



B E N A S B E K L E Š O V A S

**MULTIFEROINIŲ
ŠVINO FERITO
PLONŲ SLUOKSNIŲ,
LEGIRUOTŲ
PEREINAMAISIAIS
METAL AIS, SINTEZĖ
IR TYRIMAS**

D A K T A R O D I S E R T A C I J A

K a u n a s
2 0 2 3

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

BENAS BEKLEŠOVAS

MULTIFEROINIŲ ŠVINO FERITO PLONŲ
SLUOKSNIŲ, LEGIRUOTŲ
PEREINAMAISIAIS METALAIS, SINTEZĖ IR
TYRIMAS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (T 008)

2023, Kaunas

Disertacija rengta 2017–2022 metais Kauno technologijos universiteto Matematikos ir gamtos mokslų fakultete, Fizikos katedroje.

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Vytautas STANKUS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002)

Disertaciją redagavo: anglų kalbos redaktorė Dovilė Blaudžiūnienė (leidykla „Technologija“), lietuvių kalbos redaktorė Aurelija Gražina Rukšaitė (leidykla „Technologija“).

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

prof. habil. dr. Arvidas GALDIKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008) – **pirmininkas**;

vyr. m. d., dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

doc. dr. Teresa MOSKALIOVIENĖ (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002);

doc. dr. Žilvinas RINKEVIČIUS (Karališkasis technologijos institutas, Švedija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

vyr. m. d., dr. Vitas VALINČIUS (Lietuvos energetikos institutas, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2023 m. rugpjūčio 31 d. 13 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, LT-44249 Kaunas, Lietuva

Tel: (+370) 608 28 527; el. paštas doktorantura@ktu.lt

Disertacija išsiųsta 2023 m. liepos 31 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, Kaunas, LT-44239, Lietuva).

© B. Beklešovas, 2023

KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

BENAS BEKLEŠOVAS

FORMATION AND INVESTIGATION OF
TRANSITION METAL-DOPED LEAD FERRITE
THIN FILMS

Doctoral dissertation
Technological Sciences, Materials Engineering (T 008)

2023, Kaunas

This doctoral dissertation was prepared at the Kaunas University of Technology, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Physics during the period of 2017–2022.

Scientific Supervisor:

Assoc. Prof. Dr. Vytautas STANKUS (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Physics, N 002)

Edited by: English language editor Dovilė Blaudžiūnienė (Publishing House *Technologija*), Lithuanian language editor Aurelija Gražina Rukšaitė (Publishing House *Technologija*)

Dissertation Defense Board of Materials Engineering Science Field:

Prof. Dr. Hab. Arvidas GALDIKAS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008) – **chairperson**;

Chief Researcher Dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008);

Assoc. Prof. Dr. Teresa MOSKALIOVIENĖ (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Physics, N 002);

Assoc. Prof. Dr. Žilvinas RINKEVIČIUS (Royal Institute of Technology, Sweden, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008);

Chief Researcher Dr. Vitas VALINČIUS (Lithuanian Energy Institute, Natural Sciences, Physics, N 002).

The public defense of the dissertation will be held at 1 p.m. on 31 August, 2023 at the public meeting of Dissertation Defense Board of Materials Engineering Science Field in Rectorate Hall at Kaunas University of Technology.

Address: K. Donelaičio g. 73-402, LT-44249 Kaunas, Lithuania

Phone: (+370) 608 28 527; e-mail doktorantura@ktu.lt

The doctoral dissertation was sent out on 31 July, 2023.

The doctoral dissertation is available on the internet <http://ktu.edu> and at the library of Kaunas University of Technology (Donelaičio 20, Kaunas, LT-44239, Lithuania).

© B. Beklešovas, 2023

SUTRUMPINIMAI

AC – kintama srovė
AFM – atominių jėgų mikroskopija
AMR – anizotropinė magnetovarža
BFO – bismuto feritas (BiFeO_3)
BLFO – lantanu legiruotas bismuto feritas ($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$)
CMOS – metalo oksido puslaidininkiai
CMR – kolosali magnetovarža
CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės
DC – nuolatinė srovė
EDS – rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrija
FC – bandinio aušinimas magnetiniame lauke
FM – Frank van der Merwe sluoksnių bei salelių formavimasis
FRAM – feroelektrinė operatyvioji atmintis
GMR – gigantiška magnetovarža
LGD – Landau, Ginzburgo ir Devonširo teorema
M-H – įmagnetėjimo priklausomybė nuo magnetinio lauko
 ME_H – tiesioginis magnetoelektrinis efektas
MESO – magnetoelektrinis sukyns-orbita elementas
MFRAM – multiferoinė operatyvioji atmintis
MRAM – magnetovaržinė operatyvioji atmintis
P-E – poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko
PFO – švino feritas ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)
PFOCo – $\text{Pb}_2\text{Fe}_{(2-x)}\text{Co}_x\text{O}_5$
PFOCr – $\text{Pb}_2\text{Fe}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_5$
PFONb – $\text{Pb}_2\text{Fe}_{(2-x)}\text{Nb}_x\text{O}_5$
PFONi – $\text{Pb}_2\text{Fe}_{(2-x)}\text{Ni}_x\text{O}_5$
PVD – fizikinis nusodinimas iš garų fazės
PZT – švino ferito titanatas ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)
SEM – skenuojamoji elektronų mikroskopija
SK – Stranskio ir Krastanovo sluoksnis po sluoksnio augimas
SQUID – superlaidus kvantinės sąveikos prietaisas
TMR – tunelinė magnetovarža
UV – ultravioletinė spinduliuotė
VSM – vibruojančio bandinio magnetometras
VW – Volmerio ir Weberio salelių formavimasis
XRD – rentgeno spindulių difrakcija
ZFC – bandinio aušinimas be magnetinio lauko

SIMBOLIAI

E_d – depoliarizacijos laukas	α, β ir γ – koeficientai, priklausantys nuo temperatūros
\vec{P}_S – poliarizacijos vektorius	η – tvarkingumo parametras
\vec{p}_i – dipolinis momentas	μ – santykinė magnetinė skvarba
ΔV – išskirtas tūris	H_c – magnetinio koercinio lauko stipris
P_r arba P_o – liekamasis poliarizuotumas	M_r – liktinis įmagnetėjimas
χ – magnetinė juta	M_S – įmagnetėjimo soties vertė
H – magnetinio lauko stipris	T – absoliutinė temperatūra
E – elektrinio lauko stipris	θ_C ir θ_N – temperatūriniai parametrai
M – įmagnetėjimas	T_N – Nejelio temperatūra
E_c arba E_K – elektrinio koercinio lauko stipris	V_O – deguonies vakansija
T_c – Kiuri temperatūra	O_O^x – neutralus deguonies jonas
d_0 – atomo elektronų konfigūracija, kai d orbitalė tuščia	e' – elektronas
d – atomo d orbitalė	\vec{R} – poslinkio vektorius
f – atomo f orbitalė	R – retųjų žemės elementų (lantanoidų) priemaišų jonai
α – magnetoelektrinio ryšio koeficientas	A – katijonas ABO_3 gardelėje
V – įtampa	B – katijonas ABO_3 gardelėje
t – multiferoinės struktūros storis	T_m – medžiagos lydymosi temperatūra
M_e – išgarintos medžiagos masė	r – atstumas nuo garintuvo iki padėklo
Φ_0 – koeficientas, priklausantis nuo temperatūros	ρ – nusodintos dangos tankis
φ ir θ – kampai tarp garintuvo ir padėklo normalių	d – tarpas tarp difrakcijos plokštumų
θ_R – rentgeno spindulio kritimo kampas	n – sveikasis skaičius (1,2..)
λ – bangos ilgis	τ – vidutinis kristalitų dydis
K – formos faktorius	λ_r – rentgeno spindulių bangos ilgis
β_R – pusės smailės maksimalios vertės kampas	θ_B – Braggo kampas
ε' – realioji dielektrinė skvarba	R_a – vidutinis šiurkštumas
ε'' – menamoji dielektrinė skvarba	R_q – kvadrato vidutinė šiurkštumo vertė
R_l – atstumas tarp aukščiausio ir žemiausio taško	

TURINYS

SUTRUMPINIMAI.....	5
SIMBOLIAI	6
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA	12
1.1 Feroelektrinis reiškiny s	12
1.2 Magnetizmas	16
1.3 Multiferoikai.....	20
1.3.1 Multiferoinis reiškiny s	20
1.3.2 Nesuderinamumas tarp feroelektrinio ir magnetinio reiškiny ų	22
1.3.3 Feroelektrinio ir magnetinio reiškiny ų egzistavimas tuo pačiu metu	24
1.4 Multiferoikų taikymas	26
1.4.1 Magnetiny ų laukų jutikliai	26
1.4.2 Multiferoiniai atminties elementai.....	29
1.4.3 Multiferoiniai loginiai elementai	31
1.4.4 Fotovoltiniai multiferoiniai saulės elementai	32
1.4.5 Multiferoikų taikymas biomedicinoje.....	33
1.5 Švino feritas ($Pb_2Fe_2O_5$).....	33
1.6 Multiferoiny ų dangų legiravimas	38
1.7 Pasluoksnio įtaka multiferoiny ų dangų formavimui	41
1.8 Dangų formavimo metodų įtaka plonasluoksny ų dangų savybėms	43
1.9 Apibendrinimas	46
2. EKSPERIMENTINĖS ĮRANGOS IR TYRIMO METODIKOS.....	48
2.1 Plonasluoksny ų PFO dangų formavimas	48
2.2 Skenuojamoji elektronų mikroskopija.....	53
2.3 Atomy ny ų jėgų mikroskopija.....	55
2.4 Dielektriniai dangų matavimo metodai	56
2.5 Magnetiny ų savyby ų tyrimas	58
2.6 Rentgeno spinduly ų difrakcija	58
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	60
3.1 Sintezės temperatūros įtaka $Pb_2Fe_2O_5$ dangoms.....	60
3.2 Priemaišų įtaka $Pb_2Fe_2O_5$ struktūrai	62

3.2.1 Chromo įtaka PFO struktūrai.....	62
3.2.2 Nikeliu legiruoto PFO struktūriniai tyrimai.....	65
3.2.3 Kobaltu legiruoto PFO struktūriniai tyrimai.....	66
3.2.4 Niobiu legiruoto PFO struktūriniai tyrimai	68
3.2.5 Legiruojančių elementų įtaka PFO struktūrai: apibendrinimas	70
3.3 Priemaišų įtaka $Pb_2Fe_2O_5$ morfologijai	71
3.3.1 Chromu legiruoto PFO morfologija.....	71
3.3.2 Nikeliu legiruoto PFO morfologijos tyrimas	74
3.3.3 Kobaltu legiruoto PFO paviršiaus morfologijos tyrimas.....	76
3.3.4 Niobiu legiruoto PFO paviršiaus morfologijos tyrimas.....	78
3.3.5 Legiruojančių elementų įtaka PFO paviršiaus morfologijai: apibendrinimas	79
3.4 Priemaišų įtaka PFO dielektrinėms savybėms	80
3.4.1 Chromu legiruoto PFO dielektrinės savybės	80
3.4.2 Nikeliu legiruoto PFO dielektriniai tyrimai.....	84
3.4.3 Kobaltu legiruoto PFO dielektriniai tyrimai.....	86
3.4.4 Niobiu legiruoto PFO dielektriniai tyrimai.....	89
3.5 Chromo įtaka magnetinėms PFO savybėms.....	91
3.6 Rezultatų apibendrinimas	97
IŠVADOS.....	99
SUMMARY	101
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	122
CURRICULUM VITAE	132
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	133
PADĖKA.....	135

IVADAS

Multiferoikai – tai medžiagos, kurioms būdingos bent dvi pirminės feroinės savybės, tokios kaip magnetizmas, feroelektrinis ar feroelastinis reiškiniai. Šių medžiagų unikalumas yra pastarųjų savybių egzistavimas toje pačioje fazėje (arba tuo pačiu metu). Multiferoikų tyrimai buvo pradėti šeštajame dešimtmetyje, tačiau susidurta su sunkumais dėl technologijos trūkumų bandant sintetinti ir ištirti šias medžiagas. Viskas pasikeitė per pastaruosius 15 metų, kai tobulėjo sintezės ir analizės technologijos bei teorinis supratimas, dėl ko atsirado naujų galimybių tyrinėti ir suprasti multiferoines medžiagas [1-4]. Susidomėjimas multiferoinėmis medžiagomis sparčiai išaugo dėl atrastų naujų ir unikalių efektų. Vienas iš jų, ir turbūt svarbiausias, yra magnetoelektrinis reiškinys, kai veikiant elektriniu lauku medžiagoje keičiasi įmagnetėjimas ir atvirkščiai [5]. Tai atveria naujas galimybes transformuoti atminties technologijas (feroelektrinę laisvosios kreipties atmintį (FRAM), magnetovaržinę operatyviają (MRAM) atmintį), jutiklius, fotovoltines technologijas ir kitą aukštųjų technologijų elektroniką [6-11]. Multiferoikai turi daug unikalių savybių, bet susiduriama ir su problemomis – labai sunku rasti tikrąją multiferoinę medžiagą, kuri būtų stabili kambario temperatūroje [12, 13]. Magnetoelektrinis ryšys dažniausiai yra silpnas, todėl daugelis mokslininkų siekia pagerinti multiferoinių medžiagų savybes. Bismuto feritas (BiFeO_3) yra vienas iš labiausiai ištirtų ir perspektyviausių multiferoikų, pasižyminčių feroelektrinėmis ir feromagnetinėmis savybėmis. Jis tai taip pat pasižymi antiferomagnetinėmis savybėmis, kai Kiuri ir Nejelio temperatūra yra aukštesnė už kambario temperatūrą atitinkamai $\sim 830^\circ\text{C}$ ir $\sim 370^\circ\text{C}$ [14]. Žinoma, visada išlieka poreikis plėsti potencialių multiferoikų sąrašą. Hadermann [15] tyrė kristalografinių šlyties plokštumų susidarymą perovskito pagrindu suformuotame $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (PFO). Tyrimas parodė, kad ši, labai mažai tirta medžiaga gali pasižymėti multiferoinėmis savybėmis. Wang [16] atliko PFO struktūros, dielektrinių bei magnetinių parametrų analizę ir nustatė, kad medžiaga rodo liktinį poliarizuotumą bei įmagnetėjimą kambario temperatūroje.

Multiferoinėse medžiagose pasireiškia ir tokie trūkumai kaip santykinai didelė nuotėkio srovė bei nedidelis magnetoelektrinio ryšio koeficientas. Kaip vienas iš dangų savybių gerinimo būdų naudojamas legiravimas, kuriuo efektyviai galima modifikuoti liktinio poliarizuotumo bei įmagnetėjimo parametrus bei šių efektų ryšį. PFO savybės gali būti modifikuojamos pakeičiant Pb^{2+} (A katijonas ABO_3 gardelėje) ir Fe^{3+} (B katijonas ABO_3 gardelėje) jonus. Fe^{3+} (0,64 Å) [17] jono spindulys yra panašus kaip Cr^{3+} (0,615 Å) [18], Nb^{5+} (0,72 Å) [19], Ni^{2+} (0,69 Å) [20] ir Co^{2+} (0,65 Å) [21] jonų. Naudojant elementus su skirtingu valentingumu kaip legiruojančią medžiagą reikėtų atsižvelgti į krūvio kompensavimą keičiant katijonus. Taip krūvių neutralumas būtų išlaikytas ir galimai būtų išvengta deguonies vakansijų naudojant izovalentinius jonus, tokius kaip Cr^{3+} . Šiuo atveju Fe^{3+} ir Cr^{3+} jonai atsitiktinai užima B katijono vietą gardelėje, o tai gali iškreipti katijonų atstumą tarp deguonies oktaedrų. Dėl tokios struktūros atsiranda skirtingas supermainų ryšys tarp Fe-O poliedro kampo ir gretimų blokų per bendrus Fe-O₅ tetraedrinių piramidžių kraštus. Cr^{3+} ir kitų legiruojančių elementų (Nb, Co, Ni) įterpimas į struktūrą paveiktų Fe^{3+} –

O–Cr³⁺ sukinių sąveiką, o tai gali pagerinti Pb₂Fe₂O₅ magnetines ir feroelektrines savybes [22-24].

Multiferioikai formuojami įvairiais metodais – zolio-gelio metodu [25, 26], cheminiu nusodinimu iš garų fazės (CVD) [27], cheminėmis tirpalų reakcijomis [28, 29], reaktyviuoju magnetroniniu nusodinimu [30, 31] ir t. t. Plonasluoksnių dangų formavimo metodas parenkamas pagal sintetinamos medžiagos tipą. Plonasluoksnes dangas palanku formuoti fizinio nusodinimo iš garų fazės (PVD) metodais, tokiais kaip reaktyvusis magnetroninis nusodinimo metodas. Medžiagų savybės priklauso nuo daugybės faktorių: 1) sintezės temperatūros; 2) padėklo savybių; 3) pasluoksniu medžiagos; 4) aplinkos sąlygų [31] ir t. t. Reaktyvusis magnetroninis nusodinimas suteikia galimybę valdyti visus šiuos parametrus, taip atitinkamai keičiant reikiamas medžiagų savybes. Sintezės temperatūra sąlyginai žema (iki 600 °C), taip išvengiama vienos iš pagrindinių PFO sintezės problemų – švino nugaravimo. Esant per žemai sintezės temperatūrai, formuojasi atskirų oksidų mišinys. Tam tikslui buvo pasirinktas optimalus sintezės temperatūrų intervalas (500–600 °C). Kartu su sintezės temperatūra buvo koreguojamas ir legiruojančios medžiagos kiekis, kuris tiesiogiai turi įtakos PFO savybėms. Suformavus plonasluoksnes dangas naudojant šiuos du kintamuosius, buvo atliktos struktūros (rentgeno spindulių difrakcija), topografinė bei morfologinė (atomiųjų jėgų bei skenuojamųjų elektronų mikroskopijos), dielektrinių ir magnetinių savybių analizės.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis darbo tikslas – nustatyti sintezės temperatūros bei legiruojančių medžiagų įtaką švino ferito (Pb₂Fe₂O₅) dangų, suformuotų reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu, struktūrai, dielektrinėms bei magnetinėms savybėms.

Siekiant įgyvendinti šį tikslą, buvo suformuoti šie uždaviniai:

1. Suformuoti PFO dangas, legiruotas pereinamaisiais metalais (chromu, kobaltu, niobiu bei nikeliu, keičiant legiruojančio elemento kiekį) esant skirtingoms sintezės temperatūroms (500–600 °C) reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu.
2. Ištirti legiruojančių elementų ir sintezės temperatūros įtaką PFO plonasluoksnių dangų mikrostruktūrai, paviršiaus morfologijai, dielektrinėms bei magnetinėms savybėms keičiant legiruojančių elementų koncentraciją bei sintezės temperatūrą nuo 500 °C iki 600 °C.
3. Išanalizuoti ir aptarti legiruojančių elementų koncentracijos bei sintezės temperatūros įtaką plonasluoksnių PFO dangų struktūrai, morfologinėms, dielektrinėms bei magnetinėms savybėms.

Ginamieji disertacijos teiginiai

- Legiruojant pereinamaisiais metalais (chromu, kobaltu, niobiu ir nikeliu) bei keičiant sintezės temperatūrą, padidinamas PFO plonasluoksnių dangų liktinis poliarizuotumas.
- Legiruojant pereinamaisiais metalais (chromu, kobaltu, niobiu bei nikeliu) bei keičiant sintezės temperatūrą, keičiama PFO dangų morfologija, kuri tiesiogiai koreliuoja su dielektriniais bei magnetiniais parametrais.

- Didinant chromo koncentraciją PFO dangose, didėja liekamojo įmagnetėjimo vertės.

Darbo mokslinis naujumas ir aktualumas

1. Chromu, niobiu, kobaltu bei nikeliu legiruotos PFO plonasluoksnės dangos, kurios pasižymi feroelektrinėmis savybėmis kambario temperatūroje, pirmą kartą užaugintos reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu.
2. Įvertinta legiruojančių elementų įtaka feroelektrinėms PFO dangų savybėms. Išmatuotas iki 33 % padidėjęs liekamasis poliarizuotumas didinant legiruojančių medžiagų koncentraciją.
3. Parodyta, kad, didėjant chromo koncentracijai PFO dangose, didėja šių dangų liktinio įmagnetėjimo vertės, išmatuotos kambario temperatūroje.
4. Įvertinta sintezės temperatūros įtaka legiruotų PFO dangų mikrostruktūrai, morfologijai ir dielektrinėms bei magnetinėms savybėms. Parodyta, kad, parinkus optimalią sintezės temperatūrą, galima padidinti liktinį poliarizuotumą legiruotose PFO dangose, kuris koreliuoja su dangų morfologija.

Autoriaus indėlis

Suformuotos plonasluoksnės chromu, kobaltu, niobiu bei nikeliu legiruotos švino ferito dangos naudojantis KTU Fizikos katedroje esančia magnetroninio dulkinimo sistema. Ištirtos mikrostruktūros, morfologinės, dielektrinės, magnetinės dangų savybės taikant XRD, AFM, SEM, EDS, P-E, M-H matavimo metodus. XRD matavimai buvo atlikti KTU MMI padedant dr. B. Abakevičienei. Dalis dangų morfologijos (SEM) ir elementinės sudėties (EDS) tyrimų buvo atlikti kartu su dr. S. Tučkute Vandenilio energetikos ir technologijų centre, Lietuvos energetikos institute (LEI), kitą dalį atliko dr. Mantas Sriubas tame pačiame institute. Medžiagų mokslo institute (MMI) dr. A. Guobienė atliko dangų AFM matavimus. P-E tyrimus autorius atliko savarankiškai naudodamasis KTU Fizikos katedroje esančia įranga. Magnetinių parametrų matavimai buvo atlikti dr. R. Stern ir doktoranto J. Link Cheminės fizikos ir biofizikos nacionaliniame institute (Estija). Dielektriniai tyrimai atlikti dr. Artyom Plyushch VU mikrobangų spektroskopijos laboratorijoje.

Disertacijos aprobacija

Daktaro disertacijos medžiaga paskelbta dvejuose straipsniuose „Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose. 6 pranešimai, pagrįsti disertacijos medžiaga, buvo pristatyti įvairiose konferencijose, iš jų 4 tarptautinėse konferencijose.

Disertacijos sandara ir apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, eksperimentinės įrangos ir tyrimo metodikos, eksperimentinių tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, cituojamos literatūros sąrašas ir mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas. Disertaciją sudaro 136 puslapiai. Pateikti 94 paveikslai, 12 lentelių ir 159 literatūros šaltiniai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Feroelektrinis reiškiny

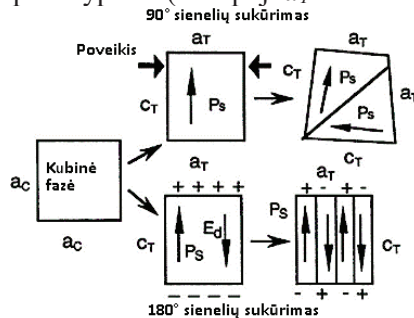
Feroelektrinis reiškiny aiškinamas kaip netiesinė poliarizuotumo dydžio ir krypties priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko. Medžiagos, kurioms būdinga liktinė poliarizacija (poliarizacijos išlikimas pašalinus išorinį elektrinį lauką) abiem kryptimis, vadinamos feroelektrikais. Pagrindiniai feroelektrikų skirtumai, palyginti su įprastais dielektrikais, yra didelė dielektrinė skvarba (iki kelių dešimčių tūkstančių) ir jos priklausomybė nuo temperatūros bei išorinio elektrinio lauko, jie pasižymi kaip dielektrinė histerezė [31, 32].

Feroelektrinį reiškinių medžiagoje galima paaiškinti kaip savaime poliarizuotų struktūrų, kurios orientuojamos išoriniu elektriniu lauku, susidarymą (1.1.3 pav.). Medžiagos poliarizuotumas (\vec{P} – dar kitaip poliarizacijos vektorius (\vec{P}_S)) aprašomas kaip molekulių dipolinių momentų (\vec{p}_i) geometrinė suma tūrio (ΔV) vienetė (1.1.1 formulė):

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{\Delta V}. \quad (1.1.1)$$

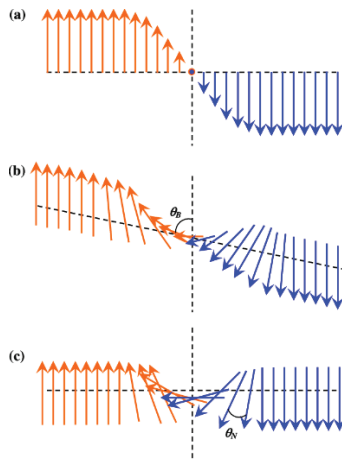
Poliarizuotumą lemia gardelės simetrija, kuri priklauso nuo trumpasiekių jėgų (kurios atsakingos už neferoelektrinę simetriją) ir papildomų ryšių jėgų tarp gretimų atomų, dėl kurių stabilizuojama feroelektrinė fazė. Dėl aukštesnės temperatūros įprastai dominuoja trumpasiekės jėgos, taip sudarydamos simetrines struktūras (nepoliarizuota būseną). Žemėjant sistemos temperatūrai, stabilizuojančios jėgos, susijusios su jonų poliarizacija jiems pasislinkus, tampa stipresnės nei trumpasiekės jėgos, taip poliarizuota būseną tampa stabili, net jei nėra išorinio elektrinio lauko. Dėl sutampančios poliarizacijos krypties tarp gretimų molekulių medžiagoje susiformuoja feroelektriniai domenai [31, 33]. Įprastai ta pačia kryptimi orientuoti domenai yra tokių pačių matmenų, kaip ir polikristalo mikroskopiniai kristalitai [31]. Feroelektriniai domenai be elektrinio lauko orientuojasi chaotiškai ir taip išlaiko bendrą poliarizaciją, lygią 0. Domenų sienelės, kurios atskiria priešinga kryptimi orientuotus domenų, vadinamos 180° , o statmenai orientuotus domenų 90° domenų sienelėmis. 1.1.1 pav. feroelektrinį kristalą (PbTiO_3) veikia mechaninė apkrova (100) kubo orientacijos kryptimi, todėl, norint sumažinti elastinę energiją c_T , ašis susiformuoja statmenai apkrovos kryptimi. Neapkrautoje kristalo dalyje poliarizacija išlieka lygiagreti apkrovos kryptimi (a_T ašies susiformavimas). Domenų sienelės susiformuoja, kad būtų sumažinta depoliarizuojančių laukų elektrostatinė energija ir elastinė energija, susijusi su mechaniniais apribojimais, kurie atsirado fazinio virsmo metu [34]. Būtent tuo metu susikaupia paviršiaus krūvis, kuris generuoja depoliarizacijos lauką (\mathbf{E}_d). Šis laukas yra orientuotas priešinga kryptimi nei poliarizacijos vektorius (\vec{P}_S). Depoliarizacijos laukas gali susiformuoti, kai yra netolygus poliarizacijos pasiskirstymas, pvz., struktūros ribose, taip susidaro energetiškai nepalanki būseną vieno domeno struktūrai medžiagoje. Norint pasiekti energetiškai palankias sąlygas, medžiagoje gali įvykti pora veiksmy: vienas susijęs su feroelektriko išsiskaidymu į domenų su priešingai orientuota poliarizacija (1.1.1 pav.) arba depoliarizuojančio krūvio kompensavimas iš aplinkos.

Feroelektriniai domenai taip pat gali atsirasti dėl mechaninio poveikio [31, 34]. Kaip matyti 1.1.1 pav., kristale esant $90^\circ \vec{P}_S$ orientacijai tarp gretimų domenų, šios sienelės pasižymi tiek feroelektriškumu, tiek feroelastiškumu (dėl spontaninio įtempio tensoriaus), kitaip nei 180° domenų sienelės, kurios pasižymi tik feroelektriškumu. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad dalis kristalo yra mechaniškai suspausta išilgai kubinės fazės krypties, kai kristalas yra aušinamas per fazinio virsmo temperatūrą. Siekiant sumažinti elastingumo energiją, ilgi tetragoninės gardelės c_T ašis vystysis statmenai įtempimui (mechaniniam poveikiui). Neįtemptoje kristalo dalyje poliarizacija gali išlikti lygiagrečiai su įtempio kryptimi (trumpoji a_T ašis statmena įtempimui) [34].



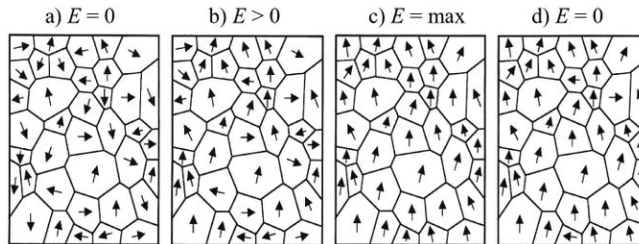
1.1.1 pav. 180° ir 90° feroelektrinių domenų susidarymo mechanizmas perovskitinėse ABO_3 medžiagose (E_d – depolarizacijos laukas, P_S – poliarizacijos laukas, a_T ir c_T – apkovos krypties ašys) [34]

Feroelektrinių domenų poliarizacijos modeliui aprašyti terminai pasiskolinti iš magnetizmo. *Izingo* tipas atvaizduoja domenų poliarizuotumo dydžio kitimą (mažėjimą) link 180° domenų sienelės (1.1.2 pav., a). 1.1.2 pav., b, pavaizduotas *Blocho* tipo poliarizacijos vektorių sukimasis skersai plokštumos, o *Nejelio* tipo (1.1.2 pav., c) pačioje plokštumoje (nekintant poliarizuotumo dydžiui) [35].



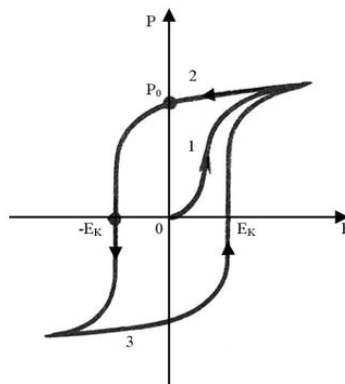
1.1.2 pav. a) *Izingo*; b) *Blocho*; c) *Nejelio* tipo feroelektrinių domenų sienelių schematinis atvaizdavimas [35]

Kaip matoma 1.1.3 pav., a, feroelektriniai domenai išsidėstę chaotiškai, taip išlaikydami poliarizuotumą, lygų 0. Medžiagą veikiant išoriniu elektriniu lauku, matomas vis didesnis domenų orientavimasis (1.1.3 pav., b, ir 1.1.4 pav., 1 kreivė), kol pasiekama medžiagos sotis (1.1.3 pav., c). Pasiekus sotį ir toliau didinant elektrinį lauką, poliarizuotumas nebedidėja, nes visi domenai jau yra orientuoti lauko kryptimi. Pašalinus elektrinį lauką, ne visi domenai grįžta į pradinę padėtį dėl nusistovėjusios orientacijos ir vidinės trinties, taip medžiagoje išlaikomas liktinis poliarizuotumas P_0 (1.1.4 pav., 2 kreivė) [31, 33].



1.1.3 pav. Feroelektrinių domenų orientavimo priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko: a) kai medžiaga neveikiama išorinio elektrinio lauko; b) silpname elektriniame lauke; c) stipriame elektriniame lauke (pasiekama medžiagos sotis); d) pašalinus elektrinį lauką (E – išorinio elektrinio lauko stipris) [31]

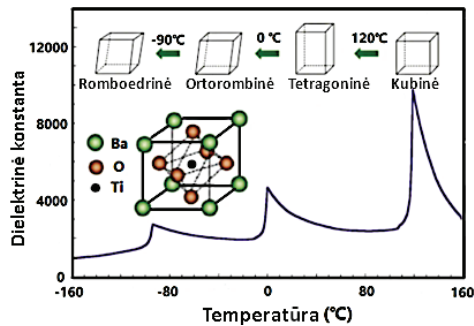
Norint panaikinti liktinį poliarizuotumą, reikalingas priešingos krypties nei prieš tai elektrinis laukas. Jo vertė, kai poliarizuotumas pasiekia 0 reikšmę, vadinama koercinio lauko stipriu (E_K). Toliau didinant elektrinį lauką priešinga kryptimi, pasireiškia toks pat domenų orientavimo procesas (1.1.4 pav., 3 kreivė), taip sudaroma histerezės kilpa – poliarizuotumo priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko (1.1.4 pav.).



1.1.4 pav. Poliarizuotumo priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko – histerezės kilpa (P_0 – liktinis poliarizuotumas, E_K – koercinio lauko stipris)

Kaip buvo minėta anksčiau, vienas iš pagrindinių feroelektrikų parametrų yra fazinio virsmo temperatūra, dar kitaip vadinama Kiuri temperatūra. Viršijus Kiuri temperatūrą, įvyksta fazinis virsmas, dėl kurio feroelektrinės savybės išnyksta, medžiaga tampa paraelektriku. Fazinius virsmus fizikiniu požiūriu aprašo

potencialinio barjero funkcija (1.1.3 formulė). Priklausomai nuo tvarkos mato (η), priklausomybės nuo temperatūros faziniai virsmai skirstomi į pirmos ir antros rūšies. Jei tvarkos parametras kinta tolygiai keičiantis sistemos temperatūrai, toks fazinis virsmas priskiriamas antrai rūšiai. Kai medžiagos parametrai kinta šuoliškai (kaip ir tvarkos matas), keičiant sistemos temperatūrą įvyksta pirmos rūšies fazinis virsmas, kuris pateikiamas 1.1.5 pav. [31, 33]. Pastarajame paveiksle pavaizduota BaTiO₃ dielektrinės konstantos priklausomybė nuo temperatūros, jame matoma, kaip vyksta gardelės pasikeitimas iš romboedrinės [111] į ortorombinę [011], tetragoninę [001] ir galiausiai, pasiekus Kiuri (128 °C) temperatūrą, į kubinę [36]. Kaip matoma 1.1.5 pav., dielektrinė konstanta kinta šuoliškai, tai rodo, kad vyksta pirmos rūšies faziniai virsmai.



1.1.5 pav. BaTiO₃ dielektrinės konstantos priklausomybė nuo temperatūros [36]

II rūšies fazinius virsmus feroelektrikuose aprašo Landau, Ginzburgo ir Devonširo (LGD) teorija, ji išreiškiama termodinaminio potencialo funkcija, kuri priklauso nuo temperatūros ir tvarkos parametro (η). LDG aprašo struktūrinius pokyčius, pvz., kai tvarkos parametras lygus 0, sistema maksimaliai simetriška ir kartu maksimaliai netvarkinga. Esant tvarkos parametrai, didesniai už 0, pasireiškia simetrijos sudėtingumas. Ši termodinaminio potencialo funkcija skleidžiama eilute pagal fizikinių parametrų įtaką:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + \dots, \quad (1.1.2)$$

čia Φ_0 , A , B ir C – koeficientai, priklausantys nuo temperatūros ir kristalo struktūrinių ypatybių, η – tvarkos parametras. Esant pastoviai temperatūrai, sistema yra termodinaminėje pusiausvyroje, narys ties A koeficientu virsta 0. Ši potencialo funkcija (1.1.2) feroelektrikuose yra simetrinė, todėl nelyginio laipsnio nariai taip pat virsta 0. Atsižvelgiant į tai termodinaminio potencialo funkcija perrašoma taip:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \dots \quad (1.1.3)$$

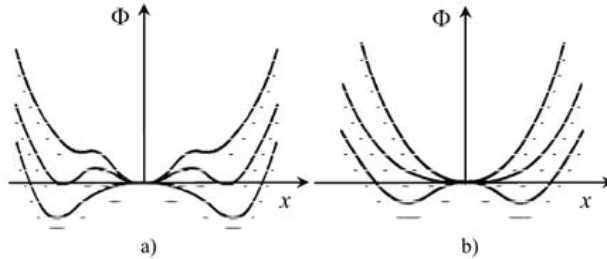
Šioje lygtyje tvarkos parametrai (η) prilyginama feroelektriko poliarizacija (P), koeficientai Φ_0 , α , β ir γ priklauso nuo temperatūros ir kristalo struktūrinių ypatybių. Naudojantis LGD teorija galima nustatyti sistemos termodinaminį charakteristikų kitimo pobūdį kritiniame taške ir ištirti, kokio tipo faziniai virsmai vyksta sistemoje, naudojantis 1.1.3 formule [31, 33]. Polinė fazė gali susidaryti, kai koeficientai β ir γ

nelygūs 0. Atsižvelgiant į koeficientų α ir β ženklus, sistema gali patirti šiuos fazinius virsmus (1.1.6 pav.), kai:

$\beta < 0, \alpha > 0$ – sistema Kiuri taške patirs pirmos rūšies fazinį virsmą;

$\beta > 0, \alpha < 0$ – sistema Kiuri taške patirs antros rūšies fazinį virsmą;

$\beta > 0, \alpha > 0$ – sistema yra paraelektrinės fazės (nepolinė) [31]



1.1.6 pav. Potencialo reljefo pokytis esant (a) pirmos ir (b) antros rūšies faziniams virsmams [31]

1.2 Magnetizmas

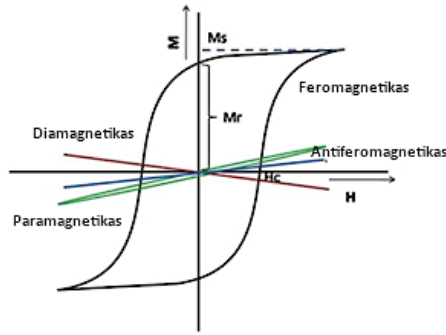
Nagrinėjant magnetinius reiškinius medžiagose verta paminėti du esminius magnetizmo parametrus – tai įmagnetėjimas (\vec{M}) ir magnetinė juta (χ). Medžiagos įmagnetėjimas nusako makroskopiniame kūne visų esančių atomų magnetinių momentų sumą tūrio vienetė. Veikiant medžiagą išoriniu magnetiniu lauku, yra orientuojami medžiagoje esantys magnetiniai momentai. Medžiagos įmagnetėjimas aprašomas formule:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}. \quad (1.2.1)$$

Kaip matyti iš (1.2.1) formulės, medžiagos įmagnetėjimas priklauso nuo magnetinio lauko stiprio (\vec{H}) ir koeficiento χ (magnetinė juta), nusakančio, kaip stipriai medžiaga įmagnetėja veikiant magnetiniam laukui. Magnetinė juta išreiškiama:

$$\chi = \mu - 1, \quad (1.2.2)$$

čia μ – santykinė magnetinė skvarba, parodanti vidinės ir išorinės magnetinės indukcijos medžiagoje santykį. (1.2.1) formulėje įmagnetėjimo priklausomybė nuo magnetinio lauko tiesinė, ji yra taikoma paramagnetikams bei diamagnetikams. Feromagnetinėse medžiagoje ši priklausomybė nėra tiesinė, pasireiškia magnetinė histerezė (1.2.1 pav.). Šios magnetinės histerezės pagrindinis parametras yra H_c – magnetinio koercinio lauko stipris, kuris nusako reikalingą magnetinio lauko stiprio vertę norint panaikinti liktinį įmagnetėjimą (M_r). Maksimalus liktinis įmagnetėjimas pasireiškia pašalinus išorinį magnetinį lauką, kai pasiekama soties įmagnetėjimo vertė (M_s) [37, 38].

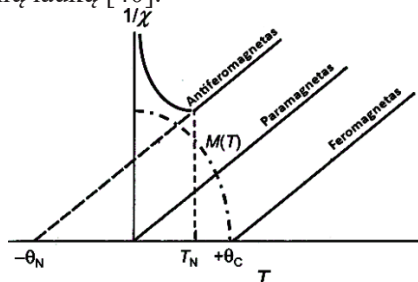


1.2.1 pav. Įmagnetėjimo priklausomybė nuo magnetinio lauko skirtingo tipo medžiagose (M_s – soties įmagnetėjimo vertė, M_r – liktinis įmagnetėjimas, H_c – magnetinis koercinis laukas) [39]

Taip pat vienas iš svarbiausių magnetinių parametrų yra magnetinės medžiagos Kiuri temperatūra. Tai riba, ties kuria pasireiškia medžiagos feromagnetinės savybės. Kiuri ir Weisso taisyklė aprašo šį reiškinį. Elektronai su lygiagrečiais sukiniiais (ir su lygiagrečiu magnetiniu momentu) turi mažesnę energiją už elektronus su antilygiagrečiais sukiniiais, kai visi kiti parametrai vienodi. Esant žemesnei nei Kiuri temperatūrai, magnetinis laukas medžiagoje toks stiprus, kad, net pašalinus išorinį magnetinį lauką, medžiaga lieka įmagnetėjusi. Būtent ties Kiuri temperatūra medžiaga įgauna pakankamai kinetinės energijos, kad magnetiniai momentai orientuojasi chaotiškai, taip pakeisdami medžiagos feromagnetines savybes į paramagnetines [37, 38]. Kiuri ir Weisso taisyklė aprašoma lygtimi:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (1.2.3)$$

čia C – Kiuri konstanta, T – absoliutinė temperatūra, T_C – Kiuri temperatūra. Išanalizavus grafiškai atvirkštinės dielektrinės jutos priklausomybę nuo temperatūros, kai pratęsiama linija tiesinėje grafiko dalyje, galima nustatyti medžiagos savybes magnetiniame lauke pagal tai, kur ši linija kerta x ašį (1.2.2 pav.). Reikia pažymėti, kad pastarajame paveiksle temperatūriniai parametrai θ_C ir θ_N yra mažesnės vertės nei tikrosios T_C ir T_N slenkstinės temperatūros ilgo nuotolio magnetinei tvarkai. Daugeliu atvejų $T_C \approx \theta_C$, tačiau ryšys tarp T_N ir θ_N yra sudėtingesnis dėl konkuruojančių tarpsluoksnių molekulinio laukų [40].



1.2.2 pav. Atvirkštinės magnetinės jutos priklausomybė nuo temperatūros (T_N – Nejelio temperatūra, θ_C – temperatūrinis parametras) [40]

Elektronų magnetinis momentas susideda iš dviejų dalių – elektrono sukinių magnetinio momento ir elektronų orbitalės momento. Kiekviena iki galo užpildyta atomo orbitalė susideda iš dviejų elektronų, ir pagal Pauli draudimo principą jų sukiniai gali būti tik antilygiagretūs, dėl to bendras magnetinis momentas lygus 0. Norint, kad medžiaga pasižymėtų magnetinėmis savybėmis (bendras magnetinis momentas nebūtų lygus 0), reikalingas dalinai užpildytas elektronų sluoksnius. Fe^{3+} jonas turi 3 elektronų deficitą, dėl kurio 3d orbitalė su lygiagrečiai orientuotais elektronų sukiniiais tampa išorine orbitale ir demonstruoja stiprų magnetinį momentą (1.2.1 lentelė) [40].

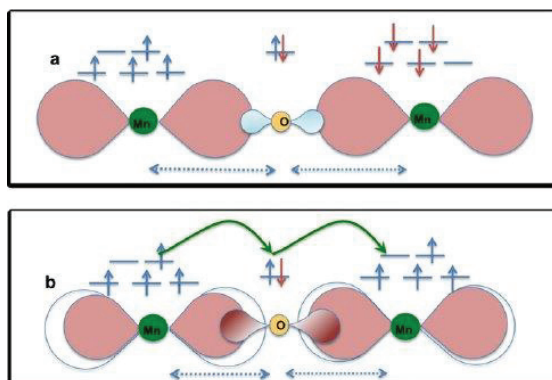
1.2.1 lentelė. Elektronų konfigūracija Fe^{3+} jone

Jonas	Elektronų kiekis, vnt.	3d elektronų konfigūracija	4s elektronų konfigūracija
Fe^{3+}	26	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$

Kartu su elektrono magnetinių sukinių momentu magnetinės savybės būdingos ir dėl kininės mainų sąveikos. Ji įprastai įvyksta tarp gretimų jonų dėl elektronų peršokimo į kaimyninį joną. Dažnai šios sąveikos sąlygoja antiferomagnetinį reiškinį su priešingai lygiagrečiais elektronų sukiniiais. Yra dvi pagrindinės sąveikų rūšys – tiesioginė mainų sąveika ir netiesioginė [37].

Tiesioginė mainų sąveika įvyksta, kai sukiniai išsidėsto antilygiagrečiai dėl Pauli draudimo principo (elektronui peršokus į kaimyninį joną, jo sukinytis orientuojasi priešinga kryptimi). Ar pasireišk antiferomagnetinės, ar feromagnetinės savybės, priklauso nuo kaimyninių jonų atstumo. Dėl Pauli draudimo principo, kai labai arti esančių jonų elektronai lokalizuojasi tarp abiejų jonų, elektronų sukiniai orientuojasi priešingomis kryptimis. Didėjant atstumui tarp jonų, elektronai stengiasi nutolti vienas nuo kito dėl stūmos jėgų, ir jų sukiniai orientuojasi lygiagrečiai. Netiesioginė mainų sąveika pasireiškia pereinamųjų metalo jonų struktūrose, nes tokiose struktūrose tarp jonų būna įsiterpęs anijonas be magnetinio momento. Atstumas tarp metalo jonų būna sąlyginai didelis (elektronų debesėlių persidengimas labai mažas). Netiesioginės mainų sąveikos veikimo mechanizmai gali būti supermainų sąveika ir dvigubų mainų sąveika.

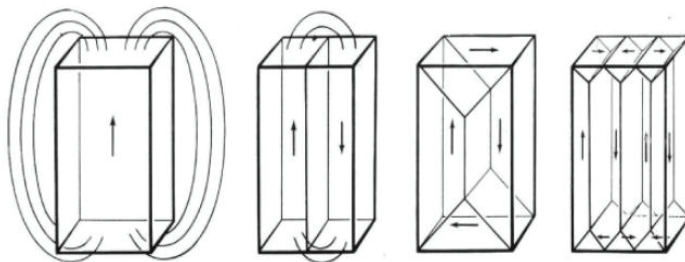
Supermainų sąveika pasireiškia struktūrose, kuriose katijonai atskirti anijonų. Perovskitinių struktūrų atveju kaip perdavos terpė tarp pereinamųjų metalo jonų yra naudojamas deguonies jonas. Pagal vieno pereinamojo metalo jono sukinių priešingai orientuojasi vienas iš deguonies elektrono sukinių, taip likęs deguonies elektrono sukinytis orientuojasi priešinga kryptimi. Šis orientavimasis perduodamas kitam metalo elektronui, kuris orientuojasi pagal deguonies elektronus (1.2.3 pav., a). Šis mechanizmas sąlygoja antiferomagnetinį reiškinį, nes dėl Pauli draudimo principo d ir p hibridizuotose orbitalėse įgaunamas antilygiagretus sukinių išsidėstymas [41].



1.2.3 pav. Sukinių mainų modeliai: a) supermainų sąveika; b) dvigubų mainų sąveika [41]

Dvigubas mainų mechanizmas vyksta tarp skirtingo valentingumo jonų per deguonies anijoną. 1.2.3 pav., b, parodyta dviguba mainų sąveika tarp Mn^{3+} ir Mn^{4+} , vykstanti per deguonies 2p orbitalę. Pagal Hundo taisyklę, elektronų sukinių užima nesuporuotas padėtis, iš deguonies jono elektronas su tos pačios krypties sukiniu persoka į Mn^{4+} , o atsiradusi vakansija tuo pačiu metu užpildoma iš Mn^{3+} persokusiu elektronu. Galiausiai įvyko mainai tarp jonų išlaikant tą pačią sukinių orientaciją, kuri yra energetiškai palankiausia (sukinio kryptį pakeisti reikėtų daugiau energijos), taip laikomasi Hundo taisyklės. Dėl šios priežasties pasiekiamas feromagnetinis išsidėstymas gretimuose jonuose [41].

Panašiai kaip ir feroelektrikuose, feromagnetikuose susiformuoja magnetiniai domenai, kurių magnetiniai dipoliai orientuojasi ta pačia kryptimi. Domenų sienos apibrėžia ribas tos pačios orientacijos magnetinių domenų, kurie orientuojasi taip, kad būtų išlaikyta mažiausia sistemos energija. Jei sistemoje yra tik vienas magnetinis domenas, aplink jį susidaro išmagnetinimo laukas (1.2.4 pav., kairiausia struktūra). Dėl šio išmagnetinimo lauko generuojama magnetostatinė energija, kuriai sumažinti vienetinis magnetinis domenas susiskaido į keletą domenų. Toliau siekiant sumažinti magnetostatinę energiją, domenai skaidosi ir orientuojasi tokiomis kryptimis, kad būtų sudarytas uždaras magnetinis laukas pačioje sistemoje [31, 33, 40].



1.2.4 pav. Magnetinių domenų susidarymas sistemoje [31]

1.3 Multiferoikai

1.3.1 Multiferoinis reiškinys

Multiferoikai pasižymi bent dviem pirminėmis feroinėmis savybėmis, tokiomis kaip feroelektrizmas, feromagnetizmas, feroelastiškumas ar ferotoroidiškumas, toje pačioje fazėje. Į šią sąvoką taip pat įeina ir antiferomagnetizmas. Plačiausiai paplitę multiferoikai, kurie toje pačioje fazėje pasižymi feroelektrinėmis bei magnetinėmis savybėmis, dar kitaip vadinami magnetoelektrikai. Būtent pastarojo tipo medžiagos pasižymi tarpusavio ryšiu tarp feroelektrinių bei magnetinių savybių, pvz., įmagnetėjimas M bei jo orientacija gali būti paveikta išorinio elektrinio lauko E ir atvirkščiai – elektrinė poliarizacija P keičiasi veikiant išoriniam magnetiniam laukui H . Tiesioginis magnetoelektrinis efektas ME_H aprašomas kaip:

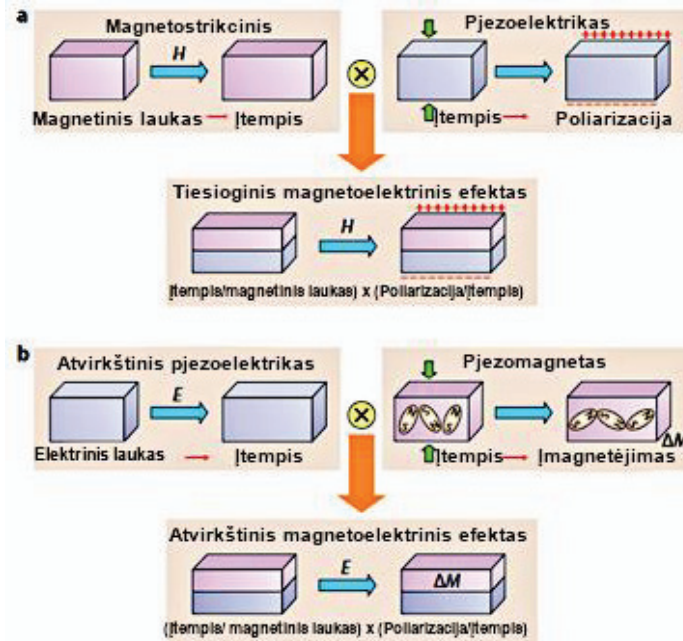
$$P = \alpha H \quad (1.3.1)$$

arba ME_E :

$$M = \alpha E. \quad (1.3.2)$$

čia α –magnetoelektrinio efekto ryšio koeficientas, parodantis, kaip stipriai tarpusavyje sąveikauja feroelektriniai ir magnetiniai reiškiniai multiferoike, E – elektrinis laukas, P – elektrinė poliarizacija, H – magnetinis laukas. Dėl magnetoelektrinės sąveikos multiferoinės medžiagos plačiai naudojamos naujo tipo elektronikos komponentuose, jutikliuose, kompiuterių atmintyse (plačiau žr. 1.4 sk.) [42, 43].

Įprastai magnetoelektrinis reiškinys būdingas kompozitams, kuriuose kiekviena sudedamoji medžiaga atsakinga už skirtingas savybes. Kompozitai gali susidaryti iš feroelektrinių medžiagų $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ ir magnetinių medžiagų $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, Fe_3O_4 [44]. Naudojamos daugiasluoksnės struktūros, sudarytos iš feromagnetinio ir pjezomagnetinio bei feroelektrinio ir pjezoelektrinio sluoksnių, sukuria stiprų magnetoelektrinį ryšį dėl magnetostrikcinių ir pjezoelektrinių efektų. Kitaip tariant, magnetoelektrinis reiškinys įgalinamas makroskopinių mechaninių perdavimų procesų. 1.3.1 pav., a, pateikiamas tiesioginis magnetoelektrinis (ME) efektas, kai, veikiant magnetiniu lauku, dėl magnetostrikcijos atsiranda įtempis magnetiniame komponente. Šis įtempis taip pat sukelia įtempį pjezoelektriniam elementui, kuriame įvyksta dielektrinė poliarizacija dėl pjezoelektrinio efekto. 1.3.1 pav., b, pateikiamas atvirkštinis ME efektas, kai, veikiant išoriniu elektriniu lauku, dėl atvirkštinio pjezoelektrinio efekto atsiranda įtempiai feroelektriniame komponente. Šis įtempis mechaniškai paveikia ir magnetinį komponentą (sukelia įtempį), taip indukuojamas įmagnetėjimo pokytis (ΔM) arba domenų persiorientavimas [42].



1.3.1 pav. Magnetoelektrinis efektas kompozitinėse medžiagose: a) tiesioginis ME efektas; b) atvirkštinis ME efektas [42]

Dažniausiai magnetoelektrinį efektą toje pačioje fazėje multiferoikai turi žemesnėje nei kambario temperatūroje. 1.3.1 lentelėje pateikiamos vienu iš plačiausiai tiriamų multiferoinių medžiagų feroelektrinio ir feromagnetinio orientavimosi temperatūros. Kaip pastebima, magnetinio orientavimosi temperatūrų vertės yra daug mažesnės nei feroelektrinio orientavimosi ir dažniausiai nesiekia kambario temperatūros. Magnetinės struktūros jautriai reaguoja į aukštesnę aplinkos temperatūrą, kuri nulemia magnetinių dipolių virpėjimą, taip panaikinamas jų orientavimasis. Remiantis 1.3.1 lentelėje pateiktais duomenimis matoma, kad dauguma multiferoinių medžiagų magnetoelektriniu efektu pasižymi žemesnėse nei kambario temperatūrose, išskyrus BiFeO₃ [42].

