



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Dovilė Stulpinaitė

FEROELEKTINIŲ MEDŽIAGŲ ELEKTRINIŲ SAVYBIŲ
TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Doc. dr. Sigitas Joneliūnas

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

FEROELEKTINIŲ MEDŽIAGŲ ELEKTRINIŲ SAVYBIŲ
TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (kodas 621J50005)

Vadovas

Doc. dr. Sigitas Joneliūnas

Recenzentas

Doc. dr. Brigita Abakevičienė

Projektą atliko

Dovilė Stulpinaitė

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

(Fakultetas)

Dovilė Stulpinaitė

(Studento vardas, pavardė)

Medžiagų mokslas, 621J50005

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Baigiamojo projekto pavadinimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

_____ . _____ . _____
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Dovilės Stulpinaitės, baigiamasis projektas tema „Feroelektrinių medžiagų elektrinių savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir 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	10
2.	LITERATŪROS ANALIZĖ	12
2.1.	Perovskito struktūros dielektrikai	12
2.1.1.	Perovskito kristalinė struktūra	12
2.1.2.	Savaiminė poliarizacija ir feroelektrinis reiškinys	13
2.1.3.	Feroelektrinė histerezė	14
2.1.4.	Histerezė netiesiniuose elementuose	15
2.1.5.	Laidumo mechanizmai plokščiojo kondensatoriaus struktūroje.....	17
2.2.	Feroelektrinės medžiagos	19
2.2.1.	Feroelektrinių medžiagų formavimas	19
2.2.2.	Perovskito struktūros junginiai švino pagrindu	20
2.2.3.	Bešviniai feroelektrikai.....	22
2.2.4.	Organinės feroelektroninės medžiagos	22
2.3.	Feroelektriniai prietaisai	23
2.3.1.	Feroelektrinis kondensatorius	23
2.3.2.	Feroelektriniai fotoelementai.....	24
2.3.3.	Feroelektriniai atminties elementai.....	24
3.	TYRIMO METODAI	27
3.1.	Bandiniai.....	27
3.2.	<i>Sawyer – Tower</i> elektrinis tiltelis	27
3.3.	Kompleksinė varža kintamosios srovės grandinėje	29
3.4.	Elektrinių parametrų matavimai	31
3.5.	Impedanso spektroskopija	31
4.	REZULTATAI.....	33
4.1.	Netiesinių neferoelektrinių elementų įelektrinimo tyrimai	33
4.2.	Voltamperinės charakteristikos	34
4.3.	Histerezės matavimai.....	36

4.3.1 Feroelektrinių dangų histerezės kilpos	36
4.3.2 Histerezės priklausomybė nuo dažnio	39
4.3.3 Histerezės priklausomybė nuo temperatūros	39
4.4. Elektrinių savybių tyrimas	40
4.4.1. Elektrinių savybių matavimas.....	40
4.4.2. Elektrinių savybių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio.....	41
4.4.3. Elektrinių savybių priklausomybė nuo dažnio	43
4.4.4. Elektrinių savybių priklausomybė nuo temperatūros	46
5. IŠVADOS	48

PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Pirmoji publikuota histerezės kilpa [2].....	10
2.1 pav. Perovskito kristalo struktūra: a) idealus kristalas; b) koordinacinių ryšių poslinkis [4] .	12
2.2 pav. Perovskito kristalo poliarizacija [8].....	13
2.3 pav. Fazės pokyčio schema; rodyklės nurodo savaiminės poliarizacijos kryptis [12].....	14
2.4 pav. Feroelektrikui būdinga histerezės kilpa [13]	15
2.5 pav. Banano žievės dielektrinių savybių tyrimas impedanso spektroskopija: a) dielektrinė skvarba, b) dielektriniai nuostoliai, c) laidumas [19]	16
2.6 pav. a) banano žievei būdinga histerezės kilpa; b) bananas; c) feroelektrinio $Ba_2NaNb_5O_{15}$ kristalas; d) $Ba_2NaNb_5O_{15}$ būdinga histerezės kilpa [18]	17
2.7 pav. Neutralaus metalo—dielektriko kontakto energijų diagrama [22]	18
2.8 pav. Potencialinė duobė su kvantuotais energijos lygmenimis [25]	19
2.9 pav. Dielektrinės konstantos priklausomybė nuo temperatūros skirtingiems dažniams [34] .	20
2.10 pav. a) organinio PVDF-TrFe kondensatoriaus schema; b) suformuotas kondensatorius; c) kondensatoriaus lankstumas [50].....	23
2.11 pav. Feroelektrinio kondensatoriaus histerezės kilpa [59]	25
2.12 pav. Varžos priklausomybė nuo perjungimo laiko, keičiant poliarizacijos kryptį; 10^0 ns laikotarpiai taškai atidėti y ašyje atitinka pradines elemento padėtis [67]	26
2.13 pav. Feroelektrinio tranzistoriaus schema [68]	26
3.1 pav. a) PZT tūrinis elementas; b) feroelektrinis bandinys; c) feroelektrinių kondensatorių struktūros schema	27
3.2 pav. <i>Sawyer—Tower</i> tiltelio schema [74]	28
4.1 pav. a) kondensatoriaus įelektrinimas; b) kondensatoriaus ekvivalentinė schema; c) kondensatoriaus su lygiagrečiai prijungta varža įelektrinimo kilpa; d) kondensatoriaus su lygiagrečiai prijungta R varža ekvivalentinė schema	33
4.2 pav. a) nuosekliai sujungtų diodų įelektrinimo kilpa; b) nuosekliai sujungtų diodų ekvivalentinė schema.....	34
4.3 pav. PT dangos voltamperinė charakteristika	35
4.4 pav. BFO dangos voltamperinė charakteristika	35
4.5 pav. PZT dangos voltamperinė charakteristika	36
4.6 pav. PT sluoksnio histerezės kilpa	36
4.7 pav. BFO sluoksnio histerezės kilpa	37
4.8 pav. PZT sluoksnio histerezės kilpa.....	37
4.10 pav. PZT tūrinio elemento histerezės kilpa a) elementą įjungus tiesiogiai, b) pakeitus elemento jungimo kryptį.....	38

4.11 pav. BFO sluoksnio histerezės priklausomybė nuo dažnio.....	39
4.12 pav. PZT sluoksnio histerezės kilpos priklausomybė nuo temperatūros	40
4.13 pav. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio	41
4.14 pav. Dielektrinių nuostolių kampo tangento priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio	42
4.15 pav. Varžos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio.....	42
4.16 pav. PZT dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio	43
4.17 pav. PZT dangos impedanso priklausomybė nuo dažnio	43
4.18 pav. PZT dangos dielektrinių nuostolių kampo tangento priklausomybė nuo dažnio	44
4.19 pav. PZT tūrinio elemento santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio	45
4.20 pav. PZT tūrinio elemento impedanso priklausomybė nuo dažnio	45
4.21 pav. PZT tūrinio elemento dielektrinių nuostolių kampo tangento priklausomybė nuo dažnio	46
4.22 pav. PZT dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros	46
4.23 pav. PZT tūrinio elemento santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros	47

LENTELIŲ SARAŠAS

3.1 lentelė. <i>E7-I2</i> tiltelių tiriamų parametų matavimo ribos [81].....	31
4.1 lentelė. Feroelektrinių dangų elektriniai parametrai.....	41

Stulpinaitė, Dovilė. Feroelektrinių medžiagų elektrinių savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Sigitas Joneliūnas; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: medžiagų technologijos, technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: feroelektrikai, histerezės kilpa, santykinė dielektrinė skvarba.

Kaunas, 2016, 53 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamojo projekto metu tirti švino titanato, švino cirkonato titanato ir bismuto ferito feroelektriniai sluoksniai, ne storesni nei 1 μm . Tirta šių medžiagų histerezė, elektrinės savybės ir jų priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio, dažnio bei temperatūros. Pademonstruota, kad į histerezę panaši kilpa yra būdinga netiesiniams neferoelektriniams elementams. Feroelektrinių medžiagų tyrimo histerezės ir elektrinių savybių priklausomybių rezultatai palyginti su komerciškai gaminamo feroelektrinio elemento nustatytais savybėmis. Geriausias feroelektrines savybes demonstravo švino cirkonato titanatas.

Stulpinaitė, Dovilė *Investigation of electrical properties of ferroelectric materials*. Master's thesis/ supervisor assoc. prof. Sigitas Joneliūnas. The Faculty of mathematics and natural science, Kaunas University of Technology.

Research area and field: materials technology, technological sciences.

Key words: ferroelectrics, hysteresis loop, relative permittivity.

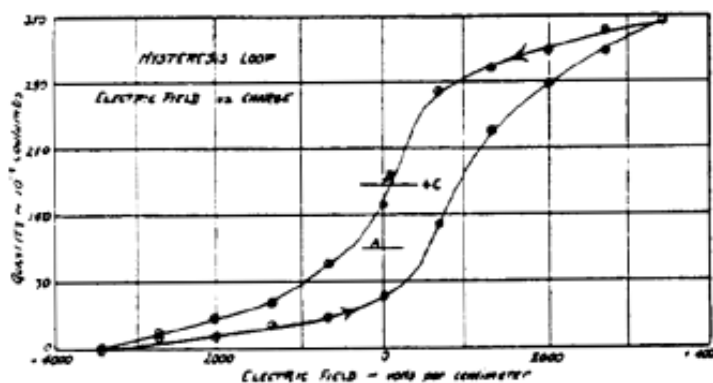
Kaunas, 2016, 53 p.

SUMMARY

During Master's thesis lead titanate, lead zirconite titanate and bismuth ferrite ferroelectric films, no thicker than 1 μm , were investigated. Hysteresis, electric properties and their dependence on electric field strength, frequency and temperature were measured. It was shown that hysteresis—like loops can be observed in nonlinear nonferroelectric systems. The results of hysteresis and electric properties of ferroelectric films were compared to commercially made ferroelectric element with determined properties. Best ferroelectric qualities were found in lead zirconite titanate.

1. IŽANGA

Feroelektriškumas yra tam tikrų medžiagų, pasižyminčių savaimine poliarizacija, kuri gali būti pakeista veikiant išoriniam elektros laukui, savybė. Feroelektrinis efektas 1917 m. atrastas tyrinėjant Rošelio druskos (dar vadinamos Segneto druska) pjezoelektrines charakteristikas, kuomet buvo pastebėtos kristalų dielektrinių savybių anomalijos [1]. Svarbiausią jų – išorinio elektrinio lauko sukeltą histerezę, aprašė J. Valasekas, tirdamas magnetinių, feromagnetinių ir dielektrinių savybių sąryšį. Poliarizacijos atveju magnetiniai ir elektriniai parametrai yra analogiški, tad ir histerezė susidaro panašiai feromagnetizmui. Valaseko straipsniuose bei pranešimuose buvo paskelbtas svarbus teiginys, kad liktinė poliarizacija yra natūrali Rošelio druskos būsenai, bei publikuota pirmoji feroelektrikai būdinga histerezės kilpa (1.1 pav.) [2].



1.1 pav. Pirmoji publikuota histerezės kilpa [2]

Atliekant tolesnius tyrimus vis daugiau medžiagų buvo atpažintos kaip feroelektrikai, nuodugniai tirtos jų savybės. Taip pat surasta daug feroelektrinių medžiagų pritaikymo galimybių. Būtina paminėti, kad visos feroelektrinės medžiagos turi būti tiek piroelektrikai, tiek pjezoelektrikai, o tai nulėmė platų jų taikymą įvairiuose jutikliuose. Šiuo metu yra itin aktuali feroelektrinių atmintinių gamyba. Ieškoma pigių ir greitų feroelektrikų sintezės metodų, kurie leistų išgauti stabilias ir ilgaamžes medžiagas. Pagrindinis feroelektrinių atmintinių pranašumas yra turinio išlaikymas, atjungus maitinimo šaltinį, tačiau kitomis savybėmis (talpa, sparta, kaina) šie elementai smarkiai atsilieka nuo komerciškai prieinamų ir elektronikoje naudojamų elementų. Todėl nesiliaujama tirti feroelektrinių medžiagų. Tuo tikslu KTU Fizikos katedros mokslininkai ir studentai vykdė projektą tema „Feroelektrinių plonų sluoksnių, taikomų naujos kartos atminties elementuose, technologijų vystymas“.

Darbo tikslas: ištirti netiesinių feroelektrinių ir neferoelektrinių elementų histerezę ir pademonstruoti įvairių elektrinių savybių tyrimo svarbą apibūdinant medžiagą kaip feroelektrinę.

Darbo uždaviniai:

- ištirti netiesinių neferoelektrinių elementų įelektrinimą;

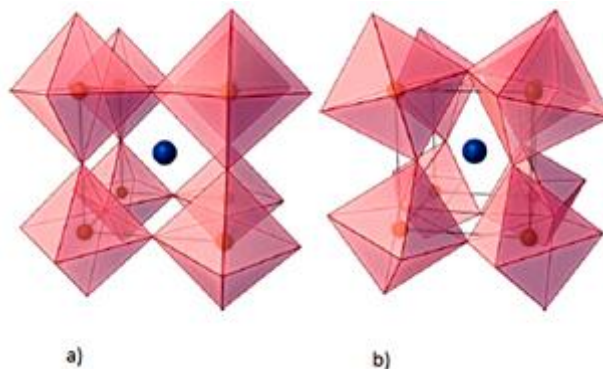
- ištirti feroelektriniams sluoksniams būdingas histerezės kilpas, stebėti histerezės priklausomybes nuo elektrinio lauko stiprio, dažnio ir temperatūros;
- išmatuoti ir palyginti skirtingų feroelektrinių bandinių elektrinius parametrus, stebėti elektrinių parametrų priklausomybes nuo elektrinio lauko stiprio, dažnio ir temperatūros;
- ištirti komerciškai gaminamo tūrinio feroelektrinio elemento histerezę ir palyginti su bandinių histerezės kilpomis.

2. LITERATŪROS ANALIZĖ

2.1. Perovskito struktūros dielektrikai

2.1.1. Perovskito kristalinė struktūra

Perovskito kristalinės struktūros oksidai bei kiti junginiai yra aprašomi bendra ABO_3 formule. Titanatuose A katijonas yra divalentis, o B – keturvalentis ($A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ - viena dažniausiai pasitaikančių kombinacijų), tačiau perovskito gardelėje šie elementai gali turėti įvairių krūvį. Pavyzdžiui, $NaMgF_3$ junginyje be oksido F^- neigiamą krūvį atsveria Na^+ ir Mg^{2+} teigiami jonai [3]. Idealiu atveju junginiams būdinga kubinė gardelė, kurioje A katijonų padėtis yra kubo kampuose, deguonies anijonai O atitinka centruoto paviršiaus taškus, o B katijonas yra kubo centre ir sudaro ryšius su abiem katijonais (2.1 pav., a) [4]. Tačiau dažniausiai stebima iškreipta simetrija, o realūs kristalai atvaizduojami sudarant gardelę iš A katojinų, kurie yra didesnio spindulio, apsuptų BO_6 daugiasienių. Realiuose perovskituose BO_6 daugiasieniai yra palinke tam tikru kampu, todėl gardelė neatitinka idealaus kubo, o tampa rombinės ar tetragoninės formos (2.1 pav., b). Tokie struktūros nuokrypiai susidaro tam, kad būtų palaikomi koordinaciniai ryšiai tarp atomų: esant mažam A katijono spinduliui BO_6 oktaedras palinksta taip išlaikant ryšį su katijonu [5].



2.1 pav. Perovskito kristalo struktūra: a) idealus kristalas; b) koordinacinių ryšių poslinkis [4]

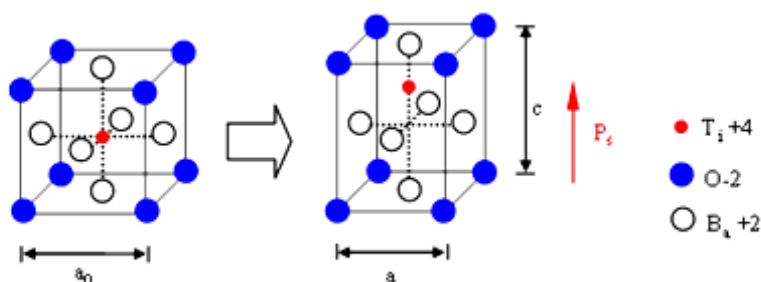
Svarbiausias parametras nusakantis kristalinės gardelės nuokrypį nuo idealios struktūros yra joninis spindulys. 1920 m. Goldšmitas pasiūlė geometrinę išraišką, kuria nusakomas fazės struktūros stabilumas:

$$t = \frac{R_a + R_0}{\sqrt{2}(R_b + R_0)}. \quad (2.1)$$

Tolerancijos veiksnys t priklauso nuo katijonų spindulių R_a ir R_b bei anijono parametro R_0 ir apsprendžia kristalo iškraipymą, kuris nulemia tokias savybes kaip fazių pokyčio temperatūrą bei dielektrinį laidumą. Idealiai kubui šis faktorius lygus vienetui. Jei tolerancijos veiksnys

mažesnis už vieneta, perovskito kristale bus romboedrinė ar ortorombinė simetrija, o esant didesniai nei vienetas tolerancijos veiksniai medžiagai bus būdinga tetragoninė gardelė [6].

Perovskito tipo struktūra yra labai palanki junginio sudėties variacijoms dėl savo gebėjimo išlaikyti pusiausvyrą tarp AO ir BO jungčių ilgių neatitikimų, leidžiant daugelio stechiometrijų įvairovę. Šie iškreipymai sukelia kristalų simetrijos pokyčius ir vieno ar kelių katijonų poslinkį iš simetrijos padėties gardelėje, nuo kurių priklauso ar junginiui būdingas feroelektriškumas [7]. Kitaip tariant, teigiamo ir neigiamo krūvio centrai gardelėje nebesutampa, o tai yra savaiminės poliarizacijos priežastis (2.2 pav.).

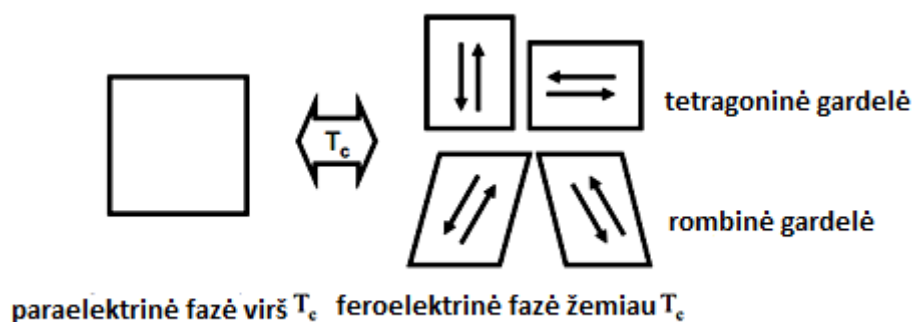


2.2 pav. Perovskito kristalo poliarizacija [8]

2.1.2 Savaiminė poliarizacija ir feroelektrinis reiškinys

Perovskito kristalinės struktūros medžiagų savybės priklauso nuo kristalinės gardelės simetrijos. Kristalų gardelės yra skirstomos į 32 tipus, iš kurių dvidešimtyje pasireiškia piezoelektriškumas. Iš pjezoelektrinių kristalų tipų, medžiagų, kuriose gali pasireikšti feroelektrinės savybės – savaiminė poliarizacija, skaičius yra ribojamas dešimties kristalografinių klasių su poline ašimi. Ši dešimtis kristalinių gardelių tipų taip pat pasižymi piroelektrinėmis savybėmis [9]. Taigi simetrijos atžvilgiu dipolinis momentas kristale gali egzistuoti. Tačiau, kai kristalo gardelėje vyrauja centro simetrija, joje nėra dipolinio momento [10]. Feroelektrinio kristalo fazė susidaro vykstant virsmui iš paraelektrinės fazės (elektriniai momentai molekulėje yra išsidėstę netvarkingai) prie tam tikros Kiuri temperatūros T_c . Kiuri temperatūra yra skirtinga kiekvienam junginiui ir gali kisti dėl išorės veiksnių. Išorinio elektrinio lauko, mechaninio streso bei kitų faktorių poveikių galima padidinti arba sumažinti medžiagai būdingo Kiuri taško temperatūros reikšmę [7]. Aukštesnėje, nei medžiagai būdinga T_c , temperatūroje ji yra paraelektrinėje fazėje su simetrine centro atžvilgių struktūra. Žemesnėje nei fazinio virsmo temperatūroje kristalui būdingas feroelektriškumas bei struktūra su pakitusia – sumažėjusios tvarkos – simetrija: perovskito kristalui vėstant deguonies ir titano jonai pasislenka iš pusiausvyros padėties. Gardelė yra prailginama c ašies atžvilgiu ir iš kubinės formos pereina į tetragoninę (2.3 pav.) [11]. Įvykus virsmui spontaniška poliarizacija stabilioje būsenoje gali

susidaryti bent dviem kryptimis polinės ašies atžvilgiu [12]. Medžiagoje susitaro nauji domenai – tam tikros sritys, kuriose kristalai yra poliarizuoti ta pačia kryptimi, tačiau bendras medžiagos dipolinis momentas nėra didelis, nes domenai vienas kito atžvilgiu nėra poliarizuoti kryptingai.



