

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

Benas Beklešovas

**ŠVINO FERITO FORMAVIMAS REAKTYVIOJO
MAGNETRONINIO NUSODINIMO METODU IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Vytautas Stankus

KAUNAS, 2017

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

**ŠVINO FERITO FORMAVIMAS REAKTYVIOJO
MAGNETRONINIO NUSODINIMO METODU IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (621J50005)

Vadovas

Doc. dr. Vytautas Stankus

2017-06

Recenzentas

Doc. dr. Linas Puodžiukynas

2017-06

Projektą atliko

Benas Beklešovas

2017-06

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Benas Beklešovas
Medžiagų mokslas (621J50005)

Baigiamojo projekto „ŠVINO FERITO FORMAVIMAS REAKTYVIOJO
MAGNETRONINIO NUSODINIMO METODU IR TYRIMAS“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m. 06 mėn. 02 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Beno Beklešovo**, baigiamasis darbas tema „ŠVINO FERITO FORMAVIMAS REAKTYVIOJO MAGNETRONINIO NUSODINIMO METODU 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 ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

Benas Beklešovas. Švino ferito formavimas reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Vytautas Stankus; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir Gamtos mokslų fakultetas.

Mokslų kryptis ir sritis: Technologijų mokslai, Medžiagų inžinerija (08 T)

Reikšminiai žodžiai: *plonasluoksnės dangos, švino feritas, multiferoikai*.

Kaunas, 2017. 52 p.

SANTRAUKA

Švino feritas – tai multiferojinė medžiaga, kurioje pasireiškia feroelektrinis bei feromagnetinis reiškiniai. Multiferoikai laikomi labai perspektyviomis medžiagomis, dėl savo unikalių gali būti panaudoti informacinėse technologijose kaip naujo tipo atmintys, įvairūs keitikliai bei jutikliai. Neseniai atlikti tyrimai parodė, kad $Pb_2Fe_2O_5$ pasižymi įdomiomis kristalografinės šlyties plokštumų struktūromis, kurios atveria naujas galimybes kuriant perovskitinėmis struktūromis paremtus junginius.

Buvo suformuotos 3 švino ferito dangos esant 500 °C, 550 °C ir 600 °C padėklo temperatūroms. Visi trys bandiniai pasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis, todėl buvo suformuotos dar dvi papildomos dangos parenkant skirtingus švino ir geležies santykius, esant 500 °C padėklo temperatūrai, kadangi toje temperatūroje gauta geriausiomis feroelektrinėmis savybėmis pasižyminti danga – liekamasis poliarizuotumas (P_r) ~54 $\mu C/cm^2$, o koercinio lauko vertė (E_c) ~68,6 kV/cm. Papildomi bandiniai nepasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis, tai galėjo įvykti dėl pakitusios sudėties. Kai parinktas didesnis Pb/Fe santykis susiformavo perteklinės švino oksido struktūros, o kai Pb/Fe santykis mažesnis, dėl švino trūkumo nesusidarė reikiamos švino ferito fazės. Taip pat, nuo padėklų dėl aukštos temperatūros vyko švino desorbcijos procesas, tai galėjo paveikti stechiometriją ir dėl to nesusiformavo reikiamos struktūros. Atlikta XRD analizė parodė, kad kylant padėklo temperatūrai, švino kiekis dangose mažėjo, tai patvirtina gautus histerezių grafikų rezultatus. Išanalizavus gautus atominių jėgų mikroskopo rezultatus, buvo pastebimas šiurkštumo mažėjimas, didinant sintezės temperatūrą, šiurkštumas R_a sumažėjo nuo 25,93 nm (dangu nusodinta esant 500 °C temperatūrai) iki 2,721 nm (danga nusodinta esant 600 °C).

Beklešovas, Benas. *Lead Ferrite Synthesis By Reactive Magnetron Sputtering And Analysis: Master's thesis in Technology Science / supervisor assoc. prof. Vytautas Stankus. The Faculty of Mathematics and Natural Sciences Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Technology Science, Material Engineering (08 T)

Key words: *thin films, lead ferrite, multiferroics.*

Kaunas, 2017. 52 p.

Lead ferrite – multiferroic material in which ferroelectricity and ferromagnetism coexist. Multiferroics are currently considered to be promising candidates for practical device applications such as multiple-state memory elements, novel memory media, transducer and new functional sensor. Recently studies showed that $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ also has interesting crystallographic shear planes structure which opens up new possibilities for the design of new perovskite-based compounds.

3 lead ferrite samples were synthesized in the temperature range of 500 °C to 600 °C. All 3 samples showed ferroelectric properties. Then 2 additional samples were synthesized using different Pb and Fe ratio in the temperature of 500 °C, because in this temperature lead ferrite showed the best ferroelectric properties: remanent polarization (P_r) $\sim 54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and the coercive electric field (E_c) $\sim 68,6 \text{ kV}/\text{cm}$. Samples with different Pb/Fe ratio after synthesis did not show any ferroelectric properties. This could have happened because of changed stoichiometry. When Pb/Fe ratio was greater, excess PbO structures were formed, and when ratio was less, there was not enough lead for lead ferrite structures, because even in stoichiometric synthesis there is lead desorption processes. X-ray diffraction spectroscopy analysis confirmed lead desorption process dependence from synthesis temperature – as temperature rise lead desorbs more. Atomic force microscopy measurement showed that with temperature rise thin film roughness decreases from 25,93 nm (500 °C synthesis temperature) to 2,721 nm (600 °C synthesis temperature).

TURINYS

SANTRUMPOS	1
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	2
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	4
1. ĮŽANGA.....	5
2. LITERATŪROS APŽVALGA.....	6
2.1 Multiferoikai.....	6
2.2 Feroelektkrinis reiškinys	7
2.3 Multiferoikai – feroelektrinių ir magnetinių savybių pasireiškimo mechanizmai	8
2.4 Sintezės būdai.....	14
2.4.1 Nusodinimas lazerine abliacija.....	14
2.4.2 Zolio-gelio sintezės metodas.....	15
2.4.3 Cheminis garų nusodinimas	16
2.4.4 Epitaksinis molekulinis nusodinimas	17
2.4.5 Magnetroninis dulkinimas.....	19
2.5 Plonasluoksnių dangų formavimas.....	21
2.6 Nuotėkio srovės kondensatoriuose.....	23
2.7 $Pb_2Fe_2O_5$	24
2.8 Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	29
3. DARBO ĮRANGA IR METODAS	29
3.1 Magnetroninio nusodinimo įranga	29
3.2 Dielektrinių savybių matavimo stendas	32
3.3 Rentgeno spindulių difrakcija	33
3.4 Atominės jėgos mikroskopo tyrimas.....	34

3.5 Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros matavimas	35
3.6 Voltamperinės charakteristikos matavimas.....	35
3.7 Darbo metodas	36
4. REZULTATAI.....	37
4.1 Dielektriniai parametrai.....	37
4.1.1 Histerezės kilpos	37
4.1.2 Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros.....	39
4.1.3 Voltamperinė charakteristikas.....	40
4.2 Struktūros tyrimas	42
4.2.1 Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimas.....	42
4.2.2 Atominių jėgų mikroskopija.....	44
5. IŠVADOS.....	48
6. LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	49

SANTRUMPOS

PFO – švino feritas ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)

XRD – Rentgeno spindulių difrakcija (angl. X-ray diffraction)

CVD – cheminis garų nusodinimas (angl. chemical vapour deposition)

PVD – fizikinis garų nusodinimas (angl. physical vapour deposition)

PLD – nusodinimas lazerine abliacija (angl. pulsed laser deposition)

BFO – bismuto feritas (BiFeO_3)

MBE – epitaksinis molekulinis nusodinimas (angl. molecular beam epitaxy)

AJM – atominių jėgų mikroskopas

KŠ – kristalografinė šlytis

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

2.2.1 pav. Feroelektriniai domenai (kairėje) ir feroelektrinė histerezės kilpa (dešinėje) [10].....	7
2.2.2 pav. Potencialinis reljefas [10].....	8
2.3.1 pav. Bismuto ferito gardelė su kovalentinių elektronų pora [18]	10
2.3.2 pav. ABO ₃ perovskito struktūra [19]	11
2.3.3 pav. Laiko reversijos ir erdvinės inversijos kitimas feromagnetikuose a), feroelektrikuose b), multiferoikuose c) [21]	12
2.3.4 pav. Oksidų izoliatorių pasižyminčių elektrinėmis bei magnetinėmis savybėmis schema [21]	13
2.4.1.1 pav. Pulsuojančio lazerio dulkinimo kamera su modifikacijomis: a) originali sistema, b) PLD sustiprintas aukštadažne plazma, c) PLD su impulsiniu dujų padavimu [25].....	14
2.4.2.1 pav. Zolio-gelio sintezės metodo galimi būdai [29]	15
2.4.3.1 pav. Cheminio garų nusodinimo metodo veikimo mechanizmas [6]	17
2.4.4.1 pav. Epitaksinio molekulinio nusodinimo veikimo schema [37]	18
2.4.5.1 pav. Pašeno kreivė (1 torr = 133 Pa) [4].....	19
2.4.5.2 pav. Magnetroninio dulkinimo sistema [38].....	20
2.5.1 pav. Dangų susidarymas salelėmis ir sluoksnis po sluoksnio [4].....	21
2.5.2 pav. PTZT nusodinto ant Pt pasluoksnio (a), nusodinto ant PbO pasluoksnio (b), nusodinto ant TiO _x pasluoksnio (c), P-E histerezrių šeimos[43]	23
2.7.1 pav. Kristalinė Pb _{1.33} Sr _{0.67} Fe ₂ O ₅ struktūra [47]	25
2.7.2 pav. Kristalografinių šlities plokštumų sudarymas [3]	25
2.7.3 pav. PFO keramikos P-E histerezė [2].....	26
2.7.4 pav. PFO nusodinto iš polimerinio tirpalo Rentgeno spindulių difrakcijos spektras	27
2.7.5 pav. PFO feromagnetinė histerezės kilpa (1Oe = 79,6 A/m) [2]	27
2.7.6 pav. PFO suformuoto esant skirtingoms temperatūroms PXRD grafikas [48].....	28

