

Univerza v Mariboru
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Tanja Pečnik

**KRISTALIZACIJA IN RAZVOJ MIKROSTRUKTURE
TANKIH PLASTI $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$
PRIPRAVLJENIH S SINTEZO IZ RAZTOPIN**

Diplomsko delo

Maribor, julij 2012



Univerza v Mariboru

*Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo*

**KRISTALIZACIJA IN RAZVOJ MIKROSTRUKTURE
TANKIH PLASTI $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$ PRIPRAVLJENIH
S SINTEZO IZ RAZTOPIN**

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa

Študent:	Tanja Pečnik
Študijski program:	univerzitetni, Kemijska tehnologija
Predvideni strokovni naslov:	uni. dipl. inž. kem. tehnol.
Mentor:	izr. prof. dr. Andreja Goršek
Komentor:	izr. prof. dr. Barbara Malič

Maribor, julij 2012



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo

Številka: K-627
Datum: 28.03.2012

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 6/2012)

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Tanja Pečnik, študent-ka univerzitetnega študijskega programa KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, lahko izdelata diplomsko delo pri predmetu Gradiva.

Mentor-ica:izr. prof. dr. Andreja Goršek
Somentor-ica:izr. prof. dr. Barbara Malič, IJŠ

Naslov diplomskega dela:

KRISTALIZACIJA IN RAZVOJ MIKROSTRUKTURE TANKIH PLASTI $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-SrTiO_3$
PRIPRAVLJENIH S SINTEZO IZ RAZTOPIN

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

CRYSTALLIZATION AND EVOLUTION OF MICROSTRUCTURE OF $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-SrTiO_3$ THIN
FILMS PREPARED BY CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 28. 03. 2013 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

DEKAN:
red. prof. dr. Željko Knez

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelala sama, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledala sem literaturo s področja diplomskega dela po naslednjih geslih:

Vir: Science Direct (http://www.sciencedirect.com/)	
Gesla:	Število referenc
Lead-free ferroelectrics IN lead-free relaxors	40
Thin films IN chemical solution deposition	30
Crystallization IN microstructure	35
Sodium potassium niobates IN strontium titanate	25

Skupno število pregledanih člankov: 25

Skupno število pregledanih knjig: 7

Maribor, julij 2012

Tanja Pečnik

Zahvala

Zahvaljujem se somentorici prof. dr. Barbari Malič in mentorici prof. dr. Andreji Goršek za usmerjanje, pomoč in spodbudo pri delu.

Posebna zahvala je namenjena dr. Sebastjanu Glinšku za številne nasvete in pomoč pri delu ter pisanju diplome, in Alji Kupec za usmerjanje in pomoč pri opravljanju eksperimentalnega dela.

Zahvaljujem se vsem zaposlenim na Institutu "Jožef Stefan", Odseku za elektronsko keramiko - K5, ki so mi kakorkoli pomagali. Posebej se želim zahvaliti Brigiti Kužnik, Hani Uršič ter Jani Cilenšek za vse meritve in analize mojih vzorcev.

Posebna zahvala je namenjena moji družini, ki me je podpirala in spodbujala skozi vsa leta študija.

KRISTALIZACIJA IN RAZVOJ MIKROSTRUKTURE TANKIH PLASTI $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - SrTiO_3$ PRIPRAVLJENIH S SINTEZO IZ RAZTOPIN

Povzetek

V delu opisujemo študij kristalizacije in razvoja mikrostrukture tankih plasti na osnovi trdne raztopine $0,85 K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ (KNN-STO), pripravljenih s sintezo iz raztopin, na platiniziranih silicijevih podlagah. Raztopino KNN-STO smo pripravili iz kalijevega acetata $KO_2C_2H_3$, natrijevega acetata $NaO_2C_2H_3$, niobijevega etoksida $Nb(OEt)_5$, titanovega propoksida $Ti(OC_2H_4CH_3)_4$ in stroncijevega nitrata $Sr(NO_3)_2$. Kot topilo smo uporabili 2-metoksietanol $CH_3OCH_2CH_2OH$. Plasti smo segrevali po dvostopenjskem in štiristopenjskem postopku segrevanja, kar pomeni, da smo jih po stopnji pirolize segrevali do končne temperature po vsakem drugem, oziroma po vsakem nanosu raztopine s koncentracijo $c_M = 0,4$ M na podlago. Plasti, pripravljene iz raztopin različnih koncentracij (0,1 M, 0,2 M, 0,4 M), smo segrevali do končne temperature po vsakem nanosu raztopine na podlago.

Rentgenski difraktogrami plasti kažejo, da vse plasti, ki smo jih segrevali po opisanih postopkih do temperatur med 500 °C in 700 °C, kristalizirajo v perovskitni fazi s psevdokubično osnovno celico brez izrazite kristalografske usmerjenosti.

Mikrostruktura plasti je odvisna od pogojev priprave. Plasti, pripravljene iz raztopine KNN-STO s koncentracijo $0,4$ M z dvostopenjskim segrevanjem, imajo enakomerno mikrostrukturo z enakoosnimi zrnji, velikimi ~ 20 nm, medtem ko je mikrostruktura plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem, heterogena z zrnji velikosti od ~ 20 nm do ~ 100 nm. Mikrostruktura plasti, ki smo jih pripravili iz raztopin KNN-STO z različnimi koncentracijami in segrevali po vsakem nanosu, je heterogena, z zrnji velikosti od ~ 50 nm do ~ 150 nm.

Pogoji priprave tankih plasti KNN-STO vplivajo tudi na njihove dielektrične lastnosti. Plasti, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem, imajo večjo vrednost dielektrične konstante kot plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem. Vrednost dielektričnosti se povečuje z naraščajočo temperaturo in časom segrevanja. Plast KNN-STO, pripravljena z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=700$ °C in času $t=15$ min ima največjo dielektričnost in nizke dielektrične izgube, in sicer 700 in $0,04$ pri sobni temperaturi in pri frekvenci 100 kHz. Izmerili smo temperaturno in frekvenčno odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub omenjenega vzorca in ugotovili, da kaže značilen relaksorski odziv, podobno kot volumenska keramika z enako kemijsko sestavo.

Ključne besede: tanke plasti, $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - SrTiO_3$, sinteza iz raztopin, mikrostruktura, kristalizacija, dielektričnost.

UDK: 544.22.016.5:539.23(043.2)

CRYSTALLIZATION AND EVOLUTION OF MICROSTRUCTURE OF $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$ THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION

Abstract

The work describes the study of crystallization and evolution of microstructure of the $0,85 K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ solid solution based thin films, prepared by Chemical Solution Deposition, on platinized silicon substrates. The solution was synthesized from potassium acetate $KO_2C_2H_3$, sodium acetate $NaO_2C_2H_3$, niobium-pentaethoxide $Nb(OEt)_5$, titanium-n-propoxide $Ti(OC_2H_4CH_3)_4$, strontium nitrate $Sr(NO_3)_2$, and the solvent 2-methoxyethanol $CH_3OCH_2CH_2OH$. The films, deposited from the solution with the 0,4 M concentration by spin-coating, were heated at different temperatures and times by the two-step and four-step rapid thermal annealing. Furthermore, we prepared the films from the solutions with different concentrations, namely 0,1 M, 0,2 M, and 0,4 M, and annealing after each deposition .

According to X-ray diffraction analysis, the films crystallized in perovskite phase with a pseudo-cubic unit cell upon heating to temperatures between 500 °C and 700 °C. We observed no preferential orientation of the perovskite phase.

The films, prepared by the two-step annealing have got granular and homogeneous microstructures with the grain size of ~20 nm, while the microstructures of the films, prepared by the four-step annealing, are quite heterogeneous with equiaxed grains ranging from ~20 nm to ~100 nm. The films, prepared from the solutions with different concentrations and annealing after each deposition, have got heterogeneous microstructures with the grain size from ~50 nm to ~150 nm.

The dielectric permittivity of the KNN-STO films depends on the heating profile. The films, processed by the two-step annealing have got higher values of dielectric permittivity than the films prepared by the four-step annealing. In both cases, the permittivity increases with longer annealing time and higher annealing temperature. The highest dielectric permittivity was obtained for the films, prepared by the two-step annealing at 700 °C for 15 min, namely 700 at room temperature and 100 kHz. The temperature and frequency dependent dielectric measurements revealed the relaxor-like behaviour of the KNN-STO film, similar as the bulk ceramic with the same chemical composition.

Key Words: thin films, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$, chemical solution deposition, microstructure, crystallization, dielectric permittivity.

UDK: 544.22.016.5:539.23(043.2)

KAZALO

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Priprava tankih plasti iz raztopin	3
2.1.1	Splošno o pripravi tankih plasti	3
2.1.2	Alkoksidna sol-gel sinteza.....	6
2.1.3	Nanos in geliranje tankih plasti	7
2.1.4	Piroliza in kristalizacija tankih plasti	9
2.2	Relaksorji.....	11
2.3	Relaksorji brez svinca	12
2.3.1	Keramika $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - SrTiO_3$	12
2.3.2	Tanke plasti $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	15
2.3.3	Tanke plasti $SrTiO_3$	17
2.3.4	Tanke plasti $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - xSrTiO_3$	19
3	EKSPERIMENTALNI DEL	21
3.1	Priprava vzorcev	21
3.1.1	Kemikalije	21
3.1.2	Laboratorijska oprema za delo v zaščitni atmosferi.....	21
3.2	Sinteza raztopine 0,85 $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ (KNN-STO)	23
3.3	Priprava tankih plasti	24
3.4	Karakterizacija vzorcev	28
3.4.1	Metode termične analize.....	28
3.4.2	Rentgenska analiza	29
3.4.3	Mikrostrukturna analiza.....	30
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	33
4.1	Termični razpad sušene raztopine KNN-STO	33
4.2	Tanke plasti KNN-STO, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem.....	35
4.2.1	Fazna sestava	36
4.2.2	Mikrostruktura.....	38
4.2.3	Dielektrične lastnosti.....	43
4.3	Tanke plasti KNN-STO, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem	46
4.3.1	Fazna sestava	46

4.3.2	Mikrostruktura	47
4.3.3	Dielektrične lastnosti	51
4.4	Tanke plasti KNN-STO, pripravljene iz raztopin različnih koncentracij	52
4.4.1	Fazna sestava	52
4.4.2	Mikrostruktura	53
4.4.3	Dielektrične lastnosti	56
4.5	Primerjava lastnosti plasti, pripravljenih z različnimi načini segrevanja	57
5	ZAKLJUČKI	59
6	LITERATURA	63

Seznam tabel

Tabela 3-1: Osnovne karakteristike uporabljenih kemikalij.....	21
Tabela 4-1: Debeline plasti pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem. Debeline so bile določene z vrstičnim elektronskim mikroskopom.....	41
Tabela 4-2: Dielektričnost ϵ' in dielektrične izgube $\tan\sigma$, izmerjene pri sobni temperaturi in 100 kHz na zraku in v vakuumu, za vzorce, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ in $T=700\text{ }^\circ\text{C}$ ter časih $t=2\times 0\text{ min}$, $2\times 5\text{ min}$ in $2\times 15\text{ min}$	43
Tabela 4-3: Debeline plasti, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem, $3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$ ter $3\times 5 + 1\times 30\text{ min}$, pri temperaturi, $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ in $650\text{ }^\circ\text{C}$. Debeline smo določili z vrstičnim elektronskim mikroskopom.....	49
Tabela 4-4: Dielektričnost ϵ' in dielektrične izgube $\tan\sigma$, izmerjene pri sobni temperaturi in 100 kHz na zraku in v vakuumu, za vzorce pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ in $650\text{ }^\circ\text{C}$ ter časih $t=3\times 5 + 15\text{ min}$ in $3\times 5 + 30\text{ min}$	51
Tabela 4-5: Debeline plasti, pripravljenih s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$. Debeline smo določili z vrstičnim elektronskim mikroskopom.....	54
Tabela 4-6: Dielektričnost ϵ in dielektrične izgube $\tan\sigma$, izmerjene na zraku in v vakuumu, za vzorce pripravljene s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min ter po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in različnih koncentracijah raztopin.	56

Seznam slik

Slika 2-1: Splošni prikaz priprave tankih plasti s CSD metodo. [7]	4
Slika 2-2: Prikaz metode nanašanja z vrtenjem v štirih stopnjah. ω – kotna hitrost. [3]	7
Slika 2-3: Prikaz heterogene in homogene nukleacije. Heterogena nukleacija poteče na medfazni površini podlaga/plast, medtem ko homogena nukleacija poteče naključno po celotnem volumnu plasti. [12]	10
Slika 2-4: Temperaturna odvisnost realnega dela dielektrične konstante izmerjene pri različnih frekvencah za relaksor $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [14]	11
Slika 2-5: Kubična perovskitna osnovna celica. S sivo so označena A mesta, z zeleno B mesta, rdeča pa so kisikova mesta. [1]	12
Slika 2-6: Difraktogrami keramike $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSrTiO_3$, s sestavami $x=0, 10, 15, 20, 25$ in 33 . Za primerjavo sta dodana difraktograma $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ in $SrTiO_3$. [3]	13
Slika 2-7: Prikaz temperature, kjer dielektričnost doseže maksimum, za keramiko $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSrTiO_3$, z različnimi sestavami. V izseku zgoraj, je prikazana temperaturna odvisnost dielektričnosti, v območju od 100 K do 400 K. V spodnjem izseku je prikazana maksimalna vrednost dielektričnosti v odvisnosti od sestave. [3]	14
Slika 2-8: FE-SEM posnetki presekov in površin plasti KNN, pripravljenih iz raztopin z a) 10 mol % prebitka K, b) 5 mol % prebitka K in c) iz stehiometričnih raztopin. Plasti so segrevali pri temperaturi $T=750$ °C. [5]	16
Slika 2-9: Difraktogrami plasti $SrTiO_3$ (STO), pripravljenih iz a) Sr-propionata in b) Sr-acetata. * - ukloni podlage, l- vmesna faza. [16]	17
Slika 2-10: FE-SEM posnetki mikrostrukture plasti STO, pripravljenih iz stroncijevega acetata s koncentracijo raztopine a) 0,1 M in b) 0,3 M. [16]	18
Slika 2-11: Difraktogrami tankih plasti KNN-STO z različnimi sestavami, kjer x pomeni delež $SrTiO_3$ v $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSrTiO_3$. [17]	19
Slika 2-12: FE-SEM posnetki prelomov in površin tankih plasti $(1-x)KNN-x$ STO z različnimi sestavami: a) $x=0$, b) $x=0,15$ in c) $x=0,25$. [18]	20
Slika 3-1: Suha komora. [18]	22
Slika 3-2: Shema aparature za izvedbo reakcij v zaščitni atmosferi. Aparaturo sestavlja: 1- bučka z okroglim dnom z obrusi in ventilom za uvajanje plina, 2-nastavek za merjenje temperature, 3-Claisenov nastavek s termometrom, 4-vodni hladilnik, 5-podaljšek za hladilnik z ventilom za uvajanje plina, 6-destilacijska predložka, 7-izpiralka in 8-električna kalota z magnetnim mešalom. [20]	22
Slika 3-3: Razdelilna pipa za uvajanje dušika. [20]	23
Slika 3-4: Shematski prikaz priprave raztopine KNN-STO.	24
Slika 3-5 Prikaz prereza podlage.	25
Slika 3-6: Difraktogram platinizirane silicijeve podlage.	25

Slika 3-7: Program segrevanja v peči za hitro žganje.....	26
Slika 3-8: Shema dvostopenjskega segrevanja.....	26
Slika 3-9: Shema štiristopenjskega segrevanja.....	27
Slika 3-10: Skica pojava interference na kristalografskih ravninah, iz katere izhaja Braggova enačba. [25].....	30
Slika 3-11: Shema preseka plasti z zgornjo (Cr/Au) elektrodo in spodnjo (Pt) elektrodo. .	31
Slika 4-1: TG-, DTG-, DTA- in EGA-krivulje sušenega sola KNN-STO.....	34
Slika 4-2: XRD-difraktograma raztopine KNN-STO, sušene pri temperaturi $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pred in po termični analizi (TA) v atmosferi zraka. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30, 31].....	35
Slika 4-3: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih $t=2\times 0\text{ min}$, $2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30, 31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.	36
Slika 4-4: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih $t=2\times 0\text{ min}$, $2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30,31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.....	37
Slika 4-5: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih $t=2\times 0\text{ min}$, $2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30,31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.....	38
Slika 4-6: FE-SEM posnetki presekov in površin tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi a) in d) $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) in e) $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in c) in f) $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter času $t=2\times 15\text{ min}$	39
Slika 4-7: FE-SEM posnetki presekov in površin plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter časih a) in d) $t=2\times 0\text{ min}$, b) in e) $t=2\times 5\text{ min}$ ter c) in f) $t=2\times 15\text{ min}$	40
Slika 4-8: AFM-posnetki površine plasti KNN-STO pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in času $t=2\times 15\text{ min}$. a) Slika narejena v načinu »height«, b) slika narejena v načinu »deflection« in c) profil površine. Rdeča črta na a) označuje področje, kjer je bil določen profil površine.....	42
Slika 4-9: Frekvenčna odvisnost dielektričnosti ϵ' in dielektričnih izgub $\tan\delta$ tanke plasti KNN-STO po segrevanju pri temperaturi $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ in času $t=2\times 15\text{ min}$. Meritev je bila izvedena v vakuumu pri temperaturi $T=300\text{ K}$	44
Slika 4-10: Temperaturna odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub, za vzorec pripravljen pri temperaturi $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ in času $t=2\times 15\text{ min}$. Puščica označuje naraščanje frekvence od 100 Hz do 100 kHz	45
Slika 4-11: XRD-difraktograma plasti KNN-STO, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih $t=3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$ in $3\times 5 + 1\times 30\text{ min}$.	

Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30,31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.....	46
Slika 4-12: XRD-difrakrograma tankih plasti KNN-STO, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in časih $t=3\times 5 + 1\times 15$ min in $3\times 5 + 1\times 30$ min. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30,31]. * - podlaga.	47
Slika 4-13: FE-SEM posnetki presekov in površine tankih plasti KNN-STO po štiristopenjskem segrevanju pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ in časih a), b) $3\times 5+ 1\times 15$ min in c), d) $3\times 5+1\times 30$ min.....	48
Slika 4-14: FE-SEM posnetki presekov in površine tankih plasti KNN-STO po štiristopenjskem segrevanju pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in časih a), b) $3\times 5+ 1\times 15$ min in c), d) $3\times 5+1\times 30$ min.....	49
Slika 4-15: AFM-posnetki površine plasti KNN-STO, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in času $t=3\times 5 + 1\times 15$ min. a) Slika narejena v načinu »height«, b) slika narejena v načinu »deflection« in c) profil površine. Rdeča črta na a) označuje področje, kjer je bil določen profil površine.	50
Slika 4-16: Frekvenčna odvisnost dielektričnosti in izgub vzorec, pripravljen pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in času $t=3\times 5$ min + 1×30 min. Meritev je bila izvedena v vakuumu pri temperaturi $T=300\text{ K}$	52
Slika 4-17: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih iz $0,1\text{ M}$, $0,2\text{ M}$ in $0,4\text{ M}$ raztopine, s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min , pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi, pripadajo perovskitni fazi [30, 31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.	53
Slika 4-18: FE-SEM posnetki presekov in površin plasti KNN-STO, pripravljenih iz a), d) $0,1\text{ M}$, b), e) $0,2\text{ M}$ in c),f) $0,4\text{ M}$ raztopine, s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min , pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$	54
Slika 4-19: AFM-posnetki površine plasti KNN-STO, pripravljenih s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min , pri temperaturi $T=650^\circ$, iz $0,1\text{ M}$ raztopine. a) Slika narejena v načinu »height«, b) slika narejena v načinu »deflection« in c) profil površine. Rdeča črta na a) označuje področje, kjer je bil določen profil površine.	55
Slika 4-20: Frekvenčna odvisnost dielektričnosti ϵ' in izgub $\tan\sigma$ v vakuumu za vzorec, pripravljen pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in času $t=3\times 1\text{ min} + 1\times 5\text{ min}$. Vzorec je pripravljen iz $0,2\text{ M}$ raztopine.....	57

UPORABLJENE KRATICE

2-MOE	2-metoksietanol
AFM	mikroskopija na atomsko silo (Atomic Force Microscopy)
CSD	sinteza iz raztopin (Chemical Solution Deposition)
CVD	sinteza iz parne faze (Chemical Vapor Deposition)
DSC	diferenčna dinamična kalorimetrija (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	diferenčna termična analiza (Differential Thermal Analysis)
DTG	diferenčna termogravimetrija (Differential Thermogravimetry)
EDXS	energijska disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (Energy Dispersive Spectroscopy)
EGA	masna spektromerija (Evolved Gas Analysis)
FE-SEM	vrstična elektronska mikroskopija na poljsko emisijo (Field Emission SEM)
KN	$KNbO_3$
KNN	$(K,Na)(Nb)O_3$
KNN-STO	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - SrTiO_3$
KŠ	koordinacijsko število spojine
MEMS	mikro-elektromehanski sistemi
MOD	sinteza z razpadom metaloorganskih spojin (Metal-organic Decomposition)
NN	$NaNbO$
PMN	$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$
PZT	$Pb(Zr,Ti)O_3$
RMS	srednja vrednost kvadrata višine (Root Mean Square)
SEM	vrstična elektronska mikroskopija (Scanning Electron Microscopy)
STO	$SrTiO_3$
TG	termogravimetrija (Thermogravimetry)
WDXS	valovna disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)
XRD	rentgenska difrakcijska analiza (X-Ray Diffraction Analysis)

UPORABLJENI SIMBOLI

ΔG^*_{homo}	kritična Gibbsova prosta energija za homogeno nukleacijo	J
$\Delta G^*_{\text{hetero}}$	kritična Gibbsova prosta energija za heterogeno nukleacijo	J
ΔG_v	volumenska Gibbsova prosta energija	J
c_M	množinska koncentracija	mol/l
C	kapacitivnost	F
d_{hkl}	razdalja med ravninami definiranimi z Millerjevimi indeksi	nm
h	debelina plasti	m
N	hitrost nukleacije	$m^{-2}s^{-1}$
S	površina zgornje elektrode	m^2
t	čas	min
T	temperatura	$^{\circ}C$
T_D	temperatura destilacije	$^{\circ}C$
T_K	končna temperatura sušenja	$^{\circ}C$
T_P	temperatura pirolize	$^{\circ}C$
T_R	temperatura refluxa	$^{\circ}C$
$T_{\dot{z}}$	temperatura žganja	$^{\circ}C$
x	volumenski delež STO v KNN-STO	/

Grški simboli

γ	površinska napetost	J/m^2
ε	dielektrična konstanta	/
ε_0	dielektrična konstanta v vakuumu	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A s/(Vm)}$
ε'	realni del dielektrične konstante	/
θ	omakalni kot	$^\circ$
Θ	uklonski kot	$^\circ$
λ	valovna dolžina	m
ν	frekvenca	s^{-1}
$\tan\sigma$	dielektrične izgube	/

1 UVOD

Tanke plasti na osnovi kompleksnih svinčevih perovskitov, kot je $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) in $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) so zaradi dobrih feroelektričnih, piezoelektričnih ali relaksorskih lastnosti primerne za uporabo v kondenzatorjih, spominskih elementih, senzorjih in piezoelektričnih mikro-elektro-mehanskih sistemih (MEMS). Zaradi velike vsebnosti svinca se je v zadnjem desetletju veliko raziskav usmerilo v razvoj okolju bolj prijaznih materialov brez svinca [1,2].

Skupino feroelektričnih materialov brez svinca, ki bi lahko nadomestili kompleksne svinčeve perovskite, sestavljajo materiali na osnovi alkalijskih niobatov in niobatov/tantalatov $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$. Nekatere sestave dosegajo visoke vrednosti piezoelektričnih koeficientov. Trdna raztopina $0,85 K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ (KNN-STO) je bila prvi okolju prijazen relaksor na osnovi alkalijskih niobatov [3].

Med osnovne probleme, povezane z alkalijskimi niobati, sodita zahtevna sinteza prahov in sintranje, ki bi vodilo do keramike z gosto mikrostrukuro. Zaradi higroskopnosti začetnih alkalijskih reagentov in visokega parnega tlaka njihovih oksidov pri temperaturah žganja lahko pride do odstopanja od ciljne stehiometrije in pojava sekundarnih faz s primanjkljajem alkalij, ki poslabšajo funkcijske lastnosti [4].

O pripravi tankih plasti KNN iz raztopin in njihovih lastnostih v literaturi ni veliko podatkov. V člankih [3, 4, 5] so se avtorji osredotočili predvsem na pripravo plasti brez sekundarnih faz s primanjkljajem alkalij. Šele pred kratkim je bila objavljena študija [5] o kristalizaciji in razvoju mikrostrukture plasti KNN s sintezo iz raztopin z različnimi prebitki alkalij. Funkcijske lastnosti plasti so namreč izrazito odvisne od stehiometrije in kemijske homogenosti plasti, mikrostrukture in usmerjenosti perovskitne faze [5].

Namen diplomskega dela je bil osvojiti osnovno znanje o mehanizmu kristalizacije in razvoju mikrostrukture tankih plasti KNN-STO, pripravljenih s sintezo iz raztopin na podlagah platiniziranega silicija. Z obvladovanjem mehanizma kristalizacije lahko načrtujemo plasti z izbrano mikrostrukuro in usmerjenostjo perovskitne faze in posledično njihov funkcijski odziv. Sole za pripravo tankih plasti smo pripravili iz alkalijskih acetatov, niobijevega etoksida, titanovega propoksida ter stroncijevega nitrata v topilu 2-metoksietanol. Spremljali smo fazno sestavo s pomočjo rentgenske fazne analize ter mikrostrukuro tankih plasti s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) in mikroskopa na atomsko silo (AFM). Nadalje smo spremljali spremembo mikrostrukture v odvisnosti od časa, temperature ter načina žganja plasti. Izmerili smo vrednost dielektrične konstante v odvisnosti od frekvence plasti, pripravljenih pri različnih temperaturah in časih.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Priprava tankih plasti iz raztopin

2.1.1 Splošno o pripravi tankih plasti

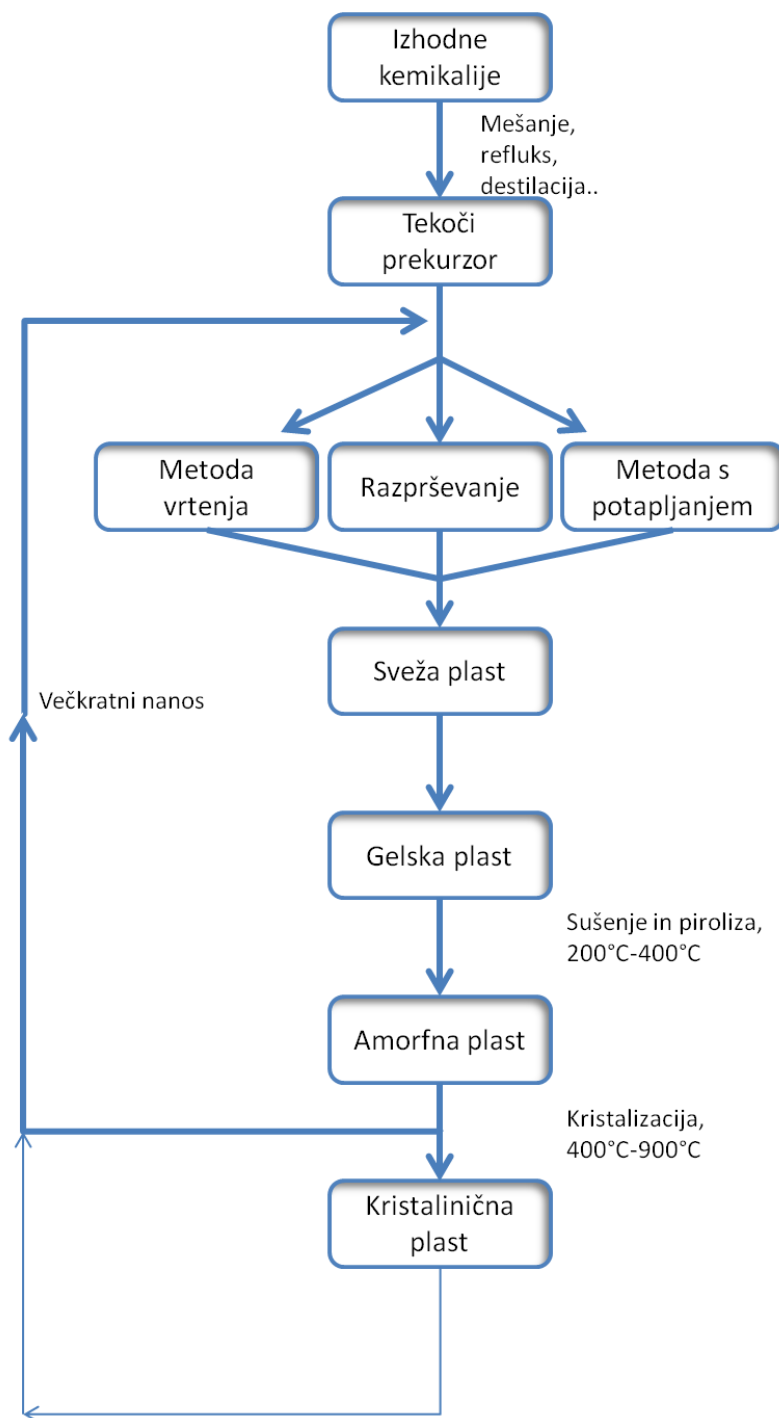
V splošnem poznamo dve skupini postopkov priprave tankih plasti. Prva je fizikalna priprava, kamor spadajo naprševanje z reaktivno ali nevtralno plazmo, lasersko, magnetronsko in radiofrekvenčno naprševanje ter naprševanje z ionskim curkom. Druga skupina postopkov predstavlja kemijsko pripravo, kamor spadata sinteza iz parne faze (CVD-Chemical Vapor Deposition) ter sinteza iz raztopin (CSD-Chemical Solution Deposition) [6].

