



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## DIELEKTRICKÉ VRSTVY ZHOTOVENÉ MATERIÁLOVÝM TISKEM

DIELECTRIC LAYERS FABRICATED BY MATERIAL PRINTING

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marie Olejníková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1619/2020 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Marie Olejníková**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Dielektrické vrstvy zhotovené materiálovým tiskem

### Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o materiálech s vysokou hodnotou dielektrické konstanty a metodách přípravy vrstev těchto materiálů.
2. Navrhněte a optimalizujte kapalnou formulaci pro depozici dielektrických vrstev.
3. Prostudujte možnosti depozice dielektrických vrstev konvenčními technikami a materiálovým tiskem.
4. Prostudujte vlastnosti připravených dielektrických vrstev a optimalizujte proces jejich depozice.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Marie Olejníková  
studentka

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá využitím materiálového tisku pro přípravu dielektrických vrstev. Výsledná „high- $\kappa$ “ dielektrická kompozitní vrstva byla tvořena vrstvou na bázi BaTiO<sub>3</sub>, tištěnou pomocí inkoustového tisku, a rotačně nanesenou vrstvou polyvinylpyrrolidonu (PVP). Byl studován efekt kulového mletí na suspenzi BaTiO<sub>3</sub> metodami DLS a XRD. Tisková formulace a parametry inkoustového tisku byly optimalizovány s ohledem na výslednou povrchovou morfologii tištěných vrstev BaTiO<sub>3</sub> s využitím metody kontaktní profilometrie. Impedanční analýza byla využita k určení hodnoty efektivní relativní permitivity finální dielektrické vrstvy ve struktuře vrstveného kondenzátoru. Efektivní relativní permitivita kompozitní dielektrické vrstvy byla  $4,9 \pm 0,4$ .

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with the use of the material printing method for fabrication of dielectric films. Final high- $\kappa$  dielectric composite film consisted of BaTiO<sub>3</sub> based inkjet-printed layer and spin-coated polyvinylpyrrolidone (PVP) layer. The effect of ball-milling on BaTiO<sub>3</sub> suspension was studied by DLS and XRD methods. Printing formulation and parameters of inkjet printing were optimized with respect to the surface morphology of printed BaTiO<sub>3</sub> films using contact profilometry method. Impedance analysis was used to determine the value of effective dielectric constant of the final dielectric composite film using thin film capacitor structure. Effective dielectric constant of composite dielectric film was  $4,9 \pm 0,4$ .

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Materiálový tisk, inkoustový tisk, dielektrické vrstvy, tištěný kondenzátor, titaničitan barnatý, kulové mletí

## **KEYWORDS**

Material printing, inkjet printing, dielectric films, printed capacitor, barium titanate, ball milling

OLEJNÍKOVÁ, Marie. *Dielektrické vrstvy zhotovené materiálovým tiskem*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131655>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## ***Poděkování:***

*Chtěla bych moc poděkovat vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Petrovi Dzikovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a vstřícný a trpělivý přístup při tvorbě této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Janovi Pospíšilovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc při přípravě a měření vzorků a také kolektivu lidí z laboratoře 3078 za sdílení jejich rad a zkušeností.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Depozice vrstev</b> .....	<b>8</b>
2.1.1	Vakuové depozice.....	8
2.1.2	Depozice z roztoku .....	10
2.1.3	Rotační nanášení .....	14
2.1.4	Inkoustový tisk .....	14
<b>2.2</b>	<b>Dielektrické vrstvy</b> .....	<b>16</b>
2.2.1	Vlastnosti dielektrik.....	16
2.2.2	Dielektrické materiály .....	18
2.2.3	Aplikace v tištěné elektronice.....	20
<b>2.3</b>	<b>Použité experimentální a analytické metody</b> .....	<b>21</b>
2.3.1	Kulové mletí .....	21
2.3.2	XRD analýza.....	22
2.3.3	DLS analýza .....	23
2.3.4	Kontaktní profilometrie .....	24
2.3.5	Optická mikroskopie.....	25
2.3.6	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	25
2.3.7	Impedanční spektroskopie .....	26
<b>2.4</b>	<b>Současný stav řešené problematiky</b> .....	<b>27</b>
2.4.1	Keramické dielektrické vrstvy .....	27
2.4.2	Polymerní dielektrické vrstvy.....	30
2.4.3	Kompozitní dielektrické vrstvy .....	31
<b>3</b>	<b>CÍL PRÁCE</b> .....	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>Použité materiály a přístroje</b> .....	<b>36</b>
4.1.1	Chemikálie.....	36
4.1.2	Vybavení laboratoře .....	36
4.1.3	Software.....	36
<b>4.2</b>	<b>Příprava kapalných formulací</b> .....	<b>37</b>
4.2.1	Mletí suspenze BaTiO <sub>3</sub> .....	37
4.2.2	Optimalizace složení kapalných formulací BaTiO <sub>3</sub> .....	38

<b>4.3</b>	<b>Příprava kondenzátoru.....</b>	<b>39</b>
4.3.1	Příprava horní a dolní elektrody .....	39
4.3.2	Tisk BaTiO <sub>3</sub> vrstvy .....	40
4.3.3	Ovrstvení BaTiO <sub>3</sub> vrstvy .....	40
<b>4.4</b>	<b>Charakterizace vzorků .....</b>	<b>40</b>
4.4.1	Měření velikosti částic BaTiO <sub>3</sub> pomocí DLS .....	40
4.4.2	XRD analýza.....	41
4.4.3	Profilometrická měření .....	41
4.4.4	Optická mikroskopie.....	42
4.4.5	Impedanční spektroskopie .....	42
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>43</b>
<b>5.1</b>	<b>Mletí suspenze BaTiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>43</b>
5.1.1	Měření velikosti částic BaTiO <sub>3</sub> pomocí DLS .....	43
5.1.2	XRD analýza.....	44
5.1.3	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	46
5.1.4	Profilometrická měření .....	48
<b>5.2</b>	<b>Optimalizace složení kapalných formulací .....</b>	<b>49</b>
<b>5.3</b>	<b>Příprava kondenzátoru.....</b>	<b>51</b>
5.3.1	Tisk Au elektrody .....	51
5.3.2	Tisk BaTiO <sub>3</sub> vrstvy .....	52
<b>5.4</b>	<b>Impedanční spektroskopie.....</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....</b>	<b>58</b>

# 1 ÚVOD

Výzkum v oblasti funkčních vrstvených struktur a integrovaných obvodů podléhá neustálému pokroku ve snaze o miniaturizaci a zjednodušení nároků na výrobu. Velký zřetel je kladen především na způsob zpracování výchozích funkčních materiálů, které podmiňují fungování a výkonnost celkové struktury. Pro přípravu dielektrických vrstev se v současnosti využívá rozmanité množství materiálů, přičemž středem pozornosti jsou zejména materiály s vysokými hodnotami relativní permitivity (tzv. dielektrické konstanty), a to pro jejich schopnost v sobě akumulovat velké množství elektrické energie.

Tradičním přístupem k tvorbě dielektrických vrstev je depozice pomocí konvenčních vakuových technik, které se však s postupem času a v důsledku rozvoje metod pro depozici různých typů materiálů z roztoku, ukázaly jako nepraktické. Problémem těchto depozičních technik je především vysoká finanční nákladovost a vzhledem k nutnosti dodatečného vysokoteplotního žíhání takto připravených vrstev je nelze využít k produkci flexibilní tištěné elektroniky. Do popředí se tedy dostávají technologické postupy pro přípravu vrstev a vrstvených struktur depozicemi z roztoku, mezi které patří různé nanášecí techniky a techniky materiálového tisku. Současný vývoj v oblasti dielektrických materiálů se zaměřuje především na studium kompozitních systémů vrstev, které kombinují několik požadovaných vlastností do jednoho materiálů, a to s ohledem na konkrétní aplikace v integrované elektronice.

Teoretická část diplomové práce je věnována shrnutí základních poznatků o přípravě dielektrických vrstev, a to především s využitím metod depozice z roztoku. Nejprve jsou popsány principy nejčastěji používaných depozičních technik, včetně těch, které byly následně použity při řešení experimentální práce. Konkrétně se jedná o techniku rotačního nanášení a inkoustového tisku, jimž byly vymezeny samostatné kapitoly. Dále je představena problematika dielektrických materiálů, jejich typické vlastnosti, rozdělení dle materiálu nebo chování v elektrickém poli, a příklady aplikací v tištěné elektronice. Následuje kapitola shrnující současný stav problematiky přípravy dielektrických vrstev, která je rozdělena dle použitých materiálů na vrstvy keramické, polymerní a kompozitní. Nakonec jsou vymezeny cíle pro řešení zadání práce, jeho experimentální řešení, diskuze zjištěných poznatků a analytických výstupů a závěr.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Depozice vrstev

Tenké vrstvy se považují za pevné 2D nano- či mikrostruktury, které jsou ve třetí dimenzi obklopeny z jedné strany celistvým povrchem (substrátem) a z druhé okolním prostředím (př. vzduchem nebo další vrstvou). Pro přípravu 1D, 2D či 3D struktur v mikro- či nanoměřítku se obecně zavádějí 2 druhy přístupů pro dosažení těchto rozměrů – tzv. „top-down“ a „bottom-up“ přístup. V rámci „top-down“ strategie dochází k narušení vnitřních vazeb uvnitř objemných materiálů a vytvoření méně rozměrných nanočástic aplikováním vhodných mechanických, chemických či fyzikálních metod (např. mletí, napařování či laserová ablace). „Bottom-up“ přístupy fungují na uspořádání elementárních složek materiálu do větších celků chemickými reakcemi nebo fyzikálními procesy, které jsou doprovázeny nukleací a tvorbou nanočástic z přesycených disperzních systémů změnou vnějších podmínek. Patří mezi ně např. depozice vrstev metodami CVD, sol-gel nebo samouspořádaného („self-assembly“) systému.<sup>1,2</sup>

Různá materiálová složení a povrchové morfologie zodpovídají za specifické objemové či povrchové vlastnosti vrstev, včetně jejich mezifázových rozhraní s ostatními materiály při specifických aplikacích. Tvorba vrstev bývá v závislosti na specifických požadavcích (př. tenkost, čistota, druh materiálu) komplexní proces dávající základ depozičním technologiím. V současnosti se našlo uplatnění pro značné množství metod depozice vrstev, které při vhodné volbě nabízí přinejmenším široký výběr používaného zdrojového materiálu. Pro zobecnění je lze rozdělit na dvě skupiny, a to tzv. vakuové a nevakuové. Vakuové depozice zahrnují techniky, pro jejichž uskutečnění je vyžadováno vakuum, nebo techniky od nich odvozené. Jsou více precizní a používají se především pro tvorbu ultratenkých vrstev. Naproti tomu ostatní depoziční techniky bez vakua, označované jako depozice z roztoku, pracují hlavně s materiály v kapalné formě, a proto mají v oblasti výzkumu tenkovrstvých systémů široké uplatnění.<sup>3</sup>

#### 2.1.1 Vakuové depozice

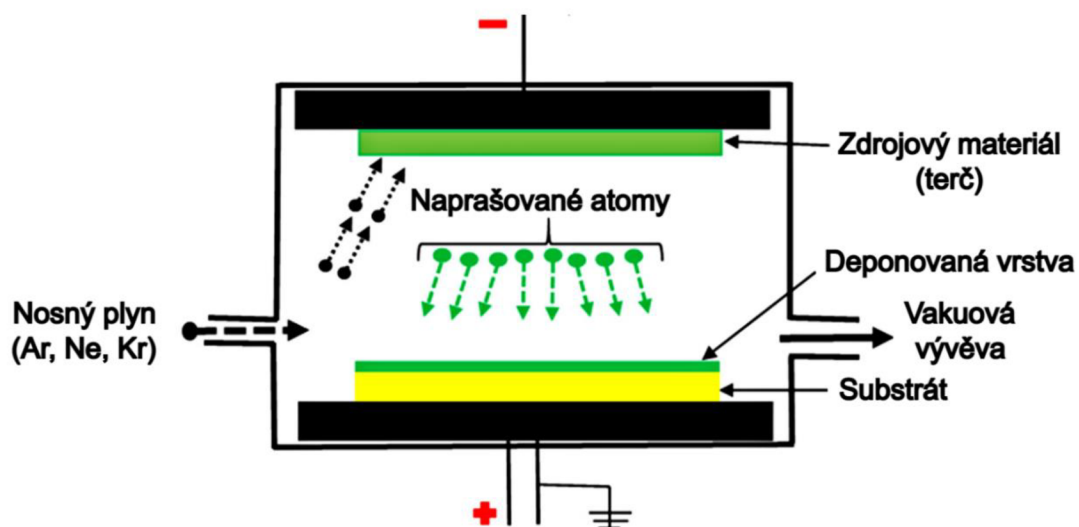
Vakuové technologie deponují plynné či pevné materiály a konkrétně se dělí na fyzikální (*Physical Vapour Deposition*, PVD) a chemické (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) depozice z plynné fáze. Techniky PVD jsou založeny na fyzikálním přesunu částic deponovaného materiálu uvnitř vakuové komory na povrch substrátu, umístěného v krátké vzdálenosti přímo naproti zdroji. Částicím v pevném materiálu je vždy nejprve dodána jistá energie, dostatečná pro jejich částečné vypuzení a tvorbu přechodné plynné fáze v komoře. Tento vytvořený částicový svazek následně putuje vlivem nízkého tlaku přímočaře směrem k substrátu, kde z kondenzuje a postupně tvoří pevnou tenkou vrstvu. Jednotlivé PVD metody se liší různými způsoby pro vypuzení částic z materiálu.

Při technice napařování je materiálu dodána vysoká energie, dostatečná pro jeho postupnou evaporaci. Termálním napařováním se materiál zahřívá na velmi vysoké teploty. Epitaxe z molekulárních svazků (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) je považována za speciální případ termálního napařování v ultravysokém vakuu, kde se dochází k tvorbě tenkovrstvých monokrystalů epitaxním růstem. Několik zdrojových materiálů je individuálně zahříváno



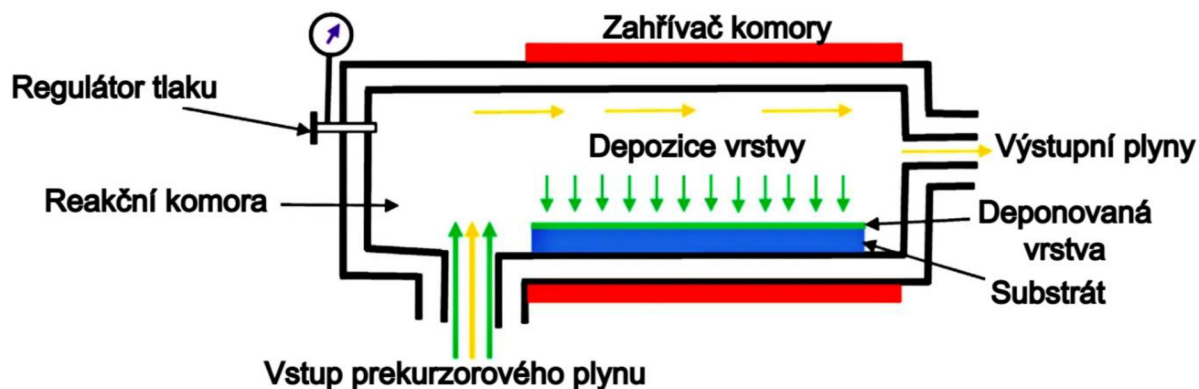
uvnitř radiálně rozprostřených efuzních (Knudsenových) cel naproti substrátu. Po dosažení plynné fáze se skrz velmi malý otvor v cele uvolní atomární či molekulární paprsky, které putují na monokrystalický substrát. Pro lokální vypařování na malé ploše zdroje (zde nazýván terč) se napařuje elektronovým paprskem (EBE nebo e-beam), což funguje na principu lokální přeměny kinetické energie na tepelnou během srážky urychleného svazku elektronů s částicemi materiálu. Pulsní laserová depozice (PLD) způsobuje tvorbu částicového toku terčového materiálu po dopadu pulzního laserového paprsku. Při nízké energii podléhá materiál pouze termálnímu vypařování. Pokud se však použije dostatečně vysokoenergetický pulsní laser, dojde při interakci s paprskem k tzv. laserové ablací a tvorbě plazmatického oblaku nad místem styku s materiálem.

Další významnou skupinou metod PVD je naprašování. Během procesu naprašování jsou částice z povrchu terčového materiálu vypuzovány (rozprašovány) předáním hybnosti při srážce s ionizovaným plynem. Při klasickém DC diodovém naprašování dochází ve stejnosměrném elektrickém poli mezi katodou (terč) a anodou (substrát) ve vakuové komoře k ionizaci pracovního inertního plynu (Ar) a vzniku doutnavého výboje. Urychlené kladné ionty plynu poté dopadají vlivem elektrického pole na terč, kde způsobí uvolnění jeho molekul/atomů. Ty následně proletí skrz výboj na povrch substrátu a utvoří tenkou vrstvu. Pro elektricky nevodivé terčové materiály se místo DC proudu iniciuje buzení výboje vysokofrekvenčním (VF) střídavým proudem. Diodové VF naprašování s frekvencemi 5-30 MHz poskytuje vlivem rozdílné mobility elektronů a iontů ve VF výboji vznik záporného potenciálu na nevodivém terči, a proto může podobně jako u DC procesu přitahovat urychlené kladné částice ionizovaného plynu. Nejčastěji se používá tzv. magnetronové naprašování, umožňující depozici při nižších pracovních tlacích a s větší rychlostí. Principem je lokalizace elektronů statickým magnetickým polem do blízkosti terčového materiálu, aby docházelo k většímu počtu srážek s atomy plynu, a tedy rychlejšímu vzniku výboje s následnou kolizí iontů s terčem. Reaktivní naprašování je metoda, během které se pro chemickou přeměnu deponovaného materiálu během depozice pouští do vakuové komory směs pracovního a reaktivního plynu (př. O<sub>2</sub> pro tvorbu oxidů).<sup>4-6</sup>



Obrázek 1: Schématické zobrazení průběhu vakuového naprašování.<sup>7</sup>

Na základě chemické reakce v plynné fázi jsou materiály dle „bottom-up“ přístupu deponovány metodami CVD. Molekuly plynných prekurzorů reagují v pracovní (reakční) komoře s reakčními plyny, které do komory proudí společně s nosným plynem nebo samostatně, přičemž nezreagované molekuly a vedlejší plynné produkty jsou následně transportovány ven z komory. Pro depozici dochází buď k homogenní reakci v plynné fázi, kde produktový plyn kondenzuje na povrchu substrátu a vzniká pevná vrstva, nebo produkt vzniká při heterogenní reakci až přímo na povrchu pro daný materiál. Existuje několik typů CVD, a to např. v závislosti na použitých prekurzorech nebo formách energie pro aktivaci probíhající chemických reakcí.<sup>5</sup>



Obrázek 2: Schématické zobrazení průběhu depozice metodou CVD.<sup>7</sup>

Metoda depozice atomárních vrstev (ALD, *Atomic Layer Deposition*) je založena postupně na heterogenní reakci prekurzoru s povrchem substrátu. Kontrolovaným způsobem tak dochází k depozici velmi uniformních monoatomárních či monomolekulárních vrstev s tloušťkou v řádu nanometrů. Tvorba vrstev probíhá sekvenčně ve dvou hlavních fázích. V první fázi je povrch substrátu vystaven molekulám prvního prekurzoru, který se chemicky naváže na povrch a tím ho aktivuje pro druhý prekurzor. Po odstranění vedlejších produktů či nezreagovaných molekul z reakční komory je do ní v druhé fázi vpuštěn druhý prekurzor, který se chemicky naváže na aktivovaný povrch substrát, dokud nedojde k jeho saturaci. Jelikož spolu prekurzory nereagují, vznikne tak tenká pevná vrstva z atomů (molekul) navázaného prekurzoru. Pro docílení žádané tloušťky se následně pro postupnou depozici jednotlivých monovrstev může celý dvoufázový proces několikrát zopakovat, počínaje aktivací povrchu předchozí vrstvy.<sup>4,6</sup>

## 2.1.2 Depozice z roztoku

### 2.1.2.1 Kapalné formulace

Deponovaný materiál je v kapalné formě přenesen specifickým způsobem na substrát, aby ve výsledku došlo k vytvoření tenkého filmu. Kapalné formulace, resp. inkousty funkčního materiálu (zde dielektrického) jsou většinou složeny z několika komponent, které umožňují snadnou manipulaci při daném depozičním procesu. Výchozí podoba funkčních nanomateriálů může být čistě v kapalné formě (roztoky prekurzorů či polymerů – „bottom-up“), ve formě nano- či mikročástic, které slouží jako funkční plnidlo („top-down“), nebo kombinovaná (tzv. „brick-and-mortar“). Pro uchycení částic do tzv. nosičové matrice se do formulací

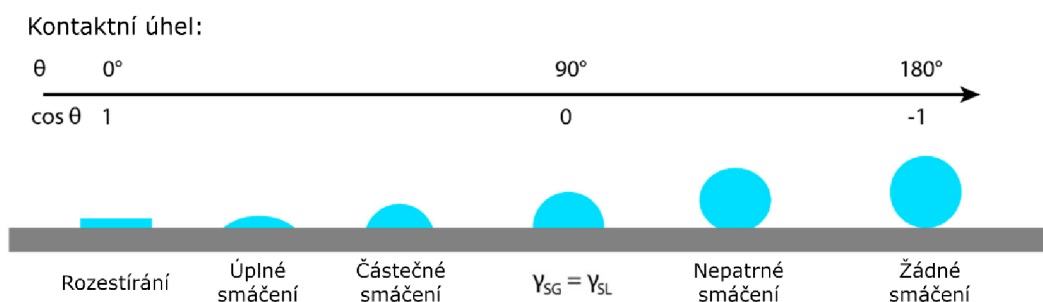
přidávají polymerní či pryskyřicová pojiva. Přechod z kapalné na pevnou fázi nastává vypařením těkavých složek, přičemž dle vlastností kapalné formulace je vzniklá vrstva tvořena vysoce koncentrovaným uskupením částic, usušeným polymerem nebo jejich kombinací.

Na průběh depozice a tvorbu uniformní vrstvy se významně podílí reologické vlastnosti kapalné formulace a její interakce s povrchem substrátu. Jedním z těchto ovlivňujících faktorů je viskozita, která se běžně upravuje přidávkou rozpouštědel, případně disperzantů a jiných aditivních složek. Požadovaný rozsah viskozit je pro jednotlivé mechanismy nanášecích procesů různý, například u inkoustového tisku se musí jeho hodnota pohybovat v rozmezí 0,001 až 0,05 Pa · s, zatímco pro sítotisk jsou požadovány vysoce viskózní suspenze (0,1 až 1 000 Pa · s). Zároveň pro vzhled výsledné vrstvy hraje velkou roli vztah mezi povrchovým napětím kapalné formulace a povrchovou energií substrátu, který se uplatňuje při optimalizaci smáčení povrchu kapalinou.

Míru smáčení vyjadřuje hodnota tzv. kontaktního úhlu  $\theta$  (Obrázek 3). V rovnovážném stavu se na rozhraní fází mezi pevným povrchem, kapalnou formulací a okolním vzduchem uplatňují jednotlivé mezifázové energie, které s úhlem smáčení souvisí dle Youngovy rovnice:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

kde  $\gamma_{xy}$  jsou mezifázová napětí na rozhraní mezi substrátem a vzduchem ( $\gamma_{SG}$ ), substrátem a kapalinou ( $\gamma_{SL}$ ) a kapalinou a vzduchem ( $\gamma_{LG}$ ). Pokud se povrchová energie substrátu  $\gamma_{SG}$  rovná povrchovému napětí kapaliny  $\gamma_{SL}$ , tak je úhel na rozhraní mezi kapalinou a okolním vzduchem roven  $90^\circ$ . Zvyšováním povrchové energie substrátu nebo snižováním povrchového napětí kapalné formulace dochází ke snižování kontaktního úhlu, což se projevuje lepším smáčením povrchu kapalinou. Dobré smáčení se projevuje rozestíráním kapky po povrchu na souvislou vrstvu. Pro tvorbu uniformních vrstev je proto často nutná optimalizace smáčení daným poměr povrchové energie ku povrchovému napětí.



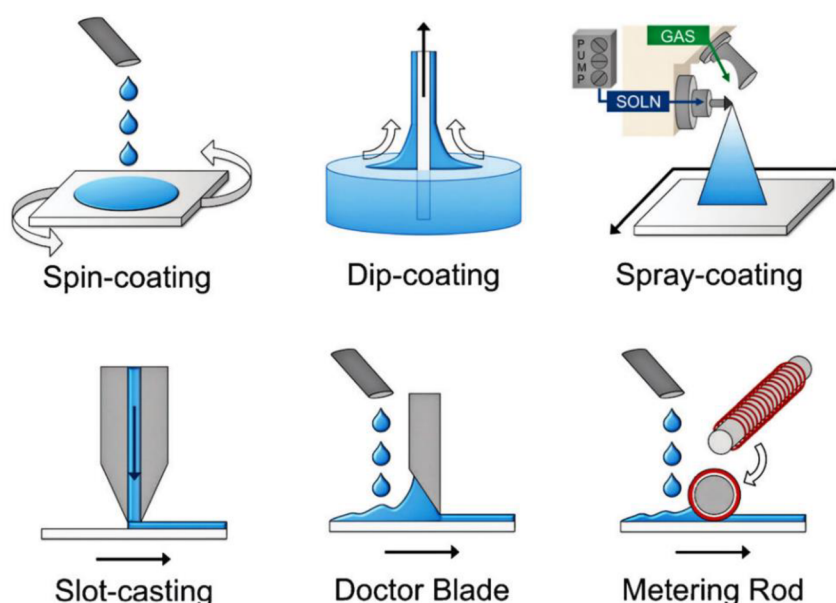
Obrázek 3: Schématické znázornění průběhu smáčení povrchu substrátu kapkou inkoustu pro různé hodnoty kontaktního úhlu.<sup>8</sup>

Při přílišném smáčení substrátu však může docházet k tvorbě tzv. „coffee-ring“ efektu, což je nežádoucí jev zejména u inkoustového tisku. Dochází k němu vlivem vysoce těkavých rozpouštědel v kapalné formulaci, které kvůli rychlejšímu vypaření z kraje kapek způsobují tvorbu gradientu povrchového napětí, vedoucí k transportu formulace směrem ke kraji. V důsledku se větší podíl deponovaného materiálu nachází na krajích tištěného vzoru a daná vrstva není uniformní. Řešením tedy bývá přítomnost rozpouštědel s vysokými body varu

v kapalné formulaci. Na povrchové napětí a obecně reologické vlastnosti má tedy vliv přidavek vhodných rozpouštědel nebo také koncentrace a velikost částic plnidla.<sup>8-11</sup>

### 2.1.2.2 *Techniky nanášení*

Z kapalné fáze probíhá depozice nejčastěji mechanicky, tedy kontrolovaným transportem daného objemu kapalné formulace na substrát, nebo i elektrochemicky. Elektrochemické depozice typicky doprovází oxidačně-redukční reakce na jedné z elektrod v roztoku prekursoru. Mechanické způsoby depozice lze v závislosti na možnosti reprodukce obrazového motivu obecně rozdělit na konvenční nanášecí (ovrstvovací) metody, které různými způsoby poskytují pouze rovnoměrný nános jedolité vrstvy, a techniky materiálového tisku. Klasické nanášecí metody znázorňuje Obrázek 4.<sup>12</sup>



Obrázek 4: Konvenční nanášecí metody depozice z roztoku.<sup>13</sup>

Technika namáčení („dip-coating“) poskytuje jednoduchou, rychlou a levnou metodu přípravy kvalitních vrstev z roztoku. Spočívá v opakovaném ponoření substrátu do kapalné formulace, a jeho následným vytahováním konstantní rychlostí s nově utvořeným kapalným filmem na povrchu. Tloušťka a morfologie vrstvy je vedle vlastností kapaliny a substrátu podmíněna rychlostí vyjmutí substrátu a vypařování rozpouštědla.

