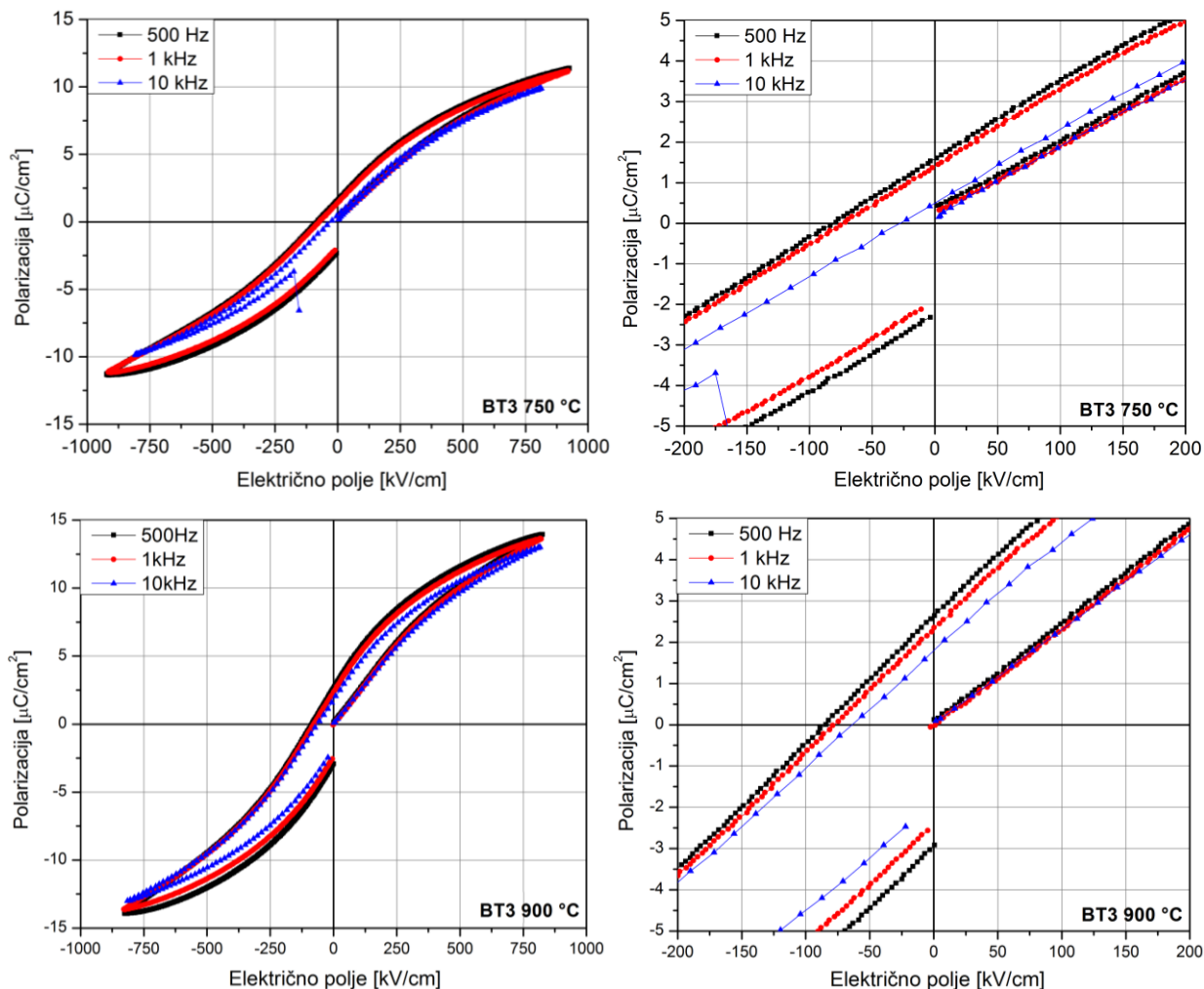
Kao i kod interpretacije merenja dielektričnih svojstava, feroelektrična svojstva čistog BT3 filma su poređene sa svojstvima višeslojnih filmova. Ispitivanja dielektričnih svojstava tankih filmova BaTiO₃ pokazala su niske vrednosti dielektrične konstante, a Ramanova spektroskopija je potvrdila prisustvo

Raman aktivnih modova karakterističnih za tetragonalnu fazu, što indicira da je moguće očekivati niske vrednosti polarizacije BaTiO₃ filmova.

Feroelektrična ispitivanja filma BT3 sinterovanog na 750 °C i 900 °C, na sobnoj temperaturi pri različitim frekvencijama pokazuju histerezisnu petlju nepotpune saturacije (Slika 4.24). Kod oba uzorka, na frekvencijama ispod 500 Hz histerezis gubi oblik i intenzivno se širi, dok iznad 10 kHz nema značajne promene oblika histerezisa sa povećanjem frekvencije. Ispod 500 Hz, moguće je da dolazi do intenzivne polarizacije elektrode, posebno pri rastu polja od $-E_{max}$, što kao parazitni efekat ima značajne posledice na merenu površinsku količinu naelektrisanja. Između 500 Hz i 10 kHz je opseg frekvencija koji se sreće u literaturi pri ispitivanju feroelektričnih svojstava, a širina histerezisa u ovoj oblasti se povećava sa smanjenjem frekvencije. Verovatno je da pri nižim frekvencijama dipoli imaju više vremena da se orijentišu u pravcu polja zbog čega blago raste saturaciona polarizacija (P_{max}). Na frekvencijama iznad 10 kHz, oblik histerezisa se praktično ne menja. Iako je pravilan histerezisni ciklus jasno vidljiv, tek pri velikim vrednostima polja dolazi do delimičnog zasićenja što predstavlja karakteristike slabog feroelektričnog materijala [62].

Potpuna saturacija ni kod jednog merenja nije uočena (Slika 4.24). Maksimalna vrednost polarizacije BT3 filma sinterovanog na 750 °C iznosi oko 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, dok je sa povećanjem temperature sinterovanja na 900 °C očekivano došlo da rasta ove vrednosti na oko 13–14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (u zavisnosti od frekvencije), što je verovatno posledica rasta zrna. Obzirom da nije došlo do saturacije i pri ovako velikim vrednostima polja, može se pretpostaviti da u materijalu postoji veliki gradijent sposobnosti orijentacije električnih dipola usled uticaja granice zrna na distorziju kristalne rešetke i učestale pojave mikronaprezanja u strukturi feroelektrika na nanoskali. Remanentna (zaostala) polarizacija (P_r) opada sa povećanjem frekvencije kod svih merenja (Slika 4.24). Kao i kod maksimalne vrednosti polarizacije, sa povećanjem frekvencije električni dipoli imaju manje vremena da se orijentišu sa poljem, što za posledicu ima nižu zaostalu polarizaciju. Kod P_r se takođe vidi uticaj rasta zrna, i to kroz više vrednosti kod uzorka sinterovanog na 900 °C. Vrednosti koercitivnog polja (E_c) se vrlo malo razlikuju za filmove sinterovane na 750 i 900 °C, i veličine su ispod 100 kV/cm (Slika 4.24). Uticaj frekvencije na E_c povezan je sa polarizabilnošću i P_r . Naime, kako se polarizabilnost i remanencija smanjuju, može da se primeti i srazmerno opadanje E_c , jer su pri manjoj polarizaciji potrebna manja polja da se polarizacija svede na 0.

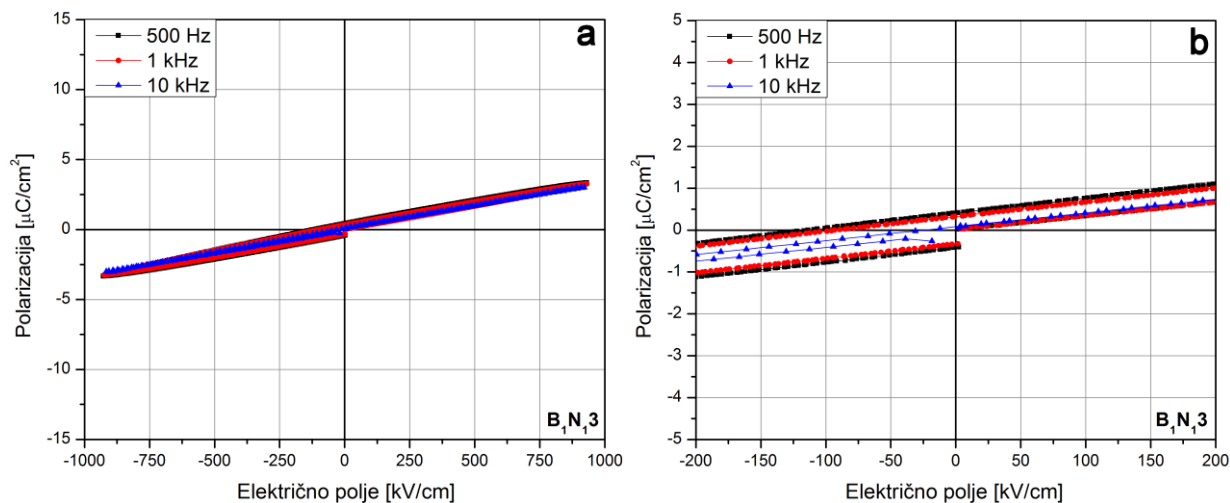
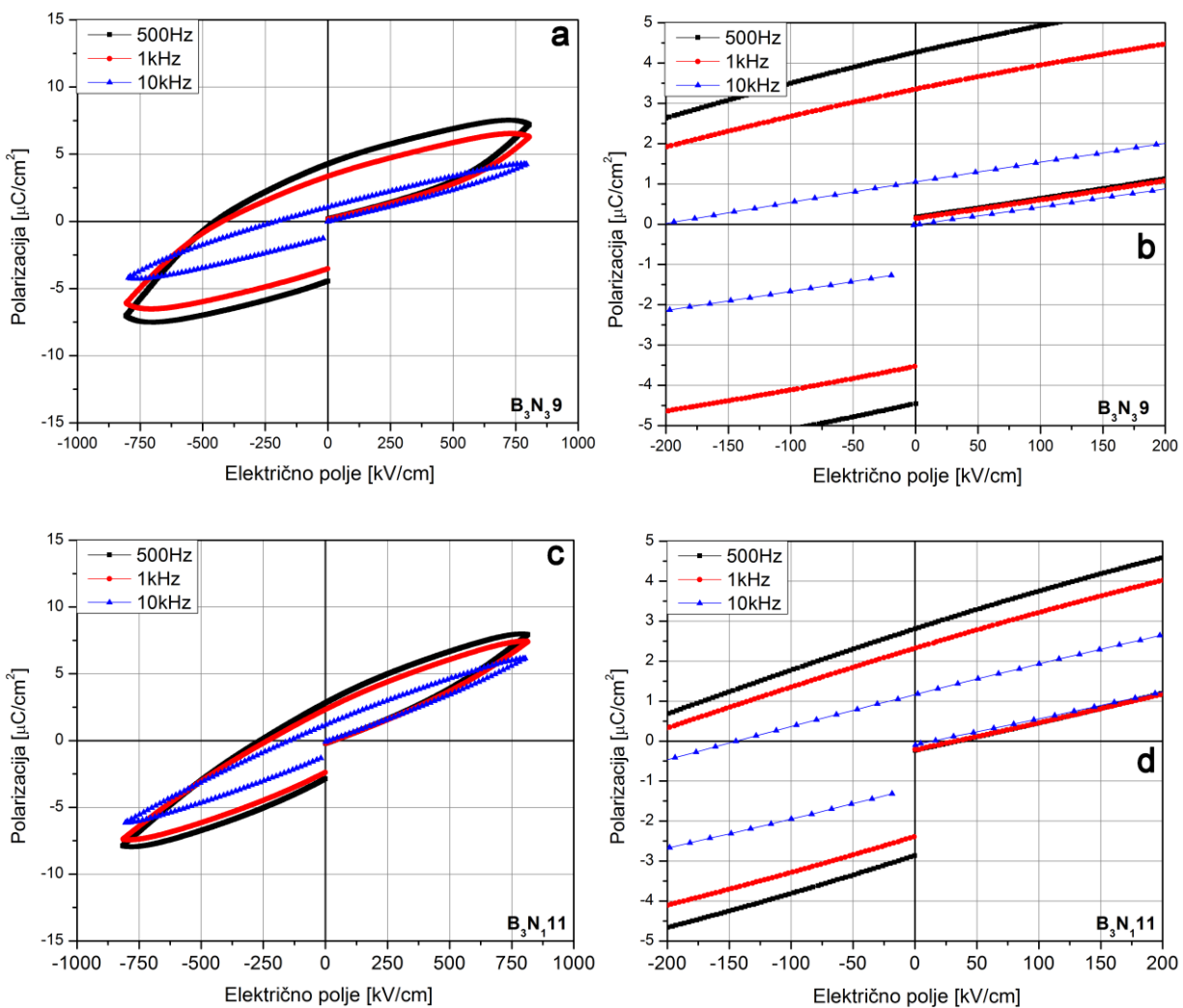
Uzimajući u obzir podatke o mikrostrukturi na nanoskali i uslove snimanja, ovo su saglasne i očekivane karakteristike jednog nanostrukturnog feroelektrika [62,63].



