



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

Julius Kulvinskas

**BISMUTO TITANATO, LEGIRUOTO CIRKONIU,
FEROELEKTRINIŲ SLUOKSNIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Doc. dr. Vytautas Stankus

KAUNAS, 2017

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

**BISMUTO TITANATO, LEGIRUOTO CIRKONIŲ,
FEROELEKTRINIŲ SLUOKSNIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (kodas 621J50005)

Vadovas

Doc. dr. Vytautas Stankus

Recenzentas

Doc. dr. Ramūnas Naujokaitis

Projektą atliko

Julius Kulvinskas

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

(Fakultetas)

Julius Kulvinskas

(Studento vardas, pavardė)

Medžiagų mokslas, 621J50005

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, feroelektrinių sluoksnių sintezė ir tyrimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m. birželio mėn. 01 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Juliaus Kulvinsko**, baigiamasis projektas tema „Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, feroelektrinių sluoksnių sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

1. IŽANGA.....	13
2. LITERATŪROS APŽVALGA	15
2.1. Funkcinė keramika	15
2.1.1. Feroelektrikai	15
2.1.2. Feroelektrinis reiškinytis	17
2.1.3. Histerezės kilpos priklausomybė nuo dažnio	18
2.2. Nuotėkio srovė.....	19
2.3. Degradavimo mechanizmai	20
2.4. Feroelektriniai atminties elementai	21
2.5. Bismuto titanatas	22
2.5.1. Kristalografija.....	23
2.5.2. Morfologija.....	26
2.5.3. Feroelektrinės savybės	31
2.6. Cirkonio įtaka	33
2.7. Plonasluoksnių dangų formavimas	37
3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI	40
3.1. Vakuuminė nusodinimo sistema.....	40
3.2. Bismuto titanato stechiometrija	42
3.3. Dangų nusodinimo eiga	43
3.4. Dangų storio matavimas mikroiinterferometru	44
3.5. Rentgeno spindulių difrakcija (XRD).....	46
3.6. Atominių jėgų mikroskopija (AJM)	48
3.7. Histerezės kilpų matavimas oscilografu	50
3.8. Voltamperinės charakteristikos tyrimo įranga.....	53
4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	54
4.1. Kristalografinės struktūros tyrimas	54
4.2. Paviršiaus morfologijos tyrimas	56

4.3. Feroelektrinės savybės.....	57
4.4. Voltamperinė charakteristika.....	60
4.5. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros	61
5. IŠVADOS.....	63
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	64

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

2.1 pav. Kietųjų dielektrikų klasifikacija [7].....	16
2.2 pav. Feroelektrinių domenų orientavimo mechanizmas: a) pradinė būseną; b) silpname elektriniame lauke; c) stipriame elektriniame lauke; d) panaikinus elektrinį lauką [7]	17
2.3 pav. Feroelektriko poliarizacijos P priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio E [7]	18
2.4 pav. Cu/P(VDF-TrFE)/Cu histerezės kilpų formos kitimas nuo dažnio [13]	19
2.5 pav. Histerezės kilpų degradacija pasireiškianti dėl: a) nuovargio; b) įspaudo; c) senėjimas [15]	20
2.6 pav. Perovskito struktūros kristalo poliškumas ir jį atitinkanti atminties elemento loginė vertė: a) „1“; b) „0“	22
2.7 pav. Bismuto titanato ($Bi_4Ti_3O_{12}$) struktūros: a) kristalinė struktūra; b) gardelės struktūra [23]	23
2.8 pav. Bismuto titanato dangų, nusodintų aukšto dažnio magnetroniniu metodu, XRD spektrai po atkaitinimo 600 °C: a) 30 min ore; b) 30 min deguonyje; c) 120 min ore; d) 120 min deguonyje [3].....	24
2.9 pav. Bismuto titanato dangų, atkaitintų <i>in-situ</i> , XRD spektrai. $Bi_xTi_yO_z$ fazės: $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT), $Bi_{12}TiO_{20}$ (Bi12) ir $Bi_2Ti_2O_7$ (Bi7) [3]	25
2.10 pav. Bismuto titanato dangų, gautų zolis-gelis metodu, XRD spektrai [24].....	26
2.11 pav. Bismuto titanato dangų, nusodintų aukšto dažnio magnetroniniu metodu, paviršių morfologija: a) atkaitinant be Bi_2O_3 miltelių; b) atkaitinant su Bi_2O_3 milteliais [25].....	27
2.12 pav. Bismuto titanato plonų sluoksnių, gautų zolis-gelis metodu, SEM nuotraukos. Atkaitinimo temperatūra: a) 550 °C; b) 600 °C; c) 650 °C [24]	29
2.13 pav. Bismuto titanato dangų AJM nuotraukos: a) neatkaitinta danga; b) danga atkaitinta deguonyje; c) danga atkaitinta sauso oro aplinkoje [26].....	30
2.14 pav. Bismuto titanato, suformuoto atominiu nusodinimu iš garų fazės, AJM nuotrauka [28]	31
2.15 pav. Zolis-gelis metodu suformuotų bismuto titanato dangų AJM nuotraukos [29]	31
2.16 pav. Bismuto titanato, gauto iš cheminio tirpalo, histerezės kilpa [30]	32
2.17 pav. Bismuto titanato dangų, nusodintų aukšto dažnio magnetroniniu metodu, histerezės kilpos [25]	33
2.18 pav. Bismuto titanato (BTO) ir cirkoniu legiruočių bismuto titanato (BZTO) dangų XRD spektrai [32].....	34

2.19 pav. Bismuto titanato (BTO) ir cirkoniu legiruotų bismuto titanato (BZTO) dangų elektrinės savybės: a) histerezės kilpos; b) liktinės poliarizacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio [32]	35
2.20 pav. Bismuto titanato dangos nuovargio tyrimas: a) poliarizacijos priklausomybė nuo perjungimo ciklų skaičiaus; b) histerezės kilpos prieš ir po perjungimo ciklų [32]	36
2.21 pav. Cirkoniu legiruotos bismuto titanato dangos nuovargio tyrimas: a) poliarizacijos priklausomybė nuo perjungimo ciklų skaičiaus; b) histerezės kilpos prieš ir po perjungimo ciklų [32]	36
3.1 pav. Vakuuminio įrenginio <i>ИОИ-1В</i> principinė schema: 1 – vakuumo kamera; 2 – difuzinis siurblys БН-3; 3 – sklendžių mechanizmas; 4 – mechaninis siurblys БН-7Г; 5 – dujų tiekimo sistema; 6 – sklendžių sistema (I, II, III, IV, V) [38]	40
3.2 pav. Elektronų judėjimo elektriniame ir magnetiniame laukuose trajektorija (cikloidė) [36]	41
3.3 pav. Magnetroninio išlydžio schema: 1 – katodas – taikiny; 2 ir 3 – antrinių elektronų judėjimo trajektorijos; 4 – plazmos sritis; 5 – sąlyginis anodas; 6 – anodas; 7 – dėl dulkelėjimo išmuštas taikinio atomas; 8 – antrinių elektronų jonizuotas dujų atomas (jonas) [36]	41
3.4 pav. Bismuto, titano ir cirkonio oksidų dangų nusodinimo greičių v priklausomybės nuo magnetrono išlydžio srovės I	43
3.5 pav. Interferometro optinė schema: 1 – kaitrinė lemputė; 2 – kolektorius; 3 – šviesos filtras; 4 – objektyvas; 5 – šviesą į du spindulius skaidanti plokštelė (puskaidris veidrodis); 6 – kompensatorius; 7 – objektyvas; 8 – objektyvas; 9 – etaloninis veidrodis; 10 – objektyvas; 11 – veidrodis; 12 – okuliaras; 14 – veidrodis; 15 – fotoplokštelė; 16 – apertūrinė diafragma; 17 – lauko diafragma [38]	45
3.6 pav. Laiptelio mikroiinterferogramos scheminis vaizdas [38]	45
3.7 pav. Scheminis krintančių (1 ir 2) ir atsispindėjusių (1' ir 2') spindulių atvaizdavimas [43].	46
3.8 pav. Scheminis rentgeno difraktometro brėžinys [43]	48
3.9 pav. Zondinio jutiklio schema [42]	49
3.10 pav. Gembės išlinkimo registravimo schema [42]	49
3.11 pav. Skaitmeninio oscilografo struktūra: 1 ir 4 – y ir x kanalų atenuatoriai; 2 ir 7 – stiprintuvai; 3 – vaizduoklis; 5 – sinchronizacijos režimo jungiklis; 6 – skleistinės blokas; 8 – ADC; 9 – atmintinė; 10 – procesorius; 11 – vaizduoklio valdymo blokas [46]	51
3.12 pav. Sojerio-Tauerio schema naudojama dielektrinės histerezės reiškiniui stebėti [7]	51
3.13 pav. Matavimų stendas: 1 – bandinys; 2 – įžeminimo elektrodas; 3 – zondo padėties keitimo mechanizmas; 4 – matavimo zondas; 5 – signalo įvesties kabelis; 6 ir 7 – signalo išvesties kabeliai	52

3.14 pav. Komponentų, pajungtų į Sojero-Tauerio grandinę, vaizdas: a) idealus tiesinis kondensatorius; b) ideali varža; c) realus kondensatorius; d) feroelektrikas [48].....	53
3.15 pav. Voltamperinės charakteristikos tyrimo elektrinė schema.....	53
4.1 pav. $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangų XRD spektrų priklausomybė nuo cirkonio koncentracijos.....	54
4.2 pav. $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangų AJM nuotraukos: a) paviršiaus topografija; b) potencialo pasiskirstymas paviršiuje; c) paviršiaus trimatis vaizdas	57
4.3 pav. Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, plokščio kondensatoriaus schema	57
4.4 pav. $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangų histerezės kilpos: a) $x = 0,1$; b) $x = 0,2$; c) $x = 0,3$; d) $x = 0,4$	58
4.5 pav. $Bi_4Ti_{3-0,2}Zr_{0,2}O_{12}$ dangos histerezės kilpų šeima, kai dažnis 20 Hz.....	59
4.6 pav. $Bi_4Ti_{3-0,2}Zr_{0,2}O_{12}$ dangos liktinės poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio.....	59
4.7 pav. Cirkoniu legiruotos bismuto titanato dangos voltamperinė charakteristika: a) tiesinė skalė; b) logaritminė skalė.....	60
4.8 pav. Cirkoniu legiruoto bismuto titanato santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros	61

SANTRUMPOS IR ŽYMĖJIMAI

AJM (angl. *atomic force microscopy*) – atominių jėgų mikroskopija;

EDS, EDX, EDXS arba XEDS (angl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) – rentgeno spindulių energijos spektroskopija;

FRAM (angl. *ferroelectric random access memory*) – feroelektrinės atminties elementas;

SEM (angl. *scanning electron microscope*) – skenuojanti elektroninė mikroskopija;

XRD (angl. *X-ray diffraction*) – rentgeno spindulių difrakcija;

Δy – atstumas tarp interferencinių juostų;

Δx – interferencinių juostų išlinkimas;

ΔV – medžiagos tūris;

θ_P – į plokštumą krintančių spindulių kampas;

θ_{EB} – kampas tarp E ir B ;

λ – bangos ilgis;

v – medžiagos kiekis;

ρ – medžiagos tankis;

B – magnetinio lauko indukcija;

C_0 – tiesinio kondensatoriaus talpa;

d – dangos storis;

d_P – atstumas tarp plokštumų P_1 ir P_2 ;

E – elektrinio lauko stipris;

E_c – koercinio lauko stipris;

e – elektrono krūvis;

F_e – elektrostatinė jėga;

F_L – magnetinė Lorencio jėga;

\vec{l} – atstumas tarp skirtingų krūvių;

M – medžiagos molinė masė;

n – sveikas skaičius, nurodantis difrakcijos laipsnį;

P – poliarizuotumas;

\vec{p} – dipolinis momentas;

P_r – liktinė poliarizacija;

q – krūvis;

S – elektrodo plotas;

U_y – įtampa atidėta ordinačių ašyje;

U_x – įtampa atidėta abscisų ašyje;

v – elektrono greitis;

x – laiptelio aukštis.

Kulvinskas, Julius. Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, feroelektrinių sluoksnių sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Vytautas Stankus; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: medžiagų technologijos, medžiagų mokslas, technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: bismutas, titanas, titanatas, cirkonis, legiruotas, priemaiša, feroelektrikas, plonas, sluoksnis, danga, histerezė, reaktyvus, magnetronins, nusodinimas, liktinė, poliarizacija, koercinis, laukas, santykinė dielektrinė skvarba.

Kaunas, 2017. 67 p.

SANTRAUKA

Bešvinė funkcinė keramika, tokia kaip bismuto titanatas, per pastarąjį dešimtmetį sulaukė didelio susidomėjimo kaip alternatyva žalingoms ir gamtą teršiančioms medžiagoms. Darbe aptariama funkcinė keramika, feroelektrinio reiškinių kilmė, plonų sluoksnių nusodinimo ypatybės, bismuto titanato dangų charakteristikos ir cirkonio priemaišų įtaka dangų savybėms. Didžiausias dėmesys skiriamas cirkoniu legiruoto bismuto titanato plonų dangų formavimui ir jų feroelektrinių savybių tyrimui.

Šiame darbe bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, dangos buvo auginamos pastovios srovės, reaktyviuoju magnetroniniu dulkinimu, sluoksnis po sluoksnio metodu. Dangos buvo formuojamos ant platinuoto silicio ($Pt/Ti/SiO_2/Si$ (200 nm, 20 nm, 1 μm , 380 μm)) padėklų ir esant 450 °C temperatūrai. Buvo tiriama gautų bandinių kristalografinė struktūra, paviršiaus morfologija bei feroelektrinės savybės. Atlikus tyrimus nustatyta, jog dangose susiformavo perovskito struktūros $Bi_4Ti_3O_{12}$ Auriviliaus fazė. Feroelektrinės histerezės kilpos buvo matuotos keičiant išorinio elektrinio lauko stiprį. Dangos, kuriose buvo apie 7 % cirkonio priemaišų ($x = 0,2$), pasižymėjo 12,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ liktine poliarizacija ir 30,4 kV/cm koercinio lauko stipriu. Iš voltamperinės charakteristikos nustatyta, kad dangai būdingas erdvinio krūvio apribotas laidumo mechanizmas.

Kulvinskis, Julius. *Synthesis and Investigation of Ferroelectric Zirconium Doped Bismuth Titanate Thin Films*: Master's thesis / supervisor assoc. prof. Vytautas Stankus. Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Research area and field: materials technology, materials science, technological sciences.

Key words: bismuth, titan, titanate, zirconium, doped, ferroelectric, thin, film, layer, hysteresis, reactive, magnetron, sputtering, remnant, polarization, coercive, field, permittivity.

Kaunas, 2017. 67 p.

SUMMARY

Lead-free materials, such as bismuth titanate, have received considerable attention in the past few decades due to interest in the reduction of environmental impact by using alternative materials instead of harmful ones. Advanced ceramics, the origin of ferroelectric behaviour, peculiarities of thin film deposition, characteristics of bismuth titanate thin films and impact to properties of thin films after doping zirconium are investigated in this thesis. The focus is on synthesis of zirconium doped bismuth titanate thin films and on ferroelectric behaviour of the films.

Zirconium doped bismuth titanate thin films were deposited by reactive magnetron layer-by-layer sputtering method. Thin films were deposited on platinized silicon ($Pt/Ti/SiO_2/Si$ (200 nm, 20 nm, 1 μm , 380 μm)) substrates at 450 °C. Samples were analysed to obtain information about crystallographic structure, surface morphology and ferroelectric properties. Studies have shown that bismuth titanate thin films have Aurivillius phase and contain perovskite structure. The hysteresis of thin films were measured at different amplitudes of external electric field. The remnant polarization of 12,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field of 30,4 kV/cm were achieved in thin films that approximately contained 7 % zirconium ($x = 0,2$) in them. The current–voltage characteristic of thin films showed that space-charge-limited conduction mechanism is present.

1. IŽANGA

Bismuto titanato feroelektrinė keramika yra puiki technologinė medžiaga, kuri pasižymi aukšta Kiuri temperatūra, dielektrine skvarba žemose temperatūrose, maža senėjimo sparta bei stipria anizotropija [1]. 1969 metais Takėjus susintezavo $Bi_4Ti_3O_{12}$ plėvelę aukšto dažnio dulkinimo metodu. Jo atliktas darbas buvo unikalus ir ypatingas tuo, jog ligi tol nebuvo susintezuota sudėtingesnė nei $BaTiO_3$ medžiaga. Jam pirmajam pavyko tai atlikti, o aukšto dažnio dulkinimo metodas, kurį jis naudojo, vėliau buvo modifikuojamas, tobulinamas ir specialiai taikomas feroelektrinių medžiagų auginimui. Nepraėjus nė metams, Takėjaus komanda sugebėjo pagaminti 1 kilobaito atminties elementą iš $Bi_4Ti_3O_{12}$ [2].

Bismuto titanatas intensyviai tiriamas dėl feroelektrinių bei pjezoektrinių savybių plačiame temperatūrų intervale, nuo kambario iki 650 °C temperatūros. Šią medžiagą galima pritaikyti įprastuose elektroniniuose prietaisuose (keraminiuose kondensatoriuose, pjezoelektriniuose keitikliuose, davikliuose ir t. t.) arba naujose technologijose, tokiose kaip feroelektriniai atminties elementai [3]. Feroelektriniai atminties elementai (FRAM) yra vieni iš greičiausiai veikiančių elementų, t. y. turinčių labai trumpą persijungimo laiką (apie 100 ns). Tai leidžia jiems konkuruoti su puslaidininkinių atminties technologijomis (statinės bei dinaminės atminties elementais ir elektriniu būdu programuojamais atminties elementais). FRAM yra ypatingi dar tuo, kad juose informacija išlieka net ir tada, kai jiems yra nustojama tiekti energija, pavyzdžiui, atjungus įtampą [4].

Feroelektriniuose atminties elementuose, priešingai nei feromagnetiniuose, nėra judančių dalių, todėl juos galima pritaikyti įrenginiuose ir prietaisuose, kurie yra eksploatuojami ekstremaliomis sąlygomis. Norint išsaugoti duomenis funkcinėje keramikoje, ir kad ji atliktų atminties elemento paskirtį, jai turi būti būdinga didelė liktinė poliarizacija bei mažas koercinio lauko stipris. Suformuoti tokiomis savybėmis pasižymintį, kokybišką bei mažų matmenų feroelektriką yra sudėtinga. Dėl proceso kompleksiskumo medžiagų sintezė reaktyviu juo magnetroniniu nusodinimu yra mažai taikomas, todėl šis metodas yra mažai ištirtas. Lyginant su kitais feroelektrinių sluoksnių auginimo būdais, šis metodas turi pranašumą – galimybę jį pritaikyti pramonėje.

Norint $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ ar kitas feroelektrines medžiagas panaudoti elektronikoje, privaloma ištirti jų elektrines charakteristikas. Atlikus tokius tyrimus ir gavus informaciją apie medžiagos laidumą, varžą, santykinę dielektrinę skvarbą, feroelektrines savybes, voltamperinę

charakteristiką, dielektrinius nuostolius bei kitus parametrus, galima įvertinti ar medžiaga yra tinkama naudoti elektronikos srityje.

Elektronikos prietaisams mažėjant ir plečiantis jų funkcionalumui atsiranda niša feroelektriniams atminties elementams. Dėl šios galimos FRAM panaudojimo perspektyvos ir nesutapimų bei skirtumų tarp pateikiamos informacijos ir duomenų apie feroelektrikų elektrines savybes, baigiamajam magistro projektui buvo pasirinkta tema „Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, feroelektrinių sluoksnių sintezė ir tyrimas“. Šio **darbo tikslas**: reaktyviuoju magnetroniniu metodu suformuoti bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, plonas dangas ir ištirti jų savybes. Šiam tikslui pasiekti buvo išsikelti **uždaviniai**:

- Apskaičiuoti medžiagos kiekio santykį tarp Bi_2O_3 , TiO_2 ir ZrO_2 , kuriuo remiantis būtų galima įvertinti ir teisingai parinkti cirkoniu legiruoto bismuto titanato dangų auginimo sąlygas.
- Suformuoti $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangas, kai $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$.
- Atlikti gautų bandinių rentgeno struktūrinę ir paviršiaus morfologinę analizes.
- Išmatuoti dangų feroelektrines histerezes keičiant išorinio elektrinio lauko stiprį.
- Atlikti cirkoniu legiruoto bismuto titanato voltamperinės charakteristikos tyrimą.
- Ištirti dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Funkcinė keramika

Keramika yra metalinių ir nemetalinių cheminių elementų mišinys; dažniausiai tai oksidai, nitridai ir karbidai [5]. Funkcinė keramika – tai keraminės medžiagos, kurios gali atlikti ir atlieka įvairias energijos, informacijos valdymo ir transformavimo funkcijas bei pasižymi tik jai būdingomis savybėmis. Pirma – tai pačių medžiagų unikalios fizikinės charakteristikos (pvz., aukšta santykinė dielektrinė ar magnetinė skvarba, didelė savitoji varža ar pasižymėjimas superlaidumu, didelis joninis ar elektroninis laidumas, stiprus optinių savybių anizotropiškumas ir kt.) ir jų ryškus netiesiškumas. Antra – keraminių medžiagų charakteristikas bei savybes galima pakeisti, parenkant sudedamųjų dalių (elementų) koncentracijas, įmaišant priemaišų ir keičiant technologinius sintezės parametrus. Trečia – šių medžiagų savybes labai stipriai veikia išoriniai fizikiniai veiksniai, tokie kaip elektrinis ir magnetiniai laukai, temperatūrų ar mechaninio poveikio pokyčiai [6].

Funkcinė keramika gali būti skirstoma į kelias grupes ir pagal keletą kriterijų. Pažymėtina pasyvioji ir aktyvioji keramika. Pirmoji atlieka energijos valdymo funkcijas. Šiai keramikai, ją supančiai aplinkai, išorinėms sąlygoms bei veikiantiems išoriniams poveikiams, keliami griežti charakteristikų pastovumo reikalavimai. Šiai grupei priklauso izoliacinės, kondensatorinės, laidžios ir superlaidžios keraminės medžiagos [6].

Iš aktyviosios funkcinės keramikos, kurią veikia išoriniai poveikiai, yra reikalaujama stipraus ir netiesiško atitinkamų savybių kitimo. Tokios medžiagos savybės, kaip dielektrinė skvarba, poliarizuotumas, lūžio rodiklis, magnetinė skvarba, įmagnetėjimas, elektrinis laidumas gali smarkiai pasikeisti, keramiką veikiant mechaniškai, šiluma, dujomis ar garais taip pat elektriniu bei magnetiniu lauku. Aktyviosios funkcinės keramikos savitumas yra tas, jog šioms medžiagoms galima pritaikyti atvirkštinį procesą. Vadinasi, medžiagos savybes galima keisti bei valdyti elektriniu ar magnetiniu lauku, pavyzdžiui, galima veikti medžiagos kristalų deformacijas ir jas keisti norima linkme. Tai pat galima sukelti pokyčius medžiagos dielektrinei ir magnetinei skvarbai, lūžio rodikliui, temperatūrai, laidumui ar kitoms charakteristikoms [7, 8].

2.1.1. Feroelektrikai

Feroelektrikai – tai poliniai dielektrikai, sudaryti iš dipolinį momentą turinčių sričių (domenų):

$$\vec{p} = q \cdot \vec{l} \quad (2.1)$$

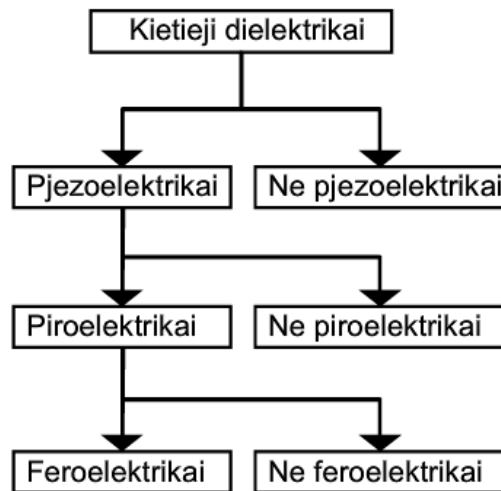
čia \vec{p} – dipolinis momentas, q – krūvis, \vec{l} – atstumas tarp skirtingų krūvių.

Kiekybinis dielektriko poliarizacijos matas, nusakantis suminį elementarių dipolinių momentų skaičių tūrio vienetu ΔV ir medžiagos poliarizacijos kryptį yra vadinamas poliarizacijos vektoriumi arba poliarizuotumu:

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{\Delta V} \quad (2.2)$$

Dielektrikas vadinamas poliarizuotu, jei $\vec{P} \neq 0$, o poliarizuotumas SI vienetų sistemoje nusakomas C/m^2 [9].

Feroelektrikų poliarizuotumas gali turėti dvi ar daugiau pusiausvyros būsenas. Poliarizacijos kryptį galima pakeisti medžiagą veikiant išoriniu elektriniu lauku. Remiantis kristalų simetrijos teorija galima teigti, jog medžiagos pasižyminčios feroelektrinėmis savybėmis yra piroelektrikai, o pastarieji priklauso pjezoelektrikams (2.1 pav.) [10].



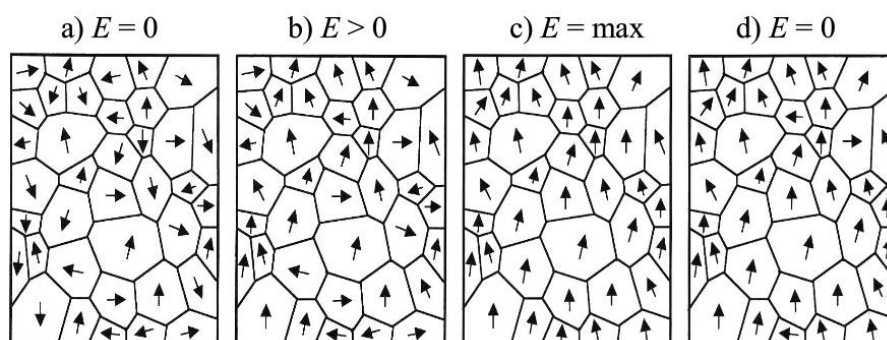
2.1 pav. Kietųjų dielektrikų klasifikacija [7]

Be liktinės poliarizacijos feroelektrikams yra būdinga didelė dielektrinė skvarba, kuri priklauso nuo feroelektriko temperatūros ir jį veikiančio išorinio elektrinio lauko stiprio. Visiems feroelektrikams yra būdinga specifinė temperatūra, vadinama Kiuri temperatūra arba Kiuri tašku, kurią pasiekus medžiagoje įvyksta faziniai virsmai ir feroelektrinės savybės išnyksta, o feroelektrikas tampa poliniu dielektriku. Dėl fazinių virsmų medžiagoje pakinta dielektrinės, elastinės ir terminės savybės bei kristalinės gardelės matmenys [11].

