

Microwave Frequency Characterization of Barium Titanate Films Obtained Via Sol-Gel

José-Ignacio Marulanda-Bernal; Wilson-Henry Gallo-
Castrillón; Diana-Marybel Mosquera-Palacio

Citación: J.-I. Marulanda-Bernal, W.-H. Gallo-Castrillón, D.-
M. Mosquera-Palacio, “Microwave Frequency
Characterization of Barium Titanate Films Obtained Via Sol-
Gel,” *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 29 (54), e10416,
2020. <https://doi.org/10.19053/01211129.v29.n54.2020.10416>

Recibido: Septiembre 16, 2019; **Aceptado:** Diciembre 02,
2019; **Publicado:** Diciembre 03, 2019

Derechos de reproducción: Este es un artículo en acceso
abierto distribuido bajo la licencia [CC BY](#)



Conflicto de intereses: Los autores declaran no tener
conflicto de intereses.

Microwave Frequency Characterization of Barium Titanate Films Obtained Via Sol-Gel

José-Ignacio Marulanda-Bernal¹

Wilson-Henry Gallo-Castrillón²

Diana-Marybel Mosquera-Palacio³

Abstract

The present work focuses on the structural, morphological and dielectric characterization of barium titanate films (BTO or BaTiO₃ due to its chemical formula) deposited by spin coating on crystalline silicon (Si) substrates and CPW resonators using the Sol-Gel technique with a Ba/Ti molar ratio of 0.5/0.5. The coplanar waveguides were manufactured on alumina substrates (Al₂O₃) with 3 μm of gold (Au) metallization using the laser ablation technique. The scanning electron microscopy (SEM) with X-ray energy dispersion spectrometry (EDS) showed the existence of a BTO film with an elementary composition of 14.62% barium and 5.65% titanium, with a thickness of 0.77 μm measured using the profilometric mode of the atomic force microscopy (AFM). Dielectric characterization was carried out by comparing the frequency response (parameter S₂₁) of a CPW resonator with deposited BTO film and another reference resonator (without film) using a network vector analyzer (VNA). These measurements are compared in turn with computational simulations to obtain the dielectric properties. For the BTO film was determined a relative dielectric constant constant (ϵ_r) of 160 with a loss tangent (Tan δ) of 0.012 for a frequency of 3.60 GHz. The dielectric constant constant and the ferroelectric

¹ Ph. D. Universidad EAFIT (Medellín-Antioquia, Colombia). jmarulan@eafit.edu.co. ORCID: [0000-0001-6233-3407](https://orcid.org/0000-0001-6233-3407).

² M. Sc. Universidad EAFIT (Medellín-Antioquia, Colombia). whgalloc@eafit.edu.co. ORCID: [0000-0001-9196-7644](https://orcid.org/0000-0001-9196-7644).

³ Universidad EAFIT (Medellín-Antioquia, Colombia). dmmosquerp@eafit.edu.co. ORCID: [0000-0003-0401-3557](https://orcid.org/0000-0003-0401-3557).

property of the material produced are quite promising for applications in microwave circuits, such as miniaturization and tuning.

Keywords: dielectric constant; ferroelectrics; microwave materials; loss tangent; Sol-Gel; thin films.

Caracterización en frecuencia de microondas de películas de titanato de bario obtenidas vía Sol-Gel