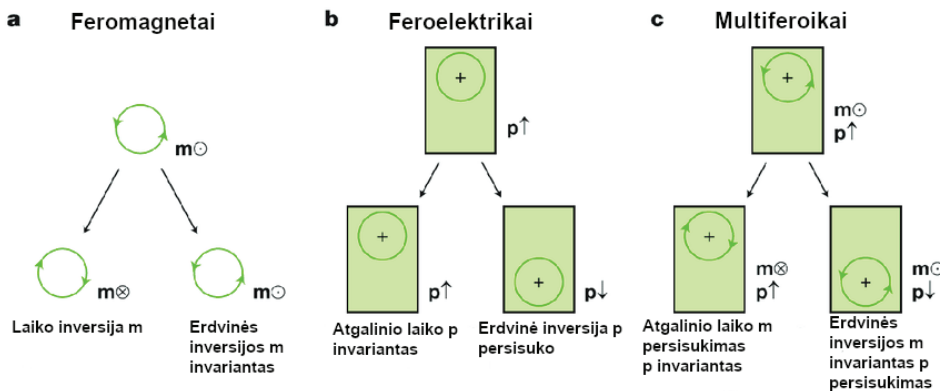
1.3.1 lentelė. Multiferoikų feroelektrinės ir magnetinės tranzicijos temperatūrų palyginimas [42]

Medžiaga	Kristalinė struktūra	Multiferoinio efekto mechanizmas	Feroelektrinio orientavimosi temperatūra, °C	Magnetinio orientavimosi temperatūra, °C
RFe ₃ (BO ₃) ₄	R32	Feroelektrinė-aktyvi BO ₃ grupė	-235	-236
Pb(B _{1/2} B' _{1/2})O ₃ (B=Fe, Mn, Ni, Co; B'=Nb, W, Ta)	Pm3m	B jonais aktyvuotas feroelektriškumas, B' jonais aktyvuotas magnetizmas	~112	-130

Medžiaga	Kristalinė struktūra	Multiferoinio efekto mechanizmas	Feroelektrinio orientavimosi temperatūra, °C	Magnetinio orientavimosi temperatūra, °C
BiFeO ₃	R3c	A lokacijoje (gardelėje) vieniša pora	~830	~370
BiMnO ₃	R3c	A lokacijoje (gardelėje) vieniša pora	~527	-173
(Y,Yb)MnO ₃	Heksagoninė P63cm	Geometrinis feroelektrizmas	~677	-198
HoMnO ₃	Heksagoninė P63cm	Geometrinis feroelektrizmas	~602	-197 (kai Mn ³⁺) -268 (kai Ho ³⁺)
InMnO ₃	Heksagoninė P63cm	Geometrinis feroelektrizmas	~227	-223

1.3.2 Nesuderinamumas tarp feroelektrinio ir magnetinio reiškinių

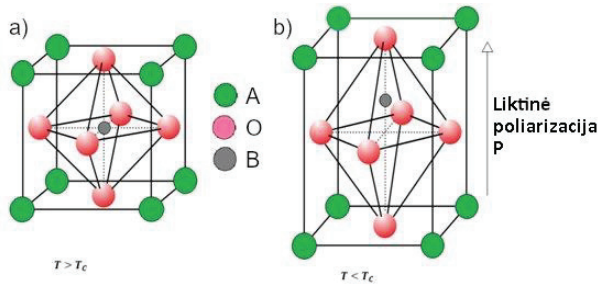
Analizuojant feroelektrinio ir magnetinio reiškinių veikimo mechanizmus, išskyla klausimas, kaip tie patys efektai gali egzistuoti vienoje fazėje. Feroelektriniam reiškiniui reikalinga pažeista erdvinės apgražos simetrija, kol laiko apgražos simetrija turi būti nepažeista. Spontaninė poliarizacija negali įvykti, kol aukštos simetrijos paraelektrinės fazės struktūros iškraipymai nepažeidžia apgražos simetrijos. Priešingai yra su laiko ir erdvine apgražos simetrija magnetizme. Erdvinė apgražos simetrija išlieka nepažeista, kol laiko apgražos simetrija turi būti pažeista ir yra būtina sąlyga magnetizme (žr. 1.3.2 pav.). Kaip matyti 1.3.2 pav., a, feromagnetams būtent būdinga pažeista laiko apgražos simetrija, feroelektrikams (1.3.2 pav., b) pažeista erdvinė apgražos simetrija, o multiferoikams (1.3.2 pav., c), kurie kartu yra ir feromagnetikai, ir feroelektrikai, pažeistos abi simetrijos [42].



1.3.2 pav. Laiko apgražos ir erdvinės apgražos simetrijos feroinėse medžiagose: a) feromagnetuose; b) feroelektrikuose; c) multiferoikuose (p – poliarizacijos kryptis, m – magnetinio lauko kryptis) [42]

Shubenkovo magnetinėse taškinėse grupėse, kurių yra 233, tik 13 taškinių grupių 1, 2, 2', m , m' , 3, 3 m' , 4, 4 m' , $m'm'$, $m'm'2'$, $m'm'2'$, 6 ir 6 m' leidžia egzistuoti spontaninei poliarizacijai ir įmagnetėjimui tuo pačiu metu [45]. Dėl tokių

kristalografinių apribojimų multiferoikai – retai gamtoje sutinkamos medžiagos. Pavyzdžiui, PZT yra pereinamųjų metalo oksidų su perovskitine ABO_3 struktūra medžiaga. Tokias struktūras įprastai sudaro kubinė gardelė su A padėtyje katijonu ir B padėtyje esančiu katijonu, kuris taip pat lokalizuotas deguonies jonų oktaedro centre (1.3.3 pav., a). Yra ir magnetinių oksidų su perovskitine ABO_3 struktūra arba ABO_3 tipo struktūra (tokios struktūros aprašomos kitokia formule nei perovskito, bet viena iš sudedamųjų dalių yra ABO_3) [15]. Deja, kad ir yra didelė gausa feroelektrinių ir feromagnetinių oksidų, bet praktiškai jų tarpusavio persidengimo nėra. Dažnai pranešama, kad feroelektrinis bei feromagnetinis reiškiniai vienas kitą eliminuoja. Įprastai feroelektrinėse perovskitinėse struktūrose B padėtyje yra pereinamųjų metalų jonai (Ti^{4+} , Ta^{5+} , W^{6+} ir t. t.), kurių elektronų konfigūracija d_0 . Tuščia d orbitalė yra būtina sąlyga norint, kad struktūra pasižymėtų feroelektrinėmis savybėmis.



1.3.3 pav. Perovskitinė ABO_3 struktūra: a) kai sistemos temperatūra aukštesnė nei T_C ; b) kai sistemos temperatūra žemesnė nei T_C (pasireiškia spontaniinė poliarizacija) (A, O, B – jonų padėtyų gardelėje) [46]

Magnetizmui pasireikšti perovskitinėje struktūroje reikalingas pereinamasis metalo jonas B lokacijoje su dalinai užpildyta d ar f orbitale (Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} ir pan.). Kitu atveju (kai orbitalės užpildytos) elektronų sukinių suma lygi nuliui, dėl to jonas nepasižymi magnetinėmis savybėmis. Dėl skirtingų elektroninių konfigūracijų (feroelektrinio efekto atveju tuščia, magnetinio – dalinai užpildyta) šie efektai vienas kitą eliminuoja.

Feroelektriką veikiant išoriniu elektriniu lauku, jo struktūroje įvyksta fazinis virsmas iš aukštatemperatūrės, aukštos simetrijos feroelektrinės fazės, kuri elgiasi kaip dielektrikas, į žemos simetrijos, žematemperatūrės poliarizuotą fazę. Ši fazė pasižymi tuo, kad B padėtyje pereinamasis metalo jonas pasislenka iš centrinės padėties (įvyksta gardelės iškraipymas), taip gardelė tampa poliarizuota (1.3.3 pav., b). Įprastai perovskitinių struktūrų oksidai būna centrosimetriniai dėl Kulono stūmos jėgos sumažėjimo tarp gretimų jonų. Būtent feroelektrinis stabilumas nusakomas pusiausvyra tarp Kulono stūmos jėgos, kuri lemia centrosimetrinę struktūrą, ir kitų ryšio jėgų, stabilizuojančių feroelektrinę fazę [42].

Vienas iš mechanizmų, stabilizuojančių iškraipytą gardelę žematemperatūroje fazėje, aiškinamas kaip pereinamojo metalo jono ir jį supančių anijonų ligando lauko hibridizacija. Pereinamasis metalo jonas apsuptas anijonų (perovskitinėse struktūrose tai būna deguonis), taip susidaro oktaedrinė struktūra, kurios viduryje yra minėtasis pereinamasis metalo jonas. Šis jonas sudaro stiprius kovalentinius ryšius su deguonimi, dėl to įvyksta jo poslinkis prie vieno iš deguonies jonų, kol ryšys tarp

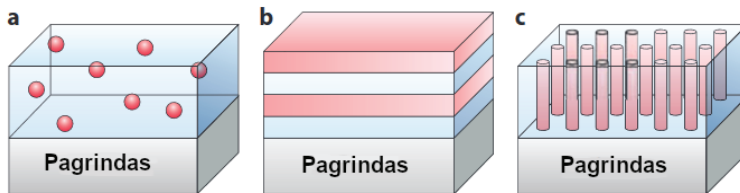
likusių jonų susilpnėja. Dėl d_0 orbitalių konfigūracijos būtent ir įvyksta pereinamojo jono poslinkis, gardelė tampa necentrosimetrinė ir poliarizuojasi. Jei orbitalių konfigūracija būtų nevisiškai užpildyta (kas yra reikalinga magnetiniam reiškiniui), tai pakeistų krūvių pasiskirstymą, dėl to nepasireikštų feroelektrinis efektas [42, 47, 48].

1.3.3 Feroelektrinio ir magnetinio reiškinių egzistavimas tuo pačiu metu

Sujungti į vieną fazę bei valdyti kelias pirmines feroines savybes yra sudėtingas procesas, apimantis įvairius veikimo mechanizmus. Šiame skyriuje bus aptarti būdai, kaip pasiekti dielektrinių bei magnetinių savybių egzistavimą tuo pačiu metu.

Feroelektrizmas dėl tuščio d pasluoksnio, magnetizmas dėl dalinai užpildyto f pasluoksnio. Šiuo atveju perovskitiniuose ABO_3 oksiduose pasitelkiami du katijonai (A ir B padėtyse gardelėje), kurių kiekvienas atsakingas atitinkamai už feroelektrines bei magnetines savybes. Šiuo atveju B lokacijoje esantis pereinamojo metalo jonas, pvz., $(Eu, Ba)TiO_3$ lydinuose esantis Eu^{2+} , yra atsakingas už magnetines savybes, o A lokacijoje esantis Ti^{4+} – už feroelektrines.

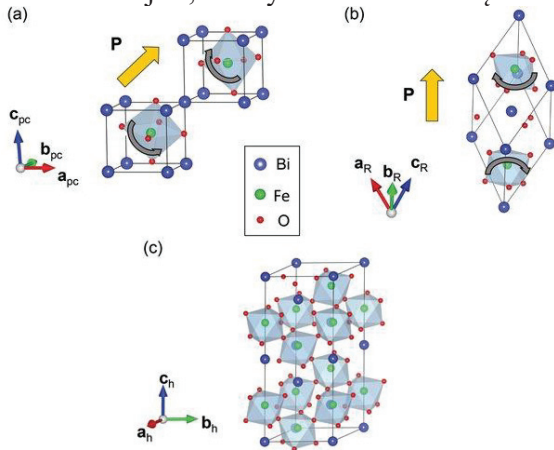
Kompozitinės struktūros. Kitas labai populiarus būdas medžiagų inžinerijoje gauti multiferoines medžiagas – kompozitinės struktūros. Medžiaga sudaryta iš kelių feroelektrinių (pvz., $BaTiO_3$) ir magnetinių (pvz., $CoFe_2O_4$) kompozitinių struktūrų. Tokioms struktūroms naudojamas 0-3, 2-2 ir pan. žymėjimas, pvz., 0-3 kompozitas sudarytas iš vienfazių dalelių (žymima 0), įterptų į kitos fazės (žymima 3) matricą (žr. 1.3.4 pav., a). Tokiame kompozite magnetinės dalelės gali būti įterpiamos, pvz., naudojant zolių-gelių sintezės metodą. 2-2 heterostruktūros (1.3.4 pav., b) gaunamos sintetinant dangas sluoksnis po sluoksnio metodu, taip gaunant supergardeles, pvz., feroelektriniu $LuFeO_3$ su feromagnetu $LuFe_2O_4$. Kita galima heterostruktūra žymima 1-3 (1.3.4 pav., c), kai vienfazės nanokolonos (žymimos 1) yra įterptos į kitos fazės matricą (žymimos 3) [44].



1.3.4 pav. Schematinis kompozitinių multiferoinių struktūrų atvaizdavimas: a) 0-3 nanokompozito dangos su įterptomis magnetinėmis dalelėmis; b) 2-2 horizontalios heterostruktūros su tarpusavyje besikeičiančiomis feroelektrinėmis bei magnetinėmis dangomis; c) 1-3 vertikali heterostruktūra su vienfazėmis nanokolonomis, įterptomis į kitos fazės matricą [44]

Feroelektrinis reiškinys dėl vienišos poros, magnetinis – dėl elektronų konfigūracijos d pasluoksnyje. Šioje multiferoinėje struktūroje vienoje fazėje už feroelektrinį ir magnetinį reiškinį atsakingi skirtingi katijonai. Pavyzdžiui, labai plačiai tiriamame $BiFeO_3$ multiferoike gana stiprios feroelektrinės savybės pasireiškia dėl $Bi^{3+} 6s^2$ vienišos elektronų poros. Antiferomagnetinis reiškinys kyla iš Fe jono $3d$ sluoksnio elektronų. Nors prieš tai aprašyto multiferoinio reiškinio veikimas vienoje

fazėje buvo nulemtas pereinamojo metalo jono neužpildyta d_0 orbitale (d_0 sąlyga), šioje medžiagoje d_0 sąlyga pažeidžiama. Bismuto ferito atveju už feroelektrinį reiškinį atsakingos $6s$ vienišos poros – du valentiniai elektronai, kurie dalyvauja hibridizacijoje su p orbitalės elektronais O_2^- anijone. Tokios poros sukuria lokalius dipolius, kurie padidina sistemos energiją, taip atsiranda struktūros nestabilumas. Dėl šio nestabilumo atsiranda gardelės iškraipymų (Bi^{3+} jonų poslinkis iš centrosimetrinės padėties), taip dipoliai orientuojasi, sudarydami feroelektrinį reiškinį [49].

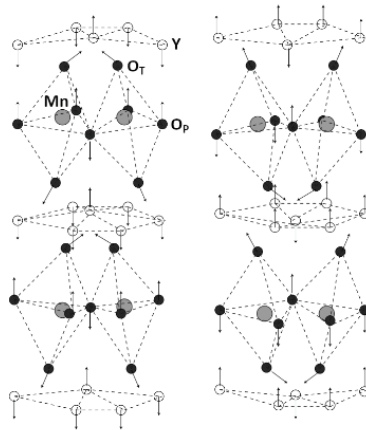


1.3.5 pav. $BiFeO_3$ kristalinė struktūra: a) sujungtos dvi pseudokubinės gardelės [111] kryptimi; b) romboedrinė gardelė [111] kryptimi; c) heksagoninė kristalinė struktūra, sudaryta iš 12 pseudokubinių gardelių [49]

1.3.5 pav., a, pavaizduota pseudokubinė gardelė, kuri, esant žemesnei nei T_C temperatūrai [111], ašies kryptimi (geltona rodyklė) poliarizuojasi, kaip anksčiau aprašyta, dėl vienišos poros sąveikos su deguonimi. Ta pačia ašies kryptimi vyksta ir deguonies oktaedro pakreipimas (pilka rodyklė), tai turi įtakos ir magnetinėms medžiagos savybėms. Deguonies oktaedrai sąveikauja tarpusavyje (pasikreipia vienas kito atžvilgiu), todėl iš pseudokubinių gardelių susiformuoja romboedrinė BFO gardelė (1.3.5 pav., b). 1.3.5 pav., c, atvaizduoja pilną kristalinę BFO struktūrą [50].

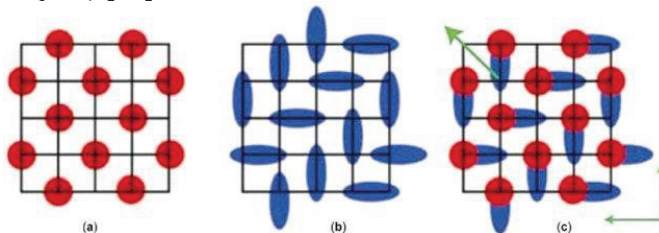
Geometrinis feroelektriškumas. Šio tipo multiferoikai priklauso neįprastų multiferoikų grupei. Tokie multiferoikai pasižymi įprastu d -elektronų magnetizmu, tačiau feroelektrinio reiškinio mechanizmas netradicinis, jis aiškinamas inversijos centro pakėlimu, kaip sudėtinga gardelės iškraipymo pasekmė. Geometrinuose multiferoikuose (tokiuose, kaip $BaNiF_4$, $YMnO_3$, $LuFeO_3$) mažas A padėties katijonas leidžia jį supančio poliedro pasisukimą. Dėl tokių gardelės savybių poliarizacija turi stiprų ryšį su magnetiniu reiškiniumi, kuris taip pat atsirado dėl poliedro pasisukimo. Pavyzdžiui, $YMnO_3$ struktūrą sudaro nesusijungę MnO_5 trigoninių piramidžių, turinčių bendrą kampą, sluoksniai, atskirti Y^{3+} jonų sluoksnio. Mn^{3+} jonas yra trigoninės O_5 piramidės centre, ir tai lemia kitokią elektronų energetinę konfigūraciją. Mangano jono nuokrypis nuo centrinės padėties turėtų sukelti feroelektrinį reiškinį, bet išsami struktūros analizė parodė, kad Mn nukrypsta nuo centrinės padėties minimaliai ir negali turėti įtakos feroelektriniam efektui. Dėl MnO_5 piramidžių

pasvirimo, kai O_T jonai pasvyra link ilgesnių $Y-O_p$ ryšių, Y jonai vertikaloje ašyje pasislenka, išlaikydami tokį patį atstumą tarp O_T jonų (1.3.6 pav.) [51, 52].



1.3.6 pav. Feroelektrinio $YMnO_3$ struktūra (rodyklės nurodo jonų poslinkį iš centrosimetrinės pozicijos) [53]

Krūvio orientavimas. Šis reiškinys buvo pastebėtas magnetituose Fe_3O_4 . Žinoma, mažai tikėtina, kad patys magnetitai būtų naudojami kaip multiferoikai dėl krūvio susitvarkymo mechanizmo, kuris sąlygoja siaurą draustinę juostą, didelį laidumą [54]. Nepaisant to krūvių susitvarkymo, mechanizmas atkreipė dėmesį kaip dar viena potenciali feroelektrinio ir magnetinio reiškiniių sąveika. Krūviai struktūroje gali būti pasiskirstę ties gardelės mazgais (centroorientuoti) arba ties ryšiais tarp gretimų atomų. Tarpinis krūvių orientavimas tarp centro-orientuotų ir ryšių centro-orientuotų, kai abu tipai egzistuoja vienu metu, sudaro sąlygas feroelektriniam reiškiniui. (1.3.7 pav.) [55].



1.3.7 pav. Trys krūvių pasiskirstymo tipai: a) krūviai pasiskirstę ties gardelės mazgais; b) krūviai pasiskirstę ties ryšiais tarp gretimų atomų; c) tarpinis variantas, kai egzistuoja abu krūvių pasiskirstymai [55]

1.4 Multiferoikų taikymas

1.4.1 Magnetinių laukų jutikliai

Tokio tipo jutikliai aptinka aplinkos magnetinį lauką ir kartu gali netiesiogiai išmatuoti ir kitus parametrus: kryptį, lauko kitimo greitį, kampą, elektrines sroves ir t. t. Šie jutikliai gali būti naudojami magnetinio lauko aptikimui, metrologijoje,

mikroskopijoje, apsaugos sistemose, magnetinių įrašų skaitytuvuose bei laikmenose ir pan. Palyginimas tarp magnetinio lauko jutiklių pateikiamas 1.4.1 lentelėje.

Magnetinio lauko jutikliai skirstomi į grupes pagal aptinkamo magnetinio lauko limitą, palyginti su žemės magnetiniu lauku. Didelio jautrumo magnetinio lauko jutikliai aptinka daug mažesnę (10^{-15} T eilės) magnetinį lauką. Tokio tipo jutikliai naudojami aptinkant magnetines anomalijas, medicinoje (smegenų aktyvumui fiksuoti) ir pan. Į šią grupę patenka rubidžio dujų, SQUID (superlaidus kvantinių dydžių ryšio įranga) ir multiferoiniai elementai. Labai jautriems matavimams dažniausiai naudojamas SQUID ir yra taikomas matavimo diapazonuose nuo 10 fT iki 10 nT. Jo matavimo principas paremtas superlaidaus žiedo naudojimu, kuris aušinamas iki jo superlaidumo būsenos, kad magnetinio srauto tankis žiede indukuotų superlaidžią srovę, kuri įgyja kvantuotas vertes. Žinoma, tokia įranga yra brangi, didelių gabaritų ir reikalauja ekstremalių parametrų (atvėsavimo iki skysto helio temperatūros).

Kita magnetinių jutiklių grupė yra vidutinio magnetinio lauko jutikliai, kurių aptinkamo magnetinio lauko limitas yra artimas žemės magnetinio lauko vertei (10^{-5} T eilės) ir, pvz., gali būti naudojamas navigacijos įrenginiuose. Šiai grupei priskiriami srauto vartai, kurių veikimas paremtas magnetine indukcija, anizotropinės magnetovaržos (AMR) jutikliai, kuriuose elektrinė varža kinta veikiant išoriniu magnetiniu lauku, taip pakeičiant magnetovaržos elemento įmagnetėjimo kryptį, kai elektronai su skirtingais sukiniiais išsklaidomi.

Mažiausio jautrumo magnetinio lauko jutikliai aptinka magnetinį lauką daug didesnę už žemės (nuo 10^{-3} T eilės) ir dažniausiai yra naudojami srovės matavimo įrangoje, bekontaktiniame valdyme ir pan. Daugumos šios grupės magnetinių jutiklių veikimas paremtas (pvz., gigantiškos magnetovaržos (GMR)) Lorencio jėga.

Verta atkreipti dėmesį, kad multiferoinių magnetinio lauko jutiklių aptikimo limitas siekia 10^{-12} T eilę ir gali būti taikomas ypač jautriuose magnetiniam laukui įrenginiuose. Palyginti su SQUID jutiklio principu, multiferoiniams jutikliams nereikia pasiekti skysto helio temperatūros.

1.4.1 lentelė. Magnetinio lauko jutiklių parametrų palyginimas [11]

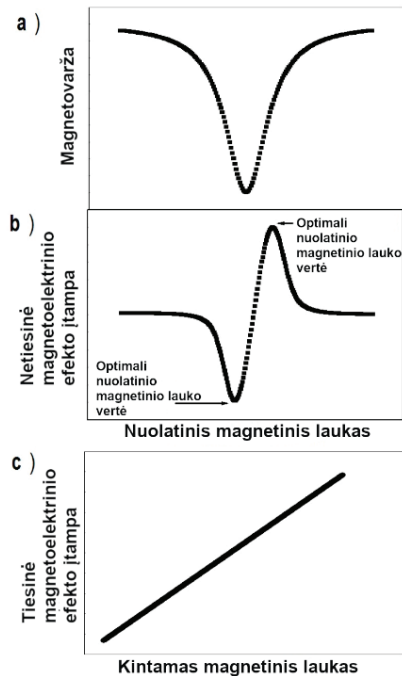
Magnetinio lauko jutiklis	Veikimo principas	Specialūs reikalavimai	Magnetinio lauko indukcijos riba, T
Multiferoiniai	Magnetoelektrinė sąveika	Nuolatinė srovė	$\sim 10^{-12}$
Indukcinės ritės	Faradėjaus efektas	Tinka tik AC magnetiniams laukams	$\sim 10^{-4}$
Magneto-optinis	Kero / Faradėjaus poliarizacijos rotacija	Optinis lygiavimas	$\sim 10^{-12}$
Holo jutiklis	Holo efektas	Sąlyginai stiprūs magnetiniai laukai	$\sim 10^{-5}$
SQUID	Džosefsono efektas	Kriogeninis aušinimas	$\sim 10^{-15}$
Srauto vartai	Magnetinė indukcija	Dideli matmenys	$\sim 10^{-8}$

AMR	Anizotropinė magnetovarža	Nuolatinė srovė	$\sim 10^{-3}$
GMR	Elektronų sukinių sklaida magnetovaržoje	Sąlyginai stiprūs magnetiniai laukai	$\sim 10^{-3}$
TMR	Nuo elektronų sukinių priklausantis kvantinis tuneliavimas	Sąlyginai stiprūs magnetiniai laukai	$\sim 10^{-3}$
CMR	Dviguba mainų sąveika ir puslaidininkis-metalas perėjimas	Didelė priklausomybė nuo temperatūros	$\sim 10^{-2}$
Rubidžio dujos	Sukinių mainų relaksacija	Kriogeninis aušinimas	$\sim 10^{-14}$

Įprastai multiferoiniuose magnetinio lauko jutikliuose, pasitelkiant šios medžiagos unikalias savybes – magnetoelektrinį efektą, yra naudojamos kompozitinės struktūros. Esminis multiferoinių kompozitų principas yra feroelektrinių ir magnetinių parametų ryšys, kuris aprašomas:

$$V = \alpha_H^V \cdot H \cdot t, \quad (1.4.1)$$

čia α yra magnetoelektrinio ryšio koeficientas, H – magnetinio lauko stipris, V – išmatuota įtampa tarp jutiklio elektrodų ir t – multiferoinės struktūros storis. Iš (1.4.1) formulės matoma, kad išmatuota įtampa tiesiškai priklauso nuo magnetinio lauko stiprio, kas yra vienas iš esminių tokio tipo jutiklio reikalavimų. Kaip nurodyta 1.4.1 lent., vienas iš specifinių reikalavimų šiems jutikliams yra poslinkis sukeltas stacionaraus magnetinio lauko. Toks magnetinis laukas sąveikauja su kintamos įtampos magnetiniu lauku, jų sąveikos rezultatas yra pseudopjezomagnetinė tiesinė priklausomybė, kuri moduliuoja elektrinės įtampos atsaką multiferoiniame jutiklyje. Tokių magnetinių jutiklių veikimo principas paremtas multiferoinės kompozitinės medžiagos struktūra dėl daug didesnio magnetoelektrinio ryšio koeficiento. Vienas iš privalumų naudojant daugi sluoksnių kompozitą yra tai, kad feroelektriniame sluoksnyje atsirandančios nuotėkio srovės būna apribojamos (dėl sluoksniuotos struktūros). Taigi naudojamos pjezoelektrinės struktūros, lygiagrečiai nusodintos ant magnetovaržinės dangos (1.4.1 pav., b). Dangą veikiant stacionariu magnetiniu lauku, įvyksta deformacija magnetinėje fazėje, ir, taikant kintamos įtampos magnetinį lauką (matuojamas laukas), sukuriama pseudopjezomagnetinis efektas, kuris indukuoja elektrinį lauką pjezoelektrinėje fazėje. Norint pasiekti efektyvų jutiklio veikimą (pasiekti maksimalų magnetoelektrinio ryšio koeficientą), reikia nustatyti stacionaraus magnetinio lauko vertę, kuri nėra tiesinė (1.4.1 pav., b). Šiame grafike atvaizduotas įtampos atsakas, priklausomai nuo stacionaraus magnetinio lauko reikšmės, kai matomos optimalaus įtampos atsako smailės. Šios smailės didinant magnetinį lauką toliau nedidėja, nes pasiekta sotes reikšmė, kuri koreliuoja su dangos įmagnetėjimo histerezės kilpa. Ši priklausomybė nėra tiesinė dėl netiesinio pjezomagnetinio parametro (1.4.1 pav., a). Kaip matoma, kai stacionaraus magnetinio lauko vertė yra lygi nuliui, struktūroje nėra įtempio, iš čia kyla sąlyga, kad, norint gauti efektyvų kintamo magnetinio lauko jutiklį, reikalingas papildomas stacionarusis magnetinis laukas [11, 56].



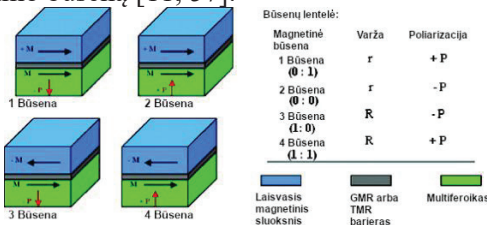
1.4.1 pav. a) magnetovaržos koeficiento priklausomybė nuo stacionaraus magnetinio lauko; b) magnetoelektrinio efekto indukuotos įtampos priklausomybė nuo stacionaraus magnetinio lauko; c) magnetoelektrinio efekto indukuotos įtampos priklausomybė nuo matuojamo kintamo magnetinio lauko, kai stacionarus magnetinis laukas yra pastovios reikšmės [56]

1.4.2 Multiferoiniai atminties elementai

Vienas iš kertinių komponentų kompiuterinėse sistemose yra operatyvioji atmintis (RAM). Ji skirstomas į pastoviąją ir nepastoviąją. Nepastovioji operatyvinė atmintis saugo informaciją, kol yra tiekama elektros energija, tik jai dingus visa saugota informacija išnyksta. Vienas iš tokių atminčių privalumų yra greitis, todėl jos yra naudojamos laikinam duomenų, kodo, programos saugojimui, iki kol prireikia mikroprocesoriui (inicijavus programą, susiję duomenys iš lėtesnės laikmenos perkeltami į operatyviąją atmintį, kuria prireikus greitai gali pasinaudoti procesorius). Yra keletas operatyviosios atminties rūšių, iš jų viena yra dinaminė operatyvioji atmintis. Jos veikimas paremtas bitų saugojimu kondensatoriuje – kai jis įkrautas, bito reikšmė 0, kai iškrautas – 1. Žinoma, kondensatoriai ilgai išsikrauna, todėl reikalingas periodinis įkrovimas, iš čia ir kilęs dinaminės atminties pavadinimas. Panašiu principu veikia feroelektrinės operatyviosios atmintys (FRAM). Jos taip pat naudoja kondensatorių bito reikšmei atvaizduoti. FRAM privalumas – greitis, įjungiant sistemą (kompiuterį), programa jau būtų įkelta į atmintį, t. y. likusi po paskutinio seanso, nes informacija, pašalinus elektros tiekimą atminčiai, neišnyko. Tokio tipo atmintyse pagrindinis skirtumas yra tai, kad bitus atvaizduoja ne įkrautas ir iškrautas kondensatorius, bet liktinis krūvis kondensatoriuje. Šiuo atveju susiduriama su problema – norint pakeisti vertę, reikalingos destruktuvios skaitymo / perkrovimo operacijos. Kita nepastoviųjų atminčių technologija yra paremta

magnetovaržiniu reiškiniu ir vadinama magnetovaržine operatyviaja atmintimi (MRAM). Tokio tipo atmintyse duomenų bitai saugomi daugiasluoksnėse magnetovaržinėse struktūrose. Iš esmės duomenų nuskaitymas vyksta matuojant šios struktūros varžą, kur didelė varža reiškia dvejetainės sistemos 1, o žema – 0. Norint įrašyti duomenis (pakeisti varžos dydį), daugiasluoksnėje struktūroje pakeičiama įmagnetėjimo orientacija (lygiagreti arba antilygiagreti). Deja, šiam procesui naudojamos srovės, kurios generuoja magnetinį lauką, turi neigiamos įtakos sistemos temperatūrai bei efektyvumui. Dėl šios priežasties MRAM turi labai ribotą pritaikymą [11].

Galimas FRAM ir MRAM problemų sprendimas yra multiferoinės operatyviosios atminties (MFRAM) technologijos naudojimas, taip įgalinant feroelektrinės poliarizacijos ir feromagnetinio įmagnetėjimo privalumus. Tokio tipo atmintyse naudojamos daugiau nei dvi atminties elemento būsenos. Dvi dvinarės būsenos išsaugomos naudojantis feroelektrine poliarizacija, kitos dvi – daugiasluoksnės struktūros varža. 1.4.2 pav. pateikiamas schematinis MFRAM atminties elemento vaizdas. Šis elementas susideda iš vienos fazės multiferoinio sluoksnio, kuris tuo pat metu pasižymi magnetinėmis bei feroelektrinėmis savybėmis. Duomenys saugomi dviejose feroelektrinės poliarizacijos būsenose, panašiai kaip FRAM technologijoje. Elemente yra pasitelkiamas plonas nemagnetinis tarpiklis, atskiriantis multiferoinį sluoksnį nuo feromagnetinio. Šis feromagnetinis sluoksnis gali laisvai orientuotis, nepriklausomai nuo multiferoinio sluoksnio būsenos. Kai atminties elementas veikiamas elektrinio lauko, suformuotas jutiklis (MFRAM atminties elemento struktūra, panaši į magnetinio jutiklio struktūrą) pasižymi maža (1.4.2 pav., 1 ir būsenos 2) arba didele (1.4.2 pav., 3 ir 4 būsenos) varža, priklausomai nuo įmagnetėjimo būsenos feromagnetiniame ir multiferoiniame sluoksnuose. Nemagnetinį tarpiklį galima pakeisti dielektriniu sluoksniu, taip išgaunant tuneliavimo barjero efektą. Dvi varžos būsenos saugo duomenis kaip MRAM technologijoje, išskyrus tai, kad šiuo atveju yra dar dvi papildomos feroelektrinės atminties būsenos (1.4.2 pav., būsenų koreliacijos lentelė). MRAM operatyvioje atmintyje reikalinga papildoma elektrinė srovė, norint keisti įmagnetėjimo kryptį, panašus feromagnetinis sluoksnis yra ir MFRAM atmintyje. Norint išvengti tokių pačių trūkumų MFRAM, pasitelkiamas multiferoinis sluoksnis su magnetoelektrine sąveika inicijuotu įtempiumi. Veikiant įtampa multiferoinį sluoksnį, indukuojamas mechaninis pjezo įtempis, kurio poveikis perduodamas į feromagnetinį sluoksnį, taip pakeičiant įmagnetėjimo būseną [11, 57].



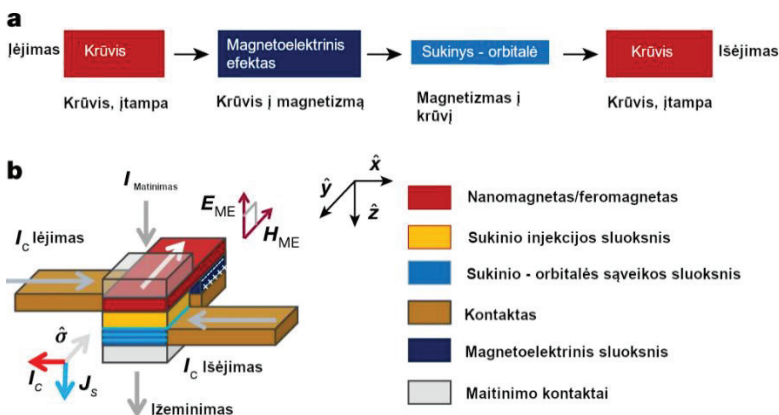
1.4.2 pav. Schematinis MFRAM atminties elemento su keturiomis būsenomis atvaizdavimas kartu su būsenų koreliacijos lentele (*M* – įmagnetėjimo orientacija, *P* – elektrinės poliarizacijos orientacija) [11]

Pagrindinis MFRAM privalumas yra 4 atminties būsenos (1.4.2 pav., būsenų koreliacijos lentelė), kurios sutankina atmintį, pasiekiami mažesni energijos kaštai bei atminties pastovumas. Patys atminties elementai nedaug skiriasi nuo naudojamų FRAM ir MRAM, todėl galimas lengvas šių technologijų pritaikymas.

1.4.3 Multiferoiniai loginiai elementai

Elektronika paremta tranzistorių technologijomis jau daugelį metų. Nors ir vyksta pastovus tranzistorių elementų fizinių parametrų mažinimas, krūvininkų pernašos mechanizmų bei elektrostatinės kontrolės tobulinimas, susiduriama su fiziniais ribojimais. Norint dar labiau patobulinti tranzistorius, reikia pasitelkti medžiagų įtempių savybes, nešėjų masės bei energinės draustinės juostos struktūros manipuliavimą ir pan. Vis dėlto neišvengiamas fizinių ribų pasiekimas, kuris vadinamas Bolcmano riba (riba, nusakanti, kokia gali būti mažiausia tranzistoriaus valdymo įtampa, nepriklausomai nuo to, iš kokios medžiagos jis būtų pagamintas). Natūraliai atsiranda poreikis išvystyti alternatyvas metalo oksido puslaidininkiams (CMOS). Šiam tikslui pasitelkiami alternatyvūs loginiai elementai, paremti elektronų sukinių, elektronų tuneliavimo, feroelektriniu efektai, įtempių ir fazinių virsmų savybėmis. Išnaudojant šiuos papildomus medžiagų parametrus, galima pasiekti didesnę energinį efektyvumą, loginį tankį (daugiau loginių elementų tame pačiame tūryje), krūvio pastovumą. Viena iš alternatyvių technologijų CMOS yra kolektyvinės būsenos keitimo įrenginiai. Tokie įrenginiai veikia keisdami medžiagos būsenas, pvz., feroelektrikai pakeičia teigiamo poliarizuotumo būseną į neigiamą, analogiškai feromagnetikuose ir pan. Tai leidžia išvystyti mažesnius nei 10 nm eilės elementus, taip įveikiant Boltzmano ribą. Būtent ši riba kartu su nuotėkio srove yra viena iš pagrindinių CMOS apribojimų priežasčių [58].

Kaip alternatyva CMOS vystomi magnetoelektriniai sukinių-orbitos (MESO) elementai. Šie elementai paremti dviem keitimo mechanizmais: feroelektriniu ar magnetoelektriniu būsenų keitimu bei topologiniu sukinių konvertavimu į krūvį. 1.4.3 pav., a, pateiktos pereinamosios būsenos per MESO elementus nuo įėjimo kontakto iki išėjimo. MESO elementas susideda iš magnetoelektrinio kondensatoriaus, feromagneto ir sukinių į krūvį konversijos modulio (1.4.3 pav., b). Kai per įėjimo kontaktą (I_c įėjimas) teka srovė (1.4.3 pav., b, +x ašimi), indukuojamas elektrinis laukas, kuris orientuoja magnetoelektrinį kondensatorių -z kryptimi (E_{ME} kryptis). Multiferoinis elementas įmagnetinamas, jis orientuoja gretimai esantį nanomagnetą -y kryptimi (balta rodyklė). Elemento maitinimas tiekiamas iš maitinimo šaltinio ($I_{maitinimas}$ ir įžeminimo rodyklės). Elemento būsenos nuskaitymas vyksta naudojantis sukinių-į-krūvį elemento savybėmis. 1.4.3 pav., b, parodyta, kaip, paveikus elementą nuskaitymo srove, poliarizuotų sukinių elektronai iš feromagneto teka į sukinių-į-krūvį elementą, taip sukaupiamas krūvis -x kryptimi išėjimo kontakte (I_c išėjimas). Tokiu principu įėjimo kontakto krūvio būseną buvo konvertuota į priešingą MESO išėjimo kontakte [58].



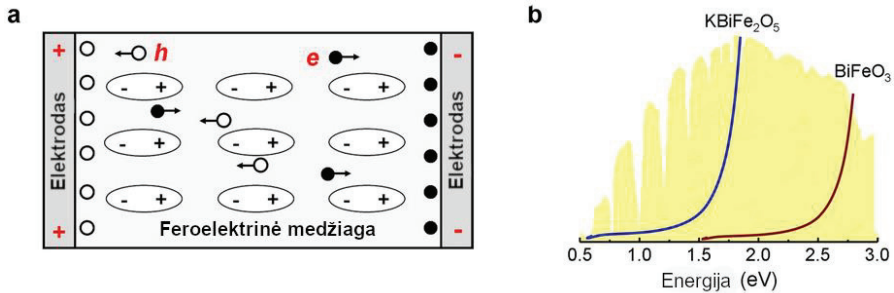
1.4.3 pav. a) MSEO elementų būsenų pereinamieji procesai; b) MESO komponento sudėtis (E_{ME} – elektrinio lauko kryptis, H_{ME} – magnetinio lauko kryptis, I_C – signalo srovės terminalai, $I_{maitinimas}$ – elemento maitinimo terminalas) [58]

1.4.4 Fotovoltiniai multiferoiniai saulės elementai

Fotovoltinės celės generuoja apie 1 V, kuri yra ribojama energijų draustine juosta ir nuskurdinta p-n sandūros sritimi. Taigi, tik fotonai, kurių energija yra didesnė nei draustinė juosta, gali generuoti elektros srovę. Atsiranda dilema: ar kurti medžiagas su maža draustine juosta, kuri absorbuos daugiau fotonų, taip generuojant didesnes sroves, bet mažesnę įtampą, ar su didesne draustine juosta, kuri absorbuos mažiau fotonų, generuos didesnę įtampą, bet srovė bus mažesnė. Norint išvengti šios dilemos, buvo pasitelktas fotovoltinio efekto mechanizmas tūrinėse medžiagose. Šis efektas pasireiškia feroelektriniuose oksiduose, pvz., PZT, LiNbO_3 [59], kuriuose susidaro vidinis elektrinis laukas per visą medžiagos tūrį (ne kaip p-n sandūrose ties nuskurdinta zona). Fotonas, patekęs į medžiagą, absorbuojamas, taip suteikiant pakankamai energijos elektrono bei skylės generacijai. Dėl minėtojo vidinio elektrinio lauko krūviai atskiriami ir nukreipiami atitinkamai į anodą bei katodą (1.4.4 pav., a). Kad ir pavykus gauti išties gerus rezultatus, yra keletas esminių apribojimų naudojant feroelektrinius oksidus. Vienas iš jų yra labai mažas efektyvumas dėl trumpo fotoaktyvuotų nešėjų gyvavimo laiko bei kiekio (reikalinga $\sim 10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ nešėjų koncentracija), kitas – ribotos taikymo galimybės dėl didelės draustinės juostos pločio, kuri gali siekti 3–6 eV ir taip apriboti šviesos sugertį (tinkamas UV ir didesnio dažnio spektras) [60].

Vienas iš būdų efektyvinti visame tūryje pasireiškiantį fotovoltinį efektą yra multiferoikų naudojimas. Pakeitus feroelektriką multiferoine medžiaga, įgalinamos ne tik feroelektrinės, bet ir magnetinės savybės. Dėl papildomos medžiagos orientacijos (magnetinės) bei vidinių įtempių galimas draustinės juostos pločio mažėjimas, kas turi įtakos šviesos sugėrimui. Pasiekus mažesnę nei 1 eV draustinės juostos plotį, būtų galima padidinti saulės spinduliuotės sugertį. Multiferoikas KBiFe_2O_5 su aukšta Kiuri temperatūra, turintis 1,6 eV draustinės juostos plotį, pasižymi tinkamomis savybėmis pritaikant saulės elementus (1.4.4 pav., b). MO_4 tetraedrines struktūras turinti medžiaga pasiekia mažesnę nei feroelektrikų draustinės

juostos plotį, dėl to, didinant medžiagos efektyvumą, absorbuojamas didesnis saulės šviesos spektras.



1.4.4 pav. a) feroelektrinis saulės elementas; b) draustinių juostų palyginimas tarp multiferoikų KBiFe_2O_5 ir BiFeO_3 (h – skylė, e – elektronas) [60]

1.4.5 Multiferoikų taikymas biomedicinoje

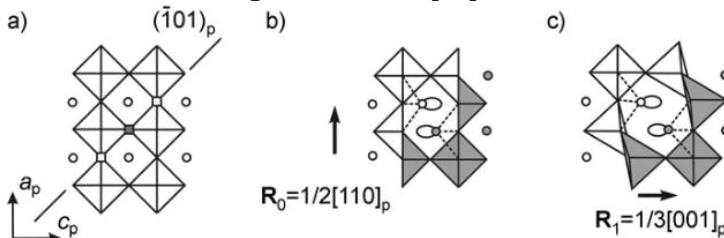
Multiferoinės medžiagos gali būti pritaikomos ir medicinoje. Yra pora perspektyvių pritaikymo būdų: *in vivo* tikslinis vaistų pristatymas ir patobulinti karkasai audinių inžinerijoje. Vaistai naudojant multiferoikus, kurie tiesiogiai veikiami magnetiniu lauku, tiksliai patenka į numatytą žmogaus kūno vietą. Sąveikaujančios magnetinės, feroelektrinės bei feroelastinės savybės, veikiamos osciliuojančiu magnetiniu lauku, pakeičia elektrinę poliarizaciją bei dalelių formą. Šis pokytis nutraukia vaistų (nanodalelių) ryšius su multiferoine medžiaga, taip vaistai patenka į numatytą žmogaus organizmo vietą. Tokio tipo vaistų pristatymas gali palengvinti trauminius neuroninius pažeidimus ar degeneracines ligas. Tyrimai jau parodė, kad toks vaistų tiekimas sėkmingai pasiektas naudojant keramines feromagnetines/feroelektrines $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ kompozitines nanodaleles [61], pjezoelektrines polimerines matricas, turinčias magnetines nanodaleles [62], bei iš feromagneto ir magnetovaržinio FeGa sudarytas nanodaleles, apsuptas feroelektrinių bei pjezoelektrinių dalelių [63].

Kaip vietinio audinio tarpląstelinės matricos pakaitalas, dirbtiniai karkasai dažnai naudojami siekiant palengvinti ląstelių migraciją ir prisitvirtinimą, taip pat ląstelių maistinių medžiagų ir atliekų produktų difuziją. Ląstelės dauginasi greičiau, kai yra veikiamos mechanine bei elektrine stimuliacija. Šiam audinių inžinerijos procesui gali būti pritaikytos multiferoinės medžiagos, kurios papildytų šiuo metu vystomas technologijas su pjezoelektrikais. Tai ypač aktualu kaulų augmentacijos procese, kuriame multiferoikai gali būti panaudoti kaip karkasai, kurie būtų veikiami išoriniu magnetiniu lauku (žmogaus organizmo išorėje), taip magnetinį poveikį konvertuodami į pjezoelektrinį. Šiuo metu naudojami magnetoelektriniai kompozitai, susidedantys iš pjezomagneto Terfenol-D ir pjezoelektriko poli(vinilideno fluorido-ko-trifluoroetileno) [64].

1.5 Švino feritas ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)

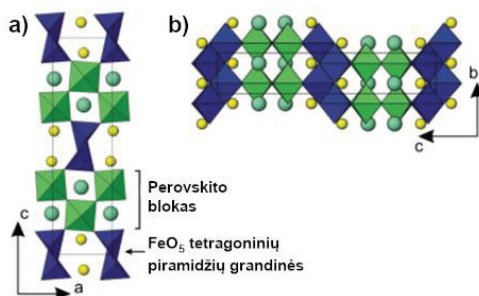
Vienas iš multiferoikų medžiagų kandidatų yra švino feritas (PFO), kuriame multiferoinės savybės aiškinamos vieniša $6s^2$ elektronų pora (žr. 1.3.3 sk.). Nors cheminė formulė neatitinka ABO_3 , bet PFO struktūra priskiriama perovskitinio tipo

struktūroms. Tokiose struktūrose dominuoja perovskitinės gardelės, periodiškai moduluotos kristalografinėmis šlyties plokštumomis, kurių poslinkio vektorius $\vec{R} = 1/2[110]_p + 1/3[001]_p$, kur $1/2[110]_p$ elementas atsakingas už šlyties operaciją, o $1/3[001]_p$ už relaksacijos [65]. Tokios kristalografinės fazės susidaro dėl taškinių vakansijų. Pavyzdžiui, perovskito tipo struktūroje Sr-Fe-O didinant deguonies vakansijų koncentraciją, galima gauti nuo $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ iki SrFeO_2 struktūras. Jei į tokios struktūros gardelės A lokaciją (ABO_3 perovskito gardelė) būtų įterptas katijonas, turintis vienišą elektronų porą, pvz., Pb^{2+} , deguonies vakansijos būtų eliminuotos periodiškai išsidėsčiusių translaciijos sąsajų. Dėl deguonies vakansijų nestechiometriškumo susidaro kristalografinės šlyties plokštumos. Tokiose plokštumose bazinė struktūra pasislenka kitos atžvilgiu per poslinkio vektorių. Šiame poslinkio vektoriuje metalo ir deguonies poliedrai susijungia bendrais kampais ar kraštais, taip sumažėja taškinių vakansijų koncentracija [66]. 1.5.1 pav., a, parodyta, kaip susidaro kristalografinės šlyties plokštumos esant deguonies vakansijoms. Esant šlyties operacijai $(\bar{1}01)_p$ kryptimi, plokštuma eliminuoja deguonies vakansijas, sudarydama bendrą kraštinę turinčių FeO_5 tetragoninių piramidžių koloną (1.5.1 pav., b). Kaip matoma pastarajame paveiksle, šlyties plokštumoje susiformuoja šešių briaunų tunelis $[010]_p$ kryptimi, kuriame išsidėstę švino jonai (balti taškai) $[0, 1/2, 0]_p$ vienas kito atžvilgiu. Šiuose tuneliuose yra pakankamai erdvės švino $6s^2$ elektronų porai, tai suteikia struktūrai daugiau stabilumo [66].



1.5.1 pav. Kristalografinės šlyties plokštumos susiformavimas: a) struktūra su deguonies vakansijomis (balti kvadratai); b) susiformavusi šlyties plokštuma; c) šlyties plokštuma po relaksacijos (\mathbf{R}_0 – šlyties operacijos vektorius, \mathbf{R}_1 – relaksacijos vektorius) [65]

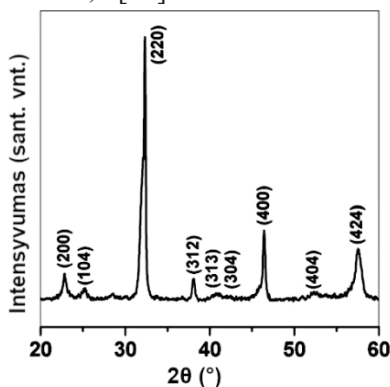
$1/2[110]_p$ poslinkis lemia tai, kad šalia esantys švino atomai turi išlaikyti tinkamą atstumą stabiliam Pb-Pb ryšiui palaikyti, todėl atsiranda papildomas relaksacijos poslinkis $1/3[001]_p$ kryptimi (1.5.1 pav., c). $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ struktūra gali būti apibūdinta kaip struktūra, sudaryta iš perovskitinių blokų, kurių storis atitinka du FeO_6 oktaedrus (1.5.2 pav., b). Šie blokai sujungti su FeO_5 tetragoninėmis piramidėmis, kurios dalijasi ta pačia kraštine (1.5.2 pav., a). Tarp kiekvienų dvejų sėkmingų grandinių susiformuoja prieš tai aprašyti šešiabriauniai tuneliai [67].



1.5.2 pav. $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ kristalinė struktūra: a) a-c plokštumoje; b) b-c plokštumoje [67]

Abakumov [67] atliko PFO struktūros analizę ir nustatė, kad dėl kristalografinės šlyties plokštumų bei defektų susiformavimo sintezės metu švino ferito cheminė formulė apibrėžiama kaip $\text{Pb}_{0.9375}\text{FeO}_{2.4375}$, $\text{Pb}_{0.9}\text{FeO}_{2.4}$ ir $\text{Pb}_{0.875}\text{FeO}_{2.375}$, jos aprašomos bendra $\text{PbFeO}_{2.5-x}\text{PbO}$ (kur $x = 0,0625, 0,1$ ir $0,125$) formule. Kaip matyti iš bendrosios formulės, sunku išvengti šalutinių švino oksido fazių formavimosi. Taip pat verta paminėti, kad dėl tokios pat Fe katijonų oksidacijos visos šios struktūros gali susiformuoti tame pačiame temperatūrų ir dalinio deguonies slėgio intervale [67].

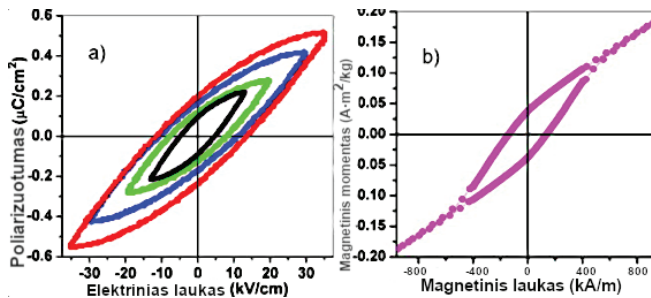
Pats švino feritas nėra plačiai ištirtas, bet Wang [16] ir Gil [68] tyrėjų grupės parodė, kad PFO turi feroelektrines bei magnetines savybes kambario temperatūroje ir gali būti laikomas perspektyviu multiferoiku. M. Wangas savo tyrime susintetino švino ferito keramikas iš švino acetato tirpalo ir geležies acetilacetonato. Gautas tirpalas buvo kalcinuojamas esant $450\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai 1,5 val. Gauti milteliai supresuoti į keramiką $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Atlikus PFO keramikos struktūros analizę naudojantis XRD (1.5.3 pav.), buvo nustatytos difrakcijos smailės (200), (220), (312), (400) ir (424) ties atitinkamais $23^\circ, 32^\circ, 38^\circ, 46^\circ, 58^\circ$ 2θ kampais. Deja, kaip A. M. Abakumovo tyrime, buvo nustatyta bendroji švino ferito formulė $\text{PbFeO}_{2.5-x}\text{PbO}$, taip ir M. Wango susintetintose struktūrose nepavyko išvengti švino oksido fazių, kurios pasireiškė ties $28,52^\circ$ ir $30,15^\circ$ 2θ kampais, net ir bandant keisti Pb:Fe cheminį santykį nuo 0,9:1 iki 1:1,1 [16].



1.5.3 pav. Švino ferito keramikos XRD spektras [16]

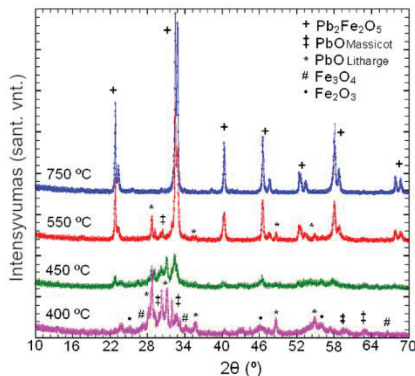
Kitas labai svarbus PFO parametras – feroelektrinės savybės. 1.5.4 pav., a, pateikiama Wang [16] tirtų keramikų P-E histerezė, kuri buvo išmatuota lygiagrečiai

prijungus 0,1 μF kondensatorių kambario temperatūroje. Išmatuotas liktinis polarizuotumas siekia $\sim 0,22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinis laukas $\sim 12,65 \text{ kV}/\text{cm}$. 1.5.4 pav., b, pateikiama magnetinio momento priklausomybės nuo magnetinio lauko histerezės kilpa. Nustatytas liekamasis įmagnetėjimas $\sim 0,037 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, kai soties įmagnetėjimas $\sim 0,23 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. Išmatuotas koercinis laukas $\sim 135 \text{ kA}/\text{m}$. Magnetinės savybės $\text{A}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) tipo struktūrose gali būti aiškinamos kaip kristalografinių šlyties plokštumų rezultatas. Supermainių sąveika vyksta tarp bendru kampu besidalinančių Fe-O poliedrų ir tarp gretimų ta pačia kraštine besidalinančių Fe-O₅ tetraedrinių piramidžių. Sukinių susilygiavimas Fe-O poliedruose vyksta dėl stipraus 180° feromagnetinės Fe³⁺-O-Fe³⁺ supermainių sąveikos, kaip ir arti 180° supermainių sąveikos tarp FeO₅ tetraedrinių piramidžių [69-71].