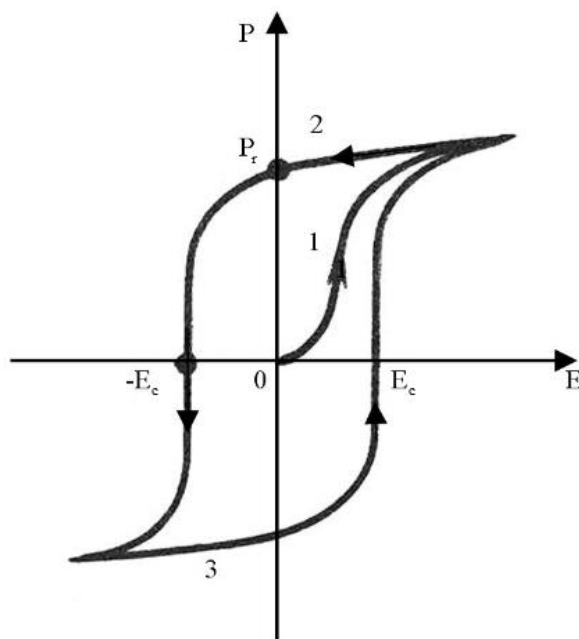
2.1.2. Feroelektrinis reiškiny

Aktyviųjų funkcinių keraminių medžiagų dielektrinė skvarba ϵ ir poliarizuotumas P smarkiai ir netolygiai priklauso nuo jas veikiančių išorinio elektrinio lauko, temperatūros bei mechaninio poveikių. Viena iš pasireiškiančių savybių yra liktinė poliarizacija, t. y. panaikinus medžiagą veikusį išorinį elektrinį lauką, joje vis tiek išlieka poliarizacija. Tokios medžiagos, kurioms būdinga dviejų krypčių liktinė poliarizacija, yra vadinamos feroelektrikais. Išorinio elektrinio lauko daroma įtaka liktiniam poliarizacijos dydžiui ir kryptimui vadinama feroelektriniu reiškiniu. Feroelektrikai nuo įprastų dielektrikų, be jau minėtos liktinės poliarizacijos, skiriasi dar keliomis savybėmis. Jiems būdinga didelė dielektrinė skvarba, kuri gali siekti keliasdešimt tūkstančių. Dielektrinė skvarba smarkiai priklauso nuo išorinio elektrinio lauko bei temperatūros. Taip pat pasižymi reiškiniu, kuris vadinamas dielektrine histereze. Šios savybės feroelektrikams būdingos, nes jų kristaluose yra savaime poliarizuoti domenai, kuriuos dar galima ir orientuoti. Feroelektriniai domenai, tai mikroskopinės kristalo sritys, turinčios didelį dipolinį momentą \vec{p} [12].

Jeigu medžiagos neveikia jokie išoriniai poveikiai, šiuo atveju elektrinis laukas, tai feroelektrinio kristalo domenai yra išsidėstę chaotiškai (2.2 pav., a), todėl medžiagos kristalo bendroji poliarizacija lygi 0. Tokią būseną, kai išorinio elektrinio lauko stipris lygus 0, vaizduoja 2.3 pav. taškas 0. Paveikus kristalą iš esmės nedideliu išoriniu elektriniu lauku, tik dalis domenų tampa orientuoti išilgai lauko jėgų kryptimi (2.2 pav., b). Orientuotų domenų kiekis priklauso nuo elektrinio lauko stiprio ir didėjimas iš pradžių yra tiesiškas (2.3 pav., I sritis). Didinant elektrinio lauko stiprį, pasiekiamas riba, kurioje visi domenai yra vienodai orientuoti, t. y. nukreipti viena kryptimi (2.2 pav., c). Ši riba vadinama įsisotinimo tašku ir jame dėl domenų orientavimosi viena kryptimi visas kristalas tampa vienu dipoliu – vienu dideliu domenu. Tolimesnis elektrinio lauko didinimas neturi įtakos poliarizacijai, nes visi dipoliniai domenai yra orientuoti viena kryptimi [12].



2.2 pav. Feroelektrinių domenų orientavimo mechanizmas: a) pradinė būsena; b) silpname elektriniame lauke; c) stipriame elektriniame lauke; d) panaikinus elektrinį lauką [7]



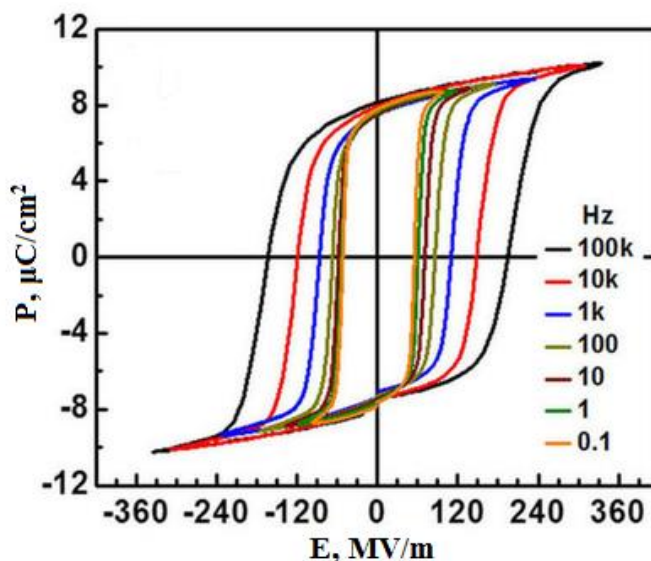
2.3 pav. Feroelektriko poliarizacijos P priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio E [7]

Mažinant elektrinio lauko stiprį, medžiagos poliarizacija mažėja, bet jau pagal kitokią priklausomybę nuo išorinio elektrinio lauko nei pradiniam poliarizacijos etape (2.3 pav., 2 *sritis*). Toks priklausomybės pasikeitimas aiškinamas domenų orientacijos nusistovėjimo ir jų vidinės trinties reiškiniu. Visiškai panaikinus išorinį elektrinį lauką $E = 0$, medžiagos kristalas vis tiek lieka poliarizuotas (2.3 pav., taškas P_r), nes domenai išlaiko orientaciją (2.2 pav., *d*). Taškas P_r atitinka feroelektriko liktinę poliarizaciją. Norint pašalinti šią poliarizaciją, medžiagą turi veikti priešingos krypties išorinis elektrinis laukas. Šio lauko stipris didinamas iki kol yra pasiekama riba, kai domenai persiorientuoja ir suminė medžiagos poliarizacija išnyksta $P = 0$. Toks išorinio elektrinio lauko stipris vadinamas koerciniu lauko stipriu E_c . Ta pačia kryptimi toliau didinant lauko stiprį, domenai vėl pradeda orientuotis, tik dabar jau kita kryptimi ir vyksta jau prieš tai minėti procesai. Poliarizacijos reiškiniu priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko yra vadinama dielektrine histereze [12].

2.1.3. Histerezės kilpos priklausomybė nuo dažnio

Histerezės kilpos forma tiesiogiai priklauso nuo išorinio elektrinio lauko dažnio. Pastarajam padidėjus atitinkamai padidėja ir koercinio lauko stipris, o liktinės poliarizacijos vertė iš esmės nepakinta. Taigi, kaip matoma 2.4 pav. dažniui didėjant, histerezės kilpa plečiasi elektrinio lauko ašies kryptimi. Didelių dažnių diapazone (nuo 100 Hz iki 100 kHz) koercinis laukas kinta akivaizdžiai, o esant mažesniems dažniams (iki 100 Hz) koercinio lauko stipris pasikeičia nežymiai. Ši priklausomybė aiškinama tuo, jog domenams orientuojantis (sukantis), jie patiria

pasipriešinimą dėl susidarančios trinties, kurios didumas priklauso nuo dažnio – kuo didesnis dažnis, tuo didesnis pasipriešinimas [13, 14].



2.4 pav. Cu/P(VDF-TrFE)/Cu histerezės kilpų formos kitimas nuo dažnio [13]

2.2. Nuotėkio srovė

Feroelektrinę medžiagą paveikus aukšta temperatūra (arti Kiuri taško) arba stipriu išoriniu elektriniu lauku, joje pasireiškia mikroamperų eilės srovės nuostoliai, kurie yra vadinami nuotėkio srovėmis [15]. Dėl šio reiškinio feroelektriniame kondensatoriuje po truputį pradeda nutekėti krūvis. Tai yra aktualu kuriant ir taikant feroelektrinius atminties elementus (FRAM), nes dėl pasireiškiančių nuotėkio srovių atminties elementai įkaista ir tai sukelia elektrošiluminį pramušimą. Šis efektas aiškinamas tuo, kad dielektrikas nespėja išsklaidyti bei atiduoti jame susikaupusios šilumos ir jo laidumas dėl to pradeda didėti iki ribos, kai medžiagoje įvyksta negrįžtamieji struktūriniai pokyčiai arba lankiniai pramušimai [7].

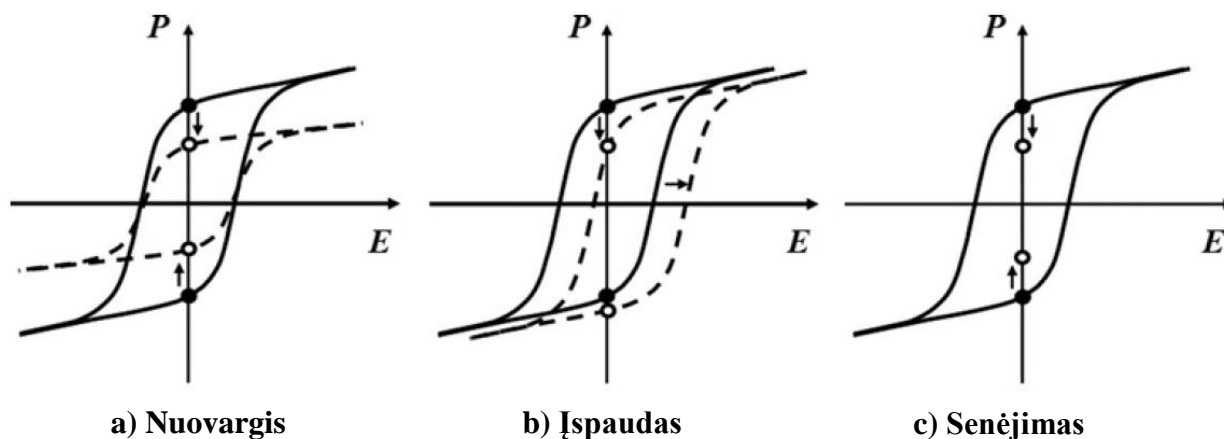
Išmatavus medžiagoje pasireiškiančias nuotėkio sroves galima nustatyti, koks laidumo mechanizmas joje vyrauja. Plonasluoksnėse feroelektrinėse dangose laidumas priklauso nuo elektronų, skylių bei jonų, todėl laidumas apibūdinamas ne vienu, o keliais mechanizmais (ominiu, tuneliniu, joniniu ir erdvinio krūvio apribotu laidumais bei termojonine ir Frenkelio-Pulo emisijomis) ir dėl šios priežasties reikia įvertinti suminę nuotėkio srovę [16].

Tiriant feroelektrinius kondensatorius reikia įvertinti nuotėkių sroves, nes jos turi įtakos histerezės kilpų formoms. Šios srovės iškraipo matuojamas histerezės kilpas, todėl iš jų gaunama

informacija apie feroelektrikų savybes, tokias kaip liktinė poliarizacija ir koercinio lauko stipris, nėra tiksli. Norint to išvengti reikia kompensuoti nuotėkių sroves.

2.3. Degradavimo mechanizmai

Terminas poliarizacijos nuovargis apibūdina reiškinį, kai po daugybės poliarizacijos ciklų, feroelektrinės dangos liktinė poliarizacija P_r sumažėja. Skirtumas tarp nuovargio dar nepaveiktos histerezės kilpos (ištinė linija) ir jau paveiktos (punktyrinė linija) vizualiai pateikiamas 2.5 pav., a. Dėl sumažėjusios liktinės poliarizacijos, sumažėja krūvio skirtumas tarp „viršutinio“ ir „apatinio“ liktinės poliarizacijos taškų, kurie atminties elemente atitinka logines vertes „0“ arba „1“. Pasireiškus tokiam fenomenai feroelektriniame atminties elemente gali būti nuskaityta loginė vertė. Fizikinė nuovargio kilmė nėra visiškai aiški, bet tokie veiksniai, kaip defektų sąlygotas domenų sienelių pasislinkimas, domenų nukleacijos slopinimas dėl krūvininkų injekcijos bei įtampos kritimas feroelektrinės dangos sluoksniu ir elektrodo sandūroje, yra susiję su šiuo reiškiniu. Feroelektriniuose atminties elementuose nuovargis įprastai pasireiškia po 10^{12} perjungimo ciklų, todėl šiuo metu FRAM vis dar nėra tinkamas naudoti kaip atsargos atmintį, kurioje duomenys yra nuolatos iš naujo kaupiami įrašymo ir nuskaitymo operacijų metu [15].



2.5 pav. Histerzės kilpų degradacija pasireiškianti dėl: a) nuovargio; b) įspaudas; c) senėjimas [15]

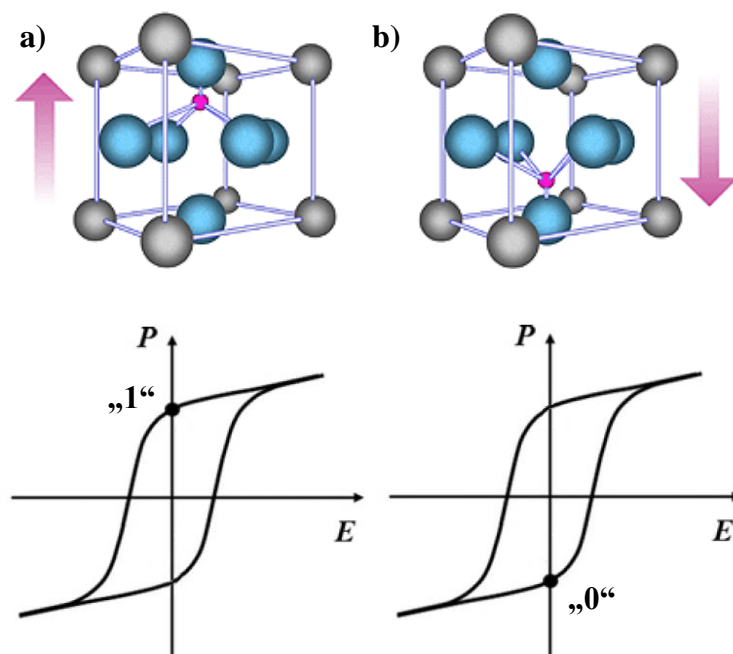
Įspaudas, tai feroelektrinėje dangoje pasireiškiantis efektas, kai ji ilgą laiką yra veikiamą aukšta nuolatine srove arba pasikartojančiu vienpusiu impulsu ir po to dangą paveikus priešingo poliškumo impulsu, poliarizacija nebegrįžta į įprastinę padėtį. Šis efektas sustiprėja esant aukštai temperatūrai, o jo atsiradimo priežastis yra dipolių defektai (akceptoriniai jonai ir deguonies vakansijos), kurių poliškumas sutampa su dangos savaiminės poliarizacijos kryptimi. Tokį feroelektriką paveikus išoriniu elektriniu lauku, jame esantys defektai, priešingai nei domenai, nepersiorientuoja, ir todėl pasireiškia histerzės kilpos pasislinkimas. Dangoje atsiradus

įspaudui, histerezės kilpa pasislenka į vieną pusę išilgai elektrinio lauko ašimi ir sumažėja dangos liktinė poliarizacija (2.5 pav., b). Taigi, įspaudas FRAM elemente gali sutrikdyti nuskaitymo arba įrašymo procesus [15, 17].

Senėjimu vadinamas liktinės poliarizacijos mažėjimas laikui bėgant, kai feroelektriko nustoja veikti išorinis įtampos šaltinis. Kitaip tariant, feroelektrikas nesugeba išlaikyti jam suteikto poliarizuotumo. Panašiai kaip ir nuovargio atveju, krūvių skirtumas tarp „viršutinio“ ir „apatinio“ liktinės poliarizacijos taškų tampa mažesnis (2.5 pav., c). Senėjimo efektas pasireiškia, kai feroelektrikas-elektrodas sandūroje susidaro krūvininkų nuskurdinta sritis, kuri sukelia domenų persiorientavimą į jų pradines padėtis ir poliarizuotumas pradeda mažėti [15, 18].

2.4. Feroelektriniai atminties elementai

Feroelektriniai atminties elementai (FRAM) – tai adresuojamos atminties elementai (RAM, angl. Random Access Memory), kurie priešingai nei RAM pasižymi netriniuojama atmintimi. Tai reiškia, jog FRAM elementuose išsaugoti duomenys išlieka net ir tada, kai jų nebeveikia energijos šaltiniai. Toks atminties elemento funkcionalumas pasiektas, panaudojant feroelektrinę sluoksnį tarp dviejų elektrodų vietoj įprastinio dielektriko. Dielektrinę arba feroelektrinę medžiagą paveikus elektriniu lauku, ji poliarizuosis, o elektrinį lauką panaikinus, poliarizuotumas dielektrike išnyksta, bet feroelektrinėje medžiagoje pasireiškia histerezės kilpos reiškinys ir poliarizuotumas išlieka (2.6 pav.). FRAM elementų didžiausias trūkumas – ribotas įrašymų ir nuskaitymų skaičius. Nuskaitymo procesui įvykdyti reikia į kiekvieną atminties sritį įrašyti po vieną bitą. Jei srities būseną pasikeičia, tuomet užfiksuojamas silpnas srovės impulsas ir tai nurodo, jog ši sritis buvo išjungtoje pozicijoje. Taigi, šie elementai pasižymi greitu atminties įrašymu bei nuskaitymu ir gali atlaikyti didelį šių veiksmų ciklą skaičių (pvz. 10^{14}), o naudojant žemą įtampą galima padidinti elementų ilgaamžiškumą. Feroelektriniai atminties elementai yra greitesni už *Flash* atmintį ir taip pat tikimasi, kad jie pakeis elektriškai trinamą ir programuojamą pastoviąją atmintį (EEPROM, angl. electrically erasable programmable read-only memory) bei statinius adresuojamos atminties elementus (SRAM, angl. Static random-access memory) tam tikrose pritaikymo srityse bei manoma, jog netolimoje ateityje šie elementai bus pagrindiniai komponentai bevieliniuose prietaisuose. Nors ir FRAM atminties elementai sulaukė komercinio pasisekimo, kai 1993 metais buvo išleistas pirmasis tokį atminties elementą turintis prietaisas bei yra pranašesni už *Flash* elementus, tačiau iki šiol yra lėtesni už dinaminis adresuojamos atminties elementus (DRAM, angl. Dynamic random-access memory) [19].

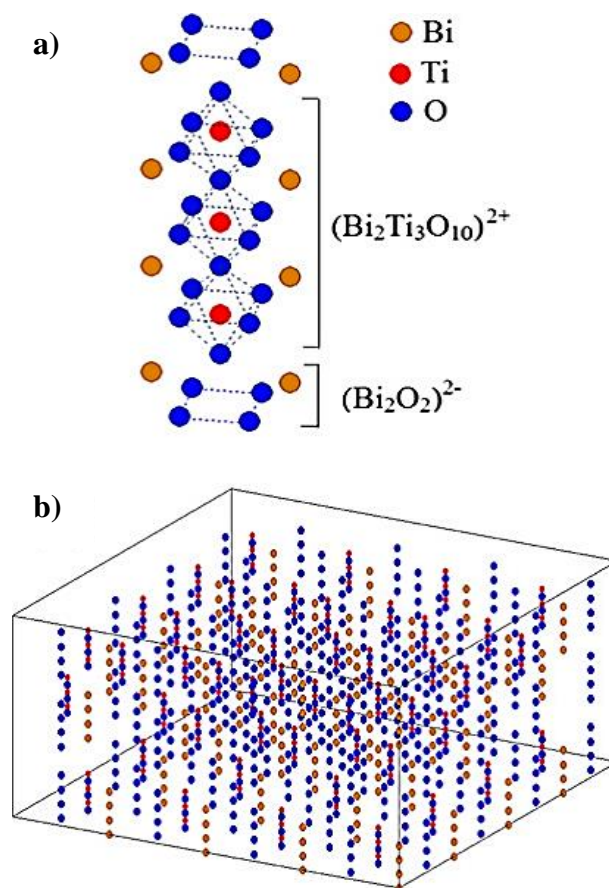


2.6 pav. Perovskito struktūros kristalo poliškumas ir jį atitinkanti atminties elemento loginė vertė: a) „1“; b) „0“

2.5. Bismuto titanatas

Oksidams, sudarytiems iš kelių metalų yra būdinga bendroji cheminė formulė $A_xB_yO_z$, kurioje A atitinka šarminius, šarminių žemių ar retųjų žemių metalus, o B atstoja titaną, vanadį, manganą, niobį, molibdeną, tantalą, volframą ar renį [20]. Lyginant su įprastais metalų oksidais AO_x , šie kompleksiniai junginiai, pasižymi išskirtinėmis savybėmis, o galimybė parinkti skirtingus A ir B elementus gerokai praplečia formuojamų junginių įvairovę. Tai leidžia gauti medžiagas su konkrečiomis ir norimomis savybėmis bei yra lengviau jas kontroliuoti ar keisti. Vis dėlto visos $A_xB_yO_z$ medžiagos yra linkusios savo paviršiuje kaupti elektros krūvį [21].

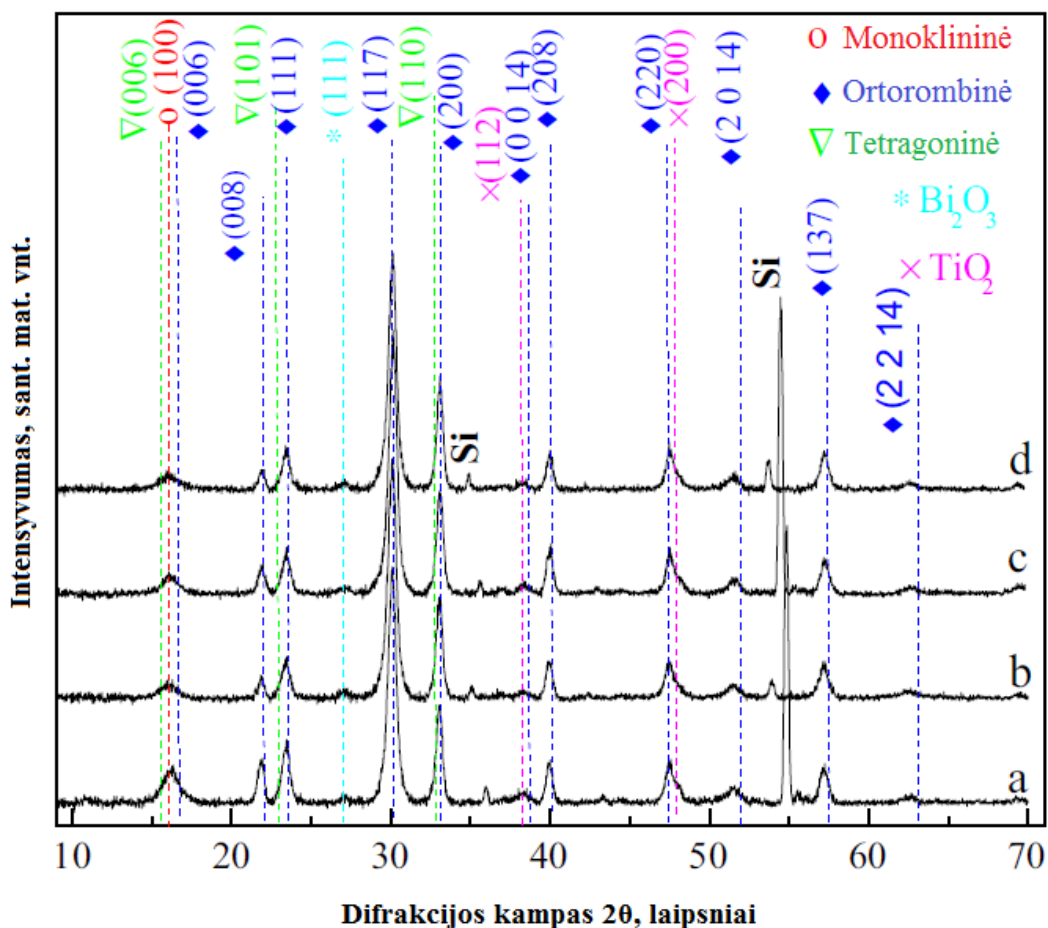
Bismuto titanatas ($Bi_4Ti_3O_{12}$) priklauso junginių šeimai, kuriai yra būdinga Aurivilliaus (angl. *Aurivillius*) fazė ir dviejų sluoksnių perovskito struktūra. Bendroji Aurivilliaus šeimos junginių cheminė formulė yra $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$. Formulėje raidė A atstoja metalą, turintį vieną, du arba tris valentinius jonus, raidė B atitinka pereinamojo metalo katijoną, pavyzdžiui, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ir t. t., raidė m rodo, kiek BO_6 oktaedro sluoksnelių yra perovskitiniame sluoksnyje ($m = 1-5$). 2.7 pav., a dalyje pavaizduota bismuto titanato kristalinė struktūra. Sluoksninė $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($m = 3$) struktūra yra sudaryta iš perovskitinio $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$ sluoksnio, išpausto tarp dviejų $(Bi_2O_2)^{2+}$ sluoksnių, išilgai vertikaliajai kristalografinei ašiai. Perovskitinį $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$ sluoksnį sudaro trys TiO_6 oktaedro sluoksneliai, o bismuto jonai yra įsiterpę į oktaedro sandarą [22].