Sprejové nanášení („spray-coating“) je uzpůsobeno k bezkontaktnímu nanášení kapaliny ve formě malých kapek v toku nosného plynu. Dynamickým tlakem plynu dochází nejprve k mechanickému rozrušení kapalné formulace na kapky o velikosti v řádu mikrometrů, a vzniklý sprej, vycházející z trysky, je následně mířen směrem na substrát. Pro tvorbu uniformní vrstvy je nutný dostatečný nános kapek, aby se na povrchu substrátu mohly spojit do tenkého kapalného filmu. Výhodou sprejového nanášení je možnost velkoplošného ovrstvení různých typů povrchů.

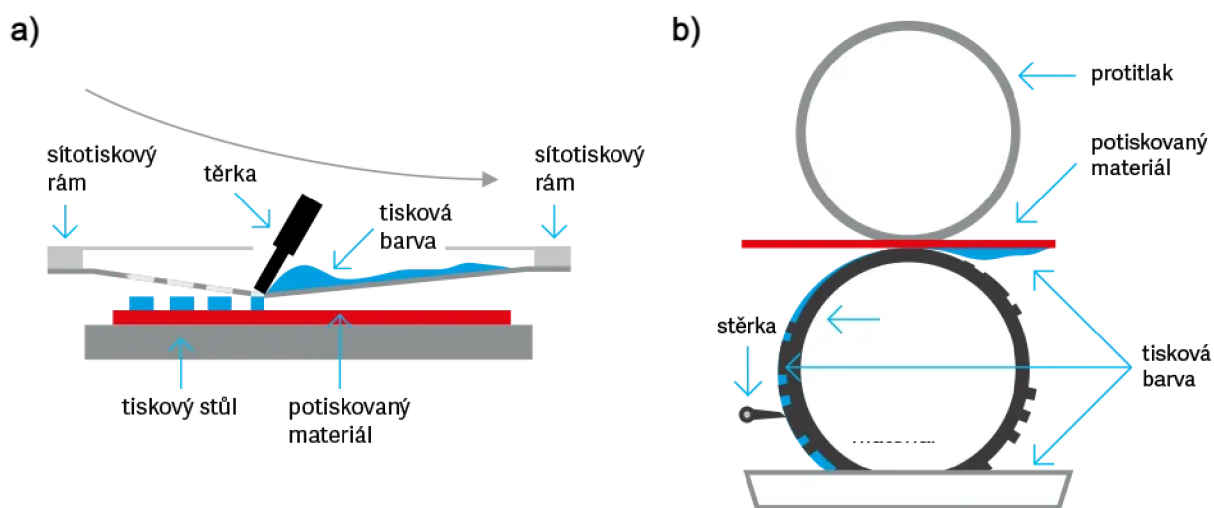
U procesu štěrbinového („slot-die“ nebo „slot-casting“) dochází k nanášení kapalné formulace protlačení skrz úzkou štěrbinu v nanášecím slotu a postupnou adhezí menisku

mezi štěrbinou a substrátem. Jednodušší metodou může být ovrstvování pomocí stěrek a stíracích nožů (tzv. „doctor blade“), které se využívají pro stírání přebytečných inkoustů při běžných tiskových technik. Nanášení pomocí Meyerovy tyče (angl. *Metering rod*) je uzpůsobena geometrie tyče, která zajišťuje rovnoměrný nános kapalného materiálu na substrát skrz prostor mezi dráty, ovinutými na tyči.<sup>14-16</sup>

Pojem materiálový tisk znamená tisk pomocí klasických tiskových technik, kde se inkoustové barvy nahrazují kapalnými formulacemi funkčních materiálů. Vlastnosti těchto inkoustů (viskozita, povrchové napětí, případně velikost částic) významně ovlivňují vzhled a funkčnost tištěných vrstev, zároveň musí být kompatibilní pro vybraný tiskový proces. V závislosti na využití tiskové formy se tiskové techniky dělí na konvenční kontaktní a digitální (nekontaktní). Pro tisk materiálových vrstev se z konvenčních technik tisku používá převážně sítotisk, hlubotisk, flexotisk nebo ofset, z digitálních je to hlavně inkoustový tisk (více viz Kapitola 2.1.4).

Nejjednodušší a nejlevnější technikou materiálového tisku je sítotisk. S využitím speciální tiskové formy dochází k protlačení deponovaného materiálu na substrát skrz tenké síto, které je tvořeno sítovinou z plastových či kovových vláken, upnutou v rámu. Neobrazové plochy tiskové šablony jsou na sítu zakryty fotocitlivou vrstvou a za pomoci tlaku pohybující se těrky se formulace dostane na substrát pouze v otevřených místech. Hustota sítoviny zodpovídá za kvalitu tisku a typicky se pohybuje v rozmezí 90 až 120 vláken/cm.

U hlubotisku jsou pod povrchem tiskové formy válcovitého tvaru prohloubena obrazová místa. Rotující válec je ponořen v nádrži s inkoustem, čímž ho postupně sbírá do prohloubených míst. Následně po kontaktu naplněného povrchu válce s povrchem substrátu dojde k přesunu inkoustu, a tedy tvorbě tištěné vrstvy. Hlubotisk poskytuje vysoce kvalitní vrstvy, nicméně produkce tiskových forem je časově i finančně náročná.



Obrázek 5: Schéma sítotisku (a) a hlubotisku (b).<sup>17</sup>

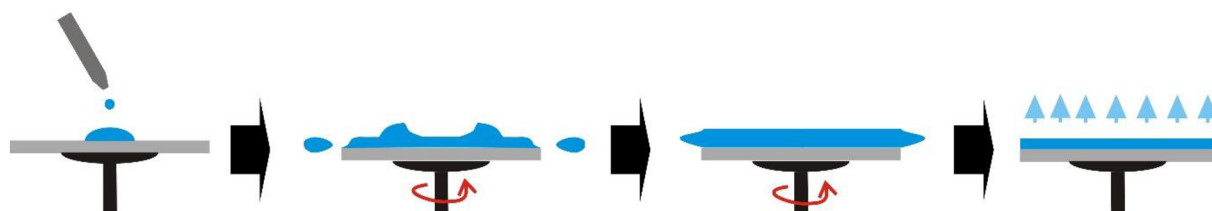
Flexotisk má naopak tisková místa vyvýšena nad povrchem tiskové formy, která je tvořena měkkou flexibilní deskou na rotujícím válci. Inkoust je na tiskovou desku aplikován pomocí tzv. aniloxového válce s rovnoměrně rozmístěnými jamkami pro přenos inkoustu ze zásobníku. Následně se při kontaktu vyvýšených míst desky se substrátem deponuje vrstva inkoustového

materiálu. Ofset je nepřímou tiskovou technikou, kde se inkoust přenáší nejprve z tiskové formy na přechodný válec, a z něj následně na substrát. Tisknoucí i netisknoucí místa se nachází ve stejné úrovni a jejich odlišení zajišťují rozdílné povrchové energie tiskové formy a interakce mezi hydrofobním inkoustem a hydrofilní vodou. Pro specifické vázání inkoustu jsou tedy obrazové plochy tiskové formy hydrofobní, ostatní hydrofilní místa pak vážou pouze vodu a inkoust odpuzují.<sup>9</sup>

### 2.1.3 Rotační nanášení

U metody rotačního nanášení, neboli „spin-coating“, je vznik vrstvy podmíněn působením odstředivé síly na kapalinou formulaci, která je umístěna na planárně rotujícím substrátu. Malý objem kapaliny je zpočátku aplikován na substrát buď před zahájením nebo během rotace, a to zprvu při nízkých otáčkách (kolem 500 ot./min). Poté se, za předpokladu rovnoměrného rozmístění kapaliny po ploše substrátu od středu směrem ven, rychlost otáček několikanásobně zvýší (na 1 500 až 6 000 ot./min.) a dochází k tvorbě tenké uniformní vrstvy. Na tvorbu a parametry vrstvy má vliv několik faktorů, včetně rychlosti a doby rotace, která ovlivňuje intenzitu působení odstředivé síly na kapalinu.

Rotační nanášení poskytuje velmi rychlou a snadnou tvorbu vrstev, jednoduchost této metody je však na úkor nevhodného zacházení s deponovaným materiálem, z kterého se při procesu ztrácí až 95-98 % odtokem ze substrátu. Nanesený objem kapaliny by tedy měl odpovídat limitnímu deponovanému objemu pro zamezení ztrát, přičemž pro dosažení cílené tloušťky lze proces nanášení několikrát zopakovat. Zároveň tato metoda není kompatibilní s velkovýrobním procesem „roll-to-roll“, a proto se široce uplatňuje především v produkci vrstev v laboratorním měřítku.<sup>10,18,19</sup>



Obrázek 6: Fáze rotačního nanášení.<sup>20</sup>

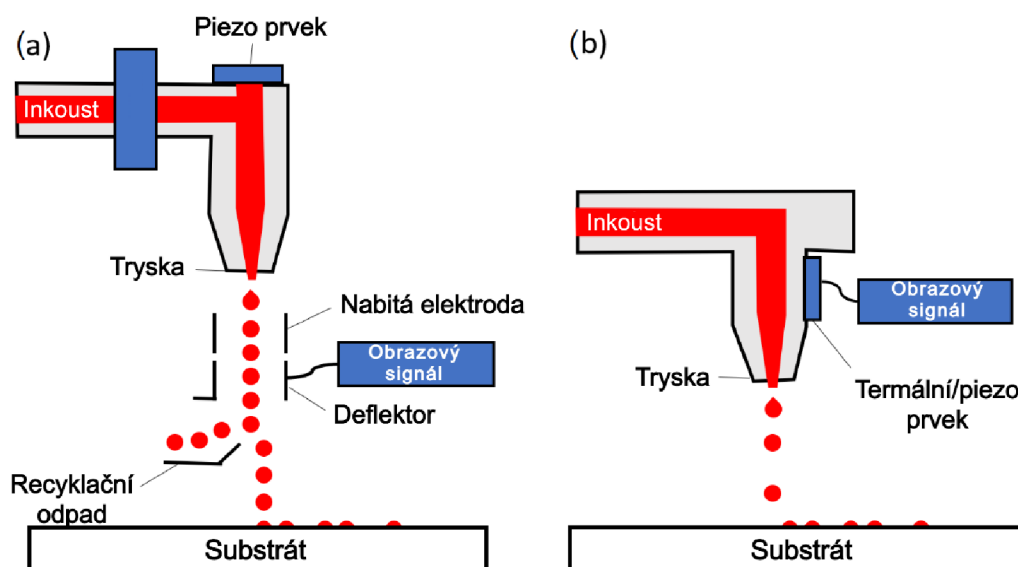
### 2.1.4 Inkoustový tisk

Inkoustový (inkjetový) tisk je bezkontaktní metodou depozice vrstev z roztoku, přičemž informace o tiskovém vzoru se nachází čistě v digitální formě. Reprodukce obrazu se provádí počítačově řízeným nánosem proudu malých kapek inkoustu (typicky o objemu několika pikolitrů, tj.  $10^{-12}$  l) přímo na zvolenou část substrátu. Poloha dopadajících kapek, které tvoří jednotlivé tiskové body, je realizována kontrolovaným způsobem, a to vzájemně kolmo se pohybující tiskovou hlavou a podkladovou deskou pro potiskovaný materiál. Tisková hlava je klíčovou součástí všech inkoustových tiskáren, jelikož obsahuje desku s řadou malých otvorů neboli trysek, skrz které proudí ven z připojeného zásobníku kapalná formulace. V závislosti na způsobu tvorby inkoustových kapek se technologie inkoustového tisku obecně

dělí na kontinuální (CIJ, z anglického názvu *Continuous Inkjet*) a tzv. „drop on demand“ (DOD).<sup>11,21</sup>

Technologie CIJ funguje na principu tvorby kontinuálního proudu kapek inkoustu vlivem tzv. Plateau-Rayleighovy nestability proudu kapaliny. Po vytlačení tiskové formulace z malého otvoru dochází k tvorbě kapalného sloupce o poloměru  $r$ , který se nachází v nestabilním stavu. Silovým (např. gravitačním) tažením dochází k jeho prodlužování a podél proudu začínají postupně s vlnovou délkou  $\lambda > 2\pi r$  periodicky vzrůstat deformační poruchy v podobě povrchového vlnění. S růstem amplitudy těchto poruch se postupně snižuje povrchové napětí kapaliny, až nakonec nastane moment, kdy převládnu dominantních síly a z proudu se odtrhnou energeticky výhodnější kapky kulovitěho tvaru. Tiskové technologie CIJ využívají pro stimulaci kontrolovaného rozpadu kapalného proudu vibrujícího piezoelektrického krystalu, pomocí něhož je v ideálních podmínkách možno kontinuálně generovat kapky s totožným objemem a ve stejné vzdálenosti od trysky. Pro potřeby tisku obrazových vzorů jsou tyto kapky následně elektrostaticky tříděny. Kontinuální proud nejprve proletí skrz pár elektrod s vhodně vloženým napětím, kde je každé nově utvořené kapce určené k tisku dodán elektrický náboj. Následuje další pár elektrod, který nabitě kapky vychýlí z původní trasy, aby v závislosti na hodnotě vloženého napětí dopadly na určitou polohu substrátu. Všechny nenabitě kapky zároveň spadají do odpadu s nevyužitým inkoustem, odkud se vrací zpět do zásobníku pro další tisk.<sup>22,23</sup>

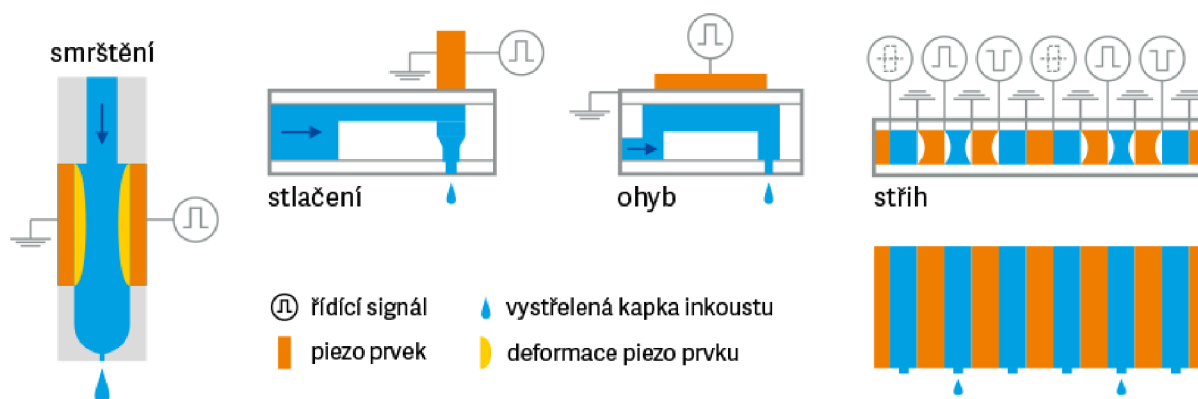
Název technologie DOD v překladu znamená „kapka na vyžádání“, a tedy místo kontinuální produkce kapek se zde tiskové kapky tvoří vždy pouze podle potřeby. Oproti systému CIJ odpadá nutnost jejich elektrostatické selekce, a pozornost je proto u DOD směřována na rozvoj technologií tiskových hlav, odkud je inkoust ze zásobníku vypouštěn jednotlivými tryskami pouze po dodání určitého impulzu. Nejčastěji se u DOD metod generují kapky termálně, piezoelektricky či elektrostaticky, dále také např. akusticky, asistencí laseru, s jehlou či ventilem, tvorbou aerosolu nebo třeba skrz síto. Během tisku se zásobník po každém vytlačení kapky doplní zbylým inkoustem a proces se následně opakuje.<sup>24,25</sup>



Obrázek 7: Schéma kontinuálního (a) a DOD (b) inkoustového tisku.<sup>9</sup>

Při termálním tisku se vně nebo uvnitř zásobníku na inkoust nachází topné těleso, jehož zahříváním na vysoké teploty (kolem 300-400 °C) se v inkoustu vlivem vypařování vytvoří bublina, která mechanicky vytlačí malý objem inkoustu z trysky. Nevýhodou termálního DOD tisku je omezený výběr použitelných tiskových formulací kvůli vysokoteplotním podmínkám, proto se převážně používají pouze vodné roztoky.<sup>11</sup>

Piezelektrický DOD tisk využívá principu obráceného piezelektrického jevu, při kterém materiály při vložení do elektrického pole reagují změnou svého tvaru. V technologiích tohoto typu tisku se malý objem kapaliny dostává z trysky mechanickým vytlačněním v důsledku změny geometrie piezelektrické keramiky (většinou na bázi PZT) v blízkosti zásobníku. Tvarová deformace je uskutečňována přivedením elektrického napětí na keramiku s vodivým povlakem a existují 4 možné konfigurace jejího provedení v tiskových hlavách, které znázorňuje Obrázek 8. Průběh vnějšího signálu v čase udává tzv. vlnová funkce napětí, jejíž změnou je možné kontrolovat rychlost, velikost i tvar inkoustových kapek. Výhodou piezelektrického DOD tisku je dlouhá životnost tiskových hlav, kterými lze tisknout mnoho typů kapalných formulací.<sup>11,21,26</sup>



Obrázek 8: Typy deformace piezelektrického krystalu při DOD tisku.<sup>17</sup>

Pro účely tisku s vysokým rozlišením byla vyvinuta technika elektrostatického neboli elektrohydrodynamického (EHD) tisku. Velikost inkoustových kapek bývá při klasickém inkoustovém tisku limitována hlavně vnitřním průměrem trysek. Pokud se však mezi trysku a substrát aplikuje elektrické pole, lze dosáhnout tisku s až 20násobně menšími kapkami. Princip EHD spočívá v tvorbě tzv. Taylorova kužele, což je specifický tvar prodlouženého menisku inkoustu na kraji trysky, taženého vlivem elektrostatických sil. Řízené vnější elektrické pole mezi tryskou, která je povlakovaná tenkou kovovou vrstvou, a vodivou podkladovou deskou substrátu tedy zajišťuje vznik tenkého inkoustového vlákna, jež se posléze rozpadá na malé kapky.<sup>27-29</sup>

## 2.2 Dielektrické vrstvy

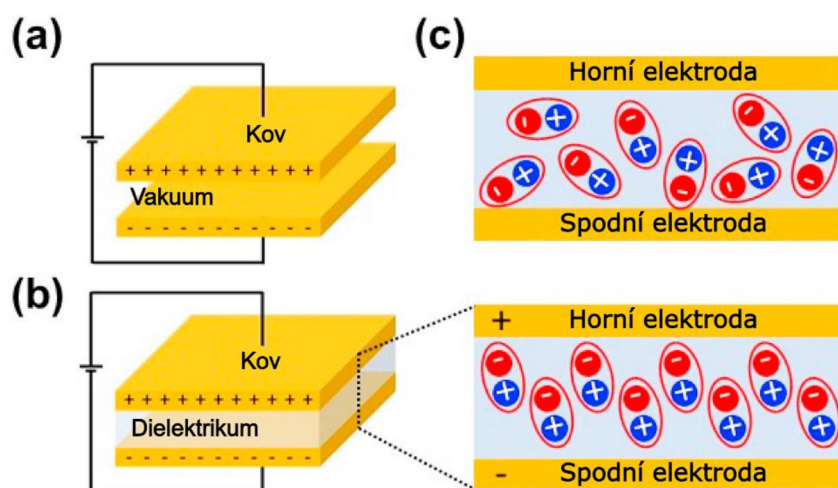
### 2.2.1 Vlastnosti dielektrik

Dielektrika jsou látky, které se v přítomnosti vnějšího elektrostatického pole chovají jako nevodiče, a brání tedy průchodu elektrického proudu. Podstatou funkčních vlastností dielektrických materiálů je schopnost tzv. elektrické polarizace. Po vložení do elektrického pole



nastává polarizace tvorbou a prostorovým přeuspořádáním elektrických dipólů v závislosti na směru pole v celém objemu dielektrika, přičemž vektory jejich dipólových momentů mají opačný směr než vektor intenzity homogenního elektrického pole, postupujícího od kladného k zápornému náboji. Na celkové polarizaci má vliv několik možných mechanismů tvorby dipólu v materiálu. Všechna dielektrika podléhají elektronové polarizaci, kdy se v elektrickém poli z atomů dočasně stávají indukované dipóly a elektrony se v jednotlivých atomech přemisťují relativně s jádrem. Iontová dielektrika se polarizují elastickou deformací iontových vazeb, kdy kationty a anionty mění svoji polohu v závislosti na směru elektrického pole. Při dipólové (orientační) polarizaci orientuje skupina molekul svůj celkový permanentní dipól.<sup>30,31</sup>

Hlavním materiálovým parametrem dielektrik je relativní permitivita  $\epsilon_r$ , což je hodnota absolutní permitivity materiálu  $\epsilon$  vztažená na permitivitu vakua ( $\epsilon_0 \sim 8,859 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Tato hodnota vypovídá o kvalitě dielektrika a jeho schopnosti akumulovat elektrickou energii vlivem elektrické polarizace oproti samotnému vakuu. Nachází-li se dielektrická vrstva mezi dvěma opačně nabitými a vzájemně rovnoběžnými deskami (elektrodami), jedná se o model paralelního deskového kondenzátoru (viz Obrázek 9).



Obrázek 9: Schéma deskového kondenzátoru (a) bez a (b) s dielektrickou vrstvou. (c) Znárodnění dipólové polarizace vlivem vnějšího elektrického pole.<sup>32</sup>

Charakteristickou veličinou kondenzátoru je kapacita  $C$ , která udává míru akumulace elektrického náboje poměrem náboje na povrchu elektrod  $Q$  vůči napětí  $U$  mezi elektrodami. Kapacita kondenzátoru zároveň přímo závisí i na permitivitě dielektrika dle vztahu

$$C = \epsilon \frac{S}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (2)$$

kde  $S$  je plocha jednotlivých elektrod a  $d$  je vzdálenost elektrod neboli tloušťka dielektrické vrstvy. Hodnotu  $\epsilon_r$  lze tedy chápat i jako poměr kapacit kondenzátoru s daným dielektrikem a kondenzátoru s vakuem. Relativní permitivita materiálů není vždy konstantní a může se měnit např. s teplotní závislostí nebo se změnou frekvence střídavého elektrického pole.<sup>30,33</sup>

Kvalitní dielektrický film, obzvláště pokud je velmi tenký, by měl vykazovat dostatečně vysokou elektrickou pevnost, aby odolával průrazu i při vyšších intenzitách vnějšího pole.

Elektrická pevnost  $E_P$  se pro daný materiál určuje z poměru hodnoty průrazného napětí  $U_P$ , při kterém dochází k průrazu, k tloušťce dielektrika v místě průrazu. Průraz nastává v momentě, kdy se část dielektrika stane elektricky vodivá a nastane exponenciální nárůst průchodu tzv. unikajícího proudu. Unikající proud dielektrika by proto měl být co nejnižší, ideálně  $<10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> při maximálním pracovním napětí, a zároveň průrazné napětí by mělo být zhruba 1,5krát vyšší než max. napětí daného obvodu. Příčinou průrazu bývá elektrické, tepelné, či elektrochemické namáhání materiálu a tyto vady jsou trvalé. Například u dielektrik s vysokou hodnotou tzv. ztrátového činitele může v důsledku nedostatečného odvádění tepla do okolí docházet k nadměrnému zahřívání.

Ztrátový činitel  $\tan \delta$  souvisí přímo s dielektrickými ztrátami  $P$  dielektrika podle vztahu

$$P = U^2 \omega C \tan \delta \quad (3)$$

kde  $U$  je efektivní hodnota napětí na dielektriku,  $\omega$  je úhlový kmitočet a  $\delta$  ztrátový úhel. Dielektrické ztráty vyjadřují ztracenou část energie materiálu, která se v elektrickém poli přeměňuje na teplo. Vodivostní ztráty dielektrika vznikají následkem tvorby tepla při průchodu elektrického proudu a rostou s vodivostí materiálu a teplotou. V elektrickém poli o vysoké intenzitě může docházet k ionizačním dielektrickým ztrátám v důsledku částečné ionizace. Dielektrika se často aplikují ve střídavém elektrickém poli, kde při určitých frekvencích podléhají polarizačním dielektrickým ztrátám. Frekvence, u které jsou pro určitý typ polarizace tyto ztráty maximální, je pro dielektrický materiál tzv. relaxační frekvencí. Při vyšších frekvencích, než je relaxační, nepřispívá nadále daný typ polarizace k celkové polarizaci materiálu.<sup>31,33-35</sup>

### 2.2.2 Dielektrické materiály

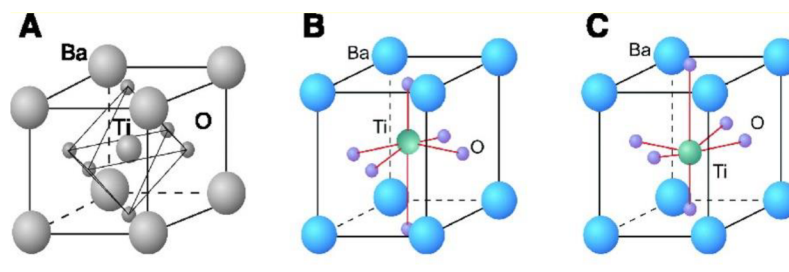
Dle chování v elektrickém poli lze dielektrické materiály obecně rozdělit na lineární dielektrika, paraelektrika a feroelektrika. Polarizace lineárních dielektrik je kvůli absenci permanentních dipólů lineárně závislá na intenzitě vnějšího elektrického pole a jejich  $\epsilon_r$  se téměř nemění. Paraelektrika permanentní dipóly obsahují, a proto je závislost  $P$  na  $E$  lehce nelineární. U těchto typů dielektrik dochází k polarizaci pouze v elektrickém poli, naopak u feroelektrik přetrvává i v jeho absenci jako tzv. spontánní polarizace. U těchto typů dielektrik dochází k polarizaci pouze v elektrickém poli, naopak u feroelektrik přetrvává i v jeho absenci jako tzv. spontánní polarizace a graf závislosti  $P$  na  $E$  má tvar hysterezní smyčky. Feroelektrické vlastnosti se projevují pouze pod kritickou tzv. Curieho teplotou  $T_C$ , po překročení  $T_C$  podléhá materiál strukturální změně a stává se paraelektrickým. Relativní permitivita feroelektrik je též tepelně podmíněna, přičemž maximální hodnotu vykazuje právě při teplotě  $T_C$ . Speciální typy dielektrik vykazují piezoelektrické a pyroelektrické chování. Pyroelektrické materiály podléhají spontánní polarizaci vlivem změny teploty. U piezoelektrických materiálů se piezoelektrický jev projevuje reverzibilní polarizací a vznikem povrchového náboje v reakci na vnější mechanické napětí. Naopak, v elektrickém poli se mohou tvarově a objemově deformovat, a pokud je takové pole střídavé, mohou v něm i vibrovat.<sup>33,36</sup>

Dielektrické materiály, které mají vyšší hodnotu relativní permitivity než SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_r = 3,9$ ), se označují jako tzv. „high- $\kappa$ “ dielektrika, tedy materiály s vysokými hodnotami  $\epsilon_r$ . V důsledku

je tedy u nich efektivně docíleno akumulace většího množství elektrické energie v polích s malou intenzitou i bez nutné redukce tloušťky vrstev, a proto se začaly využívat jako náhrada tradičních  $\text{SiO}_2$  dielektrik ve funkčních vrstvených strukturách. Nejčastěji jsou tyto materiály keramické či polymerní povahy.<sup>35</sup>

Dielektrické vrstvy na bázi anorganických keramických materiálů jsou ve valné většině tvořeny oxidy (např.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ScO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), oxidy směsnými (např.  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ) nebo nitridy ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ). Keramické vrstvy se vyznačují vysokou tepelnou i elektrickou stabilitou.<sup>37-40</sup>

