

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS  
FIZIKOS KATEDRA**

**Gediminas Janulionis**

**NIKELIO TITANATO PLONŲ SLUOKSNIŲ, NAUDOJAMŲ  
RERAM ATMINTIES TECHNOLOGIJOSE, SINTEZĖ IR  
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas  
Doc. dr. V. Stankus  
KTU Fizikos katedra**

KAUNAS, 2016

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**NIKELIO TITANATO PLONŲ SLUOKSNIŲ, NAUDOJAMŲ  
RERAM ATMINTIES TECHNOLOGIJOSE, SINTEZĖ IR  
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Medžiagų technologijų magistras (kodas 621J50005)**

Vadovas

(parašas) Doc. dr. Vytautas Stankus

(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Ramūnas Naujokaitis

(data)

Projektą atliko

(parašas) Gediminas Janulionis

(data)

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

---

Gediminas Janulionis

---

Medžiagų technologijų magistras (kodas 621J50005)

---

Baigiamojo projekto „NIKELIO TITANATO PLONŲ SLUOKSNIŲ, NAUDOJAMŲ RERAM  
ATMINTIES TECHNOLOGIJOSE, SINTEZĖ IR SAVYBIŲ  
TYRIMAS“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2016 m. Gegužės mėn. 31 d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Gedimino Janulionio** baigiamasis projektas tema „Nikelio titanato plonų sluoksnių, naudojamų ReRam technologijose, sintezė ir savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

## Turinys

1.	IŽANGA.....	12
2.	LITERATŪROS APŽVALGA .....	13
2.1.	ATMINTIES VARŽA .....	13
2.1.1.	LEONO CHUA teorija.....	14
2.1.2.	Atminties varžos ypatybės .....	15
2.2.	NIKELIO TITANATO DANGŲ SINTEZĖS BŪDAI.....	16
2.2.1.	Fizikinis nusodinimas iš garų fazės.....	16
2.2.2.	Cheminiai dangų nusodinimo metodai.....	16
2.2.3.	Druskų lydymo sintezė.....	17
2.3.	TITANO DIOKSIDAI IR NIKELIO OKSIDAS .....	17
2.4.	NIKELIO TITANATAS.....	19
2.5.	NIKELIO TITANATO PLONŲ SLUOKSNIŲ TAIKYMAS ReRAM TECHNOLOGIJOSE.....	20
3.	TYRIMO METODAI IR NAUDOJAMOS MEDŽIAGOS.....	22
3.1.	TIRIAMŲJŲ NIKELIO TITANATO SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS.....	22
3.2.	ULTRAVIOLETINĖS IR REGIMOSIOS ŠVIESOS SPEKTROSKOPIJA .....	26
3.3.	KETURIŲ ZONDŲ METODAS.....	27
3.4.	RENTGENOSTRUKTŪRINĖ ANALIZĖ.....	28
4.	REZULTATAI .....	31
4.1.	NIKELIO TITANATO DANGOS NUSODINTOS ANT STIKLO IR SILICIO PAVIRŠIAUS.....	31

4.2.	ULTRAVIOLETINĖS IR REGIMOSIOS ŠVIESOS REZULTATAI .....	32
4.3.	KETURIŲ ZONDŲ METODO REZULTATAI.....	34
4.4.	RENTGENO DIFRAKCIŲ ANALIZĖ .....	
5.	IŠVADOS.....	38
	LITERATŪRA .....	40

Gediminas Janulionis. Nikelio titanato plonų sluoksnių, naudojamų ReRAM atminties technologijose, sintezė ir savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas/vadovas doc. dr. Vytautas Stankus; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis: Technologiniai mokslai, Medžiagų technologijos

Raktiniai žodžiai: Nikelio titanatas; ReRAM; Magnetroninis dulkinimas sluoksnis-po-sluoksniu metodu

Kaunas, 2016. 41 pslp.

## SANTRAUKA

Nikelio titanatas yra n- tipo puslaidininkis, antiferomagnetikas ir juo domisi dėl jo universalių elektrinių, magnetinių savybių. Pavyzdžiui antiferomagnetinių savybių, gerų optinių ir elektrinių savybių.

Šiame darbe pristatoma magnetroninis dangų nusodinimo sluoksnis po sluoksniu būdas ant stiklo ir silicio pagrindo. Suformuotos nikelio titanato dangos ištirtos rentgeno spektrometru ultravioletinės ir regimosios šviesos spektrometru bei keturių zondų metodu. Rentgeno difrakcinė analizė parodė, kad plonasluoksnės nikelio titanato dangos turi NiO, TiO<sub>2</sub> rutilo, anatazo ir NiTiO<sub>3</sub> fazes. Žemiausia temperatūra kurioje susiformuoja nikelio titanatas yra 600 °C.

Janulionis, G. *Synthesis and characterisation of nickel titanate thin films properties used in ReRam memory technology*. Master's thesis doc. dr. Vytautas Stankus; Kaunas university of technology, Faculty of mathematics and natural science, Physics department.

Research area and field: Technological sciences, Material technology

Key words: Nickel titanate; ReRAM; Layer-by-layer method

Kaunas, 2016. 41 p.

## **SUMMARY**

Nickel titanate is a n-type semiconductor, antiferromagnetic and he has of particular interest due to their versatile electrical and magnetic properties, such as their antiferromagnetic behavior and have good optical and electrical properties.

The paper presents forming copper oxide films magnetron sputtering coating layer-by-layer method on glass and silicon substrate. Formed Nickel titanate films investigated X-ray diffraction spectroscopy, ultraviolet and visible light spectrometer, the four-probe method. X-ray diffraction showed that thin films, deposited on silicon substrate show NiO, TiO<sub>2</sub> rutile, anatase and NiTiO<sub>3</sub> rhombohedral phases. Lowest temperature formed NiTiO<sub>3</sub> is 600 °C.

## Paveikslų sąrašas

1 pav. Medžiagos naudojamos gaminti ReRAM [2] .....	13
<b>2 pav.</b> Ryšys tarp pagrindinių elektronikos elementų [2] .....	14
<b>3 pav.</b> Atminties varžos žymėjimas [3].....	15
<b>4 pav.</b> Srovės priklausomybės nuo įtampos atminties varžoje grafikas pasižymi histerizės efektu [3].....	16
5 pav. TiO <sub>2</sub> kristalinės gardelės [7] .....	18
6 pav. TiO <sub>2</sub> varžos kitimas atkaitinant [7].....	18
7 pav. NiO oktoedrinė kristalinė gardelė [7].....	19
8 pav. Nikelio titanato romboedrinė fazė [8].....	20
9 pav. ReRAM atminties ląstelė turinti panašią į kondensatoriaus struktūrą, kurio izoliatoriaus arba peslaidininkio oksidas įterptas tarp metalų elektrodų. B) varžos perjungimas kambario temperatūroje, taikant impulsinę $\pm 5$ V įtampą, keičia ląstelės varžą. C) Apatinis atminties struktūros išdėstymas [10] .....	21
10 pav. Vienpolis varžos perjungimas a) ir c) paveikslai, bipolinis varžos perjungimas b) ir d) paveiksliukai [10] .....	22
<b>11 pav.</b> Tyrimams naudotų bandinių schematinės diagramos .....	23
12 pav. Principinė plokščiojo magnetrono schema: skerspjūvis (a), iš viršaus (b). [11] .....	23
<b>13 pav.</b> Dangu nusodinimui naudota magnetroninio dulkinimo sistema. 1 – vandens padavimas difuzinio siurblio, magnetronų ir gaubto aušinimo sistemoje, 2 – sistemos įjungimas, 3 – mechaninio ir difuzinio siurblio įjungimas, 4 – gaubto aukščio reguliavimas, 5 – kameros išsiurbimo ir oro įleidimo sklendės, 6 – slėgio matavimo prietaisai, 7 – dujų padavimo regulatoriai, 8 – bandinio laikiklio judėjimo valdymas, 9 – padėklo kaitintuvo reguliatorius, 10 – magnetronų įjungimas, 11 – srovės tarp magnetrono ir padėklo reguliavimas, 12 – srovės ir įtampos tarp magnetronų matavimo prietaisai.....	24
14 pav. UV-Vis spektrofotometras „Ocean Optics USB4000 UV-VIS“ [12].....	26
<b>15 pav.</b> a) Keturių zondų metodo schema, b) stendas.....	28
16 pav. Brego-Brentano geometriją naudojančios rentgenostruktūrinės analizės principinė schema.....	29
17 pav. Rentgeno spindulių difrakcija gardelėje .....	29
18 pav. NiO ir TiO <sub>2</sub> augimo greičiai 500 °C temperatūroje 30 minučių .....	31



19 pav. Dangu nusodintų ant stiklo esant 500°C padėklo temperatūrai pralaidumo kreivė, esant skirtingoms procentinėms koncentracijoms NiO ir TiO <sub>2</sub> .....	32
20 pav. NiTiO <sub>3</sub> Tauc'o kreivė, kai TiO <sub>2</sub> apskaičiuota koncentracija 60% Eg = 3,53 eV .....	33
21 pav. NiTiO <sub>3</sub> Tauc'o kreivė, kai TiO <sub>2</sub> apskaičiuota koncentracija 50% Eg = 3,57 eV .....	33
22 pav. NiTiO <sub>3</sub> Tauc'o kreivė, kai TiO <sub>2</sub> apskaičiuota koncentracija 40% Eg = 3,68 eV .....	34
23 pav. Srovės stiprio priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingai NiO koncentracijai .....	35
24 pav. Įtampos priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingai NiO koncentracijai .....	35
25 pav. Savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros .....	36
26 pav. Dangu, nusodintų ant silicio, rentgeno difraktogramos esant skirtingoms auginimo temperatūroms 500°C, 600°C ir 700°C 24 min. 2,5 Pa darbinis slėgis .....	37

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė $\text{TiO}_2$ kristalinės struktūros duomenys [7].....	19
2 lentelė $\text{NiTiO}_3$ savybių palyginimas su kitais ilmenitų šeimos nariais $\text{MnTiO}_3$ , $\text{FeTiO}_3$ [9] .....	20
3 lentelė Nikelio titano oksido nusodinimo parametrai.....	26
4 lentelė Draustinės juostos rezultatai .....	34

## **Santrumpos**

ReRAM- varžos laisvosios kreipties atmintinė

FeRAM- feroelektrinė laisvosios kreipties atmintinė

MRAM- magnetorezistyvė laisvosios kreipties atmintinė

PRAM- fazių kaitos laisvosios kreipties atmintinė

## 1. IŽANGA

Paprastai elektronika buvo apibrėžiama trijų pagrindinių elementų, tokių kaip rezistoriai, kondensatoriai ir induktoriai. Šie trys elementai yra naudojami apibrėžti keturias pagrindines kintamųjų grandines, kurios sudarytos iš elektros srovės, įtampos, krūvio ir magnetinio srauto. Rezistoriai yra naudojami susieti srovę su įtampa, kondensatoriai susieti įtampą su krūviu ir induktyvumo ritės susieti srovę su magnetiniu srautu, bet nebuvo elementas, kuris galėtų susieti krūvį su, magnetiniu srautu.

Norėdami išspręsti šį trūkstantį ryšį, 1970 metais mokslininkas Leonas Chua sugalvojo naują elementą, vadinamą atminties varža. Jos turi tiek atminties elemento tiek ir rezistoriaus savybes. Atminties varža yra vadinamas ketvirtuoju iš pagrindinių aspektų.

Šiuo metu geriausiomis savybėmis ir perspektyviausi yra nikelio ir titano oksidai, kadangi yra labai mažai straipsnių apie nikelio titanato gavimą magnetroninio dulkinimo būdu, o beveik vien zolių gelių metodu. Tai šiame darbe tirsime kokių sąlygų reikia pagaminti nikelio titanato dangas.

**Projekto tikslas**– užauginti  $\text{NiTiO}_3$  dangas reaktyviuoju magnetroniniu nusodinimu, sluoksnis-po-sluoksnio metodu ir ištirti struktūrą.

Šiam darbo tikslui pasiekti buvo išskelti tokie **uždaviniai**:

- Atlikti literatūros apžvalgą apie charakteristikas, apibūdinančias nikelio titanatą bei nikelio – titano oksido savybes, jų sintezės metodus ir panaudojimą.
- Atlikti dangų rentgenostruktūrinę analizę.
- Įvertinti nikelio, titano skirtingo kiekio įtaką įtaką nikelio titanato dangų draustinės juostos priklausomybę nuo skirtingo nikelio titano oksido kiekio.
- Išmatuoti dangų savitąją varžą kaip priklauso nuo NiO koncentracijos.
- Ištirti nuo kokios temperatūros galima užauginti nikelio titanato dangas.