Pri sintezi iz raztopin je raztopina pripravljena z mešanjem in reagiranjem posameznih reagentov. Kemijske interakcije so odvisne od reaktivnosti komponent in pogojev priprave raztopine, kot na primer temperatura refluxa. Na podlagi načina priprave raztopine, geliranja plasti in reakcij, ki nastopajo med termično obdelavo, delimo metodo CSD na:

- polimerno sol-gel sintezo, kjer uporabljamo alkoksidne prekurzorje (alkoksidna sol-gel sinteza) in
- sintezo z razpadom metaloorganskih spojin, (Metal Organic Deposition, MOD), kjer uporabljamo karboksilatne prekurzorje, ki so nereaktivni in zgolj zmešani v topilu.

V splošnem metoda priprave tankih plasti iz raztopin vsebuje več stopenj priprave, ki so prikazane na sliki 2-1. Prva stopnja priprave je sinteza raztopine, sledi nanos raztopine, piroliza za odstranitev organskih komponent ter toplotna obdelava, s katero dosežemo kristalizacijo.

Sinteza se prične s pripravo ustreznih reagentov, ki so običajno soli, karboksilati ali druge metalo-organske komponente kot so alkoksidi. Reagenti so raztopljeni v primernem topilu in zmešani v stehiometrijskem razmerju. V nekaterih primerih med sintezo uporabljamo različne dodatke, ki vplivajo na lastnosti raztopin, kot na primer kemijski stabilizatorji.



Slika 2-1: Splošni prikaz priprave tankih plasti s CSD metodo. [7]

Naslednji korak je nanos raztopine na podlago z uporabo metode vrtenja (angl.: spin coating), napaševanja (angl.: spray coating) ali potapljanja podlage v raztopini (angl.: dip coating). Zelo pomembna je izbira ustrezne podlage in načina nanašanja. Sledita še stopnji pirolize in kristalizacije. Pri pirolizi odstranimo prisotne organske in druge funkcionalne skupine, pri kristalizaciji pa se oblikuje anorganski skelet M-O-M z redom dolgega dosega. Proces nanašanja in segrevanja ponavljamo, dokler ne dosežemo želene debeline plasti.

Za uspešno pripravo tankih plasti iz raztopin morajo biti izpolnjeni naslednji pogoji:

- dobra topnost izhodnih kemikalij v ustreznem topilu,
- stabilnost raztopine,
- prekursor (spojina ali kompleks, ki nastane iz izhodnih kemikalij) se mora med segrevanjem razkrojiti v anorgansko fazo in plinske produkte brez ostankov,
- med segrevanjem ne sme priti do separacije faz, dosežena mora biti homogenost na atomskem nivoju,
- primerne reološke lastnosti raztopine, ki omogočajo enakomeren nanos raztopine na podlago,
- med segrevanjem plasti ne sme priti do nastanka razpok [7].

2.1.2 Alkoksidsna sol-gel sinteza

Alkoksidsna sol-gel sinteza temelji na reakcijah kovinskih alkoksidov med seboj, z vodo ali z drugimi spojinami, kot npr. karboksilati. Reakcije lahko izvajamo v polarnih in nepolarnih topilih.

Kovinski alkoksidi so spojine s splošno molekulsko formulo $M(OR)_n$, kjer je M kovina, OR alkoksidsna skupina in n oksidacijsko število kovine. Zaradi nizke elektronegativnosti kovin prehoda, možnosti povečanja koordinacijskega števila in prisotnosti elektronegativnih OR skupin (močni II donorji), ki stabilizirajo kovino v najvišjem oksidacijskem stanju, so alkoksidi kovin prehoda zelo reaktivni in občutljivi na nukleofilne napade. Kadar so kovine prehoda koordinativno nenasičene, lahko povečajo svoje koordinacijsko število z oksolacijo, olacijo ali z nastankom alkoksidsnih mostov.

Najpomembnejši reakciji pri alkoksidsni sol-gel sintezi sta hidroliza in polikondenzacija alkoksidsnih skupin, ki potečeta ob dodatku vode ali kar v prisotnosti zračne vlage. Pri obeh reakcijah gre za mehanizma nukleofilne substitucije ter nukleofilne adicije. Hidroliza lahko poteče na več načinov. V primeru reakcije dveh hidroksilnih skupin govorimo o oksolaciji, v primeru reakcije hidrolizirane in nehidrolizirane skupine pa govorimo o alkoksolaciji.

Med reakcijo hidrolize pride do zamenjave -OR skupin z -OH skupinami :



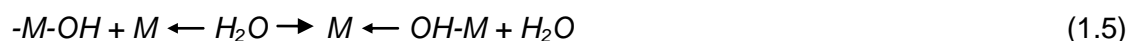
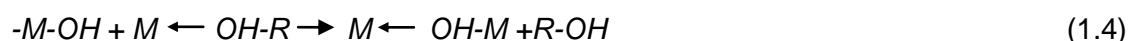
Oksolacija:



Alkoksolacija



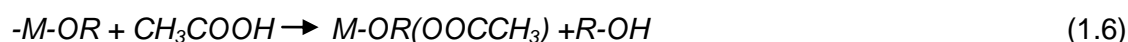
Kadar kovinski ion ne doseže najvišje možne koordinacije, lahko poteče tudi reakcija olacije:



V reakcijskem produktu, ki ga imenujemo kar raztopina, so kovinski atomi povezani v mrežo preko kisikovih mostov. Reakciji hidrolize in polikondenzacije navadno ne tečeta do konca, produkti običajno vsebujejo določen delež alkoksidsnih in/ali hidroksilnih skup [8].

Kot topilo pogosto uporabljamo 2-metoksietanol, ki je strupen in se ga pogosto zamenjuje z manj strupenimi topili, kot je na primer z 1,3-propandiolom [9].

Reaktivnost kovinskih alkoksidov lahko zmanjšamo z uporabo modifikatorjev, kot je na primer očetna kislina, acetilaceton ali dietanolamin, ki tvorijo z alkoksidom kelatne komplekse. Primer reakcije kovinskega alkoksida z očetno kislino je prikazan z enačbo [10]:

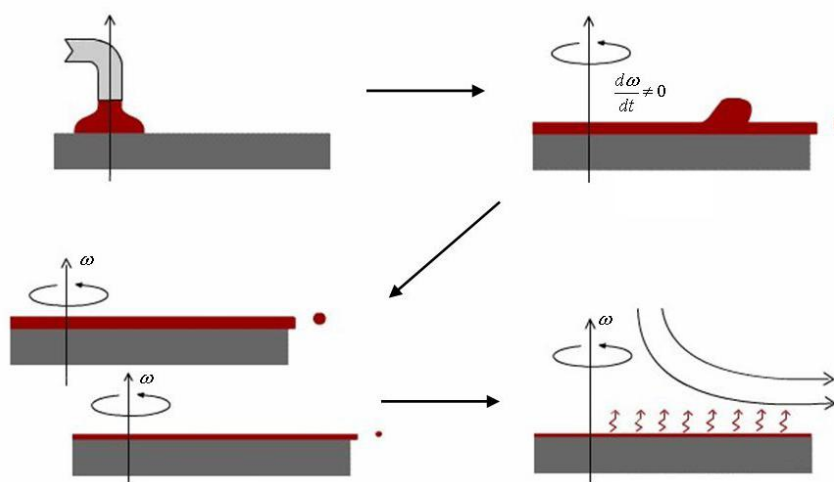


2.1.3 Nanos in geliranje tankih plasti

Za nanos raztopine na podlago uporabljamo različne načine nanašanja, kot je metoda z vrtenjem (spin coating), potapljanjem (dip coating) in pršenje raztopine na podlago (spray coating).

Pri nanašanju tankih plasti za uporabo v elektroniki najpogosteje uporabljamo metodo z vrtenjem. Podlaga je pri tem nameščena na nosilec, kamor jo pritrdimo s pomočjo vakuumu. V tej stopnji priprave lahko pride do različnih defektov na vzorcu, kot je na primer prisotnost prahu ali delcev iz zraka, zato pripravo plasti najpogosteje izvajamo v čisti sobi. Prav tako se lahko pojavijo razpoke tudi med sušenjem vzorca.

Metodo nanašanja z vrtenjem lahko razdelimo v štiri stopnje, ki so prikazane na spodnji sliki (slika 2-2).



Slika 2-2: Prikaz metode nanašanja z vrtenjem v štirih stopnjah. ω – kotna hitrost. [3]

V prvi stopnji raztopino nanesemo na podlago. Ko se podlaga vrti, se začne vsa tekočina zaradi centrifugalne sile radialno pomikati proti robu podlage (druga stopnja). V tretji stopnji odvečna tekočina odteka s podlage in debelina nanosa se znatno zmanjšuje, dokler sila trenja, ne prevlada nad centrifugalno silo. Debelina nanosa se zmanjšuje tudi zaradi izhlapevanja, koncentracija nehlapnih komponent postaja višja. V zadnjih stopnji postane glavni vzrok tanjšanja nanosa izhlapevanje topila.

Debelina enega nanosa plasti je najbolj odvisna od hitrosti vrtenja in koncentracije sola in je običajno med $0,05 \mu\text{m}$ in $0,1 \mu\text{m}$. Tanjše plasti lahko pripravimo z uporabo raztopin z nižjo koncentracijo in/ali z večjo hitrostjo vrtenja. Debelejše plasti pripravimo z več nanosi, katerim sledi segrevanje. Postopek ponavljamo, dokler ne dobimo vzorca ustrezne debeline [11].

V večini primerov je gonila sila geliranja plasti izhlapevanje topila, ki povzroči interakcije med molekulami prekursorja. Tip plasti po nanosu lahko opišemo glede na interakcije med prekursorskimi molekulami:

- *Kemijsko gelirane plasti*: potekajo reakcije polimerizacije in polikondenzacije, kar vodi do nastanka kemijskih vezi med oligomeri. Takšnih plasti ne moremo ponovno raztopiti v topilu.
- *Fizikalno gelirane plasti*: geliranje poteče zaradi van der Waalsovih vezi ali steričnih interakcij med oligomernimi skupinami in polimeri. Te plasti je možno raztopiti v topilu.
- *Plasti, ki ne gelirajo*: do geliranja ne pride zaradi visoke temperature vrelišča topila in s tem nizke hlapnosti, ter nizke stopnje reaktivnosti prekursorja. [7]

2.1.4 Piroliza in kristalizacija tankih plasti

Da dosežemo želeno oksidno fazo, moramo odstraniti organsko topilo, kar se zgodi med pirolizo. Med procesom nastane anorganski skelet, saj se v gelski mreži, ki vsebuje organske skupine, cepijo vezi M-O-C in M-O-H. Pri tem nastajajo nove vezi M-O-M. Med tem se sproščajo hlapne komponente, kot so H_2O , CO_2 , CO , ter delno oksidirani fragmenti organskih skupin. Med pirolizo se plast ne more skrčiti v ravnini podlage, zato se skrči le v smeri debeline. Skrček je močno odvisen od lastnosti prekursorjev in napetosti, ki se razvijejo v plasti in lahko presežejo 100 MPa.

Pirolizo lahko izvajamo ločeno od kristalizacije, kar pomeni, da poteka segrevanje v dveh korakih. Lahko pa jo izvedemo tudi skupaj s kristalizacijo, torej poteka segrevanje le v enem koraku. Pri segrevanju v dveh korakih poteče piroliza pri nižjih temperaturah (200-400 °C), kristalizacija pa pri višjih temperaturah. Kadar potečeta piroliza in kristalizacija hkrati, mora biti temperatura dovolj visoka, da oksidna plast kristalizira v želeni fazi. Pri plasteh, pripravljenimi z več nanosi, se pogosteje uporablja dvostopenjski postopek.

Plasti so po pirolizi večinoma amorfne, kristalizacija poteče z nukleacijo in rastjo zrn. Podlaga, kemijske lastnosti prekursorja ter pogoji termične obdelave imajo močan vpliv na mikrostrukturo in kristalografsko orientacijo tankih plasti.

Gonilna sila transformacije amorfne plasti v kristalinično vpliva na nukleacijske procese in je odvisna od Gibbsove proste entalpije amorfne in kristalinične plasti ter od temperature kristalizacije. V tankih plasteh lahko nukleacija poteče na faznih mejah podlaga-plast in plast-zrak; v tem primeru govorimo o heterogeni nukleaciji. Kadar nukleacija poteče znotraj volumna plasti pa govorimo o homogeni nukleaciji. Energijski barieri za homogeno in heterogeno nukleacijo v odvisnosti od gonilne sile lahko opišemo z enačbama (1.7) in (1.8):

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = 16\pi\gamma^3 / 3 (\Delta G_v)^2, \quad (1.7)$$

$$\Delta G^*_{\text{hetero}} = 16\pi\gamma^3 / 3 (\Delta G_v)^2 f(\theta), \quad (1.8)$$

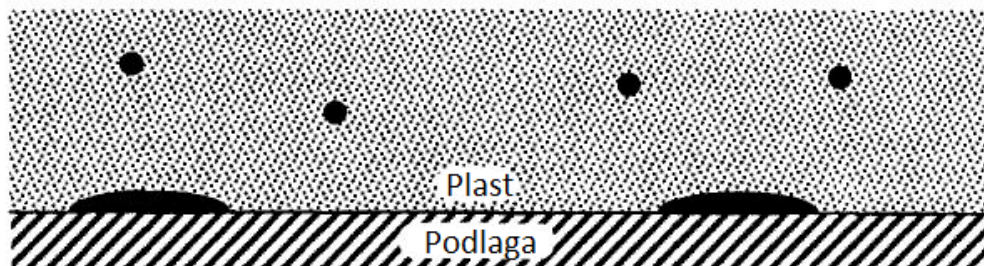
kjer je γ površinska energija, ΔG_v je gonilna sila za kristalizacijo, $f(\theta)$ pa je funkcija, odvisna od omakalnega kota θ , ki jo izračunamo po enačbi (1.9) (velja za nukleus v obliki krogelne kapice):

$$f(\theta) = 2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta / 4 \quad (1.9)$$

Razlike v barierah za homogeno in heterogeno nukleacijo so torej definirane s površinsko energijo, gonilno silo za kristalizacijo in omakalnim kotom. Da lahko preučujemo vplive termodinamske gonilne sile, moramo poznati proste energije amorfne faze in kristalinične faze, temperature kristalizacije ter potek transformacije iz amorfne v kristalinično fazo. Tako lahko zaključimo:

- Ko gonilna sila kristalizacije naraste, postane nukleacija znotraj volumna plasti enako verjetna kot heterogena nukleacija.
- Pri plasteh, kjer je gonilna sila za kristalizacijo majhna, so razlike v energijskih barierah za različne vrste nukleacij velike. Podlaga prav tako izrazito vpliva na razvoj mikrostrukture plasti.

- Upoštevati moramo vpliv temperature kristalizacije na gonilno silo in s tem na nukleacijo. Če uporabljamo velike segrevalne hitrosti, se zgoščevanje plasti in kristalizacija pomakneta k višjim temperaturam, s tem se gonilna sila za kristalizacijo zmanjša in heterogena nukleacija postane pomembnejša od homogene nukleacije (slika 2-3).
- Ko uporabljamo majhne segrevalne hitrosti, se nukleacija začne že med segrevanjem do končne temperature. Z naraščajočo temperaturo dovedemo dovolj energije, da potečejo tudi energijsko manj ugodni procesi nukleacije.
- Pomembno vlogo pri nukleaciji in rasti nukleusov ima tudi tvorba prehodnih faz. [7]

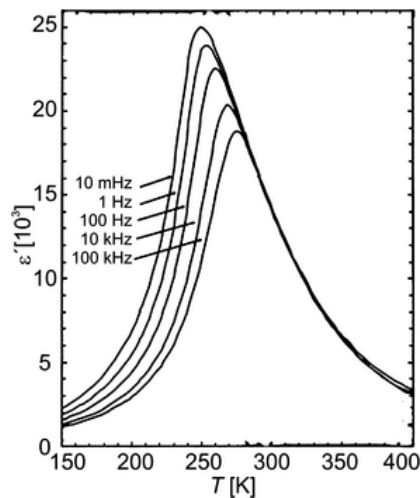


Slika 2-3: Prikaz heterogene in homogene nukleacije. Heterogena nukleacija poteče na medfazni površini podlaga/plast, medtem ko homogena nukleacija poteče naključno po celotnem volumnu plasti. [12]

2.2 Relaksorji

Zaradi njihove možne uporabe so relaksorji pomemben predmet današnjih raziskav. Prva pomembna lastnost, ki loči relaksorske materiale od klasičnih feroelektrikov, je značilna temperaturna in frekvenčna odvisnost dielektričnosti.

Slika 2-4 prikazuje odvisnost realne kompleksne dielektričnosti relaksorja $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Za te je materiale je značilen širok in frekvenčno odvisen vrh, ki ni povezan s strukturnim preходом, ampak je posledica dinamičnih procesov znotraj materiala [13]. V klasičnih feroelektričnih perovskitih, npr. $BaTiO_3$, vrh realne dielektričnosti ni frekvenčno odvisen (pod ~ 100 GHz) in je posledica strukturnega prehoda iz paraelektrične v feroelektrično fazo [14].



Slika 2-4: Temperaturna odvisnost realnega dela dielektrične konstante izmerjene pri različnih frekvencah za relaksor $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [14].

Dielektričnost ϵ opisuje odziv sistema na zunanje električno polje. Realni del dielektrične konstante ϵ' je merilo za količino v dielektriku shranjene energije, kompleksni del dielektrične konstante (dielektrične izgube) $\tan\delta$, pa je merilo za izgubo energije v materialu, ki se nahaja v zunanjem električnem polju [16].

Kompleksni perovskiti na osnovi svinca, kot sta $Pb(Zr,Ti)O_3$ PZT in $Pb(Mg_{0,33}Nb_{0,67})O_3$ PMN, imajo zelo široko uporabno vrednost zaradi dobrega funkcionalnega odziva. Za relaksorske in feroelektrične materiale je značilna velika vrednost dielektričnosti (ponavadi v območju med nekaj sto in nekaj deset tisoč). Takšne materiale uporabljajo v kondenzatorjih, spominskih elementih, senzorjih in piezoelektričnih mikroelektromehanskih sistemih (MEMS). Problem keramike na osnovi PZT in PMN predstavlja visoka vsebnost svinca, ki je okrog 60 %. Zaradi tako široke uporabe in okolju nevarnega svinca so raziskave vse bolj usmerjene v raziskovanje novih materialov, ki le-tega ne bi vsebovali [3].

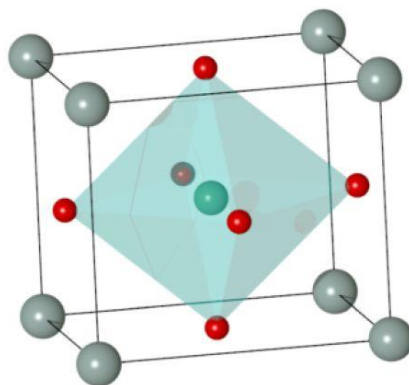
2.3 Relaksorji brez svinca

2.3.1 Keramika $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$

Perovskitni materiali na osnovi alkalijskih niobatov $(K,Na)NbO_3$, s sestavo K/Na 50/50 (blizu morfotropne fazne meje), so zelo obetavna skupina feroelektričnih materialov brez svinca. Koščeva s sodelavci [3] poroča o sintezi keramike $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$ v trdnem stanju, z različnimi vsebnostmi stroncijevega titanata, kot o obetavnem relaksorskem materialu.

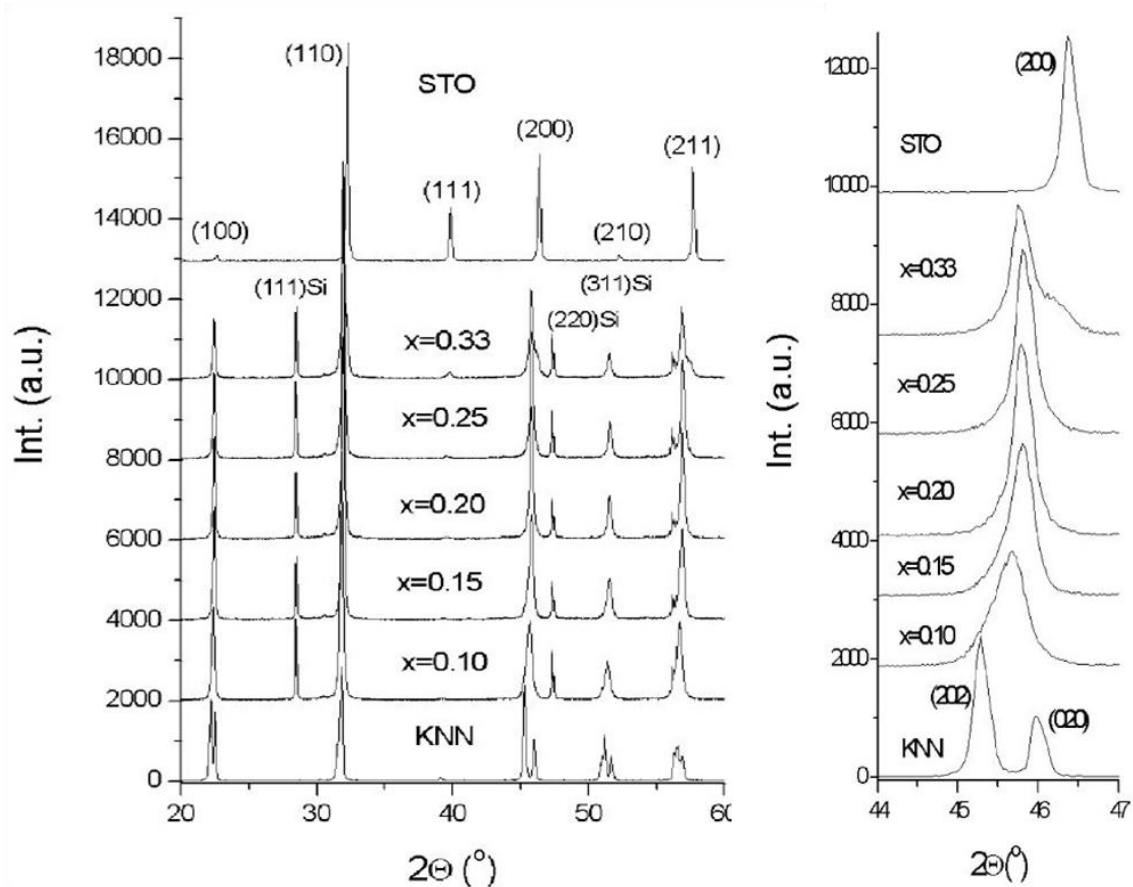
Kombinacija dveh perovskitnih faz $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ in $SrTiO_3$ je bila izbrana na podlagi podobnosti v velikosti ionskih radijev: radij Sr^{2+} (0,144 nm za koordinacijsko število (KŠ), 12) je po velikosti med radijem Na^+ (0,139 nm za KŠ12) in K^+ (0,064 nm za KŠ12) ionov; radij Ti^{4+} (0,061 nm za KŠ6) je blizu radija Nb^{5+} (0,064 nm za KŠ6). Značilen odziv za relaksorje je pričakovan, če je trdna raztopina $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$ pripravljena tako, da so K, Na in Sr na mestih A ter Nb in Ti na mestih B v perovskitni strukturi (slika 2.5).

Na osnovi rentgenske praškove analize so ugotovili, da različna vsebnost STO pomembno vpliva na lastnosti materiala. Raziskovali so vpliv vsebnosti STO, za sestave od $x=0$ do $x=0,33$, kjer je x delež stroncijevega titanata.



Slika 2-5: Kubična perovskitna osnovna celica. S sivo so označena A mesta, z zeleno B mesta, rdeča so kisikova mesta. [1]

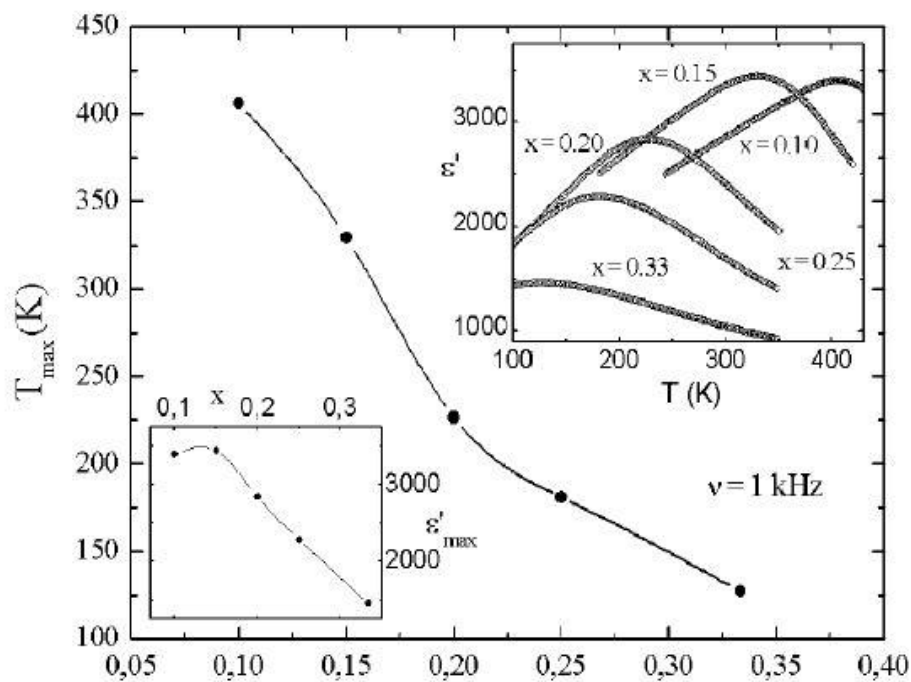
Na sliki 2.6 so predstavljeni difraktogrami keramike $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSrTiO_3$, z različnimi sestavami. Prisotnost uklonov (100), (110), (200), (210) ter (211) kaže, da $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSrTiO_3$, $x=0,10$ do $0,30$, kristalizira v perovskitni fazi. Na vrhu difraktograma je prikazan čisti stroncijev titanat, ki ima kubično osnovno celico, kar je razvidno iz simetrične oblike uklona (200), prikazanega v območju od $2\theta=44^\circ$ do $2\theta=47^\circ$. Na dnu, je prikazan difraktogram $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, iz katerega je razvidno, da ima monoklinsko osnovno celico, kar se kaže v delitvi uklona (200). Pri trdnih raztopinah z deležem stroncijevega titanata od $0,15$ do $0,25$ lahko opazimo, da je uklon (200) skoraj popolnoma simetričen, kot pri STO, kar pomeni, da je za trdne raztopine takšne sestave značilna psevdo-kubična osnovna celica.