2.3 pav. Fazės pokyčio schema; rodyklės nurodo savaiminės poliarizacijos kryptis [12]

2.1.3. Feroelektrinė histerezė

Kaip jau minėta, savaiminė feroelektrikų poliarizacija yra maža, nes domenai orientuoti netvarkingai. Tačiau medžiagų poliarizuotumą galima valdyti išoriniu elektriniu lauku, o grafiškai šių parametrų priklausomybę $P-E$ vaizduoja histerezės kilpa (2.3 pav.) [13]. Nesant išorinio poveikio, domenai turi tą pačią energiją, bet, kai juos veikiantis išorinis elektrinis laukas stiprėja, domenai, kurių savaiminės poliarizacijos kryptis yra priešinga laukui, pereina prie labiau energetiškai palankios padėties ir persiorientuoja lauko kryptimi. Taip sumažinama bendra sistemos energija. Šis procesas yra grįžtamas ir yra vadinamas poliarizacijos perjungimu. Perjungimo procesas tęsiasi tol, kol visų domenų orientacija sutampa su elektriniu lauku ir pasiekama soties poliarizacija P_s [14]. Lauką sumažinus iki nulio, poliarizacija negrįžta į pradinę padėtį – dėl vidinės trinties ir nusistovėjusios orientacijos ne visi domenai persiorientuoja, todėl stebimas lygtinis poliarizuotumas P_r [15]. Koercinis laukas E_c nusako poveikį, kuriuo dalis medžiagos domenų yra perorientuojama taip, kad suminė medžiagos poliarizacija tampa lygi nuliui [16]. Abu parametrai įgyja neigiamas ir teigiamas reikšmes.

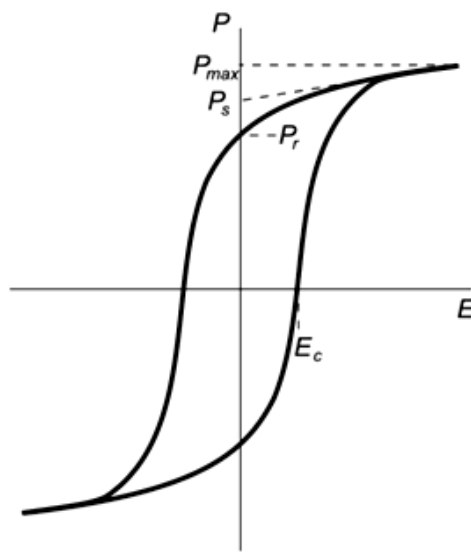
Makroskopiniu požiūriu feroelektrinės medžiagos veikia kaip dielektrikai – neturi laisvųjų krūvininkų, jomis neteka elektros srovė. Dielektrikuose išorinis elektrinis laukas veikia surištuosius krūvius, sudarančius molekulinis dipolius, todėl pagrindinis energijos kaupimo mechanizmas tampa poliarizacija. Medžiaga poliarizuojasi dėl išorinio elektrinio lauko poveikio sukulto krūvio tankio persiskirstymo (teigiamas krūvis pasislenka lauko kryptimi, o neigiamas – priešinga) [17]. Medžiagos poliarizuotumas, apibūdinamas poliarizacijos vektoriumi, yra proporcingas elektrinio lauko stipriui dielektrike:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (2.2)$$

čia P – poliarizuotumas C/m^2 , ε_0 – dielektrinė skvarba vakuume ($\varepsilon_0 \approx 8,85 \times 10^{-12}$) F/m, χ – elektrinis jautris, E – elektrinio lauko stipris dielektrike, V/m. Elektrinis jautris yra nuo medžiagos prigimties priklausomas nedimensinis parametras, išreiškiamas:

$$\chi = \varepsilon_r - 1. \quad (2.3)$$

Santykinė dielektrinė skvarba ε_r parodo kiek kartų medžiagai būdinga dielektrinė skvarba ε skiriasi nuo skvarbos vakuume. Kuo didesnė medžiagos dielektrinė skvarba, tuo labiau ji poliarizuojasi.



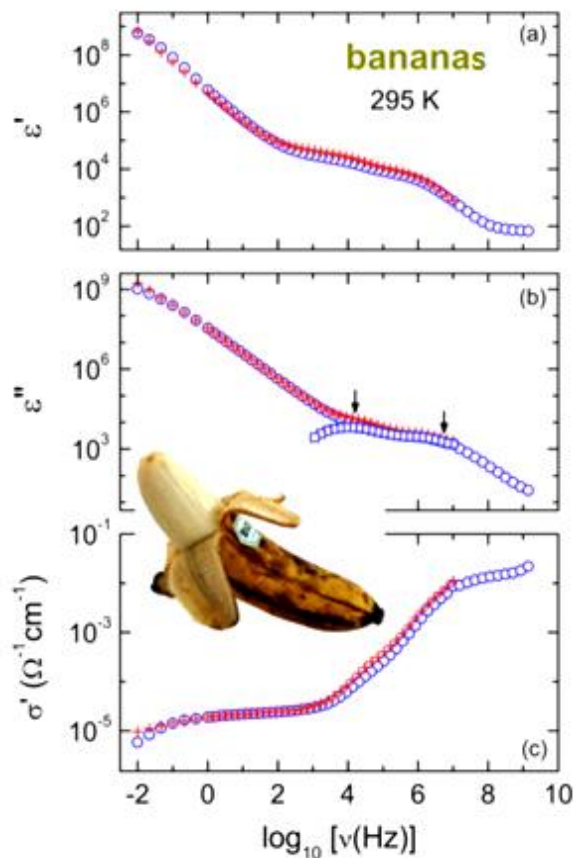
2.4 pav. Feroelektrikui būdinga histerezės kilpa [13]

2.1.4. Histerezė netiesiniuose elementuose

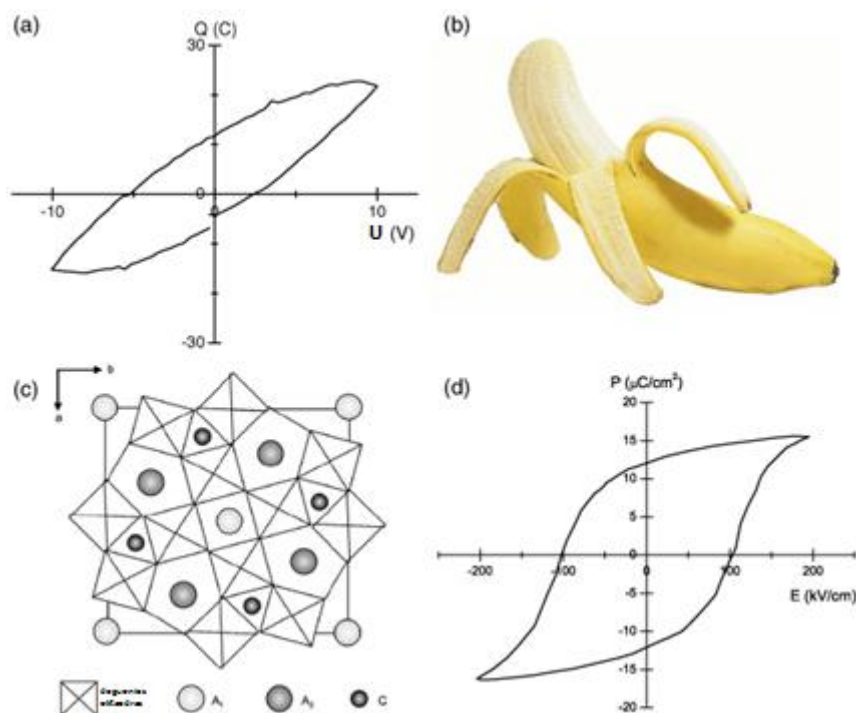
Ką bendro turi bananai ir feroelektrikai? Bananams, taip pat daugumai daržovių ir vaisių, galima išmatuoti poliarizacijos kitimo priklausomybę nuo elektrinio lauko ir stebėti histerezę. Nemažoje dalyje publikacijų medžiagos priskiriamos feroelektrikams, kaip įrodymą pateikiant uždaras P – E kilpas, būdingas dielektrikams, kuriuose pasireiškia dideli energijos nuostoliai. Histerezės rezultatai taip pat dažnai klaidingai interpretuojami vertinant multiferoinių medžiagų tyrimus, nes jose itin reikšmingas feromagnetinių savybių poveikis bei nuotėkio srovių įtaka. Apgaulingus rezultatus gali pateikti ir matavimo metodas bei priemonės. Kai kurie P – E kilpos analizatoriai automatiškai ordinatės kirtimo taškus priskiria kaip liktinės poliarizacijos reikšmes, o absčių ašyje nurodo koercinio elektrinio lauko dydį [18].

Keli autoriai pademonstravo, jog ne visi feroelektrikų tyrimų rezultatai yra reikšmingi. Tyrimams pasirinktas banano žievės gabalėlis padengiamas sidabro pasta, sudarant elektrodus.

Banano žievė yra nehomogeniška ir tiriant skirtingus jos sluoksnius galima stebėti skirtingas dielektrines savybes. Kambario temperatūroje atlikti dielektrinių parametrų (kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios bei menamosios dedamųjų ir laidumo) matavimai dažnio atžvilgiu. Banano žievė yra biologinė medžiaga, kuriai būdingas joninis laidumas dėl didelio vandens kiekio. Mažėjant dažniui, žievės dielektrinė skvarba smarkiai išauga (2.4 pav., a). Atsižvelgiant į medžiagos savybes, to priežastis gali būti krūvių kaupimasis prie elektrodų. Pasiekus tam tikrus dažnius, medžiagoje vyksta relaksacija, tai iliustruoja modos menamosios dielektrinės skvarbos dedamosios priklausomybėje (2.4 pav., b). Mažas laidumas žemų dažnių srityje (2.4 pav., c), kaip ir didelės dielektrinės skvarbos reikšmės rodo, jog krūvių judėjimas yra apribotas sandūrų su elektrodais, todėl tokiaime režime stebint krūvio tankio kitimo priklausomybę, joje atsispindės įsielektrinimo ir išsielektrinimo procesai. Šie efektai ir sukelia banano žievės netiesinį krūvio tankio pokyčio atsaką į elektrinį lauką [19]. Gaunama kilpa yra cigaro formos, be aiškių įsisotinimo sričių ir šie rezultatai neretai pateikiami kaip feroelektrinių savybių egzistavimo įrodymas (2.5 pav., a, b). Skirtumus aiškiai galima pastebėti nagrinėjant feroelektrinio $Ba_2NaNb_5O_{15}$ junginio histerezės kilpą (2.5 pav., c, d) [18].



2.5 pav. Banano žievės dielektrinių savybių tyrimas impedanso spektroskopija: a) dielektrinė skvarba, b) dielektriniai nuostoliai, c) laidumas [19]



2.6 pav. a) banano žievei būdinga histerezės kilpa; b) bananas; c) feroelektrinio $Ba_2NaNb_5O_{15}$ kristalas; d) $Ba_2NaNb_5O_{15}$ būdinga histerezės kilpa [18]

Histerezę primenančios kilpos gali pasireikšti ne tik biologiniuose dariniuose, bet beveik visuose struktūrose, kurios turi potencialinį barjerą, stabdantį laisvą krūvių judėjimą. Plonų dangų atveju, toks barjeras gali susidaryti dėl sluoksnio defektų – didelės gaudyklių koncentracijos sričių arba sandūrose su metaliniais elektrodais. Perovskitų oksidai dažniau yra laikomi medžiagomis su plačia draudžiamąja juosta nei idealiais dielektrikais, todėl skiriamąjį jų ir metalo paviršių galima laikyti Šotki kontaktų [20].

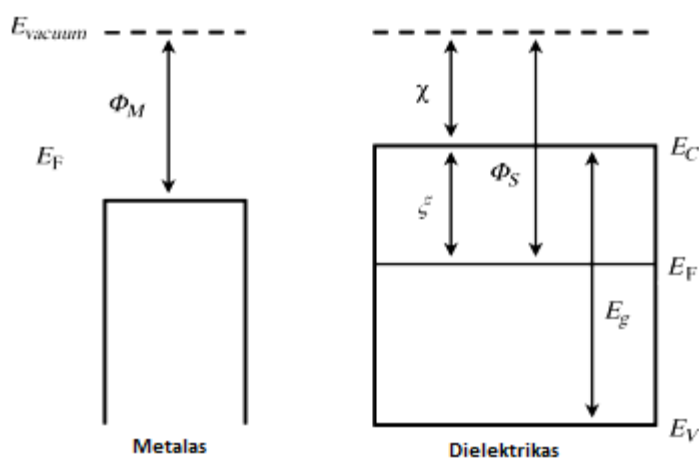
2.1.5 Laidumo mechanizmai plokščiojo kondensatoriaus struktūroje

Kristalinėse medžiagose elektronai yra išsidėstę tam tikruose energetiniuose lygmenyse, kurie skirstomi į juostas. Absoliutaus nulio temperatūroje ($T = 0K$) elektronai užpildo visus mažesnės už Fermi E_F energijos lygmenis. Tikimybė $f_n(E)$, kad tam tikras energijos lygmuo užpildytas šiuo atveju yra lygi vienai iš dviejų reikšmių:

$$f_n(E) = 1, \quad \text{kai } E < E_F, \quad (2.4)$$

$$f_n(E) = 0, \quad \text{kai } E > E_F. \quad (2.5)$$

Už nulį aukštesnėje temperatūroje $T > 0K$ elektronų pasiskirstymas sudėtingesnis ir aprašomas Fermi-Dirako skirstiniu [21].



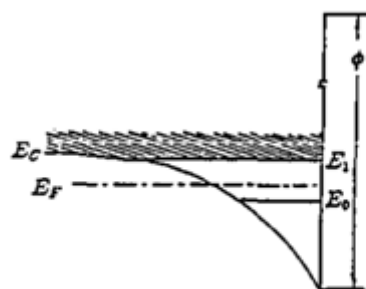
2.7 pav. Neutralaus metalo—dielektriko kontakto energijų diagrama [22]

Metaluose Fermi lygmuo yra laidumo juostoje, o Φ_M - energija reikalinga elektrono išlaisvinimui iš juostos į tuščią erdvę. Dielektrikuose ir puslaidininkiuose Fermi lygmuo užima vietą draustinėje juostoje. Tokių medžiagų išlaisvinimo darbas Φ_S atitinka elektronų giminingumo χ ir atstumo ζ tarp Fermi lygmens bei laidumo juostos sumą. Sukūrus metalo ir dielektriko kontaktą, kai pasiekama termodinaminė pusiausvyra, abiejų medžiagų Fermi lygmenys sutampa. Juostinė struktūra sąlyčio vietoje pakinta priklausomai nuo medžiagų darbo funkcijų skirtumo. Kai elektronų išlaisvinimo darbo funkcijos ekvivalenčios $\Phi_M = \Phi_S$, medžiagų sandūra yra neutrali. Tam, kad Fermi lygmenys būtų tapatūs dielektriko juostinė sistema neišsikreipia. Draustinės juostos plotis atitinka energiją, kuriuos reikia elektroniui judėti nuo metalo Fermi lygmens į dielektriko laidumo juostą:

$$\Phi = \Phi_M - \chi = \zeta . \quad (2.6)$$

Jeigu metalo išlaisvinimo darbas didesnis už dielektriko, kad Fermi lygmenys sutaptų energetinės juostos išlinksta į viršų. Dėl elektronų nutekėjimo į dielektriką prie medžiagų sandūros susidaro ištuštėjusi zona, o erdvinis krūvis tampa teigimas. Metale elektrinis neutralumas išsaugomas dėl elektronų sankaupos medžiagų sąlyčio srityje – toks kontaktas vadinamas blokavimo, nes krūvio judėjimą sąlygoja energetinio barjero Φ aukštis. Esant neutraliam ar blokavimo kontaktui srovės tekėjimas yra apribotas medžiagų sandūros ir dielektrike vyksta laisvai [22]. Tokio nuotėkio pavyzdys gali būti Šotki arba termojoninė emisija, kuri vyksta elektroniui įgavus pakankamai terminės energijos, kad įveiktų Φ_M pločio draustinės juostos barjerą [23]. Šiuo atveju taip pat galimas tuneliavimas, kai krūvis neturi pakankamai energijos peršokti sandūros potencialinį barjerą. Jam būtinas stiprus elektrinio lauko poveikis ($7,5 - 10 \text{ MV/cm}^{-1}$). Didžiausia elektronų tankis yra potencialinėje duobėje prie medžiagų sandūros paviršiaus. Dėl to sandūros energija yra kvantuota – E_0 lygmuo yra diskretus, o aukštesni energijų lygmenys persidengia. Šioje srityje medžiagos savybės išlieka tos pačios,

todėl elektronai tuneliuoja retai. Elektronai diskrečiame lygmenyje pasižymi vienodą energiją bei tuneliavimo tikimybe [24].



2.8 pav. Potencialinė duobė su kvantuotais energijos lygmenimis [25]

Dielektriko išlaisvinimo darbai esant didesniai nei metalo, juostinė struktūra nukrypsta žemyn. Elektronai juda iš metalo, kur susidaro nuskurdintas sluoksnis, į dielektriką. Krūvių judėjimas šia kryptimi vyksta tol, kol elektronai pasiskirsto beveik per visą dielektriko storį ir jų tankis žymiai viršija savąjį medžiagos krūvį. Per šį ominių kontaktą srovės tekėjimas vyksta tik medžiagos tūryje [22]. Pulo-Frenkelio emisija apima mechanizmą, kuris yra labai panašus į Šotki emisiją, todėl kartais vadinama vidine Šotki emisija. Termiškai sužadinti elektronai gali judėti per potencialinius barjerus į laidumo juostą dielektrikuose. Įvertinant potencialinio barjero aukštį, reikia atsižvelgti į veikiančias Kulonines jėgas, kurios jį sumažina. Tai padidina termiškai sužadintų elektronų judėjimą iš duobės į laidumo juostą dielektrikuose [26].