Slika 4.24. Zavisnost polarizacije od jačine električnog polja $BaTiO_3$ filmaova (BT3) sinterovanih na 750 i 900 °C

4.3.2 Feroelektrična svojstva višeslojnih BT/NF filmova

Vrednosti polarizacije višeslojnih multiferoičnih filmova su predstavljene u odnosu na celokupnu debljinu filma. Pri feroelektričnim merenjima višeslojnih filmova primenjeni napon je morao biti veći da bi se dobila ista jačina polja kao kod titanatnih filmova koji su manje debljine. Troslojni film B_1N_13 sinterovan na 750 °C ne pokazuje feroelektrično ponašanje, već gotovo linearnu P - E zavisnost, sa maksimalnom polarizacijom oko $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Slika 4.25). Vrlo male vrednosti dielektrične konstante dobijene dielektričnim merenjima su saglasne sa ovakvom polarizacijom. Uticaj tankih slojeva na formiranje mikrostrukture sa jako malim zrnima i značajnim napreznjima u kristalnoj strukturi se vidi

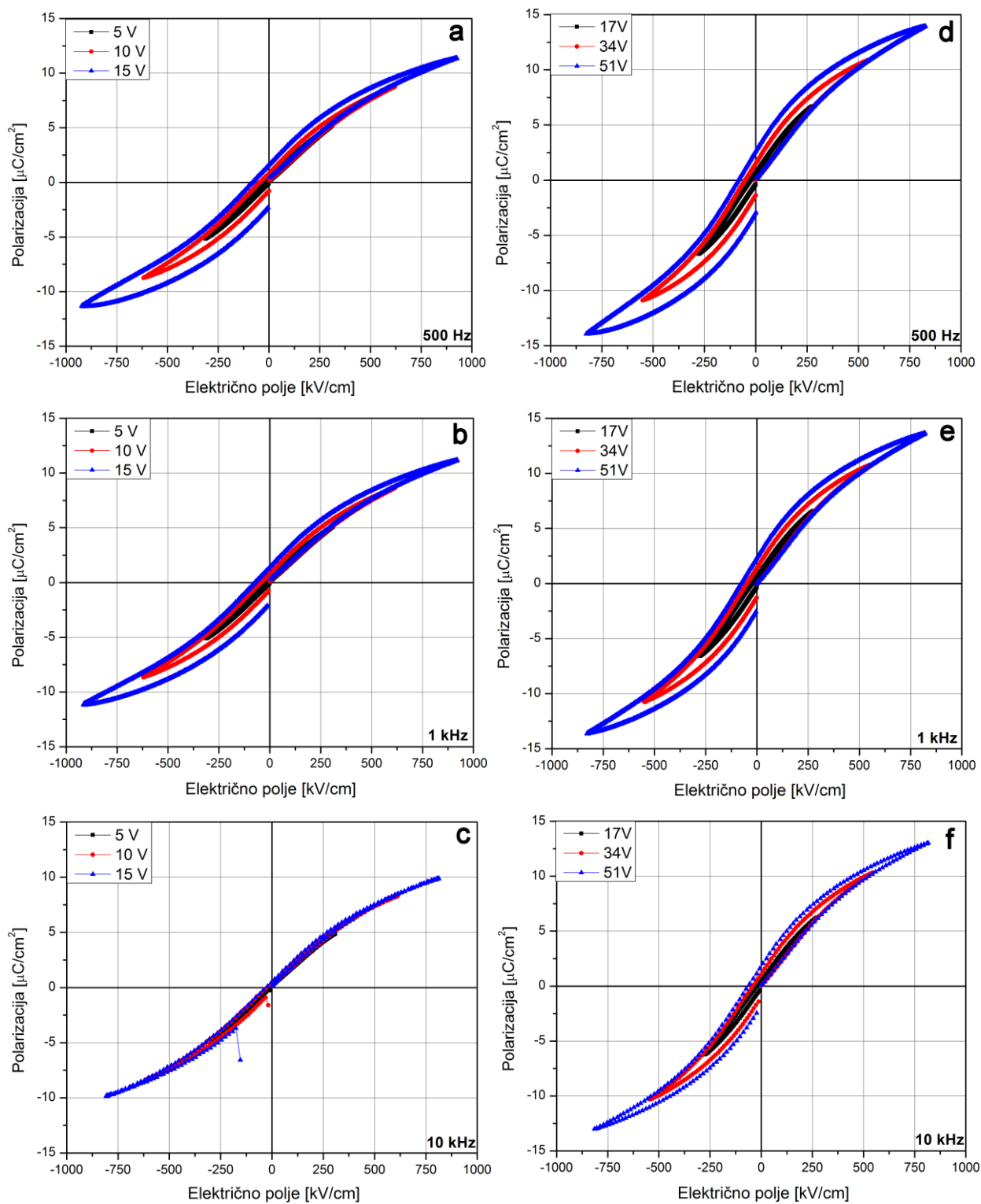
Slika 4.25. Zavisnost polarizacije od jačine električnog polja B_1N_13 filma sinterovanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$ Slika 4.26. Zavisnost polarizacije od električnog polja uzoraka B_3N_39 (a,b) i B_3N_11 (c,d) sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$

kroz vrlo slabu polarizaciju. Remanentna polarizacija uzorka B_1N_13 je bliska nuli, posebno na 10 kHz. Koercitivno polje je takođe vrlo malo, i oko 100 kV/cm na 500 Hz i 1 kHz i oko 40 kV/cm na 10 kHz.

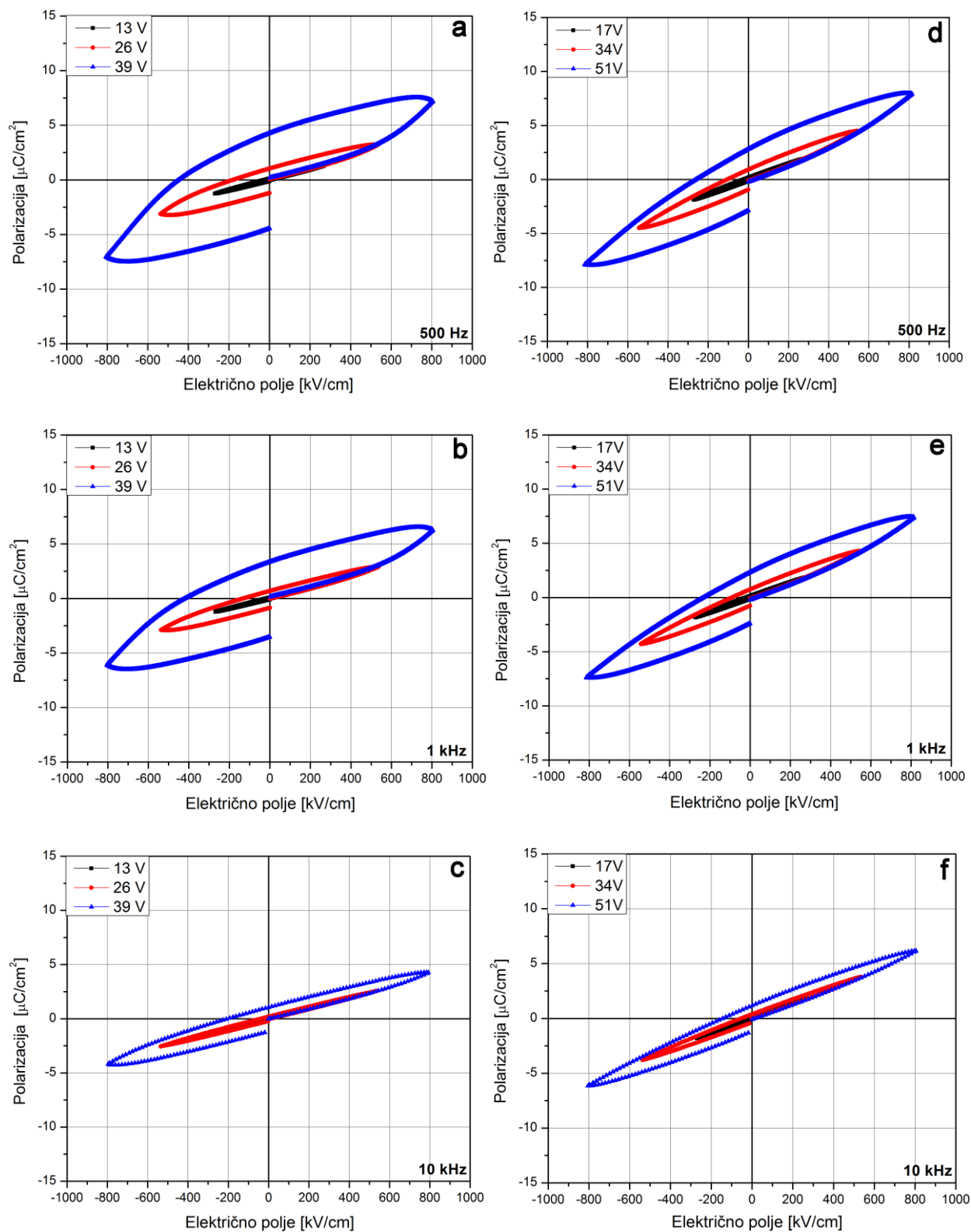
Zavisnosti polarizacije od jačine električnog polja višeslojnih B_3N_39 i B_3N_111 filmova sinterovanih na 750 °C za frekvencije od 500 Hz, 1 kHz i 10 kHz su prikazane na Slici 4.26. Oblik polarizacionog ciklusa uzoraka ne ukazuje na standardno ponašanje feroelektričnog materijala iako se mala remanentna polarizacija (P_r) i koercitivnost (H_c) mogu primetiti. Maksimalne vrednosti polarizacije, oko 7.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, uzoraka B_3N_39 i B_3N_111 su zabeležene pri merenju na 500 Hz i niže su u odnosu na čist $BaTiO_3$ film. Razlozi mogu biti: i) manja količina titanatne faze (jer je polarizacija kod višeslojnih filmova računata u odnosu na ceo film), ii) postojanje zatezних napona kao posledica prisustva magnetne komponente (tj. feritne faze), iii) ali i uticaj kontaktnih površina na kristalizaciju titanata. Druga stvar koja se može uočiti je širina polarizacionog ciklusa, koja se smanjuje sa povećanjem frekvencije usled pada zaostale polarizacije. Zaostala polarizacija pri niskim frekvencijama je relativno visoka (4.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ kod B_3N_39 i 2,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ kod B_3N_111), viša nego kod $BaTiO_3$, ali naglo opada sa povećanjem frekvencije. Obzirom na feroelektrična svojstva čistog $BaTiO_3$, ovakvo ponašanje verovatno potiče od spoljašnjih efekata, tj. prisustva feritnog sloja, slično kao i kod dielektričnih svojstava. Povećanje dielektrične konstante sa padom frekvencije je okarakterisano kao posledica nagomilavanja nosilaca naelektrisanja iz feritne faze na BT/NF površini i/ili na granici zrna u $NiFe_2O_4$, posebno uočljivo ispod 1 kHz, ali pri povišenim temperaturama. Obzirom da su merenja vršena na sobnoj temperaturi, pretpostavlja se da u ovom slučaju termička energija nije uzrok pojave efekta međuslojne polarizacije, već jačina primenjenog polja.

Uticaj primenjenog napona na P-E merenja

Kod dielektričnih merenja jačina polja je vrlo mala, obzirom da je primenjen napon ispod 1 V. Za feroelektrična merenja, napon pri merenju je bio mnogo veći (5 – 51 V). Uticaj povećanja napona na P-E ciklus čistog $BaTiO_3$ nije izražen kao kod višeslojnih filmova. Frekventna zavisnost dielektrične konstante $BaTiO_3$ se vrlo malo menja sa povećanjem temperature (Slika 4.27), što znači da u ispitivanom temperaturnom opsegu polarizacija granice zrna najverovatnije nije prisutna. Međutim, ni primenjen velik napon nije bio dovoljan da indukuje intenzivnu pojavu spoljašnjih efekata (Slika 4.27). Povećanje napona ipak utiče na povećanje nepotpune saturacije $BaTiO_3$ i intenzivnije usmeravanje dipola u pravcu polja, što je povezano i sa rastom P_r i E_c (Slika 4.27).



Slika 4.27. Uticaj primenjenog napona na P-E krive BaTiO₃ filma na 750 °C (a,b,c) i 900 °C (d,e,f) pri 500 Hz, 1 kHz i 10 kHz



Slika 4.28. Uticaj primenjenog napona na P-E krive pri 500 Hz, 1 kHz i 10 kHz uzoraka B_3N_39 (a,b,c) i B_3N_{11} (d,e,f) sinterovane na 750°C

Kod uzorka B_1N_13 sinterovanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$, širenje histerezisne krive nije uočeno (Slika 4.25), što je saglasno sa dielektričnim merenjima, gde je primećena mala dielektrična konstanta i vrlo slaba međuslojna polarizacija usled tankih titanatnih slojeva i male količine feritne faze. Uticaj primenjenog napona na P - E zavisnost višeslojnih B_3N_39 i B_3N_111 filmova predstavljeni su na Slici 4.28. Može se videti da se inicijalne krive polarizacije na svim naponima poklapaju.

Na najvišem naponu, pri 500 Hz, širina ciklusa je najveća što je verovatnije posledica međuslojne polarizacije (formirane na BT/NF kontaktnoj površini i granici zrna u sloju nikl ferita) usled velikog električnog polja kojem su izloženi nosioci naelektrisanja u feritnom sloju. Kod uzorka B_3N_39 , primećeno je najintenzivnije širenje ciklusa, kao i najveći rast dielektrične konstante, iz čega može da se pretpostavi da obe karakteristike imaju veze sa debljinom feritnog sloja. Kako se frekvencija merenja povećava, međuslojna polarizacija postepeno nestaje, što dovodi do suženja P - E krive, iz čega se može zaključiti da na 10 kHz doprinos polarizaciji gotovo u celosti potiče od $BaTiO_3$.

Karakteristike P - E krive B_3N_111 filma su takođe u saglasnosti sa dielektričnim merenjima, i stavljaju ga između B_1N_13 i B_3N_39 po udelu intenziteta spoljašnjih efekata. Iako je debljina jednog feritnog sloja kod B_3N_111 ista kao i kod B_1N_13 , B_3N_111 film ipak ima dva feritna sloja, veći broj međuslojnih površina, a feritni slojevi su izolovani tri puta debljim slojem titanata. Ako se poredi polarizacija uzoraka B_3N_39 i B_3N_111 pri E_{max} na 1 kHz i 10 kHz, može se primetiti da je veća kod B_3N_111 , što je posledica većeg udela titanatne faze čiji uticaj postaje vidljiv sa povećanjem frekvencije.

4.4 Magnetna svojstva

Feromagnetna svojstva su ispitivana AGM tehnikom u opsegu jačine magnetnog polja ± 10 kOe na sobnoj temperaturi, sa uzorkom postavljenim u ravni sa poljem. Rezultati merenja magnetizacije su izraženi po zapremini magnetnog materijala. Zapremina feritne faze računata je kao proizvod debljine filma dobijene na osnovu merenja elektronske mikroskopije (~ 40 nm za $NiFe_2O_4$ sloj i ~ 60 nm za $BaTiO_3$ sloj) i površine uzorka merene digitalnim mikroskopom.

Merenja višeslojnih BT/NF filmova su poređena sa filmovima $NiFe_2O_4$ u cilju analize uticaja slojevite kompozitne strukture. Bitno je naglasiti da je za analizu izabran NF6 feritni film (sa 6 deponovanih slojeva), koji je bio ekvivalentne debljine kao i ukupna debljina feritnih slojeva u svakom višeslojnom filmu, što je bila osnova za donošenje adekvatnih zaključaka.

4.4.1 Magnetna svojstva NF filmova

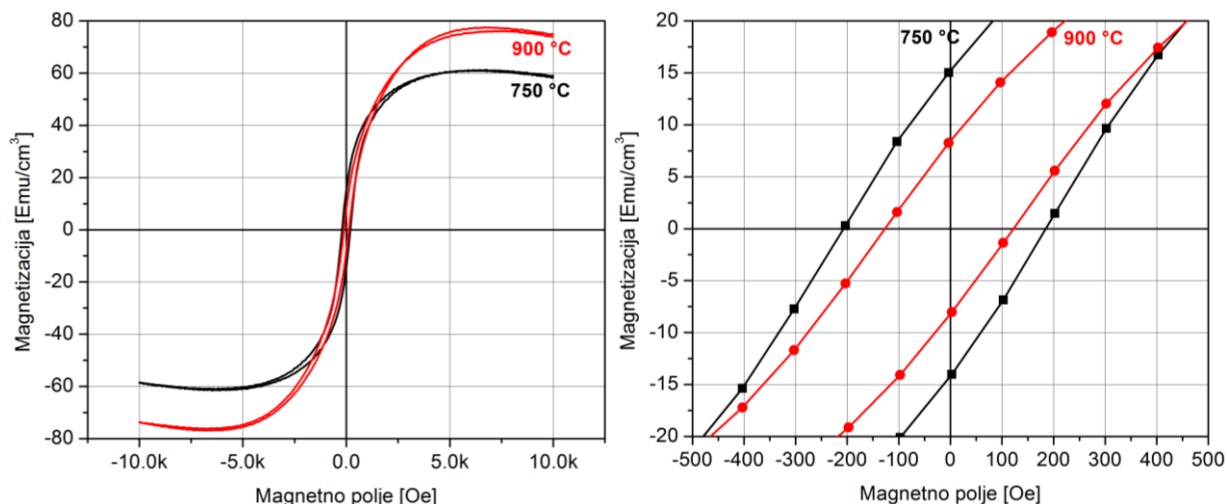
Histerezisne krive magnetizacije (M) u funkciji jačine magnetnog polja (H) filmova nikel ferita (uzorci NF6 debljine ~240 nm) sinterovanih na 750 i 900 °C 30 minuta prikazani su na Slici 4.29. Analizom AGM merenja NiFe_2O_4 filmova, jasno može da se primeti simetričan magnetni histerezisni ciklus. Ovo potvrđuje da pri sinterovanju nije došlo do stvaranja sekundarnih faza koje imaju specifične magnetna svojstva. Saturaciona magnetizacija (M_s) feritnih filmova sinterovanih na 750 °C iznosi 60 emu/cm^3 , dok sinterovanjem na 900 °C M_s raste do 77 emu/cm^3 . Vrednosti saturacione magnetizacije su relativno niske u odnosu na monolitne keramičke uzorke ili debele filmove, što se i može očekivati, obzirom da se radi o nanostrukturnim tankim filmovima dobijenim sol-gel postupkom. Pored toga, u slučaju tankih filmova, zatezni naponi koji se prenose sa dijamagnetnog supstrata negativno utiču na orijentaciju magnetnih dipola i mogu da smanje M_s .