Slika 2-6: Difraktogrami keramike $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSrTiO_3$, s sestavami $x=0,10, 0,15, 0,20, 0,25$ in $0,33$. Za primerjavo sta dodana difraktograma $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ in $SrTiO_3$. [3]

Deli difraktogramov v območju od $2\theta=44^\circ$ do $2\theta=47^\circ$ na sliki 2-6 kažejo, da se za vsebnosti stroncijevega titanata $x \leq 0,25$ ukloni pomaknejo k večjim vrednostim, kar je posledica vpljučevanja manjših Sr^{2+} in Ti^{4+} ionov v perovskitno celico. Z višjo vsebnostjo stroncijevega titanata (za $x=0,33$), je vse bolj izrazita distorzija osnovne celice, kar se kaže v cepitvi uklonov, ki pripadajo perovskitni fazi. Za sestavo $x=0,10$ lahko opazimo, da so ukloni perovskitne faze simetrični, kar pomeni, da pride do majhne ortorombične distorzije. Mikrostrukturo z različnimi deleži stroncijevega titanata, predstavljajo submikronska zrna z majhnimi porami, katerih velikost je primerljiva z velikostjo zrn. Mikrostruktura je enakomerna in gosta.

Sestava trdne raztopine izrazito vpliva na dielektrične lastnosti. Z naraščajočo vsebnostjo STO se temperatura, pri kateri doseže dielektričnost maksimum, pomakne k nižjim vrednostim, kar kaže slika 2-7. Trdna raztopina $0,85 K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ se je izkazala kot zanimiv relaksorski material zaradi visoke vrednosti dielektričnosti pri sobni temperaturi, kar je razvidno iz obeh izsekov na sliki 2-7.

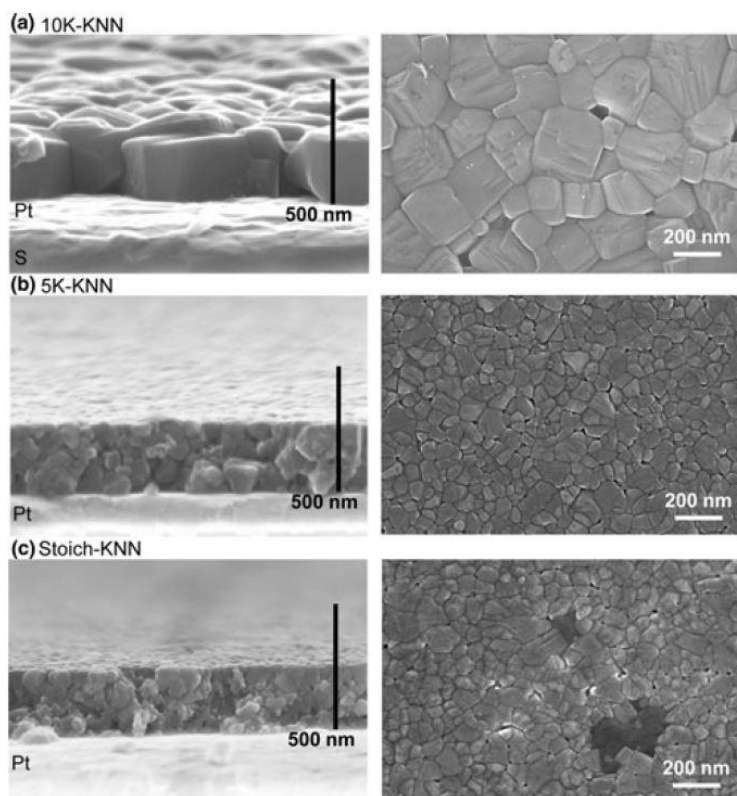


Slika 2-7: Prikaz temperature, pri kateri dielektričnost doseže maksimum, za keramiko $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSrTiO_3$, z različnimi sestavami. V izseku zgoraj, je prikazana temperaturna odvisnost dielektričnosti, v območju od 100 K do 400 K. V spodnjem izseku je prikazana maksimalna vrednost dielektričnosti v odvisnosti od sestave. [3]

2.3.2 Tanke plasti $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

Materiali na osnovi alkalijskih niobatov, ki bi lahko nadomestili kompleksne svinčeve perovskite, so pomembni tudi v obliki tankih plasti. Raziskavam se posveča vse več pozornosti predvsem zaradi vedno večjih potreb po miniaturizaciji komponent v mikroelektroniki in mikromehaniki [1,2]. Na podlagi tega je Kupčeva s sodelavci [5] pripravila tanke plasti $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ s sintezo iz raztopin in raziskala njihovo fazno sestavo, mikrostrukturo ter dielektrične lastnosti. Ugotovila je, da plasti KNN po segrevanju pri temperaturi $T=750\text{ }^\circ\text{C}$, kristalizirajo v perovskitni fazi z (100) preferenčno orientacijo. V plasteh, ki so jih pripravili iz solov z 10 molskimi % prebitka alkalij, je opazila izrazitejšo monoklinsko distorzijo osnovne celice in večje kristalite kot v plasteh, pripravljenih iz stohimetričnih solov ali s 5 molskimi % prebitka alkalij.

Prebitek alkalij bistveno vpliva tudi na mikrostrukturo pripravljenih plasti. Na sliki 2-8 so prikazani FE-SEM posnetki prelomov in površin plasti KNN, pripravljenih iz raztopin z različnimi prebitki. Mikrostrukturo plasti, pripravljenih iz raztopin s stehiometrično sestavo in s prebitkom 5 molskih % alkalij, sestavljajo zrna s povprečno velikostjo okrog 50 nm, plasti, pripravljene iz raztopin z 10 molskimi % prebitka alkalij, pa zrna s povprečno velikostjo okrog 200 nm. Iz posnetkov prelomov plasti prikazanih na sliki 2-6 vidimo, da je mikrostruktura plasti, pripravljenih iz raztopin s 5 molskimi % prebitka kalija, granularna, medtem ko je mikrostruktura plasti, pripravljenih iz sola z 10 molskimi % prebitka alkalij, stebričasta [5].



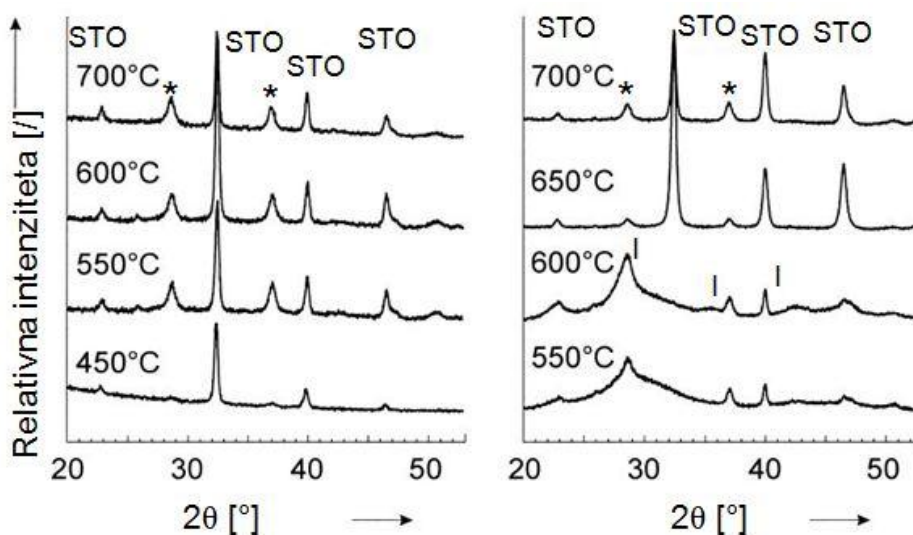
Slika 2-8: FE-SEM posnetki presekov in površin plasti KNN, pripravljenih iz raztopin z a) 10 mol % prebitka K, b) 5 mol % prebitka K in c) iz stehiometričnih raztopin. Plasti so segrevali pri temperaturi $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$. [5]

2.3.3 Tanke plasti $SrTiO_3$

Ključnega pomena pri pripravi tankih plasti sta poznavanje in kontrola morfologije. Hoffmannova s sodelavci [17] je pripravila tanke plasti $SrTiO_3$ (STO) s sintezo iz raztopin, in preučevala vpliv različnih prekurzorjev ter parametrov priprave na njihovo mikrostrukturo. Pripravili so raztopine različnih koncentracij in iz različnih reagentov. Kot vir stroncija so uporabili acetat ali propionat, kot vir titana pa so uporabili titanov tetra-n-butoksid, stabiliziran z acetilacetonom. V primeru uporabe stroncijevega acetata, so kot topilo uporabili 2-metoksietanol, v primeru stroncijevega propionata pa 1-butanol. Spreminjali so prav tako temperaturo pirolize in segrevanja, od 250 °C do 800 °C.

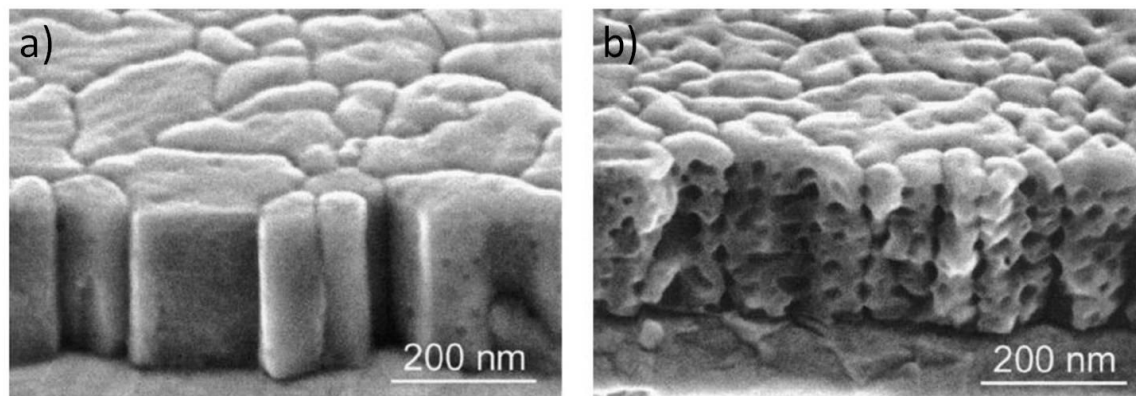
$SrTiO_3$, pripravljen iz propionata, kristalizira v čisto perovskitno fazo pri temperaturi okoli 450 °C, kar je razvidno iz rentgenskih difraktogramov na sliki 2.9 a). Kristalizacija poteče takoj po pirolizi plasti, kar pomeni, da je temperatura kristalizacije enaka temperaturi pirolize.

Za stroncijev titanat, pripravljen iz acetata, je značilno, da poteče kristalizacija v perovskitno fazo preko vmesne faze, ki je stabilna v temperaturnem območju od 550 °C do 650 °C, kar je razvidno iz difraktogramov na sliki 2-9 b). Plast $SrTiO_3$ kristalizira v perovskitni fazi pri temperaturi $T=650$ °C.



Slika 2-9: Difraktogrami plasti $SrTiO_3$ (STO), pripravljenih iz a) Sr-propionata in b) Sr-acetata. *- ukloni podlage, |- vmesna faza. [16]

Mikrostruktura plasti, pripravljenih iz propionatov, ima naključno orientirana zrna, medtem ko je kristalografska usmerjenost plasti pripravljene iz acetata močno odvisna od pogojev segrevanja in koncentracije raztopine. Plasti, katere so pirolizirali in kristalizirali po vseh nanosih, so bile naključno orientirane. Pri plasteh, ki so jih kristalizirali po vsakem posameznem nanosu, je orientacija odvisna od orientacije podlage. Za stebričasto mikrostrukturo STO plasti, pripravljenih iz acetata, je značilno, da imajo preferenčno orientacijo (111), ki jo prevzemajo od (111) usmerjene platinske podlage. Z znižanjem koncentracije raztopine, v območju od 0,3 M do 0,1 M, so znižali poroznost plasti, kot je razvidno iz slike 2-10.

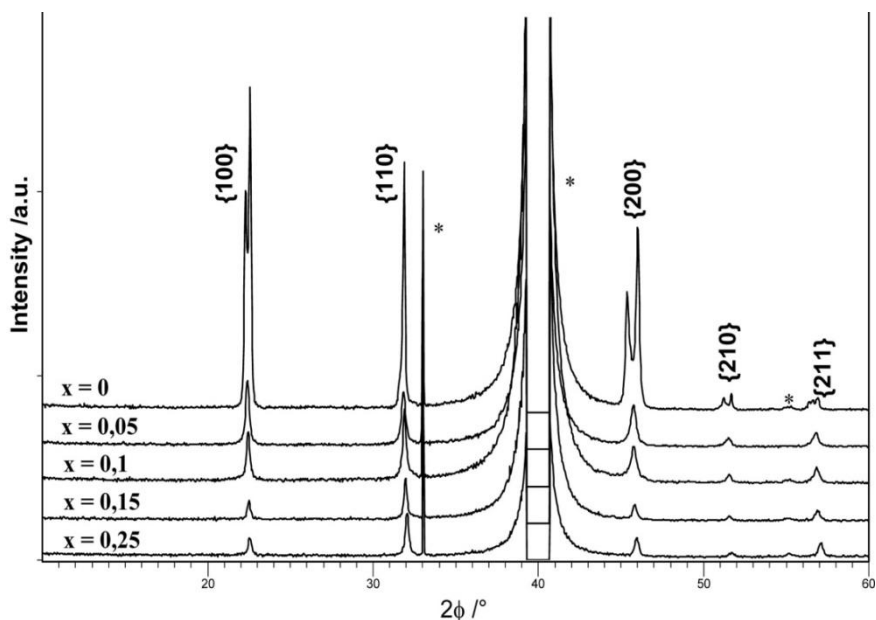


Slika 2-10: FE-SEM posnetki mikrostrukture plasti STO, pripravljenih iz stroncijevega acetata s koncentracijo raztopine a) 0,1 M in b) 0,3 M. [16]

Razvoj mikrostrukture je odvisen od poteka nukleacije. V primeru, ko poteče heterogena nukleacija, nastane stebričasta mikrostruktura, kot se je zgodilo v primeru STO, pripravljenega iz acetata, na sliki 2-10 [17].

2.3.4 Tanke plasti $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - xSrTiO_3$

Kupčeva s sodelavci [18] poroča o pripravi $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - xSrTiO_3$ ($(1-x)KNN-xSTO$) plasti in preučevanju vpliva sestave na lastnosti plasti. Stabilne raztopine različnih sestav ($x=0, 0,5, 0,1, 0,15$ ter $0,25$) so pripravili iz stehiometričnih raztopin ali s prebitkom alkalij. Ugotovili so, da plasti po segrevanju pri temperaturi $T=750\text{ }^\circ\text{C}$ in času $t=5$ min, kristalizirajo v čisti perovskitin fazi, kar je razvidno iz rentgenskih difraktogramov na sliki 2-11. Plasti, pripravljene iz obeh raztopin imajo psevdokubično osnovno celico, kar se vidi iz skoraj popolnoma simetričnih uklonov perovskitne faze. Tako kot pri KNN-STO, pripravljenih s sintezo v trdnem, se tudi tukaj ukloni perovskitne faze z večjo vsebnostjo stroncijevega titanata pomikajo k višjim 2θ vrednostim. To pomeni, da se manjša razdalja med kristaliniimi ravninami (d) ter volumen osnovne celice, kar je posledica vključevanja manjših Sr in Ti ionov v perovskitno strukturo.

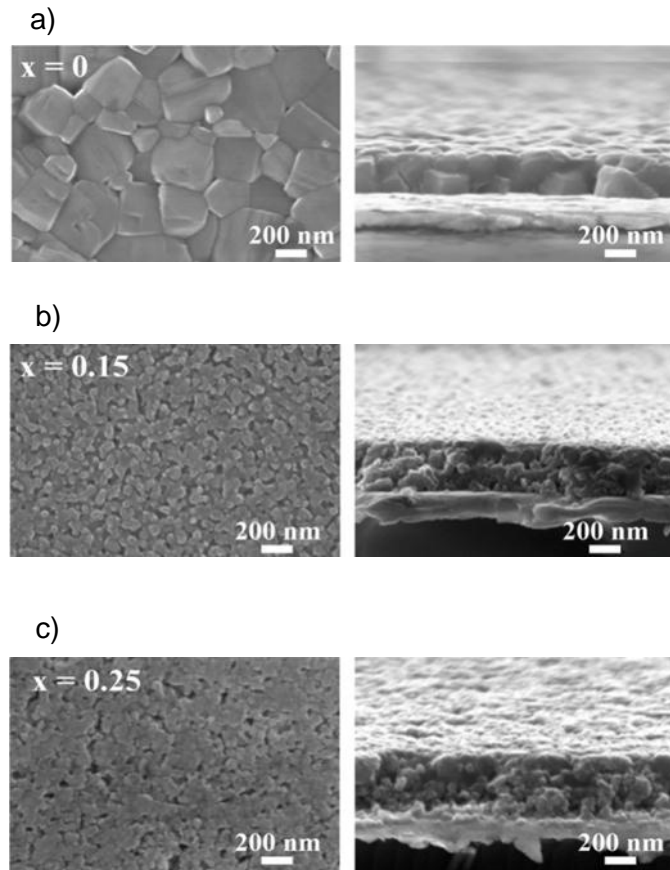


Slika 2-11: Difraktogrami tankih plasti KNN-STO z različnimi sestavami, kjer x pomeni delež $SrTiO_3$ v $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - xSrTiO_3$. [17]

Ugotovili so, da nukleacija plasti KNN poteče po principu homogene nukleacije z manjšim številom tvorjenih jeder. Posledica tega je stebričasta mikrostruktura KNN plasti, katere zrna so enakoosna in velika med 100 nm in 200 nm (slika 2-12 a)). Že zelo majhen dodatek stroncijevega titanata pomembno vpliva na potek nukleacije. Nukleacija KNN-STO plasti poteče po principu homogene nukleacije z večjim številom tvorjenih jeder. Vidimo, da je posledica takšne nukleacije fino zrnata mikrostruktura z majhnimi zrni (slika 2-12 b) in c)). Velikost zrn se z večanjem vsebnosti stroncijevega titanata še manjša. Z večanjem vsebnosti STO ($x=0,1, 0,15$ in $0,25$) postaja mikrostruktura plasti tudi vse bolj porozna. Zrna v plasteh KNN-STO, pripravljenih iz solov s prebitkom alkalij, imajo večja zrna v primerjavi s plastmi, pripravljenimi iz stehiometričnih raztopin.

Dielektrične lastnosti pripravljenih plasti so zelo odvisne od sestave in mikrostrukture plasti. Vrednost dielektričnosti plasti $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - xSrTiO_3$ se z večanjem vsebnosti

stroncijevega titanata manjša. Za plasti s sestavo $x=0$, je vrednost dielektrične konstante 520, medtem ko je za plasti s sestavo $x=0,25$ ta vrednost 140. Tanke plasti imajo podobno temperaturno dielektričnosti kot keramika; z večanjem vsebnosti stroncijevega titanata se temperatura dielektričnega maksimuma pomakne k nižjim vrednostim.



Slika 2-12: FE-SEM posnetki prelomov in površin tankih plasti $(1-x) KNN-x STO$ z različnimi sestavami: a) $x=0$, b) $x=0,15$ in c) $x=0,25$. [18]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Priprava vzorcev

3.1.1 Kemikalije

Kemikalije, ki smo jih uporabljali za sintezo raztopin KNN-STO, so zbrane v tabeli 3-1.

Tabela 3-1: Osnovne karakteristike uporabljenih kemikalij.

Ime	Kemijska formula	Agregatno stanje pri sobni temperaturi	Čistoča (%)	Proizvajalec
Kalijev acetat	$KO_2C_2H_3$ oz KOAc	bel prah	99,+	Sigma-Aldrich
Natrijev acetat	$NaO_2C_2H_3$ oz NaOAc	bel prah	99,50	Fluka
Niobijev etoksid	$Nb(OCH_2CH_3)_5$ oz $Nb(OEt)_5$	brezbarvna tekočina	99,99	H.C. Starck
Titanov propoksid	$Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$	brezbarvna tekočina	99,98	Alfa Aesar
Stroncijev nitrat	$Sr(NO_3)_2$	bel prah	99,97	Alfa Aesar
2-metoksietanol oz. 2-MOE	$CH_3OCH_2CH_2OH$	brezbarvna tekočina	99,3+	Alfa Aesar
Kisik	O_2	plin	/	Messer Slovenija
Dušik	N_2	Plin	99,999	Messer Slovenija

Pri sintezah solov smo uporabljali kalijev acetat $KO_2C_2H_3$, natrijev acetat $NaO_2C_2H_3$, niobijev etoksid $Nb(OEt)_5$, titanov propoksid $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ in stroncijev nitrat $Sr(NO_3)_2$. Kot topilo smo uporabljali 2-metoksietanol $CH_3OCH_2CH_2OH$. Vse kemikalije so bile shranjene v suhi komori.

3.1.2 Laboratorijska oprema za delo v zaščitni atmosferi

Ker smo uporabljali kemikalije, ki so izredno občutljive na vlago, smo jih shranjevali in tehtali v suhi komori z dušikovo atmosfero. Suha komora (angl.: Dry box), prikazana na

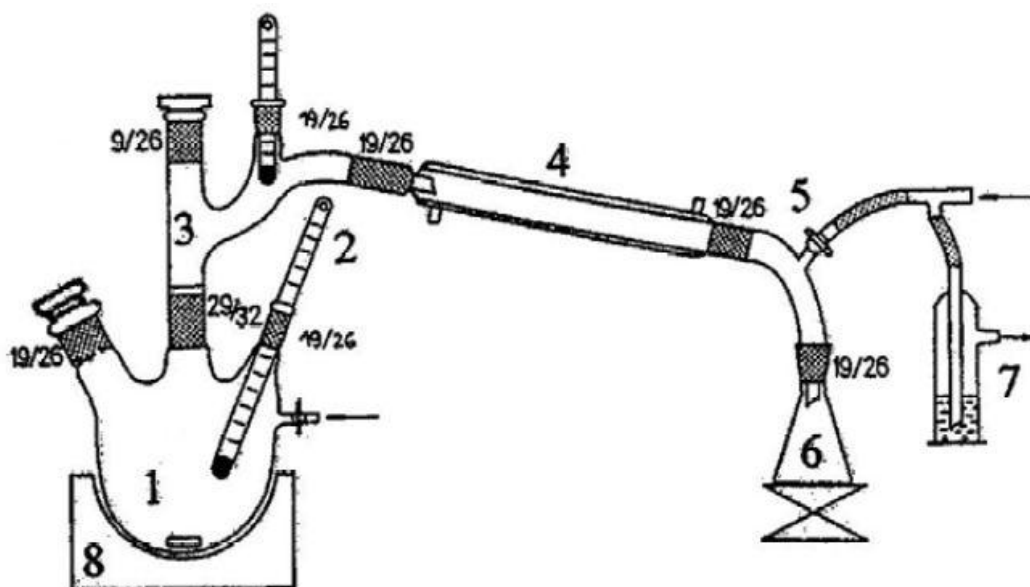
sliki 3-1, omogoča delo v inertni in suhi atmosferi. Uporabljamo jo predvsem alkalijske in zemljoalkalijske spojine in alkoksido kovin prehoda. V komori je vsebnost vlage manjša od 20 ppm.



Slika 3-1: Suha komora. [18]

Po končanem tehtanju in raztapljanju smo bučko iz suhe komore prenesli v Schlenkovo aparaturo, ki je prikazana na sliki 3-2. Schlenkovo aparaturo uporabljamo za izvedbo reakcij v zaščitni atmosferi, v našem primeru je bil to dušik. Za segrevanje smo uporabili kaloto z magnetnim mešalom.

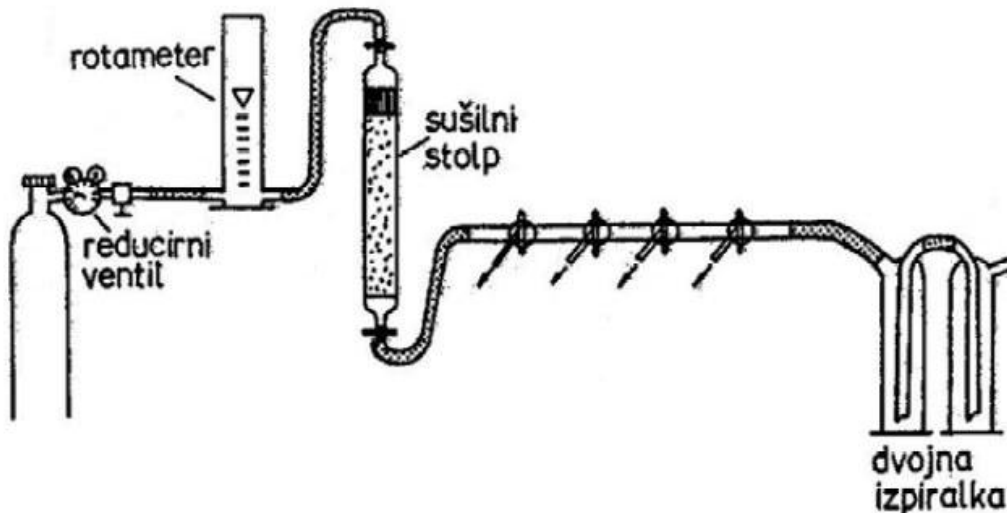
Da smo izpodrinili zrak iz aparature, smo pred segrevanjem celoten sistem prepihovali s suhim dušikom. Med prepihanjem smo reakcijsko zmes mešali z magnetnim mešalom, (~250 obr/min).



Slika 3-2: Shema aparature za izvedbo reakcij v zaščitni atmosferi. Aparaturo sestavlja: 1-bučka z okroglim dnom z obrusi in ventilom za uvajanje plina, 2-nastavek za merjenje temperature, 3-Claisenov

nastavek s termometrom, 4-vodni hladilnik, 5-podaljšek za hladilnik z ventilom za uvajanje plina, 6-destilacijska predložka, 7-izpiralka in 8-električna kalota z magnetnim mešalom. [20]

Atmosfera suhega dušika smo med izvajanjem reakcij v aparaturi vzdrževali z razdelilno pipo za dušik in dvojno izpiralko, kar je prikazano na sliki 3-3.

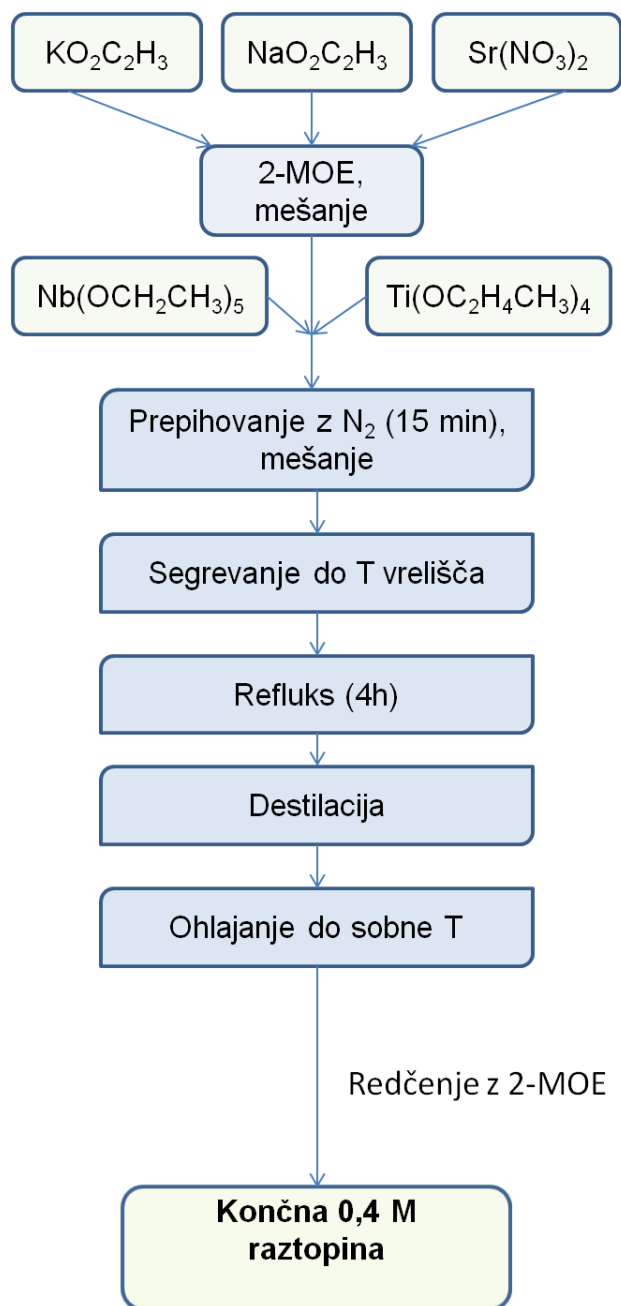


Slika 3-3: Razdelilna pipa za uvajanje dušika. [20]

3.2 Sinteza raztopine $0,85 K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ (KNN-STO)

V okviru diplomske naloge smo sintetizirali raztopino za pripravo tankih plasti $0,85 K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ (KNN-STO), po postopku, prikazanem na sliki 3-4. Maso reagentov smo preračunali glede na koncentracijo in volumen raztopine, velikost šarže je bila 20 mmol.