2.7 pav. Bismuto titanato ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) struktūros: a) kristalinė struktūra; b) gardelės struktūra [23]

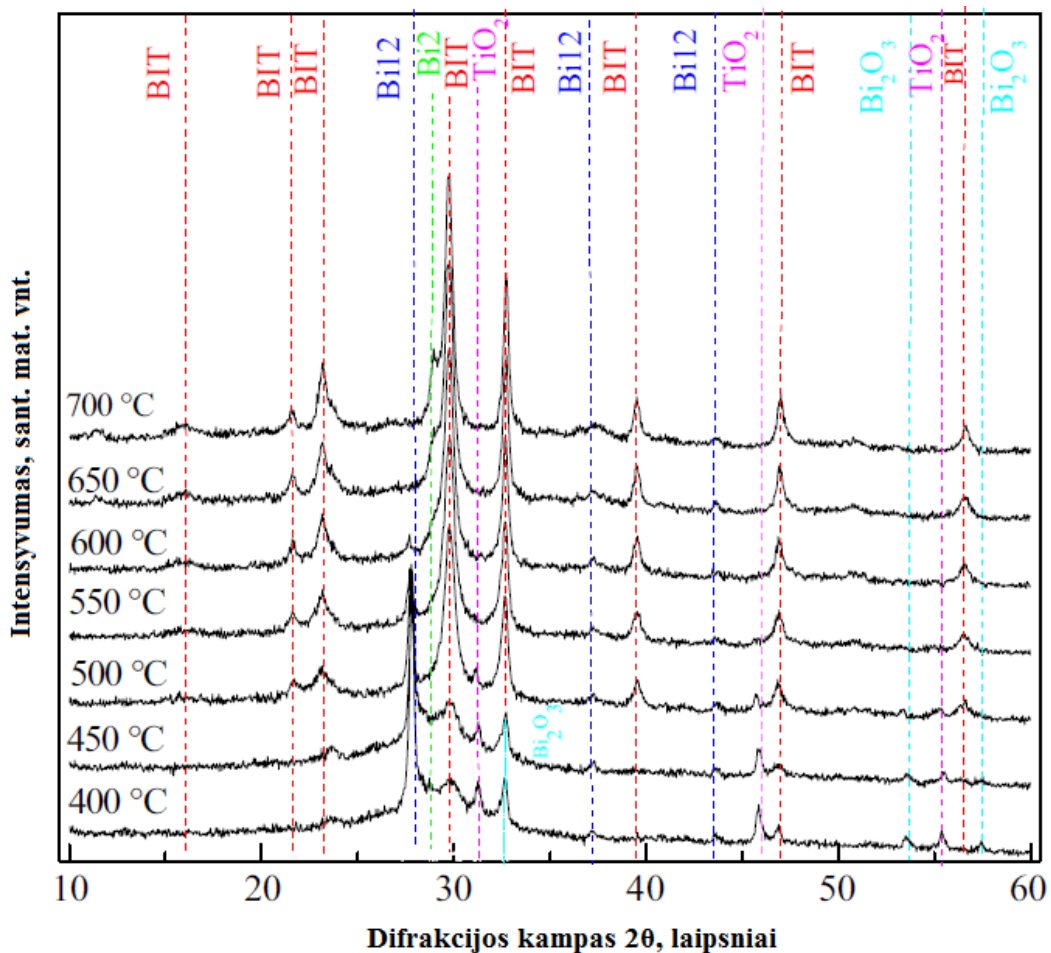
2.5.1. Kristalografija

2.8 pav. pateikti bismuto titanato plonų sluoksnių, nusodintų aukšto dažnio magnetroniniu metodu, XRD spektrai. Jie buvo gauti rentgeno spindulių difraktometru (XRD), esant 2θ difrakcijos kampui. Po nusodinimo dangos buvo atkaitintos $600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, 30 ir 120 minučių, oro arba deguonies aplinkoje. Spektuose matomų smailių gausa byloja apie polikristalinę struktūrą, o pačios smailės atitinka $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ kristalo monoklininę, rombinę ir tetragoninę fazes. Rombinė singonija yra pagrindinė ir dominuojanti fazė, bet kelios nežymios Bi_2O_3 ir TiO_2 fazės taip pat pasireiškia. (117) kristalo plokštumoje vyrauja rombinė fazė [3].



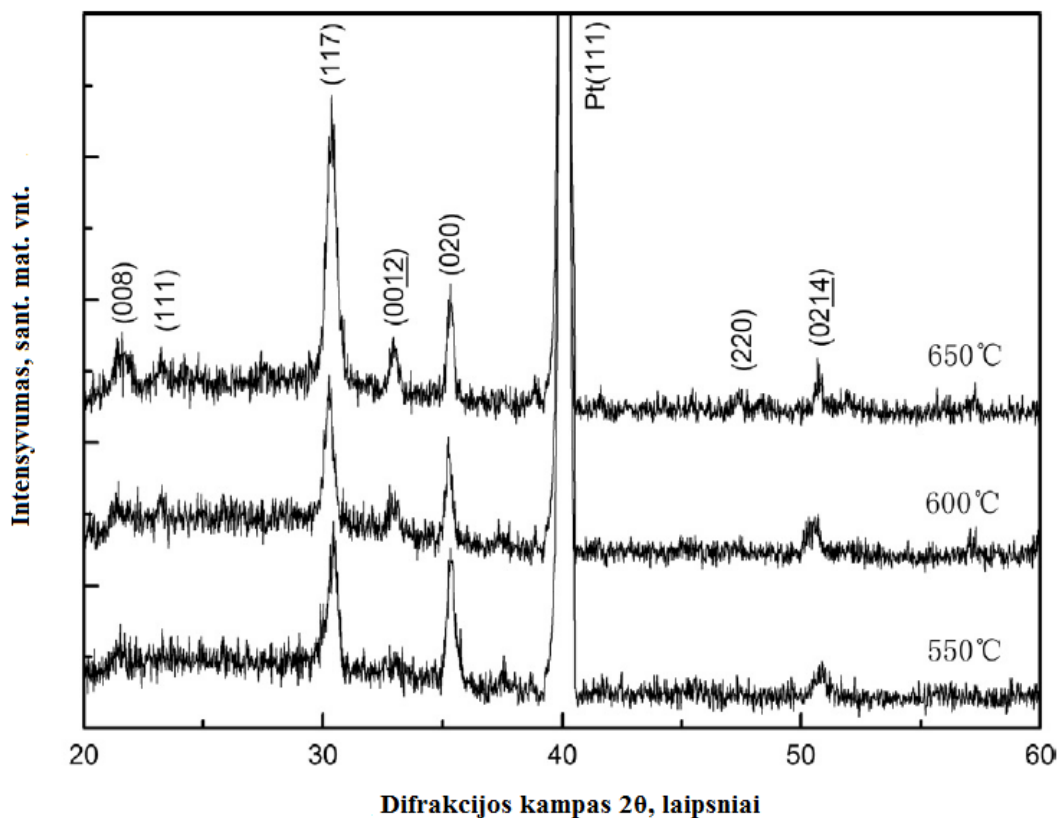
2.8 pav. Bismuto titanato dangų, nusodintų aukšto dažnio magnetroniniu metodu, XRD spektrai po atkaitinimo 600 °C: a) 30 min ore; b) 30 min deguonyje; c) 120 min ore; d) 120 min deguonyje [3]

Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo metu, bismuto titanato sluoksniai buvo atkaitinti difraktometre *in-situ*, 400-700 °C intervale, deguonies aplinkoje. Tai buvo atliekama norint stebėti fazių kitimą, formuojantis $Bi_4Ti_3O_{12}$ stochiometrijai. XRD spektruose, pateiktuose 2.9 pav., matoma, kad vykstant bismuto titanato kristalizacijai žemoje temperatūroje (< 500 °C), susiformuoja $Bi_{12}TiO_{20}$ (*Bi12*) fazė. $Bi_4Ti_3O_{12}$ (*BIT*) fazė susidaro temperatūrų intervale nuo 400 °C iki 700 °C. Taip pat aptinkamos Bi_2O_3 bei TiO_2 fazės. Esant aukštoms temperatūroms, dėl bismuto nugaravimo, formuojasi $Bi_2Ti_2O_7$ (*Bi7*) fazė [3].



2.9 pav. Bismuto titanato dangų, atkaitintų *in-situ*, XRD spektrai. $Bi_xTi_yO_z$ fazės: $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT), $Bi_{12}Ti_2O_{20}$ (Bi12) ir $Bi_2Ti_2O_7$ (Bi7) [3]

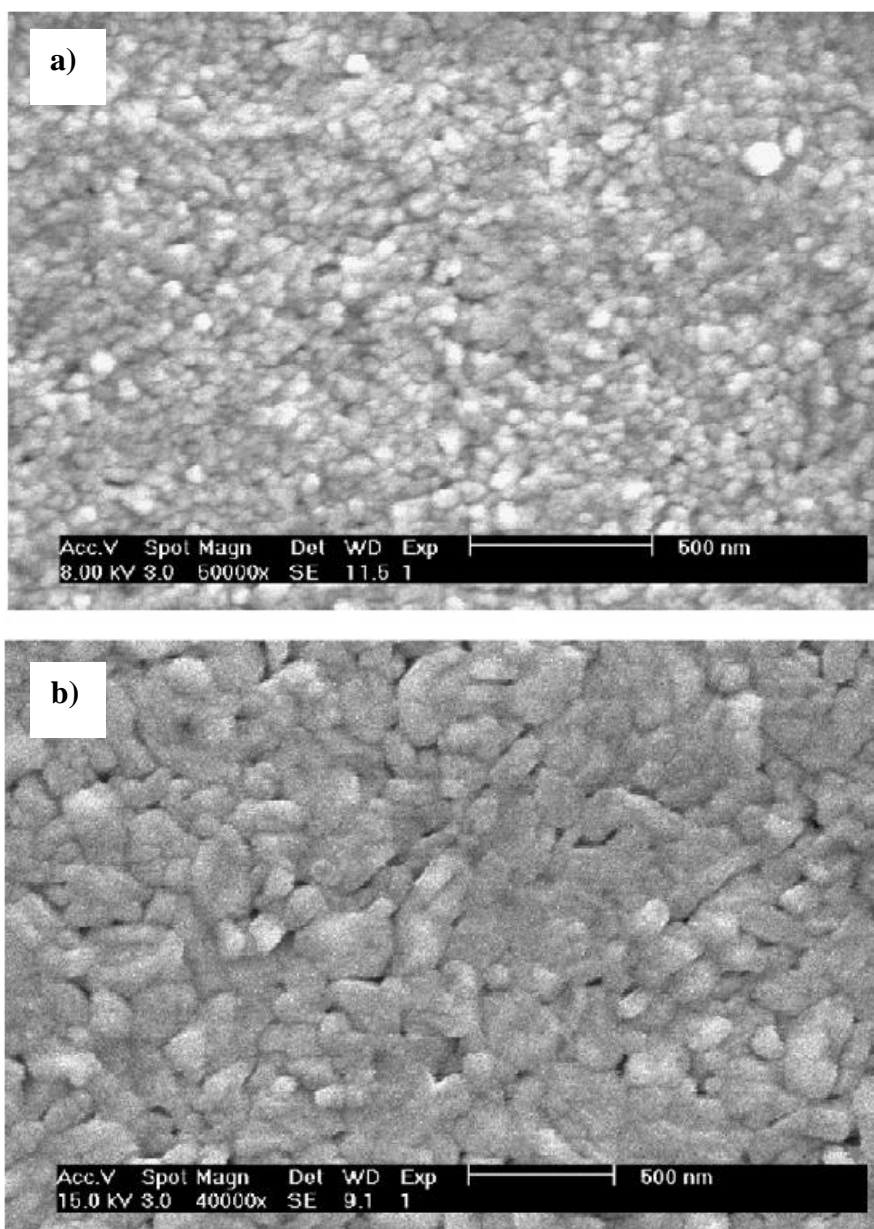
$Bi_4Ti_3O_{12}$ dangų, kurios buvo gautos zolis-gelis metodu ir po to atkaitintos 1 valandą oro aplinkoje esant 550 °C, 600 °C ir 650 °C temperatūrai, XRD spektrai pateikti 2.10 pav. Iš rezultatų matoma, kad kristalizacija pradeda vykti 550 °C temperatūroje, o bismuto titanato dangos yra polikristalinės. Temperatūrai kylant, smailių intensyvumas didėja, o maksimumai smailėja, tai byloja apie geresnę kristalizaciją ir padidėjusius grūdelius. Bismuto titanato dangų XRD smailės atitinka perovskito fazės atspindžius nuo (008), (111), (117), (0012), (020), (220) ir (0014) plokštumų. Nepaisant to, jog aukščiausia smailė priklauso (117) plokštumai, visos trys plėvelės yra atsitiktinai orientuotos [24].



2.10 pav. Bismuto titanato dangų, gautų zolis-gelis metodu, XRD spektrai [24]

2.5.2. Morfologija

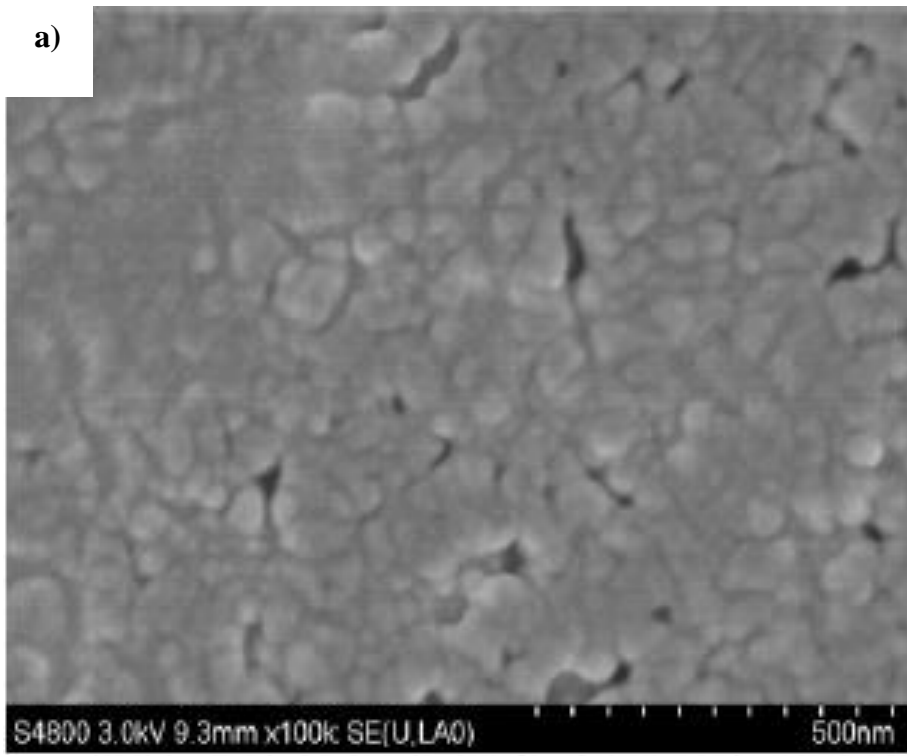
Bismuto titanato dangų paviršiaus morfologijos nuotraukos, darytos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), pateiktos 2.11 pav. Sluoksniai buvo nusodinti aukšto dažnio magnetroniniu metodu ir po to atkaitinti 610 °C temperatūroje. Vieno iš atkaitinimo metu panaudoti bismuto oksido (Bi_2O_3) milteliai, kompensuoja bismuto nugaravimą. 2.11 pav., *a* matoma danga, po atkaitinimo be Bi_2O_3 miltelių, kurios paviršiaus morfologiją sudaro apskritimo formos grūdėliai, kurių dydis apytiksliai 30-70 nm. Sluoksnio, atkaitinto su milteliais, paviršiaus morfologija vaizduojama 2.11 pav., *b* Čia matoma tanki ir glausta struktūra be įtrūkimų, kurią sudaro 100-150 nm dydžio, ovalo ir lėkštės formos grūdėliai. Bi_2O_3 miltelių buvimas atkaitinimo metu pastebimai pagreitina bismuto titanato grūdelių augimą dangoje [25].



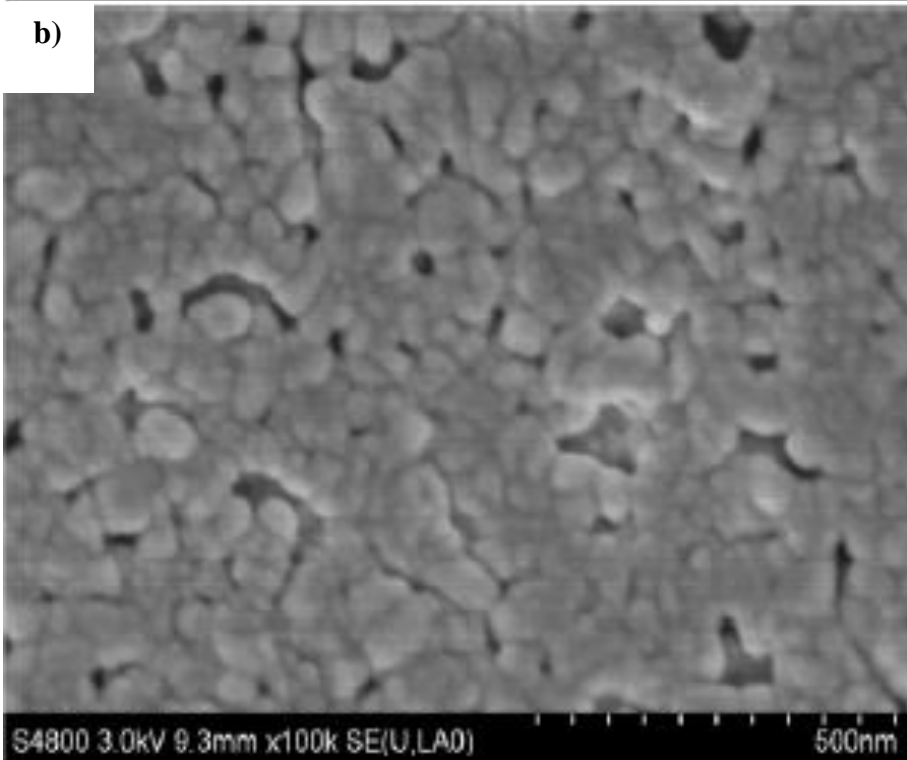
2.11 pav. Bismuto titanato dangų, nusodintų aukšto dažnio magnetroniniu metodu, paviršių morfologija: a) atkaitinant be Bi_2O_3 miltelių; b) atkaitinant su Bi_2O_3 milteliais [25]

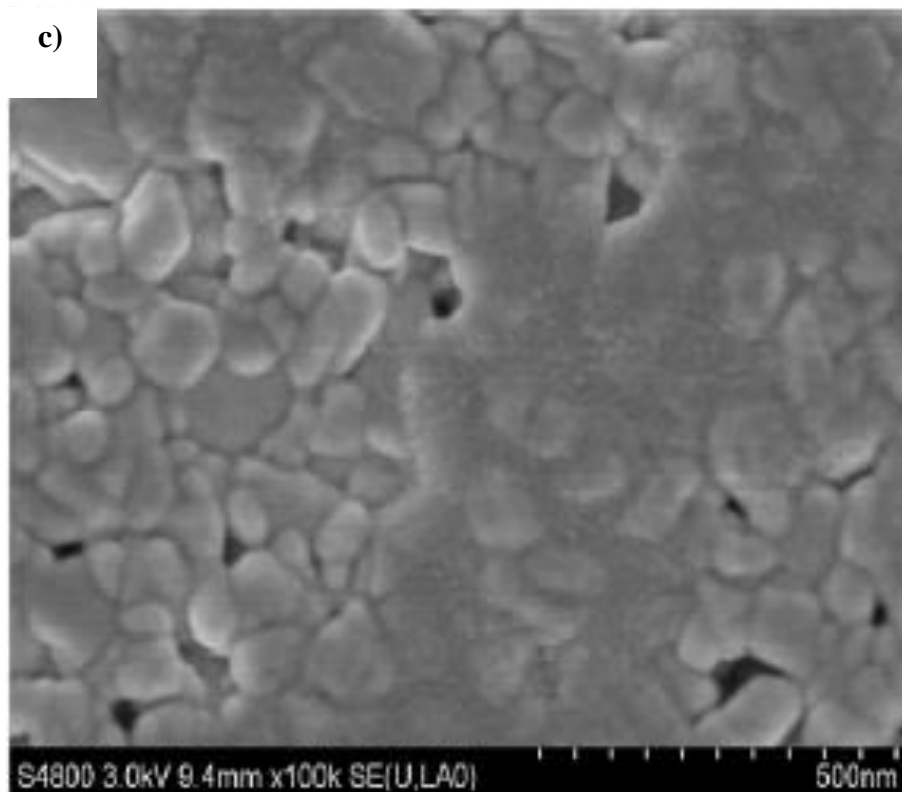
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dangų, užaugintų zolis-gelis būdu ir atkaitintų 550, 600 ir 650 °C temperatūrose, paviršiaus nuotraukos darytos su SEM, pateiktos 2.12 pav. Matoma, jog sluoksnių paviršiai yra glotnūs, grūdeliai pasiskirstę tolygiai, o jų matmenys, kylant temperatūrai, didėja. Paminėtina tai, kad didėjant temperatūrai, bismuto titanato dangos tampa vis poringesnės ir 650 °C temperatūroje pastebimas, trapių grūdelių susidarymas. Taigi atkaitinimas pagerina bismuto titanato kirstališkumą, tačiau atliekant šį procesą aukštesnėje kaip 650 °C temperatūroje dangos paviršiuje atsiranda defektų [24].

a)



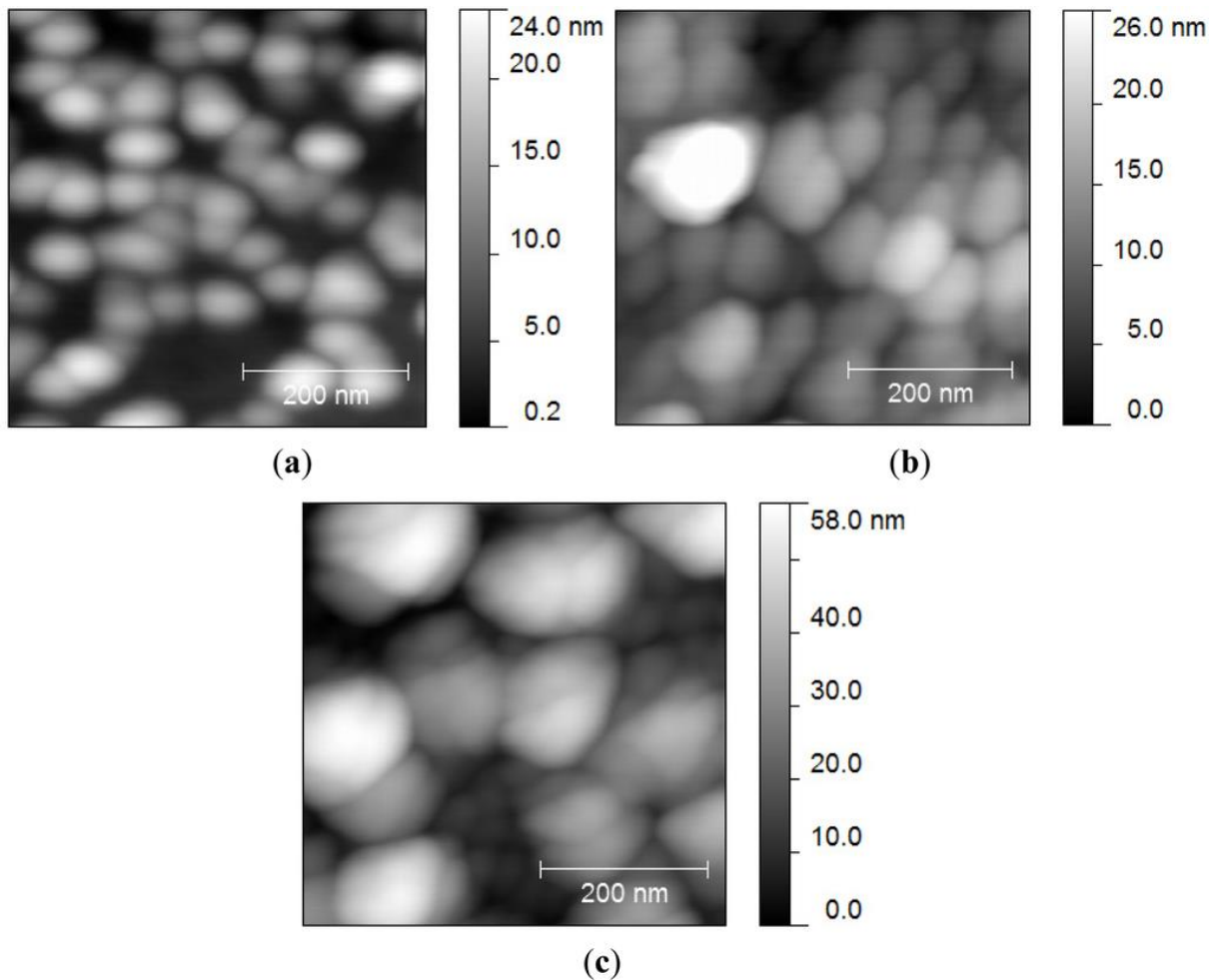
b)





2.12 pav. Bismuto titanato plonų sluoksnių, gautų zolis-gelis metodu, SEM nuotraukos. Atkaitinimo temperatūra: a) 550 °C; b) 600 °C; c) 650 °C [24]

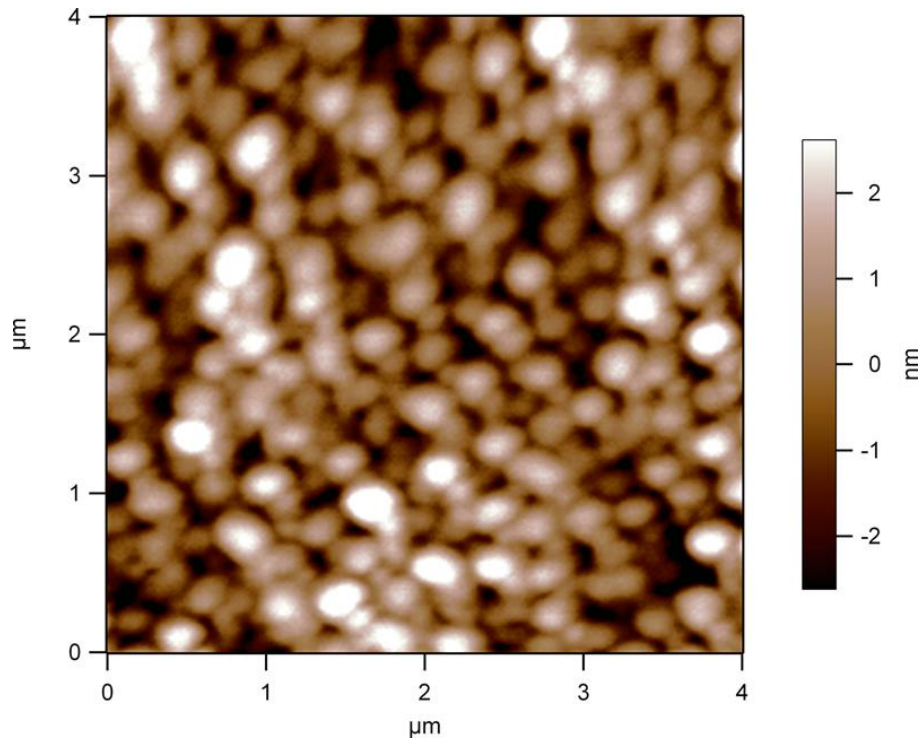
Bismuto titanato dangų, užaugintų aukšto dažnio magnetroninio dulkinimo būdu, atominių jėgų mikroskopijos tyrimų rezultatai pateikti 2.13 pav. Neatkaitintos dangos grūdelių dydis yra mažiausias ir siekia 3,4 nm, o vidutinio kvadratinio šiurkštumo koeficientas yra lygu $4,3 \pm 0,7$ nm. Tiek deguonies, tiek sauso oro aplinkoje atkaitinus sluoksnius šios vertės padidėjo. Vidutinis kvadratinis šiurkštumas po atkaitinimo deguonyje pakilo iki $5,0 \pm 1,8$ nm, o sausame oro – $13,7 \pm 2,7$ nm. Taip pat išaugo ir grūdeliai, kurie atitinkamai padidėjo iki 9 ir 17 nm. Šie pokyčiai aiškinami tuo, kad deguonyje nukleacija vyksta sparčiau nei sausame ore, ir todėl dangos šiurkštumo bei grūdelių dydis deguonies aplinkoje yra mažesnis [26, 27].