Monolitni keramički uzorci i debeli filmovi NiFe_2O_4 sa zrnima od nekoliko stotina nanometara do više mikrometara imaju M_s oko 200 emu/cm^3 , pa čak i više, kao posledicu prisustva velikih zrna. Sisteme ovakve mikrostrukture, pre svega, karakteriše vrlo mali udeo granice zrna, nekristalne faze koja ne poseduje magnetne dipole, a koja takođe može da utiče na orijentaciju dipola u neposrednoj blizini. Vrednosti saturacije kod keramike mogu da variraju usled gustine materijala koja je uslovljena tehnikom sinteze i temperaturom sinterovanja [52,64]. Kod materijala sa velikim zrnima, energetski je povoljnije da jedno zrno sadrži više magnetnih domena. Reorijentacija domena razdvojenih Blohovim zidovima, nevezano za granicu zrna, zahteva relativno malo energije [64]. Zbog toga pored visoke M_s , ovo za posledicu ima i malu koercitivnost, H_c . Međutim, ako se veličina zrna smanjuje, dolazi se do momenta kada je jedno zrno jedan domen, pri čemu raste uticaj granice zrna [65]. Filmovi pre svega zbog velike količine granice zrna, kao nemagnetne faze, imaju manje vrednosti saturacije, koja varira od nekoliko desetina emu/cm^3 do preko 100 emu/cm^3 [66]. Samo u posebnim slučajevima, filmovi mogu da dostignu vrednosti magnetizacije koje ima monolitna keramika [54]. Granica zrna utiče na orijentaciju dipola koji se nalaze u neposrednoj blizini, stoga ako povećavamo količinu granice zrna raste i njen kompleksan uticaj na magnetna svojstva. Deo zrna (unutrašnjost) na koji ne utiče granica zrna sadrži magnetne dipole koji se lakše usmeravaju u pravcu magnetnog polja.

Uticaj granice zrna na magnetno ponašanje može da se javi u samom zrnju (intragranularni efekti), ali i između zrna (intergranularni efekti). Intragranularni efekti potiču od nekompenzovanih spinova unutar zrna oko vakansi, defekta kristalne rešetke, promene koordinacije jona u okolini granice zrna i raspodele jona metala po tetraedarskim i oktaedarskim mestima spinelne strukture. Magnetne dipole u ovoj oblasti je teže usmeriti u pravcu polja, što može da se vidi kroz veće vrednosti H_c nanostrukturnih ferita [67]. Međutim, postoje i intergranularni efekti koji dovode do uparivanja površinskih

nekompenzovanih “slobodnih” spinova što može da poveća magnetizaciju. Ako je udeo granice zrna dovoljno velik, usled velike količine površinskih nekompenzovanih spinova i ostalih površinskih efekata, materijali koji su u teoriji dijamagnetici, mogu da pokažu slabo feromagnetno ponašanje [68]. Ipak, postoji granica u veličini zrna ispod koje nanostrukturni feriti gube feromagnetna svojstva i postaju superparamagnetici [69]. TEM analizom već na 500 °C uočena je kristalna forma ferita sa veličinom zrna 5–10 nm, te sinterovanjem na 750 °C može da se očekuje propagacija rasta zrna i mikrostruktura feromagnetnih svojstava. Efekti koji se javljaju usled uticaja granice zrna u kombinaciji sa magnetizacijom koja potiče od unutrašnjeg kristalnog dela zrna mogu da daju različit odgovor materijala. U slučaju nikel-feritnih filmova analiziranih u ovoj disertaciji, veličina zrna je najpre uslovljena debljinom filma koja iznosi oko 240 nm. Imajući u vidu da je temperatura sinterovanja (750 i 900 °C) dovoljno velika da se formira potpuno kristalna faza, pretpostavlja se da ipak nije došlo do stvaranja zrna većih od nekoliko desetina nanometara. U ovakvom sistem, vrlo je verovatno da dolazi do značajnog uticaja inter i intragranularnih efekata. Niže vrednosti M_s od keramike su na prvom mestu direktna posledica manje količine kristalne faze, a potom domenske strukture na nivou zrna i otežane orijentacije dipola usled defekata u predelu granice zrna.

Rast M_s sa povećanjem temperature sinterovanja sa 60 emu/cm³ (750 °C) na 77 emu/cm³ (900 °C) (Slika 4.29) je posledica rasta zrna i većeg udela kristalne faze. Međutim, ova promena mikrostrukture ima posledice i na H_c . Niska koercitivnost dobijenih filmova NiFe₂O₄ je karakteristična za “meke” magnete, kao i za nikel ferit generalno. Na 750 °C H_c je iznosila 200 Oe, a sinterovanjem na 900 °C ta vrednost bila je 120 Oe. Smanjenje H_c takođe može da se pripiše rastu zrna, pri čemu dolazi do povećanja uređenosti sistema i lakše orijentacije magnetnih dipola.



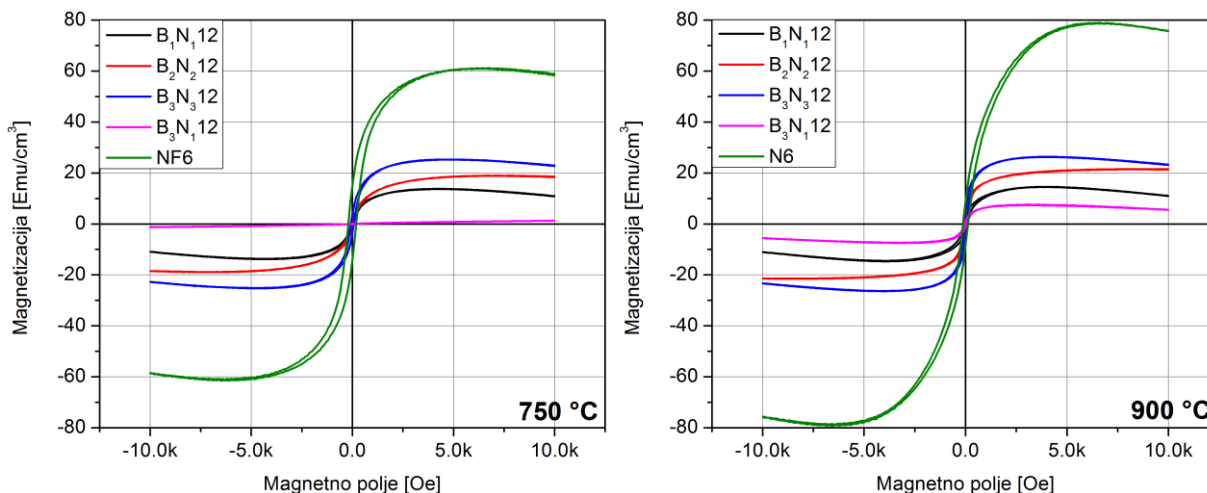
Slika 4.29. Zavisnost magnetizacije (M) od jačine magnetnog polja (H) filmova nikel ferita

Treća bitna karakteristika magnetnog histereziisa je remanentna magnetizacija M_r . Filmovi sinterovani na 750 °C imaju M_r oko 15 emu/cm³, a na 900 °C oko 7 emu/cm³ (Slika 4.29). Povećanjem veličine zrna bi se očekivalo da M_r raste usled lakšeg usmeravanja magnetnih domena unutar granice zrna. Međutim, zaostala magnetizacija je neočekivano veća kod filmova sinterovanih na nižoj temperaturi. Pretpostavlja se da sinterovanjem na 900 °C nije još uvek došlo do pojave multidomenske strukture na nivou jednog zrna, a da je lakše usmeravanje domena (na osnovu H_c) za posledicu imalo i manju zaostalu magnetizaciju kod strukture sa većim zrnima.

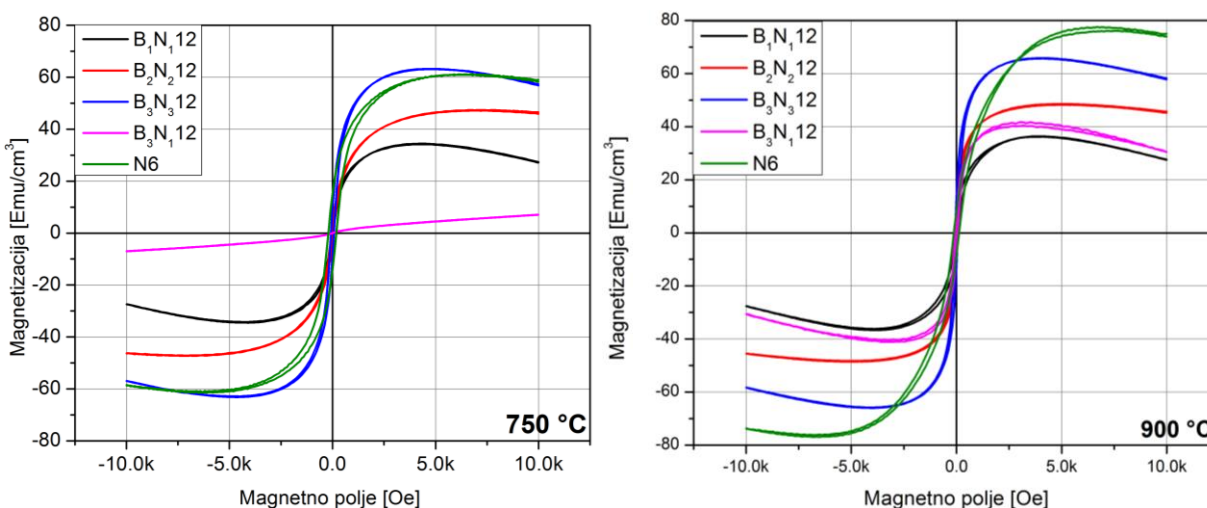
4.4.2 Magnetna svojstva višeslojnih BT/NF filmova

Histereziisne krive magnetizacije (M) u funkciji jačine magnetnog polja (H) višeslojnih multiferoičnih filmova (B_1N_112 , B_2N_212 , B_3N_312 , B_3N_112 - uzorci sa dvanaest deponovanih slojeva približno istih debljina) sinterovanih na 750 i 900 °C prikazani su na Slici 4.30. Za razliku od električnih, kod magnetnih merenja bilo je moguće koristiti strukture sa istim brojem titanatnih i feritnih slojeva, jer nanošenje elektroda nije neophodno. Sa dijagrama se jasno vidi da su magnetizacije kod višeslojnih filmova znatno manje nego u slučaju čistog $NiFe_2O_4$ filma. Kod interpretacije rezultata magnetnih merenja tankih multiferoičnih višeslojnih filmova, mora da se uzme u obzir uticaj nemagnetnih faza (titanata, supstrata) i uticaj mikrostrukture. Uticaj $BaTiO_3$ kao dijamagnetika na smanjenje ukupne magnetizacije kompozita je jasan. Poređenje rezultata čistih feritnih filmova sa kompozitima ne bi dalo jasnu sliku o odgovoru magnetnog materijala. Da bi shvatili potencijalne uticaje mikrostrukture i kontaktnih BT/NF površina, magnetna svojstva kompozita su izražene u odnosu na količinu feritne faze (Slika 4.31). Kod filmova posebno treba voditi računa i o uticaju supstrata, što je primećeno kod filmova $NiFe_2O_4$. Međutim, kod višeslojnih filmova, kompleksan uticaj slojevite strukture i zatezni naponi nastali usled mehaničke interakcije feritnih sa susednim titanatnim slojevima takođe mogu imati uticaja.

Prva stvar koja može da se primeti na $M-H$ dijagramima višeslojnih tankih filmova je pad magnetizacije sa povećanjem H posle dostizanja M_s . Ovo je najverovatnije posledica mehaničke interakcije sa titanatnim slojevima. Ova pojava je vrlo teško uočljiva kod čistih $NiFe_2O_4$ filmova, što može da isključi uticaj supstrata. Pored toga, ispitivanjem AGM merenja čistog silicijumskog supstrata primećen je vrlo slab dijamagnetni odgovor (reda veličine 10^{-3} emu/cm³), koji ne bi trebao značajno da smanji magnetizaciju.