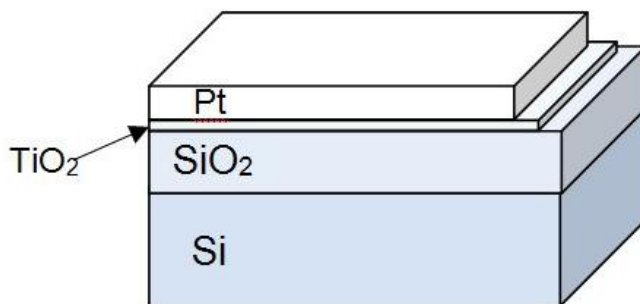
V ladjico smo zatehtali potrebno količino natrijevega acetata, ki smo ga kvantitativno prenesli v 100 mL okroglo bučko, ladjico smo splaknili z nekaj mL 2-MOE. Enako smo storili tudi s kalijevim acetatom. Zmes smo mešali 5 min z magnetnim mešalom in nato dodali stroncijev nitrat. V eno čašo smo zatehtali titanov propoksid in dodali nekaj ml 2-MOE, podobno smo v drugo čašo zatehtali niobijev etoksid. Zmešali smo oba tekoča reagenta in ju prelili v bučko ter splaknili čaši s topilom. Celotni volumen topila je bil 60 mL. Zaprto bučko smo prenesli v digestorij in jo vstavili v aparaturo za izvedbo reakcij v zaščitni atmosferi (Schlenkova aparatura). Med 15-min preprihovanjem aparature z dušikom smo zmes mešali z magnetnim mešalom s hitrostjo 250 obr/min. Raztopino smo počasi segrevali do temperature refluxa, ki je bila med $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, katerega smo vzdrževali 4 h. Po končanem refluxu smo pri $(4-8)\text{ }^{\circ}\text{C}$ višji temperaturi oddestilirali hlapne stranske produkte. Raztopino smo postopoma ohladili do sobne temperature. Izmerili smo volumen dobljene raztopine ter po potrebi razredčili z 2-MOE, da smo dobili 50 mL $0,4\text{ M}$ raztopine. Raztopine smo hranili v hladilniku.



Slika 3-4: Shematski prikaz priprave raztopine KNN-STO.

3.3 Priprava tankih plasti

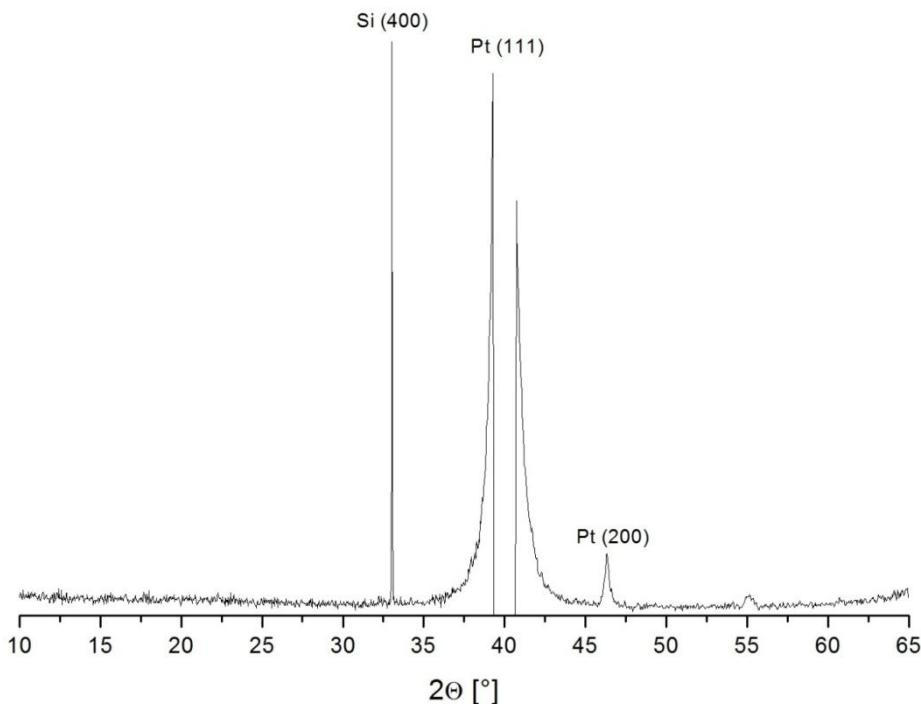
Raztopine smo nanašali na platinizirane silicijeve podlage Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si (Aixacct, Aachen, Nemčija) z dimenzijami 15 mm x 15 mm x 0,5 mm. Shematski prerez podlage je prikazan na sliki 3-5. Osnova je Si z orientacijo vzdolž ravnine (100), na katerem je 450 nm debela plast SiO₂. Sledi plast približno 10 nm debela plast TiO₂, na kateri je 100 nm debela plast Pt, ki je izrazito (111)-usmerjena.



Slika 3-5 Prikaz prereza podlage.

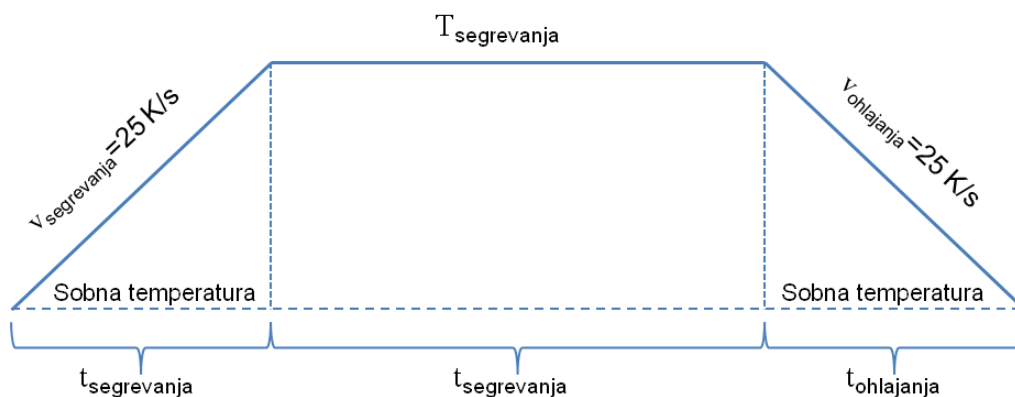
Difraktogram podlage, posnet s sevanjem $Cu K_{\alpha}$, je prikazan na sliki 3-6. Na difraktogramu vidimo močan uklon Si (400) pri kotu $2\theta = 33^\circ$ ter močen uklon, ki pripada Pt (111), v območju od $2\theta = 39^\circ$ do 41° . Pri kotu $2\theta = 46,3^\circ$ se pojavi manjši uklon Pt (200) ter uklon pri kotu $2\theta = 55^\circ$, ki pripada neznani fazi.

V nadaljevanju bomo uklone, ki pripadajo podlagi, označevali z znakom *.



Slika 3-6: Difraktogram platinizirane silicijeve podlage.

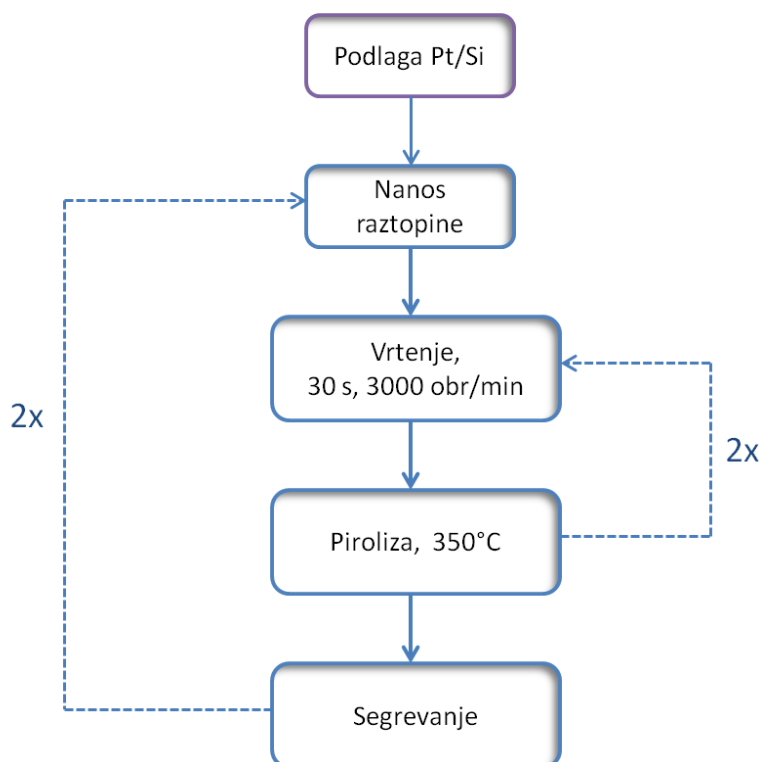
Prva stopnja priprave tankih plasti je bila nanašanje raztopine na podlago z metodo vrtenja. Raztopine smo na podlago nanegli z injekcijsko brizgalko, na katero je bil nameščen $0,2 \mu m$ filter. Zatem smo vzorce vrteli 30 s s hitrostjo vrtenja 3000 obr/min. Vzorec smo segrevali 5 min na grelni plošči pri temperaturi pirolize $T_p = 350^\circ C$. Po pirolizi smo vzorec položili na kovinsko ploščico za približno 30 s, da se je ohladil do sobne temperature. Segrevanje pri višjih temperaturah smo izvajali v peči za hitro žganje (MILA-5000, Ulvac-Riko) v atmosferi kisika s hitrostjo segrevanja in ohlajanja 25 K/s. Program segrevanja je prikazan na sliki 3-7.



Slika 3-7: Program segrevanja v peči za hitro žganje.

Dvostopenjsko segrevanje

Po drugem nanosu in pirolizi smo plasti segrevali v peči za hitro žganje pri temperaturah 500 °C, 600 °C in 700 °C in pri časih 0 min, 5 min ter 15 min. Zatem smo po enakem postopku še dvakrat nanесли raztopino in ponovili stopnji pirolize in žganje. Shema dvostopenjskega segrevanja je prikazana na sliki 3-8. V nadaljevanju bomo plasti, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem, krajše zapisali kot npr. 2 x 500 °C, 0 min, kar pomeni segrevanje po drugem in četrtem nanosu pri 500 °C in 0 min.



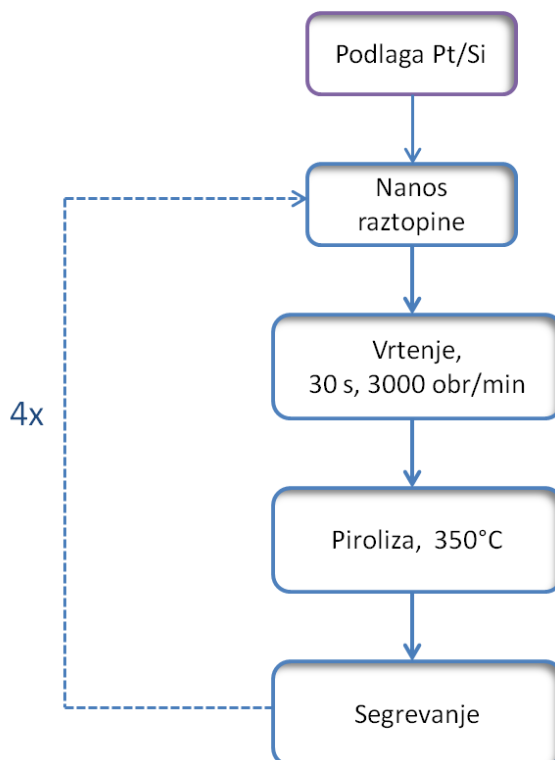
Slika 3-8: Shema dvostopenjskega segrevanja.

Štiristopenjsko segrevanje

Pri štiristopenjskem segrevanju smo postopek nanosa, pirolize in segrevanja ponovili štirikrat. Plasti smo segrevali po vsakem nanosu plasti in pirolizi tako, da smo prve tri plasti segrevali pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ oziroma $650\text{ }^\circ\text{C}$ ter časih $t=1\text{ min}$, 2 min oziroma 5 min . Zadnjo plast smo segrevali pri isti temperaturi vendar različnih časih, t.j. 5 min , 15 min ter 30 min . V nadaljevanju bomo vzorce, ki smo jih pripravili s štiristopenjskih segrevanjem, na kratko označevali kot npr. $650\text{ }^\circ\text{C}$, $3 \times 5 + 1 \times 15$. To označuje vzorec, ki smo ga žgali po prvem, drugem in tretjem nanosu 5 min in $650\text{ }^\circ\text{C}$, ter po zadnjem nanosu 15 min pri isti temperaturi. Shema štiristopenjskega segrevanja je prikazana na sliki 3-9.

Segrevanje plasti pripravljenih iz raztopin različnih koncentracij

Pri plasteh, ki smo jih pripravili iz raztopin z različnimi koncentracijami, smo postopek pirolize in segrevanja ponovili po vsakem nanosu raztopne. Plasti smo pripravili iz 0.4 M , 0.2 M in 0.1 M raztopine. Želeli smo ohraniti debelino plasti ($\sim 220\text{ nm}$), zato smo plasti iz 0.2 M raztopine pripravili iz osmih nanosov, katerim je vedno sledil postopek pirolize in segrevanja. Plasti pripravljene iz 0.1 M raztopine sestavlja šestnajst nanosov raztopine, katerim je sledila piroliza in segrevanje po vsakem posameznem nanosu. Vzorec pripravljen iz 0.4 M raztopine smo označili kot $3 \times 1 + 1 \times 5\text{ min}$, vzorec pripravljen iz 0.2 M raztopine kot $7 \times 1 + 1 \times 5\text{ min}$ ter vzorec pripravljen iz 0.1 M raztopine kot $15 \times 1 + 1 \times 5\text{ min}$.



Slika 3-9: Shema štiristopenjskega segrevanja.

3.4 Karakterizacija vzorcev

3.4.1 Metode termične analize

Termično analizo sestavlja skupina metod, s katerimi zasledujemo spremembe fizikalnih in kemijskih lastnosti materiala ter njegovih vmesnih produktov v odvisnosti od temperature in časa. Preiskovana snov je podvržena izbranemu temperaturnemu programu, pri katerem se temperatura s časom spreminja ali pa je konstanta. Analize lahko potekajo v različnih atmosferah, kot so inertna, redukcijska in oksidacijska, ali pa v vakuumu. Med metode sodijo termogravimetrija (TG), derivativna termogravimetrija (DTG), diferenčna termična analiza (DTA), diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in analiza razpadnih plinskih produktov (EGA) [21].

Termogravimetrija in derivativna termogravimetrija

Termogravimetrija (TG) je ena od osnovnih metod termične analize, s katero določimo spremembo mase vzorca v odvisnosti od temperature ali in/ali časa. Uporabljamo občutljivo termotehniko, ki nam omogoča kontinuirno meritev mase vzorca kot funkcijo temperature oz časa. Rezultat analize je termogravimetrična krivulja, ki nam prikazuje spremembo mase vzorca v odvisnosti od temperature in/ali časa v izbrani atmosferi [22].

Derivativno termogravimetrična (DTG) krivulja je odvod TG-krivulje po času, ki nam podaja hitrost izgube mase v odvisnosti od temperature ali časa. Površina pod krivuljo je proporcionalna izgubi mase vzorca. Z uporabo DTG krivulje lahko določimo temperaturo, pri kateri je bila hitrost spremembe mase vzorca največja, kar se na DTG krivulji kaže kot minimum.

Diferenčna termična analiza

Diferenčna termična analiza (DTA) je dinamična metoda s katero zasledujemo toplotne pojave pri segrevanju ali ohlajanju vzorcev. Pri tem merimo razliko med temperaturo vzorca in temperaturo termično inertnega materiala oz reference. Temperaturno razliko lahko merimo kot funkcijo temperature ali časa. Površina pod DTA krivuljo je sorazmerna količini sproščene oziroma porabljene toplote.

Fizikalne spremembe, ki jih zaznamo z diferenčno termično analizo so fazni prehodi, spremembe strukture, taljenje, izparevanje, adsorbcija in desorbcija. Med kemijske spremembe sodijo oksidacija, redukcija, dehidracija, razkroj, reakcije v trdnem, reakcije v talini in reakcije s plinsko fazo.

Analiza plinskih produktov termičnega razpada

Med termičnim razpadom vzorca lahko analiziramo razpadne plinske produkte, kar ima več prednosti: prihranek časa, vzorca, večja primerljivost rezultatov in razumevanje poteka razpada. Obstaja več metod analize razpadnih plinskih produktov (EGA- angl. Evolved Gas Analysis), kot so na primer infrardeča spektroskopija, masna spektroskopija ali merjenje prevodnosti plinov. S posameznimi metodami EGA lahko določimo vrsto plinskih produktov termičnega razpada [23].

Termogravimetrično, derivativno termogravimetrično, diferenčno termično analizo ter analizo razpadnih plinskih produktov, smo na Odseku za elektronsko keramiko Instituta

"Jožef Stefan" opravili z aparaturo za simultano termično analizo STA 409C (Netzsch), sklopljeno z kvadropolnim masnim spektrometrom Thermostar (Balzers). Snemanje je potekalo v temperaturnem območju od 25 °C do 750 °C s segrevalno hitrostjo 10 K/min v pretoku zraka. Uporabljali smo standardna lončka Pt/Rh, referenčni lonček je bil prazen. Zatehte so bile približno 50 mg.

Neposredno pred analizo smo ~2 mL raztopine sušili v čaši pri temperaturi 60°C do konstantne mase. Nato smo vzorec uprašili v ahatni terilnici in ga ponovno sušili pri isti temperaturi, 1 h. Do analize smo vzorec hranili v eksikatorju. Rezultate smo analizirali s programom NETZSCH Proteus – Thermal Analysis – Version 4.8.2., krivulje smo zbrali v programu OriginPro 8.

3.4.2 Rentgenska analiza

Rentgenska praškovna analiza (angl.: X-ray diffraction) je omogoča kvalitativno in kvantitativno fazno analizo kristaliničnih materialov. Pri tem na vzorec posvetimo z rentgensko svetlobo (primarnim žarkom) in merimo intenziteto rentgenske svetlobe, ki se na vzorcu sipa oziroma uklanja v različnih smereh.

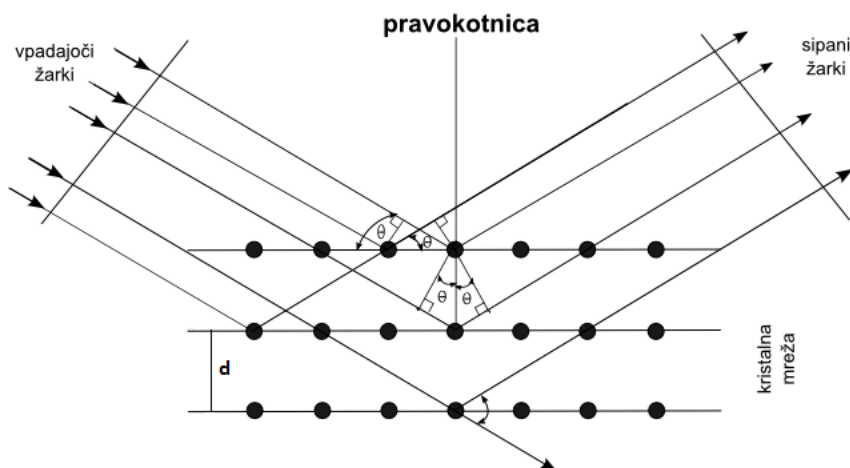
Če je vzorec *monokristal*, uklonsko sliko predstavljajo dobro definirani interferenčni maksimumi v določenih smereh v prostoru. To se zgodi zaradi periodične zgradbe kristalov, kjer je dolžina periode primerljiva valovni dolžini rentgenske svetlobe. Če je vzorec *polikristaliničen*, se uklonske slike posameznih kristalitov prekrijejo in zaradi tega izgubimo del informacije tako o legah uklonov kot o njihovih intenzitetah.

Metodo uporabljamo predvsem za identifikacijo snovi oziroma za kvalitativno fazno analizo, pri čemer uporabimo kot bazo podatkov zbirko difraktogramov znanih čistih snovi. Pri kvantitativni fazni analizi določimo masne deleže posameznih faz v vzorcu.

Rentgenska praškovna difrakcija upošteva Braggov zakon, ki temelji na predpostavki sipanja rentgenske svetlobe na kristalnih ravninah (slika 3-10):

$$N\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

kjer je N naravno število, λ valovna dolžina rentgenske svetlobe [nm], d_{hkl} mrežna razdalja skupine ravnin, definirane z Millerjevimi indeksi [nm] in θ difrakcijski kot [°] [24].



Slika 3-10: Skica pojava interference na kristalografskih ravninah, iz katere izhaja Braggova enačba. [25]

Difraktograme tankih plasti in prašnih vzorcev po termični analizi smo posneli na Kemijskem inštitutu z aparaturo X'Pert PRO MPD z detektorjem Xcelerator in z izvorom svetlobe CuK_{α} ($\lambda = 0,15406$ nm). Korak snemanja je bil $0,034^{\circ}$, čas na korak 100 s in območje uklonskega kota $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 39,3^{\circ}$ in $40,7^{\circ} \leq 2\theta \leq 65^{\circ}$. Difraktograme smo analizirali s programom X'pert Highscore, Version 2.1b. Lege in intenzitete uklonov smo primerjali s standardi iz baze podatkov PDF (Powder Diffraction Data). Rentgenske spektre smo zbrali v programu OriginPro 8.

3.4.3 Mikrostrukturna analiza

Vrstična elektronska mikroskopija

Vrstični elektronski mikroskop (scanning electron microscope, SEM) je mikroskop, pri katerem s pomočjo elektronskega curka raziskujemo površino preiskovalnega vzorca.

SEM odlikuje visoka ločljivost in globinska ostrina. Z njim lahko opazujemo različne materiale, tako anorganske kot organske.

Interakcija med elektronskim curkom in trdno snovjo privede do različnih pojavov kot so, nastanek povratno sipanih, sekundarnih ter Augerjevih elektronov in elektromagnetnega valovanja v rentgenskem in vidnem delu spektra. Sliko lahko zajamemo s sekundarnimi elektroni ali s povratno sipanimi elektroni. S prvimi dobimo predvsem informacijo o topografiji vzorca (mikrostruktura, velikost, oblika zrn ali delcev), z drugimi pa informacijo o povprečnem vrstnem številu atomov v preiskovanem volumnu vzorca. Kemijsko sestavo preiskovanega materiala določamo z energijsko (angl.: EDXS) ali valovno disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (angl.: WDXS) [26].

Mikrostrukturo površin vzorcev smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo, JSM 7600F, v Centru za elektronsko mikroskopijo na Inštitutu "Jožef Stefan".

Mikroskop na atomsko silo

Mikroskop na atomsko silo (angl. Atomic Force Microscope - AFM) ima zelo preprost princip delovanja. Zasnovan je na drsenju zelo ostre in mikroskopsko majhne merilne igle po površini preiskovanega vzorca. Topografijo površine določamo z merjenjem vertikalnih odmikov igle zaradi sil med površino in iglo.

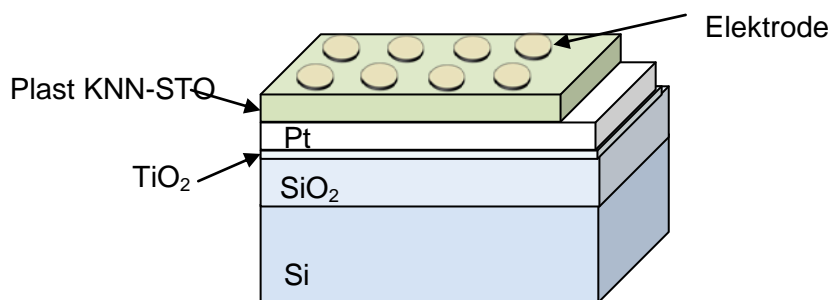
Mikroskop omogoča velik nabor tehnik slikanja površin. Običajno za trde površine uporabljamo kontaktno tehniko slikanja, ko sta igla in površina v tesnem stiku. Za mehkejše površine uporabljamo »tapping mode« način, pri katerem igla resonančno vibrira v smeri pravokotno na površino. Ob rahlem stiku s površino se amplituda nihanja igle zmanjša, kar uporabimo kot kontrolni signal pri slikanju površin.

Poleg slikanja površin mikroskop AFM uporabljamo kot merilnik sil med mikroskopsko majhnimi delci in površinami, tudi v prisotnosti tekočine [27].

Površino vzorcev smo opazovali z mikroskopom na atomsko silo, MFP-3D, Asylum Research, na Odseku za elektronsko keramiko, na Institutu »Jožef Stefan«. Uporabljali smo kontaktni način slikanja. Posneli smo dve različni fotografiji, v načinu »height« in »deflection«. Določili smo tudi hrapavost RMS, ki je srednja vrednost kvadrata višine (angl: Root Mean Square) in omogoča karakterizacijo površine, tako, da na površini materiala opiše spremembo višine okrog povprečne vrednosti višine.

Dielektrične lastnosti v odvisnosti od frekvence in temperature

Na očiščeno površino tankih plasti smo skozi senčno masko napršili elektrode Cr/Au premera 0,4 mm in debeline ~150 nm. Za sklenitev električnega tokokroga potrebujemo še drugo elektrodo, ki je bila v našem primeru platina. Za dostop do nje, smo morali odjedkati rob vzorca. Kot jedkalo smo uporabili raztopino 95 mL destilirane vode, 5 mL HCl in 5 mL HF. Shema preseka tankih plasti z nanesenimi elektrodami je prikazana na sliki 3-11.



Slika 3-11: Shema preseka plasti z zgornjo (Cr/Au) elektrodo in spodnjo (Pt) elektrodo.

Kapacitivnost in dielektrične izgube v odvisnosti od frekvence smo merili z računalniško krmiljeno opremo (LabVIEW 7.1), sestavljeno iz nizkotemperaturne celice (MMR, ZDA) in impedančnega analizatorja HP 4284A (Agilent, ZDA), na Odseku za elektronsko keramiko Instituta Jožef Stefan. Amplituda vzbujajoče AC napetosti je bila 50 mV. Meritve smo

izvajali v območju frekvenc od 100 Hz do 100 kHz in v temperaturnem območju med 400 K in 100 K. Vse temperaturno odvisne meritve so potekale v vakuumu.

Dielektričnost ϵ smo izračunali po enačbi 2.2:

$$\epsilon = \frac{C \cdot h}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (2.2)$$

kjer je C – kapacitivnost (F),

h – debelina plasti (m),

ϵ_0 – dielektrična konstanta v vakuumu ($8,85 \cdot 10^{-12}$ A s/(V m)),

S – površina elektrode (m²).