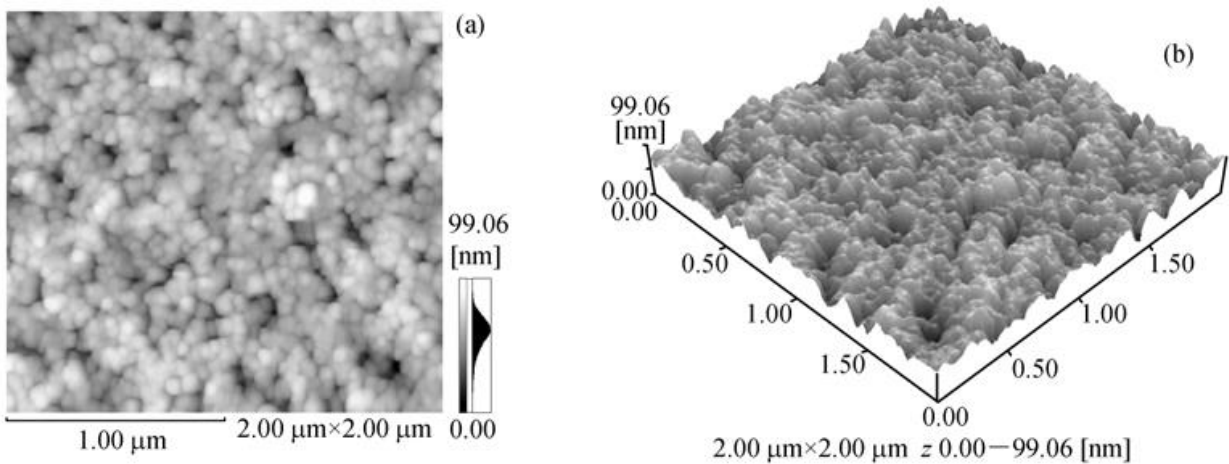
2.13 pav. Bismuto titanato dangų AJM nuotraukos: a) neatkaitinta danga; b) danga atkaitinta deguonyje; c) danga atkaitinta sauso oro aplinkoje [26]

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sluoksniai buvo suformuoti atominiu nusodinimu iš garų fazės, jų paviršiaus tyrimas atliktas atominių jėgų mikroskopu, naudojant kontaktinį režimą (2.14 pav.). Dangos vidutinis kvadratinis šiurkštumas yra 1,4 nm, taigi galima teigti, jog paviršius yra labai glotnus [28].

Zolis-gelis metodu gautų bismuto titanato dangų paviršiaus mikrostruktūra buvo ištirta atominių jėgų mikroskopu (2.15 pav.). Matoma, kad suformuoti sluoksniai yra tankūs ir homogeniški. Medžiaga yra kristalinė, o grūdėliai, kurių vidutinis dydis apytiksliai 25 nm, yra tolygiai pasiskirstę. Iš vidutinė kvadratinė šiurkštumo vertė (7,4 nm) parodo, jog paviršius yra lygus [29].



2.14 pav. Bismuto titanato, suformuoto atominiu nusodinimu iš garų fazės, AJM nuotrauka [28]



2.15 pav. Zolis-gelis metodu suformuotų bismuto titanato dangų AJM nuotraukos [29]

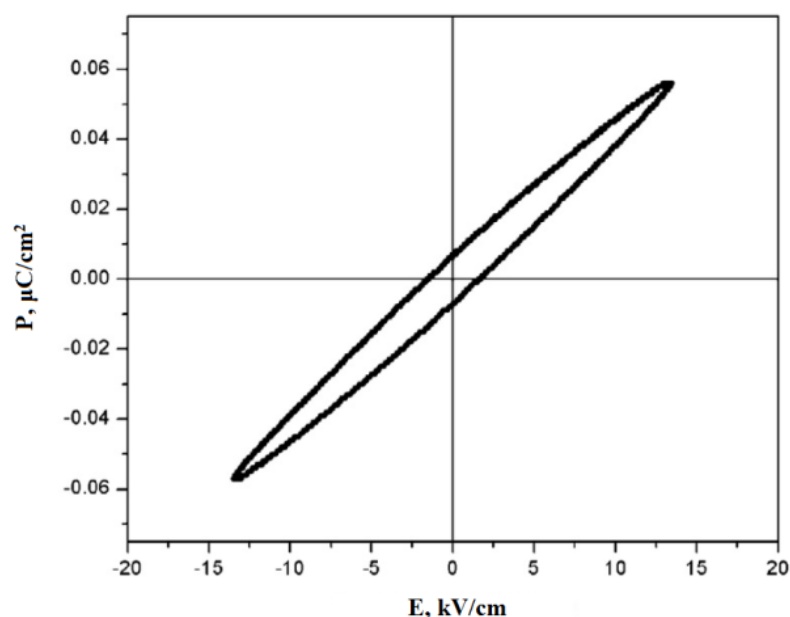
2.5.3. Feroelektrinės savybės

Bismuto titanatas yra feroelektrinė medžiaga, kuri pasižymi maža dielektrine skvarba, aukšta Kiuri temperatūra ir didele savaimine poliarizacija. Dėl šių savybių, ją galima pritaikyti mikroelektronikos, optinės elektronikos, dielektrikų bei feroelektrinių atminties elementų srityse [22].

Feroelektrinės savybės bismuto titanate pasireiškia dėl tetragoninės struktūros, kuri egzistuoja aukščiau Kiuri temperatūros T_C , virsmo, kai temperatūra nukrenta žemiau Kiuri taško

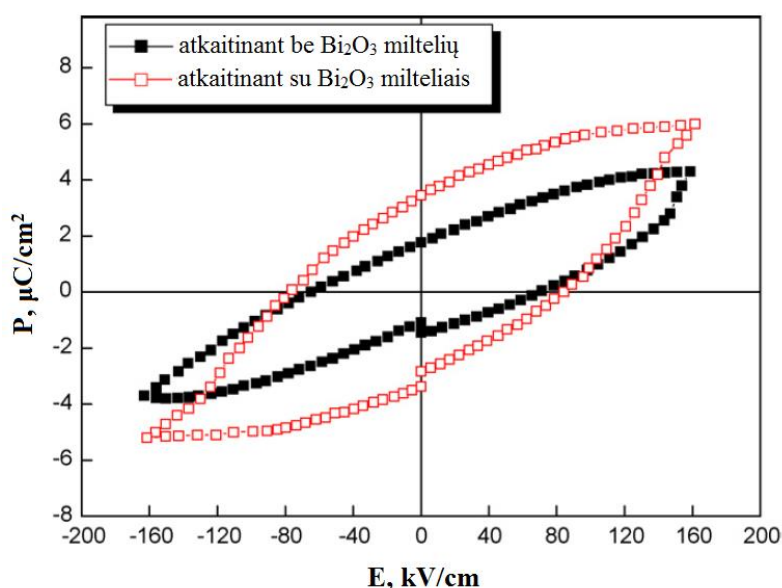
T_C , į žemesnę singoniją, tokią kaip rombinę ar monoklininę. Termiškai apdorojant $Bi_xTi_yO_z$ plonusius sluoksnius, susidaro vakansijos, turinčios įtakos dipolių atsiradimui. Vakansijos paveikia medžiagos tūrį ir dėl to pasislenka tarp gretimų feroelektrinių domenų esanti sienelė, t. y. vieno domeno plotas padidėja, o kito domeno plotas atitinkamai sumažėja. Taip pasislinkusi sienelė užima, jai palankiausia mažiausios energijos padėtį. Norint tokią sienelę grąžinti atgal į jos pradinę padėtį, feroelektriką reikia paveikti išoriniu elektriniu lauku. Vakansijos taip pat sukelia įspaudo efekto fenomeną, kuriam pasireiškus stebimi dideli įtampos pasikeitimai ir histerezės kilpos deformacijos. Taigi kaip matome, atkaitinant plonasluoksnius dangas, esant skirtingoms sąlygoms, yra svarbu stebėti vakansijų sukeltus efektus feroelektrinėms savybėms. Vieno tyrimo metu bismuto titanato ploni sluoksniai buvo užauginti polimerinės suspensijos metodu, o gautos dangos atkaitintos oro ir deguonies aplinkose. Po atkaitinimo deguonies aplinkoje, pastebėtas feroelektrinių savybių suprastėjimas, nes padidėjus vakansijų koncentracijai, pasireiškia „įspaudo“ efektas ir smarkiai sumažėja pjezoelektrinis koeficientas [3, 22].

Bismuto titanato funkcinės keramikos, gautos iš cheminio tirpalo ir laikytos silicio aliejaus vonioje kambario temperatūroje, feroelektrinė histerezės kilpa pavaizduota 2.16 pav. Šis bandinys buvo kalcinuotas 800 °C ir kaitinamas 1050 °C temperatūrose. Iš histerezės kilpos matoma, kad liktinė poliarizacija P_r yra lygi 0,006 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinio lauko stipris E_c yra 1,5 kV/cm. Maža liktinė poliarizacija, kuri yra įprasta sluoksninei struktūrai, yra susijusi su padidėjusiu medžiagos savituoju laidumu dėl deguonies vakansijų judėjimo, kurios susidarė kaitinimo metu [30].



2.16 pav. Bismuto titanato, gauto iš cheminio tirpalo, histerezės kilpa [30]

$Bi_4Ti_3O_{12}$ plonųjų sluoksnių feroelektrinės histerezės kilpos pateiktos 2.17 pav. Dangos buvo nusodintos aukšto dažnio magnetroniniu metodu ir atkaitintos 610 °C temperatūroje – viena danga atkaitinta oro aplinkoje, kita tiglyje su Bi_2O_3 kompensavimo milteliais. Sluoksniui, atkaitintam be Bi_2O_3 miltelių, būdinga asimetrišinė histerezės kilpa, iš kurios matoma, kad liktinė poliarizacija lygi $1,9 \mu C/cm^2$, o koercinio lauko stipris yra 79 kV/cm. Danga, atkaitinta kartu su Bi_2O_3 milteliais, pasižymi simetriškesne histerezės kilpa bei didesniu įsisotinimu, todėl liktinė poliarizacija beveik padvigubėjo $P_r = 3,7 \mu C/cm^2$, o koercinis laukas padidėjo gan nežymiai $E_c = 82 \text{ kV/cm}$. Akivaizdu, kad atkaitinimas su papildomu Bi_2O_3 šaltiniu, pastebimai pagerina bismuto titanato dangos feroelektrines savybes [25].

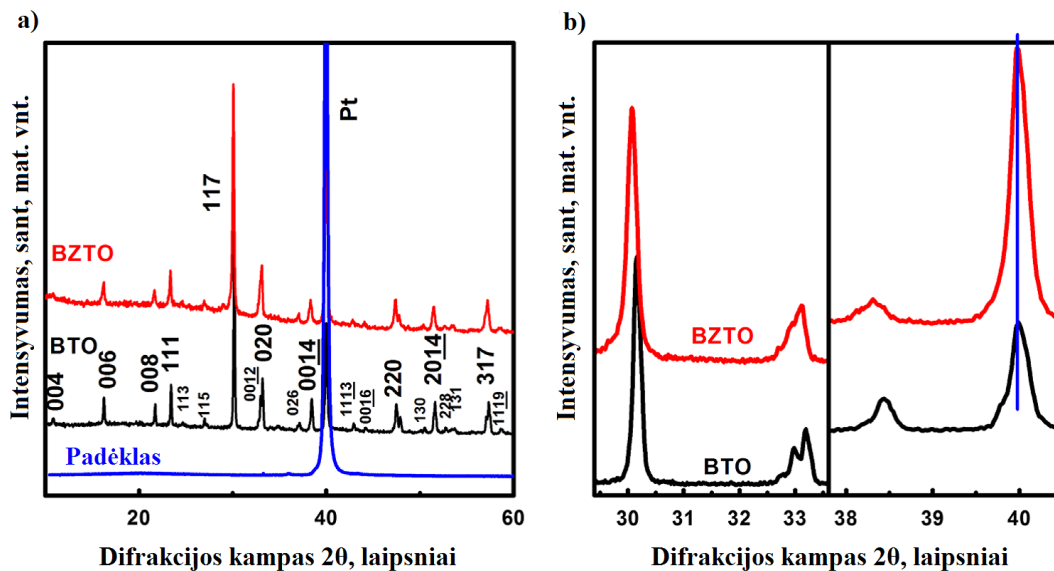


2.17 pav. Bismuto titanato dangų, nusodintų aukšto dažnio magnetroniniu metodu, histerezės kilpos [25]

2.6. Cirkonio įtaka

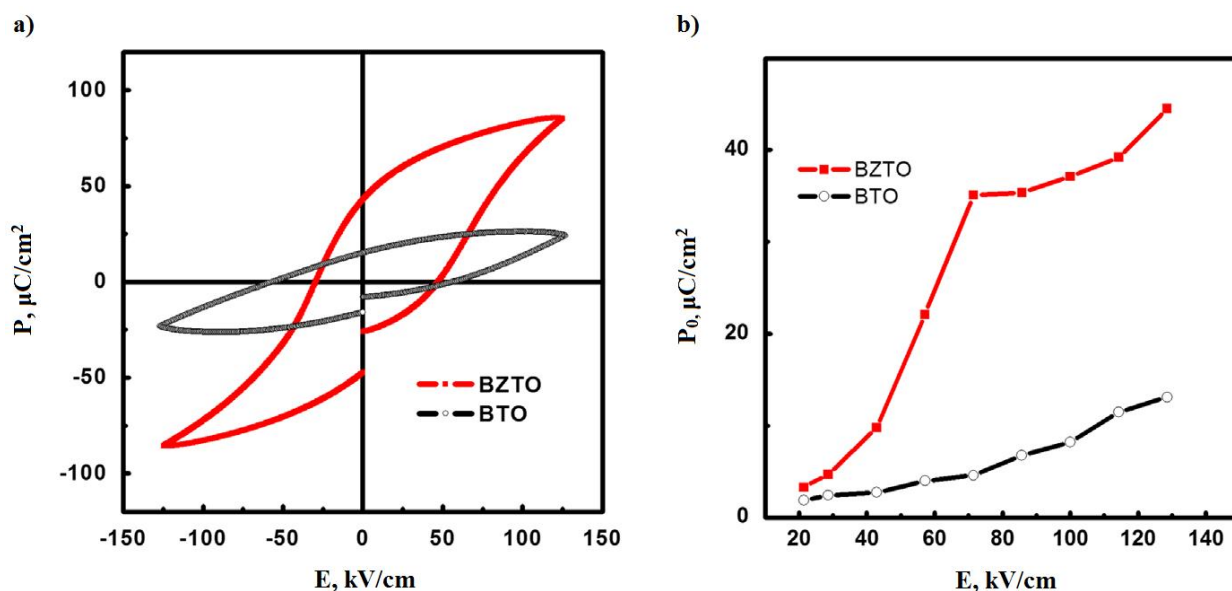
2.18 pav. pateikti gryną bei cirkoniu legiruočių $Bi_4Ti_3O_{12}$ dangų XRD spektrai. Iš jų matoma, jog dangos yra polikristalinės ir jos yra sudarytos iš sluoksniuotos perovskitinės struktūros. Tiek gryną tiek legiruočių cirkoniu dangų difrakcinės smailės atitinka įprastines bismuto titanato XRD smailes, o fazių, kurias lemia priemaišos ar defektai, nebuvo nustatyta. Taigi, galima teigti, jog cirkonio priemaišos nesuardo sluoksniuotos perovskitinės struktūros. EDX rezultatai patvirtino, kad dangoje esančių cirkonio ir titano atomų tarpusavio santykis yra 0,15/2,85 (Zr/Ti), ir tai nurodo, jog medžiagoje yra 5 % cirkonio. Difrakciniuose spektruose neiškyla cirkoniui ir jo oksidams būdingos smailės, iš to galima spręsti, kad cirkonio jonai iš medžiagos išstumia titano jonus ir užima jų vietas. Tai aiškiai rodo, kad $Bi_4Ti_3O_{12}$ ir $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ turi perovskito rombinę struktūrą, priklausančią $B2cb$ kristalografinėi erdvės grupei. 2.18

pav., *b* pateiktos difrakcinės smailės aplink 32° ir 39° difrakcijos kampus. Iš šių spektro dalių matoma, jog cirkoniu legiruotos dangos difrakcinės smailės yra pasislinkusios mažesnių 2θ verčių link, o tai rodo, jog gardelės parametrai padidėjo. Gardelės distorsija aiškinama tuo, kad Zr^{4+} jono spindulys ($0,72 \text{ \AA}$) yra 18 % didesnis už Ti^{4+} jono spindulį ($0,61 \text{ \AA}$) [31, 32].



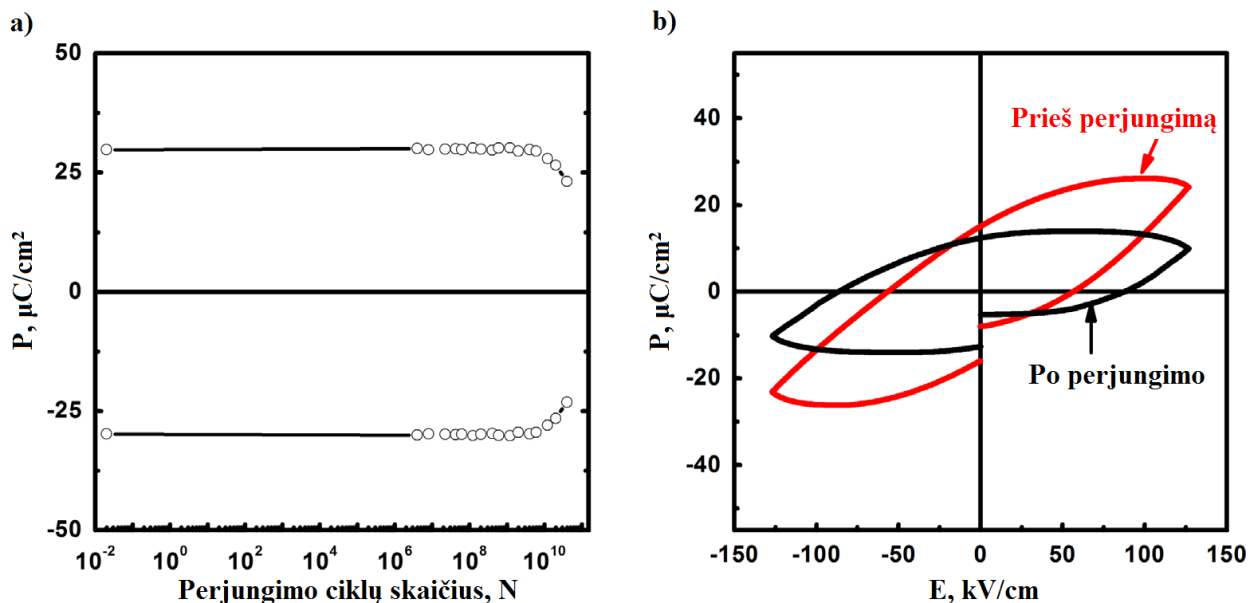
2.18 pav. Bismuto titanato (BTO) ir cirkoniu legiruotų bismuto titanato (BZTO) dangų XRD spektrai [32]

Nelegiruotų bei cirkoniu legiruotų bismuto titanato dangų histerezinių kilpos, kai elektrinio lauko stipris 130 kV/cm , vaizduojamos 2.19 pav., *a*. Iš paveikslo matoma, kad kilpos yra simetriškos ir jos pasiekia išsotinimą, o po legiravimo cirkoniu, liktinę poliarizaciją akivaizdžiai padidėja. Bismuto titanato dangos išmatuotos liktinė bei soties poliarizacijos atitinkamai yra $13 \mu\text{C/cm}^2$ ir $25 \mu\text{C/cm}^2$. Lyginant su cirkoniu legiruotos dangos rezultatais šios vertės padvigubėja ir atitinkamai yra lygios $44 \mu\text{C/cm}^2$ ir $85 \mu\text{C/cm}^2$. 2.19 pav., *b* pateiktos liktinio poliarizuotumo priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprio. Cirkoniu legiruoto bismuto titanato dangų poliarizacija, didinant elektrinio lauko stiprį, didėja sparčiau nei dangų, kuriose nėra cirkonio priemaišų. Smarkiai išaugusi feroelektrinė poliarizacija yra oktaedrinės struktūros distorsijos pasekmė, kurią sukelia gardelės parametru kitimas bei jonų mainai. Taigi, gardelės deformacija sukelia didelį savaiminį poliarizuotumą ir tuo pačiu didelę liktinę poliarizaciją. Be to, yra gerai žinoma, kad bismuto titanato pagrindu pagamintų dangų liktinę poliarizacija priklauso nuo kristalų orientacijos dangoje. Iš 2.18 pav. pateiktų XRD spektrų matoma, kad cirkoniu legiruota danga, lyginant su nelegiruota, išsiskiria (117) difrakcine smaile pažymėta orientacija, todėl dangos, turinčios cirkonio priemaišų, pasižymi didesne liktine poliarizacija. Taip pat, cirkonio ir deguonies elektronų orbitalių hibridizacijos jonai gali padidinti deguonies oktaedrinės struktūros deformaciją, dėl ko padidėja cirkoniu legiruotos dangos liktinė poliarizacija [32, 33].



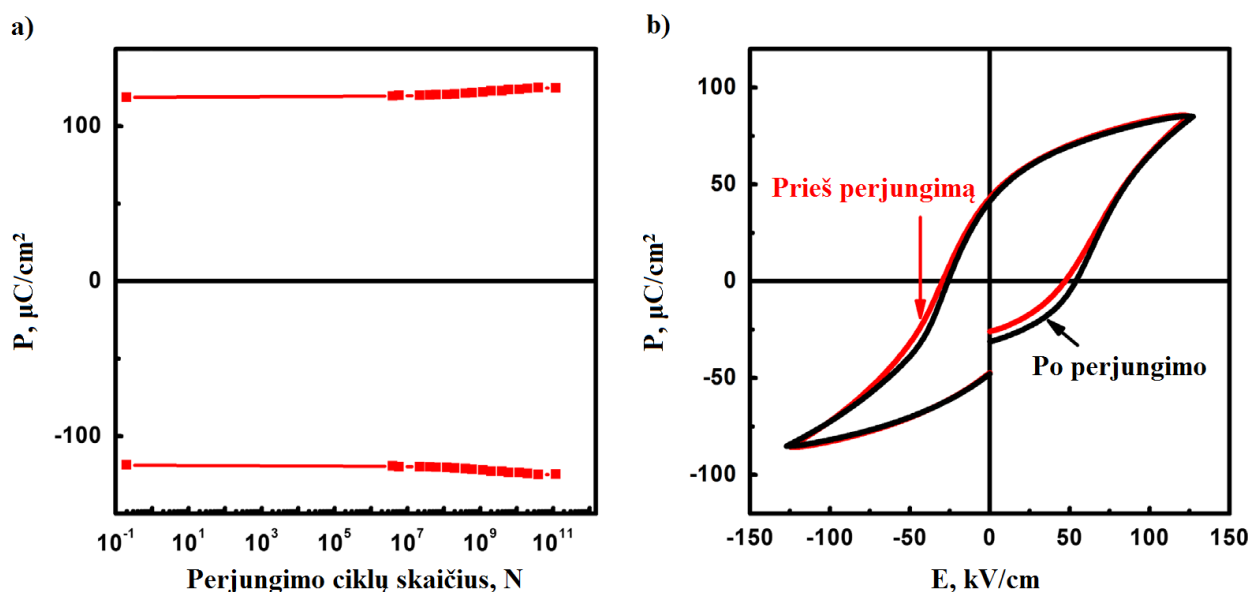
2.19 pav. Bismuto titanato (BTO) ir cirkoniu legiruoūtų bismuto titanato (BZTO) dangų elektrinės savybės: a) histerezės kilpos; b) liktinės poliarizacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio [32]

Bismuto titanato plonų dangų poliarizacijos nuovargio reiškinys buvo stebimas esant 2 MHz dažniui ir 130 kV/cm elektrinio lauko stipriui. Iš 2.20 pav., *a* pateiktų rezultatų matoma, kad po maždaug 10^6 įrašymo ir nuskaitymo ciklų, dangoje pasireiškė didžiulė feroelektrinių savybių degradacija. Po apytiksliai $4 \cdot 10^{10}$ perjungimo ciklų, poliarizuotumas sumažėjo apie 22,4 %, t. y. poliarizacija nukrito nuo $29,80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ iki $23,13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Tai reiškia, kad bismuto titanato dangoms yra būdingas didelis nuovargis. Norint plačiau išanalizuoti nuovargio įtaką dangoms, pateikiamos histerezės kilpos prieš ir po perjungimo ciklų (2.7 pav., *b*). Matoma, jog histerezės kilpos forma pasikeitė ir poliarizacija po $4 \cdot 10^{10}$ perjungimo ciklų ženkliai sumažėjo. Gauti rezultatai rodo, kad bismuto titanato dangos nepasižymi geru atsparumu nuovargiui [31, 32].