V této práci budou připravovány vrstvy na bázi titaničitanu barnatého ( $\text{BaTiO}_3$ ). Z hlediska struktury se  $\text{BaTiO}_3$  řadí do skupiny tzv. perovskitů. Jejich ternární krystalická struktura se obecně skládá ze tří různých komponent (iontů) v uspořádání  $\text{ABX}_3$ , přičemž kovové kationty A a B se vzájemně liší v jejich velikostech. Ideální perovskitová struktura zaujímá pravidelný kubický tvar krystalové mřížky s většími kationty A v rozích a anionty X ve středech stěn krychle. V centru krychle se nachází menší kationt B, který je oktaedricky koordinován atomy X. V krystalu  $\text{BaTiO}_3$  se však v důsledku značného rozdílu velikostí kationtů  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Ti}^{4+}$  projevuje jistá odchylka od kubické struktury perovskitu. Konkrétně zde dochází k vychýlení iontu  $\text{Ti}^{4+}$  ze středu mřížky, a to ve směru vertikální krystalové osy c (viz Obrázek 10). V tomto směru následně působí vektor dipólového momentu, indukovaného asymetrickým rozložením elektrického náboje v dané doméně krystalu. Uspořádání takové krystalové soustavy je tetragonální, po překročení Curieho teploty ( $T_c = 398 \text{ K}$  pro  $\text{BaTiO}_3$ ) nastává přechod z fáze tetragonální na fázi kubickou. V případě  $\text{BaTiO}_3$  může polarizace přetrvávat i v absenci vnějšího elektrického pole, a proto se konkrétně řadí mezi materiály feroelektrické.<sup>41,42</sup>



Obrázek 10: Krystalová struktura  $\text{BaTiO}_3$  s kubickým uspořádáním (A) a tetragonálním uspořádáním při polarizaci v rovině směrem nahoru (B) nebo dolů (C) se znázorněním přesunu  $\text{Ti}^{4+}$  iontu vlivem polarizace.<sup>43</sup>

Pro přípravu polymerních dielektrických vrstev se využívají konkrétně např. polyvinylidenfluorid (PVDF) a jeho kopolymery, polymethylmetakrylát (PMMA), polyvinylpyrrolidon (PVP), biaxiálně orientovaný polypropylen (BOPP), poly(4-vinylfenol) (PVF), polyvinylalkohol (PVA), polyethyltereftalát (PET), polyethylen (PE), polyamid (PA), polyimid (PI), polyvinylchlorid (PVC) polykarbonát (PC), polyakryláty nebo epoxidové pryskyřice. Výhodou oproti anorganickým dielektrikům je možnost depozice vrstev z roztoku, nevýhodou jsou však relativně nižší hodnoty  $\epsilon_r$  a malá tepelná stabilita, což limituje jejich účinnost jakožto dielektrikum v tištěné elektronice. Na druhou stranu se polymerní vrstvy vyznačují vyšší elektrickou pevností, malými dielektrickými ztrátami, vysokou mechanickou

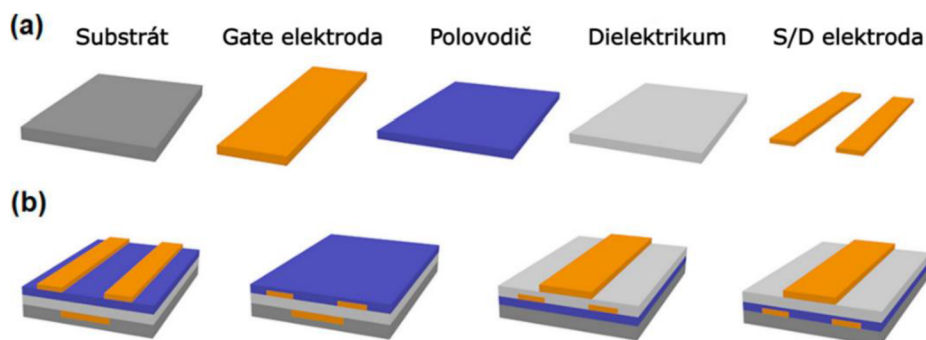
flexibilitou a hladkým povrchem. Povrch a uniformitu vrstev lze navíc poměrně snadno korigovat pomocí síťovacích reakcí či dodatečných povrchových úprav.<sup>35,36,44,45</sup>

### 2.2.3 Aplikace v tištěné elektronice

Běžnou aplikací dielektrických vrstev jsou kondenzátory. Tenkovrstvé kondenzátory se primárně využívají jako potřebná pasivní součástka většiny integrovaných elektrických obvodů, a to pro jejich schopnost akumulace a uvolnění elektrické energie v extrémně krátkém čase. V souvislosti s charakterizací kondenzátorů se uvádí jejich hustota elektrické energie a účinnost. Objemová hustota elektrické energie  $U_e$  vyjadřuje množství energie, uložené v daném objemu kondenzátoru, a je přímo úměrná polarizaci dielektrika a intenzitě vnějšího elektrického pole. Účinnost  $\eta$  souvisí s elektrickými ztrátami a unikajícím proudem dielektrika, které způsobují ztrátu akumulované energie během nabíjení a vybíjení kondenzátoru.

Jednovrstvé kondenzátory jsou složeny z monolitické vrstvy dielektrika, vložené mezi dvě vodivé vrstvy (elektrody). U kondenzátorů vícevrstevných je do struktury vneseno hned několik sendvičových vrstev, naskládaných paralelně na sebe. Oproti jednovrstvým kondenzátorům je zde díky relativně menším tloušťkám vrstev dielektrika umožněno značné navýšení hodnoty elektrické kapacity.<sup>36,41</sup>

Dielektrika se také uplatňují při výrobě polem řízeného tranzistoru, jehož hlavní složky (vrstvy) tvoří polovodičové, oxidové a kovové materiály. Takový typ aktivní elektronické součástky se označuje pod zkratkou MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). Strukturně MOSFET obsahuje tři typy elektrod z kovového materiálu, z nichž dvě slouží k průchodu elektrického proudu („source“ a „drain“ elektrody) a třetí („gate“) elektroda řídí vznik elektrického pole. Řídící elektroda je od polovodiče oddělena vrstvou oxidu kovu (dielektrika). Mezi source a drain elektrodou se pohyb elektrického náboje zprostředkovává skrz tzv. kanál v polovodičové vrstvě. Po vložení vnějšího zdroje napětí mezi gate a source elektrodu dojde k vytvoření elektrostatického pole, jehož velikost udává vodivost daného kanálu. Hlavní funkce MOSFET spočívá v elektrickém spínání nebo zesílení elektrického signálu. Rozsáhle se dielektrické vrstvy aplikují především v tenkovrstvých tranzistorech (TFT – *Thin Film Transistor*), což je vrstevnatá součástka typu MOSFET s jednotlivými vrstvami nanesenými na nevodivém substrátu. Tenká kompaktní dielektrická vrstva hraje v TFT důležitou roli, protože díky akumulaci energie ovládá transport nosičů náboje skrz vrstvu polovodiče. Pro dosažení vysoké hodnoty kapacity, a tedy nízké spotřeby energie, je nutné, aby vrstva dielektrika byla co nejtenčí.<sup>3,46</sup>



Obrázek 11: Schématické znázornění strukturních typů tenkovrstvých tranzistorů.<sup>35</sup>

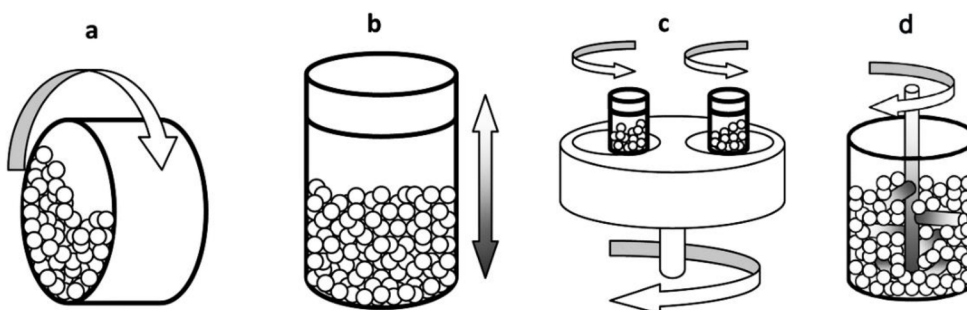
## 2.3 Použité experimentální a analytické metody

### 2.3.1 Kulové mletí

V rámci „top-down“ procesu přípravy mikro- či nanostrukturních materiálů musí být nejprve dosaženo snížení velikosti pevných částic až do nanorozměrů. Takové zpracování se běžně odehrává v mlecích zařízeních, jejichž principem je přenos mechanické energie ve formě nárazů, stlačování či tření mezi vnitřními komponenty daného mlýnu a mletým materiálem. V důsledku podléhají pevné látky deformaci a při dostatečně vysoké energii se následně zlomí (v případě částicových agregátů rozpojí) na menší celky.

Jednoduchým a účinným uspořádáním mlecího zařízení je kulový mlýn. Principem kulového mlýnu je mletí materiálu v rotujícím či vibrujícím válci, částečně zaplněném mlecími tělesy kulovitého tvaru. V prostoru mezi jednotlivými koulemi kontinuálně prochází tenká vrstva materiálu, kde je na něj vyvíjena intenzivní síla daná třením a stlačováním při vzájemném pohybu koulí. U typických kulových mlýnů je válec v horizontální poloze, díky čemuž dochází uvnitř válce vlivem odstředivé a gravitační síly k postupnému přesunu mlecích koulí podél stěn na jednu stranu a následnému postupnému spádu na stranu druhou. Účinnost mletí roste s délkou kaskády koulí, a proto je největší při zhruba polovičním naplnění objemu mlecí nádoby koulemi. Objem mletého materiálu by měl být dostatečný pro úplné překrytí mlecích koulí.

Pro jemnější mletí se zavádějí techniky vysokoenergetického kulového mletí, které pracují i ve vertikálním uspořádání mlecí nádoby. V tzv. planetových kulových mlýnech působí odstředivá síla na mlecí koule v nádobách, rovnoměrně umístěných na rotujícím disku, a kombinace rotace a odstředivé síly tak vede k efektivnímu pohybu koulí v materiálu. Na vysokorychlostní rotaci koulí jsou založeny tzv. atritorové kulové mlýny, které mají v nádobě zavedeno hřídelové míchadlo. Kulové mletí probíhá buď za sucha, kde mlecí bází je mlecí materiál, nebo i za mokra (mele se suspenze mlecího materiálu). Mletí tedy může díky redukci velikosti částic a agregátů účinně posloužit při tvorbě stabilních koloidních disperzí mnoha druhů pevných materiálů. Laboratorní kulové mlýny pracují ve vsádkovém režimu s relativně malými objemy. Jednoduchým uspořádáním může být například uzavřená skleněná vialka, naplněná skleněnými kuličkami. Pohyb kuliček zde bývá realizován vysokofrekvenčním podélným třepáním (tzv. vibrační kulový mlýn).<sup>47-50</sup>



Obrázek 12: Typy kulových mlýnů. Klasické uspořádání (a), vibrační (b), planetový (c) a atritorový (d) kulový mlýn.<sup>49</sup>

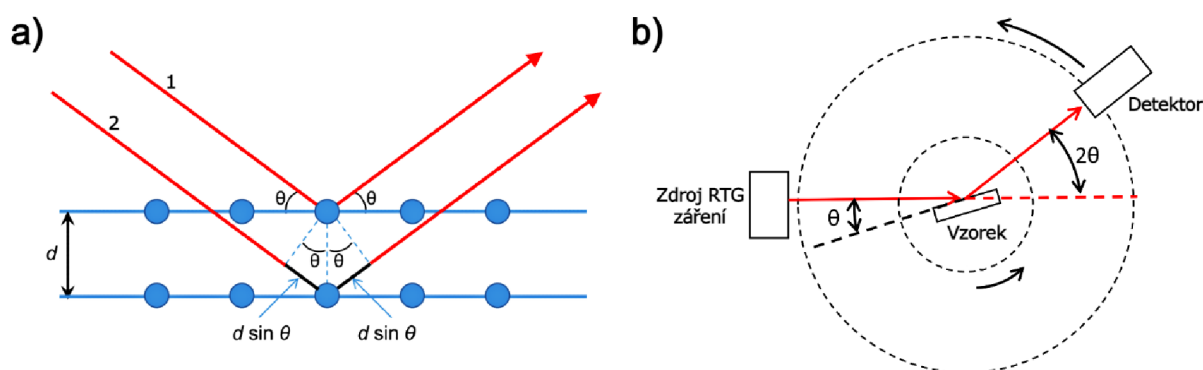
### 2.3.2 XRD analýza

Rentgenová difrakční (XRD) analýza poskytuje nekontaktní a nedestruktivní identifikaci a studium strukturních vlastností krystalických materiálů. Podmínkou pro XRD analýzu je uspořádání elementárních složek (atomů, iontů, molekul) do trojrozměrné krystalové mřížky, amorfni látky touto metodou měřit nelze. Princip měření je postaven na difrakci (ohybu) vln rentgenového (RTG) záření při dopadu na krystal. Na periodicky uspořádaném krystalu jsou vzdálenosti mezi jednotlivými krystalografickými rovinami ( $hkl$ ), definovaných tzv. Millerovými indexy, blízké vlnovým délkám RTG záření, a proto na nich dochází k difrakci. Intenzita celkového difraktovaného RTG záření v daném směru souvisí s konstruktivní interferencí vlnění. Pro dosažení konstruktivní interference musí být vlny vzájemně ve fázi, tedy pokud je rozdíl jejich drah nulový nebo roven celočíselným násobkům jejich vlnové délky. Podmínky, při kterých je konstruktivní interference maximální, a tudíž lze detekovat difrakci RTG záření, definuje tzv. Braggův zákon:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

kde  $d$  je vzdálenost mezi sousedními krystalografickými rovinami,  $n$  je řád difrakce ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) a  $\lambda$  vlnová délka a  $\theta$  úhel dopadu primárního RTG záření. Pro difrakci na dvou sousedních rovinách musí tedy úhel dopadajících paprsků o fixní vlnové délce vůči rovině vzorku odpovídat úhlu  $\theta$  (viz Obrázek 13a). Tyto difrakční úhly představují klíčový parametr pro XRD analýzu struktury daného materiálu.

Kvalitativní a kvantitativní fázovou analýzu polykrystalických materiálů poskytuje metoda práškové difrakce. Instrumentace práškového difraktometru se skládá ze zdroje RTG záření, držáku na vzorek a detektoru. Pro splnění Braggovy podmínky musí být mezi dopadajícím a detekovaným zářením (o stejné udržován pro každý měřený úhel rozdíl  $2\theta$ , čehož je docíleno tzv. Bragg-Brentanovým geometrickým uspořádáním difraktometru. Ten lze realizovat buď jako  $\theta$ - $2\theta$  sken (viz Obrázek 13b), kdy zdroj RTG záření je v pevné pozici, zatímco držák vzorku a detektor rotují stejným směrem úhlovými rychlostmi  $\omega$  pro držák a  $2\omega$  pro detektor. Pro sken je stacionární držák vzorku a zdroj RTG záření společně s detektorem rotují směrem k sobě stejnou rychlostí.



Obrázek 13: a) Difrakce RTG záření na sousedních rovinách krystalu dle Braggova zákona, b) Bragg-Brentanovo uspořádání práškového difraktometru (sken  $\theta$ - $2\theta$ ).<sup>51</sup>

Výsledné XRD spektrum (difraktogram) zobrazuje intenzitu RTG záření po difrakci, detekovaného pro jednotlivé měřené úhly  $2\theta$ . Difrakční maxima jednotlivých krystalografických rovin ( $hkl$ ) se projevují píky se specifickými polohami a intenzitami. Polohy píků (hodnota  $2\theta$ ) definují parametry základní buňky krystalické struktury materiálu, protože přepočtem z Braggova zákona poskytují hodnoty mezivínných vzdáleností. Profil píku je důležitou proměnnou pro výpočet průměrné velikosti krystalitů ve vzorku. Krystality představují u krystalického prášku základní monokrystalické domény s pravidelnou strukturou. Změna velikosti krystalitu souvisí s rozšířením píku dle tzv. Scherrerovy rovnice:

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (5)$$

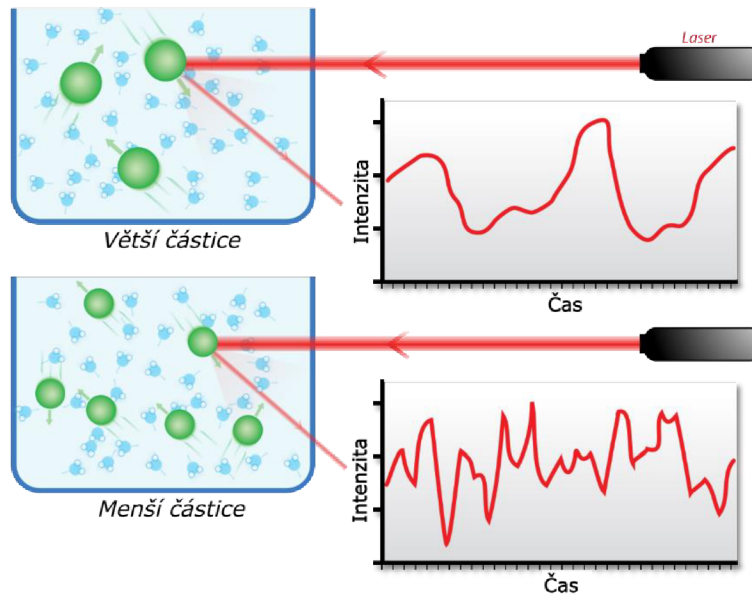
kde  $\beta = 2\Delta\theta$  je šířka píku v polovině maximální intenzity,  $K$  je empirická konstanta související s tvarem krystalitu ( $K \sim 1$ ) a  $t$  velikost (tloušťka) krystalitu.<sup>51-53</sup>

### 2.3.3 DLS analýza

Metoda dynamického (nebo též kvazi-elastického) rozptylu světla (DLS, *Dynamic Light Scattering*) poskytuje rychlou a jednoduchou charakterizaci dynamických parametrů koloidních systémů. Především se uplatňuje při zjišťování velikosti částic v monodisperzních i polydisperzních suspenzích. Hlavním výstupem měření je v tomto případě stanovení difuzního koeficientu, skrz jehož hodnotu lze získat informaci o hydrodynamických poloměrech  $R_H$  jednotlivých částic v disperzi za pomoci Stokesova-Einsteinova vztahu

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (6)$$

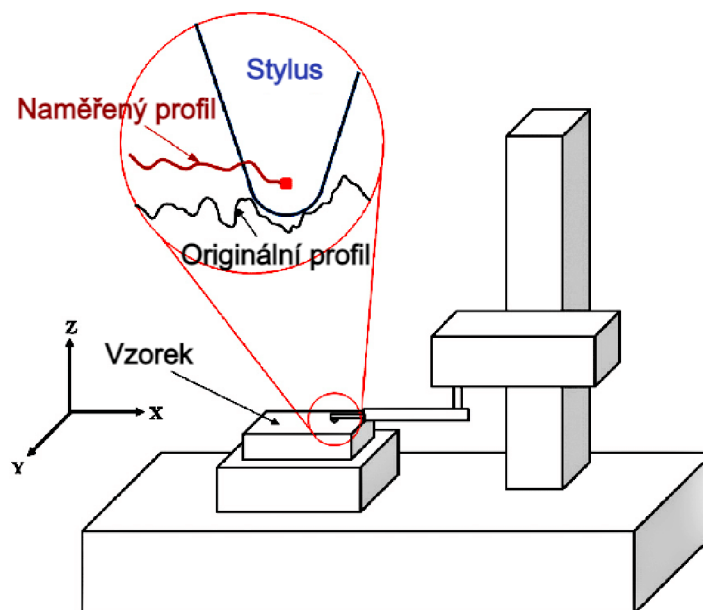
kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\eta_0$  je viskozita disperzního prostředí a  $D$  je difuzní koeficient. Disperzní částice v kapalném prostředí se vlivem Brownova pohybu neustále pohybují. Při měření DLS se počítá s předpokladem, že v důsledku neustálého přesunu částic dochází vůči detektoru ke kolísající změně intenzity rozptýleného záření, tedy k její fluktuaci. Rychlost fluktuace intenzity rozptýleného světla je proto přímo podmíněna rychlostí pohybu částic a je možné ji přesně analyzovat fotonovou korelační spektroskopií (PCS) s využitím korelační funkce. Korelační funkce poskytuje statistické vyjádření kolísajících změn v rychlosti fluktuací intenzity v definovaném časovém intervalu a souvisí s difuzním koeficientem rozptylujících částic. Například v koloidním systému s malým difuzním koeficientem (velkými částicemi) se změna fluktuace v určitém časovém úseku projevuje pomaleji, než v systému s vyšší hodnotou difuzního koeficientu.<sup>54</sup>



Obrázek 14: Dynamický rozptyl světla a odpovídající fluktuace intenzity rozptýleného světla pro malé a velké částice.<sup>55</sup>

### 2.3.4 Kontaktní profilometrie

Metoda kontaktní profilometrie poskytuje mechanické měření a analýzu topografických vlastností povrchu pevných materiálů, které se projevují výškovými a tvarovými odchylkami neboli povrchovou drsností. Podstatou měření je kontrolovaný pohyb diamantového hrotu (tzv. stylus) po povrchu zkoumaného vzorku a současně snímání změny jeho vertikální polohy (výška  $z$ ) v závislosti na poloze horizontální (viz Obrázek 15). Maximální horizontální rozlišení se odvíjí od poloměru hrotu (typicky  $3 \mu\text{m}$ ). Měření v jedné horizontální dimenzi (osa  $x$ ) poskytuje informace o profilu, analýza plošné morfologie povrchu probíhá při pohybu v osách  $x$  a  $y$ .



Obrázek 15: Schéma měření kontaktní profilometrie.<sup>56</sup>



Data vybraných úseků naměřených profilů mohou následně poskytnout nepřímé stanovení průměrné tloušťky vrstvy, a to výpočtem rozdílu středního výškového profilu a referenční (nulové) hladiny substrátu, nebo různých parametrů drsnosti dle platných norem pro jejich výpočet. Typicky se pro stanovení drsnosti vrstev za pomoci výpočtu odchylek výšek od střední výšky profilu používají parametry  $Ra$  (průměrná odchylka) nebo  $RMS$  (střední kvadratická odchylka).<sup>57,58</sup>

### 2.3.5 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie je přímá zobrazovací metoda, která umožňuje pozorovat mikrostrukturu objektů pomocí viditelné části elektromagnetického záření s rozlišením  $\sim 0,25 \mu\text{m}$  (rozlišovací schopnost lidského oka je cca.  $100 \mu\text{m}$  při minimální pozorovací vzdálenosti). Základními zobrazovacími komponenty optického mikroskopu je osvětlovací a zobrazovací systém.

Osvětlovací systém poskytuje rovnoměrné a důsledné osvětlení vzorku pomocí zdroje osvětlení (př. rtuťová lampa), kolektorových čoček a kondenzoru, složeného ze soustavy čoček a clony pro sběr a soustředění světla ze zdroje do světelného kužele. Průměr (stupeň otevření) kondenzorové clony optimalizuje míru osvětlení vzorku. Při otvírání kondenzorové clony se zvětšuje velikost světelného kužele, a zároveň se zvyšuje hodnota tzv. numerické apertury  $NA$ , která udává hloubku ostrosti objektivu. Hloubka ostrosti je mírou axiálního rozlišení objektivu (vzdálenost mezi nejbližší a nejdálčenější rovinou zaostřeného objektu) a v optické mikroskopii bývá v řádu mikrometrů. Pro neprůhledné vzorky mají mikroskopy zabudované i tzv. episkopické osvětlení, které na rozdíl od spodního (diaskopického) osvětlení vzorkem neprochází, ale odráží se od jeho povrchu zpětným rozptylem přímo do objektivu.

Hlavními komponenty zobrazovacího systému jsou dvě soustavy čoček se specifickými ohniskovými vzdálenostmi, a to objektiv a okulár. Vzorek se nachází v blízkosti ohniskové roviny objektivu, který projektuje reálný a zvětšený přechodný obraz, z něhož se okulárovými čočkami s delší ohniskovou vzdáleností stane zdánlivý a zvětšený obraz. Finální obraz vzorku z okuláru je nakonec detekován sítnicí oka nebo u digitálního zobrazovacího systému senzory digitálního fotoaparátu.<sup>52,58,59</sup>

### 2.3.6 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Bezkontaktní analýzu povrchové morfologie a strukturní charakterizaci materiálů při vysokém rozlišení (v řádu nanometrů) poskytuje metoda rastrovací elektronové mikroskopie (SEM, *Scanning Electron Microscopy*). Mikroskopické zobrazování je založeno na detekci elektronů, uvolněných vlivem skenování povrchu pozorovaného vzorku elektronovým svazkem o energii kolem 5-30 keV. Při interakci s materiálem poskytují v SEM signál dva typy elektronů, a to tzv. BSE a SE elektrony. Elektrony v pohybujícím se svazku se buď od atomů elasticky rozptýlí zpět (BSE), anebo dojde k neelastickému rozptylu, kdy se předáním kinetické energie vypudí z atomů vzorku elektrony sekundární (SE). Z objemové zóny pod povrchem materiálu jsou BSE rozptýleny z hloubky asi 50-300 nm, méně energetické SE se vypuzují z hloubky 5-50 nm.