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

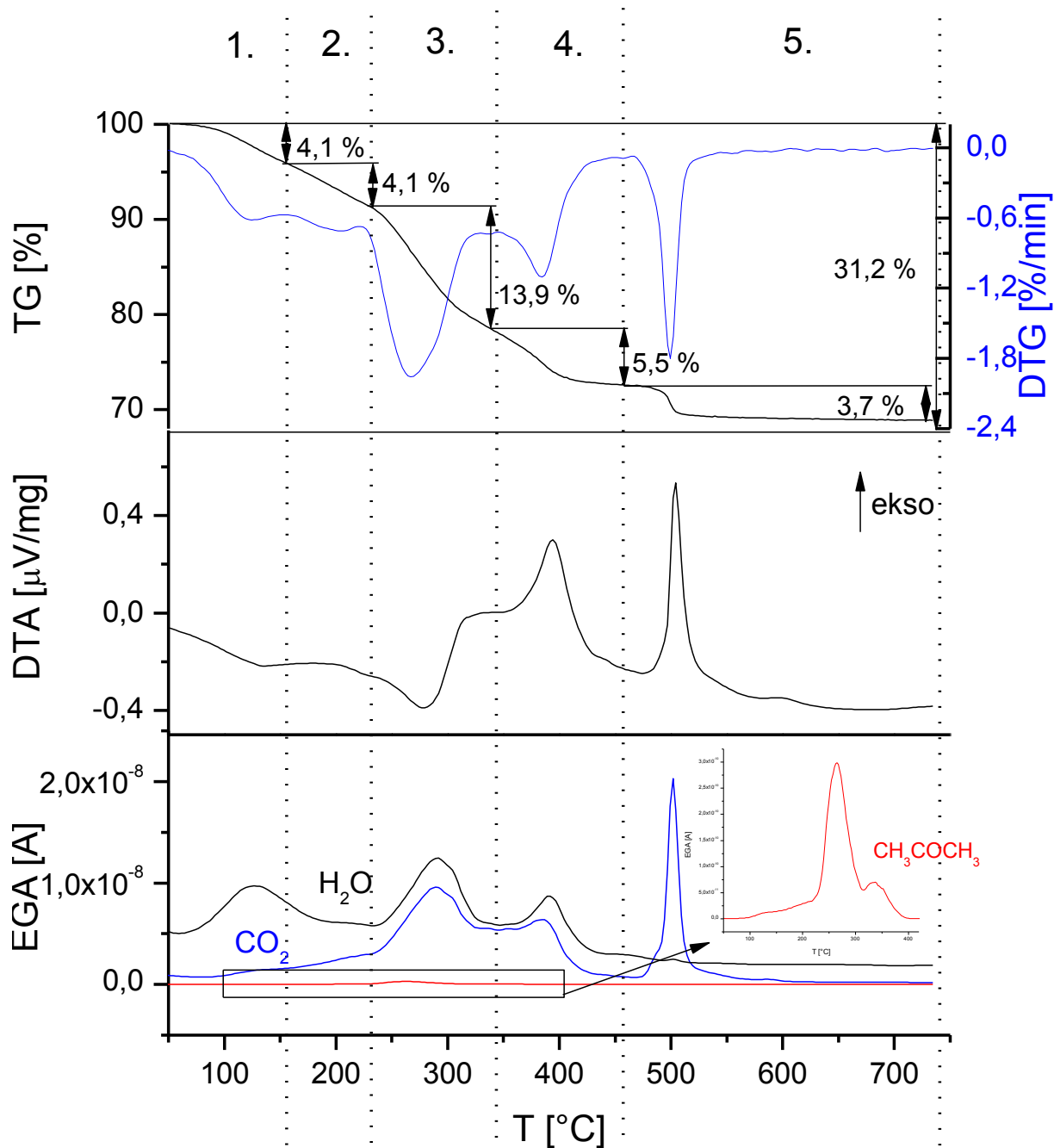
4.1 Termični razpad sušene raztopine KNN-STO

Pred termično analizo smo KNN-STO raztopino sušili pri temperaturi, $T=60\text{ }^\circ\text{C}$, kot smo opisali v eksperimentalnem delu (podpoglavje 3.4.1). Sušena raztopina vsebuje okso, nitratne, alkoksidne (etoksidne, propoksidne) in acetatne skupine in jo lahko opišemo s splošno formulo $((K_{0,5}Na_{0,5})_{0,85}Sr_{0,15})(Nb_{0,85}Ti_{0,15})O_x(NO_3)_y(OR)_z(OAc)_w$, kjer je $R = -C_2H_4-O-CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7$. Z metodami termične analize (TG, DTG, DTA, EGA) smo zasledovali termični razpad in kristalizacijo sušene raztopine v zraku do temperature $T=750\text{ }^\circ\text{C}$.

Termoanalizne krivulje sušene raztopine so prikazane na sliki 4-1. V celotnem temperaturnem območju vzorec izgubi 31,2 % mase. Iz termogravimetrične krivulje je razvidno, da vzorec pri segrevanju izgublja maso v petih stopnjah: od sobne temperature do približno $160\text{ }^\circ\text{C}$ vzorec izgubi 4,1 % mase, od $(160 - 230)\text{ }^\circ\text{C}$ 4,1 %, od $(230 - 345)\text{ }^\circ\text{C}$ 13,9 %, od $(345 - 460)\text{ }^\circ\text{C}$ 5,5 % mase in od $(460 - 740)\text{ }^\circ\text{C}$ še 3,7 % začetne mase.

Posamezne stopnje izgube mase spremlja vrsta DTA-odklonov, katerih ekstremi sovpadajo z ekstremi DTG- in EGA-krivulj: širok, šibak endotermni odklon z minimumom pri $134\text{ }^\circ\text{C}$, endotermni odklon z minimumom pri $279\text{ }^\circ\text{C}$, zelo šibak eksotermni odklon pri $317\text{ }^\circ\text{C}$, močan eksotermni odklon z vrhom pri $394\text{ }^\circ\text{C}$ ter izrazit eksotermni odklon pri $504\text{ }^\circ\text{C}$.

Z EGA-analizo smo spremljali signale vode ($m/e^+ = 18$), ogljikovega dioksida ($m/e^+ = 44$) in acetona ($m/e^+ = 58$). Za prvi dve stopnji izgube mase (od sobne temperature do $230\text{ }^\circ\text{C}$) je značilno predvsem izhajanje H_2O . Od $230\text{ }^\circ\text{C}$ do $460\text{ }^\circ\text{C}$ izhajata sočasno H_2O in CO_2 v dveh stopnjah: prva ima na EGA-krivuljah maksimum pri $290\text{ }^\circ\text{C}$, druga pri $390\text{ }^\circ\text{C}$. V območju od $460\text{ }^\circ\text{C}$ do $740\text{ }^\circ\text{C}$ izhaja CO_2 z maksimumom pri $500\text{ }^\circ\text{C}$. Poleg tega v območju med $200\text{ }^\circ\text{C}$ in $400\text{ }^\circ\text{C}$ zaznamo tudi izhajanje manjše količine acetona.



Slika 4-1: TG-, DTG-, DTA- in EGA-krivulje sušenega sola KNN-STO.

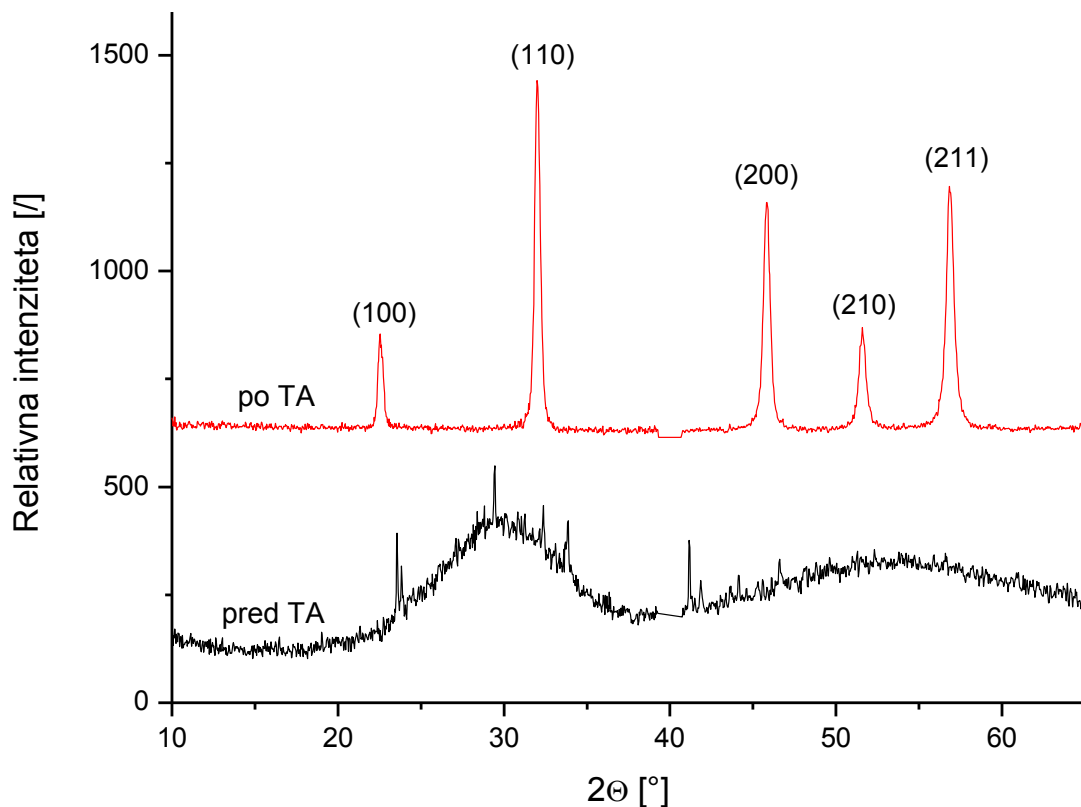
V prvi stopnji termičnega razpada vzorca od sobne temperature do približno 230 °C, kjer zaznamo endotermni proces, gre za izhajanje adsorbirane vode in pa verjetno preostalega topila.

V območju od (230 – 460) °C v dveh stopnjah izhajata H_2O in CO_2 , ki sta posledica termične oksidacije organskih skupin [27]. V tem območju zaznamo izhajanje acetona, kar je najverjetneje posledica razpada acetatnih skupin, kot je prikazano na primeru reakcije termičnega razpada natrijevega acetata :



Eksotermna odklona, pri temperaturah $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$ in $600\text{ }^\circ\text{C}$, sta posledici razpada preostalih karbonatnih skupin, ki so posledica razpada acetatnih skupin ter najverjetneje tudi kristalizacije. Eksotermen odklon, pri temperaturi $T=500\text{ }^\circ\text{C}$, kot posledica kristalizacije, je bil opažen v tankih plasteh KNN [27, 28].

Glede na rentgensko difrakcijsko analizo je vzorec po sušenju pretežno amorfno (slika 4-2), je pa v difraktogramu prisotnih nekaj šibkih uklonov, najmočnejši pri uklonskih kotih $2\theta=24\text{ }^\circ$, 29 ° , 33 ° , 34 ° in 41 ° , katerih nismo uspeli identificirati. V difraktogramu prahu po termični analizi smo zaznali samo uklone perovskitne faze [3], kar nakazuje da je eksotermen DTA-odklon pri $504\text{ }^\circ\text{C}$ posledica kristalizacije perovskitne faze.



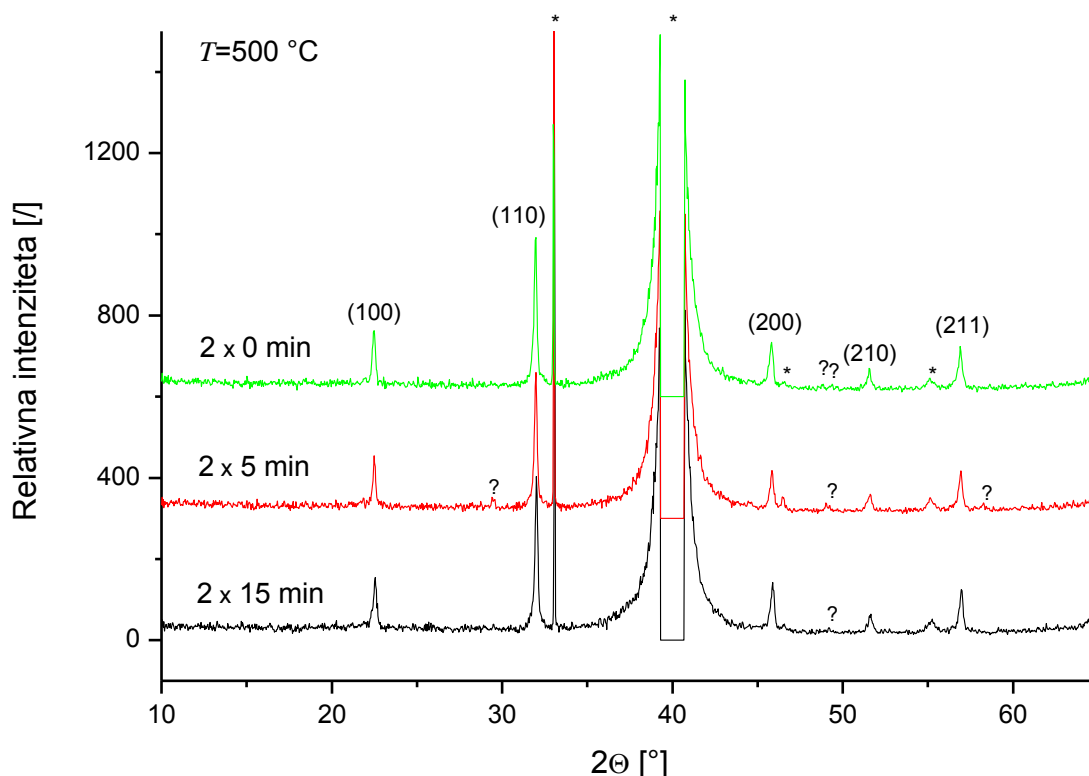
Slika 4-2: XRD-difraktograma raztopine KNN-STO, sušene pri temperaturi $T=60\text{ }^\circ\text{C}$, pred in po termični analizi (TA) v atmosferi zraka. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30, 31].

4.2 Tanke plasti KNN-STO, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem

Tanke plasti KNN-STO na platiniziranih silicijevih podlagah smo segrevali pri različnih temperaturah in časih. Kot smo opisali v eksperimentalnem delu (poglavje 3.3), je nanosu sledila piroliza, segrevanje pa je potekalo z dvostopenjskim ali štiristopenjskim postopkom segrevanja. Plasti, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem, smo pripravili pri temperaturah $T=500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ in $700\text{ }^\circ\text{C}$ in različnih časih, $t=0\text{ min}$, 5 min ter 15 min .

4.2.1 Fazna sestava

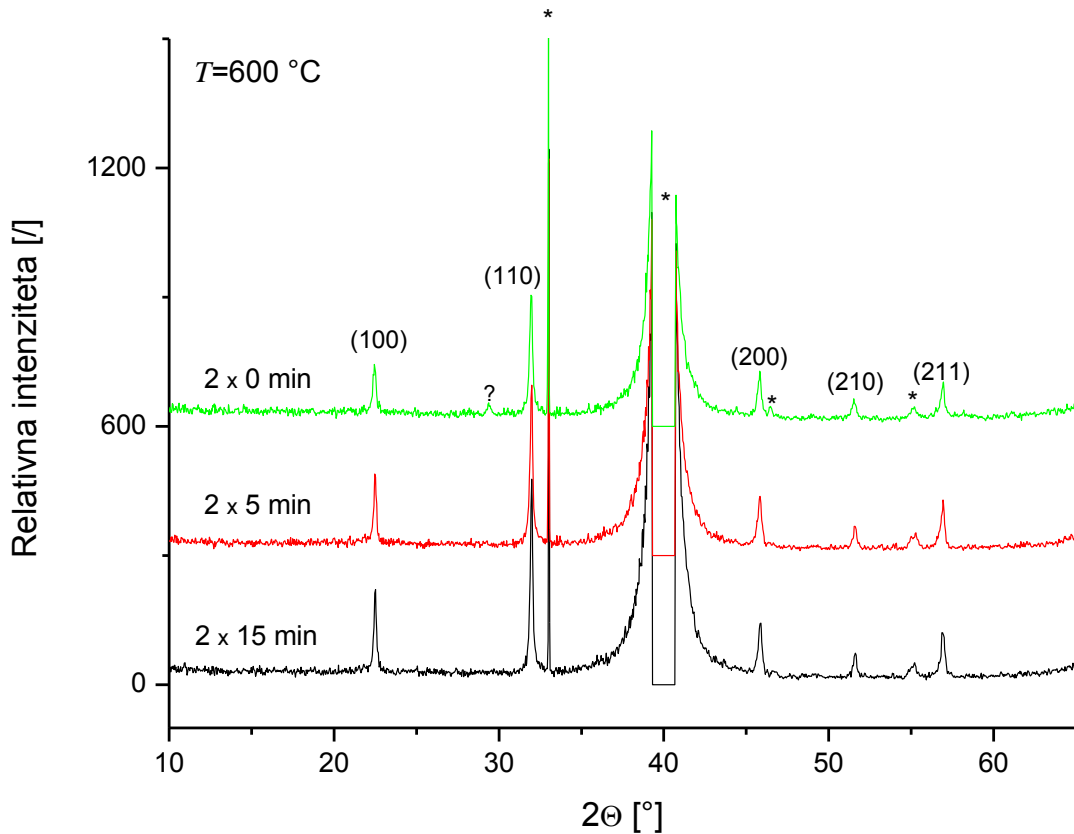
Na sliki 4-3 so prikazani rentgenski difraktogrami teh plasti, pripravljenih pri temperaturi $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ in časih $t=0\text{ min}$, 5 min ter 15 min . V difraktogramih vseh vzorcev sta prisotna močna uklona Pt (111) in Si (400) ter šibkejši ukloni, označeni z znakom *, katere lahko pripišemo platiniziranemu siliciju (glej poglavje 3.3, slika 3-6). Prav tako so v vseh treh difraktogramih prisotni tudi ukloni, ki pripadajo ravninam (100), (200), (210) ter (211) perovskitne faze [3]. Ker ne opazimo cepitve uklonov, predvidevamo, da imajo perovskitne KNN-STO plasti pseudo-kubično osnovno celico, kar se ujema z literaturnimi podatki [14]. Iz literature je znano, da ima čisti KNN monoklinsko strukturo, medtem ko je STO kubičen. Dodatek STO zmanjšuje monoklinsko distorzijo in daje KNN-STO pseudo-kubično strukturo (podpoglavje 2.3.1) [3].



Slika 4-3: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ in časih $t=2\times 0\text{ min}$, $2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30, 31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.

V difraktogramih vseh treh vzorcev so poleg uklonov perovskitne faze prisotni tudi ukloni, katerih nismo uspeli identificirati in smo jih označili z znakom ?. V difraktogramu vzorca $2\times 0\text{ min}$ sta prisotna dva šibka neznana uklona pri uklonskih kotih $2\theta=48,5^\circ$ in $2\theta=49,5^\circ$. Slednjega lahko opazimo tudi pri vzorcu $2\times 5\text{ min}$, poleg tega sta prisotna tudi uklona pri uklonskih kotih $2\theta=29,5^\circ$ in $2\theta=58,5^\circ$. V difraktogramu vzorca $2\times 15\text{ min}$ opazimo šibek uklon neidentificirane faze pri kotu $2\theta=49,5^\circ$.

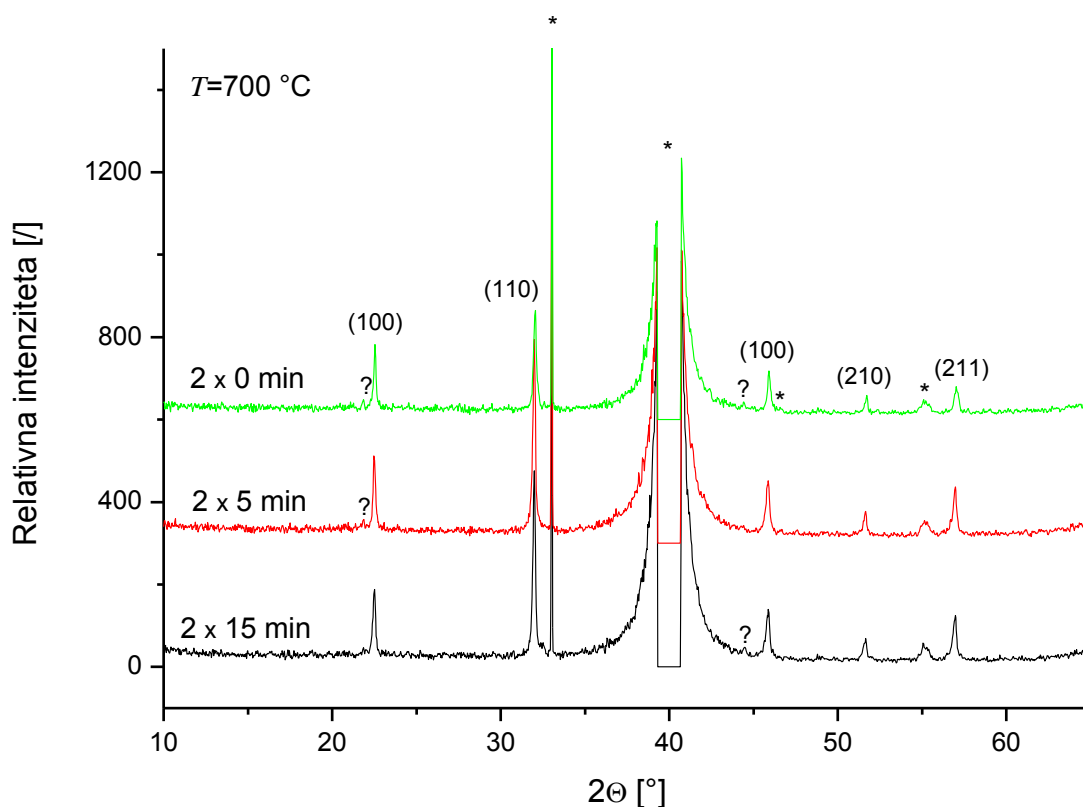
Na sliki 4-4 so prikazani rentgenski difraktogrami plasti, ki smo jih pripravili z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ in časih $t=0\text{ min}$, 5 min ter 15 min . V vseh treh difraktogramih so poleg uklonov platiniziranega silicija prisotni tudi ukloni perovskitne faze s pseudo-kubično osnovno celico [3,17].



Slika 4-4: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ in časih $t=2\times 0\text{ min}$, $2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi, pripadajo perovskitni fazi [30,31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.

V difraktogramu vzorca $2\times 0\text{ min}$ lahko pri kotu $2\theta=29,5\text{ °}$ opazimo šibak neznan uklon. Ta se pojavi tudi pri plasteh pripravljenih pri temperaturi $T=500\text{ °C}$ in žganih $2\times 0\text{ min}$ (slika 4-3). Glede na analizo rentgenske difrakcije, sta vzorca $2\times 5\text{ min}$ in $2\times 15\text{ min}$ po segrevanju pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ enofazna perovskita.

Na sliki 4-5 so prikazani rentgenski difraktogrami plasti, ki smo jih segrevali z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=700\text{ °C}$ in časih $t=0\text{ min}$, 5 min ter 15 min . Iz prikazanih difraktogramov je razvidno, da so plasti tudi pri temperaturi $T=700\text{ °C}$ kristalizirale v perovskitni fazi, saj so prisotni vsi ukloni te faze. Prisotni so tudi šibki ukloni neidentificiranih faz, označeni z znakom ?. Uklon neidentificirane faze pri uklonskem kotu $2\theta=21,5\text{ °}$ se pojavi pri vzorcih $2\times 0\text{ min}$ ter $2\times 5\text{ min}$, uklon pri kotu $2\theta=44\text{ °}$ pa se pojavi pri vzorcih $2\times 0\text{ min}$ in $2\times 15\text{ min}$.

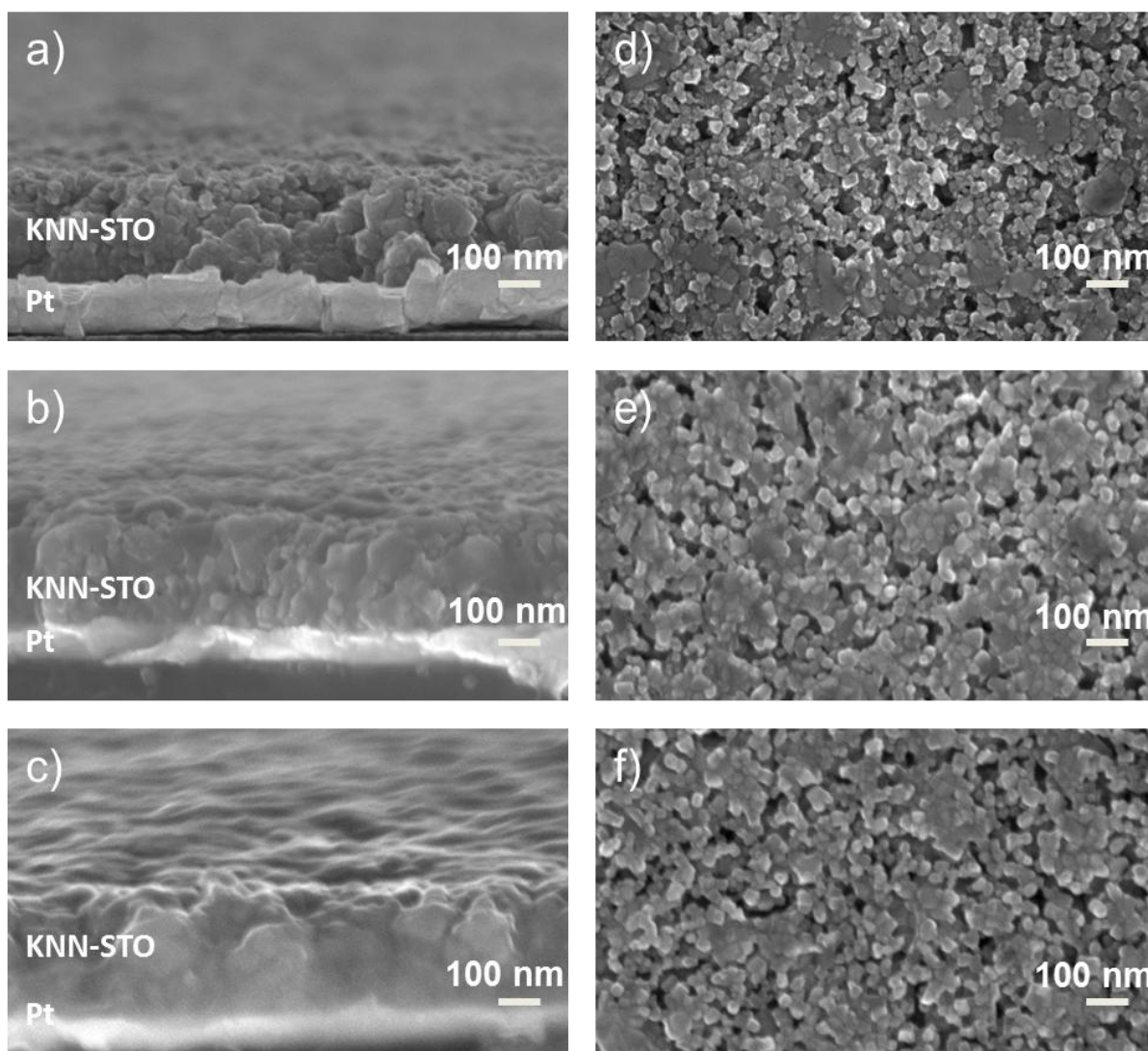


Slika 4-5: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=700\text{ °C}$ in časih $t=2\times 0\text{ min}$, $2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30,31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.

Na podlagi XRD-difraktogramov plasti smo ugotovili, da plasti kristalizirajo že pri temperaturi $T=500\text{ °C}$, v perovskitni fazi. V vseh primerih ($T=500\text{ °C}$, 600 °C in 700 °C ; $t=0\text{ min}$, 5 min ter 15 min) so pripravljene plasti kristalizirale v perovskitni fazi s pseudo-kubično osnovno celico. V večini vzorcev so prisotne sledi vsaj ene sekundarne faze, ki jih nismo uspeli identificirati. Vzorca, pripravljena pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ in časih $t=2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$, kristalizirata v čisti perovskitni fazi. Pri vzorcih nismo zaznali izrazite orientacije.