2.7.7 pav. PbFe ₁₂ O ₁₉ histerezių šeima, kai išorinio elektrinio lauko dažnis 120 Hz (kairėje), feromagnetinės histerezės kilpa (dešinėje) [49]	29
3.1.1 pav. Magnetrono veikimo schema [29]	30
3.1.2 pav. Magnetroninio nusodinimo sistema (kairėje), kameros vidus su magnetronais (dešinėje) [50]	31
3.2.1 pav. Soierio ir Tauerio schema naudojama dielektrinės histerezės reiškiniui stebėti [10]	32
3.2.1 pav. Difraktometro schema [52]	33
3.4.1 pav. Gembės išlinkimo registravimo schema [52]	35
3.5.1 pav. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros nustatymas [50]	35
3.6.1 pav. Voltamperinės charakteristikos matavimo schema [50]	35
3.7.1 pav. Švino ir geležies oksidų dangų storio priklausomybė nuo magnetrono išlydžio srovės.....	36
4.1.1.1 pav. PFO nusodinto esant 500 °C padėklo temperatūrai histerezių šeima (išorinio lauko dažnis 50 Hz).....	37
4.1.1.2 pav. PFO nusodinto esant 550 °C padėklo temperatūrai histerezių šeima (išorinio lauko dažnis 50 Hz).....	38
4.1.1.3 pav. PFO nusodinto esant 600 °C padėklo temperatūrai histerezių šeima (išorinio lauko dažnis 50 Hz).....	39
4.1.2.1 pav. PFO dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros.....	40
4.1.2.2 pav. PFO dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros.....	41
4.1.3.1 pav. PFO nusodinto esant 500 °C, 550 °C bei 600 °C padėklo temperatūrai voltamperinės charakteristikos	41
4.1.3.2 pav. PFO nusodinto esant 500 °C, 550 °C bei 600 °C padėklo temperatūrai ln(J) priklausomybė nuo ln(E).....	42
4.2.1.1 pav. PFO dangų suformuotų esant 500 °C, 550 °C ir 600 °C padėklo temperatūrai XRD spektras	43
4.2.1.2 pav. PFO dangų suformuotų esant 500 °C padėklo temperatūrai, kai geležies ir švino santykiai: 1:1,5, 1:2 ir 1:2,5 XRD spektras	44

4.2.2.1 pav. Dangos suformuotos esant 500 °C temperatūrai 3D (kairėje viršuje), 2D (dešinėje viršuje) topografiniai vaizdai ir histograma (apačioje)	45
4.2.2.2 pav. Dangos suformuotos esant 550 °C temperatūrai 3D (kairėje viršuje), 2D (dešinėje viršuje) topografiniai vaizdai ir histograma (apačioje)	46
4.2.2.3 pav. Dangos suformuotos esant 600 °C temperatūrai 3D (kairėje viršuje), 2D (dešinėje viršuje) topografiniai vaizdai ir histograma (apačioje)	47

LENTELIŲ SĄRAŠAS

3.1.1 Lentelė. Magnetronvės stiprisinio nusodinimo joniniu dulkinimu sistemos pagrindinės charakteristikos.....	32
3.7.1 lentelė. Magnetronų nustatymai.....	37
4.2.2.1 lentelė. PFO dangų suformuotų esant 500 °C, 550 °C ir 600 °C temperatūroms topografiniai duomenys	48

1. ĮŽANGA

Multiferoikai – tai medžiagos, kurioms būdingos kelios pirminės feroikų savybės: feromagnetinis, feroelektrinis ar feroelastinis reiškiniai. Pastaraisiais metais išaugo susidomėjimas tokio tipo medžiagomis, dėl jų unikalių savybių. Viena iš labiausiai tyrinėjamų savybių – magnetinio reiškinio valdymas elektriniu lauku ir atvirkščiai. Šie parametrai suteikia galimybę sukurti naujus elektronikos komponentus pvz., magnetinė operatyvioji atmintis, kai informacija įrašoma orientuojant atomų spinus ir nuskaitoma įtampos pagalba. Vienas iš multiferoikų – švino feritas ($Pb_2Fe_2O_5$). Tai mažai ištyrinėta medžiaga ypač turint omeny plonasluoksnes dangas. [1-3]

Multiferoikai formuojami įvairiais metodais – zolio-gelio metodu, cheminiu garų nusodinimu, cheminėmis tirpalų reakcijos, hidroterminis auginimas, reaktyvusis magnetroninis nusodinimas ir t.t. Priklausomai nuo formuojamos medžiagos tipo parenkamas atitinkamas metodas, plonasluoksnės dangos visada pasižymėjo įdomiomis savybėmis, o vienas iš geriausių tokių dangų sintezės metodų yra reaktyvusis magnetroninis nusodinimas. Medžiagos dangų savybės priklauso nuo daugybės faktorių – sintezės temperatūros, padėklo savybių, parinktos pasluoksnio medžiagos ir t.t. Tai sudėtingas sintezės procesas, bet dėl savo valdymo galimybių galima nusodinti labai kokybiškas dangas. Pagrindinė problema sintezuojant dangas susidarančias iš švino, tai sintezės temperatūra. Kristalinėms struktūroms reikalinga aukšta temperatūra, ką galima pasiekti *in situ* būdu, bet švinas pasižymi žema lydymosi temperatūra, todėl reikia labai tikslaus sintezės valdymo norint suderinti kristalo auginimo sąlygas bei švino nugaravimo (desorbcijos) procesus ant padėklo. [4]

Darbo tikslas – suformuoti feroelektrinę švino ferito dangą, ištirti paviršiaus morfologiją, dielektrines savybes bei medžiagos struktūrą. Darbo tikslui įgyvendinti buvo iškelti šie uždaviniai:

1. Apskaičiuoti švino ferito stechiometriją, naudojantis švino ir geležies oksidų dulkėjimo greičių priklausomybe nuo magnetronų išlydžio srovės.
2. Suformuoti švino ferito dangas reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu, parenkant tinkamą sintezės temperatūrų intervalą.
3. Ištirti gautų dangų feroelektrines, dielektrines savybes, išanalizuoti Rentgeno spindulių difrakcijos, atominių jėgų mikroskopo rezultatus.

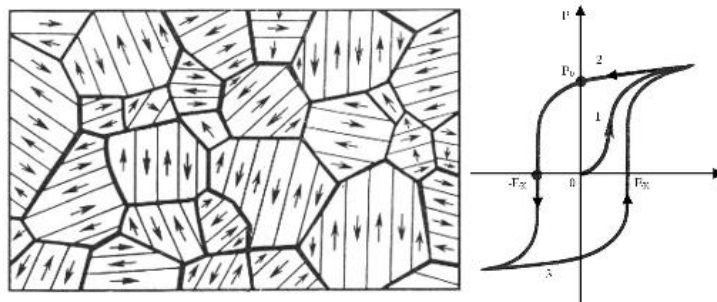
2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1 Multiferoikai

Multiferoikai – tai medžiagos vienu metu pasižyminčios feroelektrinėmis bei magnetinėmis (feromagnetinėmis ar antiferomagnetinėmis) savybėmis, dar kartais ir feroelastiškumu. 1959 metais Landau ir Lifšyc'as išvystė teorinę galimybę, kad gali egzistuoti medžiagos, kurių magnetiškumas priklauso nuo išorinio elektrinio lauko ir atvirkščiai – medžiagos poliarizuotumas proporcingas magnetiniam laukui. Vėliau, minėtasis efektas buvo pastebėtas tiriant medžiagas ir pavadintas – magnetoelektriniu efektu. Kitas žingsnis buvo susintezuoti tokias medžiagas, kurios pasižymėtų feroelektrinėmis bei feromagnetinėmis savybėmis. Pirmą kartą tokių savybių medžiagos buvo paminėtos dar 1960 metais, bet nuo to laiko plačiau nebuvo tyrinėjamos iki 2001 metų, kol galiausiai dėl technologinių plonų sluoksnių dangų tyrimo metodų pažangos susidomėjimas multiferoikais atsinaujino. Prie multiferoikų tobulinimo prisidėjo ir labai stipriai išstobulinti plonasluoksnių dangų sintezės metodai – reaktyvusis magnetroninis dulkinimas, pulsuojančio lazerio nusodinimas, cheminių tirpalų nusodinimas dar kitaip zolio – gelio metodas, cheminis garų nusodinimas (angl. trump. CVD). Tai leidžia ne tik giliau ištirti esamas medžiagas, bet ir sintezuoti plataus parametų spektro dangas, kuriuos gali būti naudojamos pvz., feroelektrinėse atmintyse (taip pat labai perspektyvi sritis informacinėse technologijose). Prie proveržio multiferoikų tyrime prisidėjo ne tik išstobulintos technologijos, bet ir naujos teorinės žinios apie medžiagas. Magnetizmo indukuotas feroelektrinis reiškiny, kuris pasireiškia dėl spinų suardymo, dėl to atsiranda spiralinis antiferomagnetinis išsidėstymas, kuris indukuoja feroelektriškumą. Taip pat, platesnis prieinamumas prie galingų modeliavimo sistemų pvz., lokali tankio aproksimacija (LDA), lokalių spinų-tankio aproksimacija ir t.t. Viena pagrindinių multiferoikų taikymo sričių – galimybė magnetinį lauką valdyti elektriniu lauku ir atvirkščiai. Tai labai naudinga naujausiose technologijose, kai įvairių sudedamųjų elementų matmenys mažėja, taip sujungus elektrines bei magnetines savybes turinčius elementus bus padidintas prietaisų efektyvumas sumažinant fizinius parametrus. Tyrinėjant multiferoikus iškyla nemažai klausimų. Kokios sąlygos reikalingos, kad būtų galima sujungti į vieną sistemą abu feroelektrinį ir feromagnetinį parametrus, nes įprastai standartinėse sistemose šie du parametrai vienas kitą panaikina. Taigi, kalbant apie mikroskopines feroelektrinių ir feromagnetinių sistemų egzistavimą, verta paminėti, kad feromagnetinis reiškiny gerai ištyrinėtas, tai sąveika tarp daugiausiai lokalizuotų magnetinių momentų, ko nebūtų galima pasakyti apie feroelektriškumą. Egzistuoja įvairių feroelektrinio reiškiny mechanizmų, priklausomai nuo feroelektrikų, todėl pagrindinis iššūkis nagrinėjant multiferoikus, suprasti feroelektrinį mechanizmą ir jo sąveiką su feromagnetine sistema. [5-9]

2.2 Feroelektrinis reiškinys

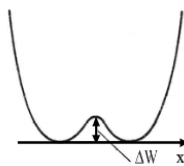
Viena iš aktyviojo dielektriko charakteristikų yra priklausomumas nuo išorinio elektrinio lauko. Veikiant medžiagą elektriniu lauku vyksta mikroskopinių kristalo sričių, turinčių dipolinį momentą, orientavimasis elektrinio lauko kryptimi. Pašalinus minėtąjį lauką, poliarizuotumas neišnyksta, tik jo vertė sumažėja, o tokios medžiagos, kurioms būdingas liktinis poliarizuotumas vadinamos – feroelektrikais. Liktinio poliarizuotumo dydžio vertės bei krypties priklausomybė nuo išorinio lauko vadinama feroelektriniu reiškiniu. Veikiant medžiaga elektriniu lauku domenai pradeda orientotis to lauko kryptimi (žr. 2.2.1 pav.). Didinant išorinio elektrinio lauko stiprį vis daugiau domenų orientuojasi jo kryptimi, kol pasiekiami riba, kai visi domenai orientuoti išorinio elektrinio lauko kryptimi ir didinant jo vertę poliarizuotumas nebesikeis. Pradėjus mažinti išorinio elektrinio lauko stiprį domenai dėl tarpusavio trinties ir orientacijos negrįžta į prieš tai buvusią orientaciją, todėl bendras kristalo poliarizuotumas mažėja kita kreive, kol nebelieka išorinio elektrinio lauko poveikio. Tada pastebimas liktinis poliarizuotumas, kurį norint panaikinti reikia veikti priešingu tam tikros vertės elektriniu lauku, kuris vadinamas – koerciniu lauku. Toliau didinant išorinį elektrinį lauką pastebimas toks pat domenų orientavimasis kita kryptimi. Toks poliarizuotumo priklausomumas nuo išorinio elektrinio lauko vadinamas dielektrine histereze, jos plotas lygus darbiui, kurį reikia atlikti norint pakeisti feroelektriko poliarizacijos kryptį.[10]



2.2.1 pav. Feroelektriniai domenai (kairėje) ir feroelektrinė histerezės kilpa (dešinėje) [10]

Labiausiai ištyrinėti feroelektrikai – perovskito tipo struktūros. Aukštose temperatūrose joms būdingos kubinės kristalinės gardelės. Tokia gardelė sudaryta iš deguonies oktaedro (gardelės kampai) ir jame esančio katijono (gardelės centras), kadangi gardelė simetrinės formos, nepasireiškia feroelektrinis reiškinys. Gardelės simetrija keičiasi į mažiau simetrišką struktūrą nukritus žemiau Kiuri temperatūros. Dėl gardelės struktūrinių pokyčių pvz., ji pasidaro stačiakampio formos, atsiranda katijono esančio viduryje poslinkis, kuris lemia spontaninę poliarizaciją.