2.2. Feroelektrinės medžiagos

2.2.1. Feroelektrinių medžiagų formavimas

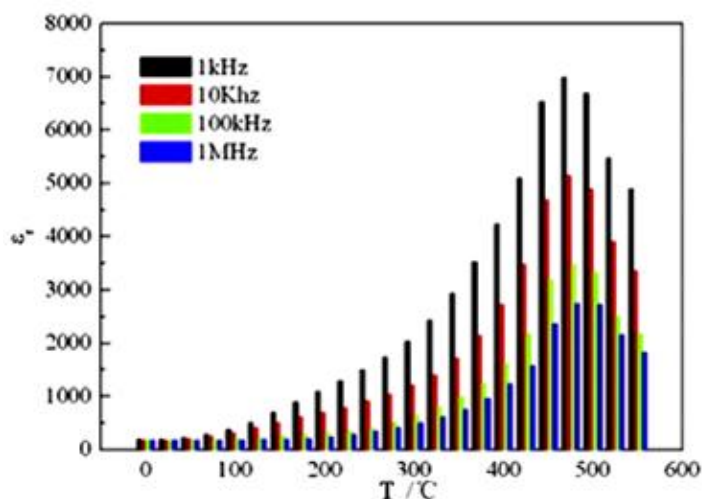
Perovskito struktūros dielektrikų gaminimui naudojami tiek fizikiniai, tiek cheminiai metodai. Vienas dažniausiai naudojamų fizikinių būdų feroelektrinėms dangoms gaminti yra nusodinimas iš garų fazės. Medžiagų garinimas ir nusodinimas vykdomas vakuume. Gryni cheminiai elementai ir nesudėtingi junginiai išgarinami bombarduojant energingais plazmos jonais, o norimos koncentracijos išgaunamos modeliuojant konkrečių medžiagų nusodinimo greičius. Toks metodas leidžia formuoti vientisą struktūrą arba dengti medžiagas sluoksnis po sluoksnio bei valdyti temperatūrą nusodinimo metu [27]. Fizikinis garų nusodinimas taip pat gali būti panaudotas dangų legiravimui. Tačiau dažniausiai perovskito struktūros formuojamos cheminiais metodais, iš dalies, todėl, kad galima išgauti įvairesnius darinius: plonus sluoksnius, miltelius, nanovamzdelius ir nanostruktūras. Vienas seniausių junginių gavimo būdų yra kietafazės reakcijos — oksidų, karbonatų ar druskų milteliai yra sumaišomi ir kaitinami aukštoje temperatūroje. Gaunamų junginių savybės smarkiai priklauso nuo gaminimo sąlygų, dėl kurių

susidaro tokie nepageidaujami reiškiniai kaip medžiagos poringumas ar papildoma fazė [28]. Centrifuginis dengimas naudojamas siekiant išgauti itin plonas dangas ir membranas. Didelio grynumo medžiagos yra tirpinamos tam tikruose tirpikliuose. Centrifugoje dideliu greičiu (apie 3500 apsisukimų per minutę) tirpalo sluoksniu padengiamas padėklas, o vėliau tirpiklis išgarinamas aukštoje temperatūroje [29].

2.2.2. Perovskito struktūros junginiai švino pagrindu

Švino cirkonato titanatas ($Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$) ir švino titanatas ($PbTiO_3$) yra perovskito kristalinės struktūros feroelektrinės keramikos. Abi medžiagos pritaikomos elektronikos komponentuose – feroelektrinėse atmintyse, kondensatoriuose, jutikliuose ir kituose elementuose, ne tik dėl būdingų feroelektrinių savybių, bet ir mechaninės deformacijos kaip atsako į elektrinį poveikį pasireiškimo, leidžiančio panaudoti šias keramikas kaip pjezoelektrikus.

Feroelektrinėmis, pjezoelektrinėmis ir piroelektrinėmis savybėmis pasižyminčiam švino titanatui (PT) būdinga didelė dielektrinės skvarbos reikšmė ir liktinė poliarizacija, kurią sukelia titano jono poslinkis deguonies atomų apribotoje gardelėje [30, 31]. Šiuo junginiu susidomėta ir dėl temperatūros intervalo, kuriame medžiagai būdingas feroelektriškumas, nes švino titanato Kiuri temperatūra yra pakankamai aukšta – $T_c = 490\text{ }^\circ\text{C}$ [32, 33]. Medžiagos feroelektrinės savybės taip pat smarkiai priklauso nuo kompozicijos bei struktūros, pageidaujamos elektrinės charakteristikos nėra itin stabilios – tai ypač pasireiškia stebint jų kitimą temperatūros atžvilgiu. Pavyzdžiui, santykinė dielektrinė švino titanato skvarba didėja, kylant temperatūrai, tačiau jos reikšmė ženkliai sumažėja pasiekus Kiuri tašką dėl susidarančių kristalinės fazės pokyčių (2.9 pav.) [34].



2.9 pav. Dielektrinės konstantos priklausomybė nuo temperatūros skirtingiems dažniams [34]

Švino titanato savybės gali būti modeliuojamos įterpiant metalų katijonus į junginį. Švino jonai pakeičiami kalcio dalelėmis, kurios yra to paties valentingumo, tačiau daug mažesnės, todėl tetragoninės gardelės parametras sumažėja. Toks junginio struktūros ir cheminės sudėties pokytis lemia žemesnę būdingą Kiuri temperatūrą ir mažesnę koercinio elektrinio lauko reikšmę, išlaikant dideles poliarizacijos vertes [31]. Dažnai į PT dangas įterpiamos akceptorinės priemaišos sukurti vakansijoms arba donorinės sukelti domenų sienelių pokyčius. Šie procesai taip pat leidžia modeliuoti dangos kietumą.

Švino titanato feroelektrinės savybės taip pat gerinamos titano jonus pakeičiant cirkoniu [32]. Švino cirkonato titanatas (PZT) pasižymi didele poliarizacijos reikšme, iš jo pagaminti elektroniniai komponentai lengvai integruojami į šiuo metu paplitusias silicio schemas. Plonų PZT dangų elektrinės savybės smarkiai priklauso nuo kristalografinės medžiagos fazės, todėl jų gamyba yra pakankamai sudėtinga [35]. Taip pat svarbus cirkonio ir titano santykis dangoje – esant tam tikroms konfigūracijoms gerėja medžiagos poliarizacijos savybės. Švino cirkonato titanato tūriniais regionams, kuriuose yra didesnis cirkonio kiekis būdinga romboedro gardelė, o tūryje, kuriame didesnis titano jonų tankis, dominuoja tetragoninė gardelė. Šių dviejų kristalografinių struktūrų sandūroje – morfotrofinėje fazių riboje, egzistuoja abiejų gardelių formų domenai [36]. Vėliau nustatyta, jog šioje riboje dėl švino jonų poslinkio gardelėje iš tikro susidaro feroelektrinė monoklininė kristalo fazė. Tokios fazės kristalinės gardelės parametrai yra atitinkami tetragoninei gardelei, tačiau jai būdingas romboedrinės gardelės erdvinis kampas – monoklininė fazė apjungia du skirtingų kristalografinių struktūrų regionus. Šios ribos egzistavimas medžiagoje yra laikomas didelės PZT būdingos didelės poliarizacijos vertės priežastimi [37].

Morfotrofinė fazių riba būdinga ir kietiesiems feroelektrinių medžiagų tirpalams. Pavyzdžiui, bismuto ferito ($BiFeO_3$, BFO) ir švino titanato kietojo tirpalo struktūroje monoklininė struktūra fazių riboje sudaro sąlygas medžiagos multiferiškumo pasireiškimui. Tūrio sritis, kurioje yra didesnis BFO junginio tankis, dominuoja monoklininė kristalinė gardelė, o jos plotis priklauso nuo oksido keramikų koncentracijų santykio junginyje [38]. Kambario temperatūroje vykstant domenų persiorientavimui ties fazių riba, keičiami trys tvarkos parametrai: antiferomanetiškumas romboedrinėje gardelėje, paramagnetizmas tetragoninėje struktūroje ir feroelektriškumas, būdingas abiem fazėms. BFO–PT keramika gali būti taikoma kaip dielektrikas dėl didelės liktinės poliarizacijos bei temperatūrinio stabilumo. Taip pat svarbios šio junginio multiferinės savybės, kuomet medžiagos dielektrinę būseną galima valdyti išoriniu magnetiniu lauku, o magnetines savybes – išoriniu elektriniu lauku [39].

2.2.3. Bešviniai feroelektrikai

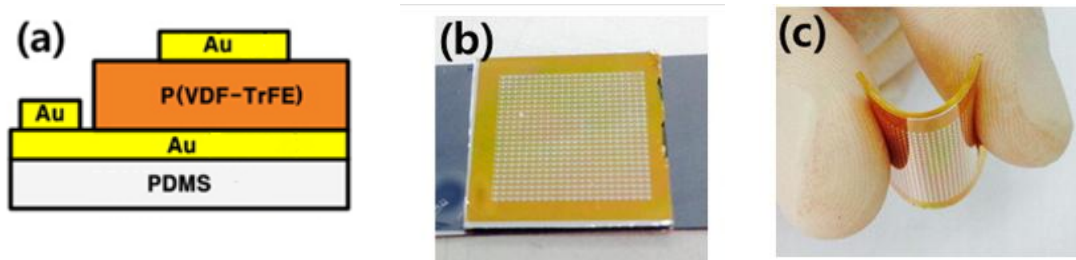
Švinas ir švino junginiai yra pakankamai nuodingos cheminės medžiagos. Didėjant aplinkosaugos reikalavimams, dažnas ar net nuolatinis kontaktas su jomis bei junginių patekimas į aplinką nėra pageidautinas. Todėl, nors ištirtos švino titanatų savybės rodo, kad tai yra vieni geriausių dielektrikų feroelektrinių ir pjezoelektrinių elementų pritaikymui, daug dėmesio pradėta skirti bešvinėms keramikoms [40]. Pakeičiant *A* ir *B* katijonus kitais cheminiais elementais sudaromi tokie titanatai kaip $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $FeTiO_3$ bei skirtingų klasių oksidai — tantalatai ($NaTaO_3$, $KTaO_3$), niobatai ($EuNbO_3$) ir kiti ($AgBiO_3$, $BiFeO_3$) [31, 41, 42]. Tiesa, dalis šių junginių yra sudaryto iš ilmenito kristalų, todėl norint išgauti perovskito struktūrą juos reikia paveikti dideliu slėgiu ir aukšta temperatūra [43]. Bario titanatas ($BaTiO_3$) yra vienas seniausiai tiriamų bešvinių perovskito struktūros oksidų. Kaip ir švino titanatas, jis pasižymi didele santykinės dielektrinės skvarbos reikšme bei mažais energijos nuostoliais, todėl yra patraukli medžiaga kondensatorių dielektriniamis sluoksniais [44].

Perovskito oksidai be švino skiriasi ne tik chemine sudėtimi, bet ir kristalinė struktūra. Tokių medžiagų kristalinę gardelę dažniausiai sudaro daugiau atomų, o jų perovskito struktūra yra sudėtingesnė, pavyzdžiui, *A* ir *B* katijonų vietas užimant keletui skirtingų atomų, tam tikrus junginius galima aprašyti $A(BB')O_3$ arba $AA'(BB')O_3$ formule [45]. BCZT ($Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$) junginys yra laikomas viena geriausių alternatyvų švino pagrindo keramikoms [46]. Jo pjezoelektrinės konstantos reikšmė beveik prilygsta PZT keramikai, kuri šiuo metu yra vienas dažniausiai naudojamų pjezoelektrikų. BCZT taip pat pasižymi pakankamai geromis feroelektrinėmis savybėmis — liktine poliarizacija ir aiškia įsisotinimo sritimi histerezės kilpose [47]. Bismuto sluoksnių struktūros feroelektrikai (BLSF) sulaukė dėmesio, dėl jų aukštos Kiuri temperatūros. Daug publikacijų yra skirta dvisluoksnių $SrBi_2Ta_2O_9$, $CaBi_2Nb_2O_9$, Bi_3NbTiO_9 ir $BaBi_2Nb_2O_9$ junginių aprašymui, tačiau Bi_3TaTiO_9 dar tiriamas siekiant perprasti šios medžiagos struktūrą ir savybių kilmę [48].

2.2.4 Organinės feroelektroninės medžiagos

Organinės medžiagos vis plačiau taikomos elektronikoje, iš dalies, todėl, kad jų gamyba yra pigi, o junginiai — nenuodingi. Ypač patrauklios savybės yra organinių medžiagų lankstumas ir optinis skaidrumas. Taip pat svarbu yra tai, kad šios medžiagos lengvai integruojamos į dabar įprastas metalo—oksido—puslaidininkio struktūras bei naujas organinio pagrindo mikroelektronikos technologijas [49]. Pritaikymui liekamųjų atmintinių gamyboje šiuo metu daugiausia dėmesio sulaukia PVDF-TrFE. Tai itin lankstus polimeras (2.10 pav.) su žema atkaitinimo temperatūra, kuri lengva apdoroti. PVDF-TrFE pasižymi didele liktinės

poliarizacijos reikšme ir trumpu perjungimo laiku bei yra stabilus aplinkos sąlygomis [50]. Žinoma, tiriant organinius feroelektrikus susiduriama su tokiomis problemomis kaip mažos poliarizacijos vertės, poliarizuotumas atsirandantis tik veikiant didelio stiprio elektrinio lauku, tačiau pademonstruota ir tai, kad kai kurių medžiagų savybės prilygsta jau gerai žinomiems ir plačiai naudojamiems perovskito oksidams [51, 52].



2.10 pav. a) organinio PVDF-TrFe kondensatoriaus schema; b) suformuotas kondensatorius; c) kondensatoriaus lankstumas [50]

2.3. Feroelektriniai prietaisai

2.3.1. Feroelektrinis kondensatorius

Perovskito struktūros dielektrikai, priklausomai nuo dominuojančių savybių, gali būti pritaikyti tokiuose įtaisuose kaip didelės dielektrinės skvarbos kondensatoriai, feroelektrinės atmintys, piroelektriniai jutikliai, pjezoelektriniai ir elektrostrikciniai keitikliai [53]. Dauguma efektų, kuriais pagrįsti minėtieji prietaisai, pasireiškia, kai dielektrikai yra sudaryti iš nanostruktūrų, todėl medžiagos dažniausiai tiriamos ir taikomos plonų dangų, miltelių, nanovazmelių ir kitų nanodarinių pavidalu. Tai yra dar vienas šių dielektrikų pranašumas, nes pageidaujama kuo mažesnių prietaisų matmenų.

Feroelektriniai elektronikos prietaisai yra sudaromi kondensatoriaus su plonu dielektriko sluoksniu pagrindu. Šie prietaisai yra integruojami į elektronines schemas kaip energijos kaupimo, srovės stiprio ar įtampos valdymo elementai. Pageidautinos jų charakteristikos yra didelė dielektrinės skvarbos reikšmė ir jos stabilumas temperatūros ir dažnio atžvilgiu, aukšta pramušimo įtampa, mažas dielektrinių nuostolių kampo tangentas bei silpnos nuotėkio srovės [54]. Pageidautina, kad histerezės kilpa būtų siaura, primenanti stačiakampį su S linkiu. Tokia kilpa parodo, kad nedidelis išorinio elektrinio lauko pokytis elemente gali sukelti smarkų srovės stiprio padidėjimą elemente, o nežymiai keičiant srovę, stipriai padidinama įtampa. Taigi, tam tikrame darbo režime feroelektrinis kondensatorius gali veikti kaip įtampos arba srovės keitiklis, kurio pranašumas yra mažos energijos sąnaudos atliekant keitimo funkciją [55].

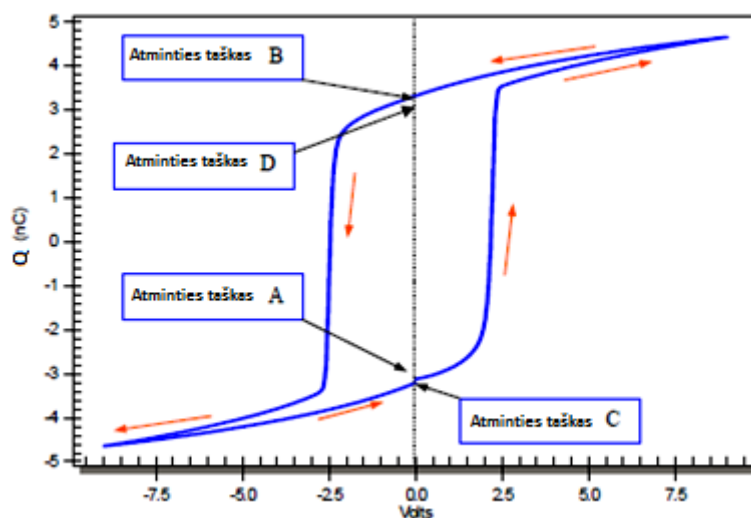
2.3.2. Feroelektriniai fotoelementai

Perovskito struktūros feroelektrikai pasižymi plačia draustine juosta bei, kaip minėta, yra dielektrikai. Saulės elementų, pagamintų iš puslaidininkių medžiagų, veikimas pagrįstas šviesos fotonų sužadintų krūvininkų judėjimų per draustinę juostą. Tačiau šių elementų efektyvumas yra ribotas, o medžiagos su tinkamu draustinės juostos pločiu ir jautrumu regimosios šviesos bangos ilgiams parinkimas taip pat yra pakankamai sudėtingas. Feroelektrikuose vykstančio fotovoltinio efekto mechanizmas dar nėra pilnai paaiškintas, tačiau jo priežastimi laikoma kristalinės gardelės asimetrija centro atžvilgiu [56]. Taikymui saulės elementų gamyboje, tiriami perovskito oksidai ir halidai, pageidautinomis savybėmis taip pat pasižymėjo multiferoinis BFO ir jo junginiai [57, 58].

2.3.3. Feroelektriniai atminties elementai

Feroelektrinis kondensatorius gali būti apibrėžtas kaip paraelektrinis (paraelektriko dipoliai išsidėstę netvarkingai, todėl jo poliarizacija lygi nuliui) kondensatorius su „atmintimi“. Sakoma, kad toks kondensatorius turi „atmintį“, dėl dviejų poliarizacijos būvių, kurie atitinką liktinę poliarizaciją prie nulinės įtampos. Paraelektrinis ir tiesinis kondensatoriai neveikiant įtampa grįžta į pradinę savo padėtį.

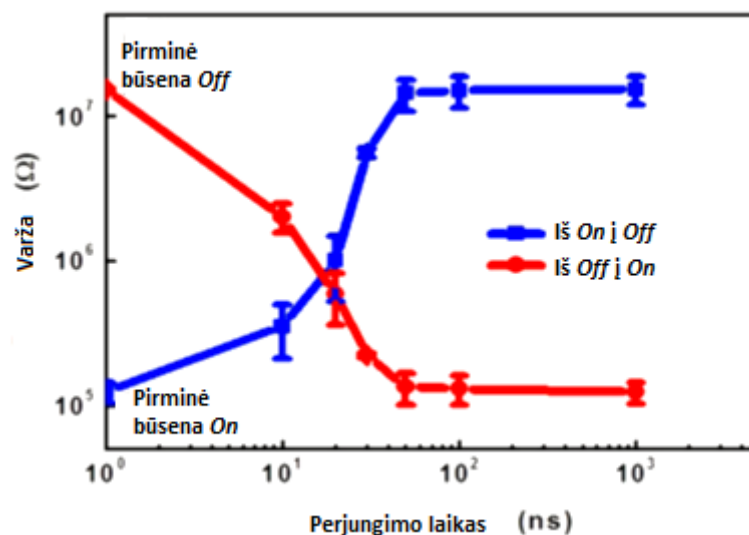
Feroelektrinio kondensatoriaus histerezės kilpa turi tris perėjimo taškus neveikiant išoriniams laukui, o poliarizacija šiais atvejais nelygi nuliui (2.11 pav.). „Atminties“ taškas *A* yra pradinis: kadangi prietaisui būdinga liktinė poliarizacija, reikia atsižvelgti į tai, kas su juo atsitiko prieš šį bandymą tam, kad tinkamai interpretuoti, ką pavyzdys darys per šį testą. Histerezės kilpos visada juda prieš laikrodžio rodyklę (oranžinės rodyklės). Antrasis atminties taškas *B* taip pat atitinka kondensatorius būvi, kai įtampa 0V. Prieš tai pasiekus soties poliarizacija, mažėjant įtampai, atitinkamai kinta ir krūvis, tačiau kondensatorius visiškai neiškraunamas. Galinis taškas *C* nesutampa su pradiniu *A* tašku, paliekant spragą kilpoje. Atotrūkį sukelia laikinai užsilikęs krūvis, tačiau jis išsiskirsto toli per kelias sekundes ir dar kartą pamatavus kondensatorių vėl randama, kad kilpa prasideda *A* taške [59].



