



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

Edgaras Zavtrikovas

**BISMUTO FERITO LEGIRUOTU NIKELIU
FEROELEKTRINIŲ SLUOKSNIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Vytautas Stankus

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

BISMUTO FERITO LEGIRUOTU NIKELIU
FEROELEKTRINIŲ SLUOKSNIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas
Taikomoji fizika (621F30005)

Vadovas

Doc. dr. Vytautas Stankus

Recenzentas

Doc. dr. Mindaugas Andrulevičius

Projektą atliko

Edgaras Zavtrikovas

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Edgaras Zavtrikovas
Taikomoji Fizika (621F30005)

„Bismuto ferito legiruotu nikeliu feroelektrinių sluoksnių sintezė ir tyrimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m. Birželio 1 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Edgardo Zavtrikovo, baigiamasis darbas tema „Bismuto ferito legiruotu nikeliu feroelektrinių sluoksnių sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ar netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam neesu mokėjęs.

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

(vardas ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Zavtrikovas, Edgaras. BISMUTO FERITO LEGIRUOTU NIKELIU FEROELEKTRINIŲ SLUOKSNIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS / vadovas doc. dr. Vytautas Stankus; Kauno technologijos universitetas, matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, Fizika (02 P)

Reikšminiai žodžiai: *bismuto feritas, nikelio priemaišos, feroelektrinės savybės, XRD, domenų sienelių judėjimo mechanizmai, laidumo mechanizmai, fazinių virsmų temperatūra*

Kaunas, 2017. 51 p.

SANTRAUKA

Užauginta $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ plonta danga pasinaudojus nuolatinės srovės magnetroninį dulkinimo metodą. Rentgeno difrakcijos tyrimai aptiko, kad susidarė (012), (104), (110), (121) gardelių plokštumos, priklausančios *R3c grupėi*, kartu su papildomom BFO fazėm, bei pašalinėm $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ fazėmis. Ištirta, jog užaugintos dangos yra feroelektrinės. Nikeliu legiruotos medžiagos pasižymėjo mažesniais liktiniais poliarizuotumais nei grynas bismuto feritas, dėl susidariusių bismuto ir deguonies vakansijų pertekliaus. Koercinio lauko priklausomybės nuo įtampos dažnio parodė, kad BFO ir $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ vyrauja slinkimo ir srautinis domenų orientavimosi mechanizmai, kurie keičiasi esant $\sim 4,5$ Hz įtampos dažniui. Voltamperinė charakteristika parodė, kad nikelio legiruotas bismuto feritas pasižymi ominių laidumų mažų įtampų intervale. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros tyrimas parodė, kad fazių pokyčio temperatūros sumažėjimą.

Zavtrikovas, Edgaras. *SYNTHESIS AND STUDY OF NI-DOPED BISMUTH FERRITE FERROELECTRIC THIN FILMS*: Master's thesis in applied physics / assoc. prof Vytautas Stankus. The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Physical sciences, Physics (02 P)

Key words: *bismuth ferrite, nickel doped, hysteresis loops, XRD, domain wall motion mechanism, conductivity, phase transition temperature*

Kaunas, 2017. 51 p.

SUMMARY

The prepared $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ thin film was sputtered using a DC reactive magnetron system. XRD graphs showed that (012), (104), (110), (121) lattice planes were formed, which belongs to $R3c$ space group, with additional BFO lattice planes and with $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ parasitic phases. It was investigated that the formed films exhibited ferroelectric properties. Ni doped thin films were found to have lower remnant polarization than pure BFO. The cause of this was an increase in bismuth and oxygen vacancies. The coercive field was investigated over a wide range of frequency of voltage used, it was found that the domain wall motions have two mechanisms, creep and flow. These mechanisms change at around 4,5 Hz. Volt-ampere characteristic showed an ohmic conductivity in nickel doped bismuth ferrite. The change of dielectric permeability under different temperatures revealed a change in phase transition temperatures.

TURINYS

1.	Ižanga	1
2.	LITERATŪROS ANALIZĖ	2
2.1	Feroelektrinis reiškinyis	2
2.2	Bismuto feritas	7
2.3	Pasluoksnių įtaka plonų dangų savybėms	13
2.4	Feroelektrikų domenų sienų judėjimo mechanizmai	15
2.5	$\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ laidumo mechanizmai	18
2.6	Bismuto ferito sintezės metodai	18
2.7	Darbo pagrindimas	20
3.	Aparatūra ir darbo metodai	21
3.1	Pastovios srovės magnetronas, magnetroninis dulkinimas	21
3.2	Vakuuminė sistema <i>ION-1B</i>	25
3.3	Vakuuminė sistema <i>UVN-72-1 M</i>	26
3.4	Terminis garinimas	27
3.5	Rentgeno difrakcijos tyrimas	27
3.6	Atominių jėgų mikroskopas	28
3.7	Dielektrinių histerezių matavimų metu naudota aparatūra	28
3.8	Dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros tyrimas	29
3.9	Voltamperinės charakteristikos tyrimo metu naudota aparatūra	29
3.10	Medžiagos ir tyrimų metodai	29
4.	Rezultatai	32
4.1	Feroelektrinių histerezių tyrimas	32
4.2	Koercinio elektrinio lauko priklausomybės nuo įtampos dažnio tyrimas	37
4.3	Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros tyrimas	38
4.4	Voltamperinė charakteristika	39
4.5	Rentgeno difrakcijos tyrimas	39
4.6	Morfologijos tyrimas atominių jėgų mikroskopu	43
5.	Išvados	44
6.	Literatūra	46

SANTRUMPOS

- ABO₃ – perovskitinė struktūra;
AFM – atominių jėgų mikroskopas;
Al – aliuminis;
Ar – argonas;
BFO – bismuto feritas;
Bi – bismutas;
Bi₂₅FeO₄₀ – pašalinė bismuto ferito fazė, geležies selenitas;
Bi₂Fe₄O₉ – bismuto ferito pašalinė fazė;
Bi₂O₃ – bismuto oksidas;
BiFe_{1-x}Ni_xO₃ – nikeliu legiruotas bismuto feritas;
BiFeO₃ - bismuto feritas;
C – kondensatorius;
Co – kobaltas;
Cu – varis;
CuK α – rentgeno spindulių šaltinis;
CuO – vario oksidas;
CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės;
d – storis;
DC – nuolatinė srovė;
E – elektrinis laukas;
E_C – koercinis elektrinis laukas;
f – dažnis;
Fe – geležis;
ION-1B - vakuuminė sistema;
M – molinė masė;
Mn – manganas;
Ni – nikelis;
O₂ – deguonis;
P – poliarizuotumas;
PbZr_xTi_{1-x}O₃ – zirkonio švino titanatas;

P_L – liktinis poliarizuotumas
Pt – platina;
PVD – fizikinis nusodinimas iš garų fazės;
PZT – cirkonio švino titanatas;
R3c – kristalografinė grupė;
RF – aukštadažnis;
 R_α – vidutinis šiurkštumas;
SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas;
Si – silicis;
 SiO_2 – silicio oksidas;
 $SrTiO_3$ – stroncio titanatas;
STO – stroncio titanatas;
T – temperatūra;
 T_C – Kiuri temperatūra;
Ti – titanas;
TIM - skersinis Izingo modelis;
 T_N – Neel'o temperatūra;
UVN-72-1 M – vakuuminė sistema;
XRD – rentgeno difrakcijos tyrimas;
 $YMnO_3$ – itrio manganatas;
Y – itris;
 α – netiesiškumo koeficientas;
 β – netiesiškumo koeficientas;
 γ – energijos tankis;
 ϵ – santykinė dielektrinė skvarba;
 ρ – tankis;
 $\phi(x)$ – potencialo funkcija pagal x koordinatę (potencialinis reljefas);

PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

- 1 pav.** Kristalitinė ir domenų struktūra nepoliarizuotame feroelektrike, kai nėra išorinio elektrinio lauko [1];
- 2 pav.** Feroelektrikų domenų išsidėstymas veikiant skirtingiems elektriniams laukams [1];
- 3 pav.** Feroelektriko poliarizuotumo (P) priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko (E) [1];
- 4 pav.** Charakteringa potencinės energijos funkcija, parodanti feroelektrinių perovskitų B katijono poziciją tarp deguonies anijonų [4];
- 5 pav.** Potencialinio reljefo kitimas vykstant faziniam virsmui – a) polinė fazė, b) nepolinė fazė [1];
- 6 pav.** Idealaus feroelektriko schematinė histerezės kilpa. [4];
- 7 pav.** Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros gryno BFO ir legiruoto su Ni.;
- 8 pav.** Bismuto ferito, užauginto ant [111] orientacijos SRO/STO pagrindo XRD diagrama [11];
- 9 pav.** Gryno BFO, bei legiruotų Ti^{4+} ir Ni^{2+} BFO poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko histerezės grafikai [11];
- 10 pav.** Bismuto ferito rentgeno difrakcijos tyrimo kreivės, auginant dangą esant skirtingam deguonies kiekiui sintezės metu. [28];
- 11 pav.** Poliarizuotumo nuo elektrinio lauko priklausomybės grafikai. Histerezės kreivės sugrupuotos pagal deguonies kiekį naudotą sintezės metu. [28];
- 12 pav.** Domenų sienelių judėjimo dinaminiai režimai [29];
- 13 pav.** PZT koercinio lauko priklausomybė nuo įtampos dažnio skirtingų temperatūrų aplinkose [30];
- 14 pav.** (a) Dinaminė fazių diagrama domenų sienelių judėjimui, kintamo elektrinio lauko aplinkoje. E_1 ir E_2 linijos atskiria domenų orientavimosi režimus. Domenų sienelių judėjimo priklausomybės nuo elektrinio lauko, energijų reljefo schema, (b) kai pradžioje domenų užuomazgos egzistuoja, (c) kai jos neegzistuoja. [34];
- 15 pav.** Tipinė plokščiojo magnetrono konstrukcija [26];
- 16 pav.** Elektronų judėjimo trajektorija magnetroninėje išlydžio sistemoje [26];
- 17 pav.** Fizinio dulkėjimo režimai: a) pavienio smūgio; b) kaskadinis režimas; c) terminio pirkio režimas [32];
- 18 pav.** Dangų susidarymas salelėmis ir sluoksnis po sluoksniu [26];

19 pav. Thorntono plonų sluoksnių, nusodinamų joniniu dulkinimu mikrostruktūros ir temperatūros zonis modelis [26,42];

20 pav. Vakuuminės sistemos *ION-IB* schema [41];

21 pav. *UVN-72-1 M* vakuuminės sistemos schema [38];

22 pav. Soierio-Tauerio grandinės schema [1];

23 pav. Bismuto oksido, nikelio oksido ir geležies oksido augimo greičiai;

24 pav. Gryno BFO užauginto ant Al/Si pagrindo poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko diagrama;

25 pav. Bismuto ferito legiruoto nikelio poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko. Histerezių šeimos sugrupuotos pagal legiruoto nikelio kiekį.;

26 pav. Gryno ir legiuotų BFO poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko. Kreivės matuotos veikiant bandinius 30 V, 20 Hz įtampa;

27 pav. 5% Ni legiruoto BFO sintezuoto skirtingo deguonies kiekio aplinkoje, poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko ($P(E)$);

28 pav. 5% Ni legiruoto BFO sintezuoto skirtingo deguonies kiekio aplinkoje, veikiant 30 V, 20 Hz įtampai, $P(E)$ kreivės;

29 pav. 5% Ni legiruoto BFO ir sintezuoto su Bi_2O_3 pasluoksniu, poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko ($P(E)$);

30 pav. Koercinio elektrinio lauko priklausomybės nuo įtampos dažnio kreivės;

31 pav. 5% Ni legiruoto bismuto ferito santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros kreivė;

32 pav. 5% Ni legiruoto bismuto ferito voltamperinė charakteristika (a) ir logaritminė krūvio tankio priklausomybė nuo elektrinio lauko (b);

33 pav. BFO legiruotu nikelio XRD grafikai. BFO legiruotas atitinkamai 2, 5, 10 % nikelio

34 pav. Priartintas BFO rengenų difrakcijos kreivių vaizdas, kai $2\theta \in [55,5^\circ; 57,5^\circ]$;

35 pav. 5% Ni legiruoto BFO sintezuoto skirtingo deguonies kiekio aplinkoje XRD kreivės;

36 pav. 5% Ni legiruoto BFO užauginto ant $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pagrindo rentgeno difrakcijos grafikas;

37 pav. 5% Ni legiruoto BFO paviršiaus morfologija. Tyrimas atliktas atominių jėgų mikroskopu (AFM);

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. β parametro kitimas skirtingose medžiagose, skirtinguose domenų judėjimo režimuose.

1. ĮŽANGA

Bismuto feritas yra multiferoikas, pasižymintis multiferoinėm savybėmis kambario temperatūroje. Jis turi romboedrinę iškraipytą perovskitinę struktūrą, pasižyminčia $R3c$ erdvės grupe. [1,2,3] Bismuto feritas pasižymi aukšta Kiuri temperatūra $T_C \sim 1103 K$, tai temperatūra, kada įvyksta fero-dielektriniai faziniai virsmai [3,4,5,6,7]. Taip pat pasižymi $T_N \sim 643 K$ Neel'o temperatūra (šioje temperatūroje įvyksta antifero-paramagnetiniai faziniai virsmai) [3,5]. Dėl savo multiferoinių savybių ši medžiaga patraukė daug dėmesio iš viso pasaulio, dėl galimybės ją panaudoti įvairiuose elektronikos prietaisuose.

Tačiau, mokslininkai tiriantys bismuto feritą susiduria su didelėmis problemomis. Tokiomis, kaip silpnomis feroelektrinėmis savybėmis. Bismuto feritas pasižymi mažais liktiniais poliarizuotumais, didelėmis nuotėkių srovėmis, dideliais koerciniais elektriniais laukais, kas trukdo panaudoti jį mikroelektronikoje. [3,4,5] Kad išvengti tokių problemų, mokslininkai ilgą laiką bando legiruoti bismuto feritą su pereinamaisiais metalais, arba junginiais. Yra žinoma, kad legiravimas Mn, Cu, Ni ir Co turi didelę įtaką feroelektrinėms bismuto ferito savybėms. [3,5,6,7] Todėl yra bandoma legiruoti įvairius metalus į geležies vietą. Šių metalų jonai gali ne tik pakeisti gardelių struktūrą bei ir elektrines medžiagos savybes. Pagal literatūrą [7] yra tikimasi, jog legiruojant nikeliumi bismuto feritą, jame susidarys didesnis kiekis deguonies vakansijų.

Šiame darbe buvo sintezuotas $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nuolatinės srovės magnetroniniu dulkinimu ir ištirtos feroelektrinės savybės, domenų poliarizacijos mechanizmai, laidumo mechanizmas, bei struktūra.

Šio darbo tikslas yra užauginti BiFeO_3 legiruotą nikeliumi dangą pasinaudojus reaktyviųjų dujų, pastovios srovės magnetroninį dulkėjimo sintezės metodu, ir ištirti feroelektrines savybes. Buvo iškeltos šios užduotys:

- 1) Susintezuoti bismuto feritą ir nikeliumi legiruotą bismuto feritą, ištirti jų feroelektrines savybes, bei nikelio įtaką feroelektrinėms savybėms.
- 2) Ištirti deguonies slėgio, sintezės metu, įtaką feroelektrinėms savybėms.
- 3) Užauginti ir ištirti su Fe ir Bi_2O_3 pasluoksniais užaugintus nikeliumi legiruotus bismuto ferito bandinius.
- 4) Ištirti bandinių morfologiją ir struktūrą.
- 5) Ištirti domenų orientavimosi mechanizmus.
- 6) Ištirti nikeliumi legiruoto bismuto ferito santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros.
- 7) Ištirti laidumo mechanizmus.

2. LITERATŪROS ANALIZĖ

2.1 Feroelektrinis reiškiny

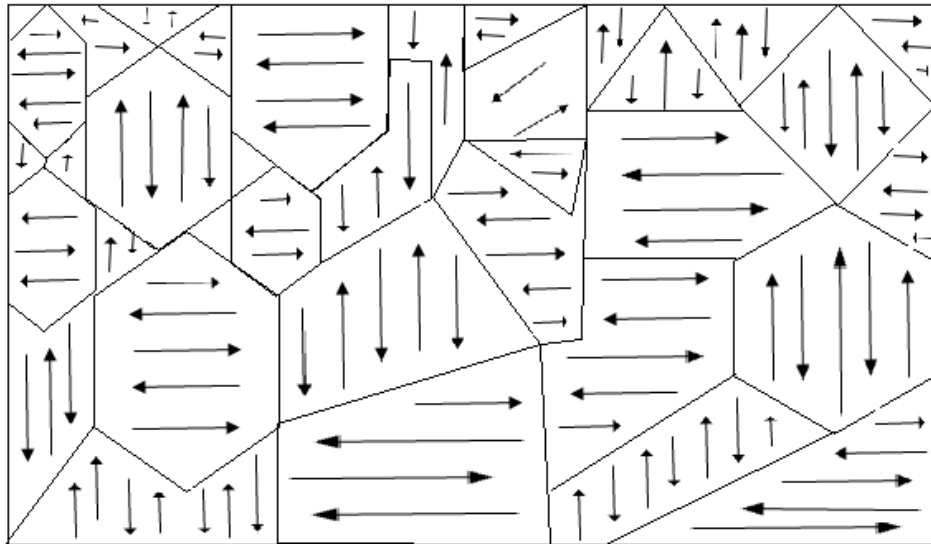
Gamtoje yra daug kristalinių medžiagų, kurių poliarizacinės savybės yra stipriai išreikštos ir labai priklauso nuo išorinių poveikių [1]. Aktyviųjų dielektrinių medžiagų dielektrinė skvarba (ϵ) ir poliarizuotumas (P) labai ir netiesiškai priklauso nuo išorinio elektrinio lauko E , temperatūros ir mechaninio poveikių. Išvardintų savybių priklausomumas viena kitos atžvilgiu pasižymi papildomomis ypatybėmis. Viena iš jų yra liktinis poliarizuotumas – tai medžiagos poliarizacijos išlikimas panaikinus medžiagą veikiantį elektrinį lauką (kai $E = 0, P \neq 0$). Medžiagų grupė, kuriai būdinga dviejų krypčių liktinė poliarizacija, vadinamos feroelektrikais. [1,2] Liktinio poliarizuotumo dydžio ir krypties priklausomumas nuo išorinio elektrinio lauko – feroelektriniu reiškiniu. [1,2] Feroelektrikai skiriasi nuo dielektriku ne tik liktinio poliarizuotumo reiškiniu, taip pat ir dar keliomis feroelektrikams būdingomis savybėmis:

- Didelė (iki kelių dešimčių tūkstančių) dielektrinė skvarba.[1]
- Dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko.[1]
- Dielektrinės histerezės reiškinys.[1]
- Dielektrinės skvarbos priklausomumas nuo temperatūros.[1]

Feroelektrinis reiškinys pasireiškia medžiagose, kurių kristalituose yra galima jonų poliarizacija. Paveikus tokią medžiagą išoriniu elektriniu lauku, atsiranda labai mažas atomų judėjimas. Panaikinus išorinio elektrinio lauko poveikį, atomo poslinkis išlieka. Tokia jonų poliarizacija vadinama liktiniu poliarizuotumu.[1,2]. Ši kaip ir kitos charakteringosios feroelektrikų savybės paaiškinamos savaime poliarizuotų domenų feroelektriniame kristale egzistavimu ir galimybe juos orientuoti (feroelektriniais domenais vadinamos mikroskopinės kristalo sritelės, turinčios didelį dipolinį momentą \vec{p}) [1]. Ta pačia kryptimi orientuotos dipolių sritys yra tokių dydžių kaip polikristalo mikroskopiniai kristalitai. Dažnai kristalite yra keli, priešingai orientuoti, kompensuojantys vienas kitą, domenai. Jeigu nėra jokių išorinių poveikių (šiuo atveju išorinio elektrinio lauko), feroelektrinio kristalo domenai orientuoti chaotiškai (1 pav.), todėl visi domenai vienas kitą kompensuoja ir masyvaus kristalo bendroji poliarizacija lygi 0: [1]

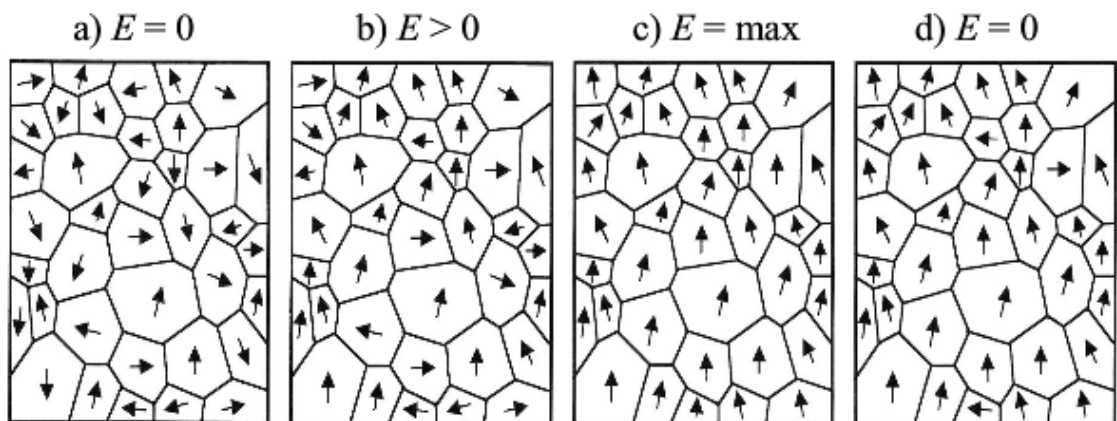
$$\vec{P}(\vec{E} = 0) = \frac{\sum_i P}{\Delta V} = 0 \quad (1)$$

Bendroji kristalo poliarizacija aprašoma (1) formule. Čia P yra domeno poliarizuotumas, V – tūris.