Feroelektrinio reiškinių kilmė gali būti paaiškinta keliais mechanizmais. Vienas iš jų teigia, kad metalo jonas, esantis gardelės viduryje, pasislinko iš savo padėties dėl stiprių kovalentinių ryšių su deguonies atomais, apie tai plačiau aptarta 2.3 skyriuje. Kitas feroelektrinių reiškinių aiškinantis mechanizmas paremtas katijono pavienių elektronų porų egzistavimu, dėl to pažeidžiama gardelės inversijos simetrija. Apie bismutą ir šviną kaip katijonus su pavienėmis elektronų poromis bus aptarta irgi 2.3 skyriuje. Taip pat, feroelektrinis reiškinys pasireiškia geometriškai nestabiliose struktūrose, dar kitaip geometrinis feroelektrinis reiškinys, pastebimas pvz., YMnO_3 . Taigi, katijonas esantis gardelės viduryje, gali užimti dvi energetiškai stabilias padėtis, kurias skiria potencialinis barjeras. Ši potencialinė funkcija dar kitaip vadinama potencialiniu barjeru.



2.2.2 pav. Potencialinis reljefas [10]

Potencialinis barjeras pasireiškia tam tikrame temperatūros intervale iki temperatūros ribos, kuri vadinama Kiuri tašku, dar kitaip feroelektrinis reiškinys pasireiškia temperatūroje žemesnėje už Kiuri tašką. Taigi, Kiuri temperatūros riboje vyksta fazinis virsmas, dėl kurio pasikeičia medžiagos savybės, yra du galimi faziniai virsmai:

Pirmos rūšies fazinis virsmas, tai potencialinio reljefo funkcijos pasikeitimas, kai kintant temperatūrai kristalo jonų vibracijos energijų suminis rezonansas kritinio parėjimo taške pereina į kitą kristalografinę struktūrą. Dėl struktūros pokyčių gali pasikeisti potencialinį reljefą aprašanti funkcija, kurioje nebelieka potencialinio barjero.

Antros rūšies fazinis virsmas vyksta kai jonų vibracinė-kinetinė energija viršija potencialinį barjerą, t.y. jų vidutinė energija didesnė už energiją reikalingą įveikti potencialinį barjerą. Taip jonai gali judėti laisvai tarp stabilių energetinių pozicijų, ši mechanizmas dar kitaip vadinamas tvarka-netvarka faziniu perėjimu. [10, 11]

2.3 Multiferioikai – feroelektrinių ir magnetinių savybių pasireiškimo mechanizmai

Vienas iš būdų paaiškinti multiferioikus tai priimant magnetinę ir feroelektrinę sistemas kaip atskiras posistemes. Tokios sistemos dažniausiai būna necentrosimetrinės, dėl ko medžiaga pasižymi

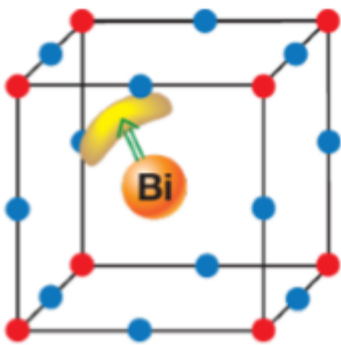
dielektrinėmis savybėmis bei feroelektriškumu. Tokiose sistemose, kažkurioje vietoje, susitelkę magnetiniai jonai pvz., BO_3 grupės (medžiaga $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$). Taip pat, toks mechanizmas būdingas ir kitiems multiferoikam – $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$, žinoma yra ir kitokių medžiagų, veikiančių tokiu principu, bet šis mechanizmas nepasižymi stipria feroelektrine ir feromagnetine sąveika. [5]

Vienos populiariausių ir daug žadančių medžiagų struktūrų yra perovskitai, kuriuose dažnai viena iš sudedamųjų dalių būna magnetinės medžiagos, tuo pat metu ta pati medžiaga pasižymi feroelektriškumu. Goodenough ir Longo et. al sudarė sąrašą [12], kuriame surašyti dauguma žinomų magnetinių perovskitų, toks pat sąrašas užpildytas Landolt-Bornstein et. al [13], kuriame surašyti dauguma feroelektrinių perovskitų. Palyginus šiuos du sąrašus praktiškai neaptinkama vienu medžiagų. Tai dar kartą patvirtina, kad feroelektriškumas ir magnetizmas vienas kitą anuliuoja. Perovskituose feroelektriškumą lemia tranzitinio metalo jonas, kurio konfigūracija – d^0 . Visi žinomi feroelektrikai perovskitai turi tranzitinį metalo (trump. TM) joną su tuščiomis d orbitalėmis pvz., Ti^{4+} , W^{6+} ir t.t. Vis dėlto jei atsirastų d elektronų d orbitalėje, tokia sistema taptų magnetinė, bet negalėtų būti feroelektrinė [1]. Taigi, kad medžiaga būtų feroelektrikas reikalingas tuščias d lygmuo. TM jonai dėl savo ne centriškos padėties gardelėje, daro pagrindinę įtaką feroelektriniui reiškiniui, o anksčiau minėtas būtinas tuščias TM jonų d lygmuo reikalingas, tam kad TM jonas sudarytų stiprius kovalentinius ryšius su gardelėje esančiais deguonies atomais, taip užimdamas energetiškai palankiausią būseną. Taigi, aišku, kad vienoje sistemoje, kur feroelektriškumą nulemia TM jonas, negali būti ir feroelektriko ir magnetiko. Tokiu atveju norint susintezuoti multiferoiką, reikia naudoti mišrias sistemas, kurias sudarytų magnetiniai jonai ir TM jonai su d^0 konfigūracijomis, dėl ko gautas multiferoikas pasižymėtų šiek tiek chaotiškomis savybėmis [14]. Tokiems perovskitams būdinga struktūra: $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ (pvz., $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$). Žinoma, tokia sistema nepasižymi labai stipria magnetinių ir feroelektrinių savybių tarpusavio sąveika, bet tai vis tiek naudingas atradimas, norint nuodugniau ištirti multiferoikus.[5, 15]

- Bismuto ir švino perovskitai:

Kaip jau buvo minėta anksčiau – perovskituose feroelektrikai ir magnetikai vienas kitą eliminuoja. Pastaruoju metu labai plačiai tyrinėjamas BiFeO_3 (trump. BFO) perovskitas, kuris pasižymi geromis feroelektrinėmis bei magnetinėmis savybėmis. Tai turėtų prieštarauti ankstesniam aiškinimui dėl d^0 lygmens reikalavimo, bet BFO multiferoiko veikimo mechanizmą galima paaiškinti kitaip, neprieštaraujant d^0 lygmens reikalavimui. Tokio tipo sistemose feroelektrinį reiškinį lemia ne TM jono ne centrinė vieta gardelėje, bet A jonas. Šiuo atveju tai bismuto jonas Bi^{3+} , taip pat gali būti ir švino jonas Pb^{2+} . Šie jonai pasižymi tuo, kad turi du valentinius nesuporuotus elektronus (dar vadinama vienišos

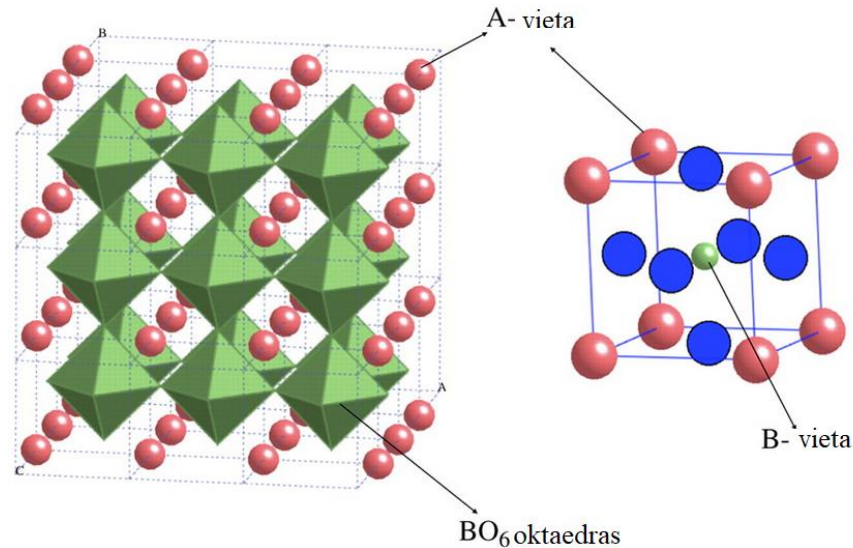
poros), kuriems būdinga dalyvauti cheminiuose ryšiuose (sp^2 ar sp^3 būsenos), bet šiose sistemose pastarieji elektronai nedalyvauja, o pažeidžia inversijos simetriją. Šie A tipo jonai (pagal ABO_3 perovskito formulę), kurie yra kristalinės gardelės centre, dėl minėtųjų pavienių elektronų porų katijonai sudaro stiprius kovalentinius ryšius su anijonais (deguonies jonais), taip pasilenka tranzitinis metalo jonas iš O_6 oktaedro gardelės centro link vieno (arba 3) deguonies jonų, taip susilpninant ryšį su likusiais deguonies jonais (žr. 2.3.1 pav.). Gardelėje atsiranda dipolinis momentas, o tai turi įtakos feroelektrinių savybių pasireiškimui. Taigi, kaip buvo minėta anksčiau, feroelektrinėms savybėms pasireikšti reikalingas tranzitinio metalo jonas su d_0 orbitale, o magnetinėms savybėms reikalingas jonas su dalinai užpildytu d arba f orbitalėmis, todėl tas pats jonas, negali pasižymėti bendromis savybėmis. Perovskituose A jonas lemia feroelektrines savybes, o B jonas magnetines, todėl vienoje sistemoje gali egzistuoti ir feroelektrinis ir magnetinis reiškiniai, dar kitaip – medžiaga yra multiferoikas. Bet tai dar negarantuoja stiprios tarpusavio sąveikos tarp feroelektrinių ir magnetinių reiškinų, nes šias savybes nulemia skirtingų tipų jonai.[5, 16, 17]