2.20 pav. Bismuto titanato dangos nuovargio tyrimas: a) poliarizacijos priklausomybė nuo perjungimo ciklų skaičiaus; b) histerezės kilpos prieš ir po perjungimo ciklų [32]

Cirkoniu legiruočių bismuto titanato dangų nuovargis buvo stebimas esant ankščiau aprašytoms sąlygoms. Iš 2.21 pav. *a* matoma, kad po $1,2 \cdot 10^{11}$ perjungimo ciklų poliarizacija nuo $118,54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ padidėjo iki $124,50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir tai sudaro apie 5%. Tokie rezultatai rodo, jog cirkonio priemaišos padidina dangų patvarumą ir jose mažiau pasireiškia nuovargis. 2.21 pav. *b* lyginamos dangų histerezės kilpos prieš ir po $1,2 \cdot 10^{11}$ perjungimo ciklų. Dangų feroelektrinės savybės, prieš ir po perjungimo ciklų, iš esmės nepakito, todėl galima teigti, kad cirkonis sumažina plonuose sluoksniuose pasireiškiantį nuovargį [31, 32].



2.21 pav. Cirkoniu legiruotos bismuto titanato dangos nuovargio tyrimas: a) poliarizacijos priklausomybė nuo perjungimo ciklų skaičiaus; b) histerezės kilpos prieš ir po perjungimo ciklų [32]

Aptarti rezultatai rodo, kad cirkoniu legiruotos bismuto titanato dangos pasižymi kur kas geresniu atsparumu nuovargiui lyginant su dangomis be cirkonio priemaišų. Manoma, kad erdviniai krūviai, tarpkristalinės ribos ir deguonies vakansijos yra pagrindinės priežastys, sukeliančios nuovargį feroelektrinėse dangose. Vis dėlto, Zr^{4+} jonai neindukuoja papildomų erdviųjų krūvių ir nesumažina deguonies vakansijų, nes jie negali sumažinti bismuto lakumo. Iš to išplaukia, kad cirkoniu legiruotose dangose deguonies vakansijos nebūtinai yra dominuojantis veiksnys, lemiantis feroelektrinį nuovargį. Yra dvi priežastys, apsprendžiančios $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangų nuovargio sumažėjimą. Pirma, cirkonio priemaišų buvimas pakeičia gardelės parametrus, todėl padidėja jonų poslinkis, kuris nulemia oktaedrinės struktūros deformaciją. Oktaedrinės struktūros distorsija padidina feroelektrinę poliarizaciją, dėl ko dar labiau sumažėja plonose dangose pasireiškiantis nuovargis. Antra, domenų struktūrą taip pat turi įtakos nuovargiui. Feroelektrinių sluoksnių poliarizacijos nuovargio fizikinis mechanizmas pagrinde siejamas su domenų sienelių pasislinkimu. Priemaišų atsiradimas gali sukelti antifazinių domenų ribų bei domenų sienelių, kurios tarpusavyje sudaro 90° kampą, morfologijos kitimus, kurie atitinkamai sukelia naujų domenų nukleaciją ir domenų judrumą [31, 32, 34, 35].

2.7. Plonasluoksnių dangų formavimas

Plonosiomis dangomis vadinamos medžiagos, kurių storis įprastai būna nuo kelių nanometrų iki keliolikos mikrometrų. Paprastai dangos nusodinamos ant masyvios ir kietos medžiagos paviršiaus, vadinamo padėklu. Danga-padėklas riboje susidaręs sluoksnis (paviršius) turi įtakos dangos bei danga-padėklas sistemos savybėms, o kuo danga plonesnė, tuo labiau poveikis auginamų sluoksnių savybėms [36].

Plonomis dangoms sudaryti naudojami įvairūs fizikiniai ir cheminiai procesai. Sluoksnių nusodinimo būdai skirstomi į sausus ir skystinius procesus. Pirmieji yra vakuuminio nusodinimo metodai ir pagal medžiagos pernešimo mechanizmo pobūdį skirstomi į dulkinimo, garinimo, abliacijos ir cheminį nusodinimą iš garų fazės. Tuo tarpu skystiniai procesai yra hidroterminis nusodinimas, liejimas, hidrolizė, elektroforezė ir nusodinimas iš organinio tirpalo [7].

Bismuto titanato dangas galima užauginti naudojant: nusodinimą iš cheminio tirpalo (CSD), cheminį nusodinimą iš metalo organinės garų fazės (MOCVD), lazerinę abliaciją (PLD), epitaksinį molekulių nusodinimą (MBE) bei dulkinimo metodus [22, 25]. Kai kurie plonų sluoksnių nusodinimo metodai, jais formuojamų dangų savybės bei procesų charakteristikos pateiktos 2.1 lent.

2.1 lentelė. Plonasluoksnių dangų formavimo metodai [37]

	Metodas	Dangos savybės		Proceso ypatybės		
		Mikrostruktūra	Nusodinimo greitis arba storis	Kaina	Privalumai	Trūkumai
„Sausieji“ procesai	Terminis purškimas	–	100–500 $\mu\text{m}/\text{h}$	–	Didelis nusodinimo greitis, medžiagų įvairovė	Stori ir porėti sluoksniai, aukšta temp.
	Elektrocheminis nusodinimas (EVD)	Koloninė	3–50 $\mu\text{m}/\text{h}$	Brangi įranga bei procesas	–	Aukšta temp., pavojingos dujos
	Cheminis nusodinimas (CVD)	Koloninė	1–10 $\mu\text{m}/\text{h}$	Brangi įranga	Medžiagų įvairovė	Aukšta temp., pavojingos dujos
	Fizikinis nusodinimas (PVD) (aukšto dažnio ir magnetroninis)	Koloninė	0,25–2,5 $\mu\text{m}/\text{h}$	Brangi įranga	Aukštos kokybės, tankios ir neįtrūkusios dangos. Žema temp., įrangos universalumas	Santykinai mažas nusodinimo greitis
	Lazerinė abliacija	–	–	Brangi įranga (lazeris)	Vidutinė temp.	Sudėtingas valdymas, impulsiniai lazeriai, santykinai mažas nusodinimo greitis
	Purškimo pirolizė	Amorfinė, polikristalinė	5–60 $\mu\text{m}/\text{h}$	Nebrangus	Paprastas parametrų valdymas	Pavojingos druskos, reikalingas terminis apdorojimas
Skystiniai procesai	Zolis – gelis, nusodinimas iš cheminio tirpalo (CSD)	Polikristalinė	0,5–1 μm po vieno dengimo	Nebrangus	Medžiagų įvairovė, žema temp.	Labai plonos dangos, dengimas ir džiovinimas/kaitinimas kartojamas 5-10 kartų, įtrūkimų formavimasis, daug proceso parametrų
	Liejimas	Polikristalinė	25–200 μm	–	–	Įtrūkimų formavimasis
	Dengimas iš suspensijos	Polikristalinė	25–200 μm	Nebrangus	–	Įtrūkimų formavimasis, lėtas procesas
	Elektroforezinis nusodinimas (EPD)	Polikristalinė	1–200 μm	–	Didelis nusodinimo greitis, pritaikymas masinėje gamyboje	Pagrindo formos apribojimai, storio nevienodumas

Funkcinių keraminių medžiagų dangoms nusodinti dažniausiai reikia gana aukštų temperatūrų (300-800 °C). Taigi sudėtingų oksidų plonasluoksnių dangų formavimo metodus galima skirstyti pagal tai ar norimas junginys susiformuoja iškart dengimo metu (*in-situ*), ar gautą stochiometrinį junginį po nusodinimo (*ex-situ*) reikia atkaitinti ar kitaip apdirbti, norint gauti reikiamos fazės, struktūros bei cheminės sudėties medžiagą. Skystinius metodus galima priskirti prie *ex-situ* grupės, nes dangoms gauti yra naudojami žemos temperatūros (<300 °C) padėklai. Sausuosiuose procesuose yra naudojami padėklai nuo kambario iki 800 °C temperatūros, todėl jie priskiriami tiek *ex-situ*, tiek *in-situ* metodams. Plonieji sluoksniai,

sudaryti *in-situ* metodu turi mažiau defektų, paviršius lygesnis, o kristalinė sandara yra tobulesnė, lyginant su *ex-situ* metodu [7].

Visi sausieji dangų gavimo būdai, išskyrus cheminį nusodinimą iš garų fazės (CVD), naudoja fizinį nusodinimą iš garų fazės (PVD). Šio metodo esmė ta, jog nudulkintos medžiagos atomų srautas yra pernešamas nuo šaltinio iki padėklo be reakcijos garų fazėje. Kai nusodinama reaktyviųjų dujų aplinkoje, dulkinama medžiaga reaguoja su dujomis ir adsorbuoti atomai prisijungia reikiamą kiekį dujų dalelių, o reakcija įvyksta tik ant padėklo paviršiaus [7].

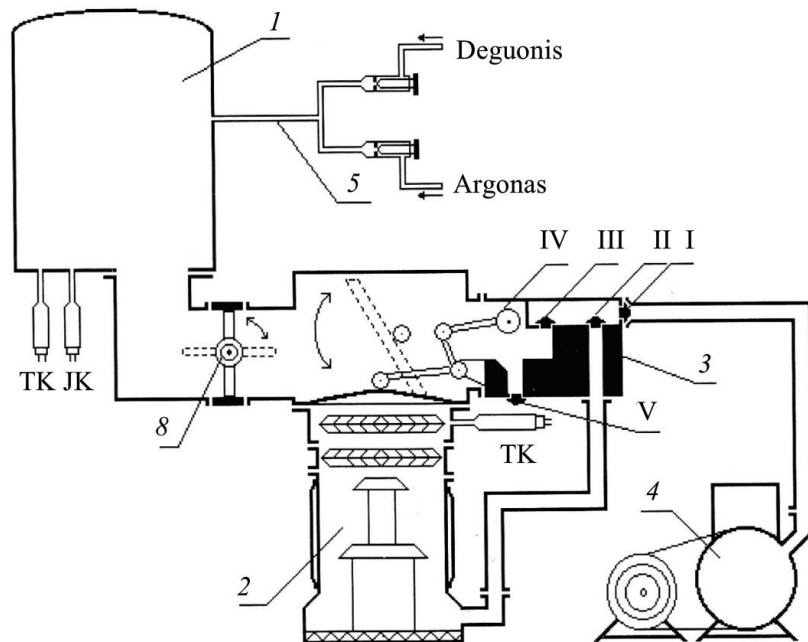
Auginant sluoksnius PVD būdu, atomai kondensuojasi iš garų fazės ant padėklo. Atomų srauto, atskriejančių į padėklo paviršius, charakteristikos ir kondensacijos sąlygos įtakoja nusodinimo procesą. Pastarąsias lemia: temperatūra, cheminė sudėtis, struktūra, kristalografinė orientacija, paviršinių defektų koncentracija, paviršiaus švarumas. Atlekiančių atomų srauto charakteristikos priklauso nuo medžiagos tipo bei metodo, kuriuo medžiaga yra pervedama į garų fazę. Nuo pasirinkto metodo priklauso nuo dulkinamos medžiagos atlekiančių atomų srauto tankis, jo pasiskirstymas pagal atomų tipą tūryje, energijas bei dalelių erdvinę trajektoriją. Norint nusodinti sudėtingų oksidų junginių dangas, procesui reikalingos deguonies dujos arba dujų mišinys, į kurio sudėtį įeina deguonis. Plonųjų sluoksnių susidarymas, vykstantis deguonies ar kitų reaktyviųjų dujų aplinkoje, vadinamas reaktyviuoju nusodinimu [7].

Elektronikoje ir elektros prietaisuose naudojamų kenksmingų medžiagų daroma neigiama įtaka žmogaus organizmui yra aktuali tema, todėl kreipiamas vis didesnis dėmesys į bešvines medžiagas. Bismuto titanatas kaip tik yra tokia medžiaga, kuri be visa ko dar pasižymi ir feroelektrinėmis savybėmis, o pastarąsias galima keisti įvairių priemaišų pagalba. Tokios medžiagos gali būti pritaikomos elektronikoje, pakeičiant šiuo metu naudojamas žalingas alternatyvas. Grynas ir įvairiais elementais legiruotas $Bi_4Ti_3O_{12}$ plonasis dangas bandoma gauti įvairiais būdais, tačiau kyla problemų, kadangi nėra pilnai ištirta feroelektrinių savybių priklausomybė nuo sintezės parametrų. Šiame darbe cirkoniu legiruotoms bismuto titanato dangoms užauginti buvo pasirinktas magnetroninis nusodinimo metodas. Juo galima sluoksnius formuoti *in-situ* būdu, keisti padėklo temperatūrą bei kiekvienam katodui atskirai parinkti dulkėjimo greitį, kas leidžia reguliuoti priemaišų koncentraciją, ir todėl nesunkiai galima ištirti dangų savybių priklausomybę nuo nusodinimo parametrų. Zr^{4+} jonai užima Ti^{4+} jonų vietas ir dėl to kristalinė gardelė patiria distorsiją. Po deformacijų medžiagos viduje, pagerėja feroelektrinių dangų savybės, iš kurių aktualiausia – poliarizacijos padidėjimas.

3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

3.1. Vakuuminė nusodinimo sistema

Cirkoniu legiruoto bismuto titanato ($Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$) dangos buvo gautos vakuuminėje sistemoje *IIOH-1B* (3.1 pav.), naudojant reaktyvųjį magnetroninį nusodinimo metodą ir subalansuotą magnetinį lauką. Magnetroninis nusodinimas – tai fizikinis plonų dangų nusodinimas iš garų fazės, kai plazminio išlydžio metu susidarę jonai dulkina taikinį (katodą).



3.1 pav. Vakuuminio įrenginio *IIOH-1B* principinė schema: 1 – vakuomo kamera; 2 – difuzinis siurblys BH-3; 3 – sklendžių mechanizmas; 4 – mechaninis siurblys BH-7Г; 5 – dujų tiekimo sistema; 6 – sklendžių sistema (I, II, III, IV, V) [38]

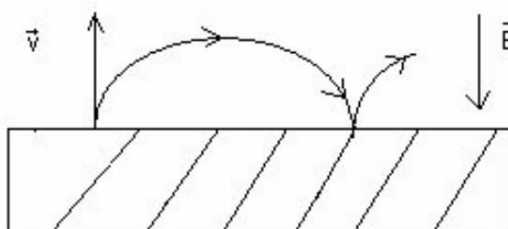
Magnetroninio efekto esmė – žėrinčiojo išlydžio plazmos susidarymas, vienas kitam statmenuose elektriniame ir magnetiniame laukuose. Išlydį magnetroninėse sistemose palaiko antriniai elektronai, kurie išlekia iš jonais apšaudomo katodo. Antriniai elektronai, paveikti elektrinio lauko, yra įgreitinami ir juda link anodo. Skriedami elektronai susiduria su dujose esančiomis dalelėmis, o dėl jonizacijos poveikio įvyksta dujų išlydis, t. y. susidaro plazma. Dėl magnetinio lauko, lygiagretaus katodo paviršiui, išlėkusių iš katodo antrinių elektronų, veikia elektrostatinė ir magnetinė Lorencio jėgos [36]:

$$F_e = e \cdot E; \quad (3.1)$$

$$F_L = e \cdot v \cdot B \cdot \sin\theta_{EB}; \quad (3.2)$$

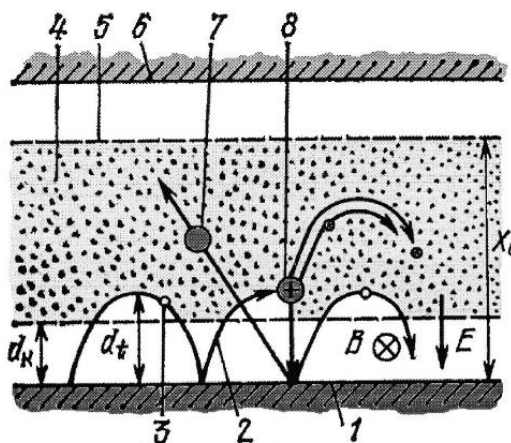
čia e – elektrono krūvis; E – elektrinio lauko stipris; θ_{EB} – kampas tarp E ir B ; v – elektrono greitis[36].

Kadangi elektroną veikia statmeni vienas kitam elektrinis ir magnetinis laukai, tai jo judėjimo trajektorija įgauna cikloidės formą (3.2 pav.).



3.2 pav. Elektrono judėjimo elektriniame ir magnetiniame laukuose trajektorija (cikloidė) [36]

Antrinis elektronas, kuris iš pradžių yra išmušamas iš katodo, o paskui katodo tamsiojoje srityje, kurios plotis d_k , pagreitinamas joniniu apšaudymu, atitolsta nuo katodo atstumu d_t . Antrinis elektronas juda cikloidine trajektorija, todėl padidėja tikimybė sukelti dujų jonizaciją. Šio efekto metu atsiradęs teigiamas jonas yra įgreitinamas elektrinio lauko tamsiojoje katodinėje srityje. Įgreitėjęs jonas apšaudo katodą, iš kurio išmuša atomus (medžiaga pradeda dulktėti) ir antrinius elektronus. Visas šis procesas vizualiai pateiktas 3.3 pav. [36].



3.3 pav. Magnetroninio išlydžio schema: 1 – katodas – taikiny; 2 ir 3 – antrinių elektronų judėjimo trajektorijos; 4 – plazmos sritis; 5 – sąlyginis anodas; 6 – anodas; 7 – dėl dulktėjimo išmuštas taikinio atomas; 8 – antrinių elektronų jonizuotas dujų atomas (jonas) [36]

Sudarant sudėtingųjų oksidų plonuosius sluoksnius, naudojamas reaktyvusis nusodinimas deguonies dujų arba argono ir deguonies dujų mišinio aplinkoje. Formuojant feroelektrines plonasluoksnius dangas (pvz., $Bi_4Ti_3O_{12}$; $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$; $BiFeO_3$; $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$; $PbTiO_3$; $PbZr_xTi_{1-x}O_3$) naudojami keli magnetronai su skirtingais metaliniais taikiniai arba naudojamas magnetronas su vienu taikiniu, kuris jau būna pagamintas iš reikiamos koncentracijos medžiagų

mišinio. Naudojant kelis magnetronus, dangos nusodinamos vienalaikiu arba sluoksnis po sluoksnio būdu [7]. Šiame darbe cirkoniu legiruotos bismuto titanato dangos buvo auginamos sluoksnis po sluoksnio metodu, deguonies aplinkoje, naudojant bismuto, titano bei cirkonio metalinius taikinius.

Magnetroninėms nusodinimo sistemoms būdinga: dideli katodų (taikinių) erozijos (dulskėjimo) greičiai ir galimybė dirbti žemo slėgio sąlygomis, kas turi tiesioginės įtakos sluoksnių augimo greičiams. Formuojamų dangų struktūra priklauso nuo magnetrono darbo metu pasirenkamų parametru, padėklo medžiagos ir jos paviršiaus savybių bei temperatūros. Visgi magnetrono veikimas nepriklauso nuo padėklo padėties katodo atžvilgiu, ir todėl jis gali veikti kaip atskira, autonominė sistema [36, 39].

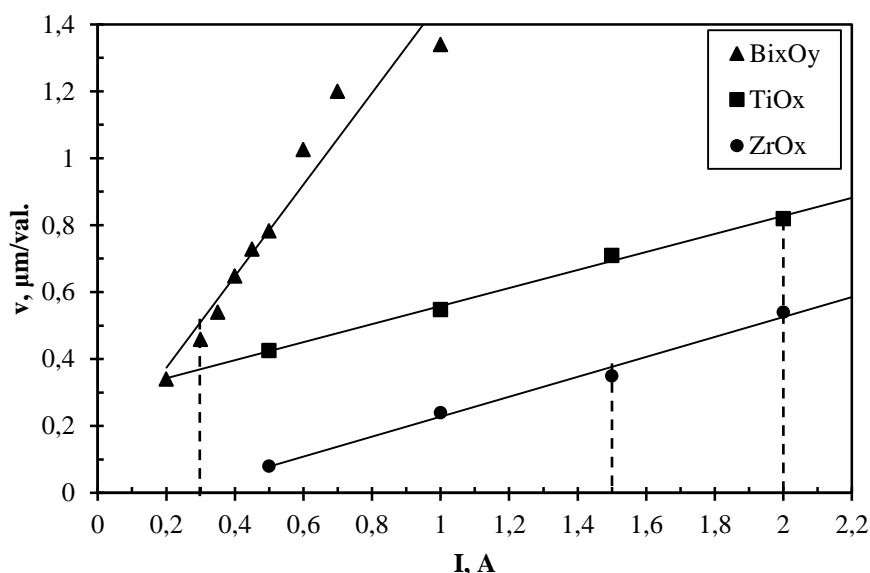
3.2. Bismuto titanato stochiometrija

Norint gauti cirkoniu legiruotas bismuto titanato feroelektrines dangas, prieš auginimą buvo apskaičiuotas santykis tarp bismuto ir titano oksidų remiantis medžiagos kiekio išraiška:

$$\frac{v_{TiO_2}}{v_{Bi_2O_3}} = \frac{\rho_{TiO_2} \cdot M_{Bi_2O_3}}{\rho_{Bi_2O_3} \cdot M_{TiO_2}} \quad (3.3)$$

čia v – medžiagos kiekis; ρ – medžiagos tankis; M – medžiagos molinė masė.

Nustatyta, kad norint nusodinti dangą, kurią sudaro lygios oksidų dalys pagal medžiagos kiekį, dulskėjimo metu TiO_2 turi būti 1,85 karto daugiau nei Bi_2O_3 . Iš oksidų nusodinimo greičių grafiko (3.4 pav.) buvo parinktos magnetrono išlydžio srovės – bismutui 0,3 A, o titanui 2,0 A. Atlikus literatūros analizę bei remiantis eksperimentų metu gautais rezultatais, buvo nuspręsta užauginti $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ feroelektrikus, kai $x = 0,1$ (~ 3 %); 0,2 (~ 7 %); 0,3 (~ 10 %); 0,4 (~ 13 %). Reikiamas cirkonio kiekis buvo nustatytas pasinaudojus 3.3 formule tik šiuo atveju TiO_2 medžiagos kiekis buvo lyginamas su ZrO_2 . Kadangi cirkonio koncentracija medžiagoje sudarė ne daugiau kaip 13 %, buvo nuspręsta cirkoniu parinkti 1,5 A išlydžio srovę ir virš katodo naudoti keičiamo ploto sklendę. Parenkant šiuos parametrus, buvo atsižvelgta į apskaičiuotą medžiagos kiekių santykį ir į tai, jog bismutas dulka kur kas sparčiau nei titanas ar cirkonis.



3.4 pav. Bismuto, titano ir cirkonio oksidų dangų nusodinimo greičių v priklausomybės nuo magnetrono išlydžio srovės I

3.3. Dangų nusodinimo eiga

Cirkoniu legiruotiems bismuto titanato sluoksniams gauti buvo naudojami 99,995% grynumo, 76,2 mm skersmens disko formos bismuto, titano bei cirkonio metaliniai taikiniai. Dengiama buvo ant silicio bei platinuoto silicio $Pt/Ti/SiO_2/Si$ (200 nm, 20 nm, 1 μm , 380 μm) padėklų. Spiritu nuvalytas silicio padėklas pritvirtinamas prie švytuoklės, esančios vakuuminėje kameroje 65 mm atstumu virš katodų. Vakuuminė sistema iš pradžių atsiurbiamą rotaciniu (mechaniniu) siurbliu iki ~ 20 Pa slėgio ir po to difuziniu siurbliu pasiekiamas 10^{-3} Pa slėgis. Į kamerą įleidžiamas deguonis ir kai pasiekiamas optimalus dujų slėgis (1,33 Pa), įjungiamas magnetronas, įjungiamą švytuoklė ir danga auginama 1 valandą, esant pastovioms katodų išlydžio srovėms. Švytuoklė juda 0,53 Hz dažniu, t. y. ~ 113 kartų per minutę. Apibendrintai dangų augimo parametrai nurodyti 3.1 lent.

Norint iširti bismuto titanato feroelektrines savybes, dangos buvo auginamos ant platinuoto silicio padėklų. Tam tikslui prieš įleidžiant į kamerą darbines dujas, ji buvo papildomai atsiurbinėjama 40 minučių difuziniu siurbliu, kad susidarytų ypač aukštas vakuumas. Po atsiurbimo į kamerą įleidžiamos argono dujos ir palaikomas 1,33 Pa slėgis. Argono dujų aplinkoje ant 750 °C įkaitinto padėklo uždengiamas 5-7 nm storio titano pasluoksnis. Galiausiai vietoj argono į vakuumo kamerą įleidžiamas deguonis ir vykdomi ankščiau aprašyti sluoksnių auginimo procesai.