1 pav. Kristalitai ir domenų struktūra nepolarizuotame feroelektrike, kai nėra išorinio elektrinio lauko [1]

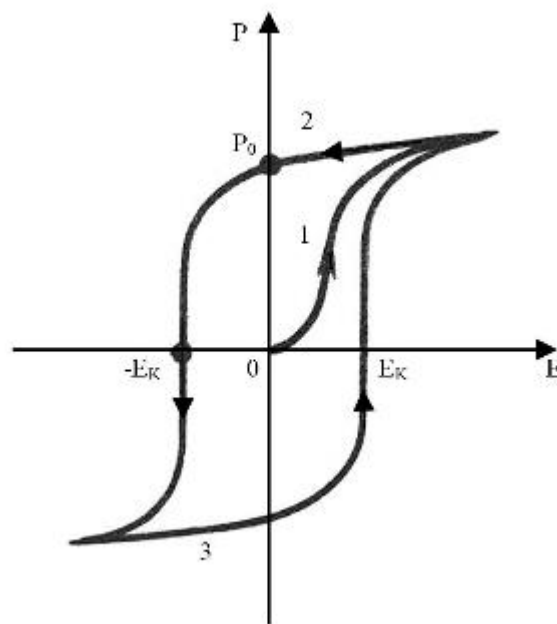
Paveikus tokį feroelektrinį kristalą išoriniu elektriniu lauku, dalis domenų pradeda orientuotis išilgai elektrinio lauko jėgų krypties (2 pav. b). Esant pakankamai dideliame elektriniame lauke, pagrinde visi domenai orientuojasi išilgai elektrinio lauko krypties. Feroelektrikas įsisotina, t.y. pasiekia didžiausią savo poliarizuotumą, domenai galima sakyti susijungia į viena didelį domeną. Panaikinus išorinį elektrinį lauką, kai kurie domenai orientuojasi į skirtingą pusę, tačiau ne visi. Taip išlieka poliarizuotas feroelektrikas, ir matoma liktinė poliarizacija. [1,2]



2 pav. Feroelektrikų domenų išsidėstymas veikiant skirtingiems elektriniams laukams [1]

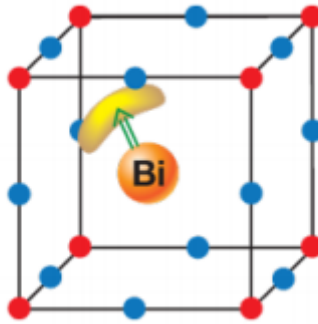
3 pav. Yra pavaizduota feroelektriko histerezės kilpos grafikas. Jis parodo feroelektriko poliarizuotumą P priklausomybę nuo išorinio elektrinio lauko. Neesant elektriniame lauke ($E = 0$) feroelektrike domenai nesiorientuoja ir poliarizuotumas lygus 0. Atsiradus išoriniam elektriniame lauke ($E \neq 0$), domenai orientuojasi ir stebimas poliarizuotumo didėjimas (3 pav. 1 sritis). Panaikinus ar pakeitus išorinio elektrinio lauko kryptį stebimas domenų dalinis persiorientavimas,

kai $E = 0$ poliarizuotumas nebėra nulinis (3 pav. 2 sritis). P_0 grafike yra liktinis poliarizuotumas. Liktninis poliarizuotumas išlieka dėl vidinės domenų trinties ir nusistovėjusios orientacijos. [1] Kai išorinis elektrinis laukas pasiekia tokį stiprumą, kad feroelektriko domenai persiorientuoja chaotiškai ir $P = 0$, tada jis yra vadinamas koerciniu elektriniu lauku E_c . 3 pav. 3 sritis rodo feroelektrikų orientavimąsi į pradinę padėtį ir vėl į įsisotinimo fazę. Tokia feroelektrikų poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko poveikio vadinama dielektrine histereze, o histerezės plotas yra lygus darbui, kurį reikia atlikti norint pakeisti feroelektriko poliarizuotumą. [1]



3 pav. Feroelektriko poliarizuotumo (P) priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko (E) [1]

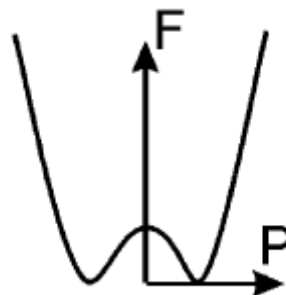
Labiausiai tiriama ir daugiausiai naudojama feroelektrika yra perovskitinės struktūros oksidai, ABO_3 (4 pav.). Jie pasižymi kubine struktūra aukštoje temperatūroje. Ši kubinė perovskitinė struktūra yra sudaryta iš mažų katijonų, B, kurie yra struktūros centre tarp deguonies anijonų aštuonsienio, kartu su A dideliais katijonais, kurie yra struktūros kampuose. Esant mažesnei nei Kiuri temperatūrai, vyksta struktūros iškreipimai nuo aukštos simetrijos tipo iki žemos simetrijos. Šis iškreipimas yra pagrindinė įtaka liktinei poliarizacijai, nes iškreipimo dėka, mažasis katijonas pasislenka iš centro. [2]



4 pav. Kubinė gardelė. Parodyta bismuto išsikraipymas į geltoną zoną, bismuto jonai (oranžinis) nukeliauja į kitą skiltį (geltona zona), taip įtakodamas bendrą medžiagos poliarizaciją (žalia rodyklė) [3]

Yra keli skirtingi mechanizmai įtakojantys feroelektriškumą.

- Feroelektriškumas multiferoiniuose perovskituose. Pereinamojo metalo jono išsikraipymas nuo centrinės pozicijos yra pagrindinė feroelektriškumo priežastis tokioje sistemoje. Manoma kad šis jonas sudaro stiprius kovalentinius ryšius su vienu (ar net trimis) deguonies anijonais, pasinaudojęs savo tuščiomis d sritimis. Tačiau ši teorija nėra iki galo patvirtinta.[3]
- Stereochemiškai aktyvių, vienišų porų katijonų aktyvuotas feroelektriškumas. Pavyzdžiui Bi^{3+} , Pb^{2+} , BiFeO_3 arba PbVO_3 feroelektrikuose. Šie divalenčiai jonai turi du $5s$ ar $6s$ elektronus, kurie nedalyvauja cheminiuose susijungimuose. Katijonai, turintys $5s$ ($6s$) vienišą valentinių elektronų porą, dažniausiai sugadina lokalinę inversinę simetriją. Feroelektriniuose perovskituose mažasis B katijonas sumažina savo energiją, jam persikėlus ties $[111]$ puse. Ši struktūrinė modifikacija yra „dvigubos duobės“ formos potencialinės energijos priežastis, kuri apibūdina mažojo katijono poziciją kaip funkciją tarp deguonies anijonų. [3]



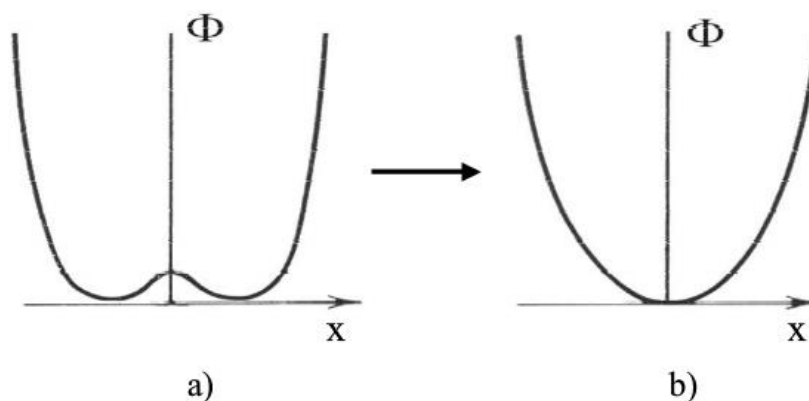
4 pav. Charakteringa potencialinės energijos funkcija, parodanti feroelektrinių perovskitų B katijono poziciją tarp deguonies anijonų [4]

- Geometrinis feroelektriškumas, kai struktūrinis nestabilumas yra įtakojamas dydžių efektų arba kitų geometrinių faktorių. Pavyzdžiui feroelektriškumas YMnO_3 yra

įtakojamas pasukant MnO_3 kristalinį vieneta, dėl to deguonies jonai priartėja arčiau prie Y mažų jonų. [3]

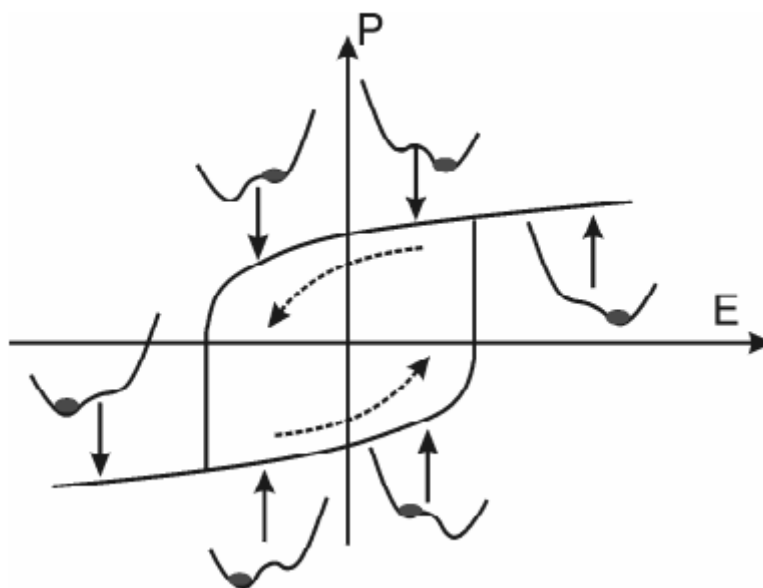
Dar feroelektriškumas yra aiškinamas faziniais virsmis. Tai įvyksta, kai pasiekiami Kiuri temperatūra (T_c), kurioje dingsta feroelektrinės savybės. Fizikiniu požiūriu yra tiriama feroelektriko potencialinio reljefo funkcija, pagal kurią yra spėjamos dvi priežastys, kurios skirstomos į du fazinius virsmus. [1]

- Pirmos rūšies fazinis virsmas. Potencialinio reljefo funkcija pasikeičia kintant temperatūrai. Dėl temperatūros pokyčio, kristalo jonų vibracijos energijų suminis rezonansas kritinio perėjimo taške pereina į kitą kristalografinę struktūrą. [1] Įvykus tokiam kristalografinės struktūros pokyčiui, ji gali nebeturėti dviejų stabilių energetinių pozicijų. [1]
- Antros rūšies fazinis virsmas. Tvarka – netvarka fazinis perėjimas. T.y. kai jonų vibracinė-kinetinė energija viršija potencialinį barjerą ΔW . Jonai viršiję potencialinio barjero energiją, gali laisvai judėti tarp stabilių energetinių pozicijų. [1]



5 pav. Potencialinio reljefo kitimas vykstant faziniam virsmui – a) polinė fazė, b) nepolinė fazė [1]

Abiejais atvejais potencialo reljefas keičia formą. Iš dviejų pusiausvyros būsenų egzistavimo į vieną pusiausvyros būseną, dingus kalneliui dingsta liktinio poliarizuotumo savybės. [1]



6 pav. Idealaus feroelektriko schematinė histerezės kilpa. [4]

6 pav. matoma kaip kinta potencialinis reljefas kintant feroelektriko poliarizuotumui. Labiau įsisotinus poliarizuotumui, gilėja vienos pusės potencialinė reljefo duobė, kas ir įtakoja liktinį poliarizuotumą.[4] Reljefo duobė didėja dėl elektrinės poliarizacijos energijos ($\vec{P} \cdot \vec{E}$), duobės yra paverstos dėl išorinio elektrinio lauko. [4] Neesant išoriniai jėgai, pavyzdžiui išorinio elektrinio lauko, tranzitinis metalo jonui trūksta energijos „išlipti“ iš duobės, todėl atsiranda liktinis poliarizuotumas.

Faziniai virsmai plačiau yra aprašomi *L. D. Landau* fazinių virsmų teorija, kuri labiau išplėtojama Ginzburgo ir Devonširo, todėl vadinama Landau-Ginzburgo-Devonširo (LGD) teorija. [1] Landa fazinių virsmų teorija yra taikoma ir grindžiama struktūriniais simetriniais pokyčiais, kurie aprašomi termodinaminio potencialo funkcija. [1] Iš esmės, funkcija aprašanti struktūrinius simetrinius pokyčius, yra apibūdinama tvarkingumo parametru. Tai yra dydis, kiekybiškai nusakantis simetriją potencialiniame lauke. [1] Kai tvarkingumo parametras yra lygus 0, tai sistema yra kiek įmanoma simetriška ir tiek pat nesimetriška. Kai šis parametras yra didesnis nei 0, pasireiškia simetrijos sudėtingumas ir asimetriškumas. [1] Pasinaudojus parametrais ir funkcija, galima nustatyti kurios rūšies įvyksta fazinis virsmas. [1]

2.2 Bismuto feritas

Multiferoinės medžiagos per pastarąjį dešimtmetį sulaukė didelio dėmesio, pagrinde dėl to, kad pasižymi feroelektrinėmis ir feromagnetinėmis savybėmis. Tai daug žadančios savybės, kurias galima panaudoti plačiame įvairių sričių diapazone. Tokiose kaip informacijos talpyklos, jutikliai ir spintronikos prietaisuose. [5,6,7]

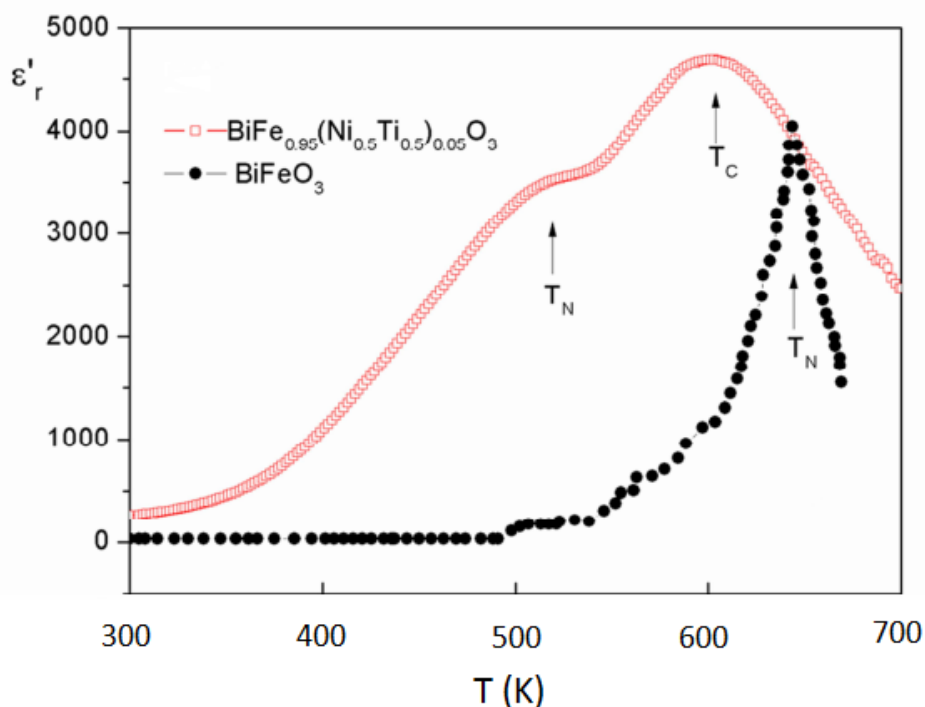
Bismuto feritas (BiFeO_3) yra kambario temperatūros multiferoikas, t.y. kambario temperatūroje pasižymi feroelektriniu būviu ir antiferomagnetiniu stoviu. Jis pasižymi romboedriškai iškraipyta perovskitine struktūra bei $R3c$ erdvine grupe (Feroelektrinės fazės pokyčio Kiuri temperatūra lygi $T_c \sim 1103 \text{ K}$) [7,8]. Bismuto feritas kaip multiferoikas buvo žinomas seniai, tačiau dar tuo metu nebuvo tiriamas jis kaip plona danga, nes nebuvo galimybių jį šitaip sintezuoti. Buvo jie tiriami didelio kristalo formoje, todėl nepasižymėjo ypatingomis savybėmis ir nebuvo galima jo pritaikyti prietaisuose.[6,9] Pagrindiniai atradimai ir darbai prasidėjo, kai bismuto feritas buvo pagamintas plonos dangos formoje. Šios plonos dangos pasižymėjo neįprastai dideliu liktiniu poliarizuotumu, penkiolika kartų didesniu nei masyvaus bismuto ferito. Taip pat plonos dangos pasižymėjo dideliu feromagnetizmu. [9] Dėl struktūros iškraipymo, $R3c$ simetrija leidžia susidaryti spontaniniam poliarizuotumui (P_s) išilgai pseudokubinės [111] trajektorijos. Todėl daroma išvada, kad bismuto ferito feroelektriškumo priežastis slypi bismuto jonų dislokacijoje [3]. Tai leidžia formuotis poliarizuotumui į aštuonias kryptis [3].

Ying-Hao Chu [10], pademonstravo, kad yra galimybė kontroliuoti bismuto ferito feroelektriškumą. Pasinaudojus SrTiO_3 (STO) padėklą, mokslininkų grupė kontroliavo bismuto ferito domenų augimą. [3,10] Atsirado galimybė keisti įmagnetėjimo plokštumą, taip pat atrasta galimybė kontroliuoti medžiagos magnetinę būseną pasitelkus elektrinį lauką. Šis fenomenas leidžia bismuto feritą naudoti magnetinių atminčių srityje. [3] Nors bismuto feritas pasižymi daug žadančiomis savybėmis, jis nėra ideali medžiaga. Viena iš problemų yra didelės nuotėkio srovės, kurios neleidžia jo (bismuto ferito) panaudoti praktiškai. Manoma, kad ši problema atsiranda dėl mažo Fe^{2+} jonų kiekio ir dėl esamų deguonies vakansijų bandiniuose. [3]

Mokslininkai norintys išspręsti šią problemą, bando legiruoti bismuto feritą Bi ir Fe vietose. [3]. Yra ištirta, jog legiruojant bismuto feritą su manganu (Mn), variu (Cu), nikeliumi (Ni) ir kobaltu (Co), keičiasi feroelektrinės, elektrinės bei magnetinės savybės. Pagal Q_i ir kt. [11], dalinai legiruojant B vietos Fe^{3+} su Ti^{4+} jonais, padidėja elektrinė varža, o legiruojant tomis pačiomis salygomis su Ni^{2+} jonais, sumažėja varža [11,12]. Yra tikimasi, legiruojant titanu, kad yra naikinamos deguonies vakansijos, bei didėja Fe^{2+} jonų skaičius. O legiruojant nikeliumi, tikimasi padidinti deguonies vakansijų kiekį ir mažinti Fe^{2+} jonų susidarymą [11,12]. O legiruojant ir titanu ir nikeliumi norima sumažinti deguonies vakansijų skaičių, bei sumažinti Fe^{2+} jonų susidarymą. [3,11]

Khaskoussi ir kt. [7], legiruojant BFO su nikeliumi ir titanu, sumažėja pašalinių fazių kiekis, bei išvis pasišalina, nors pagrindinėms BFO struktūroms legiravimas įtakos neturėjo. Legiravimas turėjo didelę įtaką dielektrinėms bismuto ferito savybėms. Dielektrinė skvarba smarkiai padidėja, didėjant temperatūrai, kas yra didelis feroelektrinių savybių pagerėjimas. Tačiau atsirado

anomalijos, kurios keičia ribas, kada įvyksta fazinis pokytis tarp antifero-paramagnetizmo, bei fero-paraelektriškumo. Šios ribos gerokai sumažėjo. Atlikti magnetinių savybių tyrimai rodo, kad magnetinės savybės legiruoto BFO pagerėjo. Taigi, Ni ir Ti legiruotas BFO pasižymėjo savybėmis, dėl kurių jau galima ši kompozita panaudoti praktiškuose įrenginiuose. Taip pat pastebėta nikelio priemaišų įtaką *Neel'o* ir Kiuri temperatūroms. 7 pav. pavaizduota kaip nikelio priemaišos sumažina fazių pokyčio ribas. Pavaizduota kaip *Neel'o* temperatūra iš 643 K pasikeičia į ~520 K, o Kiuri temperatūra pasikeičia iš 1103 K į 604 K. [7]

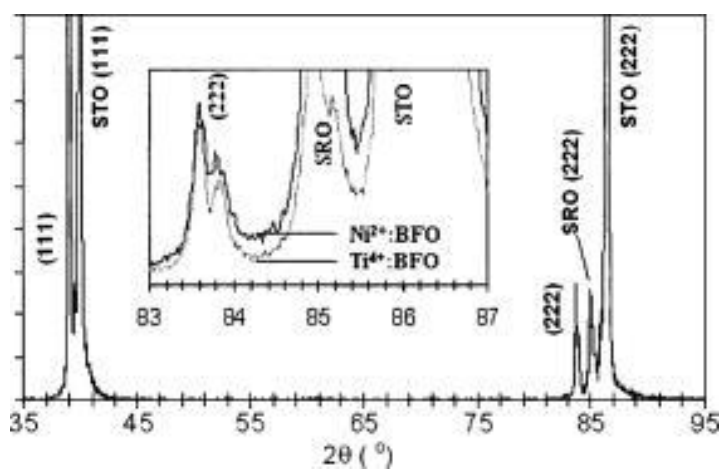


7 pav. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros gryno BFO ir legiruoto su Ni [7]

Pagal Wang ir kt. [5], legiruojant bismuto feritą nikelio, naudojant nuo 0 – 1% nikelio, ir ištyrus bandinius rentgeno difrakcijos tyrimu (XRD), susidariusios BFO (110) fazės pasislinkusios į mažesnes 2θ reikšmes. Legiruojamui naudojant 1.5% nikelio, buvo pastebėtos pašalinės „parazitinės“ fazės ($\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$). Dėl šio rezultato, yra daroma išvada, kad bismuto feritas įsisotina nikelio, kai nikelio yra 1.5%. Taip pat rentgeno difrakcijos tyrimo rezultatuose buvo matoma, jog yra padidėjusios BFO gardelių dydis. Gardelės padidėjusios dėl nikelio jonų, kurie yra šiek tiek didesni nei geležies jonai. Pagal Wang ir kt. [5] darbą, sėkmingai buvo legiruotas nikelis ir sėkmingai sustiprintas įmagnetėjimas. [5]

Xiaodong Qi ir kt. [11] mokslininkų grupė sintetavo bismuto feritą, bei bismuto feritą legiruotą titanu ir nikelio kaip ir [3]. Tokie jonai kaip Ti^{4+} ir Ni^{2+} , kurie yra panašaus dydžio kaip Fe^{3+} , buvo naudojami norint pakeisti bismuto ferite esančius Fe^{3+} jonus. Norint įstatyti skirtingo valentingumo jonus į bismuto feritą, reikalingas krūvių kompensavimas. Tai atlikti naudojami šie

mechanizmai: deguonies vakansijų užpildymas, katijonų valentingumo mažinimas (Fe^{2+} jonų sudarymas) ir katijonų vakansijų sudarymas. Tačiau, norint kompensuoti krūvius $2+$ jonais legiruotą bismutą, galimi šie veiksmi: anijonų vakansijų sukūrimas arba padidinti katijonų valentingumą (pavyzdžiui paversti Fe^{2+} į Fe^{3+} , arba Fe^{3+} į Fe^{4+} , kas yra sunkiai įmanoma, nes Fe^{4+} yra labai nestabilus elementas). Taigi, legiruojant BFO su Ti^{4+} jonais buvo tikimasi mažinti ar visiškai panaikinti deguonies vakansijas taip pat buvo norima padidinti Fe^{2+} jonų skaičių, o legiruojant su Ni^{2+} buvo tikimasi sukurti didesnę deguonies vakansijų kiekį ir sumažinti galimybes formuoti Fe^{2+} . Šiame [11] darbe buvo tiriami kompozito laidumo pokyčiai legiruotuose bandinukuose. Šie tyrimai atskleidžia daug informacijos apie bandinių defektų mechanizmus ir nuotėkio srovių priežastis. Rentgeno difrakcijos tyrimo rezultatai parodė, kad bandiniai buvo „švarūs“, t.y. be pašalinių junginių, ir orientuoti [111] ašimi (8 pav.). [11]