2.3.1 pav. Bismuto ferito gardelė su kovalentinių elektronų pora [18]

Perovskito gardelių nestabilumas dažnai apibūdinamas tolerancijos faktoriumi $t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)$, kur r_A , r_B ir r_O atitinkamai yra A-vietos jono, B-vietos jono bei deguonies jono skersmenys. Įprastai feroelektrinių medžiagų tolerancijos koeficientas $t > 1$, tai reiškia, kad B jono vieta yra per maža idealiai kubinei struktūrai. Dėl kovalentinių ryšių su deguonimi, B jonas pasilenka iš centro padėties, taip darant įtaką feroelektrinės poliarizacijos atsiradimui. Anksčiau minėtas pavienių elektronų porų mechanizmas pasižymi $t < 1$ koeficientu, dėl to iš centrinės padėties pasilenka A jonas. Kai medžiagoje nėra švino ar bismuto jonų, o tolerancijos koeficientas $t < 1$, vyksta ne A jono vietos pasislinkimas iš centrinės padėties, bet BO_6 oktaedro išsikreipimas. Magnetinių perovskitų tolerancijos koeficientai dažniausiai būna mažesni už 1 ir pasižymi BO_6 išsikreipimu, nes jonai su d orbitalės elektronas yra didesni už d^0 jonus, o tai reiškia, kad medžiaga nepasižymi feroelektrinėmis savybėmis.

Perovskitinės struktūros priskiriamos prie sudėtingųjų keraminių struktūrų, kurios iki šios dienos yra dar ne pilnai ištyrinėtos. Net apie 90% multiferoinių medžiagų turi perovskitines struktūras. Ideali kubinė Pm-3m perovskito struktūra parodyta 2.3.2 pav., katijonų pasiskirstymas oktaedro vietose yra atsitiktinis, bet struktūra vis tiek apibūdinama kaip Pm-3m, taip pat, katijonai yra pasiskirstę atitinkamai, todėl gardelės parametrai dvigubinasi, dėl ko ji priskiriama prie Fm-3m erdvinės grupės. Kaip matysime vėliau $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ perovskito struktūros išsidėsčiusios medžiagoje sudaro sudėtingas kristalografines šlities plokštumas.



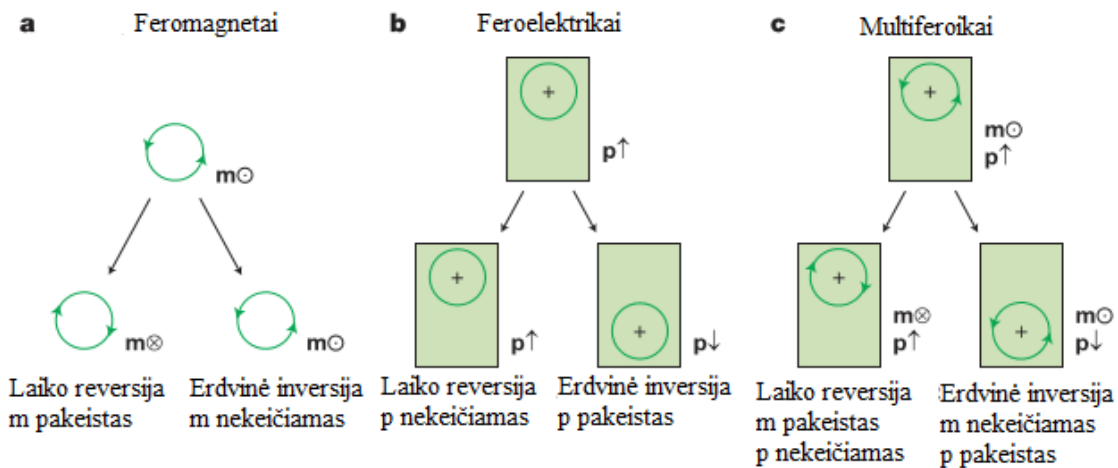
2.3.2 pav. ABO_3 perovskito struktūra [19]

- Heksagoniniai manganitai:

Dar viena medžiagų klasė, kuri kaip ir bismuto ar švino perovskitai su vienišomis poromis prieštarauja d^0 lygmens reikalavimui. Heksagoniniai manganitai žyminiai RMnO_3 ($R = Y$ arba retieji žemės elementai). Kad ir panaši formulė į perovskitų ABO_3 reikėtų nemišyti, nes jų kristalinė gardelė ir elektroninė konfigūracija visai kitokia, pvz., YMnO_3 gardelėje mangano jono Mn^{3+} padėtis nėra deguonies oktaedre, kaip perovskituose, bet O_5 trigoninių biprizmių centre. Šio tipo medžiagose feroelektrinį reiškinį lemia ne deguonies trigoninių biprizmių centro atžvilgiu keičiantis padėti mangano jonas, bet Y-O poros. Medžiagoje vykstant MnO_5 struktūrų susispaudimui esant aukštomis temperatūroms (iki 1000 K), formuojasi Y-O porų dipoliniai momentai, kurie ir lemia feroelektrinį reiškinį. Heksagoniniai manganitai pasižymi nestipria feroelektriko ir magnetiko tarpusavio sąveika, nors tokia sąveika pakankama stebėti tam tikriems efektams. [5, 20]

- Feroelektrinis reiškiny dėl magnetinio išsidėstymo:

Anksčiau paminėti feroelektrinio ir magnetinių reiškinių sąveikos mechanizmai šiek tiek nuviliantys, nes feroelektrinių ir magnetinių savybių kilmė nėra ta pati, dėl to jų sąveika nėra stipri. Taigi, kad būtų galima išvengti pastarosios problemos buvo išvystyta magnetoelektrinio reiškinio teorija – tai reiškinys, kai dėl išorinio magnetinio lauko medžiagoje sukuriama elektrinė poliarizacija. Šį reiškinį būtų galima pritaikyti ir taip – dėl magnetinės orientacijos medžiagoje sukuriama elektrinė poliarizacija ir atvirkščiai, dėl vidinio elektrinio lauko sukuriamas magnetinis išsidėstymas. Šį efektą galima pasiekti įvertinus gardelės simetriją, nes vienas kito feroelektrinio ir magnetinio reiškinių panaikinimą nulemia ne tik d_0 orbitalės taisyklė, bet ir simetrijos apribojimai. Feroelektriniui reiškiniui reikalinga pažeista erdvinė simetrija ir nekintanti laiko atvirkštinė simetrija, kurioje elektrinė poliarizacija ir elektrinis laukas pakeičia savo ženklus dėl visų erdviųjų koordinačių inversijos, bet gali likti nepakitę vykstant laiko atvirkštinei simetrijai $t \rightarrow -t$. Visai kitaip su magnetiniu reiškiniu, jam reikalinga pažeista atvirkštinė laiko simetrija, dėl kurios įmagnetinimas ir magnetinis laukas keičia savo ženklus vykstant atvirkštinei laiko simetrijai ir gali išlikti nepakitę kai pasireiškia erdvinė inversija (žr. 2.3.3 pav.). Taigi, multiferoikinėje sistemoje, kurioje pasižymi feroelektriškumas ir feromagnetiškumas, pastoviai turi būti pažeidžiama erdvinė-inversija ir atvirkštinė laiko simetrija. Multiferoikai, kurių veikimo mechanizmą paaiškina ši teorija pasižymi stipria feroelektrine ir magnetine tarpusavio sąveika.[21]

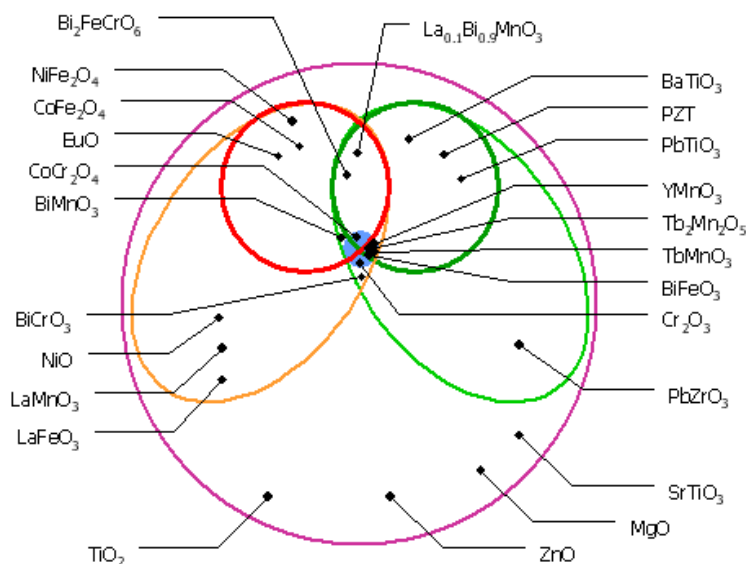


2.3.3 pav. Laiko reversijos ir erdvinės inversijos kitimas feromagnetikuose a), feroelektrikuose b), multiferoikuose c) [21]

Pastarasis reiškinys pastebėtas tokiose medžiagose kaip $Ni_3V_2O_8$. Tokioje medžiagoje feroelektrinis reiškinys pasižymi dėl magnetinės būsenos tam tikroje fazėje. Pastaraisiais metais išaugo labai didelis susidomėjimas tokio tipo medžiagomis, jų unikaliomis savybėmis. Tokios medžiagos kaip

TbMnO₃ gali keisti poliarizacijos kryptį taikant magnetinį lauką, panašūs efektai pastebimi ir jau anksčiau minėtoje BFO struktūroje. Tiksliai toks feroelektriko ir magnetiko sąveikos mikroskopinis mechanizmas nėra išaiškintas, bet prielaida tokia: dėl spiralinės magnetinės fazės inversijos simetrija pažeidžiama, dėl to galimas spiralės judėjimas į kairę arba į dešinę, kas gali lemti sistemos feroelektrinį reiškinį. [5]

Taigi, multiferoikus galima išskirti į dvi pagrindines kryptis: I – ojo tipo multiferoikams būdingos skirtingos feroelektrinio ir magnetinio reiškinų kilmės, kai II – ojo tipo multiferoikai pasižymi labai stipria feroelektrine ir magnetine tarpusavio sąveika.