Dangos buvo formuojamos *in-situ* metodu, todėl padėklai buvo kaitinami iki 450 °C temperatūros. Užauginus $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangas, ant jų paviršiaus, vakuuminėje sistemoje „UVN-72-1 M“ terminio garinimo metodu, buvo suformuotos $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ pločio aliumininės kontaktinės aikštelės. Tokiu būdu buvo pagaminti $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ feroelektriniai kondensatoriai.

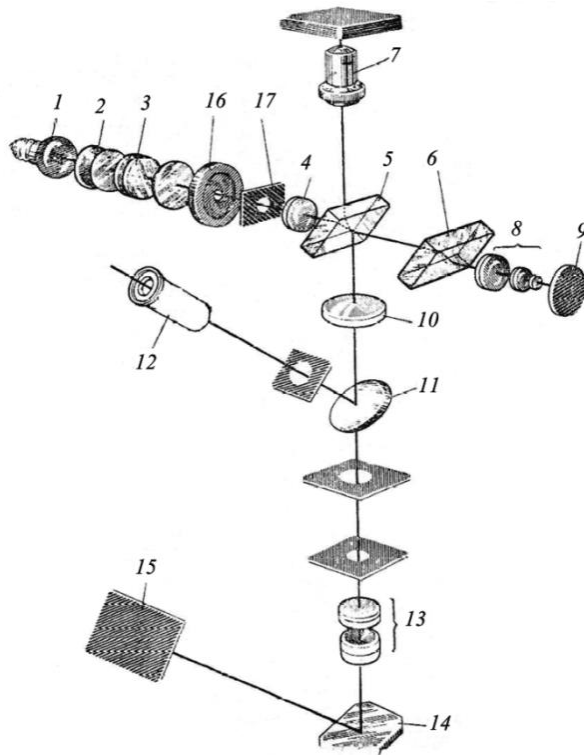
3.1 lentelė. Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, dangų augimo parametrai

Katodas	Išlydžio srovė, A	Padėklo temperatūra, °C	Aplinka vakuuminėje kameroje	Slėgis vakuuminėje kameroje, Pa	Augimo trukmė, min
Bismutas	0,3				
Titanas	2,0	450	Deguonis	1,33	60
Cirkonis	1,5				

3.4. Dangų storio matavimas mikrinterferometru

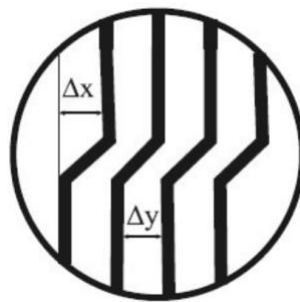
Mikrinterferometras *MII-4* naudojamas plonų nepermatomų plėvelių storio ir neskaidrių bandinių paviršiaus šiurkštumo matavimams. Interferometru tuo pačiu metu stebimas padidintas tiriamojo objekto paviršiaus vaizdas ir interferencinės juostos. Jo veikimas pagrįstas šviesos interferencijos reiškiniu. Stebint bandinio paviršių ties įdubimo ar iškilimo riba matomas interferencinių juostų poslinkis (išlinkimas). Toks juostų pasislinkimas viena kitos atžvilgiu leidžia įvertinti atstumą tarp paviršiaus nelygumų. Mikrinterferometro matavimų diapazonas yra nuo 30 nm iki 1 μm , o tikslumas siekia apie 15-30 nm [38, 40].

Mikrinterferometro optinė sistema parodyta 3.5 pav. Šviesos šaltinio (1) šviesa, perėjusi optinę sistemą, suformuojama į lygiagrečių pluoštelį. Šviesos pluoštelis patenka į plokštelę (5) ir yra išskaidomas į du beveik vienodo intensyvumo spindulius. Vienas (atsispindėjęs) spindulys per objektyvą (7) patenka į bandinį, nuo jo atsispindi ir pereina per objektyvą (7), plokštelę (5) ir susirenka objektyvo (10) židinyje. Antras spindulys per kompensatorių (6) ir objektyvą (8) patenka į etaloninį veidrodį (9), nuo jo atsispindi, vėl pereina per objektyvą (8), kompensatorių (6) ir patenka į spindulių skaidomąją plokštelę (5). Dalis šviesos per plokštelę pereina ir, formuojant vaizdą, nedalyvauja. Kita dalis šviesos atsispindi nuo plokštelės (5), interferuoja su pirmu spinduliu ir sudaro interferencinį vaizdą, kuris matomas su objektyvu (12) [38].



3.5 pav. Interferometro optinė schema: 1 – kaitrinė lemputė; 2 – kolektorius; 3 – šviesos filtras; 4 – objektyvas; 5 – šviesą į du spindulius skaidanti plokštelė (pusskaidris veidrodis); 6 – kompensatorius; 7 – objektyvas; 8 – objektyvas; 9 – etaloninis veidrodis; 10 – objektyvas; 11 – veidrodis; 12 – okuliaras; 14 – veidrodis; 15 – fotoplokštelė; 16 – apertūrinė diafragma; 17 – lauko diafragma [38]

Laiptelio aukštį, t. y. dangos storį galima nustatyti, kai atstumai tarp juostų ir juostų išlinkimai yra matuojami okuliario mikrometru [38]. Bandinys ant bandinio staliuko turi būti padėtas taip, kad laiptelis būtų statmenas interferencinėms juostoms. Įvykdžius šią sąlygą, pro okuliarą matomas interferencinių juostų pasislinkimas (3.6 pav.).



3.6 pav. Laiptelio mikrointerferogramos scheminis vaizdas [38]

Okuliario mikrometru išmatuojami atstumai Δx bei Δy ir dangos storis (laiptelio aukštis) apskaičiuojamas pasinaudojus formule:

$$x = \frac{\Delta x}{\Delta y} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (3.4)$$

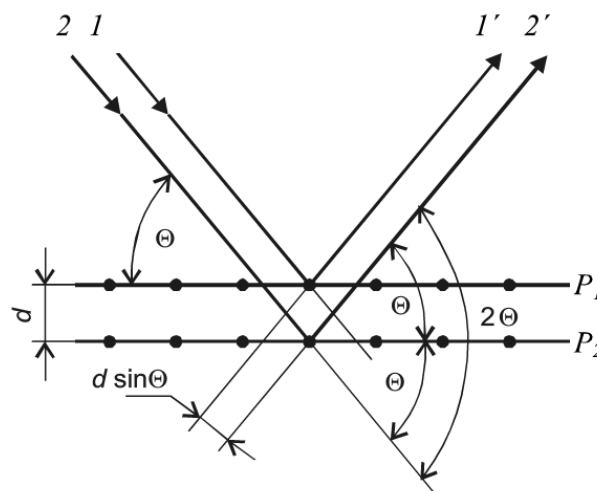
čia Δx – interferencinių juostų išlinkimas; Δy – atstumas tarp interferencinių juostų; λ – šviesos bangos ilgis. $\frac{\lambda}{2} = 270$ nm, kai naudojama balta šviesa [38].

3.5. Rentgeno spindulių difrakcija (XRD)

Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, dangų kristalografinės struktūros buvo iširtos „Bruker“ firmos „D8 Discover“ difraktometru, naudojant Brego-Brentano θ - 2θ geometrinę konfigūraciją. Įrenginyje naudojamas $CuK\alpha$ spinduliavimas, kurio bangos ilgis $\lambda = 1,54$ Å. Difragavę rentgeno spinduliai registruojami 20° - 60° intervale.

Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) yra nedestruktyvus analizės metodas, naudojamas neorganinių, organinių, metalų ir jų lydinių bei kitų medžiagų kristalinei struktūrai apibūdinti. Juo galima tirti įvairios fizikinės būsenos medžiagas, t. y. kietuosius kūnus, miltelius, plonas dangas bei plėveles [41]. Taikant šį metodą, spinduliuojamų fotonų energija yra nuo ultravioletinių iki rentgeno spindulių diapazono. Šią sritį sudaro energijos nuo 10 eV iki 0,1 MeV, o tokios energijos fotonai gali įsiskverbti į kietąjį kūną ir sąveikauti su vidinių sluoksnių elektronais. Medžiagoje sklindant rentgeno spinduliams, vyksta jų sugerties, sklaidos bei elektroninių-pozitroninių porų susidarymo procesai [42].

Kad rentgeno spinduliai difraguotų, turi būti tenkinama Brego sąlyga. Tai pavaizduota 3.7 pav., kai rentgeno spindulys krinta į lygiagrečias plokštumas P_1 ir P_2 , kurias skiria atstumas d [43].



3.7 pav. Scheminis krintančių (1 ir 2) ir atsispindėjusių (1' ir 2') spindulių atvaizdavimas [43]

Monochromatiniai spinduliai 1 ir 2 su plokštumomis sudaro kampą θ . Kampas tarp kritusio ir konstruktyviojo atspindžio spindulių yra 2θ . Atsispindėjęs spindulys didžiausią intensyvumą pasieks, kai $1'$ ir $2'$ bangų fazės sutaps. Konstruktyvi interferencija įvyks tuomet, kai bangų eigos skirtumas tarp 1 ir $1'$ bei tarp 2 ir $2'$ bus bangos ilgio kartotinis. Tai yra Brego dėsnis, kuris užrašomas taip [43]:

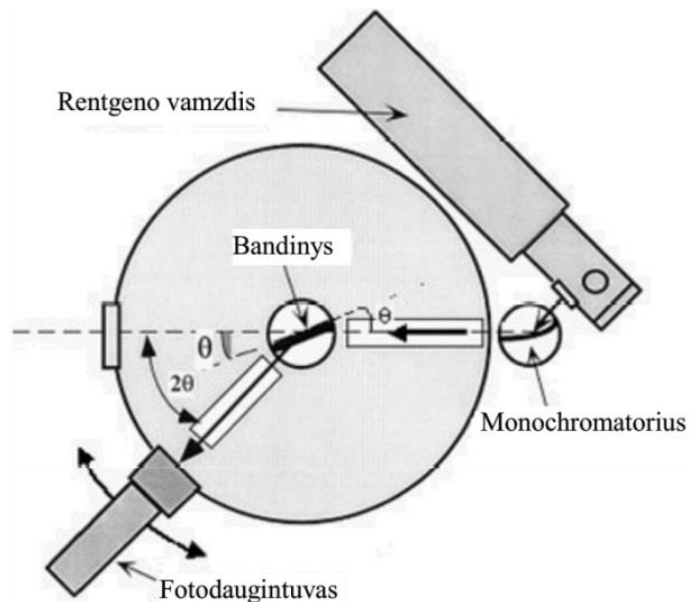
$$2 \cdot d_P \cdot \sin \theta_P = n \cdot \lambda; \quad (3.5)$$

čia d_P – atstumas tarp plokštumų P_1 ir P_2 ; θ_P – į plokštumą krintančių spindulių kampas; λ – bangos ilgis; n – sveikas skaičius, nurodantis difrakcijos laipsnį.

Kokybinė rentgeno spindulių difrakcija yra paremta tuo, kad kiekviena medžiagos fazė turi tik jai specifinę kristalinę gardelę. Šią gardelę sudaro atominių plokštumų šeimos, kurių tarplokštuminiai atstumai yra būdingi tik tos fazės kristalų gardelei. Todėl XRD spektre pateikiami šią fazę atitinkantys difrakciniai maksimumai, vadinami smailėmis. Daugiafazės medžiagos spektre yra išdėstytos smailės, kurios priklauso visoms fazėms, o bendrą difrakcinį vaizdą sudaro difrakcinių maksimumų visuma. Fazę, kurios kiekis medžiagoje mažas, atvaizduoja tik patys intensyviausi maksimumai [41]. Įprastinis difrakcijos spektras susideda iš kreivės, kurioje pavaizduota atsispindėjusių spindulių intensyvumo priklausomybė nuo detektoriaus kampo 2θ ar θ (atsižvelgiant į goniometro konfigūraciją) [43].

Rentgeno spindulių difraktometrą supaprastintai galima apibūdinti kaip matavimo priemonę, sistemingai judančią per atvirkštinę gardelę ir matuojančią atstumus tarp plokštumų. Difraktometro pagrindinė matavimo dalis yra goniometras – mechaninė konstrukcija, susidedanti iš bandinių laikiklio, detektoriaus ir sukamojo mechanizmo (3.8 pav.). Atstumas tarp rentgeno spindulių šaltinio ir bandinio yra toks pats kaip atstumas tarp bandinio ir detektoriaus. Rentgeno spinduliai į bandinį krenta kampu θ , o difrakciniai maksimumai užrašomi kampu 2θ . Tai reiškia, kad rentgeno spindulių detektoriaus poslinkio kampinis greitis yra du kartus didesnis už bandinio sukimosi greitį. Todėl difragavusios bangos visuomet patenka į detektorius [41, 43].

Kai rentgeno vamzdis įtaisomas stacionariai ir bandinys juda kampu θ , o detektorius tuo pat metu juda kampu 2θ , tai tokia geometrija vadinama Brego-Brentano θ - 2θ geometrija. Kai bandinys stovi vietoje, o vamzdelis ir detektorius juda vienodais kampais, tokia geometrija vadinama Brego-Brentano θ - θ geometrija [41, 43]. Šiame darbe dangoms analizuoti buvo naudojama θ - 2θ geometrija.



3.8 pav. Scheminis rentgeno difraktometro brėžinys [43]

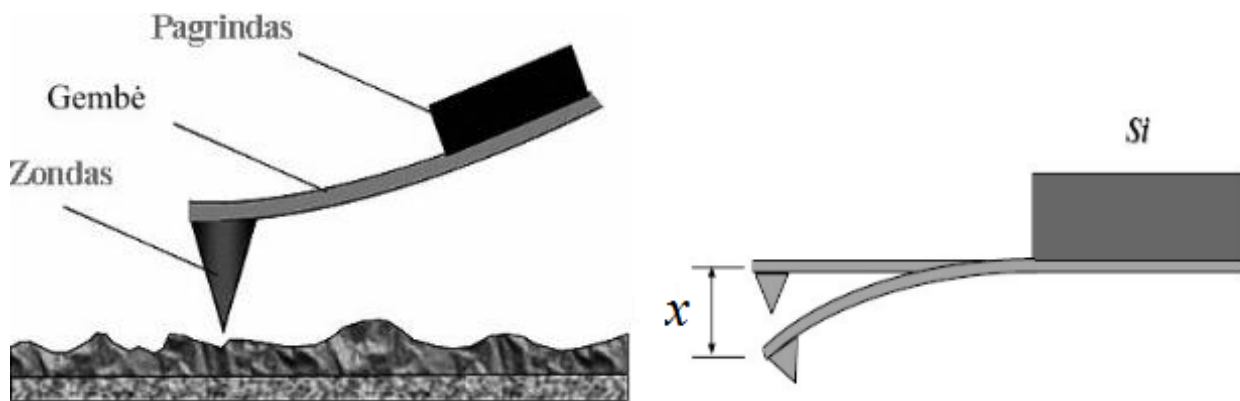
3.6. Atominių jėgų mikroskopija (AJM)

Plonasluoksnių cirkonio legiruoto bismuto titanato dangų paviršiai buvo tirti „Microtestnachines NT-206“ atominių jėgų mikroskopu. Šio įrenginio maksimalus skenavimo laukas yra 15x15 μm, matavimų matrica iki 512x512 taškų, o didžiausias matavimų aukštis 2 μm.

AJM – tai vienas iš būdų tirti medžiagų paviršiaus savybes. Šiuo tyrimo metodu galima įvertinti paviršiaus topografiją, morfologiją, homogeniškumą ir adhezinės savybės. Priešingai nei skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu, AJM galima tirti įvairaus tipo medžiagas. Atominių jėgų mikroskopo veikimo principas pagrįstas skenuojamojo zondo sąveikos su tiriamuoju paviršiumi vertinimu (3.9 pav.). Skenuojantysis zondas reaguoja į tiriamajame paviršiuje esančias paviršiaus jėgas, adhezijos jėgas bei elastines deformacijas. Zondui judant išilgai paviršiaus, ši reakcija keičiasi, todėl skenuojamojo zondo padėtis nuolat kinta. Jei paviršius homogeniškas, zondo sąveika kinta proporcingai paviršiaus topografijai. Dėl to keičiasi zondo gembės padėtis. Gembės padėties pokytį fiksuoja optinė sistema ir, atsižvelgiant į standumo koeficientą, pagal Huko dėsnį yra perskaičiuojama į jėgą, veikiančią zondą [42]:

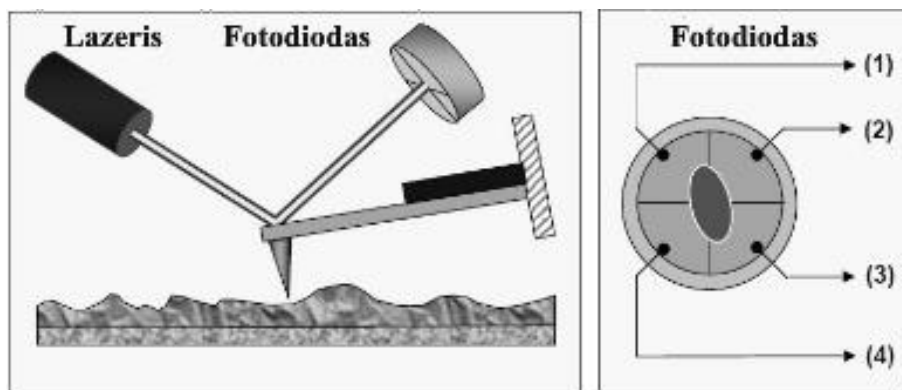
$$F = -k \cdot x; \quad (3.6)$$

čia F – gembę veikianti jėga; k – gembės standumo koeficientas; x – gembės padėties pokytis.



3.9 pav. Zondinio jutiklio schema [42]

Zondo gembės išlinkimas fiksuojamas puslaidininkio lazerio spindulį nutaikant į gembę. Nuo jos paviršiaus atsispindėjusi lazerio šviesa patenka į vieną iš keturių fotoimtuvo segmentų (3.10 pav.). Visų keturių fotodiodo dalių signalų aritmetinė suma naudojama kaip parametras, sudarant mikroskopo grįžtamąjį ryšį. Remiantis šiuo parametru yra palaikoma pastovi matuojamo fotodiodo srovė, o kartu ir pastovi jėga bei atstumas tarp zondo ir paviršiaus [42].



3.10 pav. Gembės išlinkimo registravimo schema [42]

AJM gali būti dviejų modelių:

- 1) Pastovaus aukščio – išlaikomas nekintamas atstumas tarp slenkančios sistemos ir bandinio, kai fiksuojami gembės atsilenkimai.
- 2) Pastovios jėgos – gembės atsilenkimas naudojamas kaip grįžtamo ryšio sistemos, kuri palaiko šio atsilenkimo dydį pastovų, parametras.

Darbo režimai atsižvelgiant į gembės sužadintus virpesius:

- 1) Statinis – gembės virpesiai nmoduliuojami.
- 2) Dinaminis – gembės virpesiai moduliuojami.

AJM darbo režimai atsižvelgiant į zondo smaigalio kontaktą su bandinio paviršiumi:

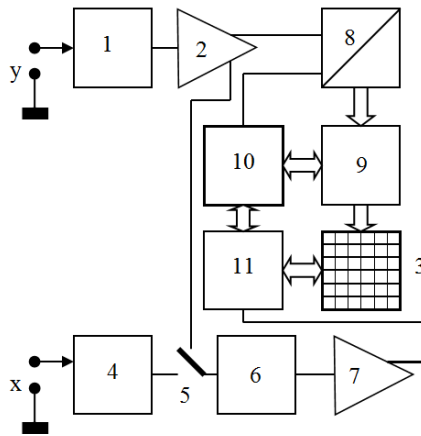
- 1) Bekontaktis – tarp zondo ir bandinio paviršiaus atomų veikia Van der Valso traukos jėgos, o atstumas įprastai palaikomas 5-10 nm.
- 2) Kontaktinis – zondas sudaro „minkštą kontaktą“ su bandiniu.
- 3) Virpamojo zondo – gembė virpa rezonansiniu dažniu ir kiekvieno virpesio metu paliečiamas bandinio paviršius.

3.7. Histerezės kilpų matavimas oscilografu

Bismuto titanato su cirkonio priemaišomis bandinių feroelektrinės histerezės reiškinio charakteristikos buvo matuojamos skaitmeniniu oscilografu „*Rigol DS1102CA*“.

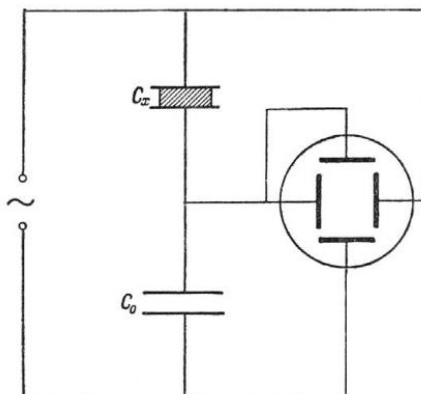
Oscilografas – tai universalus matavimo prietaisas, kuriuo galima stebėti elektrinius procesus, matuoti signalų momentinius parametrus ir jų trukmę. Juo galima matuoti įtampos amplitudę, dažnį, periodą, dviejų įtampų fazių skirtumą bei kitus parametrus [44]. Skaitmeniniai oscilografai savo sandara, naudojamais elementais ir programine įranga primena asmeninius kompiuterius. Juose yra signalų įvesties, skaitmeninio apdorojimo, programinio valdymo, grafinio atvaizdavimo ir išvesties elementai. Tokiuose oscilografuose dažniausiai naudojami spalvotieji skystųjų kristalų vaizduokliai [45].

Skaitmeninio oscilografo struktūra parodyta 3.11 pav. Tiriamasis signalas prijungtas prie y ir x gnybtų yra sustiprinamas stiprintuve 2. Po to signalas patenka į vertikalaus atlenkimo plokšteles ir čia vertikalia kryptimi atlenkia spindulį. Į horizontalaus atlenkimo plokšteles paduodama bloko 6 sukurta skleistinės įtampa – pjūklinė įtampa, kuri vienodu greičiu atlenkia spindulį horizontalia kryptimi. Po sustiprinimo tiriamasis signalas patenka į keitiklį „analogas – kodas“ (ADC) 8. Skaičių seka, atitinkanti signalo atskaitas, periodiškai įrašoma į atmintį 9. Viso oscilografo darbą valdo procesorius 10. Pagal procesoriaus užduotą komandą, vaizduoklio valdymo blokas 11 atkuria signalo $y(x)$ reikšmių vaizdą ekrane 3 [46].



3.11 pav. Skaitmeninio oscilografo struktūra: 1 ir 4 – y ir x kanalų atenuatoriai; 2 ir 7 – stiprintuvai; 3 – vaizduoklis; 5 – sinchronizacijos režimo jungiklis; 6 – skeistinės blokas; 8 – ADC; 9 – atmintinė; 10 – procesorius; 11 – vaizduoklio valdymo blokas [46]

$Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangose vykstantiems feroelektrinės histerezės reiškiniams stebėti ir išmatuoti liktinės poliarizacijos bei koercinio lauko stiprio vertės buvo naudojamas oscilografas ir kintamos srovės generatorius, sujungti pagal Sojerio-Tauerio schemą (3.12 pav.). Kondensatoriaus C_x , prijungto prie horizontaliai atlenkiančių oscilografo elektrodų, įtampa yra proporcinga feroelektriką veikiančio elektrinio lauko stipriui. Tiesinis kondensatorius C_0 ir feroelektrinis kondensatorius C_x yra tarpusavyje sujungti nuosekliai, todėl įtampos kitimas C_0 yra tiesiogiai proporcingas C_x poliarizacijai. Įtampos kitimą fiksuoja vertikaliai atlenkiantys oscilografo elektrodai [7].



3.12 pav. Sojerio-Tauerio schema naudojama dielektrinės histerezės reiškiniai stebėti [7]

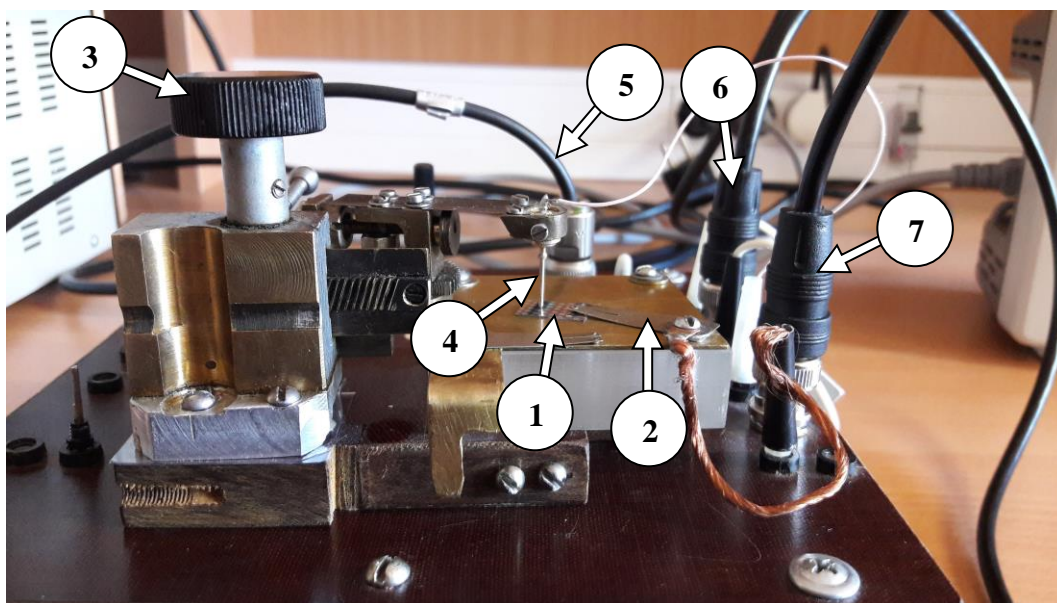
Atliekant matavimus oscilografu, abscisių ir ordinačių ašyse yra atidėdamos įtampos U_x ir U_y , nors matuojama poliarizacijos P priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio E . Todėl norint atlikti skaičiavimus bei histerezės kilpų tyrimus, reikia šias ašis konvertuoti. Tai daroma pasinaudojant formulėmis:

$$\text{abscisių ašis: } E = \frac{U_x}{d}, \quad (3.7)$$

$$\text{ordinačių ašis: } P = \frac{U_y \cdot C_0}{S}, \quad (3.8)$$

čia E – išorinio elektrinio lauko stipris; P – poliarizuotumas; U_x – įtampa atidėta abscisių ašyje; U_y – įtampa atidėta ordinačių ašyje; d – tiriamos dangos storis; C_0 – tiesinio kondensatoriaus talpa; S – elektrodo plotas.