1.5.4 pav. Švino ferito: a) P-E histerezė; b) M-H histerezė [16]

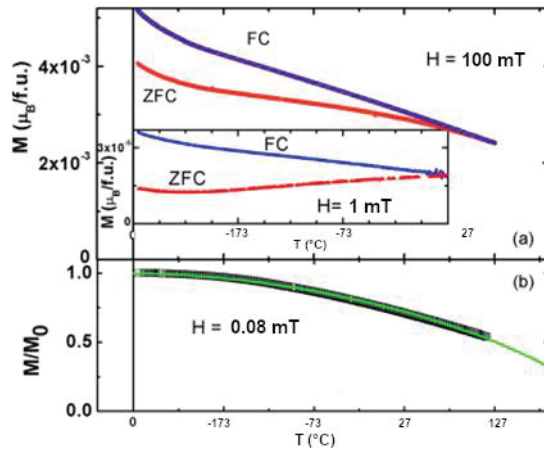
Kitame tyrime Gil [68], naudodamas terminę dekompoziciją ore, iš švino nitroprusido $\text{Pb}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ susintetino $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ miltelius. 1.5.5 pav. pateikiami PXRD švino ferito spektrai esant skirtingoms terminio skaidymo temperatūroms. Kaip matoma, esant žemiausiai temperatūrai (450 °C), aptinkamas įvairių oksidų mišinys, apimantis Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , PbO oksidus. Laipsniškai didinant temperatūrą, pastebimas geležies ir švino oksidų smailių mažėjimas bei švino ferito smailių didėjimas, kol galiausiai, esant 750 °C temperatūrai, pašalinės fazės išnyksta ir lieka $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.



1.5.5 pav. Švino ferito PXRD esant skirtingoms terminės dekompozicijos temperatūroms [68]

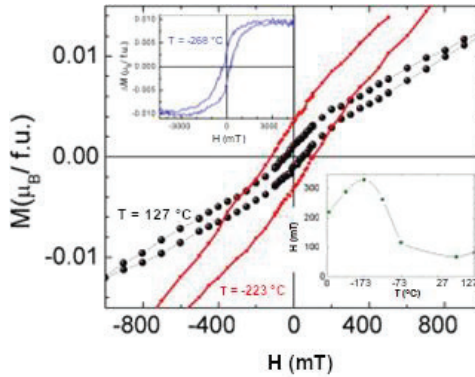
Kaip ir anksčiau aprašytuose PFO struktūros tyrimuose, D. M. Gilas šias struktūras identifikuoja kaip perovskitinio tipo su kristalografinės šlyties plokštumomis, kurios panašios į Bi_2O_2 aurivilijaus tipo fazes. $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ struktūros sluoksniuotos, jose anijonų deficitą turinčius perovskitinius blokus skiria FeO_5 piramidės ir FeO_6 oktaedrai.

Buvo ištirtos magnetinės švino ferito savybės. 1.5.6 pav., a, pateikiama miltelių, gautų 750°C sintezės temperatūroje, įmagnetėjimo priklausomybė nuo temperatūros atšaldant bandinį magnetiniame lauke (FC) bei be magnetinio lauko (ZFC), kai magnetinis laukas 1 mT ir 100 mT. Abiejose kreivėse pastebimas svarbus skirtumas, kuris identifikuoja feromagnetines švino ferito savybes. Neželio temperatūra nebuvo nustatyta dėl techninių galimybių trūkumo.



1.5.6 pav. PFO, susintetinto esant 750°C dekompozicijos temperatūrai: a) lauko šaldymo ir nulinio lauko šaldymo įmagnetėjimo kreivės esant 100 mT ir 1 mT magnetiniam laukui (pateikiama paveikslu intarpe); b) liekamasis įmagnetėjimas po 1 T magnetinio lauko poveikio (*FC* – bandinio atšaldymas magnetiniame lauke; *ZFC* – bandinio atšaldymas be išorinio magnetinio lauko) [68]

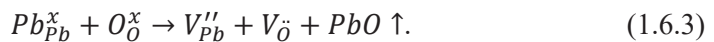
1.5.6 pav., b, pateikiama liekamojo įmagnetėjimo priklausomybė nuo temperatūros po 1 T magnetinio lauko poveikio. Bandinys atvėsintas nuo 127°C iki -268°C , taip naudojantis liekamojo įmagnetėjimo vertėmis nustatyta Neželio temperatūra, kuri siekia 247°C . Įmagnetėjimo priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko esant 127°C , -223°C ir -268°C aplinkos temperatūrai parodyta 1.5.7 pav., jame matomas silpnas feromagnetinis signalas. Viršutiniame grafiniame intarpe pavaizduota M - H priklausomybė esant -268°C temperatūrai, magnetinio momento išsotinimas įvyksta ties $\sim 9.5 \times 10^{-3} \mu\text{B}/\text{f.u.}$, o liekamasis įmagnetėjimas $3 \times 10^{-3} \mu\text{B}/\text{f.u.}$ Žemiau esančiame grafiniame intarpe atvaizduota koercinio lauko priklausomybė nuo temperatūros, kuri sutampa su M. Wango nustatyta verte (170 mT) [16]. Nedidelis poslinkis, kuris paveikė antiferomagnetinį išsidėstymą, galėjo turėti įtakos silpno feromagnetinio signalo atsiradimui, kuris ir buvo išmatuotas [68].



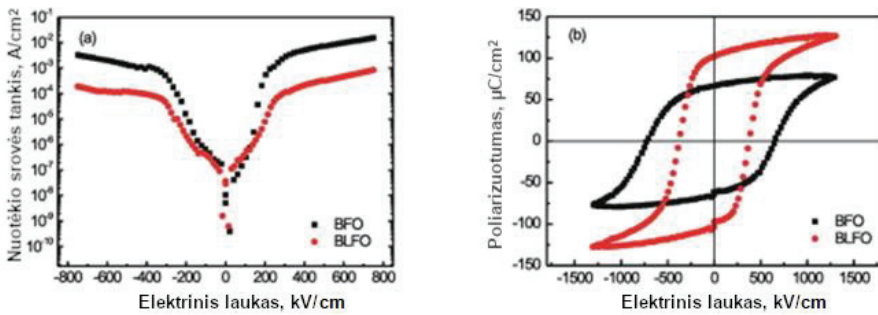
1.5.7 pav. Bandinio, suformuoto 750 °C temperatūroje, M-H histerezės kilpos esant 127 °C, –223 °C ir –268 °C aplinkos temperatūroms. Aukščiau esančiame intarpe pateikiama M-H priklausomybė esant –268 °C temperatūrai, žemesniame intarpe – koercinio lauko priklausomybė nuo temperatūros [68]

1.6 Multiferoinių dangų legiravimas

PFO savybes galima pagerinti legiruojant, t. y. pakeičiant Pb arba Fe elementus kitais panašaus dydžio elementais. Perovskitinėse struktūrose viena iš pagrindinių problemų yra nuotėkio srovės, kurios susidaro dėl susiformavusių defektų struktūroje, tokių kaip deguonies vakansijos. Vakansijos gali susidaryti sintetinant dangas aukštoje temperatūroje ir, pvz., nugaravus švinui. Tokiu atveju susiformuoja deguonies vakansijos dėl krūvio neutralumo palaikymo, kurio metu jos yra jonizuojamos, taip generuojami elektronai, kurie dalyvauja laidume (1.6.1 – 1.6.3 formulės) [72, 73]:

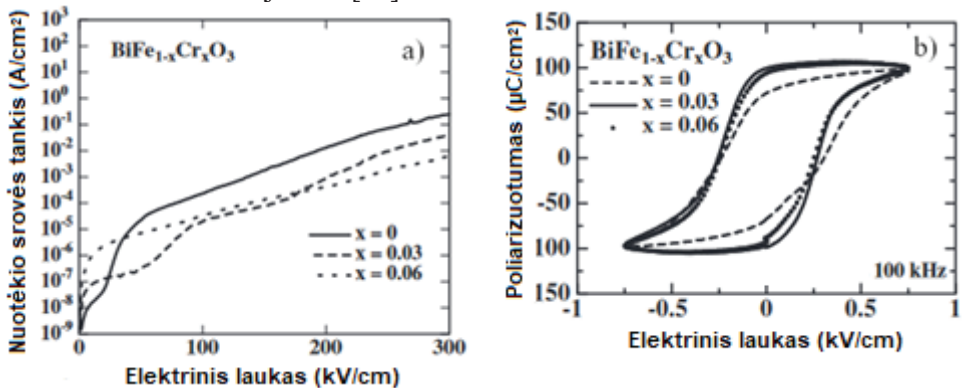


Kartu su vakansijomis nuotėkio srovės gali padidinti pakitęs Fe^{3+} valentingumas į Fe^{2+} . Vienas iš būdų sumažinti šiuos nepageidaujamus efektus – struktūros legiravimas. Kitoje gerai ištirtoje perovskitinėje struktūroje $BiFeO_3$ pakeičiant Bi jonus galima efektyviai pagerinti feroelektrines savybes. Šiuo atveju bismuto ferito dangos legiruojamos La, Nd, Gd, Ba, Ce, Eu, Sm, Tb, Sr ir Ho jonais. Yan [74] ištyrė lantano įtaką feroelektrinėms perovskitinio bismuto ferito savybėms, kur liekamasis poliarizuotumas (1.6.1 pav., b) padidėjo nuo 66 $\mu C/cm^2$ iki 102 $\mu C/cm^2$, o nuotėkio srovės (1.6.1 pav., a), pasireiškė esant dviem eilėmis mažesniai elektriniam laukui, palyginti su nelegiruotu BFO (200 kV/cm) [74].



1.6.1 pav. Nelegiruoto ir lantanu legiruoto bismuto ferito: a) nuotėkio srovės tankio priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko; b) poliarizuotumo priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko [74]

Pakeičiant perovskitinių struktūrų B lokacijos jonus kitais panašaus dydžio elementais, galima pagerinti ne tik feroelektrines savybes sumažinant defektų koncentraciją, bet kartu sustiprinti ir magnetinį reiškinį medžiagoje. Švino ferito atveju Fe joną gali pakeisti Ru, Mn, Cr, Ti, Zn, Co ir Nb jonai [75, 76]. Kaip ir anksčiau aprašytoje gerai ištirtoje BFO perovskitinėje struktūroje, didelės liekamojo poliarizuotumo vertės gautos dangas legiruojant chromu. K. Sushilas savo tyrime nustatė, kad, legiruojant chromu bismuto feritą, nuotėkio srovės tankis sumažėja 6 % (1.6.2 pav., a), o dielektrinės konstantos vertės padidėjo 20–30 %. Liekamasis poliarizuotumas padidėjo nuo $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1.6.2 pav., b). Optimalios savybės buvo gautos esant 3 % chromo koncentracijai, toliau didinant liekamasis poliarizuotumas sumažėjo 5 % [77].



1.6.2 pav. Bismuto ferito, legiruoto chromu: a) nuotėkio srovės tankio priklausomybė nuo elektrinio lauko; b) poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko [77]

Mansour [78] tyrė chromo įtaką kitos multiferoinės, perovskitinės $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (BLFO) medžiagos savybėms. Tyrimo metu buvo susintetintos BLFO nanodalelės degimo metodu ir nustatyta, kad legiruojant chromu vyksta FeO_6 oktaedro pakreipimas, kuris prisideda prie magnetinės anizotropijos ir histerezės kilpos formos pokyčio. Šis pokytis gali būti aiškinamas paviršiaus asimetrija, kuri nulemia nekolinearų sukinių išsidėstymą, taip atsiranda magnetinis momentas. Legiruojant chromu kristalinė struktūra iškraipoma, taip pakeičiamas ir Fe-O-Fe ryšių

kampas ir sukinių išsidėstymas į feromagnetinę orientaciją. 1.6.1 lentelėje pateikiama legiruojančių medžiagų įtaka magnetinėms bismuto ferito savybėms. Lentelėje taip pat pateikiamas anksčiau aprašyto chromu legiruoto BLFO magnetinių savybių palyginimas, joje patvirtinamas teigiamas chromo poveikis magnetiniams parametrams [78].

Struktūras legiruojuojant keturvalenčiais elementais, eliminuojamos deguonies vakansijos ir pakeičiamas geležies valentingumas iš Fe^{3+} į Fe^{2+} . Legiruojuojant divalenčiais elementais, padidinama deguonies vakansijų koncentracija ir sumažinamas Fe^{2+} formavimasis. Legiruojuojant struktūras, kai pakeičiamas Fe jonas, tiek keturvalenčiais (Ti^{4+} , Mn^{4+}) tiek divalenčiais elementais (Zn^{2+} , Mn^{2+}), galima pagerinti feroelektrines savybes eliminuojant legiruojančių elementų trūkumus [77].

1.6.1 lentelė. Priemaišų įtaka BFO magnetinėms savybėms

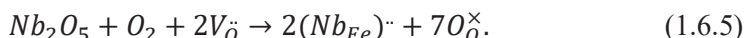
Bandinys	Magnetinė sotis ($A \cdot m^2/kg$)	Liekamasis įmagnetėjimas ($A \cdot m^2/kg$)	Magnetinis koercinis laukas (mT)	Šaltinis
BLFO	0,342	0,128	592,6	[78]
BLFO	0,28	0,06	100,1	[79]
BLFO	-	0,0048	180,5	[80]
$BiLaFe_{1-x}Cr_xO$ ($x = 0,02$)	0,309	0,102	400,2	[78]
$BiLaFe_{1-x}Cr_xO$ ($x = 0,04$)	0,319	0,109	242,6	[78]
$BiLaFe_{1-x}Ti_xO_3$ ($x = 0,05$)	-	0,0119	216,1	[80]
$BiLaFe_{1-x}Cr_xO$ ($x = 0,06$)	0,308	0,101	135,9	[78]
$BiLaFe_{1-x}Cr_xO$ ($x = 0,08$)	0,667	0,172	45,9	[78]
$BiLaFe_{1-x}Ti_xO_3$ ($x = 0,1$)	-	0,1373	485,6	[80]
$BiLaFe_{1-x}Cr_xO$ ($x = 0,1$)	0,597	0,167	56,7	[78]
$BiLaFe_{1-x}Ti_xO_3$ ($x = 0,15$)	-	0,1487	590,4	[80]
Co^{3+} - BFO	1,075	-	-	[81]
Ni^{2+} - BFO ($x = 0,05, 0,1, 0,15$)	0,88, 0,16, 0,26	-	-	[82]
Co^{3+} - BFO	1,6106, 4,1571, 5,7893	0,2041, 0,8702, 1,8918	19,120, 28,842, 62,536	[83]
Ni^{2+} - BFO ($x = 0,025, 0,20$)	0,179, 2,383	-	18,5	[84]
$BiFe_{1-x}Nb_xO_3$ ($x = 0,01$)	-	0,08	1000	[72]

Medžiagos legiravimas chromu, kai perovskitinėje struktūroje pakeičiamas Fe jonas, plačiai naudojama strategija norint pagerinti tiek dielektrines, tiek pjezoelektrines savybes pritaikant medžiagą praktikoje. Chromas efektyviai sumažina medžiagos nusidėvėjimą bei dielektrinius nuostolius. Tokios pačios tendencijos pastebimos ir kitose multiferoinėse medžiagose, pvz., $GaFeO_3$, kurį legiruojuojant chromu pasiekiamos didesnės liekamojo poliarizuotumo vertės (iki $2,7 \mu C/cm^2$, palyginti su nelegiruotu $GaFeO_3$ $1,2 \mu C/cm^2$). Tai siejama su gardelės iškraipymais, kuriems turėjo įtakos chromo jonai [85]. Žemiau pateiktoje 1.6.2 lentelėje palyginama plačiausiai naudojamų priemaišų įtaka BFO multiferoikui.

1.6.2 lentelė. Priemaišų įtaka BFO feroelektrinėms savybėms

Medžiaga	P_r , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	E_c , kV/cm	Šaltinis
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$)	230	500	[75]
$\text{BiFe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_3$	150	-	[75]
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	100	330	[75]
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$	99	-	[75]
$\text{BiFe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$	61	290	[75]
$\text{BiFe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$	100	260	[75]
$\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	22	400	[86]

Didesniam liktiniam poliarizuotumui įtakos turi deguonies vakansijų koncentracijos sumažėjimas, kuris aprašomas 1.6.4 ir 1.6.5 formulėmis legiruojuojant niobiu [73]:

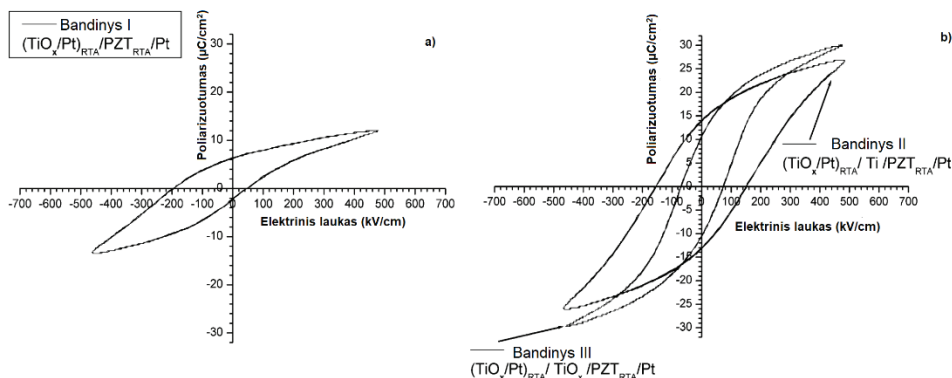


Geležies jonų valentingumo pasikeitimas iš Fe^{3+} į Fe^{2+} (1.6.6 formulė) taip pat neišvengiamas procesas formuojant dangas, kuris neigiamai paveikia feroelektrines medžiagos savybes dėl deguonies vakansijų susidarymo.



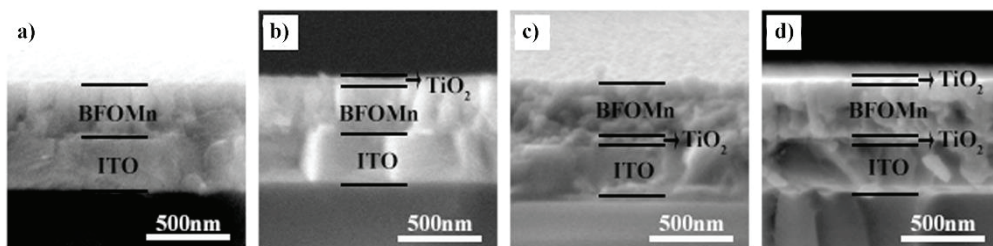
1.7 Pasluoksnio įtaka multiferoinių dangų formavimui

Kitas parametras, lemiantis struktūros savybes, – pasluoksnis, kuris suformuotas tarp dangos ir elektrodo (pagrindo). Naudojant pasluoksnį galima sumažinti defektų kiekį bei pagerinti feroelektrines savybes. Pasluoksnis turi įtakos kristalografinei fazei, kristalitų orientacijai, sluoksnio mikrostruktūrai, grūdėtumui ir t. t. [31]. Vienas iš esminių elementų perovskitinės fazės nukleacijai yra Ti arba TiO_2 . Titano pasluoksnis taip pat gali sumažinti kristalizacijos temperatūrą, kas buvo pastebėta su PZT dangomis [87]. Millon [88] savo tyrime nustatė, kad titano pasluoksnis sintetinant perovskitines PZT dangas turi teigiamą įtaką dielektrinėms savybėms. Naudojant ploną (iki kelių nm) Ti pasluoksnį, pakeičiamas kristalizacijos procesas, kuriame galima sustiprinti atitinkamos orientacijos fazių formavimąsi. Sintetinant titano pasluoksnį, tolesnis etapas yra multiferoinės dangos auginimas deguonies arba deguonies / argono aplinkoje, dėl to Ti pasluoksnis dalinai oksiduojasi. Dėl šios priežasties aktualu analizuoti Ti bei TiO_x pasluoksnų įtaką medžiagos savybėms. Millon [88] tyrime nustatyta, kad Ti pasluoksnis sąlygoja (111) PZT perovskitinės fazės formavimą, kas lemia pagerėjusias feroelektrines savybes (1.7.1 pav., b). Liekamasis poliarizuotumas padidėjo nuo $6,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1.7.1 pav., a) iki $13,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir $10,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ PZT, atitinkamai su Ti ir TiO_x pasluoksniais.



1.7.1 pav. PZT poliarizuotumo nuo elektrinio lauko histerezės kilpos: a) be Ti pasluoksniu; b) su Ti (II-a 1,7nm) ir TiO_x (III) pasluoksniu [88]

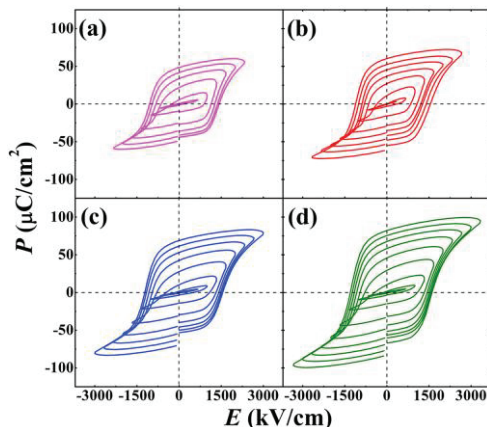
Taip pat buvo nustatyta, kad feroelektrinės savybės priklauso nuo TiO₂ pasluoksniu įterpimo lokacijos. Y.Z. Wangas atliko tyrimą ir nustatė padidėjusį liktinį poliarizuotumą BFO dangose nuo 48,5 μC/cm² (be pasluoksniu) iki 68,8 ir 82,3 μC/cm², kai naudojamas TiO₂ pasluoksniu tarp dangos ir elektrodo (1.7.2 pav., c) ir tarp dangos ir elektrodo ir virš dangos (1.7.2 pav., d) atitinkamai [89].



1.7.2 pav. Mn legiruoto BFO su TiO₂ pasluoksniu SEM skerspjūvio vaizdai: a) pasluoksniu nėra; b) pasluoksniu virš dangos; c) pasluoksniu tarp dangos ir pagrindo; d) pasluoksniu virš dangos ir tarp dangos ir pagrindo [89]

TiO₂ pasluoksniu turi įtakos grūdelių dydžiui, jie padidėjo nuo 64,9 nm iki 72,1 nm. Rezultatai įrodo, kad TiO₂ pasluoksniu turi įtakos grūdelių augimui. Iš 1.7.2 pav., a–d, pateiktų skerspjūvio vaizdų matyti, kad visos dangos yra tankios gylėje, o TiO₂ pasluoksniu atskirti santykinai aiškiais ribomis nuo BFOMn dangų ir yra pastebimi visuose sudėtinuose sluoksniuose. Tarp dangų ir ITO pagrindo susiformavo aiškios ribos, o tai rodo santykinai mažą jonų difuziją tarp BFOMn/TiO₂ dangos ir pagrindo. Nuotėkio srovės tankis, lyginant dangą be pasluoksniu ir dangą su pasluoksniu, tarp pagrindo ir dangos sumažėjo nuo $3,8 \cdot 10^{-4}$ A/cm² iki $1,3 \cdot 10^{-4}$ A/cm². 1.7.3 pav. pateikiamos poliarizuotumo nuo elektrinio lauko histerezės kilpos esant 10 kHz elektrinio lauko dažniui, kambario temperatūroje; jame užfiksuotas ryškus liekamojo poliarizuotumo padidėjimas naudojant du pasluoksniu – po ir ant dangos. Taip pat pasiekama didesnė dielektrinės poliarizacijos sotis dangose su TiO₂ pasluoksniu, tai parodo sumažėjusias nuotėkio sroves. Kartu su sumažėjusiomis nuotėkio srovėmis pastebimas ir nedidelis histerezės kilpos centro poslinkis į dešinę (teigiamo elektrinio lauko kryptimi). Tam gali turėti įtakos susidaręs neigiamas vidinis elektrinis laukas,

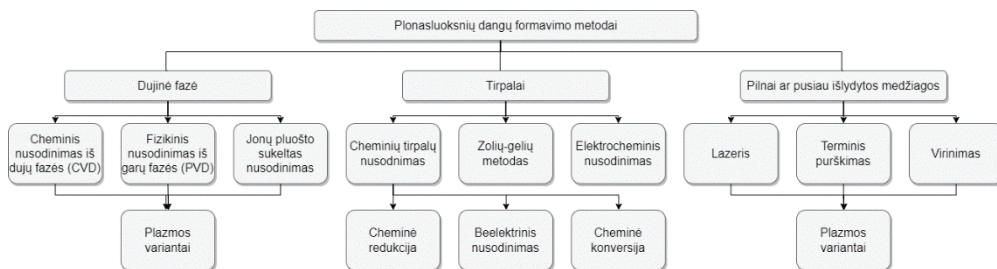
atsiradęs dėl viršutinio ir apatinio elektrodų skirtingų darbo funkcijų bei asimetrinio erdvinių krūvio pasiskirstymo tarp jų [89].



1.7.3 pav. Mn legiruoto BFO su TiO₂ pasluoksniu polarizuotumo priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko, kai: a) pasluoksniu nėra; b) pasluoksnis virš dangos; c) pasluoksnis tarp dangos ir pagrindo; d) pasluoksnis virš dangos ir tarp dangos ir pagrindo [89]

1.8 Dangų formavimo metodų įtaka plonasluoksnių dangų savybėms

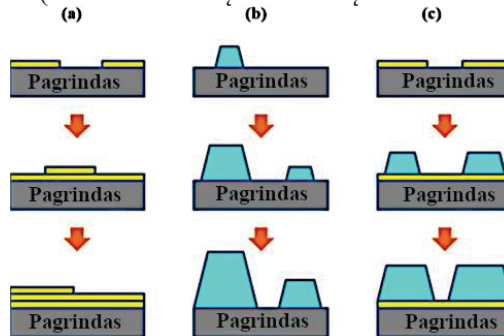
Priklausomai nuo pasirinkto sintezės metodo, galima gauti įvairių savybių struktūras keičiant sintezės parametrus. Nuo sintezės metodo priklausys medžiagos struktūra, morfologinės, tribologinės, dielektrinės, optinės ir kitos savybės. Plonų dangų sintezėje naudojami 1.8.1 pav. pateikti metodai. Bus analizuojamas fizikinis nusodinimas iš garų fazės (PVD), kadangi šiame tyrime buvo naudojamas reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodas.



1.8.1 pav. Plonasluoksnių dangų formavimo metodai [90]

Plonų dangų formavimas – sudėtingas procesas, apimantis atomo nusėdimą, adsorbiciją, difuziją paviršiumi, užuomazgų susidarymą bei augimą. Kai taikinio atomai susiduria su pagrindu, jie gali arba iš karto atsispindėti nuo pagrindo, po tam tikro laiko nugaruoti atgal į dujų fazę, arba kondensuotis ant pagrindo paviršiaus. Šiam procesui įtakos turi daugybė veiksnių, įskaitant aktyvacijos energiją, ryšio energiją tarp taikinio ir pagrindo, sukibimo koeficientą ir t. t. Santykis tarp kondensuojančių ir iš viso su padėklu susidūrusių atomų vadinamas prikibimo koeficientu. Šio proceso metu atomai, susidūrę su padėklu, praranda dalį energijos ir

gali ne iš karto kondensuotis ant jo. Prieš kondensaciją šie atomai dar juda paviršiuje ir yra vadinami adatomais. Jei paviršiaus judrumas yra mažas, o atomų sąveika stipri, kiekvienas atomas gali tapti augimo vieta, bet kai adatomo ir paviršiaus sąveika silpna, kondensuojančio adatomo paviršiaus judrumas bus didelis, ir dėl to pirmenybė teikiama kondensacijai užuomazgų susidarymo centre. Šiame centre dėl koordinacinio skaičiaus padidėjimo yra stipresnis ryšys. Kondensuojantys atomai reaguoja ir sudaro ryšius su atomais, esančiais ant pagrindo paviršiaus. Cheminio ryšio tipas gali būti vienas iš šių: elektrostatinės traukos (van der Valso jėga) dėl atomų poliarizacijos; metališkas ryšys, kur atomų orbitalės dalinasi tuo pačiu elektronu; elektrostatinis, kur jonai susiformuoja praradę arba gavę elektroną. Susidarant stipriam cheminiam ryšiui tarp kondensuojančio atomo ir atomo ant pagrindo, įvyksta cheminė gertis. Šis adatomas transformuojasi į užuomazgos susidarymo centrą, kai konglomeruojasi didelis kiekis adatomų, taip danga auga. Dėl nusodinimo savybių suformuotas užuomazgų susidarymo centras pačioje pradžioje dažnai būna termodinamiškai nestabilus, ir gali įvykti atvirkštinė gertis praėjus tam tikram laikui. Jei augimo centre neįvyko atvirkštinė gertis, toliau vykstant sintezei, pasiekiamas kritinis dydis, kada užuomazgų susidarymo centras tampa termodinamiškai stabilus. Šis procesas dar kitaip vadinamas užuomazgų susidarymo etapu. Toliau vykstant sintezei, šių centrų skaičius, kaip ir jų dydis, toliau auga, kol pasiekama užuomazgų susidarymo sotis. Jų kiekis ir tankumas priklauso nuo įvairių sintezės parametru: pagrindo temperatūros, darbinio slėgio, adhezijos parametru, ryšio energijos tarp taikinio ir pagrindo, įgerties aktyvacijos energijos, atvirkštinės gerties, terminės difuzijos, pagrindo topografijos, cheminės pagrindo prigimties. Dangos formuojasi keliais modeliais: Volmerio ir Weberio (VW – salelių formavimasis), Stranskio ir Krastanovo (SK – sluoksnis po sluoksnio augimas) ir Franko van der Merwe (FM – sluokšnių bei salelių formavimasis) (1.8.2 pav.) [91].

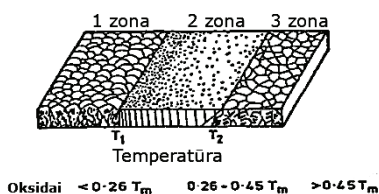


1.8.2 pav. Plonų dangų formavimosi modeliai: a) Stranskio ir Krastanovo (sluoksnis po sluoksnio augimas); b) Volmerio ir Weberio (salelių formavimasis); c) Franko van der Merwe (sluokšnių bei salelių formavimasis) [91]

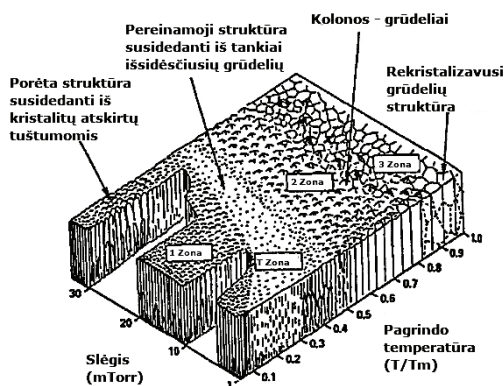
Iš esmės dangos nusodinimas bei augimas susideda iš šių etapų: 1) atomų įgertis ant padėklo, 2) kai atomas difunduoja paviršiumi, iki kol susiduria su kitu medžiagos atomu, 3) taip susidaro užuomazga. 4) Užuomazgos susidarymo centras toliau auga, 5) taip pradeda formuotis struktūra, kurioje ryškėja paviršiaus šiurkštumas bei kristalografija (priklausomai nuo sintezės sąlygų, gali būti kristalinės, polikristalinės

ar amorfinės struktūros). 6) Suformuota danga gali būti modifikuojama atkaitinimo metu [92].

Po dangos užuomazgų susidarymo ir augimo paviršiaus morfologija ir mikrostruktūros gali būti apibūdinamos remiantis struktūrų zonų modeliu. Šis modelis susijęs su adatomų judrumu dangos augimo metu. Cheminės reakcijos, joninis bombardavimas ir terminiai efektai yra pagrindiniai atomų energijos šaltiniai dangos formavimosi metu. Pirminiai parametrai, apibūdinantys struktūrų zonų modelį, yra pagrindo temperatūra, darbinis slėgis, taikinio energijos šaltinis, dujų srautas. Pirmasis zonų modelis apėmė padėklo (T) bei medžiagos lydymosi temperatūrą (T_m). Remiantis santykiu T/T_m tarp šių temperatūrų, buvo sudarytos 3 zonos (1.8.3 pav., a). Pirmoji zona vaizduoja struktūras, kai T/T_m santykis yra mažesnis nei 0,3. Tokio tipo struktūrose adatomų energijos nėra pakankamai aukštos šešėliavimo efektams įveikti dėl pagrindo netolygumų (ribojama paviršiaus difuzija). Šiuo atveju dominuoja augimas salelėmis. 1 zonoje susiformavusios struktūros pasižymi pailga forma, porėta morfologija, silpnu tarpusavio ryšiu [92, 93].



(A)



(B)

1.8.3 pav. a) Movchano ir Demchishino struktūrų zonų modelis [94]; b) Thortono struktūrų modelis (T – padėklo temperatūra, T_m – medžiagos lydymosi temperatūra) [95]

1 zonoje formuojasi stulpeliai dėl lėtos difuzijos, mažo adatomų judrumo ir atomų šešėliavimo efekto, kuris susidaro dėl kintančio stulpelių augimo greičio bei atomų srauto krypties. 2 zonoje T/T_m santykis svyruoja tarp 0,3 ir 0,5. Pastebimas homogeniškesnis bei tankesnis paviršius esant tolygiam temperatūros augimui. Dominuoja adatomų difuzija, dėl kurios susidaro tankesnės koloninės struktūros su stipresniu tarpusavio ryšiu ir didesniais susiformavusiais grūdeliais. 3 zonoje T/T_m

santykis yra didesnis nei 0,5. Struktūrų formavimuisi bei morfologijai įtakos turi tūrinė difuzija, kai vyksta rekristalizacijos ir atkaitinimo procesai. Dėl tūrinės difuzijos nulemtų procesų formuojasi lygiagrečios, didelių matmenų grūdelių struktūros. Šis modelis vėliau buvo papildytas Thortono, išskiriant 4 zonas (1.8.3 pav., b). Papildoma zona atvaizduoja dujų slėgio įtaką struktūrų formavimuisi. Dujų slėgis gali paveikti nusėdančių jonų kinetinę energiją, dalelių laisvojo lėkio kelią, taip skatinamas mikrostruktūrų formavimasis. *T* zona apibūdina struktūras, esančias tarp 1 ir 2 zonų. *T* zonoje formuojasi grūdeliai, ribojami mažo porėtumo [92, 93].

1.9 Apibendrinimas

Multiferoiniai toje pačioje fazėje gali pasižymėti bent dvejomis pirminėmis feroinėmis savybėmis – feroelektrizmu, magnetizmu, feroelastiškumu ar ferotoroidiškumu. Dėl savo unikalių savybių elektronikos pramonėje labiausiai paplitę multiferoiniai, kurie turi magnetoelektrinį efektą, t. y. įmagnetėjimas *M* bei jo orientacija gali būti manipuluojami išoriniu elektriniu lauku *E* ir atvirkščiai – elektrinė poliarizacija *P* keičiama veikiant išoriniam magnetiniam laukui *H* [2, 5].

Multiferoiniai plačiai naudojami elektronikos komponentų gamybos pramonėje. Viena iš šių sričių yra magnetinio lauko jutikliai. Tokio tipo jutikliai aptinka aplinkos magnetinį lauką bei kartu gali netiesiogiai išmatuoti ir kitus parametrus: kryptį, lauko kitimo greitį, kampą, elektrines sroves ir t. t. Šie jutikliai naudojami magnetinio lauko aptikime, metrologijoje, mikroskopijoje ir pan. [8, 11]. Kita perspektyvi panaudojimo kryptis yra multiferoinės operatyviosios atminties technologijos, kurios įgalina vienu metu panaudoti feroelektrinius ir feromagnetinius reiškinius. Pagrindinis multiferoinių atminčių privalumas yra 4 atminties būsenos (2 elektrinės poliarizacijos, 2 varžos būsenos), kurios sutankina atmintį, mažesni energijos kaštai bei atminties pastovumas. Patys atminties elementai nedaug skiriasi nuo naudojamų feroelektrinių ir magnetinių operatyviųjų atminčių, todėl galimas lengvas šių technologijų pritaikymas [11]. Keičiant multiferoinių elementų konfigūraciją (sandarą), gaunami loginiai elementai kaip alternatyva metalo oksido puslaidininkiams. Šie loginiai elementai gali būti mažesni nei 10 nm eilės, taip įveikiant Boltzmano ribą. Būtent ši riba kartu su nuotėkio srove yra viena iš pagrindinių CMOS apribojimų priežasčių [58]. Multiferoiniai panaudojami ir saulės elementuose. Pakeitus feroelektriką multiferoine medžiaga, įgalinamos ne tik feroelektrinės, bet ir magnetinės savybės. Dėl papildomos medžiagos orientacijos (magnetinės) bei vidinių įtempių galimas draustinės juostos pločio mažėjimas, kas turi įtakos absorbuojamos šviesos kiekiui. Pasiiekus mažesnę nei 1 eV draustinės juostos plotį, būtų galima absorbuoti visą saulės šviesos spektrą. Multiferoinikas KBiFe_2O_5 su aukšta Kiuri temperatūra, turintis 1,6 eV draustinės juostos plotį, pasižymi tinkamomis savybėmis saulės elementų pritaikyme [9, 10]. Kaip matoma, dėl unikalių multiferoinių savybių galimas panaudojimas yra platus ir neapsiriboja anksčiau aprašytomis taikymo sritimis.

Nors multiferoinių panaudojimas yra universalus, šios medžiagos turi esminių apribojimų, viena iš jų yra darbinė temperatūra. Daugumoje plačiai naudojamų multiferoinių (BiMnO_3 , $(\text{Y}, \text{Yb})\text{MnO}_3$, HoMnO_3 , InMnO_3) magnetinio orientavimosi temperatūrų vertės yra daug mažesnės nei feroelektrinio orientavimosi ir dažniausiai nesiekia kambario temperatūros, išskyrus BiFeO_3 [42]. Magnetinės struktūros jautriai

reaguoja į aukštesnę temperatūrą, kuri sąlygoja magnetinių dipolių virpėjimą ir panaikina jų orientavimąsi. Shubenkovo taškinėse grupėse, kurių yra 233, tik 13 taškinių grupių 1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm'2', m'm'2', 6 ir 6m'm' leidžia egzistuoti spontaninei poliarizacijai ir įmagnetėjimui tuo pačiu metu [45]. Dėl tokių kristalografinių apribojimų multiferoikai – retai gamtoje sutinkamos medžiagos. Sujungti bei valdyti kelias pirmines feroines savybes į vieną fazę yra sudėtingas procesas, apimantis įvairius veikimo mechanizmus [57]. Patys patogiausi būdai dielektrinių bei magnetinių savybių egzistavimui tuo pačiu metu pasiekti: feroelektrizmas dėl tuščio d pasluoksnio, magnetizmas dėl dalinai užpildyto f pasluoksnio [44]; feroelektrinis reiškinys dėl vienišos poros, magnetinis – dėl elektronų konfigūracijos d pasluoksnyje [49]; geometrinis feroelektriškumas [51, 52] bei krūvio orientavimosi procesai [55].

Vienas iš multiferoinių medžiagų kandidatų yra švino feritas (PFO), kuriame multiferoinės savybės aiškinamos vieniša $6s^2$ elektronų pora. Nors cheminė formulė neatitinka ABO_3 , bet PFO struktūra priskiriama perovskitinio tipo struktūroms. Tokiose struktūrose dominuoja perovskitinės gardelės, kurios periodiškai moduluotos kristalografinėmis šlyties plokštumomis [66]. Pats švino feritas nėra plačiai ištirtas, bet Wang [16] ir Gil [68] tyrėjų grupės parodė, kad PFO pasižymi feroelektrinėmis bei magnetinėmis savybėmis kambario temperatūroje. M. Wango susintetintų PFO struktūrų liktinis poliarizuotumas siekia $\sim 0,22 \mu C/cm^2$, o koercinis laukas $\sim 12,65 kV/cm$. Nustatytas liekamasis įmagnetėjimas $\sim 0,037 A \cdot m^2/kg$, kai soties įmagnetėjimas $\sim 0,23 A \cdot m^2/kg$. Išmatuotas koercinis laukas $\sim 135 kA/m$ [16]. Šios švino ferito multiferoinės savybės pasireiškia kambario temperatūroje. Legiruojuojant plonasluoksnes dangas galima pagerinti tiek feroelektrines, tiek magnetines PFO savybes. Struktūras legiruojuojant keturvalenčiais elementais, eliminuojamos deguonies vakansijos ir pakeičiamas geležies valentingumas iš Fe^{3+} į Fe^{2+} . Legiruojuojant divalenčiais elementais, padidinama deguonies vakansijų koncentracija ir sumažinamas Fe^{2+} formavimasis. Legiruojuojant struktūras, kai pakeičiamas Fe jonas, tiek keturvalenčiais (Ti^{4+} , Mn^{4+}) tiek divalenčiais elementais (Zn^{2+} , Mn^{2+}), galima pagerinti feroelektrines savybes pašalinant legiruojuojančių elementų trūkumus [77, 78].

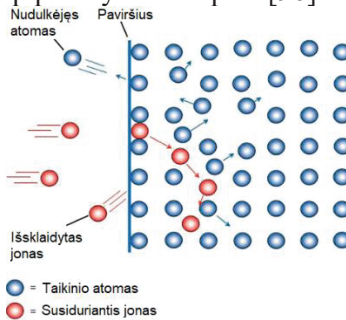
Nuo sintezės metodo priklauso medžiagos struktūra, morfologinės, tribologinės, dielektrinės, optinės ir kitos savybės. Plonasluoksnės dangos formuojamos įvairiais metodais – zolio-gelio metodu [25, 26], cheminiu nusodinimu iš garų fazės (CVD) [27], cheminėmis tirpalų reakcijos [28, 29] ir t. t. Plonasluoksnės dangas palanku formuoti fizikinio nusodinimo iš garų fazės (PVD) metodais, tokiais kaip reaktyvusis magnetroninis nusodinimo metodas [30, 31]. Medžiagų savybės priklauso nuo daugybės faktorių: 1) sintezės temperatūros; 2) padėklo savybių; 3) pasluoksnio medžiagos; 4) aplinkos sąlygų ir t. t. [31] Reaktyvusis magnetroninis nusodinimas suteikia galimybę valdyti visus šiuos parametrus, taip atitinkamai keičiant reikiamas medžiagų savybes [96].

2. EKSPERIMENTINĖS ĮRANGOS IR TYRIMO METODIKOS

2.1 Plonasluoksnių PFO dangų formavimas

Magnetroninio nusodinimo metodas

Šis metodas paremtas dalelių (atomų, jonų, klasterių) dulkėjimu nuo medžiagos, kai ji yra bombarduojama didelės energijos jonais. Dulkėjimo terminas apima du skirtingus medžiagos formavimo metodus – cheminį ir fizikinį. Cheminio dulkėjimo metu vyksta cheminės reakcijos tarp bombarduojančių dalelių srauto ir taikinio medžiagos, taip susiformuoja struktūros, kurios nusėda ant padėklo. Fizikinio dulkėjimo metu didelės energijos dalelės išsiskverbia atitinkamu atstumu į kietą kūną, kuriame mechaniškai išmuša daleles arba sukelia terminius pikus, dėl to dalelės nugaruoja iš medžiagos, kaip parodyta 2.1.1 pav. [96].



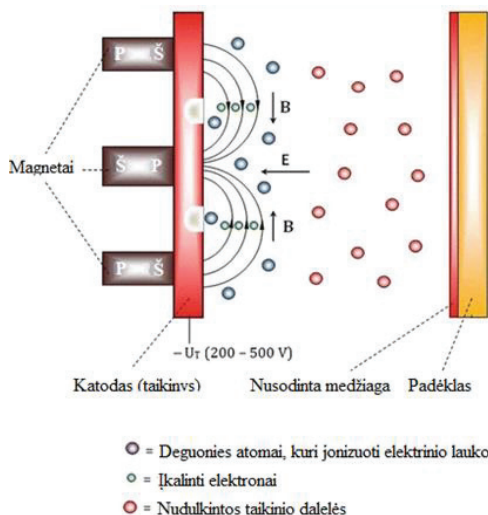
2.1.1 pav. Medžiagos dulkėjimo procesas fizikinio dulkėjimo metu [96]

Kaip matoma 2.1.1 pav., aukštos energijos dalelei susiduriant su medžiaga įvyksta kaskados, taip paveikiami taikinio atomai, kurių dalis pasiekia medžiagos paviršių ir, jei jų energija didesnė nei paviršiaus ryšio energija, nudulka nuo paviršiaus. Dalis bombarduojančių jonų būna išsklaidomi ir atsispindi nuo taikinio taip jo nepaveikdami, todėl vienas iš esminių parametrų yra medžiagos dulkėjimo išeiga. Šis terminas apibrėžia, kiek nudulkėjusios medžiagos (jonų, atomų, klasterių) tenka vienai bombarduojančiai dalelei, kitaip sakant, nurodo taikinio medžiagos dulkėjimo efektyvumą, priklausantį nuo bombarduojančios dalelės masės [97-99].

Įprastas dulkėjimas pasireiškia, kai medžiaga yra bombarduojama didelės energijos jonais be išorinio poveikio, pvz., magnetinio lauko. Tokiu atveju didelės energijos jonai sugeneruojami šiais būdais:

- jonai sugeneruojami ir įgreitinami elektrinio lauko (vieno ar kelių), iki kol susiduria su taikinio medžiaga;
- dujų jonai būna jonizuojami dėl taikinio aukšto neigiamo elektrinio potencialo, įvyksta iškrova. Teigiamą krūvį turintys jonai būna įgreitinami link taikinio, taip jį bombarduojami. Taikinio medžiaga pradeda dulkėti ir nusėsti ant prieš ją esančio padėklo. Būtent šiuo principu paremtas magnetroninis dulkėjimo metodas, kuris toliau ir bus aptartas [97].

Dėl per mažos jonų energijos atsirado poreikis naudoti magnetinį lauką, kuris suteikia papildomos energijos, taip įgalinamas efektyvus dangos dulkėjimas. 2.1.2 pav. pateikiamas magnetrono dulkėjimo principas.



2.1.2 pav. Magnetroninio dulkinimo veikimo principas (Š – šiaurinis magneto poliūs; P – pietinis magneto poliūs; \mathbf{B} – magnetinės indukcijos kryptis; \mathbf{E} – elektrinio lauko kryptis; U_T – priešįtampis) [96]

Magnetroninio dulkinimo metodo principas yra paremtas papildomos energijos suteikimu jonizuotiems dujų atomams prieš bombarduojant taikinį, taip, kad būtų išgautas didesnis kiekis nudulkintų dalelių. Šiam tikslui yra pasitelkiami magnetiniai laukai, kurie yra prie taikinio paviršiaus. Magnetiniai laukai generuojami magnetų, kurie yra už katodo. Būtent šiame magnetiniame lauke yra generuojama magnetrono plazma, kurioje jonai ir elektronai yra atskiriami. Kaip matoma 2.1.2 pav., magnetinis laukas, prasidedantis šiauriniuose magnetų poliuose, pereina į pietinį polių, esantį katodo centre. Kartu magnetiniu lauku generuojamas ir elektrinis laukas, statmenas taikinio paviršiui (sukuriamas neigiamas elektrinis potencialas $-U_T$). Magnetinio lauko linijos yra statmenos elektriniam laukui ir žymimos \mathbf{B} . Taigi, esant vakuumui sistemoje (apie 1 Pa), taikiniuose sudaromas aukštas potencialų skirtumas, kuris gali siekti iki 1000 V. Esant reaktyviosioms dujoms, šiuo atveju deguoniui, įvyksta dujų jonizacijos procesas, susidaro rusenantysis išlydis ties magnetrono katodu. Šio proceso metu jonai ir elektronai yra atskiriami, taip laisvieji elektronai, veikiami Lorencio jėgos, juda cikloidės trajektorija [96].

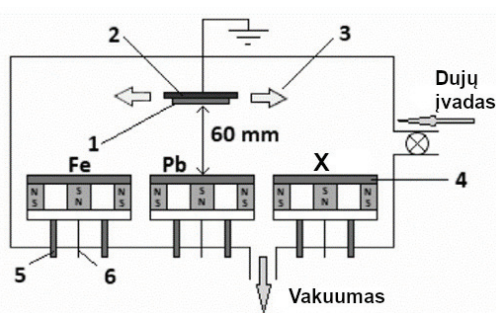
Reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodo vienas iš svarbiausių privalumų yra nusodinimo greitis, kuris yra ribojamas tik taikinio aušinimo efektyvumu. Taip pat reikalingas mažesnis darbinis dujų slėgis ir nedidelis padėklo bei augančio sluoksnio apšaudymas elektronais. Galimos įvairios magnetrono konfigūracijos – veikimas nepriklauso nuo padėklo padėties katodo atžvilgiu, gali veikti nepriklausomai. 2.1.1 lentelėje pateikiami pagrindiniai tyrime naudotos magnetroninės sistemos parametrai.

2.1.1 lentelė. Tyrime naudotos magnetronų sistemos parametrai

Parametras	Reikšmės
Atominių dalelių šaltinis	Kietas (katodas)
Energijos šaltinis	Jonai
Įtampa, V	Iki 1000
Srovė, A	Iki 2
Srovės tankis, mA/cm ²	Iki 45
Galios tankis, W/cm ²	Iki 15
Darbinis slėgis, Pa	0,01–1,5
Nusodinamos dalelės	Atomai, jonai
Dalelių energija, eV	10–40
Dalelių jonizacijos laipsnis, %	~10

PFO dangos buvo suformuotos nuolatinės srovės reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu. Kaip pagrindas naudojamas platinizuotas silicis (Nanoshel LLC, Wilmingtonas, JAV), kurio struktūra susideda iš Pt/Ti/SiO₂/Si daugiasluoksnės sistemos. Šią sistemą sudaro (100) orientacijos silicis, ant kurio terminės oksidacijos būdu suformuotas 1 μm SiO₂ sluoksnis. Ant pastarojo sluoksnio magnetroninio dulkinimo metodu buvo nusodintos 20 nm titano ir 100 nm (111) orientacijos platinos dangos. Prieš sintezę padėklas paruošiamas sausu valymu. Formavimas prasideda nuo ~5 nm titano pasluoksnio auginimo, kuris pagerina PFO adheziją prie padėklo. Toks pasluoksnis formuojamas 1,3 Pa argono aplinkoje, esant 750 °C padėklo temperatūrai. Turint suformuotą titano pasluoksnį, sintezės temperatūra nuleidžiama iki nustatytos PFO dangų formavimo temperatūros. PFO sintezės metu buvo naudojama deguonies aplinka, esant 1,3 Pa darbiniam slėgiui. Pradedama *in situ* sluoksnis po sluoksnio PFO dangų sintezė, kuri trunka 1 val. Pasibaigus dangų formavimui, leidžiama atvėsti vakuume iki ~100 °C. Iš gautų dangų matavimams formuojami kondensatoriai, kurių apatinis elektrodas platinizuotas silicis, o viršutinis – terminio garinimo metodu nusodintos apvalios aliuminio aikštelės. Šių aikštelių storis siekia apie 50 nm, o skersmuo 1,3 mm.

2.1.3 pav., a, pateikiamas magnetrono sistemos išdėstymas. Magnetronai išdėstyti lygiagrečiai ir vienodais atstumais puslankiu, virš jų švytuoklės principu lygiagrečiai juda ant kaitintuvo pritvirtintas padėklas. Kiekviename iš magnetronų naudojami atitinkamai Pb, Fe ir legiruojamos medžiagos (Cr, Co, Ni, Nb) apvalios formos plokštieji katodai (Kurt. J. Lesker įmonė, Jefferson Hills, PA, JAV), kurių grynumas siekia 99,99%. 2.1.3 pav., b, pateikiamas schematinis sistemos vaizdas, kuriame matoma, kad bandinys tvirtinamas virš katodų ir nukreiptas žemyn į juos. Padėklo atstumas nuo magnetronų siekia 60 mm. Švytuoklė juda 0,5 Hz dažniu.



2.1.3 pav. a) magnetroninės sistemos nuotrauka; b) magnetroninės sistemos schematinis vaizdas (1 – platinizuotas silicio pagrindas, 2 – kaitinimo elementas, 3 – padėklo judėjimo kryptis, 4 – katodai, 5 – aušinimo sistema, 6 – nuolatinės įtampos maitinimo šaltinis)

Jonų srautas buvo valdomas reguliuojant magnetronų rusenančiojo išlydžio srovę, t. y. keičiant tiekiamą įtampą, kuri buvo neigiama korpuso (įžeminimo) atžvilgiu. Magnetronų elektros energijos maitinimo parametrai pateikiami 2.1.2 lentelėje. Legiruojant PFO dangas reikalingas labai mažas legiruojančių elementų srautas, todėl sudėtinga palaikyti mažos srovės išlydį. Šiam tikslui buvo pasitelktas skydas su reguliuojama apertūra. Būtent keičiant apertūros plotį (3–20 mm, kuris atitiko mažiausias ir didžiausias legiruojančių medžiagų koncentracijas) buvo reguliuojamas legiruojančio elemento kiekis dangoje.

2.1.2 lentelė. Magnetronų parametrai

Magnetronai	Išlydžio įtampa, V	Išlydžio srovė, A
Geležis (Fe)	293	2,00
Švinas (Pb)	275	0,38
Legiruojantis elementas (Cr, Co, Ni, Nb)	–	0,30*

* – jonų srautas reguliuojamas skydo apertūra

Norint ištirti chromo įtaką PFO struktūrai, buvo suformuotos plonasluoksnės dangos keičiant sintezės temperatūrą bei chromo kiekį. Buvo parinktos 3 sintezės temperatūros vertės: 500 °C, 550 °C bei 600°C. Toks temperatūrų intervalas paremtas tuo, kad, esant žemesnei temperatūrai nei 500 °C, nesusidaro PFO fazė ir dangose aptinkamas amorfinis arba polikristalinis įvairių oksidų mišinys. Temperatūroje, aukštesnėje nei 600 °C, pasireiškia švino nugaravimas, taip paveikiant dangos stochiometriją [100], plačiau apie sintezės temperatūros intervalą 3.1 skyriuje. Analizuojant chromo įtaką PFO, buvo sintetinės plonasluoksnės dangos, kuriose chromo masės % buvo 3%, 5% ir 10% ir kurios atitinkamai identifikuojamos kaip PFOCr3, PFOCr5 bei PFOCr10.

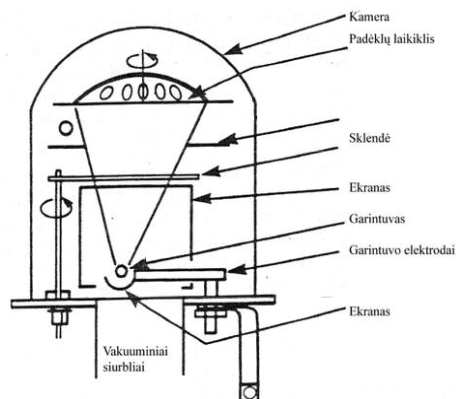
Tiriant nikelio įtaką PFO struktūrai, buvo suformuotos dangos esant skirtingai sintezės temperatūrai bei nikelio koncentracijai. Sintzei buvo naudojamos 3 temperatūros: 500 °C, 550 °C bei 600°C. Toks temperatūrų intervalas buvo parinktas dėl tos pačios priežasties, kaip ir formuojant nelegiruotas PFO [100] ar chromu legiruotas dangas. Buvo suformuotos plonasluoksnės PFO dangos, kai nikelio masės % buvo 3%, 5% ir 10%, jos atitinkamai identifikuojamos kaip PFONi3, PFONi5 bei PFONi10.

Norint ištirti kobalto įtaką PFO savybėms, buvo formuojamos dangos esant skirtingai kobalto koncentracijai bei sintezės temperatūrai. Sintzei buvo naudojamos toks pat temperatūrų intervalas, kaip ir legiruojant Cr bei Ni: 500 °C, 550 °C bei 600°C. Tokio temperatūrų intervalo priežastis nesiskyrė nuo prieš tai formuotų dangų. Kobalto masės % nesiskyrė ir buvo parinktas toks pat, kaip prieš tai buvusių dangų, – 3%, 5% ir 10%. Šios legiruotos dangos atitinkamai identifikuojamos kaip PFOCo3, PFOCo5 bei PFOCo10.