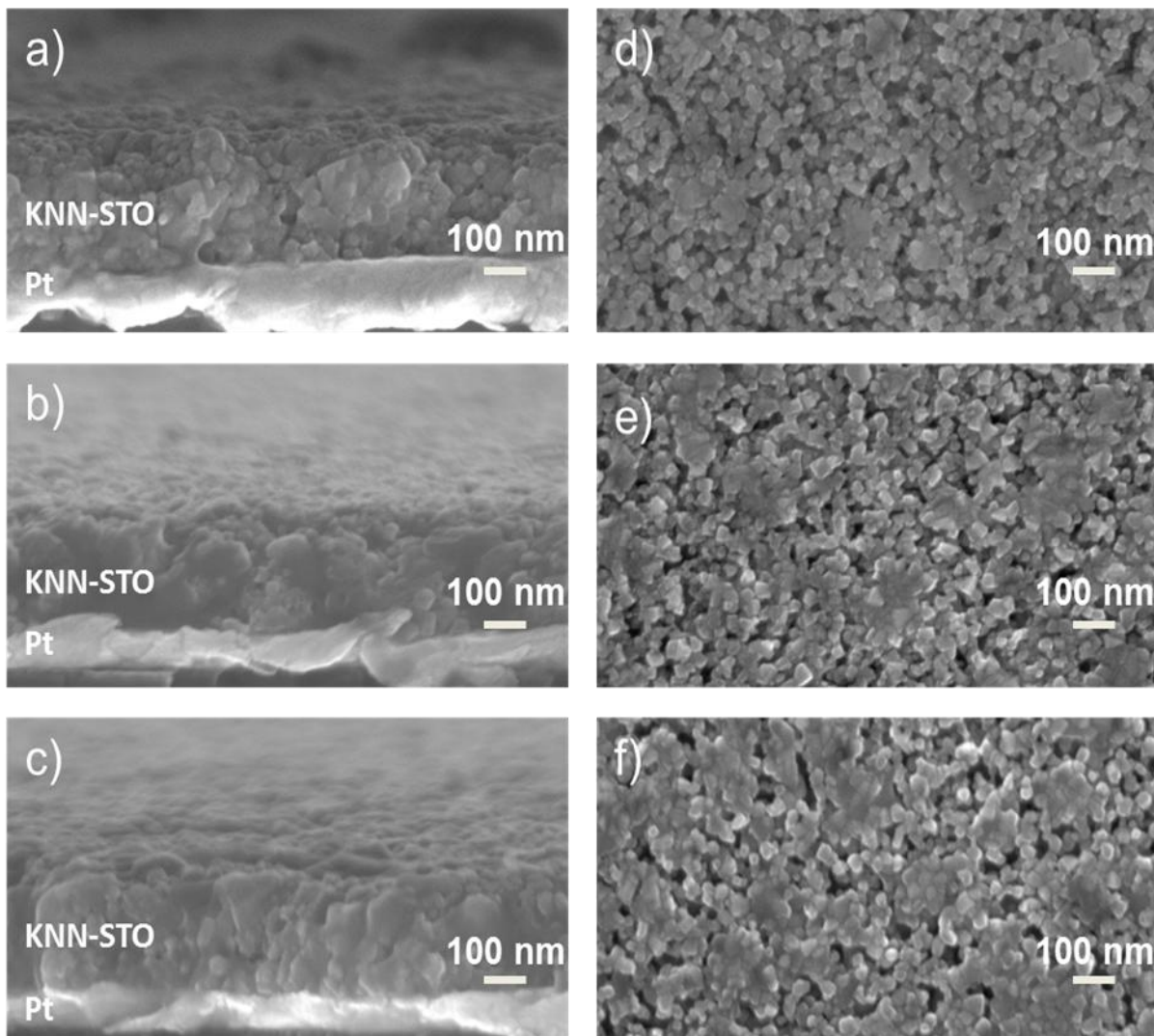
4.2.2 Mikrostruktura

Mikrostrukture tankih plasti, pripravljenih z dvostopenjskim postopkom, smo analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Na sliki 4-6 so prikazani preseki in površine plasti, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi, $T=500\text{ °C}$, 600 °C in 700 °C ter času $t=2\times 15\text{ min}$. V vseh treh primerih je razvidna granularna mikrostruktura, sestavljena iz 20 nm velikih zrn, ki imajo ozko porazdelitev velikosti. Vsi vzorci so porozni, na površini pa lahko opazimo tudi področja, kjer je prišlo do intenzivnejšega zgoščevanja.



Slika 4-6: FE-SEM posnetki presekov in površin tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi a) in d) $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) in e) $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in c) in f) $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter času $t=2 \times 15$ min.

Preverili smo tudi mikrostrukturo v odvisnosti od časa segrevanja. Slika 4-7 prikazuje preseke in površino plasti pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter časih $t=2 \times 0$ min, 2×5 min in 2×15 min. Mikrostruktura tankih plasti KNN-STO se tudi s spreminjanjem časa segrevanja ne spreminja bistveno in je kvalitativno enaka kot v primeru plasti, prikazanih na sliki 4-6, t.j. granularna z zrnji, velikimi okrog 20 nm, precej porozna in z območji večje gostote.



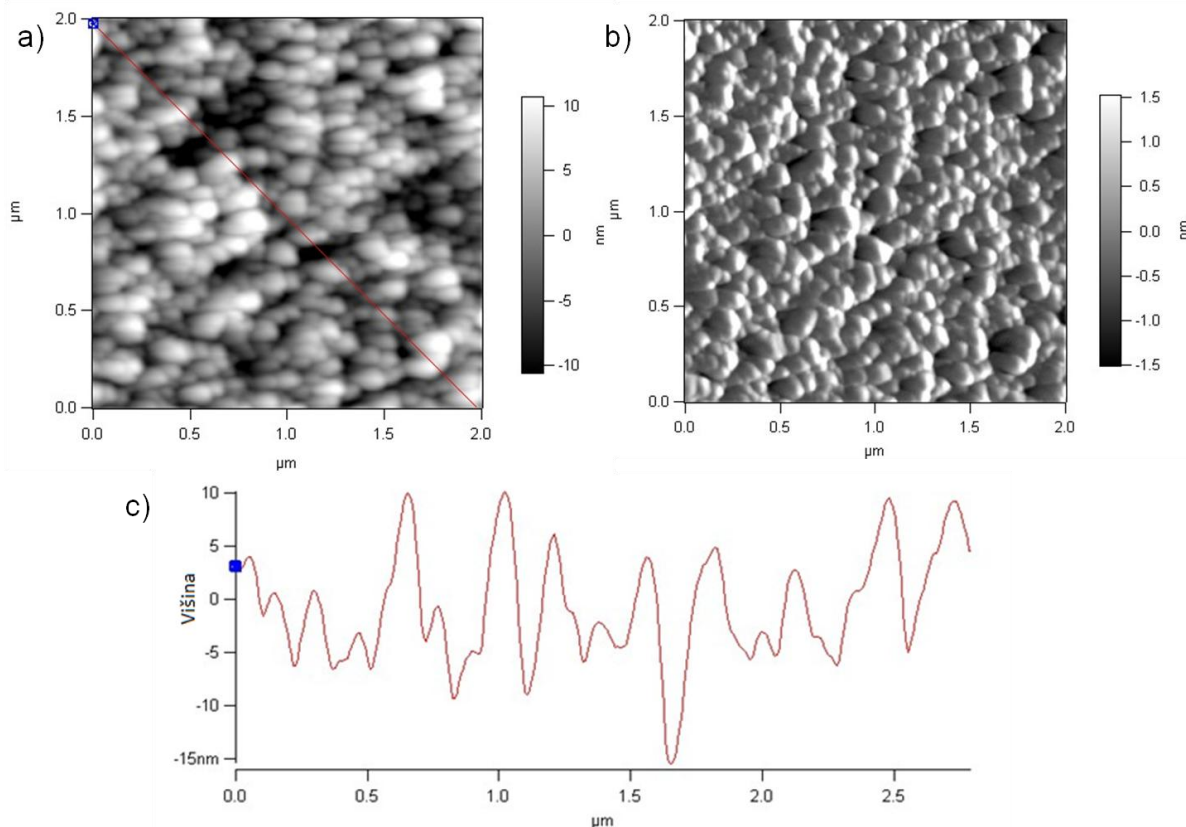
Slika 4-7: FE-SEM posnetki presekov in površin plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600^{\circ}C$ ter časih a) in d) $t=2 \times 0$ min, b) in e) $t=2 \times 5$ min ter c) in f) $t=2 \times 15$ min.

Debeline vzorcev, zbrane v tabeli 4-1, smo določili iz FE-SEM posnetkov presekov (slika 4-6 in 4-7). Opazimo lahko, da so debeline vzorcev, pripravljenih pri temperaturi $T=500^{\circ}C$, med 200 nm in 235 nm, kar je manj, kot pri vzorcih, pripravljenih pri višji temperaturah ($T=600^{\circ}C$ in $700^{\circ}C$), pri katerih debelina doseže tudi 270 nm. Pri plasteh, segrelih pri temperaturah $T=500^{\circ}C$ in $T=600^{\circ}C$ lahko opazimo, da se debelina z daljšim časom segrevanja povečuje. Najvišjo debelino (270 nm) ima vzorec 2×15 min, pripravljen pri temperaturi $T=600^{\circ}C$, in vzorca 2×0 min ter 2×15 min, pripravljena pri temperaturi $T=700^{\circ}C$.

Tabela 4-1: Debeline plasti pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem. Debeline so bile določene z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

$T_{\text{segrevanja}}$	Vzorec	Debelina plasti [nm]
500 °C	2x5 min	220
	2x15 min	235
600 °C	2x0 min	250
	2x5 min	255
	2x15 min	270
700 °C	2x0 min	270
	2x5 min	245
	2x15 min	270

Površino vzorca, pripravljenega pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ in času $t=2\times 15\text{ min}$, smo analizirali s pomočjo mikroskopa na atomsko silo, rezultati so prikazani na sliki 4-8. Izmerjena hrapavost RMS je 5 nm. Profil površine, katerega smo določili iz slike 4-8 a), je prikazan na sliki 4-8 c). Ocenimo lahko, da plast sestavljajo zrna, ki so v povprečju velika okrog 20 nm, kar je primerljivo z rezultatom analize z vrstičnim elektronskim mikroskopom (slika 4-6 b) in e)).



Slika 4-8: AFM-posnetki površine plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600^{\circ}\text{C}$ in času $t=2 \times 15$ min. a) Slika narejena v načinu »height«, b) slika narejena v načinu »deflection« in c) profil površine. Rdeča črta na a) označuje področje, kjer je bil določen profil površine.

Na osnovi mikrostrukturne analize s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa (sliki 4-6 in 4-7) smo ugotovili, da različni časi in različne temperature žganja, bistveno ne vplivajo na spremembo mikrostrukture. Mikrostrukture so enakomerne in finostrukturne, z ozko porazdelitvijo velikosti zrn. Prav tako se pri vseh analiziranih plasteh pojavljajo področja poroznosti in področja, kjer pride do zgostitve materiala. Določili smo debeline plasti (tabela 4.1),. Opazimo, da se s povečevanjem temperature in časa segrevanja nekoliko zvišajo. Površino plasti smo analizirali tudi s pomočjo mikroskopa na atomsko silo. Vzorcju, segretemu pri temperaturi, $T=600^{\circ}\text{C}$, 2×15 min, smo izmerili hrapavost RMS, ki znaša 5 nm. S pomočjo uporabe vrstičnega elektronskega mikroskopa in mikroskopa na atomsko silo smo določili, da so zrna velika okrog 20 nm.

Glede na granularno mikrostrukturo in naključno orientiranost plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem sklepamo, da pri kristalizaciji prevladuje homogena nukleacija. Ker nastane relativno veliko število kristalizacijskih jeder in imajo zrna podobno hitrost rasti, je mikrostruktura finostrukturna z ozko porazdelitvijo velikosti. O homogeni nukleaciji v tankih plasteh KNN-STO, je pred nami poročala tudi Kupčeva s sodelavci [17].

4.2.3 Dielektrične lastnosti

Plastem, pripravljenim z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturah $T=600\text{ °C}$ in 700 °C ter časih $t=2\times 0$, 2×5 in 2×15 min, smo pri 100 kHz in sobni temperaturi izmerili dielektričnost ϵ' ter dielektrične izgube $\tan\delta$. Meritve smo izvedli na zraku in v vakuumu. Rezultati so zbrani v tabeli 4-5.

Tabela 4-2: Dielektričnost ϵ' in dielektrične izgube $\tan\delta$, izmerjene pri sobni temperaturi in 100 kHz na zraku in v vakuumu, za vzorce, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ in $T=700\text{ °C}$ ter časih $t=2\times 0$ min, 2×5 min in 2×15 min.

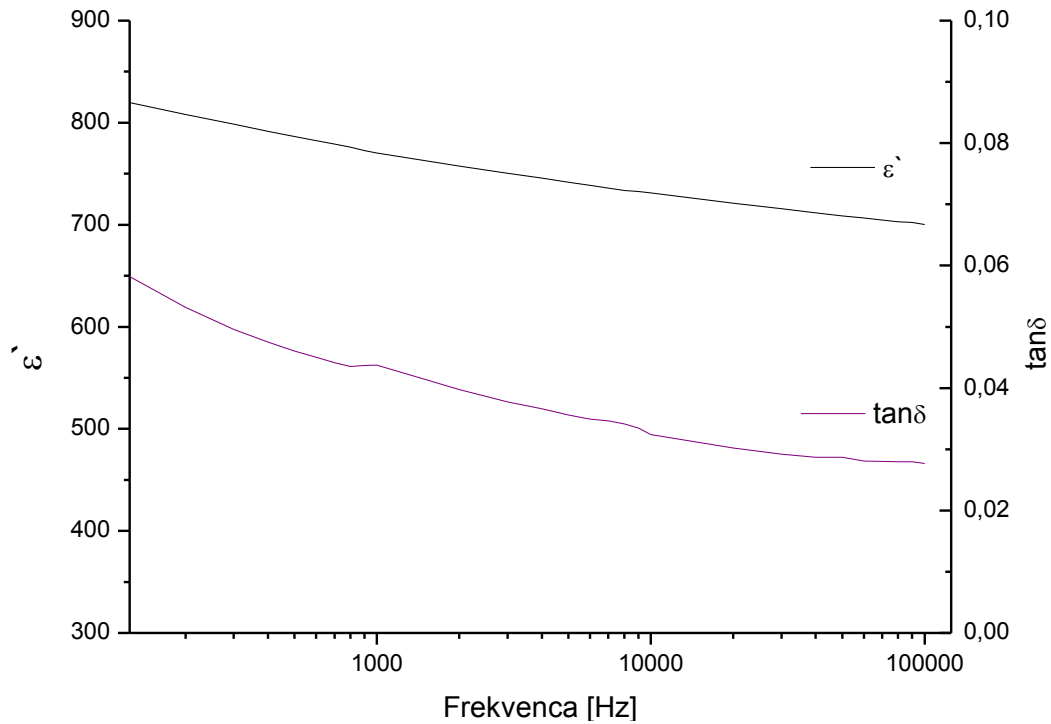
VZORCI	Na zraku		V vakuumu	
	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$
600 °C, 2x0 min	535	0,03	500	0,02
600 °C, 2x5 min	530	0,03	505	0,02
600 °C, 2x15 min	590	0,04	495	0,02
700 °C, 2x0 min	430	0,03	400	0,02
700 °C, 2x5 min	590	0,03	550	0,02
700 °C, 2x15 min	700	0,04	660	0,03

Iz tabele je razvidno, da so vrednosti dielektričnosti pri plasteh, pripravljenih pri temperaturi $T=600\text{ °C}$, v območju med 535 in 590, medtem ko so vrednosti pri vzorcih po segrevanju pri temperaturi, $T=700\text{ °C}$, v območju med 430 in 700. Vidni so trije trendi: zviševanje dielektričnosti z višanjem temperature in daljšanjem časa segrevanja, ter nižje vrednosti v vakuumu, v primerjavi s tistimi na zraku. Dielektrične izgube so pri vseh temperaturah primerljive; 0,03 za vzorce 2×0 min in 2×5 min, malenkost višje so le pri vzorcih 2×15 min, in sicer 0,04. V vakuumu se dielektrične izgube pri vseh plasteh nekoliko znižajo. Pri vzorcih 2×0 min in 2×5 min, pripravljenih pri temperaturi, $T=600\text{ °C}$ ter 700 °C , se vrednost zmanjša iz 0,03 na 0,02, pri plasteh 2×15 min, segretil pri temperaturah $T=600\text{ °C}$ in $T=700\text{ °C}$, pa iz 0,04 na 0,02 oziroma 0,03. Razlike v dielektričnih lastnostih plasti, merjenih v vakuumu in na zraku, nakazujejo na prisotnost fizikalno vezane vode na površini plasti.

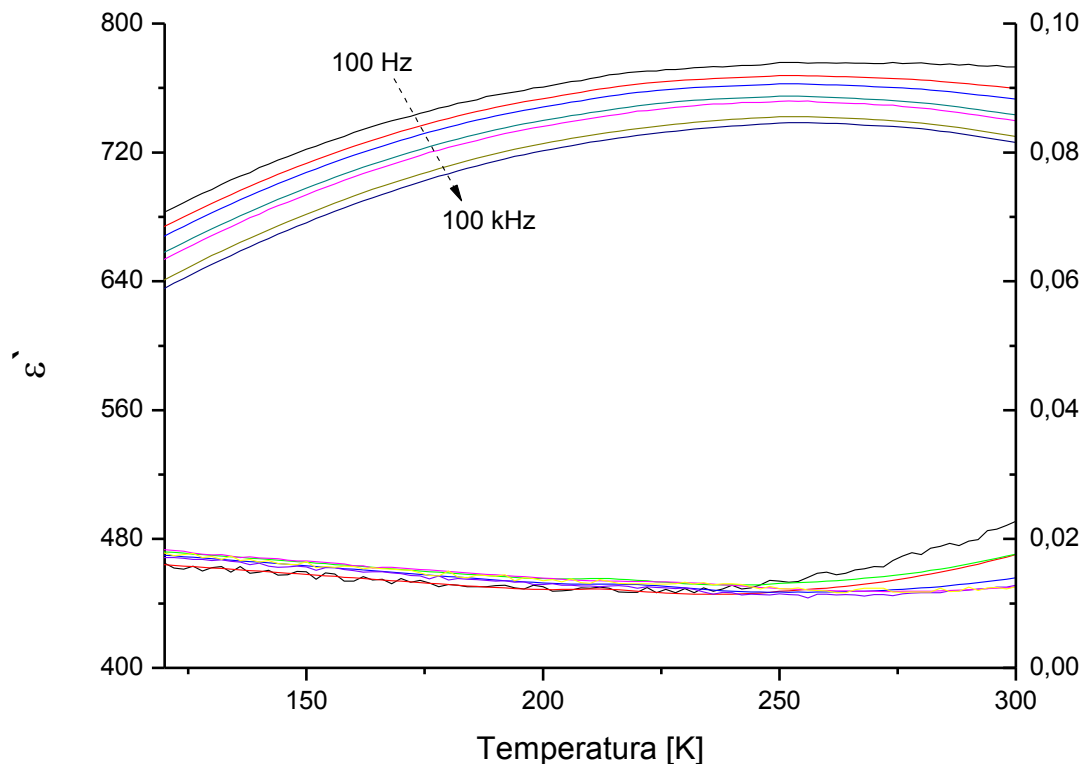
Vzorcu z najvišjo dielektričnostjo, pripravljenemu pri temperaturi $T=700\text{ °C}$ in času $t=2\times 15$ min, smo izmerili frekvenčno odvisnost dielektričnih lastnosti v območju med 100 Hz in 100 kHz (slika 4-9). Dielektričnost se zniža iz 820 pri 100 Hz na 700 pri 100 kHz. Dielektrične izgube se v istem območju znižajo iz 0,05 na 0,03.

Na sliki 4-10 je prikazana temperaturna odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub v temperaturnem območju od 120 K do 300 K in frekvenčnem območju od 100 Hz do 100 kHz. Opazimo lahko širok, frekvenčno odvisen vrh, kar je značilno za relaksorje (poglavje

2.2) [13, 14]. Vrednost dielektričnosti pri frekvenci 100 Hz in temperaturi $T=350$ K je 720 in se do temperature $T=120$ K zmanjša na 640. Dielektrične izgube se pri isti frekvenci z znižanjem temperature zvišajo iz 0,01 na 0,015. Pri višji temperaturi lahko tako pri dielektričnosti, kot tudi pri dielektričnih izgubah opazimo frekvenčno disperzijo.



Slika 4-9: Frekvenčna odvisnost dielektričnosti ϵ' in dielektričnih izgub $\tan\delta$ tanke plasti KNN-STO po segrevanju pri temperaturi $T=700$ °C in času $t=2 \times 15$ min. Meritev je bila izvedena v vakuumu pri temperaturi $T=300$ K.



Slika 4-10: Temperaturna odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub, za vzorec, pripravljen pri temperaturi $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ in času $t=2 \times 15\text{ min}$. Puščica označuje naraščanje frekvence od 100 Hz do 100 kHz.

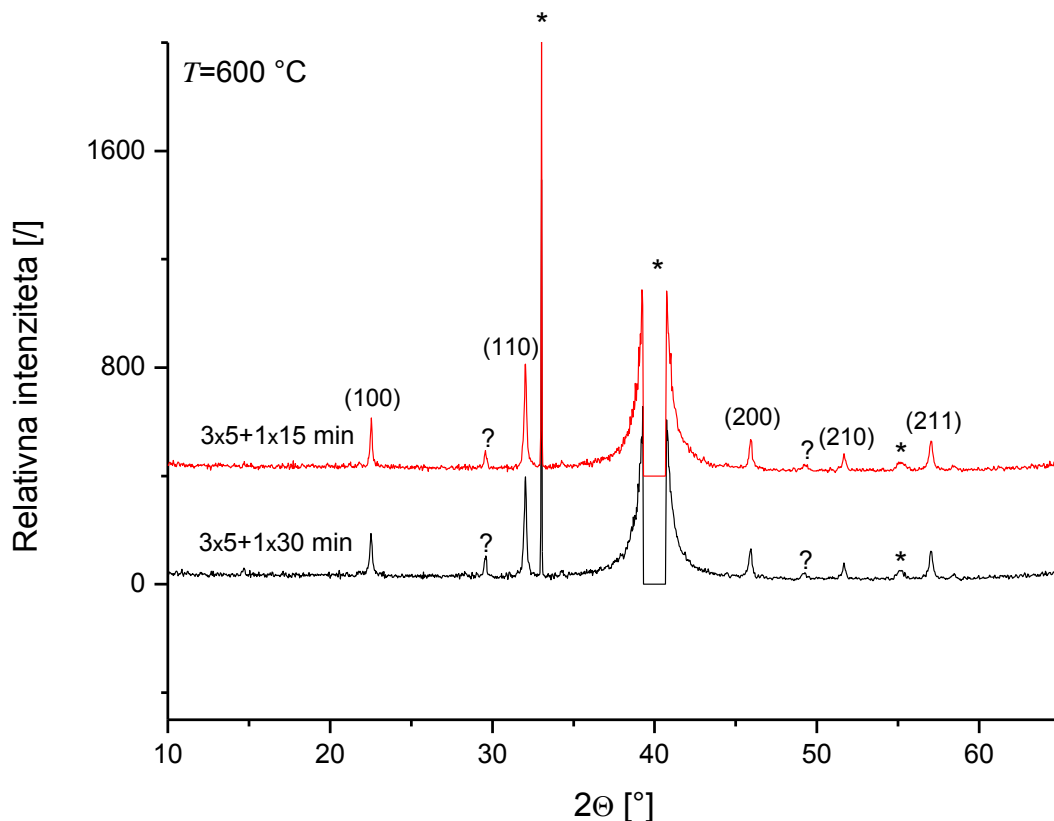
Z merjenjem dielektričnosti in dielektričnih izgub (tabela 4-2) tankih plasti KNN-STO, pripravljenih z dvostopenjskih segrevanjem, smo ugotovili, da se njihove vrednosti pri sobni temperaturi in 100 kHz višajo z zviševanjem temperature segrevanja in daljšanjem časa. Razlike med vrednostmi, izmerjenimi na zraku in v vakuumu, smo pripisali fizikalno vezani vode na površini plasti. Frekvenčna odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub kaže, da se z višanjem frekvence vrednosti ϵ' in $\tan \delta$ znižajo. Temperaturna odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub je pokazala relaksorski značaj tankih plasti KNN-STO.

4.3 Tanke plasti KNN-STO, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem

Nadalje smo raziskovali vpliv načina žganja na razvoj mikrostrukture tankih plasti KNN-STO. Za razliko od prej predstavljenih plasti, katere smo segrevali dvakrat, smo sedaj plasti pripravili s štiristopenjskim segrevanjem, kar pomeni, da smo plasti kristalizirali po vsakem nanosu, kot je opisano v eksperimentalnem delu (poglavje 3.3). Na podlagi enofazne perovskitne fazne sestave in mikrostrukture plasti pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem, smo se odločili, da bomo plasti nadalje pripravili pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.1 Fazna sestava

Na sliki 4-11 so prikazani rentgenski difraktogrami plasti, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in času $t=3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$ in $3\times 5 + 1\times 30\text{ min}$. Iz difraktogramov plasti vidimo, da plasti kristalizirajo v psevdo-kubični perovskitni fazi, saj so prisotni vsi ukloni te faze [30,31]. V obeh difraktogramih so poleg uklonov perovskitne faze prisotni tudi ukloni vsaj ene neidentificirane sekundarne faze. Močnejši uklon je pri uklonskem kotu $2\theta=29,5^{\circ}$, šibkejši uklon pa pri kotu $2\theta=49,5^{\circ}$.

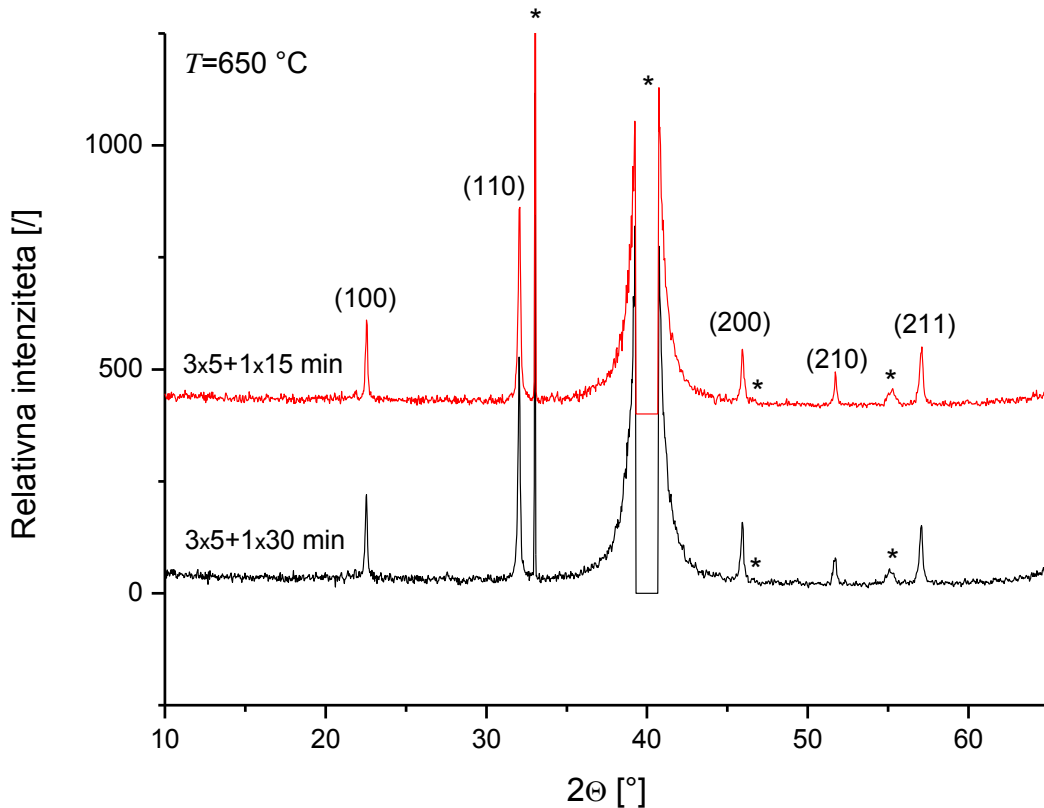


Slika 4-11: XRD-difraktograma plasti KNN-STO, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih $t=3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$ in $3\times 5 + 1\times 30\text{ min}$. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30,31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.

Po enakem postopku smo plasti pripravili tudi pri višji temperaturi, $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na sliki 4-12 sta predstavljena rentgenska difraktograma plasti $3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$ in $3\times 5 + 1\times 30\text{ min}$ (temperatura $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$). V obeh so prisotni ukloni podlage (označeni z

znakom *) in ukloni pseudo-kubične perovskitne faze. Uklonov sekundarnih faz nismo zaznali.