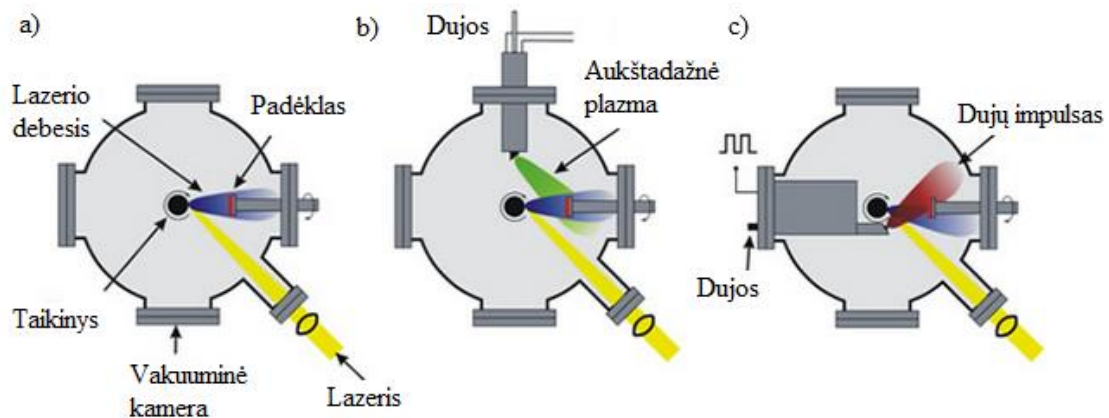
2.3.4 pav. Oksidų izoliatorių pasižyminčių elektrinėmis bei magnetinėmis savybėmis schema [21]

Apibendrinant multiferoikus galima aptarti izoliuojančių oksidų grafiką (žr. 2.3.4 pav.), kuriame suskirstyti vieni plačiausiai naudojamų medžiagų į skirtingas klases. Violetiniame apskritime surašyti visi izoliuojantys oksidai, kurie suskirstyti į mažesnes elipses. Žalioje elipsėje identifikuojamos elektriškai poliarizuojamos medžiagos, o oranžinėje elipsėje – magnetiškai. Abiejose elipsėse yra po apskritimą – žalią ir raudoną. Žaliame apskritime pažymėti feroelektrikai, o oranžiniame feromagnetikai. Apskritimų viduryje matomas mėlynas taškas, kuris parodo feromagnetinių bei feroelektrinių savybių persiklojimą – tai multiferoikai.[1, 5, 21, 22]

2.4 Sintezės būdai

2.4.1 Nusodinimas lazerine abliacija.

Tai metodas paremtas taikinio dulkinimu, jį veikiant pulsuojančio lazerio energija. Nusodinimas lazerine abliacija (PLD) tai viena iš universaliausių sluoksnių sintezės metodų. Lazeris, kurį charakterizuoja lazerio bangos ilgis bei srautas, sąveikauja su taikiniu (dulkinama medžiaga), kuris veikiamas didelės energijos pradeda garuoti, taip sudarydamas šviečiantį nuobliuotos medžiagos kamuolį. Išmuštos taikinio dalelės nusėda ant padėklo, taip formuojama danga. Yra keletas modifikacijų - PLD asistuojamas pulsuojančiu dujų padavimu ir PLD sustiprintas aukštadažne plazma, šios modifikacijos padidina metodo efektyvumą bei praplečia panaudojimo sritį. Norint nusodinti plonasluoksnes oksidines dangas reikia įvertinti daugybę faktorių turinčių įtakos dangos kokybei – epitaksiniam auginimui reikalinga parinkti tokį padėklą, kad sutaptų sintezuojamos medžiagos ir padėklo kristalinės gardelės orientacija, reikia atsižvelgti į cheminį suderinamumą, taip pat svarbu, panašus terminis plėtimosi koeficientas. [23, 24]



2.4.1.1 pav. Pulsuojančio lazerio dulkinimo kamera su modifikacijomis: a) originali sistema, b) PLD sustiprintas aukštadažne plazma, c) PLD su impulsiniu dujų padavimu [25]

PLD privalumai sintezuojant plonasluoksnes dangas:

- Galimybė pasirinkti lazerio bangos ilgį, taip galima parinkti tinkamas reikiamas sąlygas dulkiti atitinkamas medžiagas.
- Naudojamas aukštas vakuumas, nuo 10^{-5} Pa, tai garantuoja švarią dangos formavimo aplinką, išvengiama priemaišų.
- Lazeris nepriklauso nuo vakuuminės sistemos, t.y. kintant vakuumo vertei kameroje, lazerio energija nepakis, tai supaprastina nusodinimo proceso valdymą.

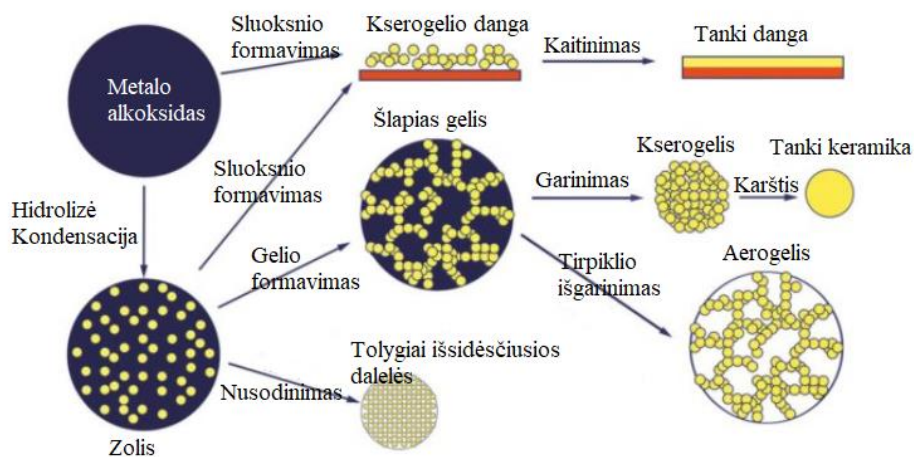
- Kadangi naudojamas pulsuojantis lazeris, galima parinkti tokius jo parametrus, kad būtų galima tiksliai sintezuoti norimą medžiagą – monosluoksnių lygmenyje.
- Sistemoje galima naudoti reaktyvias aplinkos dujas, taip sudarant norimus oksidus ar nitridus.

PLD trūkumai:

- Dėl didelio dulkinamos medžiagos debesio, kuris pasižymi didele kinetine energija, gali paveikti formuojamą dangą, taip inicijuojant nudulkinimą nuo padėklo.
- Dėl netolygaus energijos pasiskirstymo lazerio profilyje, netolygumas pasireiškia ir dulkinamos medžiagos debesyje, taip susidarant sąlygas netolygiam dangos augimui.
- Dulkinant kelis komponentus vienu metu, dėl galimo skirtingų medžiagų masių skirtumo, susidaro sąlygos netolygiam dangos augimui. [24, 26]

2.4.2 Zolio-gelio sintezės metodas.

Vienas iš populiariausių ir paprasčiausių medžiagos sintezės metodų. Šis metodas nereikalauja brangios įrangos ir nepasižymi sudėtingu valdymo procesu. Šis metodas naudojamas plačiai – nuo dangų formavimo iki miltelių, audinių sintezės. Dėl savo paprastos sintezės kontrolės, galima gauti švarias, reikiamo santykio medžiagas. Zolio-gelio sintezė pasižymi universalumu – galima nusodinti įvairių struktūrų dangas ant skirtingų formų bei sudėties paviršių, kai sintezės temperatūra nėra aukšta. [27, 28]



2.4.2.1 pav, Zolio-gelio sintezės metodo galimi būdai [29]

Zolio-gelio metodas paremtas dvejais žingsniais: pirmiausia suformuojamas zolis (koloidinė kietųjų dalelių suspensija skystyje), vėliau iš zolio gaunamas gelis (po koaguliacijos ir koalescencijos disperguotosios medžiagos molekulės sudaro trimatį tinklą). Yra kietųjų dalelių zolio-gelio bei polimerinis zolio-gelio sintezės būdai. Nagrinėjant keramikas aktualus kietųjų dalelių zolio-gelio

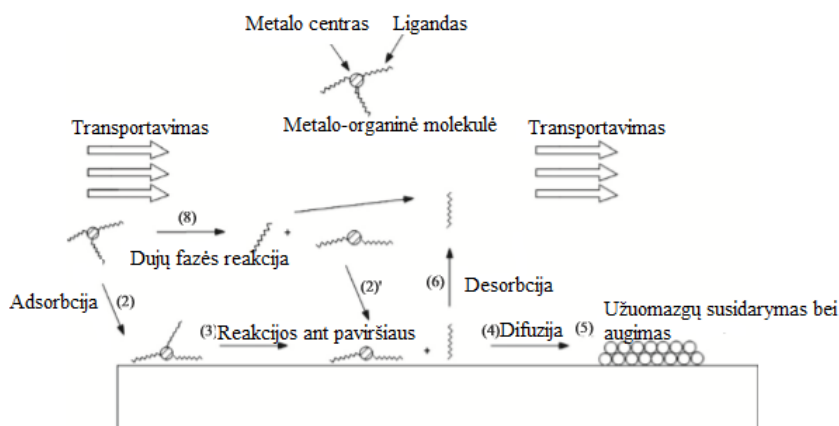
metodas. Pastaruoju sintezės būdu galima suformuoti miltelius, kurie vėliau supresuojami ir atkaitinami taip gaunant tankias keramines struktūras, taip šiuo būdu galima formuoti dangas, audinius. Keraminės dangos gaunamos zolio-gelio sintezėje naudojant metalo alkoksidas, taip gautą tirpalą galima lašinti ant padėklo, centrifūgos pagalba tolygiai paskirstyti visą tirpalą ant padėklo, arba tiesiog dangą galima sintezuoti purškiant alkoksidas ant padėklo. Taigi, šis metodas pasižymi šiais privalumais:

- Galima sintezuoti didelio ploto dangas.
- Gaunamos tolygios dangos.
- Suformuojamos tolygios dangos, net ant sudėtingų geometrinių formų paviršių.
- Didelis grynumas
- Mikrostruktūros valdymas pvz., porų dydis.
- Pigi technologija lyginant su cheminių garų nusodinimu (CVD), magnetroniniu dulkinimu. [30]

2.4.3 Cheminis garų nusodinimas

Vienas plačiausiai naudojamų dangų formavimo metodų. Šiuo metodu galima nusodinti įvairių matmenų bei formų struktūras, ko nepavyktų su fizikiniu garų nusodinimu. CVD turi daugybę įvairių modifikacijų, priklausomai nuo norimos sintezuoti medžiagos, šis sintezės būdas gali vykti „karštos“ arba „šaltos“ sienos reaktoriuje, įvairiuose slėgiuose siekiant nuo vakuumo iki slėgio didesnio nei atmosferinis, naudojamos įvairios dujos, pasiekiamos temperatūros nuo 200 °C iki 1600 °C. CVD veikimo principas pateikiamas žemiau esančiame paveikslėlyje (žr. pav. 2.4.3).