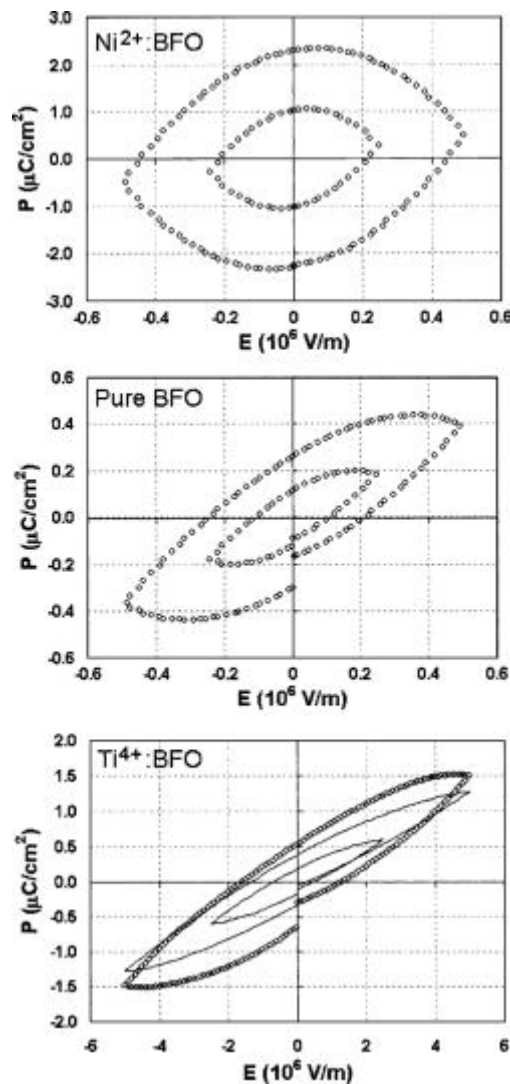
8 pav. Bismuto ferito, užauginto ant [111] orientacijos SRO/STO pagrindo XRD diagrama [11]

Matome, kad (222) orientacijos atspindžiuose labai didelių gardelės parametrų pokyčių nėra. Tai gali būti paaiškinta taip: Ti^{4+} (0,68 Å) ir Ni^{2+} (0,69 Å) jonai yra panašaus dydžio kaip ir Fe^{3+} (0,64 Å). Todėl, apsikeitę vietomis jonais labai nepakeičia gardelės dydį. [11]

Atlikus feroelektrinių savybių matavimus, buvo pastebėta, kad nikeliumi legiruotas bismuto feritas pasižymėjo didelėmis nuotėkio srovėmis, nors ir naudojama įtampa buvo sumažinta iki 0,05 V (mažiausiai įtakos turinti įtampa) (9 pav.). Tačiau, bismuto feritas legiruotas titanu, pasižymėjo mažesnėmis nuotėkio srovėmis nei grynas bismuto feritas (9 pav.). Buvo galima suteikti didesnę įtampą ir todėl bandinys pasižymėjo didesniu liktiniu poliarizuotumu (9 pav.). Taip pat pastebėta, kad ir gryno BFO ir BFO legiruoto titanu histerezės nėra įsisotinusios, todėl negalima teigti, jog šios dangos gavosi feroelektrinės (9 pav.). [11]

Yra žinoma, jog BFO pasižymi dideliu koerciniu lauku, todėl yra sunku pasiekti įsotintas histerezes. Egzistuoja galimybė, jog legiravimas gali taip paveikti BFO, kad jis tampa sunkiai

poliarizuojamas, nes legiruojamos medžiagos gali kauptis kristalinių kraštuose ir neleisti domenams poliarizuotis. [11]

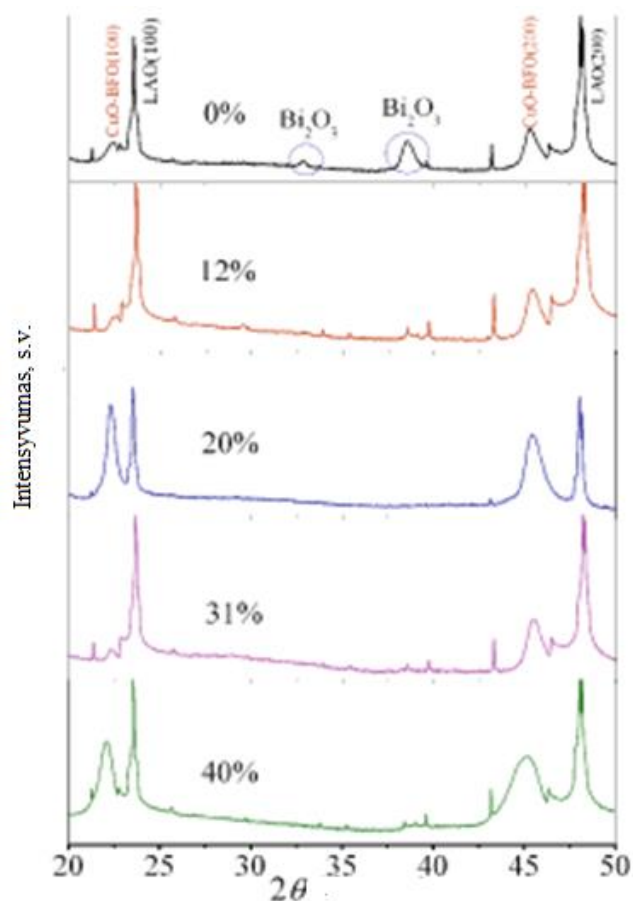


9 pav. Gryno BFO, bei legiruotų Ti⁴⁺ ir Ni²⁺ BFO poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko histerezijų grafikai [11]

Nikeliu legiruoto BFO bandinyje, buvo pastebimas didesnis deguonies vakansijų kiekis, todėl pasižymėjo didesniu krūvininkų tankiu ir didesniu laidumu. Todėl buvo padaryta išvada, kad pagrindinė BFO laidumo priežastis yra deguonies vakansijų kiekis. [11]

Norint mažintis ar visiškai panaikinti nuotėkio sroves, kurios mažina liktinių poliarizuotumą, mokslininkai pasitelkia ne tik junginių legiravimą, bet ir keičiant kitas sintezavimo sąlygas. Viena iš tų sąlygų yra dulkėjimo sintezės metu keičiant parcialinį deguonies slėgį. [28]

Jigang Wu ir kiti [28] tyrė kokią įtaką turi bismuto feritui deguonies kiekis sintezės metu. Tyrimo metu buvo pastebėta, kad egzistuoja optimalus deguonies kiekis, kurio metu danga pasižymi didžiausiu liktiniu poliarizuotumu, bei mažomis nuotėkio srovėmis. Tyrimo metu buvo sintezuojamas BFO naudojant 0%, 12%, 20%, 31%, 40%. Naudojamas taikinytis buvo CuO-BiFeO₃. [28]

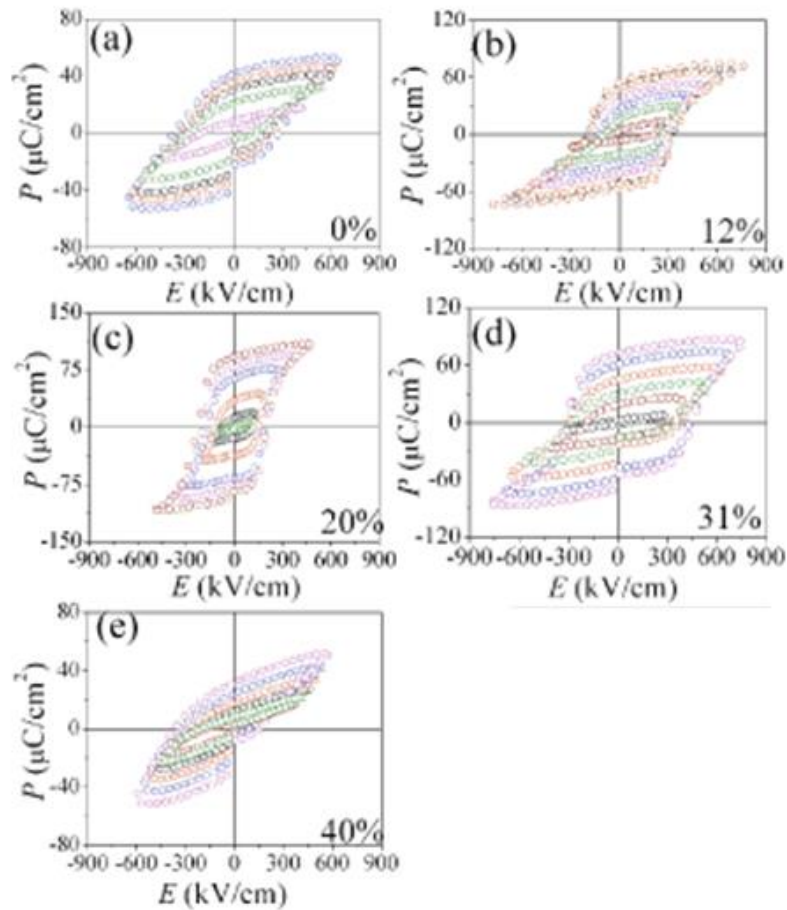


10 pav. Bismuto ferito rentgeno difrakcijos tyrimo kreivės, auginant dangą esant skirtingam deguonies kiekiui sintezės metu. [28]

Bismuto ferito fazių tyrumas stipriai priklauso nuo deguonies kiekio sintezės metu, ir šios grynos fazės yra gaunamos siaurame deguonies kiekio intervale. Gautos Bi₂O₃ parazitinės fazės (10 pav. BFO sintezuojant Ar (argono) aplinkoje) rodo, kad galima įtakoti BFO augimą, bei jo struktūrą keičiant deguonies kiekį dulkinimo metu. [28]

Feroelektrinių histerezinių grafikų pavaizduoti 11 pav. Skirtingos histerezės vaizduoja bismuto feritą auginant skirtingose deguonies aplinkose. Histerezinių tyrimas atliktas bandinius veikiant 1 kHz dažnio įtampa kambario temperatūroje. [28]

Deguonies kiekis stipriai veikia BFO bandinių feroelektrines savybes (11 pav.). Dangos užaugintos naudojant 0% ir 40% pasižymi mažu poliarizuotumu. Didžiausiu poliarizuotumu pasižymi danga užauginta 20% deguonies aplinkoje. Taigi, kontroliuojant deguonies kiekį sintezės metu, galima keisti medžiagos feroelektrines savybes. [28]



11 pav. Poliarizuotumo nuo elektrinio lauko priklausomybės grafikai. Histerėzės kreivės sugrupuotos pagal deguonies kiekį naudotą sintezės metu. [28]

2.3 Pasluoksnių įtaka plonų dangų savybėms

Pasluoksnių užauginimas pagrinde naudojamas kitų kompozitinių plonų dangų adhezijai padidinti prie padėklo. Tačiau pasluoksniai įtakoja ne tik dangų augimo adheziją. Pasluoksniai įtakoja taip pat ir feroelektrines savybes, morfologiją, kristalitų orientaciją, Kiuri temperatūrą, poliarizuotumą, atsparumą atkaitinimui ir šviesos pralaidumą. [29,30,31]

Chundong Wang et al. [29] tyrė feroelektrinių plonų $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) sluoksnių fazių pokytį. Daugumoje kitų straipsnių bei mokslinių darbų, PZT integruojant į technologijas, jis yra auginamas ant Pt/Ti/SiO₂/Si padėklų. Šiuo atveju SiO₂ sluoksnis buvo gautas oksiduojuant Si padėklą aukštoje temperatūroje, deguonies aplinkoje (SiO₂ veikia kaip izoliatorius). Platinos (Pt) sluoksnis naudojamas kaip elektrodas PZT dangoms. Tarpinis titano sluoksnis (Ti) buvo panaudotas padidinti platinos elektrodo adheziją prie silicio oksido sluoksnio. PZT danga pasižymi aukšta atkaitinimo temperatūra (700°C), tokioje temperatūroje yra sudėtinga gauti perovskitinę jos struktūrą, nes švinas nėra atsparus aukštoje temperatūroje, dėl kurio gali susidaryti pirochlorinės fazės PZT arba susimaišiusios pirochlorinės ir perovskitinės struktūros. Buvo norima panaudoti

pasluoksnius norint stabilizuoti perovskitinį augimą, bei tuo pačiu sumažinti atkaitinimo temperatūrą. *Bouregba et al.* pasiūlė padengti padėklą TiO_x pasluoksniu, norint stabiliai kontroliuoti PZT struktūrą. Tai padarius buvo pastebėta, jog PZT danga užaugo orientuota (111) plokštuma ir pagrinde perovskitinės struktūros. Teigiama, kad, kai buvo užaugintas TiO_2 pasluoksnis, labiausiai paplitusi buvo (111) orientacijos struktūra, nepriklausomai nuo švino srauto. Taip pat mokslininkai padarė išvadą, jog titano oksido sluoksnis reagavo su papildomu švino kiekiu augimo metu ir susidarė perovskitinis PbTiO_3 . Atlikus tolimesnius skaičiavimus, pasinaudojus skersiniu Izingo modeliu (*TIM - transverse Ising model*) buvo padaryta išvada, jog pasluoksnis įtakoja feroelektrinės medžiagos Kiuri temperatūrą ir poliarizuotumą. [29]

A.Oubelkacem ir kiti [30] tyrinėjo pasluoksnių įtaką feroelektrinių sluoksnių histerezijų kilpoms, bei jų įtaką fazių pasikeitimui. Buvo tyrinėjama PZT ploni sluoksniai. Pagrindė, feroelektrinių dangų elektrinės savybės priklauso nuo paviršiaus morfologijos ir dangų mikrostruktūros, pavyzdžiui fazių struktūros ir kristalinės fazės orientacijos. Temperatūra, pagrindas, ant kurio auginta danga, pasluoksnis – pagrindiniai aspektai, įtakoiantys PZT kristalinių orientaciją.[30]

Ching-Chich Leu ir kiti [31] tyrė bismuto oksido pasluoksnių įtaką bismuto feritui. Auginant ir kaitinant bismuto feritą aukštoje 500-600 °C temperatūroje, jame esantis bismutas tampa nestabilus. Bismutas pradeda garuoti, arba difunduoti į apatinį elektrodą ir pasiskirsto netvarkingai visos dangos tūryje. Šis bismuto nestabilumas dažniausiai pasireiškia kaip bismuto oksido (Bi_2O_3) susidarymas dangos paviršiuje. Bismuto difuzija ir maišymasis su elektrodu įvyksta, kai bismutas pasiskirsto apatiniuose plonos dangos sluoksniuose, susimaišo pavyzdžiui su platina (Pt), ir sudaro BiPt junginius, kurie teršia pagrindą, ant kurio auginama plona danga. Abudu variantai neleidžia susidaryti BiFeO_3 dangoms. Yra skiriama daug dėmesio tvarkingos stecheometrijos bismuto oksido gavimui, pavyzdžiui naudojamas bismuto perteklius. Šis perteklius naudojamas ne tik norint gauti taisyklingos stecheometrijos dangas, bet ir kompensuoti bismuto garavimą nuo dangos paviršiaus, taip pat norint sumažinti deguonies vakansijų kiekį. Tačiau, būtent dėl bismuto nestabilumo, netvarkingo pasiskirstymo dangoje, bei pagrindo užteršimo, šios problemos yra vis dar sprendžiamos pasaulio mokslininkų. [31]

Šiame [31] darbe buvo auginama bismuto ferito plona danga ant ~20 nm storio bismuto oksido pasluoksnių. Pasluoksniai buvo kaitinami 350 °C ir 500 °C temperatūrose. Padarius SEM (Skenuojantis Elektronų Mikroskopas) tyrimus, buvo nustatyta, kad kaitinant 350 °C temperatūroje, bismuto oksidas pasižymėjo prasta kristalizacija, o 500 °C temperatūroje kaitintas bismuto oksidas, pasižymėjo gera kristalizacija. Buvo nustatyta, kad bismuto ferito feroelektrinės savybės stipriai priklausė nuo pasluoksnių, bei to pasluoksnių kaitinimo temperatūros. Aukštoje 500 °C temperatūroje kaitintas bismuto oksido pasluoksnis gerai kristalizavosi ir buvo termiškai

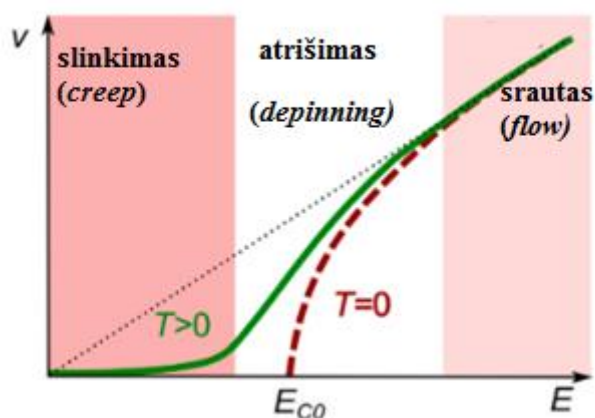
stabilus. Jis ne tik kompensavo bismuto garavimą, taip pat atliko skydo rolę, kad bismutas nedifunduotų į giluminius sluoksnius. [31]

2.4 Feroelektrikų domenų sienų judėjimo mechanizmai

Feroelektrikuose, domenų poliarizavimasis (apsivertimai) yra valdomas domenų sienų sąveika su išoriniu elektriniu lauku. Veikiant feroelektrinę ploną dangą kintama įtampa, ji pasižymi histereziškumu ir ši savybė stipriai priklauso nuo įtampos dažnio. Tai yra viena iš pagrindinių tokių dangų veikimo principų ir šios savybės priežastis nėra pilnai išaiškinta. O ji svarbi, nes dabartinės technologijos naudoja labai aukštus dažnius prietaisuose, todėl yra svarbu žinoti ir suprasti šiuos mechanizmus. [33,34,35,36,37,38,39]

Poliarizuotumo apsivertimo procese, didelį vaidmenį atlieka domenai. Kai feroelektrinė danga nėra veikiamas elektrinio lauko, jos laisvoji energija pasiskirsto į domenus, kurie pasižymi viena poliarizuotumo kryptimi. Paveikus domenus elektriniu lauku, užsimezga nauji domenai, kurie yra nukreipti elektrinio lauko kryptimi, bei auga, kurie buvo jau ta kryptimi orientuoti. Taip pat reik turėti omeny, kad nuo laiko priklausantys ar kintantys domenų augimo ir domenų sienelių judėjimai, stipriai kinta kartu su eksperimentinėmis sąlygomis. Tokiomis kaip įtampos dažniu, elektrinio lauko amplitudė (E_{max}) ir temperatūros. Kaip yra žinoma, kad histerezės forma irgi priklauso nuo eksperimentinių sąlygų. Koercinio lauko stipris (E_c) ypač priklauso nuo įtampos dažnio f . Todėl koercinio lauko priklausomybė nuo įtampos dažnio tyrimai yra būdas suprasti feroelektrinių dangų histerezių dinamiką, kintamo elektrinio lauko aplinkoje. [33,34]

Veikiamas pastovios srovės elektrinio lauko, domenų sienelių judėjimas gali būti suskirstytas į tris dinaminis režimus (12 pav.). Nulinėje temperatūroje domenai yra netvarkingai surišti ir nejuda veikiant mažam elektriniam laukui. Pasiekus kritinę išorinio elektrinio lauko (E_{c0}) vertę, prasideda atsirišimo režimas. Po atsirišimo, domenų sienelės juda tam tikru greičiu v kuris tiesiškai priklauso nuo išorinio elektrinio lauko. Šis režimas vadinamas srautiniu (*flow*). [33]



12 pav. Domenu sienelių judėjimo dinaminiai režimai [29]

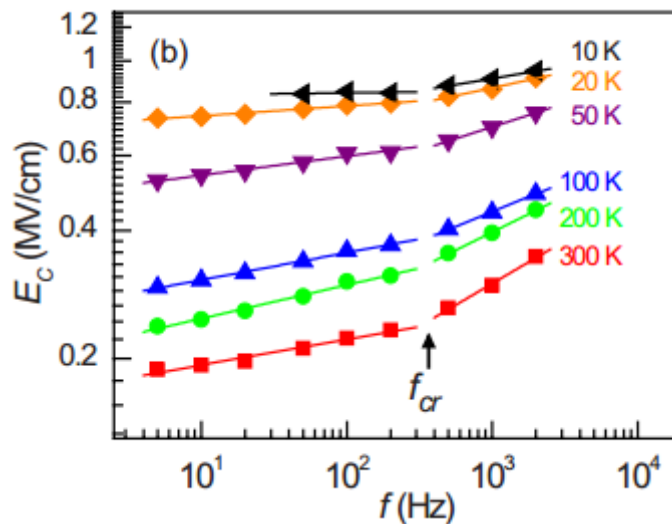
Esant nenulinei temperatūrai (12 pav. $T > 0$), terminiai efektai “išplatina“ atrišimo režimą, ir esant nenuliniam elektriniam laukui, objektų (šiuo atveju domenų sienelių) greitis bus nenulinis. Šiuo atveju, judėjimas mažame elektriniame lauke, vadinams termiškai aktyvintu judėjimu, arba slinkimu (*creep*). Nors daug dėmesio yra skiriama slinkimo mechanizmo tyrimams, dar nėra iki galo išsiaiškinta kaip tai vyksta kintamame lauke.[33,34]

Ishibashi ir *Orihara* sukūrė modelį, kuris aiškina, jog domenų augimas yra pagrindinė koercinio lauko ir dažnio priklausomybės priežastis [34, 38]. Šis modelis kilo iš *Avrami* teorijos. Pagal jų modelį, koercinio lauko stipris yra proporcingas įtampos dažniui β laipsnyje (2) [34,38]:

$$E_c \propto f^\beta; \quad (2)$$

Yang [30] ir kt. teigia, jog tiriant PZT (švino cirkonato titanatas) bandinius kambario temperatūroje (300 K) , koercinis lauko priklausomybė nuo dažnio atitinka *Orihara* modelio iškeltą prielaidą (13 pav.).

13 pav. diagrama patvirtina, kad didžiausią įtaką domenų orientavimuisi turi domenų sienelių judėjimas, o ne domenų augimas [34]. Įdomu tai, kad matomas režimų pokytis, kai dažnis lygus 500 Hz. Didėjant dažniui smarkiai padidėja koercinio lauko stipris. Taip pat matosi temperatūros įtaka domenų orientavime. Mažesnėje temperatūroje reikalinga didesnė įtampa domenų judėjimui palaikyti. [34,37].



13 pav. PZT koercinio lauko priklausomybė nuo įtampos dažnio skirtingų temperatūrų aplinkose [30]

13 pav. egzistuoja dvi sritys su skirtingais β laipsniais, yra manoma, jog šis staigus koercinio lauko pokytis atsiranda dėl konkurencijos tarp domenų sienelių judėjimo ir domenų augimo arba „perlipimas“ tarp termiškai aktyvuoto ir klampaus procesų [34].