## 2. LITERATŪROS APŽVALGA

### 2.1. ATMINTIES VARŽA

Atminties varža yra atmintinės ir rezistoriaus derinys, kurį teoriškai numatytė Berklio universiteto mokslininkas Leonas Chua 1970 metais. Šis komponentas pavadintas nuo anglų kalbos žodžių atmintis (memory) ir varža (resistor). Kuomet atminties varžos komponentai bus pradėti naudoti pramonėje, realybe taps kompiuteriai, sunaudojantys kur kas mažiau energijos už dabartinius ir pradedantys dirbti iškart juos įjungus. Tačiau atminties varžos yra panašaus greičio kaip šiandieninės kompiuterių atmintinės [1].

Joms gaminti dažniausiai naudojami oksidai ir elektrodai pavaizduoti 1 paveiksle.

## Periodinė elementų lentelė

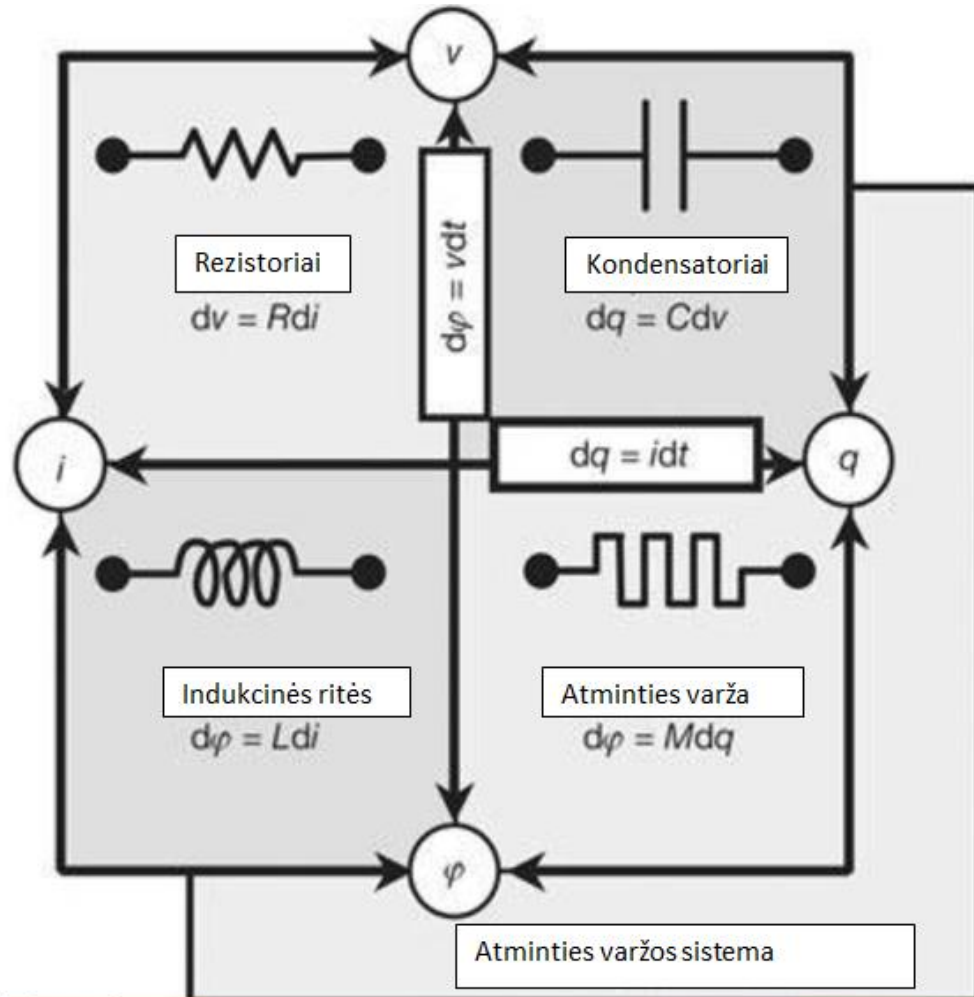
Oksidai, turintys du stabilius varžos perjungimus  
 Elektrodams naudojamus medžiagas

1A																	8A				
1 <b>H</b> 1.00794																	2 <b>He</b> 4.002602				
3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.012182															5 <b>B</b> 10.811	6 <b>C</b> 12.0107	7 <b>N</b> 14.0067	8 <b>O</b> 15.9994	9 <b>F</b> 18.9984032	10 <b>Ne</b> 20.1797
11 <b>Na</b> 22.989769	12 <b>Mg</b> 24.3050															13 <b>Al</b> 26.9815386	14 <b>Si</b> 28.0855	15 <b>P</b> 30.973762	16 <b>S</b> 32.065	17 <b>Cl</b> 35.453	18 <b>Ar</b> 39.948
19 <b>K</b> 39.0983	20 <b>Ca</b> 40.078	21 <b>Sc</b> 44.955912	22 <b>Ti</b> 47.867	23 <b>V</b> 50.9415	24 <b>Cr</b> 51.9961	25 <b>Mn</b> 54.938045	26 <b>Fe</b> 55.845	27 <b>Co</b> 58.933195	28 <b>Ni</b> 58.6934	29 <b>Cu</b> 63.546	30 <b>Zn</b> 65.38	31 <b>Ga</b> 69.723	32 <b>Ge</b> 72.64	33 <b>As</b> 74.92160	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.904	36 <b>Kr</b> 83.798				
37 <b>Rb</b> 85.4678	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.90635	40 <b>Zr</b> 91.224	41 <b>Nb</b> 92.90638	42 <b>Mo</b> 95.90	43 <b>Tc</b> [98]	44 <b>Ru</b> 101.07	45 <b>Rh</b> 102.90550	46 <b>Pd</b> 106.42	47 <b>Ag</b> 107.8682	48 <b>Cd</b> 112.411	49 <b>In</b> 114.818	50 <b>Sn</b> 118.710	51 <b>Sb</b> 121.760	52 <b>Te</b> 127.60	53 <b>I</b> 126.90447	54 <b>Xe</b> 131.293				
55 <b>Cs</b> 132.9054519	56 <b>Ba</b> 137.327	57-71 Lanthanides		72 <b>Hf</b> 178.49	73 <b>Ta</b> 180.94788	74 <b>W</b> 183.84	75 <b>Re</b> 186.207	76 <b>Os</b> 190.23	77 <b>Ir</b> 192.217	78 <b>Pt</b> 195.084	79 <b>Au</b> 196.966569	80 <b>Hg</b> 200.59	81 <b>Tl</b> 204.3833	82 <b>Pb</b> 207.2	83 <b>Bi</b> 208.98040	84 <b>Po</b> [209]	85 <b>At</b> [210]	86 <b>Rn</b> [222]			
87 <b>Fr</b> [223]	88 <b>Ra</b> [226]	89-103 Actinides		104 <b>Rf</b> [267]	105 <b>Db</b> [268]	106 <b>Sg</b> [271]	107 <b>Bh</b> [272]	108 <b>Hs</b> [270]	109 <b>Mt</b> [276]	110 <b>Ds</b> [281]	111 <b>Rg</b> [280]	112 <b>Cn</b> [285]	113 <b>Uut</b> [284]	114 <b>Ff</b> [289]	115 <b>Uup</b> [288]	116 <b>Lv</b> [293]	117 <b>Uus</b> [294]	118 <b>Uuo</b> [294]			
Lanthanides		57 <b>La</b> 138.90547	58 <b>Ce</b> 140.116	59 <b>Pr</b> 140.90765	60 <b>Nd</b> 144.242	61 <b>Pm</b> [145]	62 <b>Sm</b> 150.36	63 <b>Eu</b> 151.964	64 <b>Gd</b> 157.25	65 <b>Tb</b> 158.92535	66 <b>Dy</b> 162.500	67 <b>Ho</b> 164.93032	68 <b>Er</b> 167.259	69 <b>Tm</b> 168.93421	70 <b>Yb</b> 173.054	71 <b>Lu</b> 174.96708					
Actinides		89 <b>Ac</b> [227]	90 <b>Th</b> 232.03806	91 <b>Pa</b> 231.03688	92 <b>U</b> 238.02891	93 <b>Np</b> [237]	94 <b>Pu</b> [244]	95 <b>Am</b> [243]	96 <b>Cm</b> [247]	97 <b>Bk</b> [247]	98 <b>Cf</b> [251]	99 <b>Es</b> [252]	100 <b>Fm</b> [257]	101 <b>Md</b> [258]	102 <b>No</b> [259]	103 <b>Lr</b> [262]					

1 pav. Medžiagos naudojamos gaminti ReRAM [2]

### 2.1.1. LEONO CHUA teorija

Yra šešios skirtingos matematinės jungtys jungiančios keturis pagrindinius kintamuosius srovę  $I$ , įtampą  $U$ , krūvį  $Q$  ir magnetinį srautą. Vienas iš šių ryšių yra nustatomas iš dviejų kintamųjų ir apibrėžia kitą. Taigi turėtų būti keturi pagrindiniai ryšiai tarp elementų. Ryšys tarp krūvio ir magnetinio srauto buvo nežinomas, taip pat įtaisas, kuris jį apibūdintų. Tai lėmė ketvirtojo pagrindinio elemento, kuris apibūdintų trūkstamą ryšį tarp krūvio ir magnetinio srauto atradimą.



2 pav. Ryšys tarp pagrindinių elektronikos elementų [2]

Leonas Chua nagrinėdamas varžas, kondensatorius ir indukcines ritės pastebėjo, kad visiškai simetriškai trūksta ketvirtojo komponento, kurį jis pavadino atminties varža. Jis užtikrintų ryšį tarp magnetinio srauto ir elektros krūvio, kokį varža duoda ryšiui tarp srovės ir įtampos. Tai reikštų, jog

toks komponentas veiktų kaip varža, kurios dydis keistųsi priklausomai nuo per ją tekančios srovės stiprio ir kuri prisimintų tą dydį netgi tuomet, kai srovė išnyks [1].

Kiekviena atminties varža charakterizuojama varžos informacijos kaupimo funkcija, kuri apibūdinama įkrovimo pokyčio greičiu, kuris keičiasi nuo krūvio ir magnetinio srauto.

$$M(q) = \frac{d\Phi}{dq} \quad (1)$$

Iš Faradėjaus formulės indukcijos magnetinis srautas per laika integralas lygus įtampai, o krūvio per laiką integralas yra lygus srovei, tai formulę galima užrašyti:

$$M(q) = \frac{\frac{d\Phi}{dt}}{\frac{dq}{dt}} = \frac{V}{I}. \quad (2)$$

Iš jos gauname, kad varžos informacijos kaupimas paprastai yra krūvio priklausomumas nuo varžos:

$$V(t) = M(q(t)) * I(t) \quad (3)$$

Ši lygtis rodo, kad varžos informacijos kaupimas apibrėžiamas kaip tiesinė priklausomybė tarp srovės ir įtampos taip ilgai, kol krūvis nesikeičia.

### 2.1.2. Atminties varžos ypatybės

Atminties varža yra elementas, kurio varža keičiasi keičiant magnetinį srautą arba krūvį.

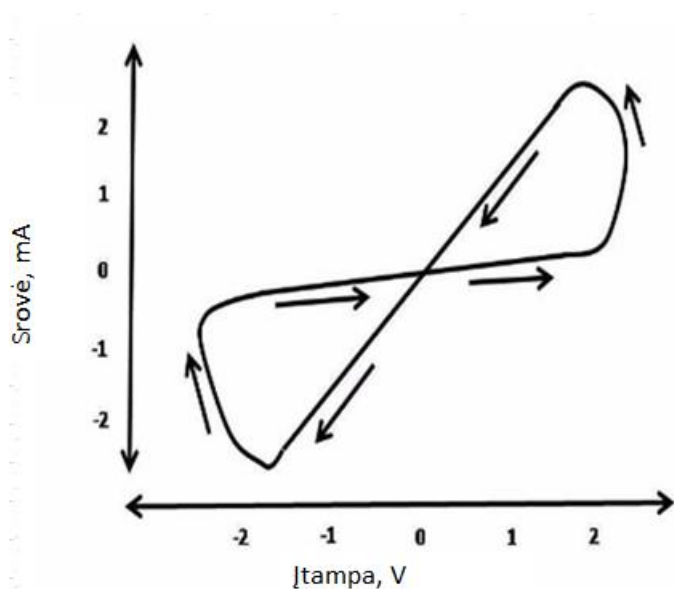


**3 pav.** Atminties varžos žymėjimas [3]

Varžos informacijos kaupimas yra elektroninio komponento savybė išlaikyti savo varžos lygį net po maitinimo išjungimo arba prisiminti paskutinę varžą kurią turėjo prieš išjungimą.