Pradinė medžiaga tiekama į kamerą, vyksta transportavimas. Patekusi į reaktorių medžiaga adsorbuojama (2), kur vyksta cheminės reakcijos (3), taip atsiskiriant ligandams (molekulė ar jonas kompleksiniame junginyje su centriniu jonu susijungęs koordinaciniu ryšiu), kurie desorbuoja nuo paviršiaus (6). Ligandai pašalinami iš reaktoriaus tuo pačiu srautu, kuriuom buvo įneštos pradinės medžiagos. Atsiskyrus ligandams nuo molekulės lieka metalo ar metalo oksido dalelės, kurios toliau difunduoja paviršiumi (4) sudarydamos užuomazgas, kur toliau pradeda vykti dangos augimas (5). Taip pat, prie tam tikrų sąlygų gali vykti dujų fazės reakcijos (8). Iš veikimo principo matyti, kad šis metodas reikalauja tam tikrų skaičiavimų, proceso valdymas sudėtingas, nes bet koks pokytis turi įtakos galutiniam produktui, kuris gali žymiai skirtis nuo norimos gauti struktūros.[6, 31-33]



2.4.3.1 pav. Cheminio garų nusodinimo metodo veikimo mechanizmas [6]

Kaip buvo minėta anksčiau egzistuoja daugybė CVD modifikacijų priklausomai nuo norimos gauti medžiagos savybių:

- Žemo slėgio CVD (LPCVD – low pressure chemical vapor deposition): Žemas slėgis, siekia apie 1 torr – 133.32 Pa. Mažesnis slėgis, didesnis dujų į padėklą difuzijos koeficientas, dėl to dažnai paviršiaus reakcijos tampa ribojamomis. Šios modifikacijos privalumai: gaunamos vientisos dangos, mažiau defektų.
- Plazma veikiamas CVD (PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition): Plazma skaido dujų molekules. Privalumai: didesnis reaktyvumas, galima naudoti žemesnes temperatūras bei slėgį. Elektronai plazmoje jonizuoja dujas, o palyginimui su fizikiniu dulkinimu, didesnis slėgis, todėl jonai netenka energijos dujose, taip sumažinamas nudulkinimo efektas.
- Lazeriu veikiamas CVD (LECVD – laser enhanced chemical vapor deposition): Dar kitaip vadinamas fotoasistuojantis CVD. Dėl lazerio vyksta du procesai, t.y. pirolitinis – lazeris sušildo padėklo paviršių taip paspartindamas reakcijas ir fotolitinis – dujos disocijuoja, taip paspartina reakcijas ant padėklo paviršiaus.
- Metalorganinis CVD (MOCVD – metalorganic chemical vapor deposition): į reaktorių įleidžiamos labai grynos dujos, kurios nusėda ant padėklo paviršiaus. Paviršiuje vyksta metalorganinių junginių reakcijos su hidridais, taip sudaromos sąlygos kristalų augimui – epitaksijai.[34]

2.4.4 Epitaksinis molekulinis nusodinimas

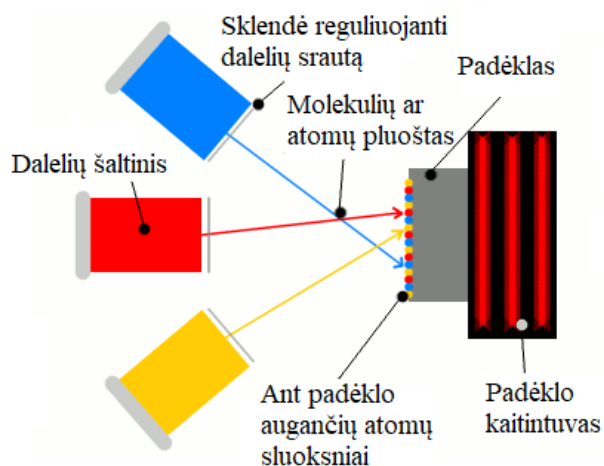
Tai retai naudojamas metodas, jo privalumai naudingi norint suformuoti naujų struktūrų multiferoikus. MBE veikimo principas paremtas ultra-aukštame vakuume įkaitintas padėklas veikiamas

molekulių ar atomų pluoštu. Reaktoriuje pasiekiamas labai mažas slėgis – iki 10 μPa . Pats padėklas įkaitinamas iki 500 – 600 $^{\circ}\text{C}$ temperatūros ir po to veikiamas iš atskirų šaltinių spinduliuojamais molekulėmis ar atomų srautais. Kiekvienas elementas turi po savo atskirą šaltinį. Dalelių srautas pasiekęs padėklą, kondensuojasi ir nusėda, taip formuojamas sistemingas ultra-plonas sluoksnis. Dėl to, galima sudaryti norimas struktūras atomas – po – atomo. Šis sintezės būdas puikiai tinka formuoti naujas multiferoikų struktūras, sodinant ant padėklo atskiras feroelektriškumu ir magnetizmu pasižyminčias molekules pvz., kambario temperatūroje multiferoiko savybėmis pasižyminti danga [35]. Taigi MBE privalumai:

- Sąlyginai žemos sintezės temperatūros (lyginant su populiariu CVD metodu).
- Labai tikslus legiravimo procesas.
- Kameroje nevyksta cheminės reakcijos, taip sumažinama parazitinių priemaišų koncentracija.
- Sumažinamas autodifuzijos procesas. [36]

Žinoma, šis metodas turi ir trūkumų:

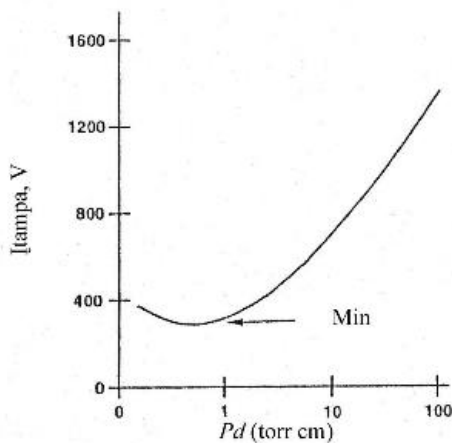
- Reikalingas ultra-žemas vakuumas.
- Dėl naudojamos labai tikslios įrangos bei sudėtingos vakuuminės sistemos, MBE įranga žymiai brangesnė už CVD sintezės metodo įrangą.
- Labai lėti nusodinimo procesai. Greičiai siekia gigametru eilę per minutę, kai pvz., CVD procese dangos auginamos 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ greičiu.
- MBE sintezės metodas dėl savo eksploatacinių savybių bei našumo tinkamas tik mokslinei veiklai.[36]



2.4.4.1 pav. Epitaksinio molekulinio nusodinimo veikimo schema [37]

2.4.5 Magnetroninis dulkinimas

Tai vienas iš fizikinio garų dulkinimo metodų, prieš tai aptarta molekulių pluošto epitaksija taip pat priskiriama fizikinio garų dulkinimui (trump. PVD). Magnetroninis dulkinimas plazminis dengimo procesas, kai dėl bombarduojančių jonų iš taikinio (arba katodo) išmušamos medžiagos dalelės. Įgreitintos elektriniame lauke išmuštos dalelės nusėda ant padėklo. Kameroje sudaromas aukštas vakuumas, po to įleidžiamos inertinės dujos (pvz., argonas), kurios veikiamos aukšta įtampa, kol susidaro žerintysis išlydis. Išlydžio metu, inertinių dujų jonai bombarduoja taikinį, susidaro plazma. Bet norint pasiekti dujų išlydį, reikalingos tam tikros įtampos tarp elektrodų ir slėgio kameroje sąlygos, kurias apibūdina Pašeno kreivė (žr. pav. 2.4.5.1). Iš pateikto paveikslėlio matoma, kad kreivė iš pradžių mažėja, didėjant slėgiui, t.y. dėl per mažai dujų (mažas slėgis) reikalinga didesnė įtampa, norint pradėti išlydį. Didinant slėgį, kameroje atsiranda daugiau dalelių, kurios gali būti jonizuotos, taip reikiama įtampa mažėja, kol pasiekia mažiausią tašką – tai pramušimo įtampa. Toliau didėjant slėgiui, kameroje daugėja dujų, todėl reikia daugiau energijos norint jas jonizuoti, dėl to matomas spartus kreivės didėjimas. Kiekviena medžiaga pasižymi skirtingomis Pašeno kreivėmis, kurios reikalingos norint suvaldyti sudėtingą dulkinimo procesą. [4]

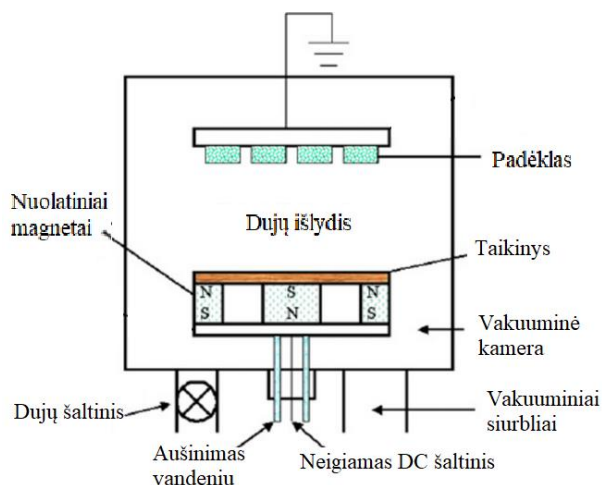


2.4.5.1 pav. Pašeno kreivė (1 torr = 133 Pa) [4]

Magnetroninis dulkinimas dažnai naudojamas formuojant įvairias oksidines dangas, tam naudojamos reaktyviosios dujos. Jos pakeičia visiškai inertines dujas, arba sudaro su jomis mišinį. Taigi, vykstant medžiagų išmušimui iš taikinio, jos reaguoja su reaktyviosiomis dujomis (deguonies, azotas ir pan.) ir taip ant padėklo susidaro oksido ar nitrido plonasluoksnės dangos.

Magnetroninis dulkinimas skiriasi nuo įprastinių dulkinimo sistemų tuom, kad prie katodo naudojamas magnetinis laukas, kuris pakeičia elektronų trajektoriją, ją pailgindamas, taip padidėja

tikimybė jonizuoti dujas. Taip pat, magnetinis laukas padeda išlaikyti plazmą prieš taikinį, sutankina ir ją sutankinti. Yra įvairių magnetronų modifikacijų priklausomai nuo jų išdėstymo, formos ir sukurto magnetinio lauko (subalansuoti ir nesubalansuoti magnetronai).



2.4.5.2 pav. Magnetroninio dulkinimo sistema [38]

Nesubalansuotas magnetronų dulkinimas. Magnetrone naudojami papildomi magnetai, kurie sutelkia tankesnę plazmą prie taikinio, taip suformuojant tankesnes dangas. Naudojant šią konfigūraciją, dėl didesnio energijos poreikio, išskiriama didesnė temperatūra, todėl proceso valdymas pasidaro sudėtingesnis.