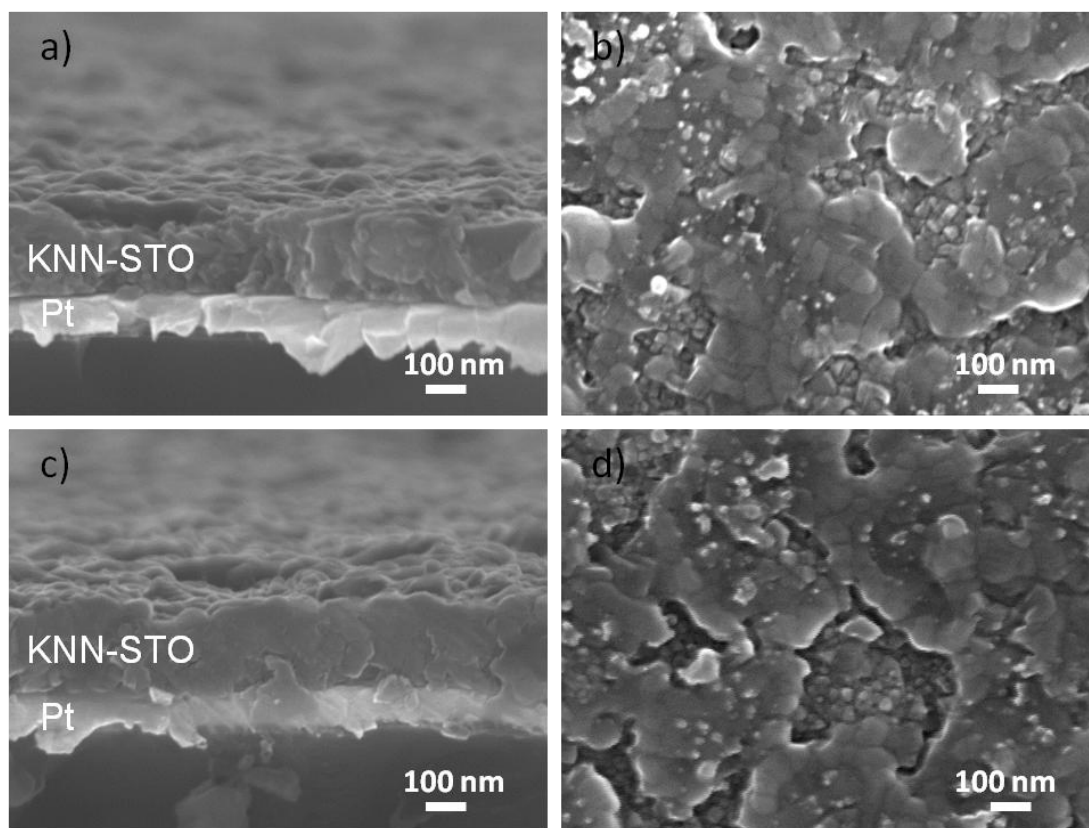


Slika 4-12: XRD-difrakcogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=650\text{ °C}$ in časih $t=3\times 5 + 1\times 15$ min in $3\times 5 + 1\times 30$ min. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi pripadajo perovskitni fazi [30,31]. * - podlaga.

Na podlagi rentgenskih difraktogramov lahko zaključimo, da plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ kristalizirajo v perovskitni in vsaj eni sekundarni fazi, medtem ko so plasti KNN-STO po štiristopenjskem segrevanju pri $T=650\text{ °C}$ enofazni perovskiti. Pri vzorcih nismo opazili izrazite usmerjenosti.

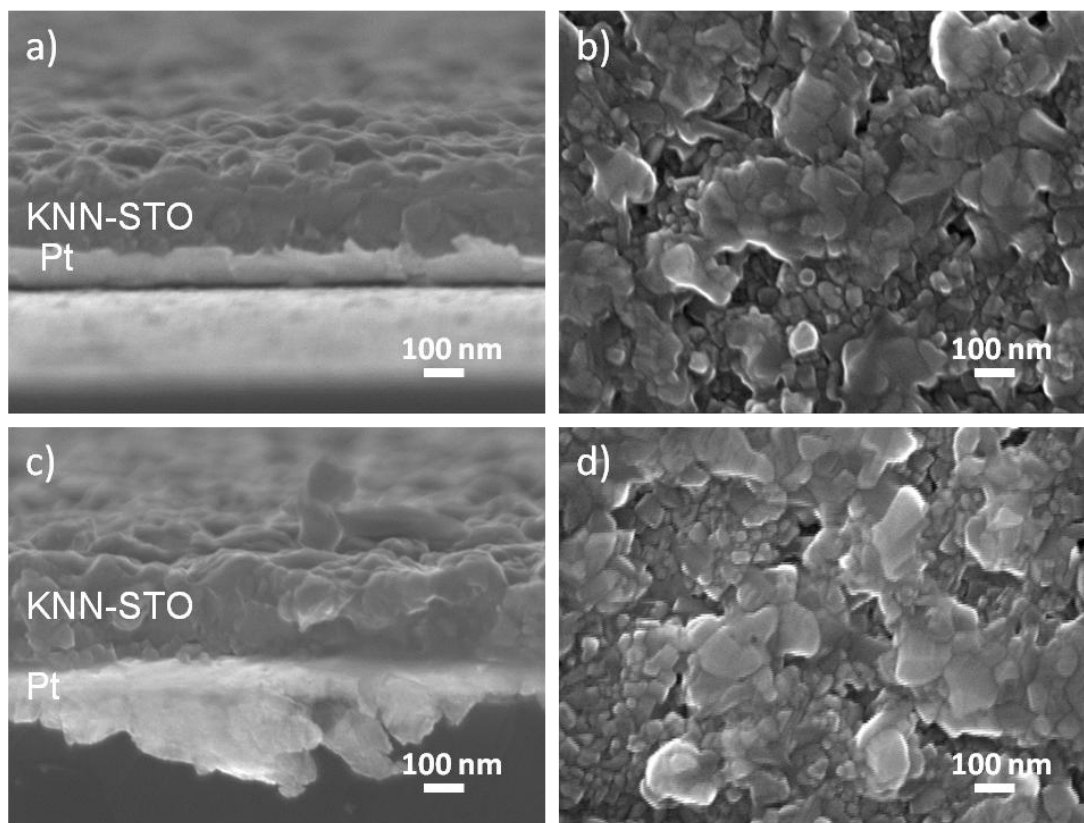
4.3.2 Mikrostruktura

Mikrostrukturo plasti, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem, smo analizirali s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa. Posnetki preseka in površine plasti, pripravljenih pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ in časih $t=3\times 5 + 1\times 15$ min ter $3\times 5 + 1\times 30$ min, so prikazani na sliki 4-13. Mikrostruktura je bistveno drugačna kot pri plasteh, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem (slika 4-6 in 4-7). Mikrostruktura je granularna s široko porazdelitvijo velikosti zrn, od ~ 20 nm do ~ 100 nm.



Slika 4-13: FE-SEM posnetki presekov in površine tankih plasti KNN-STO po štiristopenjskem segrevanju pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih a), b) $3 \times 5 + 1 \times 15$ min in c), d) $3 \times 5 + 1 \times 30$ min.

Na sliki 4-14 so prikazani posnetki preseka in površine plasti, pripravljenih pri temperaturi $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih $t=3 \times 5 + 1 \times 15$ min ter $3 \times 5 + 1 \times 30$ min. Mikrostruktura je še vedno granularna in ima široko porazdelitev velikosti zrn. V primerjavi s plastmi, žganimi pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, so zrna nekoliko večja.



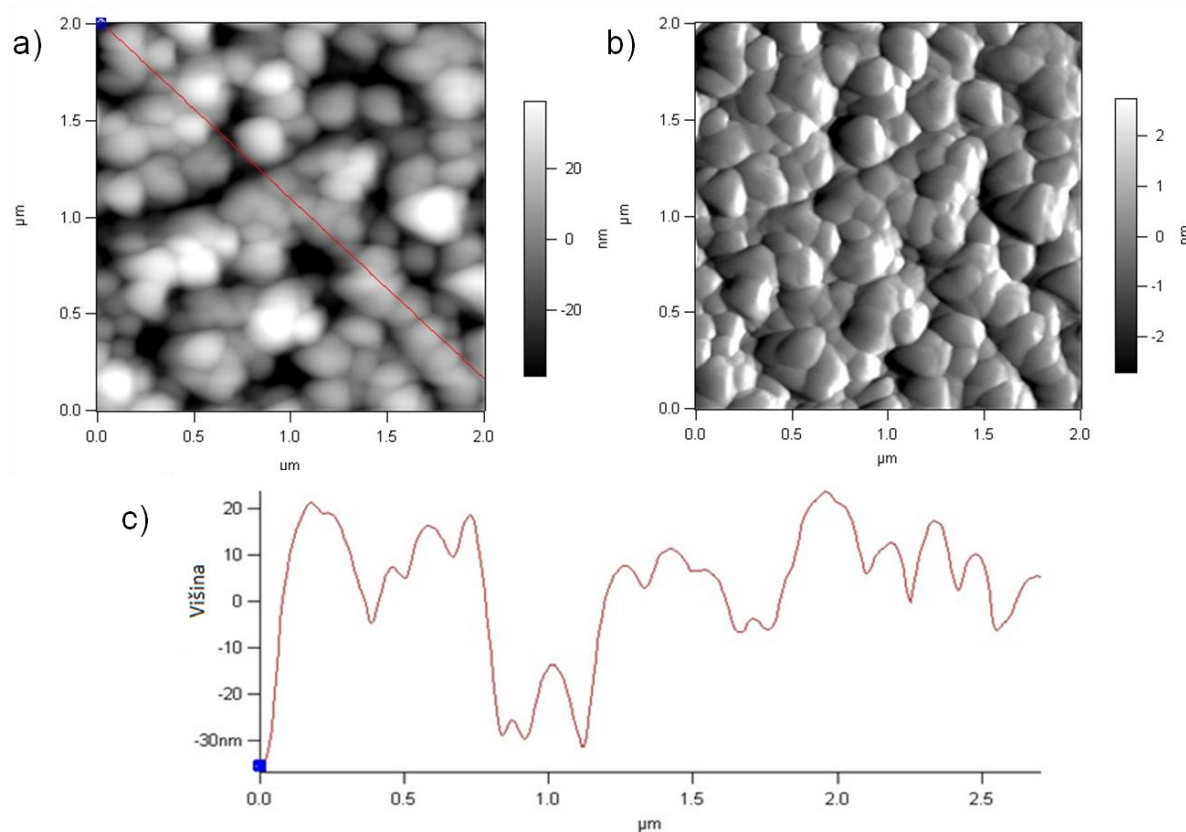
Slika 4-14: FE-SEM posnetki presekov in površine tankih plasti KNN-STO po štiristopenjskem segrevanju pri temperaturi $T=650\text{ °C}$ in časih a), b) 3x5+ 1x15 min in c), d) 3x5+1x30 min.

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo določili debeline plasti, ki smo jih podali v tabeli 4-3. Debelina vzorca 3x5 + 1x15 min, pripravljenega pri temperaturi $T=600\text{ °C}$, je 225 nm in se je s povišanjem temperature znižala na 200 nm. Debelina vzorcev 3x5 + 1x30 min je enaka (235 nm) pri obeh temperaturah žganja. Razlika v debelini vzorcev je pri temperaturi, $T=600\text{ °C}$ primerljiva (10 nm), medtem ko je pri temperaturi $T=650\text{ °C}$ ta razlika 35 nm.

Tabela 4-3: Debeline plasti, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem, 3x5 + 1x15 min ter 3x5 + 1x30 min, pri temperaturi, $T=600\text{ °C}$ in 650 °C . Debeline smo določili z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

$T_{\text{segrevanja}}$	Vzorec	Debelina plasti [nm]
600 °C	3x5 + 1x15 min	225
	3x5 + 1x30 min	235
650 °C	3x5 + 1x15 min	200
	3x5 + 1x30 min	235

Pri vzorcu $3 \times 5 + 1 \times 15$ min, pripravljenem pri temperaturi $T=650^\circ\text{C}$, smo površino analizirali z mikroskopom na atomsko silo, rezultati so prikazani na sliki 4-15. Izmerjena hrapavost RMS, je 18 nm, kar je precej več, kot pri vzorcu 2×15 min, pripravljenim z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600^\circ\text{C}$. Poleg površine plasti smo preverili tudi profil površine, katerega smo določili iz slike 4-15 a) in je prikazan na sliki 4-15 c). Ocenimo lahko, da plast sestavljajo zrna, ki so v povprečju velika od ~ 20 nm do ~ 100 nm, kar je primerljivo z rezultatom iz FE-SEM posnetkov (slika 4-14).



Slika 4-15: AFM-posnetki površine plasti KNN-STO, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=650^\circ\text{C}$ in času $t=3 \times 5 + 1 \times 15$ min. a) Slika narejena v načinu »height«, b) slika narejena v načinu »deflection« in c) profil površine. Rdeča črta na a) označuje področje, kjer je bil določen profil površine.

V primerjavi s plastmi, pripravljenimi z dvostopenjskim segrevanjem, je mikrostruktura plasti, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem, bistveno drugačna. Še vedno je granularna, vendar je sestavljena iz zrn različnih velikosti, v območju od ~ 20 nm do ~ 100 nm. Čas štiristopenjskega segrevanja bistveno ne vpliva na mikrostrukturo, prav tako ne temperatura (slika 4-13 in 4-14). Z uporabo mikroskopa na atomsko silo smo ocenili, da je hrapavost 18 nm, kar je precej več kot pri plasteh pripravljenimi z dvostopenjskim segrevanjem. Pri plasteh, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem sklepamo, da je neenakomerna mikrostruktura nastala s tekmovanjem med homogeno in heterogeno nukleacijo, kar daje zrna različnih velikosti.

4.3.3 Dielektrične lastnosti

Plastem, pripravljenim s štiristopenjskim segrevanjem pri temperaturah $T = 600\text{ °C}$ in 650 °C ter časih $t=3 \times 5 + 1 \times 15$ min in $3 \times 5 + 1 \times 30$ min, smo pri 100 kHz in sobni temperaturi izmerili dielektričnost ϵ' in dielektrične izgube $\tan\delta$. Meritve smo izvedli na zraku in v vakuumu. Rezultati so zbrani v tabeli 4-4.

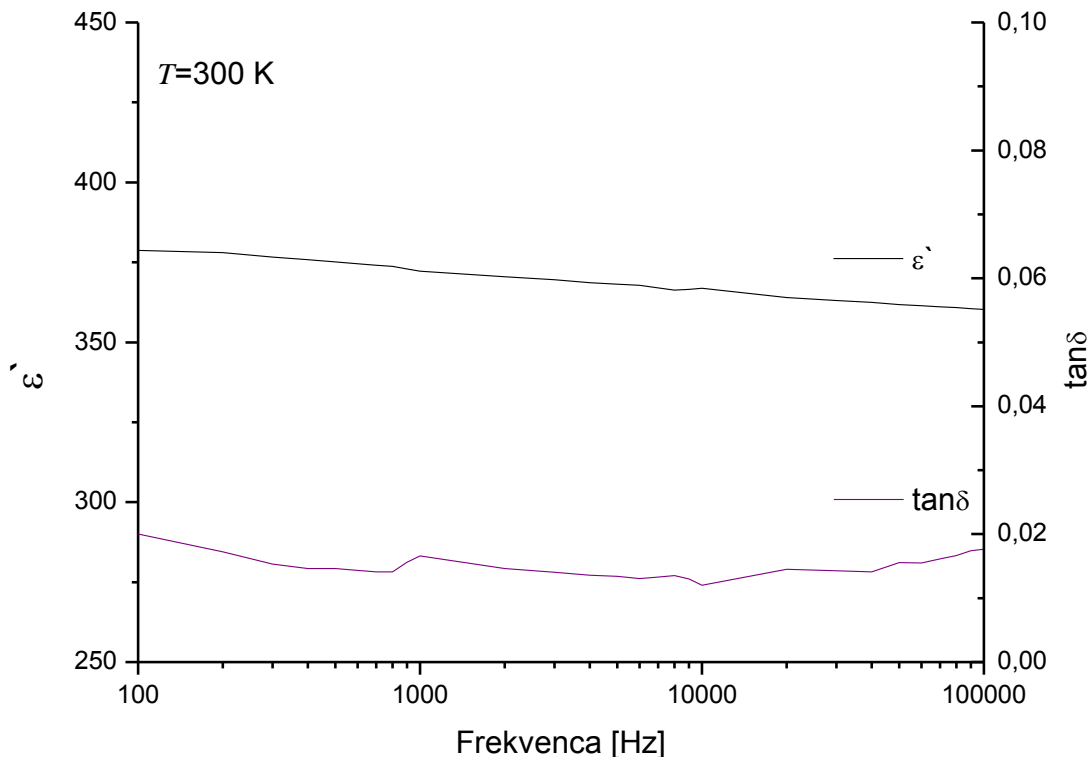
Tabela 4-4: Dielektričnost ϵ' in dielektrične izgube $\tan\sigma$, izmerjene pri sobni temperaturi in 100 kHz na zraku in v vakuumu, za vzorce pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ in 650 °C ter časih $t=3 \times 5 + 15$ min in $3 \times 5 + 30$ min.

VZORCI	Na zraku		V vakuumu	
	ϵ'	$\tan\sigma$	ϵ'	$\tan\sigma$
600 °C, 3x5 min + 1x15 min	270	0,04	255	0,02
600 °C, 3x5 min + 1x30 min	310	0,04	310	0,04
650 °C, 3x5 min + 1x15 min	345	0,01	340	0,01
650 °C, 3x5 min + 1x30 min	370	0,02	365	0,02

Iz tabele 4-4 je razvidno, da so vrednosti dielektričnosti pri plasteh, pripravljenih pri temperaturi, $T=600\text{ °C}$, v območju med 270 in 310, medtem ko so vrednosti pri vzorcih po segrevanju pri temperaturi, $T=650\text{ °C}$, v območju med 345 in 365. Vidna sta dva trenda: zviševanje dielektričnosti z višjo temperaturo in daljšim časom segrevanja. Bistvenih razlik v dielektričnosti in dielektričnih izgubah na zraku in v vakuumu skoraj ni.

Dielektrične izgube se z višanjem temperature segrevanja znižajo. Pri plasteh, pripravljenih pri temperaturi $T=600\text{ °C}$, so vrednosti dielektričnih izgub 0,04, medtem ko so pri plasteh pripravljenih pri višji temperaturi, 0,01 oz 0,02. Z izjemo vzorca, pripravljenega pri temperaturi $T=600\text{ °C}$ in času $t=3 \times 5$ min + 1x15 min, plasti niso občutljive na zračno vlago, saj ni bistvenih razlik v dielektričnih lastnosti na zraku in v vakuumu.

Vzorcju $3 \times 5 + 1 \times 30$ min, katerega smo pripravili pri temperaturi $T=650\text{ °C}$, in ima najvišjo dielektričnost, smo izmerili tudi frekvenčno odvisnost ϵ' ter $\tan\sigma$ v vakuumu, v območju od 100 Hz do 100 kHz (slika 4-16). Dielektričnost se zniža iz 375 pri 100 Hz, na 365 pri 100 kHz. Dielektrične izgube se v istem območju pri temperaturi $T=300\text{ K}$, spremenijo zgolj iz 0,015 na 0,018.



Slika 4-16: Frekvenčna odvisnost dielektričnosti in izgub vzorec, pripravljen pri temperaturi $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ in času $t=3\times 5\text{ min} + 1\times 30\text{ min}$. Meritev je bila izvedena v vakuumu pri temperaturi $T=300\text{ K}$.

Meritve dielektričnih lastnosti plasti, pripravljenih s štiristopenjskim postopkom segrevanja, so pokazale, da se z višanjem temperature in daljšim časom zvišajo vrednosti dielektričnosti (tabela 4-4), merjene na zraku in v vakuumu, pri 100 kHz. Vrednosti dielektričnosti na zraku in v vakuumu se skoraj ne razlikujejo, največja razlika je pri vzorcu $3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$, pripravljenem pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prav tako se pri vzorcih dielektrične izgube na zraku in v vakuumu bistveno ne razlikujejo, izjema je le vzorec $3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$, pripravljen pri temperaturi $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dielektričnosti in dielektrične izgube kažejo rahlo frekvenčno odvisnost v območju med 100 Hz in 100 kHz.

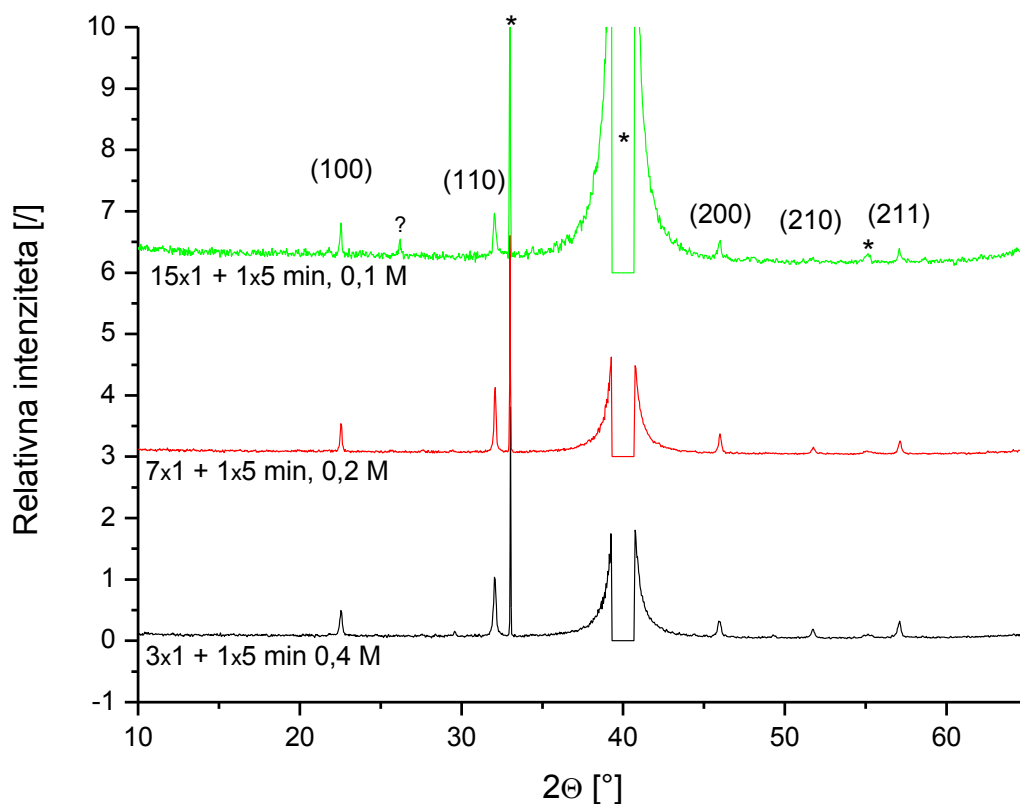
4.4 Tanke plasti KNN-STO, pripravljene iz raztopin različnih koncentracij

Preučevali smo tudi vpliv koncentracije raztopine na mikrostrukturo. V ta namen smo plasti pripravili iz 0,4 M, 0,2 M in 0,1 M raztopin. Vse plasti smo pripravili tako, da smo jih segrevali pri temperaturi $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min.

4.4.1 Fazna sestava

Na sliki 4-17 so predstavljeni rentgenski difraktogrami plasti, pripravljenih iz 0,1 M, 0,2 M in 0,4 M raztopine, pri temperaturi $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ in časih $t=n\times 1 + 1\times 15\text{ min}$, kjer n pomeni število nanosov žganih 1 min. V primeru plasti pripravljenih iz 0,2 M raztopine je $n=7$, v primeru 0,1 M raztopine pa je $n=15$. Vse plasti kristalizirajo v perovskitni fazi, saj so prisotni vsi ukloni te faze [30, 31]. Poleg uklonov perovskita je v difraktogramu vzorca, pripravljenem iz 0,1 M raztopine, prisoten tudi uklon pri kotu $2\theta=26^{\circ}$, katerega nismo

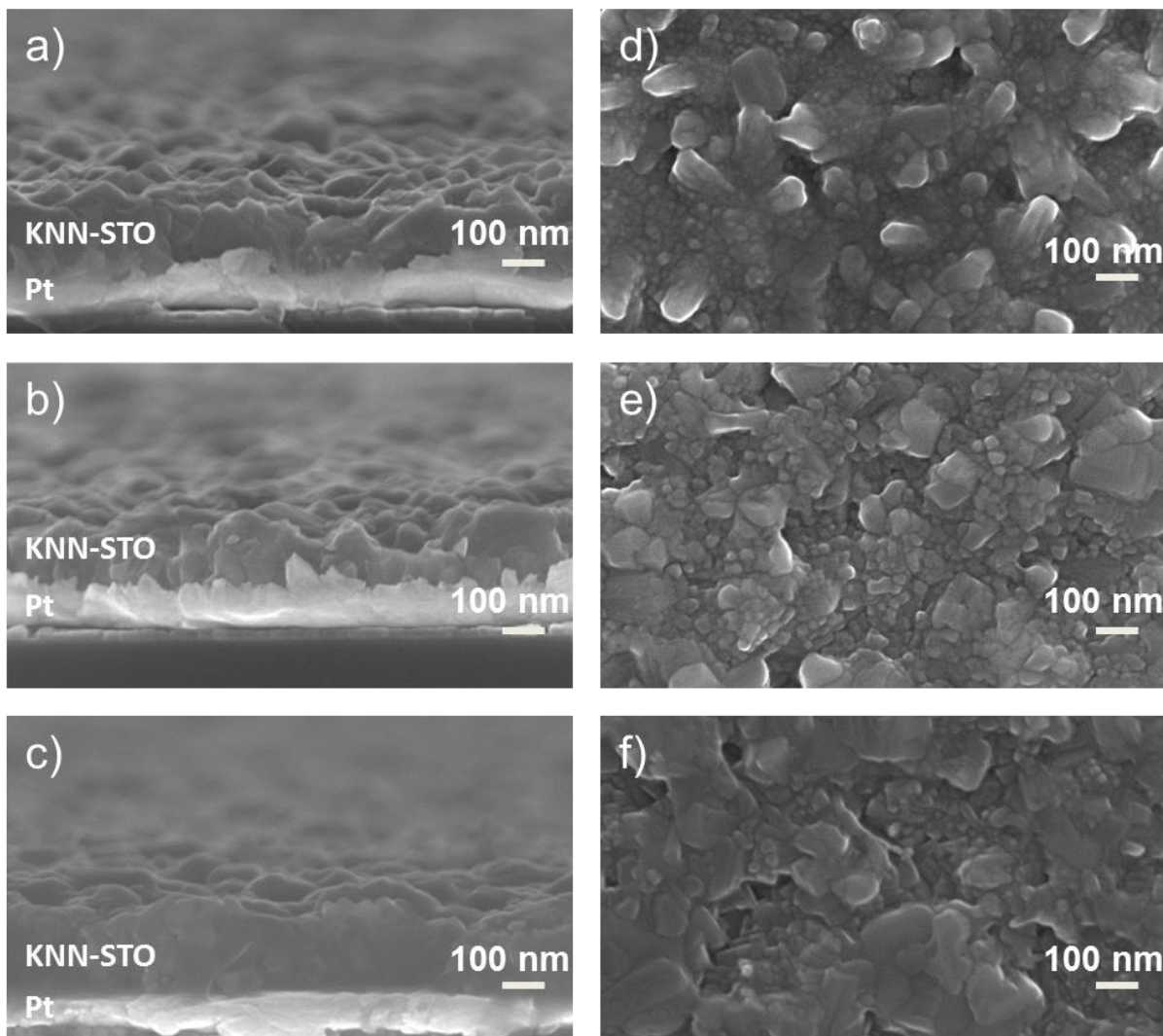
uspeli identificirati. Vzorca pripravljena iz 0,4 M in 0,2 M raztopine sta enofazna perovskita.



Slika 4-17: XRD-difraktogrami tankih plasti KNN-STO, pripravljenih iz 0,1 M, 0,2 M in 0,4 M raztopine, s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650$ °C. Ukloni, označeni z Millerjevimi indeksi, pripadajo perovskitni fazi [30, 31]. ?-neidentificirani ukloni, * - podlaga.