Šis naujas grandinės elementas pasižymi daugeliu rezistorių savybių ir taip pat matuojamas tais pačiais vienetais (omais). Tačiau, priešingai nei paprasti rezistoriai, kuriuose varža yra pastovi ir nesikeičia, nekeičiant šilumos, varžos informacijos kaupimas gali būti užprogramuotas arba pakeistas į skirtingą varžą paveikus tam tikra įtampa. Šis reiškinys gali būti suprantamas grafiškai tam tikromis sąlygomis santykis tarp srovės tekančios per memristorių ir įtampos per jį. Įprastuose

rezistoriuose yra tiesinė priklausomybė tarp srovės ir įtampos grafike. Tačiau atminties varžose šis grafikas yra daug sudėtingesnis kaip histerizės kilpa [3, 4].



4 pav. Srovės priklausomybės nuo įtampos atminties varžoje grafikas pasižymi histerizės efektu [3]

## 2.2. NIKELIO TITANATO DANGŲ SINTEZĖS BŪDAI

### 2.2.1. Fizikinis nusodinimas iš garų fazės

Naudojant šį metodą šiluma perduodama skystam arba kietam šaltiniui. Dėl pakankamos šaltinio temperatūros medžiaga pradeda garuoti. Išgaravę atomai nukeliauja iki taikinio ir ant jo kondensuojasi. Šaltinis gali būti kaitinamas įvairiais būdais. Garinant šaltinius ir tuo pačiu metu įleidžiant deguonies dujas yra gaunamos plonos. Gauti  $\text{MTiO}_3$  dangai, garinamos medžiagos A ir B deguonimies aplinkoje:



Dangos augimo greitis naudojant šį metodą priklauso nuo šaltinio medžiagos masės, jos lydymosi/virimo temperatūros, slėgio vakuuminėje kameroje, sočiųjų garų slėgio, atstumo tarp šaltinio ir padėklo ir padėklo temperatūros. Taikant šį metodą gaunamos kokybiškiausios dangos.

### 2.2.2. Cheminiai dangų nusodinimo metodai

Dažniausiai  $\text{NiTiO}_3$  dangoms gauti naudojami cheminiai metodai: zolių-gelių ir cheminis nusodinimas iš garų fazės. Dangos auginimas zolių gelių metodu susideda iš polikondensacijos



reakcijos, kai sudaromos sąlygos polikondensacijos reakcijoms vykti. Tai yra pradinių tirpalų sumaišymo, padėklo panardinimo ar sukamojo padėklo būdu. Paskui vykdomas pirminis terminis apdorojimas, kurio metu išgarinami tirpikliai ir galutinio terminio apdorojimo, kuris kristalizuoja dangą.

Šiuo metodu gaunamas  $\text{NiTiO}_3$  dangos naudojant tirpalus:  $\text{TiCl}_4$  ir  $\text{NiCl}_2$  maišant su  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpalu, amoniako vandeniniu tirpalu ir distiliuotu vandeniu. Šio tirpalo nuosėdos džiovinamos ir kaitinamos iki  $850\text{ }^\circ\text{C}$  [4].

Titano butoksidas  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  2- metoksi etanolyje  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  ir  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  nikelio acetatą maišomas 6 valandas azoto  $\text{N}_2$  aplinkoje po to 4 valandas kaitinamas  $60\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje grįžtamajame šaldytuve, kur garai grįžta skysčio pavidalu. Po to tirpalas buvo dedamas ant silicio plokštelės sukamojo dengimo kameroje ir sukamas 1000 apsisukimų per 30 sekundžių greičiu paskleidžiant tirpalą per visą silicio plokštelę. Tam kad išgarintų tirpiklius ir paviršius taptų homogeniškas apsisukimų skaičius didinams iki 3000 apsisukimų per 30 sekundžių ir ciklai kartojami dešimt kartų. Pabaigoje gali būti atkaitintas paprastu atkaitinimu nuo  $400$  iki  $800\text{ }^\circ\text{C}$  arba mikro bangų nuo  $400$  iki  $900\text{W}$  [5].

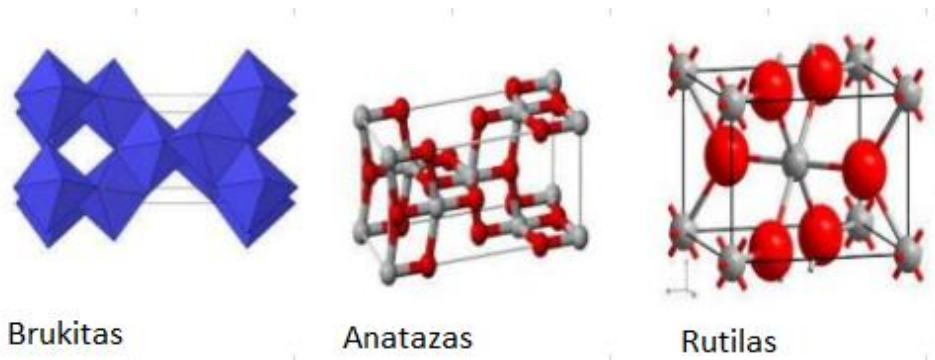
### **2.2.3. Druskų lydymo sintezė**

Druskų lydymo sinteze  $\text{NiTiO}_3$  mikrokristalai paruošiami iš  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  ir  $\text{KCl}$  reagentų. Parinkus reikiamą  $\text{NiO}$  ir  $\text{TiO}_2$  santykį ir pusvalandį sumaišius, gaunamas stechiometrinis pagrindas. Vėliau buvo ant viršaus pagrindo pridėta  $\text{NaCl}$  ir  $\text{KCl}$  druskos ir 30 min paliekamas, kad paveiktų pagrindą ir gautųsi homogeniškas mišinys. Pirmiausia kaitinamas druskų mišinys  $850\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 8 valandas mufelinėje krosnyje ir lėtai atšaldomas iki kambario temperatūros. Gautas produktas plaunamas distiliuotu vandeniu ir etanoliu keletą kartų, pašalinant druskų ir nsureagavusių reagentų likučius bei džiovinamas ore  $120\text{ }^\circ\text{C}$  1 valandą. Gaunamas romboedrinės struktūros nikelio titanatas su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ir  $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$  priemaišomis [6].

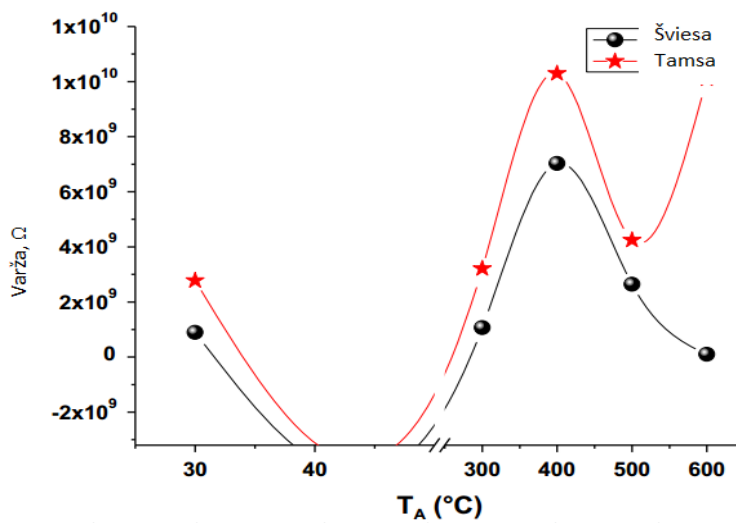
## **2.3. TITANO DIOKSIDAI IR NIKELIO OKSIDAS**

Titano dioksidas be gerų savo fotovoltinių savybių yra vienas iš didžiausių fotokatalitinių efektyvumą reakcijose turinti medžiaga. Jis turi geriausias rezultatus susijusius su jo stabilumu, universalumu, netoksiškumu Titanas yra žinoma, dėl to kad turi tris natūralius polimorfines būsenas t.y. rutilo, anatazo ir brukito. Tačiau tik anatazas yra dažniausiai pripažįstamas, dėl reikšmingo

aktyvumo. Titano dioksidas ( $\text{TiO}_2$ ) yra gerai žinomas kaip fotokatalizatorius ir plačiai taikomas oro ir nuotekų valyme. Titano dioksido junginių kokybė priklauso nuo iš  $\text{TiO}_2$  kristalų dydžio bei paviršiaus ploto charakteristikų. Todėl jie yra įdomūs mokslininkams dėl savo fizikinių ir cheminių savybių. Vienas iš galimų būdų, kaip pakeisti  $\text{TiO}_2$  kristalų fazę pridėti antrą puslaidininkį į  $\text{TiO}_2$  matricą. Tai gali būti puslaidininkis  $\text{SiO}_2$ , kuris turi aukštą šiluminį stabilumą, puikų mechaninį atsparumą, taip pat,  $\text{SiO}_2$  veikia kaip  $\text{TiO}_2$  laikiklis ir padeda gauti didelį titano dioksido paviršiaus plotą, taip pat porėtą struktūrą.



5 pav.  $\text{TiO}_2$  kristalinės gardelės [7]



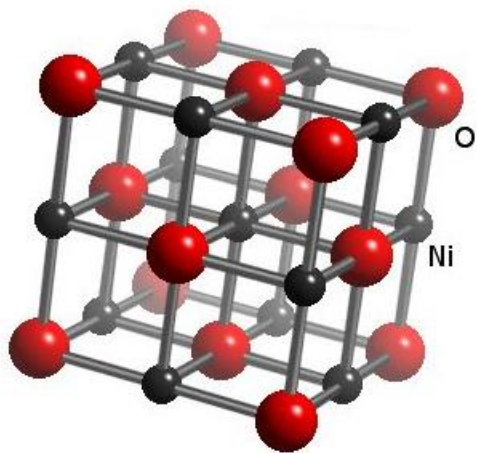
6 pav.  $\text{TiO}_2$  varžos kitimas atkaitinant [7]

Pastaruoju metu daug mokslininkų įrodo, kad mišrus metalo oksidas pagerina struktūrinį našumą dėl geresnio paviršiaus. Per pastaruosius kelerius metus daugelis tyrimų, susijusių su  $\text{TiO}_2$  įterpimo tarp įvairių metalų parodė jų pakitimus. Tarp visų metalų oksidų,  $\text{TiO}_2$  milteliai ir dangos yra plačiai naudojamos kaip adsorbentai ir katalizatoriai dėl jų didelio paviršiaus ploto ir didelio porų tūrio.

**1 lentelė** TiO<sub>2</sub> kristalinės struktūros duomenys [7]

Savybės	Rutilas	Anatazas	Brukitas
Kristalinė struktūra	Tetragoninė	Tetragoninė	Ortorombinė
Gardelės konstantos	a=4,5936 b=2,9587	a=3,784 b=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
Erdvinė grupė	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> amd	Pbca
Molekulės	2	2	4
Molekulė apimtis, Å	31,216	34,061	32,172
Tankis, g cm <sup>-3</sup>	4,13	3,79	3,99

Nikelio oksidas gali būti n, p tipo puslaidininkis. Nikelio oksido nano dydžio dalelės pritraukė daug dėmesio, dėl savo panaudojimo magnetiniuose įtaisuose, kuro elementų elektroduose, dujų davikliuose, fotovoltinių įrenginių ir elektrocromatinių dangų. NiO nanodalelės veikia kaip katalizatoriai auginant cilindrinės nanostruktūras.



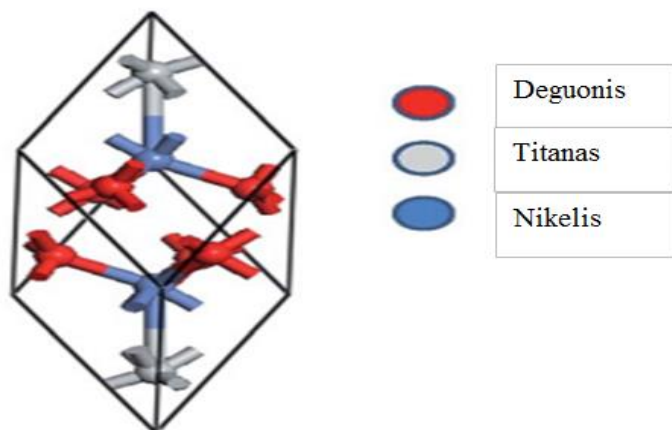
**7 pav.** NiO oktoedrinė kristalinė gardelė [7]

## 2.4. NIKELIO TITANATAS

Nikelio titanatas priklauso ilmenitų šeimos grupei taip pat yra n– tipo puslaidininkis pasižymintis aukštos temperatūros superlaidumu. Kurių cheminės formulės sudarytos iš MTiO<sub>3</sub>,

kur  $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ . Ilmenito tipo struktūra tarp Ti ir M atomų išsidėsto į sluoksnius palei romboedrinę struktūrą.