Pro topologické zobrazení povrchu se převážně detekují SE, zatímco detekce BSE poskytuje kontrast elementárního složení materiálu. U elektricky nevodivých materiálů se pro analýzu

v SEM často přidává tenká vodivá vrstva, aby nedocházelo ke snížení kontrastu obrazu vlivem nadměrné akumulace elektronů na povrchu vzorku.<sup>52,60</sup>

### 2.3.7 Impedanční spektroskopie

Analýzu elektrických vlastností různých typů materiálů, včetně dielektrických, umožňuje metoda impedanční spektroskopie (IS). Technika IS je založena na měření odezvy materiálů a soustav ve střídavých obvodech, které jsou napájeny ze zdroje harmonicky proměnného elektromotorického napětí s časovým průběhem dle funkce

$$U(t) = U_m \sin \omega t \quad (7)$$

kde  $U_m$  je amplituda střídavého napětí a  $\omega$  úhlová frekvence. Elektrický proud, procházející prvky střídavého obvodu, má též harmonický průběh, ale je vůči napětí fázově posunut:

$$I(t) = I_m (\sin \omega t + \varphi) \quad (8)$$

kde  $I_m$  je amplituda a  $\varphi$  je fázový posun (úhel). Míra fázového posunu je závislá na fyzikálních vlastnostech prvků střídavého obvodu, konkrétně jejich schopnosti při jistém střídavém napětí klást odpor průchodu střídavého proudu. Tento zdánlivý elektrický odpor ve střídavých obvodech vyjadřuje komplexní veličina zvaná impedance. Impedance  $Z$  je složená z reálné a imaginární složky (viz vztah (9)), kde  $R$  je reálný elektrický odpor a  $X$  je reaktance. Velikost impedance  $|Z|$  představuje absolutní hodnotu impedance a udává do poměru impedanci a fázový úhel.

$$Z = R + jX = |Z|e^{j\varphi} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (9)$$

Experimentálně získaná impedanční data pro daný materiál bývají pro interpretaci fitována na teoretické modely, které impedanci měřeného systému předvídají. Běžně se toto modelování provádí metodou tzv. ekvivalentního obvodu, který spočívá v sestavení elektrického obvodu kombinací paralelně či sériově zapojených ideálních prvků (rezistor, cívka, kondenzátor – R, L, C), a následném porovnání jeho teoretické impedance s impedancí reálnou. Odpor rezistoru zde obecně udává představu o průchodu elektrického proudu přes objem daného materiálu a možná fázová rozhraní (např. na styku materiálu s elektrodou). V obvodu s ideálním kondenzátorem se vlivem opakovaného nabíjení a vybíjení časový průběh napětí zpožďuje za proudem o  $\frac{\pi}{2}$  ( $\varphi = 90^\circ$ ). Fázový úhel reálných kondenzátorů je vlivem ztrát dielektrika menší než  $90^\circ$  o ztrátový úhel  $\delta$  ( $\varphi = 90^\circ - \delta$ ). Výsledná impedance, resp. reaktance daného obvodu se rovná kapacitanci  $X_C$ , která je nepřímo závislá na kapacitě kondenzátoru:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (10)$$

Impedanční analýza může poskytnout hodnoty relativní permitivity či ztrátového činitele dielektrika, resp. jejich frekvenční závislosti. Komerčně dostupné přístroje jsou schopné poskytnout funkční závislosti impedancí a dalších veličin ve frekvenčním rozsahu v řádech  $10^{-3}$ - $10^6$  Hz.<sup>30,34,61-63</sup>

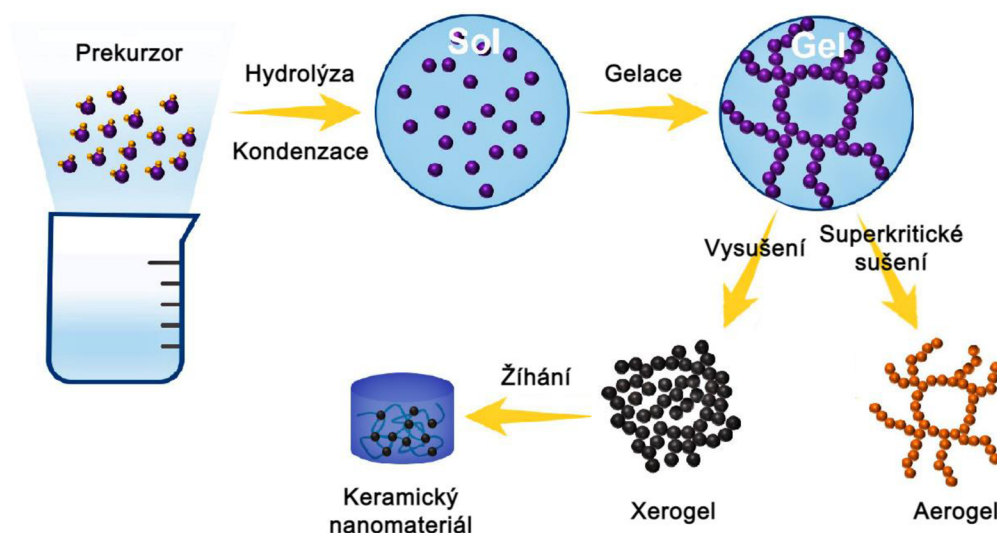
## 2.4 Současný stav řešené problematiky

### 2.4.1 Keramické dielektrické vrstvy

Tradičně se keramické dielektrické vrstvy připravují konvenčními vakuovými depozičními technikami, a to např. metodami ALD, PLD, EBE či magnetronovým naprašováním. Takto produkované vrstvy jsou vysoce kvalitní a robustní, s kontrolovatelným chemickým složením.<sup>64</sup>

Optimalizace dielektrických vlastností vakuově deponovaných vrstev se v současnosti provádí např. dopováním keramických vrstev vhodnými dopanty nebo vrstvením různých dielektrických materiálů. T.Y. Kim et al.<sup>65</sup> připravili PLD depoziční vrstvu BaTiO<sub>3</sub>, dopovanou Sn pro zvýšení hustoty energie a účinnosti kondenzátoru. Náhradou Ti iontů v krystalové mřížce BaTiO<sub>3</sub> za Sn ionty s atomovou koncentrací 15 % se podařilo získat kondenzátor s ultra vysokou hustotou energie o hodnotě 92,5 J/cm<sup>3</sup> a účinností nad 78 %. Snížení unikajícího elektrického proudu přidavkem vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezi BaTiO<sub>3</sub> vrstvu a elektrodu, zkoumali článku<sup>66</sup>. Obě vrstvy byly připraveny ALD depoziční. Pro dvojvrstvu s tloušťkou 3,5 nm pro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 32 nm pro BaTiO<sub>3</sub> bylo dosaženo optimální kombinace vrstev a výslednou relativní permitivitou 130 a unikajícím proudem  $1,3 \cdot 10^{-7}$  A/mm<sup>2</sup> při 1 MV/cm. Pro lepší kompatibilitu vakuově deponované dielektrické vrstvy s ostatními polovodičovými vrstvami ve vrstvených strukturách (př. OFET) lze povahu tohoto rozhraní změnit přidavkem další polymerní vrstvy. Y.J. Jeong, et al.<sup>67</sup> ovrstvěli magnetronově naprašovanou vrstvu BaTiO<sub>3</sub> fluorovaným polymerem polypentafluorostyrenem (PFS) pomocí rotačního nanášení. Bylo tak dosaženo lepších povrchových vlastností dielektrické vrstvy (menší drsnost) i elektrických vlastností celé OFET struktury.

Ačkoliv tradiční postupy vakuové depoziční poskytují vysoce mechanicky i elektricky odolné a stabilní keramické vrstvy, bývají nepraktický z hlediska finanční a časové náročnosti. Navíc vyžadují dodatečné úpravy ve formě vysokoteplotního žíhání pro ztvrdnutí vrstvy. Další možností jsou depoziční z roztoku, které jsou oproti vakuovým technikám podstatně méně finančně a časově náročné, příprava bývá snadnější, a lze jimi ovrstvěovat i relativně velké plochy. Pro depoziční čistě keramických vrstev se osvědčila technika sol-gel, která využívá roztoky chemických prekurzorů, jimiž jsou buď alkokidy nebo soli kovu daného keramického oxidu. Důležitým krokem při přípravě těchto vrstev je dodatečná termální úprava při vysokých teplotách, která podporuje hydrolytické a kondenzační reakce uvnitř vrstvy, doprovázené vznikem polymerní sítě M-O-M vazeb mezi atomy kyslíku a příslušného kovu M. Zároveň dochází k odpaření zbytkových vedlejších produktů ve formě organických sloučenin a vody, což vede k celkovému ztvrdnutí vrstvy. Typicky se vrstvy z chemických prekurzorů deponují pomocí rotačního nanášení nebo inkoustového tisku.<sup>44</sup>



Obrázek 16: Schématické znázornění procesu sol-gel. Převzato z článku<sup>64</sup>.

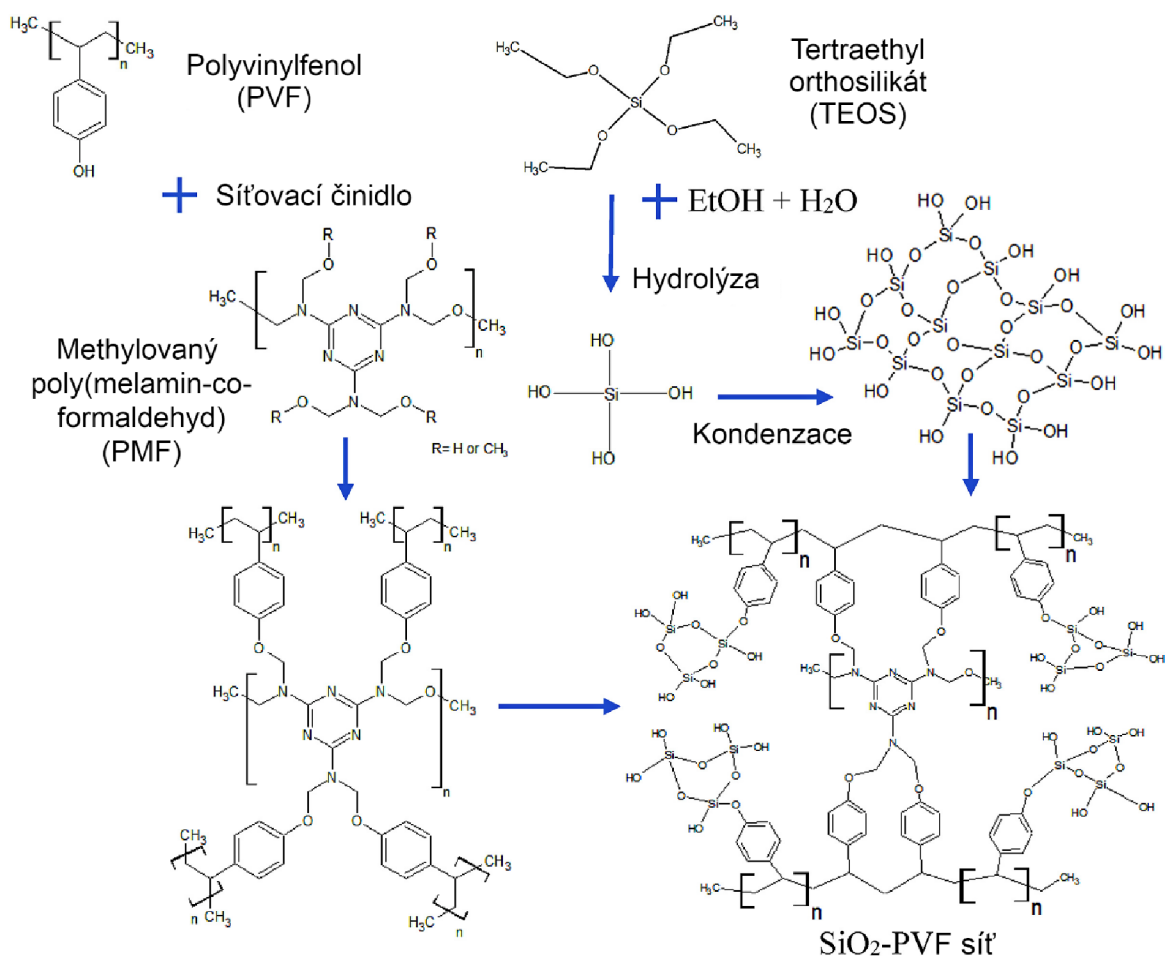
Autoři článku<sup>68</sup> připravili na Si substrátu rotačním nanášením vrstvy na bázi amorfního  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , přičemž nanášecí vodný roztok prekurzoru byl složen z hydrátů dusičnanů La a Zr v koncentračním poměru kovů 1:1. Vzniklé vrstvy, připravené při různých žihacích teplotách, vykazovaly velmi hladký povrch a vysokou relativní permitivitu, která se s rostoucí teplotou zvyšovala. Při teplotě  $600\text{ }^\circ\text{C}$  byly z deponované vrstvy plně odstraněny veškeré dusičnany a výsledná relativní permitivita měla hodnotu 16,4. Za použití inkoustového tisku se autorům článku<sup>69</sup> podařilo připravit vrstvy na bázi  $\text{AlO}_x$  o tloušťce asi 120 nm, a to za použití vodného roztoku prekurzoru  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Termální úprava probíhala při  $350\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1 hod. Relativní permitivita výsledné vrstvy byla kolem 7,3.

Pro optimální smáčení povrchu substrátu nanášecím roztokem se článek<sup>70</sup> zabýval změnou povrchového napětí chemického prekurzoru zavedením Zr při přípravě vrstev na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rotačním nanášením. Vlastnosti vrstvy  $\text{AlO}_x\text{-Zr}$  byly porovnávány s vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která se nanášela na plazmaticky ošetřený substrát se sníženou povrchovou energií. Pro samotnou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvu byl  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  rozpuštěn 2-metoxyetanolu na koncentraci 0,3 M. Prekurzorový roztok  $\text{AlO}_x\text{-Zr}$  vrstvy byl připraven rozpuštěním  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  v 2-metoxyetanolu, aby celková koncentrace Al byla 0,3 M a Zr v rozmezí 0,01 až 0,1 M. Po depozici byly jednotlivé vrstvy o tloušťce zhruba 100 nm sušeny 10 min při  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , a následně byly podrobeny dodatečné termální úpravě při 150, 200 nebo  $250\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1,5 hod. Dopování Zr mělo přímý vliv na snížení povrchového napětí nanášecího roztoku, což ve výsledku ovlivnilo i drsnost vrstev, která byla nižší než u samotné  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy. Optimálním se ukázala být vrstva s koncentrací 0,05 M Zr a termální úpravou při  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , jejíž hodnota relativní permitivity byla kolem 12, a tedy vyšší než u samotné  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy (kolem 7).

Další možností zvýšení relativní permitivity je vrstvení dvou různých dielektrických materiálů za tvorby heterostrukturální dvojvrstvy. Autoři článku<sup>71</sup> zkoumali vliv hodnoty tloušťkové frakce  $x = \frac{h_{\text{BT}}}{(h_{\text{PZT}} + h_{\text{BT}})}$  vrstvy  $\text{BaTiO}_3$  (BT) na vlastnosti dvojvrstvy  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$  (PZT) a BT, připravené rotačním nanášením. Pro přípravu prekurzorových roztoků PZT a BT o koncentraci 0,3 mol/l byly použity prekurzory  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)$ ,

$C_{16}H_{36}O_4Ti$  a  $Ba(CH_3COO)_2$ . Termální úprava jednotlivých vrstev začala sušením při  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , poté pyrolýzou při  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , a nakonec žiháním při  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a pro dvojrstvu PZT/BT při  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Výsledná dvojrstva o tloušťce kolem  $300\text{ nm}$  vykazovala lepší povrchovou topografii než jednotlivé vrstvy. Při frakci kolem  $x = 0,5$  byla u dvojrstvy PZT/BT naměřena nejvyšší relativní permitivita ( $590$  při  $100\text{ kHz}$ ), a tedy vyšší hodnotu než relativní permitivity samotných vrstev ( $478$  pro PZT a  $284$  pro BT).

Z chemického prekurzoru je možné připravit i kompozitní (hybridní) vrstvy. M.S. de Urquijo-Ventura et al.<sup>72</sup> pomocí rotačního nanášení připravili vrstvy na bázi  $SiO_2$  nebo  $TiO_2$ , navázaných v polymerní matrici polyvinylfenolu (PVF). Anorganické a organické prekurzorové roztoky byly míchány v objemovém poměru 1:1 a deponovány rotačním nanášením. Schéma jejich vzájemných reakcí ukazuje Obrázek 17. Do prekurzoru polymeru byl navíc přidán poly(melamin-co-formaldehyd), který sloužil jako síťovací činidlo. Díky přítomnosti organického dielektrika došlo k vzájemnému navázání a tvorby amorfni hybridní sítě, a proto bylo možné vrstvu žihat při relativně nižších teplotách, než je u prekurzorů běžné. Pro zesíťování vrstvy probíhalo termální žihání při teplotě  $200\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 3 hod. Výsledné vrstvy byly vysoce uniformní s velmi dobrou topografií povrchu, danou malou povrchovou drsností RMS  $0,25\text{ nm}$  pro PVF- $SiO_2$  a  $0,51\text{ nm}$  pro PVF- $TiO_2$ . Vyhodnocená relativní permitivita při  $1\text{ kHz}$  byla  $5$  pro PVF- $SiO_2$  a  $4,6$  pro PVF- $TiO_2$  a unikající proud obou vrstev byl menší než  $10^{-7}\text{ A/cm}^2$ .

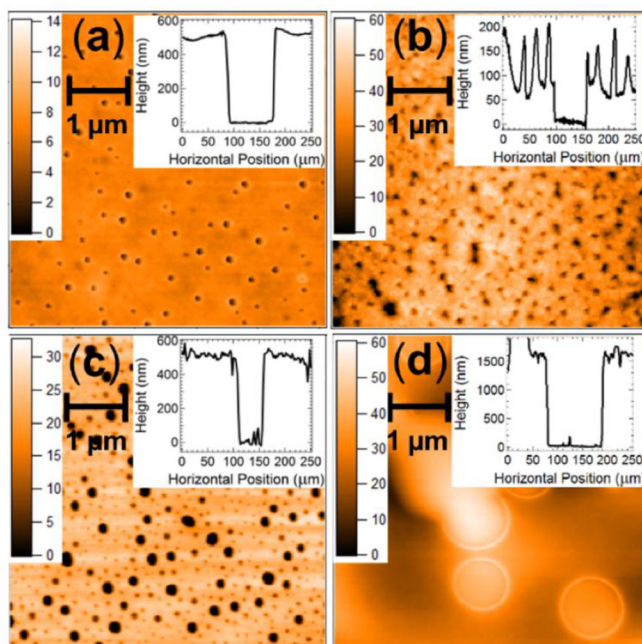


Obrázek 17: Schéma mechanismu tvorby  $SiO_2$ -PVF sítě.<sup>72</sup>

## 2.4.2 Polymerní dielektrické vrstvy

Nevýhodou metod využívajících chemické prekurzory je právě nutnost vysokoteplotního žhání, a proto nejsou vhodné při přípravách flexibilních vrstvených funkčních struktur, kde by vlivem působení vysokých teplot došlo k znehodnocení polymerního substrátu a jednotlivých vrstev. Z tohoto důvodu se jejich nepraktičnost projevuje tedy i v potenciální velkovýrobě s využitím procesu „roll to roll“. S plně flexibilní tištěnou elektronikou jsou v tomto ohledu kompatibilní vrstvy na bázi polymerních materiálů. Příprava jejich vrstev je poměrně nízkonákladová, jelikož lze využívat techniky nízkoteplotní depozice z roztoku, např. metody rotačního a sprejového nanášení a techniky materiálového tisku (např. sítotisk, hlubotisk či inkoustový tisk).<sup>44</sup>

Inkoustovým tiskem byla autory článku<sup>73</sup> připravena vrstva na bázi polyvinylpyrrolidonu (PVP) v plně tištěné OTFT struktuře. Nejprve byla připravena referenční struktura, kde se dielektrická vrstva nanášela rotačně při 2 000 ot/min. z roztoku 80 mg/ml PVP v etanolu, s následným sušením při 85 °C po dobu 45 min. V tištěné OTFT struktuře probíhal tisk PVP vrstvy s využitím 40 mg/ml roztoku PVP v hexanolu s přidavkem 0,7% poly(melamin-co-formaldehydem) jakožto síťovacího činidla. Oproti rotačně nanášené vrstvě s podobnou tloušťkou však tištěná vrstva vykazovala vysokou pórovitost. Pro lepší kompatibilitu dielektrické a polovodičové vrstvy v tištěném OTFT a snížení rozdílu jejich vzájemných povrchových energií byly místo jedné vrstvy PVP tištěny dvě vrstvy na bázi PVP inkoustů s rozdílnými rozpouštědly. Normální vrstva PVP byla připravena z hexanolu, a mezi polovodičovou a PVP vrstvou byla natištěna smáčecí mezivrstva z 2-propanolu. Tato vrstva se ukázala být lepší variantou pro výběr mezivrstvy oproti původnímu návrhu ZnO vrstvy, která však byla příliš drsná (viz Obrázek 18b). Dvojvrstva PVP byla uniformní se značně sníženou pórovitostí.



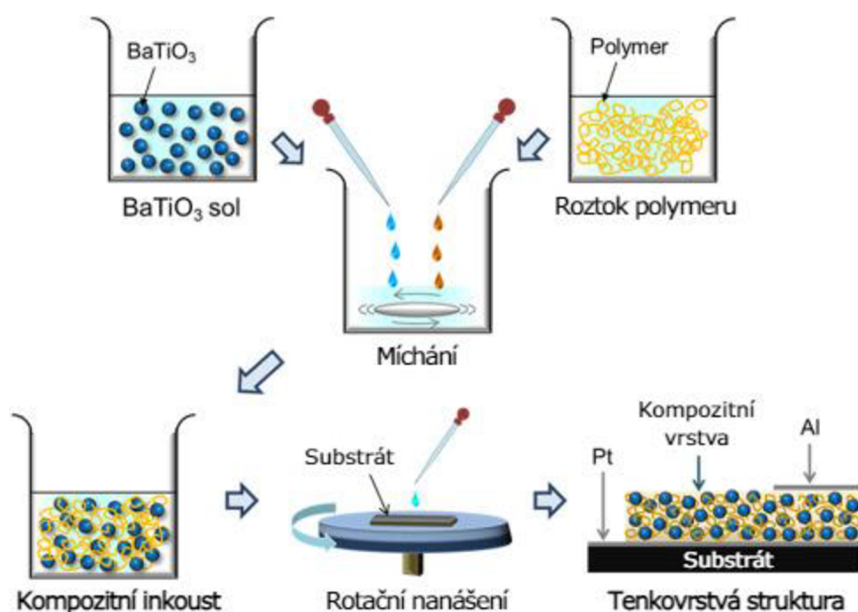
Obrázek 18: Snímky z AFM mikroskopu a dopovídající profilometrická data (a) rotačně nanášené PVP vrstvy, (b) tištěné ZnO vrstvy, (c) tištěné PVP smáčecí vrstvy a (d) tištěné dvojvrstvy normální PVP vrstvy na smáčecí PVP vrstvě.<sup>73</sup>

V článku<sup>74</sup> připravili autoři tištěný PVA s relativní permitivitou 168 (při 100 kHz) pomocí inkoustového tisku. Pro inkoustovou formulaci připravili roztok 2,5 hm.% PVA v deionizované vodě. Při tisku na DOD piezoelektrické tiskárně byly použity trysky o velikosti 10 pl s teplotou zásobníku na inkoust 30 °C a podkladové desky 50 °C. Výsledná vrstva, vytištěná na silikonovém substrátu, měla tloušťku kolem 3,5 μm a drsnost  $Ra$  0,84.

J. Chen et al.<sup>75</sup> se pokusili o vylepšení dielektrických vlastností vrstev smíšením 2 polymerních materiálů do jedné vrstvy v kombinaci s tvorbou třívrstvé (neboli „sendvičové“) struktury. Dvě vnější vrstvy obsahující PMMA a PVDF s různým obsahem PMMA (10-70 hm.%) tak byly odděleny střední vrstvou z dielektrického elastomeru na bázi akrylátu. Vlivem přídavku PMMA došlo u PMMA/PVDF vrstev k výraznému snížení vodivostních ztrát oproti samotné PVDF vrstvě, jelikož lineární PMMA dielektrikum způsobuje snížení unikajícího proudu redukováním nosičů náboje ve feroelektrickém PVDF. Vrstvy byly postupně připraveny odléváním na skleněném substrátu. Při optimální koncentraci 30 hm.% PMMA ve vnějších vrstvách bylo dosaženo ultra vysoké hustoty elektrické energie o hodnotě 15 J/cm<sup>3</sup> a účinnosti 76,5 % při 350 MV/m.

### 2.4.3 Kompozitní dielektrické vrstvy

Kompozitní, resp. hybridní dielektrické materiály jsou tvořeny anorganickými i organickými dielektriky za účelem produkce materiálu s vlastnostmi, potřebnými pro danou konkrétní aplikaci. Běžně se připravují dispergováním keramických nanočástic jakožto funkčního plnidla do polymerní matrice, čímž se cíleně kombinují dielektrické (vysoká relativní permitivita a dielektrická pevnost) a mechanické (vysoká flexibilita, uniformita) vlastnosti dielektrické vrstvy.<sup>36</sup>



Obrázek 19: Schématické znázornění průběhu přípravy formulace a depozice kompozitní dielektrické vrstvy.<sup>76</sup>

Obecně platí, že s rostoucím objemovým podílem a měrným povrchem nanočástic se zvyšuje relativní permitivita kompozitní vrstvy. Ideálně by tedy keramické částice měly mít rozměr

v řádech nanometrů. S určením optimální koncentrace částic to tak jednoduché není a musí se brát v úvahu mezifázové interakce mezi částicemi a matricí, které jsou doprovázeny tvorbou agregátů či sedimentací částic. V důsledku dochází k nehomogennímu rozložení plnidla v objemu pojivové matrice a tištěné vrstvy těchto kompozitních formulací nejsou dostatečně kompaktní a mají menší elektrickou pevnost.<sup>77</sup>

K. Suematsu et al.<sup>76</sup> produkovali kompozitní dielektrickou vrstvu na bázi BaTiO<sub>3</sub> a polymerů kyanoethyl pullulanu (CEP) nebo epoxidové pryskyřice. Smícháním monodisperzního 10hm.% solu nanočástic BaTiO<sub>3</sub> (velikost 30 nm), připravených metodou sol-gel z Ba(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, v 2-methoxyetanolu a polymerů byla připravena kompozitní směs, která byla deponována pomocí rotačního nanášení (viz Obrázek 19). Objemový zlomek jednotlivých polymerů ve směsích se pohyboval mezi 0 % a 50 %. Efektivní relativní permitivity rostla s přidavkem BaTiO<sub>3</sub>, přičemž nejvyšší hodnotu (kolem 50) měla kompozitní vrstva s obsahem 30 vol.% CEP.

B. Canımkuurbey et al.<sup>78</sup> použili pro nanokompozitní vrstvu jako plnidlo Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (částice o velikosti < 20 μm) a jako matrici PMMA, které byly rozpuštěny v 1 ml butyl acetátu s koncentracemi 0, 3, 7, 10, 20, 50 a 70 wt.% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> částic v PMMA a míchány po dobu 1 dne při pokojové teplotě, dokud suspenze nebyla homogenní, následně pro lepší dispergaci (uniformitu částic) byly vloženy do ultrazvukové čističky po dobu 2 hodin. Tato formulace byla následně rotačním nanášením deponována za tvorby vrstvy o tloušťce asi 800 nm. Nejvyšší hodnota relativní permitivity 5,3 při 100 Hz byla naměřena u vrstvy s 50 hm% podílem nanočástic Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Při koncentraci 70 hm% docházelo k aglomeraci nanočástic, což vedlo ke špatné kvalitě vrstvy.

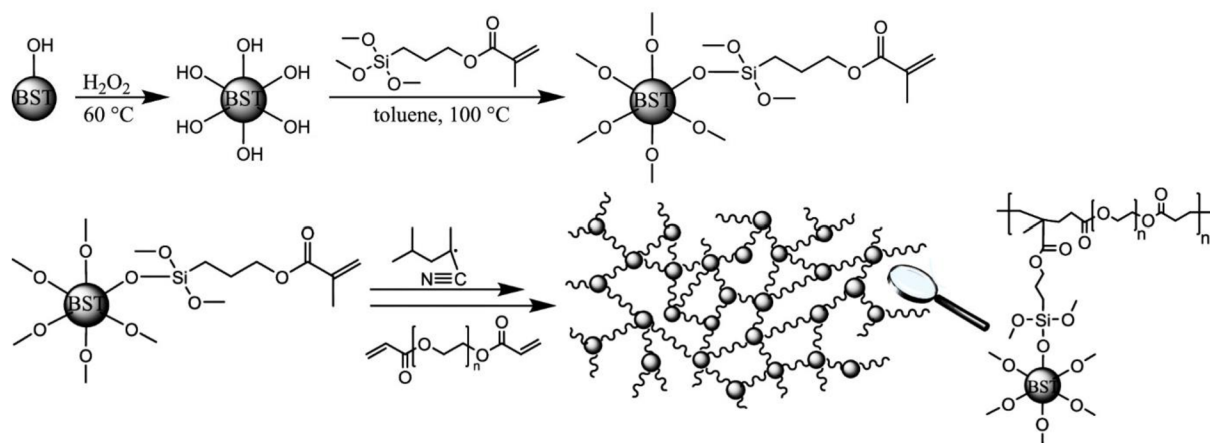
Kompozitní vrstvy na bázi směsi nanočástic Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) a polymethylmetakrylátu (PMMA) připravené pomocí inkoustového tisku představili autoři článku<sup>79</sup>. Mleté suspenze syntetizovaných prášků BST v butyldiglykolu byly smíchány s roztokem PMMA v butanonu, aby výsledný podíl BST v tištěných vrstvách byl 33, 50 a 66 obj.%. Při tisku na inkoustové tiskárně byla teplotě podkladní desky nastavena na 60 °C, při které byly vrstvy sušeny po dobu 30 min. Naměřené efektivní relativní permitivity kompozitních vrstev rostly se zvyšujícím se podílem nanočástic a měly 7 až 14krát vyšší hodnotu, než má čistá polymerní vrstva (~3).