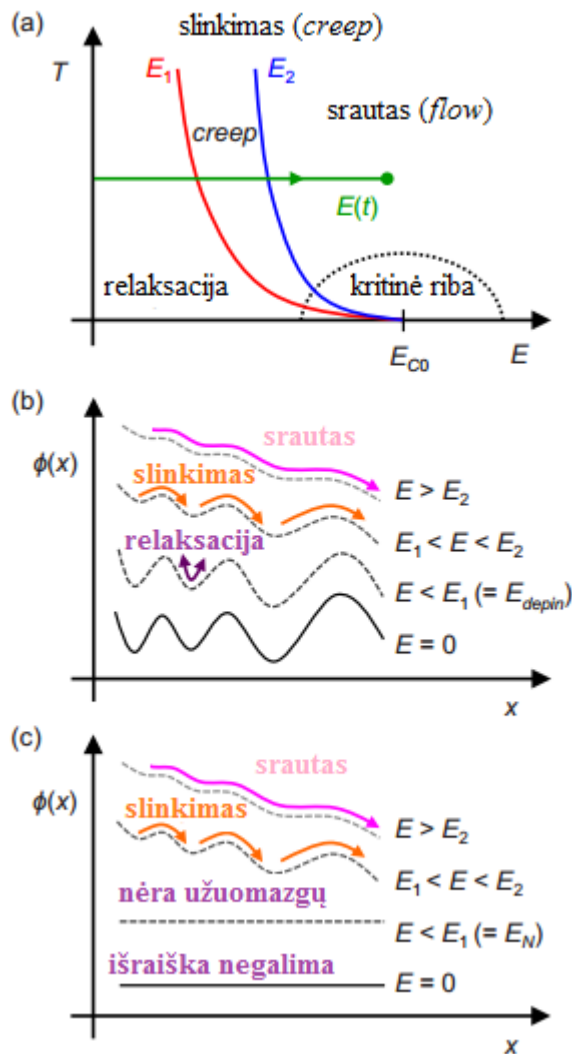
Yang ir kt. [34] domenų judėjimo procesą aiškina papildydami *Natterman* ir kt. [39] modelį pritaikydami jį feroelektrinėms sistemoms. 14 (a) pav. pavaizduota domenų sienelių judėjimo dinaminė fazių diagrama, veikiant išoriniam elektriniam laukui. E_1 ir E_2 linijos parodo, perėjimų iš vieno režimo į kitą ribas. Šios linijos atskiria relaksacijos, slinkimo (*creep*) ir srauto (*flow*) režimus. [34]

14 (b) pav. pavaizduotas feroelektrinės medžiagos energetinis reljefas $\phi(x)$, kuris skiriasi skirtingose feroelektrinės medžiagos vietose. Vietos, kuriose yra energetiniai minimumai, pasižymi atrišimo režimu. Paveikus medžiagą išoriniu elektriniu lauku, šie energetiniai minimumai mažėja, kas leidžia domenam orientuotis ir atsiranda perėjimai iš vieno režimo į kitą. [34]

Slinkimo (*creep*) režime, termiškai aktyvinti peršokimai per energetinius barjerus sukuria domenų sienelių judėjimą nuo vieno minimumo, prie kito, tai pavaizduota oranžinėmis linijomis 14 (b) pav. Slinkimo režimą įtakoja energetinis barjeras. [34]

Labai silpnas elektrinis laukas, nėra užtektinai stiprus, kad domenai pradėtų orientuotis. Tad ši sritis vadinama relaksacijos režimu. Kadangi potencialinis barjeras yra labai didelis, išorinio elektrinio lauko nepakanka, kad domenai pradėtų judėjimą. Šiuo atveju domenų sienelės svyruoja tarp metastabilių fazių, tai pavaizduota violetinėmis rodyklėmis (14 (b) pav.). [34]

Didinant išorinį elektrinį lauką, potencialinis barjeras tampa beveik neegzistuojantis. Tuomet, domenų sienelių judėjimas tampa klampus srautinis (*flow*), tai pavaizduota magenta spalvos rodyklėmis (14 (b,c) pav.). Reikia turėti omeny, kad kai feroelektriko poliarizuotumas yra maksimalus, arba įsisotinęs, beveik nebėra domenų, kurie orientuoti į priešingą pusę. 14 (c) pav. pavaizduota kaip keisis domenų sienelių judėjimo dinamika. Kai neegzistuoja domenų užuomazgų į priešingą pusę, neįmanoma parašyti energetinio reljefo. Domenų užuomazgų susidarymas, kurie poliarizuoti į priešingą pusę, prasidės tik tada, kai bus pasiektas išorinis elektrinis laukas, didesnis nei naujų užuomazgų potencialinis barjeras. Elektrinis laukas reikalingas apversti domenų poliarizuotumą yra didesnis, nei elektrinis laukas reikalingas domenų sienelių atrišimui. [34]



14 pav. (a) Dinaminė fazių diagrama domenų sienelių judėjimui, kintamo elektrinio lauko aplinkoje. E_1 ir E_2 linijos atskiria domenų orientavimosi režimus. Domenų sienelių judėjimo priklausomybės nuo elektrinio lauko, energijų reljejo schema, (b) kai pradžioje domenų užuomazgos egzistuoja, (c) kai jos neegzistuoja. [34]

2.5 BiFe_{1-x}Ni_xO₃ laidumo mechanizmai

Laidumo mechanizmai tiriami atlikus volt-amperinę medžiagos charakteristikos tyrimą. Tai yra klasikinis būdas, norint sužinoti medžiagos laidumo mechanizmą. Analizuojant eksperimentines kreives, jos lyginamos su laidumo mechanizmo sąlygomis. Galimi laidumo mechanizmai – ominis laidumas, erdvinių krūvių ribojamas laidumas, Pulo – Frenkelio laidumas, Šotky emisijos, elektrinio lauko išauktas tuneliavimas. [40]

2.6 Bismuto ferito sintezės metodai

Plonų dangų technologijos jau ilgai yra naudojamos ir vystomos. Jos naudojamos mikroprocesorių ir kitos mikroelektronikos gamyboje. Metalų laidumo ir puslaidininkių sluoksnių, naudojamų mikroprocesorių architektūros elementuose, gamybos technologijos yra užtektinai

idealos, funkcinių keramikų plonų sluoksnių sintezės procesas nėra pilnai iširtas, bet nėra tobulų sintezės būdų. [1]

Sintezės būdai yra skirstomi į sausus ir skystus. Sausieji nusodinimo procesai yra nusodinimo būdai vykdomi vakuume, jie labiau išskirstomi pagal medžiagos pernašos medžiagą (dulkinimo, garinimo, lazerinės abliacijos, cheminį nusodinimą iš garų fazės). [1]

Skystieji nusodinimo procesai vykdomi hidroterminėje aplinkoje ir yra gaunami iš organinio tirpalo. [1]

Plonoms funkcinės keramikos dangų sintezei yra reikalinga aukšta aplinkos temperatūra (300-800 °C). Todėl, dar sintezės papildomai skirstomi pagal tai, ar sintezuojama keramika yra kaitinama sintezės metu (*in-situ*), ar vykdomas kaitinimas po sintezės (*ex-situ*). Danga turi būti atkaitinama norint gauti reikiamą junginio stecheometriją. Skystiniuose procesuose paprastai naudojamos žemos temperatūros padėklas ($T < 300$ °C), todėl jie priskiriami *ex-situ* sluoksnių auginimo grupei. Sausuose metoduose, padėklai, ant kurių auginamos dangos, naudojami nuo kambario temperatūros ir kaitinami iki 800 °C temperatūros. Manoma, kad plonos dangos užaugintos *in-situ* metodu, kristalinė sandara yra tobulesnė, o paviršius lygesnis. Sluoksniuose yra mažiau defektų. Viret ir kt. [13] tyrė superlaidininkų auginimą *in-situ* ir *ex-situ* metodais, ir jų savybių skirtumus. Užauginus kristalus *in-situ* metodu, paviršius buvo itin lygus, tačiau pasižymėjo prastesnėmis superlaidininko savybėmis, nei dangos užaugintos *ex-situ* metodu [13]. [1]

Visi sausieji nusodinimo metodai, išskyrus CVD (*Chemical Vapor Deposition*), naudoja fizinį nusodinimą iš garų fazės (*PVD – Physical Vapor Deposition*). Medžiaga, pervesta į garų fazę, yra pernešama nuo medžiagos atomų srautu, iki padėklo paviršiaus. Jei yra naudojamos reaktyvios dujos medžiagos pernašos metu, tada reakcija vyksta ant padėklo paviršiaus. Šio nusodinimo metu, kaitinant padėklą aukšta temperatūra, visos temperatūrinės reakcijos vyksta ant padėklo, todėl auginamo sluoksnio mikrostruktūra priklauso nuo nusodinimo sąlygų. [1]

Bismuto ferito plonos dangos auginamos šiais metodais: pastovios srovės magnetroniniu dulkinimu [15], pulsuojančiu magnetroniniu dulkinimu [16], aukšto dažnio magnetroniniu dulkinimu [17,18], lazerine abliacija [19], *sol-gel* metodu [20,21]. Zolių-gelių metodas (*sol-gel*) patogus naudoti, nes yra pakankamai pigus nusodinimo metodas, žemos proceso temperatūros ir yra galimybė kontroliuoti sudėtingų junginių sudetį [1,22]. Šio metodo trūkumai yra mažas dangų nusodinimo greitis, bei sluoksnio mikrostruktūra priklauso nuo padėklo ir sintezės temperatūros [1,22]. Lazerinė abliacija pasižymi dideliu nusodinimo greičiu, kuris ribojamas tiktais lazerio dažniu, tačiau galima staigiai keisti nusodinimo greitį. Taip pat lazerinė abliacija tinkama visoms medžiagoms nusodinti [23]. Tačiau abliacija pasižymi šiais trūkumais: galimas medžiagos nudulkėjimas nuo padėklo paviršiaus, didelė tikimybė susidaryti defektams, dėl naudojamų didelių

energijų, iš taikinio gali išsiskirti mikroskopinės ir makroskopinės dalelės, kurios gali žaloti dangų savybes [24]. Aukšto dažnio magnetroninis dulkinimas (*RF magnetron sputtering*) naudojamas norint nusodinti ypač aukštos kokybės dangas, šiuo būdu galima nusodinti dielektrinius taikinius, plazmos sudarymui reikia mažesnio dujų slėgio, reikalingi mažesnių galingumų magnetronai [1]. Tačiau didžiausias trūkumas yra mažas nusodinimo greitis (iki 3nm/min), brangi įranga [1]. Reaktyvusis pastovios srovės magnetroninis dulkinimas turi šiuos trūkumus: sunkiai kontroliuojamas nusodinimo procesas, jį lemia sudėties ir storio netolygumai, netiesinis nusodinimo greičio ir reaktyvių dujų slėgio priklausomumas, sluoksnio nudulkinimas neigiamais deguonies jonais; oksidinių sluoksnių grublėtumas, šis atsiranda dėl magnetrono taikinio oksidavimosi, gali susidaryti lankinis išlydis, negalima dulkinti dielektrinių taikinių [1,25]. Tačiau šis nusodinimo metodas pasižymi šiais privalumais: aukšta ne reaktyvių dujų aplinkoje užaugintų sluoksnių kokybė, yra galimybė užauginti kontroliuojamos stecheometrijos plonas sudėtines dangas, bei šis metodas pasižymi dideliais nusodinimo greičiais, kurie panaudojami industrijoje [25]. Lengvai išgryninami elementiniai taikiniai, su kuriais nusodinamos aukštos kokybės dangos, reikalinga aparatūra pigesnė nei aukštadažnių aparatūra, nesudėtingas metalinių taikinių vėsinimas, todėl galima suteikti didesnę galią [25].

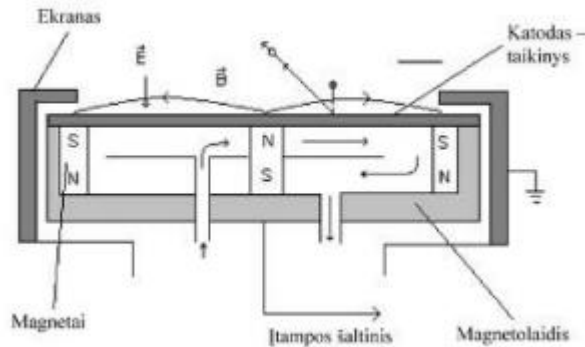
2.7 Darbo pagrindimas

Nors ir bismuto feritas yra populiarus multiferoikas tyrimams, mažai mokslininkų bando jį legiruoti su nikeliu. Pasirinktas dangų nusodinimo metodas (nuolatinės srovės magnetroninis dulkinimas) yra efektyvus, galima užauginti aukštos kokybės plonus sluoksnius. Dar nėra tiksliai žinoma kaip nikelio priemaišos įtakoja bismuto ferito feroelektrines savybes. Taip pat tyrimai, duodantys informacijos apie domenų orientaciją, bei laidumo prigimtį, didina žinias šiose srityse.

3. APARATŪRA IR DARBO METODAI

3.1 Pastovios srovės magnetronas, magnetroninis dulkinimas

Plonoms dangoms sintezuoti buvo naudojamas pastovios srovės (*DC – direct current*) magnetronas. Buvo naudojami plokštieji magnetronai.



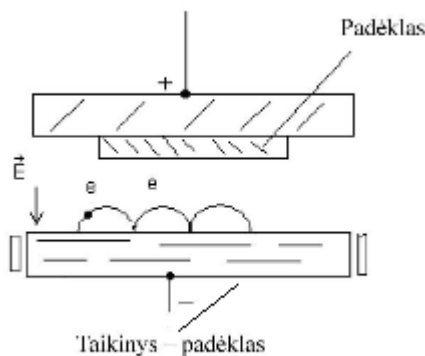
15 pav. Tipinė plokščiojo magnetrono konstrukcija [26]

15 pav. pavaizduota tipinė plokščiojo magnetrono konstrukcija. Šie magnetronai yra gaminami su įvairių matmenų katodais. Katodo skersmuo gali siekti nuo 2 iki 20 cm. [26]

Magnetrono veikimas paremtas magnetroniniu dujų išlydžiu. Magnetroninio efekto esmė – sudaryti žėrintčiojo išlydžio plazmą, statmenai sudarytuose elektriniame ir magnetiniame laukuose. Tokioje sistemoje žėrintįjį išlydį palaiko antriniai elektronai, kuria išlekia iš jonais apšaudomo katodo. Greitinami elektrinio lauko, antriniai elektronai juda link anodo. Elektronai judėdami susiduria su dujų jonais, taip palaiko dujų išlydį. Sudarydami lygiagrečiai su katodo paviršiumi magnetinį lauką, keičiame antrinių elektronų judėjimo trajektoriją. Kadangi, antrinis elektronas yra veikiamas elektrostatinės ir magnetinės Lorentzo jėgomis (kurios yra statmenos), jų trajektorija tampa cikloidė (16 pav.). [26]

Nors ir teigiama, kad antrinių elektronų trajektorija yra cikloidinė, ji nėra idealiai cikloidinė. Iš katodo išmušti elektronai yra greitinami katodo tamsiajame kampelyje ir įlekia į plazmos užimamą vietą [26]. Čia elektronai jonizuoja (susidurdami su dujų jonais) dujas. Šie jonai sąveikauja su medžiagos paviršiaus atomais ir smūgiuodami sukuria atatrunkos atomus, kurie, įgiję pakankamai energijos, gali būti išmušami į išorę [32]. Toks procesas vadinamas joniniu dulkejimu. Dulkejimo metu yra ardoma dulkinama medžiaga, jos paviršiniai sluoksniai yra šalinami. Medžiagos dulkejimas yra termodinamiškai nepusiausvyras procesas, t. y. medžiaga bombarduojama ne tik jonais, bet ir elektronais, ir fotonais. Dulkejimo procesas skiriasi nuo

desorbcijos, kuri irgi gali sukelti jonų bombardavimas. Nors desorbcijos proceso metu, medžiagos atomai išlekia iš medžiagos, tačiau desorbcija yra terminis procesas su savo aktyvacijos energija, o dulkėjimas yra neterminis procesas. Dulkėjimas yra skirstomas į dvi kategorijas – fizinis ir cheminis. Fizinio dulkėjimo metu dalelės yra nušalinamos dėl joms suteiktos energijos. Cheminio dulkėjimo metu vyksta joninio bombardavimo sukeltos cheminės reakcijos. [32]



16 pav. Elektrono judėjimo trajektorija magnetroninėje išlydžio sistemoje [26]

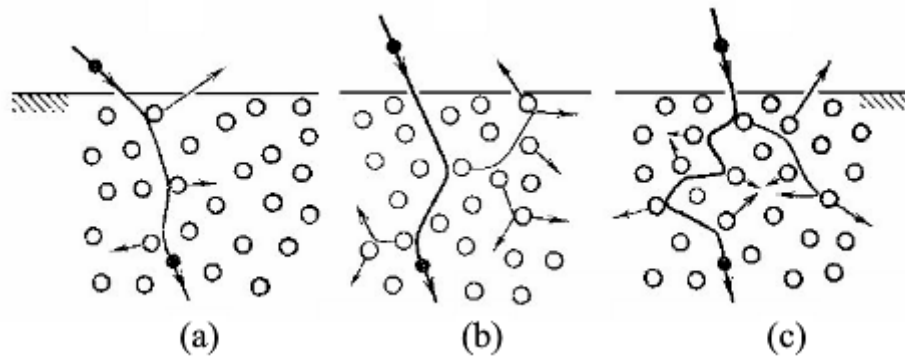
P. Sigmundas apibrėžė dulkėjimo procesą:

- Dulkėjimas yra paviršiaus erozijos procesas, vykstantis paviršių bombarduojant dalelėmis [32].
- Dulkėjimas vyksta esant mažiems srovės tankiams (elektros srovės, kai paviršius švitinamas elektringomis dalelėmis: jonais, elektronais) [32].
- Dulkėjimas vyksta esant mažam dalelių srautui [32].
- Dulkėjimas vyksta homogeninės sudėties medžiagų paviršiuose [32].

Priklausomai kaip dujų jonai reaguoja su paviršiaus atomais, dulkėjimo procesas yra skirstomas į tris režimus:

- Pavienio smūgio [32]
- Kaskadinis [32]
- Terminio piko [32]

Pavienio smūgio režimas vyksta, kai atatrunkos atomai įgyja pakankamai energijos ir išlekia iš medžiagos nesudarydami kaskadų. Kaskadinis vyksta, kai atatrunkos atomai įgyja pakankamai energijos kaskadoms sudaryti. Terminio piko režimas vyksta, kai tam tikrame tūriniame vienetė, didžioji dalis atomų yra išjudinami. Šie režimai schematiškai pavaizduoti 15 pav. [32]

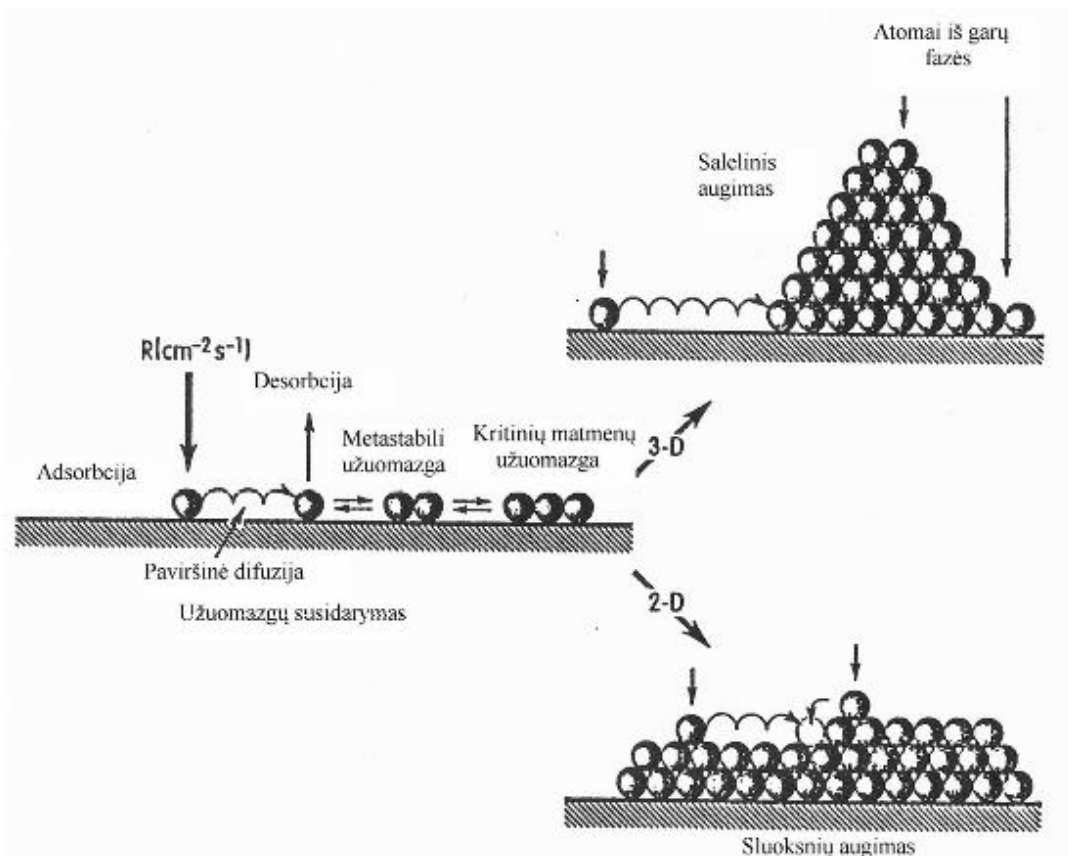


17 pav. Fizinio dulskėjimo režimai: a) pavienio smūgio; b) kaskadinis režimas; c) terminio pirkto režimas [32]

Plonos dangos susidarymas apibrėžiamas kaip mikrostruktūros kondensacija ant pagrindo. Šis procesas nulemia dangų struktūrą. Plonų dangų susidarymo procesas priklauso nuo šių veiksnių:

- Nusodinamo sluoksnio medžiagos tipo [26];
- Nusodinamų atomų kinetinės energijos [26];
- Atomų kritimo kampo padėklo paviršiaus normalės atžvilgiu [26];
- Atomų cheminės būsenos ir jonizacijos laipsnio [26];
- Padėklo medžiagos, jos kristalinės struktūros, paviršiaus kristalografinės orientacijos, paviršiaus kokybės [26];
- Padėklo paviršiaus švarumo [26];
- Padėklo paviršiaus (dangos augimo) temperatūros [26]

Dangos augimas yra dinaminis procesas. Ant pagrindo atomai krenta skirtingomis energijomis ir kritimo kampais, ir priklausomai nuo šių veiksnių atomai gali būti atsmesti arba adsorbuoti. Jeigu pagrindas, ant kurio yra auginama plona danga, yra idealus, susidaro krentančių atomų užuomazgos visiškai atsistiktinose vietose. Jos įgauna formą, kad jų laisvosi energija būtų mažiausia [26]. Užuomazgos gali būti trijų rūšių, salelinės, sluoksnis po sluoksnio ir dvimatė (18 pav.). Kuri užuomazga susidarys priklauso nuo paviršiaus energijos tankio γ . Tarkime, užuomazgos ir garų fazės skiriamąjo paviršiaus energijos tankis yra γ_{12} , užuomazgos ir padėklo skiriamąjo paviršiaus energijos tankis γ_{13} ir garų fazės ir padėklo paviršiaus energijos tankis - γ_{32} . [26]



18 pav. Dangų susidarymas salelėmis ir sluoksnis po sluoksnio [26]