Resumen

El presente trabajo se centra en la caracterización estructural, morfológica y dieléctrica de películas de titanato de bario (BTO o BaTiO_3 por su fórmula química) depositadas mediante la técnica que proporciona recubrimiento por medio de un sistema de rotación (*spin coating*) sobre sustratos de silicio cristalino (Si) y resonadores CPW a través del método Sol-Gel, utilizando una relación molar Ba/Ti de 0.5/0.5. Las guías de ondas se fabricaron sobre sustratos de alúmina (Al_2O_3) con 3 μm de metalización en oro (Au) empleando la técnica de ablación láser. La microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) permitió evidenciar la existencia de una película de BTO con una composición elemental de 14.62 % de bario y 5.65 % de titanio, además de un espesor de 0.77 μm medido utilizando la modalidad perfilométrica de la microscopía de fuerza atómica (AFM). La caracterización dieléctrica se llevó a cabo mediante la comparación de la respuesta en frecuencia (parámetro S_{21}) de un resonador CPW con película de BTO depositada y otro resonador de referencia (sin película) usando un analizador vectorial de red (VNA). Estas medidas se comparan a su vez con simulaciones computacionales para obtener las propiedades dieléctricas. Para la película de BTO se determinó una constante dieléctrica relativa (ϵ_r) de 160 con tangente de pérdida ($\text{Tan}\delta$) de 0.012 para una frecuencia de 3.60 GHz. La constante dieléctrica y la propiedad ferroeléctrica del material elaborado son características bastante promisorias para aplicaciones en circuitos de microondas, tales como miniaturización y sintonizabilidad.

Palabras clave: constante dieléctrica; ferroeléctricos; materiales en microondas; películas delgadas; Sol-Gel; tangente de pérdida.

Caracterização e Frequência de Micro-ondas de Películas de Titanato de Bário Obtidas Via Sol-Gel

Resumo

O presente trabalho centra-se na caracterização estrutural, morfológica e dielétrica de películas de titanato de bário (BTO ou BaTiO₃ por sua fórmula química) depositados mediante a técnica que proporciona recobrimento por meio de um sistema de rotação (*spin coating*) sobre substratos de silício cristalino (Si) e ressonadores CPW mediante a técnica Sol-Gel, utilizando uma relação molar Ba/Ti de 0.5/0.5. As guias de ondas fabricaram-se sobre substratos de alumina (Al₂O₃) com 3 µm de metalização em ouro (Au) empregando a técnica de ablação laser. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) com espectrometria de dispersão de energia de raios X (EDS) permitiu evidenciar a existência de uma película de BTO com uma composição elementar de 14.62 % de bário e 5.65 % de titânio, ademais de uma espessura de 0.77 µm medido utilizando a modalidade perfilométrica da microscopia de força atômica (AFM). A caracterização dielétrica levou-se a cabo mediante a comparação da resposta em frequência (parâmetro S₂₁) de um ressonador CPW com película de BTO depositada e outro ressonador de referência (sem película) usando um analisador vectorial de rede (VNA). Estas medidas comparam-se a sua vez com simulações computacionais para obter as propriedades dielétricas. Para a película de BTO determinou-se uma constante dielétrica relativa (ϵ_r) de 160 com tangente de perda (Tan δ) de 0.012 para uma frequência de 3.60 GHz. A constante dielétrica e a propriedade ferroelétrica do material elaborado são características bastante promissoras para aplicações em circuitos de micro-ondas, tais como miniaturização e sintonizabilidade.

Palavras chave: constante dielétrica; ferroelétricos; materiais em micro-ondas; películas finas; Sol-Gel; tangente de perda.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por presentar una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico [1]. Esta particularidad ha llevado a las industrias electrónicas a utilizar estos materiales en la región de los GHz para la optimización y la miniaturización de aparatos de medición, analizadores de frecuencia y telefonía [2]. Uno de los materiales ferroeléctricos más común para ser aplicado en sintonización en frecuencia de microonda es el titanato de bario (BTO o BaTiO_3 por su fórmula química) [3-7]. Dicho proceso se puede realizar depositando películas del material mediante síntesis Sol-Gel sobre resonadores elaborados en guías de onda coplanar (Coplanar Waveguide, CPW) [8-9].

El proceso Sol-Gel consiste en la preparación de una solución coloide estable (“Sol”) a partir de precursores que producen una red de óxido macromolecular, que gelifica en una película cuando se seca [10-11]. Autores como O. Harizanov *et al*, S. Sharma *et al*, y D. Tripkovic *et al*, utilizaron la síntesis Sol-Gel para obtener películas delgadas de BTO por medio de técnicas de deposición como *dip coating*, *spin coating* e *Inkjet*, respectivamente [10, 12-13]. En este trabajo se presenta la caracterización dieléctrica del BTO, de modo que sea posible asegurar una ϵ_r alta bajo condiciones estructurales y morfológicas aceptables.