Norint ištirti niobio įtaką PFO parametrms, buvo nusodintos dangos esant skirtingoms sintezės temperatūroms bei Nb masės %, kuris buvo 3%, 5% ir 10%, jos atitinkamai identifikuojamos kaip PFONb3, PFONb5 bei PFONb10. Formuojant dangas buvo naudojamas toks pats temperatūrų intervalas: 500 °C, 550 °C bei 600°C. Legiruojančių elementų koncentracija buvo nustatyta naudojantis EDS matavimo metodu.

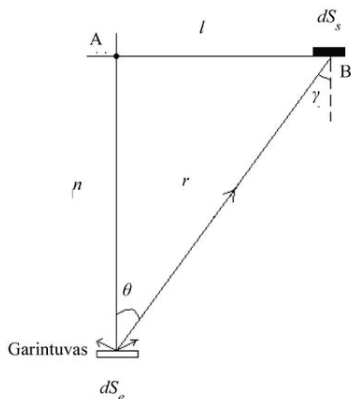
Sluoksnių nusodinimas terminiu garinimu vakuume

Terminiu garinimu vakuume buvo formuojamos aliuminio aikštelės ant švino ferito dangų, taip sudarant kondensatorių sistemas. Tai vienas iš dažnai naudojamų sintezės metodų norint nusodinti nesudėtingas plonasluoksnes sistemas. Medžiaga, kurią norima nusodinti, vakuume kaitinama iki atitinkamos temperatūros, kol pasiekiamas intensyvus garavimas. Susidaręs garų srautas, pasiekęs vėsesnį padėklą, kondensuojasi, taip suformuodamas plonasluoksnę dangą. Esminiai reikalavimai sintetinant dangas terminiu garinimu: 1) garintuvo temperatūra turi būti aukštesnė nei padėklo; 2) slėgis kameroje turi būti toks, kad laisvasis nugaravusių atomų lėkis būtų didesnis už atstumą nuo garintuvo iki padėklo; 3) garintuvo temperatūra turi būti tokia, kad būtų pasiektas intensyvus medžiagos garavimas. 2.1.4 pav. pateikiamas terminio garinimo sistemos schematinis vaizdas. Sistemoje buvo formuojami aliuminio elektrodai kondensatorių sistemoms, tam tikslui buvo naudojama kaukė su 1,3 mm skersmens apvaliomis ertmėmis. Aliuminio elektrodai buvo formuojami 3 min, esant 100 A kaitinimo srovei 0,1 Pa aplinkos slėgyje [97, 101, 102].



2.1.4 pav. Terminio garinimo vakuume sistemos schematinis vaizdas [97]

Kaip kaitinimo elementas buvo naudojamas vielinis varžinis volframo garintuvas. Tokio tipo garintuvai pasižymi paprastu ir patogiu valdymu dėl nesudėtingo veikimo mechanizmo, kai kaitinimo temperatūra proporcinga srovės stipriui varžiniame elemente. Įprastai tokie garintuvai naudojami sintetinant nesudėtingas plonasluoksnes dangas. Kaip garinama medžiaga buvo naudojama aliuminio folija, kuri prieš sintetinant apvyniojama aplink kaitinimo elementą. Norint gauti kokybiškas aliuminio dangas, reikia taip pat atsižvelgti į dangos pasiskirstymą, kuris priklauso nuo padėklo padėties kaitintuvo su garinama medžiaga atžvilgiu (2.1.5 pav.) [97, 101, 102].



2.1.5 pav. Izotropinio medžiagos garavimo schema (čia A ir B – atitinkamai garintuvo ir padėklo normalės, φ ir θ – kampai tarp garintuvo ir padėklo normalių, l – atstumas nuo garintuvo normalės iki padėklo, r – atstumas nuo garintuvo iki padėklo, n – padėklo normalė garų srauto atžvilgiu, dS_e ir dS_s atitinkamai garintuvo ir padėklo plotai) [97]

Remiantis 2.1.5 pav. pavaizduota izotropinio medžiagos garavimo schema, galima nustatyti užgarintos dangos storio pasiskirstymą, kuris aprašomas (2.1.1) formule:

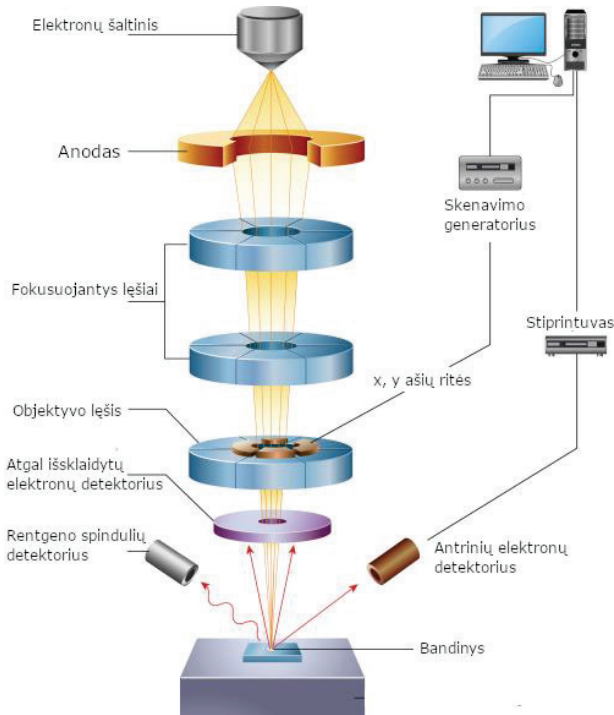
$$d = \frac{M_e(n+1)\cos\varphi}{2\pi\rho r^2} \cos^n\theta, \quad (2.1.1)$$

čia M_e – išgarintos medžiagos masė, r – atstumas nuo garintuvo iki padėklo, n – padėklo normalės garų srauto atžvilgiu atstumas, ρ – nusodintos dangos tankis, φ ir θ – kampai tarp garintuvo ir padėklo normalių. Kaip matoma pagal (2.1.1) formulę, sluoksnio storio pasiskirstymas priklauso nuo atstumo tarp garintuvo ir padėklo bei jų normalių ir gali svyruoti iki 2%, jei l atstumas sudaro 10% r vertės [97].

2.2 Skenuojamoji elektronų mikroskopija

Norint išanalizuoti medžiagos topografiją bei morfologiją, buvo naudojama skenuojamoji elektronų mikroskopija. Taip pat iš SEM vaizdų buvo nustatomas tiriamų dangų storis. Dangose matomos nanometrų eilės struktūros, todėl tradiciniai optiniai metodai nėra tinkami dėl fizikinių ribojimų. SEM mikroskopija naudoja didelės energijos elektronų pluoštelį, kuriuo spinduliuojama medžiaga. Išsklaidyti elektronai detektuojami, taip sudarant paviršiaus vaizdus. Šiuo tyrimo metodu galima

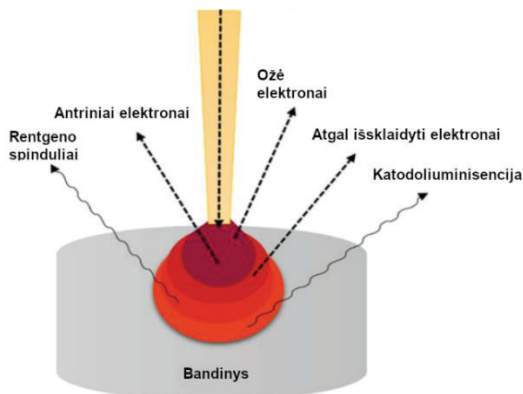
gauti informaciją apie medžiagos topografiją, morfologiją, sudėtį, grūdelių orientaciją, kristalografiją ir t. t.



2.2.1 pav. SEM įrangos schematinis vaizdas [103]

SEM veikimo principas paremtas pirminių elektronų generavimu, suformuoto elektronų pluošto įgreitinimu ir fokusavimu bei antrinių elektronų detekcija, taip sudarant dangos vaizdą. Šiam metodui reikalingas didelis vakuumas, kad būtų išvengta susidūrimų tarp elektronų pluošto ir dujų atomų, kurie padidina tiriamos medžiagos vaizdo triukšmą. Elektronai generuojami elektronų patrankoje, jiems suteikiama 1–40 keV energija. Toliau vyksta elektronų pluošto fokusavimas į monochromatinį spindulį, kurio skersmuo gali būti mažesnis nei 100 nm, magnetinio lauko lęšiais bei metaliniais plyšiais. Objektyvo lęšyje vyksta elektronų pluoštelių krypties valdymas x , y ašimis, jis, pasiekęs bandinio paviršių, patiria tiek tampriuosius, tiek netampriuosius susidūrimus bei inicijuoja įvairias sąveikas (2.2.2 pav.). Elektronų sklaida bei išskverbimas į bandinį priklauso nuo medžiagos elementų atominio numerio, koncentracijos, krintančių elektronų energijos. Jei elektronų energija yra aukšta, tai sąveikos tūris bei elektronų sklaida bus didelė. Didelio atominio numerio medžiagos atveju bus atvirkščiai – sąveikos tūris bei elektronų sklaida nedidelė. Taigi, pirminių elektronų pluoštas, sąveikaudamas su medžiaga, dėl Kulono jėgų inicijuos įvairių signalų (antriniai elektronai, atgal išsklaidyti elektronai, rentgeno spindulių fotonai, matoma šviesa) spinduliavimą. Kiekvieno tipo signalui naudojamas atskiras detektorius, kaip matoma 2.2.1 pav. Dažniausiai dangų analizėje naudojama informacija, gauta iš antrinių ir atgal

išsklaidytų elektronų. Antriniai elektronai suteikia informaciją apie dangų morfologiją ir topografiją, o atgal išsklaidyti elektronai gali parodyti skirtingas fazes (kontrastuojant) [103, 104].



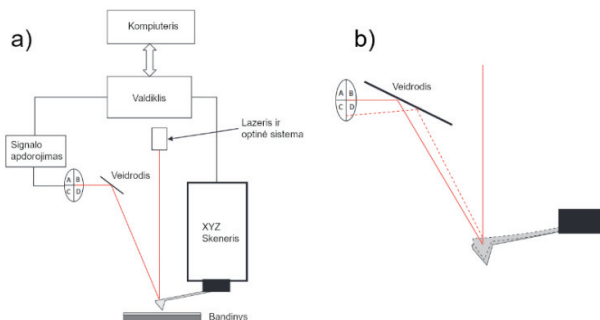
2.2.2 pav. Sąveikos tarp elektronų pluoščelio ir bandinio bei išspinduliuojami signalai [105]

Tyrimo metu naudotas skenuojamasis elektronų mikroskopas S-3400N („Hitachi High-Technologies corp.“, Tokijas, Japonija). Kartu su SEM buvo naudotas ir EDS matavimo metodas nustatant dangų elementinę sudėtį. Dangų paviršiui tirti buvo naudotas 40000 kartų didinimas bei 20000 kartų didinimas skerspjūvio analizei, greitinančioji įtampa 10 kV.

2.3 Atominių jėgų mikroskopija

Atominė jėgų mikroskopija (AFM) – tinkamas įrankis analizuojant dangų topografiją, gali generuoti dangų paviršiaus 3D vaizdus. Matavimai atliekami esant atmosferos slėgiui, nėra reikalingos vakuuminės sistemos. Matavimo metu zondas traukiamas per dangos paviršių (nanometrų lygio tikslumu), fiksuojamos x ir y vertės, kurios vėliau apdorojamos ir konvertuojamos į bandinio paviršiaus vaizdus.

2.3.1 pav., a, pateikiama tipinės AFM sistemos schema, ji susideda iš lazerinės ir optinės sistemos, fotodiodinio jutiklio, signalo apdorojimo posistemės, XYZ skenerio bei zondo.



2.3.1 pav. a) AFM sistemos schema; b) zondo pozicijos nustatymas [106]

Skenuojant zondo atstumas bandinio paviršiaus atžvilgiu visada reguliuojamas, taip palaikant nuolatinį zondo kontaktą su tiriamu paviršiumi. Pats zondas sudarytas iš aštraus galiuko (nanometrų lygio), kuris yra mikrogembės dalis. Įprastai gembės parametrai siekia 30–40 μm plotį bei 125–450 μm ilgį, o storis iki kelių μm. Būtent gembė yra vienas iš esminių komponentų AFM sistemoje. Ji, reaguodama į paviršiaus profilį, atitinkamai atsilenkia, o jėga tarp zondo ir bandinio yra aprašoma Huko dėsnio:

$$F = k\Delta z, \quad (2.3.1)$$

čia k – gembės spyruoklės koeficientas, Δz – gembės atsilenkimas (nm). Priklausomai nuo naudojamos gembės, galima išmatuoti jėgas, siekiančias nuo kelių pN iki kelių šimtų μN. Norint užfiksuoti menkiausią gembės pozicijos pokytį, naudojamas optinis detektorius (įprastai labai jautrus fotodiodas), kuris fiksuoja nuo gembės atsispindėjusio lazerio padėtį (2.3.1 pav., b). Zondo pozicija užfiksuojama pagal fotodiodo išėjimo vertes, kaip pateikta 2.3.1 pav., b, yra 4 atskiros jutiklio zonos, pvz., susumavus išėjimo vertes pagal tokią formulę $((A + B) - (C + D)) / (A + B + C + D)$, galima nustatyti vertikalios pozicijos atsilenkimo kampą. Normalizavimas naudojant signalų sumą $(A + B + C + D)$ skirtas gembės atspindžio efektui panaikinti. Yra keletas matavimo režimų, tokių kaip kontaktinis (statinis), osciliuojančio kontakto (dinaminis) ir t. t. Šiame tyrime naudotas matavimo režimas dangų topografijai buvo kontaktinis [106].

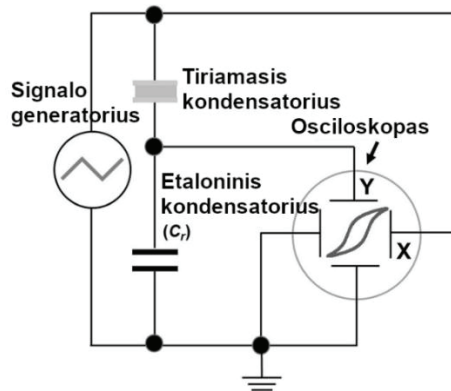
Kontaktiniame režime gembės poziciją stengiamasi išlaikyti pastovią. Šiuo atveju skenuojant bandinio reljefą ir aptinkant aukštesnę struktūrą arba žemesnę įdubą gembė atitinkamai atsilenkia. Sistema, fiksuojanti paklaidą nuo nuolatinės vertės, atitinkamai koreguoja gembės aukštį, kad būtų išlaikyta minėtoji nuolatinė vertė. Taigi su optimizuota grįžtamojo ryšio sistema zondas seka bandinio reljefą, palaikydamas vienodą jėgą. Kitas svarbus aspektas tiriant dangas AFM yra gembės elastingumas. Jei naudojama didesnio elastingumo gembė, norint išmatuoti labai mažas struktūras, susiduriama su terminio poslinkio efektu, kuris turi didelę įtaką tokio tipo gembėms ir gali iškraipyti rezultatus, todėl yra labai svarbu parinkti tinkamų parametų gembes [106, 107].

Šiame tyrime naudota JPK NanoWizard 3 AFM sistema („Bruker corp.“, Billerica, Masačusetasas, JAV), su kuria atlikti topografijos matavimai (10 x 10) μm tiriamos dangos plote. Buvo matuojamas dangų vidurinis šiurkštumas (R_a), kvadrato vidutinė šiurkštumo vertė (R_q), atstumas tarp aukščiausio ir žemiausio taško (R_z).

2.4 Dielektriniai dangų matavimo metodai

Dielektrinių parametų matavimai apima poliarizuotumo priklausomybę nuo elektrinio lauko, kuriam naudojama Sawyerio ir Towerio matavimo grandinė bei dielektrinės skvarbos dažninė charakteristika, kuria remiantis apskaičiuotas nuostolių tangentas. Sawyerio ir Towerio matavimo grandinė yra pagrįsta įkrovos matavimo metodu, kuris remiasi etaloniniu kondensatoriumi, nuosekliai sujungtu su tiriamuoju kondensatoriumi. Įtampos kritimas etaloniniame kondensatoriuje yra proporcingas poliarizacijos krūviui, apibrėžtam $V = Q/C$. Bet jei etaloninio kondensatoriaus įtampa didėja, tiriamo kondensatoriaus įtampa mažėja (atgalinės įtampos efektas). Taigi

etaloninis kondensatorius turi būti daug didesnis nei tiriamas kondensatorius. Pavyzdžiui, jei etaloninis kondensatorius yra 100 kartų didesnis, įtampos kritimas yra apie 1 %. Tai reiškia, kad etaloninis kondensatorius turi būti pritaikytas kiekvienam tiriamam kondensatoriui. Sawyerio ir Towerio metodas gali būti naudojamas iki aukštų dažnių dėl banginės varžos apribojimų. Kaip parazitinis poveikis, tarp mėginio, etaloninio kondensatoriaus ir įrašymo stiprintuvo laidų talpos yra lygiagrečios su etaloniniu kondensatoriumi. Įprastos laido talpos vertės yra nuo 33 pF iki 100 pF vienam metrui. Mažos talpos feroelektrinės medžiagų kondensatoriuose talpa yra neįvertinama bendroje išmatuotoje talpoje. Tipinė Sawyerio ir Towerio grandinė pateikiama 2.4.1 pav [108].



2.4.1 pav. Sawyerio ir Towerio grandinė [109]

Šiuo atveju išmatuoti poliarizuotumo parametrai perskaičiuojami x ašiai pagal (2.4.1) formulę, o y pagal (2.4.2) formulę:

$$E = \frac{U_x}{d}, \quad (2.4.1)$$

$$P = \frac{CU_y}{S}, \quad (2.4.2)$$

čia E – elektrinis laukas (kV/cm), U_x – įtampa (V), d – dangos storis (cm), P – poliarizuotumas ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), U_y – įtampa (V) ir S – kondensatoriaus plotas (cm^2). Dangų dielektrinio nuostolio tangentas buvo nustatytas išmatavus realiąsias ir menamąsias dielektrinės skvarbos vertes. Turint šias vertes, buvo naudojama formulė nuostolio tangentui apskaičiuoti:

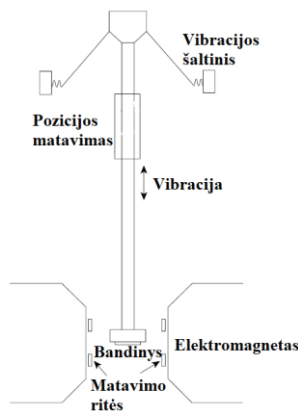
$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.4.3)$$

čia $\tan\delta$ – dielektrinių nuostolių tangentas, ε'' – dielektrinės skvarbos menamosios dalies reikšmė, ε' – dielektrinės skvarbos realiosios dalies reikšmė.

Dielektriniam matavimams buvo naudota „TF Analyzer 2000E“ („aixACCT Systems GmbH“, Aachen, Vokietija) matavimo įranga.

2.5 Magnetinių savybių tyrimas

Magnetiniai PFO dangų parametrai buvo išmatuoti naudojant vibruojančio bandinio magnetometrą (VSM), kurio tikslumas siekia $6 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. Matuojant VSM bandinys pritvirtinamas prie laikiklio (neturinio magnetinių savybių). Šis laikiklis matavimo metu osciliuoja tarp dviejų pastovaus magnetinio lauko elektromagnetų, kurie įmagnetina bandinį. Kai įmagnetintas pavyzdys yra vibruojamas, išoriniame magnetiniame lauke atsiranda magnetinio lauko trikdžių. Norint išmatuoti šių trikdžių dydį, aplink bandinį išdėstomas ričių rinkinys. Atitinkamos geometrijos atveju ritėse generuojama įtampa (dėl įmagnetinto bandinio kuriamo kintančio magnetinio lauko vibruojant) priklausys nuo vibracijos amplitudės ir dažnio, išorinio magnetinio lauko ir bandinio įmagnetinimo. Remiantis indukuota įtampa matavimo ritėse, galima nustatyti bandinio magnetinius parametrus (2.5.1 pav.) [110].



2.5.1 pav. VSM veikimo schema [111]

Magnetiniai matavimai buvo atlikti naudojant VSM metodą „Physical Properties Measurement System (PPMS)“ („Quantum Design UK and Ireland Ltd“, Leatherhead, Jungtinė Karalystė) 300 K ir 5 K temperatūroje. Magnetinio lauko histerezės kilpos išmatuotos esant 5 T išoriniam magnetiniam laukui.

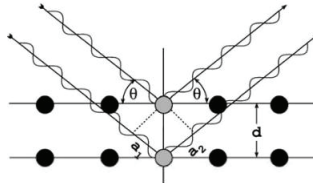
2.6 Rentgeno spindulių difrakcija

Atliekant rentgeno spindulių difrakcijos tyrimą, galima nustatyti medžiagos fazę, kristalo orientaciją, tekstūrą, gardelės ir kristalų parametrus bei identifikuoti pačią medžiagą. Analizuojamos struktūrų geometriniai parametrai siekia angstreminę eilę, todėl šiam tikslui naudojamos labai trumpos elektromagnetinės bangos – rentgeno spinduliai. Šie spinduliai, sąveikaudami su tiriamos medžiagos atomais, išsklaidomi, taip susidaro antrinės sferinės bangos, kurios interferuoja tarpusavyje ir viena kitą eliminuoja, bet tam tikromis kryptimis susidaro bangų interferencijų maksimumai, kurie priskiriami konkrečiai medžiagai. Pagal sudarytą bangų spektrą galima ne tik identifikuoti tiriamą medžiagą, bet ir nustatyti kristalinius parametrus. Naudojamas XRD metodas – sukamo kristalo (kristalas sukamas goniometre, kristalą švitinant chromatiniais spinduliais). Įranga – „D8 DISCOVER“ („Bruker“, Billerica,

Masačusetsas, JAV), naudota: CuK α spinduliuotė ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Medžiaga tiriama pasitelkiant Bragg-Brentano geometriją (2.6.2 pav.), kurią aprašo Brago dėsnis:

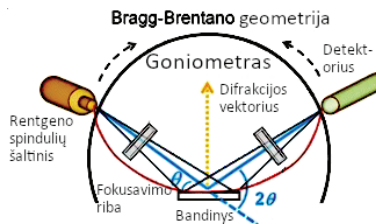
$$2d\sin\theta_R = n\lambda, \quad (2.6.1)$$

čia d – tarpas tarp difrakcijos plokštumų, θ_R – rentgeno spindulio kritimo kampas, n – skaičius 1,2.., λ – bangos ilgis [112, 113].



2.6.1 pav. Brago dėsnio vizualinė išraiška (θ – rentgeno spindulio kritimo kampas) [112]

Brago dėsnis paremtas krentančių rentgeno spindulių išskaidymu įvairiomis kryptimis. XRD spektras parodo šių išsklaidytų spindulių intensyvumų smailes. Remiantis (2.6.1) formule, jei tarp kristalo plokštumų išsklaidytų spindulių kelio skirtumas yra sveikasis skaičius, pasireišk interferencija, kuri sąlygos smailių susidarymą spektre. Monokristalas sukamas 3 ašių goniometruose, kuriuose skenuojamas trimis kryptimis, o bandinys švitinamas monochromatiniais spinduliais [112].



2.6.2 pav. Brago ir Brentano geometrijos schematinis vaizdas [114]

Difrakcijos maksimumas atsiranda, kai tenkinama Brago sąlyga (žr. 2.6.1 formulę). Iš XRD spektro galima nustatyti kristalitų dydį pagal Scherrero lygtį (2.6.2) [113]:

$$\tau = \frac{K\lambda_r}{\beta_R \cos\theta_B}, \quad (2.6.2)$$

čia τ – vidutinis kristalitų dydis, K – formos faktorius, λ_r – rentgeno spindulių bangos ilgis, β_R – smailės pusė maksimalios vertės kampas, θ_B – Brago kampas. 2.6.1 lentelėje pateikiami pagrindiniai naudotos įrangos techniniai parametrai.

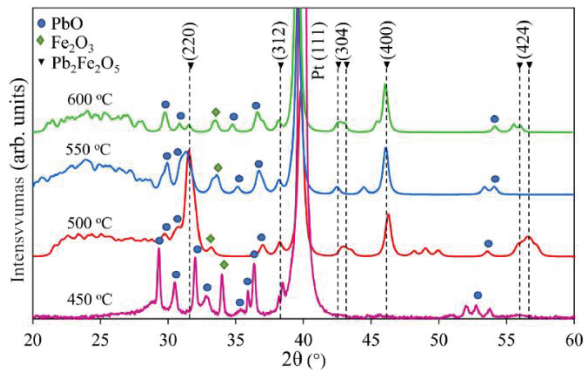
2.6.1 lentelė. Pagrindiniai techniniai parametrai

Goniometro spindulys	250 nm
Matuojamas kampas, 2θ	20–60°
Matuojamo kampo kitimo žingsnis	0,02°
Rentgeno spindulių generatoriaus įtampa	40 kV
Rentgeno spindulių generatoriaus srovė	40 mA
Rentgeno spinduliuotė	Cu K α ($r = 0,154059$ nm)
Rentgeno pluoštelio apšviestas bandinio ilgis	10 mm
Registracijos plyšio plotis	6 mm
Detektorius	LYNXEYE (1D mode)
Detektoriumi matuojamas rentgeno pluoštelio kampas	2,16°

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Sintezės temperatūros įtaka $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ dangoms

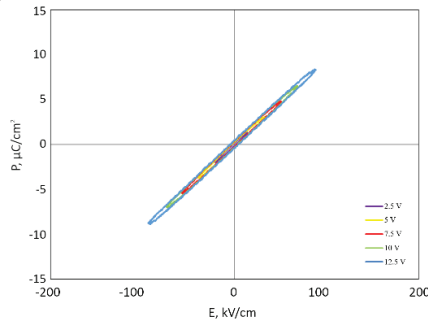
Šio tyrimo vienas iš uždavinių yra ištirti, kokią įtaką PFO struktūrai, morfologinėms, dielektrinėms bei magnetinėms savybėms turi priemaišos ir kokia savybių dinamika kintant priemaišų kiekiui. PFO savybės gali būti patobulintos pakeičiant Fe^{3+} (B lokacija ABO_3 gardelėje) jonus. Fe^{3+} (0,64 Å) [17] jonų spindulys yra panašus, kaip Cr^{3+} (0,615 Å) [18], Nb^{5+} (0,72 Å) [19], Ni^{2+} (0,69 Å) [20] ir Co^{2+} (0,65 Å) [21] jonų. Legiruojant pasirinktais elementais, ribojamas geležies valentingumo pokytis iš Fe^{3+} į Fe^{2+} , kuris taip pat turi įtakos deguonies vakansijų formavimuisi. ABO_3 gardelės iškraipomos įterpiant skirtingo skersmens priemaišų jonus, taip sustiprinant dielektrines medžiagos savybes [75, 77, 78]. Daugiau apie priemaišų įtaką panašios struktūros multiferoiukai BFO rašoma 1.6 sk.



3.1.1 pav. Nelegiruoto PFO, nusodinto esant skirtingoms sintezės temperatūroms, XRD spektras [100]

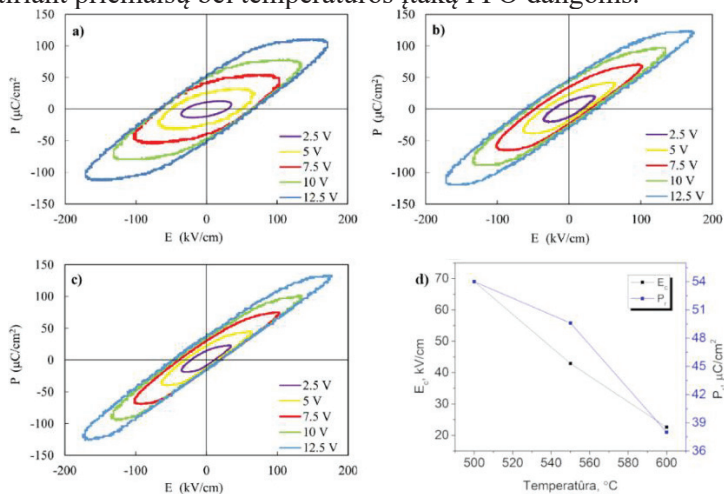
3.1.1 pav. pateikiamas nelegiruoto PFO, nusodinto 450 °C–600 °C temperatūrų intervale, XRD spektrų palyginimas. Esant žemiausiai sintezės temperatūrai (450 °C), pastebimas įvairių oksidų mišinys, atlikti dielektrinio poliarizuotumo matavimai nuo

išorinio elektrinio lauko nenustatė liktinio poliarizuotumo, gauta tiesinė priklausomybė (3.1.2 pav.).



3.1.2 pav. Nelegiruoto PFO nusodinto 450 °C temperatūroje P-E matavimai

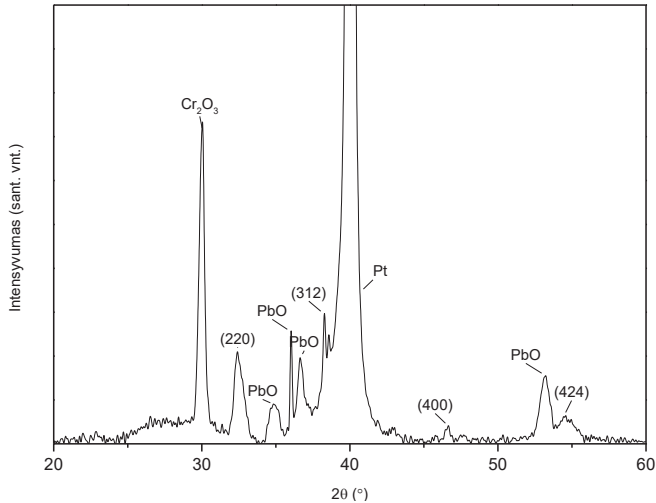
Toliau didinant sintezės temperatūrą, pastebimas PFO (220) fazės smailės intensyvumo padidėjimas (3.1.1 pav.). XRD rezultatai koreliuoja su poliarizuotumo matavimais, pateikiamais 3.1.3 pav. Analizuojant histerezės kilpas didžiausias liktinis poliarizuotumas ($54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ir koercinis laukas ($69 \text{ kV}/\text{cm}$) užfiksuotas dangoje, suformuotoje esant 500 °C sintezės temperatūrai (3.1.3 pav., a). Toliau kylant sintezės temperatūrai, P_r ir E_c mažėja iki atitinkamai $\sim 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei $22,6 \text{ kV}/\text{cm}$ (3.1.3 pav., c) [100]. 3.1.3 pav.d pateikiama PFO plonasluoksnių dangų liktinio poliarizuotumo bei koercinio lauko priklausomybė nuo sintezės temperatūros. Matomas šių parametru mažėjimas kylant sintezės temperatūrai. Tokia feroelektrinių savybių dinamika gali būti susijusi su švino nugaravimo procesu esant aukštesnėms padėklo temperatūroms, todėl atsižvelgiant į šiuos rezultatus buvo parinktas 500–600 °C sintezės temperatūrų intervalas, tiriant priemaišų bei temperatūros įtaką PFO dangoms.



3.1.3 pav. Nelegiruoto PFO poliarizuotumo nuo išorinio elektrinio lauko priklausomybės, kai sintezės temperatūra: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C; PFO P_r ir E_c priklausomybė nuo sintezės temperatūros [100]

3.2 Priemaišų įtaka $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ struktūrai

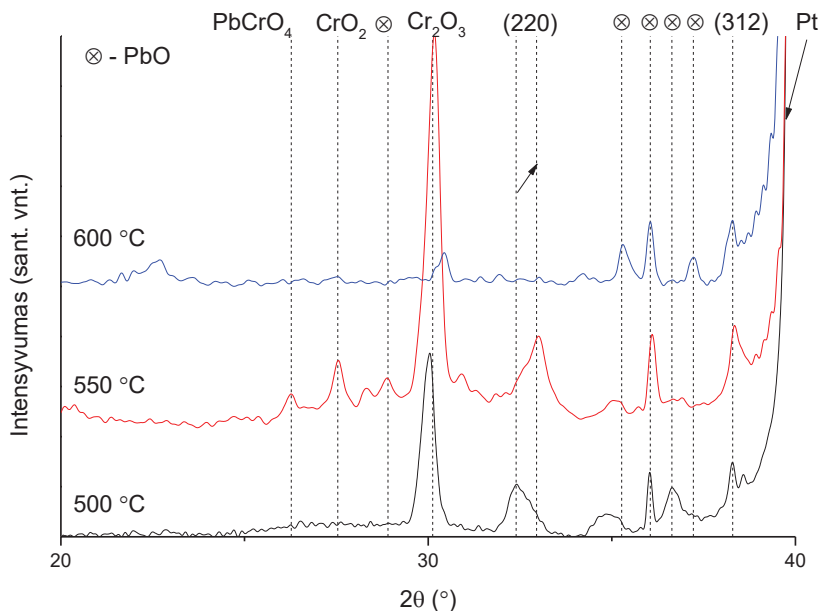
3.2.1 Chromo įtaka PFO struktūrai



3.2.1 pav. Chromu legiruotas PFO, suformuotas 500 °C temperatūroje

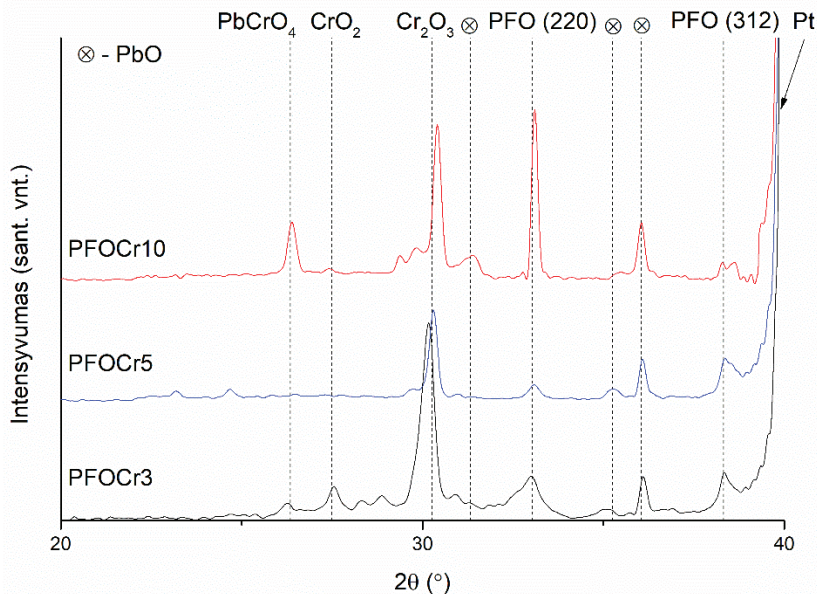
3.2.1 pav. pateikiamas chromu legiruoto PFO XRD spektras. PFO fazių smailės (220), (312), (400) bei (424) aptinkamos atitinkamai ties $\sim 32^\circ$, 38° , 46° ir 54° 2θ kampais [16, 68, 100]. Kartu su PFO fazėmis dangoje susiformavo ir PbO bei Cr_2O_3 oksidų fazės, kitų tyrėjų darbuose taip pat pranešama apie antrinių fazių susiformavimą legiruojant chromu [100, 115-117]. Švino oksidas aptinkamas ties 34° , 36° , $36,6^\circ$ bei 53° 2θ kampais. Intensyvi chromo oksido smailė pastebima ties 30° 2θ kampu. Abakumov [65] ir Wang [16] savo tyrimuose nustatė, kad dėl kristalografinės šlyties plokštumų susiformavimo bei defektų atsiradimo sintezės metu švino ferito cheminė formulė apibrėžiama kaip $\text{Pb}_{0,9375}\text{FeO}_{2,4375}$, $\text{Pb}_{0,9}\text{FeO}_{2,4}$ ir $\text{Pb}_{0,875}\text{FeO}_{2,375}$ ir aprašoma bendra $\text{PbFeO}_{2,5-x}\text{PbO}$ (kur $x = 0,0625, 0,1$ ir $0,125$) formule. Kaip matyti iš bendrosios formulės, sunku išvengti šalutinių švino oksido fazių formavimosi, kas pastebima ir 3.2.1 pav. pateiktame XRD spektre. Galimai dėl žemesnės sintezės temperatūros (500 °C) Cr^{3+} jonai ne taip efektyviai pakeitė Fe^{3+} jonus, sukeldami perteklinio chromo oksido formavimąsi, kurio fazės smailė matoma ties 30° kampu.

3.2.2 pav. pateikiama padėklo temperatūros sintezės metu įtaka formuojamoms PFOCr3 dangoms.



3.2.2 pav. PFOCr5, suformuoto esant skirtingoms sintezės temperatūroms, XRD spektrai

Švino ferito fazių smailės (220), (312) aptinkamos atitinkamai ties 32° bei 38° 2θ kampais, kai sintezės temperatūra 500°C . Didinant sintezės temperatūrą ir išlaikant tokią pačią chromo koncentraciją, pastebimas PFO (220) fazės smailės 2θ kampo padidėjimas nuo $32,4^\circ$ iki $32,9^\circ$. Tai gali vykti dėl aktyvesnio Fe^{3+} jonų keitimosi į Cr^{3+} jonus. Cr^{3+} jono skersmuo ($R_{\text{Cr}^{3+}} = 0,0615 \text{ nm}$) yra mažesnis nei Fe^{3+} ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,064 \text{ nm}$), šis jonų skersmens skirtumas turi įtakos gardelės iškraipymui [18, 75, 118, 119]. Gardelės iškraipymas lemia ir nedidelį struktūros tūrio pokytį, kuris atsispindi XRD spektre kaip fazės smailės poslinkis į didesnę 2θ kampo vertę. Didinant sintezės temperatūrą iki 550°C , pastebimos šalutinių PbCrO_4 ir CrO_2 fazių smailės atitinkamai ties $26,3^\circ$ ir $27,5^\circ$ kampais, kaip ir didesnio intensyvumo Cr_2O_3 smailė ties 30° . Šios fazės galimai susidarė dėl aukštesnės sintezės temperatūros (didesnės energijos). Toliau didinant padėklo temperatūrą iki 600°C , pastebimas ryškus PFO (220) fazės smailės sumažėjimas, nors (312) fazės smailė išliko panašaus intensyvumo, matomas tekstūravimo efektas. Kartu su PFO smailių sumažėjimu pastebimas ir šalutinių fazių (PbCrO_4 , CrO_2 bei Cr_2O_3) smailių sumažėjimas arba išnykimas. Smailių intensyvumo sumažėjimas ties 600°C sintezės temperatūra gali būti siejamas su švino nugaravimu, kas lemia PFO fazės stechiometrijos pokytį. Kaip buvo minėta anksčiau, PFO struktūrose dėl kristalografinės šlyties plokštumų negalima išvengti PbO fazių susidarymo. Tai matyti ir 3.2.2 pav., kuriame PbO fazių smailės aptinkamos ties 29° , 35° , 36° , $36,6^\circ$ bei $37,2^\circ$ 2θ kampais [16, 67]. Kai kurios iš šių švino oksido fazių smailių išnyksta arba sumažėja didėjant sintezės temperatūrai, tai patvirtina vykstantį švino nugaravimą esant aukštesnei padėklo temperatūrai.

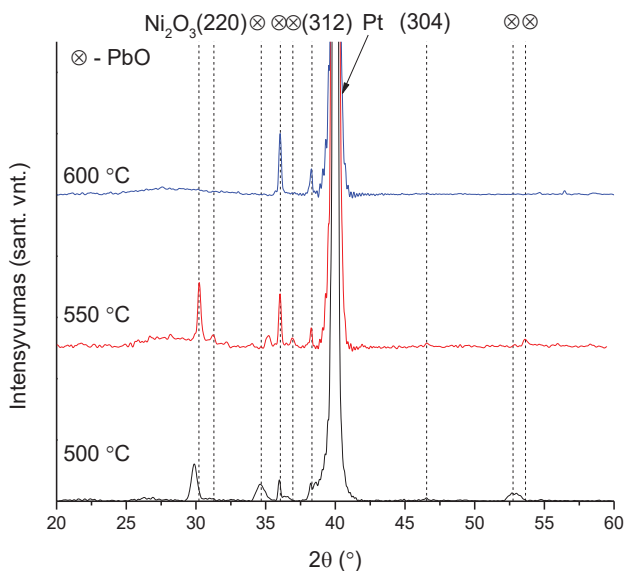


3.2.3 pav. PFOCr, suformuoto esant 550 °C temperatūrai, su skirtingoms chromo koncentracijoms XRD spektras

3.2.3 pav. matomas PFO struktūros pokytis keičiant chromo koncentraciją esant tai pačiai sintezės temperatūrai XRD spektras. Aptinkamos (220) bei (312) PFO fazių smailės ties atitinkamais 32,9° ir 38° 2θ kampais. Didinant chromo koncentraciją PFO (220), smailė pasislenka nedaug – nuo 32,9° iki 33,1°. Tai gali būti susiję su anksčiau aprašytu mažesnių geležies jonų keitimu didesniais chromo jonais, taip iškraipant kristalinę gardelę [18, 118]. Taip pat pastebimas PFO fazės smailės intensyvumo padidėjimas. Didinant chromo koncentraciją, neišvengiama ir antrinių fazių susidarymo. Aptinkama PbCrO_4 fazės smailė ties 26°, CrO_2 ties 27,5° ir Cr_2O_3 ties ~30° kampu. Kartu su chromo oksidu susiformavo ir PbO , kuris pastebimas ties 31°, 35° ir 36° kampais. Tiek Hadermann [15], tiek Wang [16] savo darbuose nustatė, kad PFO struktūros geometrija – monoklininė. Remiantis gautais XRD duomenimis, galima patvirtinti PFO struktūros susidarymą. Keičiant tiek legiruojančių elementų koncentraciją, tiek temperatūrą, PFO fazė išlieka nepakitusi.

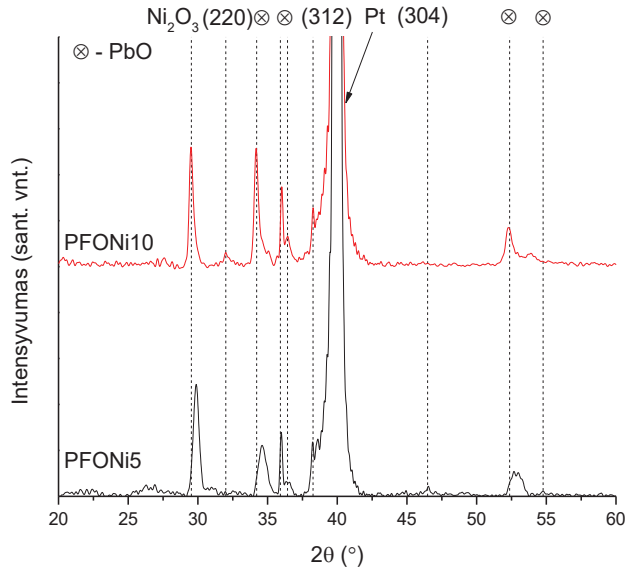
Lyginant 3.2.2 pav. ir 3.2.3 pav. XRD spektrus pastebima, kad PFO fazių smailių forma bei padėtis nulemta abiejų sintezės parametru – padėklo temperatūros bei chromo koncentracijos. Temperatūra turi įtakos dangų augimo dinamikai, struktūrų sudėčiai, kaip ir dėl Fe^{3+} bei Cr^{3+} jonų skersmens skirtumo ($R_{\text{Cr}^{3+}} = 0,0615$ nm bei $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,064$ nm) paveikiama dangų struktūra. Norint modifikuoti PFO struktūras, tai galima pasiekti keičiant tiek chromo koncentraciją, tiek sintezės temperatūrą [116, 117, 119].

3.2.2 Nikeliu legiruoto PFO struktūriniai tyrimai



3.2.4 pav. PFONi5 dangų, nusodintų 500–600 °C temperatūrų intervale, XRD spektras

3.2.4 pav. pateikiamas PFONi5 XRD spektras, kuriame PFO fazių smailės (220), (312) bei (304) aptinkamos atitinkamai ties $\sim 31,1^\circ$, 38° ir $46,5^\circ$ 2θ kampais [16, 68, 100]. PFO fazių smailės sąlyginai nėra intensyvios, ties 600 °C sintezės temperatūra (220) fazės smailės intensyvumas sumažėjęs. Tam įtakos galėjo turėti švino nugaravimo procesai esant aukštesnėms padėklo temperatūroms. Išsiderinusi stechiometrija neigiamai paveikė PFO formavimąsi. PFO (312) fazės smailė liko mažai paveikta. Kartu su PFO fazėmis užfiksuotos ir kitos struktūros. Ties $34,6^\circ$, 36° , $36,7^\circ$, $52,7^\circ$, ir $53,6^\circ$ 2θ kampais aptinkamos švino oksido fazių smailės [16, 65]. Kaip ir ankstesniuose chromu legiruotuose bandiniuose, nepavyko išvengti pašalinio PbO formavimosi. Tai vėlgi gali būti susiję su PFO struktūros kristalografinėmis savybėmis, kurios nulemia PbO susidarymą [65]. Šios fazės gali susidaryti ir dėl pasikeitusios stechiometrijos, ir dėl sintezės temperatūros bei panašių oksidavimosi sąlygų. Ties $\sim 30^\circ$ matoma Ni_2O_3 pašalinės fazės smailė, kaip ir kitų tyrėjų darbuose, ties didesnėmis nikelio koncentracijomis nepavyko išvengti antrinių fazių [86, 120–122]. Didėjant sintezės temperatūrai, Ni^{2+} jonai efektyviau pakeitė Fe^{3+} jonus, taip perteklinė nikelio oksido smailė nebeįdoma bandinio, suformuoto esant 600 °C temperatūrai, XRD spektre [123, 124].



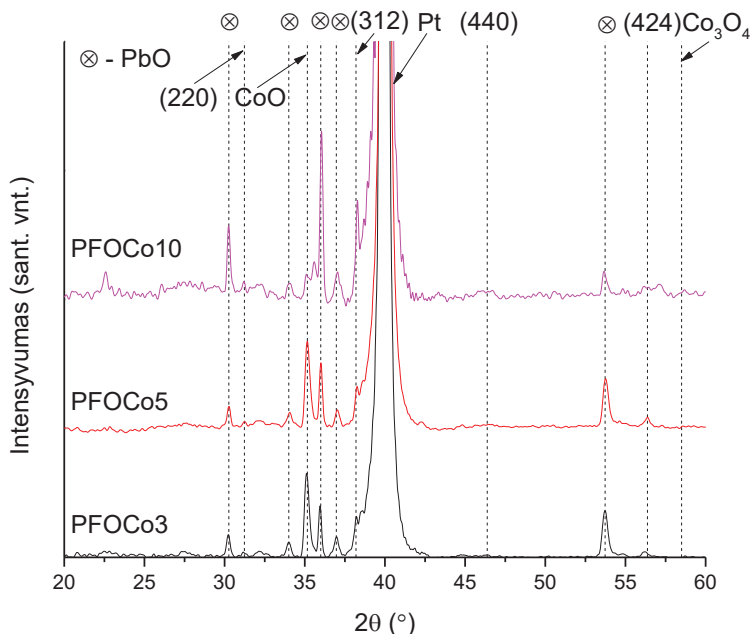
3.2.5 pav. PFONi5 ir PFONi10 dangų, suformuotų esant 500 °C, XRD spektras

3.2.5 pav. pateikiamas skirtingu nikelio kiekiu legiruotų PFO dangų XRD spektro palyginimas. Ties 32°, 38° bei 46,5° 2θ kampais matomos PFO fazių smailės, atitinkamai (220), (312) ir (304). Kartu su PFO fazėmis aptinkamos ir PbO fazių smailės, kurių 2θ kampai 34,5° 36° 36,4°, 52,5° bei 55° [68]. Kaip ir PFONi5 dangose, nusodintose 500–600 °C temperatūrų intervale, taip ir naudojant skirtingas nikelio koncentracijas PbO šalutinės fazės neišvengiamos. Taip pat ties 30° kampu pastebima intensyvi Ni₂O₃ smailė [123]. Didinant nikelio koncentraciją, pastaroji smailė šiek tiek padidėja, kartu pastebimas ir PFO (220) smailės intensyvumo padidėjimas. Analizuojant nuodugniau (220) smailės intensyvumo ir padėties pokytį, pastebimas minimalus smailės poslinkis, taip parodant Fe³⁺ (0,645 Å) pakeitimą Ni²⁺ (0,69 Å) jonais [20, 86]. Legiravimas nikeliumu taip pat gali prisidėti prie deguonies vakansijų formavimosi, kaip buvo aptarta 3.1 skyriuje [121, 122]. PFO fazė nikeliumu legiruotose dangose – monoklininė, tokias pačias struktūras nustatė Hadermann [15] ir Wang [16]. Keičiant tiek legiruojančių elementų koncentraciją, tiek temperatūrą, PFO fazė išlieka nepakitusi.

3.2.3 Kobaltu legiruoto PFO struktūriniai tyrimai

3.2.6 pav. pateikiama kobalto kiekio įtaka PFO dangoms, nusodintoms esant 550 °C temperatūrai. PFO smailės aptinkamos ties 32°, 38°, 46° bei 56° 2θ kampais visuose bandiniuose [16, 100]. Taip pat susiformavo ir šalutinės kobalto oksidų fazės. Pastebima CoO fazės smailė ties 35° ir Co₃O₄ smailė ties 58°. CoO smailės intensyvumas nekinta esant didesnei kobalto koncentracijai, o Co₃O₄ smailė šiame bandinyje padidėja [125]. Šalutinės PbO fazių smailės aptinkamos ties 30°, 34°, 36°, 37° bei 54° 2θ kampais [68]. Nepriklausomai nuo kobalto koncentracijos, PbO

smailės intensyvumas svyruoja nedaug, kitaip nei PFO fazių. Pastebimas PFO (220) ir (312) fazių intensyvumo padidėjimas esant didžiausiai kobalto koncentracijai.

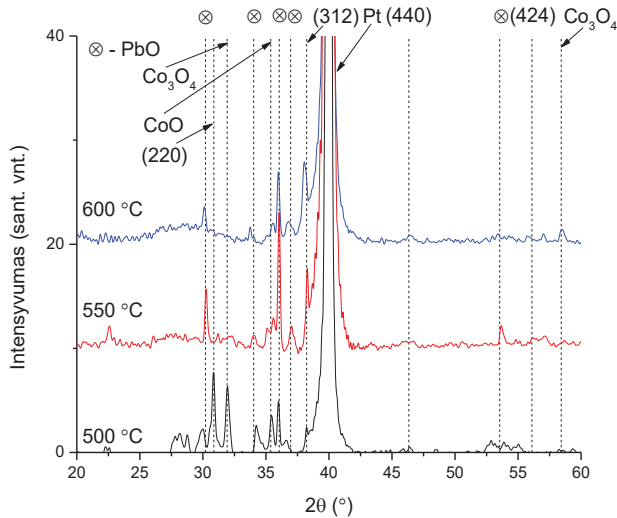


3.2.6 pav. PFOCo3, PFOCo5 ir PFOCo10, nusodintų esant 550 °C, XRD spektrai

Remiantis XRD spektrais PFO smailių padėtys šiek tiek varijuoja (2θ kampo atžvilgiu). Ši variacija gali būti aiškinama kaip kristalinės gardelės iškraipymas dėl skirtingų pereinamųjų metalų jonų dydžių ($R_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ ir $R_{Co^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$). Struktūrose egzistuoja tiek nelegiruotos, tiek legiruotos PFO gardelės, taip susidaro atitinkama variacija. Kitas labai svarbus aspektas yra susijęs su skirtingo valentingumo geležies jonais (Fe^{3+} ir Fe^{2+}). Tokia Fe konversija sąlygoja deguonies vakansijų atsiradimą dangose. Legiruojant kobaltu vyksta krūvio kompensavimas, kai Fe^{3+} pakeičia Co^{2+} [126-129].

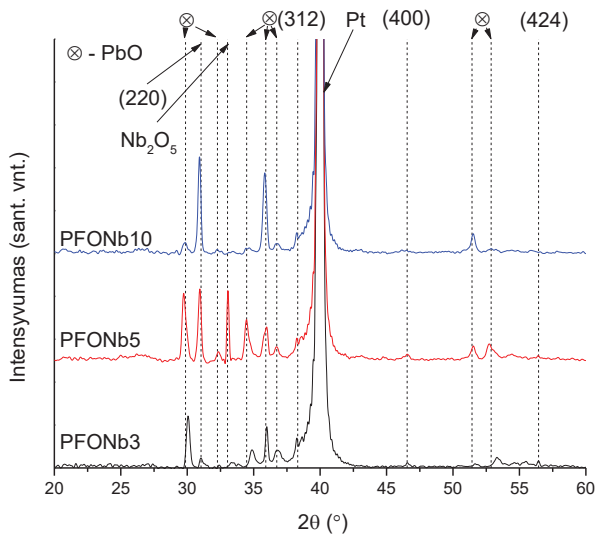
3.2.7 pav. pateiktas PFOCo10 dangų 500–600 °C temperatūrų intervale XRD spektrų palyginimas. Tos pačios PFO fazių smailės (220), (312), (440) bei (424) aptinkamos atitinkamai ties 32°, 36°, 46° ir 56° 2θ kampais visuose bandiniuose [16, 100]. PFO fazė kobaltu legiruotose dangose – monoklininė. PFO plonasluoksnėse dangose, suformuotose esant 500 °C sintezės temperatūrai, matoma intensyviausia PFO (220) smailė, jos intensyvumas mažėja didėjant temperatūrai. Toks smailės pokytis gali būti nulemtas švino nugaravimo proceso, kai pažeidžiama stochiometrija. Taip pat matoma nauja Co_3O_4 fazė ties 34°, be jau ankstesniuose bandiniuose aptiktų CoO (35°), Co_3O_4 (58°) 500 °C temperatūroje susintetintame bandinyje. Toliau kylant sintezės temperatūrai, Co_3O_4 (34°) fazės smailės intensyvumas smarkiai sumažėja [125], tai gali būti susiję su efektyvesniu Fe^{3+} jonų keitimu Co^{2+} jonais [123, 126, 129]. PbO fazių smailės aptinkamos ties 30°, 34°, 36°, 37° bei 54° 2θ kampais [68]. Didėjant temperatūrai, jų intensyvumai varijuoja, bet padėtys išlieka nepakitusios.

Keičiant tiek legiruojančių elementų koncentraciją, tiek temperatūrą, PFO fazė išlieka nepakitusi.