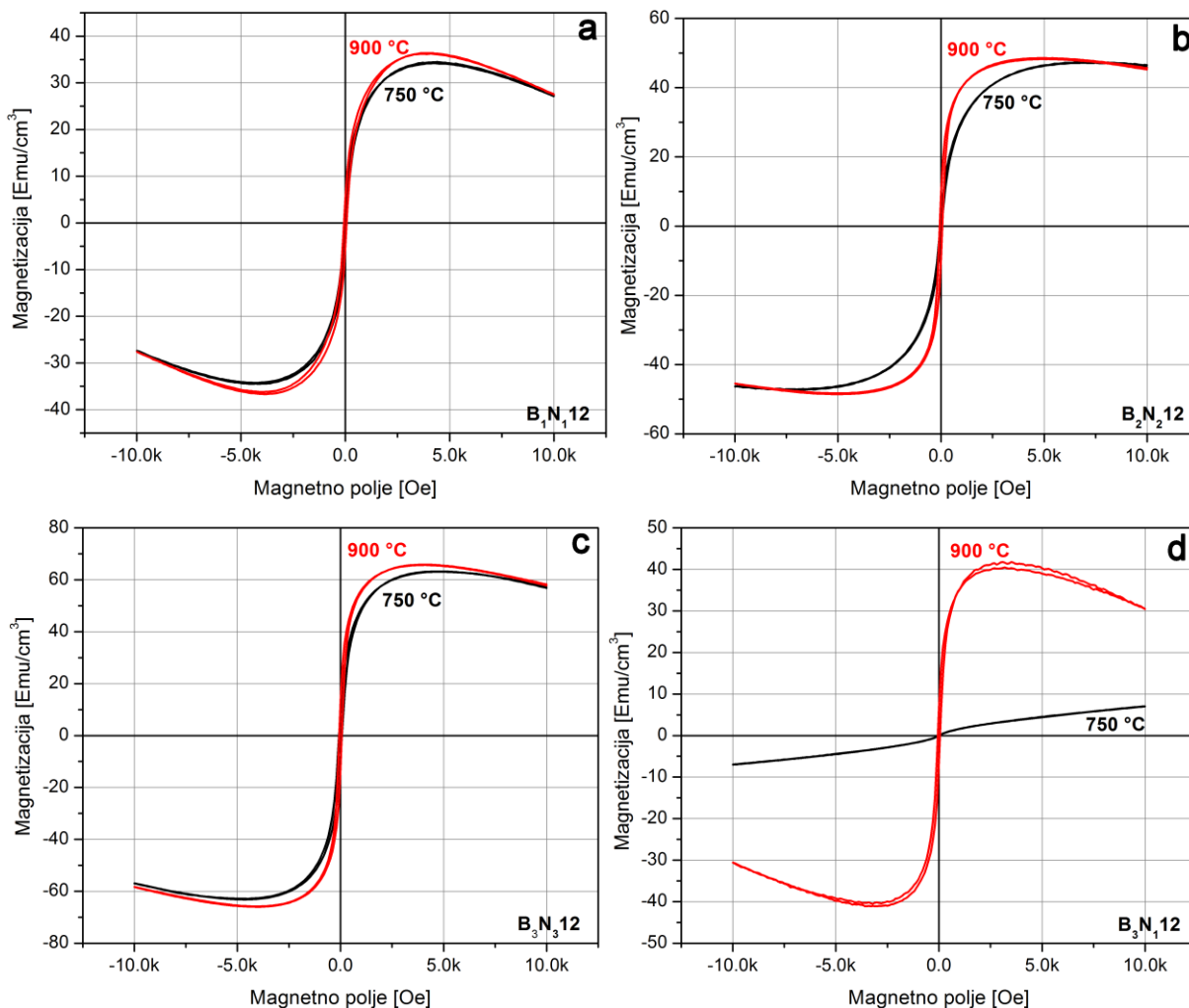
Slika 4.30. Poređenje magnetnih svojstava filmova sinterovanih na 750 °C i na 900 °C



Slika 4.31. Poređenje magnetnih svojstava filmova sinterovanih na 750 °C i na 900 °C (magnetna svojstva višeslojnih filmova su izražene u odnosu na sadržaj feritne faze)

Smanjenjem debljine feritnih slojeva kompozitnih filmova sinterovanih na 750 °C može da se primeti pad M_s , sa 62 emu/cm³ na 48 emu/cm³ i 34 emu/cm³ kod uzoraka B₃N₃12, B₂N₂12 i B₁N₁12, respektivno (Slika 4.31). Naime, feritni slojevi u kompozitnim filmovima su debljine 120, 80 i 40 nm, gde je kod tanjih slojeva rast zrna više ograničen. Ovaj pad saturacione magnetizacije kompozitnih filmova sinterovanih na 750 °C sa povećanjem broja kontaktnih BT/NF površina, može da bude posledica više stvari: i) u blizini kontaktne površine sa titanatom fazom dolazi do formiranja manjih zrna, odnosno velike količine paramagnetne nekristalne granice zrna, ii) manja feritna zrna mogu da imaju nepovoljno razmeštene jone gvožđa i nikla po tetraedarskim i oktaedarskim mestima, iii) pojava superparamagnetizma usled nasumične orijentacije domena u zrnima ispod kritične veličine, iv) drugačije globalno magnetno polje usled interakcije između feritnih slojeva međusobno razdvojenih titanatnim

slojevima, v) mehanička interakcija feritnih sa titanatnim slojevima usled promene dimenzija sloja ima za posledicu stvaranje zateznih napona koji mogu sprečiti magnetostriktivni efekat i reorijentaciju magnetnih dipola. Najverovatnije je da su istovremeno prisutni svi efekti, ali u određenom udelu. Prva tri efekta su povezana sa veličinom zrna i sva tri utiču na smanjenje M_s i sužavanje histerezisa. Uticaj međusobne interakcije feritnih slojeva razdvojenih sa BaTiO_3 bi trebao da se smanjuje sa povećanjem njihovog rastojanja. Verovatno je da u ovom slučaju ni kod $\text{B}_1\text{N}_1\text{12}$ strukture ta interakcija nije dovoljno intenzivna da utiče bitno na ukupan magnetni odgovor materijala. Zatezanje od strane titanatnih slojeva jeste jedna od najpoželjnijih karakteristika multiferoika, međutim zatezanje od supstrata je takođe neizbežno, posebno kod tankih filmova. Sličan uticaj zatezanja od strane feroelektričnih slojeva i supstrata je zabeležen i kod drugih autora, gde je takođe pokazano da relaksacija zatezanja najverovatnije opada sa povećanjem debljine feritnog sloja [30,70].

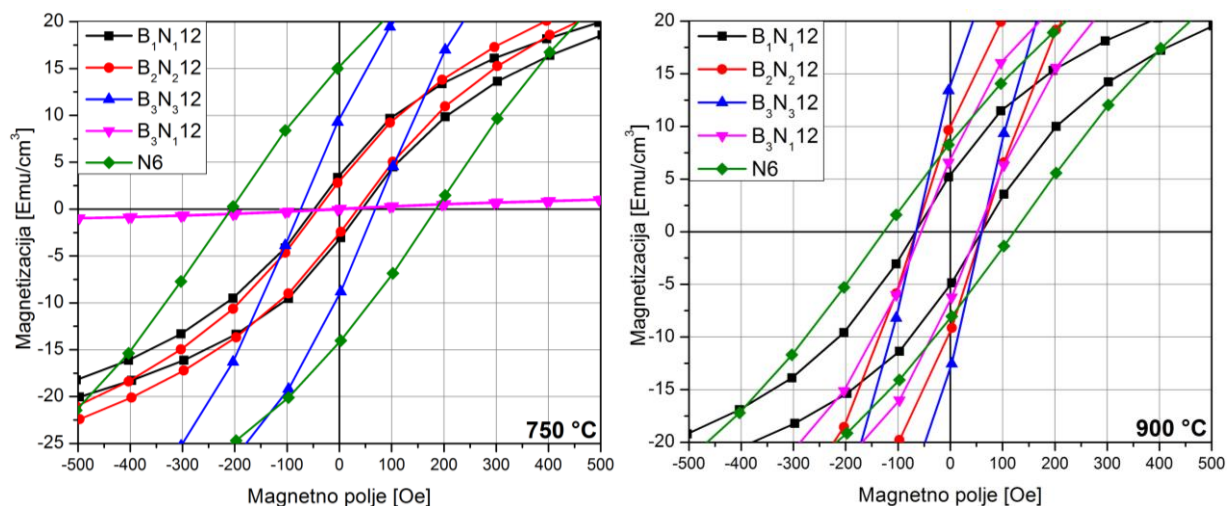


Slika 4.32. Poređenje magnetizacije višeslojnih filmova sinterovanih na 750 °C i 900 °C

Uticaj temperature sinterovanja na saturaciju višeslojnih filmova B_1N_112 , B_2N_212 i B_3N_312 je minimalan (Slika 4.32). Rast od svega nekoliko emu/cm^3 može da se pripiše povećanju veličine zrna ferita. Uticaj temperature sinterovanja na oblik histereza B_1N_112 i B_3N_312 filma se ne vidi, dok kod filma B_2N_212 , uzorak sinterovan na $750\text{ }^\circ\text{C}$ ima drugačiji oblik i dostiže saturaciju pri većim vrednostima polja. Ovo može da bude posledica nečistoća pri sintezi jer je strukturnom analizom pokazano da nema sekundarnih faza, i/ili delimičnog formiranja strukture spinela nižeg stepena inverzije koji ima drugačije magnetno ponašanje [71].

Uzorak B_3N_312 i feritni NF6 film, na $750\text{ }^\circ\text{C}$, imaju gotovo iste vrednosti M_s izražene po količini feritne faze, oko $60\text{ emu}/\text{cm}^3$. Ovo navodi na pretpostavku da je kristalizacija feritnih slojeva debljine 120 nm, približno ista kao i kod čistog NiFe_2O_4 , a da zatezanje od titanatnih slojeva potencijalno nije prisutno. Ako se porede dva ista uzorka sinterovana na $900\text{ }^\circ\text{C}$, uticaj rasta zrna je ipak očigledan, gde je intenzivniji rast moguć zbog debljine filma.

Film sa debljim titanatnim slojevima, B_3N_112 , na $750\text{ }^\circ\text{C}$ ne pokazuje magnetni histerezis već paramagnetno ponašanje. Verovatno je da je količina magnetne faze ispod granice detekcije uređaja, obzirom da je dokazano da feritni filmovi te debljine (kod uzorka B_1N_112) mogu da daju magnetni histerezis. Ista struktura sinterovana na $900\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje histerezis slične M_s kao B_1N_112 na $900\text{ }^\circ\text{C}$, što je bilo i očekivano.



Slika 4.33. Poređenje M_r i H_c uzoraka sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$ i $900\text{ }^\circ\text{C}$

Što se tiče ostalih karakteristika histerezisne petlje, samo feritni NF6 filmovi sinterovani na 750 i $900\text{ }^\circ\text{C}$ imaju jasno definisan ferimagnetni histerezis sa jasno vidljivim H_c i M_r (Slike 4.30 i 4.33). Remanentna magnetizacija i koercitivno polje su vrlo malih vrednosti i pri njihovoj analizi treba biti obazriv s obzirom da se nalaze blizu granice detekcije uređaja. Vrednosti H_c kod kompozitnih filmova

sinterovanih na 750 °C su približno jednake, i za uzorke B₁N₁12 i B₂N₂12 iznose oko 50 Oe, dok je za B₃N₃12 oko 80 Oe. Koercitivno polje kod višeslojnih multiferoičnih filmova sinterovanih na 900 °C je skoro isto za sve strukture i iznosi oko 75 Oe. Ovako niske vrednosti H_c svih višeslojnih multiferoičnih filmova su najverovatnije posledica malih zrna ferita, niže M_s i zateznih napona od strane titanata.

Remanentna magnetizacija višeslojnih multiferoičnih filmova B₁N₁12 i B₂N₂12 je gotovo ista pri sinterovanju na 750 °C, oko 3 emu/cm³, dok povećanjem debljine sloja kod B₃N₃12 M_r iznosi oko 10 emu/cm³. Logično je da M_r raste sa povećanjem debljine sloja usled rasta zrna i manjeg zatezanja od titanatnih slojeva. Kod kompozitnih filmova sinterovanih na 900 °C se takođe vidi trend rasta M_r sa povećanjem debljine sloja NiFe₂O₄, od 5 emu/cm³ do 13 emu/cm³. Pored M_s , vrednosti M_r i H_c strukture B₃N₁12 približne su B₁N₁12 uzorku, što dalje potvrđuje karakteristike filmova sa najtanjim slojem ferita.

POGLAVLJE 5

Diskusija

Jedno od bitnih svojstava multiferoičnih BT/NF višeslojnih filmova, kojom se opisuje interakcija između feroelektrične i magnetne faze, je magnetoelektrični koeficijent α . U okviru ove teze nismo bili u mogućnosti da uradimo ta komplikovana merenja, pa smo se orijentisali na pokušaj definisanja stepena interakcije između BaTiO₃ i NiFe₂O₄ slojeva indirektno preko urađenih dielektričnih, feroelektričnih i magnetnih merenja. Tako je i razmatranje interakcije, u okviru diskusije, podeljeno u tri dela, pri čemu se svaki od ta tri dela odnosi na analizu rezultata dobijenih jednom od gore pomenutih metoda funkcionalne karakterizacije.

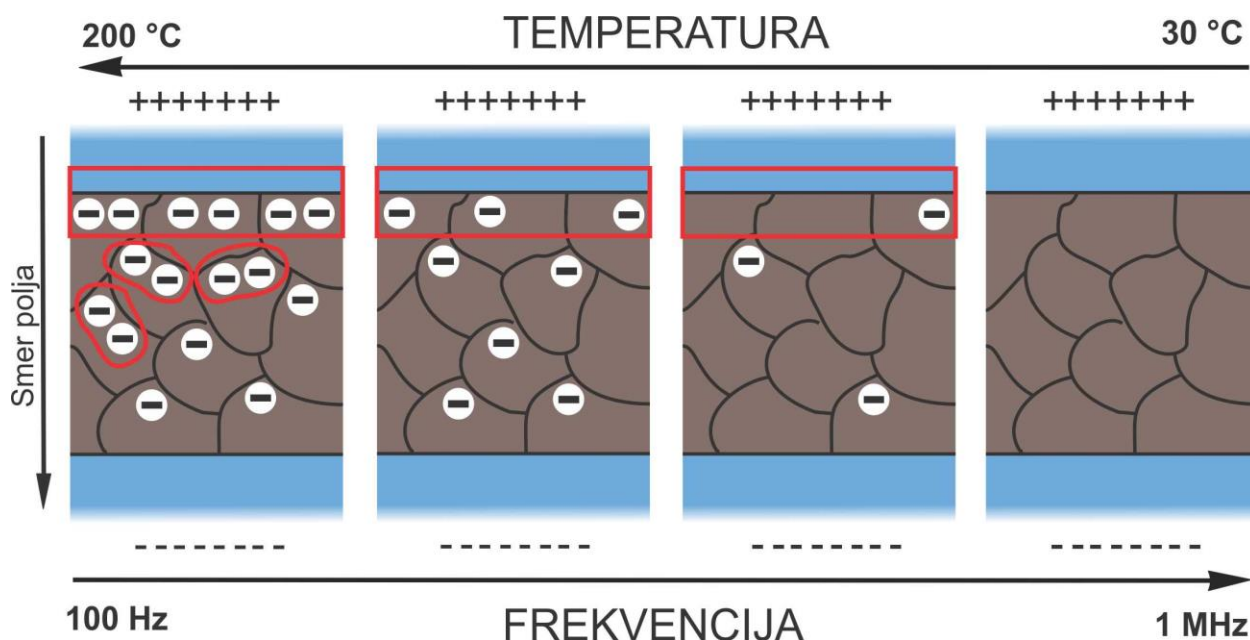
5.1. Interakcije kod višeslojnih filmova - dielektrična merenja

Prema Maksvel-Vagnerovoj teoriji, u sistemu koji se sastoji iz najmanje dve faze koje se graniče, a provodljivost im se razlikuje, dolazi do nagomilavanja naelektrisanja na granici te dve faze. Jednu fazu u pogledu električnih svojstava, mogu da predstavljaju ne samo komponente različitog hemijskog sastava, već i oblast unutrašnjosti zrna u odnosu na oblast granice zrna (u smislu kristalne uređenosti). Sa te tačke gledišta kod višeslojnih filmova, kao što su BT/NF, postoje različite mogućnosti i nagomilavanja naelektrisanja:

- unutar titanatnih slojeva i to između oblasti granice zrna i unutrašnjosti BT zrna,
- unutar feritnih slojeva takođe između oblasti granice zrna i unutrašnjosti NF zrna,

- na površini koja deli titanatnu i feritnu fazu, ali i
- na kontaktnoj površini elektrode i filma.

Tako nagomilana naelektrisanja mogu da dovedu do prividnog povećanja dielektrične konstante sistema koje ne predstavlja karakteristike samog materijala i definišu se kao “spoljašnji efekti” (kako je to već definisano u prethodnom poglavlju). Za razliku od njih postoje i doprinosi koji su isključivo posledica kristalne strukture samog materijala, odnosno orijentacije električnih dipola u kristalnoj rešetki i definišu se kao “unutrašnji” efekti.