Jak už bylo zmíněno, problémem kompozitních dielektrických vrstev je především nedostatečná kompatibilita různých druhů materiálů, která má za následek špatnou soudržnost a homogenitu výsledné vrstvy. Dielektrická vrstva slouží v tištěné elektronice jako funkční komponenta oddělující vodivé a polovodivé vrstvy, a proto vedle dielektrické akumulace energie plní zároveň funkci elektrického izolantu. Je tedy naprosto zásadní, aby tato vrstva byla vysoce kompaktní s minimální pórovitostí. Bylo studováno několik postupů vedoucích k stabilnějším vazbám mezi plnidlem a pojivem. Stabilitu disperze lze navýšit přidáním povrchově aktivních látek do kapalné formulace kompozitu. Další možností je síťování polymeru pomocí radikálových polymerizačních reakcí, indukovaných teplem nebo světelným zářením. Do kapalné formulace se v tomto případě přidávají síťovací činidla a iniciátory vzniku radikálů. Vlivem síťování prudce vzrůstá viskozita materiálu, díky čemuž vzniká velmi kompaktní vrstva. Pokud jsou keramické nanočástice v polymerní matrici zároveň vhodné



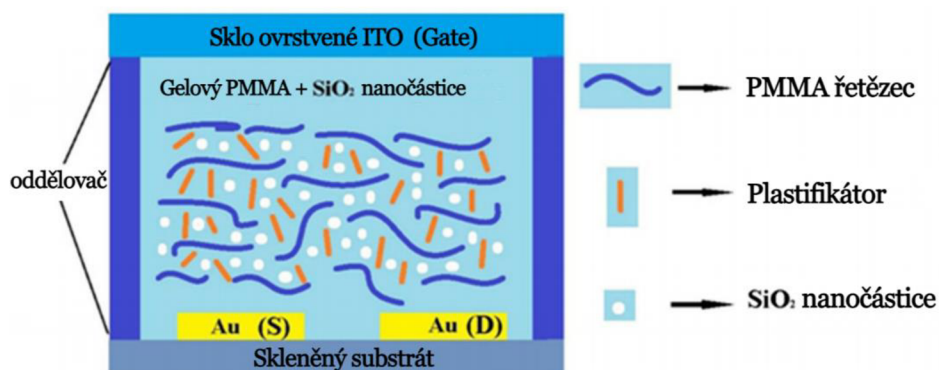
povrchově modifikovány navázáním specifických funkčních skupin, mohou se během polymerizace kovalentně navázat do vzniklé sítě a zajistit tak snadnější dispergaci v organickém prostředí.<sup>39,40,80</sup>

Kompozitní dielektrickou vrstvu s termálně polymerizovanou maticí a kovalentně navázanými modifikovanými částicemi, připravili pomocí inkoustového tisku autoři článku<sup>80</sup> Hydroxylací nanočástic  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  (BST) v 30 hm.% roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$  vznikly modifikované BST-OH částice, které následně podlely silanizaci v roztoku 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylátu (TMSPMA). BST-Si částice byly mlety v isopropanolu (IPA) na průměrnou velikost částic 72 nm, a poté z nich byla připravena 8,5 hm.% disperze v butyldiglykolu (BDG) s přídavkem disperzantu DOLACOL D1001. Polymerem pro tvorbu matrice zde byl polyethylenglykol diakrylát (PEG-DA), jehož 20 hm.% roztok v IPA byl smíchán s BST-Si disperzí v objemovém poměru 50:50. Tato kapalná formulace byla před tiskem naředěna BDG pro celkový obsah 10 hm.% BST-Si prášku a těsně před tiskem bylo přidáno 1 mg/ml iniciátoru dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionátu). Pro iniciaci termální polymerizace byla teplota podkladové desky v tiskárně nastavena na 70 °C. Výsledná natištěná vrstva o tloušťce 700 nm vykazovala v porovnání s vrstvou na bázi nemodifikovaných částic BST značně homogenní povrchovou topografií a její relativní permitivita měla hodnotu 40.



Obrázek 20: Znárodnění povrchové modifikace BST nanočástic (hydroxylace a silanizace), s následnou polymerizací BST-Si částic a síťováním v inkoustové formulaci, které vedou ke vzniku síťové struktury.<sup>80</sup>

A. Kösemen<sup>81</sup> prezentoval kompozitní dielektrický materiál s gelovou konzistencí na bázi nanočástic  $\text{SiO}_2$  (velikost 10-20 nm) a polymeru PMMA. Gelace vrstvy byla zajištěna přídavkem polymerního změkčovadla propylenkarbonátu (PC), který má schopnost usazovat se mezi řetězy polymeru a redukovat mezi vzájemné přitažlivé síly, díky čemuž je vrstva více flexibilní (viz Obrázek 21). PMMA byl rozpuštěn v acetonitrilu při 150 °C a za stálého míchání byl přidán PC v hmotnostním poměru 70:20:10. Rozetřením kompozitní formulace pomocí stěrky byla připravena řada vrstev s hmotnostními poměry  $\text{SiO}_2$  ku PMMA v acetonitrilu 0, 10, 30, 50 a 100 hm.%. Nad obsahem 50 hm.% nanočástic došlo ke snížení relativní permitivity, nicméně mobilita nosičů náboje v OFET struktuře se naopak zvýšila, a proto bylo docíleno požadovaných nároků na dielektrickou vrstvu v OFET aplikacích.



Obrázek 21: Schématické znázornění průřezu kompozitní vrstvy s přidavkem polymerního změkčovadla.<sup>81</sup>

Na fungování vrstvy ve vrstvených strukturách (např. z pohledu transportu nosičů náboje) má značný vliv i povaha jejího povrchu na rozhraní s dalším materiálem. Úpravu povrchu lze realizovat nejen chemicky, ale třeba i tepelně nebo zářením. V rámci chemické modifikace byly použity postupy přidavné vrstvy polymerního dielektrika nebo např. samouspořádané („self-assembly“) vrstvy chemického modifikátoru na povrchu dielektrické kompozitní vrstvy. „Sendvičové struktury“ jsou založeny na vzájemném vrstvení polymerních a kompozitních vrstev pro účinnější kombinaci dielektrických vlastností, zejména pro zvýšení elektrické pevnosti a energetické hustoty.<sup>39</sup>

Z. Li et al.<sup>82</sup> připravili sendvičovou třívrstvou dielektrickou strukturu, založenou na střední polymerní vrstvě z PMMA s vysokou dielektrickou pevností a vnějších kompozitních vrstvách na bázi nanočástic BT s různou koncentrací (0, 5, 10, 15, 20 hm.%) v kopolymeru poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen) (PVDF-HFP). Při porovnání se samotnou kompozitní vrstvou tak došlo při koncentraci BT 10 hm.% k výraznému zvýšení hustoty energie a účinnosti (17,1 J/cm<sup>3</sup> a 82 % při 559 MV/m). Dále se také zvýšila elektrická pevnost, avšak na úrok efektivní relativní permitivity, která se v sendvičové struktuře oproti samotné (PVDF-HFP) vrstvě snížila.

Sendvičovou dielektrickou strukturu typu polymer-kompozit-polymer s dodatečnou povrchovou modifikací nanočástic připravili v článku<sup>83</sup>. Nanočástice BT v polymerní vrstvě byly obaleny vrstvou SiO<sub>2</sub> a následně vrstvou dopaminu, jež polymerizuje na polydopamin. Vnější polymerní vrstva i polymerní matrice kompozitní vrstvy byla tvořena PVDF a postupné vrstvení probíhalo metodou tažení roztoku. Sledoval se zde vliv koncentrace modifikovaných nanočástic ve střední vrstvě na vlastnosti sendvičové struktury, přičemž při nejvyšší koncentraci (9 hm.%) bylo dosaženo nejvyšší relativní permitivity (16,1) a naopak při nejnižší (1 hm.%) nejvyšší hustoty energie (15,4 J/cm<sup>3</sup>).

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je depozice funkčních „high- $\kappa$ “ dielektrických vrstev za pomoci materiálového tisku. Koncept tištěné dielektrické vrstvy souvisí s obecnými zájmy experimentálního týmu Laboratoře fotochemie, který se v rámci výzkumu zabývá mimo jiné i vývojem funkčních vrstvených struktur, připravených různými nanášecími technikami a technikami materiálového tisku. Řešení problematiky tištěné dielektrické vrstvy by tak mohlo mít přínos v potenciální aplikovatelnosti optimalizované vrstvy jakožto izolační vrstva např. ve struktuře fotoelektrokatalytických článků, které jsou zde často středem zájmu.

Jako depoziční technika byl konkrétně inkoustový inkoustový tisk, přičemž hlavním úkolem je optimalizace procesu tisku dielektrické vrstvy. Pro tvorbu nanostrukturální vrstvy byl zaveden přístup „top-down“, v jehož rámci je tisková kapalná formulace navržena na bázi mletých nanočástic BaTiO<sub>3</sub>. S využitím znalostí o kulovém mletí se tedy nejprve musí provést dostatečné namletí částic BaTiO<sub>3</sub> pomocí laboratorního kulového mlýnu. Vliv doby mletí na změny ve velikosti částic, v krystalové struktuře či např. mechanochemické změny je následně prozkoumán za pomoci vhodných analytických metod.

S ohledem na problematiku současného stavu je cílem připravit kompozitní dielektrickou vrstvu, jehož základem jsou nanočástice „high- $\kappa$ “ BaTiO<sub>3</sub> v organokřemičité pojivové matici (SiBi, z angl. *silica binder*) na bázi polymethyl(triethoxy)silanu. Použití právě tohoto materiálu jako matrice vychází z úspěchu předchozích projektů Laboratoře fotochemie, kde se právě SiBi osvědčilo jako vhodná pojivová matrice pro stabilizaci anorganických nanočástic v kapalných formulacích pro depozici vrstev. Zároveň by tento hybridní přístup použití SiBi matrice namísto polymeru mohl teoreticky vést ke zvýšení celkové relativní permitivity kompozitní vrstvy, a to vlivem přítomnosti siloxanových vazeb.

V rámci optimalizace vlastností dielektrické vrstvy je dalším cílem také příprava vrstvené struktury funkčního kondenzátoru, aby mohla být provedena analýza dielektrických vlastností pomocí metody impedanční spektroskopie. Přednostně by se pro depozici horní a dolní vodivé vrstvy je použily techniky materiálového tisku, v rámci optimalizace se však můžou pro zabránění narušení integrity jednotlivých vrstev zavést techniky vakuové depozice.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité materiály a přístroje

#### 4.1.1 Chemikálie

- Titaničitan barnatý – prášek, <3  $\mu\text{m}$ , 99% (Sigma-Aldrich)
- Rezinát komerční Bright Gold GG 7005 (Heraeus Precious Metals)
- Vodivá uhlíková pasta na tisk LOCTITE EDAG PF 407C E&C (Henkel)
- Organokřemičité pojivo, 20 hm%. roztok v abs. ethanolu
- Polyvinylpyrrolidon,  $\bar{M}_w = 40\,000$  g/mol (Sigma-Aldrich)
- Neodisher® LM3
- Abeson, 1%
- Isobutylalkohol, p.a. (Penta Chemicals)
- Hexanol
- Dowanol (Sigma-Aldrich)
- $\alpha$ -Terpineol
- Isopropylalkohol
- Destilovaná voda

#### 4.1.2 Vybavení laboratoře

- Laboratorní sklo
- Mikroskopická podložní sklíčka, 76×26×1 mm (Paul Marienfeld)
- Mikroskopická borosilikátová sklíčka M3504-P, 76×26×1 mm (CapitolBrand®)
- Mikropipety
- Analytické váhy
- Tiskárna Dimatix DMP-2831
- Sítotiskový stroj SD 05 (RokuPrint)
- Ultrazvuková čistička PS02000A (NOTUS – POWERSONIC)
- Sušárna horkovzdušná Venticell (BMT Medical Technology)
- Přesná topná deska (Harry Gestigkeit)
- Spin Coater KW-4A (Chemat Technology)
- Kontaktní profilometr DektakXT (Bruker)
- Digitální multimetr MT-1270 (ProsKit)
- Optický mikroskop s digitálním fotoaparátem D5000 (Nikon)
- Impedanční analyzátor

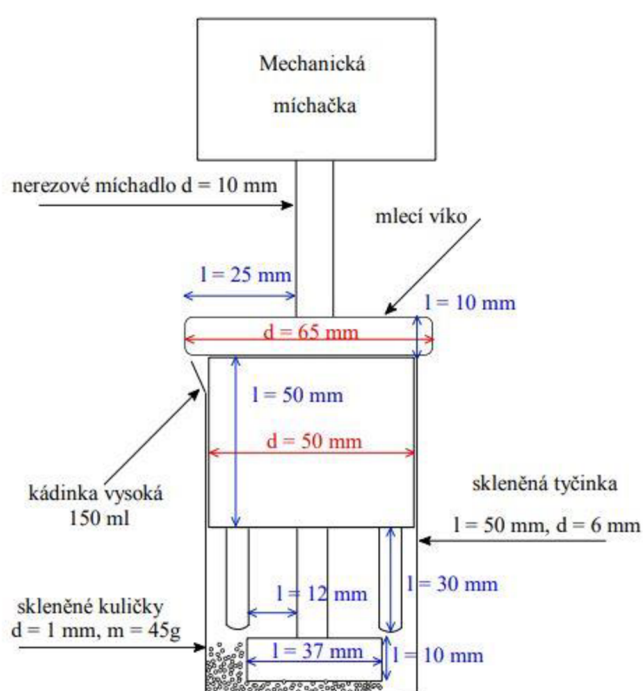
#### 4.1.3 Software

- Microsoft Office Word
- Microsoft Office Excel
- OriginLab 7.5
- Vision 64
- Camera Control Pro 2.6

## 4.2 Příprava kapalných formulací

### 4.2.1 Mletí suspenze BaTiO<sub>3</sub>

Pro snížení velikosti částic BaTiO<sub>3</sub> v tiskové formulaci byla nejprve suspenze BaTiO<sub>3</sub> podrobena procesu kulového mletí. Mletí 20 hm.% suspenze BaTiO<sub>3</sub> bylo realizováno pomocí aparatury kulového mlýnu, konstruované kolegy v laboratoři Fotochemie. Do kádinky o objemu 150 ml bylo naváženo 11,2 g BaTiO<sub>3</sub>, odpipetováno 56 ml Dowanolu PM a přidáno 45 g skleněných kuliček o průměru 1 mm. Kádinka se následně umístila a upevnila na stojan pod míchačkou a uzavřela mlecím víkem. Rychlost otáček míchačky byla nastavena na hodnotu 850 ot./min. a celková doba mletí suspenze byla 11 dní. Změna velikosti částic se projevila v optických vlastnostech suspenze, kdy po zhruba 4 dnech došlo k přechodu z bílého na šedý odstín zbarvení suspenze.



Obrázek 22: Schéma<sup>84</sup> a foto aparatury kulového mlýnu.

Pro vyhodnocení velikosti částic pomocí metody DLS bylo v průběhu mletí s časovým odstupem 24 hodin postupně odebíráno pomocí automatické pipety 1,5 ml vzorku. Pro vyhodnocení vlivu velikosti částic na drsnost vrstvy byly z těchto vzorků následně pomocí rotačního nanášení připraveny tenké vrstvy na mikroskopických podložních sklíčkách a pro pořízení snímků pomocí rastrovací elektronové mikroskopie na sklíčkách s FTO vrstvou. Na spin coateru byly nastaveny požadované rychlosti otáček pro 1. a 2 fázi otáčení (viz Tabulka 1) a na připravený substrát bylo pomocí automatické pipety nakápnuto 30  $\mu$ l vzorku a bylo spuštěno rotační otáčení.

Tabulka 1: Nastavené rychlosti otáček a doby otáčení pro 1. a 2. fázi otáčení spin coateru.

fáze	1.	2.
rychlost otáček [ot./min]	850	3 000
doba otáčení [s]	3	10

#### 4.2.2 Optimalizace složení kapalných formulací BaTiO<sub>3</sub>

V rámci optimalizace složení tiskové formulace byly tištěny a zkoumány vrstvy formulací, které se lišily obsahem rozpouštědel. Základem po všechny tiskové formulace byla formulace s označením E41-1D. Ta byla připravena smícháním 2 ml 20 hm.% suspenze BaTiO<sub>3</sub> v Dowanolu PM, 2 ml 20 hm.% roztoku SiBi (organokřemičitého pojiva, syntetizovaného v laboratoři) a 3 ml Isobutylalkoholu. Tato formulace byla následně míchána s různými rozpouštědly, které spolu s přesnými objemovými poměry udává Tabulka 2. Kromě uvedených rozpouštědel byla připravena i formulace s toluenem (3 ml E41-1D + 3 ml toluen), ta ale nebyla vhodná k tisku vzhledem ke srážení a ucpávání trysek.

Tabulka 2: Složení jednotlivých kapalných formulací a jejich označení.

Označení	Složení kapalných formulací				
	E41-1D	Hexanol	Dowanol PM	Isobutylalkohol	α-Terpineol
E41-1DD	3 ml	3 ml	-	-	-
E41-1DE	3 ml	-	3 ml	-	-
E41-1DF	3 ml	-	-	3 ml	-
E41-1DG	3 ml	-	-	3 ml	2 ml
E41-1DH	5 ml	3 ml	-	-	2 ml

Substrátem pro tisk formulací byla mikroskopická podložní sklíčka o rozměrech 76×26×1 mm. Nejprve byla sklíčka očištěna od nečistot v roztoku přípravku pro čištění skla Neodisher. Do kádinky byl nalit roztok Neodisheru s deionizovanou vodou v objemovém poměru 1:10 (celkový objem 198 ml). Do kádinky s roztokem byla vložena sklíčka a kádinka byla umístěna do ultrazvukové čističky naplněné vodou. Ultrazvuková čistička s kádinkou byla poté zapnuta po dobu cca. 5 minut. Po ultrazvukovém čištění byla kádinka vyjmuta z čističky, sklíčka byla vyjmuta z roztoku a usušena proudem stlačeného vzduchu. Následně byla sklíčka opláchnuta v roztoku 1% Abesonu (pro lepší smáčivost) a znovu usušena proudem stlačeného vzduchu.

Inkoustový tisk formulací probíhal na tiskárně Dimatix DMP-2831 s piezoelektrickou tiskovou hlavou, která má na výstupní ploše zabudovanou řadu 16 trysek. Rozteč mezi tryskami byla u všech formulací nastavena na 40 μm, což odpovídá úhlu vytočení 9,1°. Teplota tiskové desky byla optimalizována v průběhu tisku pro dostatečně rychlé odpaření různých typů rozpouštědel. Použité teploty pro různé formulace znázorňuje Tabulka 3.

Tabulka 3: Teplota tiskové desky pro různé kapalné formulace.

Označení	<i>E41-1DD</i>	<i>E41-1DE</i>	<i>E41-1DF</i>	<i>E41-1DG</i>	<i>E41-1DH</i>
Teplota [°C]	45	30	30	45	50

U jednotlivých tiskových formulací bylo na jedno sklíčko v různých místech natištěno současně 1, 2, 3, 4 a 5 vrstev. Takto byla pro každou formulaci připravena vždy 4 sklíčka, pro která byl nastaven jiný počet tiskových trysek, a to konkrétně 2, 4, 8 nebo 16 trysek. Po natištění byly vzorky s vrstvami ponechány na nahřáté tiskové desce, dokud nebyla odpařena veškerá rozpouštědla.

### 4.3 Příprava kondenzátoru

#### 4.3.1 Příprava horní a dolní elektrody

##### 4.3.1.1 Tisk uhlíkových elektrod

Pro tisk uhlíkových elektrod sloužila jako substrát mikroskopická podložní sklíčka o rozměrech 76×26×1 mm, na který byla sítotiskem natištěna uhlíková vrstva z komerční vodivé uhlíkové pasty. Po natištění se vrstvy nechaly vysušit na topné desce při 90 °C do odpaření rozpouštědel (cca. 3-5 minut). Během optimalizace procesu se spodní uhlíková elektroda nahradila tištěnou elektrodou Au, jelikož se vrstva ukázala být po opakovaných neúspěšných pokusech o kompletaci vrstvené struktury kondenzátoru jako nevhodná, nejspíše pro velmi vysokou drsnost.

##### 4.3.1.2 Tisk Au elektrod

Pro tisk Au elektrod byl pro přípravu tiskových formulací použit komerční rezinát Au od výrobce Heraeus Precious Metals. Tiskovou formulaci nejprve tvořil samotný rezinát, pro optimalizaci se následně míchal s IBA v objemovém poměru 2:1. Pro následné vysokoteplotní žihání byly jako substráty použity pyrexová skla, čištěná v roztoku Neodisheru a deionizované vody v objemovém poměru 1:1 v ultrazvuk po dobu 5 minut a usušená stlačeným vzduchem. Pro optimalizaci tisku byl substrát posléze namočen v roztoku 1 vol.% Abesonu v deionizované vodě a znovu usušen stlačeným vzduchem. Pro tisk byla použita tisková hlava s 12 tryskami, přičemž rozteč mezi tryskami byla u všech formulací nastavena na 40 μm (zde úhel vytočení 6,8°). Teplota tiskové desky byla fixně nastavena na 50 °C, teplota trysek byla pro samotný rezinát 50 °C a pro formulaci s IBA 40 °C. Počet trysek byl nejdříve použit 12, pro finální vzorek kondenzátoru se pro optimalizaci vrstvy použilo použily při tisku pouze 4 trysky. Rozteč trysek byla nastavena na 30 μm (úhel vytočení 5,1°). Tištěny byly vždy celkově 4 vrstvy. Během tisku docházelo k nežádoucímu rozpouštění předešlých vrstev, a proto byly jednotlivé vrstvy před tiskem následující vrstvy termálně upraveny na hot plate při 300 °C po dobu 2 min. Nakonec byly vrstvy žihány v peci při teplotě 450 °C pro vznik Au elektrody.

### 4.3.1.3 Příprava horní elektrody

Horní elektrodou byla nejprve uhlíková elektroda, připravená stejným způsobem jako spodní elektroda. Pokaždé ale docházelo po přetisku horní elektrodou k elektrickému zkratu, nejspíše vlivem průniku složek uhlíkové pasty skrz dielektrickou vrstvu. Ke kompletaci se horní elektroda nanášela vakuovým napařováním. Nejprve vrstvou Al, která ale pronikala skrz dielektrickou vrstvu a způsobovala zkrat. Jako horní elektroda se tedy použila vakuově napařená vrstva Au.

### 4.3.2 Tisk BaTiO<sub>3</sub> vrstvy

Připravené tištěné uhlíkové a Au elektrody byly přetištěny dielektrickou vrstvou BaTiO<sub>3</sub> pomocí vybrané kapalné formulace E41-1DD. Pro přetisk uhlíkové elektrody probíhal tisk s 8 tryskami s minimální nastavenou teplotou a roztečí trysek 40 μm (úhlu vytočení 9,1°). Teplota tiskové desky byla 45 °C. Tištěny byly celkově 4 vrstvy. Přetiskem Au elektrod došlo k optimalizaci tiskového procesu změnou počtu trysek z 8 na 4 a snížením rozteče trysek na 25 μm (úhlu vytočení 5,6°).

### 4.3.3 Ovrstvení BaTiO<sub>3</sub> vrstvy

Tištěná vrstva E41-1DD byla pro zabránění zkratu ovrstvena rotačním nanášením přidavnou vrstvou 40 hm% roztoku SiBi a 10 hm.% roztoku PVP v ethanolu. Vzhledem k velkému rozměru substrátu byly spin coateru nastaveny nízké rychlosti otáček pro 1. a 2 fázi otáčení (viz Tabulka 4), na připravený substrát bylo pomocí automatické pipety nakápnuto 150 μl roztoků a bylo spuštěno rotační otáčení. Vzorek s vrstvou SiBi vždy vedl ke zkratu. Po ovrstvení BaTiO<sub>3</sub> vrstvy PVP vrstvou se po napaření horní elektrody povedlo připravit funkční kondenzátor, který byl následně podroben impedanční analýze.

Tabulka 4: Nastavené rychlosti otáček a doby otáčení pro 1. a 2. fázi otáčení spin coateru.

fáze	1.	2.
rychlost otáček [ot./min]	650	1 300
doba otáčení [s]	3	10

## 4.4 Charakterizace vzorků

### 4.4.1 Měření velikosti částic BaTiO<sub>3</sub> pomocí DLS

Velikost částic BaTiO<sub>3</sub> v mleté suspenzi bylo zjišťována pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS), a to měřením na přístroji Zetasizer Nano ZS. Odebrané vzorky suspenze z průběhu mletí byly nejprve naředěny v objemovém poměru 0,5 ml suspenze na 8 ml rozpouštědla (Dowanolu PM). Tyto vzorky však byly stále příliš zakalené, a proto se následně před samotným měřením ředily v plastové kyvetě v poměru 10 μl suspenze ku 1 ml rozpouštědla. Výjimkou byl vzorek nemleté suspenze (odpipetován 1 ml) a suspenze z 1. dne mletí (100 μl), množství Dowanolu PM bylo vždy stejné (1 ml). Každý vzorek byl sekvenčně proměřován celkem třikrát.



#### 4.4.2 XRD analýza

Vybrané vzorky z mletí suspenze BaTiO<sub>3</sub> po dobu 0, 4, 7 a 11 dní byly měřeny na RTG práškovém difraktometru Empyrean. Pro převedení do práškové podoby se odebrané vzorky suspenzí nechaly vysušit v sušárně při teplotě 100 °C. Prášek byl umístěn do držáku, aby jeho povrch byl rovný, a bylo spuštěno měření. Konfigurace měření na difraktometru byla dle Bragg-Brentanova uspořádání ve skenovacím režimu  $\theta$ - $\theta$ , tedy úhel dopadajícího záření vůči rovině vzorku se rovnal úhlu detekovaného záření. Materiálem pro anodu v RTG lampě byla Cu, a proto vlnová délka emitovaného RTG záření byla 154,059 8 pm (emisní čára K<sub>α1</sub>) a 154,442 6 pm (emisní čára K<sub>α2</sub>) při poměru intenzit K<sub>α2</sub>/K<sub>α1</sub> = 0,5. Budící napětí mezi katodou a anodou RTG lampy bylo 40 kV, proud 30 mA, monochromátor pro RTG záření použit nebyl. Rozsah měření pod úhly 2 $\theta$  byl 4,495 6° – 90° s krokem o velikosti 0,013 13° a době kroku 95,88 s. Všechny vzorky byly proměřeny 4krát, výstupem tak byl součet měřených spekter pro jednotlivé vzorky. Tvar naměřených spekter byl pomocí pozic jednotlivých píků (difrakčních maxim) matematicky fitován v příslušném programu pomocí tzv. Rietveldovy metody nejmenších čtverců na modelové spektrum z databáze spekter, a to pro tetragonální strukturu BaTiO<sub>3</sub>. Po nafitování difraktogramů byly pro jednotlivé vzorky programem vyhodnoceny celkové průměrné velikosti krystalitu a parametry základní buňky (délky hran a úhly mezi nimi) krystalu.

#### 4.4.3 Profilometrická měření

Vrstvy byly analyzovány pomocí kontaktního profilometru Dektak XT a měření bylo ovládáno přes software Vision64. V softwaru bylo možné nastavit parametry příslušného měření a pomocí kamery pozorovat snímání jehly nad vrstvou vzorku. Konkrétní parametry měření pro všechny vrstvy uvádí Tabulka 5. Tloušťka vrstvy je dána rozdílem mezi průměrnou výškou profilu a referenční hladinou (substrátem) a byla vyhodnocována ze zhruba homogenních úseků profilu (bez výrazných píků, které odpovídají nečistotám) v softwaru MS Excel pomocí funkce PRŮMĚR.

Tabulka 5: Nastavené parametry pro profilometrická měření.