Pereinamųjų metalų titanatai  $\text{MtiO}_3$  yra patrauklios medžiagos, nes jie pasižymi įvairiomis elektrinėmis ir magnetinėmis savybėmis.



8 pav. Nikelio titanato romboedrinė fazė [8]

2 lentelė  $\text{NiTiO}_3$  savybių palyginimas su kitais ilmenitų šeimos nariais  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  [9]

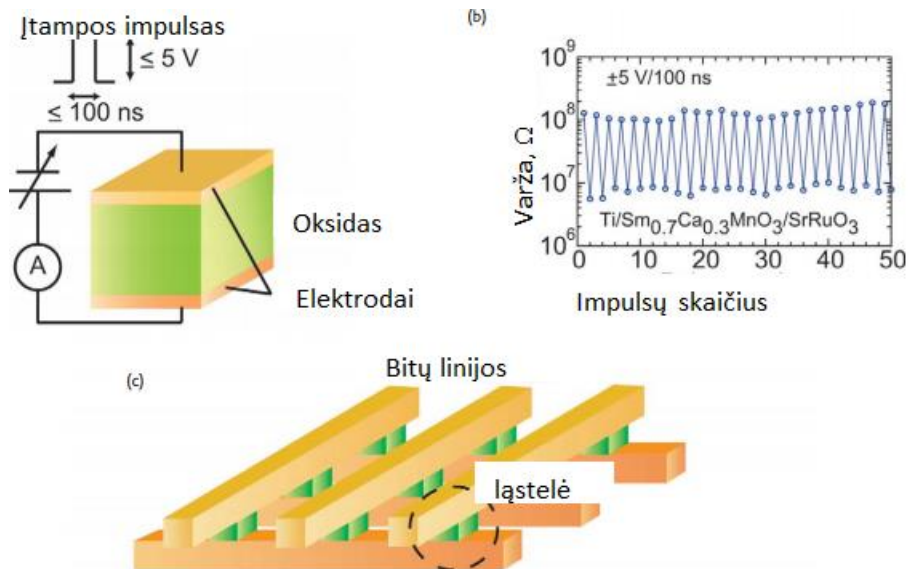
Savybės	$\text{FeTiO}_3$	$\text{MnTiO}_3$	$\text{NiTiO}_3$
Draustinė juosta, eV	2,54	3,18	3,2
Likutinis įmagnetėjimas, Wbm/g	-	0,0014	0,002
Varža (nuo 150 °C iki 300 °C), $\Omega\text{m}$	$\sim 0$	$1,76 \times 10^5$	$7,8 \times 10^6 - 1,4 \times 10^5$
Aktyvacijos energija, eV	0,21	0,05	0,4869

## 2.5. NIKELIO TITANATO PLONŲ SLUOKSNIŲ TAIKYMAS ReRAM TECHNOLOGIJOSE

Šiuolaikinės puslaidininkių nekintamos atmintys, tokios kaip Flash atmintinės buvo sėkmingai sumažintos pasiekiant didesnę talpą bei gerinant fotolitografijos technologiją. Tačiau dabar yra susiduriama su techninomis bei fizinėmis ribomis, todėl dabar norint išspręsti šias problemas ieškoma naujų medžiagų arba įvedant trimates struktūras. Lygiavertčiai kadidatai Flash atmintinėms yra (FeRAM) feroelektrinės laisvosios kreipties atmintinės, kuriame feroelektrinės medžiagos poliarizacija yra atvirkščia Flash atmintinėm, (MRAM) magnetorezistyvinei laisvosios kreipties

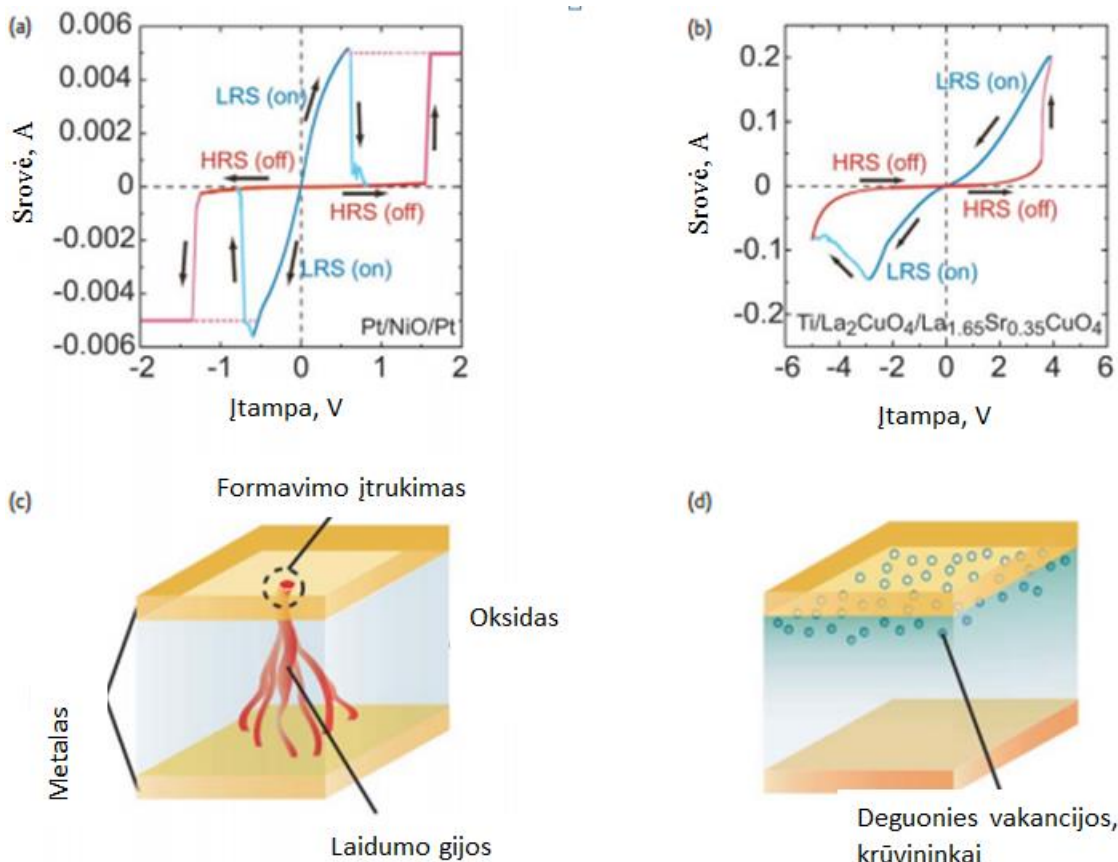
atmintinei, kuri naudoja magnetines tunelines jungtis, (PRAM) fazių kaitos laisvosios kreipties atmintinės kurios naudoja varžos pasikeitimus tarp kristalinių ir amorfinių būsenų. Neseniai prisidėjo naujas kandidatas (ReRAM) varžos laisvosios kreipties atmintinės. ReRAM atmintinės veikimas pagrįstas metalų oksidų, kurie pasižymi varžos perjungimo reiškiniu. ReRAM ląstelė sudaryta iš kondensatoriaus struktūros, kurią sudaro izoliatoriaus arba puslaidininkio medžiagos įterptos tarp elektrodų [10].

Dėl savo paprastos konstrukcijos, buvo pasiūlytas daugiapakopis atminties struktūros adatinis išdėstymas. Dėl varžinio perjungimo reiškinio varža pasikeičia taikant impulsinę įtampą. Atminties ląstelės varža gali būti pakeista taikant atitinkamos vertės įtampos impulsą. Atlikti tyrimai parodė, kad perjungimo greitis gali būti iki kelių nanosekundžių [10].



**9 pav.** ReRAM atminties ląstelė turinti panašią į kondensatoriaus struktūrą, kurio izoliatoriaus arba puslaidininkio oksidas įterptas tarp metalų elektrodų. B) varžos perjungimas kambario temperatūroje, taikant impulsinę  $\pm 5$  V įtampą, keičia ląstelės varžą. C) Adatinis atminties struktūros išdėstymas [10]

Varžos perjungimo reiškinys yra pastebėtas įvairiuose pereinamųjų metalų oksiduose, tačiau perjungimo reiškinys skiriasi priklausomai nuo medžiagos ir skirstomi į du tipus vienpolius ir bipolinius.



**10 pav.** Vienpolis varžos perjungimas a) ir c) paveikslai, bipolinis varžos perjungimas b) ir d) paveiksliukai [10]

Vienapoliniame varžos perjungime kryptis priklauso nuo taikomoos įtampos amplitudės, bet ne nuo poliškumo. Paruošiant atminties ląstelę ji yra yra labai didelės varžos (HRS) būsenoje ir perjungiama į mažos varžos būseną (LRS), didinant įtampą. Po formavimo proceso ląstelė iš LRS būsenos perjungiama į HRS būseną taikant ribinę įtampą vyksta perkrovimo procesas. Vienpoliu varžos perjungimu pasižymi labai aukštos varžos oksidai, tokie kaip binariniai metalų oksidai.

Bipoliniame varžos perjungime vyksta kryptingas varžos pasikeitimas nuo naudojamos įtampos poliškumo. Šis perjungimas vyksta daugelyje puslaidininkų oksidų, taip pat sudėtinguose perovskitų oksiduose [10].

### 3. TYRIMO METODAI IR NAUDOJAMOS MEDŽIAGOS

#### 3.1. TIRIAMŪJŲ NIKELIO TITANATO SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS

Nikelio titanato dangos buvo formuojamos naudojant reaktyvųjį magnetroninį dulkinimą deguonies aplinkoje. Kaip padėklas buvo naudojamos stiklo, silicio plokštelės, kurios buvo

nuvalytos acetonu, ir silicio su užaugintu aliuminio sluoksniu. Nikelio titanatas buvo suformuotas naudojant sluoksnis po sluoksnio metodą, kurio metu padėklas virš magnetronų cikliškai judinamas, 65 mm atstumu lygiagrečiai magnetronų paviršiaus. Suformuotos dangos storis apie 200 nm ir 400nm.



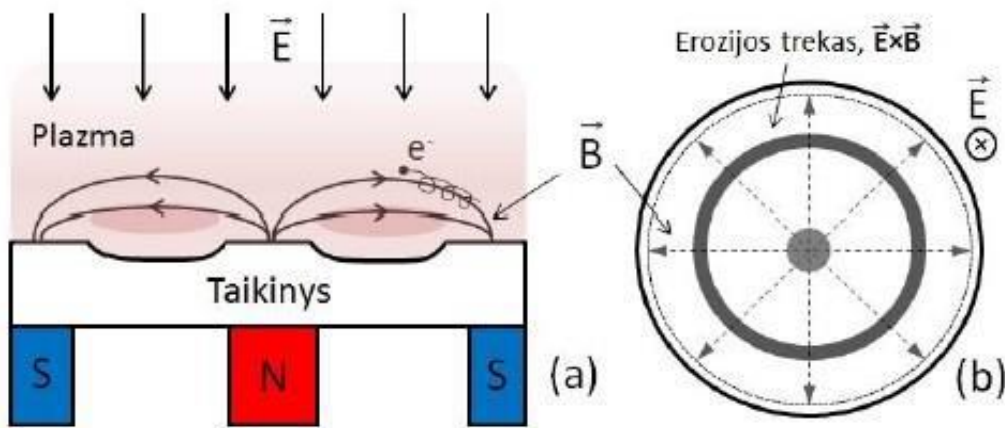
a)

**11 pav.** Tyrimams naudotų bandinių schematinės diagramos

Dulkinimo šaltinis, tai po katodu buvo patalpintas magnetas – pavadintas magnetronu (11 pav.). Magnetroninis dulkinimas dėl dangų stechiometrijos atkartojamumo ir dangų kokybiškumo tapo pagrindine plonųjų sluoksnių formavimo vakuume technologija. Tačiau formuojant itin kokybiškus sluoksnius optinių dangų taikymams, ši technologija pradėta naudoti tik pastarąjį dešimtmetį ir yra daugelio mokslininkų bei inžinierių tyrimų objektas. Kaip buvo minėta, po katodu (taikiniu) patalpinus, nuolatinį magnetą, sukuriantį nuolatinį magnetinį lauką, elektronai ima judėti spiralinėmis trajektorijomis išilgai magnetinio lauko linijų veikiami Lorencio jėgos:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (4)$$

čia  $q$  – krūvis,  $\vec{v}$  – elektronų greitis,  $\vec{E}$  ir  $\vec{B}$  – elektrinio ir magnetinė indukcija. [11]



**12 pav.** Principinė plokščiojo magnetrono schema: skerspjūvis (a), iš viršaus (b). [11]



**13 pav.** Dangų nusodinimui naudota magnetroninio dulkinimo sistema. 1 – vandens padavimas difuzinio siurblio, magnetronų ir gaubto aušinimo sistemoje, 2 – sistemos įjungimas, 3 – mechaninio ir difuzinio siurblio įjungimas, 4 – gaubto aukščio reguliavimas, 5 – kameros išsiurbimo ir oro įleidimo sklendės, 6 – slėgio matavimo prietaisai, 7 – dujų padavimo reguliatoriai, 8 – bandinio laikiklio judėjimo valdymas, 9 – padėklo kaitintuvo reguliatorius, 10 – magnetronų įjungimas, 11 – srovės tarp magnetrono ir padėklo reguliavimas, 12 – srovės ir įtampos tarp magnetronų matavimo prietaisai.