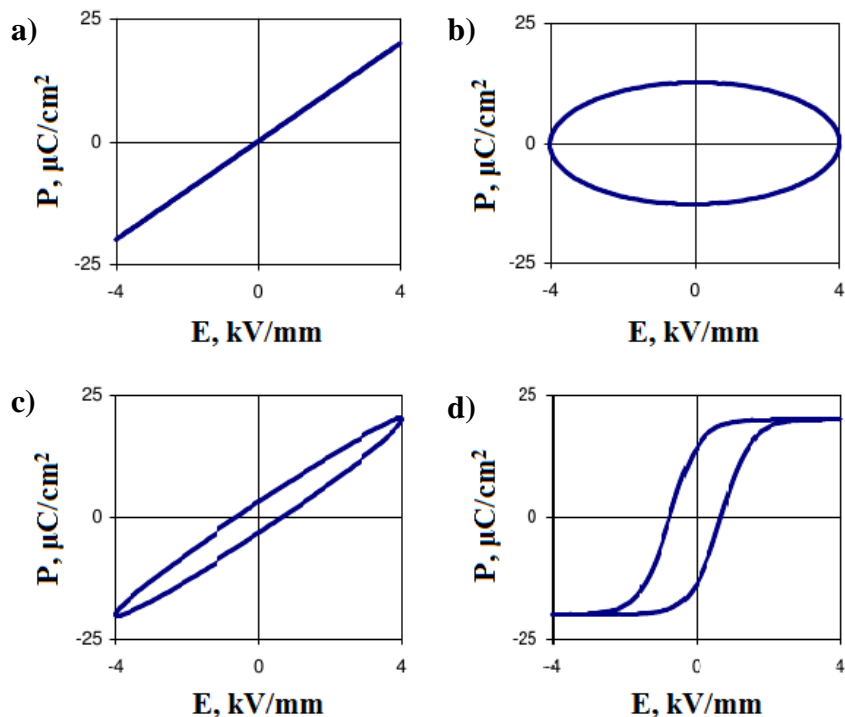
3.13 pav. pavaizduotas matavimų stendas, sukonstruotas remiantis ankščiau aprašyta Sojerio-Tauerio schema. Bandinio I apatinis elektrodas sujungiamas su įžeminimo elektrodu 2. Padėties keitimo mechanizmu 3 matavimo zondas 4 nuleidžiamas ant bandinio viršutinio kontakto (aliumininės salelės). Stendas kabeliu 5 sujungiamas su kintamos srovės šaltiniu, o kebeliais 6 ir 7 įtampos perduodamos į oscilografą, kurio ekrane atvaizduojamos histerezės kilpos. Ekrane stebima kilpų priklausomybė nuo įtampos bei dažnio. Jei bandiniuose pasireiškia dielektriniai nuostoliai, juose atsiranda nuotėkio srovės, kurios iškraipo matuojamas histerezės kilpas, ir dėl to pakinta liktinės poliarizacijos bei koercinio lauko stiprio vertės [47].



3.13 pav. Matavimų stendas: 1 – bandinys; 2 – įžeminimo elektrodas; 3 – zondo padėties keitimo mechanizmas; 4 – matavimo zondas; 5 – signalo įvesties kabelis; 6 ir 7 – signalo išvesties kabeliai

3.14 pav. pateiktos kelios iš daugelio elektronikos elementų krūvių priklausomybės nuo juos veikiančio elektrinio lauko. Komponentus patalpinus į Sojerio-Tauerio grandinę, vaizdas formuojamas oscilografo ekrane. Idealiame kondensatoriuje stebima tiesinė priklausomybė, nes srovė pralenkia įtampą 90° kampu, taigi krūvis yra fazėje su įtampa (3.14 pav., *a*). Idealiai varžai srovė yra fazėje kartu su įtampa, todėl stebimas apskritimas (3.14 pav., *b*). Šiuos du

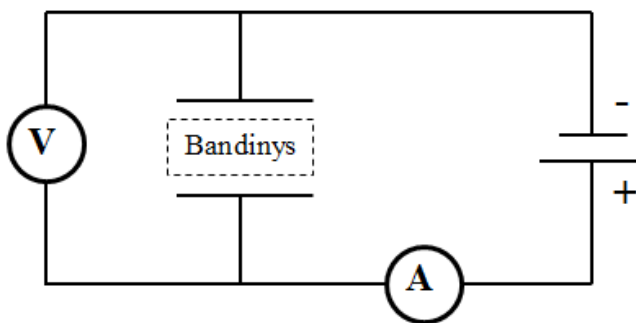
komponentus sujungus lygiagrečiai gaunamas realaus kondensatoriaus efektas ir apskritimo plotas tampa proporcingas dielektriko nuostolių tangentiui, o nuolydis proporcingas talpai (3.14 pav., *c*). Į grandinę patalpinus neidealų ir netiesinį dielektriką, tokį kaip feroelektriką, stebima histerezės kilpa (3.14 pav., *d*) [48].



3.14 pav. Komponentų, pajungtų į Sojerio-Tauerio grandinę, vaizdas: a) idealus tiesinis kondensatorius; b) ideali varža; c) realus kondensatorius; d) feroelektrikas [48]

3.8. Voltamperinės charakteristikos tyrimo įranga

Feroelektrinių sluoksnių voltamperinei charakteristikai nustatyti buvo panaudotas „AIM-TTI INSTRUMENTS PL303QMD“ įtampos šaltinis sujungtas su „HP 3435A“ multimetru kaip parodyta 3.15 pav.



3.15 pav. Voltamperinės charakteristikos tyrimo elektrinė schema

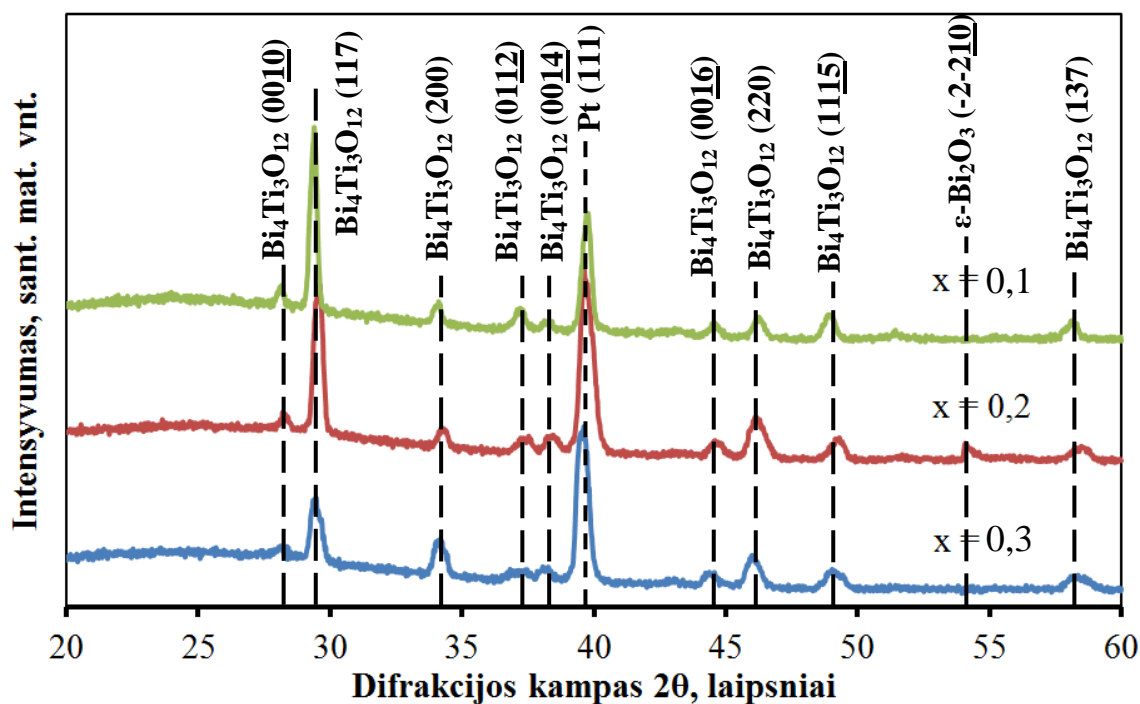
Prie pasigaminto $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ plokščiojo kondensatoriaus (4.3 pav.) kontaktų prijungiamas įtampos šaltinis bei multimetras. Palaipsniui didinant įtampą, multimetru matuojama pro bandinį tekanti srovė.

4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Užaugintų bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, dangų kristalografinė struktūra ir fazė buvo tiriami rentgeno spindulių difraktometru. Atominių jėgų mikroskopu buvo tiriami dangų paviršiaus morfologija, kuri padeda įvertinti dangų kokybę. Sėkmingai užauginus feroelektrines dangas, buvo tiriamos jų elektrinės savybės – histerezės kilpų priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko, voltamperinė charakteristika bei talpos priklausomybė nuo temperatūros.

4.1. Kristalografinės struktūros tyrimas

Cirkoniu legiruoto bismuto titanato XRD spektrai, gauti „Bruker D8 Discover“ rentgeno spindulių difraktometru, pateikti 4.1 pav. Rentgeno struktūrinė analizė buvo atlikta $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ sluoksniams, kai $x = 0,1$; $0,2$ ir $0,3$, tai atitinka apytiksliai 3, 7 ir 10 % cirkonio priemaišų dangoje. Šis tyrimas buvo atliktas norint sužinoti ar cirkonio jonai įsiterpė į bismuto titanato gardelę, išstumdami titano jonus, ar jie šalia sudarė naują junginį.



4.1 pav. $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangų XRD spektrų priklausomybė nuo cirkonio koncentracijos

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad bandiniai yra polikristaliniai ir juose susidarė perovskito struktūros $Bi_4Ti_3O_{12}$ Auriviliaus fazė. Bismuto titanato legiravimas cirkoniu buvo sėkmingas, kadangi pateiktuose spektruose nėra užfiksuota nė viena smailė, kuri atitiktų cirkonį ar jo junginius. Iš to galima spręsti, jog Zr^{4+} jonai įsiterpė į medžiagos gardelę ir užėmė Ti^{4+} jonų vietas [32, 49, 50]. Priklausomai nuo cirkonio koncentracijos, pasikeičia kristalinės gardelės parametrai, nes cirkonio jonai ($r = 0,72 \text{ \AA}$) yra didesni už titano jonus ($r = 0,61 \text{ \AA}$). Šį pokytį nusako ir tai, jog difrakcinės smailės yra pasislinkusios link mažesnių 2θ verčių lyginant su nelegiruoto bismuto titanato spektrais [51]. Toks smailių poslinkis rodo medžiagos kristalinės gardelės padidėjimą [52]. Iš spektrų matoma, kad didėjant cirkonio koncentracijai, bismuto titanato fazę atitinkančios smailės plečiasi, o jų intensyvumas mažėja. Yra žinoma, kad smailės plotis ir jos difrakcijos kampas tiesiogiai nusako kristalitų dydį:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

čia D – kristalitų dydis; K – bedimensinis dydis, apibūdinantis kristalito formą (kristalito formos faktorius); λ – rentgeno spindulių bangos ilgis ($CuK\alpha$ spinduliuotės $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$); β – difrakcinės smailės išplitimas ties smailės viduriu; θ – smailės maksimumą atitinkantis difrakcijos kampas.

4.1 formulė yra vadinama Šererio lygtimi ir iš jos išplaukia, kad kuo smailė platesnė, tuo kristalitų dydis mažesnis. Remiantis šia lygtimi buvo nustatyta, kad didėjant cirkonio kiekiui $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangoje, kristalitų dydis mažėja. Cirkonio koncentracijai nuo $\sim 3 \%$ išaugus iki $\sim 10 \%$, kristalitai nuo $26,0 \text{ nm}$ sumažėjo iki $17,16 \text{ nm}$, gauti rezultatai pateikti **Error! Reference source not found.** lent.

Difrakciniuose spektruose intensyviausios smailės nurodo medžiagoje vyraujančią struktūrą ir fazę. Iš 4.1 pav. matoma, kad tiriamose dangose susidarė rombinės ir tetragoninės struktūrų gardelės. Intensyviausia smailė $2\theta = 29,45^\circ$ padėtyje, atitinkanti (117) plokštumą rodo, jog medžiagoje vyrauja rombinės struktūros kristalinė gardelė. Naudojantis 4.2 išraiška [50] buvo apskaičiuotas gardelės rombiškumas (gardelės distorsija). Gardelės parametrai ir gauti rezultatai pateikti **Error! Reference source not found.** lent.

$$\frac{2 \cdot (a - b)}{(a + b)} \quad (4.2)$$

čia a ir b – kristalinės gardelės parametrai.

4.1 lentelė. $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ gardelės parametrai

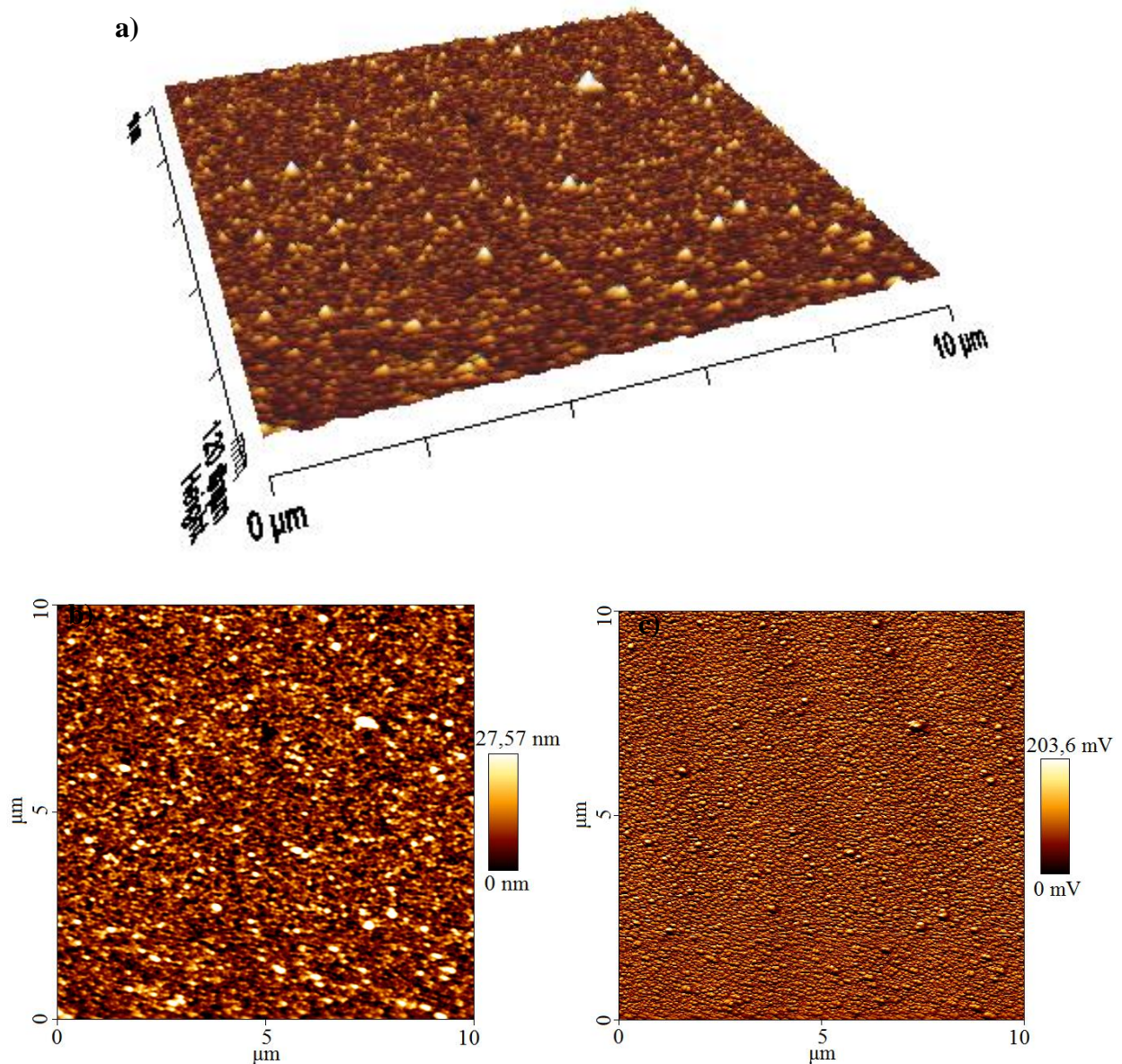
Cirkonio kiekis medžiagoje	Gardelės a parametras, Å	Gardelės b parametras, Å	Gardelės c parametras, Å	Gardelės distorsija	Gardelės tūris (V), Å ³	Kristalitų dydis, nm
$x = 0,1$ (~ 3 %)	5,437	5,422	32,833	$2,76 \cdot 10^{-3}$	967,90	26,0
$x = 0,2$ (~ 7 %)	5,439	5,418	32,885	$3,87 \cdot 10^{-3}$	969,072	21,44
$x = 0,3$ (~ 10 %)	5,442	5,413	32,967	$5,34 \cdot 10^{-3}$	971,127	17,16

Iš 4.1 lent. duomenų matyti, kad medžiagoje didėjant cirkonio koncentracijai, gardelės parametru a ir c vertės didėja, o parametro b – mažėja. Akivaizdu, kad cirkonio priemaišos didina gardelės distorsiją, t. y. kristalinės gardelės forma pakinta priklausomai nuo jos parametru ir gardelė tampa labiau rombinė. Kadangi Zr^{4+} ($r = 0,72$ Å) yra didesnis už Ti^{4+} ($r = 0,61$ Å), todėl medžiagoje didėjant cirkonio kiekiui, gardelės tūris taip pat didėja [32, 50], tačiau kristalitų dydis mažėja.

4.1 pav. pateiktų $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ XRD spektru smailės atitinka $Bi_4Ti_3O_{12}$ smailes ir daugeliu atveju sutampa su kitų autorių darbuose pateikta informacija. Kaip jau buvo minėta, visose dangose vyrauja perovskito struktūros $Bi_4Ti_3O_{12}$ Auriviliaus fazė, o papildomų cirkonio junginių nesusidarė. Medžiagoje didėjant cirkonio koncentracijai, gardelės parametrai keičiasi ir ji įgyja stipriau išreikštą rombinę formą. Šie rezultatai įrodo, kad cirkonio jonai užima titano jonų vietas kristalinėje gardelėje.

4.2. Paviršiaus morfologijos tyrimas

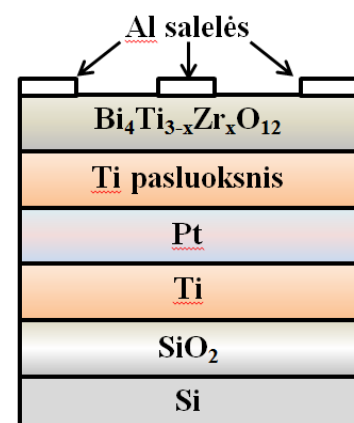
Eksperimento metu gautų bandinių paviršiai buvo ištirti „*Microtestnachines NT-206*“ atominių jėgų mikroskopu. Iš 4.2 pav. pateiktų nuotraukų matoma, kad dangoje nėra įtrūkimų, pūslių, blisterių ar kitų didesnių defektų, o vidutinis struktūrinio elemento dydis yra 3,35 nm. Taip pat nustatyta, kad vidutinis dangos šiurkštumas yra 4,41 nm, o vidutinio kvadratinio šiurkštumo vertė siekia 6,295 nm. Šie dydžiai atitinka kitų autorių gautus rezultatus [26, 27], [28], [29]. Iš 4.2 pav., c matyti, kad dangos paviršiuje potencialas pasiskirstęs tolygiai, tačiau yra keletas sričių, kuriose potencialas siekia apie 200 mV, o didžiausia nustatyta potencialo reikšmė yra 203,6 mV. Taigi iš šių rezultatų galima daryti išvadą, jog užaugintų dangų kokybė yra gera, paviršiai lygūs ir jose nepastebima žymesnių defektų.



4.2 pav. $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangų AJM nuotraukos: a) paviršiaus topografija; b) potencialo pasiskirstymas paviršiuje; c) paviršiaus trimatis vaizdas

4.3. Feroelektrinės savybės

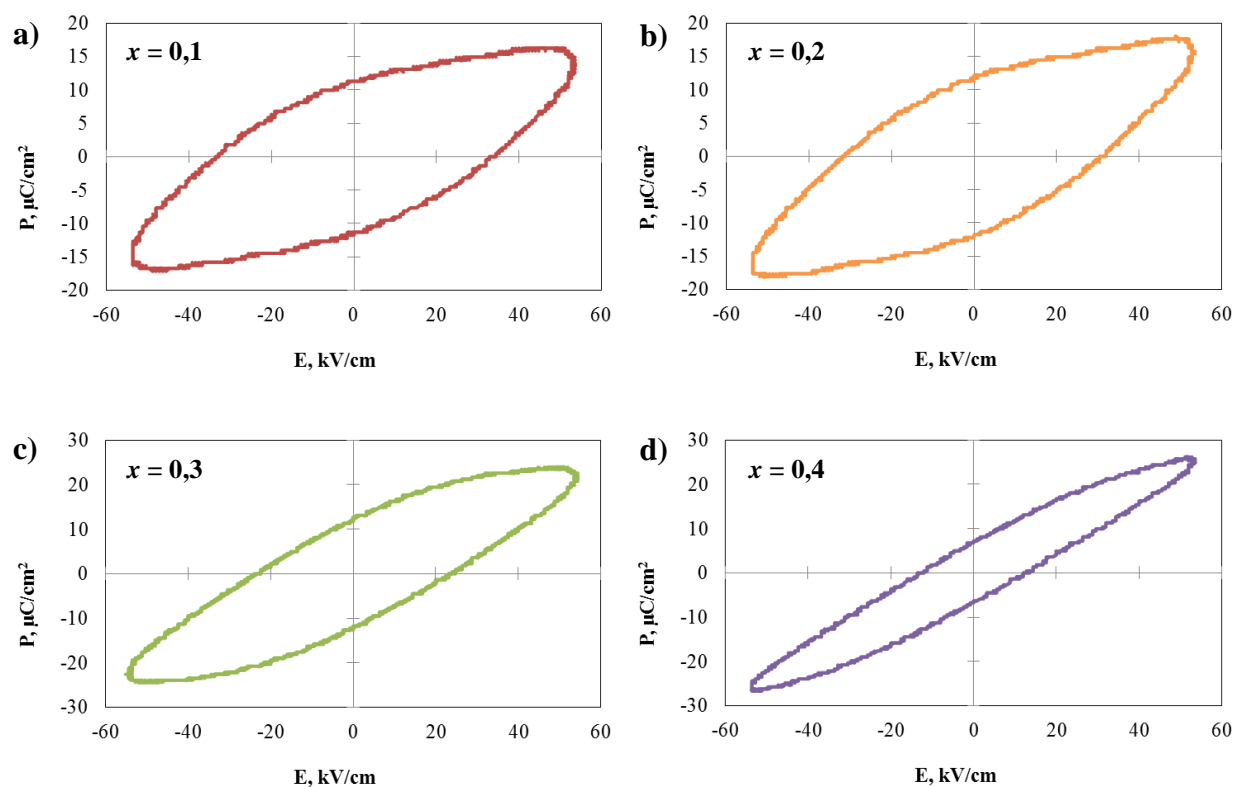
Cirkoniu legiruoto bismuto titanato feroelektrinės savybės buvo tiriamos pasigaminant plokščią kondensatorių ant platinuoto silicio ($Pt/Ti/SiO_2/Si$), kuriame elektrodai buvo platinos sluoksnis bei aliuminio salelės, o tarp jų $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ danga (4.3 pav). Bismuto titanato sluoksniai su cirkonio priemaišomis buvo nusodinti *in-situ* metodu, esant 450 °C temperatūrai.



4.3 pav. Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, plokščio kondensatoriaus schema

Svarbiausia feroelektrinių medžiagų charakteristika yra laikoma jose pasireiškiantis feroelektrinės histerezės reiškinys, todėl atliekant tyrimus buvo koncentruojamasi į būtent į šias savybes. Histerezinių kilpos buvo tiriamos „Rigol DS1102CA“ skaitmeniniu oscilografu, kambario temperatūroje.

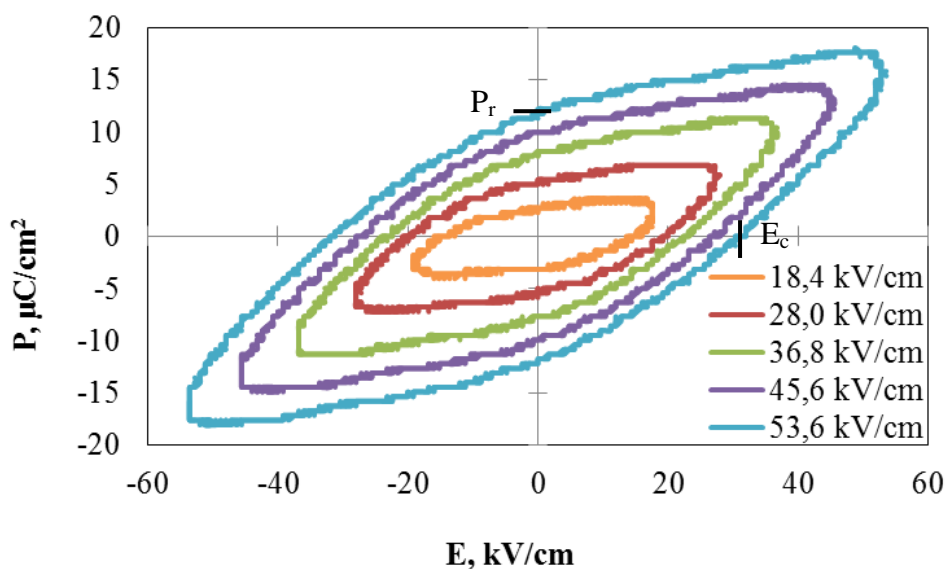
4.4 pav. pateiktos $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) dangų histerezės kilpos, esant 20 Hz dažnio ir 53,6 kV/cm stiprio elektriniam laukui. Iš paveikslo matoma, kad kai cirkonio koncentracija yra nedidelė ($x = 0,1$ ir $x = 0,2$) histerezės praktiškai viena nuo kitos nesiskiria (4.4 pav. a ir b), o kilpų forma artima idealaus feroelektriko histerezei. Jose matomos poliarizacijos įsisotinimo sritys 16,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir 17,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ atitinkamai, kai $x = 0,1$ ir $x = 0,2$. Didinant cirkonio koncentraciją, dangų feroelektrinės savybės prastėja, histerezės kilpos panašėja į paprastiems dielektrikams būdingą elipsės formą ir tuo pačiu išnyksta soties sritys. Šie rezultatai sutampa su kitų autorių darbuose pateikta informacija [49, 53].