II. MÉTODOS

A. Preparación de BTO vía Sol-Gel

Se adaptó en vía húmeda y a temperatura ambiente (22 °C) el procedimiento para el método Sol-Gel reportado por Balachandran *et al* [14], usando como precursores el isópropóxido de titanio (IV) o TTIP (Alfa A13703) y el acetato de bario (Merck). En este sentido, se mezclaron 0.387 g de acetato de bario en 3.0 ml de agua desionizada con agitación constante a 320 rpm hasta que se disolvió completamente el acetato de bario (solución 1). Luego, se añadieron 3.0 ml de ácido acético en 0.468 ml de TTIP hasta obtener una mezcla homogénea (solución 2). Posteriormente, se mezclan las dos soluciones con una proporción molar Ba/Ti de 0.5/0.5. Luego, se agregó etilenglicol en relación 1:1 con respecto al ácido acético.

La deposición de BTO se realizó a temperatura ambiente (22 °C) sobre sustratos de silicio cristalino y resonadores CPW, usando un *spin coater* a 2000 rpm por cinco segundos. Los sustratos recubiertos se secaron a temperatura ambiente y se sometieron a un tratamiento térmico con temperatura de subida de 400 °C (1 °C/min), manteniéndolas a 900 °C (5 °C/min) durante una hora, para luego dejarlas enfriar por convección natural durante 12 horas hasta alcanzar temperatura ambiente.

B. Caracterización de películas de BTO

1) Microscopia de fuerza atómica. La medición del espesor para los sustratos de silicio cristalino y resonadores CPW con película de BTO se realizó usando el modo de contacto intermitente sin realizar preparación previa de la muestra. Para ello, se empleó un microscopio Nanosurf®, modelo Easyscan2 AFM, usando una sonda CT170R-25 con forma cónico de 15 µm de altura, radio de curvatura de 8 nm y frecuencia de resonancia de 170 kHz.

2) Microscopia electrónica de barrido. El análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) permitió determinar la morfología del BTO sin una preparación especial de la muestra. Se utilizó un microscopio Phenom G2 pro® con un voltaje de 7 kV.

3) Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. El análisis EDS brindó información acerca de la composición elemental del material evaluado, mediante el uso de un microscopio JEOL-JSM 6490LV® termoiónico con un voltaje de 16 kV. Antes de realizar el análisis, las muestras fueron cubiertas con oro mediante el proceso de *sputtering*.

4) Caracterización dieléctrica. Para realizar la caracterización dieléctrica se elaboraron resonadores CPW descritos por Marulanda *et al* [15]. La Figura 1a muestra las dimensiones estructurales del CPW que consta de una línea central conductora (*s*), dos planos de tierra (*g*), gap (*w*), un espesor de metalización en oro (*t*), un sustrato de alúmina pulida que cubre toda la altura *h* y con permitividad relativa ($\epsilon_r = 9.8$). Adicionalmente, se muestran los parámetros *a*, *b* y *c* que hacen referencia a los parámetros geométricos del CPW. Con los parámetros anteriores,

se definió el diseño (Figura 1b), para luego elaborar el modelo de la configuración en CAD y usar un *plotter* marca LPKF ProtoMats® para fabricar los resonadores CPW (Figura 2).