Nikelio titanato oksido dangos buvo suformuotos naudojant magnetroninį dulkinimą vakuuminėje sistemoje. Sistemą sudaro vakuuminė kamera, mechaninis ir difuzinis siurbliai, 3 magnetronai, kaitintuvas, deguonies ir argono dujų balionai, matavimo prietaisai (slėgio, temperatūros, įtampos, bei srovės), aušinimo sistema, kompiuteris.

Darbo eiga:

1. Įjungiamas vanduo į aušinimo sistemą ir įjungiama sistema.
2. Įjungiamas mechaninis siurblys, atidaroma sklendė difuzinio siurblio atsiurbimas, bei iijungiamas difuzinis siurblys, kuris kaitinamas 25 minutes.
3. Per tas 25 minutes spiritu nuvalom vakuuminės kameros gumos, o acetonu nuvaloma kameros nusileidimo vieta, kad nebūtų nešvarumų.



4. Kameroje įdedamas į laikiklį bandinys ant kurio užnešame dangą. Buvo naudojami nikelio ir titano katodai.

5. Nureguliuojama, kad bandinį ekranuotų nuo magnetronų sklendė ir uždaroma kamera. Kai įkaista difuzinis siurblys išjungiami difuzinio siurblio išsiurbimas ir įjungiamas pradinis kameros išsiurbimas laukiama, kol rodyklė pasiekia nurodytą vertę ir mechaninis siurblys lėtai didina vakuumą.

6. Išjungiamas pradinis kameros atsiurbimas ir įjungiamas difuzinio siurblio atsiurbimas palaukus apie 15 sekundžių įjungiamas kameros atsiurbimas difuziniu siurbliu. Laukiama, kol vakuumas pasiekia maksimalią reikšmę.

7. Kai pasiekia maksimalią reikšmę vakuumas įjungiamas dujų padavimas, mano atveju dangos auginamos gryname deguonyje, atsukamas dujų balionas. Taip pat įjungiamas padėklo kaitintuvas, padėklas buvo kaitinamas 500 °C temperatūroje.

8. Kai nusistovi temperatūra ir darbinis slėgis pasiekia ir nusistovi ties 2,5 Pa įjungiami magnetronai ir didinama įtampa, kol pradeda tekėti srovė, susidaro plazmos išlydis. Nustatoma reikalinga magnetrono srovė.

Magnetrone naudojami taikiniai yra katodai, kurie yra iš labai gryno nikelio ir titano 76,2 mm skersmens disko formos plokštelės. Naudojamos dujos yra deguonies.

### 3 lentelė Nikelio titano oksido nusodinimo parametrai

Santykis, %	Ni I, A	Ti I, A	Padėklai	Laikas, min	Darbinis kamos slėgis, Pa	Temperatūra, °C
Ti 50/ Ni 50	0,62	1,25	Si, stiklas	12, 24	2,7	500, 600, 700
Ti 60/ Ni 40	0,53	1,5	Si, stiklas	12	2,7	500
Ti 40/ Ni 60	0,79	0,77	Si, stiklas	12	2,7	500

### 3.2. ULTRAVIOLETINĖS IR REGIMOSIOS ŠVIESOS SPEKTROSKOPIJA

UV-VIS spektroskopija – tai bandinio optinio pralaidumo ir atspindžio ultravioletiniame ir regimosios šviesos diapazonuose matavimo metodas. Spektrų registravimui gali būti naudojami vieno spindulio arba dviejų spindulių spektrometras. Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija pagrįsta analizuojamos medžiagos gebėjimu sugerti tam tikro dažnio elektromagnetines bangas. Matuojama dalis ultravioletinės šviesos spektro nuo 300 nm iki 330 nm ir regimosios šviesos nuo 330 nm iki 900 nm bangos ilgio. Spektrometras turi du spinduliavimo šaltinius, kurių vienas yra 200 – 330 nm (ultravioletinis), kitas 330 – 700 nm (regimosios šviesos). Gaunama 0,05 – 0,01 nm spektro skiriamoji geba.



14 pav. UV-Vis spektrofotometras „Ocean Optics USB4000 UV-VIS“ [12]

Matuojant nikelio titano oksido dangų pralaidumą ultravioletinės ir matomos šviesos spinduliams buvo naudojamas spektrometras Ocean Optics USB4000, kuris skirtas ultravioletinės, regimosios ir artimosios infraraudonųjų spindulių srities šviesos intensyvumui matuoti. Daugelis cheminių medžiagų sugeria įvairios energijos matomosios šviesos fotonus, todėl jie būna spalvoti. Šviesos sugertį matuojame spektrometru, kuris tiesiogiai matuoja šviesos pralaidumą:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (5)$$

čia  $I$  – šviesos srautas, perėjęs pro vario oksido dangą ant stiklo plokštelės, o  $I_0$  – šviesos srautas perėjęs tikrai per stiklo plokštelę. Šiuo spektrometru atlikti matavimai 300- 900 nm bangų diapazone [9].

Siekiant nustatyti draustinę juostą iš absorbcijos koeficiento ir fotonų energijos naudojome Tauc'o formulę:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (6)$$

Čia  $\alpha$ - absorbcijos koeficientas,  $h$ - planko konstanta,  $\nu = c/\lambda$ ,  $c$  šviesos greitis ( $3 \cdot 10^8$  m/s),  $\lambda$  yra šviesos bangos ilgis,  $E_g$ - draustinės juostos energija,  $m$  yra konstanta priklausanti nuo elektronų perėjimo iš valentinės juostos į laidumo juostą perėjimo pobūdžio,  $m$  vertės yra 1/2 tiesioginiam perėjimui, 2 netiesioginiam perėjimui, kai 3/2 tiesioginis perėjimas nevyksta ir 3 netiesioginis perėjimas nevyksta. Pagrindinis šviesos absorbcijos mechanizmas grynuose puslaidininkuose yra tiesioginis elektronų perėjimas iš valentinės juostos į laidumo juostą.

Brėžiama priklausomybė  $(\alpha h\nu)^2$  nuo  $h\nu$  tiesioginiam perėjimui su pasvirimu  $A$ , kuris yra konstanta. Draustinės juostos energijos vertė  $E_g$  nustatoma ekstrapoliuojant jos tiesinę dalį (brėžiant tiesę  $(\alpha h\nu)^2=0$ ) [9].

Prieš matavimą buvo išmatuotas etaloninio stiklo pagrindo pralaidumas nustatytas kaip visiškas pralaidumas. Išmatuoti bandinių pralaidumai ir gauti rezultatai buvo apdorojami programine įranga.

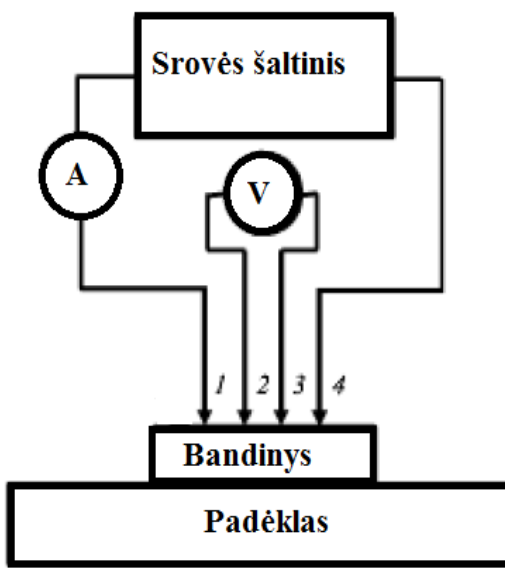
### 3.3. KETURIŲ ZONDŲ METODAS

Paviršinė varža matuojama keturių zondų metodu. Vienoje tiesėje esantys zondai, tarp kurių atstumai vienodi, nuleidžiami ant matuojamo paviršiaus. Per kraštinius zondus paleidžiama tekėti srovė  $I$ . Tarp vidurinių zondų aukštaomiu voltmetru matuojama įtampa  $\Delta U$ . Parenkama tokia srovė, kad tarp srovės ir įtampos būtų tiesinė priklausomybė. Kai atstumai tarp zondų yra maži lyginant

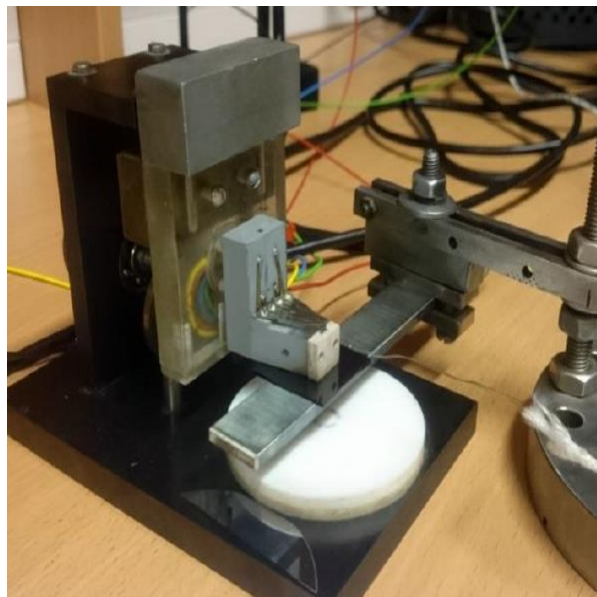
su matuojamo pavyzdžio dydžiu [13]. Paviršinė varža stačiakampiam bandiniui, kuris yra plonas apskaičiuojama pagal formulę:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{U_{23}}{I_{14}} = K_L \frac{U_{23}}{I_{14}}, \quad (7)$$

pagal mano bandinio matmenis, ilgis  $K_L=4,29$  [14].



a)

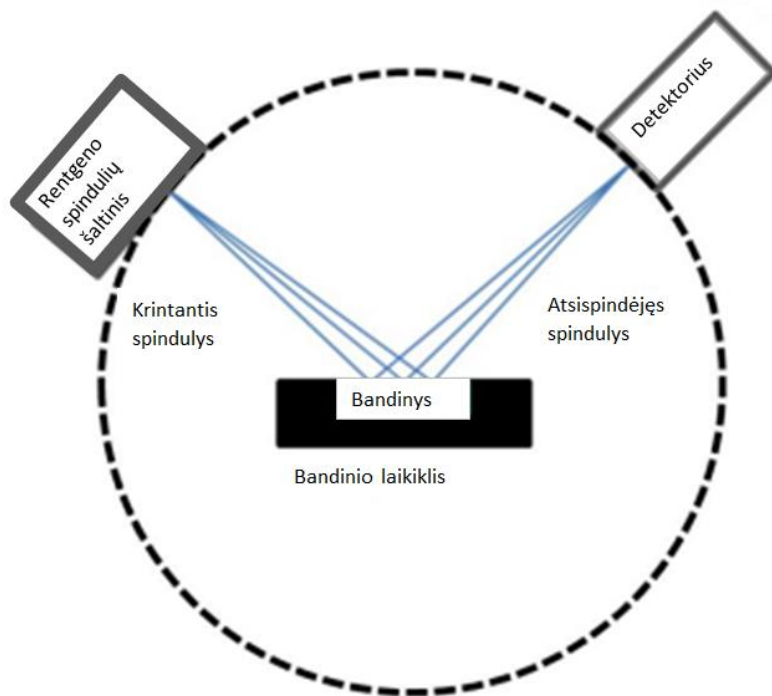


b)

**15 pav.** a) Keturių zondų metodo schema, b) standas

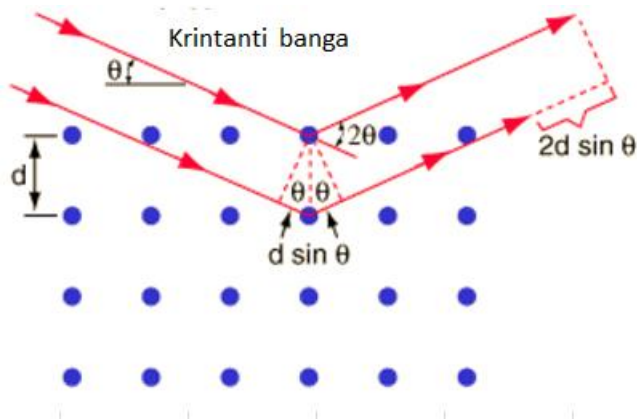
### 3.4. RENTGENOSTRUKTŪRINĖ ANALIZĖ

Sluoksnio fazinei sudėčiai nustatyti buvo naudojama rentgenostruktūrinė analizė, kuri naudojama tirti nagrinėjamos medžiagos atomų ir molekulių tarpusavio išsidėstymo struktūrą. Ji pagrįsta rentgeno spindulių sąveika su tiriamosios medžiagos kristaline gardele.