Tada, jeigu $\gamma_{12} > \gamma_{13} + \gamma_{32}$, formuojasi salelinės užuomazgos. Šis variantas pasitaiko dažnai, salelėmis ploni sluoksniai auga nusodinant daugumą medžiagų ant stiklo, kvarco, keramikos, polimerų. [26] Jeigu $\gamma_{12} + \gamma_{32} < \gamma_{13}$, tada susidaro dvimatės užuomazgos ir dangos auga sluoksnis po sluoksnio. Panašiai tokios dangos susidaro nusodinant metalus ant švirių metalų, puslaidininkius ant puslaidininkių pagrindų. [26] Tačiau įtaką dangos augimui turi ne tik dulkinamų jonų energiniai tankiai. Dangos augimui, joniniu dulkinimo būdu, didelę įtaką turi padėklas, ant kurio auginama danga jo temperatūra bei jo tekstūra, kristalitų dydžiai, dujų slėgis. [1] Padėklo temperatūros įtaka dangos augimui aprašė Movchanas ir Demchishinas. Jie pasinaudoję struktūriniu zoniniu modeliu, pasiūlė skirstyti plonų sluoksnių augimą šitaip: jie nustatė, kad mikrostruktūra priklauso nuo padėklo temperatūros ir nusodinamos medžiagos lydymosi temperatūros. Šių temperatūrų santykis $\frac{T_s}{T_m}$ lemia paviršiaus vaizdą. T_s – padėklo temperatūra, T_m – nusodinamos medžiagos lydymosi temperatūra. Nusodinant dangas garinimo būdu susidaro trys būdingi temperatūrų santykio verčių intervalai. [26]

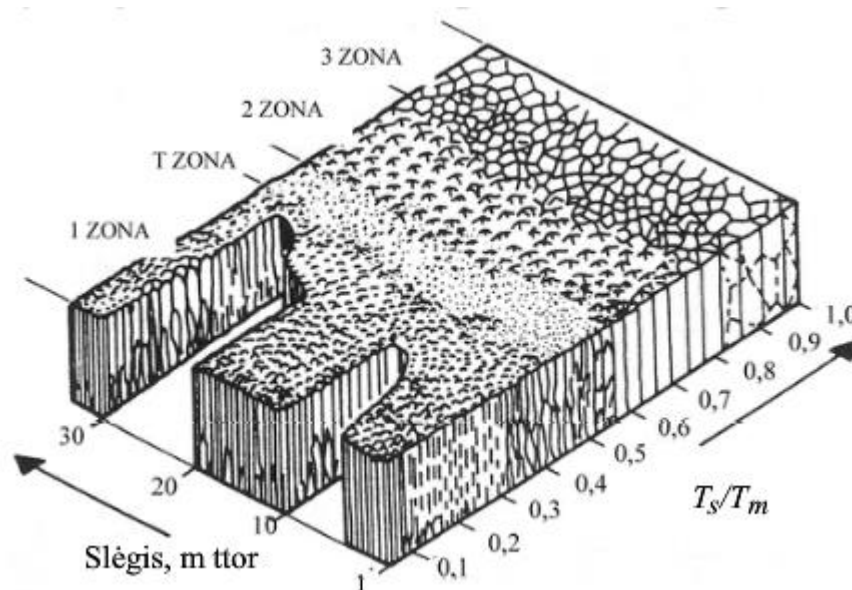
1 zona. $\frac{T_s}{T_m} < 0,3$ (metalų ir $\frac{T_s}{T_m} < 0,26$ oksidų. Esant tokiai padėklo temperatūrai susidaro kūgio formos koloninės dangos struktūros. Tarp kolonų dideli tarpai, danga pasižymi dideliais tampriaisiais įtempiais, turi didelį kiekį dislokacijų, mažas dangos tankis. [26]

2 zona. $0,3 \leq \frac{T_s}{T_m} \leq 0,5$. Esant tokiai padėklo temperatūrai, sluoksniai susidaro irgi koloninės formos kristalitais. Šie kristalitai susidaro tankiau, yra taisyklingsnės formos, paviršius lygesnis. [26]

3 zona. $\frac{T_s}{T_m} > 0,5$. Esant tokiai padėklo temperatūrai, susidaro chaotiškai orientuotų lygiaašių kristalitų sluoksniai. Vyksta rekristalizacijos procesai. [26]

Joniniu dulkinimu nusodintoms dangoms, Thorntonas išplėtojo trijų temperatūrinių zonų modelį, kuris priklauso ir nuo dujų slėgio vakuume sistemoje (19 pav.). Šiame modelyje tarp pirmos ir antros zonų atsiranda T zona. Dujų slėgio įtaka aiškinama: plonų dangų mikrostruktūra priklauso nuo nusodinamų dalelių energijos kitimo dėl termalizacijos reiškinio. [26]

Nuodugniau tiriant sudarytų dangų mikrostruktūras, yra nustatyta, kad ją labai įtakoja priemaišų koncentracija (nusodintos medžiagos švarumas). Nusodinant palyginti nešvarias medžiagas, koloninės mikrostruktūros nesudaro, tai leidžia medžiagas sėkmingai naudoti praktiškai. [26]

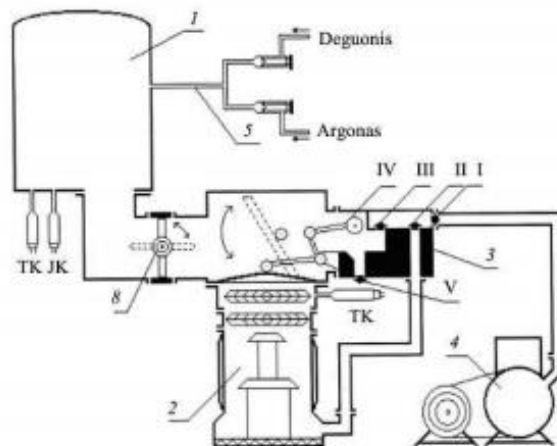


19 pav. Thorntono plonų sluoksnių, nusodinamų joniniu dulkinimu mikrostruktūros ir temperatūros zonis modelis [26,42]

3.2 Vakuuminė sistema ION-1B

Plonų dangų auginimo sąlygoms gauti, buvo naudojama vakuuminė sistema ION-1B. Tai terminio garinimui skirta vakuuminė sistema. Pagrindinės charakteristikos - vakuomo kamera (skersmuo – 600 mm, tūris – 0,22 m³), pasiekiamas ribinis vakuumas 2·10⁻³ Pa, ribinis vakuumas

pasiekiamas – esant šaltam difuziniam siurbliui 45 min, esant karštam difuziniam siurbliui 20 min. Bendras išorės vaizdas ir siurblių scheminis vaizdas pateiktas 20 pav.



20 pav. Vakuuminės sistemos ION-1B schema [41]

ION-1B vakuuminę sistemą sudaro:

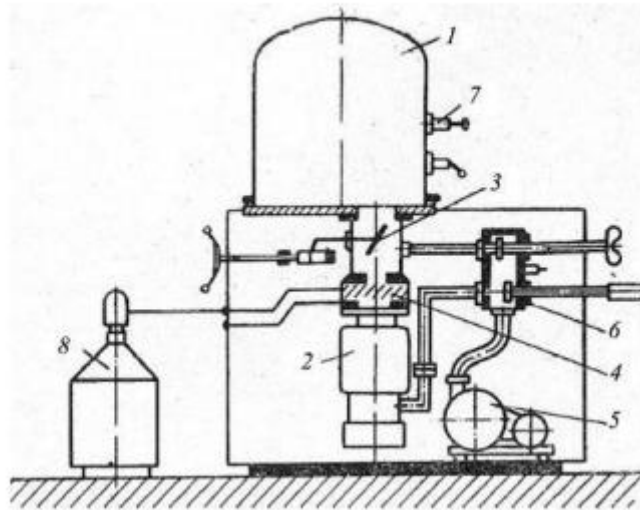
- a) Vakuumo kamera (20 pav. 1);
- b) Difuzinis siurblys BN-3 (20 pav. 2);
- c) Sklendžių mechanizmas (20 pav. 3);
- d) Mechaninis siurblys BN-7G (20 pav. 4);
- e) Dujų tiekimo sistema (20 pav. 5).

Darbas prasideda atlikus pradinį oro iš kameros atsiurbimą. Tai atliekama atidarius III sklendę (20 pav. 3) prieš tai uždarius II sklendę. Mechaninio siurblio siurbimo greitis – 14 l/s. Kameroje sudarius ribinį vakuumą, uždaroma III sklendė, atidaroma II. Kai difuziniame siurblyje pasiekiamas vienodas slėgis kaip ir kameroje, tada atidaroma sklendė iš difuzinio siurblio į kamerą IV (20 pav. 3). Baigus darbą, IV sklendė uždaroma, tada atidaroma oro įleidimo į kamerą V. [41]

Sistemoje esantys termoporinis (TK) ir jonizacinis (JK) keitikliai, naudojami aukšto vakuumo matavimams. [41]

3.3 Vakuuminė sistema UVN-72-1 M

Pagrindinės charakteristikos – vakuumo kameros skersmuo 500 mm, aukštis 640 mm, tūris 0,12 m³. Kamerai pakelti naudojamas hidraulinis mechanizmas, kameroje įtaisyti du langai, kameros sandarinamos guminiiais tarpikliais. Maksimalus pasiekiamas vakuumo lygis – 2,6·10⁻⁴ Pa. Bendras išorės vaizdas ir siurblių scheminis vaizdas pateiktas 21 pav. [41]



21 pav. UVN-72-1 M vakuuminės sistemos schema [38]

UVN-72-1 vakuuminę sistemą sudaro: 1 – vakuumo kamera; 2 – difuzinis siurblys *H-2T* (siurbimo greitis 1500 l/min); 3 – didelio vakuumo sklendė; 4 – azoto gaudyklė; 5 – mechaninis rotacinis siurblys *BH-7G* (siurbimo greitis 7 l/s); 6 – sklendžių sistema; 7 – dujų įleidiklis; 8 – Dewaro indas skystajam azotui. [41]

3.4 Terminis garinimas

Terminio garinimo sistema sudaryta iš volframinio siūlo ir dviejų elektrodų. Apvyniojus aliuminio foliją apie volframinį siūlą. Sudarius potencialinį skirtumą tarp elektrodų, per volframinį siūlą teka srovė, tekant didelei srovei, volframas kaista ir ant jo užvyniotas aliuminis garinamas. Aliuminio garinimas naudojams kondensatorių aikštutėm sudaryti. Terminis garinimas yra vakuuminės sistemos dalis. [41]

3.5 Rentgeno difrakcijos tyrimas

Rentgeno difrakcijos tyrimas naudojamas ištirti dangos struktūrą, kristalitų orientaciją, gardelių dydį. Taip pat šis būdas gali būti panaudotas atpažinti atomus bei kristalų formą. [52]

Rentgeno difrakcijos tyrimų veikimo principas paremtas standartiniu rentgeno vamzdžio principu. Aukštos įtampos pagalba įgreitinami elektronai ir nukreipiami į bandinį. Elektronai patekę į medžiagą akimirksniu yra sulėtinami, o dalis susidariusios energijos išsiskiria rentgeno spindulių pavidalu. Šie spinduliai vadinami stabdomąja spinduliuote. Jeigu elektronai yra pakankamai įgreitinti (turi pakankamai energijos) jie gali išmušti iš medžiagos elektronus esančius vidiniuose medžiagos atomų sluoksniuose (gilesniuose). Tada, elektronai iš viršutinių sluoksnių pereina į išmuštų elektronų tuščias vietas (vakansijas) ir išspinduliuoja apibrėžtos energijos rentgeno fotonus. Šie fotonai vadinami rentgeno būdingaisiais spinduliais. [52, 53]

Analizuojant realius difrakcinius vaizdus, reikia turėti omeny, kad kai kurioms medžiagoms (jeigu jos yra ne miltelių, o plonų plėvių pavidalo) gali būti būdinga tam tikra vyraujanti orientacija, t.y. kristalitai išsidėstę ne visomis kryptimis, o turi vyraujančią kryptį. Tokią vyraujančią orientaciją galima nustatyti, lyginant eksperimentinius difrakcinius vaizdus su duomenų bazių difrakciniais vaizdais. [52]

Buvo naudojamas automatinis rentgeno spindulių difraktometras D8 DISCOVER Bruker. Techniniai parametrai: Specifikacija: 2,2 kW rentgeno spindulių vamzdis su Cu anodu; lygiagrečių spindulių pluoštelio/Bragg-Brentano geometrija; Giobelio veidrodis, 2xGe(022) kristalų monochromatorius; rotorinis absorberis, taškinis scintiliacinis detektorius; 1D „LynxEye“ detektorius, Eulerinis (X, Y, Z, Psi, Phi) bandinių laikiklis; Chi ir Xi motorizuotas pozicionavimo stalelis; reflektometrijos priedas; motorizuoto plyšio priedas; „PATHFINDER“ optika.

3.6 Atominių jėgų mikroskopas

Atominių jėgų mikroskopu (AFM) yra tiriamos medžiagų paviršiaus morfologija. Veikimo principas paremtas traukos ir stūmos jėgų tarp zondo ir bandinio matavimu. AFM turi šiuos veikimo režimus: statinis, dinaminis, statinė ir dinaminė spektroskopija. Norint nustatyti paviršiaus morfologiją, zondas yra judinamas virš tiriamojo paviršiaus. Zondas yra iš lėto judinamas pagal pasirinktą koordinatę ir stebimas jėgų pokytis, taip sudaromas erdvinis paviršiaus vaizdas. [53]

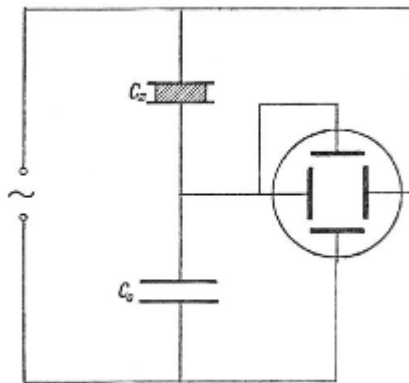
Medžiagų Mokslo Institute buvo atliktas paviršiaus morfologijos tyrimas pasinaudojus atominių jėgų mikroskopo skenuojančio zondo mikroskopijos sistema JPK NanoWizard 3. Darbo režimai: kontaktinis, trūkiaus kontakto, bekontaktinis; Lateralinių jėgų mikroskopija; Fazinio vaizdo registravimas; Jėgos moduliacijos jėgos pasiskirstymo (jėgos žemėlapis); Kiekybinis vaizdinimas: paviršiaus atvaizdai jėgos kreivių pagrindu; Jėgos-atstumo spektroskopija; jėgos-atstumo tūrinio vaizdinimo režimas; Laidumo mikroskopija. Skenavimo laukas 100x100 μm; aukštis iki 15 μm.

3.7 Dielektrinių histerezinių matavimų metu naudota aparatūra

Dielektrinės histerezės reiškinys buvo matuojamas pasinaudojus Soierio-Tauerio (*Sawyer-Tower*) metodu. Ši sistema naudojama ne tik dielektrinėms histerezėms gauti, bet ir kitas elektrinio lauko funkcijas. Pavyzdžiui, galima stebėti kiekybinius feroelektriko liekamojo poliarizuotumo ir koercinio lauko stiprius. [1]

Soierio-Tauerio pasiūlyta grandinės schema pavaizduota 22 pav. Šioje sistemoje įjungiami kintama įtampa [1]. Kondensatoriaus C_x įtampa, prijungta prie horizontaliai atlenkiančių oscilografo elektrodų, t. y. horizontalioji dedamoji, oscilografo ekrane yra proporcinga elektrinio lauko, veikiančio feroelektriką, stipriui [1]. Tiesinis kondensatorius C_0 yra nuosekliai sujungtas su

feroelektriniu kondensatoriumi C_x , todėl įtampos kritimas jame yra tiesiogiai proporcingas C_x poliarizuotumui [1]. Šus įtampos kitimas fiksuojamas vertikaliai atlenkiančiais oscilografo elektrodais [1]. Naudojamas oscilografas - RIGOL DS1302CA; 300 MHz pralaidos juosta, 2 analoginiai kanalai, vertikalus jautrumas 1 mV/div ~ 10V/div, realaus laiko diskretizavimo dažnis 2 GSa/s (kiekvienas kanalas) , 1 GSa/s (abu kanalai). Naudojamas signalams stebėti. (Vieta: Studentų g. 50-418)



22 pav. Soierio-Tauerio grandinės schema [1]

3.8 Dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros tyrimas

Šio tyrimo metu buvo naudojama *Agilent 34410A* multimetras, keramikinis kaitinimo elementas, srovės šaltinis keramikai, du kontaktai, vienas iš jų platininis siūlelis. Tyrimo metu, keramika buvo kaitinama iki 600 °C temperatūros ir fiksuojamas bandinių kondensatorių talpos pokytis. Talpa buvo matuojama *Agilent* multimetru. Temperatūra matuojama *K* tipo termopora.

3.9 Voltamperinės charakteristikos tyrimo metu naudota aparatūra

Voltamperinės bandinių charakteristikos tyrimo metu buvo naudojama *TTI PL303QMD QUAD-MODE DUAL POWER SUPPLY 30V 3A/6A* srovės šaltinis, voltmetras ir ampermetras.

3.10 Medžiagos ir tyrimų metodai

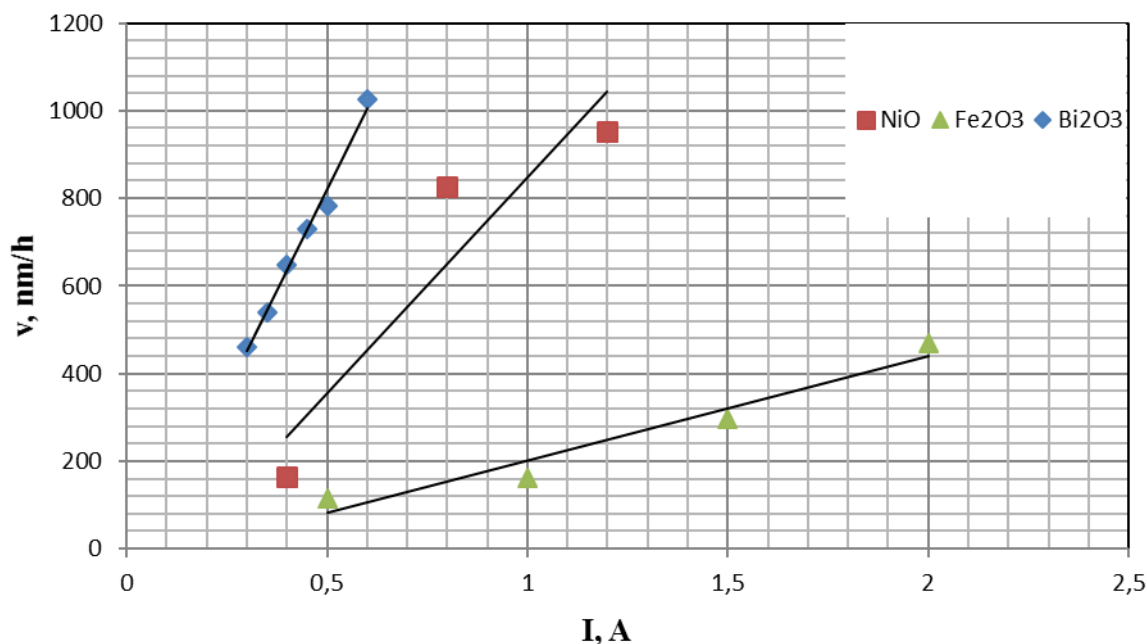
Bismuto ferito dangos auginimui, iš pradžių buvo atlikti skaičiavimai, reikalingi nustatyti bismuto ir geležies oksidų storių santykį. Šis santykis buvo skaičiuojamas pagal formulę (3):

$$\frac{d_{Bi_2O_3}}{d_{Fe_2O_3}} = \frac{M_{Bi_2O_3} \rho_{Fe_2O_3}}{\rho_{Bi_2O_3} M_{Fe_2O_3}}; \quad (3)$$

čia, d – užauginto sluoksnio storis (per 1 valandą), M – molinė oksido masė, ρ – oksido tankis. Gautas santykis reiškia kiek kartų daugiau bismuto oksido, buvo reikalinga norint užauginti bismuto feritą, kai medžiagų santykis junginyje yra 1:1.

Bismuto feritas buvo auginamas ant Al/Si pagrindo. Aliuminis buvo termiškai garinamas, kaitinant padėklą 200 °C temperatūroje. Bismuto feritas buvo auginamas reaktyviuoju , pastovios

srovės magnetroniniu dulkinimu 500 °C temperatūroje (kaitinamas buvo tik padėklas ant kurio auginama danga). Visi ploni sluoksniai sintezuoti *in-situ* metodu. Iš ankstesnių tyrimų rezultatų buvo parinktos atitinkamos magnetrono išlydžio srovės – Bi 0,39 A, Fe 1,7 A (23 pav.).



23 pav. Bismuto oksido, nikelio oksido ir geležies oksido augimo greičiai

Užauginta BFO plona danga, buvo tiriama Soierio-Tauerio metodu, rastos histerezės. Po šių tyrimų pradėtas legiruoti nikelis. Kadangi, nikelis legiruojamas į geležies jonų pozicijas, geležies ir nikelio junginys buvo traktuojamas kaip vienas elementas. Pasinaudojus (4) formule, buvo apskaičiuotas santykis tarp geležies ir nikelio oksidų storių. Turint omeny, kad nikelio buvo legiruojama tik 2%, 5%, 10%. Dėl didelių nikelio oksido augimo greičių (23 pav.), nikelio katodas buvo dalinai uždengtas sklende. Medžiagos dulkėjimas yra tiesiogiai proporcingas katodo plotui.

$$\frac{d_{Fe_2O_3}}{d_{NiO}} = \frac{M_{Fe_2O_3} \rho_{NiO}}{2 \rho_{Fe_2O_3} M_{NiO}}; \quad (4)$$

Norint legiruoti 2% ir 5% nikelio, buvo naudojamas 3% katodo plotas ir atitinkamai 0,45 A ir 0,9 A magnetrono išlydžio srovės.

Naudojami metaliniai katodai – Bi, Fe, Ni. Jų skersmuo – 76,2 mm, 99,95% grynumo. Naudotas bendras dujų slėgis kameroje – 1,5 Pa. Užaugintų dangų storiai yra ~650 nm.

Buvo iširtos šių bandinių poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko. Kad tai alikti buvo reikalingi medžiagos kondensatoriai, kadangi aliuminio sluoksnis po danga veikia kaip apatinis elektrodas, viršutiniams elektrodams buvo naudojamos aliuminio salelės. Jos užgarintos terminio garinimo metodu. Taip pat buvo tiriama koercinio elektrinio lauko priklausomybė nuo įtampos dažnio, voltamperinė charakteristika, bei santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros. Atlikus šiuos tyrimus, buvo parinktas vienas bandinys, kurio auginimo sąlygos

buvo panaudotos auginant nikeliu legiruotą bismuto feritą su pasluoksniais, bei skirtingose deguonies aplinkose. Bismuto feritas legiruotas 5% nikeliu buvo auginamas su geležies ir bismuto oksido pasluoksniais, bei skirtingose deguonies aplinkose be pasluoksnio. Deguonies kiekis buvo keičiamas, keičiant deguonies slėgį vakuuminės sistemos kameroje. Buvo naudojama 20, 40 ir 50% deguonies. Parcialinis deguonies kiekis kameroje apskaičiuojamas pagal formulę (5):

$$\frac{P(O_2)}{P(Ar) + P(O_2)};$$

čia P – slėgis, Ar – argono dujos, O_2 – deguonies dujos.