2.11 pav. Feroelektrinio kondensatoriaus histerezės kilpa [59]

Struktūroje elektrodas—feroelektrikas—elektrodas, kur feroelektriko sluoksnis yra itin plonas, galima stebėti tuneliavimo reiškinį. Feroelektrinių savybių pasireiškimą medžiagoje riboja kritinis storis h_c , žemiau kurio savaiminė poliarizacija nebepasireiškia [60]. Kritinis storis gali būti nustatytas naudojant keletą skirtingų matematinių modelių ar matavimo metodų [61, 62, 63]. Štai $Pt/PbTiO_3/Pt$ (Pt — platina) sistemai užaugintai ant $SrTiO_3$ padėklo feroelektriko apskaičiuota — sluoksnis turi būti ne plonesnis nei 1,6 nm [64]. Daugelyje perovskito struktūros oksidų feroelektriškumas dar pasireiškia kelių elementariųjų narvelių storio struktūrose (vos didesnio už vieną nanometrą storio dangose), o tam tikroms organinėms medžiagoms užtenka kelių monosluoksnių [60, 65].

Feroelektrinėje tunelinėje sandūroje elektrinė varža stipriai priklauso nuo poliarizacijos orientacijos. Kai sluoksnis pakankamai plonas elektronai gali tuneliuoti per feroelektrinį barjerą. Pakeitus poliarizacijos kryptį, pakeičiamas ir vidinio potencialo profilis, taip sukeliant tuneliavimo elektrinės varžos efektą (TER — tunnelling electro—resistance) [66]. Stiprus TER efektas stebėtas $BaTiO_3$ ir PZT tuneliniuose barjeruose. Tuneliavimo pralaidumas priklauso nuo barjero pločio ir aukščio, o šiems atitinkamai įtaką daro medžiaga iš kurios pagaminti elektrodai. Kai poliarizacija yra teigiama, prietaiso *ON* būseną pasiekama siauresniu barjerų, o įgauti neigiamą poliarizaciją ir „įjungti“ būseną *OFF* barjeras turi būti platesnis (2.12 pav.) (poliarizacijos krypčių pasirinkimas nėra reikšmingas mechanizmo aiškinimui) [67].



2.12 pav. Varžos priklausomybė nuo perjungimo laiko, keičiant poliarizacijos kryptį; 10^0 ns laikotarpiu taškai atidėti y ašyje atitinka pradines elemento padėtis [67]

Feroelektriniai lauko tranzistoriai taip pat išlaiko „atmintį“. Įprasto tranzistoriaus struktūroje užtūros elemento dielektrinis sluoksnis pakeičiamas feroelektriku. Poliarizacijos perjungimas feroelektriniame sluoksnyje pakeičia ištakos—santakos kanalo varžą, kuria nusakoma atminties būseną „0“ arba „1“ [68].



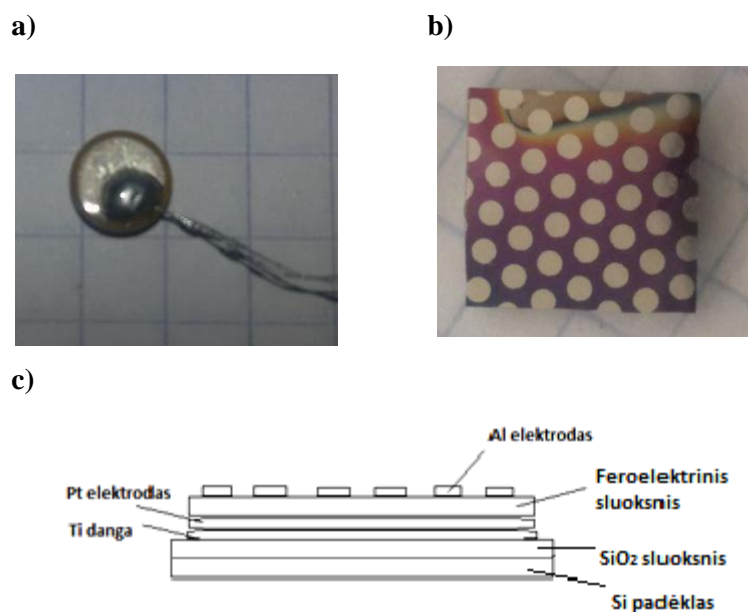
2.13 pav. Feroelektrinio tranzistoriaus schema [68]

Tokie feroelektriniai elementai jungiami į sudėtingesnes atmintines matricas, kurios yra naudojamos kaip liekamosios atmintinės. Matricoje kiekvienas elementas atitinka bitą. Atmintinėje sudarytoje vien iš feroelektrinių kondensatorių atsiranda kryžminio ryšio problema — paveikus vieną kondensatorių, neišvengiamai daroma įtaka kitam elementui. Tuomet atmintinės architektūra keičiama tarp kondensatorių integruojant tranzistorius. Vieno tranzistoriaus ir vieno kondensatoriaus elementas pažymi didesniu integravimo tankiu, tačiau dažnai genda. Dvi kondensatoriaus ir tranzistoriaus poros — viena pora naudojami įrašymui, o kita veikia kaip etalonas, veikia stabiliau, tačiau integracijos tankis sumažėja. Liekamosios atmintinės gali būti gaminamos iš feroelektrinių lauko tranzistorių, kurie yra pranašesni už kondensatorius dėl matmenų geometrijos. Tačiau tokios atmintinės dar nėra prieinamos komerciškai, dėl tokių problemų, kaip trumpas išlaikymo laikas [69].

3. TYRIMO METODAI

3.1. Bandiniai

Plonos dielektrinės dangos buvo užneštos ant silicio padėklo reaktyvaus magnetroninio dulkinimo būdu deguonies aplinkoje. Prieš užnešant platinos elektrodą, ant silicio padėklo terminio oksidavimo metodu buvo užauginta SiO₂ danga. Jos adhezinėms savybėms pagerinti, sukurtas titano pasluoksnis ant kurio magnetroninio dulkinimu suformuotas platinos elektrodas. Formuojamos feroelektrinės dangos yra ne storesnės nei vienas mikrometras. Ant viršaus uždėjus 0,15 mm skersmens išpjautų apskritimų matricą, užnešami aliuminio elektrodai. Taip sukurama plokščiojo kondensatoriaus struktūra. Tiriamus bandinius formavo fizikos katedros vykdomo projekto „Feroelektrinių plonų sluoksnių, taikomų naujos kartos atminties elementuose, technologijų vystymas“ dalyviai [70]. Papildomi tyrimai atlikti naudojant komerciškai gaminamą PZT tūrinį elementą (3.1 pav., a). Elementas yra 0,1 cm storio, o elektrodų paviršiaus plotas 0,23 cm².

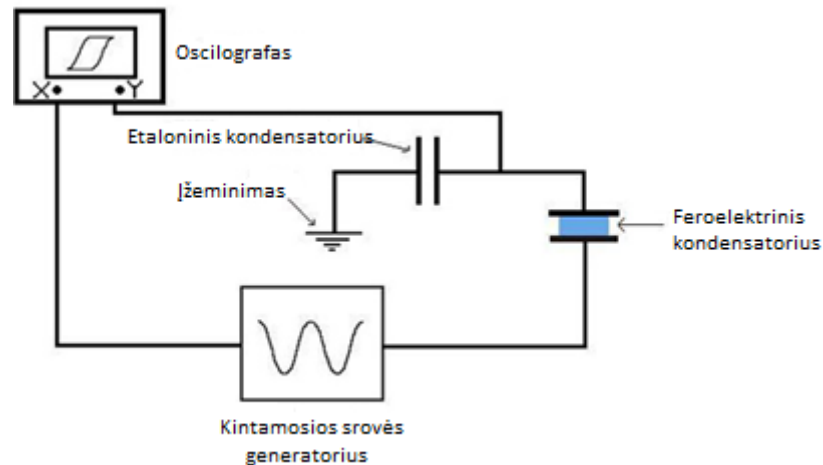


3.1 pav. a) PZT tūrinis elementas; b) feroelektrinis bandinys; c) feroelektrinių kondensatorių struktūros schema

3.2. Sawyer – Tower elektrinis tiltelis

Sawyer – Tower elektrinis tiltelis yra naudojamas feroelektrinių medžiagų persijungimo mechanizmo tyrinėjimui. 1930 m. juo buvo tirta Rošelio druskai būdinga poliarizacijos kaita. Elementarią tiltelio schemą sudaro kintamos srovės generatorius, oscilografas duomenų registravimui, etaloninis kondensatorius ir tiriamas kondensatorius [71]. Matavimams naudotas

Protek 9205C signalo generatorius, dirbantis 0,02 Hz ~ 2 MHz dažnių srityje. Generuojamo sinusoidės formos signalo triukšmo lygis ± 3 dB ~ 2 MHz, signalo iškraipymas – 2% darbinėje 10 Hz ~100 kHz dažnių srityje [72]. Histerezės kilpos matavimo duomenys stebėti ir įrašyti naudojantis *RIGOL DS1002CA* skaitmeniniu oscilografu. Dviem 100 MHz dažnių juostos pločio analoginiais kanalais registruoti įtamos duomenys 1 mV ~ 10 V intervale [73].



3.2 pav. Sawyer–Tower tiltelio schema [74]

Tiltelyje generuojama kintamosios srovės įtampa U_x veikia nuosekliai sujungtus tiriamą bandinį ir pasirinktos 0,15 μF talpos etaloninį kondensatorių. Etaloninio kondensatoriaus talpa turi būti didelė palyginus su tiriamo kondensatoriaus efektyviaja talpa, tuomet jo reaktyvioji varža bus labai maža ir visa generuojama įtampa tenka bandiniui. Išpildžius šią sąlygą, horizontalioje oscilografo ašyje registruojamas bandinį poliarizuojantis elektrinis laukas gali būti išreiškiamas:

$$E = \frac{U_x}{d}, \quad (3.3)$$

čia d – dielektrinio sluoksnio storis m .

Vertikaloje ašyje užfiksuota įtampa U_y atitinka elektrinės slinkties vektorių:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (3.4)$$

Daugumai feroelektrinių medžiagų pirmasis lygties dėmuo yra nykstamai mažas, todėl elektrinė slinktis prilyginama poliarizacijai $D \approx P$. Etaloniniam kondensatoriui ir tiriam bandiniui tiltelyje tenka toks pat krūvis, taigi, žinant pastarojo talpą C_0 ir jį veikiančią įtampą U_y , galima apskaičiuoti krūvį bandinyje:

$$q = C_0 U_y. \quad (3.5)$$

Tiriamąjį kondensatoriaus krūvis lygus jo elektrodo paviršiaus ploto S ir poliarizacijos P dydžio sandaugai:

$$q = SP. \quad (3.6)$$

Iš šių dviejų lygčių išreiškiama išmatuota poliarizacijos reikšmė [75]:

$$P = \frac{C_0 U_y}{S}. \quad (3.7)$$

Pasirinkus tam tikrą pikselį iš aliuminio elektrodų tinklelio, ant jo nuleidžiamas zondas ir plokščiasis kondensatorius sujungiamas su grandine. Vienai dangai atliekami kelių pikselių matavimai užfiksuojant histerezės kilpa, stebimas kilpos kitimas didinant įtampą, keičiant dažnį ar kitus įtaką darančius parametrus. Jei bandomiems kondensatoriams yra būdingi dielektriniai nuostoliai, juose teka laidumo srovė, sudaranti elipsės formos krūvio komponentą, kurio superpozicija su medžiagos poliarizacijos histerezės kilpa pastarąją iškraipo. Užregistruotus kilpos matavimo duomenis galima ištaisyti iš jų atėmus tinkamos formos ir orientacijos elipsės koordinates [76].

Kai žinomos medžiagos poliarizacijos ir ją kuriančio elektrinio lauko stiprio reikšmės, panaudojus 3.1 ir 3.2 formules, galima apskaičiuoti dielektriniam sluoksniui būdingą santykinę dielektrinę skvarbą:

$$\varepsilon_r = \frac{P}{\varepsilon_0 E} + 1. \quad (3.8)$$

Pagrindinis *Sawyer – Tower* tilteliu atliekamų matavimų trūkumas – feroelektrinio kondensatoriaus periodišką įkrovimą ir iškrovimą matavimo metu. Didėjant persijungimo ciklo skaičiui, liktinė poliarizacija mažėja. Atsirandant darbiniam nuovargiui, stebima histerezės kilpa keičia formą arba medžiagoje gali įvykti pramušimas. Dėl šios priežasties tiltelis yra netinkama tyrinėti medžiagos darbinės savybės – tam reikalingos modifikacijos [77].

3.3. Kompleksinė varža kintamosios srovės grandinėje

Kintamosios srovės grandinėje elementams būdinga kompleksinė varža – impedansas, sukurianti pasipriešinimą tekančiai elektros srovei. Impedansas, skirtingai nei varža pastoviosios srovės grandinėje, turi ne tik skaitinę reikšmę, bet ir fazę. Impedanso modulis Z nusako santykį tarp kintamos įtampos ir srovės amplitudžių, o fazė – įtampos ir srovės fazių skirtumą. Kintamosios srovės grandinėje galioja Ohmo dėsnis, tačiau lygybei išreikšti naudojamos efektinės srovės I ir įtampos U vertės [78]:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \phi)}} = Z_0 e^{j\phi}, \quad (3.9)$$

čia Z_0 , V_0 ir I_0 – varžos, įtampos ir stovės amplitudės, ω – srovės kampinis dažnis rad/s, t – laikas s, o ϕ – įtampos ir srovės fazių skirtumas radianais. Taip gaunama kompleksinės varžos polinė išraiška.

Impedansas yra kompleksinis skaičius, tačiau turi tokius pačius vienetus kaip ir varža (omus), o Dekarto koordinatų sistemoje išreiškiamas:

$$Z = R + jX . \quad (3.10)$$

Realioji kompleksinės varžos dalis nusako aktyviają varžą R , atsirandančia dėl laisvųjų krūvininkų sąveikos su laidininko atomais. Aktyviosios varžos dydis priklauso nuo medžiagos, iš kurios sudarytas elektrinis elementas, savitosios varžos ir jo geometrinių parametrų.

Menamoji impedanso dalis (j – menamasis vienetas) atitinka reaktyviają varžą X , kuri nusako pasipriešinimą srovės pokyčiui, sukeltą elektrinių ar magnetinių laukų grandinės elemente. Reaktyviosios varžos prigimtis ir išraiška priklauso nuo elektrinė grandinę sudarančių elementų. Į kintamosios srovės grandinę įjungtas kondensatorius pastoviai įsikrauna ir išsikrauna įtampos svyravimo dažniu. Įkrovimo ar iškrovos metu srovės tekėjimą veikia vidinė kondensatoriaus talpinė varža X_c . Talpinė varža yra atvirkščiai proporcinga kampiniam dažniui [79]:

$$X_c = \frac{1}{\omega C} . \quad (3.11)$$

Kitaip nei aktyvioji, kondensatoriaus varža kinta priklausomai nuo svyravimų dažnio. Pavyzdžiui, didėjant dažniui, talpinė varža mažėja – kondensatoriaus elektrodais prateka didesnis krūvio tankis, todėl didėja srovės amplitudė.

Grandinės elemente kintamosios srovės kuriamas elektromagnetinis laukas indukuoja srovę, kuri kinta būdingu įtampos svyravimo dažniu, tačiau pasižymi 90° fazės poslinkiu – indukuojama srovė „atsilieka“ nuo įtampos. Kai žinoma elementui tenkanti įtampa V_L ir indukuojama srovė I_L , induktyvioji varža išreiškiama:

$$X_L = \frac{V_L}{I_L} = \omega L , \quad (3.12)$$

čia L – elemento indukcija H. Induktyvioji varža tiesiogiai priklauso nuo įtampos svyravimo dažnio. Dažniui artėjant į begalybę, proporcingai didėja ir induktyvioji varža, dažniui artėjant į nulį, šis kompleksinės varžos komponentas mažėja, o tekant nuolatiniai srovei – išnyksta.

Aprašant reaktyviają varžą, talpinė kondensatoriaus varža išreiškiama kaip menamoji dalis su minuso ženklu:

$$X = X_L - X_C . \quad (3.13)$$

Iš šio lygties seka, kad, esant didesnei už nulį reaktyviosios varžos reikšmei, dominuoja induktyvioji varža. Talpinė varža yra reikšminga, kai reaktyvioji – neigiama. Kai reaktyvioji varža lygi nuliui, grandinėje egzistuoja tik aktyvioji varža [80].

3.4. Elektrinių parametrų matavimai

Elektrinių parametrų matavimas buvo atliekamas universaliu RLC kintamos srovės tilteliu *E7-12*. Skaitmeninio matavimo metu 1 MHz dažniu registruojama talpa, laidumas bei dielektrinių nuostolių tangentas. Parametro matavimo trukmė – 0,15 ~ 0,5 sekundės. Matavimų paklaidų ribinės vertės: talpai, laidumui, varžai – 0,3 %; induktyvumas – 0,4 %. RLC matuoklis *E7-12* gali būti naudojamas matuoti įvairios radiotechnikos – rezistorių, kondensatorių bei puslaidininkių, elektrines charakteristikas. Įrenginys užtikrina signalą su žemu triukšmo lygiu ir galimybę pereiti prie nuolatinės įtampos ar srovės [81].

Išmatavus kelis pikselius, išvestas rezultatų vidurkis naudojamas apibūdinti dangos elektrinius parametrus. Pramušimo įtampa matuota prijungus papildomą įtampos keitiklį. Išmatuota plokščiojo kondensatoriaus talpa gali būti aprašoma tokia matematine išraiška:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}, \quad (3.14)$$

čia S – elektrodo plotas (0,0176 cm²), o d – dielektrinio sluoksnio storis (1 μm). Panaudojus atliktus talpos matavimų rezultatus, galima įvertinti santykinę dielektrinę skvarbą:

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}. \quad (3.15)$$

3.1 lentelė. *E7-12* tiltelių tiriamų parametrų matavimo ribos [81].

Parametras	Matavimo ribos
Talpa C	± (0,001 nF ~ 100 nF)
Induktyvumas L	± (10 pH – 1 mH)
Laidis G	0,001 μS – 1 S
Varža R	0,1 mΩ – 10 kΩ
Dielektrinių nuostolių tangentas tgδ	1·10 ⁻⁴ – 1

3.5. Impedanso spektroskopija

Impedanso spektroskopija, dar vadinama dielektrine spektroskopija, yra tiriamos medžiagų dielektrinių ir elektrinių savybių priklausomybės nuo dažnio. Spektroskopija pagrįsta elektrinių dipolių momento ir krūvių sąveikos su elektriniu lauku principu [82]. Tiriamai medžiagai reaguojant į ją veikiantį kintamąjį elektrinį lauką, gali vyrauti keletas skirtingų poliarizacijos mechanizmų. Žemų dažnių srityje vyksta dipolių poliarizacija, joninė poliarizacija dominuoja

nedideliame mikrobangų ir infraraudonųjų bangų intervale. Plačiajuostėje dažnių srityje poliarizacijos mechanizmų dispersija sukuria tiriamos medžiagos dielektrinį spektrą. Kadangi bet kokioms fizikinėms – cheminėms sistemoms (elektrolitai, kuro celės, keti kūnai, biologiniai audiniai) būdingas energijos saugojimas ir sklaida, šių reiškinių medžiagose tyrimams galima taikyti dielektrinės spektroskopijos metodą. Dėl besiplečiančios taikymo srities, metodas tampa vis populiarese priemone tyrimams atlikti.

Matavimai atlikti *Wayne Kerr 6500B* impedanso analizatoriumi, intervale nuo 20 Hz iki 120 MHz, žingsniu, mažesniu nei 1MHz. Dažnio reikšmės tikslumas $\pm 0,005\%$. Prietaisu galima tirti visus kompleksinės varžos parametrus, talpą, kokybės faktorių, fazės kampą $\pm 0,05\%$ tikslumu, dielektrinius nuostolius 0,0005% tikslumu [83].