Slika 5.1. Šematski prikaz međuslojne polarizacije u funkciji temperature i frekvencije

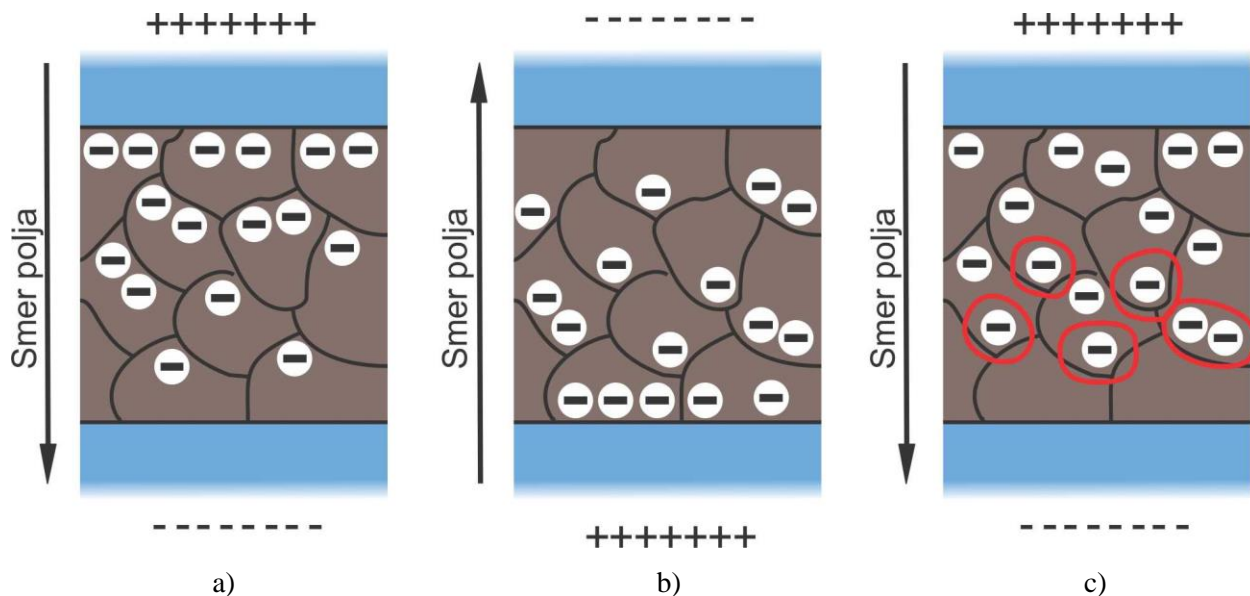
Rezultati dielektričnih merenja su pokazali jasnu razliku između čistih BT i višeslojnih BT/NF filmova. Odnosno, na sobnoj temperaturi dielektrična konstanta BT3 filmova je skoro konstantna (iznosi oko 200 i 285 za filmove sinterovane na 750 i 900 °C), a sa povišenjem temperature merenja ima blagi nagib u gotovo celom opsegu frekvencija. Za razliku od čistih titanatnih filmova kod višeslojnih BT/NF filmova dielektrična konstanta se blago menja sa frekvencijom na sobnoj temperaturi, ali ima izraženu pojavu disperzija na povišenim temperaturama pri nižim vrednostima frekvencije. Razlozi su neznčajna promena provodljivosti nanostrukturnog BaTiO₃ sa temperaturom do 200 °C, ali i intenzivan rast provodljivost feritne faze zbog preskočnog mehanizma provođenja u NiFe₂O₄ (tj. “preskakanja” elektrona sa Fe²⁺ na Fe³⁺, kao i sa Ni²⁺ na Ni³⁺ pozicija u rešetki) koji je veoma osetljiv na temperaturu. Tako da toplotna energija povećava broj pokretljivih nosilaca naelektrisanja u NiFe₂O₄ i njihovu pokretljivost. Povećanje provodljivosti u feritu sa povećanjem temperature može da dovede do: i) nagomilavanja

naelektrisanja iz feritne faze na titanat/ferit kontaktnoj površini što može da se javi posebno na niskim frekvencijama (Slika 5.1) i ii) nagomilavanja naelektrisanja na granici zrna u feritnoj fazi, koje takođe može da dovede do sličnog ponašanja, poznato kao polarizacija granice zrna. Oba ova efekta se nazivaju međuslojna prostorna polarizacija ili samo međuslojna polarizacija. Prisustvo polarizacije granice zrna ne isključuje polarizaciju površine titanat/ferit površine. Najverovatnije je da su obe prisutne, samo u određenom udelu pri različitim spoljašnjim uslovima. Pri manjim frekvencijama, nosioci naelektrisanja imaju dovoljno vremena da formiraju međuslojnu polarizaciju. Međutim, kako frekvencija raste, sve manja količina nosilaca naelektrisanja stigne da dođe do granice faza (dok ne nestane u potpunosti), te se dielektrična konstanta smanjuje do konstante vrednosti koja predstavlja isključivo doprinos kristalne strukture samog materijala, odnosno orijentaciju električnih dipola u kristalnoj rešetki što predstavlja unutrašnje efekte.

Konkretno za uzorak B_1N_13 sinterovan na $750\text{ }^\circ\text{C}$, disperzija dielektrične konstante sa povećanjem temperature usled međuslojne polarizacije nije toliko intenzivna u poređenju sa druga dva višeslojna BT/NF filma (B_3N_39 i B_3N_111) zbog manje količine i lošije kristalizacije feritne faze. Višeslojni multiferoični B_3N_39 filmovima najveću količinu feritne faze (tri uzastopno deponovana sloja), a prema rezultatima XRD analize ova struktura je pokazala najbolju kristalizaciju. Upravo zato, u ovom slučaju sloj nikl ferita je donor velikog broja termički aktiviranih nosilaca naelektrisanja velike mobilnosti koji mogu relativno lako da formiraju međuslojnu polarizaciju i na većim frekvencijama (Slika 4.22). Ovo ima za posledicu veliko povećanje dielektrične konstante (sa $\epsilon = 50$ na $25\text{ }^\circ\text{C}$ do $\epsilon = 175$ na $200\text{ }^\circ\text{C}$ kod B_3N_39 filma pri 100 Hz), koje može da se primeti i na višim frekvencijama. Uzorak B_3N_111 se po disperziji dielektrične konstante nalazi između B_1N_13 i B_3N_39 . To je očekivano jer je taj film u sredini i po količini nikl ferita, ali su slojevi ferita u B_1N_13 i B_3N_111 iste debljine. Međutim, B_1N_13 ima tanke titanatne slojeve, kroz koje veća količina nosilaca naelektrisanja može da difunduje iz ferita (kroz titanat) do elektrode, što se posebno može primetiti na povišenim temperaturama kroz veće dielektrične gubitke, dok kod uzorka B_3N_111 , titanatni slojevi efikasnije zadržavaju nosioce naelektrisanja na titanat/ferit kontaktnoj površini.

Interakcija između titanatnog i feritnog sloja se može prepoznati i na osnovu dobijenih vrednosti za dielektrične gubitke. Tako se u dijagramu zavisnosti dielektričnih gubitaka od frekvencije B_1N_13 filma sinterovanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$ može zapaziti širok pik slabog intenziteta koji se sa porastom temperature pomera prema višim frekvencijama, a na $200\text{ }^\circ\text{C}$ se nalazi na oko 30 kHz (Slika 4.21). Kao što je već rečeno u poglavlju 4.2.2, ovaj pik može da se pripiše međuslojnim efektima, obzirom da čist $BaTiO_3$ ne pokazuje slično ponašanje. Pik nastaje jer sa povećanjem frekvencije sloj nagomilanog naelektrisanja na međuslojnim površinama ima sve manje vremena da se formira pre promene smera polja, što se vidi po opadajućim vrednostima dielektrične konstante. Kao i kod orijentacije električnih dipola u kristalnoj

rešetki, u jednom momentu pravac polja se toliko brzo menja da nagomilano naelektrisanje delimično ostaje u suprotnoj orijentaciji od pravca polja (Slika 5.2), što se manifestuje kroz pik u dijagramu zavisnosti dielektričnih gubitaka od frekvencije (Slika 4.21). Taj pik se pomera prema većim frekvencijama sa porastom temperature, jer raste i mobilnost nosilaca naelektrisanja, odnosno njihova sposobnost da isprate više frekvencije polja. Prema Maksvel-Vagnerovoj teoriji [72], pad dielektrične konstante sa povećanjem frekvencije prati maksimum u dijagramu zavisnosti dielektričnih gubitaka od frekvencije, što je primećeno kod filma B_1N_13 . Ovakvo ponašanje je vrlo slično Debaje relaksaciji električnih dipola. U ispitivanom opsegu frekvencija, iz literaturnih [52] i eksperimentalnih podataka, ni jedna od faza u sistemu ne pokazuje relaksaciju dipola, čime bi se najverovatnije mogla isključiti pretpostavka da je Debaje relaksacija uzrok ovakvog ponašanja. Iz tog razloga, odgovor na ovo pitanje može da se nađe u međuslojnoj polarizaciji. Ovaj efekat je još izraženiji kod višeslojnog B_3N_111 filma, a posebno kod uzorka B_3N_39 (Slika 4.22). Već je pomenuto da uzorak B_3N_39 poseduje najdeblji feritni sloj i najintenzivniju međuslojnu polarizaciju, što za posledicu ima i veće dielektrične gubitke u poređenju sa druga dva uzorka. Razlog je što doprinos provodljivosti gubicima raste sa temperaturom, posebno ako raste energija i broj pokretljivih nosilaca u sloju nikl ferita velike debljine, ali i usled pika koji potiče od relaksacije međuslojne polarizacije na kontaktnim $BaTiO_3/NeFe_2O_4$ površinama i granici zrna u sloju nikl ferita.



Slika 5.2 Šematski prikaz nagomilavanja naelektrisanja na granici zrna u $NiFe_2O_4$ i na titanat/ferit kontaktnoj površini

Rezultati merenja provodljivosti takođe ukazuju na interakciju između titanatnog i feritnog sloja. Kao što je već pomenuto više puta, ovi kompoziti se sastoje iz $BaTiO_3$ koji je čist izolator, i $NiFe_2O_4$ koji

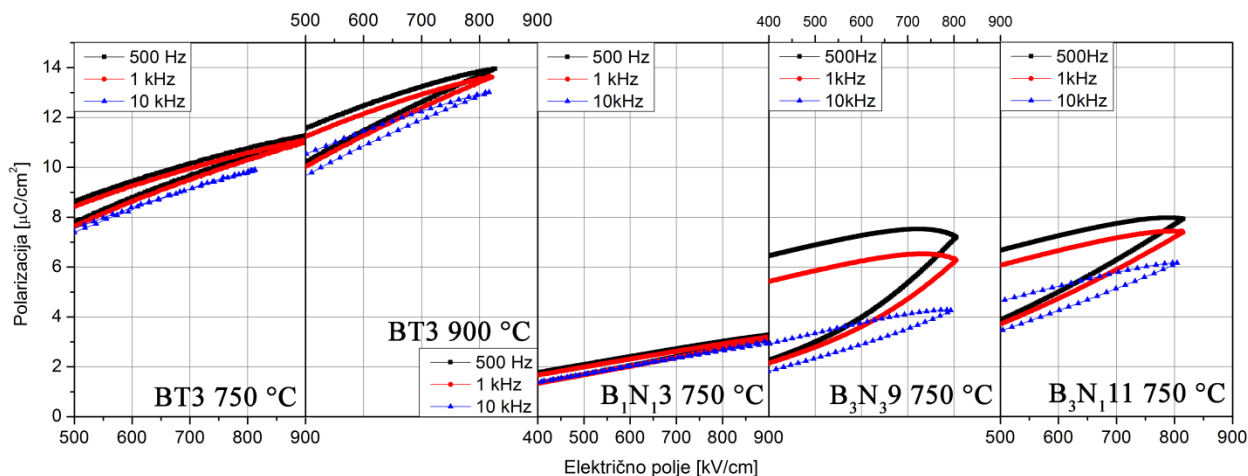
ima veću provodljivost i bliži je poluprovodničkim materijalima, pogotovo na višim temperaturama. Na prvi pogled, kompozitni materijal bi trebao da ima veću provodljivost usled prisustva NiFe_2O_4 . Međutim, u našem slučaju, na sobnoj temperaturi izmerena je viša provodljivost BaTiO_3 u poređenju sa svim kompozitnim uzorcima sinterovanim na $750\text{ }^\circ\text{C}$. Pre svega, mora da se uzme u obzir da je energija aktivacije nosilaca naelektrisanja mnogo veća u titanatu nego u feritu, zbog čega mobilni elektroni iz NiFe_2O_4 ne mogu da učestvuju u provođenju kroz ceo poprečni presek filma, od jedne do druge elektrode. Upravo zato dolazi do međuslojne polarizacije. Sa povećanjem temperature, provodljivost titanata postepeno raste i omogućava većoj količini termički aktiviranih nosilaca naelektrisanja iz feritne faze da difunduju do elektrode, posebno pri nižim frekvencijama. Na ovaj način se objašnjava povećanje doprinosa provodljivost i dielektričnim gubicima. Na $200\text{ }^\circ\text{C}$, provodljivost višeslojnih filmova je skoro istih vrednosti kao i čistog BaTiO_3 (uz napomenu da kod provodljivosti čistog BT3 filma iznad 100 kHz vidi se uticaj rezonancije). U odnosu na višeslojne filmove, uzorak $\text{B}_3\text{N}_3\text{9}$ ima najveću provodljivost usled velike količine feritne faze, malo iznad uzorka $\text{B}_3\text{N}_1\text{11}$ koji se nalazi u sredini po količini NiFe_2O_4 . Film $\text{B}_1\text{N}_1\text{3}$ se nalazi malo ispod BaTiO_3 po provodljivosti na $200\text{ }^\circ\text{C}$, najverovatnije usled lošije kristaličnosti. Uzak interval promene provodljivosti sa frekvencijom manjeg nagiba može najbolje da se uoči kod $\text{B}_3\text{N}_3\text{9}$ na $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ i $200\text{ }^\circ\text{C}$, i prati pomeranje maksimuma kod gubitaka sa povećanjem temperature (između 20 kHz i 300 kHz), a može da se poveže sa Maksvel-Vagnerovim efektom uzrokovane međuslojne polarizacije.