<b>Profil</b>	Hills
<b>Doba měření</b>	30 s
<b>Délka profilu</b>	3000 $\mu\text{m}$
<b>Rozlišení</b>	0,333 259 $\mu\text{m}$
<b>Síla jehly</b>	3 mg
<b>Rozsah měření</b>	6,5 $\mu\text{m}$
<b>Typ jehly</b>	Radius: 12,5 $\mu\text{m}$

Podle vztahu (11) byl pro vyhodnocení drsnosti jednotlivých vrstev počítán z měřených dat parametr střední kvadratické odchylky profilu (RMS),

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^n y_i^2} \quad (11)$$

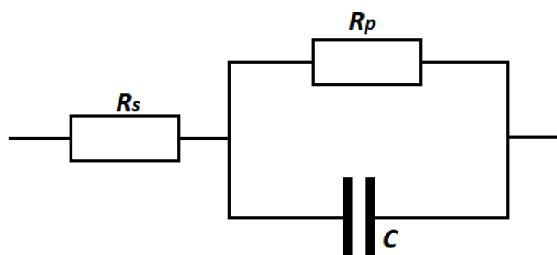
kde  $n$  je počet měřených hodnot a  $y_i$  je vertikální vzdálenost od hodnoty průměrné tloušťky.

#### 4.4.4 Optická mikroskopie

Pro lepší posouzení vzhledu tištěných vrstev byly pořízeny snímky se čtyřnásobným zvětšením okuláru pod optickým mikroskopem. V laboratoři je k dispozici optický mikroskop s připojeným digitálním fotoaparátem Nikon D5000. Nastavení parametrů focení je zprostředkováno pomocí softwaru Camera Control PRO 2.6.

#### 4.4.5 Impedanční spektroskopie

Nezkratovaný vzorek s dielektrickou kombinovanou vrstvou, složenou ze čtyř vrstev BaTiO<sub>3</sub> a jedné vrstvy PVP, byl pro demonstraci dielektrických vlastností proměřen na impedančním analyzátoru v rozsahu frekvencí 10<sup>-1</sup>-10<sup>7</sup> Hz. Pro interpretaci dat z impedanční analýzy byl nejprve k datům přiřazen model ekvivalentního obvodu, aby mohla být experimentální data fitována na data modelová. Schéma použitého ekvivalentního modelu kondenzátoru představuje Obrázek 23. Skládá se z kondenzátoru o kapacitě  $C$  s paralelně zapojeným rezistorem o odporu  $R_p$ , který vyjadřuje ekvivalentní odpor mezi elektrodami kondenzátoru. Sériově zapojený rezistor o ekvivalentním odporu  $R_s$  pak představuje odpor mezi vodivými prvky.



Obrázek 23: Model ekvivalentního obvodu měřeného kondenzátoru.  $R_s$  znázorňuje sériový odpor,  $R_p$  paralelní odpor a  $C$  kapacita kondenzátoru.

Výstupem měření byly frekvenční závislosti hodnoty velikosti impedance  $|Z|$  a fázového úhlu  $\varphi$ . Přepočtem z rovnice (9) pak byla získána frekvenčně závislá hodnota kapacity, jakožto imaginární složky impedance:

$$X_C = |Z| \sin \varphi \quad (12)$$

Frekvenčně závislá hodnota efektivní kapacity kondenzátoru byla následně získána přepočtem ze vztahu pro kapacitanci (10). Pro výpočet efektivní relativní permitivity dielektrické dvojvrstvy BaTiO<sub>3</sub> a PVP byl následně použit vztah:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{C_{ef} d_{(1+2)}}{\varepsilon_0 S} \quad (13)$$

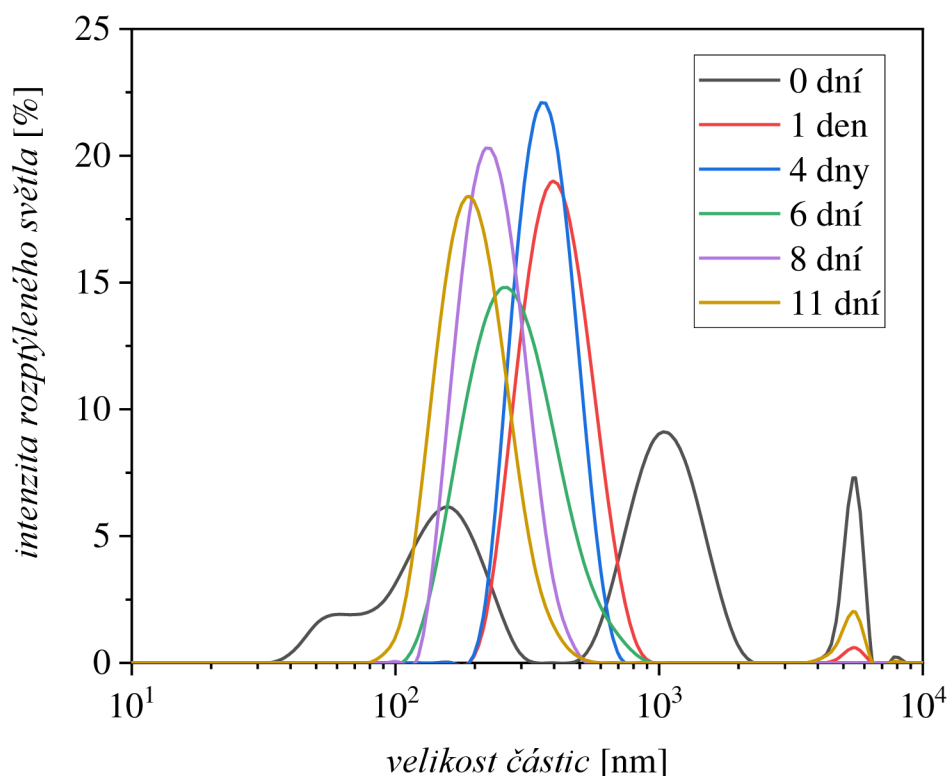
Za tloušťku dvojvrstvy  $d_{(1+2)}$  byla dosazena průměrná tloušťka  $1,99 \pm 0,09$  nm, vyhodnocená z jejího měřeného profilu, a aktivní plocha  $S$  měla velikost 40 mm<sup>2</sup>.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Mletí suspenze BaTiO<sub>3</sub>

#### 5.1.1 Měření velikosti částic BaTiO<sub>3</sub> pomocí DLS

Výstupem měření mletých suspenzí na přístroji Zetasizer Nano ZS byly distribuční křivky velikostí částic (viz Obrázek 24) a průměrné hodnoty velikosti částic (*Z-průměr*) a index polydisperzity (*PDI*) obsahuje Tabulka 6. Problém s měřením se naskytl u nemletého vzorku (0. den mletí), jehož velikost částic nejspíše přesahovala limity měřicího rozsahu přístroje, a zároveň byl značně polydisperzní (hodnota *PDI* se pohybovala kolem hodnoty 1). Nebylo tedy možné pro něj vyhodnotit průměrnou hodnotu velikosti částic. U ostatních vzorků bylo měření úspěšné a zároveň byl potvrzen předpoklad, že se zvyšující se dobou mletí dochází ke snižování velikosti částic BaTiO<sub>3</sub> v suspenzi. Po 11 dnech mletí se tak povedlo připravit suspenzi s průměrnou velikostí částic BaTiO<sub>3</sub> kolem 214,7 nm.



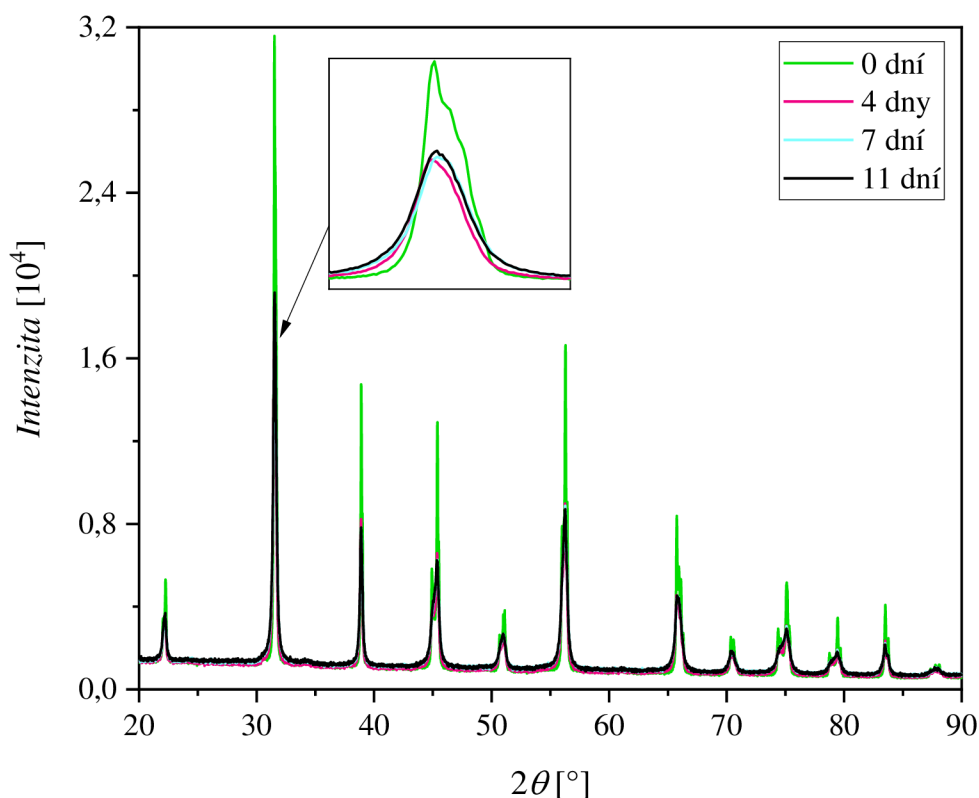
Obrázek 24: Distribuce velikosti částic v suspenzi BaTiO<sub>3</sub> po různé době mletí.

Tabulka 6: Hodnoty *Z-průměru* a *PDI* pro vzorky suspenze BaTiO<sub>3</sub> při různé době mletí.

<i>dobu mletí</i> [den]	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
<i>Z-průměr</i> [nm]	407,8	369,0	250,1	257,7	246,0	223,5	214,7
<i>PDI</i> [-]	0,146	0,211	0,166	0,176	0,101	0,082	0,269

### 5.1.2 XRD analýza

Výsledné difraktogramy pro vzorek mletý 0, 4, 7 a 11 dní zobrazuje Obrázek 25. Pro lepší viditelnost změny intenzity a tvaru spekter jednotlivých vzorků byl přiblížen vybraný pík, odpovídající difrakci na krystalických rovinách (1 0 1). Pozice píků se s rostoucí dobou mletí neměnila, a tedy nevznikla žádná nová difrakce. To znamená, že struktura BaTiO<sub>3</sub> zůstala zachována, a během mletí nedošlo k žádným mechanochemickým změnám. U jistých píků však docházelo k spojení 2 blízkých difrakčních maxim do jednoho. Čím jsou tyto píky od sebe vzdálenější, tím více je struktura krystalického vzorku tetragonální. Splnutí těchto píků odpovídá kubické struktuře BaTiO<sub>3</sub>, což indikuje u mletých vzorků přítomnost jisté pseudo-kubické struktury. Zároveň u mletých vzorků dochází k rozšiřování píků. Podle Scherrerova vztahu souvisí šířka píku v poloviční intenzitě nepřímo s velikostí krystalitu pro danou difrakci. Rozšíření píků během mletí tedy naznačuje zmenšení krystalitů v práškovém BaTiO<sub>3</sub>.



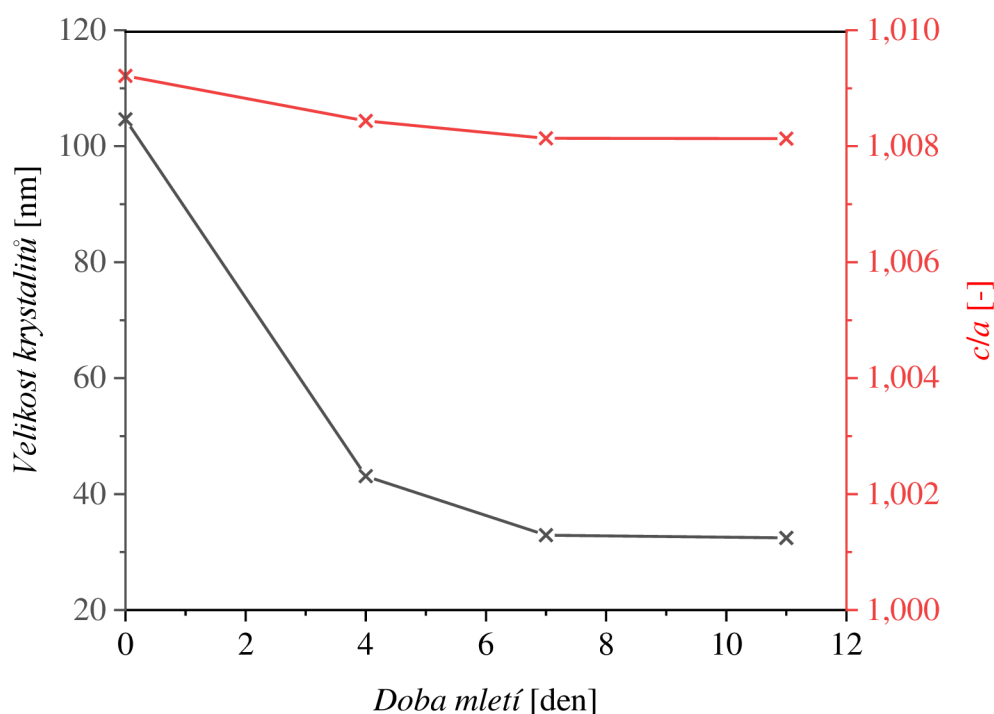
Obrázek 25: Difraktogramy měřených vzorků BaTiO<sub>3</sub>, mletého různě dlouhou dobu, s přiblížením vybraného píku.

Průměrné velikosti krystalitu a délky hran základní buňky, včetně poměru hran  $c/a$ , zobrazuje pro jednotlivé vzorky Tabulka 7 a změna velikosti krystalitu a poměru  $c/a$  s dobou mletí pro jednotlivé vzorky znázorňuje Obrázek 26. Vyhodnocené hodnoty velikosti krystalitu potvrzují domněnku, že s rostoucí dobou mletí nedochází pouze k rozpojování částicových agregátů, ale i ke změnám v celkové krystalické struktuře. Po 11 dnech mletí tak došlo ke snížení průměrné velikosti krystalitu v práškovém vzorku BaTiO<sub>3</sub> z hodnoty kolem 101,66 nm

na cca. 32,45 nm. Zároveň docházelo s rostoucí dobou mletí i ke změnám ve velikosti délek hran základní buňky.

Tabulka 7: Vyhodnocené strukturální parametry měřených vzorků BaTiO<sub>3</sub>, mletých různě dlouhou dobu.

Doba mletí [den]	Velikost krystalitů [nm]	Délka hran základní buňky		c/a [-]
		a = b [nm]	c [nm]	
0	104,66	0,399 540	0,403 222	1,009 22
4	43,10	0,399 623	0,402 994	1,008 44
7	32,93	0,399 734	0,402 986	1,008 14
11	32,45	0,399 731	0,402 981	1,008 13



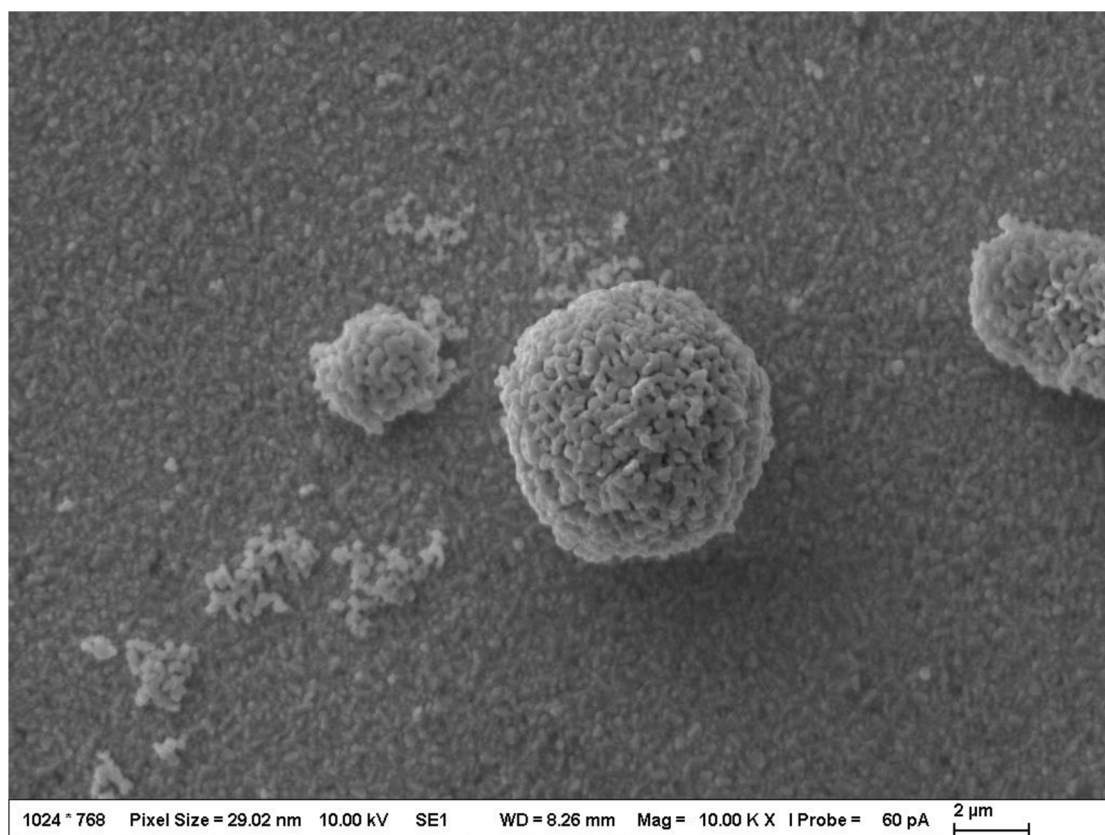
Obrázek 26: Grafická závislost změny velikosti krystalitu a poměru délek hran základní buňky c/a s rostoucí dobou mletí.

V kubické i tetragonální krystalové soustavě jsou na sebe vzájemně kolmé tři osy symetrie, přičemž v kubické soustavě jsou všechny osy stejně dlouhé ( $a = b = c$ ), v tetragonální jsou stejně dlouhé dvě osy a délka vertikální osy  $c$  je jiná ( $a = b \neq c$ ). Pro zachování tetragonální struktury je důležité, aby poměr mezi  $c/a$  byl větší než 1, protože pro  $c/a = 1$  dochází ke kritickému přechodu na strukturu kubickou. Pro ferroelektrický BaTiO<sub>3</sub> je důležité zachování tetragonální struktury s typickým poměrem  $c/a$  kolem hodnoty 1,01<sup>85</sup>. S rostoucí dobou mletí docházelo u měřených vzorků k jistému poklesu poměru  $c/a$ , a tedy krystalická struktura mletého BaTiO<sub>3</sub> se více blížila ke kubické struktuře. Z literatury<sup>86</sup> bylo zjištěno, že efekt metastabilního přechodu mezi tetragonální a kubickou fází pod Curieovou teplotou je

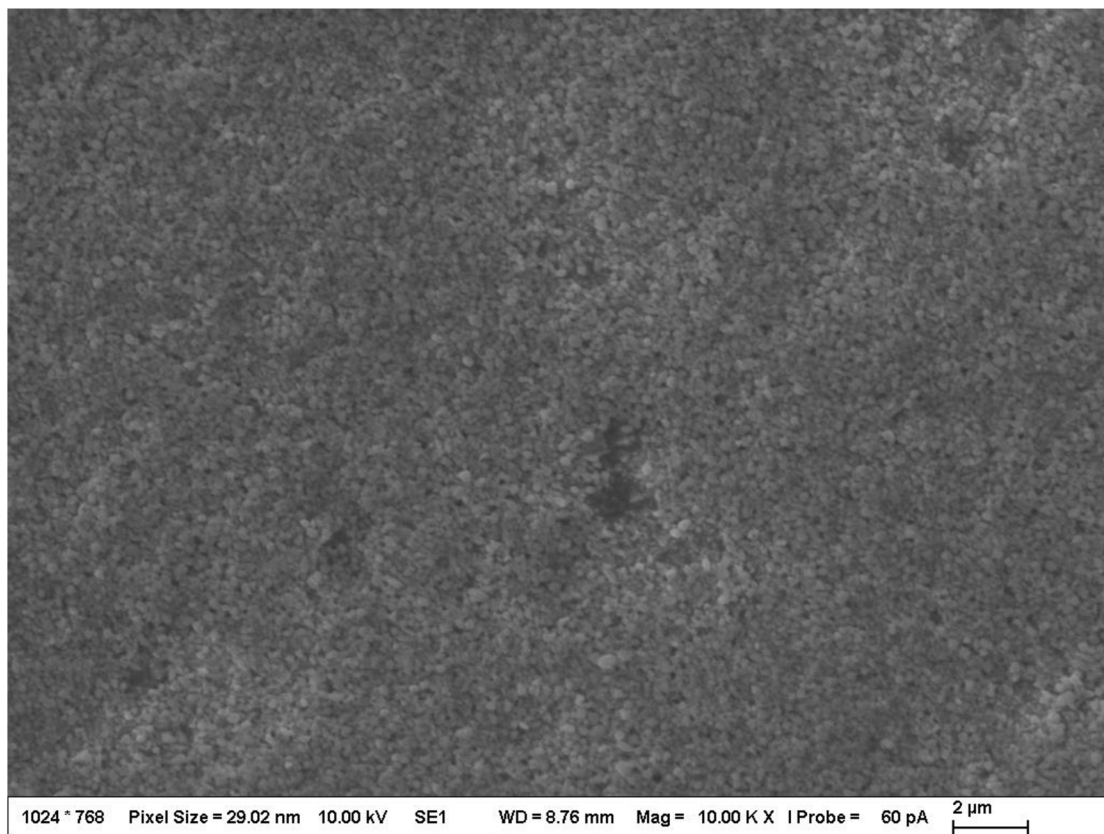
se snižující se velikostí krystalitů pro práškový BaTiO<sub>3</sub> typický. Během mletí se tak ve vzorku mohou vyskytovat dvě polymorfni fáze, a po dosažení jisté kritické velikosti by mohlo dojít k úplnému zániku tetragonální struktury ( $c/a = 1$ ). Tetragonální zastoupení v krystalické struktuře práškového vzorku BaTiO<sub>3</sub> však zůstalo při nejmenší dosažené průměrné velikosti krystalitu po 11 dnech mletí stále relativně vysoké, a tedy použitý mletý materiál pro přípravu BaTiO<sub>3</sub> vrstev měl zachované své feroelektrické vlastnosti.

### 5.1.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

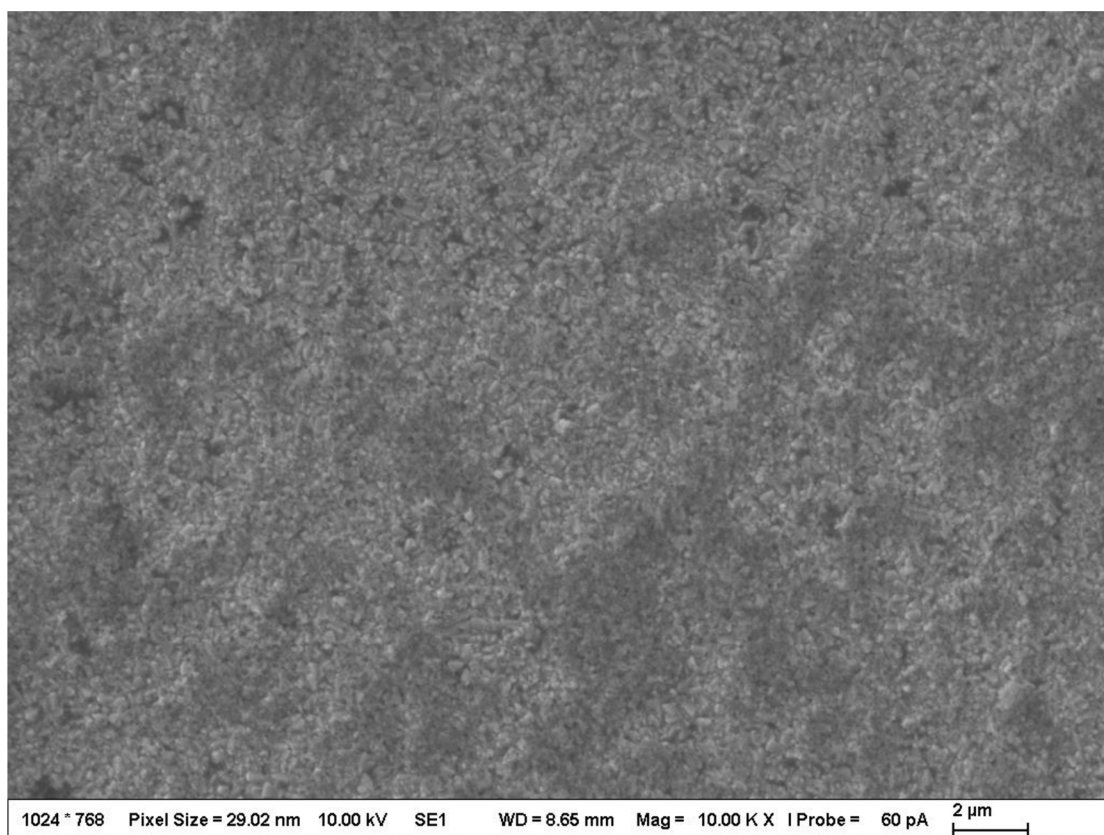
Povrch vrstev mletých suspenzí BaTiO<sub>3</sub> byl pozorován pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Vrstvy byly rotačně nanášeny na sklíčka s vrstvou FTO, aby mohl být vzorek elektricky vodivý. Pořízeny byly snímky ze SEM pro vrstvu nemleté suspenze (viz Obrázek 27), suspenze mleté 6 dní (Obrázek 28) a 11 dní (Obrázek 29). Pro porovnání jsou přiloženy snímky se zvětšením 10 000×, jelikož byly u vrstvy nemleté suspenze pozorovány relativně velké agregáty nanočástic BaTiO<sub>3</sub>, které se u vrstev mletých suspenzí nevyskytovaly. Lze tedy vyvodit, že výchozí suspenze byla značně polydisperzní s výskytem agregátů nanočástic a postupným mletím se podařilo tyto agregáty rozrušit na menší celky, což vedlo ke snížení průměrné velikosti částic v suspenzi. Rozdíl mezi vrstvou suspenze mleté 6 a 11 dní na první pohled tak patrný není, snímek pro mletí 11 dní je však světlejší. Substrát s FTO vrstvou se na SEM snímcích jeví tmavší než vrstva BaTiO<sub>3</sub>, což by mohlo značit větší homogenitu vrstvy v důsledku přítomnosti menších částic.



Obrázek 27: SEM snímek vrstvy nemleté suspenze BaTiO<sub>3</sub> se zvětšením 10 000×.



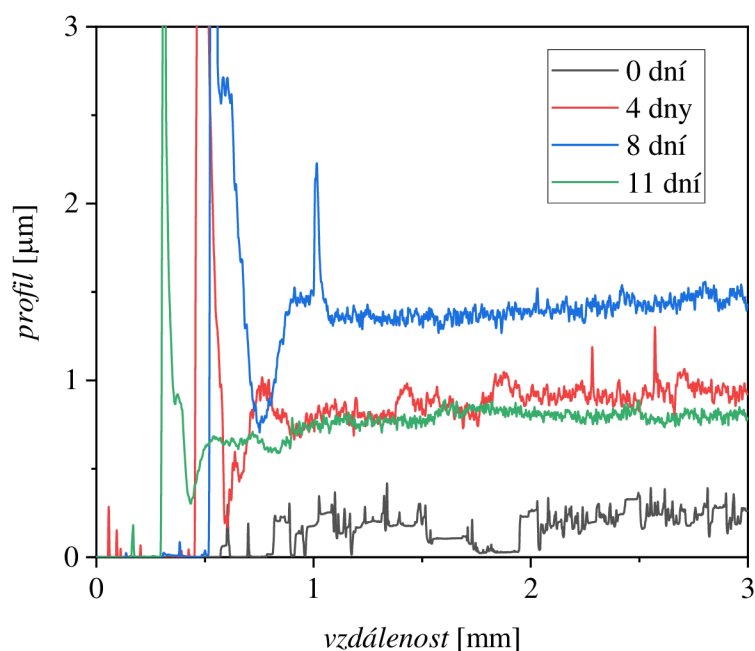
Obrázek 28: SEM snímek vrstvy suspenze BaTiO<sub>3</sub> mleté 6 dní se zvětšením 10 000×.