Uždaro magnetinio lauko magnetronų dulkinimas. Plazma labiau izoliuojama, mažesnis atstumas iki padėklo, kaip ir mažesni medžiagos praradimai (nusėdimas ant kameros sienų). Šios konfigūracijos rezultatas – nusodinta tanki struktūra, reaktoriaus kamera lieka švaresnė.

Dvigubi magnetronai. Ši konfigūracija naudojama, kai norima nusodinti nelaidžias dangas. Tarp dulkinamų katodų naudojama kintama srovė (anksčiau minėtose sistemose naudojama nuolatinė srovė). Taip pat, gaunamos tolygesnės dangos lyginant su anksčiau paminėtomis konfigūracijomis. Ši sistema pasižymi didele jonų srove į padėklą, o tai lemia labai tankių struktūrų formavimą. [4, 10, 39, 40]

Magnetroninio dulkinimo privalumai:

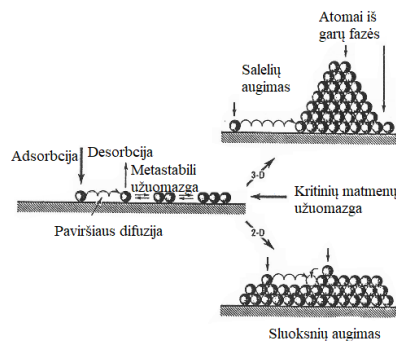
- Vandeniu aušinamas taikinys padeda išvengti perteklinės temperatūros generavimo.
- Galima dulkinoti tiek metalines tiek nelaidžias medžiagas (tam naudojama aukšto dažnio magnetroninis nusodinimas).
- Šiuo metodu galima formuoti plonasluoksnes oksidų dangas.
- Suformuojamos labai tolygios, švelnios bei tankios dangos.

Taip pat, magnetronų sistemos turi ir trūkumų:

- Sudėtingas sintezės proceso valdymas.
- Galimas bandinio pažeidimas dėl bombarduojančių jonų.
- Kai kurių medžiagų nusodinimo greitis labai mažas (pvz., aliuminio).
- Brangi įranga.[39, 40]

2.5 Plonasluoksnių dangų formavimas

Formuojant plonasluoksnes dangas gali pasireikšti keli auginimo mechanizmai. Formuojamų medžiagų savybės priklauso nuo atlekiančių atomų srauto charakteristikų ir kondensacijos sąlygų. Kadangi plonasluoksnių dangų sudarymas paremtas dulkančių atomų kondensacija ant padėklo, tai svarbu įvertinti tokio proceso parametrus: temperatūrą, cheminę sudėtį, struktūrą, kristalografinę orientaciją, paviršinių defektų koncentraciją bei paviršiaus švarumą. Taip pat, reikia įvertinti atlekiančių atomų charakteristikas, kurios priklauso nuo tos medžiagos pavertimo į garų fazę tipo. Naudojant skirtingus garinimo (dulkinimo) metodus, būtina įvertinti atlekiančios medžiagos srauto tankį, pasiskirstymą pagal energijas, pasiskirstymą pagal atomų tipą erdvėje bei pasiskirstymą pagal energijas ir dalelių trajektoriją. Šiame darbe aktualus plonasluoksnių oksido dangų susidarymas, kuris vyksta ant padėklo – tai reaktyvus procesas. Reaktyviosios dujos, tai dar viena dedamoji turinti įtakos dangos formavimo procesui. Dangų sudarymo procesą galima paaiškinti kaip termodinaminį metodą. Dangos formavimasis vyksta, kai padėklas (paviršius) yra metastabilioje būsenoje, dėl to sistema gali atsirasti naujos fazės užuomazgų, taip sistema gali pereiti į stabilią būseną. Priklausomai nuo anksčiau minėtų dulkinimo sąlygų dulkinami atomai ant padėklo paviršiaus gali adsorbuotis arba gali būti atspindėtas. Realiame paviršiuje, kuriame egzistuoja defektai, adsorbuotas atomas migruoja paviršiumi, kol pasiekia defektą, tada suformuojamas užuomazgos centras. [4, 41]



2.5.1 pav. Dangų susidarymas salelėmis ir sluoksnis po sluoksnio [4]

Išskiriami trys pagrindiniai plonasluoksnių dangų susidarymo mechanizmai (žr. 2.5.1 pav.): Volmer-Weber, Frank-van der Merwe ir trečiasis Stranski-Krastanov mechanizmas. Šie mechanizmai gali pasireikšti priklausomai nuo energijos tankių pasiskirstymo. Priimkime, kad γ_{12} yra užuomazgos ir garų fazės skiriamą paviršiaus energijos tankis, γ_{13} – užuomazgos ir padėklo skiriamą paviršiaus energijos tankis, o γ_{23} – garų fazės ir padėklo paviršiaus energijos tankis. Taigi, jei išpildoma tokia sąlyga $\gamma_{12} > \gamma_{13} + \gamma_{23}$, tada pasireiškia Volmer-Weber sluoksnių augimo mechanizmas, dar kitaip vadinamas 3D saleliniu augimu. Franko-van der Merwe mechanizmas pasireiškia, kai tenkinama tokia sąlyga $\gamma_{13} > \gamma_{12} + \gamma_{23}$. Tokiu atveju susidaro dvimatės užuomazgos ir dangos auga sluoksnis po sluoksnio. Trečiajam mechanizmui būdingas mišrus dangos susidarymas, tai apima abu prieš tai minėtus atvejus (salelinis ir sluoksnis po sluoksnio). Iš pradžių susidaro salelės, o vėliau pasireiškia sluoksnis po sluoksnio augimas. Tokio tipo mechanizmas veikai, kai sistemose adsorbuotų atomų desorbcijos greitis ir paviršiaus energija priklauso nuo adsorbuotų sluoksnių skaičiaus.

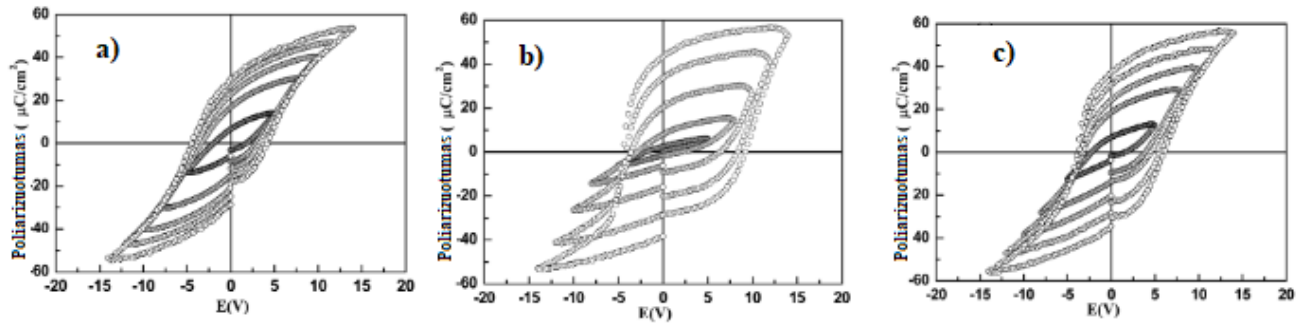
Plonasluoksnių dangų formavime labai didelės įtakos turi naudojama sintezės temperatūra, kuri lemia dangos mikrostruktūrą. Keičiant temperatūrą (ją didinant), keičiasi pvz., kristalitų dydis. Formuojant dangas *ex situ* būdu labai svarbus faktorius atkaitinimo temperatūra, nes atkaitinimo metu vyksta dangos rekristalizacija ir amorfinės struktūros galima gauti kristalinę, todėl labai svarbu parinkti tinkamą atkaitinimo temperatūrą, aplinką (oras, vakuumas ir pan.) ir laiką. Kitas sintezės būdas - *in situ*. Jo metu vyksta tiesioginis kristalo augimas, t.y. sintezuojant dangą, parenkama tokia temperatūra, kad formuotųsi ne amorfinės, bet kristalinės struktūros, kurių dydis taip pat priklauso nuo temperatūros vertės. [42]

Kitas svarbus faktorius dangų formavime yra padėklo įtaka. Nuo pasirinkto padėklo priklauso dangos kristalografinė fazė, kristalitų orientacija, grublėtumas, morfologinės savybės ir kiti parametrai. Norint gauti kokybiškas plonasluoksnes dangas padėklui keliami trys pagrindiniai reikalavimai:

1. Cheminis inertiškumas ir maža augančios dangos ir padėklo tarpusavio difuzija.
2. Terminio plėtimosi koeficientas. Svarbu, kad padėklo koeficientas būtų kiek įmanomai panašus į augančios medžiagos. Kitu atveju, dėl skirtingo plėtimosi koeficiento augančioje dangos gali atsirasti vidiniai įtempiai, kurie ją pažeis struktūriškai.
3. Kuo didesnis padėklo ir sluoksnio kristalografinio tarplokštuminio atstumo atitikimas.[10, 42]

Šie reikalavimai gali būti taikomi ne tik padėklui, bet ir pasluoksniui, t.y. plonas sluoksnis tarp padėklo ir auginamos dangos, kurio storis siekia iki keliasdešimt nanometrų.

Yu Jun et al. savo darbe tyrė skirtingų pasluoksnių įtaka švino cirkonato titanato legiruotu tantalu (PTZT) plonasluoksnėms dangoms. Buvo naudoti švino oksido ir titano oksido pasluoksniai. PTZT danga suformuota aukštadažnio magnetroninio nusodinimo metodu ganėtinai žemose temperatūrose. [43]



2.5.2 pav. PTZT nusodinto ant Pt pasluoksni (a), nusodinto ant PbO pasluoksni (b), nusodinto ant TiO_x pasluoksni (c), P-E histerezrių šeimos[43]

Geriausiomis feroelektrinėmis savybėmis pasireiškė PTZT danga su TiO_x pasluoksniu (žr. 2.5.2 pav.) tai galėtų būti dėl titano oksido daromos įtakos auginamos dangos kristalizacijos procesui, nes šiuo atveju susidaro stipriai orientuotos struktūros. Kol kas nėra iki galo išaiškinti struktūrų orientavimosi mechanizmai. Kai buvo naudojamas PbO pasluoksnis, nebuvo pastebėtas stiprus PTZT struktūrų (111) orientavimasis, kaip naudojant titano pasluoksni, taip pat pastebimos ir prastesnės feroelektrinės savybės bei asimetrinė histerezės kilpa (žr. 2.5.2 pav.). Tai gali būti dėl švino oksido pasluoksnyje esančių įkalintų krūvių nešėjų generuojamo stipraus elektrinio lauko ploname nusodintos dangos sluoksnyje, kuriame pasireiškia mažesnis arba išvis nepastebimas feroelektrinis reiškinys. Taigi, nusodinamos dangos kokybei labai didelę reikšmę turi tinkamo pasluoksni parinkimas.[43]

2.6 Nuotėkio srovės kondensatoriuose

Feroelektrinės dangos, kurios naudojamos kaip kondensatorių sudedamoji dalis, pasireiškia vienu nepageidajamu parametru – tai nuotėkio srovės. Jos neišvengiamos, bet yra būdų kaip maksimaliai sumažinti šio proceso neigiamą įtaką. Nuotėkio srovės nepageidajamos kondensatoriuose, nes dėl jų kondensatorius ilgainiui išsikrauna, ypač turint omeny naujuosius FeRAM, kuriuose naudojami feroelektriniai elementai. Kaip buvo minėta anksčiau labai svarbus tinkamo pasluoksni parinkimas. Prie šių sąlygų reikėtų pridėti ir tinkamų elektrodų parinkimas, nes tai turi įtakos kondensatoriaus dielektriko (šiuo atveju feroelektrinės medžiagos) nuovargiui. Priklausomai nuo elektrodų, galimas liekamojo poliarizuotumo sumažėjimas, histerezės kilpos „suapvalėjimas“.