Pagrindinis dielektrinės spektroskopijos būdu tiriamas parametras yra kompleksinė dielektrinė skvarba. Kintančiame elektriniame lauke vykstant poliarizacijai, ne visi dipoliai spėja persiorientuoti, todėl dielektrinės skvarbos išraiškoje atsiranda menamasis narys:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (3.16)$$

kur i yra menamasis vienetas, ε' – realioji dielektrinės skvarbos dalis, atitinkanti medžiagai būdingą kintamojo elektrinio lauko perduodamos energijos kaupimą, o ε'' – menamoji, apibūdinanti energijos nuostolius medžiagoje, atsirandančius dėl dipolių persiorientavimo. Dažniau naudojamos santykinės dielektrinės skvarbos išraiška [84]:

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon_0} - \frac{i\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0}. \quad (3.17)$$

Realioji dielektrinės skvarbos dalis yra dielektrinė konstanta, o menamoji – dielektriniai nuostoliai. Šių dydžių santykis, vadinamas dielektrinių nuostolių kampo tangentu, galioja dielektrinėms medžiagoms, kai menamoji dalis yra daug didesnė už nulį, tačiau žymiai mažesnė už realiąją dalį.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (3.18)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega CR} \quad (3.19)$$

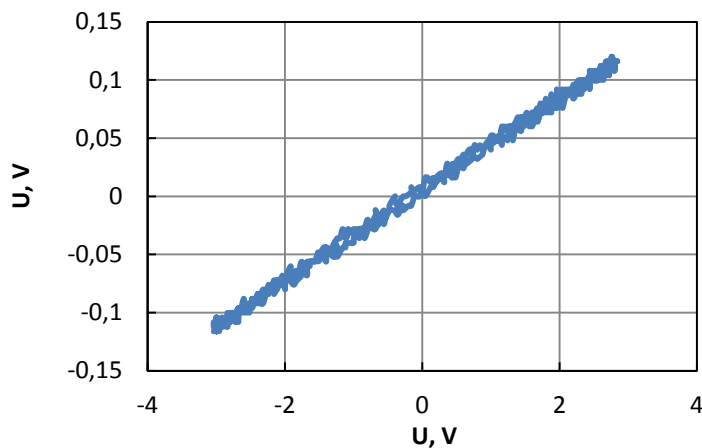
Dielektrinė skvarba ir dielektrinių nuostolių kampo tangentas yra nuo dažnio priklausomos funkcijos [85]. Matavimas daug įtakos turi medžiagos homogeniškumas, anizotropiškumas bei aplinkos sąlygos – temperatūra ir slėgis. Atliekant bet kokio bandinio dielektrinę spektroskopiją, į matavimo tiltelį jis įterpiamas kaip dielektrinis sluoksnis tarp kondensatoriaus elektrodų. Šiuo atveju bandiniai jau buvo suformuoti kaip plokštieji kondensatoriai. Naudojant lygiagrečių elektrodų kondensatoriaus metodą, laikoma, kad tiriamasis elementas yra idealus kondensatorius.

4. REZULTATAI

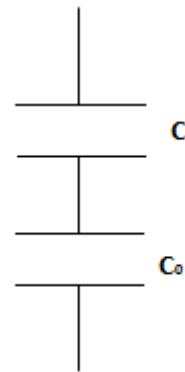
4.1. Netiesinių neferoelektrinių elementų įelektrinimo tyrimai

Oscilografu stebėtas netiesinių elementų įelektrinimas *Sawyer–Tower* tiltelyje. Horizontalioje ašyje pateikta kintamosios įtampos reikšmė (proporcinga elektrinio lauko stipriui) sukianti krūvio tankio pokytį – poliarizaciją, kurią atitinka įtampos, pavaizduotos vertikalioje ašyje, reikšmės. Tirto žėrutinio 5600 pF talpos kondensatoriaus krūvio tankio pokytis yra tiesinis (4.1 pav., a). Toks įelektrinimo profilis yra būdingas idealiam kondensatoriui. Prie tiriamo kondensatoriaus lygiagrečiai prijungus 2 MΩ varžą, stebima įelektrinimo kilpa (4.1 pav., b). Dėl papildomos varžos „polarizacijos“ atsakas tampa netiesinis – krūvio tankis kinta atsilikdamas nuo įtampos. Taigi varžos elementas būdingas kondensatoriui, gali iškreipti rezultatus tiriant feroelektrinių medžiagų histerezę.

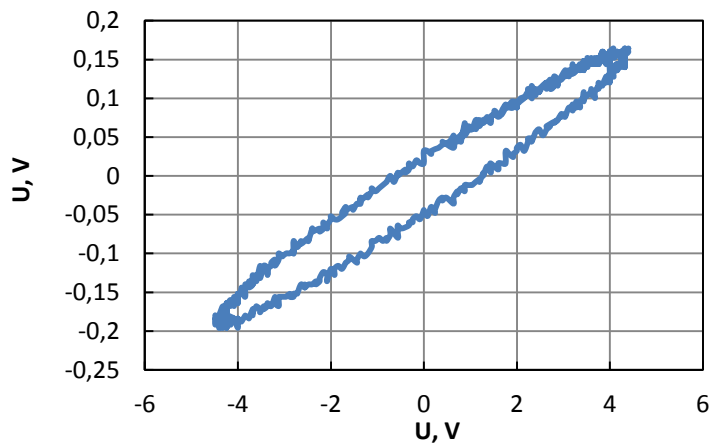
a)



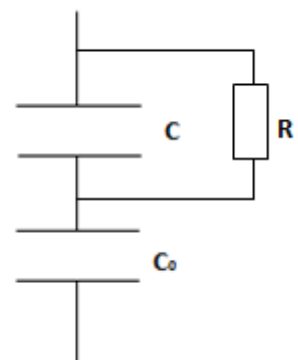
b)



c)

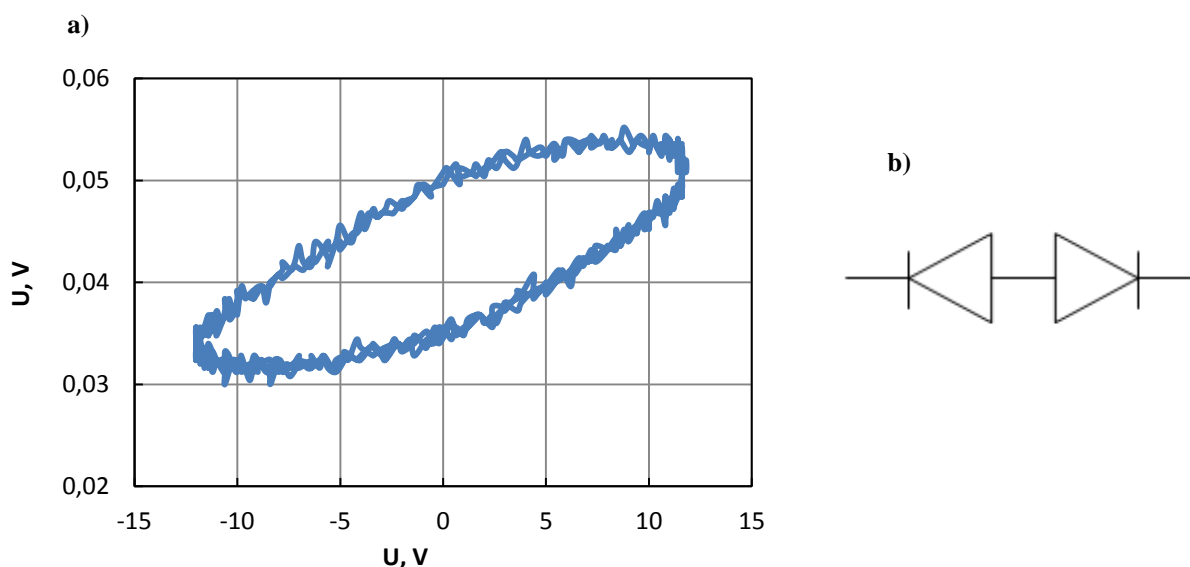


d)



4.1 pav. a) kondensatoriaus įelektrinimas; b) kondensatoriaus ekvivalentinė schema; c) kondensatoriaus su lygiagrečiai prijungta varža įelektrinimo kilpa; d) kondensatoriaus su lygiagrečiai prijungta R varža ekvivalentinė schema

Netiesinių elementų įsisotinimo kilpos gali įgauti histerezei artimą formą. Deja, histerezės kilpa ne visada yra feroelektrinių savybių požymis ir tai puikiai iliustruoja dviejų tiesiogiai sujungtų diodų atvejis (4.2 pav., b). Diodai sujungti taip, kad praleistų srovę į skirtingas puses. Todėl „atsidarius“ vienam diodui stebimas įtampos kitimas (4.2 pav., a), kol pradeda veikti kitas diodas, taip sukuriant poliarizacijos persijungimo efektą. Skirtingai nei įsisotinimo kilpoje, kuri gaunama dėl varžos poveikio, diodų įelektrinimo kilpoje galima stebėti nežymias įsisotinimo sritis. Puslaidininkių diodų elementai gali susidaryti feroelektrinio sluoksnio ir elektrodų sandūrose ir, kaip pademonstruota, gali būti histerezės kilpos priežastimi netiesiniame kondensatoriuje.

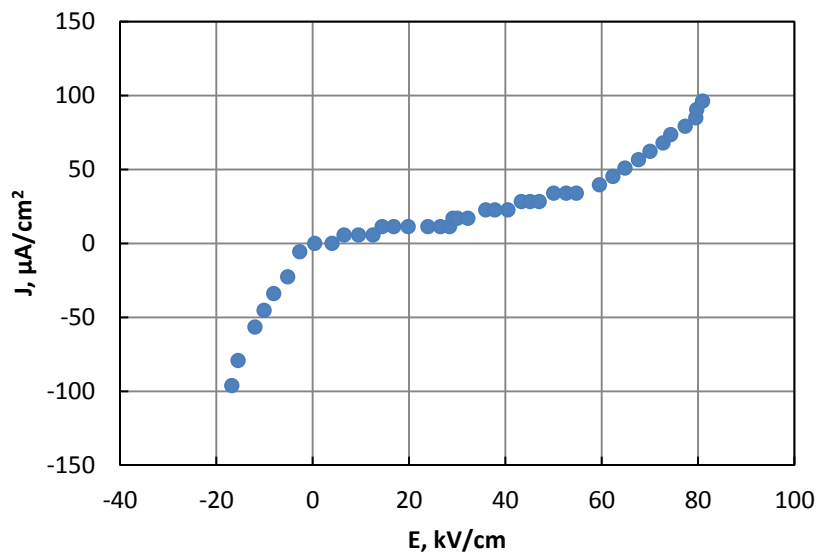


4.2 pav. a) nuosekliai sujungtų diodų įelektrinimo kilpa; b) nuosekliai sujungtų diodų ekvivalentinė schema

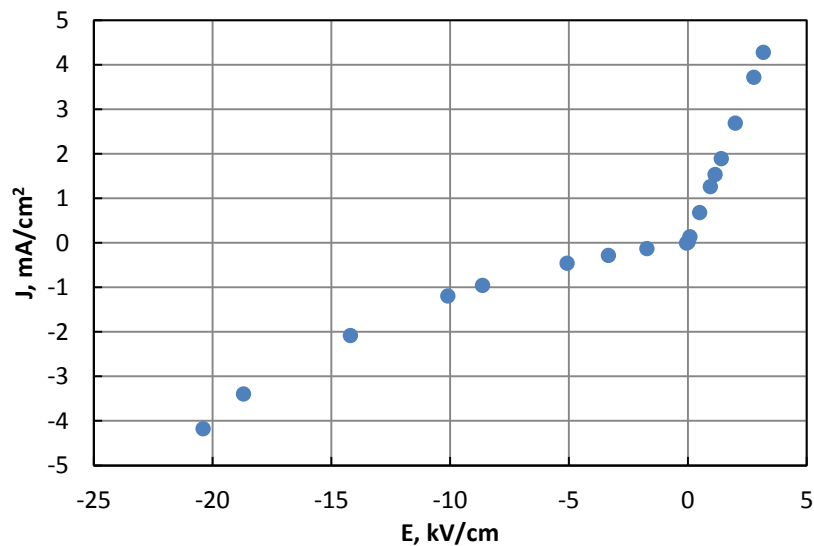
4.2. Voltamperinės charakteristikos

PZT, PT ir BFO dangų voltamperinės charakteristikos matuotos bandinį į grandinę įjungus tiesiogiai ir atvirkščiai (kryptys pasirinktos atsitiktinai). Visoms dangoms būdingas netiesinis profilis, panašus į puslaidininkių voltamperines charakteristikas. Netiesinės voltamperinės charakteristikos yra asimetriškos nulinio elektros lauko stiprio atžvilgiu. Kadangi tai atsispindi visose charakteristikose, numanoma, kad asimetriškumą nulemia ne tik feroelektrinio sluoksnio savybės, bet ir kondensatoriui pasirinkti skirtingų medžiagų elektrodai. Šiose feroelektrinio sluoksnio ir metalų elektrodų sandūrose gali susidaryti puslaidininkio struktūra, kurios draustinės juostos plotį nulemtų elektrodai pasirinkta medžiaga. Voltamperinių charakteristikų panašumas į puslaidininkiams būdingas srovės priklausomybes nuo įtampos gali reikšti, kad feroelektriniame kondensatoriuje susidaro nuotėkio srovės.

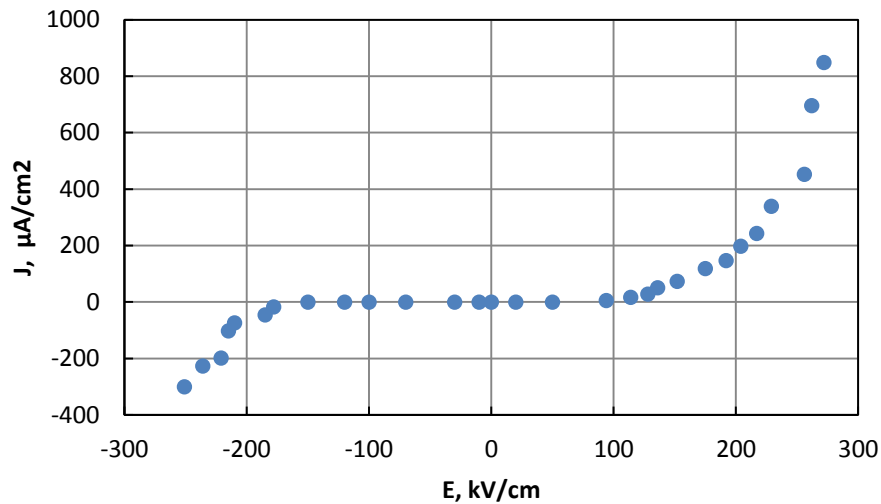
Prasčiausias dielektrines savybes demonstruoja PT ir BFO medžiagos voltamperinės charakteristikos (4.3 pav., 4.4 pav.). BFO Abiejų medžiagų atveju srovės tankis nuolatosis kinta didinant elektrinio lauko stiprį. Geriausiomis dielektrinėmis savybėmis pasižymi PZT sluoksnis: nuo -150 kV/cm iki 100 kV/cm srovės tankio reikšmė yra artima nuliui. Už šio intervalo ribų srovės tankio reikšmės staiga padidėja. Voltamperinės charakteristikos profilis (4.14 pav.) yra vienodas teigiamai ir neigiamai matavimo sričiai.



4.3 pav. PT dangos voltamperinė charakteristika



4.4 pav. BFO dangos voltamperinė charakteristika

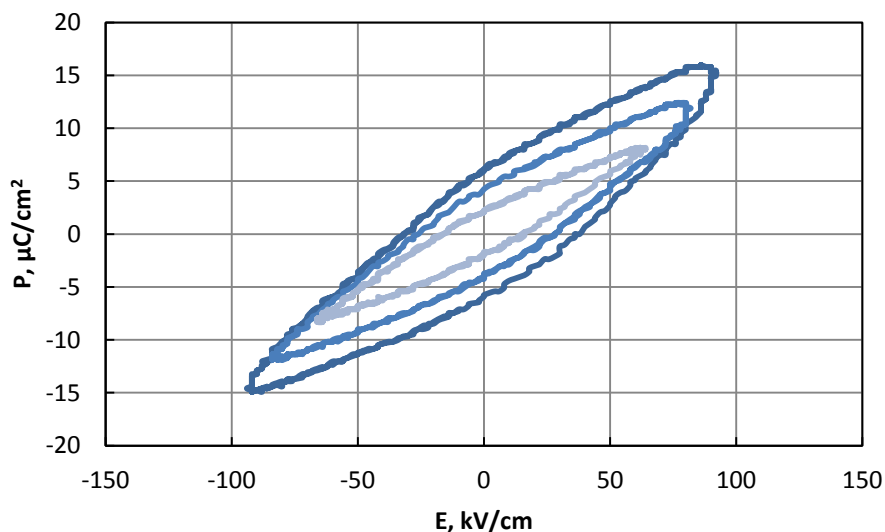


4.5 pav. PZT dangos voltamperinė charakteristika

4.3. Histerezės matavimai

4.3.1 Feroelektrinių dangų histerezės kilpos

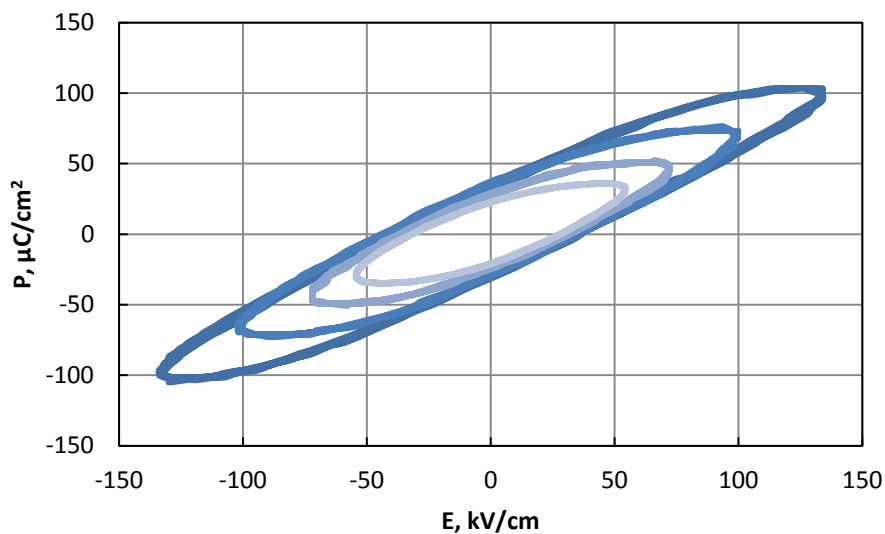
Stebėtos skirtingoms feroelektrinėms medžiagoms bei PZT tūriniam elementui būdingos histerezės kilpos ir jų formos kitimas didinant elektrinio lauko stiprį. Nors PT mėginiuose pasireiškė histerezė, kilpose nėra išreikštos įsisotinimo sritys (4.6 pav.). Dėl mažos pramušimo įtampos, buvo sudėtinga užfiksuoti PT sluoksniams būdingą histerezės kilpą, nepramušus medžiagos. Tai galėjo būti priežastis, kodėl nepasiekta įtampa prie kurios vyksta įsisotinimas. PT sluoksnis įgavo $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ didžiausią poliarizacijos reikšmę, jį paveikus $89 \text{ kV}/\text{cm}$ elektrinio lauko stipriu. Neveikiant elektriniam lauku, liktinės poliarizacijos reikšmė lygi $6,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.