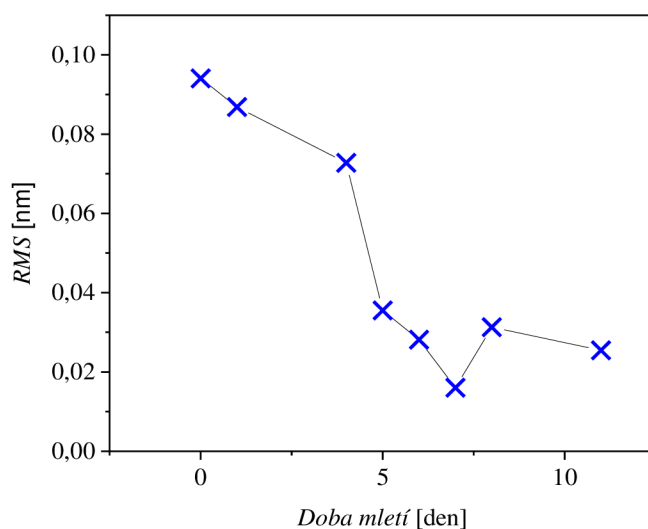
Obrázek 29: SEM snímek vrstvy suspenze BaTiO<sub>3</sub> mleté 11 dní se zvětšením 10 000×.

### 5.1.4 Profilometrická měření

Pro vytvoření souvislosti mezi velikostí nanočástic a vzhledu připravené nanočásticové vrstvy byly porovnávány drsnosti vrstev, deponované ze suspenzí s různou distribucí velikostí nanočástic z daných stupňů mletí. Vrstvy připravené pomocí rotačního nanášení nebyly rovnoměrně naneseny přes celý povrch substrátu, ale pro potřeby zjištění tloušťky a drsnosti byl vzhled vrstev dostačující. S rostoucím počtem dní mletí se hodnota parametru RMS snižovala. U vrstev suspenze mletých 8 a 11 dní došlo k nárustu hodnoty RMS, pravděpodobně kvůli větší koncentraci nanočástic  $\text{BaTiO}_3$  v suspenzi v důsledku postupného odpařování rozpouštědla ze suspenze v průběhu mletí.



Obrázek 30: Profily rotačně nanesených vrstev suspenze  $\text{BaTiO}_3$  při různých počtech dní mletí.

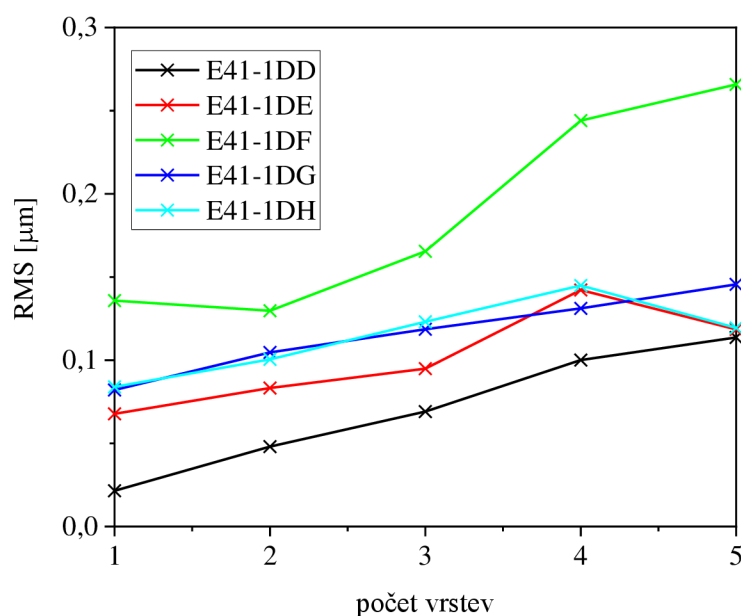


Obrázek 31: Závislost hodnoty parametru RMS rotačně nanesené vrstvy suspenze  $\text{BaTiO}_3$  na počtu dní mletí suspenze.

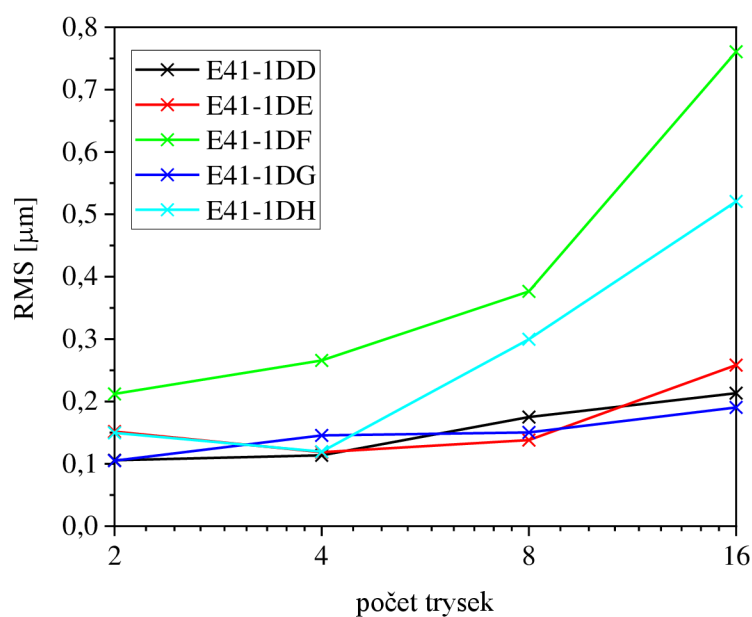


## 5.2 Optimalizace složení kapalných formulací

Profily tištěných vrstev všech kapalných formulací na bázi BaTiO<sub>3</sub> (E41-1DD až E41-1DH) byly získány měřením kontaktní profilometrií a z naměřených dat byly vypočteny parametry drsnosti RMS. Závislost RMS na počtu vrstev pro jednotlivé formulace při tisku se 4 tryskami zobrazuje Obrázek 32. Je patrné, že se počet vrstev má přímý vliv na drsnost celkové vrstvy a s rostoucím počtem vrstev se hodnota RMS zvyšuje.

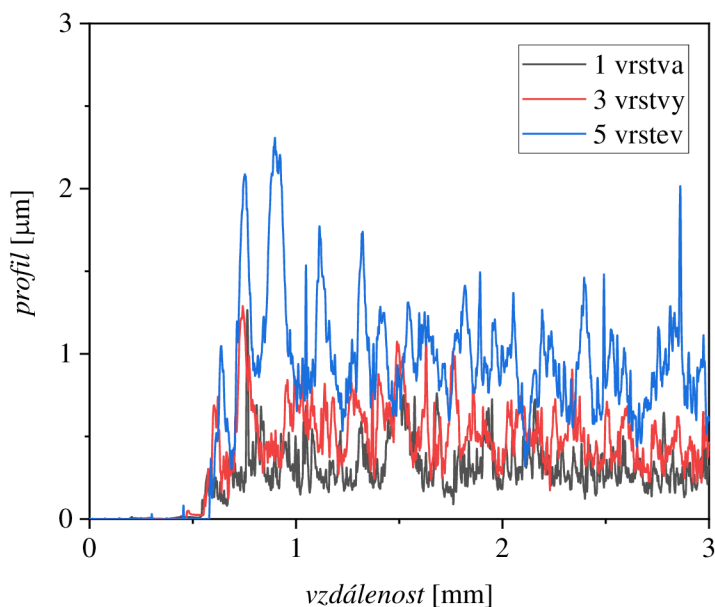


Obrázek 32: Grafická závislost hodnoty parametru RMS na počtu tištěných vrstev kapalných formulací na bázi BaTiO<sub>3</sub> při použití 4 tiskových trysek.

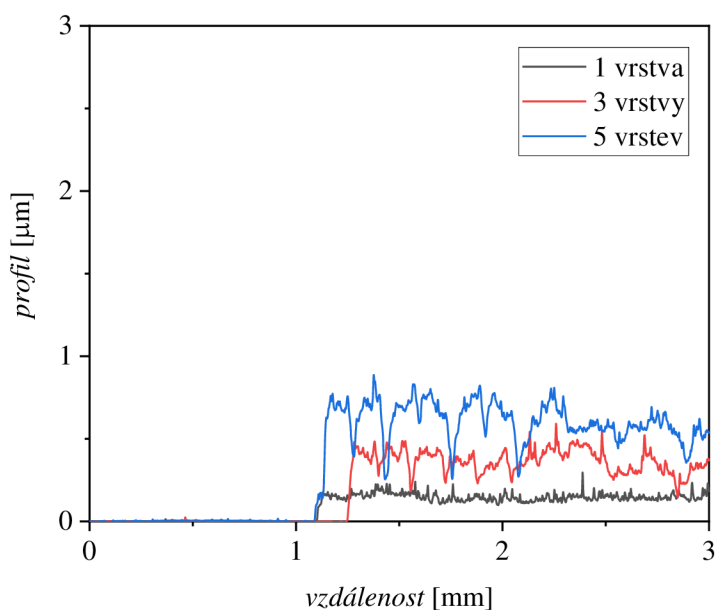


Obrázek 33: Grafická závislost hodnoty parametru RMS pěti vytištěných vrstev kapalných formulací na počtu tiskových trysek.

Obrázek 33 zobrazuje parametry RMS pro 5 vrstev všech tištěných kapalných formulací, v závislosti na počtu použitých tiskových trysek. Se zvyšujícím se počtem trysek se zvyšovala drsnost tištěných vrstev, a proto se při optimalizaci tisku vrstvy BaTiO<sub>3</sub> v kondenzátoru používal menší počet trysek (nejdříve 8, poté 4 trysky). Pro porovnání zobrazuje Obrázek 34 profily vrstev formulace s nejvyšší vypočtenou drsností (E41-1DF) a Obrázek 35 profily vrstev formulace s nejnižší celkovou drsností (E41-1DD), obě po tisku se 4 tryskami.



Obrázek 34: Tvary profilů tištěných vrstev formulace E41-1DF v závislosti na počtu vrstev při použití 4 tiskových trysek.

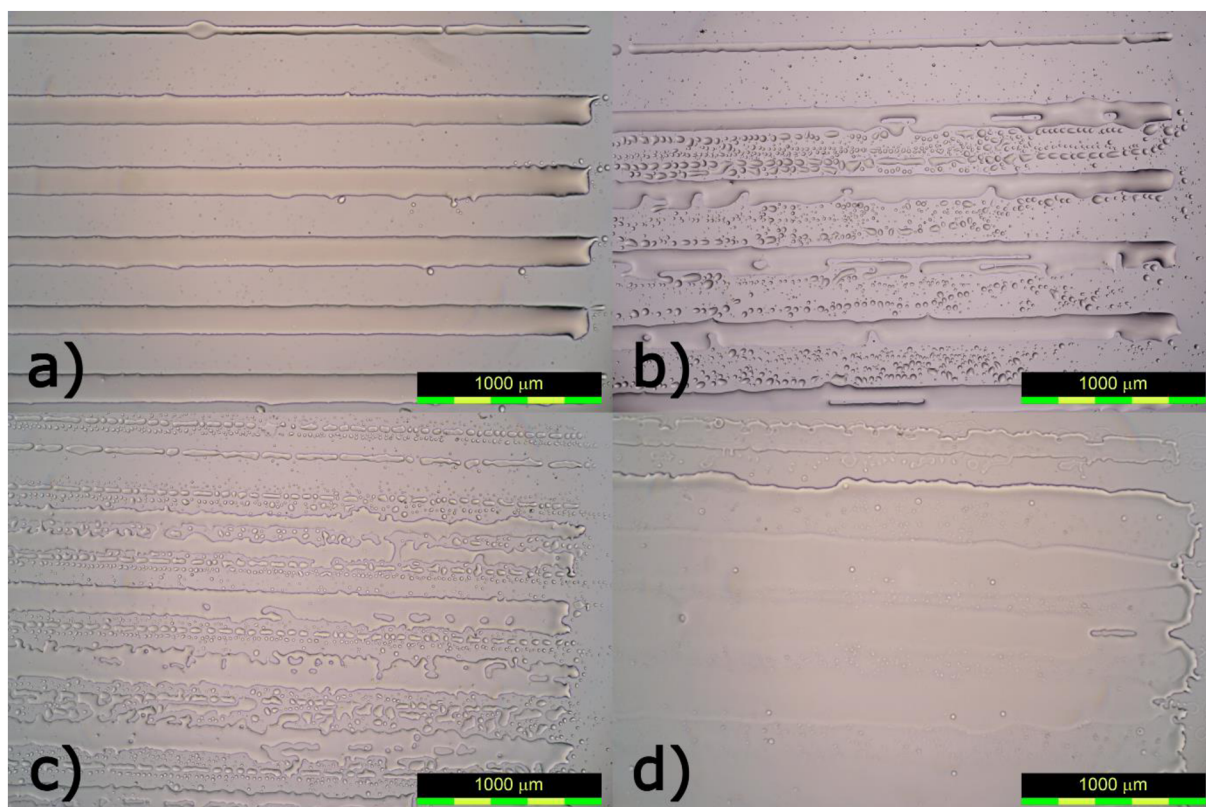


Obrázek 35: Tvary profilů tištěných vrstev formulace E41-1DD v závislosti na počtu vrstev při použití 4 tiskových trysek.

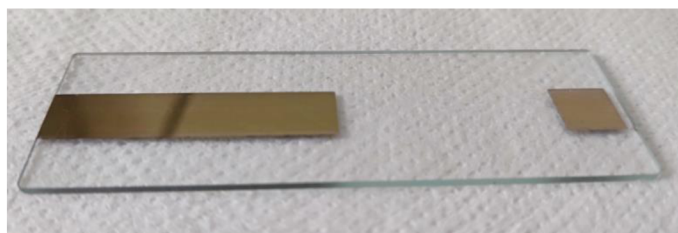
## 5.3 Příprava kondenzátoru

### 5.3.1 Tisk Au elektrody

Pro přípravu Au elektrod musela být nejprve provedena optimalizace tisku Au rezinátu. Samotný rezinát byl nejprve tištěn na pyrexové sklo, očištěné působením ultrazvuku po dobu 5 min. v roztoku Neodisheru a deionizované vody v objemovém poměru 1:1. Takto tištěnou vrstvu zobrazuje Obrázek 36a. V důsledku špatného smáčení substrátu se tisk projevil tzv. páskováním, což je pro tvorbu uniformní elektrody nežádoucí jev. Ve snaze o zvýšení povrchové energie substrátu bylo očištěné sklo vystaveno působení plazmy po dobu 16 s na přístroji pro plazmochemické opracování, smáčení vrstvy bylo stále nedostatečné (viz Obrázek 36b). Cestou snížení povrchového napětí se připravila kapalná formulace z Au rezinátu a IBA v objemovém poměru 2:1. Tištěná vrstva této formulace na očištěném a plazmaticky neopracovaném borosilikátovém skle zobrazuje Obrázek 36c. Smáčení substrátu se mírně zlepšilo, ale stále nebylo dostatečné. Toho bylo docíleno dodatečnou úpravou substrátu před tiskem formulace Au rezinátu a IBA, a to opláchnutím v roztoku 1% Abesonu v deionizované vodě (viz Obrázek 36d). Daným způsobem následně probíhal tisk všech Au elektrod pro přípravu tištěného kondenzátoru.



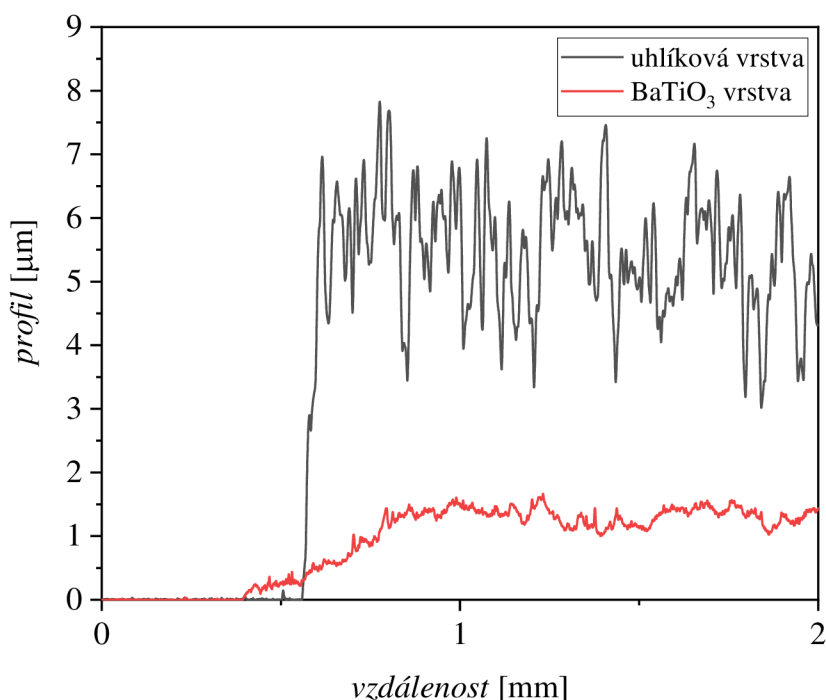
Obrázek 36: Tištěná vrstva Au rezinátu na substrátu, očištěném v Neodisheru (a) a následně vystaveném plazmovému výboji po dobu 16 s (b). Tištěná vrstva formulace Au rezinátu v IBA na substrátu, očištěném v Neodisheru (c) a následném opláchnutím v Abesonu (d). Všechny snímky byly pořízeny před termální úpravou vrstev.



Obrázek 37: Tištěná spodní Au elektroda.

### 5.3.2 Tisk BaTiO<sub>3</sub> vrstvy

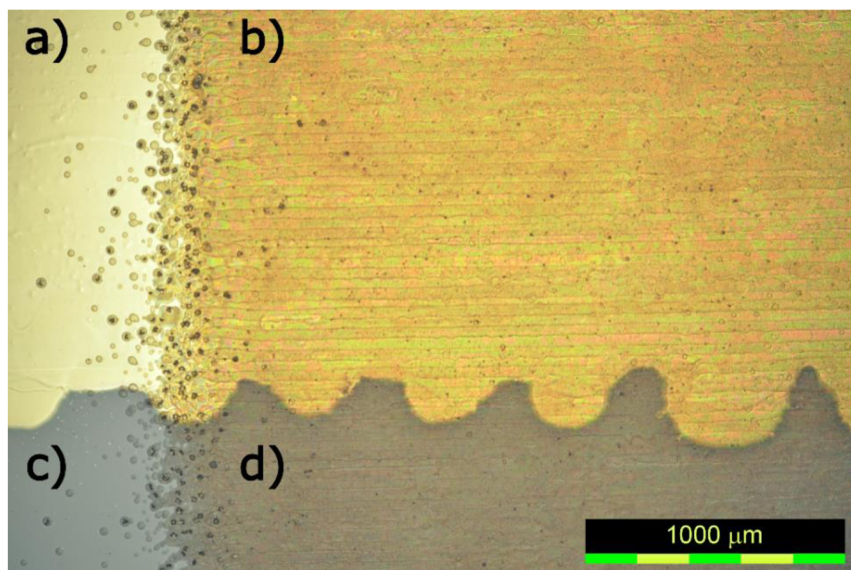
Prvotní vzorky vrstveného kondenzátoru se spodní uhlíkovou elektrodou vždy vedly ke zkratu. Na funkčnost nemělo vliv ani důkladné ovrstvení BaTiO<sub>3</sub> vrstvou SiBi, a proto se došlo k závěru, že příčinou může být špatná kompatibilita spodní elektrody a vrstvy BaTiO<sub>3</sub>. Z porovnání profilů těchto vrstev (viz Obrázek 38) lze dedukovat výrazný vliv drsnosti spodní elektrody na její nedostatečné překrytí vrstvou BaTiO<sub>3</sub>. Vrstva BaTiO<sub>3</sub> v důsledku nemohla být dostatečně kompaktní a nad jejím povrchem nejspíš přesahovaly značně vysoké nerovnosti uhlíkové vrstvy, které při kontaktu s horní elektrodou způsobovaly zkrat. Uhlíková elektroda proto byla při následných experimentálních pokusech nahrazena tištěnou Au elektrodou, jejíž povrch byl velmi hladký, a proto nenarušoval integritu BaTiO<sub>3</sub> vrstvy.



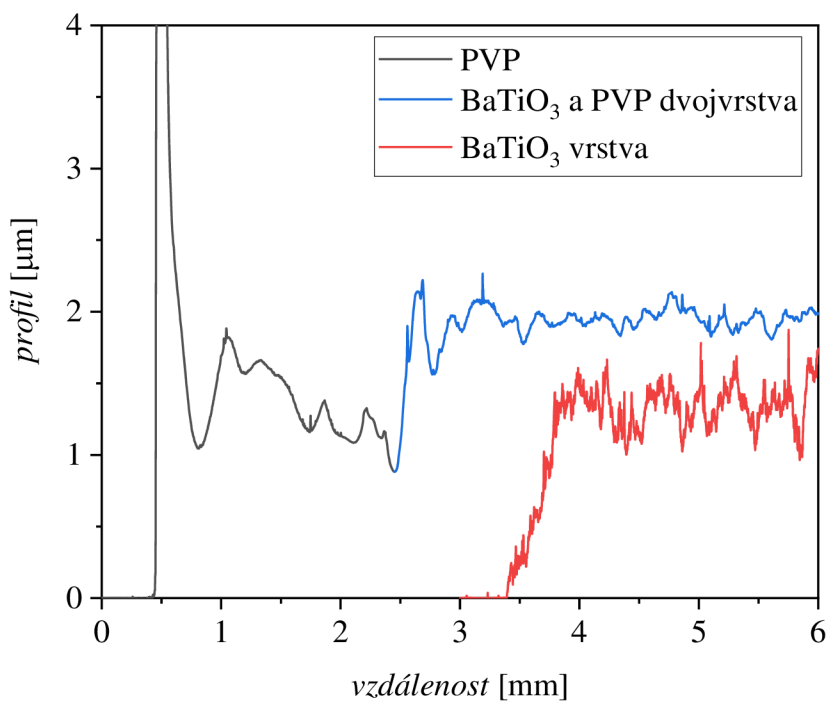
Obrázek 38: Porovnání měřených profilů uhlíkové a BaTiO<sub>3</sub> vrstvy.

Optimalizovanou tištěnou vrstvou BaTiO<sub>3</sub> (4 vrstvy, tisk se 4 tryskami, rozteč trysek 25 μm) na tištěné Au elektrodě zobrazuje snímek z optického mikroskopu (viz Obrázek 39). Vizualně se vrstva jeví kompaktní bez přítomnosti mikropórů. Naměřený profil této vrstvy, v porovnání s profilem dvojrstvy BaTiO<sub>3</sub> a PVP zobrazuje Obrázek 40. Plocha PVP vrstvy po ovrstvení

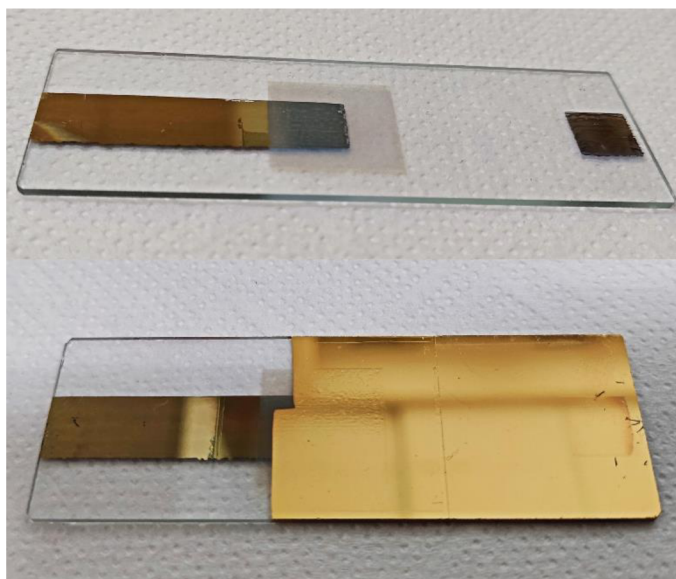
přesahovala plochu vrstvy  $\text{BaTiO}_3$ , a proto je na profilu nejprve zaznamenán pouze úsek samotné PVP vrstvy, s následným přechodem na danou dvojvrstvu.



Obrázek 39: Snímek z optického mikroskopu pro vrstvu  $\text{BaTiO}_3$ , natištěnou na Au tištěnou elektrodu. a) Au elektroda, b) vrstva  $\text{BaTiO}_3$  na Au elektrodě, c) substrát, d) vrstva  $\text{BaTiO}_3$  na substrátu.



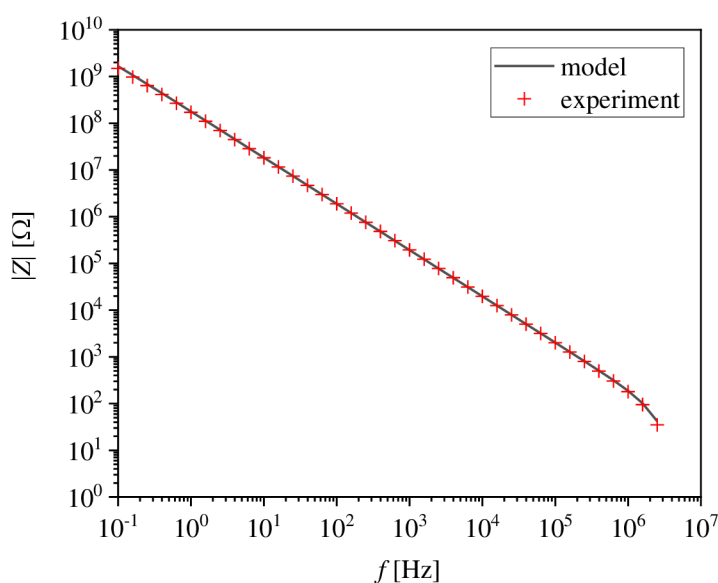
Obrázek 40: Měřený profil vrstvy  $\text{BaTiO}_3$  v porovnání s profilem dvojvrstvy  $\text{BaTiO}_3$  a PVP.



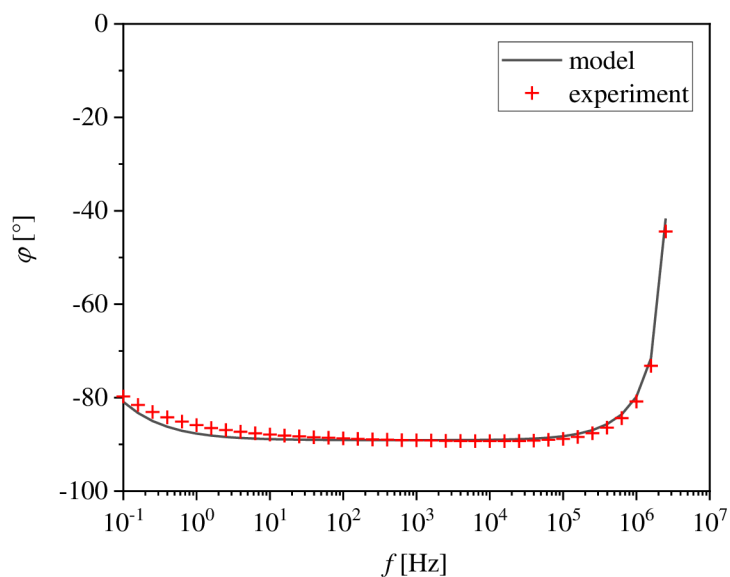
Obrázek 41: Vzorek s tištěnou dvojrůstvou  $BaTiO_3$  a PVP před a po napaření horní Au elektrody.