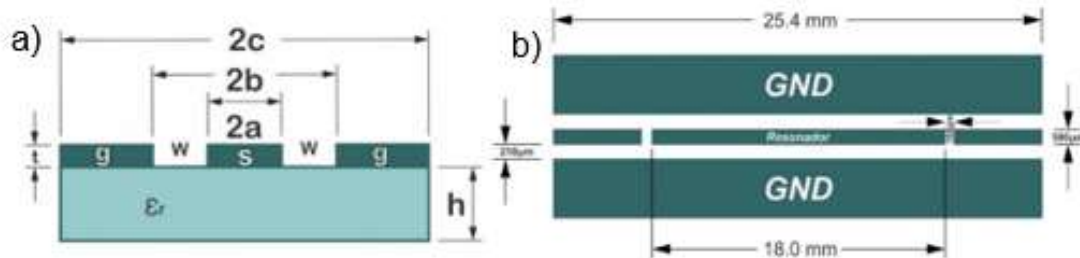


Fig. 1. Línea de transmisión CPW. a) Sección transversal, b) Diseño Experimental.

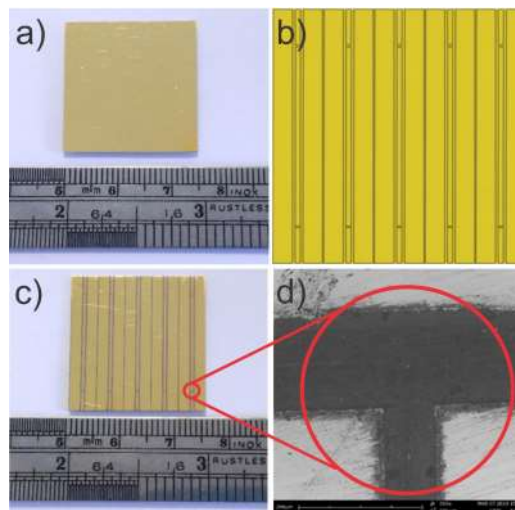


Fig. 2. Elaboración de resonadores CPW. a) Vista superficial del sustrato dieléctrico, b) Diseño en CAD de la línea de transmisión CPW, c) Trazado sobre el sustrato dieléctrico, d) Imagen de SEM del trazado.

Se aisló 1.00 mm de cada borde del circuito CPW con cinta para vacío y alta temperatura (Figura 3), para medir el espesor y realizar correctamente las conexiones al analizador vectorial de red (VNA).

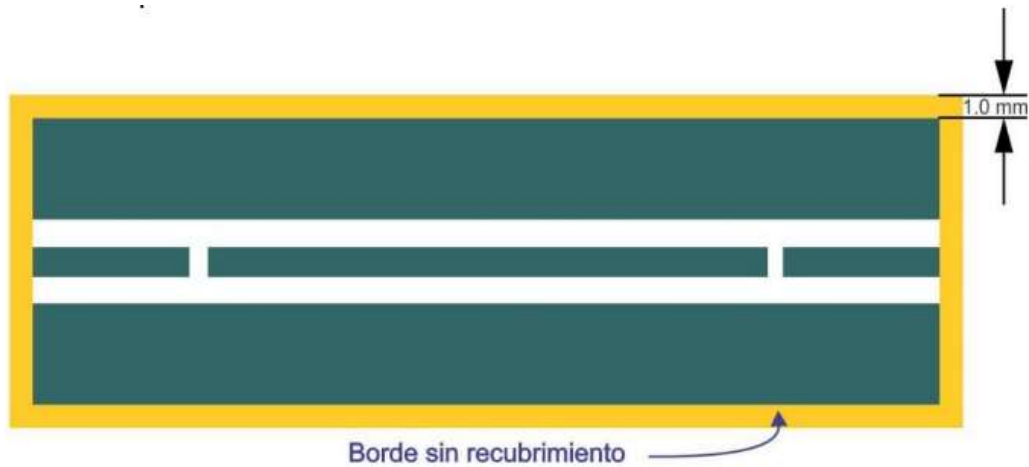


Fig. 3. Bordes aislados del resonador CPW.

5) Respuesta en Frecuencia de los circuitos resonadores. Se utilizó un VNA marca Agilent E5063A® de dos puertos con rango de medición entre 0.1 a 8.5 GHz y sin preparación previa de los circuitos que se acoplaron a un ensamble coaxial tipo RP SMA (Figura 4). La medición de la respuesta en frecuencia del CPW+DUT se realizó para resonadores con y sin película de BTO, para evaluar el desplazamiento en las medidas de los parámetros S.