3.2.7 pav. PFOCo10, nusodinto esant skirtingoms temperatūroms, XRD spektras

3.2.4 Niobiu legiruito PFO struktūriniai tyrimai

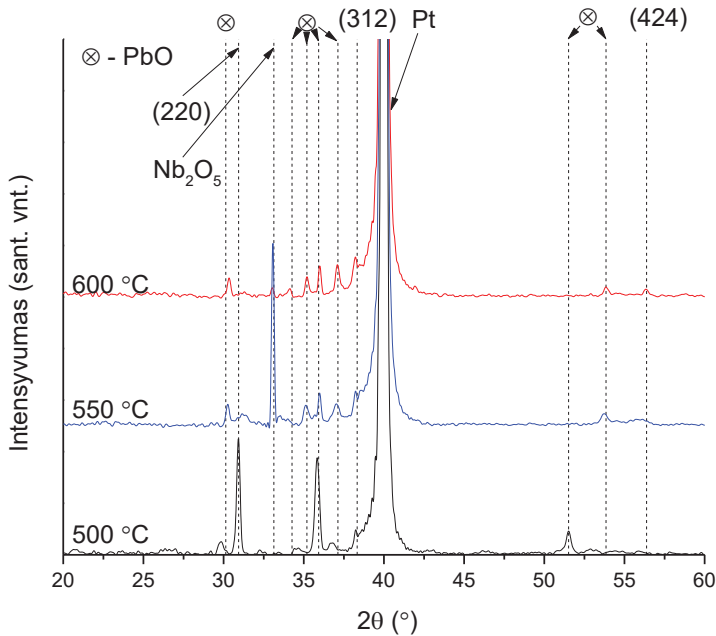


3.2.8 pav. Skirtingomis niobiu koncentracijomis legiruito PFO nusodintų esant 500 °C, XRD spektrai

3.2.8 pav. pateikiamas su skirtingomis niobio koncentracijomis legiruočių PFO XRD spektrų palyginimas, esant tai pačiai 500 °C sintezės temperatūrai. PFO fazių smailės (220), (312), (400), (424) aptinkamos atitinkamai ties 32°, 38°, 46° bei 56°

20 kampais [16, 68, 100]. Kintant niobio kiekiui dangose, nepastebimas PFO smailių padėčių poslinkis. Kitaip nei poslinkis, smailių intensyvumas skiriasi ir didėja kartu su niobio koncentracija, ypač PFO (220) fazės smailė. Tai gali būti susiję su efektyvesniu Fe^{3+} jonų pakeitimu Nb^{5+} jonais [19, 76]. Kaip ir kituose bandiniuose, aptinkama keletas PbO fazių smailių, kurios išsidėsčiusios atitinkamai ties 30° , 33° , 34° , 35° , 36° , 52° bei 53° 2 θ kampais [68]. Kintant niobio koncentracijai, PbO smailių intensyvumai taip pat varijuoja, bet tiesinės priklausomybės su koncentracija nėra. Ties $33,5^\circ$ PFONb5 bandinyje pastebima Nb_2O_5 fazės smailė [130]. Esant kitoms niobio koncentracijoms, pastarojo oksido formavimasis neužfiksuotas.

Analizuojant temperatūros įtaką niobiu legiruotoms PFO dangoms (3.2.9 pav.), švino ferito fazių smailės (220), (312), (424) užfiksuotos atitinkamai ties 32° , 38° bei 56° 2 θ kampais. Didėjant sintezės temperatūrai, pastebimas ryškus PFO (220) smailės intensyvumo sumažėjimas, kuris gali būti dėl švino nugaravimo proceso [100]. Bandinyje, suformuotame esant 550°C , išryškėja intensyvi Nb_2O_5 smailė ties $33,5^\circ$ [130]. Toliau kylant sintezės temperatūrai iki 600°C , pastaroji smailė smarkiai sumažėja, o 500°C suformuotoje dangoje nepastebima.



3.2.9 pav. PFONb10 dangų, nusodintų esant skirtingoms sintezės temperatūroms, XRD spektras

Kartu su PFO ir niobio oksido fazėmis identifikuotos ir PbO fazių smailės, kurios išsidėsčiusios atitinkamai ties 30° , 34° , 35° , 36° , 52° bei 53° 2 θ kampais [100]. Pastarųjų smailių intensyvumas keičiant sintezės temperatūrą varijuoja nedaug, išskyrus smailę, aptinkamas ties 36° ir 52° 2 θ kampais, kurios mažėja kylant temperatūrai. Toks PFO fazių smailių pokytis yra susijęs su švino nugaravimu esant aukštesnėms sintezės temperatūroms. Kaip chromu, nikelio bei kobaltu legiruotose

dangose, PFO fazė – monoklininė. Pastebima, kad, keičiant legiruojančių elementų koncentraciją ir temperatūrą, PFO fazė išlieka nepakitusi.

3.2.5 Legiruojančių elementų įtaka PFO struktūrai: apibendrinimas

XRD matavimai buvo atlikti PFO plonasluoksnėse dangose, kurios legiruotos pereinamaisiais metalais: chromu, nikeliu, kobaltu bei niobiu. Chromu legiruojų PFO plonasluoksnių dangų atveju XRD spektruose pastebima, kad PFO fazių smailių (aptiktos ties 32° bei 38° 2θ kampais) forma bei padėtis yra nulemta abiejų sintezės parametrų – padėklo temperatūros bei chromo koncentracijos. Didinant chromo kiekį (PFOCr10), dangose matomos intensyvesnės PFO fazės smailės. Atvirkštinė PFO formavimosi dinamika matoma didinant sintezės temperatūrą – pasiekus maksimalią 600°C sintezės temperatūrą, užfiksuotos mažiausio intensyvumo PFO fazės smailės. Dangose taip pat nepavyko išvengti antrinių fazių – PbCrO_4 , Cr_2O_3 , CrO_2 bei PbO . Remiantis 3.2.2 pav. ir 3.2.3 pav., optimalios sąlygos PFO struktūroms suformuoti yra žemesnis padėklo temperatūrų intervalas ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) bei didesnė Cr koncentracija (10%).

Remiantis nikeliu legiruoto PFO XRD spektrais, taip pat pastebimas pastarųjų fazių formavimosi pokytis. Didinant nikelio kiekį dangose, užfiksuotas PFO (220) smailės intensyvumo ir padėties pokytis, taip indikuojant apie Fe^{3+} ($0,645\text{ \AA}$) pakeitimą Ni^{2+} ($0,69\text{ \AA}$) jonais. Didinant sintezės temperatūrą nuo 500°C iki 600°C , PFO fazių formavimosi dinamika išlieka panaši, kaip ir chromu legiruotose PFO dangose, t. y., pasiekus maksimalią sintezės temperatūrą, PFO (220) fazių smailės intensyvumas mažėja, nors PFO (312) intensyvumas išliko panašus. Šiose dangose taip pat nepavyko išvengti Ni_2O_3 ir PbO formavimosi. Remiantis 3.2.4 pav. ir 3.2.5 pav., optimalios nikeliu legiruoto PFO formavimosi sąlygos būtų esant 550°C sintezės temperatūrai bei didesnei nikelio koncentracijai (10%).

Remiantis kobaltu legiruoto PFO XRD spektrais, dangose, nusodintose esant 550°C padėklo temperatūrai, PFO fazės smailės aptinkamos ties 32° , 38° , 46° bei 56° 2θ kampais PFOCo3, PFOCo5 ir PFOCo10 bandiniuose. PFO smailių padėtys šiek tiek varijuoja (2θ kampo atžvilgiu), tai gali būti aiškinama kristalinės gardelės iškraipymu dėl skirtingų pereinamųjų metalų jonų dydžių ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645\text{ \AA}$ ir $R_{\text{Co}^{2+}} = 0,65\text{ \AA}$). Analizuojant sintezės temperatūros įtaką PFO fazių formavimuisi, ties 500°C sintezės temperatūra matoma intensyviausia PFO (220) smailė, jos intensyvumas mažėja toliau didėjant padėklo temperatūrai. Toks smailės pokytis gali būti dėl švino nugaravimo proceso. Kartu su PFO fazėmis formavosi ir antrinės oksidų struktūros – CoO , Co_3O_4 bei PbO . Kaip ir prieš tai aptartų dangų optimalios sintezės sąlygos, taip ir kobaltu legiruotose PFO dangose optimali padėklo temperatūra yra 500°C esant didesnei kobalto koncentracijai (10%).

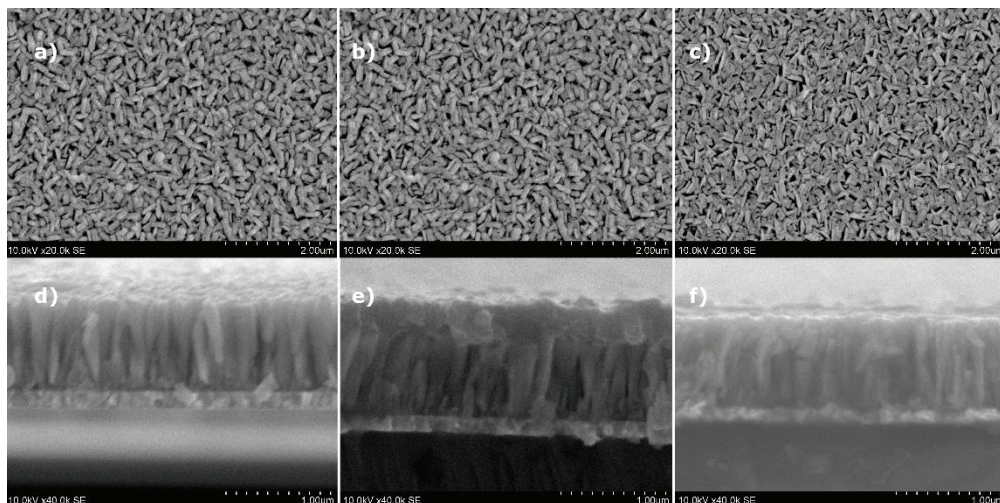
Analizuojant niobiu legiruotų PFO plonasluoksnių dangų XRD spektrus PFO fazių (220), (312), (400), (424) smailės aptinkamos atitinkamai ties 32° , 38° , 46° bei 56° 2θ kampais (3.2.8 pav.). Kintant niobio kiekiui dangose, PFO smailių padėčių poslinkis nepastebimas. Kitaip nei poslinkis, smailių intensyvumas skiriasi ir didėja kartu su niobio koncentracija, ypač PFO fazės (220) smailė. Tai gali būti susiję su efektyvesniu Fe^{3+} jonų pakeitimu Nb^{5+} jonais, kadangi jonų skersmuo šiek tiek skiriasi ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,065\text{ nm}$ ir $R_{\text{Nb}^{5+}} = 0,072\text{ nm}$). Analizuojant temperatūros įtaką niobiu

legiruotoms PFO dangoms (3.2.9 pav.) pastebima, kad, didėjant sintezės temperatūrai, matomas ryškus PFO (220) smailės intensyvumo sumažėjimas, jis gali būti dėl švino nugaravimo proceso. Visuose bandiniuose taip pat nepavyko išvengti Nb₂O₅ ir PbO fazių formavimosi. Optimalios sąlygos formuojant niobiu legiruotas PFO dangas nesiskyrė nuo kitų legiruojančių elementų – padėklo temperatūra 500 °C bei niobio koncentracija (10%).

Taigi PFO fazė visose plonasluoksnėse dangose – monoklininė, tokias pačias struktūras nustatė Hadermann [15] ir Wang [16]. Keičiant tiek legiruojančių elementų koncentraciją, tiek temperatūrą, PFO fazė išlieka nepakitusi. Abakumov [65] bei Wang [16] ištyrė, kad dėl kristalografinės šlyties plokštumų susiformavimo bei defektų atsiradimo sintezės metu švino ferito cheminė formulė apibrėžiama kaip PbFeO_{2,5-x}PbO (kur $x = 0,0625, 0,1$ ir $0,125$). Kaip matyti iš bendrosios formulės, sunku išvengti šalutinių švino oksido fazių formavimosi. Tinkama temperatūra PFO fazių formavimuisi yra žemesnė pasirinktame temperatūrų intervale dėl prasidedančio švino nugaravimo proceso esant 600 °C padėklo temperatūrai.

3.3 Priemaišų įtaka Pb₂Fe₂O₅ morfologijai

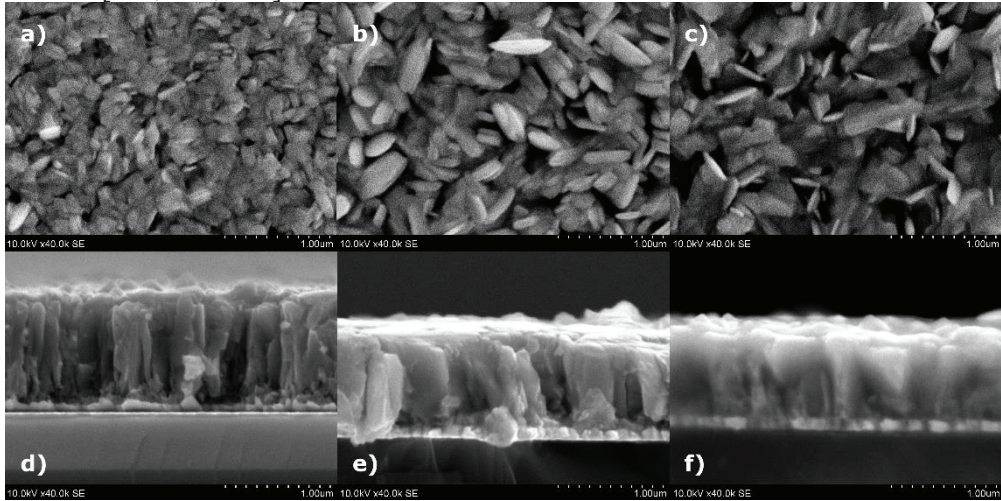
3.3.1 Chromu legiruoto PFO morfologija



3.3.1 pav. PFOCr nusodintų esant 550 °C SEM paviršius a) PFOCr3; b) PFOCr5; c) PFOCr10 bei skerspjūvio d) PFOCr3; e) PFOCr5; c) PFOCr10 vaizdai

3.3.1 pav. pateikti chromu legiruotų PFO dangų, nusodintų esant 550 °C padėklo temperatūrai, paviršius bei skerspjūvio vaizdai. Užfiksuoti grūdėliai panašios pailgos formos visose dangose su ryškiai matomomis ribomis, išsidėstę tolygiai bei tankiai per visą paviršių. Didinant chromo koncentraciją nuo PFOCr3 iki PFOCr10, pastebimas grūdėlių dydžio mažėjimas nuo 270 nm (3.3.1 pav., a) iki 230 nm (3.3.1 pav., c). Legiruojantys elementai sintezės metu turi nedidelį judrumą, todėl, pasiekę dangos paviršių, negali difunduoti toli ir sudaro naujus užuomazgų centrus. Tankesnis užuomazgos centrų išsidėstymas sąlygoja mažesnius (arba kitaip dažnesnius) grūdėlius. Sales [123] savo tyrime analizavo priemaišų įtaką kitai ABO₃

perovskitinei medžiagai (BiFeO_3) ir nustatė, kad grūdelių dydį gali sąlygoti Zenner modelio mechanizmas, kai antrinės fazės dalelės slopina grūdelių augimą, užfiksuodamos tarpkristalinę ribą (susiduriama su kita dalele ir taip nutraukiamas ribos plėtimasis). Tokios pat tendencijos pranešamos ir kitų tyrėjų darbuose [116, 131]. Taip pat struktūrų dydžiui gali turėti įtakos dėl chromo sumažėjusi deguonies vakansijų koncentracija, kuri riboja jonų difuziją. Analizuojant skerspjūvio vaizdus visose dangose pastebimas tankus kolonų formavimasis, dangų storis svyruoja apie 850 nm [116, 123, 132].

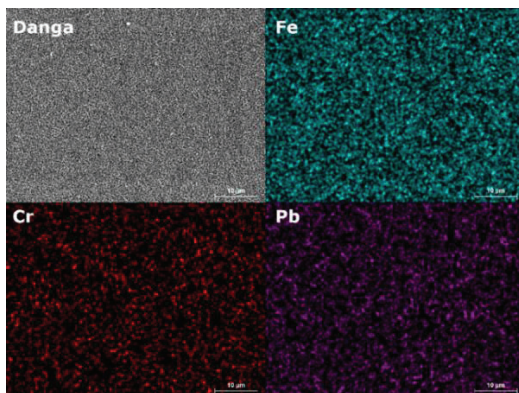


3.3.2 pav. SEM vaizdai PFOCr5 dangų, nusodintų esant: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C bei skerspjūvio vaizdai: d) 500 °C; e) 550 °C; f) 600 °C

3.3.2 pav. lyginamos PFOCr5 dangos, kurios buvo suformuotos 500–600 °C temperatūrų intervale. Matomos tankiai išsidėsčiusios struktūros su aiškiai apibrėžiamomis ribomis. Didėjant sintezės temperatūrai nuo 500 °C (3.3.2 pav., a) iki 600 °C (3.3.2 pav., c), išvelgiamas struktūrų (grūdelių) skersmens augimas. Grūdeliai pasiekia 250 nm, 325 nm ir 510 nm vidutinį dydį atitinkamai ties 500 °C, 550 °C bei 600 °C temperatūromis. Grūdelių dydžio augimui tiesioginę įtaką turi sintezės temperatūra, kuri, būdama aukštesnė, suteikia adatomams didesnę energiją, taip jie gali toliau difunduoti iki užuomazgos susidarymo centrų ir formuoti masyvesnes struktūras. Kai sintezės temperatūra mažesnė, atomų paviršinė difuzija lėtesnė, dėl to susidaro daugiau (išsidėsto tankiau) augimo centrų. Analizuojant skerspjūvio vaizdus pastebima, kad visos struktūros tankios, nėra porėtos, žymių struktūrinių defektų bei pašalinių tarpų neaptikta. Visuose bandiniuose vyrauja koloninis augimas. Tankiausiai išsidėsčiusios kolonos pastebimos bandinyje, suformuotame 600 °C temperatūroje, kas galėtų turėti įtakos ir feroelektrinėms savybėms. Vidutinis dangų storis siekia 850 nm. Bandinio, nusodinto esant 500 °C, PFO struktūros storis siekia 900 nm. Toks skirtumas gali būti nulemtas tankesnių dangų sintezės esant aukštesnei sintezės temperatūrai, kai atomai, turėdami daugiau energijos, gali difunduoti toliau, taip tolygiau pasiskirstydami per visą padėklo plotą [133, 134].

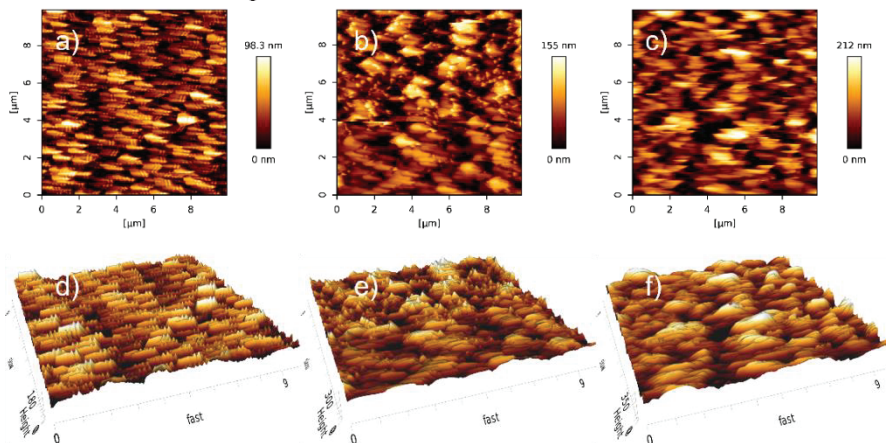
3.3.3 pav. pateiktas PFOCr5, nusodinto esant 600 °C, EDS išmatuotas elementų pasiskirstymo žemėlapis. Švino bei geležies elementai tankiai ir tolygiai pasiskirstę

visame dangos plote. Dėl mažesnės koncentracijos chromas pasiskirstęs rečiau, bet tolygiai visame dangos plote. Nepastebimi defektai ar pavieniai medžiagų klasteriai.



3.3.3 pav. PFOCr5, nusodinto esant 600 °C, elementų pasiskirstymo atvaizdis

3.3.4 pav. pateikiami PFOCr5 dangų atominių jėgų mikroskopo topografijos vaizdai (10 μm x 10 μm) tiek dvimate, tiek trimate forma. Visi bandiniai turi tankiai išsidėsčiusias aiškias struktūras be įtrūkių ar didesnių defektų. Struktūrų augimo dinamika panaši į koloninę, taip papildomi SEM matavimai. 3.3.4 pav., a ir d, nagrinėjant dangą, suformuotą esant 500 °C, užfiksuotas 17,73 nm vidutinis šiurkštumas, kai geometrinis šiurkštumas pasiekia 22,33 nm. Skirtumas tarp aukščiausio piko ir žemiausio išmatuoto taško (R_t) siekia 191,8 nm. Didinant sintezės temperatūrą iki 550 °C (3.3.4 pav., b ir e), formuojasi didesnės struktūros, taip susidaro didesnis paviršiaus šiurkštumas, kur atitinkamai R_a vertė pasiekia 27,67 nm, o R_q – 35,26 nm. R_t vertė padidėja ~30% ir siekia 315,1 nm. Gauti AFM vaizdai koreliuoja su SEM vaizdais (3.3.2 pav.), kur didesnės struktūros užfiksuotos esant aukštesnėms sintezės temperatūroms.



3.3.4 pav. PFOCr5 AFM paviršiaus vaizdai, kai sintezės temperatūra buvo: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C; trimaciai vaizdai: d) 500 °C; e) 550 °C; f) 600 °C

Toliau augant sintezės temperatūrai iki 600 °C (3.3.4 pav., c ir f), matomos didesnių matmenų struktūros, R_a bei R_q vertės siekia atitinkamai 37,51 nm ir 48,21 nm. R_t toliau didėja kylant sintezės temperatūrai ir pasiekia 386,1 nm. Struktūrų matmenų didėjimas kartu su sintezės temperatūra gali būti siejamas su adatomų įgauta energija bei paviršine difuzija (3.3.1 lentelė). Esant aukštesnėms sintezės temperatūroms, atomai, pasiekę paviršių, turi daugiau energijos difunduoti paviršiumi iki nukleacijos centrų. Taip formuojasi didesnės struktūros. Atomai su mažesne energija negali tiek difunduoti, todėl nukleacijos centrui išsidėsto tankiau, taip susidaro smulkesnės struktūros. Deepak ir kiti tyrėjai, analizuodami kito multiferoiko BFO morfologijos priklausomybę nuo temperatūros, taip pat nustatė grūdelių didėjimą kartu su sintezės temperatūra [134-137].

3.3.1 lentelė. Sintezės temperatūros įtaka PFOCr5 paviršiaus topografijai

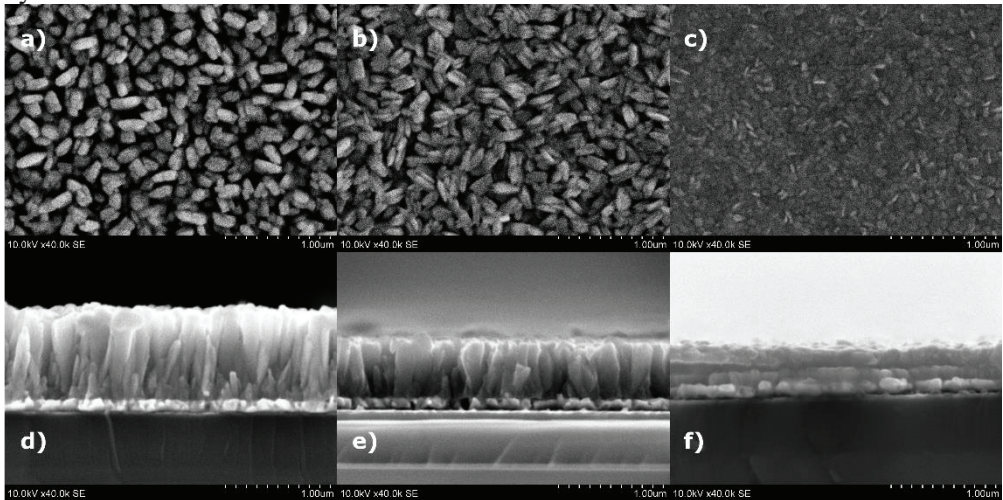
Sintezės temperatūra, °C	Vidutinis šiurkštumas (R_a), nm	RMS šiurkštumas (R_q), nm	Atstumas tarp piko ir žemiausio taško (R_t), nm
500	17,73	22,33	191,8
550	27,61	35,26	315,1
600	37,51	48,21	386,1

3.3.2 Nikeliu legiruoto PFO morfologijos tyrimas

3.3.5 pav. pateikiami nikeliu legiruotų PFO dangų vaizdai esant skirtingoms sintezės temperatūroms. 3.3.5 pav., a–c, paviršiaus vaizduose matomos ryškios struktūros su gerai apibrėžtomis tarpkristalinėmis ribomis (išskyrus bandinį, suformuotą 600 °C temperatūroje). Dangoje, nusodintoje esant 500 °C, matomi gana ryškūs tarpai tarp grūdelių, toliau kylant sintezės temperatūrai, pastebimas dangų tankėjimas, kol dangoje, nusodintoje 600 °C, gaunama labai tanki bei tolygi danga. Grūdelių dydžiai dangose, nusodintose 500 °C, 550 °C, atitinkamai siekė 255 nm bei 260 nm. Struktūros pastarosiose dangose buvo pailgos formos, nors skirtumas tarp skirtingų dangų, remiantis ilgąja kraštine, nėra didelis, bet 3.3.5 pav., b, pav. matoma, kad struktūros formuojasi į klasterius, taip prasiplėsdamos per trumpąją kraštinę. PFONi dangoje, nusodintoje 600 °C temperatūroje, buvo sudėtinga išmatuoti pavienio grūdelio dydį dėl labai tankios struktūros.

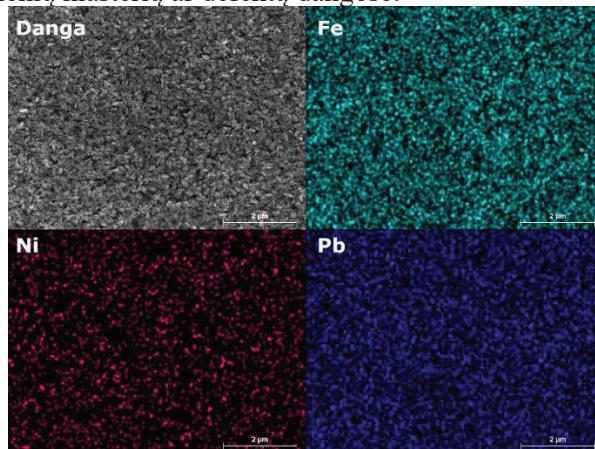
Analizuojant pastarųjų dangų skerspjūvio vaizdus (3.3.5 pav., d–f) matoma, kad formavimas vyko koloniniu augimu. Lyginant bandinius, nusodintus 500 °C ir 550 °C temperatūroje (atitinkamai 3.3.5 pav., d ir e), kaip ir paviršiaus vaizduose, matoma, kad kolonos plėtėja kylant sintezės temperatūrai. Pasiekus 600 °C temperatūrą, gaunamos tankios struktūros, 3.3.5 pav., f, sudėtinga išvelgti kolonų matmenis dėl tankaus dangos formavimosi. Struktūrų tankėjimo priklausomybė nuo temperatūros šiuo atveju gali būti aiškinama taip pat, kaip chromu legiruotų PFO atveju – dėl aukštos temperatūros atomai, įgavę daugiau energijos, gali difunduoti toliau iki augimo centrų, taip sudarydami tankias struktūras [86, 95, 138, 139]. Dėl tos pačios priežasties dangų storiai skiriasi, tankiausioje (suformuotoje 600 °C temperatūroje) danga pasiekia 410 nm, o atitinkamai retėjant grūdeliams esant 550 °C ir 500 °C temperatūrai pasiekiami 550 nm bei 840 nm storiai. Taip pat vienas iš faktorių, galintis

sąlygoti plonesnes dangas ties aukštesnėmis sintezės temperatūromis, – švino nugaravimas. Tolesniame skyriuje aprašant dielektrines dangų savybes matomos koreliacijos tarp liktinio poliarizuotumo bei koercinio lauko reikšmių ir struktūros dydžio.



3.3.5 pav. PFONi5 dangų SEM vaizdai, kai sintezės temperatūra: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C, bei skerspjūvio vaizdai, kai sintezės temperatūra: d) 500 °C; e) 550 °C; c) 600 °C

3.3.6 pav. pateikiamas pagrindinių elementų (Fe, Pb ir Ni) pasiskirstymo atvaizdis, padarytas EDS matavimo metodu, kai PFONi5 danga nusodinta 550 °C temperatūroje. Fe ir Pb elementai pasiskirstę tolygiai ir tankiai per visą matuojamą dangos plotą. Nikelis išsidėstęs rečiau per visą paviršiaus plotą dėl mažesnės koncentracijos dangoje. Visi analizuojami elementai pasiskirstę tolygiai, nėra susidariusių pavienių klasterių ar defektų dangoje.

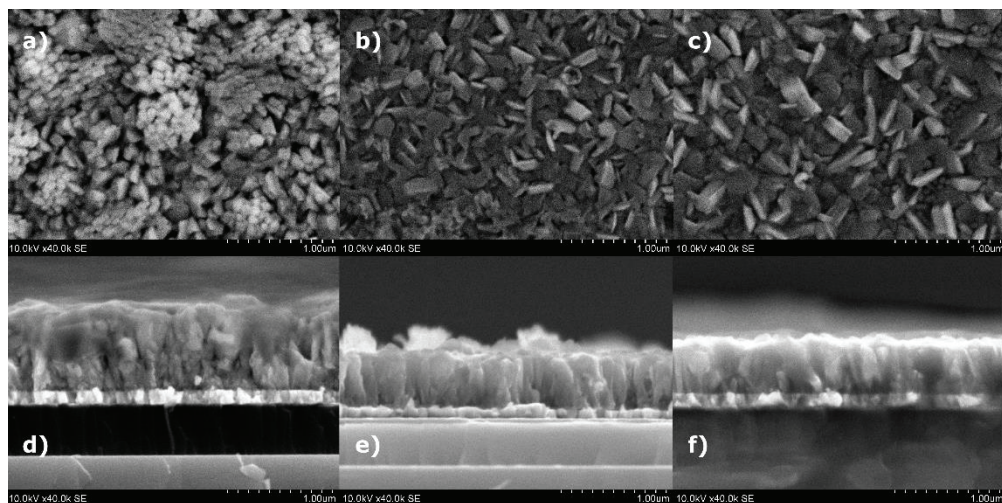


3.3.6 pav. PFONi5, nusodinto 550 °C temperatūroje, elementų pasiskirstymo atvaizdis

3.3.3 Kobaltu legiruoto PFO paviršiaus morfologijos tyrimas

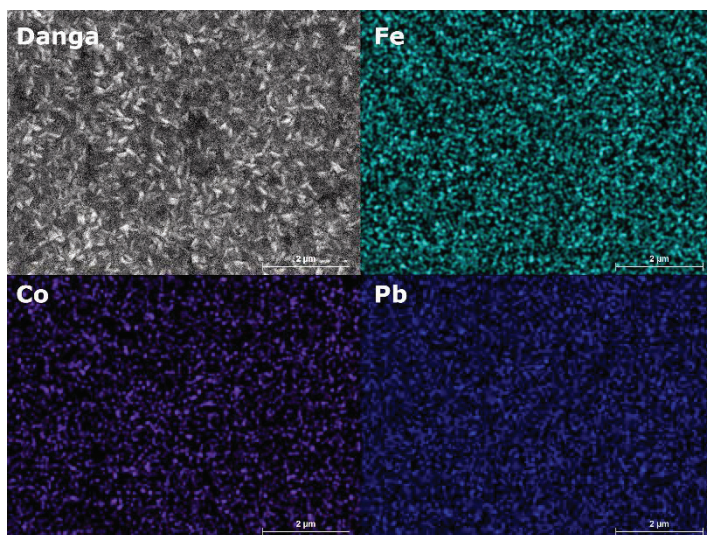
3.3.7 pav. pateikti PFOCo10, nusodinto 500–600 °C temperatūrų intervale, SEM vaizdai. 3.3.7 pav., a–c, matomi paviršiaus vaizdai ir sintezės temperatūros įtaka struktūroms. Visuose bandiniuose gerai matomos grūdelių struktūros bei jų ribos. Dangoje, nusodintoje 500 °C temperatūroje (3.3.7 pav., a), užfiksuotos netaisyklingos formos struktūros, susijungusios į aglomeratus. Struktūrų formai įtakos turi jonų srauto kryptis sintezės metu [140]. Padėklas, ant kurio formuojamos dangos, juda puslankio trajektorija virš magnetrono katodų, todėl jonų srauto kryptis įvairi. Dėl šios priežasties pasireiškia įvairių formų struktūrų formavimasis, kuris taip pat išanalizuotas Bairagi tyrime [141]. Tarp grūdelių, kurie nėra aglomeratuose matomi tarpai, struktūros nėra tankiai išsidėsčiusios. Didėjant sintezės temperatūrai iki 550 °C (3.3.7 pav., b), formavimasis į klasterius išnyko, struktūros tankėja su pastebimais retai išsidėsčiusiais tarpais tarp jų. Toliau kylant dangų formavimo temperatūrai, kartu didėja ir grūdelių matmenys, jie užpildo prieš tai buvusius tarpus ir sudaro tankią struktūrą. Vidutiniai struktūrų matmenys ties 500 °C, 550 °C, 600 °C sintezės temperatūromis yra atitinkamai 105 nm, 290 nm bei 340 nm. Grūdelių matmenys bandiniuose, nusodintuose 550 °C bei 600 °C temperatūroje, per ilgąją kraštinę yra gana panašūs, bet esant aukštesnei temperatūrai pastebimas trumposios grūdelio kraštinės pailgėjimas, tai įrodo didesnių struktūrų formavimąsi esant 600 °C. Struktūrų pokyčio tendencija išlieka ta pati, kaip ir prieš tai aprašytose medžiagose, kai didesnius grūdelių matmenis esant aukštesnėms sintezės temperatūroms nulemia didesnė adatomų energija, taip suteikiama galimybė difunduoti toliau iki augimo centrų ir formuoti tankias struktūras [95, 142, 143].

Analizuojant dangų skerspjūvio vaizdus (3.3.7 pav., d–f), pastebima, kad visose dangose pasireiškė koloninis augimas. Dangos, nusodintos 550 °C temperatūroje (3.3.7 pav., d), skerspjūvio vaizde atsispindi kūgio formos koloninis augimas. Pusė kolonos aukščio yra vienodo skersmens, toliau augant, jos skersmuo pradeda plėtimąsi, taip sudarydama į kūgį panašią struktūrą (nors pagal paviršiaus vaizdą tai iš daug atskirų kolonų sudaryta struktūra). Toks struktūros formavimasis gali būti dėl žemesnės temperatūros, dėl to atomai, pasiekę dangą, nedifunduoja ir iškart lokalizuojasi. Kiti atomai, pasiekę šias struktūras, taip pat iškart sudaro ryšius ir nebedifunduoja, todėl dalis atomų gali lokalizuotis ant kolonos šonų taip, lyg būtų pakibę. Tolimesnis augimas formuoja į kūgį panašias daugiakolonines struktūras. Didėjant sintezės temperatūrai iki 550 °C (3.3.7 pav., e) pastebimas tankus kolonų išsidėstymas, kūgio formos struktūrų nebepastebima. Pasiekus 600 °C sintezės temperatūrą, matomos dar tankesnės ir didesnių matmenų kolonos. Kolonos gerai susiliejusios viena su kita, vietomis sudėtinga išvelgti ribas. Toks struktūrų susidarymas ties 550 °C ir 600 °C temperatūromis gali būti nulemtas didesnės atomų energijos. Atomai, pasiekę pagrindą, gali difunduoti, taip sudarydami tankesnes struktūras [95, 126, 142, 143]. Vidutinis dangų storis mažėja didėjant sintezės temperatūrai (dėl tankesnio struktūrų formavimosi) ir ties 500 °C, 550 °C ir 600 °C siekia atitinkamai 770 nm, 510 nm ir 460 nm.



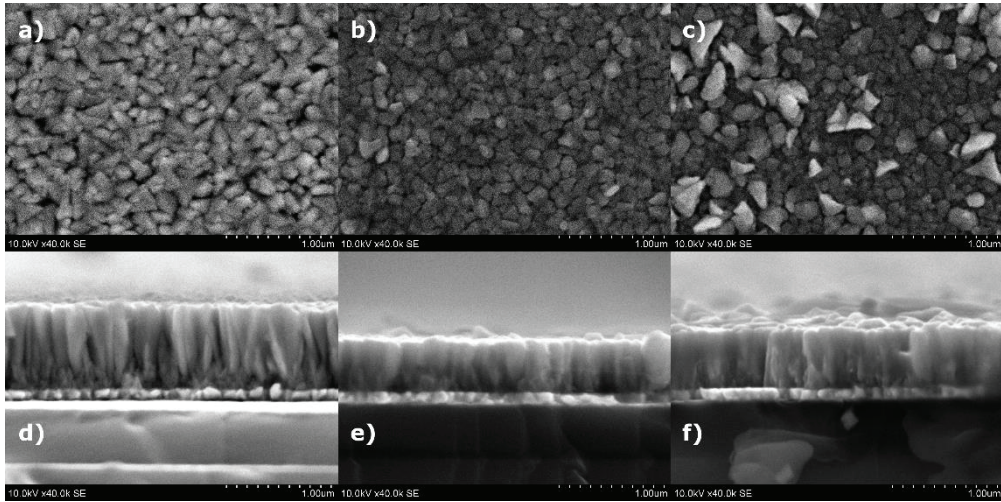
3.3.7 pav. SEM vaizdai PFOCo10 dangų, nusodintų: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C temperatūrose, bei skerspjūvio vaizdai: d) 500 °C; e) 550 °C; c) 600 °C

3.3.8 pav. pateikiamas pagrindinių elementų pasiskirstymas PFOCo10 dangoje, nusodintoje 550 °C temperatūroje. Kaip matoma, Fe ir Pb elementai pasiskirstę tankiai ir tolygiai per visą dangos paviršių, nepastebima artefaktų. Kobalto elementas pasiskirstęs tolygiai, bet rečiau nei Fe ir Pb dėl mažesnės koncentracijos kiekio. Taip pat neaptikta lokalių elemento trūkumų dangoje. Galima teigti, kad pasiektas tolygus dangos formavimas.



3.3.8 pav. Elementų pasiskirstymas PFOCo10 dangoje, nusodintoje 550 °C temperatūroje

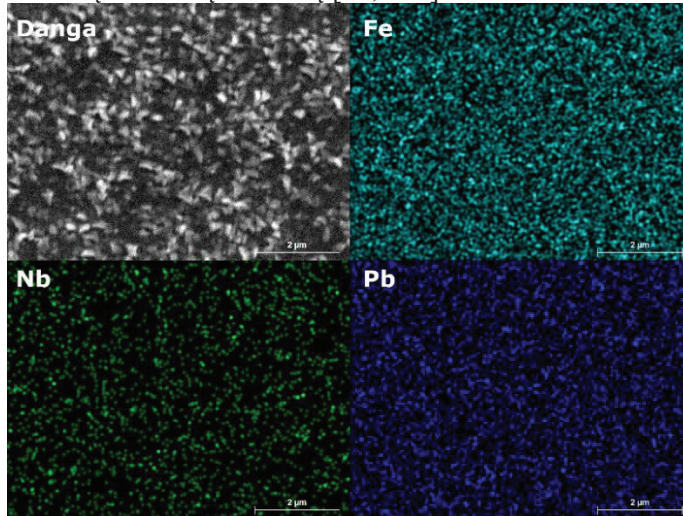
3.3.4 Niobiu legiruoto PFO paviršiaus morfologijos tyrimas



3.3.9 pav. SEM vaizdai PFONb10 dangų, nusodintų: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C temperatūrose, ir skerspjūvio vaizdai, kai sintezės temperatūra: d) 500 °C; e) 550 °C; f) 600 °C

3.3.9 pav. pateikiami PFONb10 dangų, nusodintų 500–600 °C temperatūrų intervale, SEM vaizdai. Analizuojant bandinį, suformuotą 500 °C temperatūroje (3.3.9 pav., a), pastebimos gana glaudžiai išsidėsčiusios netaisyklingų formų struktūros su gerai apibrėžtomis ribomis. Didėjant temperatūrai iki 550 °C (3.3.9 pav., b), struktūrų dydis bei forma išlieka ta pati, bet pastebimas tankesnis išsidėstymas. Esant 600 °C sintezės temperatūrai (3.3.9 pav., c), dalis grūdelių išlieka tokie patys, kaip ir bandinyje, nusodintame 550 °C temperatūroje, bet pastebimas ir didesnių struktūrų formavimasis. Taigi 500 °C, 550 °C ir 600 °C temperatūroje grūdelių matmenys atitinkamai siekia 210 nm, 160 nm bei 245 nm. Tokią grūdelių matmenų bei išsidėstymo priklausomybę nuo temperatūros (kaip ir ankstesniuose bandiniuose) gali lemti didesnę energiją įgavusių atomų paviršinė difuzija [95, 144, 145]. 3.3.9 pav., d, pateikiamas PFONb10 dangos, nusodintos 500 °C temperatūroje, skerspjūvio vaizdas, kuriame matomas koloninių struktūrų formavimasis. Pastarosios kolonos pasižymi skersmens plėtimu dangos augimo kryptimi. Panašus kolonų formavimasis buvo užfiksuotas kobaltu legiruotose dangose, nusodintose taip pat 500 °C temperatūroje. Analizuojant niobiu legiruotą dangą, be didesnių kolonų, taip pat tarpuose pastebimos ir smulkesnės struktūros. Tokių dangos formavimąsi sąlygoja žemesnė sintezės temperatūra, dėl kurios atomai, pasiekę paviršių, prie jo iškart nusėda, taip prie augančių kolonų iš šonų gali prisijungti atomai, išplėsdami kolonos skersmenį augimo kryptimi. Tokiam augimui taip pat gali turėti įtakos ir jonų srautas, kadangi padėklas juda puslankio trajektorija virš magnetrono, dangą atomai pasiekia iš įvairių kryptių, tai nulemia atomų lokalizaciją kolonų šonuose [140]. Didėjant sintezės temperatūrai iki 550 °C (3.3.9 pav., e), matomos tankesnės kolonos su ne tokiais ryškiais ribomis. Nors analizuojant paviršiaus vaizdus buvo išmatuotos mažesnių matmenų struktūros nei 500 °C temperatūroje nusodintame bandinyje (160

nm prieš 210 nm), tam galėjo turėti įtakos pastarojo bandinio kolonų formavimasis, kai kolonos skersmuo didėja augimo kryptimi. Bandinyje, nusodintame 600 °C (3.3.9 pav., f), kaip ir 550 °C temperatūroje, matomos panašių parametų kolonos, tai patvirtina paviršiaus vaizdas, kur dalis dangos identiška. Tik 600 °C temperatūroje pastebimi didesnių matmenų grūdėliai. Tokia dangų augimo priklausomybė paaiškinama didesne atomų energija, kuri padidina struktūrų išsidėstymo tankį. Dangų, nusodintų 550 °C, 550 °C ir 600 °C temperatūrose, stori atitinkamai siekia 790 nm, 490 nm ir 490 nm. Didesnį dangos storį ties 500 °C sintezės temperatūra galėjo lemti kolonų su kintančiu skersmeniu augimo kryptimi formavimasis, taip nulemdamas mažesnę struktūrų tankumą [95, 140].



3.3.10 pav. PFONb10, nusodinto 550 °C temperatūroje, elementų pasiskirstymas paviršiuje

3.3.10 pav. matomas niobiu legiruoto PFO pagrindinių elementų pasiskirstymas. Pagrindiniai Fe ir Pb elementai pasiskirstę tolygiai bei tankiai. Nb aptinkamas rečiau, bet pasiskirstymas taip pat tolygus. Dangoje nepastebimi ryškesni defektai ar elementų išretėjimas, pasiektas tolygus dangos formavimas.

3.3.5 Legiruojančių elementų įtaka PFO paviršiaus morfologijai: apibendrinimas

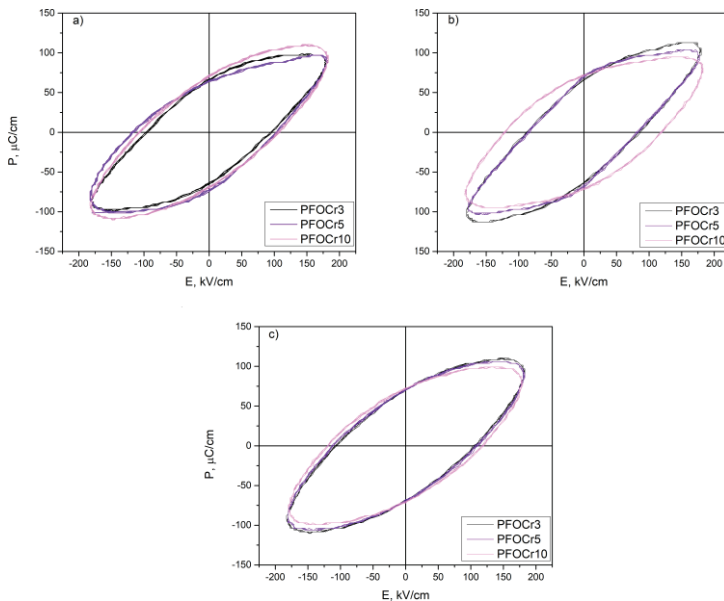
Buvo atlikta chromu, nikeliumu, kobaltu bei niobiu legiruotų PFO plonasluoksnių dangų SEM analizė, kurios metu buvo nagrinėjama šių dangų paviršiaus morfologija ir jos priklausomybė nuo sintezės temperatūros. Visuose tirtuose bandiniuose palaikant vienodą legiruojančio elemento koncentraciją, bet keičiant padėklo temperatūrą 50 °C intervalais – 500 °C, 550 °C ir 600 °C, pastebimas suformuotų struktūrų didėjimas. Nepriklausomai nuo legiruojančio elemento, visos suformuotos struktūros tankios, nėra porėtos, ryškių struktūrinių defektų bei pašalinių tarpų neaptikta. Visuose bandiniuose vyrauja koloninis augimas. Tankiausiai išsidėčiusios kolonos pastebimos dangose, suformuotose esant 600 °C sintezės temperatūrai. Dėl aukštesnės sintezės temperatūros adatomai įgauna didesnę energiją, taip galėdami toliau difunduoti iki nukleacijos centrų ir formuoti masyvesnes struktūras. Kai

syntezės temperatūra mažesnė, atomų paviršinė difuzija lėtesnė, dėl to susidaro daugiau (išsidėsto tankiau) augimo centrų [95]. Dėl šių priežasčių vidutinis dangų storis mažėja didėjant sintetės temperatūrai (nuo 500 °C iki 600 °C). PFOCr (3.3.2 pav.) atveju tai būtų nuo 900 nm iki 850nm, PFONi (3.3.5 pav.) nuo 840 nm iki 410 nm, PFOCo (3.3.7 pav.) nuo 770 nm iki 460 nm ir PFONb (3.3.9 pav.) nuo 790 nm iki 490 nm.

Buvo ištirta chromo kiekio įtaka PFO plonasluoksnių dangų morfologijai (3.3.1 pav.). Matoma, kad grūdėliai mažėja didėjant legiruojančio elemento koncentracijai. Tokį struktūrų mažėjimą gali sąlygoti Zennerio modelio mechanizmas, kai antrinės fazės dalelės slopina grūdelių augimą, užfiksuodamos tarpkristalinę ribą (susiduriama su kita dalele, taip nutraukiamas ribos plėtimasis). Taip pat struktūrų dydžiui gali turėti įtakos dėl chromo sumažėjusi deguonies vakansijų koncentracija, kuri riboja jonų difuziją [116, 146].

3.4 Priemaišų įtaka PFO dielektrinėms savybėms

3.4.1 Chromu legiuoto PFO dielektrinės savybės



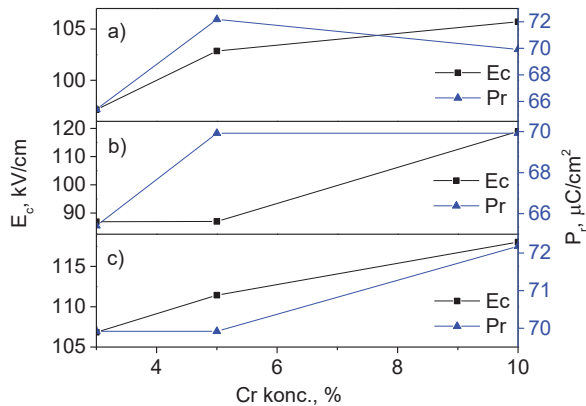
3.4.1 pav. Chromu legiuoto PFO poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko, kai sintetės temperatūra: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C

3.4.1 pav. pateiktos chromu legiuotų PFO dangų poliarizuotumo priklausomybių nuo išorinio elektrinio lauko histerezinių kilpos (esant 12,5 V, 50 Hz išoriniam elektriniam laukui). Lyginamos plonasluoksnės dangos, nusodintos 500–600 °C temperatūrų intervale, esant skirtingoms chromo koncentracijoms. 3.4.1 pav., a, pateikta P-E priklausomybė keičiant chromo koncentraciją esant 500 °C padėklo temperatūrai. Ovalo formos histerezės kilpos rodo, kad visuose bandiniuose teka nuotėkio srovės [18]. PFOCr3 ir PFOCr5 bandiniai pasiekia vienodą 97 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ sotį,

kuri pradeda tolygiai mažėti nuo 171 kV/cm išorinio elektrinio lauko vertės, kai PFOCr10 bandinys pasiekia sotį 108 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. PFOCr3, PFOCr5 ir PFOCr10 dangos pasiekia 65,4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 72,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 69,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ liekamąjį poliarizuotumą, kai koercinio lauko vertės atitinkamai 97,1 kV/cm, 102,9 kV/cm bei 105,7 kV/cm.

Didinant sintezės temperatūrą iki 550 °C, PFOCr3 ir PFOCr5 (3.4.1 pav., b) bandiniuose pastebimas didesnis poliarizuotumo pokytis nuo išorinio elektrinio lauko, tai galėtų reikšti mažesnes nuotėkio srovės bandiniuose [119]. Užfiksuotas P_r nedaug pakito PFOCr3, PFOCr5 bei PFOCr10 bandiniuose – 65,4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 69,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir 69,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, kai E_c atitinkamai 86,9 kV/cm, 87 kV/cm bei 118,9 kV/cm. Pastebimas panašus poliarizacijos pokytis ties soties verte, kuri tolygiai mažėja.

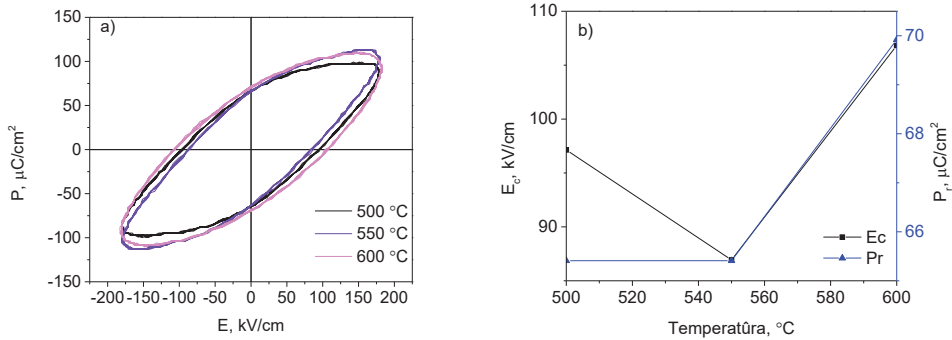
Esant 600 °C sintezės temperatūrai (3.4.1 pav., c) histerezinių kilpų ovališkumas išlieka, jį lemia nuotėkio srovės dangose. Gautos P_r vertės šiek tiek sumažėjo, palyginti su 500 °C bei 550 °C temperatūrose suformuotomis dangomis. Pasieltas liekamasis poliarizuotumas PFOCr3, PFOCr5 ir PFOCr10 dangose – 65,4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 65,4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 69,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ esant atitinkamoms 97,1 kV/cm, 86,9 kV/cm bei 106,8 kV/cm E_c vertėms.



3.4.2 pav. Liktinio poliarizuotumo bei koercinio lauko verčių priklausomybė nuo chromo koncentracijos esant: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C sintezės temperatūroms

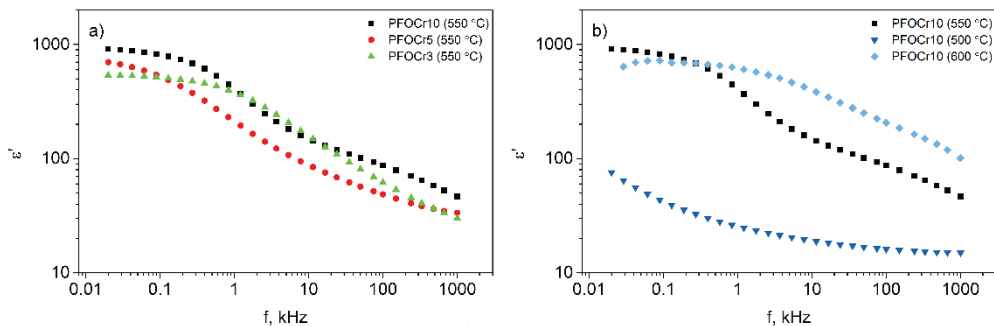
3.4.2 pav. pateikiama liktinio poliarizuotumo ir koercinio lauko verčių priklausomybė nuo temperatūros bei chromo koncentracijos. 3.4.2 pav., a ir b, atvejais pastebimas tiek P_r , tiek E_c verčių didėjimas kartu su chromo koncentracija, toliau didinant koncentraciją, P_r vertės nebedidėja arba pradeda mažėti. 3.4.2 pav., c, atveju, kai sintezės temperatūra siekia 600 °C, P_r ir E_c vertės didėja kartu su chromo koncentracija. Palyginti su nelegiruotu PFO, visais atvejais užfiksuotas feroelektrinių parametrų didėjimas, didinant iki atitinkamo lygio chromo koncentraciją [100]. Tai gali būti paaiškinama teigiamo krūvio deficito kompensavimu dėl švino nugaravimo, tai taip pat gali turėti įtakos deguonies vakansijų formavimuisi dangose [18, 118]. Perovskitinės ABO_3 fazės gardelės iškraipomos deguonies vakansijų, taip apribojamas B lokacijos jonų judėjimas ir tai turi įtakos liekamajam poliarizuotumui. Didesnės koercinio lauko vertės legiruotuose PFO bandiniuose, manoma, yra dėl

domenų trinties ir Cr^{3+} jonų poslinkio pasipriešinimo iš necentrosimetrinės lokacijos oktaedre, taip apsunkinamas poliarizacijos persivertimas [75, 119, 131].