5.2. Interakcije kod višeslojnih filmova - feroelektrična merenja

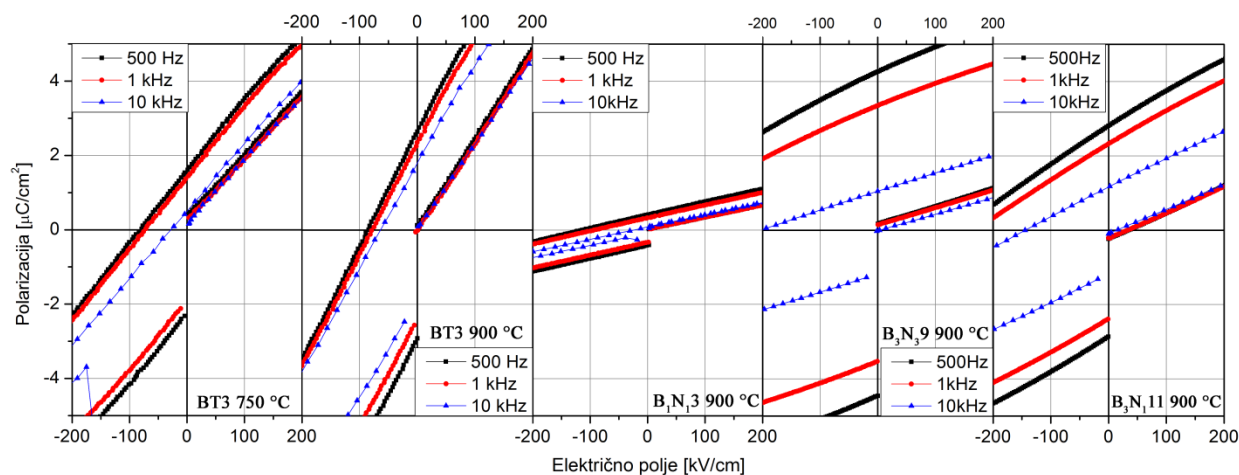
U prethodnom delu diskusije ukazano je na značajnu međuslojnu polarizaciju kod višeslojnih BT/NF filmova koja nastaje usled nagomilavanja naelektrisanja na kontaktnoj $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ površini i granici zrna u sloju nikel ferita, i njenu izraženu prisutnost na povišenim temperaturama. Kod ispitivanja feroelektričnih svojstava, takođe je zapažena značajna međuslojna polarizacija, koja je indukovana primenom jakog električnog polja na sobnoj temperaturi. Treba napomenuti da za razliku od dielektričnih merenja, primenjen električni signal na elektrode kod feroelektričnih merenja je kombinacija direktne i naizmenične struje, što treba uzeti u obzir pri interpretaciji rezultata.

Ispitivanjem P - E zavisnosti filmova BaTiO_3 dobija se histerezisna petlja nepotpune saturacije sa E_{max} oko $10\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $13\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ za uzorke sinterovane na 750 i $900\text{ }^\circ\text{C}$ pri 500 Hz . Sa povećanjem frekvencije ove vrednosti se neznatno menjaju. Zaostala polarizacija i koercitivnost se takođe ne menjaju značajno sa frekvencijom. Ovo znači da polarizacija u titanatnim filmovima ne zavisi mnogo od frekvencije.

Kod višeslojnih BT/NF filmova, frekventna zavisnost polarizacije se vidno menja pri različitim jačinama primenjenog polja (Slika 4.30). Gotovo linearna P - E zavisnost, niska polarizacija (P_r) i mala koercitivnost (E_c) na svim frekvencijama (Slika 4.27) su očekivani kod uzorka B_1N_13 zbog tankih slojeva i u saglasnosti su sa strukturnom karakterizacijom i dielektričnim merenjima. Kod debljih višeslojnih struktura, B_3N_39 i B_3N_11 , kod merenja polarizacije pri nižim naponima, P - E petlje su uže, a pri najvećem naponu dolazi do znatnog širenja petlje posebno pri niskim frekvencijama (Slika 4.30). Ovo znači da postoje električnim poljem indukovani efekti polarizacije pri nižim frekvencijama.



Slika 5.3. Poređenje polarizacije pri E_{max} ispitivanih uzoraka



Slika 5.4. Poređenje zaostale polarizacije (P_r) ispitivanih uzoraka

Polarizacija pri E_{max} višeslojnih filmova niža je od $BaTiO_3$ pri svim frekvencijama (Slika 5.3), međutim polarizacija pri $E_0 = 0$ na 500 kHz i 1 kHz je veća kod višeslojnih filmova (Slika 5.4). Ovo ukazuje na sličan uticaj $NiFe_2O_4$ sloja kao kod dielektričnih ispitivanja, odnosno na prisustvo “spoljašnjih” efekata koji doprinose ukupnoj polarizaciji. Jako intenzivno direktno električno polje aktivira kretanje

nosilaca naelektrisanja koji pod uticajem naizmjeničnog polja učestvuju u formiranju međuslojne polarizacije. Obzirom da je taj tip polarizacije “spor”, u odnosu na dipolnu polarizaciju, što je pokazano i dielektričnim merenjima na povišenoj temperaturi, ona je vidno prisutna pri 500 Hz i 1 kHz kroz P - E merenja. Pri smanjenju polja od E_{max} do E_0 , indukovana međuslojna polarizacija delimično ostaje aktivna pod uticajem naizmjeničnog polja i širi P - E krivu, što rezultuje u većoj Pr kod višeslojnih $B_3N_3O_9$ i $B_3N_1O_9$ filmova u odnosu na $BaTiO_3$. Obrtanjem polja u suprotnom smeru (E_0 do $-E_{max}$), potrebno je relativno jako polje da potpuno reorijentiše međuslojnu polarizaciju što se vidi po velikim vrednostima E_c . Najveća koercitivnost uzorka $B_3N_3O_9$ (na 500 Hz) može da bude saglasna sa najintenzivnijim maksimumom kod zavisnosti dielektričnih gubitaka od frekvencije pri dielektričnim merenjima u oblasti frekvencija gde međuslojna polarizacija nestaje. I koercitivnost i pik kod dielektričnih gubitaka predstavljaju uticaj suprotne orijentacije dipola sa električnim polje. Međutim, njihov kvantitativni uticaj nikako ne može da se poredi, obzirom da su efekti stimulisani na drugačiji način (jedan temperaturom, a drugi električnim poljem). Najveća polarizacija $B_3N_3O_9$ na 500 Hz takođe je u saglasnosti sa najvećom dielektričnom konstantom pri niskim frekvencijama. Pri povećanju frekvencije na 10 kHz, vidi se relativno veliko smanjenje polarizacije pri E_{max} , u odnosu na 500 Hz, usled slabije međuslojne polarizacije ili njenog odsustva.

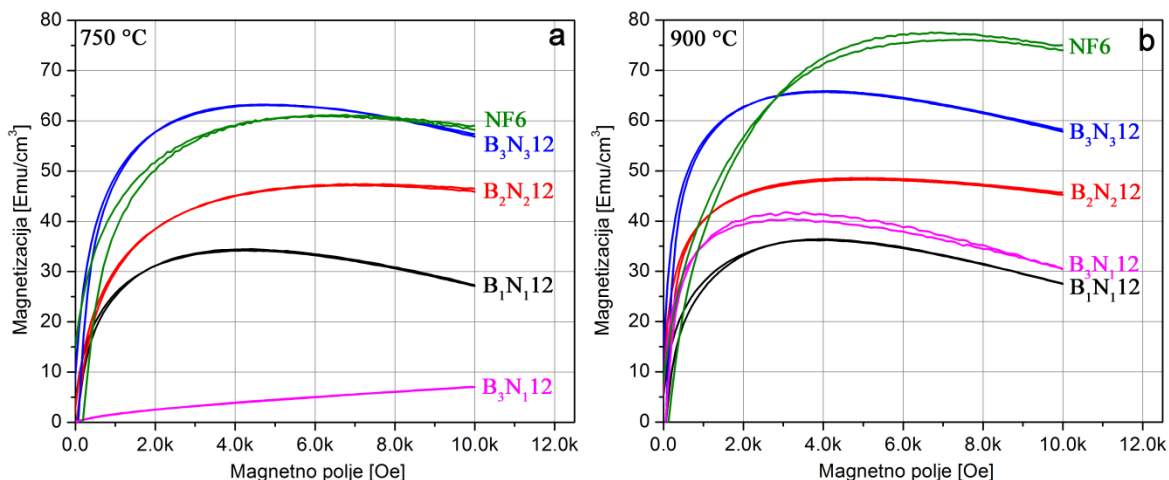
Na osnovu razmatranja rezultata feroelektričnih merenja, kao potencijalno najbolji izbor višeslojne BT/NF strukture koja bi pokazala dobra magnetoelektrična svojstva trebao bi da se uzme film sa debljim titanatnim i tanjim feritnim slojevima. Film sa debljim titanatnim slojevima ima veću polarizaciju, a visoka polarizacija je uslov dobrog piezoelektričnog efekta. Tanji feritni slojevi su pogodni za dobro multiferoično ponašanje (pod uslovom da tankih filmovi ne izgube fero/ferimagnetna svojstva), jer deblji mogu biti uzrok međuslojnoj polarizaciji na višim temperaturama ili u jakom električnom polju.

5.3. Interakcije kod višeslojnih filmova - magnetna merenja

Magnetna svojstva nanostrukturnih materijala su vrlo komplikovane za analizu, posebno kada se radi o kompozitnim strukturama. Uz to i prisustvo slojevite strukture BT/NF filmova može da ima različit uticaj na magnetizaciju materijala. Tako kod višeslojnih filmova, relaksacija nastala usled zatezanih napona koji potiču od mehaničke interakcije feritnih sa susednim titanatnim slojevima, može da ima značajan uticaj na saturacionu magnetizaciju, M_s . Iz tih razloga ispitivanje uticaja geometrije BT/NF filmova na promene M_s kod slojevitih struktura može da bude vrlo bitno za razumevanje magnetoelektričnog efekta, jer može da ukaže na postojanje mehaničke interakcije (zatezanja) na

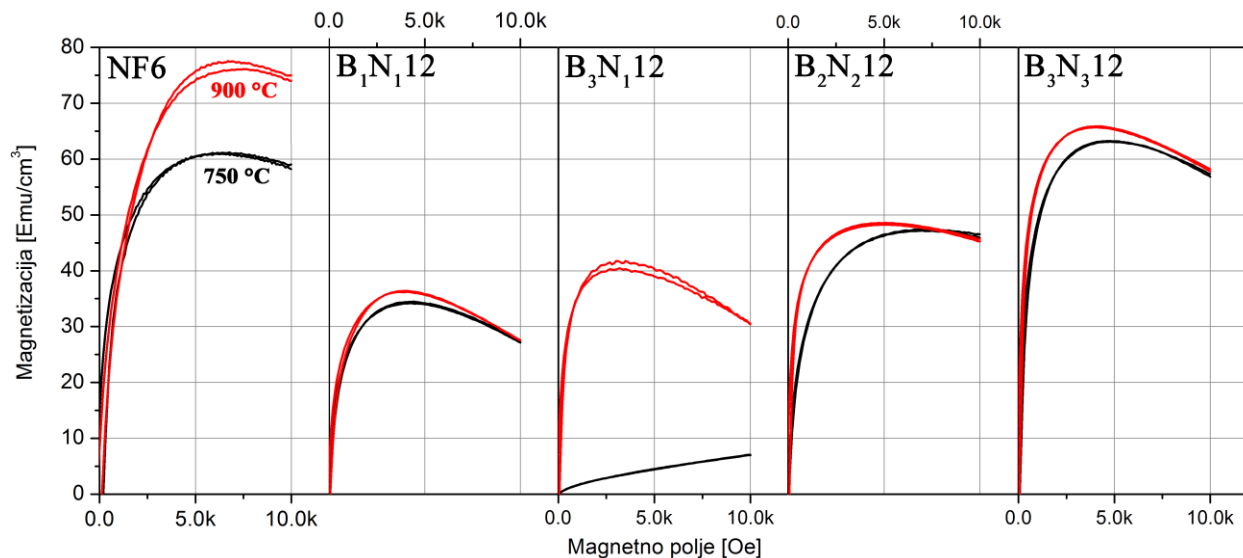
kontaktnim površinama feritne i titanatne faze. Za takvu analizu su od velike koristi bili uzorci sa istom količinom feritne i titanatne faze, i sa slojevima različite debljine (B_1N_112 , B_2N_212 i B_3N_312).

Na osnovu rezultata AGM merenja, kod BT/NF filmova sintrovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 5.5a), izgleda da mehanička interakcija potencijalno postoji kod uzoraka B_1N_112 i B_2N_212 , koji imaju nižu M_s u odnosu na čist $NiFe_2O_4$ film (NF6). Film B_3N_312 ne pokazuje saturisanu histerezisnu petlju, dok B_3N_312 ima M_s približno kao i čist feritni NF6 film. Smanjenje magnetizacije B_1N_112 i B_2N_212 filmova verovatno nije posledica samo zateznih napona usled mehaničke interakcije, već i drugih efekata: nižeg stepena kristalizacije i manjih zrna (usled B/N kontaktnih površina i tankih slojeva koji ograničavaju rast zrna), nepovoljne raspodele jona metala po oktaedarskim i tetraedarskim mestima i dr. Prisustvo inverzne strukture spinela jasno je detektovano Ramanovom spektroskopijom kod svih višeslojnih filmova, što nagoveštava dobra fero/ferimagnetna svojstva. XRD analiza je ukazala na neznatan rast zrna sa povećanjem debljine slojeva, uz to je i promena koercitivnosti, H_c , kod višeslojnih uzoraka sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$ vrlo mala, iz čega se može pretpostaviti da nema značajne razlike u veličini zrna kod tih BT/NF filmova. Međutim, malo H_c može da znači takođe da baš mehaničko zatezanje doprinosi lakšoj reorijentaciji magnetnih dipola i nižoj M_r i M_s . Na osnovu ovoga bi se moglo zaključiti da kod filmova B_1N_112 i B_2N_212 sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$ postoji zatezanje nastalo usled mehaničke interakcije na kontaktnim površinama feritne i titanatne faze. Mehaničko zetezanje usled mehaničke interakcije znatno slabijeg intenziteta mogu biti prisutni i kod filma B_3N_312 iako ima sličnu M_s vrednost kao i čist feritni NF6 film (Slika 5.5a), jer male razlike u M_s mogu biti greška merenja obzirom da je zapreminu tankog filma vrlo teško odrediti sa velikom preciznošću zbog mogućeg prisustva defekata, varijacije u debljini sloja i merenja površine ispitivanog uzorka koja je svega nekoliko mm^2 . Nepostojanje saturisane histerezisne petlje kod filma B_3N_312 sinterovanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 5.5a) je verovatno posledica vrlo slabog signala koji uređaj ne može da detektuje, ali evidentno je da feritni slojevi te debljine mogu imati magnetno ponašanje slično kao i kod B_1N_112 filma.



Slika 5.5. Magnetizacija u funkciji jačine polja za filmove sinterovane na 750 °C (a) i 900 °C (b)

Kod uzoraka sinterovanih na 900 °C nema izuzetaka u pogledu prisustva saturisane histerezisne petlje, ali je primetan i jasan trend rasta M_s sa povećanjem debljine sloja, koji je još izraženiji nego kod filmova sinterovanih na 750 °C (Slike 5.5b i 5.6). To dodatno podupire zaključak da kod višeslojnih BT/NF filmova postoje mehaničke interakcije (zatezanje) na kontaktnim površinama feritne i titanatne faze. Očekivano je da je sa povećanjem temperature sinterovanja na 900 °C došlo i do rasta zrna, što bi takođe moglo da utiče na M_s , međutim, diskusija koja sledi ukazuje da je on manje značajan. Sinterovanje na 900 °C ima primetan uticaj na rast zrna filma čistog NiFe₂O₄ (koji se može sagledati i kroz smanjenje H_c sa 200 na 120 Oe, pri povećanju temperature sinterovanja sa 750 na 900 °C, Slika 4.31), ali i veću saturacionu magnetizaciju M_s (Slika 5.6). Do rasta zrna došlo je i tokom sinterovanja višeslojnih filmova na 900 °C, pri čemu je primetna grublja struktura kod filmova sa većom debljinom feritnog sloja, zbog čega bi promene u vrednosti H_c trebale da budu jasno izražene. Međutim, izmerene vrednosti H_c višeslojnih filmova na 900 °C su skoro identične (Slika 4.31), i niže su od NiFe₂O₄, a ujedno su bliske vrednostima H_c za uzorke sinterovane na 750 °C. Tako da diskusija o koercitivnosti navodi na pretpostavku da H_c više zavisi od zatezanja feritnih sa titanatnim slojevima, a manje od veličine zrna. Moguće je da mehaničko zatezanje limitira magnetizaciju višeslojnih filmova na određen nivo, nezavisno od veličine zrna. Film B₃N₁12, sinterovan na 900 °C ima veoma sličan histerezis kao i B₁N₁12 film, što ima logike obzirom da su slojevi ferita iste debljine.