4.4.2 Mikrostruktura

Mikrostrukturo smo analizirali s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa in mikroskopa na atomsko silo. Iz posnetkov vrstičnega elektronskega mikroskopa na sliki 4-21 je razvidno, da je mikrostruktura neenakomerna z različno velikostjo zrn. Zrna so velika med ~50 nm in ~150 nm. Vpliv koncentracije raztopine na poroznost mikrostrukture je znan iz literature na primeru $SrTiO_3$ [16], kjer se je poroznost plasti z znižanjem koncentracije zmanjšala (poglavje 2.3.3, slika 2-9). Predvidevamo, da se manjša poroznost plasti, pripravljene iz 0,1 M kaže v debelini plasti. V tabeli 4-5 so podani rezultati meritev debeline plasti z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Debelina se z znižanjem koncentracije zmanjša z 220 nm na 180 nm.



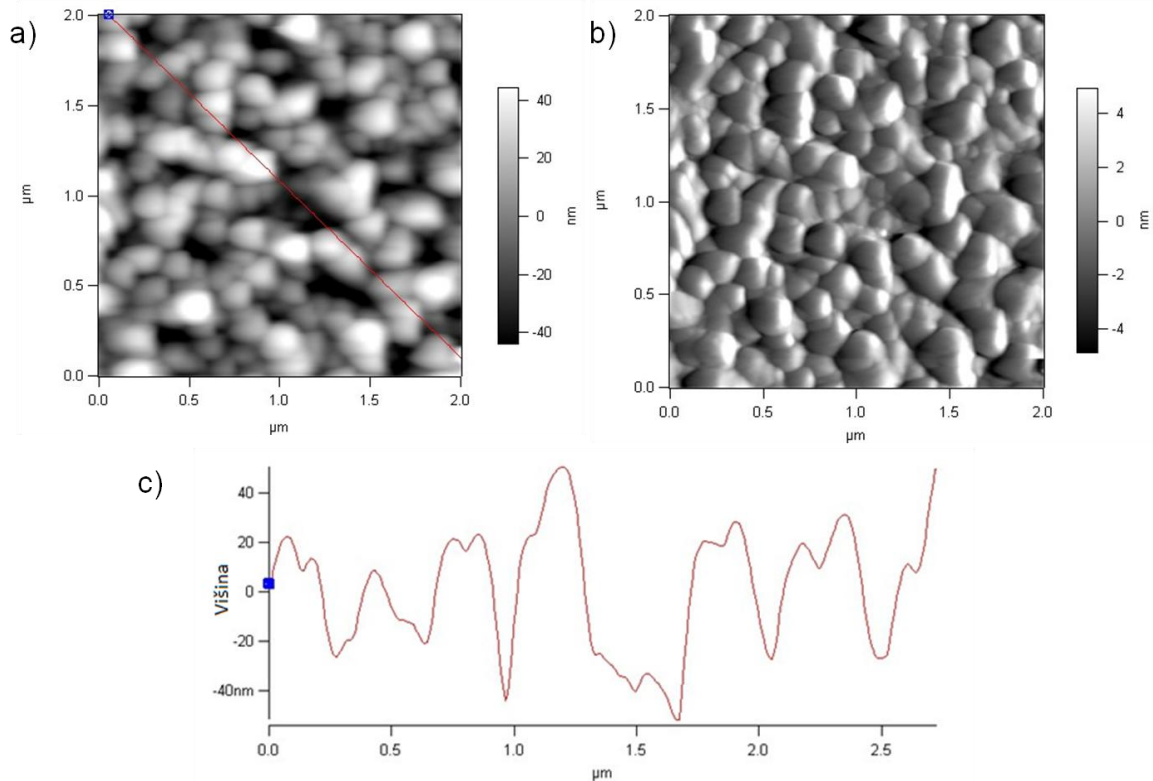
Slika 4-18: FE-SEM posnetki presekov in površin plasti KNN-STO, pripravljenih iz a), d) 0,1 M, b), e) 0,2 M in c), f) 0,4 M raztopine, s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 4-5: Debeline plasti, pripravljenih s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Debeline smo določili z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

Vzorec	Debelina plasti [nm]
15x1 min + 1x5 min, 0,1 M	180
7x1 min + 1x5 min, 0,2 M	185
3x1 min + 1x5 min, 0,4 M	220

Pri vzorcih, pripravljenih iz 0,1 M, 0,2 M in 0,4 M raztopin, smo površino plasti analizirali z mikroskopom na atomsko silo. Vrednosti hrapavosti RMS znašajo 22 nm, 24 nm in 24 nm. Iz profila površine plasti, pripravljene iz 0,1 M raztopine, ki je prikazan na sliki 4-19 b),

lahko ocenimo, da plast sestavljajo zrna velika od ~50 nm do ~150 nm. Za plasti pripravljene iz 0,2 M in 0,4 M raztopine so rezultati analize površine podobni.



Slika 4-19: AFM-posnetki površine plasti KNN-STO, pripravljenih s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min in po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650^\circ$, iz 0,1 M raztopine. a) Slika narejena v načinu »height«, b) slika narejena v načinu »deflection« in c) profil površine. Rdeča črta na a) označuje področje, kjer je bil določen profil površine.

Mikrostrukturalna analiza plasti z vrstičnim elektronskim mikroskopom je pokazala, da koncentracija vpliva na spremembo mikrostrukture. Vse plasti imajo granularno mikrostrukturo s široko porazdelitvijo velikosti zrn. Z znižanjem koncentracije raztopine, iz katere so plasti pripravljene, se zmanjša debelina plasti iz 220 nm za 0,4 M raztopino na 180 nm za 0,1 M raztopino. Predvidevamo, da je znižanje debeline plasti posledica manjše poroznosti. Analiza topografije plasti z mikroskopom na atomsko silo (slika 4-19) je pokazala, da ima plast, ki je pripravljena s segrevanjem po vsakem nanosu pri temperaturi $T=650^\circ\text{C}$, iz 0,1 M raztopine, hrapavost RMS 22 nm in zrna velikosti ~50 nm do ~150 nm, kar je primerljivo s posnetki vrstičnega elektronskega mikroskopa (slika 4-18). Rezultati analize površine z mikroskopom na atomsko silo so zelo podobni tudi za plasti pripravljene iz 0,2 M in 0,4 M raztopine.

Na podlagi prejšnjih rezultatov sklepamo, da je tudi pri teh plasteh neenakomerna mikrostruktura nastala s tekmovanjem med homogeno in heterogeno nukleacijo. Mikrostruktura je granularna, sestavljajo jo zrna različnih velikosti, v območju od ~50 nm do ~150 nm.

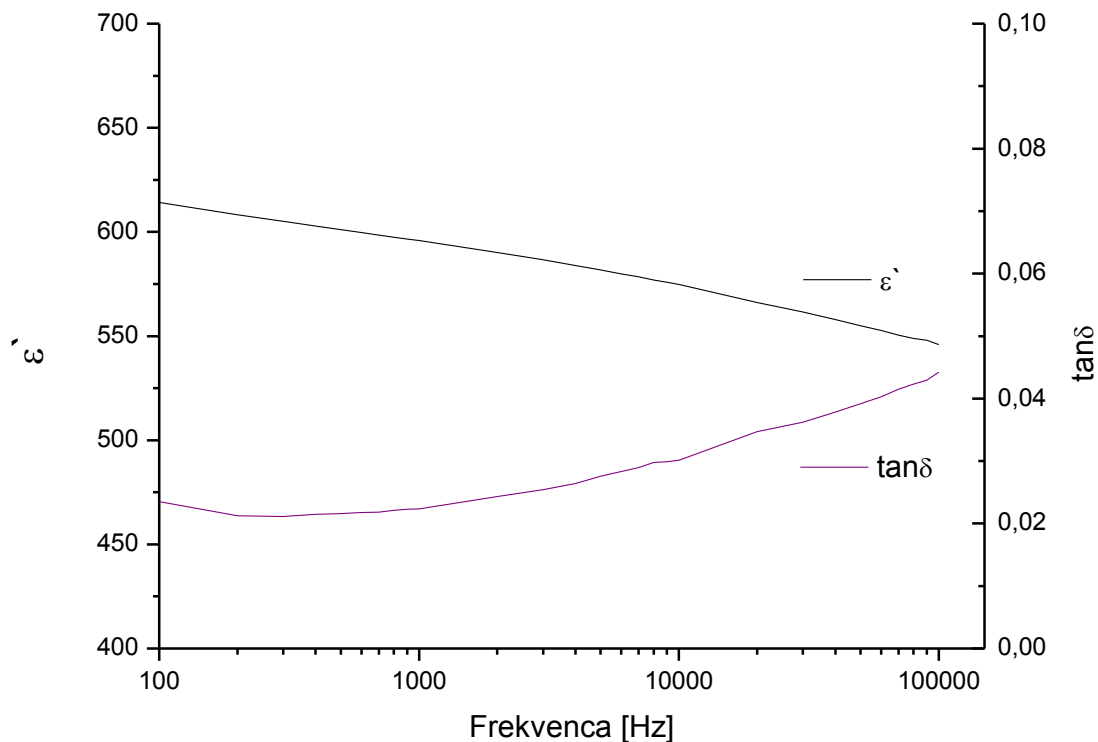
4.4.3 Dielektrične lastnosti

Pri plasteh, pripravljenih pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in različnih koncentracijah raztopin, smo pri 100 kHz in sobni temperaturi izmerili dielektrične lastnosti. Dielektričnost in dielektrične izgube smo izmerili na zraku in v vakuumu. Rezultati so zbrani v tabeli 4-12. Vidimo lahko, da so vrednosti dielektričnosti višje kot pri prej prikazanih plasteh, pripravljenih s štiristopenjskim segrevanjem. Najvišjo dielektričnost na zraku in v vakuumu ima vzorec, ki je pripravljen iz 0,2 M raztopine. Opazimo lahko, da se vrednosti dielektričnosti na zraku in v vakuumu ne razlikujejo, z izjemo vzorca, pripravljenega 0,4 M raztopine. Manjša vrednost dielektričnosti kaže na fizikalno vezano vodo na površini plasti. Dielektrične izgube ostajajo pri vseh plasteh enake, tako na zraku, kot v vakuumu.

Tabela 4-6: Dielektričnost ϵ' in dielektrične izgube $\tan\sigma$, izmerjene na zraku in v vakuumu, za vzorce pripravljene s segrevanjem po vsakem nanosu 1 min ter po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in različnih koncentracijah raztopin.

VZORCI	Na zraku		V vakuumu	
	ϵ'	$\tan\sigma$	ϵ'	$\tan\sigma$
15x1 min + 1x5 min, 0,1 M	500	0,03	500	0,03
7x1 min + 1x5 min, 0,2 M	545	0,04	545	0,04
3x1 min + 1x5 min, 0,4 M	415	0,03	330	0,03

Vzorcu z najvišjo dielektričnostjo smo izmerili tudi frekvenčno odvisnost v vakuumu, ki je prikazana na sliki 4-22. Opazimo lahko, da se dielektričnost z višanjem frekvence v območju od 100 Hz do 100 kHz zmanjša iz 620 na 545. Dielektrične izgube se v tem območju zvišajo iz 0,02 na 0,04.



Slika 4-20: Frekvenčna odvisnost dielektričnosti ϵ' in izgub $\tan\delta$ v vakuumu za vzorec, pripravljen pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in času $t=3\times 1\text{ min} + 1\times 5\text{ min}$. Vzorec je pripravljen iz 0,2 M raztopine.

Z merjenjem dielektričnosti in dielektričnih izgub (tabela 4-6) tankih plasti KNN-STO, ki smo jih segrevali po vsakem nanosu, smo ugotovili, da koncentracija raztopine iz katere so plasti pripravljene, vpliva na vrednost dielektričnosti in dielektrične konstante. Vse tako pripravljene plasti imajo višjo dielektričnost kot plasti pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in $600\text{ }^\circ\text{C}$ ter časih $t=3\times 5 + 1\times 15\text{ min}$ in $3\times 5 + 1\times 30\text{ min}$ (tabela 4-4). Najvišjo dielektričnost ima vzorec pripravljen iz 0,2 M raztopine. Dielektričnost se na zraku in v vakuumu pri plasteh ne spreminja, izjema je le vzorec pripravljen iz 0,4 M raztopine. Frekvenčna odvisnost dielektričnosti kaže, da se z višanjem frekvence dielektričnost zmanjša, dielektrične izgube se povišajo.

4.5 Primerjava lastnosti plasti, pripravljenih z različnimi načini segrevanja

Način segrevanja plasti ne vpliva bistveno na fazno sestavo plasti, ima pa pomemben vpliv na mikrostrukturo ter dielektrične lastnosti plasti. S primerjanjem rentgenskih difraktogramov lahko opazimo, da vse plasti kristalizirajo v psevdo-kubični perovskitni strukturi. Kristalizacija plasti poteče že pri temperaturi $T=500\text{ }^\circ\text{C}$. V čisti perovskitni strukturi kristalizirajo plasti, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ in časih $t=2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$, ostale plasti vsebujejo sledi vsaj ene neidentificirane faze. Čista perovskitna faza se pri plasteh, ki smo jih pripravili z dvostopenjskim segrevanjem, pojavi le v primeru segrevanja pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ in časih $t=3\times 5 + 1\times 15$ ter $3\times 5 + 1\times 30$. Plasti s čisto perovskitno fazo smo pripravili iz 0,4 M in 0,2 M raztopine, medtem ko plasti pripravljene iz 0,1 M raztopine, vsebujejo sekundarno fazo.

Mikrostruktura plasti pripravljenih z različnimi postopki segrevanja, se bistveno razlikuje. Pri plasteh, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem, je značilna homogena mikrostruktura z velikostjo zrn ~20 nm, medtem ko plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem, sestavlja neenakomerna mikrostruktura z zrnimi velikimi od ~20 nm do ~100 nm. Tudi plasti pripravljene s segrevanjem po vsakem nanosu in iz različnih koncentracij raztopin, imajo nehomogeno mikrostrukturo z zrnimi različnih velikosti, v območju od ~50 nm do ~150 nm. Sklepamo, da se z načinom segrevanja plasti spremeni tudi potek nukleacije. Za plasti, pripravljene po dvostopenjskem segrevanju, je značilna enakomerna mikrostruktura, ki je posledica homogene nukleacije. V primeru štiristopenjskega segrevanja plasti in plasti segretil po vsakem nanosu, je mikrostruktura zelo neenakomerna, iz česar sklepamo, da je poleg homogene nukleacije potekla tudi heterogena nukleacija.

Dielektrične lastnosti so prav tako odvisne od načina segrevanja plasti. Plasti, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem, imajo večjo dielektričnost kot plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem. Sklepamo, da je razlika posledica neenakomerne mikrostrukture plasti, ki smo jih pripravili s štiristopenjskim segrevanjem. Plasti, pripravljene iz raztopin z manjšimi koncentracijami, imajo večjo dielektričnost kot plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem in manjšo dielektričnost v primerjavi s plastmi, ki smo jih pripravili po dvostopenjskem postopku segrevanja. Razliko v dielektričnosti pripisujemo razlikam v mikrostrukturi.

5 ZAKLJUČKI

V okviru diplomskega dela smo pripravili tanke plasti $0,85 K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 - 0,15 SrTiO_3$ (KNN-STO), saj smo želeli osvojiti osnovno znanje o mehanizmu kristalizacije in razvoju mikrostrukture pripravljenih plasti. Z obvladovanjem mehanizma kristalizacije lahko načrtujemo plasti z izbrano mikrostrukturo in usmerjenostjo perovskitne faze in posledično njihov funkcijski odziv.

Tanke plasti KNN-STO smo pripravili s sintezo iz raztopin, na platiniziranih silicijevih podlagah. Raztopino smo pripravili iz kalijevega acetata $KO_2C_2H_3$, natrijevega acetata $NaO_2C_2H_3$, niobijevega etoksida $Nb(OEt)_5$, titanovega propoksida $Ti(OC_2H_4CH_3)_4$ in stroncijevega nitrata $Sr(NO_3)_2$, pri temperaturi refluxa $T_R=(103-105)^\circ C$ in temperaturi destilacije $T_D=(108-112)^\circ C$. Kot topilo smo uporabljali 2-metoksietanol $CH_3OCH_2CH_2OH$. Plasti smo večstopenjsko segrevali in preučevali vpliv temperature, časa in načina žganja ter koncentracije raztopine na kristalizacijo in mikrostrukturo tankih plasti.

Termični razpad raztopine KNN-STO poteka v več stopnjah. Izhajanju vode in fizikalno vezanega topila, do temperature $T=230^\circ C$, sledi razpad organskih skupin in karbonatnih skupin, v območju od $230^\circ C$ do $460^\circ C$. V območju od $440^\circ C$ do $740^\circ C$ pride do razpada še preostalih organskih skupin in karbonatov ter do kristalizacije amorfne faze.

Preučevali smo fazno sestavo tankih plasti, pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem, pri temperaturah $T=500^\circ C$, $600^\circ C$ in $700^\circ C$ in časih $t=2 \times 0$ min, 2×5 min ter 2×15 min. Tanke plasti kristalizirajo v perovskitni fazi že pri temperaturi, $T=500^\circ C$. V čisti perovskitni fazi kristalizirajo plasti, pripravljene pri temperaturi $T=600^\circ C$ in času $t=2 \times 5$ min ter 2×15 min. Vse ostale plasti vsebujejo poleg perovskitne faze tudi sekundarno fazo, ki je nismo uspeli identificirati. Za vse tako pripravljene plasti je značilna psevdo-kubična osnovna celica.

Mikrostruktura tankih plasti pripravljenih z dvostopenjskim segrevanjem, je granularna z ozko porazdelitvijo velikosti zrn. Velikost zrn je ~ 20 nm, kar smo določili s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa in mikroskopa na atomsko silo. Značilna je homogena in porozna mikrostruktura. Hrapavost površine pri vzorcu pripravljenem pri temperaturi, $T=600^\circ C$ in času, $t=2 \times 15$ min, je 5 nm. S primerjanjem posnetkov presekov in površine plasti smo ugotovili, da se mikrostruktura s temperaturo in časom kvalitativno ne spreminja.

Plasti smo pripravili tudi s štiristopenjskim segrevanjem, pri temperaturi $T=600^\circ C$ in $650^\circ C$. Na podlagi rentgenskih difraktogramov smo ugotovili, da plasti, pripravljene pri temperaturi $T=600^\circ C$ in časih $t=3 \times 5 + 1 \times 15$ min ter $3 \times 5 + 1 \times 30$ min, kristalizirajo v perovskitni fazi in vsebujejo šibke uklone neidentificiranih sekundarnih faz. Plasti, pripravljene pri temperaturi $T=650^\circ C$, kristalizirajo v čisti perovskitni fazi. Temperatura segrevanja ne vpliva bistveno na mikrostrukturo plasti. Mikrostruktura plasti po

štiristopenjskem segrevanju je neenakomerna in porozna s široko porazdelitvijo velikosti zrn. Zrna so velika v območju od ~20 nm do ~100 nm. Zrna so rastle z različno hitrostjo, saj so se večja zrna pojavila na površini plasti. Hrapavost površine vzorca 3x5+1x15 min, pripravljenega pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$, je višja kot v primeru dvostopenjsko pripravljenih plasti in je 18 nm.

Nadalje nas je zanimal vpliv koncentracije raztopine na mikrostrukturo tankih plasti. Pripravili smo plasti iz raztopin različnih koncentracij (0,4 M, 0,2 M in 0,1 M). Plasti smo segrevali po vsakem nanosu 1 min ter po zadnjem nanosu 5 min, pri temperaturi $T=650\text{ }^\circ\text{C}$. Da smo ohranili debelino plasti (~220 nm) smo plasti iz 0,4 M raztopine pripravili iz štirih nanosov, plasti iz 0,2 M raztopine pa iz osmih nanosov. Plasti, pripravljene iz 0,1 M raztopine, so tako pripravljene iz šestnajstih nanosov. Opazili smo da, je mikrostruktura granularna, sestavljena iz zrn velikosti od ~20 nm do ~150 nm. Z uporabo raztopin nižjih koncentracij so plasti manj porozne, kar sklepamo iz posnetkov mikrostrukture ter iz zmanjšanja debeline plasti.

Za plasti, pripravljene po dvostopenjskim segrevanjem, lahko sklepamo, da poteče kristalizacija z mehanizmom homogene nukleacije, kar se vidi v homogeni mikrostrukturi in velikosti zrn (~20 nm). Plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem, sestavljajo zrna različnih velikosti (od ~20 nm do ~100 nm). Sklepamo, da pri tako pripravljenih plasteh poteče kristalizacija s tekmovanjem med homogeno in heterogeno nukleacijo, kar daje mikrostrukturo s široko porazdelitvijo velikosti zrn. Enako sklepamo tudi za plasti, ki smo jih pripravili pri različnih koncentracijah in jih segrevali po vsakem nanosu.

Izmerili smo tudi dielektrične lastnosti tankih plasti KNN-STO. Ugotovili smo, da način, čas in temperatura segrevanja vplivajo na vrednost dielektričnosti in dielektričnih izgub.

Plasti, pripravljene z dvostopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$, imajo vrednost dielektričnosti v območju med 535 in 590, medtem ko so vrednosti pri vzorcih po segrevanju pri temperaturi, $T=700\text{ }^\circ\text{C}$, v območju med 430 in 700. Opazimo lahko, da se vrednosti dielektrične konstante pri višjih temperaturah in časih $t=2\times 5\text{ min}$ ter $2\times 15\text{ min}$, zvišala. Pri nekaterih vzorcih prihaja do razlik v dielektričnosti izmerjeni na zraku in v vakuumu, kar kaže na fizikalno vezano vodo na površini plasti. Najvišja dielektričnost je značilna za vzorec pripravljen pri temperaturi $T=700\text{ }^\circ\text{C}$ in času $t=2\times 15\text{ min}$. Temperaturna odvisnost dielektričnosti za ta vzorec daje značilen relaksorski odziv, kjer se pojavi širok vrh, ki je frekvenčno odvisen.

Plasti, pripravljene s štiristopenjskim segrevanjem pri temperaturi $T=600\text{ }^\circ\text{C}$ in $650\text{ }^\circ\text{C}$ in času $t=3\times 5 + 1\times 15$ ter $3\times 5 + 1\times 30\text{ min}$, imajo nižjo dielektričnost v primerjavi s plastmi pripravljenimi z dvostopenjskim segrevanjem. Sklepamo, da na to vpliva neenakomerna mikrostruktura s široko porazdelitvijo velikosti zrn. Pri obeh temperaturah priprave opazimo, da imajo višjo vrednost dielektričnosti plasti z daljšim časom segrevanja zadnjega nanosa.

Na dielektrične lastnosti plasti vpliva tudi koncentracija raztopine, iz katere so plasti pripravljene. Plasti, pripravljene iz 0,2 M raztopine imajo najvišjo dielektričnost (545), ki se z višjo koncentracijo raztopine zniža na 415. Dielektričnost plasti, pripravljenih iz 0,1 M raztopine je 500. Pri vzorcih, ki smo jih segrevali po vsakem nanosu in pripravili iz raztopin z različnimi koncentracijami, opazimo, da se vrednosti dielektričnosti na zraku in v

vakuumu ne spreminjajo bistveno. Izjema je le vzorec, pripravljen iz 0,4 M raztopine, kjer lahko opazimo razlike v dielektričnosti na zraku in v vakuumu, kar kaže na fizikalno vezano vodo na površini plasti.

Raziskave, ki smo jih opravili v okviru diplomskega dela, so pokazale, da pogoji nanašanja raztopin na podlago in segrevanja vplivajo na mikrostrukturo in dielektričnost tankih plasti. V nadaljnjem delu bomo raziskovali, če in v kolikšni meri lahko vplivamo na mikrostrukturo tankih plasti in na njihove dielektrične lastnosti s pogoji priprave, ki jih do sedaj nismo spreminjali, kot na primer atmosfera, temperaturni program segrevanja ali nukleacijska plast.

6 LITERATURA

- [1] Rödel, J., Wook, J., Seiferd, K., Anton, E., Granzow, T. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009; **92/6**, S1153 – S1177.
- [2] Jaffe, B., Cook, W. R. Jr., Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic Press London, 1971, S185-S212.
- [3] Kosec, M., Bobnar, V., Hrovat, M., Bernard J., Malič, B., Holc, J. New Lead-free Relaxors Based on the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$ Solid Solution, *J. Mater. Res*, 2004; **19/6**, S1849-S1854.
- [4] Malič, B., Benčan, A., Rojac, T., Kosec, M. Lead-free Piezoelectrics Based on Alkaline Niobates: Synthesis, Sintering and Microstructure. *Acta Chim. Slo.*, 2008; **55**, S719–S726.
- [5] Kupec, A., Malič, B., Tellier, J., Tchernychova, E., Glinšek, S., Kosec, M. Lead-Free Ferroelectric Potassium Sodium Niobate Thin Films from Solution: Composition and Structure, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012; **95**, S515-S523.
- [6] Haertling, G.H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999; **82/4**, S797-S818.
- [7] Schwartz, R.W., Schneller, T., Waser, R. Chemical Solution Deposition of Electronic Oxide Films, *C. R. Chim.*, 2004; **7/5**, S433-S461.
- [8] Kosec, M., Malič, B. Relationship between Precursor Chemistry and Microstructure of CSD Derived PZT Films, *J. Phys. IV France*, 1998; **8**, S17-S26.
- [9] Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
- [10] Malič, B. Priprava feroelektričnih tankih plasti iz raztopin, *Vakuumist*, 1997; **17/2**, S4-S12.
- [11] Schwartz R., Waser R., Dobberstein H. *Chemical Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films*. V: Lee, B., Komarneni, S. *Chemical Processing of Ceramics*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005, S713-S742.
- [12] Scherer, G.W. Sintering of Sol-Gel Films. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1997; **8**, S353 – S363.

- [13] Bokov, A. A., Ye, Z. G. Recent Progress in Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure, *J. Mater. Sci.*, 2006; **41**, S31-S52.
- [14] Smolenskii, G.A., Isupov, V.A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1954, **97**, 653 .
- [15] Viehland, D., Jang, S. J., Cross, L. E., Wuttig, M. Freezing of the Polarization Fluctuations in Lead Magnesium Niobate Relaxors, *J. App. Phys.* 1990; **68**, S2916-S2921.
- [16] Bobnar, V., Kutnjak, Z., Pirc, R. Raziskave faznih prehodov v relaksorjih z dielektrično spektroskopijo. Delovno poročilo. Institut Jožef Stefan, 2001.
- [17] Hoffmann, S., Waser, R. Control of the Morphology of CSD-prepared (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1999; **19**, S1339-S1343.
- [18] Kupec, A., Malič, B., Kosec, M. Chemical Solution Deposition of (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ – (x)SrTiO₃ Thin Films. *46th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Optical Sensors, MIDEM conference 2010, September 29 - October, 2010, Radenci, Slovenia. Proceedings*, 2010; S141-S145.
- [19] http://www.mbraun.de/pdf/mb-unilab_v3.0.pdf (Dostop: 21.5.2012).
- [20] B. Malič, Disertacija (Univerza v Ljubljani, 1995).
- [21] Dodd, J.W. Tonge, K.H. *Thermal Methods*. London: John Wiley & Sons, 1987.
- [22] Haines, P.J. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. Cambridge UK: RSC Paperbacks, 2002.
- [23] Wendlandt, W.W. *Thermal Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [24] Pecharsky, V.K. in Zavalij, P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer, 2003.
- [25] http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Difraccion_sl.png (Dostop: 20.6.2012).
- [26] Goldstein, J., Lyman, C.E., Newbury, D.E., Lifshin, E. Echlin, P. Sawyer, L., Joy, D.C., Michael, J.R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer Academic & Plenum Publishers, 2003.
- [27] Rugar, D., Hansma, P. Atomic Force Microscopy. *Physics Today*, 1990; **30/4**, S23-S30.
- [28] Tanaka, K., Kakimoto, K., Ohsato, H. Fabrication of highly oriented lead-free (Na,K)NbO₃ thin films at low temperature by Sol-Gel process, *J. Crystal Growth*, 2006; **94**, S209-S213.
- [29] Chowdhury, A., Bould, J., Londesborough, M.G.S., Milne, S.J. Fundamental Issues in the Synthesis of Ferroelectric K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Thin Films by Sol-Gel Processing, *Chem. Mater.* 2010; **22/13**, S3862-S3874.

[30] JCPDS No. 71-2171. International Centre for Diffraction Data: Newton Square, PA, 2002.

[31] JCPDS No. 860179. International Centre for Diffraction Data: Newton Square, PA, 2002.