16 pav. Brego-Brentano geometriją naudojančios rentgenostruktūrinės analizės principinė schema

Rentgeno spinduliai elektromagnetinių spindulių skalėje yra tarp ultravioletinių spindulių ir gama spindulių, jų bangos ilgis yra nuo 1 iki 100 Å. Jie yra išspinduliuojami, kai staigiai sulėtinami greitai judantys elektronai. Tada elektronų judėjimo energija virsta Rentgeno spinduliais. Rentgeno spindulių difrakcinis vaizdas priklauso nuo rentgeno spinduliavimo bangos ilgio ir kristalinės medžiagos sandaros. Analizuojant difrakcinį vaizdą, galima analizuoti medžiagos cheminę ir fazinę sudėtį bei kristalinę sandarą [11, 12].



17 pav. Rentgeno spindulių difrakcija gardelėje

Gaunamas spektras aprašomas Brego dėsniumi:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (8)$$

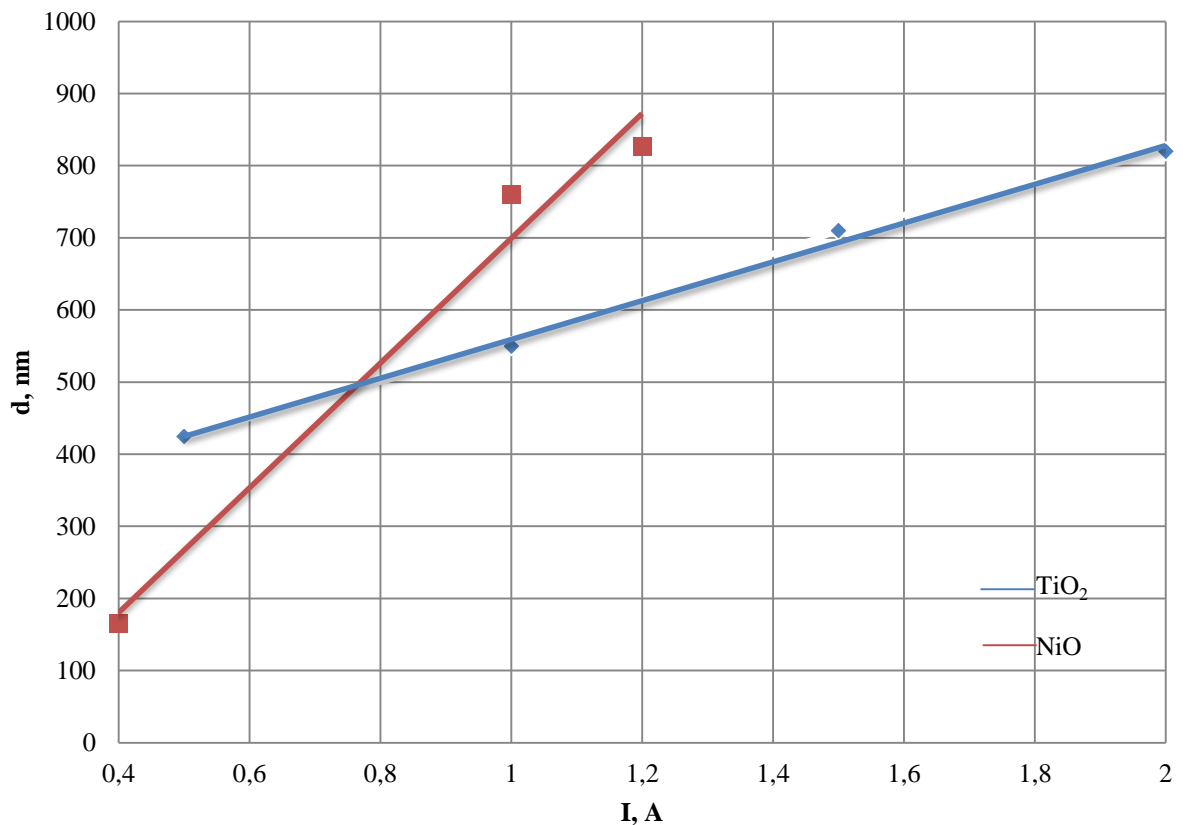
kur  $n$  – sveikas, teigiamas skaičius,  $\lambda$  – krintančios bangos ilgis,  $d$  – tarplokštuminis atstumas, o  $\theta$  – spinduliuotės kritimo kampas.

Rentgenodifrakcinė dangos analizė buvo atlikta įrenginiu, naudojančiu monochromatinę Cu K $\alpha$  spinduliuotę bei Breg- Brentano geometriją, kuri skirta tirti plokščius bandinius turinčius didelę sugertį.

## 4. REZULTATAI

### 4.1. NIKELIO TITANATO DANGOS NUSODINTOS ANT STIKLO IR SILICIO PAVIRŠIAUS

Dangos buvo užaugintos kaitinant padėklą 500°C, 600°C ir 700°C temperatūrose. Prie 500°C temperatūros buvo užaugintos nikelio titano dangos ant stiklo ir silicio paviršiaus. O prie 600°C ir 700°C temperatūros buvo užaugintos dangos ant silicio padėklo.



**18 pav.** NiO ir TiO<sub>2</sub> augimo greičiai 500°C temperatūroje 30 minučių

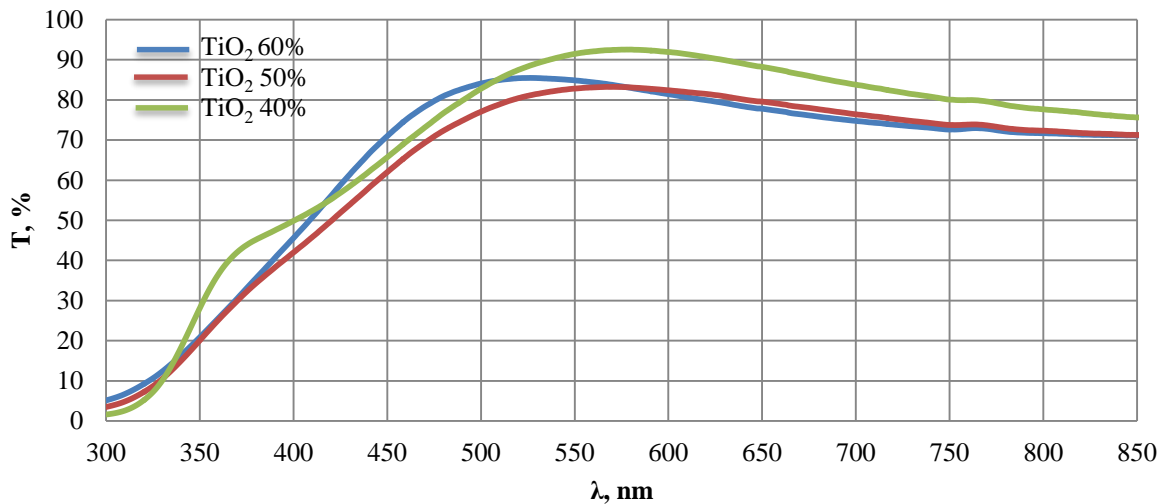
Buvo gauti savo eksperimentų ir kitų žmonių ištirti nikelio oksido ir titano dioksido augimo greičiai, keičiant srovę gryno deguonies aplinkoje. Iš jų buvo apskaičiuotos srovės, kad nikelio titanato oksido procentinės NiO ir TiO<sub>2</sub> santykiai būtų po 40%, 50%, 60%. Buvo skaičiuojami naudojant išvestą formulę:

$$\frac{d_{NiO}}{d_{TiO_2}} = \frac{\rho_{NiO} * M_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2} * M_{NiO}} \quad (7)$$

,kai  $\rho_{NiO} = 6,67 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{TiO_2} = 4,43 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_{TiO_2} = 80$ ,  $M_{NiO} = 75$ . Pagal apskaičiuotus storius NiO ir TiO<sub>2</sub> buvo parinkti srovės stripiai, kurie buvo naudojami auginant nikelio titano oksido dangas. Rezultatai pateikti antroje lentelėje.

## 4.2. ULTRAVIOLETINĖS IR REGIMOSIOS ŠVIESOS REZULTATAI

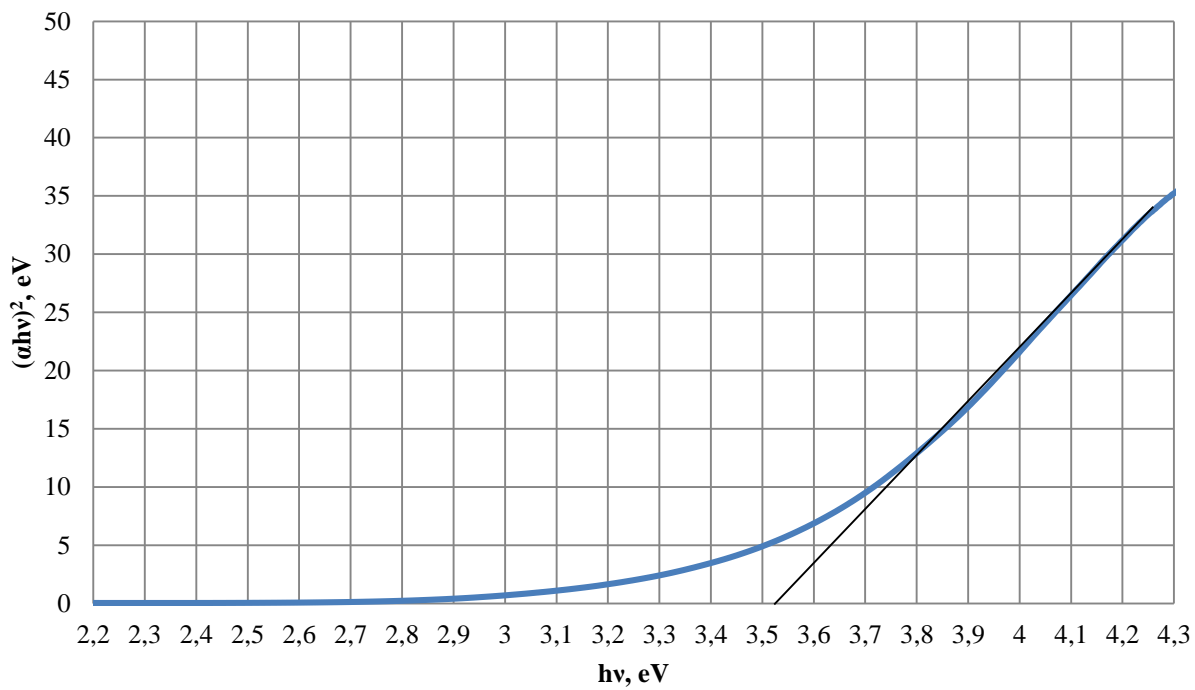
Dangos užaugintos 500 °C temperatūroje ant stiklo padėklo 200 nm storio buvo iširtos ultravioletinės ir regimosios šviesos spektrometru. Žemiau pateikiami spektrofotometru gauti rezultatai esant skirtingoms nikelio oksido ir titano dioksido koncentracijoms. Nuo 500 nm bangos ilgio dangos yra skaidrios praleidžia daugiau negu 70% šviesos. Pralaidumas prasideda nuo 300nm dėl stiklo padėklo, kuris nepraleidžia ultravioletinių spindulių. Kuo didesnė TiO<sub>2</sub> koncentracija tuo bandiniai geltonesni, kuo daugiau NiO tuo bandiniai mėlynesni.