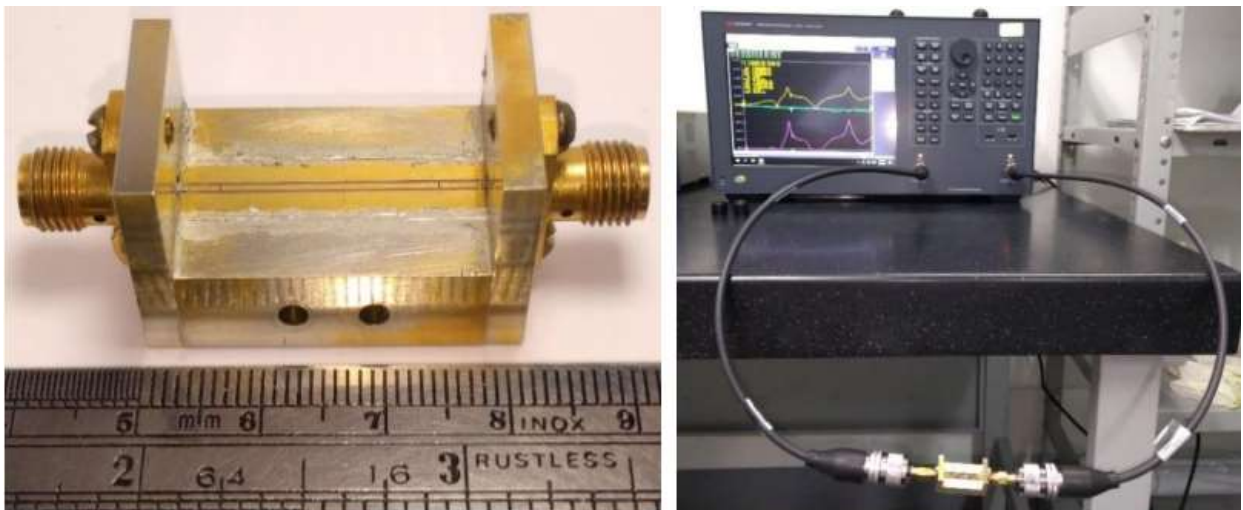


Fig. 4. Caracterización dieléctrica. a) Resonador CPW ubicado en ensamble coaxial tipo RP SMA, b) Analizador vectorial de red.

III. RESULTADOS

A. Caracterización estructural y morfológica

En la Figura 5a se evidencia por la diferencia en la tonalidad la presencia de la película de BaTiO₃ con espesor de 0.77 μm (770 nm); y se observan defectos superficiales o rayas que se generaron por la acción del láser durante el proceso de impresión del circuito CPW (Figura 3d). La Figura 5b muestra la película de BaTiO₃ con presencia de nanopartículas separadas con forma esféricas y tamaño promedio aproximado de $4.10 \pm 0.46 \mu\text{m}$ ($4100 \pm 460 \text{ nm}$).