Norint užauginti pasluoksnius, buvo naudojamas platinizuoto silicio ($Pt/Ti/SiO_2/Si$) pagrindas. Šioms dangoms naudojamas platinizuotas silicis todėl, kad aluminis pradeda lydintis 660 °C temperatūros aplinkoje. O, kad užauginti metalini geležies pasluoksnį, pagrindas buvo kaitinamas iki 750 °C temperatūros. Geležies pasluoksnis buvo auginamas Ar dujų aplinkoje 750 °C temperatūroje, bismuto oksido pasluoksnis buvo auginamas deguonies aplinkoje 500°C temperatūroje. Geležies pasluoksnis – 10 nm, bismuto oksido pasluoksnis – 20 nm.

Skirtinguose deguonies parcialiniuose slėgiuose, bei su pasluoksniais užauginti bandiniai buvo tiriami Soierio-Tauerio metodu. Buvo tiriamos poliarizuotumo nuo elektrinio lauko priklausomybės.

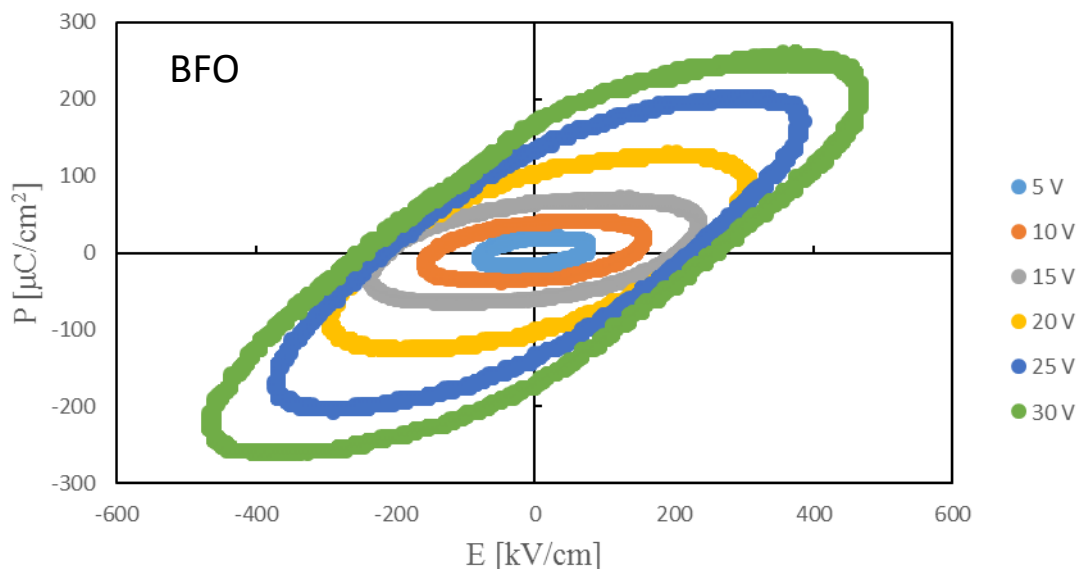
Rentgeno difrakcijos tyrimai atlikti Medžiagų Mokslų Institute, *D8 Discover diffractometer* (Bruker), $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) rentgeno spindulių šaltiniu. Rentgeno difrakcija buvo matuojama 20 °– 60 ° intervale, 0,02 ° žingsniu. Duomenys buvo analizuojami *DIFFRAC EVA* programine įranga.

Taip pat Medžiagų Mokslo Institute buvo atliktas paviršiaus morfologijos tyrimas pasinaudojus atominių jėgų mikroskopo skenuojančio zondo mikroskopijos sistema JPK NanoWizard 3.

4. REZULTATAI

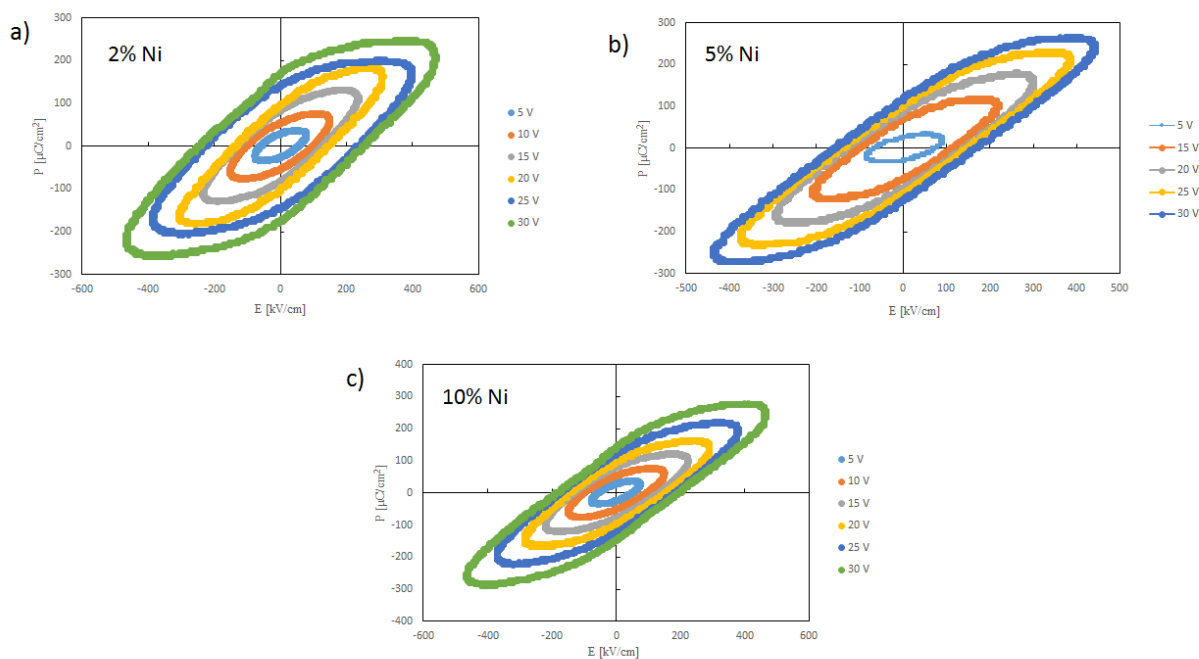
4.1 Feroelektrinių histerezinių tyrimas

Pradinis BFO bandinys buvo sintezuojamas, kaip palyginamasis bandinys. Visi išskyrus bandinius su pasluoksniais, buvo užauginti ant Al/Si pagrindo. 24 pav. pavaizduota gryno BFO histerezės kilpų šeima. Matavimai atlikti veikiant 20 Hz įtampa.



24 pav. Gryno BFO užauginto ant Al/Si pagrindo poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko diagrama

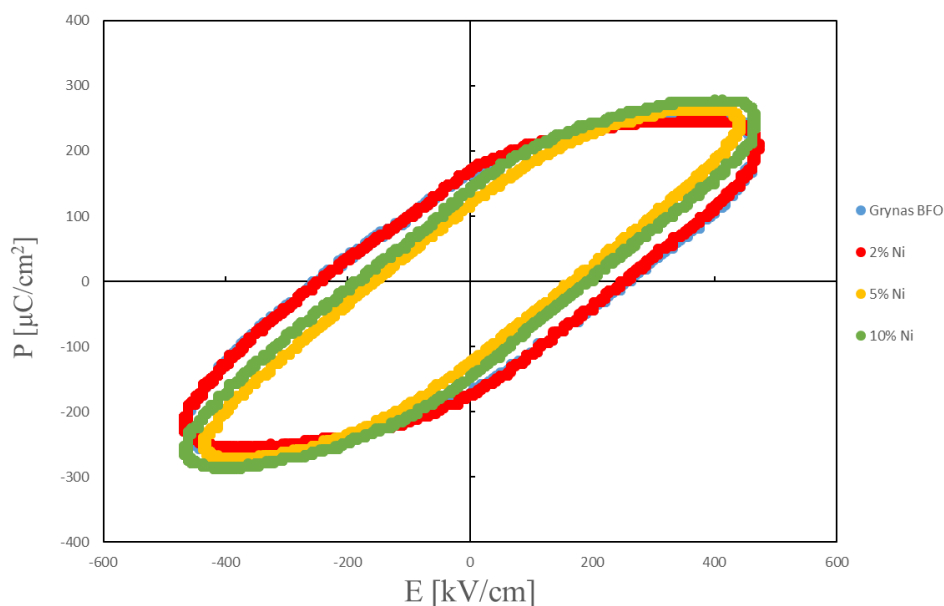
24 pav. pavaizduota BFO poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko. Matoma, jog histerezės nėra įsisotinusios, todėl vien iš šio grafiko negalima pasakyti, kad gavo feroelektrinę dangą [11]. Tačiau tai yra viena iš pagrindinių bismuto ferito plonų sluoksnių problemų, toks dangų neįsisotinimas yra nuotėkio srovių padarinys [11,15]. Ištirtas BFO, veikiant 25 V įtampai, pasižymi dideliu liktiniu poliarizuotumu $P_l = 131 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir sąlyginai mažu koerciniu elektriniu lauku $E_c = 215 \text{ kV}/\text{cm}$. Kitų mokslininkų darbuose gauti poliarizuotumai : $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [19], $115 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [15]. Veikiant bandinį 30 V įtampa, poliarizuotumas didėja iki $162 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinis laukas lygus $246 \text{ kV}/\text{cm}$.



25 pav. Bismuto ferito legiruoto nikeliu poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko. Histerezijų šeimos sugrupuotos pagal legiruoto nikelio kiekį.

Nikeliu legiruotų bismuto ferito bandinių poliarizuotumo nuo elektrinio lauko priklausomybės kreivės pavaizduotos 25 pav. Matome atitinkamai nuo 2% iki 10% legiruoti bandiniai, ir jų histerezijų šeimos. Matomos neįsisotinusios histerezės ir keičiant įtampą, jų forma keičiasi. Įsisotinimo trūkumas vyksta dėl didelio srovių nutekėjimo. Qi ir kt. [11] pastebėjo, jog legiruojant nikeliu, BFO pasižymi didesniu deguonies vakansijų kiekiu, todėl kaupiasi didesnis krūvininkų tankis ir bandinys pasižymi didesniu laidumu. Esant didesniai laidumui, atsiranda nuotėkio srovės. Bandinių liktiniai poliarizuotumai veikiant 30 V įtampai atitinkamai yra : $176 \mu\text{C/cm}^2$ (2% Ni); $126 \mu\text{C/cm}^2$ (5% Ni); $144 \mu\text{C/cm}^2$ (10% Ni). Koerciniai laukai (E_C) atitinkamai yra: 246 kV/cm (2% Ni); 166 kV/cm (5% Ni); 191 kV/cm (10% Ni).

Palyginus su grynu BFO, 2% Ni legiruotas BFO pasižymi didesniu poliarizuotumu ir tokiu pačiu koerciniu elektriniu lauku. Nors 5% Ni legiruotas BFO pasižymi mažiausiu poliarizuotumu iš visų tirtų, tačiau pasižymi sąlyginai labai mažu koerciniu lauku. 10% Ni legiruotas BFO pasižymėjo vidutiniu poliarizuotumu, tačiau ir dideliu koerciniu lauku. (26 pav.)



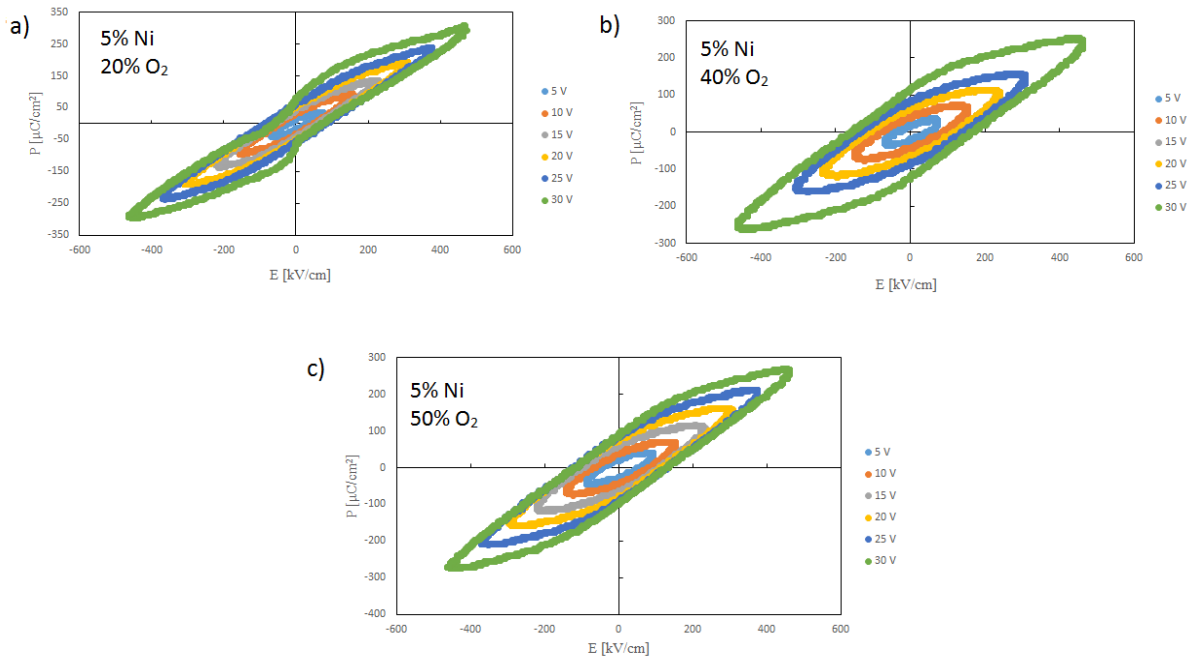
26 pav. Gryno ir legiruotų BFO poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko. Kreivės matuotos veikiant bandinius 30 V, 20 Hz įtampa

26 pav. matome Ni legiravimo įtaką BFO plonų dangų feroelektrinėms savybėms. Nors legiruojant 2% Ni, negalime pasakyti ar tikrai nikelis turi įtakos šiuo atveju, nes histerezės yra identiškios. Didinant Ni kiekį, pastebimas mažesnis liktinis poliarizuotumas ir koercinio lauko mažėjimas.

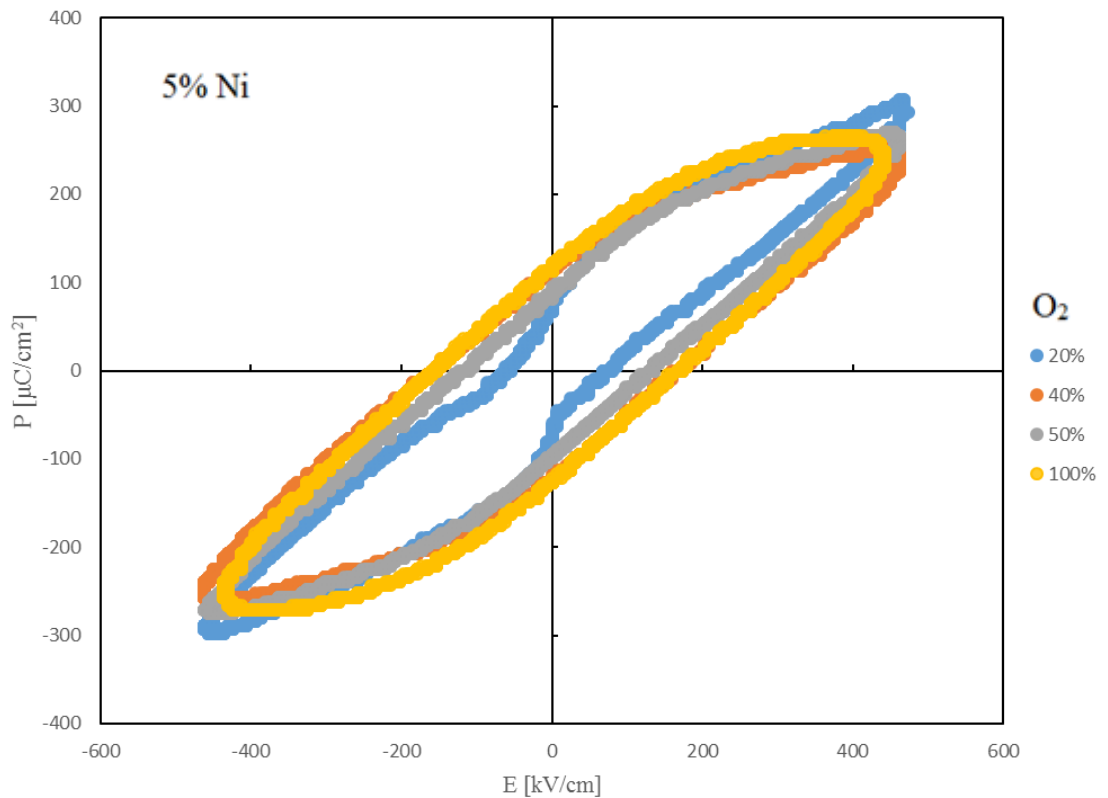
Pasirinkus 5% Ni legiruotą bandinį, buvo užaugintos papildomos dangos, tačiau buvo keičiamas parcialinis deguonies slėgis auginimo metu. Sintezė vyko 20%, 40% ir 50% deguonies atmosferoje. Likęs slėgis buvo sudarytas iš argono dujų. Šių bandinių poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko pavaizduota 27 pav.

Naudojant mažiau deguonies matomas histerezinių įsisotinimas. Tai reiškia stipriai sumažėjo nuotėkių srovės bandiniuose ir sumažėjo deguonies vakansijų. Pasak Wu ir kt. [28], mažinant deguonies kiekį dulkėjimo metu, galima keisti ne tik feroelektrinėmis savybėmis, bet ir ar susidarys medžiagoje parazitinės fazės ar ne.

Sintezuojant 5% Ni legiruotą BFO skirtingose deguonies slėgio aplinkose, dangų liktiniai poliarizuotumai, kai yra veikiami 30V įtampa, yra: $81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (20% O₂ aplinkoje), $126 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (40% O₂ aplinkoje) ir $99,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (50% O₂ aplinkoje). Atitinkamai koercinio elektrinio lauko (E_C) dydis: $61,5 \text{ kV}/\text{cm}$ (20% O₂ aplinkoje), $154 \text{ kV}/\text{cm}$ (40% O₂ aplinkoje) ir $129 \text{ kV}/\text{cm}$ (50% O₂ aplinkoje). (27, 28 pav.)



27 pav. 5% Ni legiruoto BFO sintezuoto skirtingo deguonies kiekio aplinkoje, poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko ($P(E)$)



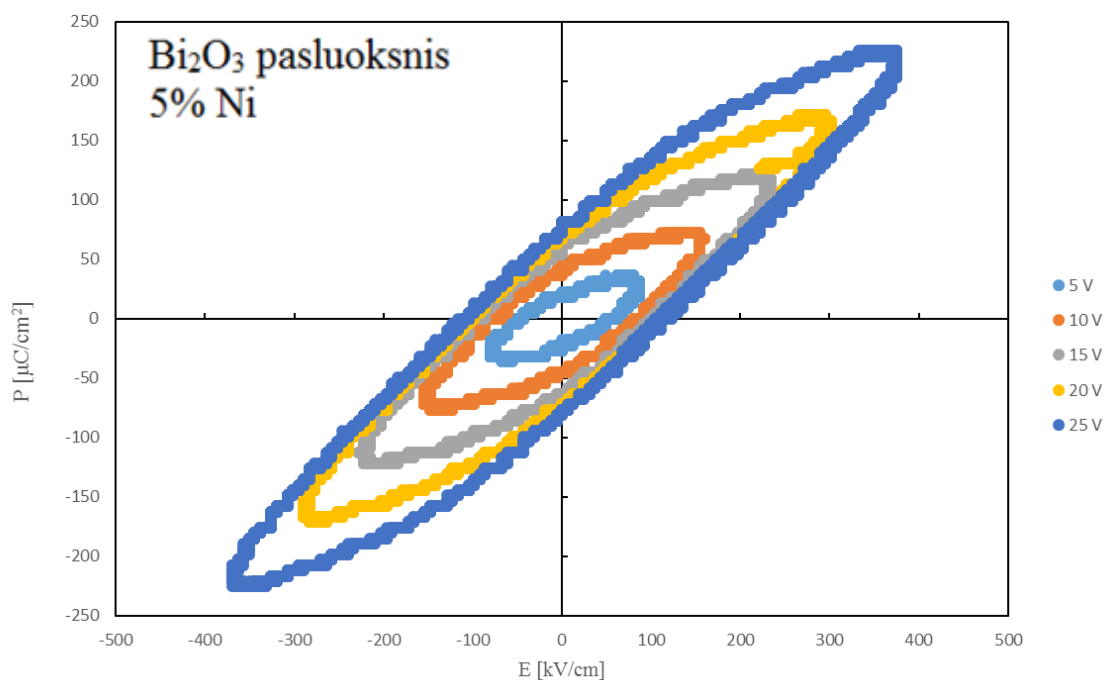
28 pav. 5% Ni legiruoto BFO sintezuoto skirtingo deguonies kiekio aplinkoje, veikiant 30 V, 20 Hz įtampai, $P(E)$ kreivės

28 pav. matoma, kad sintezuojant 5% legiruotą BFO 100% deguonies aplinkoje, ar 40% deguonies aplinkoje, liktiniai poliarizuotumai ir koerciniai elektriniai laukai nesiskiria. Kai

sintezės metu naudojamas deguonies kiekis buvo 50% bendro dujų slėgio, liktinis poliarizuotumas sumažėjo kartu su koerciniu lauku. Kai deguonies kiekis 20%, danga pasižymi mažu liktiniu poliarizuotumu ir mažu koerciniu lauku, tačiau, matosi histerezės susiaurėjimas pasiekus nulinių elektrinį lauką. Šis sumažėjimas gali reikšti mažų domenų matmenis. Orientuojantis domenams į priešingą pusę, jiems reikalingas tam tikras kiekis energijos, kuri suteikia išorinis elektrinis laukas. Kuo mažesni kristalitų ir domenų matmenys, tuo mažiau energijos jiems reikia persiorientavimui.

Iš 28 pav. poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko kreivių, pasitvirtina Wu ir kt. [28] rezultatai. Keičiant deguonies kiekį, keičiamos dangų struktūros ir feroelektrinės savybės.

Dar buvo tiriama, nikelio legiruoto bismuto ferito dangų savybių priklausomybė nuo naudojamo pasluoksnio. Buvo sintezuojamas geležies ir bismuto oksido pasluoksniai, o pasluoksnis dengiamas ant $Pt/Ti/SiO_2/Si$ pagrindo. Danga užauginta su geležies pasluoksniumi nebuvo iširta, nes danga sutrupėjo, nesilaikė ant pagrindo.