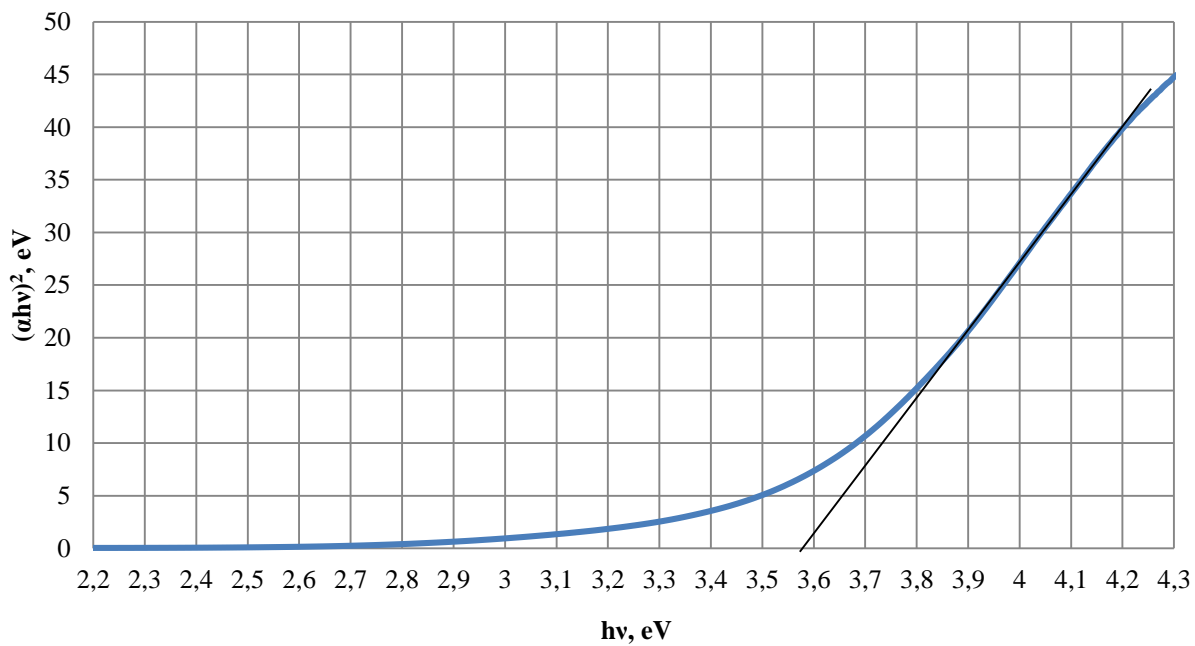
**19 pav.** Dangų nusodintų ant stiklo esant 500 °C padėklo temperatūrai pralaidumo kreivė, esant skirtingoms procentinėms koncentracijoms NiO ir TiO<sub>2</sub>

Iš pralaidumo spektrų apskaičiuotos Tauc'o kreivės paveiksluose 17, 18, 19 ir ekstrapoliuojant jų tiesinę dalį nustatyta draustinė juosta.

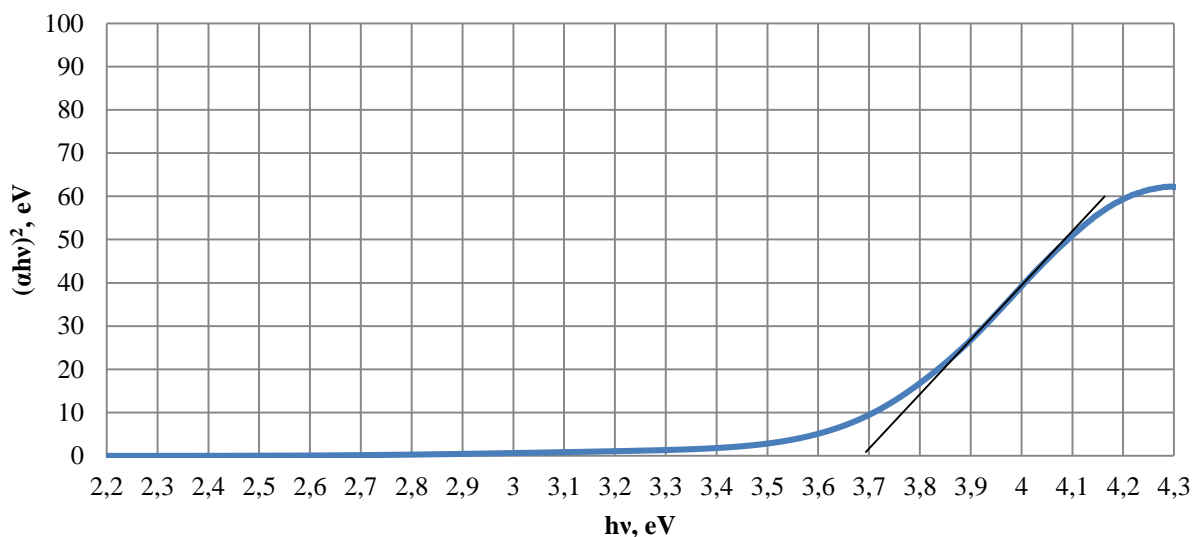




**20 pav.**  $\text{NiTiO}_3$  Tauc'o kreivė, kai  $\text{TiO}_2$  apskaičiuota koncentracija 60%  $E_g = 3,53$  eV



**21 pav.**  $\text{NiTiO}_3$  Tauc'o kreivė, kai  $\text{TiO}_2$  apskaičiuota koncentracija 50%  $E_g = 3,57$  eV



**22 pav.** NiTiO<sub>3</sub> Tauc'o kreivė, kai TiO<sub>2</sub> apskaičiuota koncentracija 40% Eg = 3,68 eV

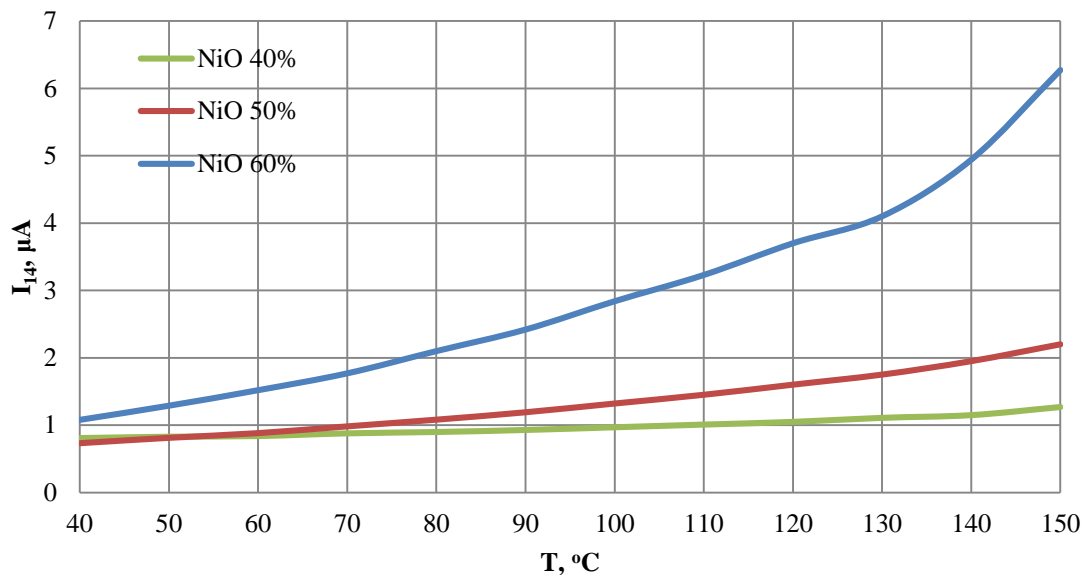
Draustinės juostos rezultatai pateikti ketvirtoje lentelėje kaip matyti iš rezultatų, draustinė juosta plačiausia bandinių didėjant NiO koncentracijai ir beveik atitinka vidurkį tarp literatūroje minimų grynų nikelio oksido ir titano dioksido šaltinių.

**4 lentelė** Draustinės juostos rezultatai

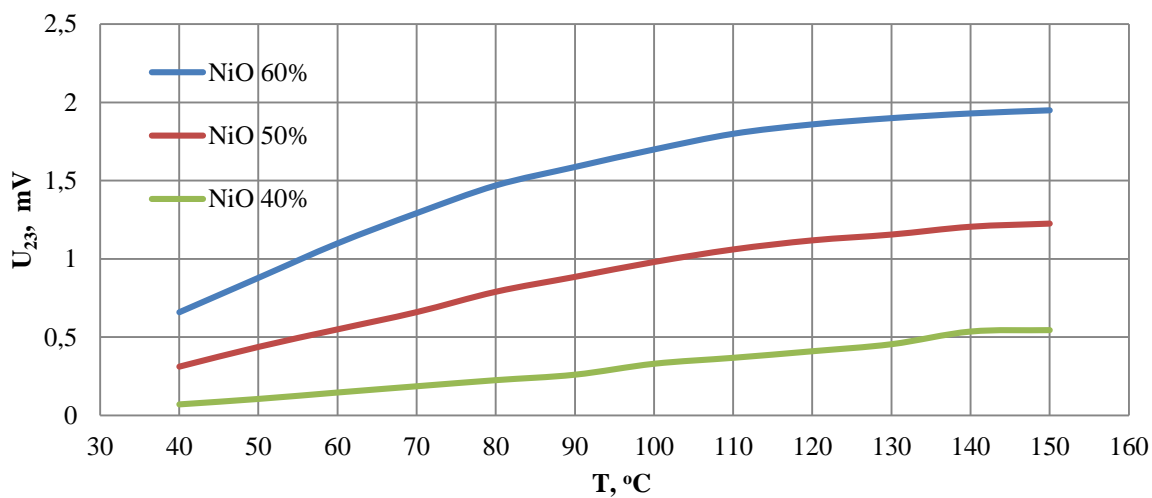
Bandinys	NiO	TiO <sub>2</sub>	Eg, eV	Eg, eV (literatūroje)
1	40%	60%	3,53	TiO <sub>2</sub> = 3,2 eV NiO = 3,8 eV NiTiO <sub>3</sub> =2,2; 2,8 eV [16, 17]
2	50%	50%	3,57	
3	60%	40%	3,68	

### 4.3. KETURIŲ ZONDŲ METODO REZULTATAI

Ištyrus ant stiklo nusodintas dangas 500 °C temperatūroje keturių zondų metodu, keičiant temperatūrą nuo 40 °C iki 150 °C gauto srovės stiprio ir įtampos priklausomybės iš kurių apskaičiuota savitoji varža.

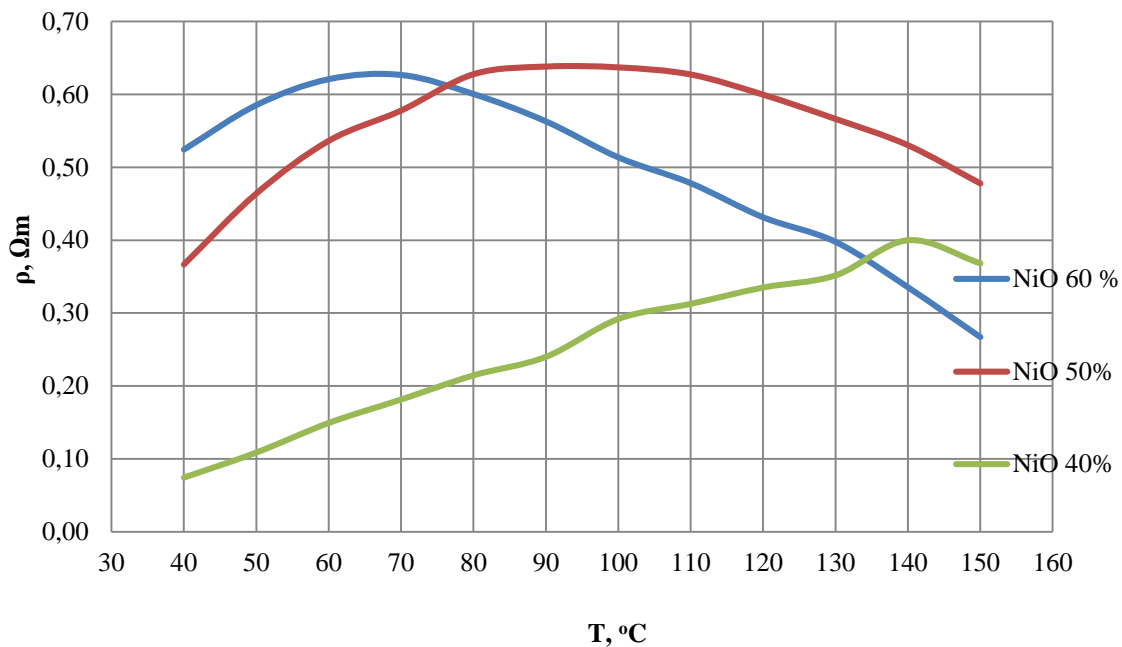


23 pav. Srovės stiprio priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingai NiO koncentracijai



24 pav. Įtampos priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingai NiO koncentracijai