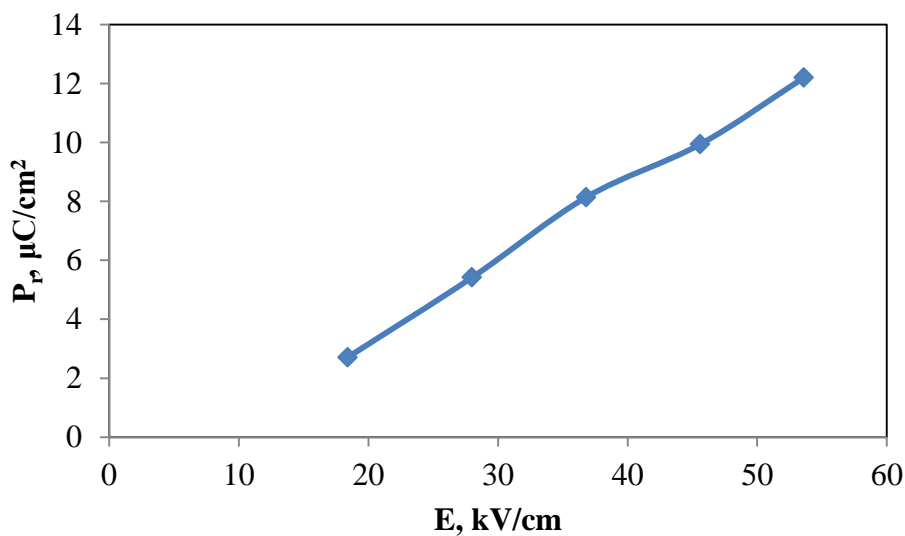
4.4 pav. $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangų histerezės kilpos: a) $x = 0,1$; b) $x = 0,2$; c) $x = 0,3$; d) $x = 0,4$

Atlikus bandymus su skirtingomis cirkonio koncentracijomis bismuto titanate, buvo nuspręsta išsamiau paanalizuoti dangų, su 7 % cirkonio ($x = 0,2$), feroelektrines histerezės (4.5 pav.). Iš paveiksle pateiktos histerezės kilpų šeimos matoma, jog didinant elektrinio lauko amplitudę, kilpa plečiasi ir tuo pačiu didėja tiek poliarizacija, tiek koercinis laukas. Liktinės poliarizacijos priklausomybės nuo elektrinio lauko grafikas (4.6 pav.) rodo, kad liktinė

poliarizacija kinta tiesiškai, kas ir yra būdinga feroelektrinėms medžiagoms. Esant 20 Hz dažnio ir 53,6 kV/cm stiprio elektriniam laukui didžiausia pasiekta liktinės poliarizacijos vertė yra 12,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinio lauko stipris – 30,4 kV/cm. Šie rezultatai tik iš dalies patvirtina kitų autorių darbus, nes užaugintose dangose, esant net ypač mažam elektrinio lauko stipriui, pasireiškia elektrinis pramušimas. Labiausiai tikėtina, kad pramušimai įvyksta dėl prastos dangų kokybės, kurią lemia, joje augimo metu susidariusios bismuto bei deguonies vakansijos.



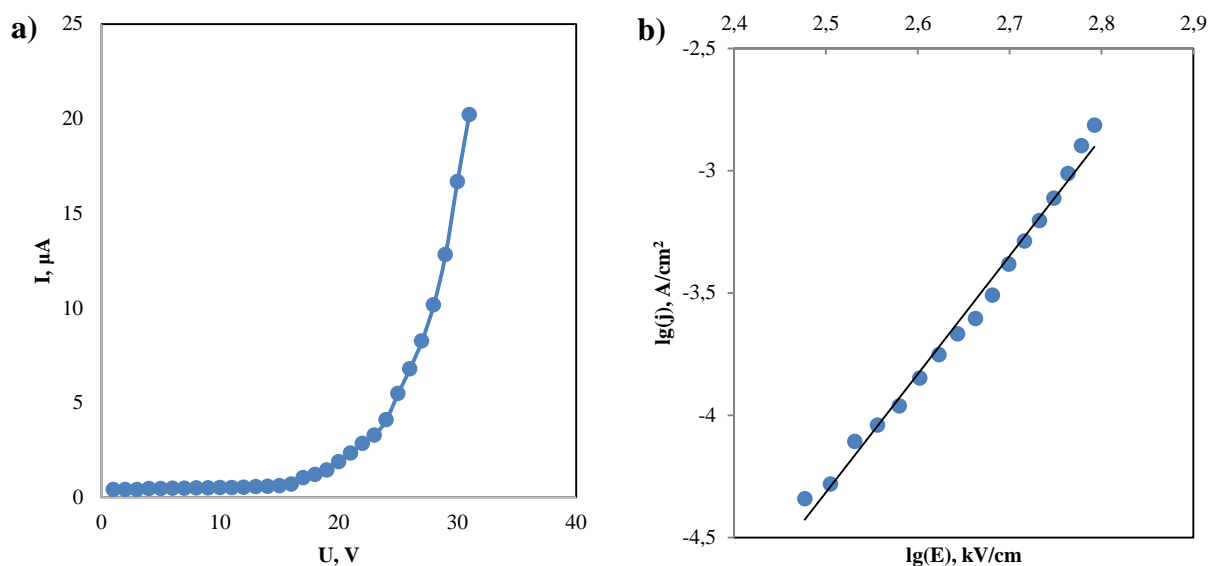
4.5 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{12}$ dangos histerezės kilpų šeima, kai dažnis 20 Hz



4.6 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{12}$ dangos liktinės poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio

4.4. Voltamperinė charakteristika

Bismuto titanato, su apytiksliai 7 % ($x = 2$) cirkonio priemaišų, dangų voltamperinė charakteristika pateikta 4.7 paveiksle. Iš matavimo rezultatų (4.7 pav., a) matoma, kad srovės stipris nuo įtampos priklauso eksponentiškai. Tai įrodo $\lg(j) = f(\lg(E))$ grafikas (4.7 pav., b). Atlikus logaritminius skaičiavimus, funkcija įgijo tiesinę priklausomybę, kurios tiesės lygtis yra $\lg(j) = 4,8 \cdot \lg(E) - 16,41$, o koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,99$. Iš tiesės lygties nustatyta, jog srovės tankis nuo elektrinio lauko stiprio proporcingai kinta pagal $j \propto E^{4,8}$ dėsningumą.



4.7 pav. Cirkoniu legiruotos bismuto titanato dangos voltamperinė charakteristika: a) tiesinė skalė; b) logaritminė skalė

Pagal [54], dielektrinėms medžiagoms gali būti būdinga dešimt laidumo mechanizmų, iš kurių keturi yra elektrodo apriboti: Šotkio emisija, Faulerio-Nordheimo tuneliavimas, tunelinis laidumas ir termojoninė emisija. Kai tuo tarpu Pulo-Frenkelio emisija, šuolinis, ominis, joninis, erdvinio krūvio apribotas bei tarpkristalinių ribų apribotas laidumai priklauso nuo medžiagos, o šiuo konkrečiu analizuojamu atveju nuo dangos kokybės bei savybių. Remiantis gautais rezultatais ir nustatyta srovės tankio priklausomybe nuo elektrinio lauko ($j \propto E^{4,8}$) galima teigti, kad bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, dangoje pasireiškiantį laidumą artimiausiai atitinka erdvinio krūvio apribotas laidumo mechanizmas [55, 56]. Vyraujant šiam laidumui, pro d storio dielektrinį sluoksnį tekantis srovės tankis aprašomas *Mott-Gurney* dėsnium:

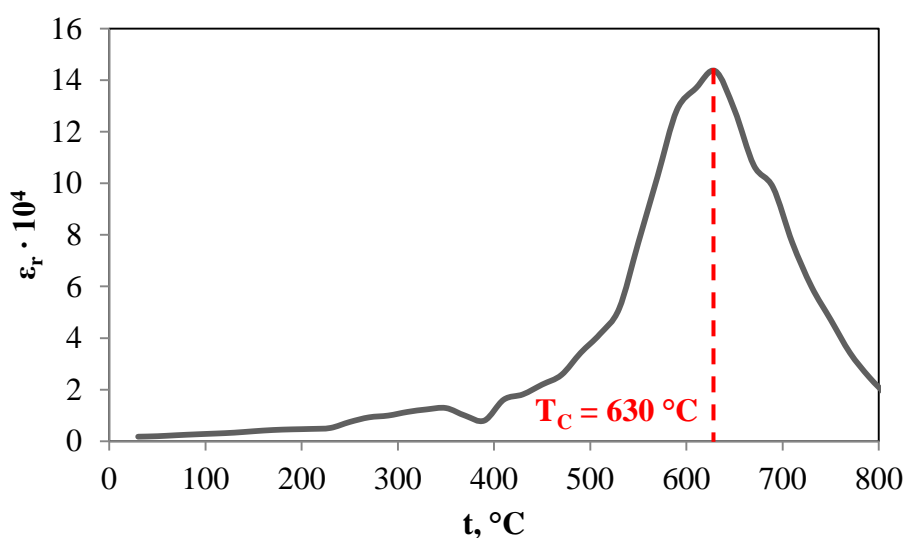
$$j = \frac{9\varepsilon\mu U^2}{8d^3} \quad (4.3)$$

čia j – srovės tankis; ε – santykinė dielektrinė skvarba; μ – erdviųjų krūvininkų judris; U – įtampa; d – dielektriko storis.

Akivaizdu, kad tyrimų metu gauta srovės tankio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio ($j \propto E^{4,8}$) nesutampa su teoriniu dėsningumu, pateiktu 4.3 formulėje. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ sintezės metu galėjo susidaryti bismuto ir deguonies vakansijos ar susiformuoti kiti defektai, dėl kurių padidėja nuotėkio srovės ir rezultate medžiagoje pakito laidumo mechanizmas [57].

4.5. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros

Buvo atliktas bandinio talpos, ir tuo pačiu santykinės dielektrinės skvarbos, kitimo nuo temperatūros tyrimas, kaitinant pasigaminą kondensatorių (4.8 **Error! Reference source not found.** pav.). Remiantis kitų autorių darbais [50, 52, 58], kaitinant bismuto titanatą, jo talpa ir santykinė dielektrinė skvarba didėja, kol temperatūra pasiekia apie 650 °C (Kiuri taškas) ir tuomet šios vertės staigia sumažėja. Kaip žinoma, pasiekus Kiuri temperatūrą, medžiagoje įvyksta faziniai virsmai, feroelektrikas netenka savaiminės poliarizacijos, nes yra suardomi domenai ir jis tampa paraelektriku.



4.8 pav. Cirkoniu legiruito bismuto titanato santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros

Iš grafiko matoma, kad keliant bandinio temperatūrą iki 630 °C, jo santykinė dielektrinė skvarba nuo 1738 ($C = 40,6$ nF) padidėjo iki $14,4 \cdot 10^4$ ($C = 3354,0$ nF). Pagal [58], bismuto titanatui būdinga santykinė dielektrinė skvarba kambario temperatūroje yra nuo 1000 iki 3000. Taigi matome, kad gauta vertė ($\varepsilon_r = 1738$) atitinka vidutinės reikšmės. Santykinė dielektrinė skvarba buvo apskaičiuota pagal formulę:

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (4.4)$$

čia ε_r – santykinė dielektrinė skvarba; C – kondensatoriaus talpa, d – atstumas tarp elektrodų; ε_0 – elektrinė konstanta ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m); S – kondensatoriaus plokštelių bendras plotas.

Toliau didinant temperatūrą, dielektriko talpa sparčiai pradėjo mažėti. Iš to galima spręsti, kad ties 630 °C buvo pasiektas Kiuri taškas ir medžiagoje įvyko faziniai virsmai, kas yra įprasta šiai medžiagai. Gauti rezultatai atitinka ankščiau aptartus kitų autorių darbus ir patvirtina, kad cirkonio priemaišų buvimas dangoje nepablogina jos terminių savybių.

5. IŠVADOS

1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad $Bi_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ dangos yra polikristalinės ir jose vyrauja perovskito struktūros $Bi_4Ti_3O_{12}$ Auriviliaus fazė, o papildomų cirkonio junginių nesusidarė. Medžiagoje didėjant cirkonio koncentracijai, kristalinės gardelės parametrai keičiasi ir ji įgyja stipriau išreikštą rombinę formą. Gardelės tūris padidėjo nuo 967,90 Å iki 971,127 Å, o kristalitų dydis nuo 26,0 nm sumažėjo iki 17,16 nm.
2. Atominių jėgų mikroskopijos tyrimas atskleidė, kad dangoje nėra įtrūkimų, pūslių, blisterių ar kitų didesnių defektų, o vidutinis struktūrinio elemento dydis yra 3,35 nm. Taip pat nustatyta, kad vidutinis dangos šiurkštumas yra 4,41 nm, o vidutinio kvadratinio šiurkštumo vertė siekia 6,295 nm. Paviršiaus potencialas dangoje pasiskirstęs tolygiai, o didžiausia nustatyta potencialo reikšmė yra 203,6 mV.
3. Bismuto titanato, legiruoto cirkoniu, ploni sluoksniai buvo užauginti ant platinuoto silicio ($Pt/Ti/SiO_2/Si$ (200 nm, 20 nm, 1 μm, 380 μm)) padėklų *in-situ* metodu. Ištyrus šių dangų histerezės kilpas, buvo nustatyta, kad medžiagos feroelektrinės savybės labai priklauso nuo nusodinimo sąlygų ir cirkonio priemaišų koncentracijos.
4. Išmatuotos bismuto titanato su 7 % cirkonio priemaišų ($x = 0,2$) feroelektrinės histerezės keičiant išorinio elektrinio lauko stiprį. Didžiausia užfiksuota liktinė poliarizacija siekė 12,2 μC/cm², o koercinio lauko stipris 30,4 kV/cm esant 20 Hz dažnio ir 53,6 kV/cm stiprio elektriniam laukui.
5. Atlikus dangų voltamperinės charakteristikos tyrimą, nustatyta, kad jose srovės tankis nuo elektrinio lauko priklauso pagal $j \propto E^{4,8}$ dėsningumą. Taip pat nustatyta, jog sluoksniuose vyrauja erdvinio krūvio apribotas laidumo mechanizmas.
6. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros parodė, kad medžiagoje faziniai virsmai įvyko maždaug ties 630 °C. Tokia Kiuri temperatūra yra įprasta bismuto titanatui ir tai patvirtina, kad legiravimas cirkoniu nepablogino dangos terminių savybių. Kambario temperatūroje išmatuota dangos talpa ($C = 40,6$ nF) ir santykinė dielektrinė skvarba ($\epsilon_r = 1738$) atitinka teorines vertes.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. CHEN, Qian ir kt. Ferroelectric and dielectric properties of $\text{Sr}_{2-x}(\text{Na}, \text{K})_x\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ lead-free piezoelectric ceramics. *Physica B: Condensed Matter*. 2010, 405(13), p. 2781-2784.
2. THEIS, C.D. ir kt. Adsorption-controlled growth of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by reactive MBE. *Applied Physics Letters*. 1998. 72(22): p. 2817-2819.
3. Bedoya-Hincapié, C.M. ir kt. Ferroelectric behavior of bismuth titanate thin films grown via magnetron sputtering. *Ceramics International*. 2014, 40(8, Part A), p. 11831-11836.
4. OH, Dohyun ir kt. Resistive switching characteristics and conduction mechanisms of nonvolatile memory devices based on Ga and Sn co-doped ZnO films. *Thin Solid Films*. 2015, 587(0), p. 71-74.
5. ŠLAUČIŪNAS, Raimundas, Edita RUPŠYTĖ. *Šiuolaikinės keraminės medžiagos: vadovėlis*. Kaunas, 2007. ISBN 9789955686477.
6. SHI, Donglu, *Functional Thin Films and Functional Materials*: knyga. Berlynas, 2003. ISBN 9783642055133.
7. STANKUS, Vytautas, Sigitas TAMULEVIČIUS, *Funkcinė keramika: mokomoji knyga*. Kaunas, 2007. ISBN 9789955686538.
8. TOMINAGA, Kikuo, Hideaki ADACHI, Kiyotaka WASA. *Handbook of Sputtering Technology*: knyga. Oksvordas, 2012. ISBN 978-1-4377-3483-6.
9. AI, S.-T. Advances in Thermodynamics of Ferroelectric Phase Transitions. *Advances in Ferroelectrics*. 2012, InTech: Rijeka. p. Ch. 2.
10. BAI, Y. ir kt. Ferroelectric, pyroelectric, and piezoelectric properties of a photovoltaic perovskite oxide. *Applied Physics Letters*. 2017. 110(6): p. 063903.
11. LINES, M.E., A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. *Oxford Classic Texts in the Physical Sciences*. 2001, Oxford: Oxford University Press. 694.
12. STEWART, M. ir kt. Electrical Measurement of Ferroelectric Properties. *Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films*, M.G. Cain, Editor. 2014, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 1-14.
13. HU, W.J. ir kt. Universal Ferroelectric Switching Dynamics of Vinylidene Fluoride-trifluoroethylene Copolymer Films. *Scientific Reports*. 2014. 4: p. 4772.
14. ISHIBASHI, Y., H. Orihara. A theory of D-E hysteresis loop. *Integrated Ferroelectrics*. 1995. 9(1-3): p. 57-61.
15. ISHIWARA, H. Ferroelectric random access memories. *J Nanosci Nanotechnol*. 2012. 12(10): p. 7619-27.

16. SCOTT, J.F. *Ferroelectric Memories*. 2000: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 248.
17. ARLT, G., H. Neumann. Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence. *Ferroelectrics*. 1988. 87(1): p. 109-120.
18. GRUVERMAN, A., M. Tanaka. Polarization retention in SrBi₂Ta₂O₉ thin films investigated at nanoscale. *Journal of Applied Physics*. 2001. 89(3): p. 1836-1843.
19. MEENA, J.S. ir kt. Overview of emerging nonvolatile memory technologies. *Nanoscale Research Letters*. 2014. 9(1): p. 526.
20. LALENA, John N., David A. CLEARY. *Principles of inorganic materials design*. Hoboken, New Jersey, 2005. ISBN 9780471714880.
21. GUPTA, Satyajit, Vaidyanathan SUBRAMANIAN. Encapsulating Bi₂Ti₂O₇ (BTO) with Reduced Graphene Oxide (RGO): An Effective Strategy to Enhance Photocatalytic and Photoelectrocatalytic activity of BTO. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, 6(21), p. 18597-18608.
22. ZHANG, Haiping ir kt. Preparation and photocatalytic property of perovskite Bi₄Ti₃O₁₂ films. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, 114(2-3), p. 716-721.
23. BEDOYA-HINCAPIÉ, C.M. ir kt. Monte Carlo simulation of ferroelectric properties in bismuth titanate (Bi₄Ti₃O₁₂) thin films. *Computational Materials Science*. 2012, 62(0), p. 131-135.
24. SUN, Bing-Cheng ir kt. Effect of annealing temperature on resistance switching and dielectric characteristics of Bi₄Ti₃O₁₂ thin films. *Microelectronic Engineering*. 2014, 113(0), p. 1-4.
25. CHIA, Wei-Kuo, Cheng-Fu YANG, Ying-Chung CHEN. The effect of Bi₂O₃ compensation during thermal treatment on the crystalline and electrical characteristics of bismuth titanate thin films. *Ceramics International*. 2008, 34(2), p. 379-384.
26. ALFONSO, J. ir kt. Annealing Effect on the Structural and Optical Properties of Sputter-Grown Bismuth Titanium Oxide Thin Films. *Materials*. 2014. 7(5): p. 3427.
27. SIMÕES, A.Z. ir kt. Electrical properties of lanthanum doped Bi₄Ti₃O₁₂ thin films annealed in different atmospheres. *Ceramics International*. 2007. 33(8): p. 1535-1541.
28. DEEPAK, N. ir kt. Atomic vapor deposition of bismuth titanate thin films. *Journal of Applied Physics*. 2013. 113(18): p. 187207.
29. GUO, D. ir kt. Ferroelectric properties of Bi₄Zr_{0.5}Ti_{2.5}O₁₂ thin films prepared on LaNiO₃ bottom electrode by sol-gel method. *Science in China Series E: Technological Sciences*. 2007. 50(4): p. 472-477.

30. SUBOHI, Oroosa ir kt. Synthesis of bismuth titanate with urea as fuel by solution combustion route and its dielectric and ferroelectric properties. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 2014, 125(2), p. 820-823.
31. ZHANG, S.T. ir kt. Ferroelectric properties of La and Zr substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Applied Physics Letters*. 2004. 84(18): p. 3660-3662.
32. CHEN, J. ir kt. Improved ferroelectric and fatigue properties in Zr doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Materials Letters*. 2014. 136: p. 11-14.
33. KAO, M.C. ir kt. Microstructure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.2}\text{Y}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Crystal Growth*. 2008. 310(10): p. 2520-2524.
34. SEKHAR, K.C. ir kt. Structural and ferroelectric properties of spray deposited sodium nitrite:poly(vinyl alcohol) composite films. *Journal of Applied Physics*. 2009. 105(2): p. 024109.
35. LI, W., ir kt. B-site doping effect on ferroelectric property of bismuth titanate ceramic. *Journal of Applied Physics*. 2005. 98(11): p. 114104.
36. DUDONIS, Julius. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos: mokomoji knyga*. Šiauliai, 2007. ISBN 9789986388678.
37. WILL, J. ir kt. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2000, 131(1–2), p. 79-96.
38. DUDONIS, Julius. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos: laboratoriniai darbai*. Šiauliai, 2007. ISBN 9789986388333.
39. PRANEVIČIUS, Liudas. *Fizikinės technologijos: laboratoriniai darbai*. Šiauliai, 2008. ISBN 9789986388739.
40. *Analitinė įranga. Mikroiinterferometras MII-4* [interaktyvus]. 2014 [žiūrėta 2017 m. balandžio 15 d.]. Prieiga per internetą:
[http://www.fe.i.lt/lt/analitineiranga.htm#Mikroiinterferometras MII 4](http://www.fe.i.lt/lt/analitineiranga.htm#Mikroiinterferometras_MII_4).
41. ŠIAUČIŪNAS, Raimubdas, Kęstutis BALTAKYS, Arūnas BALTUŠNIKAS. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė: vadovėlis*. Kaunas, 2007. ISBN 9789955686361.
42. TAMULEVIČIUS, Sigitas, Mindaugas ANDRULEVIČIUS. *Medžiagų analizės metodai: mokomoji knyga*. Kaunas, 2007. ISBN 9789955686422.
43. MILČIUS, Darius. *Nanotechnologijos alternatyvaus kuro energetikoje: laboratoriniai darbai*. Šiauliai, 2007. ISBN 9789986388609.
44. EITUTIS, Anadrius, Saulius KAUSŠINIS. *Mechaninių dydžių matavimai: vadovėlis*. Vilnius, 2008. ISBN 9789955202622.
45. SEILIUS, Algirdas. *Matavimai ir metrologijos pagrindai: mokomoji medžiaga*. Vilnius, 2007.

46. SUKACKAS, Vidas. *Fizikinio eksperimento metodologija ir kompiuterizavimas: laboratoriniai darbai*. Kaunas, 2008.
47. MEYER, R. ir kt. Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures. *Applied Physics Letters*. 2005. 86(14): p. 142907.
48. STEWART, M. ir kt. *Ferroelectric Hysteresis Measurement and Analysis*. 1999: National Physical Laboratory. Great Britain, Centre for Materials Measurement and Technology.
49. ZHANG, S.-T. ir kt. Composition-dependent structures and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ thin films. *Solid state communications*. 2004. 130(3): p. 235-239.
50. SUBOHI, O. ir kt. Effect of B-site isovalent doping on electrical and ferroelectric properties of lead free bismuth titanate ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. 93: p. 91-99.
51. ILJINAS, A., V. Stankus. Influence of deposition temperature on structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Applied Surface Science*. 2016. 381: p. 2-5.
52. SUBOHI, O. ir kt. Dielectric spectroscopy and ferroelectric properties of magnesium modified bismuth titanate ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. 688, Part B: p. 27-36.
53. DU, C.L. ir kt. Composition-dependent structures and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ ceramics. *Physica B: Condensed Matter*. 2005. 368(1-4): p. 157-162.
54. CHIU, F.-C. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. 2014: p. 18.
55. CHO, H.J. ir kt. Leakage current behaviors in rapid thermal annealed $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Applied Physics Letters*. 1994. 65(12): p. 1525-1527.
56. YANG, C.H. ir kt. Properties of Nd-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films grown by metalorganic solution decomposition. *Journal of Crystal Growth*. 2004. 264(1): p. 312-315.
57. SEDLAR, M. and M. Sayer. Structural and electrical properties of ferroelectric bismuth titanate thin films prepared by the sol gel method. *Ceramics International*. 1996. 22(3): p. 241-247.
58. SLAVOV, S.S. ir kt. Dielectric properties of bismuth titanate ceramics containing SiO_2 and Nd_2O_3 as additives. *Processing and Application of Ceramics*. 2012. 6(3): p. 117-122.