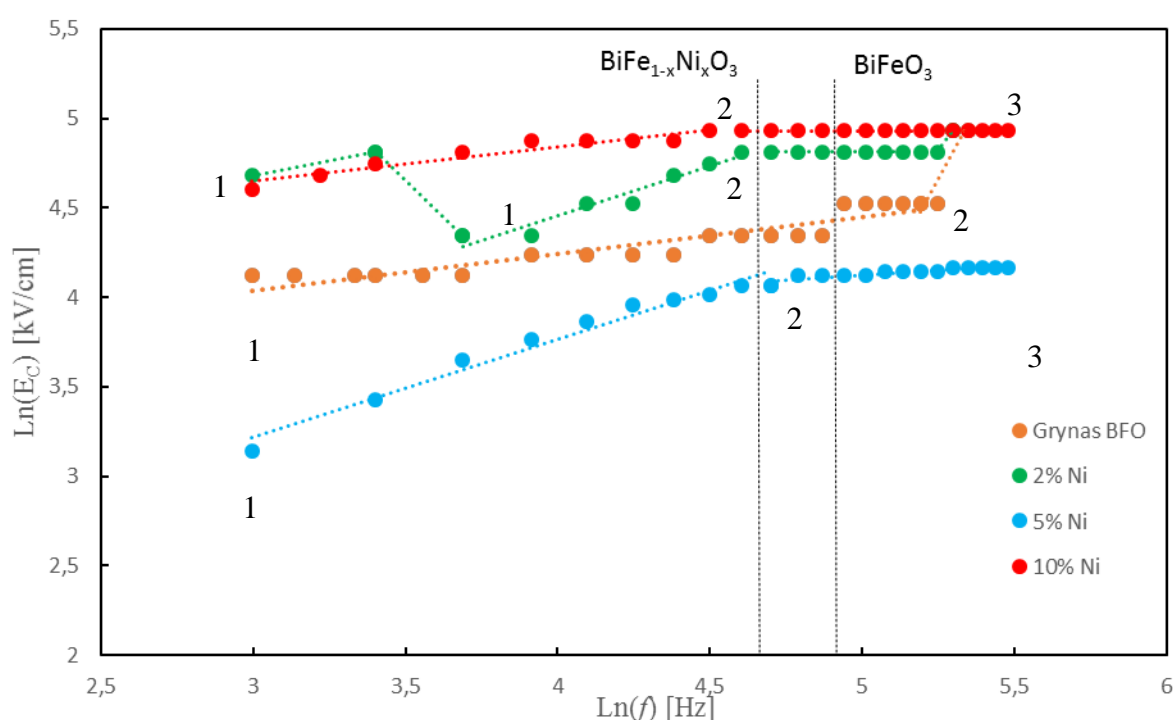
29 pav. 5% Ni legiruoto BFO ir sintezuoto su Bi_2O_3 pasluoksniumi, poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko ($P(E)$).

Ant bismuto oksido pasluoksnio danga auginta nes, pagal *Ching-Chich Leu* ir kt. [31], bismuto oksidas mažina deguonies vakansijų kiekį ir nuotėkių sroves. 29 pav. paveiksle matomos 5% Ni legiruoto BFO su Bi_2O_3 pasluoksniumi, feroelektrinės histerezės. Čia histerezės pavaizduotos iki 25 V veikiamos įtampos, nes pasiekus 28 V, buvo pasiekta kondensatoriaus pramušimo įtampa. Sunku teigti, jog priežastis slypi bismuto oksido pasluoksnyje, nes pasikeitė ir apatinis elektrodas. Vietoje aliuminuoto silicio pagrindo buvo naudotas platinizuotas silicis. Matomos histerezės didinant įtampą įsisotina, tai patvirtinimas, jog bismuto oksido pasluoksnis sumažina nuotėkio sroves. Bandinio liktinis poliarizuotumas, veikiant jį 25 V, 20 Hz įtampa, yra $76,7 \mu C/cm^2$, o

koercinis laukas 105 kV/cm . Mažas liktinis poliarizuotumas, pasak *Ching-Chich Leu* ir kt. [31], pasireiškia dėl skirtingų orientacijų kristalinių susidarymo dangoje.

4.2 Koercinio elektrinio lauko priklausomybės nuo įtampos dažnio tyrimas

Atliktas gryno BFO ir legiruoto BFO koercinio lauko priklausomybė nuo įtampos dažnio. Šio tyrimo tikslas išsiaiškinti, kokie domenų orientavimosi mechanizmai vyrauja plonoje dangoje ir kaip tuos mechanizmus įtakoja nikelio priemaišos. Pasinaudojus *Avrami-Ishibashi-Orihara* modelį [38], kuris teigia, jog pagrindinė priežastis, kodėl koercinis laukas yra priklausomas nuo įtampos dažnio, yra domenų augimas. Pagal jų modelį, koercinis laukas yra proporcingas dažniui, ir aprašomas $E_c \propto f^\beta$. Pasinaudojus šia sąlyga, apskaičiuoti β koeficientai (1 lent.).



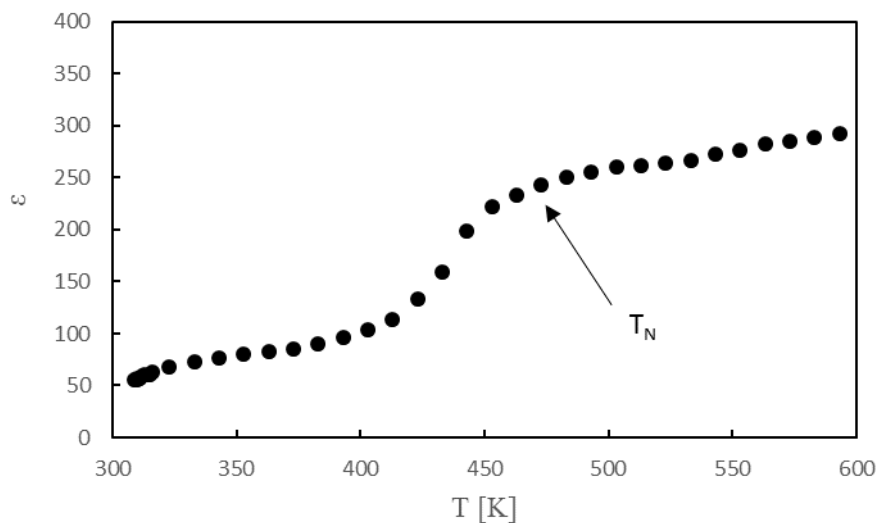
30 pav. Koercinio elektrinio lauko priklausomybės nuo įtampos dažnio kreivės

1 lentelė. β parametro kitimas skirtingose medžiagose, skirtinguose domenų judėjimo režimuose

	Grynas BFO	2% Ni	5% Ni	10% Ni
β_{12}	0,2	0,33	0,57	0,22
β_{23}	3,15	2,29	0,12	0,07

Pagal gautus proporcingumo koeficientus, galima daryti išvadą, kad dangose vyrauja 2 domenų orientavimosi režimai. Šie režimai apibūdinami kaip, slinkimo (*creep*) ir srautiniu (*flow*). 30 pav. pavaizduotos kreivės suskirstytos į sritis, kuriose vyrauja tam tikras domenų orientavimosi režimas, 1-2 yra slinkimo režimo sritis, o 2-3 srautinio domenų sienelių judėjimo sritis. Matomas režimų persijungimo zonos pasislinkimas. Nikeliu legiruotas BFO persijungia iš vieno režimo į kitą, kai $\ln(f) \sim 4,7 \text{ Hz}$, o grynas BFO, kai $\ln(f) \sim 5 \text{ Hz}$. Keičiantis nikelio priemaišų kiekiui, keičiasi domenų persijungimo riba. Atitinkamai kaip ir histerezių kreivėse, mažiausiu koerciniu lauku pasižymėjo 5% Ni legiruotas bismuto feritas. Taip pat dangų tolimesnis koercinio elektrinio lauko įsisotinimas. Domenų augimas pasiekė ribą, visi domenai yra orientuoti reikalinga kryptimi, todėl domenam nėra reikalingas didesnis elektrinis laukas. Didėjant koerciniam laukui ir įtampos dažniui, domenai auga. Tam, kad jie persiorientuotų į priešingą pusę, reikalinga vis didesnė energija. Koercinis elektrinis laukas, yra mažiausias reikalingas elektrinis laukas, kad orientuoti domeną į priešingą pusę. [34]

4.3 Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros tyrimas



31 pav. 5% Ni legiruoto bismuto ferito santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros kreivė

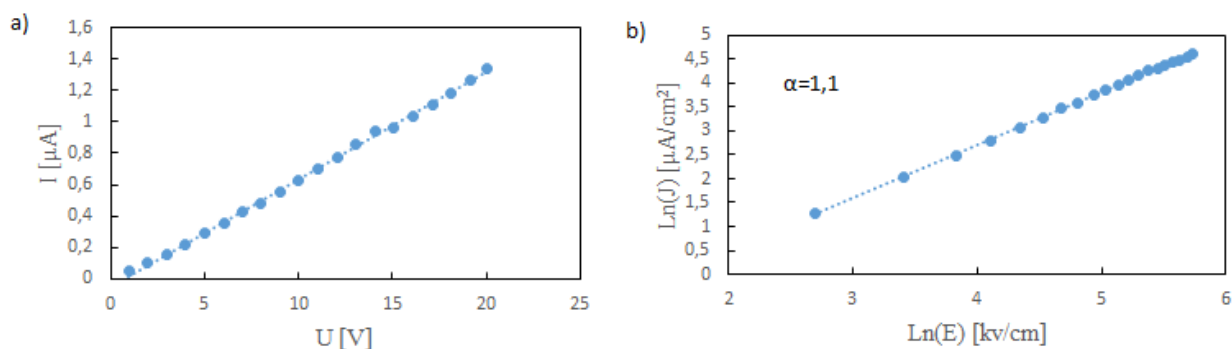
Tyrimas buvo atliktas su bandiniu, kuris buvo užaugintas ant Al/Si pagrindo. Aliuminis esant 660 °C temperatūrai pradeda lydintis, todėl nebuvo matuojama labai aukštose temperatūrose. Taip pat pasiekus 600 K temperatūrą, aliuminio elektrodai pradėjo oksiduotis ir matuojama bandinio talpa staigiai pakilo. Todėl duomenys pateikiami tik iki tos temperatūros, kuomet pradėjo oksiduotis aliuminis.

31 pav. pavaizduota santykinės dielektrinės skvarbos kitimas kylant temperatūrai. Pasiekus 440 K temperatūrą, santykinės dielektrinės skvarbos pokytis smarkiai padidėja. Pagal *Khasskhoussi* ir kt. [7], legiravus bismuto feritą nikelio, jo kritinės fazinių pokyčių ribos pasislenka

(7 pav.). T. y. Neel'o temperatūra sumažėja nuo 643 K, iki 520 K [7], 31 pav. parodyta sritis, kurioje įvyksta fazinis virsmas. Anomalijos, kuri asocijuojama su faziniu virsmu, priežastis yra magnetinių ir elektrinių savybių susiporavimas (multiferoiškumas). [7]

4.4 Voltamperinė charakteristika

Voltamperinės charakteristikos tyrimas buvo atliktas 5% Ni legiruotam bismuto feritui.



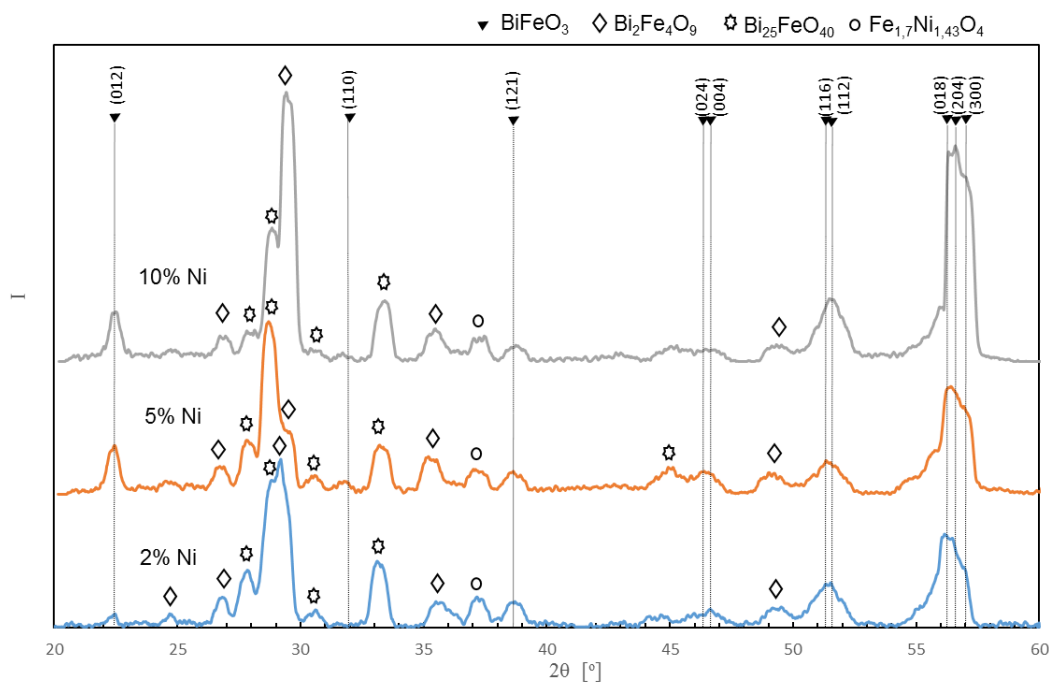
32 pav. 5% Ni legiuoto bismuto ferito voltamperinė charakteristika (a) ir logaritminė krūvio tankio priklausomybė nuo elektrinio lauko (b)

Ištyrus bandinį, buvo pastebėta, kad srovė tiesiškai didėja kartu su įtampa (32 a pav.). 30 b pav. pavaizduota logaritminė priklausomybė tarp elektrinio lauko ir krūvių tankio. Pasinaudojus proporcija $J \propto E^\alpha$, rastas koeficientas α . Tai netiesiškumo koeficientas. Kadangi, $\alpha = 1,1$, tai medžiagoje vyrauja Ominis laidumas. [54,55] Dėl legiuoto nikelio, bismuto ferite atsiranda didelis kiekis deguonies vakansijų, kurios veikia kaip laisvų elektronų gaudyklės. Dėl didelio laisvųjų krūvininkų kiekio, krūvių pernešimo savybė tik sustiprėja, todėl atsiranda krūvininkų dreifas. [54,55]

4.5 Rentgeno difrakcijos tyrimas

Rentgeno difrakcijos (XRD) tyrimai alicti nikelio legiruotiems bandiniams. XRD tyrimų rezultatai pavaizduoti 33; 34; 35 pav.

31 pav. Pavaizduota 2%, 5%, 10% nikelio legiuotų bismuto ferito XRD tyrimų rezultatai. Matoma, jog bandiniai pasižymėjo didele gausa grynų fazių BFO, bei dideliu kiekiu „parazitinių“ fazių. Grynios BFO fazės yra romboedriškai iškraipytos perovskitinės struktūros ir priklauso $R3c$ erdvinei grupei [46,47,48,49,50,51]. Atpažintos pašalinės fazės yra: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$; $\text{Fe}_{1,7}\text{Ni}_{1,43}\text{O}_4$. Labiausiai pasižymi $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pašalinė fazė, kai $2\theta \sim 29^\circ$ (33 pav.).



33 pav. BFO legiruotu nikeliumi XRD grafikai. BFO legiruotas atitinkamai 2, 5, 10 % nikeliumi

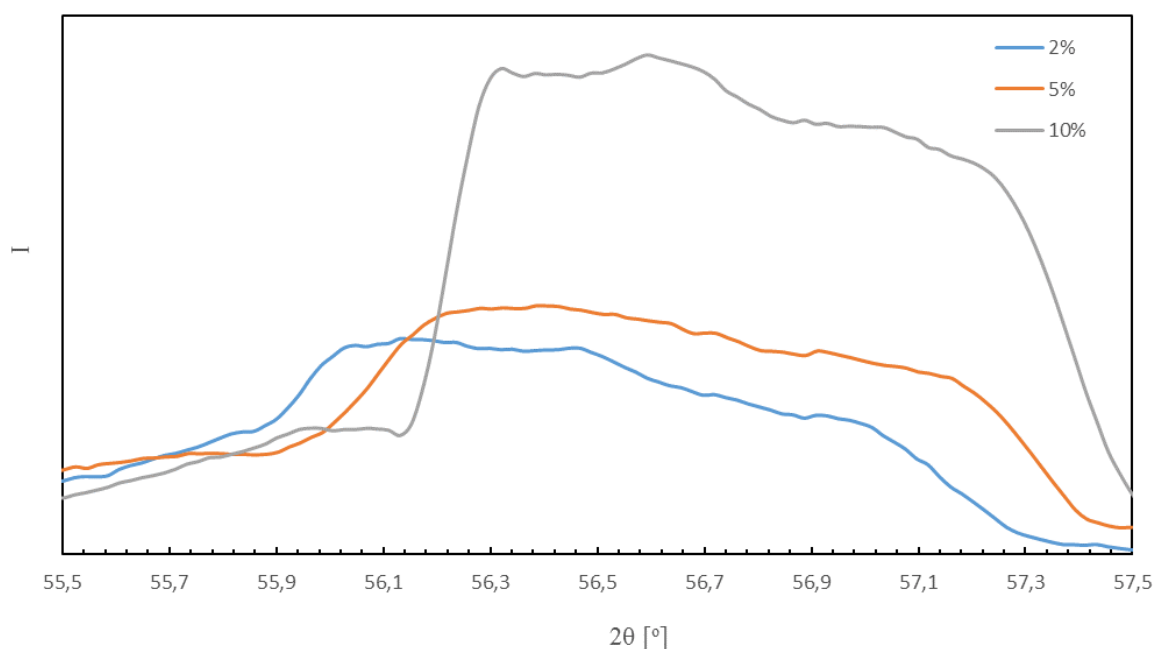
BFO legiruotas 2% nikeliumi pasižymi mažesniais grynos fazės intensyvumais, kai legiruotas 10% pasižymi didžiausiais gryno BFO fazių kiekio kreivių intensyvumais. 33 pav. matoma, kai $2\theta \sim 22^\circ$, didėjant Ni priemaišų kiekiui, didėja (012) plokštumų BFO kreivių intensyvumas, taip pat ryškus šio dėsningumo pavyzdys yra, kai $2\theta \in (56^\circ - 57^\circ)$. Matoma kreivių asimetrija, tai gali atsitikti dėl didelių kristalitų dydžių arba skirtingų fazių augimo vienoje srityje. Pašalinių fazių didžiausi kreivių intensyvumai pastebimi, kai $2\theta \sim 29^\circ$: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ir $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Kai BFO legiruotas 2% ir 10%, daugiau pasireiškia $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ fazių. Kai nikelio priemaišų yra 5%, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ kreivės intensyvumas stipriai sumažėja ir padidėja $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ kreivės intensyvumas.

Kumar ir Manoranjan [49] teigia, jog $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ir $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pašalinės fazės formuojasi dėl bismuto ir geležies padidėjusio vakansijų kiekio. Bismuto vakansijos atsiranda dėl bismuto savybės difunduoti dangoje į elektrodą arba difunduoti į išorę [31]. Turint omenyje, kad pašalinių fazių augimui turi įtakos ir deguonies vakansijos [47], taip pat legiruojant nikeliumi, Ni^{2+} jonai sukuria dangoje papildomas deguonies vakansijas [7,11], susidaro dideli kiekiai pašalinių fazių, todėl ir matomas didelis jų kiekis.

Skirtingais Ni kiekiais legiruoto bismuto ferito pašalinių fazių įtaka feroelektrinėms savybėms atsispindi 26 pav. 2% Ni legiruotas BFO pasižymi dideliu liktiniu poliarizuotumu, panašiu grynam BFO: $P_L = 176 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (2% Ni); $162 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (0% Ni) (26 pav.). Legiravus 5% Ni, liktinis poliarizuotumas smarkiai sumažėja iki $P_L = 126 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (5% Ni). XRD tyrimo grafike (33 pav.) matomas gryno BFO fazių padaugėjimas, ir stiprus sumažėjimas pašalinių feroelektrinės

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ fazės. Kadangi sumažėjo pašalinės $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ feroelektrinės fazės [48,49] kiekis, sumažėjo ir liktinis poliarizuotumas. Gryno BFO fazės išliko nepakitusios išskyrus (012) plokštumos. Kai BFO legiruojamas 10% nikelio, liktinis poliarizuotumas siekia $P_L = 144 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (10% Ni) (26 pav.) Esant didesniai Ni priemaišų kiekiui (10 %) didėja liktinis poliarizuotumas palyginus su 5% Ni. Matomas $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ kreivės intensyvumo didėjimas, bet didėja gryno BFO (018); (204); (300) plokštumų pagausėjimo.

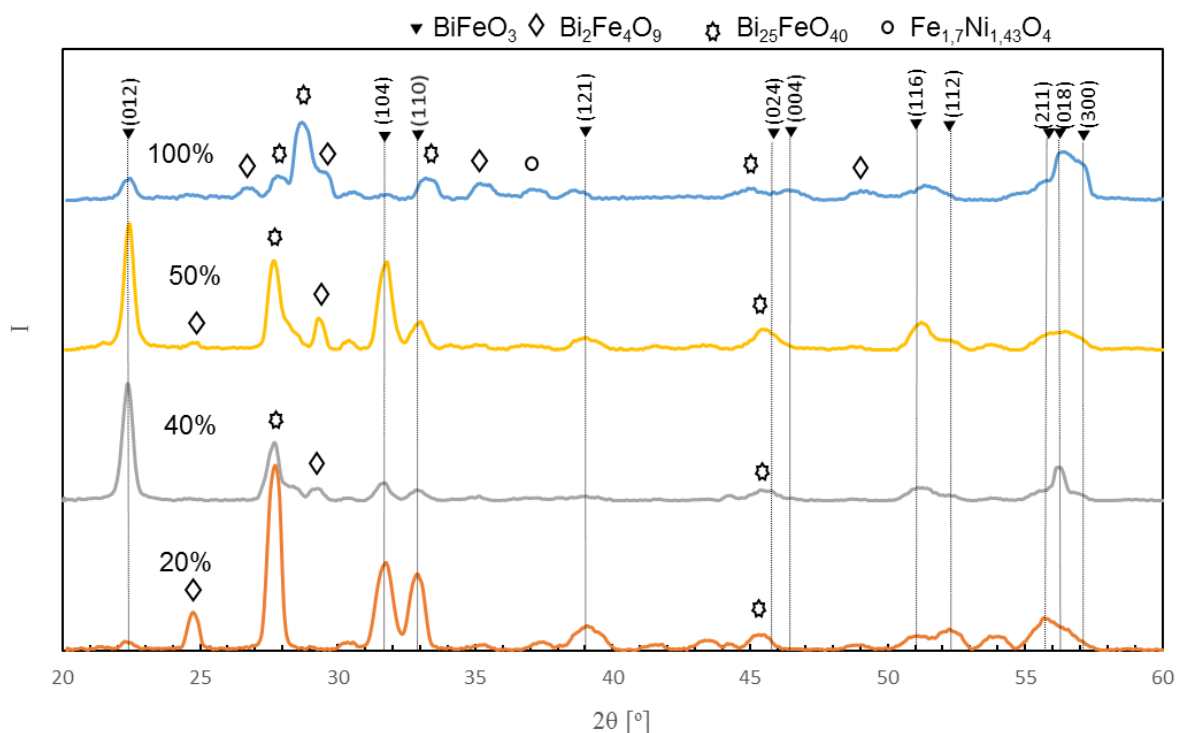
34 pav. matoma, kad didėjant nikelio priemaišoms, intensyvumo kreivės pasislenka į dešinę. Šis reiškinys pasireiškia dėl Ni^{3+} jonų dydžio, šie yra didesnis nei Fe^{3+} [7,11]. Dėl gardelės iškraipymo matomas intensyvumo kreivių pasislinkimas.