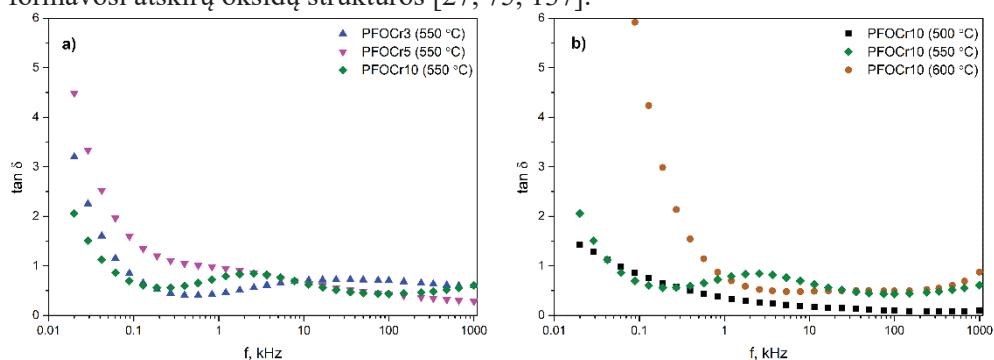
3.4.3 pav. a) PFOCr5 poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko esant skirtingoms sintezės temperatūroms; b) liktinio poliarizuotumo bei koercinio lauko verčių priklausomybė nuo sintezės temperatūros

3.4.3 pav., a, pateikiama chromu legiruoto PFO histerezės kilpų priklausomybė nuo sintezės temperatūros (esant 50 Hz išoriniam elektriniam laukui). Histerezės kilpos išlaiko labai panašią formą su tolydžiu poliarizuotumo pokyčiu įsisotinimo taške, kur P_r vertės siekia $97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $108 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $112 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ esant atitinkamai 500 °C, 550 °C ir 600 °C sintezės temperatūroms. Galima teigti, kad temperatūra neturi didelės įtakos eliminuojant nuotėkio sroves. 3.4.3 pav., b, atvaizduota P_r ir E_c priklausomybė 500–600 °C temperatūrų intervale, kur pastebima, kad P_r pradeda didėti nuo 550 °C. Chromo koncentracijos pokytis galimai lemia kristalitų dydį (didinant koncentraciją, kristalitai mažėja, tai matyti PFOCr XRD spektruose (3.2.3 pav.), kas lemia tarpkristalinių ribų santykio su kristalitų tūriu pokytį. Chromo, kuris pakeičia geležies jonus gardelėje, kiekio didėjimas lemia gardelės iškrypimą, taip didinamas jos asimetriškumas. Didesnis gardelės iškrypimas ir asimetrija lemia aukštesnes poliarizacijos vertes.



3.4.4 pav. Dielektrinės skvarbos ε'' priklausomybė nuo dažnio: a) PFOCr3, PFOCr5, PFOCr10, kai sintezės temperatūra 550 °C; b) PFOCr10, suformuoto 500–600 °C temperatūrų intervale

3.4.4 pav. pateikiamos chromu legiruotų PFO dangų dielektrinės skvarbos dažninės charakteristikos. Bandiniai buvo analizuoti tiek su skirtingomis sintezės temperatūromis (3.4.4 pav., b), tiek su skirtinga chromo koncentracija (3.4.4 pav., a). 3.4.4 pav., a, pateikiama realiosios dielektrinės skvarbos dalies priklausomybė nuo dažnio keičiant Cr koncentraciją, kai sintezės temperatūra 550 °C. Kaip pastebima, visuose bandiniuose ϵ' tolygiai mažėja nuo 530–900 iki 30–46 dažnių intervale nuo 20 Hz iki 1 MHz. Kintant chromo kiekiui dangose, nepastebima ryškaus skirtumo tarp dielektrinės skvarbos priklausomybės, visos kreivės išsidėsčiusios glaudžiai. Vertinant ϵ' priklausomybę nuo dažnio PFOCr10 dangose, kurios nusodintos 500–600 °C temperatūrų intervale (3.4.4 pav., b), iš grupės išsiskiria du bandiniai – PFOCr10 danga, nusodinta 600 °C temperatūroje, bei tokios pat koncentracijos danga, tik nusodinta jau 500 °C temperatūroje. Danga su aukštesne sintezės temperatūra pasižymi lėtesniu (mažiau jautri) ϵ' mažėjimu nuo 638 iki 100. Dangos, kuri buvo suformuota 500 °C temperatūroje, ϵ' buvo mažiausia iš visos bandinių grupės ir, didėjant dažniui nuo 20 Hz iki 1 MHz, atitinkamai sumažėjo nuo 75 iki 15. Dipoliai nebespėjo keisti savo orientacijos vis greičiau osciluojančiame elektriniame lauke, todėl visose dangose dielektrinė skvarba tolygiai mažėjo didėjant elektrinio lauko dažniui. Taip pat pastebėta, kad sintezės temperatūra turėjo didesnę įtaką dielektrinei skvarbai nei chromo koncentracija. Šiuo atveju sintezės temperatūra galėjo turėti didesnę poveikį dangos struktūrai (aprašyta 3.3.1 sk.), taip pat sąlygoti defektų koncentraciją bei struktūros sudėtį, pvz., esant žemesnei temperatūrai, galimai formavosi atskirų oksidų struktūros [27, 75, 137].

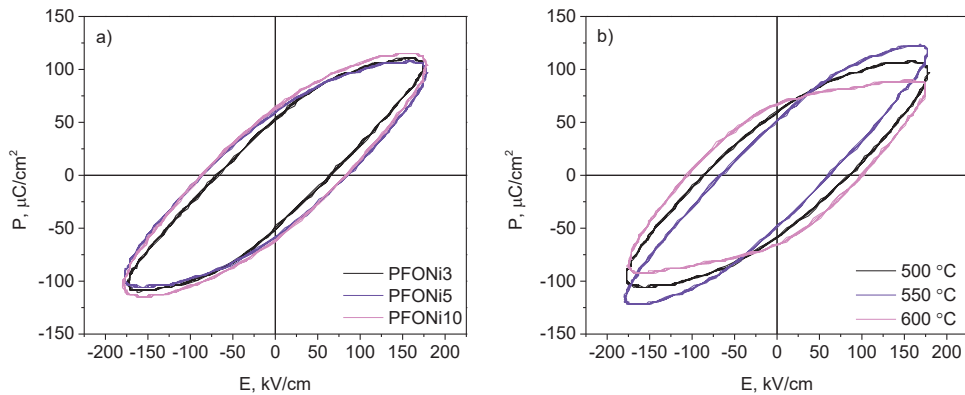


3.4.5 pav. a) PFOCr3, PFOCr5 ir PFOCr10 nuostolių tangento priklausomybė nuo dažnio, kai sintezės temperatūra 550 °C; b) PFOCr10 nuostolių tangento priklausomybė nuo dažnio 500–600 °C sintezės temperatūrų intervale

Medžiagos dielektrinių nuostolių tangentas ($\tan \delta$) parodo kiekybinį elektros energijos išsklaidymą dėl įvairių fizinių procesų dielektrike, tokių kaip laidumas, dielektrinė relaksacija ir nuostoliai dėl netiesinių procesų [135]. 3.4.5 pav., a, pateikiama nuostolių tangento priklausomybė nuo dažnio PFOCr3–PFOCr10 bandiniuose, kai sintezės temperatūra 550 °C. Pastebima, kad maksimalios nuostolio tangento vertės vyrauja žemo dažnio srityje (20–800 Hz intervale). Keičiant Cr kiekį dangose, nuostolio tangento kreivės artimai susigrupavo, ir išskirti vieną dangą šiuo atveju sudėtinga. 3.4.5 pav., b, pateikiama nuostolių tangento priklausomybė nuo dažnio PFOCr10 bandinių, nusodintų 500–600 °C temperatūrų intervale. Didžiausiu

nuostolių tangentu pasižymi PFOCr10 danga, suformuota 600 °C temperatūroje. Visose dangose matomos gana didelės nuostolių tangentu vertės, kurios rodo esančias nuotėkio sroves (aktyvioji srovė). Toliau didėjant elektrinio lauko dažniui, esant 1 kHz tangentu nuostolio vertės stabilizuojasi ir mažai pakeičia vertes likusiame dažnių intervale iki 1 MHz. Žemesnio dažnio regione nuostolius būtų galima paaiškinti kaip migracinės poliarizacijos rezultatą [18]. Didinant chromo koncentraciją, grūdelių dydis mažėja (3.3.1 pav.), taip padidėja santykis tarp grūdelių bei tarpkristalinių ribų. Chromo kiekio bei sintezės temperatūros didėjimas gali turėti įtakos defektų koncentracijos augimui. Šie defektai gali elgtis kaip kliūtys krūvininkams, taip susidaro lokali poliarizacija. Verta paminėti, kad dangų laidumui gali turėti įtakos ir deguonies vakansijos, kurių koncentracija padidėja esant aukštesnei sintezės temperatūrai (dėl švino nugaravimo proceso) [77, 137].

3.4.2 Nikeliu legiruoto PFO dielektriniai tyrimai

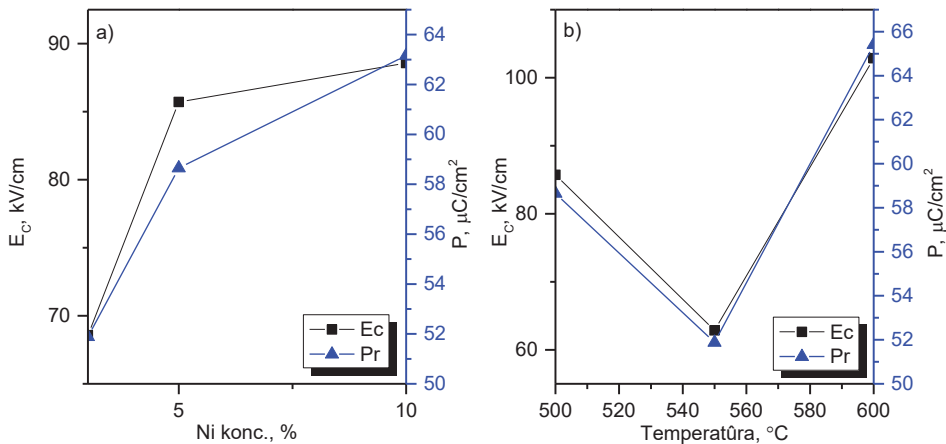


3.4.6 pav. Nikeliu legiruoto PFO poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko, kai: a) skirtingos nikelio koncentracijos; b) skirtingos sintezės temperatūros

3.4.6 pav., a, pateiktos skirtingomis nikelio koncentracijomis legiruotų PFO dangų poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko histerezės kilpos (dangų sintezės temperatūra 500 °C, išorinio elektrinio lauko dažnis 50 Hz). Gautas histerezės pasižymi ovalia forma, sotis nepasiekta (ties sotes tašku poliarizuotumas pradeda tolygiai mažėti). Poliarizuotumo sotes vertė pasiekė 115 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bandinyje su didžiausia nikelio koncentracija. Kartu su nikelio koncentracijos didėjimu didėja ir liekamasis poliarizuotumas, kuris siekia $\sim 63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Taip pat didėjant liktiniam poliarizuotumui pastebimas ir koercinio lauko didėjimas, kuris siekia 85 kV/cm. Toliau buvo analizuojama temperatūros įtaka PFONi5 dangoms (3.4.6 pav., b). Šiuo atveju didėjant sintezės temperatūrai histerezės kilpose pastebimas didesnis poliarizuotumo pokytis nuo elektrinio lauko, kas rodo mažesnes nuotėkio sroves bandiniuose. Bandinyje, nusodintame 500 °C temperatūroje, poliarizuotumo įsisotinimas pasiekiamas ties $\sim 115 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Toliau augant sintezės temperatūrai iki 550 °C, sotis pasiekia maksimalią vertę iš visų bandinių ir yra $\sim 125 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esant didžiausiai sintezės temperatūrai, pastebimas histerezės kilpos išsiplėtimas koercinio lauko atžvilgiu, taip įsisotinimui sumažėjant iki $\sim 85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Matomas feroelektrinių

parametrų sumažėjimas ties 550 °C. Šis sumažėjimas galėjo būti nulemtas nepakankamo Fe^{3+} jonų pakeitimo į Ni^{2+} jonus efektyvumo. Kylant sintezės temperatūrai, nors ir prasideda švino nugaravimo procesas, pereinamųjų metalų jonų kaita vyksta efektyviau, iškraipoma kristalinė gardelė, taip pasiekiamos maksimalios spontaninės poliarizacijos vertės esant aukščiausiai sintezės temperatūrai [20, 147].

3.4.7 pav. pateiktas nikelio legiruotų PFO dangų feroelektrinių parametrų palyginimas kintant nikelio kiekiui dangoje bei sintezės temperatūrai. 3.4.7 pav., a, parodo koercinio lauko ir liktinio poliarizuotumo priklausomybę nuo nikelio koncentracijos. Pastebimas nuoseklus abiejų parametrų didėjimas, kuris prasideda nuo $\sim 52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir 69 kV/cm PFONi3 bandinyje.



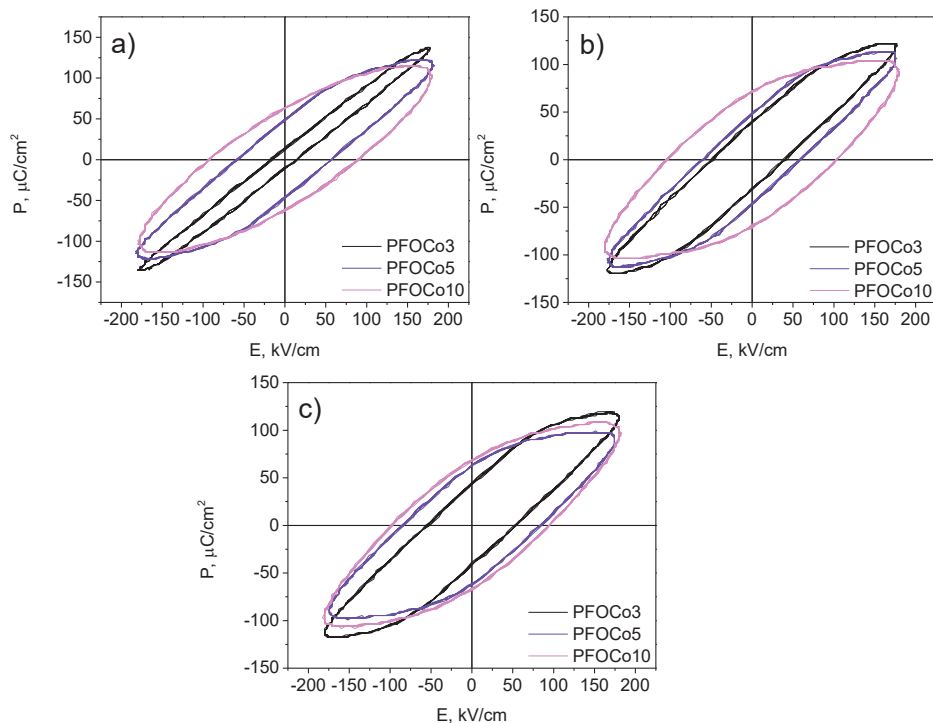
3.4.7 pav. Nikeliu legiruotų PFO dangų feroelektrinių parametrų palyginimas: a) keičiant nikelio koncentraciją; b) keičiant sintezės temperatūrą

Toliau didėjant nikelio kiekiui, P_r vertė išauga iki $\sim 58 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinis laukas iki $\sim 86 \text{ kV}/\text{cm}$. PFONi10 dangoje pasiekiamos ir didžiausios P_r bei E_c vertės, kurios atitinkamai yra $\sim 63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 89 kV/cm. Nors gautos ovalios formos histerezės (poliarizuotumas nepasiekia soties vertės), kurios parodo aukštas nuotėkio sroves bandinyje, didinant nikelio koncentraciją, feroelektrinės PFO P_r vertės didėja. Tai gali būti susiję su šiais 3 efektais: 1) mažesni Fe^{3+} (0,645 Å) jonai pakeičiami Ni^{2+} (0,69 Å) jonais [20], dėl to iškraipoma kristalinė gardelė, o esant didesnei nikelio koncentracijai šis efektas pradeda ryškėti labiau (tai pastebėta legiruojant kitas ABO₃ perovskitines struktūras, tokias kaip BFO su Ni, Eu, Mn elementais; 2) didėjant nikelio koncentracijai, sumažėja grūdelių dydis, taip sumažėja tarpkristalinių ribų įtaka poliarizacijos procesui, kai tarpkristalinės ribos elgiasi kaip fiksavimo centrai, kurie riboja poliarizacijos orientavimąsi; 3) didesni nikelio jonai turi įtakos pereinamojo metalo lokacijai Fe-O oktaedre (padidina necentrosimetriškumą), taip pagerinama feroelektrinė poliarizacija [86, 147]. 3.4.7 pav., b, analizuojama sintezės temperatūros įtaka nikelio legiruotoms PFO dangoms. Matomas feroelektrinių parametrų (P_r ir E_c) sumažėjimas ties 550 °C, kurie nuo $\sim 58,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir 86 kV/cm (500 °C bandinyje) nukrito atitinkamai iki $\sim 52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir 64 kV/cm. Toliau didėjant sintezės temperatūrai iki 600 °C, P_r ir E_c smarkiai išaugo ir pasiekė didžiausias vertes

iš visų bandinių, kur atitinkamai $P_r \sim 65,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir E_c 103 kV/cm. Netolygus feroelektrinių savybių kitimas ties 550 °C gali būti aiškinamas kaip neefektyvus Fe^{3+} jonų keitimas Ni^{2+} jonais, taip formuojasi pašalinė Ni_2O_3 fazė. Padidėjus sintezės temperatūrai, nikelis efektyviau keitė geležies jonus, ir tai taip pat turėjo įtakos grūdelių dydžiui. Esant šiai temperatūrai užfiksuota didžiausia E_c vertė, dėl didesnių struktūrų egzistavimo, jos sunkiau persiorientuoja elektriniame lauke [86]. Taip pat, vykstant švino nugaravimui, galimas defektų susidarymas struktūroje, jie elgiasi kaip fiksavimo taškai ir apriboja domenų persiorientavimą.

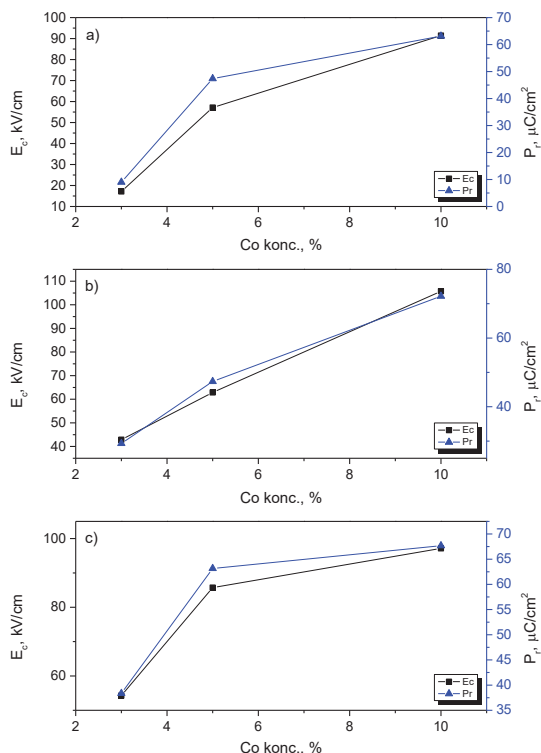
3.4.3 Kobaltu legiruoto PFO dielektriniai tyrimai

3.4.8 pav. pateikiamos kobaltu legiruotų PFO dangų, nusodintų esant skirtingoms temperatūroms, histerezės kilpos (poliarizuotumo priklausomybė nuo 50 Hz elektrinio lauko) kambario temperatūroje. 3.4.8 pav., a, pateikta 500 °C temperatūroje nusodintų dangų histerezinių šeima. Visiškas poliarizuotumo įsisotinimas nebuvo pasiektas. Įsisotinimas mažėja nuo $129 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki $115 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ didėjant kobalto koncentracijai. Ovali histerezinių forma indikuoja apie vyraujančias nuotėkio sroves. Didinant kobalto koncentraciją, pastebimas ryškus liktinių poliarizuotumo bei koercinio lauko verčių didėjimas. Šiuo atveju didėjimas susijęs su struktūrinėmis deformacijomis PFO gardelėje. Tokia pati feroelektrinių savybių tendencija pasireiškia ir bandinyje, suformuotame 550 °C temperatūroje (3.4.8, b). P_r ir E_c vertės didėja kartu su kobalto kiekiu dangoje. Histerezės ovalios formos, nulemtos nuotėkio srovių, bet pasižymi aukšta poliarizuotumo verte, kuri siekia nuo $103 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki $121 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 3.4.8 pav., c, palyginama kobalto įtaka dangoms, nusodintoms 600 °C temperatūroje. Išlieka panašios formos histerezės kilpos, pastebima tokia pati tolydi feroelektrinių parametrų didėjimo tendencija su didėjančiu kobalto kiekiu dangoje. Minėtosios nuotėkio srovės visose dangose galimai pasireiškė dėl egzistuojančių defektų dangose bei Fe^{3+} jono valentingumo pokyčio į Fe^{2+} , tai nulėmė deguonies vakansijų generaciją [17, 81].



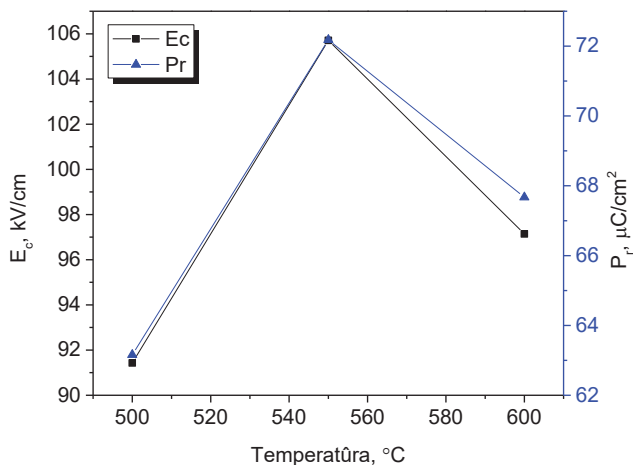
3.4.8 pav. Kobalto kiekio įtakos PFO poliarizuotumo priklausomybei nuo elektrinio lauko palyginimas, kai sintezės temperatūra: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C

Atlikus analizę tarp visų 3 histerezės šeimų, pastebima, kad didžiausios P_r ir E_c vertės užfiksuotos dangoje, susintetintoje 550 °C temperatūroje. 3.4.9 pav. pateikiamas palyginimas, kaip kobalto koncentracija esant skirtingai sintezės temperatūrai turi įtakos feroelektrinėms savybėms. Matoma, kad visose dangose pastarosios savybės didėja kartu su kobalto koncentracija. 3.4.9 pav., a, užfiksuotas liktinio poliarizuotumo augimas nuo 9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki 63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, kai atitinkamos E_c vertės didėjo nuo 15 kV/cm iki 90 kV/cm. Didėjant sintezės temperatūrai iki 550 °C (3.4.9 pav., b) ir taikant tokias pačias kobalto koncentracijas, pastebimas ryškus feroelektrinių parametrų augimas. Šiuo atveju P_r didėjo nuo 29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki 72 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. E_c kito nuo 39 kV/cm iki 105 kV/cm. Pasiekus maksimalią 600 °C sintezės temperatūrą (3.4.9 pav., c), P_r ir E_c priklausomybė nuo koncentracijos nepasikeitė ir atitinkamai didėjo nuo 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki 67 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei nuo 54 kV/cm iki 94 kV/cm. Spontanišės poliarizacijos didėjimas visuose bandiniuose kartu su kobalto kiekiu gali būti susijęs su pereinamųjų metalų jonų dydžių skirtumu: $R_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ ir $R_{Co^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$, tai lemia gardelės iškraipymus [81, 148].



3.4.9 pav. Kobalto koncentracijos įtaka feroelektrinėms PFO dangų, nusodintų esant: a) 500 °C; b) 550 °C; c) 600 °C, savybėms

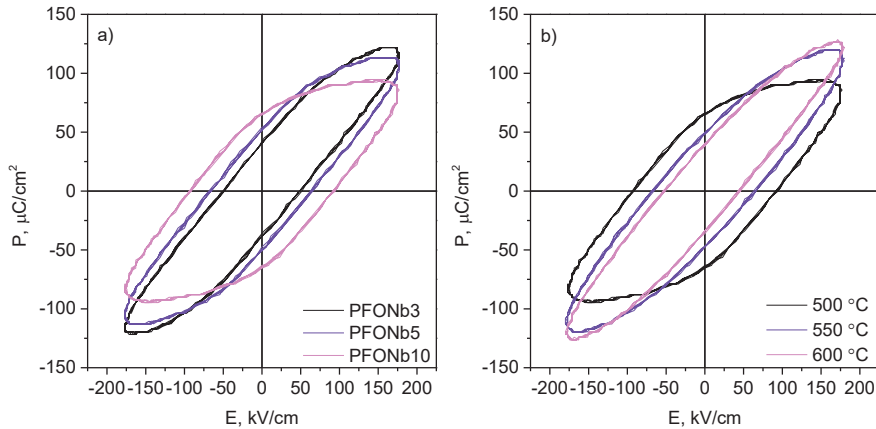
Analizuojant 3.4.10 pav., kuriame pateikiama sintezės temperatūros įtaka feroelektrinėms savybėms, pastebima, kad didžiausios P_r ir E_c vertės pasiektos 550 °C sintezės temperatūroje, atitinkamai 72 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir 105 kV/cm. Tokiai netiesinei priklausomybei įtakos galėjo turėti neefektyvi Fe^{3+} jonų kaita Co^{2+} , kaip matyti XRD spektre (3.2.7 pav.), 500 °C temperatūroje formavosi šalutinės kobalto oksido fazės. Pasiekus 600 °C, PFO struktūrai įtaką pradėjo daryti švino nugaravimas [100]. Atsiradus švino trūkimui, formavosi papildomi defektai kartu su deguonies vakansijomis, kurios lemia nuotėkio sroves bei sumažėjusias poliarizuotumo vertes. Taip pat verta paminėti, kad, lyginant kobalto koncentracijos bei sintezės temperatūros įtaką, abu kintamieji gali reikšmingai paveikti PFO dangos feroelektrines savybes [17].



3.4.10 pav. PFOCo10 feroelektrinių parametų priklausomybė nuo sintezės temperatūros

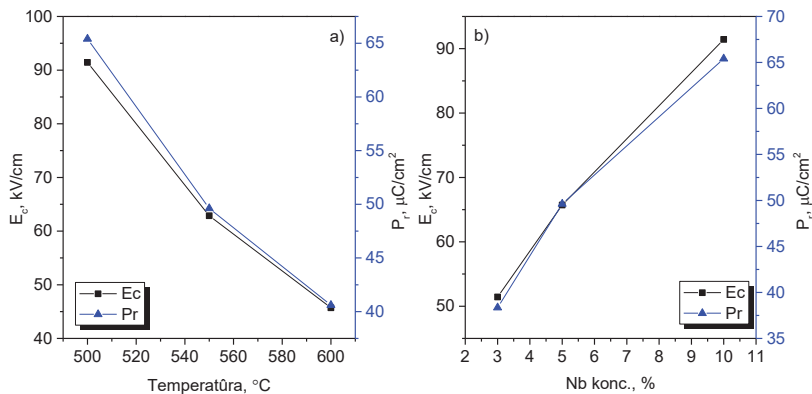
3.4.4 Niobiu legiruoto PFO dielektriniai tyrimai

3.4.11 pav. pateikiamas poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko (50 Hz) palyginimas tarp dangų, nusodintų esant skirtingai temperatūrai bei niobio koncentracijoms kambario temperatūroje. 3.4.11 pav., a, matoma esant tai pačiai 500 °C sintezės temperatūrai suformuotų PFO dangų su skirtingomis niobio koncentracijomis histerezinių kilpų šeima. Visos histerezės nepasiekė poliarizuotumo įsisotinimo, įgavo ovalios formos priklausomybę. Tai gali lemti esančios nuotėkio srovės dėl susiformavusių deguonies vakansijų ir kitų defektų bandiniuose. Didėjant niobio kiekiui, poliarizuotumo įsisotinimas PFONb3, PFONb5 ir PFONb10 dangose atitinkamai mažėja nuo ~120 kV/cm, 115 kV/cm iki 90 kV/cm. Nors ir pasireiškia nuotėkio srovės dangose, pastebimas ryškus poliarizuotumo bei koercinio lauko verčių didėjimas kartu su Nb koncentracija. 3.4.11 pav., b, pateikiamas poliarizuotumo histerezinių palyginimas tarp vienodu Nb kiekiu legiruotų PFO dangų esant skirtingoms sintezės temperatūroms. Dangų histerezės kilpos įgavusios ovalią formą, kaip ir ankstesniuose bandiniuose, nuotėkio srovių išvengti nepavyko. Didėjant sintezės temperatūrai, pastebimas feroelektrinių parametų mažėjimas, kuris atsispindi pailga ir ovalia histerezės kilpos forma. Tiek liekamasis poliarizuotumas, tiek koercinis laukas atitinkamai mažėja (P_r nuo 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o E_c nuo 92 kV/cm iki 46 kV/cm). Kitaip nei P_r ir E_c vertės, poliarizuotumo didesnės įsisotinimo reikšmės užfiksuotos esant aukštesnėms sintezės temperatūroms (600 °C), jos siekia ~125 kV/cm, dangoje, suformuotoje 500 °C temperatūroje, atitinkamai 90 kV/cm [19, 149].



3.4.11 pav. Niobiu legiruoto PFO poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko esant skirtingoms: a) niobio koncentracijoms; b) sintezės temperatūroms

3.4.12 pav. pateikiamas sintezės temperatūros bei koncentracijos įtakos palyginimas tarp skirtingų Nb legiruotų PFO dangų. 3.4.12 pav., a, pateikiamas feroelektrinių parametų palyginimas tarp PFO dangų, suformuotų skirtingoje temperatūroje, esant vienodam Nb kiekiui dangose. Kaip buvo matyta histerzės kilpose, taip ir šiame palyginime pastebimas P_r ir E_c verčių mažėjimas didėjant sintezės temperatūrai. P_r PFONb10 dangoje esant 500 °C, 550 °C bei 600 °C atitinkamai mažėjo 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 49 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 41 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. E_c vertė pasižymėjo ta pačia dinamika ir 500 °C, 550 °C bei 600 °C temperatūrose susintetintose dangose kito atitinkamai 92 kV/cm, 63 kV/cm bei 45 kV/cm. Pagrindinis faktorius, lemiantis tokių feroelektrinių parametų kitimą, yra švino nugaravimas sintezės metu esant aukštesnėms temperatūroms, taip pažeidžiama stechiometrija, kuri riboja PFO fazių formavimąsi.



3.4.12 pav. Niobiu legiruotų PFO dangų P_r ir E_c parametų palyginimas esant skirtingoms: a) sintezės temperatūroms; b) niobio koncentracijoms

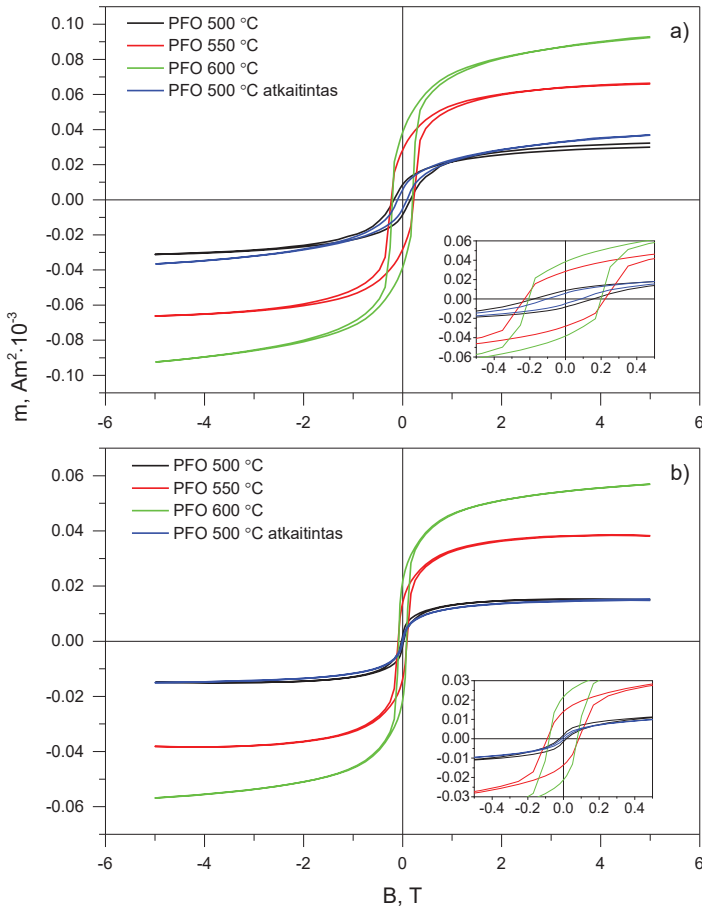
3.4.12 pav., b, analizuojama niobio kiekio įtaka PFO dangų feroelektrinėms savybėms. Pastebima teigiama tendencija didėjant niobio koncentracijai dangose. PFONb3, PFONb5 ir PFONb10 bandiniuose pasiektas P_r atitinkamai 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 49 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, kai E_c vertės kito 51 kV/cm, 66 kV/cm ir 91 kV/cm. Užfiksuotas 75% augimas liekamojo poliarizuotumo atžvilgiu. Tam įtakos turi mažesnio skersmens Fe^{3+} jonų ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,065$ nm) pakeitimas didesniais Nb^{5+} jonais ($R_{\text{Nb}^{5+}} = 0,072$ nm)[76], kas sąlygoja didesnę kristalinės gardelės iškraipymą. Labiau iškraipytoje gardelėje stipriau pasireiškia dipolinis momentas, kuris ir padidina poliarizuotumo vertes. Legiruojant struktūras niobiu, vyrauja du procesai, aprašyti 3.4.4.5 (deguonies vakansijų mažėjimas) bei 3.4.4.6 (Fe jono valentingumo mažėjimas) formulėmis, kurie dvejopai paveikia šias struktūras, todėl liktiniam poliarizuotumui padidinti reikalingas tikslus niobio kiekio parinkimas [150].

3.5 Chromo įtaka magnetinėms PFO savybėms

Buvo ištirti PFO dangų magnetiniai parametrai bei kokią įtaką jiems daro sintezės temperatūra ir chromo koncentracija. Feromagnetinės savybės išmatuotos naudojant vibruojančio bandinio magnetometrą. 3.5.1 pav., b, pateikiami kambario temperatūroje atlikti įmagnetėjimo priklausomybės nuo +/- 5 T išorinio magnetinio lauko matavimai nelegiruotų PFO bandinių, nusodintų 500–600 °C temperatūrų intervale [100]. Gautos priklausomybės demonstruoja histerezės kilpos elgseną su soties įmagnetėjimu bei išmatuojamu koerciniu lauku. Pastebima, kad skirtingų bandinių liktinis įmagnetėjimas bei įsisotinimo momentas labai skiriasi. 3.5.1 pav., a, matoma, kad dangos, nusodintos esant 500 °C sintezės temperatūrai, turi mažiausią magnetinį momentą, kuris siekia $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$. Didėjant sintezės temperatūrai iki 550 °C ir 600 °C, užfiksuojamos didesnės magnetinio momento vertės, kurios siekia atitinkamai ir $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$ ir $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$. Tiek soties įmagnetėjimo vertės, tiek liktinis magnetinis momentas didėja kartu su sintezės temperatūra. Tai gali būti susiję su didesniu Fe_2O_3 kiekiu bandiniuose, nusodintuose aukštesnėje temperatūroje, kuris yra silpnas feromagnetas kambario ir aukštesnėje temperatūroje. Wang [16] ir Gil [68] savo tyrimuose nustatė PFO koercinio lauko vertę apie 150 mT, šio tyrimo metu gautos koercinio lauko vertės yra daug mažesnės (žr. 3.5.1 lentelę). Bandinio, nusodinto 500 °C temperatūroje, koercinio lauko vertė kambario temperatūroje siekia 19 mT. 3.5.1 pav., b, pateikiami tų pačių bandinių matavimai esant –268 °C aplinkos temperatūrai. Šiuo atveju bandinys, nusodintas 500 °C, pasiekia 170 mT koercinio lauko vertę. Kartu su *in situ* suformuotais bandiniais buvo analizuojama PFO danga, suformuota 500 °C temperatūroje ir po to atkaitinta 1 val. esant 600 °C temperatūrai. Atkaitinimo procesas neigiamai paveikė dangos magnetines savybes, koercinio lauko vertės siekia 7,5 mT ir 115 mT, atitinkamai esant 27 °C ir –268 °C aplinkos temperatūrai. Bandinių, suformuotų 550 °C ir 600 °C temperatūroje, koercinio lauko vertės atitinkamai siekia 89 mT ir 78 mT esant 27 °C aplinkos temperatūrai ir 220 mT bei 210 mT –268 °C aplinkos temperatūrai.

3.5.1 lentelė. PFO dangų magnetinės charakteristikos kambario ir aukštesnėse temperatūrose

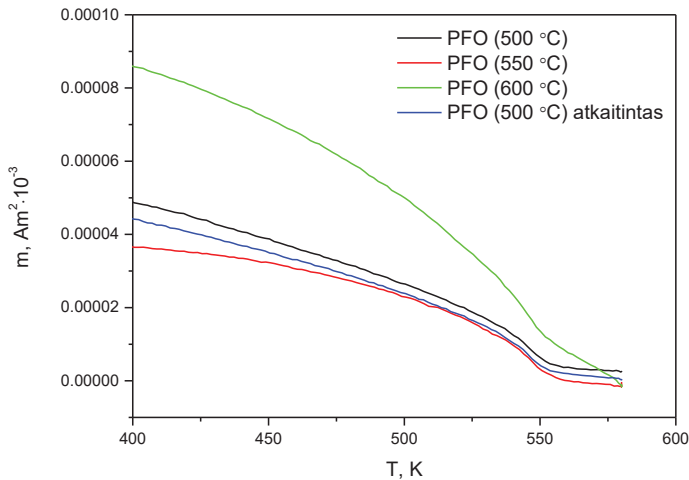
Bandinys	Soties momentas ($\text{Am}^2 \cdot 10^{-5}$)	Koercinis laukas (mT)	Nejelio temperatūra ($^{\circ}\text{C}$)
PFO (500 $^{\circ}\text{C}$)	1,5	19	269
PFO (550 $^{\circ}\text{C}$)	3,8	89	265
PFO (600 $^{\circ}\text{C}$)	5,7	78	~ 267
Atkaitintas PFO (500 $^{\circ}\text{C}$)	1,5	7,5	265



3.5.1 pav. Nelegiruotų PFO bandinių, nusodintų esant skirtingoms temperatūroms, magnetinio momento priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko esant : a) 27 $^{\circ}\text{C}$ aplinkos temperatūrai; b) -268 $^{\circ}\text{C}$ aplinkos temperatūrai [100]

Magnetinio momento priklausomybė nuo temperatūros 127–307 $^{\circ}\text{C}$ intervale esant 0,1 T išoriniam magnetiniam laukui pateikiama 3.5.2 pav. Kaip matoma, esant aukštesnei temperatūrai, prasidėjo negrįžtamieji procesai dangose, ir tolimesnis magnetinis momentas nebuvo išmatuotas. Visi bandiniai demonstruoja staigų magnetinio momento mažėjimą esant 267 $^{\circ}\text{C}$ (žr. 3.5.1 lentelę). Toks įmagnetėjimo

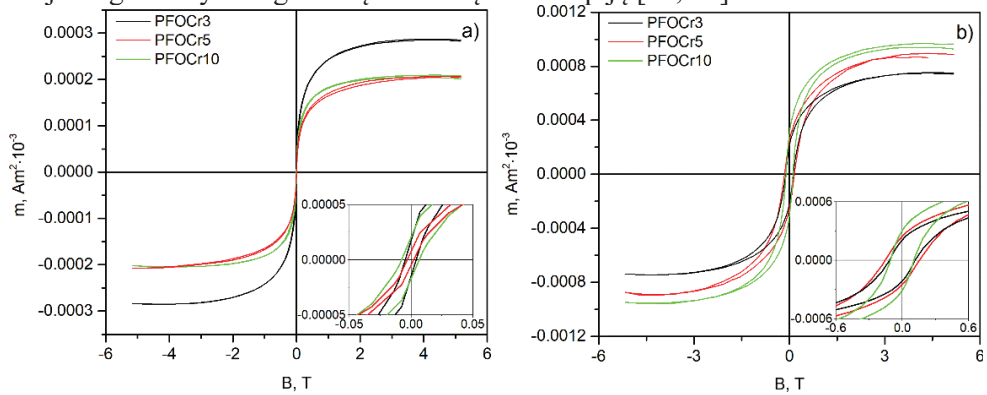
mažėjimas apie 267 °C atitinka Gil [68] bei Grenier [151] tyrimuose nustatytą Neel temperatūrą, kuri siekia atitinkamai 520 K ir 555 K.



3.5.2 pav. Nelegiruotų PFO dangų magnetinio momento priklausomybė nuo temperatūros esant 0,1 T išoriniam magnetiniam laukui [100]

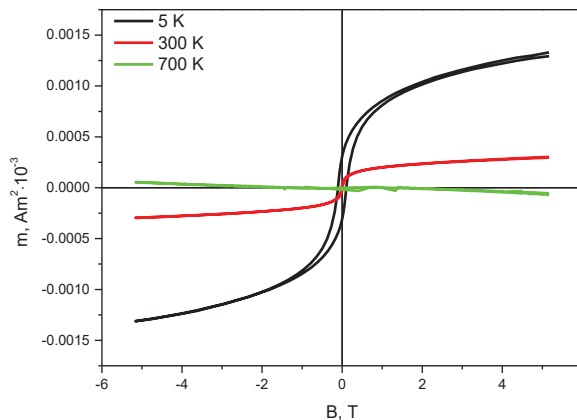
Tolimesni matavimai buvo atlikti chromu legiruotose PFO dangose, norint išsiaiškinti chromo įtaką magnetinėms savybėms. Magnetinės savybės buvo tiriamos tuo pačiu vibruojančio bandinio metodu 27 °C ir –268 °C aplinkos temperatūroje, naudotas išorinio magnetinio lauko stipris siekė iki 5 T. 3.5.3 pav., a, izoterminio įmagnetėjimo matavimai atskleidė, kad dangos su skirtinga chromo koncentracija (kai sintezės temperatūra 550 °C) demonstruoja histerezės kilpos tipo priklausomybę. Bandinys su mažiausia chromo koncentracija pasiekia soties įmagnetėjimą ties $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, toliau didinant chromo koncentraciją (PFOCr5 ir PFOCr10), pasiekiamos atitinkamai $2,04 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ ir $2,06 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ vertės. Liktninis įmagnetėjimas tarp bandinių šiek tiek varijuoja ir pasiekia $2,08 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ – $2,86 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ vertes. Koercinis laukas kinta tarp bandinių ir pasiekia 3,1–8 mT. 3.5.3 pav., b, matoma chromo įtaka PFO magnetinėms savybėms esant –268 °C aplinkos temperatūrai. Šiuo atveju gautos geresnės magnetinės savybės, magnetinio momento įsisotinimo vertės atitinkamai didėjo kartu su chromo koncentracija ir siekė $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, $8,8 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, $9,5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$. Užfiksuotas liktninis įmagnetėjimas taip pat didėjo kartu su chromo koncentracija ir atitinkamai siekė $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$, $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ ir $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$. Pastebimas gana didelis koercinio lauko vertės pokytis žemesnėje aplinkos temperatūroje, kuris svyruoja ~0,1–0,15 T, kai kambario temperatūroje siekė iki 3,1 mT. Taigi matoma, kad kartu su chromo koncentracija didėja ir liktninis įmagnetėjimas bei soties įmagnetėjimas. Tai gali lemti keletas priežasčių. Viena iš jų gali būti, kai įterpianč Cr^{3+} joną vietoje Fe^{3+} dėl iškraipytos gardelės pakeičiamas Fe-O-Fe ryšio kampas. Kita priežastis gali būti susijusi su sukinių spiraline struktūra, kuri būna pažeidžiama, pvz., kaip manganu legiruotose BFO keramikose. Stipri 180° supermainų sąveika tarp Cr ir Fe atomų gali taip pat turėti įtakos padidėjusiam

įmagnetėjimui. Taigi magnetinių savybių pagerėjimas kartu su chromo koncentracijos didėjimu gali rodyti magnetinių kristalitų anizotropiją [18, 22].



3.5.3 pav. Chromu legiruito PFO magnetinio momento priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko esant aplinkos temperatūroms: a) 27°C ; b) -268°C

Tiriant aplinkos temperatūros poveikį magnetinėms savybėms, 3.5.4 pav. pateikiamos histerezės kilpos PFOCr10, suformuoto esant 550°C temperatūrai, išmatuotos -268°C , 27°C ir 427°C temperatūrose. Kaip ir ankstesniuose bandiniuose, pastebima, kad soties įmagnetėjimas yra daug didesnis, kai aplinkos temperatūra siekia -268°C , nei kambario (27°C), atitinkamai $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2$ ir $3 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$. Koercinio lauko vertės taip pat padidėja atvėsinus nuo 27°C iki -268°C , atitinkamai nuo 7 mT iki 104 mT. Toliau didinant temperatūrą iki 427°C , danga pasižymi diamagnetiko charakteristikomis – tiesinė magnetinio momento priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko.



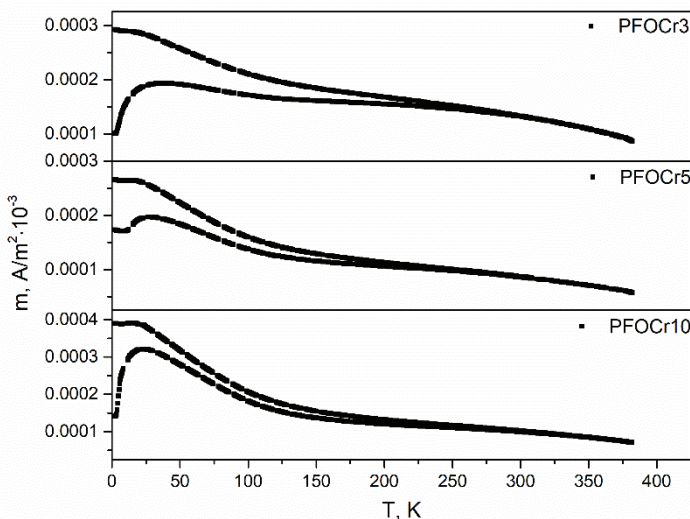
3.5.4 pav. PFOCr10, nusodinto 550°C temperatūroje, magnetinio momento priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko esant skirtingoms aplinkos temperatūroms

3.5.5 pav. pateiktos chromu legiruotų dangų įmagnetėjimo priklausomybės nuo temperatūros atšaldant bandinį magnetiniame lauke (angl. *Field cooling* – FC) ir be magnetinio lauko (angl. *Zero field cooling* – ZFC). ZFC kreivės maksimalią vertę,

kuri varijuoja tarp $2 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ ir $4 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, pasiekia $-251 \text{ }^\circ\text{C}$ – $-233 \text{ }^\circ\text{C}$ regione, nepriklausomai nuo chromo koncentracijos. Kaip matoma, bifurkacija tarp ZFC ir FC kreivių įvyksta šiek tiek didesnėje nei kambario temperatūroje ($>37 \text{ }^\circ\text{C}$) visuose bandiniuose (žr. 3.5.2 lentelę). Koercityvumas esant $-268 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai koreliuoja su didžiausia dangų ZFC jautrumo matavimų temperatūra. Kreivių maksimali vertė gali būti traktuojama kaip vidutinės superparamagnetinių nanokristalitų blokavimo temperatūros įtaka nusodintose dangose. Didelis temperatūros skirtumas tarp maksimalios vertės ir kreivės dvejinimosi taško ZFC-FC kreivėse gali reikšti apie platų minėtųjų kristalitų dydžių pasiskirstymą, kur didesni kristalitai lieka blokuotos būsenos net kambario temperatūroje [152, 153].

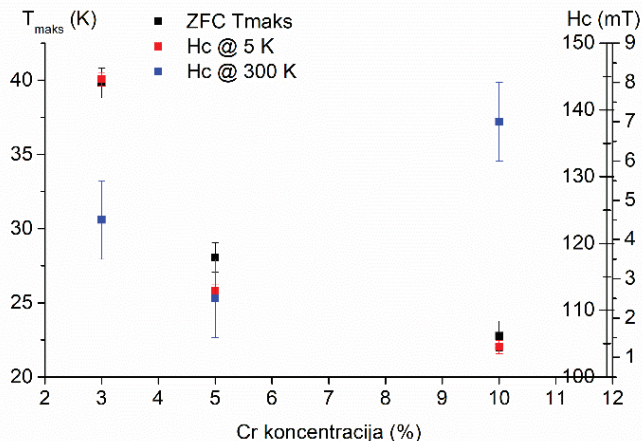
3.5.2 lentelė. ZFC-FC kreivių duomenys

Bandinys	ZFC T_{maks} (K)	H_c esant $-268 \text{ }^\circ\text{C}$ (mT)	H_c esant $27 \text{ }^\circ\text{C}$ (mT)	ZFC-FC kreivės dvejinimasis ($^\circ\text{C}$)
PFOCr3	39,8 +/- 1	154,6 ± 1	4,4 ± 1	39
PFOCr5	28,0 +/- 1	116,3 ± 1	2,6 ± 1	>37
PFOCr10	22,8 +/- 1	106,4 ± 1	7,2 ± 1	90



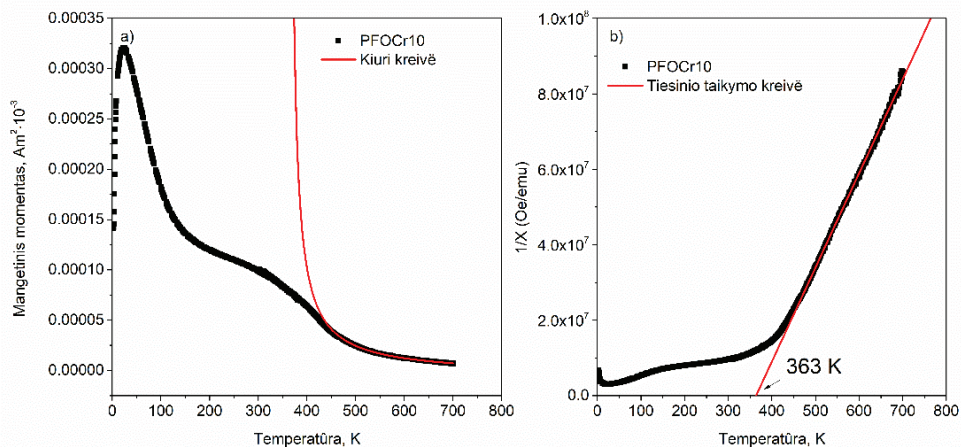
3.5.5 pav. Chromu legiruoto PFO ZFC-FC kreivės

Pavienių mažo dydžio magnetinio domenų dalelių koercityvumo ir blokavimo temperatūros pasižymi magnetine anizotropija, kuri paaiškina koreliaciją (3.5.6 pav.). Superparamagnetiniai kristalitai su žema blokavimo temperatūra būna patys maži ir gali siekti $\sim 10 \text{ nm}$. Kristalitai, kurie išlieka blokuoti net kambario temperatūroje, gali siekti kelių šimtų nanometrų ar net mikronų eilės dydį [152, 153].



3.5.6 pav. Chromu legiruito PFO koercinio lauko verčių ir ZFC maksimalios temperatūros koreliacijos žemėlapis

Norint nustatyti magnetinio orientavimosi temperatūrą, buvo taikyta Kiuri ir Weisso grafinė analizė aukštos temperatūros intervalui (3.5.7 pav., a) bei skersinio jautrumo tiesinimas (3.5.7 pav., b). Nustatyta magnetinio orientavimo temperatūra $\sim 90^\circ\text{C}$.



3.5.7 pav. a) Kiuri ir Weisso grafinė analizė aukštos temperatūros intervalui; b) skersinio jautrumo tiesinimas

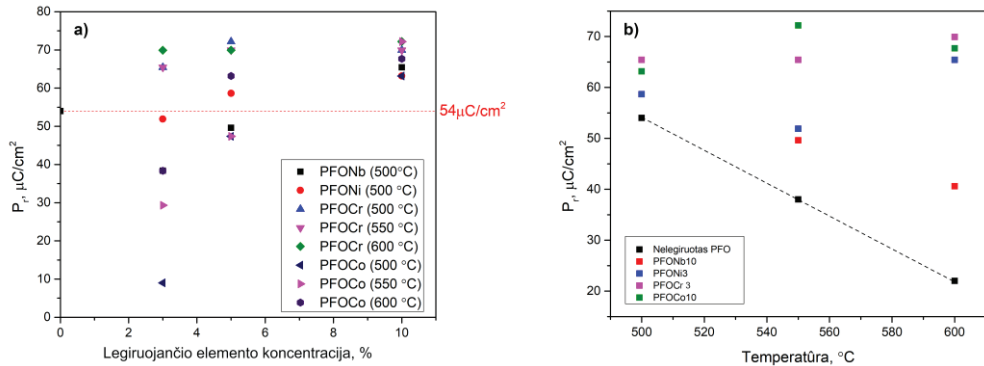
Remiantis 3.5.3 lentelėje pateiktais duomenimis apie galimų šaltinių fazių, tokių kaip chromo oksidai, magnetines savybes, galimas magnetinio orientavimosi chromu legiruotose PFO dangose kandidatas yra CrO_2 . Chromu legiruotose dangose magnetinės savybės gali būti aiškinamos kaip keleto egzistuojančių fazių kombinacija.

3.5.3 lentelė. Oksidų magnetinio orientavimosi temperatūros palyginimas

Kristalinė struktūra	Orientavimosi temperatūra	Šaltinis
Cr keramika	Antiferomagnetas esant 38 °C	[154]
Cr nanokristalai 13 nm	27–77 °C	[154, 155]
Cr ₂ O ₃ keramika	Antiferomagnetas esant 34 °C	[154, 156]
CrO ₂ keramika	Feromagnetas esant 117 °C	[157, 158]
Fe ₂ O ₃ hematitas	Antiferomagnetas esant 687 °C	[159]
Pb ₂ Fe ₂ O ₅	249-267-282 °C	Šis tyrimas

3.6 Rezultatų apibendrinimas

Pereinamaisiais metalais legiruoto PFO rentgeno spindulių difrakcijos spektras identifikavo švino ferito fazių smailes (220), (312), (400) bei (424) atitinkamai ties ~32°, 38°, 46° ir 54° 2θ kampais. Gautos monoklininės PFO fazės. Šių smaيليų padėtis išlieka tokia pati visuose bandiniuose. Taip pat pastebima, kad, didinant priemaišų koncentraciją, PFO fazė (220) išlieka monoklininė, užfiksuotas smailes poslinkis didesne 2θ kampo kryptimi, tai rodo paveiktą PFO kristalinę gardelę dėl skirtingų priemaišinių jonų įterpimo.



3.6.1 pav. a) legiruotų PFO dangų liktinio poliarizuotumo priklausomybės nuo legiruojamų elementų koncentracijų palyginimas su nelegiruotu PFO; b) legiruotų PFO dangų liktinio poliarizuotumo priklausomybės nuo temperatūros palyginimas su nelegiruotu PFO

3.6.1 pav., a, pateikiama legiruojančių elementų įtaka PFO plonasluoksnių dangų liktiniam poliarizuotumui. Raudona brūkšninė linija vaizduoja nelegiruoto PFO liktinio poliarizuotumo ribą ($54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Pastebima, kad, didinant legiruojančių elementų kiekį, liktinis poliarizuotumas didėja ir pasiekia maksimumą $\sim 72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ PFOCr10 ir PFOCo10 bandiniuose. Tai gali būti paaiškinama teigiamo krūvio deficito kompensavimu dėl švino nugaravimo, kas taip pat gali turėti įtakos deguonies vakansijų formavimuisi dangose [18, 118]. Taip pat dėl skirtingų legiruojančių jonų skersmens (Cr^{3+} 0,615 Å ir Co^{2+} 0,65 Å, palyginti su Fe^{3+} (0,64 Å)) iškraipoma perovskitinė gardelė, tai nulemia didesnę liktinių poliarizuotumą.