Slika 5.6. Uticaj temperature na magnetizaciju NiFe_2O_4 i BT/NF višeslojnih filmova

Iz prethodne diskusije, kod uzoraka sinterovanih na $750\text{ }^\circ\text{C}$, relaksacija međuslojnog zatezanja povećanjem debljine sloja ferita verovatno ima dominantan uticaj na M_s višeslojnih filmova, pri čemu uticaj rasta zrna ne treba isključivati. Tanji feritni slojevi znače i veći broj kontaktnih B/N površina, što takođe može da bude uzrok intenzivnije mehaničke interakcije sa BaTiO_3 . Slične vrednosti H_c potvrđuju uticaj slojevite strukture na magnetna svojstva. Mehanička interakcija feritnih i titanatnih slojeva nije isključena ni kod debljih filmova, ali usled slabijeg zatezanja kod debljih feritnih slojeva, može biti kompenzovana primenom jakog magnetog polja. Iz ugla primene, dobar podatak da je interakcija može biti prisutna i pri manjim vrednostima H , a kao potencijalno bolji izbor trebali bi da budu filmovi B_1N_112 i B_2N_212 .

5.4. Primena višeslojnih multiferoičnih BT/NF filmova

Poslednjih nekoliko godina, jedan deo istraživanja u oblasti višefaznih multiferoika usmeren je prema memristorima. Memristori su poslednji otkriveni element električnog kola čije je postojanje praktično dokazano tek pre desetak godina [73]. Za njega je karakteristično da može da ima više od jednog otpornog stanja, koje pamti po prestanku proticanja struje, od čega i potiče naziv *memory* (memorija) - *resistor* (otpornik). Do sada su najčešće ispitivani memristori na bazi titanijum oksida [74], koji mogu da pamte dva otporna stanja. Međutim, ispitivanjem memristora na bazi višeslojnih multiferoičnih tankih filmova, najčešće troslojnih struktura, došlo se do podataka koji potvrđuju više od jednog otpornog stanja, i to ne samo dva, već i moguća 4 otporna stanja. Ovo je vrlo velika prednost u

odnosu na do sada poznate materijale za primenu u računarskoj memoriji. Pored računarske memorije, potencijalne primene memristora mogu biti kod RF antena, analogne elektronike, procesiranja slike, neuronskih mreža i dr. [75].

Višeslojni filmovi ispitivani u ovoj disertaciji mogu da se primene i kao memristori. Film strukture B_1N_13 , sinterovan na $750\text{ }^\circ\text{C}$ pokazao je izvesno memristorsko ponašanje pri izlaganju jednosmernoj struji u različitim smerovima [76]. Pored toga su u radu definisani i vrlo bitni mehanizmi provodljivosti u temperaturnom opsegu $30\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Ova istraživanja su ukazala na novi pravac primene višeslojnih multiferoika dobijenih spin tehnikom deponovanja (pored već klasične primene multiferoika vezane za magnetoelektrični efekat). U literaturi su se pojavili radovi sa sličnim višeslojnim strukturama, samo su imale inverzno uređene slojeve u odnosu na B_1N_13 , odnosno feri/feromagnetik-feroelektrik-feri/feromagnetik [35,77,78]. Iako memristorska ispitivanja nisu bila prioritet ove disertacije, ona mogu da budu osnova za dalja istraživanja u ovoj veoma atraktivnoj oblasti.

POGLAVLJE 6

Zaključci

U okviru ove doktorske disertacije prikazan je proces odabira optimalne tehnike i procesnih parametara dobijanja višeslojnih multiferoičnih tankih filmova na bazi $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (BT/NF), njihova fazna i mikrostrukturalna karakterizacija, kao i rezultati ispitivanja funkcionalnih karakteristika. Na osnovu detaljne analize eksperimentalnih rezultata mogu se izvući sledeći zaključci:

Višeslojni $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ filmovi ukupne debljine ispod $1 \mu\text{m}$, ravne površine bez pukotina, uniformne strukture i različitih debljina BT i NF slojeva mogu se dobiti depozicijom iz tečne faze ("spin" tehnikom nanošenja) na različitim substratima (alumina, silicijum i silicijum sa slojem platine strukture $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$). Pri procesu dobijanja filmova, stabilan acetatni titanatni sol ($\text{pH} = 1$), koncentracije $0,25 \text{ mol/dm}^3$, gotovo konstantne veličine čestica oko $2-3 \text{ nm}$ (u periodu do sedam dana) i viskoziteta oko $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, pokazao se kao najpogodniji. Alkoksadni prekursor (Ti-butoksid) kod sola BaTiO_3 negativno je uticao na stabilnost solova koncentracije ispod i iznad $0,25 \text{ mol/dm}^3$, pri čemu su svi solovi bili dodatno osetljivi na uslove sinteze i nečistoće. Sa druge strane acetatni sol titanata intenzivnim isparavanjem rastvarača, tokom procesa depozicije (pri rotaciji supstrata sa solom na površini), formira gel kondenzacijom alkoksida koji kompenzuje negativan uticaj površinskog napona koji naglo raste sa smanjivanjem debljine sloja. Nasuprot tome, kao prekursor za deponovanje NiFe_2O_4 slojeva najpogodniji se pokazao feritni rastvor na bazi 2-metoksi etanola, koji je imao veliku stabilnost u dužem vremenskom periodu, veličinu čestica od oko 1 nm i viskozitet $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Kod feritnog rastvora, koji gelira umrežavanjem isključivo slabim van der Valsovim silama, uticaj površinskog napona na proces deponovanja je kompenzovan dodatkom surfaktanta.

Sušenje svakog sloja na 500 °C, 5 minuta, u cevnoj peći je neophodno, jer se rastvarač zadržava u ovako umreženoj strukturi daleko iznad temperature ključanja čistih rastvarača. Zaostali rastvarač pri sušenju stvara makroskopske defekte na površini koji pri sinterovanju mogu da formiraju mrežu pukotina po celom uzorku. Minimalna temperatura pri kojoj se dobijaju filmovi sa perovskitnim titanatnim i spinelnim feritnim slojevima je 750 °C. Sinterovanje iznad 900 °C povećava verovatnoću pojave pukotina i stvaranje sekundarnih faza.

Mikrostrukturalna analiza pokazuje da dobijeni filmovi imaju jasno definisane slojeve, uniformne debljine, velike gustine (iznad 95%), ravne površine bez pukotina. Debljina jednog titanatnog sloja je oko 60 nm, a debljina feritnog sloja je oko 40 nm, pri čemu se ukupna debljina BT ili NF sloja u filmu može povećavati deponovanjem više slojeva istog tipa. Veličina zrna je na nanometarskoj skali, nekoliko desetina nanometara kod obe faze. Perovskitna pseudokubna struktura BaTiO₃, vrlo male tetragonalnosti dokazana je rentgenostrukturnom i Ramanovom analizom višeslojnih filmova sinterovanih na 750 i 900 °C, ali i dielektričnim merenjima čistih BaTiO₃ filmova. Rentgenostrukturnom analizom je detektovan jači odgovor titanatnih ravni koje sadrže relativno velike barijumove atome, a u kombinaciji sa Ramanovom spektroskopijom dokazano je i jasno prisustvo spinelne faze NiFe₂O₄. Interakcija između titanatne i feritne faze nije primećena kod filmova sinterovanih na temperaturama do 900 °C.

Ispitivanjem filmova čistog BaTiO₃ impedansnom spektroskopijom izmerena je dielektrična konstanta karakteristična za nanostrukturne sisteme (veličine zrna 10-20 nm), oko 200 kod BT filma sinterovanog na 750 °C i oko 290 kod BT filma sinterovanog na 900 °C, dielektrični gubici ispod 0,1 i provodljivosti jednog izolatora na sobnoj temperaturi. Dielektrična konstanta čistih BT filmova se vrlo malo menja sa temperaturom; malo opada u celom frekventnom opsegu usled povećanja defekata u strukturi, uz mali nagib koji raste sa padom frekvencije, najverovatnije usled međuslojne polarizacije na granici zrna ili film-elektroda kontaktnoj površini. Povećanjem temperature merenja primećen je blag rast dielektričnih gubitaka na frekvencijama ispod 10 kHz, kao posledica doprinosa povećane provodljivosti termičkom aktivacijom nosilaca naelektrisanja.

Na dielektrične osobine višeslojnih filmova međuslojna polarizacija ima izražen uticaj na povišenim temperaturama, i najverovatnije se javlja kao posledica termički osetljivog "preskočnog" mehanizma električne provodljivosti u NiFe₂O₄. Međuslojna polarizacija raste sa povećanjem temperature usled povećanja broja i pokretljivosti aktivnih nosilaca naelektrisanja, i javlja se ispod 100 kHz (u zavisnosti od uzorka i uslova merenja). Širok pik kod dielektričnih gubitaka predstavlja oblast u kojoj međuslojna polarizacija prestaje da prati frekvenciju električnog polja, i pomera se prema višim frekvencijama sa rastom temperature usled povećanja mobilnosti nosilaca naelektrisanja. Poređenjem provodljivosti titanatnih i višeslojnih filmova na sobnoj temperaturi, može se pretpostaviti da feritni slojevi smanjuju ukupnu provodljivost višeslojnih filmova (iako imaju veću provodljivost od titanatnih),

jer nosioci naelektrisanja iz nikl ferita ne mogu da prođu kroz titanatni sloj velike otpornosti, a kontaktne BT/NF površine deluju kao barijere pri električnom provođenju. Povećanjem temperature, provodljivosti višeslojnih i titanatnih filmova se izjednačavaju. Proučavanje uticaja geometrije (dizajna) višeslojnih filmova na dielektrično ponašanje je potvrdilo da su najintenzivnije interakcije između titanatnih i feritnih slojeva primećene kod višeslojnih filmova sa debljim titanatnim i feritnim slojevima.

Feroelektrične osobine čistih BT filmova pokazuju uzak histerezisni ciklus nepotpune saturacije, što je u skladu sa dielektričnim merenjima, pri čemu maksimalna polarizacija filmova raste sa temperaturom sinterovanja usled rasta zrna (P_{max} kod BT3 filma sinterovanog na 750 °C je oko 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, a kod BT filma sinterovanog na 900 °C je oko 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Kod višeslojnih filmova, histerezisni ciklus karakterističan za feroelektrični materijal nije prisutan usled feromagnetnih slojeva, dok je međuslojna polarizacija vidljiva na 500 kHz i 1 MHz, pri čemu njen uticaj postepeno nestaje povećanjem frekvencije i minimalan je pri 10 kHz. Sa aspekta feroelektričnih osobina, potencijlano najbolji dizajn ima film sa debljim titanatnim a tankim feritnim slojevima, jer ima veći broj kontaktnih BT/NF površina i deblji sloj titanata koji obezbeđuje više vrednosti polarizacije.

Magnetne histerezisne petlje čistog nikl ferita potpuno su saturisane (M_s NF filma sinterovanog na 750 °C oko 60 emu/cm^3 , a M_s NF filma sinterovanog na 900 °C je oko 80 emu/cm^3), imaju relativno male vrednosti H_c i M_r , i karakteristične su za jedan ferimagnetni materijal. Kompleksan uticaj slojevite strukture multiferoika se pre svega vidi kroz pad magnetizacije i dodatno smanjenje H_c i M_r , koje je verovatno posledica mehaničkog zatezanja usled interakcije između titanatnih i feritnih slojeva, ali može da bude uzrokovano i drugim faktorima (različitom veličinom zrna, nepovoljnom raspodelom Fe^{3+} i Ni^{2+} jona u kristalnoj rešeci spinela i sl.). Povećanje magnetizacije usled rasta zrna sinterovanjem uzoraka na 900 °C najverovatnije je limitirano međuslojnim mehaničkim zatezanjem. Proučavanje uticaja geometrije (dizajna) višeslojnih filmova na magnetno ponašanje je ukazalo da bi filmovi sa tankim feritnim i titanatnim slojevima trebali da budu najbolji izbor usled najvećeg broj kontaktnih BT/NF površina koje verovatno uzrokuje intenzivnije zatezanje, a tako i veći magnetoelektrični efekat.

Reference:

- [1] N. Ortega, A. Kumar, J. F. Scott, R. S. Katiyar, “Multifunctional magnetoelectric materials for device applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, **27** [50] (2015) 504002.
- [2] R. Whatmore, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, **10** Springer (2007).
- [3] M. Trainer, “Ferroelectrics and the Curie – Weiss law,” *Eur. J. Phys.*, **21** (2000) 459–464.
- [4] V. M. Fridkin, S. Ducharme, “Ferroelectricity at the Nanoscale,” in *NanoScience and Technology*, **1** [6] Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014) 645–651.
- [5] J. Van Den Boomgaard, A. M. J. G. Van Run, J. Van Schtelen, “Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites,” *Ferroelectrics*, **10** (1976) 295–298.
- [6] G. A. Smolenskii, I. E. Chupis, “Ferroelectromagnets,” *Sov. Phys. Usp.*, **25** (1982) 475.
- [7] Y. N. Venevtsev, V. V Gagulin, “Search, design and investigation of seignettomagnetic oxides,” **162** [1] (1994) 23–31.
- [8] I. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets,” *Sov. Phys. JETP*, **37** (1960) 628–629.
- [9] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics,” *Sov. Phys. JETP*, **11** [3] (1960) 708–709.
- [10] A. K. Kundu, M. M. Seikh, P. Nautiyal, “Bismuth centred magnetic perovskite: A projected multiferroic,” *J. Magn. Magn. Mater.*, **378** (2015) 506–528.
- [11] D. Sando, A. Barthélémy, M. Bibes, “BiFeO₃ epitaxial thin films and devices: past, present and future,” *J. Phys. Condens. Matter*, **26** [47] (2014) 473201.
- [12] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin, “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃,” *Nat. Mater.*, **3** [3] (2004) 164–170.
- [13] J. X. Zhang, J. Y. Dai, H. L. W. Chan, “Interfacial engineering and coupling of electric and magnetic properties in Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/CoFe₂O₄ multiferroic epitaxial multilayers,” *J. Appl. Phys.*, **107** [10] (2010) 1–8.
- [14] L. Wang, R. Zuo, H. Su, M. Shi, Y. Xu, G. Wu, G. Yu, “Processing and magneto-electric properties of sol–gel-derived Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃–Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 2-2 type multilayered films,” *J. Mater. Sci.*, **46** [16] (2011) 5394–5399.