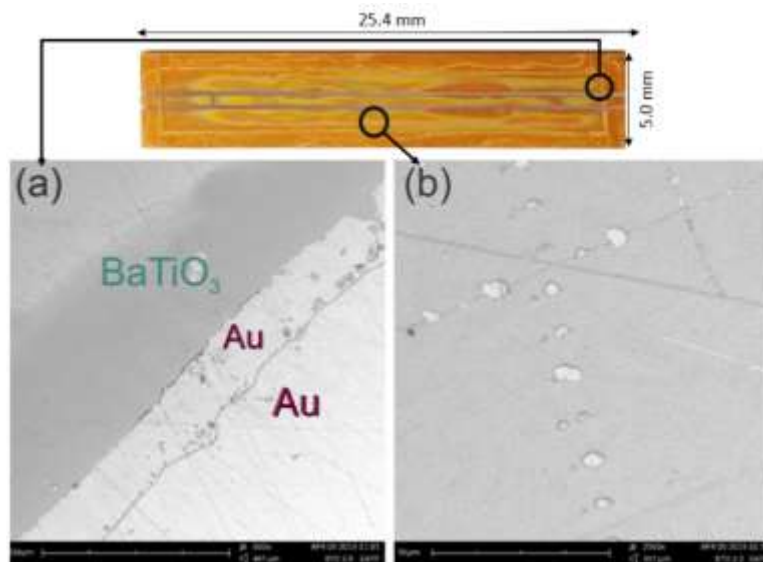


Fig. 5. Morfología de la película de BaTiO₃. a) Interfase entre la metalización de oro (a la derecha) del resonador CPW y la película de BaTiO₃ (a la izquierda), b) Película de BaTiO₃ depositada sobre el resonador CPW.

El análisis EDS se realizó para capas de BTO depositadas sobre un sustrato de silicio cristalino; estas capas sumaron un espesor neto de 0.55 μm (550 nm). En la Figura 6 se observa para las capas de BTO depositadas sobre una morfología superficial que es granular y está compuesta de partículas individuales con tamaños homogéneos de aproximadamente $0.71 \pm 0.37 \mu\text{m}$ ($710 \pm 370 \text{ nm}$), lo que se atribuye al proceso de síntesis en fase líquida [7]. El análisis elemental EDS

evidencia una composición elemental en porcentaje atómico de 14.62 % Ba (L), 79.73 % O (K) y 5.65 % Ti (K).

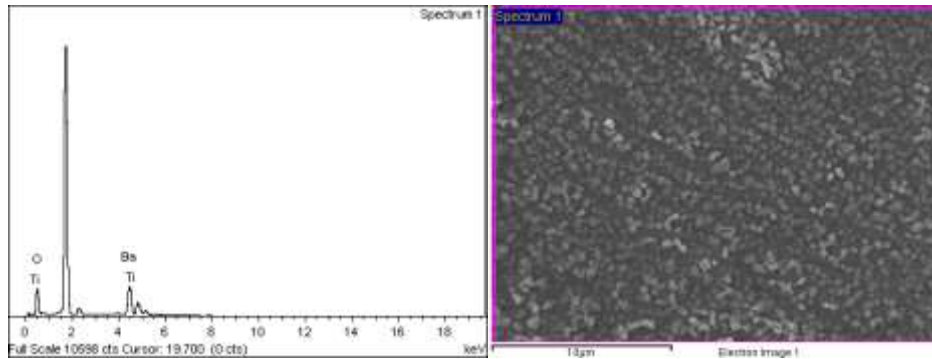


Fig. 6. Análisis EDS para películas de BTO depositadas sobre sustrato de silicio cristalino.

B. Caracterización Dieléctrica

La Figura 7 representa los picos de resonancia que se obtuvieron mediante la comparación de las medidas del parámetro S_{21} hechas con el VNA analizado para los CPW con y sin película de BTO. Al hacer un acercamiento sobre el primer pico con frecuencia de resonancia de 3.60 GHz se observa un desplazamiento leve hacia una frecuencia menor del resonador CPW con película de BTO. Mediante simulaciones hechas con CST Microwave Studio Suite® se determinó una constante dieléctrica relativa (ϵ_r) de 160 para el material del recubrimiento (BTO) y una $\text{Tan}\delta$ de 0.012. Resultados que tienen similitud con el reportado por [16], quien obtuvo una constante dieléctrica de 120 a 10 kHz para películas delgadas de BTO depositadas por *RF magnetron sputtering*. Aquí se destaca que el proceso de obtención de las películas define las características dieléctricas finales del material.