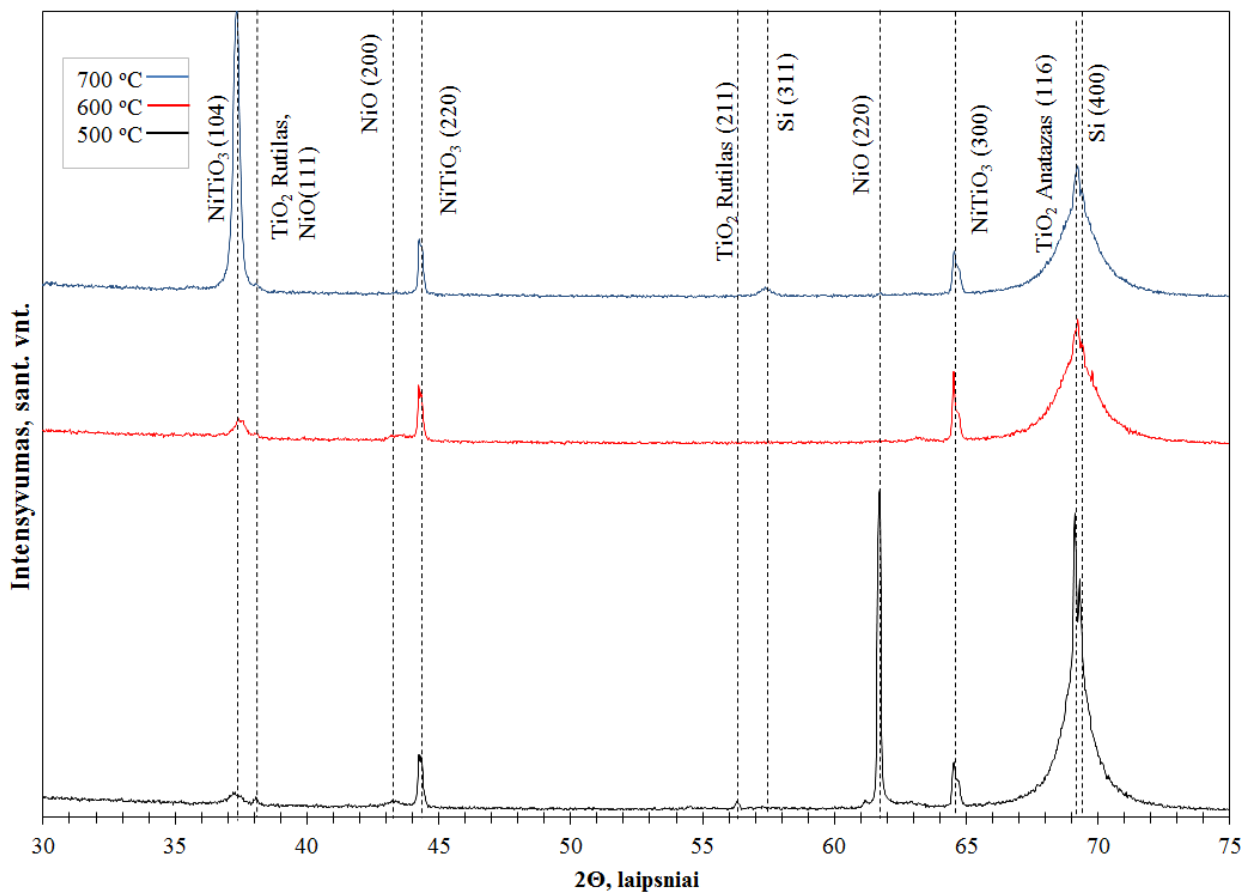
TiO<sub>2</sub> varža mažėja iki 40 °C paskui pradeda didėti iki 400 °C ir nuo 400 °C mažėja [17]. Be to Ni-NiO struktūra turi gerą varžos išlaikymą atkaitinant žemiau 250 °C, kuo didesnė koncentracija NiO tuo didesnė pradinė varža [19]



**25 pav.** Savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros

#### 4.4. RENTGENO DIFRAKCIŅĖ ANALIZĖ

Rentgeno struktūriniai matavimai, kurie buvo atlikti 400 nm bandiniams ant silicio pagrindo, (4.2 pav.) parodė, kad  $\text{NiTiO}_3$  difrakcijos smailės yra ties 24,1 (012), 33,1 (104), 35,7 (110), 40,9 (113), 49,4 (024), 54,0 (116), 62,5 (214) ir 64,1 (300) yra priskiriamos romboedrinei fazei ilmenito tipo struktūrai  $\text{NiTiO}_3$  iš duomenų bazės JCPDS bei straipsnių [18, 19, 20]. Taip pat yra  $\text{TiO}_2$  rutilo,  $\text{TiO}_2$  anatazo ir NiO smailių.



**26 pav.** Dangų, nusodintų ant silicio, rentgeno difraktogramos esant skirtingoms auginimo temperatūroms 500°C, 600°C ir 700°C 24 min. 2,5 Pa darbinis slėgis

Iš 5.2 paveikslo matyti, kad auginant ilmenito  $\text{NiTiO}_3$  dangas esant 500 °C padėklo temperatūrai bandinyje susidarė keturi junginiai  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  anatazo, rutilo ir  $\text{NiTiO}_3$ . Tačiau matosi ryškios anatazo (116) ir  $\text{NiO}$  (220) smailės ir labai mažos  $\text{NiTiO}_3$  smailės. Esant 600 °C padėklo temperatūrai ryškiai sumažėjo arba išnyko prieš tai ryškios anatazo ir nikelio oksido smailės ir žymiai padidėjo  $\text{NiTiO}_3$  (300) smailė. Esant 700 °C padėklo temperatūrai lyginant su 500 °C padėklo temperatūra išnyko  $\text{NiO}$  (200), (220) smailės  $\text{TiO}_2$  rutilo (211), ir sumažėjo anatazo (116) smailė. Taip pat labai stipriai padidėjo  $\text{NiTiO}_3$  (104) smailė, kuri yra labai siaura tai rodo, kad susidarė tvarkingi kristalai.

## 5. IŠVADOS

- Reaktyviuoju magnetroniniu nusodinimu, naudojant sluoksnis-po-sluoksnio metodą ant silicio užaugintos dangos 500 °C , 600 °C 700 °C temperatūroje ant silicio ir 500 °C temperatūroje ant stiklo esant skirtingom procentinėm koncentracijoms NiO ir TiO<sub>2</sub>.
- Atliktus dangų rentgenostruktūrinę analizę nustatėme , kad romboedrinę struktūra sudėtyje turinčios dangos užauginamos nuo 500 °C temperatūros, tačiau turi stiprias NiO (220) ir TiO<sub>2</sub> (116) smailės. 600 °C temperatūroje NiO (220) smailės išnyksta ir anatazo (116) smailės dvigubai sumažėja bei 1,5 karto padidėja NiTiO<sub>3</sub> (300) fazės smailė. 700 °C temperatūroje susidaro beveik vien tik NiTiO<sub>3</sub>.
- Didėjant nikelio oksido NiO kiekiui dangose plėtėja draustinė juosta. Mažiau nei 40% NiO TiO<sub>2</sub> draustinę juostą praplatina iki 3,53 eV nuo 3,2 eV, o mažiau nei 60 % NiO praplatina iki 3,68eV
- Didelė savitoji varža iki 0,63 MΩ. Dėl NiO savybių didesnė pradinė varža, bet didinant temperatūrą mažėja, o dėl TiO<sub>2</sub> savybės atkaitinant iki 400 °C varža didėja, todėl turinčios daugiau NiO ir mažiau TiO<sub>2</sub> pradinė temperatūra daug didesnė, tačiau kaitinant staigiau krenta nei turinčios daugiau TiO<sub>2</sub>, kurių varža keliant temperatūra didėja.

## **Padėkos**

Padėka dr. Brigitai Abakevičieniai už pagalbą atliekant dangų rentgenostruktūrinę analizę.

## LITERATŪRA

1. Arūnas Krotkus. *Memristorius naujas elektronikos komponentas* [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per: <http://www.mokslasirtechnika.lt/mokslo-naujienos/memristorius-naujas-elektronikos-komponentas.html>
2. D. B. Strukov. *L. O. Chua 1971 IEEE Trans. Circuit Theory*. Nature 453 80, 2008. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: <http://cerncourier.com/cws/article/cern/34924>
3. Jim Walker. *Memristors and the futur*, 2010. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] <http://www.nobeliefs.com/memristor.htm>
4. M. A. Ruiz-Preciado, A. Bulou, M. Makowska-Janusik, A. Gibaud, A. Morales-Acevedo and A. Kassiba. *Nickel titanate (NiTiO<sub>3</sub>) thin films: RF-sputtering synthesis and investigation of related features for photocatalysis* The Royal Society of Chemistry, 2016 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: [https://www.researchgate.net/publication/299503087\\_Nickel\\_titanate\\_NiTiO3\\_thin\\_films\\_RF-Sputtering\\_synthesis\\_and\\_investigation\\_of\\_the\\_related\\_features\\_for\\_photocatalysis](https://www.researchgate.net/publication/299503087_Nickel_titanate_NiTiO3_thin_films_RF-Sputtering_synthesis_and_investigation_of_the_related_features_for_photocatalysis)
5. A. RPhani1, S. Santucci. *Microwave irradiation as an alternative source for conventional annealing: a study of pure TiO<sub>2</sub>, NiTiO<sub>3</sub>, CdTiO<sub>3</sub> thin films by a sol–gel process for electronic applications* J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 6965–6978 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/18/30/002/pdf>
6. S. Yuvaraj, V. D. Nithya, K. Saiadali Fathima, C. Sanjeeviraja, G. Kalai Selvan, S. Arumugam, R. Kalai Selvan. *Investigations on the temperature dependent electrical and magnetic properties of NiTiO<sub>3</sub> by molten salt synthesis* Materials Research Bulletin 48 (2013) 1110–1116 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-04] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540812009555>
7. *Resistive switching in transition metal oxides* 2008, Puslapiai 28–36 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-04] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702108701196>
8. M. A. Ruiz Preciado, A. Kassiba, A. Morales-Acevedo, M. Makowska-Janusik. *Vibrational and electronic peculiarities of NiTiO<sub>3</sub> nanostructures inferred from first principle calculations* RSC Adv. 2015, [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: <http://www.sees.cinvestav.mx/download/70-2015.pdf>
9. TRUPTIMAYEE ACHARYA, R.N.P. CHOUDHARY. *Structural, Ferroelectric, and Electrical Properties of NiTiO<sub>3</sub> Ceramic* 2014 The Minerals, Metals & Materials Society, 2014 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11664-014-3426-5>
10. Hyung Dong Lee. *Understanding of NiO- based unipolar resistive switching from first principle simulations to macroscopic models* mokomoji knyga Stanford University 2011. 95p [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-04] Prieiga per: <https://oatd.org/oatd/record?record=oai%5C%3Apubl.stanford.edu%5C%3Atz020gc7490>
11. Julius Dudonis. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos* laboratoriniai darbai Šiaulių universiteto leidykla 2007
12. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-04] Prieiga per: <http://oceanoptics.com/product/usb4000-uv-vis/>
13. S. Tamulevičius, M. Andrulevičius. *Madžiagų analizės metodai*: mokomoji knyga / kauno technologijos universitetas. Kaunas: vitea litera, 2007. 168p



14. Uobėnė Asta, Andrulevičius Mindaugas, Tamulevičius Sigitas, Tamulevičius Tomas, Tamulevičienė Asta, Prosyčėvas, Igoris, Navickas Edvinas. *Medžiagų mokslas: laboratoriniai darbai: mokomoji knyga*. Kaunas: Dakra 2013. 130 p
15. Thuy Duong Nguyen Phan, Chinh Nguyen Huy, Chang Koo Kimb and Eun Woo Shin. *Facile microwave-assisted synthesis and controllable architecture of three-dimensional nickel titanate* CrystEngComm 2015 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per:  
<http://pubs.rsc.org/En/content/articlelanding/2015/ce/c5ce00154d#!divAbstract>
16. André Venter Johannes R. Botha. *Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications* S Afr J Sci; 107(1/2) 2011. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-04] Prieiga per:  
<http://www.scielo.org.za/pdf/sajs/v107n1-2/v107n1-2a08.pdf>
17. Jon E. Bratvold, Helmer Fjellvag, Ola Nilsen J. E. Bratvold. *Atomic Layer Deposition of oriented nickel titanate (NiTiO<sub>3</sub>)* Surface Science 311 (2014) 478–483 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-04] Prieiga per:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321401109X>
18. Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, S.K. Durrani, M.L. Ali, N.A. Rahim. *Structural and optoelectronic properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films with annealing* Materials Science in Semiconductor Processing 2014. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-04] Prieiga per:  
[https://umexpert.um.edu.my/file/publication/00003228\\_107968.pdf](https://umexpert.um.edu.my/file/publication/00003228_107968.pdf)
19. K. S. Beenakumari. *Synthesis and characterisation of nano-sized nickel titanate photocatalyst* Journal of Experimental Nanoscience, 2011 [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per:  
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17458080.2011.566631>