- [15] M. Shi, R. Zuo, Y. Xu, L. Wang, C. Gu, H. Su, J. Zhong, G. Yu, "Preparation and multiferroic properties of 2-2 type $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})_3$ composite films with different structures," *Ceram. Int.*, **40** [7] (2014) 9249–9256.
- [16] N. Ortega, A. Kumar, R. S. Katiyar, C. Rinaldi, "Dynamic magneto-electric multiferroics PZT/CFO multilayered nanostructure," *J. Mater. Sci.*, **44** [19] (2009) 5127–5142.
- [17] R. Grigalaitis, M. M. Vijatović Petrović, J. D. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, B. D. Stojanović, J. Banys, "Dielectric and magnetic properties of BaTiO_3 – NiFe_2O_4 multiferroic composites," *Ceram. Int.*, **40** [4] (2014) 6165–6170.
- [18] D. Erdem, N. S. Bingham, F. J. Heiligtag, N. Pilet, P. Warnicke, C. A. F. Vaz, Y. Shi, M. Buzzi, J. L. M. Rupp, L. J. Heyderman, M. Niederberger, "Nanoparticle-Based Magnetoelectric BaTiO_3 – CoFe_2O_4 Thin Film Heterostructures for Voltage Control of Magnetism," *ACS Nano*, **10** [11] (2016) 9840–9851.
- [19] Q. X. Liu, J. J. Tong, X. G. Tang, Y. P. Jiang, "Dielectric Property of $0.45\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 0.55\text{BaTiO}_3$ Ceramic Composites," *Integr. Ferroelectr.*, **139** [1] (2012) 92–99.
- [20] S. S. Kumbhar, M. A. Mahadik, V. S. Mohite, Y. M. Hunge, P. K. Chougule, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, "Fabrication of $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – BaTiO_3 bilayered thin films obtained by spray pyrolysis method for magnetoelectric (ME) effect measurement," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27** [4] (2016) 3799–3811.
- [21] S. Sharma, M. Tomar, A. Kumar, N. K. Puri, V. Gupta, "Multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayered thin films," *Phys. B Condens. Matter*, **448** (2014) 125–127.
- [22] S. He, G. Liu, J. Xu, J. Yang, Y. Chen, S. Kang, S. Yan, L. Mei, "Magnetodielectric effect in lead-free multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ bilayers," *Mater. Lett.*, **89** (2012) 159–162.
- [23] L. Chen, W. Ren, Z.-G. Ye, A. Tian, X. Wu, P. Shi, X. Chen, "Electric and Magnetic Properties of Bilayered Lead-Free Piezoelectric and Multiferroic $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3/\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Thin Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** [10] (2012) 3166–3171.
- [24] Y. Han, Z. Zhang, F. Wang, W. Mi, K. Zhang, "Fabrication and characterization of a magnetoelectric memory cell of $50\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ – $50\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$," *Mater. Lett.*, vol. **170** (2016) 192–195.
- [25] R. Martnez, A. Kumar, R. Palai, G. Srinivasan, R. S. Katiyar, "Observation of strong magnetoelectric effects in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film heterostructures," *J. Appl. Phys.*, **111** [10] (2012) 0–5.
- [26] A. Yourdkhani, A. K. Perez, C. Lin, G. Caruntu, "Magnetoelectric perovskite-spinel bilayered nanocomposites synthesized by liquid-phase deposition," *Chem. Mater.*, **22** (2010) 6075–6084.

- [27] S. Dussan, a Kumar, R. S. Katiyar, S. Priya, J. F. Scott, "Magnetic control of ferroelectric interfaces.," *J. Phys. Condens. Matter*, **23** [20] (2011) 202203.
- [28] B. Y. Wang, H. T. Wang, S. B. Singh, Y. C. Shao, Y. F. Wang, C. H. Chuang, P. H. Yeh, J. W. Chiou, C. W. Pao, H. M. Tsai, H. J. Lin, J. F. Lee, C. Y. Tsai, W. F. Hsieh, M.-H. Tsai, W. F. Pong, "Effect of geometry on the magnetic properties of CoFe_2O_4 - PbTiO_3 multiferroic composites," *RSC Adv.*, **3** [21] (2013) 7884.
- [29] T. D. Cheng, X. G. Tang, Y. Wang, H. L. W. Chan, "Strong magnetoelectric coupling in sol-gel derived multiferroic ($\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}$) TiO_3 - CoFe_2O_4 composite films," *Solid State Sci.*, **14** [10] (2012) 1492-1495.
- [30] Y. Q. Dai, J. M. Dai, X. W. Tang, K. J. Zhang, X. B. Zhu, J. Yang, Y. P. Sun, "Thickness effect on the properties of BaTiO_3 - CoFe_2O_4 multilayer thin films prepared by chemical solution deposition," *J. Alloys Compd.*, **587** (2014) 681-687.
- [31] V. K. Verma, V. R. Singh, K. Ishigami, G. Shibata, T. Harano, T. Kadono, A. Fujimori, F.-H. Chang, H.-J. Lin, D.-J. Huang, C. T. Chen, Y. Zhang, J. Liu, Y. Lin, C.-W. Nan, A. Tanaka, "Origin of enhanced magnetoelectric coupling in $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism," *Phys. Rev. B*, **89** [11] (2014) 115128.
- [32] M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M. J. Van Bael, K. Temst, A. Vantomme, M. Grundmann, "Multiferroic BaTiO_3 - BiFeO_3 composite thin films and multilayers: strain engineering and magnetoelectric coupling," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **47** [13] (2014) 135303.
- [33] W. Huang, S. Yang, X. Li, "Multiferroic heterostructures and tunneling junctions," *J. Mater.*, **1** [4] (2015) 263-284.
- [34] Y. Yin, M. Raju, W. Hu, X. Weng, K. Zou, J. Zhu, "Multiferroic tunnel junctions," *Front. Phys.*, **7** [4] (2012) 380-385.
- [35] P. Merodio, A. Kalitsov, M. Chshiev, J. Velez, "Electric Field Control of the Resistance of Multiferroic Tunnel Junctions with Magnetoelectric Antiferromagnetic Barriers," *Am. Phys. Soc.*, **5** [6] (2016) 064006.
- [36] V. V. Srdić, B. Mojić, B. Bajac, S. Rakić, N. Pavlović, "Bismuth titanate thin films prepared by wet-chemical techniques: effect of sol ageing time," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **62** [2] (2012) 259-265.
- [37] W. Hu, N. Qin, G. Wu, Y. Lin, S. Li, D. Bao, "Opportunity of Spinel Ferrite Materials in Nonvolatile Memory Device Applications Based on Their Resistive Switching Performances," *J. Am. Ceram. Soc.*, **134** (2012) 14658-14661.

- [38] D. Grosso, C. Boissière, M. Faustini, “Thin Film Deposition Techniques,” in *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*, **1**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., (2015) 277–315.
- [39] R. B. Kamble, V. L. Mathe, “Nanocrystalline nickel ferrite thick film as an efficient gas sensor at room temperature,” **131** (2008) 205–209.
- [40] A. Singh, A. Singh, S. Singh, P. Tandon, “Preparation and characterization of nanocrystalline nickel ferrite thin films for development of a gas sensor at room temperature,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27** [8] (2016) 8047–8054.
- [41] W. Brinker, J Sherrer, “Drying,” in *Sol-Gel Science*, **1**, Academic press, INC., (1990).
- [42] F. He, W. Ren, G. Liang, P. Shi, X. Wu, X. Chen, “Structure and dielectric properties of barium titanate thin films for capacitor applications,” *Ceram. Int.*, **39** [1] (2013) 481–485.
- [43] S. Lahiry, A. Mansingh, “Dielectric properties of sol–gel derived barium strontium titanate thin films,” *Thin Solid Films*, **516** [8] (2008) 1656–1662.
- [44] D. Dimos, M. V Raymond, R. W. Schw, “Tunability and Calculation of the Dielectric Constant of Capacitor Structures with Interdigital Electrodes,” **3** (1997) 145–153.
- [45] O. G. Vendik, S. P. Zubko, M. A. Nikolskii, “Modeling and calculation of the capacitance of a planar capacitor containing a ferroelectric thin film,” *Tech. Phys.*, **44** [4] (1999) 349–355.
- [46] M. Vukadinovic, B. Malic, M. Kosec, D. Krizaj, “Modelling and characterization of thin film planar capacitors: inherent errors and limits of applicability of partial capacitance methods,” *Meas. Sci. Technol.*, **20** [11] (2009) 115106.
- [47] 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,” *J. Raman Spectrosc.*, **44** [3] (2013) 412–420.
- [48] L. Mitoseriu, C. Harnagea, P. Nanni, A. Testino, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, Z. Zhao, M. Nygren, “Local switching properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, **84** [13] (2004) 2418.
- [49] M. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, C. Galassi, “High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics,” *Phys. Rev. B*, **73** [6] (2006) 64114.
- [50] B. Bajac, J. Vukmirovic, D. Tripkovic, E. Djurdjic, J. Stanojevic, Z. Cvejic, B. Skoric, V. V Srđic, “Structural characterization and dielectric properties of BaTiO₃ thin films obtained by spin coating,” *Process. Appl. Ceram.*, **8** [4] (2014) 219–224.

- [51] P. Richter, P. N. Plassmeyer, J. Harzdorf, T. Ruffer, H. Lang, J. Kalbacova, N. Jöhrmann, S. Schulze, M. Hietschold, S. S. P. K. Arekapudi, M. Albrecht, D. R. T. Zahn, C. J. Page, G. Salvan, "High Quality Magnetic Oxide Thin Films Prepared via Aqueous Solution Processing," *Chem. Mater.*, **28** [14] (2016) 4917–4927.
- [52] L. Chauhan, A. K. Shukla, K. Sreenivas, "Dielectric and magnetic properties of nickel ferrite ceramics using crystalline powders derived from DL alanine fuel in sol-gel auto-combustion," *Ceram. Int.*, **41** [7] (2015) 8341–8351.
- [53] V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, J. Meen, M. I. Aroyo, "Short-range B -site ordering in the inverse spinel ferrite NiFe_2O_4 ," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **82** [2] (2010) 1–8.
- [54] S. Seifkar, T. Rawdanowicz, W. Straka, C. Quintero, N. Bassiri-Gharb, J. Schwartz, "Structural and magnetic properties of sol-gel derived NiFe_2O_4 thin films on silicon substrates," *J. Magn. Magn. Mater.*, **361** [3] (2014) 255–261.
- [55] S. Kumar, G. L. Messing, W. B. White, "Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] (1993) 617–624.
- [56] M. Schneider, J. Maurath, B. Fischer, M. Weiß, N. Willenbacher, E. Koos, "Suppressing Crack Formation in Particulate Systems by Utilizing Capillary Forces," **9** (2017) 11095-11105.
- [57] T. Bakaric, B. Malic, D. Kuscer, "Lead-zirconate-titanate-based thick-film structures prepared by piezoelectric inkjet printing of aqueous suspensions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36** (2016) 4031–4037.
- [58] Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J. Y. Chane-Ching, "Colossal dielectric permittivity of BaTiO_3 based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering," *J. Electroceramics*, **22** (2009) 238–244.
- [59] M. Tyagi, R. Chatterjee, P. Sharma, "Improved dielectric and magnetic properties of multiferroic BiFeO_3 – NiFe_2O_4 nanocomposite thin films," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **74** (2015) 692–697.
- [60] L. P. Curecheriu, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, P. Postolache, A. Ianculescu, P. Nanni, "Functional properties of BaTiO_3 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetoelectric ceramics prepared from powders with core-shell structure," *J. Appl. Phys.*, **107** [10] (2010) 104106.
- [61] C. E. Ciomaga, A. M. Neagu, M. V. Pop, M. Airimioaei, S. Tascu, G. Schileo, C. Galassi, L. Mitoseriu, "Ferroelectric and dielectric properties of ferrite-ferroelectric ceramic composites," *J. Appl. Phys.*, **113** [7] (2013) 074103.
- [62] 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," *J. Appl. Phys.*, **100** [3] (2006) 34316.

- [63] 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," *J. Appl. Phys.*, **116** [12] (2014) 124105.
- [64] F. L. Zabotto, A. J. Gualdi, J. A. Eiras, A. J. A. De Oliveira, D. Garcia, "Influence of the sintering temperature on the magnetic and electric properties of NiFe₂O₄ ferrites," *Mater. Res.*, **15** [3] (2012) 428–433.
- [65] B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, Y. Haik, "Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications," *Int. J. Mol. Sci.*, **14** [11] (2013) 21266–21305.
- [66] G. Dixit, "Structural, magnetic and optical studies of nickel ferrite thin films," *Adv. Mater. Lett.*, **3** [1] (2012) 21–28.
- [67] R. B. Kamble, V. Varade, K. P. Ramesh, V. Prasad, "Domain size correlated magnetic properties and electrical impedance of size dependent nickel ferrite nanoparticles," *AIP Adv.*, **5** [1] (2015) 0–13.
- [68] J. Shah, R. K. Kotnala, "Induced magnetism and magnetoelectric coupling in ferroelectric BaTiO₃ by Cr-doping synthesized by a facile chemical route," *J. Mater. Chem. A*, **1** [30] (2013) 8601–8608.
- [69] Z. Karimi, L. Karimi, H. Shokrollahi, "Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials," *Mater. Sci. Eng. C*, **33** [5] (2013) 2465–2475.
- [70] Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu, R. L. Withers, "Composition-induced antiferroelectric phase and giant strain in lead-free Na_yBi_zTi_(1-x)O_{3(1-x)}-xBaTiO₃ ceramics," *Phys. Rev. B*, **83** [5] (2011) 54118.
- [71] Ž. Cvejić, E. Đurđić, G. Ivković Ivandekić, B. Bajac, P. Postolache, L. Mitoseriu, V. V. Srdić, S. Rakić, "The effect of annealing on microstructure and cation distribution of NiFe₂O₄," *J. Alloys Compd.*, **649** (2015) 1231–1238.
- [72] T. Prodromakis, C. Papavassiliou, "Engineering the Maxwell-Wagner polarization effect," *Appl. Surf. Sci.*, **255** [15] (2009) 6989–6994.
- [73] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, "The missing memristor found.," *Nature*, **453** (2008) 80–83.
- [74] M. D. Pickett, D. B. Strukov, J. L. Borghetti, J. J. Yang, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, "Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices," *J. Appl. Phys.*, **106** [7] (2009) 074508.
- [75] B. P. Mazumder, F. Ieee, "Memristors : Devices , Models , and Applications," *Proc. IEEE*, vol. **100** [6] (2012) 1911–1919.
- [76] N. Samardzic, B. Bajac, V. V Srdic, G. M. Stojanovic, "Conduction Mechanisms in Multiferroic Multilayer," **46** (2017) 3–7.

- [77] E. Y. Tsymbal, A. Gruverman, V. Garcia, M. Bibes, E. Y. Tsymbal, A. Gruverman, V. Garcia, M. Bibes, “Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions,” *MRS Bulletin*, **37** (2012) 138-143.
- [78] A. Gruverman, X. G. Li, Z. D. Zhang, E. Y. Tsymbal, Q. Li, Y. W. Yin, M. Raju, W. J. Hu, J. D. Burton, Y. Kim, A. Y. Borisevich, “Multiferroic tunnel junctions and ferroelectric control of magnetic state at interface,” *J. Appl. Phys.*, **117** (2015) 172601.