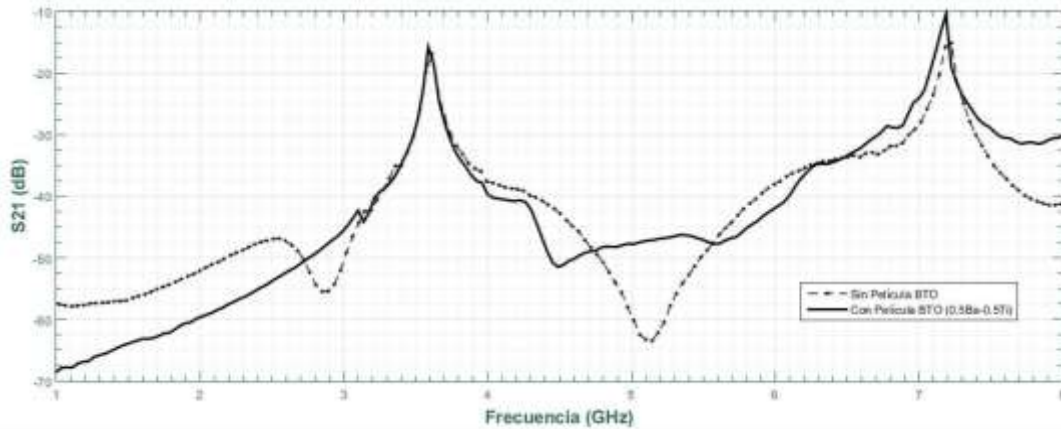


Fig. 7. Picos de resonancia fundamentales medidos sobre resonadores CPW sin y con contenido de BTO.

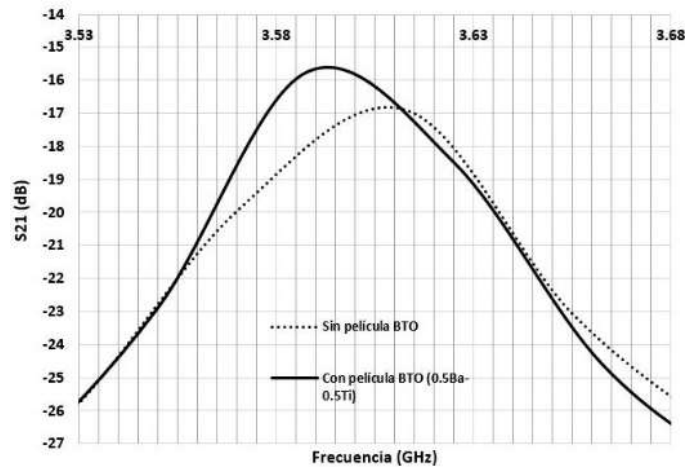


Fig. 8. Acercamiento al primer pico de resonancia fundamental del resonador CPW sin y con contenido de BTO.

IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se reportan características estructurales, morfológicas y dieléctricas de películas de BTO depositadas sobre resonadores CPW mediante el uso de la técnica Sol-Gel. Se obtuvieron espesores de película de BTO depositadas sobre sustratos de silicio cristalino y resonadores CPW de $0.55 \mu\text{m}$ (550 nm) y $0.77 \mu\text{m}$ (770 nm) respectivamente. Adicionalmente, se determinó para la película de BTO una constante dieléctrica relativa (ϵ_r) de 160 y una tangente de pérdida ($\text{Tan}\delta$) de 0.012 para una frecuencia de resonancia de 3.60 GHz, características dieléctricas que son de especial interés para aplicaciones en microondas.

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Marulanda-Bernal fue el generador de la idea central de la investigación y supervisor de los procedimientos experimentales realizados y de los resultados obtenidos; Gallo-Castrillón ejecutó los experimentos relacionados con la fabricación del circuito CPW y de la preparación de las películas de BTO; y Mosquera-Palacio colaboró en la realización del proceso experimental Sol-Gel para obtener las películas de BTO.

FINANCIAMIENTO

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad EAFIT por la financiación del proyecto interno código 828-000031 "Materiales de Microondas", de cuya ejecución se obtuvieron resultados para el presente artículo.