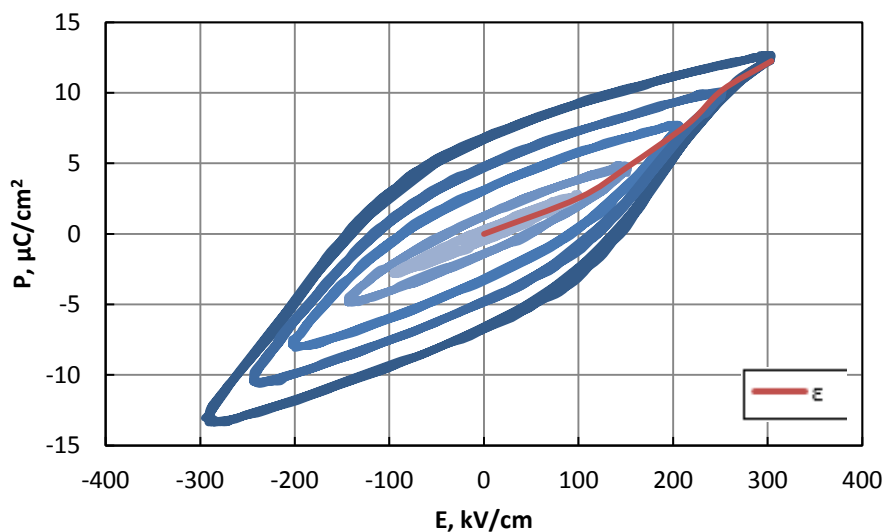
4.6 pav. PT sluoksnio histerezės kilpa

BFO sluoksnio histerezės kilpos forma nekinta didėjant elektrinio lauko stipriui (4.7 pav.), jai būdinga nedidelė įsisotinimo sritis, kai $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ poliarizacijos reikšmė nekinta $100 - 110$

kV/cm elektrinio lauko stiprio intervale. Likutinė poliarizacija siekia $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o kilpos, nepaisant didinamos įtampos, yra visiškai simetriškos poliarizacijos ir elektrinio lauko stiprio ašių atžvilgiu.

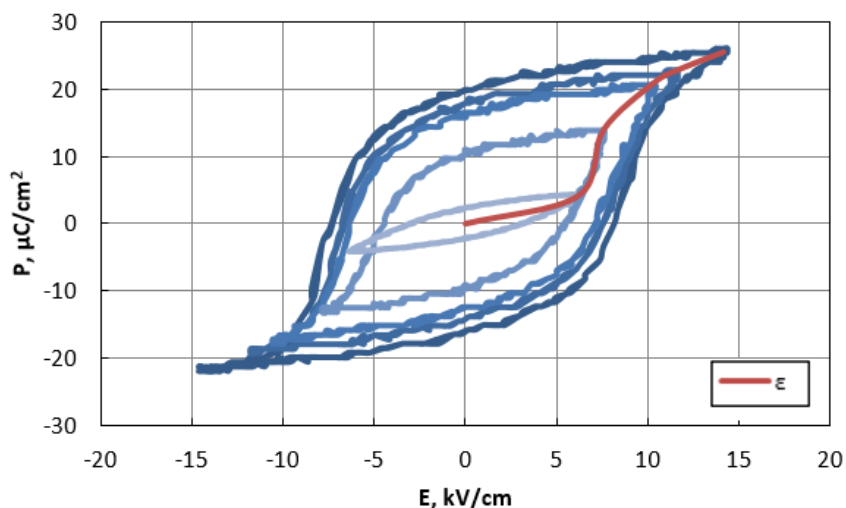


4.7 pav. BFO sluoksnio histerezės kilpa



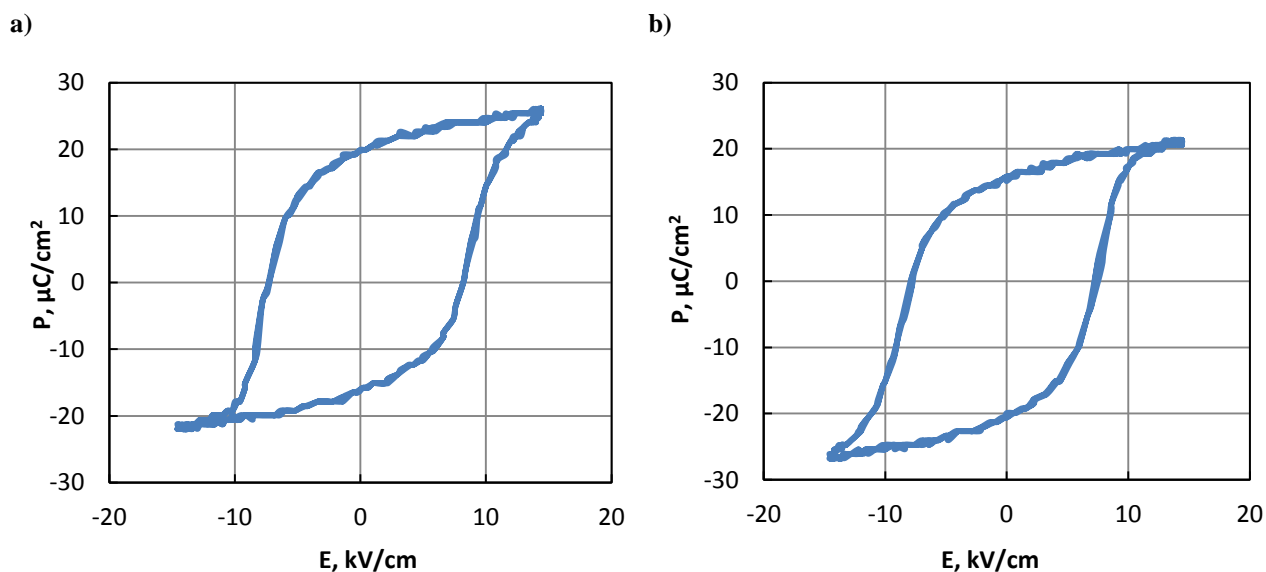
4.8 pav. PZT sluoksnio histerezės kilpa

PZT sluoksniui būdinga histerezės kilpos forma yra artimiausia idealaus feroelektriko histerezei (4.8 pav.). Čia aiškiausia stebima poliarizacijos soties sritis, kur didžiausia reikšmė $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, veikiant $300 \text{ kV}/\text{cm}$ dydžio elektriniu lauku. Likutinė poliarizacija lygi $6,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinis elektrinis laukas — $143 \text{ kV}/\text{cm}$ yra žymiai didesnis nei kitų dviejų sluoksnių atveju. Kilpa yra nesimetriška poliarizacijos ašies atžvilgiu — aiški soties sritis stebima tik esant teigiamai poliarizacijai ir elektrinio lauko stipriui. Raudona linija žymi dielektrinės skvarbos kitimą elektrinio lauko stiprio atžvilgiu.



4.9 pav. PZT tūrinio elemento histerezės kilpa

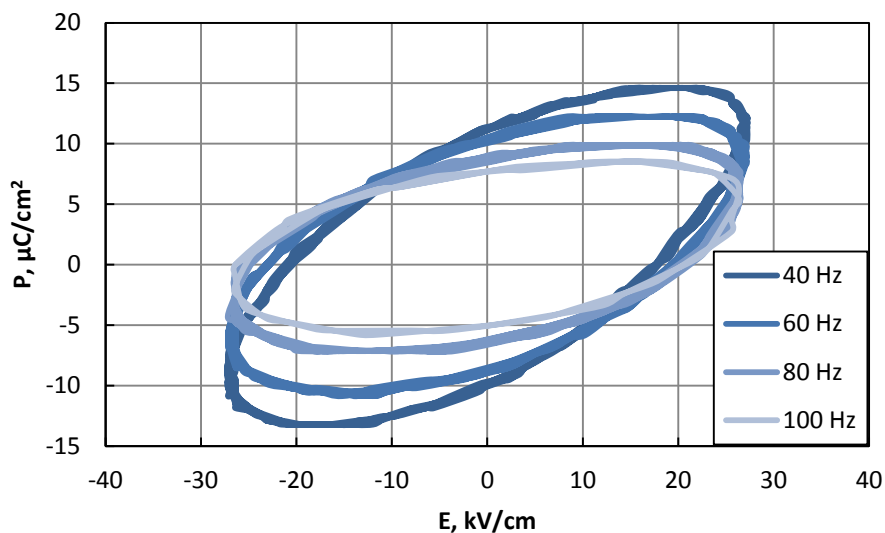
Panašūs į PZT sluoksnio, rezultatai stebimi ir tyrus PZT tūrinį elementą (4.9 pav.). Komerciškai gaminami elementai, turi aiškiai išreikštą histerezės kilpą su įsistotinimo sritimis. Elemento dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo elektrinio lauko kinta netiesiškai: stebimi du linkiai, kai dielektrinės skvarbos kitimas sulėtėja ties 5 kV/cm ir staigiai didėja, poliarizacijai pasiekus soties vertes. ir Soties poliarizacijos reikšmė yra $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o liktinė poliarizacija $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Svarbu ir tai, kad nemaža poliarizacijos reikšmė gaunama veikiant daug silpnesniu elektriniu lauku. Kadangi, elementas tam tikra kryptimi buvo poliarizuotas gamybos metu, didžiausia ir mažiausia kilpos poliarizacijos vertės nėra vienodos. Tuo buvo įsitikinta į matavimų grandinę PZT tūrinį elementą įjungus skirtingomis kryptimis (4.10 pav., a, b).



4.10 pav. PZT tūrinio elemento histerezės kilpa a) elementą įjungus tiesiogiai, b) pakeitus elemento jungimo kryptį

4.3.2 Histerezės priklausomybė nuo dažnio

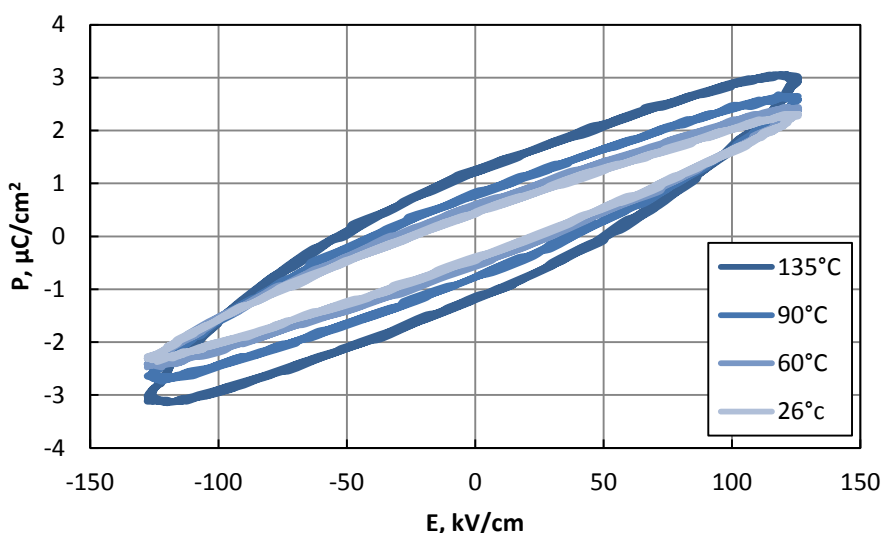
Stebėtas PT, PZT ir BFO sluoksni histerezės kilpos kitimas didinant dažnį buvo tapatus visiems bandiniams ir iliustruotas BFO pavyzdžiu (4.11 pav.). Palaipsniui didinant dažnio reikšmę, histerezės kilpos siaurėdavo. Veikiant to paties dydžio elektriniu laiku, įgaunama poliarizacijos reikšmė vis mažėjo. Toks feroelektrinių savybių prastėjimas atsiranda, nes didėjant dažniui medžiagos dipoliai nespėja persiorientuoti. Taigi galima teigti, kad medžiagoje didėja dielektriniai nuostoliai ir energija prarandama šilumos pavidalu.



4.11 pav. BFO sluoksni histerezės priklausomybė nuo dažnio

4.3.3 Histerezės priklausomybė nuo temperatūros

Stebėtas PZT sluoksni histerezės kilpos kitimas, jį kaitinant (4.12 pav.), veikiant pastovaus dydžio elektrinių lauku. Didinant sluoksni temperatūra, histerezės kilpa išsiplėtė ir įgaunamos poliarizacijos reikšmė nežymiai padidėjo. Kaitinant medžiagą, jos dalelės įgauna daugiau energijos, kas lemia jų netvarkingą judėjimą, taigi histerezės kilpos kitimo priežastimi gali būti didėjantys dielektriniai nuostoliai.



4.12 pav. PZT sluoksnio histerezės kilpos priklausomybė nuo temperatūros

4.4. Elektrinių savybių tyrimas

4.4.1. Elektrinių savybių matavimas

Ištirtos PZT, PT ir BFO dangų elektrinės savybės. Atlikti talpos, laidumo, pramušimo įtampos, dielektrinių nuostolių matavimai, o santykinė dielektrinė skvarba apskaičiuota pagal 3.15 formulę. Atliktų matavimų vidurkių ir skaičiavimų rezultatai pateikti 4.1 lentelėje.

Iš trijų tirtų medžiagų, švino titanatas pasižymėjo didžiausiu talpumu ir santykinė dielektrine skvarba, tačiau šiai dangai buvo būdinga žema pramušimo įtampos reikšmė. Pramušimas labiausiai tikėtinas silpnose dangos vietose, kuriose yra struktūros defektų, pavyzdžiui, nelygaus sluoksnio paviršiaus ir elektrodo sandūroje gali būti smailumų. Šiose vietose elektrinis laukas stipresnis, todėl išlydis labiau tikėtinas. Medžiagos skerspjūvis, kuriame įvyko pramušimas praranda dielektrines savybes. Tai apsunkino PT sluoksnio savybių tyrimą.

Priešingai, PZT danga prasimušdavo prie tris kartus aukštesnės įtampos, ji pasižymėjo geromis dielektrinėmis savybėmis. Bismuto ferite pasireiškė dielektrinės savybės, tačiau jų reikšmės šiai medžiagai buvo mažiausios. BFO yra multiferoinė medžiaga – joje pasireiškia feromagnetinės savybės, kurios gali turėti įtakos sluoksnio feroelektriškumui.

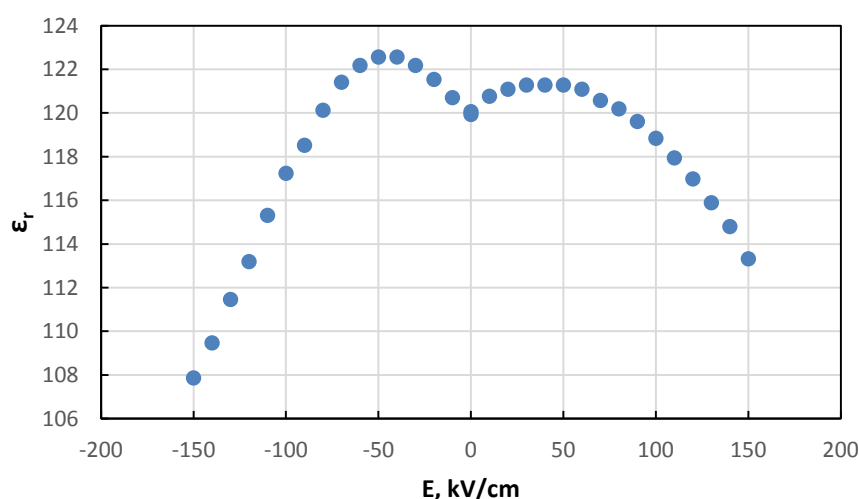
4.1 lentelė. Feroelektrinių dangų elektriniai parametrai

	PZT	BFO	PT
Talpa C, nF	2,55	1,89	7,01
Laidis G, μ S	20,57	2,58	14,72
Pramušimo įtampa Upr, V	30	16	11
Dielektrinių nuostolių kampo tangentas tg δ	0,190	0,220	0,351
Santykinė dielektrinė skvarba ϵ_r	182,40	121,33	448,67

4.4.2. Elektrinių savybių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

PZT elektrinių savybių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio stebėta E7-12 prietaisu, esant pastoviam 1 MHz dažniui. Elektrinės savybės tirtos kondensatorių tiesiogiai prijungus prie prietaiso, o neigiamos įtampos matavimai atlikti sukeitus padėklo kontaktus vietomis. Neigiamų ir teigiamų elektrinio lauko stiprio reikšmių atžvilgių tirtų parametru priklausomybių profiliai yra vienodi.

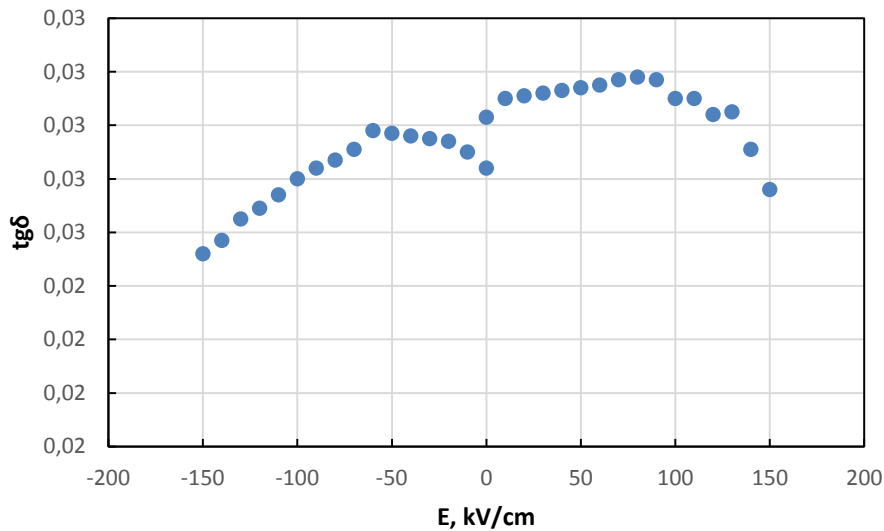
Išmatuota talpos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio panaudota įvertinant santykinę dielektrinę skvarbą (4.13 pav.). Šis parametras didėja iki 50 kV/cm abiem kryptimis. Toliau didinant elektrinio lauko stiprio reikšmę, santykinė dielektrinė skvarba mažėja. Atvirkščiai įjungto kondensatoriaus dielektrinės skvarba pasiekia didesnės vertes ties -50 kV/cm stipriu ir staigiau mažėja. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio atkartoja dielektrinės skvarbos kitimą stebėtą histerezės kilpos tyrimų rezultatuose.



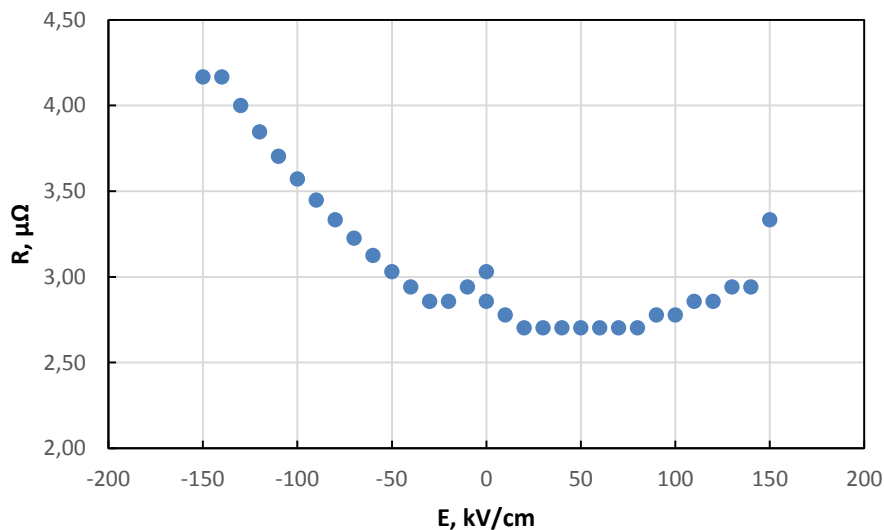
4.13 pav. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Dielektrinių nuostolių kampo tangento priklausomybė atitinka pirmųjų dviejų parametru kitimą, tačiau rezultatai yra labiau išsibarstę (4.14 pav.). Taigi, didinant elektrinio lauko stiprį,

bet ne dažnį, dipolių persiorientavimas nesukelia didelių energijos nuostolių. Kita vertus, PZT dangos varža, didinant stiprio vertes kinta atvirkščiai – ji didėja. Varžos didėjimas pasiekus tam tikrą elektrinio lauko stiprio vertę (50 kV/cm) gali būti paaiškinamas indukcija. Didėjantis išorinis elektrinis laukas dielektriko sluoksnyje indukuoja srovę, besipriešinančią grandinės srovės tekėjimui. Todėl stebimas varžos padidėjimas dangoje (4.15 pav.) ir jos dielektrinių savybių mažėjimas, didinant sluoksnį veikiančio elektrinio lauko stiprį.