3.6.2 pav., b, pateikiama sintezės temperatūros įtaka tiek legiruotoms, tiek nelegiruotoms PFO dangoms. Pastebima, kad, didėjant sintezės temperatūrai, liktinio poliarizuotumo sklaida didesnė. Didžiausia P_r vertė ($\sim 72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) pasiekama PFOCo10, nusodinto 550 °C temperatūroje. Mažesnės liktinio poliarizuotumo vertės

esant 500 °C temperatūrai gali būti dėl neefektyvios legiruojančių elementų jonų kaitos. Taip pat esant 500 °C sintezės temperatūrai formavosi šalutinės pereinamųjų metalų oksido fazės. Didėjant sintezės temperatūrai iki 600 °C, PFO struktūrai įtaką pradėjo daryti švino nugaravimas [100]. Atsiradus švino trūkumui, formavosi papildomi defektai kartu su deguonies vakansijomis, kurios lemia nuotėkio srovės bei sumažėjusias poliarizuotumo vertes.

Tiriant legiruoto PFO dangų morfologiją buvo nustatyta, kad legiruojantys elementai sintezės metu turi nedidelį judrumą, todėl, pasiekę dangos paviršių, negali difunduoti toli ir sudaro naujus nukleacijos centrus. Nukleacijos centrų didesnis tankis lemia mažesnius (arba kitaip dažnesnius) grūdelius. Sales [123] savo tyrime analizavo priemaišų įtaką kitai ABO_3 perovskitinei medžiagai ($BiFeO_3$) ir nustatė, kad grūdelių dydį gali nulemti Zennerio modelio mechanizmas, kai antrinės fazės dalelės slopina grūdelių augimą, taip užfiksuojama tarpkristalinė riba (susiduriama su kita dalele ir taip nutraukiamas ribos plėtimasis). Visuose bandiniuose vyrauja koloninis dangų augimas. Tankiausiai išsidėsčiusios kolonos pastebimos bandiniuose, suformuotuose 600 °C temperatūroje. Tokia priklausomybė gali būti nulemta sintezės esant aukštesnėms temperatūroms, kai atomai, turėdami daugiau energijos, gali difunduoti toliau, taip tolygiau pasiskirstydami per visą padėklo plotą.

Tiriant magnetines chromu legiruotose plonasluoksnėse PFO dangose užfiksuotas liktinis įmagnetėjimas didėjo kartu su chromo koncentracija (3%, 5% ir 10%) ir atitinkamai siekė $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$, $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ ir $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$. Kartu su chromo koncentracijos didėjimu matomas koercinio lauko vertės pokytis žemesnėje aplinkos temperatūroje, kuris svyruoja ~0,1–0,15 T, kai kambario temperatūroje siekė iki 3,1 mT. Tokią magnetinių savybių dinamiką gali lemti keletas priežasčių. Viena iš jų gali būti, kai įterpiančiam Cr^{3+} joną vietoje Fe^{3+} dėl iškraipytos gardelės pakeičiamas Fe-O-Fe ryšio kampas. Kita priežastis gali būti susijusi su sukinių spiraline struktūra, kuri būna pažeidžiama. Taip pat padidėjusiam įmagnetėjimui gali turėti įtakos stipri 180° supermainų sąveika tarp Cr ir Fe atomų.

IŠVADOS

1. Suformuotos švino ferito dangos su chromo, nikelio, kobalto bei niobio priemaišomis, kurių masės ir dangos masės santykis buvo parinktas – 3%, 5% ir 10%. Dangos buvo sintetinės *in situ* reaktyviojo magnetroninio dulkinimo metodu deguonies aplinkoje. Visuose nustatytuose sintezės parametrų intervaluose pavyko suformuoti PFO fazes ir atlikti struktūros, morfologinius, dielektrinius bei magnetinius tyrimus.
2. Analizuojant XRD spektrus, švino ferito fazės (220) aptinkamos visuose bandiniuose ties $\sim 32^\circ$ 2θ kampu. Gautos monoklininės PFO fazės, kurių intensyvumas varijavo tiek keičiant sintezės temperatūrą, tiek legiruojančio elemento koncentraciją. PFO (220) fazės smailės intensyvumas visuose Cr, Co, Ni ir Nb legiruotuose bandiniuose mažėjo didėjant sintezės temperatūrai, kas parodo prasidedantį švino nugaravimo procesą. Intensyvesnės smailės užfiksuotos žemesnių temperatūrų intervaluose. Pagal XRD spektrus visuose bandiniuose vyravo panaši sintezės parametrų dinamika – intensyviausios PFO fazių smailės nustatytos esant didesnėms legiruojančių elementų koncentracijoms bei žemesnėms sintezės temperatūroms (500–550 °C).
3. Morfologijos tyrimas naudojantis SEM vaizdais parodė, kad visuose Cr, Co, Ni ir Nb legiruotose plonasluoksnėse dangose vyksta tokia pati augimo dinamika. Dangos formavosi augant tankiai išsidėsčiusioms kolonomis, kurių dydis kito didėjant sintezės temperatūrai. Didžiausios koloninės struktūros užfiksuotos esant aukščiausiai (600 °C) temperatūrai. Dangose nebuvo aptikta didesnių defektų, reto struktūrų išsidėstymo. Per 1 val. sintezės trukmę buvo suformuojamos nuo 400 nm iki 900 nm dangos, atitinkamai nuo 500 °C iki 600 °C temperatūrų intervale.
4. Dielektriniai matavimai parodė, kad visi bandiniai (PFO dangos legiruotos Cr, Co, Ni ir Nb) pasižymi feroelektrinėmis savybėmis, t. y. dielektrinis poliarizuotumas rodo histerezės kilpos priklausomybę nuo išorinio elektrinio lauko. Tiek keičiant dangų sintezės temperatūrą 500–600 °C intervale, tiek legiruojančio elemento kiekį, buvo galima modifikuoti feroelektrinius parametrus – liktinį poliarizuotumą ir koercinio lauko vertę. Didinant legiruojančių elementų kiekį, P_r didėja ir pasiekia maksimalią $\sim 72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ vertę PFOCr10 ir PFOCo10 bandiniuose (didžiausia iš visų bandinių). Atitinkamai PFONi ir PFONb dangose P_r vertės siekė $63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (taip pat didžiausios iš savo bandinių grupės). Palyginti su nelegiruotu PFO, liktinio poliarizuotumo vertė legiruojant Cr ir Co padidėjo 33%, o Ni ir Nb legiruotose dangose atitinkamai 16% ir 20%.
5. PFOCr plonasluoksnių dangų dielektriniai nuostolių tangento matavimai parodė, kad didžiausi elektros energijos nuostoliai patiriami dangoje, nusodintoje esant aukščiausiai sintezės temperatūrai (600 °C). Palaikant tą pačią sintezės temperatūrą (550 °C) ir keičiant Cr koncentraciją dangoje, nuostolių tangentas smarkiau nesiskyrė.
6. PFOCr dangose užfiksuota įmagnetėjimo priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko, kuri siekia $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, $8,8 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, $9,5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ atitinkamai PFOCr3, PFOCr5 bei PFOCr10 dangose (kai aplinkos temperatūra $-268 \text{ }^\circ\text{C}$). Nelegiruoto

PFO (matuoto esant tai pačiai temperatūrai) liktinis įmagnetėjimas siekia $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$. Tiek PFOCr, tiek nelegiruotos PFO plonasluoksnės dangos rodo histerezės kilpos įmagnetėjimo priklausomybę nuo išorinio magnetinio lauko kambario ir žemesnių aplinkos temperatūrų. Taigi, šios dangos turi ypač naudingas multiferoikams savybes – feroelektrinį bei feromagnetinį reiškinius kambario temperatūroje.

SUMMARY

1. INTRODUCTION

Multiferroic materials are multifunctional materials which demonstrate the interaction of different primary ferroic properties, such as ferroelectricity, ferromagnetism, and ferroelasticity [2, 3]. Among the various interactions of ferroic properties the coupling between ferroelectric and magnetic properties attracted the most attention. The possibility to control ferroelectric and magnetic properties in the same phase provides the ability to develop a wide range of applications on non-volatile memory devices, transducers, magnetic field sensors, etc [6, 7, 9, 10]. Special attention is paid to solid state memories where multiferroics enable the possibility to write data electrically and read magnetically and this results in high storage density and low-power consumptions [11]. Two mechanisms occur simultaneously – ferroelectric, which is the result of transition ions having empty d shells, and magnetic, which requires transition metal ions with partially filled d shells [5]. Consequently, these two ordered states mutually exclude each other. Most multiferroic materials suffer some shortcomings, such as low Neel temperature which narrows the group of materials that can be integrated into applications used at room temperature, therefore, the need to search for new multiferroics or improve the already discovered remains [12, 13]. In past 15 years, great progress towards discovering and developing multiferroics has been made. One of the promising multiferroics is lead ferrite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (PFO) which has been reported to demonstrate ferroelectric and magnetic properties at room temperature. The effect of $6s^2$ lone pair and the covalent Pb-O bonds leads to non-centrosymmetric structures which is the cause for ferroelectricity while the magnetization comes from the B site (Fe^{3+}) [15]. The coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ceramic has been observed. Remnant polarization is estimated to be $P_r \sim 0.22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at room temperature [16].

Although the results are promising, there is always room for improvement. There are some key problems such as high leakage current, lower magnetoelectric coupling coefficients that need to be overcome. In order to solve this problem, the doping may be used. It is considered a very effective method to modify the basic properties of multiferroics [75]. PFO properties could be modified by substitution of Pb^{2+} (A-site) and Fe^{3+} (B-site) ions. Fe^{3+} (0.64 Å) [17] ion has similar radius as Cr^{3+} (0.76 Å) [18], Nb^{5+} (0.72 Å) [19], Ni^{2+} (0.69 Å) [20] and Co^{2+} (0.65 Å) [21] ions which could substitute the Fe^{3+} ion at B-site. Although, using aliovalents as dopants a charge compensation with respect to changing the cation valance should be considered. Therefore, the charge neutrality would be maintained and possibly the oxygen vacancies avoided using isovalent ions, such as Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Nb^{5+} . In this case, Fe^{3+} and dopant ions randomly occupy B-site which could distort the cation spacing between oxygen octahedra. Such structure results in different superexchange interactions between corner sharing Fe-O polyhedral and the adjacent blocks across the common edges of the Fe–O₅ tetrahedral pyramids [22-24].

Research Objective

The primary objective of this study is to investigate the impact of synthesis temperature and doping materials on the structure, dielectric, and magnetic properties of lead ferrite ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) thin films synthesized by the reactive magnetron sputtering technique.

Tasks of the Dissertation

1. In this study, the aim is to synthesize PFO thin films, incorporating various transition metals (chromium, cobalt, niobium, and nickel) as dopants, while altering the concentration of the dopant. The films will be formed by employing the reactive magnetron deposition method at different synthesis temperatures within the range of 500°C to 600°C .
2. To examine the impact of dopant elements and synthesis temperature on the microstructure, surface morphology, dielectric, and magnetic properties of PFO thin films. This will be achieved by varying the concentration of dopant elements and adjusting the synthesis temperature within the range of 500°C to 600°C .
3. To analyze and discuss the influence of dopants concentration and synthesis temperature on the structure, morphological characteristics, dielectric properties, and magnetic properties of PFO thin films. By examining these factors, we aim to gain a comprehensive understanding of how variations in dopant concentration and synthesis temperature impact the properties of the PFO thin films.

Key Statements of the Dissertation

- The addition of transition metals (chromium, cobalt, niobium, and nickel) as doping elements, combined with adjustments in the synthesis temperature, leads to an increase in the residual polarization of PFO thin films.
- The incorporation of transition metals as dopants and variations in synthesis temperature induce changes in the morphology of PFO films. This morphological modification directly influences the dielectric and magnetic parameters of the films.
- An increase in the chromium concentration within the PFO films results in elevated remanent magnetization values.

Scientific Novelty of the Work

1. PFO thin films doped with chromium, niobium, cobalt, and nickel were successfully grown using the reactive magnetron deposition method, demonstrating ferroelectric properties at room temperature.

2. The impact of dopants on the ferroelectric properties of PFO coatings was investigated, revealing a significant increase of up to 33% in residual polarization with the increment of dopants concentration.

3. The study reveals a direct correlation between the concentration of chromium in PFO films and the remanent magnetization values measured at room temperature.

Increasing the chromium content leads to higher remanent magnetization values in the PFO thin films.

4. The influence of synthesis temperature on the microstructure, morphology, dielectric, and magnetic properties of doped PFO films was thoroughly evaluated. The results demonstrate that selecting an optimal synthesis temperature can enhance the residual polarization in doped PFO coatings, and this improvement is directly related to the morphological characteristics of the films.

Author's Contribution

The author has synthesized chrome, cobalt, nickel, and niobium doped PFO thin films by using the equipment of the KTU physics department. The XRD analysis has been performed by the author with the help of dr. Abakevičienė. One part of the samples has been measured by dr. Tučkutė, the other – by dr. Sriubas at LEI. P-E measurements have been done by the author at the KTU physics department. Dr. Guobienė has performed AFM measurements at MMI. Dr. Stern and PhD student J. Link have performed magnetic measurements at the National Institute of Chemical Physics and Biophysics (Estonia). Measurements of dielectric properties have been done by dr. Plyushch at VU.

Approbation of the research results

The material from the PhD thesis has been published in two articles in the Clarivate Analytics Web of Science Core Collection. Also, the research results have been presented four times in international conferences and two times in national conferences.

Dissertation Structure

The dissertation consists of six main parts: an Introduction, a Literature review, Experimental, Results and discussion, Conclusions and References. The dissertation consists of 136 pages with 94 figures and 12 tables. The list of references comprises 159 sources.

2. LITERATURE REVIEW

This chapter reviews potential applications and the ferroelectric, magnetic, and structural properties of transition metal doped (Cr, Ni, Co, Nb) PFO films as well as the influence of dopants. The review mainly concentrates on two things: the influence of concentration of dopants and synthesis temperature on the multiferroic thin films. The research emphasizes four different dopants (chrome, nickel, cobalt, niobium).

3. EXPERIMENTAL

Chromium, nickel, cobalt, and niobium doped lead ferrite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ was deposited by layer-by-layer reactive magnetron sputtering method. Platinized silicon Pt/Ti/SiO₂/Si multilayer system with layer thickness of 200 nm, 20 nm, 1 μm , and 380 μm respectively was used as substrate for thin film synthesis. Each element (Pb, Fe and Cr, Ni, Co, Nb) had a separate high-purity target (99.99%). The distance between the target and substrate was fixed at 60 mm. The seeding layer was one of the key elements in forming high-quality films, hence titanium was selected. The Ti seeding layer was synthesized through reactive magnetron sputtering in a pure argon gas environment at a working pressure of 1.3 Pa. The synthesis temperature was maintained at 750°C, and the duration was carefully adjusted to achieve a layer thickness of 5 nm. Right after the deposition of the seeding layer, the gas environment was changed to O₂ while maintaining the same working pressure 1.3 Pa and temperature substrate decreased to 500°C. Using 3 magnetrons for each element lead ferrite thin films was formed in situ for 1 h. The sputtering rate of dopants was controlled by adjusting slit over dopant magnetron. Aluminum was used as the top electrode which was formed by thermal evaporation method. In order to analyze the influence of dopants on PFO, thin films were synthesized with dopant (Cr, Co, Ni, Nb) wt% of 3%, 5%, and 10%. These compositions are denoted as PFOX3, PFOX5, and PFOX10, (X – dopant element: Cr, Co, Ni, Nb).

X-ray diffraction patterns of the PFO films were registered with a Bruker D8 series diffractometer using monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation with Bragg-Brentano geometry. The ferroelectric hysteresis loop measurements of films were examined using the Sawyer and Tower method (resistance of 1 k Ω and reference capacitor of 150 nF was used in the circuit at 50 Hz frequency and 25°C). Scanning electron microscopy (SEM) imaging was performed by the S-3400N measurement system using a 10 kV operating voltage. The EDS measurements of Cr, Co, Nb, and Ni distribution was performed by S-3400N measurement system as well. Magnetic properties were measured with a Vibrating Sample Magnetometer option of Physical Property Measurement System from Quantum Design (QD PPMS), AFM measurements have been done by JPK NanoWizard 3 system.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Influence of dopants and synthesis temperature on PFO structure

Fig. 4.1.1 a) shows that the peaks of lead ferrite phases (220), (312) are detected at angles 2θ of 32° and 38° , respectively, when the synthesis temperature is 500°C . By increasing the synthesis temperature and keeping the same chromium concentration, a shift of the PFO (220) phase peak to the right is observed. The 2θ angle increases from 32.4° to 32.9° . This may be due to more active exchange of Fe^{3+} ions into Cr^{3+} ions [18, 84, 117]. When the synthesis temperature is increased to 550°C , the peaks of PbCrO_4 and CrO_2 secondary phases are observed at angles of 26.3° and 27.5° , respectively, as well as the peak of Cr_2O_3 of higher intensity at 30° . Further increasing the substrate temperature to 600°C , a significant decrease in the peak of the (220) phase of PFO is observed, although the peak of the (312) phase remained of similar intensity, a texturing effect is observed.

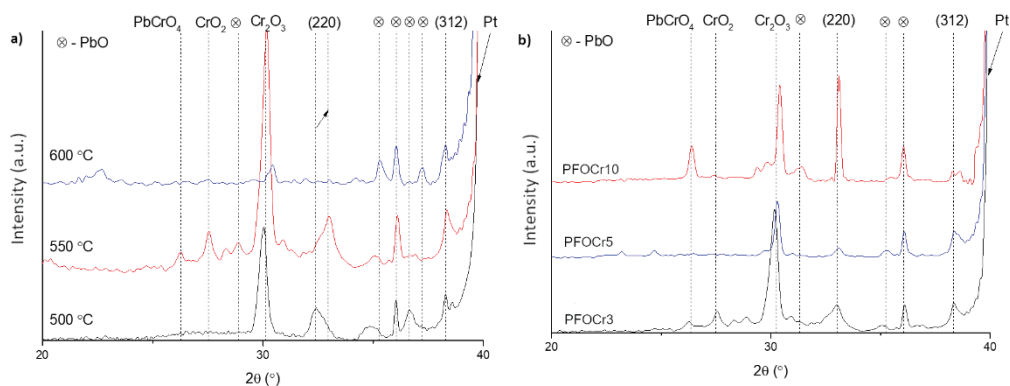


Fig. 4.1.1 a) XRD spectra of PFOCr5 formed at different synthesis temperatures; b) XRD spectra of chromium-doped PFO formed at 550°C at different chromium concentrations

In Fig. 4.1.1. (b), the XRD spectrum displays visible change in PFO structure by changing the chromium concentration at the same synthesis temperature. Peaks of (220) and (312) PFO phases are detected at angles of 32.9° and 38° , respectively. Increasing the chromium concentration in PFO (220) shifts the peak slightly from 32.9° to 33.1° . This may be related to the previously described replacement of smaller iron ions by larger chromium ions, thus distorting the crystal lattice [18, 117]. An increase in the peak intensity of the PFO phase is also observed. Increasing the chromium concentration inevitably leads to the formation of secondary phases. A phase peak for PbCrO_4 at 26° , CrO_2 at 27.5° and Cr_2O_3 at $\sim 30^\circ$ is detected.

The increase of the chromium concentration from PFOCr3 to PFOCr10 shows a decrease in grain size from 270 nm (Fig. 4.1.2 a)) to 230 nm (Fig. 4.1.2 c)). The dopant elements have low mobility during synthesis, so when they reach the surface of the film, they cannot diffuse far and form new nucleation centers. A higher density of nucleation centers leads to smaller (or otherwise more frequent) grains. In his study, Sales [123] analyzed the influence of impurities on another ABO_3 perovskite material (BiFeO_3) and found that the grain size can be determined by the Zenner model

mechanism, where secondary phase particles inhibit grain growth by capturing the intercrystalline boundary (collision with another particle thus stopping the expansion of the boundary). Also, the size of the structures can be affected by chromium's reduced concentration of oxygen vacancies, which limits ion diffusion. Analysis of cross-sectional images shows dense columnar formation in all films, with ranging thickness from 850 nm [118, 119].

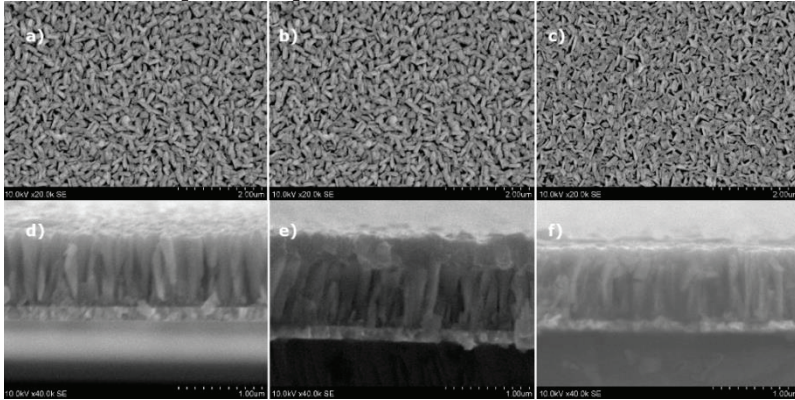


Fig. 4.1.2 SEM surface images of chromium-doped PFO (a) PFOCr3; (b) PFOCr5; (c) PFOCr10 and cross section images d) PFOCr3; (e) PFOCr5; (c) PFOCr10

Fig. 4.1.3 compared PFOCr5 films that were formed in the temperature range of 500°C–600°C. Densely arranged structures with clearly defined boundaries are visible. As the synthesis temperature increases from 500°C (Fig. 4.1.3 a) to 600°C (Fig. 4.1.3 c)), an increase in the diameter of the structures (grains) can be seen. The grains reach an average size of 250 nm, 325 nm, and 510 nm at the respective temperatures of 500°C, 550°C, and 600°C. The growth of the grain size is directly influenced by the fusion temperature, which, being higher, gives the adatoms more energy so that the latter can continue to diffuse to the nucleation centers and form more massive structures.

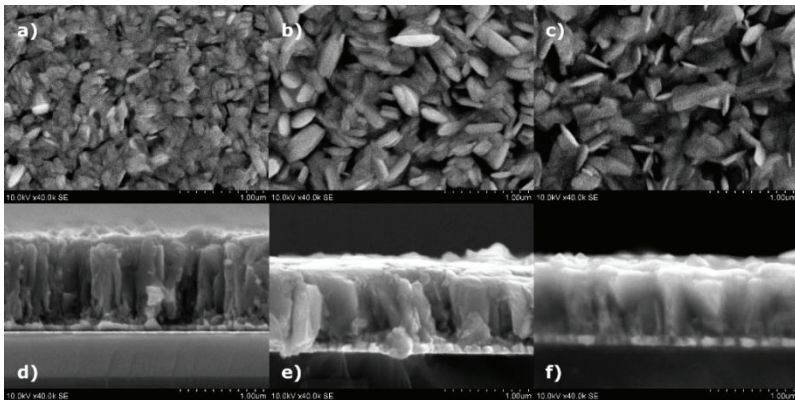


Fig. 4.1.3 SEM images of PFOCr5 films deposited at: (a) 500°C; b) 550°C; c) 600°C and cross-sectional images: d) 500°C; e) 550°C; c) 600°C

Fig. 4.1.4 presents atomic force microscope topography images (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) of PFOCr5 films. As visible in Fig. 4.1.4 (a) and (d), an average roughness of 17.73 nm was recorded for the film formed at 500°C, with a geometrical roughness of 22.33 nm. The difference between the highest peak and the lowest measured point (R_t) is 191.8 nm. By increasing the fusion temperature to 550°C, Fig. 4.1.4. (b) and (e)) form larger structures, resulting in a higher surface roughness, where the value of R_a reaches 27.67 nm and R_q reaches 35.26 nm, respectively. The R_t value increases by $\sim 30\%$ and reaches 315.1 nm.

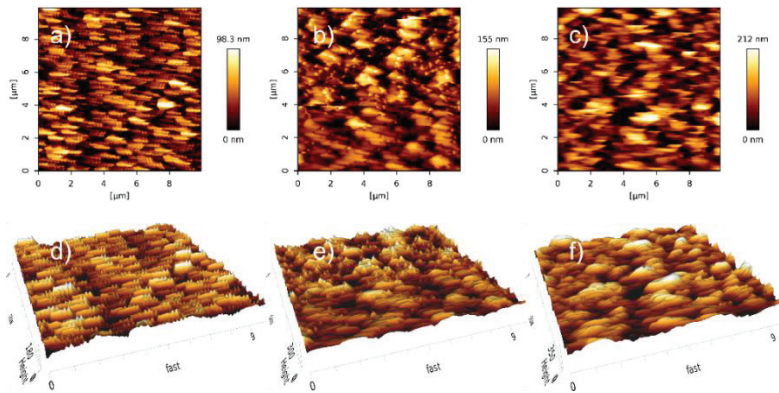


Fig. 4.1.4 Atomic force microscope surface images of PFOCr5 deposited at: a) 500°C; b) 550°C; c) 600°C; and three-dimensional images: (d) 500°C; e) 550°C; (f) 600°C

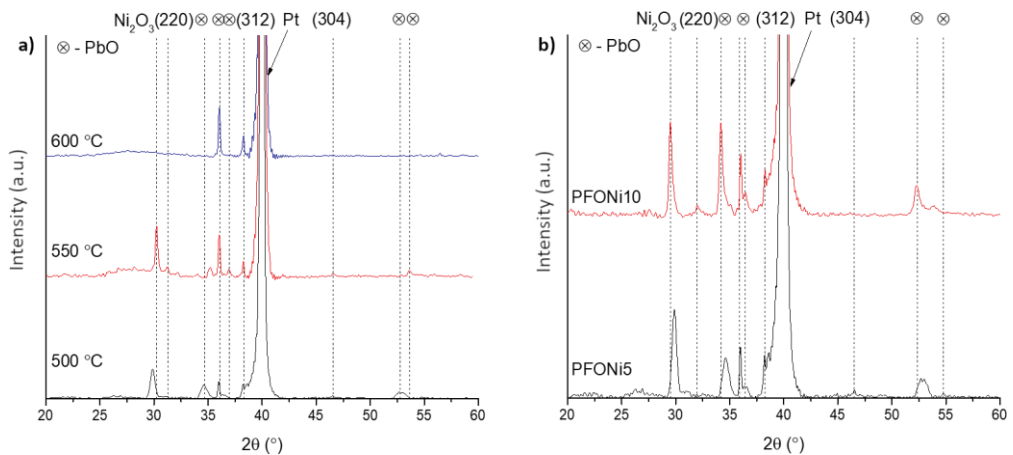


Fig. 4.1.5 a) XRD spectrum of PFONi5 films deposited in the temperature range of 500°C – 600°C PFONi5 and PFONi10 b) XRD spectrum of films formed at 500°C

Fig. 4.1.5 (a) presents the XRD spectrum of PFONi5, in which the peaks of (220), (312), and (304) phases of PFO are detected at angles of $\sim 31.1^\circ$, 38° and 46.5° , respectively [16, 67, 115]. Along with PFO peaks, phases of other structures were also recorded. At 34.6° , 36° , 36.7° , 52.7° , and 53.6° peaks of lead oxide phases are detected [16]. As in the previous chromium-doped samples, extraneous PbO

formation could not be avoided. At $\sim 30^\circ$, a peak of the Ni_2O_3 extraneous phase is visible. As the synthesis temperature increased, Ni^{2+} ions replaced Fe^{3+} ions more efficiently, so the excess nickel oxide peak is no longer visible in the XRD spectrum of the sample deposited at 600°C . Fig. 4.1.5 (b) a comparison of the XRD spectrum of PFO films doped with different amounts of nickel is presented. At 32° , 38° and 46.5° the peaks of PFO phases are visible (220), (312) and (304), respectively. Together with the PFO phases, the peaks of the PbO phases are also detected, with θ angles of 34.5° , 36° , 36.4° , 52.5° , and 55° [67]. A strong Ni_2O_3 peak [118] is also observed at 30° . With increasing nickel concentration, the latter peak increases slightly, while the peak of PFO (220) also rises.

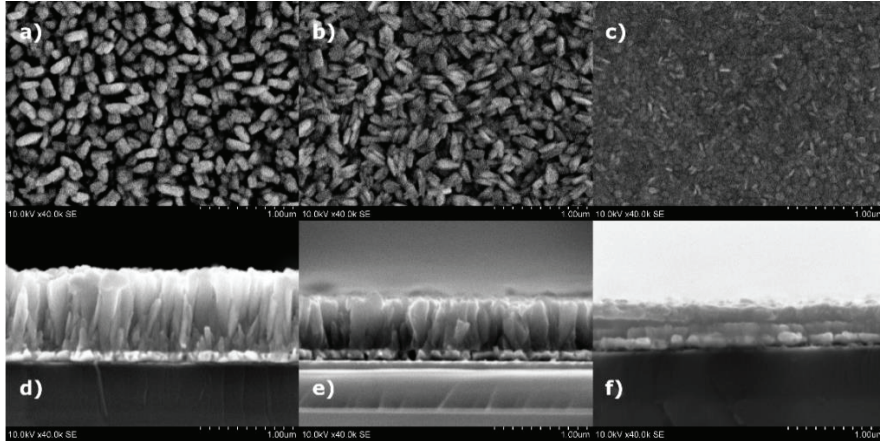


Fig. 4.1.6 SEM images of PFONi5 films deposited at: a) 500°C ; b) 550°C ; c) 600°C and cross-sectional images: d) 500°C ; e) 550°C ; c) 600°C

An analysis of the cross-sectional images of the latter films (Fig. 4.1.6 d - f) shows that the formation took place by columnar growth. Comparing the samples deposited at 500°C and 550°C (respectively, in Fig. 4.1.6 d) and e)) it is evident that the columns widen with increasing synthesis temperature. After reaching 600°C , it rises, resulting in dense structures, in Fig. 4.1.6 f) it is difficult to see the dimensions of the columns due to the dense film formation. Due to high temperature, atoms that have gained more energy can diffuse further to the growth centers thus forming dense structures [93]. For the same reason, the thicknesses of the films are different, in the densest one (formed at 600°C) the film reaches 410 nm, while the thinning of the grains at temperatures of 550°C and 500°C , respectively, reaches 550 nm and 840 nm.

Fig. 4.1.7 (a) presents the effect of cobalt content on PFO film deposited at a temperature of 550°C as an XRD spectrum. PFO peaks are found at 32° , 38° , 46° , and 56° in all samples [16, 115, 129]. Secondary phases of cobalt oxides were also formed. A CoO phase peak at 35° and a Co_3O_4 peak at 58° are observed. The intensity of the CoO peak does not change at higher cobalt concentrations, while the Co_3O_4 peak in this sample increases [129]. Secondary PbO phases peaks are detected at 30° , 34° , 36° , 37° , and 54° [67]. An increase in the intensity of the (220) and (312) phases at the highest cobalt concentration is observed. According to the XRD spectra, the positions of the PFO peaks vary slightly (with respect to the angle), and no linear

dependence is observed. This variation can be explained as a distortion of the crystal lattice due to different sizes of transition metal ions ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ and $R_{\text{Co}^{2+}} = 0.65 \text{ \AA}$).

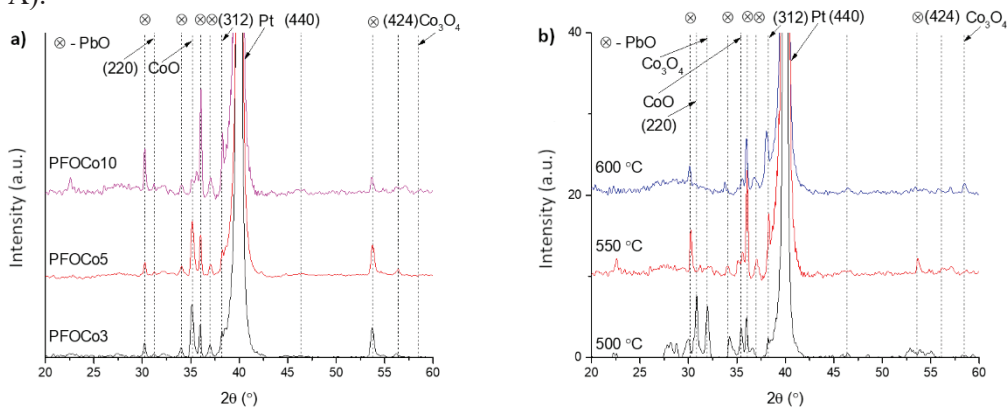


Fig. 4.1.7 XRD spectra of PFOCo3, PFOCo5, and PFOCo10 deposited at 550°C b) XRD spectrum of PFOCo10 deposited at different temperatures

Fig. 4.1.7. b) shows a comparison of the XRD spectra of PFOCo10 films in the temperature range of 500°C–600°C. The same PFO phase peaks (220), (312), (440) and (424) are found at 32°, 36°, 46°, and 56°, respectively, in all samples [16]. At a synthesis temperature of 500°C, the most intense peak (220) is visible, the intensity of which decreases with increasing temperature. Such a change in the peak may be due to the process of lead backscattering when the stoichiometry is violated. A new Co_3O_4 phase at 34° is also visible, in addition to the CoO (35°) detected in the previous samples, Co_3O_4 (58°) in the sample synthesized at 500°C. Peaks of PbO phases are found at 30°, 34°, 36°, 37°, and 54° [67]. As the temperature increases, their intensities vary, but the positions remain unchanged.

Fig. 4.1.8 b) presents SEM images of PFOCo10 deposited in the temperature range of 500–600°C, while Fig. 4.1.8 (a)–(c) shows surface images and the effect of fusion temperature on the structures. In the film deposited at 500°C (Fig. 4.1.8 a)), structures of irregular shape are recorded, which are connected to agglomerates. The shape of the structures is influenced by the direction of ion flow during synthesis [126]. As the synthesis temperature increases to 550°C (Fig. 4.1.8 b)), the formation into clusters disappeared, the structures become denser with noticeable sparse spaces between them. As the temperature of film formation continues to rise, the dimensions of the grains also increase, which fill the previous gaps and form a dense structure. The average dimensions of the structures at the synthesis temperatures of 500°C, 550°C, and 600°C are 105 nm, 290 nm, and 340 nm, respectively.

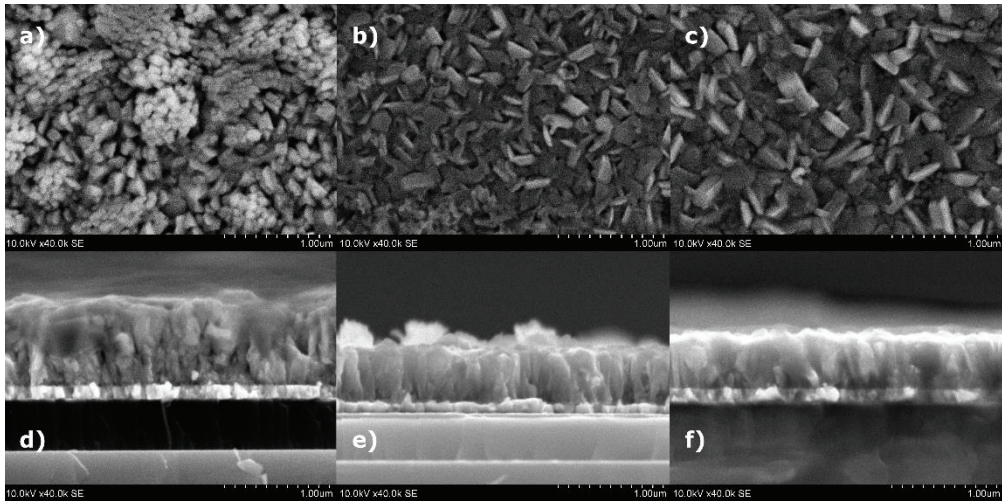


Fig. 4.1.8 SEM images of PFOCo10 films deposited at: (a) 500°C; b) 550°C; c) 600°C and cross-sectional images: d) 500° e) 550°C; c) 600°C

In the films deposited at 550°C (Fig. 4.1.8 d)), the cross-sectional view shows a cone-shaped columnar growth. The column has the same diameter for half of its height, as it continues to grow, its diameter begins to widen, forming a cone-like structure. Such structure formation can be caused by a lower temperature, as a result of which the atoms do not diffuse and immediately localize when they reach the film. After reaching these structures, the following atoms also immediately form bonds and do not diffuse, so some atoms can be localized on the sides of the column as if they were hanging. As the synthesis temperature increases to 550°C (Fig. 4.1.8 e)), a dense arrangement of columns is observed, cone-shaped structures are no longer observed. As the temperature further increases to 600°C (Fig. 4.1.8 f)), even denser and larger columns are visible.

Fig. 4.1.9 (a) shows a comparison of the XRD spectra of PFO doped with different concentrations of niobium at the same synthesis temperature of 500°C. The peaks of lead ferrite phases (220), (312), (400), (424) are found at 32°, 38°, 46°, and 56°, respectively [16, 67]. As in other samples, several peaks of PbO phases are detected, which are located at angles of 30°, 33°, 34°, 35°, 36°, 52°, and 53°, respectively (65). In Fig. 4.1.9 b), the peaks of lead ferrite phases (220), (312), (424) were recorded at 32°, 38°, and 56°, respectively. As the synthesis temperature increases, a significant decrease in the intensity of the peak of PFO (220) is observed, which may be due to the process of lead evaporation. An intense Nb₂O₅ peak at 33.5° [76] emerges in the sample formed at 550°C. As the synthesis temperature continues to rise up to 600°C, the latter peak decreases significantly, while it is not observed in the films formed at 500°C.

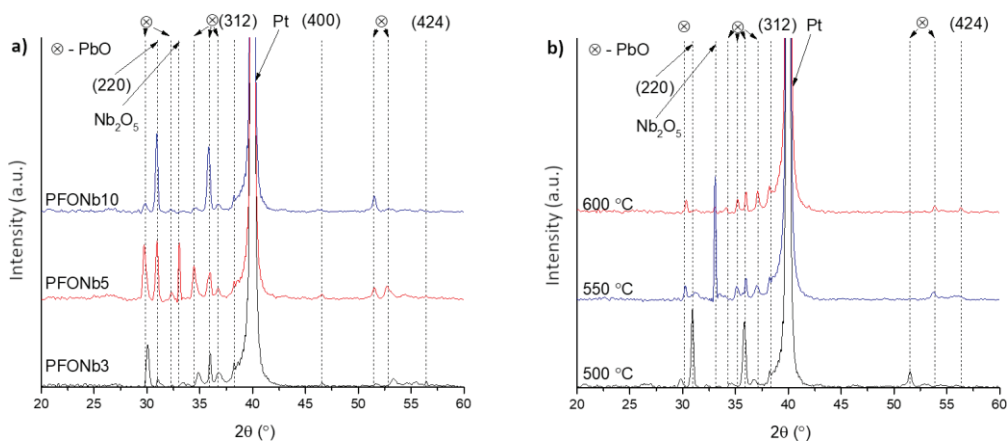


Fig. 4.1.9 a) XRD spectrum of PFO doped with different concentrations of niobium; b) XRD spectrum of PFONb10 films deposited at different synthesis temperatures

When analyzing the samples formed at 500°C, 550°C and 600°C (fig. 4.1.10 a) – c)) the grain sizes reach 210 nm, 160 nm, and 245 nm, respectively. Such a dependence of grain dimensions and arrangement on temperature (as in the previous samples) can be caused by the surface diffusion of atoms that have gained higher energy [93]. Films deposited at 500°C, 550°C and 600°C reach 791 nm, 491 nm, and 490 nm, respectively (4.1.10 d) – f)). The higher film thickness at the synthesis temperature of 500°C could be due to the formation of columns with variable diameter in the growth direction, thus causing a lower density of structures [93, 130].

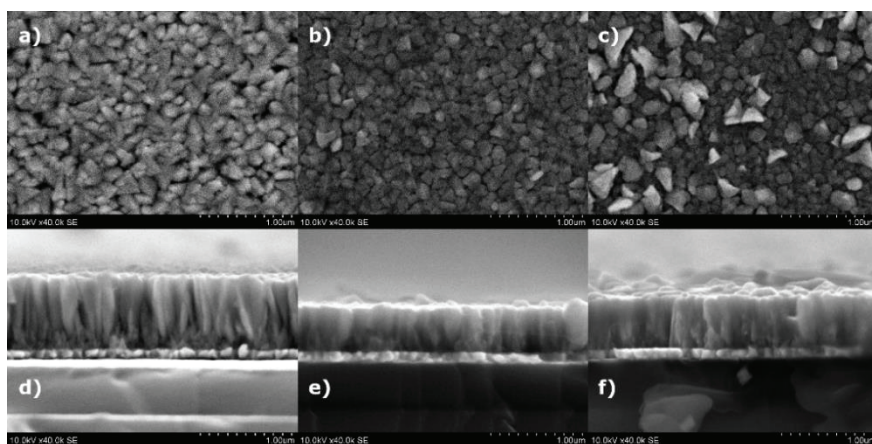


Fig. 4.1.10 SEM images of PFONb10 films deposited at: a) 500°C; b) 550°C; c) 600°C and cross-sectional images: d) 500°C; e) 550°C; f) 600°C

Fig. 4.1.11 shows the major element distribution of transition metal doped PFO. In all films, the main Fe and Pb elements are evenly and densely distributed. Dopants (Fig. 4.1.11 a) chromium; (b) nickel; (c) cobalt; (d) niobium) are found less frequently, but the distribution is also even. There are no significant defects or thinning of

elements in the films, hence it can be said that even and good formation of the films has been achieved.

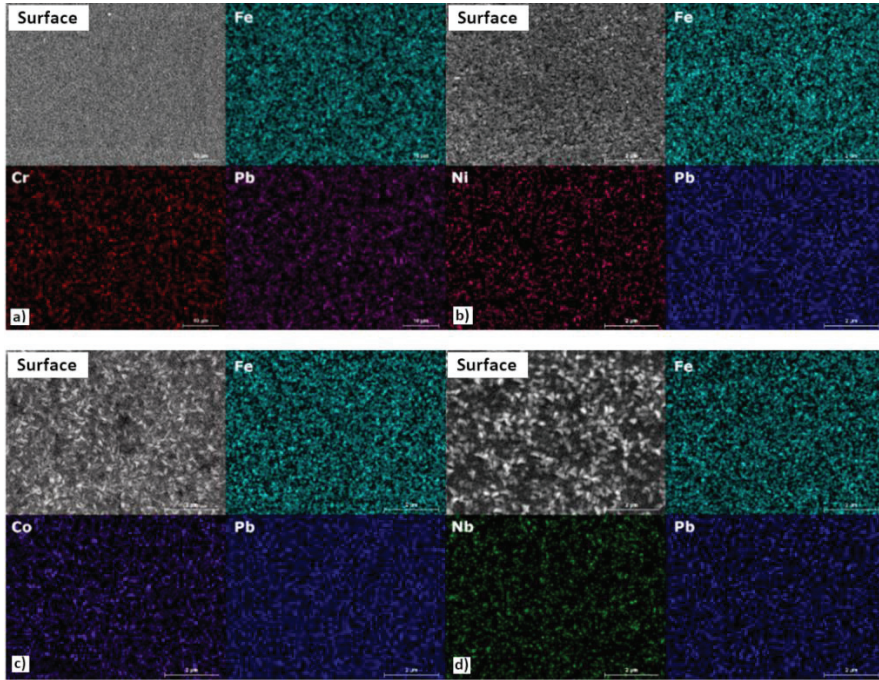


Fig. 4.1.11 Element distribution map with different dopants: a) chromium; (b) nickel; (c) cobalt; (d) niobium

4.2 Influence of dopants and synthesis temperature on PFO dielectric properties

In Fig. 4.2.1. a) and b), an increase in both P_r and E_c values is observed along with the chromium concentration. With further increasing of the concentration, the P_r values stop increasing. In fig. 4.2.1 (c), where the synthesis temperature reaches 600°C , the P_r and E_c values increase together with the chromium concentration. In all cases, an improvement in ferroelectric properties was recorded by increasing the chromium concentration to an appropriate level, compared to undoped PFO [115]. This can be explained by the compensation of the positive charge deficit due to the volatility of lead and the reduction of Fe^{3+} ions to Fe^{2+} , which can also affect the formation of oxygen vacancies in the films [18, 117]. Fig. 4.2.1 d) depicts the dependence of P_r and E_c in the temperature range of $500\text{--}600^\circ\text{C}$, where it is observed that P_r starts to increase from 550°C . The change in chromium concentration possibly determines the size of the crystallites (increasing the concentration, the crystallites decrease), which leads to a change in the ratio of the crystalline boundaries to the volume of the crystallites.

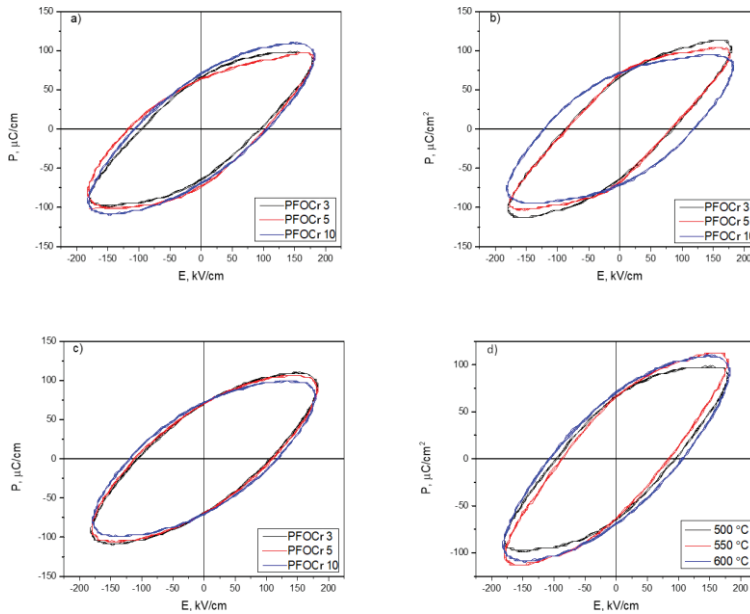


Fig. 4.2.1 Dependence of the polarization of PFO doped with chromium on the electric field at the synthesis temperature: a) 500°C; b) 550°C; c) 600°C; d) Dependence of the polarization of PFOCr5 on the electric field at different synthesis temperatures;

Analyzing the dependence of the loss tangent on the frequency in Fig. 4.1.3 it is observed that the maximum values of the loss tangent prevail in the low-frequency region (between 20 and 800 Hz). PFOCr10 synthesized at temperature of 600°C is characterized by the highest loss tangent. All films are characterized by relatively high loss tangent values, which can imply about existing leakage currents (active current). As the frequency of the electric field continues to increase, the value of the tangent loss at 1 kHz stabilizes and changes little in the remaining frequency range. In the lower frequency region, the loss could be explained as a result of migratory polarization (18). Increasing the chromium concentration decreases the grain size, thereby increasing the ratio between grains and crystalline boundaries. An increase in the amount of chromium and the synthesis temperature can affect the increase in the concentration of defects. These defects can act as barriers to charge carriers thus creating local polarization.

Fig. 4.2.2 (a) illustrates the frequency-dependent behavior of the loss tangent in PFOCr3 to PFOCr10 samples, synthesized at a temperature of 550°C. Notably, the highest values of the loss tangent are observed in the low-frequency range, specifically between 20 and 800 Hz. When varying the amount of chromium in the films, the loss tangent curves exhibited close grouping, making it challenging to distinguish a particular film. Fig. 4.2.2 (b) illustrates the frequency dependence of the loss tangent for the deposited PFOCr10 samples within a temperature range of 500–600°C. Notably, the PFOCr10 film synthesized at 600°C demonstrates the highest loss tangent value. All coatings exhibit relatively elevated loss tangent values, indicating the presence of leakage currents (active current). As the frequency of the electric field increases, the loss tangent value stabilizes at 1 kHz and undergoes minimal changes

within the remaining frequency range up to 1 MHz. The observed loss in the lower frequency region can be attributed to migratory polarization, as discussed in previous studies [18]. With an increase in the concentration of chromium, a decrease in grain size is observed, as shown in Fig. 4.1.2. Consequently, the ratio between grains and intercrystalline boundaries increases. The higher concentration of Cr, along with the synthesis temperature, can lead to an increase in the concentration of defects. These defects can act as barriers to charge carriers, thereby generating local polarization within the coatings. Furthermore, it is important to note that the conductivity of the coatings can be influenced by the presence of oxygen vacancies, which tend to increase at higher synthesis temperatures due to the lead evaporation process [81]. These oxygen vacancies contribute to the overall behavior of the coatings and impact their electrical properties.

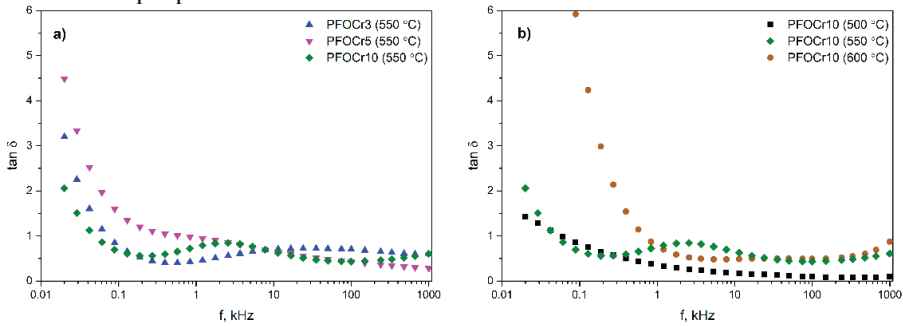


Fig. 4.2.2 a) Frequency dependence of the loss tangent for PFOCr3, PFOCr5, and PFOCr10 at a synthesis temperature of 550°C; b) Frequency dependence of the loss tangent for PFOCr10 in the synthesis temperature range of 500–600°C

Fig. 4.2.3 a) shows P_r and E_c values respectively 52 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 69 kV/cm in the PFONi3 sample. As the nickel content increases further, the P_r value increases to $\sim 58 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, and the coercive field to $\sim 86 \text{ kV}/\text{cm}$. PFONi10 film also achieves the highest P_r and E_c values, which are $\sim 63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 89 kV/cm, respectively. Fig. 4.2.3 b) displays the effect of synthesis temperature on nickel-doped PFO films. A decrease in ferroelectric parameters (P_r and E_c) is visible at 550°C, which dropped from $\sim 58.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 86 kV/cm (in the 500°C sample) to $\sim 52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 64 kV/cm, respectively. As the synthesis temperature further increased to 600°C, P_r and E_c increased significantly and reached the highest values of all samples, where $P_r \sim 65.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and E_c 103 kV/cm, respectively. The non-uniform variation of ferroelectric properties at 550°C can be explained as the inefficient exchange of Fe^{3+} ions by Ni^{2+} ions, thus forming the removed Ni_2O_3 phase.

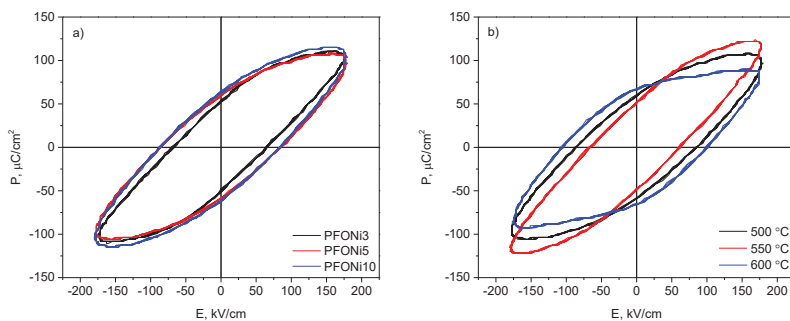


Fig. 4.2.3 The dependence of the polarization of nickel-doped PFO on the electric field with: a) different concentrations of nickel; b) different synthesis temperatures

In Fig. 4.2.4 (a), an increase in P_r from $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to $63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ was recorded when the corresponding E_c values increased from $15 \text{ kV}/\text{cm}$ to $90 \text{ kV}/\text{cm}$. As the synthesis temperature increases to 550°C (Fig. 4.2.4 b)) and the same cobalt concentrations are applied, a significant increase in ferroelectric parameters is observed. In this case, P_r increased from $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. E_c varied from $39 \text{ kV}/\text{cm}$ to $105 \text{ kV}/\text{cm}$. After reaching the maximum synthesis temperature of 600°C , the concentration dependence of P_r and E_c did not change and increased from $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to $67 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and from $54 \text{ kV}/\text{cm}$ to $94 \text{ kV}/\text{cm}$, respectively. The increase of P_r in all samples along with the cobalt content can be related to the difference in the sizes of transition metal ions: $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ and $R_{\text{Co}^{2+}} = 0.65 \text{ \AA}$, thus causing lattice distortions [78, 132]. The highest values of P_r and E_c are reached at the synthesis temperature of 550°C , which are $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $105 \text{ kV}/\text{cm}$, respectively.

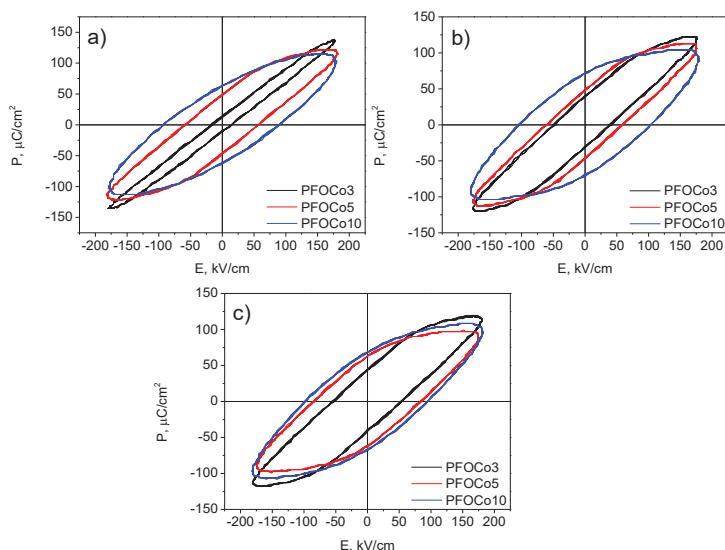


Fig. 4.2.4 Comparison of the influence of nickel content on the dependence of the polarization of PFO on the electric field, when the synthesis temperature is: a) 500°C ; b) 550°C ; c) 600°C

As seen in Fig. 4.2.5 a) the hysteresis loops, this comparison also shows a decrease in P_r and E_c values with increasing fusion temperature. P_r PFONb10 film at 500°C, 550°C, and 600°C decreased by 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 49 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 41 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. The E_c value was characterized by the same dynamics and varied by 92 kV/cm, 63 kV/cm and 45 kV/cm in the synthesized films at temperatures of 500°C, 550°C, and 600°C, respectively. In Fig. 4.2.5 b) P_r of 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 49 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ was achieved in PFONb3, PFONb5 and PFONb10 samples, respectively, when E_c values were 51 kV/cm, 66 kV/cm and 91 kV/cm. This is influenced by the replacement of smaller diameter Fe^{3+} ions ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.065 \text{ nm}$) by larger Nb^{5+} ions ($R_{\text{Nb}^{5+}} = 0.072 \text{ nm}$) (135), which leads to greater distortion of the crystal lattice.