34 pav. Priartintas BFO rengenų difrakcijos kreivių vaizdas, kai $2\theta \in [55,5^\circ; 57,5^\circ]$

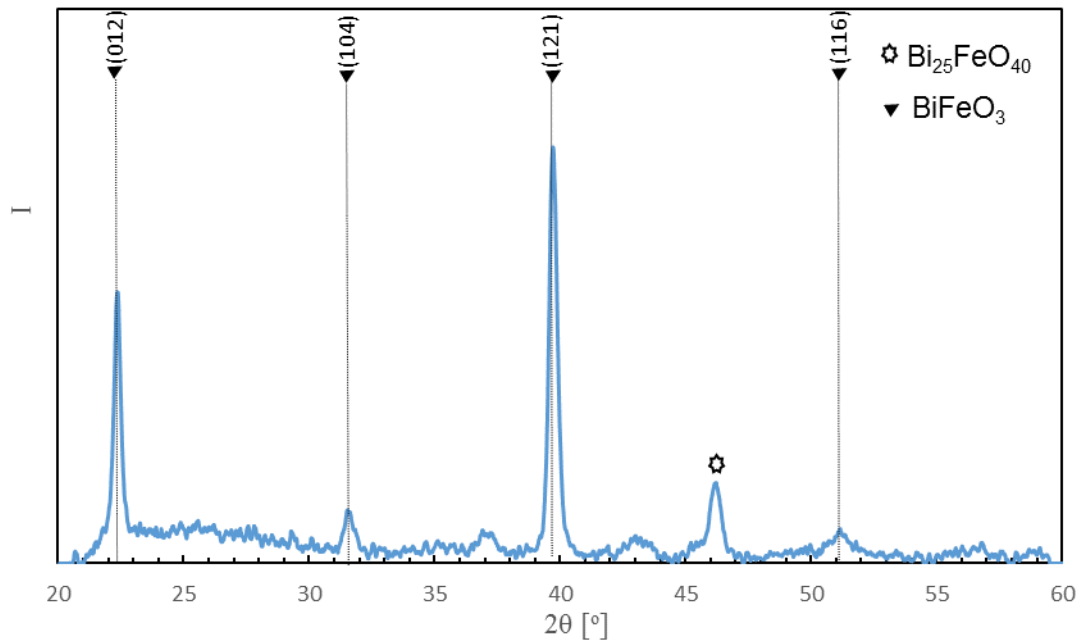
35 pav. pavaizduota deguonies dujų, sintezės metu, įtaka BFO (su 5% Ni priemaišomis) struktūrai. Mažinant deguonies kiekį sumažėja pašalinių fazių kiekis. Kuo mažesnis deguonies kiekis naudojamas sintezės metu, susidaro mažesnis $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ kiekis, ties 29° vyravę kreivių intensyvumai dingsta, kai danga užauginta naudojant 20% deguonies aplinką. Tačiau, didėja $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ fazės. Deguonies trūkumas skatina susidaryti pašalinėms $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ fazėms, šis reiškinys patvirtina *Ternon* ir kt. [14] išvadą dėl $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ susidarymo. Taip pat mažėjant deguonies kiekiui reakcijos metu, didėja (104) plokštumų BFO intensyvumas ir mažėja (012) plokštumos intensyvumai. Sumažinus deguonies kiekį iki 50 %, (012) plokštumos kreivės

intensyvumas padidėja. Taip pat sumažinus deguonies kiekį, padidėja (104) ir (110) plokštumų kiekis.



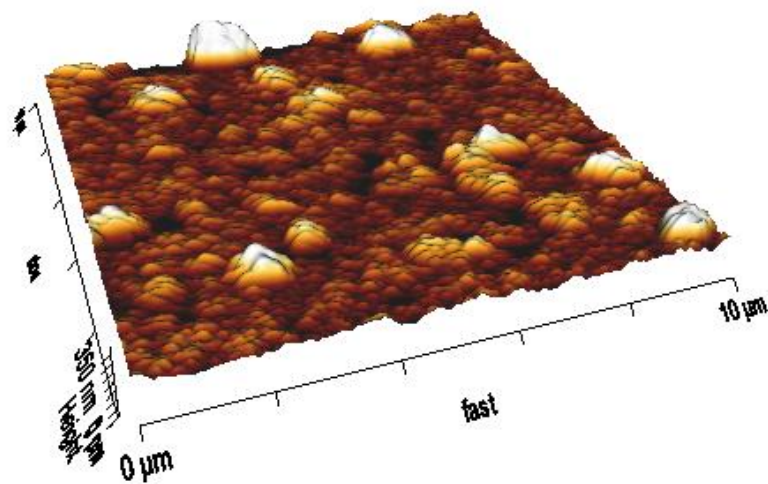
35 pav. 5% Ni legiruoto BFO sintezuoto skirtingo deguonies kiekio aplinkoje XRD kreivės

Bismuto ferito auginto su bismuto oksido pasluoksniu rentgeno difrakcijos kreivių grafikas pavaizduotas 36 pav. Šiuo atveju matome, jog pagrindinės pašalinės fazės pasišalina iš bandinio. Lieka mažai įtakos daranti $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, kai $2\theta = 46^\circ$. Suteikus bismuto oksido pasluoksnį, pagal *Ching-Chich Leu* ir kt. [31] pasinaikina dangoje bismuto vakansijos, kurios vyravo sintezuojant bandinius be bismuto oksido pasluoksniu, todėl nesusidarė pašalinės fazės. Šiuo atveju, pagrindinė priežastis pašalinės fazės susidaryme yra deguonies vakansijos [7,11]. Taip pat, *Kumar* ir *Manoranjan* [46] išvada, jog šios fazės susidaro dėl geležies ir bismuto vakansijų, tik pusiau tinka šiam variantui, nes suteikus papildoma bismuto šaltinį, pašalinės fazės pranyko, pagrindinė priežastis fazių susidaryme buvo bismuto vakansijos, ne geležies vakansijos. Atsižvelgus į XRD ir $P(E)$ tyrimų rezultatus, užaugintos dangos buvo feroelektrinės prigimties.



36 pav. 5% Ni legiruoto BFO užauginto ant $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pagrindo rentgeno difrakcijos grafikas

4.6 Morfologijos tyrimas atominių jėgų mikroskopu



37 pav. 5% Ni legiruoto BFO paviršiaus morfologija. Tyrimas atliktas atominių jėgų mikroskopu (AFM)

37 pav. pavaizduotas 5% Ni legiruoto BFO paviršiaus morfologija. Matomas netolygumas paviršiuje. Užaugusi danga pasižymi $R_a = 20,55$ nm vidutiniu šiurkštumu. Matomi išaugę medžiagos kalnai, kurių aukštis siekia 146,7 nm.

5. IŠVADOS

- 1) Sėkmingai atlikta bismuto ferito legiruoto nikelio ($\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$) plonų feroelektrinių dangų sintezė, pasinaudojus reaktyviuoju pastovios srovės magnetroniniu dulkinimu.
- 2) Poliarizuotumo priklausomybės nuo elektrinio lauko tyrimas parodė, kad legiruojant nikelio, liktinis poliarizuotumas ir koercinis laukas mažėja. Gryno bismuto ferito liktinis poliarizuotumas $P_L = 131 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o 5% ir 10% Ni legiruotuose bismuto ferito bandiniuose liktinis poliarizuotumas yra $P_L(5\%) = 126 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir $P_L(10\%) = 144 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Liktinis poliarizuotumas mažesnis nei gryno bismuto ferito, dėl nikelio priemaišų sukurtų deguonies vakansijų. Dėl kurių didėja medžiagos nuotėkio srovės ir mažėja liktinis poliarizuotumas.
- 3) Susintezuotos bismuto ferito legiruoto nikelio ($\text{BiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$) plonos dangos, kai buvo keičiamas deguonies kiekis augimo metu, t. y. augimo metu buvo naudojama 20%, 40%, ir 50% deguonies. Poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko tyrimas parodė, kad liktinis poliarizuotumas mažai pasikeitė. 100% deguonies palinkoje užauginto 5% Ni legiruoto BFO liktinis poliarizuotumas yra $P_L(5\%) = 126 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o atitinkamai 20%, 40% ir 50% deguonies aplinkoje užaugintų plonų dangų liktiniai poliarizuotumai yra atitinkamai lygūs: $81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; $126 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; $99,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dėl sumažėjusių nuotėkio srovių, **25 pav.** matomos įsisotinusio histerezės kilpos. Rasta anomalija 20% deguonies aplinkoje užauginto bandinio histerezėje. Smarkiai sumažėja poliarizuotumas norint orientuoti domenų į priešingą pusę. Daroma spekuliacija, kad pagrindinė šio reiškimo priežastis, yra maži medžiagos kristalitų, bei domenų matmenys, kas turi didelę įtaką poliarizuotumui. Keičiant deguonies kiekį auginimo metu, galima keisti medžiagos feroelektrines savybes.
- 4) Nepavyko sintezuoti dangos su geležies pasluoksniu. Tačiau sėkmingai užauginta danga su 20 nm bismuto oksido pasluoksniu. Užauginta $\text{BiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$ ant $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Si}$ pagrindo. Danga pasižymėjo mažu liktiniu poliarizuotumu $P_L = 76,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ir mažu koerciniu elektriniu lauku $E_C = 105 \text{ kV}/\text{cm}$. Danga pasižymėjo 25 V, 20 Hz pramušimo įtampa.
- 5) Atlikus koercinio elektrinio lauko priklausomybės nuo įtampos dažnio tyrimą, buvo nustatyti gryno bismuto ferito ir nikelio legiruotų bismuto feritų domenų orientavimosi mechanizmai. Pasinaudojus *Avrami-Ishibashi-Orihara* [34], įsitikinta, kad domenų sienelių judėjimas vyksta dėl domenų augimo. Apskaičiavus koeficientą β , buvo nustatyta, jog tiriamoje medžiagoje vyrauja du domenų judėjimo režimai.

Slinkimo (*creep*) ir srautinis judėjimas (*flow*). Dėl legiruoto nikelio pasistūmė dažnių intervalas, kada įvyksta domenų judėjimo mechanizmo pokytis (arba perėjimas).

- 6) Tiriant santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros, buvo nustatyta *Neel'o* temperatūra, kuri dėl nikelio priemaišų tapo $T_N = 500 K$, o teorinė gyno bismuto ferito $T_N = 643$. Pagal *Khasskhoussi* ir kt. [7], ši sritis yra anomalija, kurios metu susiporuoja magnetinės ir elektrinės bismuto ferito legiruoto nikelio savybės [7].
- 7) Atlikus voltamperinės charakteristikos tyrimą, nustatyta, jog 5% Ni legiruotame bandinyje vyravo Ominis laidumas. Dėl legiruoto nikelio, bismuto ferite sukuriama daugiau deguonies vakansijų, kurios yra pagrindinė nuotėkio srovių ir Ominio laidumo priežastis. Laisvose vakansijose kaupiasi laisvieji krūvininkai, dėl to didėja krūvių pernaša.
- 8) Atlikti bandinių rentgeno difrakcijos tyrimai. Dangos pasižymėjo grynomis BFO fazėmis, tačiau vyravo ir pašalinės $Bi_2Fe_4O_9$ ir $Bi_{25}FeO_{40}$ fazės (didžiausi intensyvumai, kai $2\theta = 29^\circ$). Didinant nikelio priemaišų kiekį buvo pastebėta, kad stipriai keičiasi feroelektrinės $Bi_2Fe_4O_9$ fazės kreivių intensyvumai. Atitinkamai keitėsi bandinių poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko. Keičiant dalinį deguonies slėgį kameroje, pastebėta, jog atitinkamai mažėja $Bi_2Fe_4O_9$ fazės, tačiau didėja $Bi_{25}FeO_{40}$, šio pokyčio priežastis yra deguonies vakansijų kiekio padidėjimas bandiniuose [14]. Užauginus nikelio legiruota BFO su bismuto oksido pasluoksniu, pašalinės fazės pašalinėjo iš rentgeno spektrų diagramos. Todėl, pagal *Kumar* ir *Manoranjan* [46], šios fazės susidaro dėl bismuto vakansijų. Vyravo šios BFO gardelių plokštumos: (012); (121); (116); (112); (018); (204); (300). Taip pat buvo pastebėti kreivių intensyvumų pasislinkimai į dešinę dėl nikelio priemaišų. Nors ir vyravo daug pašalinių fazių, BFO dangos buvo feroelektrinės, ir $P(E)$ kreivės neįsisotino dėl deguonies vakansijų.
- 9) Atliktas atominių jėgų mikroskopo paviršiaus morfologijos tyrimas. Dangos pasižymėjo $R_a = 20,55$ nm vidutiniu šiurkštumu, netolygumu.

6. LITERATŪRA

- 1) STANKUS, Vytautas ir Sigitas, TAMULEVIČIUS. *Funkcinė keramika*. Kaunas: Vitae Litera, 2011. ISBN 978-9955-686-53-8
- 2) SCOTT, James F, Paz DE ARAUJO and A CARLOS. Ferroelectric memories. *Science(Washington ,D. C.)*, 1989, 246(4936), 1400-1405.
- 3) KHIKHOLOVSKIY, Seva Vsevolod V and Graeme BLAKE The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO₃) – a candidate multiferroic material in nanoscience. *University of Groningen*, 2010.
- 4) RABE, Karin M, Charles H. AHN ir Jean-Marc TRISCONE. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 3540345914.
- 5) WANG, Yonggang, Gang XU ir kt. Enhancement of ferromagnetic properties in Ni-doped BiFeO₃. *Mater Sci-Poland*, 2009, 27, 219-224.
- 6) VANGA, Pradeep Reddy, R. V. MANGALARAJA and M. ASHOK. Effect of (Nd, Ni) co-doped on the multiferroic and photocatalytic properties of BiFeO₃. *Materials Research Bulletin*, 12// 2015, 72, 299-305. ISSN 0025-5408.
- 7) KHASSKHOUSI, G., ir kt. Improved dielectric and ferromagnetic properties of Fe-site substituted rhombohedral structured BiFeO₃ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 4/15/ 2017, 701, 43-48. ISSN 0925-8388.
- 8) YAN, Hurui, ir kt. Influence of transition elements doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ films fabricated by magnetron sputtering. *Materials Letters*, 11/15/ 2013, 111, 123-125. ISSN 0167-577X.
- 9) CATALAN, Gustau and James F SCOTT. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 2009, 21(24), 2463-2485. ISSN 1521-4095.
- 10) CHU, Y-H, ir kt. Domain control in multiferroic BiFeO₃ through substrate vicinality. *Advanced Materials*, 2007, 19(18), 2662-2666. ISSN 1521-4095.
- 11) QI, Xiaoding, ir kt. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6), 062903.
- 12) IYYAPPA RAJAN, P., S. MAHALAKSHMI and Sharat CHANDRA. Establishment of half-metallicity, ferrimagnetic ordering and double exchange interactions in Ni-doped BiFeO₃ – A first-principles study. *Computational Materials Science*, 4/1/ 2017, 130, 84-90. ISSN 0927-0256.
- 13) VIRET, M., J. F. LAWLER and J. G. LUNNEY. Synthesis of BiSrCaCuO thin films by in situ and ex situ pulsed laser deposition. *Superconductor Science and Technology*, 1993, 6(7), 490. ISSN 0953-2048.
- 14) TERNON, C. ir kt. Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target. *Thin Solid Films*, 10/25/ 2006, 515(2), 481-484. ISSN 0040-6090.
- 15) ILJINAS, Aleksandras and Vytautas STANKUS. Structural and ferroelectric properties of bismuth ferrite thin films deposited by direct current reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2/29/ 2016, 601, 106-110. ISSN 0040-6090.
- 16) CHEN, Mengjiao ir kt. Effect of film thickness and bottom electrode material on the ferroelectric and photovoltaic properties of sputtered polycrystalline BiFeO₃ films. *Materials Letters*, 1/15/ 2015, 139, 325-328. ISSN 0167-577X.

- 17) YAN, Hurui ir kt. Influence of transition elements doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ films fabricated by magnetron sputtering. *Materials Letters*, 11/15/ 2013, 111, 123-125. ISSN 0167-577X.
- 18) AHMED, Taimur ir kt. Growth temperature dependent dielectric properties of BiFeO₃ thin films deposited on silica glass substrates. *Thin Solid Films*, 4/30/ 2012, 520(13), 4470-4474. ISSN 0040-6090.
- 19) AHN, Yoonho ir kt. Ferroelectric domain structures and polarization switching characteristics of polycrystalline BiFeO₃ thin films on glass substrates. *Current Applied Physics*, 5// 2015, 15(5), 584-587. ISSN 1567-1739.
- 20) LIN, Zebin ir kt. Effects of annealing temperature on the microstructure, optical, ferroelectric and photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films prepared by sol-gel method. *Ceramics International*, 12// 2013, 39(8), 8729-8736. ISSN 0272-8842.
- 21) LIU, Kaihua ir kt. Preparation and electric properties of BiFeO₃ film by electrophoretic deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 8/25/ 2014, 605, 21-28. ISSN 0925-8388.
- 22) Seshan, Krishna. *Handbook of Thin Film Deposition (Third Edition)*. Oxford: William Andrew Publishing, 2012. ISBN 9781437778731.
- 23) AZIZ, Michael J. Film growth mechanisms in pulsed laser deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2008, 93(3), 579-587. ISSN 0947-8396.
- 24) WILLMOTT, P. R. and J. R. HUBER Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics*, 01/01/ 2000, 72(1), 315-328.
- 25) SAFI, I Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 127(2), 203-218. ISSN 0257-8972.
- 26) DUDONIS, Julius. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos*. Kaunas: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9986-38-867-8.
- 27) RAJPUT, SS ir kt. Enhanced electrical insulation and ferroelectricity in La and Ni co-doped BiFeO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 621, 339-344. ISSN 0925-8388.
- 28) WU, Jiagang ir kt. Effect of oxygen content during sputtering on the electrical properties of bismuth ferrite thin films. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2011, 5(5-6), 190-192. ISSN 1862-6270.
- 29) WANG, Chundong ir kt. Investigation of the seeding-layer effect for a ferroelectric thin film with the transverse Ising model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 4/15/ 2009, 388(8), 1472-1478. ISSN 0378-4371.
- 30) OUBELKACEM, A. ir kt. Effect of Seeding Layers on Hysteresis Loops and Phase Transition of the Ferroelectric Thin Film. *Ferroelectrics*, 2015/04/04 2015, 478(1), 1-10. ISSN 0015-0193.
- 31) LEU, Ching-Chich ir kt. Effects of Bismuth Oxide Buffer Layer on BiFeO₃ Thin Film. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(3), 724-731. ISSN 1551-2916.
- 32) GALDIKAS, Arvidas. *Spinduliuotės sąveika su medžiaga nanotechnologijose*. Kaunas: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2008. ISBN 978-9986-78-870-8.
- 33) SHIN, YJ ir kt. Suppression of creep-regime dynamics in epitaxial ferroelectric BiFeO₃ films. *Scientific reports*, 2015, 5.
- 34) YANG, Sang Mo ir kt. Ac dynamics of ferroelectric domains from an investigation of the frequency dependence of hysteresis loops. *Physical Review B*, 2010, 82(17), 174125.

- 35) LIU, Tian-zhi, ir kt. Frequency dependence of the dielectric properties and coercive field of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 2006, 85(1), 31-38. ISSN 1058-4587.
- 36) HU, Wei Jin ir kt. Universal ferroelectric switching dynamics of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer films. *Scientific reports*, 2014, 4, 4772. ISSN 2045-2322.
- 37) PRASAD BAG, Sankar, Jim-Long HER ir Tung-Ming PAN Frequency-independent coercive field in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ polycrystalline thin film based on sol-gel synthesis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6/15/ 2017, 64, 24-28. ISSN 1369-8001.
- 38) ISHIBASHI, Yoshihiro ir Hiroshi ORIHARA A theory of DE hysteresis loop. *Integrated Ferroelectrics*, 1995, 9(1-3), 57-61. ISSN 1058-4587.
- 39) NATTERMANN, T. ir kt. Hysteretic Dynamics of Domain Walls at Finite Temperatures. *Physical Review Letters*, 10/22/ 2001, 87(19), 197005.
- 40) PINTILIE, Lucian *Charge transport in ferroelectric thin films*. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- 41) DUDONIS, Julius. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos. Laboratoriniai darbai*. Kaunas: VŠĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9986-38-833-3.
- 42) MARTIN, Peter M *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew, 2009. ISBN 0815520328.
- 43) ZOU, Lyir kt. Dielectric and magnetic properties of $\text{BiFe}_{1-4x/3}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics with iron vacancies: Experimental and first-principles studies. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(3), 034105. ISSN 0021-8979.
- 44) KUMAR, Amit ir KL YADAV A systematic study on magnetic, dielectric and magnetocapacitance properties of Ni doped bismuth ferrite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72(11), 1189-1194. ISSN 0022-3697.
- 45) MUNESWARAN, M ir NV GIRIDHARAN Effect of Dy-substitution on the structural, vibrational, and multiferroic properties of BiFeO_3 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(21), 214109. ISSN 0021-8979.
- 46) MUNESWARAN, M. ir kt. Structural, optical, and multiferroic properties of single phased BiFeO_3 . *Applied Physics A*, 2014, 114(3), 853-859. ISSN 0947-8396.
- 47) FRANCIS, P Nisha ir kt. Optical nonlinearity in multiferroic bismuth ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688, 796-802. ISSN 0925-8388.
- 48) MOSTAFAVI, E ir A ATAIE. Destructive Interactions between pore forming agents and matrix phase during the fabrication process of porous BiFeO_3 ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(8), 798-805. ISSN 1005-0302.
- 49) KUMAR, Pawan ir Manoranjan. Effect of structural transition on magnetic and dielectric properties of La and Mn co-substituted BiFeO_3 ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148(3), 968-977. ISSN 0254-0584.
- 50) PAUDEL, Tula R, Sitaram S JASWAL and Evgeny Y TSYMBAL Intrinsic defects in multiferroic BiFeO_3 and their effect on magnetism. *Physical Review B*, 2012, 85(10), 104409.
- 51) Tian, Z. M., et al. "Size effect on magnetic and ferroelectric properties in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ multiferroic ceramics." *Journal of Applied Physics* 106.10 (2009): 103912.
- 52) TAMULEVIČIUS Sigitas ir Andrius ANDRULEVIČIUS. *Medžiagų analizės metodai*. Kaunas: VŠĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9955-686-42-2.

- 53) MILČIUS Darius. *Nanotechnologijos alternatyvaus kuro energetikoje. Laboratoriniai darbai*.
Kaunas: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9986-38-860-9.
- 54) KAWAE, Takeshi ir kt. Improved leakage and ferroelectric properties of Mn and Ti codoped BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(11), 112904. ISSN 0003-6951.
- 55) ZHONG, Zhiyong ir Hiroshi ISHIWARA Variation of leakage current mechanisms by ion substitution in BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(11), 112902. ISSN 0003-6951.