## 5.4 Impedanční spektroskopie

Vzorek funkčního kondenzátoru, tvořeného spodní tištěnou Au elektrodou, dielektrickou dvojrůstvou  $BaTiO_3$  a PVP a horní napařenou Au elektrodou, byl pro demonstraci dielektrických vlastností proměřen pomocí impedančního analyzátoru. Po fitování měřených dat dle modelu vybraného ekvivalentního obvodu byla kapacita kondenzátoru stanovena na hodnotu  $C = 0,9 \text{ nF}$ , paralelní odpor kondenzátoru na  $R_P = 10 \text{ G}\Omega$  a sériový odpor na  $R_S = 30 \Omega$ . Obrázek 42 a Obrázek 43 znázorňují frekvenční závislosti velikosti impedance a fázového úhlu pro naměřená a modelová data. Závislost fázového úhlu má v rozsahu frekvencí kolem  $10^1$ - $10^5 \text{ Hz}$  téměř konstantní průběh, a jeho hodnota se pohybuje kolem  $-90^\circ$ , reálný měřený kondenzátor se tedy chováním přibližuje k ideálnímu kondenzátoru.

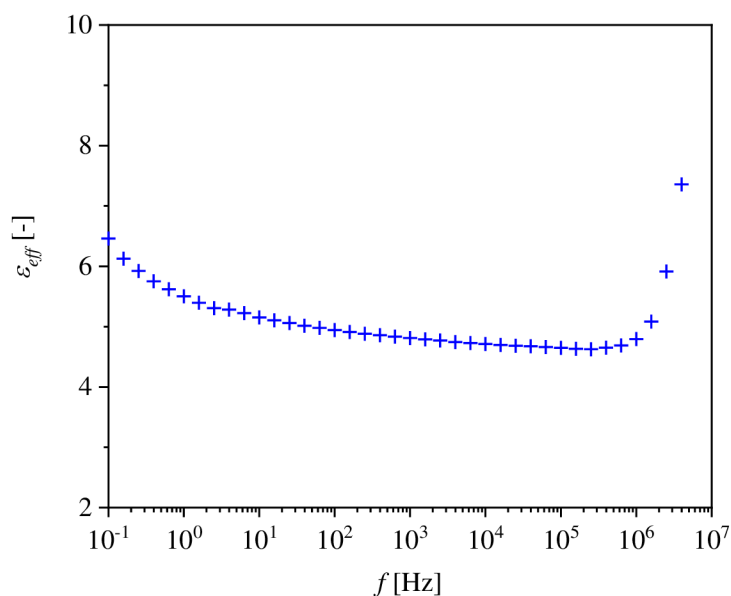


Obrázek 42: Závislost velikosti impedance na frekvenci pro modelová a experimentální data.



Obrázek 43: Závislost fázového úhlu na frekvenci pro modelová a experimentální data.

Obrázek 44 nakonec zobrazuje frekvenční závislost vypočtené efektivní relativní permitivity. Z úseku frekvencí, při kterých byla konstantní závislost fázového úhlu ( $10^1$ - $10^5$  Hz) byla pomocí funkce PRŮMĚR a SMODCH.VÝBĚR.S v programu MS Office Excel vypočtena průměrná hodnota  $\epsilon_{eff}$ , včetně její nejistoty. Efektivní relativní permitivita dielektrické dvojvrstvy BaTiO<sub>3</sub> a PVP tak byla stanovena na hodnotu  $\epsilon_{eff} \sim 4,9 \pm 0,4$ .



Obrázek 44: Závislost efektivní relativní permitivity měřeného vzorku na frekvenci.

## 6 ZÁVĚR

Kombinací depozičních technik inkoustového tisku a rotačního nanášení se povedlo připravit funkční dielektrickou dvojvrstvu na bázi inkoustu z  $\text{BaTiO}_3$  nanočástic v pojivové matrici a roztoku PVP. Výsledný vrstvený kondenzátor byl složen z tištěné Au vrstvy, dvojvrstvy tištěného  $\text{BaTiO}_3$  a rotačně nanášeného PVP a horní napařené Au vrstvy. Pro získání funkční struktury muselo být experimentálně zavedeno několik optimalizačních procesů, zaměřených na přípravu jednotlivých vrstev kondenzátoru.

Tištěná Au elektroda během experimentu nahradila původně zamýšlenou sítotiskem připravenou uhlíkovou elektrodu, a to z důvodu příliš vysoké drsnosti spodní uhlíkové vrstvy. Optimalizace tisku elektrody na bázi komerčního Au rezinátu zahrnovala povrchovou úpravu substrátu pro dosažení ideálního smáčení tištěného inkoustu, složení inkoustu a parametry tisku. Zvýšení povrchové energie substrátu pomocí tenké vrstvy povrchově aktivní látky vytvořilo ideální bázi pro tisk vrstvené struktury. Pomocí inkoustové formulace, složené z Au rezinátu v rozpouštědle IBA (objemový poměr 2:1) byla na inkoustové tiskárně připravena požadovaná vrstva tiskem 4 vrstev, které byly během tisku termálně upravovány pro zachování uniformity jednotlivých vrstev. Vrstvy byly nakonec podrobeny žihání při teplotě 450 °C.

Optimalizace přípravy dielektrické dvojvrstvy zahrnovala optimalizaci složení kapalné formulace na bázi nanočástic  $\text{BaTiO}_3$ , parametrů inkoustového tisku a ovrstvení  $\text{BaTiO}_3$  dodatečnou vrstvou. Výchozí komerční práškový  $\text{BaTiO}_3$  nejprve podlehl vysokoenergetickému kulovému mletí po dobu 11 dní pro přípravu stabilní 20 hm.% suspenze nanočástic v Dowanolu. Změna velikosti nanočástic během mletí byla analyzována pomocí DLS měření, kdy byl potvrzen trend klesající distribuce velikostí částic se zvyšujícím se stupněm mletí. Průměrná velikost částic v suspenzi, která následně sloužila jako báze pro tiskové kapalné formulace, byla stanovena na hodnotu 214,7 nm. Změny v krystalické struktuře práškového  $\text{BaTiO}_3$  během mletí byly analyzovány pomocí metody XRD. Mechanochemické změny ve složení vzorku během mletí zaznamenány nebyly, a tedy suspenze mletá 11 dní měla stejné chemické složení jako výchozí nemletá suspenze. Změny byly zaznamenány v průměrné velikosti krystalitů, které se postupně zmenšovaly. Po 4 dnech mletí však intenzita těchto změn nebyla tolik výrazná jako zpočátku mletí. Ovlivněna byla také krystalová soustava polykrystalického  $\text{BaTiO}_3$ , kdy byl pozorován mírný nárůst zastoupení paraelektrické kubické krystalické fáze vůči feroelektrické tetragonální fázi, a to v důsledku snížení velikosti krystalitů. Vybrané vrstvy mletých částic byly následně pozorovány pod SEM mikroskopem, kde se především vizuálně potvrdilo rozpojení částicových agregátů během mletí. Hlavním důvodem pro mletí suspenze  $\text{BaTiO}_3$  byla snaha o přípravu uniformní a relativně málo drsné vrstvy, na což má velikost částic v rámci „top-down“ přístupu tvorby nanostrukturální vrstvy výrazný efekt. Vliv velikosti částic na drsnost vrstvy byl proto i přímo porovnáván na profilech rotačně nanášených vrstev suspenzí během mletí. Zde byl opět pozorován výrazný pokles v drsnosti RMS při počátečních dnech mletí, poté byla přesnost stanovení drsnosti ovlivněna různými parametry nanášených vrstev v důsledku změny koncentrace částic v suspenzi během mletí vlivem odpařování rozpouštědla.



Pro optimální smáčení tiskové formulace BaTiO<sub>3</sub> během tisku bylo následně porovnávány tištěné vrstvy, zejména hodnoty jejich drsností RMS, připravené formulacemi s různým obsahem rozpouštědel. Základem pro všechny inkousty byla formulace s označením E41-1D, složená z 20 hm.% mleté suspenze BaTiO<sub>3</sub> v Dowanolu, 20 hm.% roztoku organokřemičitého pojiva (SiBi) v abs. ethanolu a IBA. Příměsi různých typů rozpouštědel zapříčinily změny např. v povrchovém napětí nebo bodu varu kapalně formulace, které měly značný efekt na vzhled tištěných vrstev. Při nedostatečném smáčení tak docházelo během tisku k tvorbě nespojitých linií, které pro tvorbu uniformní vrstvy nejsou žádané. Zároveň se porovnával vliv počtu použitých tiskových trysek, který se ukázal při optimalizaci tisku jako klíčový, jelikož byl s rostoucím počtem trysek pozorován rostoucí trend RMS hodnot pro všechny vrstvy. Pro přípravu BaTiO<sub>3</sub> vrstvy ve vrstvené struktuře kondenzátoru byla po vyhodnocení všech RMS drsností vybrána pro následující experimenty kapalná formulace s označením E41-1DD, tvořená E41-1D a hexanolem.

Během tvorby kondenzátoru proběhla řada neúspěšných pokusů o přípravu funkčního vzorku, kdy docházelo ke zkratu, jehož příčinou bylo několik faktorů. Problémem byla především nedostatečná kompaktnost samotné tištěné vrstvy BaTiO<sub>3</sub>, která nezajišťovala účinnou izolaci mezi horním a spodním vodivým kontaktem. V důsledku se nedařilo zabránit zkratu ani optimalizací horní elektrody, která byla kontrolovaně nanášena vakuovým napařováním, a proto musela být zavedena dodatečná vrstva, sloužící k důkladnému ovrstvení a odstranění možných mikropórů ve vrstvě BaTiO<sub>3</sub>. Zprvu byl rotačně nanášen 40 hm.% roztok SiBi, poté byl nahrazen 10 hm.% roztokem PVP v abs. ethanolu. Takto připravená dvojvrstva nakonec vedla k úspěšné přípravě funkční vrstvené struktury kondenzátoru, a proto mohlo být provedeno vyhodnocení dielektrických vlastností dané struktury pomocí impedanční spektroskopie.

Z impedančního měření fázového úhlu vyplývá, že experimentálně připravený kondenzátor se chováním blíží k ideálnímu kondenzátoru. Jeho kapacita byla stanovena na hodnotu  $C = 0,9 \text{ nF}$ , paralelní odpor na kondenzátoru měl hodnotu  $R_P = 10 \text{ G}\Omega$  a sériový odpor mezi vodivými kontakty byl  $R_S = 30 \Omega$ . Efektivní relativní permitivita dielektrické dvojvrstvy BaTiO<sub>3</sub> a PVP byla stanovena na hodnotu  $\epsilon_{eff} \sim 4,9 \pm 0,4$ , a proto i přes překážky při tvorbě funkčního kondenzátoru, a následnou nutnost ovrstvení BaTiO<sub>3</sub> vrstvy polymerní vrstvou se podařilo splnit zadání práce a pomocí materiálového tisku připravit „high- $\kappa$ “ dielektrickou vrstvu.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Dolez PI. Chapter 1.1 - Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. In: Dolez PI, ed. *Nanoengineering*. Elsevier; 2015:3-40.
2. Kogel JE, Trivedi NC, Barker JM, Krukowski ST. *Industrial Minerals and Rocks - Commodities, Markets, and Uses* (7th Edition). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME).
3. Levy D, Zayat M. *The Sol-Gel Handbook*. 2015.
4. Cao G. *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*. World Scientific.
5. Jaaniso R, Tan OK. *Semiconductor Gas Sensors*. Elsevier Science & Technology; 2019.
6. Riedel R, Chen IW. *Ceramics Science and Technology, Volume 3 : Synthesis and Processing*. John Wiley & Sons, Incorporated; 2011.
7. Mbam SO, Nwonu SE, Orelaja OA, Nwigwe US, Gou XF. Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review. *Materials Research Express*. Dec 2019;6(12)122001. doi:10.1088/2053-1591/ab52cd
8. Beedasy V, Smith PJ. Printed Electronics as Prepared by Inkjet Printing. *Materials (Basel, Switzerland)*. 2020;13(3):704. doi:10.3390/ma13030704
9. Wiklund J, Karakoç A, Palko T, et al. A Review on Printed Electronics: Fabrication Methods, Inks, Substrates, Applications and Environmental Impacts. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2021;5(3)doi:10.3390/jmmp5030089
10. Sahu N, Parija B, Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review. *Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science*. Apr 2009;83(4):493-502. doi:10.1007/s12648-009-0009-z
11. Soleimani-gorgani A. *Printing on polymers: fundamentals and applications*. 2015.
12. Kern W, Schuegraf KK. 1 - Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. In: Seshan K, ed. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*. William Andrew Publishing; 2001:11-43.
13. Pasquarelli RM, Ginley DS, O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(11):5406-5441. doi:10.1039/c1cs15065k
14. Ciro J, Montoya JF, Betancur R, Jaramillo F. Solution Processing and Thin Film Formation of Hybrid Semiconductors for Energy Applications. <https://doi.org/10.1002/9781119283720.ch2>. *Printable Solar Cells*. 2017/05/26 2017:37-63. Wiley Online Books. doi:<https://doi.org/10.1002/9781119283720.ch2>
15. Chaudhary K. *Thin Film Deposition: Solution Based Approach*. 2021.
16. Makhlof ASH, Tiginyanu I. *Nanocoatings and Ultra-Thin Films - Technologies and Applications*. Woodhead Publishing.

17. Tiskové techniky. [https://www.polygraficketahaky.cz/tiskove\\_techniky](https://www.polygraficketahaky.cz/tiskove_techniky)
18. Liu A, Zhu H, Sun H, Xu Y, Noh Y-Y. Solution Processed Metal Oxide High- $\kappa$  Dielectrics for Emerging Transistors and Circuits. <https://doi.org/10.1002/adma.201706364>. *Advanced Materials*. 2018/08/01 2018;30(33):1706364. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201706364>
19. Spin Coat Processing Theory. Brewer Science, Inc. 2022. <https://www.brewerscience.com/processing-theories/spin-coat/>
20. Stages of Spin-Coating Process. 2008.
21. Kaplanová M. *Moderní polygrafie*. Svaz polygrafických podnikatelů; 2009.
22. Furlani EP. Fluid Mechanics for Inkjet Printing. <https://doi.org/10.1002/9783527684724.ch2>. *Fundamentals of Inkjet Printing*. 2016/01/27 2016:13-56. Wiley Online Books. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527684724.ch2>
23. Martin GD, Hoath SD, Hutchings IM. Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008/03/01 2008;105:012001. doi:10.1088/1742-6596/105/1/012001
24. Shah M, Lee D-G, Lee B-Y, Hur S. Classifications and Applications of Inkjet Printing Technology: A Review. *IEEE Access*. 10/04 2021:1-1. doi:10.1109/ACCESS.2021.3119219
25. Li J, Rossignol F, Macdonald J. Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing. 10.1039/C5LC00235D. *Lab on a Chip*. 2015;15(12):2538-2558. doi:10.1039/C5LC00235D
26. Wijshoff H. The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Physics Reports*. 2010/06/01/ 2010;491(4):77-177. doi:<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2010.03.003>
27. Cai S, Sun Y, Wang Z, Yang W, Li X, Yu H. Mechanisms, influencing factors, and applications of electrohydrodynamic jet printing. *Nanotechnology Reviews*. 09/01 2021;10:1046-1078. doi:10.1515/ntrev-2021-0073
28. Kipphan H. *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*. Springer; 2001.
29. Kwon H-j, Hong J, Nam SY, et al. Overview of recent progress in electrohydrodynamic jet printing in practical printed electronics: focus on the variety of printable materials for each component. 10.1039/D1MA00463H. *Materials Advances*. 2021;2(17):5593-5615. doi:10.1039/D1MA00463H
30. Hofmann J, Urbanová M. *Fyzika I*. 3 ed. VŠCHT; 2011:259.
31. Šavel J. *Elektrotechnologie. materiály, technologie a výroba v elektronice a elektrotechnice*. Praha: BEN - technická literatura; 2005.
32. Park S, Kim CH, Lee WJ, Sung S, Yoon MH. Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics. Review. *Materials Science & Engineering R-Reports*. Apr 2017;114:1-22. doi:10.1016/j.mser.2017.01.003
33. Carter CB, Norton MG. Locally Redistributing Charge. In: Carter CB, Norton MG, eds. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer New York; 2013:573-592.

34. Mudruňková A. Izolanty a dielektrika. *Elektrotechnické materiály I*. VOŠ a SPŠ elektrotechnická Františka Křížika; 2016.
35. Wang B, Huang W, Chi L, Al-Hashimi M, Marks TJ, Facchetti A. High-k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics. *Chemical Reviews*. 2018/06/13 2018;118(11):5690-5754. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00045
36. Palneedi H, Peddigari M, Hwang GT, Jeong DY, Ryu J. High-Performance Dielectric Ceramic Films for Energy Storage Capacitors: Progress and Outlook. Review. *Advanced Functional Materials*. Oct 2018;28(42):33. 1803665. doi:10.1002/adfm.201803665
37. Kol S, Oral AY. Hf-Based High-kappa Dielectrics: A Review. Review. *Acta Physica Polonica A*. Dec 2019;136(6):873-881. doi:10.12693/APhysPolA.136.873
38. Canimkurbey B, Cakirlar C, Mucur SP, Yasin M, Berber S. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles incorporation on the dielectric properties of solution processed PVA films for organic field effect transistor applications. Article. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. Oct 2019;30(20):18384-18390. doi:10.1007/s10854-019-02192-1
39. Li JH, Tang W, Wang Q, et al. Solution-processable organic and hybrid gate dielectrics for printed electronics. Review. *Materials Science & Engineering R-Reports*. May 2018;127:1-36. doi:10.1016/j.mser.2018.02.004
40. Yao ZH, Song Z, Hao H, et al. Homogeneous/Inhomogeneous-Structured Dielectrics and their Energy-Storage Performances. Review. *Advanced Materials*. May 2017;29(20):15. 1601727. doi:10.1002/adma.201601727
41. Shetty DK. MODERN CERAMIC ENGINEERING - PROPERTIES, PROCESSING, AND USE IN DESIGN - RICHESON, DW. Book Review. *Chemical Engineering*. 1984;91(4):107-107.
42. Tilley RJD. *Perovskites: Structure-Property Relationships*. 2016.
43. Ahn CH, Rabe KM, Triscone JM. Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures. *Science*. 2004;303(5657):488. doi:10.1126/science.1092508
44. Pujar P, Gandla S, Gupta D, Kim S, Kim MG. Trends in Low-Temperature Combustion Derived Thin Films for Solution-Processed Electronics. Review. *Advanced Electronic Materials*. Oct 2020;6(10):25. 2000464. doi:10.1002/aelm.202000464
45. Kwon HJ, Ye HQ, Shim K, et al. Newly Synthesized Nonvacuum Processed High-k Polymeric Dielectrics with Carboxyl Functionality for Highly Stable Operating Printed Transistor Applications. Article; Early Access. *Advanced Functional Materials*. 17. 2007304. doi:10.1002/adfm.202007304
46. Unipolární tranzistory – tranzistory řízené elektrickým polem. <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/596>
47. Chhabra R, Basavaraj MG. Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Volume 2A - Particulate Systems and Particle Technology (6th Edition). Elsevier.

48. Jones FN, Nichols ME, Pappas SP. *Organic Coatings - Science and Technology* (4th Edition). John Wiley & Sons.
49. Gorrasi G, Sorrentino A. Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites. 10.1039/C5GC00029G. *Green Chemistry*. 2015;17(5):2610-2625. doi:10.1039/C5GC00029G
50. El-Eskandarany MS, Al-Hazza A, Al-Hajji LA, et al. Mechanical Milling: A Superior Nanotechnological Tool for Fabrication of Nanocrystalline and Nanocomposite Materials. *Nanomaterials*. 2021;11(10)doi:10.3390/nano11102484
51. Patience GS. *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers* (2nd Edition). Elsevier.
52. Krishnan KM. *Principles of Materials Characterization and Metrology*. Oxford University Press.
53. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography : Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer Berlin / Heidelberg; 2011.
54. Pouchlý J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze; 2008. [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/)
55. Jones M. An example of dynamic light scattering. 2010.
56. Lee D-H, Cho NG. Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer. *Measurement Science & Technology - MEAS SCI TECHNOL*. 10/01 2012;23doi:10.1088/0957-0233/23/10/105601
57. Whitehouse D. 3 - Profile and areal (3D) parameter characterization. In: Whitehouse D, ed. *Surfaces and Their Measurement*. Kogan Page Science; 2002:48-95.
58. Brundle CR, Evans CA, Jr., Wilson S. *Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Elsevier.
59. Davidson MW, Abramowitz M. *Optical Microscopy*. <https://doi.org/10.1002/0471443395.img074>. *Encyclopedia of Imaging Science and Technology*. 2002/01/15 2002;Major Reference Works. doi:<https://doi.org/10.1002/0471443395.img074>
60. Scanning Electron Microscopy. <https://doi.org/10.1002/9780470823002.ch4>. *Materials Characterization*. 2008/04/21 2008:121-144. Wiley Online Books. doi:<https://doi.org/10.1002/9780470823002.ch4>
61. Macdonald JR, Johnson WB. *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch1>. *Impedance Spectroscopy*. 2018/04/11 2018:1-20. Wiley Online Books. doi:<https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch1>
62. *Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/9781118164075.ch1>. *Impedance Spectroscopy*. 2012/06/04 2012:1-21. Wiley Online Books. doi:<https://doi.org/10.1002/9781118164075.ch1>

63. Huang A. *Recent advances in dielectric materials*. 2009:1-792.
64. Jeong JW, Hwang HS, Choi D, Ma BC, Jung JH, Chang MH. Hybrid Polymer/Metal Oxide Thin Films for High Performance, Flexible Transistors. Review. *Micromachines*. Mar 2020;11(3):24. 264. doi:10.3390/mi11030264
65. Kim TY, Choi JO, Anoop G, et al. (111)-oriented Sn-doped BaTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films for ultrahigh energy density capacitors. *Ceramics International*. Oct 2021;47(19):26856-26862. doi:10.1016/j.ceramint.2021.06.094
66. Golovina IS, Falmbigl M, Plokhikh AV, et al. Nanocrystalline polymorphic oxide perovskite-based high-kappa low-leakage thin film materials. *Thin Solid Films*. Sep 2020;709:138123. doi:10.1016/j.tsf.2020.138123
67. Jeong YJ, Kim DH, Kang YM, An TEY. Overcoating BaTiO<sub>3</sub> dielectrics with a fluorinated polymer to produce highly reliable organic field-effect transistors. *Thin Solid Films*. Sep 2019;685:40-46. doi:10.1016/j.tsf.2019.05.065
68. Woods KN, Chiang TH, Plassmeyer PN, et al. High-kappa Lanthanum Zirconium Oxide Thin Film Dielectrics from Aqueous Solution Precursors. *Acs Applied Materials & Interfaces*. Mar 2017;9(12):10897-10903. doi:10.1021/acsami.7b00915
69. Li YZ, He PH, Chen ST, Lan LF, Dai XQ, Peng JB. Inkjet-Printed Oxide Thin-Film Transistors Based on Nanopore-Free Aqueous-Processed Dielectric for Active-Matrix Quantum-Dot Light-Emitting Diode Displays. *Acs Applied Materials & Interfaces*. Aug 2019;11(31):28052-28059. doi:10.1021/acsami.9b08258
70. Zhou Y, Liang ZH, Yao RH, et al. Effect of Zirconium Doping on Electrical Properties of Aluminum Oxide Dielectric Layer by Spin Coating Method with Low Temperature Preparation. *Coatings*. Jul 2020;10(7):620. doi:10.3390/coatings10070620
71. Zhong H, Wang X, Li XH, Lu ZY, Chen ZW. Electrostatic coupling-driven dielectric enhancement of PZT/BTO multilayer thin films. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. Jul 2021;32(13):18087-18094. doi:10.1007/s10854-021-06351-1
72. De Urquijo-Ventura MS, Rao MGS, Meraz-Davila S, Torres-Ochoa JA, Quevedo-Lopez MA, Ramirez-Bon R. PVP-SiO<sub>2</sub> and PVP-TiO<sub>2</sub> hybrid films for dielectric gate applications in CdS-based thin film transistors. *Polymer*. Mar 2020;191:122261. doi:10.1016/j.polymer.2020.122261
73. Griffith MJ, Cooling NA, Elkington DC, et al. Controlling Nanostructure in Inkjet Printed Organic Transistors for Pressure Sensing Applications. *Nanomaterials*. May 2021;11(5):1185. doi:10.3390/nano11051185
74. Monne MA, Howlader CQ, Mishra B, Chen MY. Synthesis of Printable Polyvinyl Alcohol for Aerosol Jet and Inkjet Printing Technology. *Micromachines*. Feb 2021;12(2):220. doi:10.3390/mi12020220

75. Chen J, Wang YF, Dong JF, Chen WX, Wang H. Ultrahigh energy storage density at low operating field strength achieved in multicomponent polymer dielectrics with hierarchical structure. *Composites Science and Technology*. Jan 2021;201108557. doi:10.1016/j.compscitech.2020.108557
76. Suematsu K, Arimura M, Uchiyama N, Saita S, Makino T. Synthesis of BaTiO<sub>3</sub>/polymer composite ink to improve the dielectric properties of thin films. Article. *Composites Part B-Engineering*. Nov 2016;104:80-86. doi:10.1016/j.compositesb.2016.08.011
77. Zhou L, Jiang YF. Recent progress in dielectric nanocomposites. Review; Early Access. *Materials Science and Technology*.16. doi:10.1080/02670836.2019.1675335
78. Canimkurbey B, Unay H, Cakirlar C, et al. Medium band gap polymer based solution-processed high-kappa composite gate dielectrics for ambipolar OFET. *Journal of Physics D-Applied Physics*. Mar 2018;51(12)125104. doi:10.1088/1361-6463/aaad25
79. Mikolajek M, Reinheimer T, Bohn N, Kohler C, Hoffmann MJ, Binder JR. Fabrication and Characterization of Fully Inkjet Printed Capacitors Based on Ceramic/Polymer Composite Dielectrics on Flexible Substrates. *Scientific Reports*. Sep 2019;913324. doi:10.1038/s41598-019-49639-3
80. Reinheimer T, Azmi R, Binder JR. Polymerizable Ceramic Ink System for Thin Inkjet-Printed Dielectric Layers. Article. *Acs Applied Materials & Interfaces*. Jan 2020;12(2):2974-2982. doi:10.1021/acsami.9b18610
81. Kosemen A. High-Performance Organic Field-Effect Transistors Fabricated with High-k Composite Polymer Gel Dielectrics. *Journal of Electronic Materials*. Dec 2019;48(12):7819-7826. doi:10.1007/s11664-019-07617-5
82. Li ZY, Shen ZH, Yang X, et al. Ultrahigh charge-discharge efficiency and enhanced energy density of the sandwiched polymer nanocomposites with poly(methyl methacrylate) layer. *Composites Science and Technology*. Jan 2021;202108591. doi:10.1016/j.compscitech.2020.108591
83. Wang R, Xie CZ, Luo SK, et al. Sandwich-Structured Polymer Composites with Core-Shell Structure BaTiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@PDA Significantly Enhanced Breakdown Strength and Energy Density for a High-Power Capacitor. *Acs Applied Energy Materials*. Jun 2021;4(6):6135-6145. doi:10.1021/acsaem.1c00929
84. Saňák T. *Fotokatalytické vrstvy oxidu wolframového připravené materiálovým tiskem*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická; 2020. <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123953>
85. Maxim F, Ferreira P, Vilarinho PM, Reaney I. Hydrothermal Synthesis and Crystal Growth Studies of BaTiO<sub>3</sub> Using Ti Nanotube Precursors. *Crystal Growth & Design*. 2008/09/03 2008;8(9):3309-3315. doi:10.1021/cg800215r
86. Yoon D-H. Tetragonality of Barium Titanate Powder for a Ceramic Capacitor Application. *Journal of Ceramic Processing Research*. 01/01 2006;7:343-354.