4.14 pav. Dielektrinių nuostolių kampo tangento priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

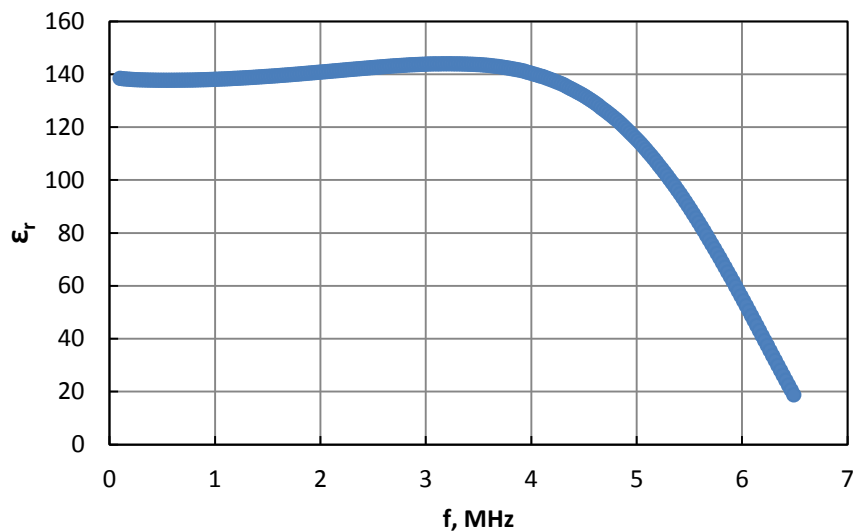


4.15 pav. Varžos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

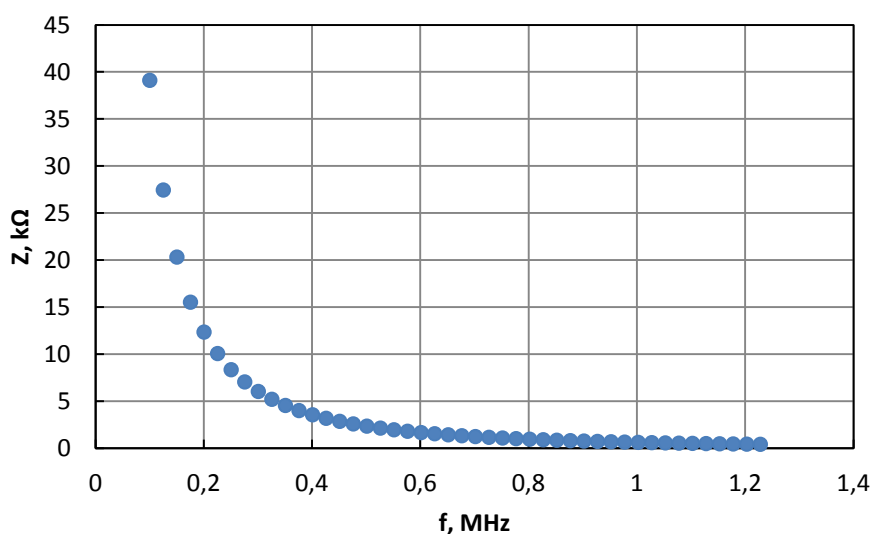
4.4.3. Elektrinių savybių priklausomybė nuo dažnio

Impedanso spektroskopija buvo stebėta dielektrinio PZT sluoksnio ir PZT tūrinio elemento elektrinių parametrų priklausomybė nuo dažnio. Išmatuotos talpos ir varžos charakteristikos intervale nuo 0 iki 7 MHz, o matavimo duomenys panaudoti skaičiuojant santykinę dielektrinę skvarbą ir dielektrinių nuostolių kampo tangentą (3.15 ir 3.19 formulės).

PZT dangos talpa ir santykinė dielektrinė skvarba, didinant dažnį, kinta vienodai, nes yra tiesiogiai susiję dydžiai. Santykinės dielektrinės skvarbos reikšmės yra didžiausios iki 4 MHz, o toliau didinant dažnį jos reikšmės mažėja (4.16 pav.). PZT sluoksnio impedansas taip pat nuosekliai mažėja, didėjant dažniui (4.17 pav.), taigi jis neturi įtakos dielektrinės skvarbos savybių nykimui dažnio atžvilgiu.

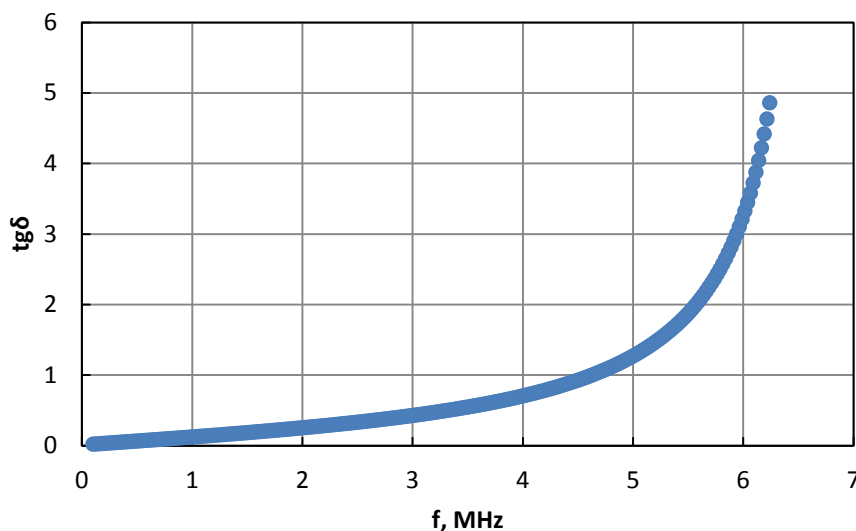


4.16 pav. PZT dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio



4.17 pav. PZT dangos impedanso priklausomybė nuo dažnio

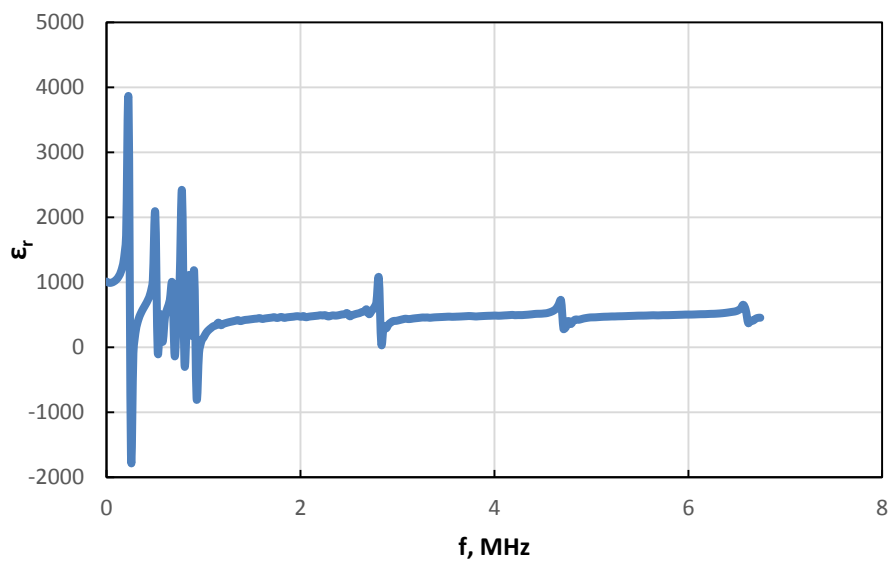
Dielektrinių savybių prastėjimo didinant dažnį priežastimi yra energijos nuostoliai dėl dipolių persiorientavimo. Kai dažnis yra mažesnis už 4 MHz, impedansas ir dielektriniai nuostoliai yra maži, tad šis dažnių intervalas yra tinkamiausias darbui. Srityje, kurioje dažnis yra didesnis už 4 MHz, smarkiai išauga dielektrinių nuostolių kampo tangento reikšmė, o, kaip jau minėta, dielektrinės dangos savybės nyksta. Toks dažnis yra per didelis, kad visi dipoliai persiorientuotu vienodu tempu: medžiaga nespėja pasiekti poliarizacijos maksimumo, ją veikiant didžiausiai įtampos reikšmei, todėl tarp dviejų parametrų atsiranda fazės pokytis, kurį ir išreiškia dielektrinių nuostolių kampo tangentas (4.18 pav.). Medžiagos dalelės pradeda judėti netvarkingai, jos susiduria tarpusavyje, o šių smūgių metu elektrinio lauko perduota energija yra prarandama šilumos pavidalu.



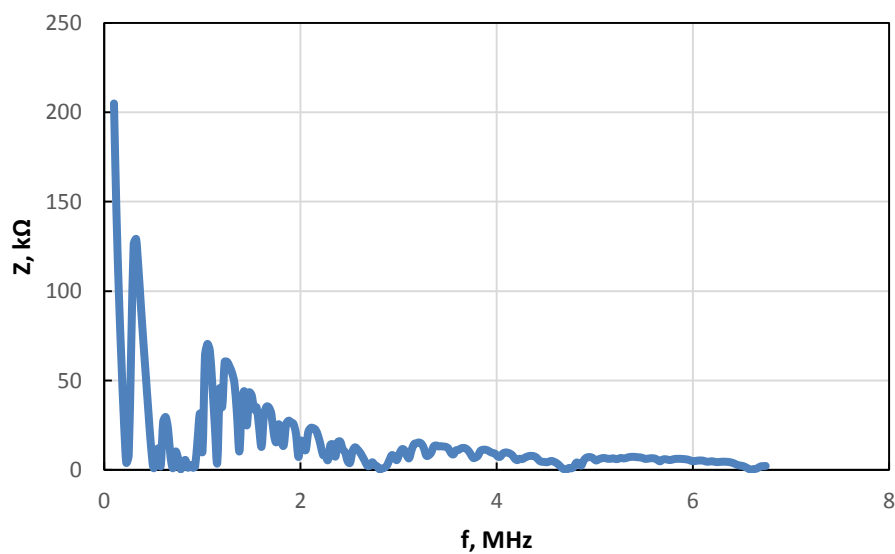
4.18 pav. PZT dangos dielektrinių nuostolių kampo tangento priklausomybė nuo dažnio

PZT tūriniame elemente dažnio atžvilgiu talpos, santykinės dielektrinės skvarbos ir dielektrinių nuostolių kampo tangento didėjimo ar mažėjimo tendencijas išskirti sunku priklausomybės kreivėse stebimų rezonansinių smailių. Kadangi PZT tūrinis elementas pasižymi stipriomis pjezoelektrinėmis savybėmis, pasiekus tam tikras dažnio reikšmes medžiagoje įvyksta rezonansas – kristalų, kurie deformuojasi dėl kintamo išorinio elektrinio lauko poveikio, vibracijos dažnis rezonuoja su matavimo prietaiso paduodamos įtampos dažniu ir stebimas signalo pakitimas. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybių nuo dažnio grafike (4.19 pav.) mažiausiai dažnio reikšmei stebimas skersinis (radialinis) rezonansas (smailė žemyn) ir antirezonansas (smailė aukštyn). Pasiekus rezonansinį dažnį dangoje, staigiai sumažėja varža (4.20 pav.). Antirezonanso metu, varža išauga. Tarp šių dviejų įvykių taip pat atsiranda fazės pokytis. Toliau rezonansai vyksta išilgai bandinio, didinant dažnį stebimos kelios modos.

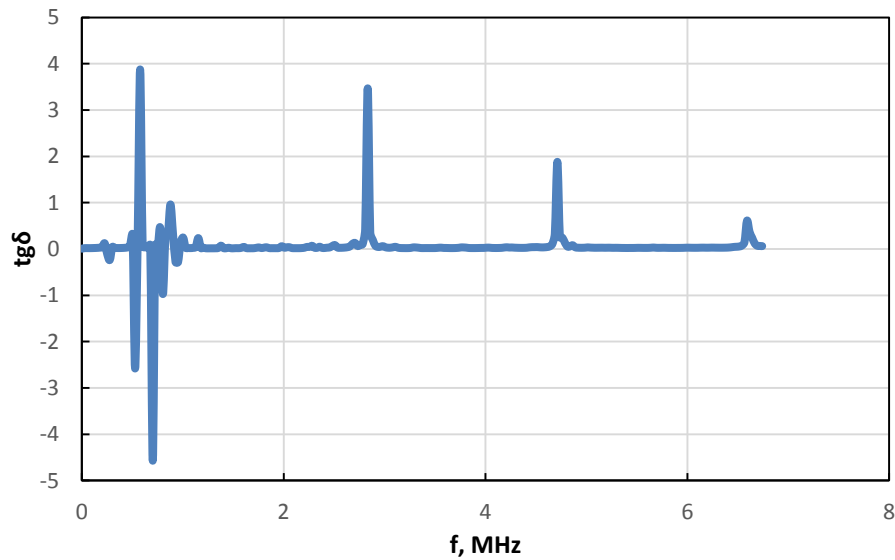
Medžiagai rezonuojant bandinio storio atžvilgiu, dalelių virpesių generuojama šiluma lemia dielektrinių nuostolių padidėjimą (4.21 pav.).



4.19 pav. PZT tūrinio elemento santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio



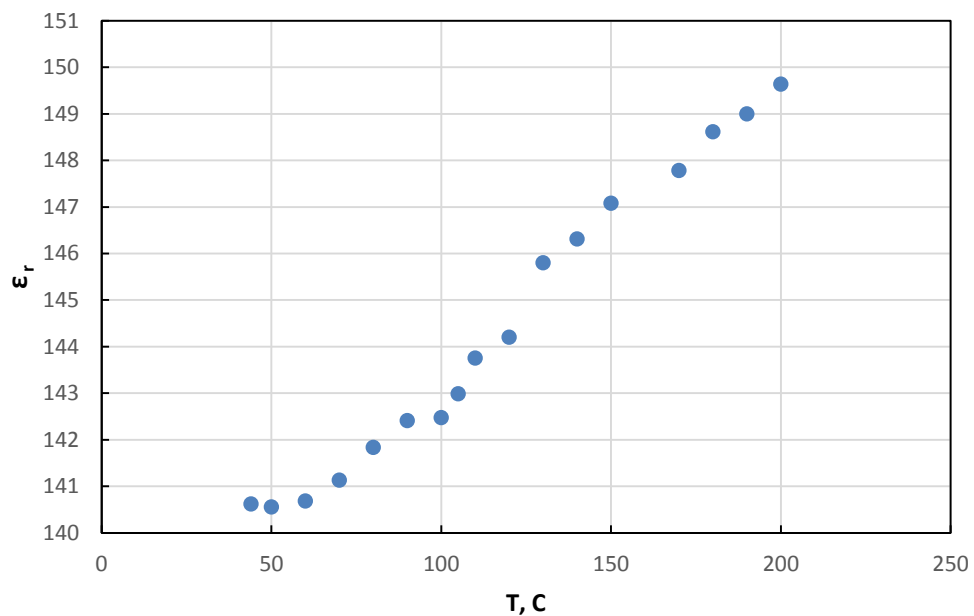
4.20 pav. PZT tūrinio elemento impedanso priklausomybė nuo dažnio



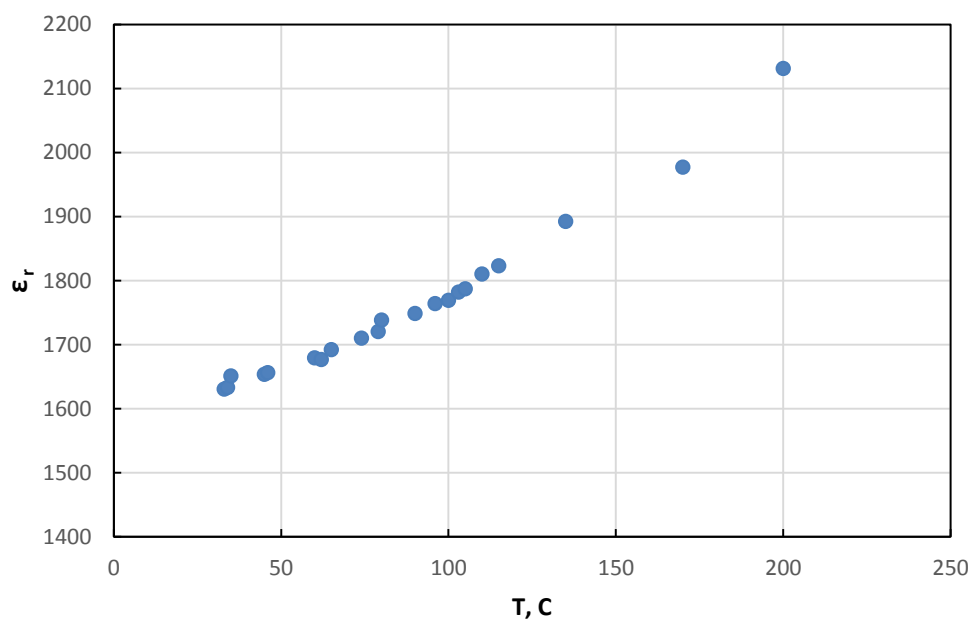
4.21 pav. PZT tūrinio elemento dielektrinių nuostolių kampo tangento priklausomybė nuo dažnio

4.4.4. Elektrinių savybių priklausomybė nuo temperatūros

E7-12 tilteliu matuotas PZT dangos ir PZT tūrinio elemento talpos kitimas kaitinant šiuos elementus. Išreikštos tūrinio elemento (4.23 pav.) santykinės dielektrinės skvarbos vertės yra viena eile didesnės nei sluoksnio (4.2 pav.), tačiau abi priklausomybės, didinant temperatūrą, kinta vienodai – dielektrinė skvarba didėja.



4.22 pav. PZT dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros



4.23 pav. PZT tūrinio elemento santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros

5. IŠVADOS

1. Stebėtas neferoelektrinių elementų įelektrinimas. Prie tiesinio kondensatoriaus lygiagrečiai prijungus varžą, gauta įelektrinimo kilpa. Nuosekliai sujungus du diodus stebėta į histerezę panaši kilpa.
2. Ištirtos PT, BFO ir PZT dangų voltamperinės charakteristikos teigiamo ir neigiamo elektrinio lauko stiprio sričių atžvilgiu yra nesimetriškos. Švino titanato ir bismuto bandiniuose srovės reikšmės nuolatos kinta didinant elektrinio lauko stiprio reikšmę. Tirta PZT danga yra geras dielektrikas, kuriuo srovė neteka $-150 \text{ kV/cm} - 100 \text{ kV/cm}$ intervale.
3. Stebėtos PT ir BFO sluoksnių histerezės kilpos savo forma nėra artimos idealiai feroelektrinei histerezei. To priežastimi gali būti maža pramušimo įtampos reikšmė, nuotėkio srovės, netiesinių elementų įtaka.
4. PZT sluoksniui ir PZT tūriniam elementui būdingos histerezės kilpos turėjo aiškias soties poliarizacijos sritis, tačiau buvo nesimetriškos, dėl įgautos, tam tikros krypties, poliarizacijos prieš atliekant matavimus.
5. Didinant dažnį, bet nekeičiant elektrinio lauko stiprio reikšmės, histerezės kilpos siaurėjo, poliarizacijos vertės mažėjo. To priežastis, kaip parodė impedanso spektroskopijos tyrimas, yra išaugę dielektriniai nuostoliai.
6. Stebėtas PZT sluoksnių histerezės kilpos kitimas, didinant jo temperatūrą: histerezės kilpa išsiplėtė ir įgaunamos poliarizacijos reikšmė nežymiai padidėjo.
7. Išmatavus plonų sluoksnių elektrinės charakteristikas, didžiausia santykinė dielektrinė skvarba (448,67) pasižymėjo PT, tačiau šiam sluoksniui taip pat būdinga žema pramušimo įtampa (11 V). BFO ir PZT sluoksniai taip pat yra geri dielektrikai su didele dielektrinės skvarbos verte.
8. Stebėta PZT sluoksnių santykinė dielektrinė skvarbos reikšmė didinant elektrinio lauko stiprį pasiekė didžiausią vertę (122) ties 50 kV/cm ir mažėjo didinant stiprio amplitudę. PZT sluoksnių varža didinant elektrinio lauko stiprį išaugo.
9. PZT dangos santykinė dielektrinė skvarba pasiekus 4 MHz dažnį pradėjo staigiai mažėti, smarkiai išaugo dielektriniai nuostoliai. PZT tūriniame elemente didinant dažnį buvo stebėtas skersinis rezonansas ir išilginio rezonanso modos. Abiejų bandinių santykinė dielektrinė skvarbos reikšmės kito vienodai — didėjo — didinant jų temperatūrą.