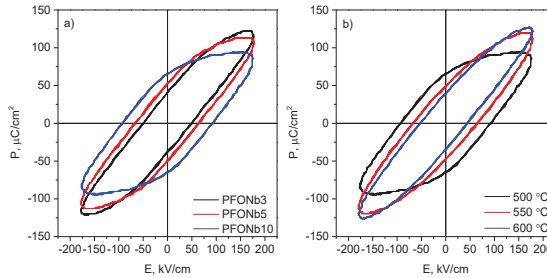


Fig. 4.2.5 Dependence of the polarization of niobium-doped PFO on the electric field at different: a) niobium concentrations; b) synthesis temperatures

4.3 Influence of Cr and synthesis temperature on PFO magnetic properties

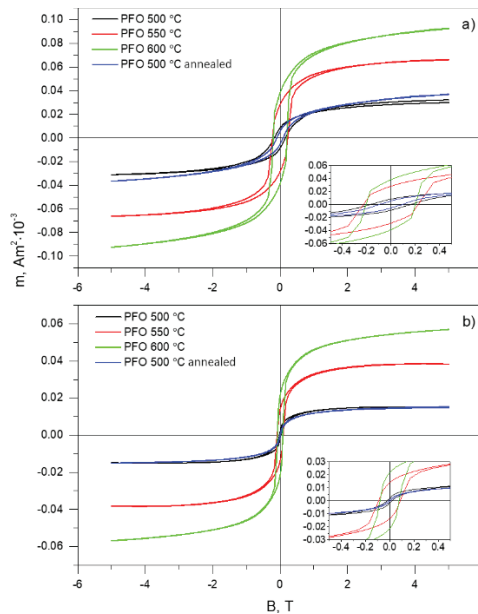


Fig. 4.3.1 Dependence of the magnetic moment of undoped PFO samples deposited at different temperatures on the external magnetic field: a) for an ambient temperature of 5 K; b) 300 K

In Fig. 4.3.1 b) measurements of magnetization dependence on +/- 5 T external magnetic field performed at room temperature for undoped PFO samples deposited in the temperature range of 500°C–600°C are presented. Fig. 4.3.1 (a) shows that the films deposited at a synthesis temperature of 500°C exhibit the lowest magnetic moment, which reaches $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$. As the synthesis temperature increases to 550°C and 600°C, higher values of the magnetic moment are recorded, reaching $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$ and $5.7 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$, respectively. This change may be related to the higher amount of Fe_2O_3 in the samples deposited at higher temperature, which is a weak ferromagnet at room temperature and above. The Coercive field value of the sample deposited at 500°C reaches 19 mT at room temperature. Fig. 4.3.1 (b) measurements of the same specimens at an ambient temperature of 300 K are presented. In this case, the sample deposited at 500°C reaches a coercive field value of 170 mT. The coercive field values of the samples formed at 550°C and 600°C reach 89 mT and 78 mT at 300 K ambient temperature and 220 mT and 210 mT at 5 K ambient temperature, respectively.

In Fig. 4.3.2 (a), isothermal magnetization measurements revealed that films with different chromium concentrations (at a synthesis temperature of 550°C) exhibit hysteresis loop type dependence. Remanent magnetization between PFOCr5 and PFOCr10 varies slightly and reaches values of $2.08 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ - $2.86 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$. The coercive field varies little between samples and reaches 3.1 - 8 mT. In Fig. 4.3.2 (b) the influence of chromium on the magnetic properties of PFO at 5 K ambient temperature is visualized. In this case, better magnetic properties were obtained, the saturation values of the magnetic moment increased accordingly with the chromium concentration and reached $7.5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, $8.8 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, $9.5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$. The recorded remanent magnetization also increased with chromium concentration and reached $2.2 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$, $2.6 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ and $3.2 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, respectively. Possibly, the magnetic properties are enhanced with the increase of Cr concentration when inserting a Cr^{3+} ion instead of Fe^{3+} changes the Fe-O-Fe bond angle due to a distorted lattice [18, 22].

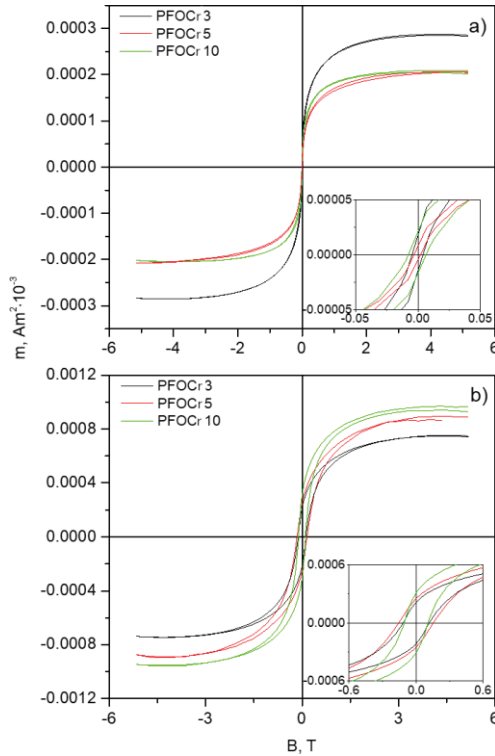


Fig. 4.3.2 Dependence of the chromium-doped PFO magnetic moment on the external magnetic field at ambient temperatures: a) 300 K; b) 5 K

In Fig. 4.3.3, temperature dependences of the magnetization of chromium-doped films during Field cooling - FC and Zero field cooling - ZFC are presented. The ZFC curve reaches its maximum value, which varies between $2 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ and $4 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, in the 22-40 K region, regardless of the chromium concentration. As can be seen, the bifurcation between the ZFC and FC curves occurs at slightly higher than room temperature ($>310 \text{ K}$) in all samples. The coercivity at 5 K correlates with the peak temperature of the ZFC susceptibility measurements of the films. The maximum value of the curves can be interpreted as the influence of the average blocking temperature of superparamagnetic nanocrystallites in the deposited films. The large temperature difference between the peak value and the bifurcation point in the ZFC-FC curves may indicate a wide size distribution of the aforementioned crystallites, where larger crystallites remain in the blocked state even at room temperature [121, 122].

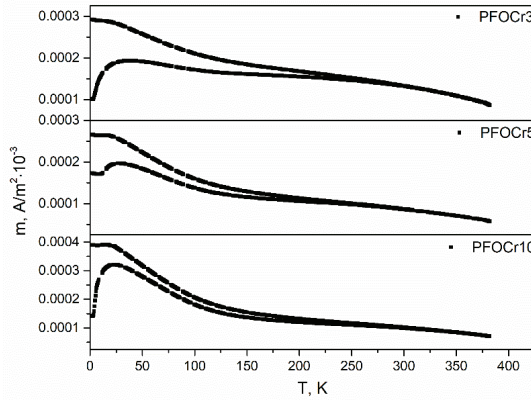


Fig. 4.3.3 ZFC-FC curves of chromium-doped PFO

When comparing undoped PFO with chromium-doped films, there are difficulties in determining the magnetic parameters, due to the formation of small crystallites mentioned earlier. In this case, the Neel temperature in the ~ 540 K interval could not be identified. In order to determine the magnetic orientation temperature, Curie-Weiss graphical analysis was applied for the high temperature range (Fig. 4.3.4 a)) and transverse susceptibility straightening (Fig. 4.3.4 b)). The magnetic orientation temperature was determined to be ~ 363 K. Based on the Neel temperature data, a possible candidate for magnetic orientation in chromium-doped PFO films is CrO_2 .

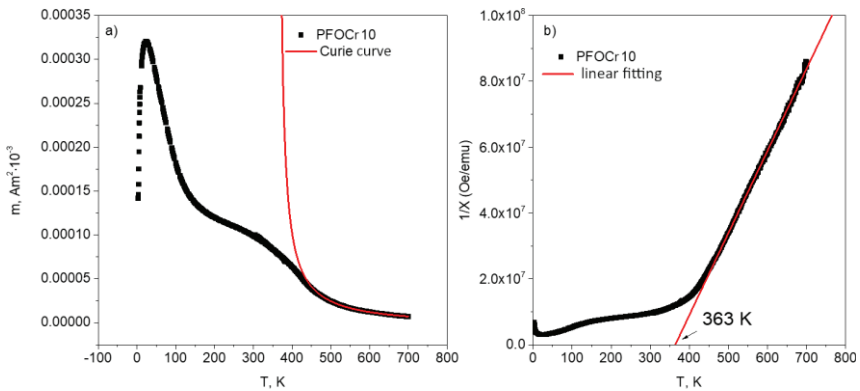


Fig. 4.3.4 (a) Curie-Weiss graphical analysis for the high temperature interval; (b) Transverse susceptibility straightening

CONCLUSIONS

1. Lead ferrite (PFO) films were synthesized by doping of chromium, nickel, cobalt, and niobium. The mass ratios of these dopants were selected as 3%, 5%, and 10% in the PFO thin films. The synthesis process was conducted in situ using reactive magnetron sputtering in an oxygen environment. The resulting films exhibited the formation of PFO phases, enabling comprehensive investigations of their structure, morphological, dielectric, and magnetic properties within the predetermined ranges of synthesis parameters.

2. During the analysis of X-ray diffraction (XRD) spectra, the presence of lead ferrite phases (220) was observed in all samples, appearing at approximately $32^\circ 2\theta$ angle. Monoclinic PFO phases were successfully obtained, with the intensity of these phases being influenced by both the synthesis temperature and the concentration of dopants. Specifically, an increase in synthesis temperature led to a decrease in the intensity of the PFO (220) phase peak in all samples, indicating the onset of lead evaporation. Conversely, more pronounced peaks were observed in the lower temperature range. The XRD spectra revealed a consistent trend across all samples, with the most intense PFO phase peaks observed at higher concentrations of dopants and lower synthesis temperatures (500–550°C).

3. The morphology study, employing scanning electron microscopy (SEM) images, revealed similar growth dynamics in all PFO thin films doped with Cr, Co, Ni, and Nb. The films exhibited a columnar structure, with densely packed columns that varied in size as the synthesis temperature increased. Notably, the largest columnar structures were observed at the highest temperature of 600°C. The coatings displayed a lack of significant defects, and the presence of rare structures was not detected. The duration of synthesis, spanning 1 hour, resulted in the formation of coatings ranging from 400 nm to 900 nm in thickness, depending on the synthesis temperature within the range of 500°C to 600°C.

4. The dielectric measurements conducted on the samples, comprising PFO coatings doped with Cr, Co, Ni, and Nb, demonstrated their ferroelectric properties. This was evident from the hysteresis loop dependence of the dielectric polarization on the external electric field. By manipulating both the synthesis temperature of the coatings within the range of 500–600°C and the concentration of the alloying element, the ferroelectric parameters, namely the residual polarization and coercive field, were modified. As the concentration of the dopants increased, the residual polarization (P_r) exhibited a corresponding increase. The PFOCr10 and PFOCo10 samples displayed the highest P_r values, reaching approximately $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, surpassing the values of all other samples. Moreover, the PFONi and PFONb coatings demonstrated notable P_r values of $63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively, also the highest within their respective sample groups. Compared to undoped PFO, the addition of Cr and Co dopants resulted in a remarkable 33% increase in the value of residual polarization. Furthermore, Ni and Nb doped PFO thin films exhibited a notable enhancement in P_r , with increases of 16% and 20%, respectively.

5. Dielectric loss tangent measurements conducted on PFOCr thin films revealed that the highest electrical energy losses were observed in the coating

synthesized at the highest temperature of 600°C. Conversely, when keeping the synthesis temperature constant at 550°C and varying the chromium concentration in the coating, the loss tangent did not exhibit significant variations which indicated optimal synthesis parameters. These temperature and dopant concentration values agree with other PFOCr measurements which indicated similar synthesis parameters.

6. The magnetization dependence on the external magnetic field was examined in PFOCr thin films, resulting in recorded values of $7.5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, $8.8 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, and $9.5 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ for PFOCr3, PFOCr5, and PFOCr10 films, respectively, at an ambient temperature of -268 °C. In comparison, undoped PFO thin films exhibited a remanent magnetization of $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$ at the same temperature. Both the PFOCr and undoped PFO thin films displayed a hysteresis loop magnetization dependence on the external magnetic field at both room temperature and lower ambient temperatures. This highlights the significant potential of these coatings as multiferroics, demonstrating ferroelectric, and ferromagnetic phenomena at room temperature.

LITERATŪROS SARAŠAS

1. HUANG, W., S. YANG ir X. LI Multiferroic heterostructures and tunneling junctions. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(4), 263-284. ISSN 2352-8478.
2. ROY, S. ir S. B. MAJUMDER Recent advances in multiferroic thin films and composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 538, 153-159. ISSN 0925-8388.
3. KHOMSKII, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 306(1), 1-8. ISSN 0304-8853.
4. SEKINE, Y., R. AKIYOSHI ir S. HAYAMI Recent advances in ferroelectric metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 469, 214663. ISSN 0010-8545.
5. KADOMTSEVA, A. M., Y. F. POPOV, A. P. PYATAKOV, G. P. VOROB'EV, A. K. ZVEZDIN, et al. Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail'. *Phase Transitions*, 2006, 79(12), 1019-1042. ISSN 0141-1594.
6. SINGH PAWAR, M., A. RAJ, A. KUMAR SINGH, V. TULI, A. ANSHUL, et al. Lead-free 'Ca' doped Bi_{0.80}La_{0.20}FeO₃ multiferroic material for solar cell applications. *Materials Today: Proceedings*, 2022. ISSN 2214-7853.
7. PATI, D. K., P. R. DAS, B. N. PARIDA ir R. PADHEE Multifunctional characterization of multiferroic [Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃]_{0.5} - [(Ca_{0.2}Sr_{0.8})TiO₃]_{0.5} for storage and photocatalytic applications. *Ceramics International*, 2022, 48(13), 19344-19357. ISSN 0272-8842.
8. AMIROV, A. Chapter 15 - Multiferroic, magnetic, and magnetoelectric nanomaterials for medical applications. Iš A.M. TISHIN ed. *Magnetic Materials and Technologies for Medical Applications*. Woodhead Publishing, 2022, pp. 469-484.
9. SHAH, J., K. C. VERMA, A. AGARWAL ir R. K. KOTNALA Novel application of multiferroic compound for green electricity generation fabricated as hydroelectric cell. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 239, 122068. ISSN 0254-0584.
10. RAHUL, M. T., S. K. CHACKO, K. VINODAN, B. RANEESH, A. PHILIP K, et al. Multiferroic and energy harvesting characteristics of P(VDF-TrFE)-CuFe₂O₄ flexible films. *Polymer*, 2022, 252, 124910. ISSN 0032-3861.
11. VOPSON, M. M. Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2015, 40(4), 223-250. ISSN 1040-8436.
12. ALKATHY, M. S., A. RAHMAN, F. L. ZABOTTO, F. P. MILTON, K. C. J. RAJU, et al. Room-temperature multiferroic behaviour in Co/Fe co-substituted layer-structured Aurivillius phase ceramics. *Ceramics International*, 2022, 48(20), 30041-30051. ISSN 0272-8842.
13. REN, X., Y. HAN, X. CHEN, Y. FU, F. WANG, et al. Room-temperature multiferroicity and magnetoelectric couplings in (Co_{0.75}Al_{0.25})₂(Fe_{0.75}Mg_{0.25})O₄ spinel films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 920, 165918. ISSN 0925-8388.
14. AIT TAMERD, M., B. ABRAIME, A. KADIRI, A. LAHMAR, M. EL MARSSI, et al. Prediction of magnetoelectric properties of defect BiFeO₃ thin films using Monte Carlo simulations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 539, 168402. ISSN 0304-8853.
15. HADERMANN, J., A. M. ABAKUMOV, I. V. NIKOLAEV, E. V. ANTIPOV ir G. VAN TENDELOO Local structure of perovskite-based "Pb₂Fe₂O₅". *Solid State Sciences*, 2008, 10(4), 382-389. ISSN 1293-2558.
16. WANG, M. ir G. TAN Multiferroic properties of Pb₂Fe₂O₅ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(3), 438-441. ISSN 0025-5408.
17. CHAUHAN, S., M. KUMAR, A. YOUSUF, P. RATHI, M. SAHNI, et al. Effect of Na/Co co-substituted on structural, magnetic, optical and photocatalytic properties of BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 263, 124402. ISSN 0254-0584.

18. SINHA, A. K., B. BHUSHAN, JAGANNATH, R. K. SHARMA, S. SEN, et al. Enhanced dielectric, magnetic and optical properties of Cr-doped BiFeO₃ multiferroic nanoparticles synthesized by sol-gel route. *Results in Physics*, 2019, 13, 102299. ISSN 2211-3797.
19. MAKHDOOM, A. R., M. J. AKHTAR, M. A. RAFIQ, M. SIDDIQUE, M. IQBAL, et al. Enhancement in the multiferroic properties of BiFeO₃ by charge compensated aliovalent substitution of Ba and Nb. *AIP Advances*, 2014, 4(3), 037113.
20. KUMAR, A., P. SHARMA, W. YANG, J. SHEN, D. VARSHNEY, et al. Effect of La and Ni substitution on structure, dielectric and ferroelectric properties of BiFeO₃ ceramics. *Ceramics International*, 2016, 42(13), 14805-14812. ISSN 0272-8842.
21. WAHBA, M. A., W. SHARMOUKH, S. M. YAKOUT ir M. S. KHALIL Fast and full spectrum sunlight photocatalysts: Fe/Co or Ni implanted multiferroic LaMnO₃. *Optical Materials*, 2022, 124, 111973. ISSN 0925-3467.
22. TEFERA KEBEDE, M., S. DEVI, V. DILLU ir S. CHAUHAN Effects of Sm and Cr co-doping on structural, magnetic, optical and photocatalytic properties of BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, 283, 115859. ISSN 0921-5107.
23. HOQUE, M. M., M. T. ISLAM, M. R. ISLAM ir M. A. ZUBAIR Effective bandgap tuning with non-trivial modulation in room temperature magnetic and electrical responses of low level Ba-Cr co-substituted BiFeO₃ nanoparticles. *Ceramics International*, 2022, 48(14), 19583-19596. ISSN 0272-8842.
24. KHAN, U., A. NAIRAN, M. IRFAN, S. NAZ, D. WU, et al. Magnetic properties of Ni/BiFeO₃ hybrid nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 912, 165133. ISSN 0925-8388.
25. SRAVANI, G. M., N. MURALI, B. CHANDRA SEKHAR, B. DHANALAKSHMI, D. PARAJULI, et al. Structural and electrical properties of Ca doped BiFeO₃ multiferroic nanomaterials prepared by sol-gel auto-combustion method. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022, 99(6), 100465. ISSN 0019-4522.
26. WANG, M., R. WANG, H. DAI, T. LI, Y. SUN, et al. A comparative study of the structure, defects, optical, dielectric, and magnetic properties of GdMnO₃ multiferroic ceramics synthesized by solid-state reaction and sol-gel methods. *Ceramics International*, 2022, 48(15), 21663-21671. ISSN 0272-8842.
27. GUMIEL, C. ir D. G. CALATAYUD Thin film processing of multiferroic BiFeO₃: From sophistication to simplicity. A review. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2021. ISSN 0366-3175.
28. SAHOO, A., M. DAS, P. MANDAL ir D. BHATTACHARYA Hydrothermal synthesis of Bi₂Fe₄O₉ nanochains and study of their multiferroic coupling. *Materials Letters*, 2021, 296, 129905. ISSN 0167-577X.
29. YAN, X., J. CHEN, Y. QI, J. CHENG ir Z. MENG Hydrothermal synthesis and characterization of multiferroic Bi_{1-x}La_xFeO₃ crystallites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(2), 265-269. ISSN 0955-2219.
30. LIU, Y.-T., S.-J. CHIU, H.-Y. LEE ir S.-Y. CHEN Preparation of a BiFeO₃/LaNiO₃ multiferroic oxide superlattice structure by RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(7), 1666-1672. ISSN 0257-8972.
31. STANKUS V. ir TAMULEVIČIUS S. 4. Aktyviųjų dielektrikų keramika. Iš *Funkcinė keramika*. Vitae Litera, 2007, 1-oji laida, pp. 168.
32. PALNEEDI, H., M. PEDDIGARI, A. UPADHYAY, J. P. B. SILVA, G.-T. HWANG, et al. 9 - Lead-based and lead-free ferroelectric ceramic capacitors for electrical energy storage. Iš D. MAURYA, A. PRAMANICK AND D. VIEHLAND eds. *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*. Woodhead Publishing, 2021, pp. 279-356.

33. HUANG, J., X. GAO, J. L. MACMANUS-DRISCOLL ir H. WANG. Chapter 2 - Ferroelectric thin films and nanostructures: current and future. Iš J. OUYANG ed. *Nanostructures in Ferroelectric Films for Energy Applications*. Elsevier, 2019, pp. 19-39.
34. DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, 1998, 61(9), 1267-1324. ISSN 0034-4885.
35. BEHERA, R. K., C.-W. LEE, D. LEE, A. N. MOROZOVSKA, S. B. SINNOTT, et al. Structure and energetics of 180° domain walls in PbTiO₃ by density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(17), 175902. ISSN 0953-8984.
36. SU, J. ir J. ZHANG Recent development on modification of synthesized barium titanate (BaTiO₃) and polymer/BaTiO₃ dielectric composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(3), 1957-1975. ISSN 1573-482X.
37. HAUSER, H., R. CHABICOVSKY ir K. RIEDLING. Chapter 8 - Thin magnetic films. Iš H. SINGH NALWA ed. *Handbook of Thin Films*. Burlington: Academic Press, 2002, pp. 375-437.
38. ADEYEYE, A. O. ir G. SHIMON. Chapter 1 - Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures. Iš R.E. CAMLEY, Z. CELINSKI AND R.L. STAMPS eds. *Handbook of Surface Science*. North-Holland, 2015, 5-oji laida, pp. 1-41.
39. KOTNALA, R. K. ir J. SHAH. Chapter 4 - Ferrite Materials: Nano to Spintronics Regime. Iš K.H.J. BUSCHOW ed. *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier, 2015, 23-oji laida, pp. 291-379.
40. DIONNE, G. F. Introductory Magnetism. Iš G.F. DIONNE ed. *Magnetic Oxides*. Boston, MA: Springer US, 2009, pp. 1-35.
41. PANIGRAHI, P., C. M. ARAUJO, T. HUSSEN ir R. AHUJA Crafting ferromagnetism in Mn-doped MgO surfaces with p-type defects. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, 15(3), 035008. ISSN 1468-6996.
42. WANG, K. F., J. M. LIU ir Z. F. REN Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, 2009, 58(4), 321-448. ISSN 0001-8732.
43. ZHOU, Z. ir N. X. SUN. 4 - Multiferroic nanostructures. Iš G. SRINIVASAN, S. PRIYA AND N.X. SUN eds. *Composite Magnetolectrics*. Woodhead Publishing, 2015, pp. 71-86.
44. WANG, Y., J. HU, Y. LIN ir C.-W. NAN Multiferroic magnetolectric composite nanostructures. *NPG Asia Materials*, 2010, 2(2), 61-68. ISSN 1884-4057.
45. IVANOV, S. Chapter 7 - Multiferroic complex metal oxides: Main features of preparation, structure, and properties. Iš T.P. DAS, B. SANYAL AND O. ERIKSSON eds. *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems*. Elsevier, 2012, 2-oji laida, pp. 163-238.
46. LIU, Y., X. TAN ir K. LI Mixed Conducting Ceramics for Catalytic Membrane Processing. *Catalysis Reviews*, 2006, 48(2), 145-198. ISSN 0161-4940.
47. BARBIER, A. 23 - Single and heterostructure multiferroic thin films. Iš B.D. STOJANOVIC ed. *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. Elsevier, 2018, pp. 487-514.
48. ACHARY, S. N., O. D. JAYAKUMAR ir A. K. TYAGI. 4 - Multiferroic Materials. Iš S. BANERJEE AND A.K. TYAGI eds. *Functional Materials*. London: Elsevier, 2012, pp. 155-191.
49. BURNS, S. R., O. PAULL, J. JURASZEK, V. NAGARAJAN ir D. SANDO The Experimentalist's Guide to the Cycloid, or Noncollinear Antiferromagnetism in Epitaxial BiFeO₃. *Advanced Materials*, 2020, 32(45), 2003711. ISSN 0935-9648.
50. PARK, J. G., M. D. LE, J. JEONG ir S. LEE Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃. *J Phys Condens Matter*, 2014, 26(43), 433202. ISSN 0953-8984.

51. GELLER, S. ir E. A. WOOD Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . *Acta Crystallographica*, 1956, 9(7), 563-568. ISSN 0365-110X.
52. LONE, I. H., J. ASLAM, N. R. E. RADWAN, A. H. BASHAL, A. F. A. AJLOUNI, et al. Multiferroic ABO_3 Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1), 142. ISSN 1556-276X.
53. VAN AKEN, B. B., T. T. M. PALSTRA, A. FILIPPETTI ir N. A. SPALDIN The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . *Nature Materials*, 2004, 3(3), 164-170. ISSN 1476-4660.
54. SPALDIN, N. A. ir R. RAMESH Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nature Materials*, 2019, 18(3), 203-212. ISSN 1476-4660.
55. SERRAO, C. R., J. R. SAHU ir A. GHOSH Charge-order driven multiferroic and magnetodielectric properties of rare earth manganates. *Bulletin of Materials Science*, 2010, 33(2), 169-178. ISSN 0973-7669.
56. VOPSON, M. M., Y. K. FETISOV, G. CARUNTU ir G. SRINIVASAN Measurement Techniques of the Magneto-Electric Coupling in Multiferroics. *Materials*, 2017, 10(8), 963. ISSN 1996-1944.
57. KLEEMANN, W. ir C. BINEK. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. Iš H. ZABEL AND M. FARLE eds. *Magnetic Nanostructures: Spin Dynamics and Spin Transport*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 163-187.
58. MANIPATRUNI, S., D. E. NIKONOV, C.-C. LIN, T. A. GOSAVI, H. LIU, et al. Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic. *Nature*, 2019, 565(7737), 35-42. ISSN 1476-4687.
59. GLASS, A. M., D. VON DER LINDE ir T. J. NEGRAN High-Voltage Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Process in LiNbO_3 . *Applied Physics Letters*, 1974, 25(4), 233-235.
60. ZHANG, G., H. WU, G. LI, Q. HUANG, C. YANG, et al. New high T_c multiferroics KBiFe_2O_5 with narrow band gap and promising photovoltaic effect. *Scientific Reports*, 2013, 3(1), 1265. ISSN 2045-2322.
61. NAIR, M., R. GUDURU, P. LIANG, J. HONG, V. SAGAR, et al. Externally controlled on-demand release of anti-HIV drug using magneto-electric nanoparticles as carriers. *Nature Communications*, 2013, 4(1), 1707. ISSN 2041-1723.
62. CHEN, X.-Z., J.-H. LIU, M. DONG, L. MÜLLER, G. CHATZIPIRPIRIDIS, et al. Magnetically driven piezoelectric soft microswimmers for neuron-like cell delivery and neuronal differentiation. *Materials Horizons*, 2019, 6(7), 1512-1516. ISSN 2051-6347.
63. CHEN, X.-Z., M. HOOP, N. SHAMSUDHIN, T. HUANG, B. ÖZKALE, et al. Hybrid Magnetoelectric Nanowires for Nanorobotic Applications: Fabrication, Magnetoelectric Coupling, and Magnetically Assisted In Vitro Targeted Drug Delivery. *Advanced Materials*, 2017, 29(8), 1605458. ISSN 0935-9648.
64. RIBEIRO, C., V. CORREIA, P. MARTINS, F. M. GAMA ir S. LANCEROS-MENDEZ Proving the suitability of magnetoelectric stimuli for tissue engineering applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 140, 430-436. ISSN 0927-7765.
65. ABAKUMOV, A. M., J. HADERMANN, S. BALS, I. V. NIKOLAEV, E. V. ANTIPOV, et al. Crystallographic Shear Structures as a Route to Anion-Deficient Perovskites. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(40), 6697-6700. ISSN 1433-7851.
66. BATUK, D., J. HADERMANN, A. ABAKUMOV, T. VRANKEN, A. HARDY, et al. Layered perovskite-like $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ structure as a parent matrix for the nucleation and growth of crystallographic shear planes. *Inorg Chem*, 2011, 50(11), 4978-4986. ISSN 0020-1669.

67. ABAKUMOV, A. M., J. HADERMANN, G. VAN TENDELOO ir E. V. ANTIPOV Chemistry and Structure of Anion-Deficient Perovskites with Translational Interfaces. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(6), 1807-1813. ISSN 0002-7820.
68. GIL, D. M., G. NIEVA, D. G. FRANCO, M. I. GÓMEZ ir R. E. CARBONIO Lead nitroprusside: A new precursor for the synthesis of the multiferroic $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, an anion-deficient perovskite. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 141(1), 355-361. ISSN 0254-0584.
69. GOODENOUGH, J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, 6(2), 287-297. ISSN 0022-3697.
70. KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, 10(2), 87-98. ISSN 0022-3697.
71. NIKOLAEV, I. V., H. D'HONDT, A. M. ABAKUMOV, J. HADERMANN, A. M. BALAGUROV, et al. Crystal structure, phase transition, and magnetic ordering in perovskitelike $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ solid solutions. *Physical Review B*, 2008, 78(2), 024426.
72. RADOJKOVIĆ, A., D. L. GOLIC, J. ĆIRKOVIĆ, Z. M. STANOJEVIĆ, D. PAJIĆ, et al. Tuning of BiFeO_3 multiferroic properties by light doping with Nb. *Ceramics International*, 2018, 44(14), 16739-16744. ISSN 0272-8842.
73. ZHANG, T.-F., X.-G. TANG, Q.-X. LIU, S.-G. LU, Y.-P. JIANG, et al. Oxygen-vacancy-related relaxation and conduction behavior in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics. *AIP Advances*, 2014, 4(10), 107141.
74. YAN, F., T. J. ZHU, M. O. LAI ir L. LU Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO_3 thin films. *Scripta Materialia*, 2010, 63(7), 780-783. ISSN 1359-6462.
75. WU, J., Z. FAN, D. XIAO, J. ZHU ir J. WANG Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science*, 2016, 84, 335-402. ISSN 0079-6425.
76. JUN, Y.-K., W.-T. MOON, C.-M. CHANG, H.-S. KIM, H. S. RYU, et al. Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO_3 ceramics. *Solid State Communications*, 2005, 135(1), 133-137. ISSN 0038-1098.
77. SINGH, S. K., K. SATO, K. MARUYAMA ir H. ISHIWARA Cr-Doping Effects to Electrical Properties of BiFeO_3 Thin Films Formed by Chemical Solution Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45(No. 41), L1087-L1089. ISSN 0021-4922.
78. MANSOUR, S. F., S. GODA ir S. I. EL-DEK Magnetization and Conductivity Improvement via Cr^{3+} Doping on La: BiFeO_3 Nanomultiferroic. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020, 33(3), 795-808. ISSN 1557-1947.
79. BASIRI, M. H., H. SHOKROLLAHI ir G. ISAPOUR Effects of La content on the magnetic, electric and structural properties of BiFeO_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 354, 184-189. ISSN 0304-8853.
80. REETU, A. AGARWAL, S. SANGHI, ASHIMA ir N. AHLAWAT Structural transformation and improved dielectric and magnetic properties in Ti-substituted $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ multiferroics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(16), 165001. ISSN 0022-3727.
81. KHAN, U., N. ADEELA, K. JAVED, S. RIAZ, H. ALI, et al. Influence of cobalt doping on structural and magnetic properties of BiFeO_3 nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(11), 429. ISSN 1572-896X.
82. CHAUDHARI, Y. A., C. M. MAHAJAN, P. P. JAGTAP ir S. T. BENDRE Structural, magnetic and dielectric properties of nano-crystalline Ni-doped BiFeO_3 ceramics formulated by self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Advanced Ceramics*, 2013, 2(2), 135-140. ISSN 2227-8508.

83. FARAG, K., I. KAMAL, M. GIRGIS, E. MELEEGI, E. DESOUKI, et al. Dielectric and Magnetic Properties of Nano-Structure BiFeO₃ Doped with Different Concentrations of Co Ions Prepared by Sol-Gel Method. *New Journal of Glass and Ceramics*, 2015, 5, 59-73.
84. BISWAL, M. R., J. NANDA, N. C. MISHRA, S. S. ACHARYA, D. K. MISHRA, et al. Magnetism in BiFe_{1-x}Ni_xO₃: studied through electron spin resonance spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(24), 20595-20602. ISSN 1573-482X.
85. SHARMA, N., A. K. MALL, R. GUPTA, A. GARG, A. K. SINGH, et al. Temperature dependent structural and electrical analysis of Cr-doped multiferroic GaFeO₃ ceramics. *Materials Research Express*, 2019, 6(11), 115704. ISSN 2053-1591.
86. DENG, X., Z. ZENG, R. GAO, Z. WANG, G. CHEN, et al. Study of structural, optical and enhanced multiferroic properties of Ni doped BFO thin films synthesized by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831, 154857. ISSN 0925-8388.
87. GU, J.-J., G.-L. ZHAO, F.-W. CHENG, J.-R. HAN, L.-H. LIU, et al. Magnetoelectric properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films with a TiO₂ barrier. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(23), 4400-4403. ISSN 0921-4526.
88. MILLON, C., C. MALHAIRE ir D. BARBIER Ti and TiO_x seeding influence on the orientation and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2004, 113(3), 376-381. ISSN 0924-4247.
89. WANG, Y. Z., R. R. LIU, J. QIAN, X. S. SUN, Y. J. HAN, et al. Reduced leakage current, enhanced ferroelectric and dielectric properties in Mn-doped BiFeO₃ thin film composited with TiO₂ layers. *Ceramics International*, 2019, 45(9), 12285-12289. ISSN 0272-8842.
90. OLAYINKA OLUWATOSIN, A., A. ESTHER TITILAYO, O. OLUSEYI PHILIP, A. STEPHEN ir U. ALBERT UCHENNA Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 2019, 6(2), 174-199. ISSN 2372-0484.
91. WANG, Y., W. CHEN, B. WANG ir Y. ZHENG Ultrathin Ferroelectric Films: Growth, Characterization, Physics and Applications. *Materials*, 2014, 7(9), 6377-6485. ISSN 1996-1944.
92. ADACHI, H. ir K. WASA. 1 - Thin Films and Nanomaterials. Iš K. WASA, I. KANNO AND H. KOTERA eds. *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*. Oxford: William Andrew Publishing, 2012, pp. 3-39.
93. OURA, K., M. KATAYAMA, A. V. ZOTOV, V. G. LIFSHITS ir A. A. SARANIN. Growth of Thin Films. Iš K. OURA, M. KATAYAMA, A.V. ZOTOV, V.G. LIFSHITS AND A.A. SARANIN eds. *Surface Science: An Introduction*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 357-387.
94. SABET, H., H. B. BHANDARI, H. KUDROLLI ir V. V. NAGARKAR Fabrication of X-ray/Gamma-ray Detector by Growth of Microcolumnar CSI:Tl onto Silicon Photomultipliers. *Physics Procedia*, 2012, 37, 1523-1530. ISSN 1875-3892.
95. CARTWRIGHT, J. H. E., B. ESCRIBANO, O. PIRO, C. I. SAINZ-DIAZ, P. A. SÁNCHEZ, et al. Ice Film Morphologies and the Structure Zone Model. *AIP Conference Proceedings*, 2008, 982(1), 696-701.
96. BRAUN, M. Magnetron Sputtering Technique. Iš A.Y.C. NEE ed. *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. London: Springer London, 2015, pp. 2929-2957.
97. DUDONIS, J. Fizikinio nusodinimo iš garų fazės vakuume technika ir technologija. Iš *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos*. Šiauliai: Šiaulių universiteto leidykla, 2007, 1-oji laida, pp. 226.
98. LAWLER, J. E. ir D. A. DOUGHTY. The Measurement and Analysis of Electric Fields in Glow Discharge Plasmas. Iš B. BEDERSON AND H. WALTHER eds. *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Academic Press, 1994, 34-oji laida, pp. 171-206.

99. BISHOP, C. A. Chapter 14 - The DC Glow Discharge or Plasma. Iš C.A. BISHOP ed. *Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils (Third Edition)*. Boston: William Andrew Publishing, 2015, pp. 277-287.
100. BEKLEŠOVAS, B., V. STANKUS, J. LINK ir R. STERN Structural, ferroelectric and magnetic properties of lead ferrite ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) thin films synthesized by reactive magnetron deposition. *Thin Solid Films*, 2020, 708, 138124. ISSN 0040-6090.
101. BAE, S. R., D. Y. HEO ir S. Y. KIM Recent progress of perovskite devices fabricated using thermal evaporation method: Perspective and outlook. *Materials Today Advances*, 2022, 14, 100232. ISSN 2590-0498.
102. MATTOX, D. M. Chapter 5 - Thermal Evaporation and Deposition in Vacuum. Iš D.M. MATTOX ed. *The Foundations of Vacuum Coating Technology (Second Edition)*. William Andrew Publishing, 2018, pp. 151-184.
103. INKSON, B. J. 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Iš G. HÜBSCHEN, I. ALTPETER, R. TSCHUNCKY AND H.-G. HERRMANN eds. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Woodhead Publishing, 2016, pp. 17-43.
104. VANGINDERTAEL, J., R. CAMACHO, W. SEMPELS, H. MIZUNO, P. DEDECKER, et al. An introduction to optical super-resolution microscopy for the adventurous biologist. *Methods and Applications in Fluorescence*, 2018, 6.
105. AKHTAR, K., S. A. KHAN, S. B. KHAN ir A. M. ASIRI. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. Iš S.K. SHARMA ed. *Handbook of Materials Characterization*. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 113-145.
106. SUN, W. Principles of Atomic Force Microscopy. Iš J. CAI ed. *Atomic Force Microscopy in Molecular and Cell Biology*. Singapore: Springer Singapore, 2018, pp. 1-28.
107. TAMULEVIČIUS S. ir ANDRULEVIČIUS M. Atominių jėgų mikroskopo konstrukcija. Iš *Medžiagų analizės metodai*. Kaunas: Vitae Litera, 2007, 1-oji laida, pp. 168.
108. PECHERSKAYA, E. A. The use of the Sawyer-Tower method and its modifications to measure the electrical parameters of ferroelectric materials. *Measurement Techniques*, 2007, 50(10), 1101-1107. ISSN 1573-8906.
109. ZHU, H., T. MIYASHITA ir M. MITSUISHI Energy storage behaviors in ferroelectric capacitors fabricated with sub-50 nm poly(vinylidene fluoride) Langmuir–Blodgett nanofilms. *Polymer Journal*, 2019, 51(8), 795-801. ISSN 1349-0540.
110. KOBAYASHI, K. ir M. D. FULLER. Vibration Magnetometer. Iš D.W. COLLINSON, K.M. CREER AND S.K. RUNCORN eds. *Developments in Solid Earth Geophysics*. Elsevier, 2013, 3-oji laida, pp. 450-456.
111. BARANI, K., S. M. J. KOLEINI ir B. REZAEI Magnetic properties of an iron ore sample after microwave heating. *Separation and Purification Technology*, 2011, 76(3), 331-336. ISSN 1383-5866.
112. STANJEK, H. ir W. HÄUSLER Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*, 2004, 154(1), 107-119. ISSN 1572-9540.
113. TAMULEVIČIUS S., ANDRULEVIČIUS M. Rentgeno spindulių difrakcija. Iš *Medžiagų analizės metodai*. Kaunas: Vitae Litera, 2007, 1-oji laida, pp. 168.
114. DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. ir L. OSETE-CORTINA Another beauty of analytical chemistry: chemical analysis of inorganic pigments of art and archaeological objects. *ChemTexts*, 2016, 2(3), 14. ISSN 2199-3793.
115. SONE, B. T., E. MANIKANDAN, A. GURIB-FAKIM ir M. MAAZA Single-phase α - Cr_2O_3 nanoparticles' green synthesis using *Callistemon viminalis*' red flower extract. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2016, 9(2), 85-90. ISSN 1751-8253.

116. GUO, B., H. DENG, X. ZHAI, W. ZHOU, X. MENG, et al. Cr doping-induced structural phase transition, optical tuning and magnetic enhancement in BiFeO₃ thin films. *Materials Letters*, 2017, 186, 198-201. ISSN 0167-577X.
117. DENG, H., H. DENG, P. YANG ir J. CHU Effect of Cr doping on the structure, optical and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃ thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 23(6), 1215-1218. ISSN 1573-482X.
118. PUHAN, A., B. BHUSHAN, V. KUMAR, H. S. PANDA, A. PRIYAM, et al. Tailoring the structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ multiferroic nanoparticles by Ba, Cr co-doping. *Materials Science and Engineering: B*, 2019, 241, 48-54. ISSN 0921-5107.
119. CHANG, F., N. ZHANG, F. YANG, S. WANG ir G. SONG Effect of Cr substitution on the structure and electrical properties of BiFeO₃ ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(24), 7799. ISSN 0022-3727.
120. RAZAD, P. M., K. SARAVANAKUMAR, V. GANESAN, V. R. REDDY, R. J. CHOUDHARY, et al. Ferromagnetic ordering in nickel doped BiFeO₃ nanostructured thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(20), 18306-18314. ISSN 1573-482X.
121. WANG, Y.-H. ir X. QI The Effects of Nickel Substitution on Bismuth Ferrite. *Procedia Engineering*, 2012, 36, 455-461. ISSN 1877-7058.
122. SARKAR, K., S. MUKHERJEE ir S. MUKHERJEE Structural, electrical and magnetic behaviour of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route. *Processing and Application of Ceramics*, 2015, 9, 53-60.
123. SALES, J. N. B., R. T. DA SILVA, L. R. S. LARA, S. L. L. M. RAMOS, J. S. SOARES, et al. Structural, optical, and magnetic evaluation of Co-, Ni-, and Mn-modified multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Ceramics International*, 2021, 47(17), 24564-24573. ISSN 0272-8842.
124. SAHNI, M., S. KUMAR, S. CHAUHAN, M. SINGH, S. PANDIT, et al. Structural, optical and photocatalytic properties of Ni doped BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 49, 3015-3021. ISSN 2214-7853.
125. WANG, X. L., H. GE, Q. L. YE, P. SI ir H. J. CHEN Weak Ferromagnetism and Exchange Bias in Antiferromagnetic Cobalt Oxide Nanoparticles. *Journal of Magnetism*, 2018.
126. BAI, L., M. SUN, W. MA, J. YANG, J. ZHANG, et al. Enhanced Magnetic Properties of Co-Doped BiFeO(3) Thin Films via Structural Progression. *Nanomaterials (Basel)*, 2020, 10(9). ISSN 2079-4991.
127. SINHA, A. K., B. BHUSHAN, JAGANNATH, N. GUPTA, S. SEN, et al. Effect of cobalt-doping on dielectric, magnetic and optical properties of BiFeO₃ nanocrystals synthesized by sol – gel technique. *Solid State Sciences*, 2020, 102, 106168. ISSN 1293-2558.
128. YOU, S. ir B. ZHANG Enhanced magnetic properties of cobalt-doped bismuth ferrite nanofibers. *Materials Research Express*, 2020, 7(4), 046102. ISSN 2053-1591.
129. ZHANG, M., H.-J. YANG, Y. LI, W.-Q. CAO, X.-Y. FANG, et al. Cobalt doping of bismuth ferrite for matched dielectric and magnetic loss. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(21), 212902.
130. LIU, J., D. XUE ir K. LI Single-crystalline nanoporous Nb₂O₅ nanotubes. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1), 138. ISSN 1556-276X.
131. KUMAR, S., F. AHMED, N. AHMAD, N. M. SHAALAN, R. KUMAR, et al. Role of Cr Doping on the Structure, Electronic Structure, and Electrochemical Properties of BiFeO(3) Nanoparticles. *Materials (Basel)*, 2022, 15(12). ISSN 1996-1944.
132. DONG, G., G. TAN, W. LIU, A. XIA ir H. REN Crystal structure and highly enhanced ferroelectric properties of (Tb, Cr) co-doped BiFeO₃ thin films fabricated by a sol–gel method. *Ceramics International*, 2014, 40(1, B dalis), 1919-1925. ISSN 0272-8842.

133. GUO, R., L. YOU, M. MOTAPOTHULA, Z. ZHANG, M. B. H. BREESE, et al. Influence of target composition and deposition temperature on the domain structure of BiFeO₃ thin films. *AIP Advances*, 2012, 2(4), 042104.
134. DEEPAK SHARMA, A. ir H. BASANTAKUMAR SHARMA Influence of sintering temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline bismuth ferrite thin films via sol-gel processing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2022, 1219(1), 012052. ISSN 1757-8981.
135. SINGH, V. R., A. DIXIT, A. GARG ir D. AGRAWAL Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Chemical Solution Processed Multiferroic BiFeO₃ Thin Films. *Applied Physics A*, 2008, 90, 197-202.
136. SHARMA, S., S. PADMANAPAN, O. PANDEY ir P. SHARMA Grain size distribution dependent magnetic and ferroelectric properties in sol-gel driven BiFeO₃ thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27.
137. DENG, X., Z. ZENG, R. XU, X. QIN, X. LI, et al. Effect of annealing atmosphere on structural and multiferroic properties of BiFeO₃ thin film prepared by RF magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30.
138. DAO VIET, T., O. LE THI MAI, K. NGUYEN CAO, H. NGUYEN MANH, B. DO DANH, et al. Structural, magnetic and electric properties of Nd and Ni co-doped BiFeO₃ materials. *AIMS Materials Science*, 2017, 4(4), 982-990. ISSN 2372-0484.
139. NADEEM, M., W. KHAN, S. KHAN, M. SHOEB, S. HUSAIN, et al. Significant enhancement in photocatalytic performance of Ni doped BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Research Express*, 2018, 5.
140. BARRANCO, A., A. BORRAS, A. R. GONZALEZ-ELIPE ir A. PALMERO Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Progress in Materials Science*, 2016, 76, 59-153. ISSN 0079-6425.
141. BAIRAGI, S., K. JÄRREND AHL, F. ERIKSSON, L. HULTMAN, J. BIRCH, et al. Glancing Angle Deposition and Growth Mechanism of Inclined AlN Nanostructures Using Reactive Magnetron Sputtering. *Coatings*, 2020, 10(8), 768. ISSN 2079-6412.
142. KAISER, N. Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied Optics*, 2002, 41(16), 3053-3060.
143. CHINCHAY-ESPINO, H. A., G. M. MONTES-ALBINO, C. M. MORALES-CRUZ, S. E. DOBBERTIN-SANCHEZ ir S. ROJAS-FLORES Effect of Cobalt Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Powders. *Crystals*, 2022, 12(8), 1058. ISSN 2073-4352.
144. ROY, A. K., A. SINGH, K. KUMARI, K. PRASAD ir A. PRASAD Electrical conduction in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃-PVDF 0-3 composites by impedance spectroscopy. *IOSR-Journal of Applied Physics*, 2013, 3, 47.
145. XIAN, H., L. TANG, Z. MAO, J. ZHANG ir X. CHEN Synergistic effects of Ca²⁺ and high-valence Nb⁵⁺ co-doping on the structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32.
146. KUMAR, S., F. AHMED, N. AHMAD, N. M. SHAALAN, R. KUMAR, et al. Role of Cr Doping on the Structure, Electronic Structure, and Electrochemical Properties of BiFeO₃ Nanoparticles. *Materials*, 2022, 15(12). ISSN 1996-1944.
147. RAJPUT, S. S., R. KATOCH, K. K. SAHOO, G. N. SHARMA, S. K. SINGH, et al. Enhanced electrical insulation and ferroelectricity in La and Ni co-doped BiFeO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 621, 339-344. ISSN 0925-8388.
148. COONDOO, I., N. PANWAR, A. TOMAR, I. BDIKIN, A. L. KHOLKIN, et al. Improved magnetic and piezoresponse behavior of cobalt substituted BiFeO₃ thin film. *Thin Solid Films*, 2012, 520(21), 6493-6498. ISSN 0040-6090.

149. TROYANCHUK, I. O., N. V. TERESHKO, D. V. KARPINSKY, A. L. KHOLKIN, M. KOPCEWICZ, et al. Enhanced piezoelectric and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(11), 114102. ISSN 0021-8979.
150. XU, D., W. ZHAO, W. CAO, W. LI ir W. FEI Electrical properties of Li and Nb modified BiFeO_3 ceramics with reduced leakage current. *Ceramics International*, 2021, 47(3), 4217-4225. ISSN 0272-8842.
151. GRENIER, J. C., M. POUCHARD ir P. HAGENMULLER. *Rev. Chim. Miner.*, 1977, 14, 515-522.
152. CHEN, Q. ir Z. J. ZHANG Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe_2O_4 spinel ferrite nanocrystallites. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(21), 3156-3158.
153. RONDINONE, A. J., A. C. S. SAMIA ir Z. J. ZHANG Superparamagnetic Relaxation and Magnetic Anisotropy Energy Distribution in CoFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(33), 6876-6880. ISSN 1520-6106.
154. ZHANG, W. S., E. BRÜCK, Z. D. ZHANG, O. TEGUS, W. F. LI, et al. Structure and magnetic properties of Cr nanoparticles and Cr_2O_3 nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 358(1), 332-338. ISSN 0921-4526.
155. TSUNODA, Y., H. NAKANO ir S. MATSUO Antiferromagnetism of Cr fine particles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, 5(3), L29-L34. ISSN 0953-8984.
156. FONER, S. High-Field Antiferromagnetic Resonance in Cr_2O_3 . *Physical Review*, 1963, 130(1), 183-197.
157. HUANG, S., X. WU, J. NIU ir S. QIN Structural, magnetic and electronic properties of CrO_2 at multimegabar pressures. *RSC Advances*, 2018, 8(43), 24561-24570.
158. SCHWARZ, K. CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1986, 16(9), L211-L215. ISSN 0305-4608.
159. BIAŁEK, M., J. ZHANG, H. YU ir J.-P. ANSERMET Antiferromagnetic resonance in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ up to its Néel temperature. *Applied Physics Letters*, 2022, 121(3), 032401.

CURRICULUM VITAE

Asmeninė informacija:

Benas Beklešovas

Gimimo data: 1992-08-23

Tel. +370 673 579 76

El. paštas: benas.beklesovas@ktu.edu

Adresas: Pilėnų g. 56-2 Miriniškiai, Kauno r.

Išsilavinimas:

- 2011–2015 m. Medžiagos ir nanotechnologijos, bakalauro studijos (Kauno technologijos universitetas).
- 2015–2017 m. Medžiagų mokslas, magistro studijos (Kauno technologijos universitetas).
- 2017–Dabar Medžiagų inžinerija (Dangų ir paviršių technologija, T08-T155), doktorantūros studijos (Kauno technologijos universitetas).

Darbo patirtis:

- 2015–2017 m. Inžinierius (UAB „Sertika“).
- 2017–2022 m. Laboratorijos padalinio vadovas (UAB „Sertika“)
- Nuo 2022 m. Reguliacinių reikalų specialistas (UAB „Inovatyvi medicina“)

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Disertacijos tyrimų rezultatai buvo publikuoti Web of Science duomenų bazėje indeksuotuose leidiniuose su cituojamumo rodikliu (JCR SCIE):

1. [D1] Beklešovas, Benas; Iljinas, Aleksandras; Stankus, Vytautas; Čyviienė, Jurgita; Andrulevičius, Mindaugas; Ivanov, Maksim; Banys, Jūras. Structural, morphologic, and ferroelectric properties of PZT films deposited through layer-by-layer reactive DC magnetron sputtering // *Coatings*. 2022, vol. 12, iss. 6, art. no. 717, p. 1-10.

2. [D2] Beklešovas, Benas; Stankus, Vytautas; Link, Joosep; Stern, Raivo. Structural, ferroelectric and magnetic properties of lead ferrite (Pb₂Fe₂O₅) thin films synthesized by reactive magnetron deposition // *Thin solid films*. Amsterdam : Elsevier. 2020, vol. 708, art. no. 138124, p. 1-7.

Straipsniai kituose recenzuojamuose leidiniuose:

1. Beklešovas, B.; Stankus, V. Ferroelectric properties of cobalt doped lead ferrite thin films synthesized by reactive magnetron sputtering // *CYSENI 2021: 17th international conference of young scientists on energy and natural sciences issues*, 24-28 May, Kaunas, Lithuania. Kaunas : Lithuanian Energy Institute. 2021, p. 698-704.

2. Beklešovas, Benas; Stankus, Vytautas. Lead ferrite synthesis by reactive magnetron sputtering and analysis // *CYSENI 2018 : 15th international conference of young scientists on energy issues*, 23-25 May 2018, Kaunas, Lithuania. Kaunas : Lithuanian Energy Institute. 2018, p. 457-463.

Disertacijos rezultatai aprobuoti 4 tarptautinėse ir 2 nacionalinėse konferencijose:

1. Beklešovas, Benas; Stankus, Vytautas. Formation of cobalt doped lead ferrite (Pb₂Fe₂O₅) thin films by reactive magnetron sputtering and investigation // 18th international conference on thin films & 18th joint vacuum conference, ICTF-JVC 2020, 22–26 November 2020, Budapest, Hungary.

2. Beklešovas, Benas; Stankus, Vytautas. Cobalt doped lead ferrite synthesis by reactive magnetron sputtering and investigation of ferroelectric and structural properties // 22nd international conference - school, 24-28 August 2020, Palanga, Lithuania.

3. Beklešovas, Benas; Stankus, Vytautas. Chromu legiruočių švino ferito plonasluoksnių dangų formavimas reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu bei tyrimas = Formation of chrome doped lead ferrite thin films by reactive magnetron sputtering and investigation // 43-ioji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2019 m. spalio 3-5 d., Kaunas.

4. Beklešovas, Benas; Stankus, Vytautas. Investigation of chrome doped lead ferrite thin films synthesized by reactive magnetron sputtering : poster // 21st international conference - school, 19-23 August 2019, Palanga, Lithuania.

5. Beklešovas, B.; Stankus, V. Lead ferrite doped chrome thin films synthesis by reactive magnetron sputtering and investigation // *Inter-Academia 2018: 17th*

international conference on global research and education, September 24-27, 2018
Kaunas, Lithuania.

6. Beklešovas, Benas; Stankus, Vytautas. Multiferoiko švino ferito sintezė reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu ir tyrimas = Investigation and synthesis of multiferroic lead ferrite by reactive magnetron sputtering // 42-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2017 m. spalio 4-6 d., Vilnius.

PADĖKA

Norėčiau padėkoti vadovui doc. dr. Vytautui Stankui už pagalbą vykdant tyrimus, rengiant publikacijas ir disertaciją. Esu dėkingas dr. Aleksandrui Iljinui bei Viliui Dovydaičiui už pagalbą ir patarimus dirbant su magnetroninio dulkinimo sistema, dr. Liutaurui Marcinauskui už pagalbą bei patarimus organizuojant išvykas į tarptautines konferencijas. Taip pat noriu padėkoti dr. Brigitai Abakevičienei už pagalbą bei konsultacijas atliekant tyrimus, dr. Giedriui Laukaičiui už pagalbą bei koordinavimą įsigyjant šiame tyrime naudojamus kertines medžiagas. Nuoširdžiai dėkoju visiems Fizikos katedros dėstytojams ir kolektyvui už visokeriopą pagalbą.

UDK 537.226+537.622.4+539.231](043.3)

SL 344. 2023-07-17, 17 leidyb. apsk. I. Tiražas 14 egz. Užsakymas 120.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