REFERENCIAS

- [1] M. E. Lines, and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford, England: Oxford University Press, 2001.
- [2] G. Alvarez, R. Zamorano, R. Font, J. Portelles, C. Román, M. Castellanos, and J. Heiras, "Mediciones del perfil de absorción de potencia a microondas en materiales ferroeléctricos y magnetoferroeléctricos," *Superficies y Vacío*, vol. 18 (1), pp. 11-15, Mar. 2005.
- [3] S. H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, R. H. Blick, C. B. Eom, "Giant Piezoelectricity on Si for Hyperactive MEMS," *Science Journals*, vol. 334 (6058), pp. 958-961, Nov. 2011. <https://doi.org/10.1126/science.1207186>
- [4] A. Feteira, D. C. Sinclair, I. M. Reaney, Y. Somiya, and M. T. Lanagan, "BaTiO₃-Based Ceramics for Tunable Microwave Applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87 (6), pp. 1082-1087, Jul. 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01082.x>
- [5] R. Schafranek, A. Giere, A. G. Balogh, T. Enz, Y. Zheng, P. Scheele, R. Jakoby, and A. Klein, "Influence of Sputter Deposition Parameters on the Properties of Tunable Barium Strontium Titanate Thin Films for Microwave Applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29(8), pp. 1433-1442, May. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.034>
- [6] P. W. M. Jacobs, E. A. Kotomin, A. Stashans, and I. Tale, "Theoretical Simulations of Hole Centres in Corundum Crystals," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 2(1), pp. 109-117, Jan. 1994. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/2/1/008>
- [7] H. Jiang, J. Zhai, and X. Yao, "Microwave Dielectric Properties of BaTiO₃-SrZn₂P₂O₇ Composite Ceramics for Tunable Microwave Applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42(22), pp.225-404, 2009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/22/225404>

- [8] H. M. Wong, B. Luo, L. C. Ong, K. Yao, and Y. X. Guo, "Characterization of Dielectric Properties for PZN-PMNPT Ferroelectric Thin Films at Microwave Frequencies," in *Asia-Pacific Microwave Conference*, Japan, 2006, pp. 579-582. <https://doi.org/10.1109/APMC.2006.4429492>
- [9] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*, West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470020466>
- [10] O. Harizanov, A. Harizanova, and T. Ivanova, "Formation and Characterization of Sol-Gel Barium Titanate," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 106 (2), pp. 191-195, Jan. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.014>
- [11] C. J. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, California: Academic press, 2013.
- [12] S. Sharma, M. Tomar, N. K. Puri, and V. Gupta, "Ultraviolet Radiation Detection by Barium Titanate Thin Films Grown by Sol-Gel Hydrothermal Method," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 230, pp. 175-181, Jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.04.019>
- [13] D. Tripkovic J. Vukmirovic, B. Bajac, N. Samardzic, E. Djurdjic, G. Stojanovic, and V. V. Srdic, "Inkjet Patterning of in Situ Sol-Gel Derived Barium Titanate Thin Films," *Ceramics International*, vol. 42 (1), pp. 1840-1846, Jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.148>
- [14] R. Balachandran, H. K. Yow, M. Jayachandran, W. Y. W. Yusof, and V. Saaminathan, "Particle Size Analysis of Barium Titanate Powder by Slow-Rate Sol-Gel Process Route," in *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2006, pp. 406-409. <https://doi.org/10.1109/SMELEC.2006.381091>
- [15] J. I. Marulanda, M. Cremona, R. Santos, M. C. R. Carvalho, and L. S. Demenicis, "Characterization of SrTiO₃ Thin Films at Microwave Frequencies Using Coplanar Waveguide Linear Resonator Method," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 53 (10), pp. 2418-2422, Jul. 2011. <https://doi.org/10.1002/mop.26233>
- [16] J. Y. Hsu, J. Y. M. Lee, J. J. Wang, L. Y. Yeh, J. T. Lai, and J. Gong, "Electrical Properties of Barium Titanate Ferroelectric Thin Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering for Memory Devices Application," in *International Electron Devices and Materials Symposium*, Hsinchu, Taiwan, 1994, pp. 11. <https://doi.org/10.1109/EDMS.1994.863878>