LITERATŪRA

1. *History of ferroelectrics* [interaktyvus]. The American Ceramic Society, 1987 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: http://www.ieee-uffc.org/main/history/cross_newnham.pdf
2. *A Short history of ferroelectricity* [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: http://www.academia.edu/21596214/A_Short_History_of_Ferroelectricity
3. TILLEY, R. J. D. *Understanding solids: the sciences of materials*. 2nd edition. Chichester: JohnWiley & Sons Ltd, 2013. ISBN 9781118423288.
4. LEVY, M. R. *Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials: dissertation* [interaktyvus]. Imperial Collage of Science, Technology and Medicine. London, 2005 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Preamble.pdf>
5. MIURA, K. and H. FUNAKUBO. Electronic Structures of Tetragonal ABX₃: Role of the B-X coulomb repulsions for ferroelectricity and piezoelectricity. In: *Advances in ferroelectrics* [interaktyvus]. Rijeka: IntTech, 2012 [žiūrėta 2016-04-04]. ISBN 9789535108856. Prieiga per: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-ferroelectrics/electronic-structures-of-tetragonal-abx3-role-of-the-b-x-coulomb-repulsions-for-ferroelectricity-and>
6. SEBASTIAN, M. T. *Dielectric materials for wireless communication*. 1st edition. Amsterdam: Elsevier Inc., 2008. ISBN-13: 9780080453309.
7. LÓPEZ-JUÁREZ, R., F. GONZÁLEZ and M.-E. VILLAFUERTE-CASTREJÓN. Lead-free ferroelectric ceramics with perovskite structure. In: *Ferroelectrics – material aspects* [interaktyvus]. Rijeka: IntTech, 2012 [žiūrėta 2016-04-04]. ISBN 978-953-307-332-3. Prieiga per: <http://www.intechopen.com/books/howtoreference/ferroelectrics-material-aspects/lead-free-ferroelectric-ceramics-with-perovskite-structure>
8. SU, Y. and G. J. WENG. The shift of curie temperature and evolution of ferroelectric domain in ferroelectric crystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [interaktyvus]. Amsterdam: Elsevier, 53 (9), 2071-2099 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ResearchGate.
9. Pyroelectricity - The Pyroelectric Crystal Classes and Piezoelectricity [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-05-04] prieiga per: http://www.liquisearch.com/pyroelectricity/the_pyroelectric_crystal_classes_and_piezoelectricity
10. MAIER, B. J. *Phase transitions in advanced relaxor-ferroelectric materials with a perovskite-type structure: dissertation* [interaktyvus]. Universität Hamburg. Hamburg, 2010 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: http://ediss.sub.uni-hamburg.de/volltexte/2010/4619/pdf/Dissertation_Maier_2010.pdf
11. GALASSO, F. S. *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*. 1st edition. Hungary: Pergamon Press Inc., 1969. ISBN 9780080127446.
12. HUANG, CH.-CH., *Structure and piezoelectric properties of lead-free bismuth-based perovskite solid solution: dissertation* [interaktyvus]. Oregon State University. Oregon, 2009 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <https://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/bitstream/handle/1957/9319/Chien-Chih-Thisis.pdf>
13. STEWART, M., M. G. CAIN and P. WEAVER. Electrical measurement of ferroelectric properties. In: *Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films*. Editor M. G. CAIN. London: Springer, 2014. ISBN 9781402093104.
14. DO, D.-H. *Investigation of ferroelectricity and piezoelectricity in ferroelectric thin film capacitors using synchrotron X-Ray microdiffraction: dissertation* [interaktyvus]. University of Wisconsin-Madison. Madison, 2006 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: http://xray.engr.wisc.edu/publications/Thesis_Dalhyun%20Do.pdf
15. STANKUS, V. ir S. TAMULEVIČIUS. *Funkcinė keramika: mokomoji knyga*. Kaunas: Vitea litera, 2007. ISBN 9789955686538.
16. FRIDKIN, V. and S. DUCHARME. *Ferroelectricity at the nanoscale – basics and applications*. Berlin: Springer, 2014. ISBN 9783642410062.
17. RINKEVIČIUS, V. *Elektra ir magnetizmas: mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2004. ISBN 9986196469.
18. SCOTT, J. F. Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics: Condensed Matter* [interaktyvus], 2008, 20, 021001. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/02/021001>
19. LOIDL, A., S. KROHNS and P. LUNKENHEIMER. Bananas go paraelectric. *Journal of Physics: Condensed Matter* [interaktyvus], 2008, 20, 191001. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/19/191001>

20. PINTILIE, L. and M. ALEXE. Ferroelectric-like hysteresis loop in nonferroelectric systems [interaktyvus]. *Applies Physics Letters*, 2005, 87, 112903 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2045543>
21. PRANEVIČIUS, L. *Kietojo kūno elektronika: vadovėlis*. Kaunas: Vytauto Didžiojo universiteto leidykla, 2006. ISBN 9955121289.
22. *Ferroelectric dielectrics integrated on silicon*. Editor E. Defay. Chichester: Wiley, 2011. ISBN 9781848213135.
23. CHIU, F.—Ch. A review on conduction mechanisms in dielectric films [interaktyvus]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 578168 (18) [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/578168>
24. Quantum Tunnelling and the Uncertainty Principle - Quantum Theory and the Uncertainty Principle - The Physics of the Universe [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: http://www.physicsoftheuniverse.com/topics_quantum_uncertainty.html
25. RAVINDA, N. M. and J. Zhao. Fowler—Nordheim tunneling in thin SiO₂ films [interaktyvus]. *Smart Materials and Structures*, 1992, 1(3) [žiūrėta 2016-04-05]. Prieiga per: IOPScience.
26. GANICHEV, S. et al. Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors [interaktyvus]. *Physical Review B*, 2000, 61, 10361 [žiūrėta 2016-05-05]. Prieiga per: APS Physics.
27. OHRING, M. *Materials science of thin films*. 2nd edition. San Diego: Academic Press, 2002. ISBN 9780125249751.
28. ATHAYDE, D. D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods [interaktyvus]. *Ceramics International*. Amsterdam: Elsevier, 2016, 42, 6555—6571 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: Science Direct.
29. ZHANG, J. et al. Preparation of ultra-thin and high-quality WO₃ compact layers and comparison of WO₃ and TiO₂ compact layer thickness in planar perovskite solar cells [interaktyvus]. *Journal of Solid State Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2016, 238, 223—228 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: Science Direct.
30. HUMAIRA, S. B. et al. Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO₃; a review [interaktyvus]. *Applied Surface Science*. Amsterdam: Elsevier, 2016, vol. 367, 291—306 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
31. WANG, D. G. et al. Lead—based titanate ferroelectric thin films fabricated by sol—gel technique [interaktyvus]. *Applied Surface Science*, 2008, vol. 255, 1638—1645 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
32. KAVIYARASU, K., E. MANIKANDAN, Z.Y. NURU and M. MAAZA. Quantum confinement of lead titanate nanocrystals by wet chemical method [interaktyvus]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 649, 50—53 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
33. DIETMAR, K., M. MÜLLER and A. MOLAK. Vaporization and caloric studies on lead titanate [interaktyvus]. *CALPHAD*. Amsterdam: Elsevier, 2014, vol. 46, 62—79 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
34. XING, ZH. et al. Structural integrity and ferroelectric—piezoelectric properties of PbTiO₃ coating prepared via supersonic plasma spraying [interaktyvus]. *Materials and Design*. Amsterdam: Elsevier, 2014, vol. 62, 57—63 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
35. BASTANI, Y. and N. BASSIRI—GHARB. Enhanced dielectric and piezoelectric response in PZT superlattice—like films by leveraging spontaneous Zr/Ti gradient formation [interaktyvus]. *Acta Materialia*. Amsterdam: Elsevier, 2012, vol. 60, 1346—1352 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
36. GEETIKA, A. and M. UMARJI. The influence of Zr/Ti content on the morphotropic phase boundary in PZT—PN system [interaktyvus]. *Materials Science and Engineering B*. Amsterdam: Elsevier, 2010, vol. 167, 171—176 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
37. NOHEDA, B. et al. Tetragonal—to—monoclinic phase transition in ferroelectric perovskite: The structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ [interaktyvus]. *PHYSICAL REVIEW B*, 2000, vol. 61, 8687—8695 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: APS Physics.
38. KATOCH, R., R. GUPTA and A. GARG. Large ferroelectric polarization of chemical solution processed BiFeO₃—PbTiO₃ thin films [interaktyvus]. *Solid State Communications*. Amsterdam: Elsevier, 2014, vol. 177, 103—107 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.

39. ESAT, F., T. P. COMYN and A. J. BELL. Microstructure development of BiFeO₃–PbTiO₃ films deposited by pulsed laser deposition on platinum substrates [interaktyvus]. *Acta Materialia*. Amsterdam: Elsevier, 2014, vol. 66, 44–53 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
40. WANGFENG, B. et al. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of textured BZT–BCT lead–free thick film by screen printing [interaktyvus]. *Materials Letters*. Amsterdam: Elsevier, 2012, vol. 83, 20–22 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
41. WANGFENG, B. et al. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of textured BZT–BCT lead–free thick film by screen printing [interaktyvus]. *Materials Letters*. Amsterdam: Elsevier, 2012, vol. 83, 20–22 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
42. GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterisation, preparation and photocatalytic properties – a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. Amsterdam: Elsevier, 2016, 186, 97–126.
43. KUSUSE, Y. et al. Structural phase transitions in EuNbO₃ perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2016, 239, 192–199.
44. BENEDEK, N. A. and C. J. FENNIE. Why are there so few perovskite ferroelectrics [interaktyvus]? *Condensed Matter*, 2013. Prieiga per: <http://arxiv.org/pdf/1307.8103.pdf>.
45. VIJATOVIĆ, M. M. and J. D. BOBIĆ ir B. D. STOJANOVIĆ. History and Challenges of Barium titanate: part II [interaktyvus]. *Science of sintering*, 2008, 40 235–244 Prieiga per: doi: 10.2298/SOS0803235V
46. SAAD, Y. et al. Structural and dielectric characterization of new lead–free perovskites in the (SrTiO₃)–(BiFeO₃) system [interaktyvus]. *Ceramics International*. Amsterdam: Elsevier, 2016, 42, 8962–8973 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
47. LIU, W. and X. REN. Large piezoelectric effect in Pb–free ceramics [interaktyvus]. *Physical Review Letters*, 2009. 103 (25), 257602 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: APS journals.
48. PULI, V. S. et al. Nanoscale polarisation switching and leakage currents in (Ba_{0.995}Ca_{0.045})(Zr_{0.17}Ti_{0.83})O₃ epitaxial thin films [interaktyvus]. *Journal of Physics D.: Applied Physics*, 2015, 48, 355502 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: IOP Science.
49. SUN, Y., et al. Lead free Bi₃TaTiO₃ ceramics with high curie point [interaktyvus]. *Materials Letters*. Amsterdam: Elsevier, 2016, 175, 79–81 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
50. DAS, S. and J. APPENZELLER. On the scaling behavior of organic ferroelectric copolymer PVDF–TrFE for memory application [interaktyvus]. *Organic Electronics*. Amsterdam: Elsevier, 2012, 13, 3326–3332 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per: ScienceDirect.
51. JUNG, S.–W. et al. Flexible nonvolatile organic ferroelectric memory transistors fabricated on polydimethylsiloxane elastomer [interaktyvus]. *Organic Electronics*. Amsterdam: Elsevier, 2015, 16, 46–53 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per: ScienceDirect.
52. THIMAL, Ch., P. MURUGAVEL and V. SUBRAMANIAN. Impedance spectroscopic analysis of the organic ferroelectric – Diisopropylammonium bromide (DIPAB) [interaktyvus]. *Current Applied Physics*. Amsterdam; Elsevier, 2014, 14, 688–690 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per: ScienceDirect.
53. UCHINO, K. *Ferroelectric devices*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press, 2009. ISBN 9781439803752.
54. KUMARAGUBURAN, S. et al. Epitaxial growth of high dielectric constant lead–free relaxor ferroelectric for high–temperature operational film capacitor [interaktyvus]. *Thin Solid Films*. Amsterdam: Elsevier, 2015, 592, 29– 33 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per: ScienceDirect.
55. The Tom Bearden Website [interaktyvus]. Ferroelectric capacitors and the magnetic resonance amplifier [žiūrėta 2016-05-04]. Prieiga per: <http://www.cheniere.org/misc/ferroelectric.htm>
56. BUTLER, K. T., J. M. FROST and A. WALSH. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited [interaktyvus]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8, 838–848 [žiūrėta 2016-05-04]. Prieiga per: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleHtml/2015/EE/c4ee03523b#cit24>
57. FENG, H.–J. Ferroelectric polarization driven optical absorption and charge carrier transport in CH₃NH₃PbI₃/TiO₂–based photovoltaic cells [interaktyvus]. *Journal of Power Sources*. Amsterdam: Elsevier, 2015, 291, 58–65 [žiūrėta 2016-05-05]. Prieiga per: ScienceDirect.
58. FAN, Z. et al. Enhanced photovoltaic effects and switchable conduction behavior in BiFe_{0.6}Sc_{0.4}O₃ thin films [interaktyvus]. *Acta Materialia*. Amsterdam: Elsevier, 2015, 88, 83–90 [žiūrėta 2016-05-05]. Prieiga per: ScienceDirect.

59. EVANS, J. T. Jr. Theory of Ferroelectric Capacitors. Iš: *Introduction to Ferroelectrics* [interaktyvus]. Albuquerque: Radiant Technologies, Inc. [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://www.ferrodevices.com/1/297/files/Chapter4-TheoryofFerroelectricCapacitors.pdf>
60. ZHENG, Y. et al. Critical properties of nanoscale asymmetric ferroelectric tunnel junctions or capacitors [interaktyvus]. *Acta Materialia*. Amsterdam: Elsevier, 2012, 60, 1857–1870 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
61. ZHENG, Y., M. Q. CAI and C. H. WOO. Critical properties of symmetric nanoscale metal–ferroelectric–metal capacitors [interaktyvus]. *Acta Materialia*. Amsterdam: Elsevier, 2010, 58, 3050–3058 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ScienceDirect.
62. TYBELL, T., C. H. AHN and J.–M. TISCONE. Ferroelectricity in thin perovskite films [interaktyvus]. *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics 1999, 75 (6), 207601 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: http://dpmc.unige.ch/gr_triscone/pdf/AppliedPhysicsLetters_75_856.pdf
63. FONG, D. D. et al. Stabilization of monodomain poliarization in ultrathin PbTiO₃ films [interaktyvus]. *Physical Review Letters*, 2006, 96, 127601 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: APS journals.
64. UMENO, Y. et al. *Ab initio* study of the critical thickness for ferroelectricity in ultrathin Pt/PbTiO₃/Pt films [interaktyvus]. *Physical Review B*, 2006, 74, 060101 (R) [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: APS journals.
65. ZHURAVLEV, M. YE. et al. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junction [interaktyvus]. Prieiga per: <https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0502/0502109.pdf>
66. Ferroelectric tunnel junctions [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: http://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsymbal/research/ferroelectric_tunnel_junctions.shtml
67. GUO, R. et al. Functional ferroelectric tunnel junctions on silicon [interaktyvus]. *Scientific Reports*, 2015, 5, 12576 [žiūrėta 2016-04-05]. Prieiga per: <http://www.nature.com/articles/srep12576>
68. KATSOURAS, I. et al. Controlling the on/off current ratio of ferroelectric field-effect transistor. *Scientific Reports*, 2015, 5, 12094 [žiūrėta 2016-05-05]. Prieiga per: <http://www.nature.com/articles/srep12094>
69. LUOS, R. S. Ferroelectric memory devices. How to store the information in the future [interaktyvus]? 2011 [žiūrėta 2016-05-04]. Prieiga per: <https://www.rug.nl/research/zernike/education/topmasteranoscience/ns190lous.pdf>
70. ATAŠAUSKAS, V. *Švino titanato elektrinių savybių tyrimas: baigiamasis magistro projektas*. Kauno technologijos universitetas, 2015.
71. DAS, S. Ch. et al. A simple and low cost Sawyer–Tower ferroelectric loop tracer with variable frequency and compensation circuit [interaktyvus]. *Solid State Physics Symposium*, 2009, 51(D1), 439–440 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: ResearchGate.
72. Protek 9205C 0.02 Hz ~ 2 MHz Sweep Function Generator – Test Equipment Depot [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: http://www.testequipmentdepot.com/protek/pdf/9205a-9205c_data.pdf
73. DS1102CA 100 MHz Digital Oscilloscope | Rigol - Beyond Measure [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: <http://www.rigolna.com/products/digital-oscilloscopes/ds1000ca/ds1102ca/>
74. DoITPoMS - TLP Library Ferroelectric Materials - Measurement of polarisation [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04-04] Prieiga per: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferroelectrics/measuring_pol.php
75. TAMAŠAUSKAS, A. ir S. JONELIŪNAS. *Fizikos laboratoriniai darbai, I d.* [interaktyvus]. Kaunas: Technologija, 2006 [žiūrėta 2016-04-04]. e-ISBN 978-9955-25-95-3 Prieiga per: doi:10.5755/e01.9789955259503.
76. YOSHIMURA, T. and N. FUJIMURA. Polarisation hysteresis loops of ferroelectric gate capacitors measured by Sawyer–Tower circuit [interaktyvus]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42 (1), 9B [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: IOPscience.
77. PECHERSKAYA, E. A. The use of the Sawyer–Tower method and its modifications to measure the electrical parameters of ferroelectric materials [interaktyvus]. *Measurement Techniques*, 2007, 50 (10), 1101–1107 [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: SpringerLink.
78. Complex Impedance [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/impcom.html>
79. Inductive Reactance - Reactance of an Inductor [interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://www.electronics-tutorials.ws/inductor/ac-inductors.html>

80. MASIOKAS, S. Elektrotechnika: vadovėlis aukštosios mokykloms. Kaunas: „Candela“, 1994. ISBN9986400007.
81. E7-12 measuring >> 28999RUB, 13920UAH, 12pcs. in stock [interaktyvus].[žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://zapadpribor.com/en/e7-12/>
82. Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance [interaktyvus].[žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
83. Impedance Analyzers 6500B Series - Wayne Kerr Electronics[interaktyvus].[žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://www.waynekertest.com/global/html/products/impedanceanalysis/6500.htm>
84. BÜYÜKÖZTÜRK, O., T.—Y. YU and J. A. ORTEGA. A methodology for determining complex permittivity of construction materials based on transmission—only coherent, wide—bandwidth free—space measurements [interaktyvus]. *Cement & Concrete Composites*. Amsterdam: Elsevier, 2006, 28, 349—359 [žiūrėta 2016-04-05]. Prieiga per: ScienceDirect.
85. Dielectric Constant, Strength, & Loss Tangent - RF Cafe [interaktyvus].[žiūrėta 2016-04-04]. Prieiga per: <http://www.rfcafe.com/references/electrical/dielectric-constants-strengths.htm>