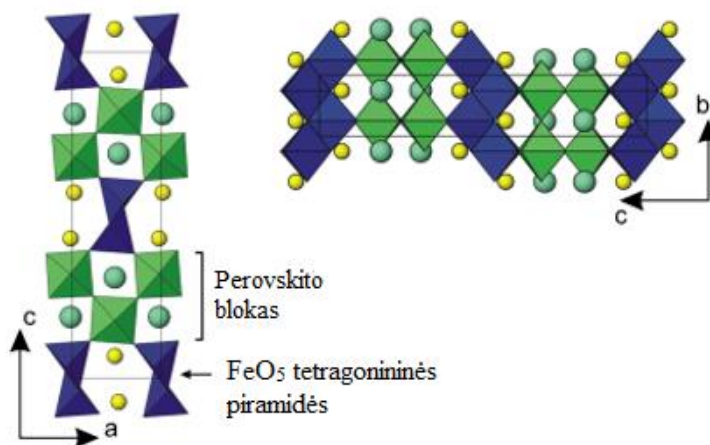
Žinoma yra keli nuotėkio srovės aiškinantys mechanizmai: Poole-Frenkel emisija, Fowler-Nordheim, Schottky emisija, erdvės krūvio apribota srovė, labai plonuose sluoksniuose gali pasireikšti ir tuneliavimo efektas. Įprastai nuotėkio srovės mechanizmas nustatomas išmatavus medžiagos voltamperinę charakteristiką. Koks nuotėkio srovės mechanizmas pasireikš tiriamojoje medžiagoje priklauso ne tik nuo pačios medžiagos, padėklo bei pasluoksniu, bet ir nuo temperatūros, dangos storio. [44, 45]

2.7 $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

2.2 skyriuje jau buvo aptartas $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, kaip multiferoiko veikimo mechanizmas. Labai aktualus klausimas šiandien yra ne tik koks multiferoikų veikimo mechanizmas, bet taip pat ir jų sintezė. Viena pagrindinių užduočių yra gauti medžiagą pasižyminčią multiferoiko savybėmis kambario temperatūroje. Šiomis dienomis labai plačiai tyrinėjamas BFO bei neseniai toks pats reiškiny pastebėtas LuFe_2O_4 struktūroje. Deja, bet BFO, kuris yra feroelektrikas bei feromagnetikas, pasižymi silpnu magnetiniu reiškiniu kambario temperatūroje, todėl tai gali riboti jo panaudojimo galimybes.

PFO struktūra pasižymi įdomiomis savybėmis ir tik neseniai ištobulėjusių technologijų dėka, galima nustatyti šios medžiagos struktūrą. Perovskitinėse ABO_3 struktūrose gardelės dalinasi bendrais kampais (deguonies jonai), kai centre yra tranzitinis metalo katijonas. Norint sumažinti bendra A ir B katijonų krūvių sumą mažiau už +6, oksidiniuose perovskituose, reikia struktūrose anijonų vakansijų, taip kompensuojamas krūvių netolygumas. Anijonų deficitas negali svyruoti nuo nežymaus $\text{ABO}_{3-\delta}$ iki didelių vakansijų koncentracijų, dar kitaip vadinamų „begaliniu sluoksniu“ ABO_2 struktūros, kur AO sluoksniai visiškai netenka deguonies atomų. Anijonų vakansijos įprastai grupuojasi išilgai tam tikros kristalografinės krypties. [46]

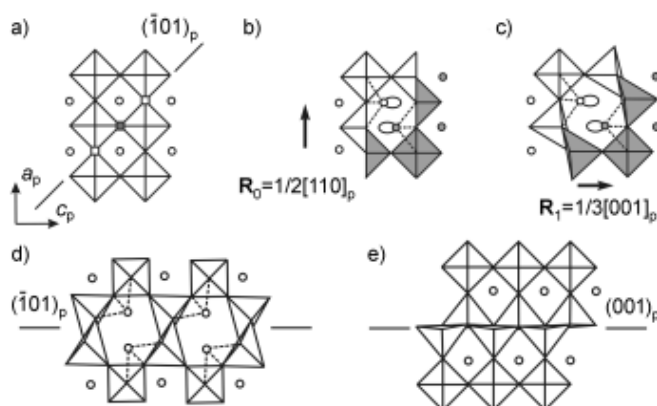
$\text{A}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ perovskitai. Anijonų deficitą turinčios struktūros, kurių A vietoje yra divalenciniai katijonai, tokie kaip kalcis ar stroncis. Tokius elementus turinčios gardelės pasižymi braunmilleritinėmis tipo struktūromis, kur A atomas yra dešimtbriaunėje daugiasienėje gardelėje, kur yra aštuonios trumpesnės ir dvi ilgesnės A-O briaunos. Bet struktūra kardinaliai pasikeičia, kai A vietos katijonas yra Pb^{2+} arba Bi^{3+} , kurie turi $6s^2$ elektronų porą pvz., $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ junginys turi tą pačią $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ stochiometriją kaip ir braunmilleritas, bet pasižymi kitokia struktūra. Ši struktūra gali būti apibūdinta kaip lygiagrečiai išsidėsčiusių pagal $(\bar{1}01)_p$ vektorių perovskitinių blokų seka, kuri kinta išilgai c ašies.



2.7.1 pav. Kristalinė Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe₂O₅ struktūra [47]

Kaip matyti 2.7.1 pav. perovskitinių blokų plotis – du FeO₆ oktaedrai, kurie pasistūmę vienas kito atžvilgiu per $1/2 (110)_p$ vektoriaus. Blokai sujungti FeO₅ tetragoninių piramidžių bendrais kraštais išilgai b ašies. Tarp dviejų grandinių susidaro šešių pusių tuneliai. Patys A katijonai yra perovskitinių blokų tarpuose ir šešių pusių tunelyje. Pastebima, kad šie katijonai tuneliuose pasižymi asimetrine koordinacija trijų trumpesnių A-O ir trijų ilgesnių A-O briaunų atžvilgiu. [46]

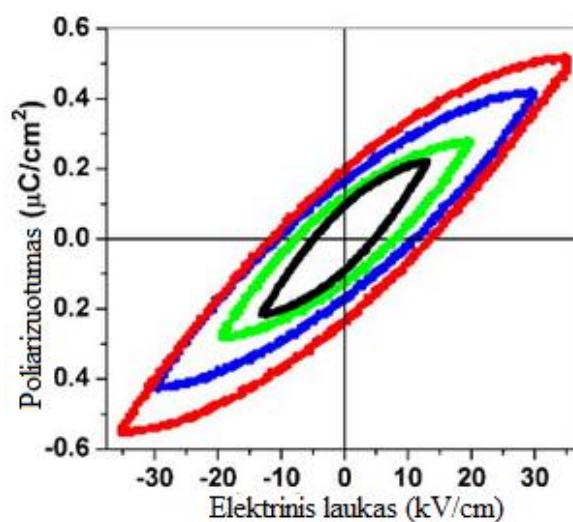
KŠ plokštumos susidaro esant deguonies vakansijoms išilgai $(\bar{1}01)_p$ plokštumos (žr. 2.7.2 pav. a)), dėl to vėliau susidaro FeO₅ kvadratinės piramidės ir šešių pusių kanalai (žr. 2.7.2 pav. b)). Plokštumą veikiant $R_1 = 1/3 (001)_p$ (pakeitimo vektorius) įvyksta švino Pb-Pb ryšių atskyrimas (žr. 2.7.2 pav. c)), taip susidaro mažo indekso struktūra $1/2 (110)_p (\bar{1}01)_p$ (žr. 2.7.2 pav. d)), kol galiausiai susiformuoja mažo indekso $1/2 (110)_p (001)_p$ KŠ plokštuma (žr. 2.7.2 pav. e)). [3]



2.7.2 pav. Kristalografinių šlities plokštumų sudarymas [3]

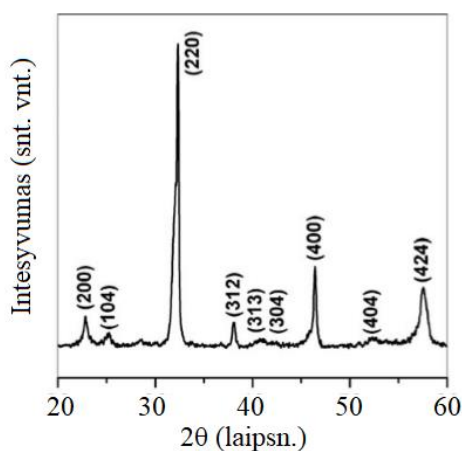
PFO pasižymintį feroelektriniu reiškiniu suformavo Min Wang, kuris savo darbe naudojo medžiagos formavimą iš polimero tirpalo metodu. Taip, iš švino acetato (Pb(CH₃COO)₂·3H₂O) ir

geležies acetilacetono tirpalų mišinio buvo suformuotos koloidinės dispersijos tirpalas. Organinis tirpalas ir vanduo nuo nuosėdų buvo atskirti centrifugos pagalba. Likusios nuosėdos buvo kalcianuojamos esant 450 °C temperatūrai 1,5 valandos, gauti milteliai supresuojami ir atkaitinami 800 °C temperatūroje. Taip buvo gauta PFO keramika. Atlikus feroelektrinius matavimus, buvo gauta P-E (poliarizuotumas nuo elektrinio lauko) histerezių šeima (žr. 2.7.3 pav.). Remiantis pateiktu grafiku nustatytas liekamasis poliarizuotumas, kurio dydis siekia $\sim 0,22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinio lauko reikšmė $\sim 12,65 \text{ kV}/\text{cm}$. Pastebimas greitas įsisotinimas, koercinio lauko reikšmė nedidelė, bet liekamasis poliarizuotumas nepasiekė didelių verčių. Tam galėjo turėti įtakos pasirinktas sintezės metodas, kai gauta supresuota keramika, bet ne plonasluoksnės dangos.[2]



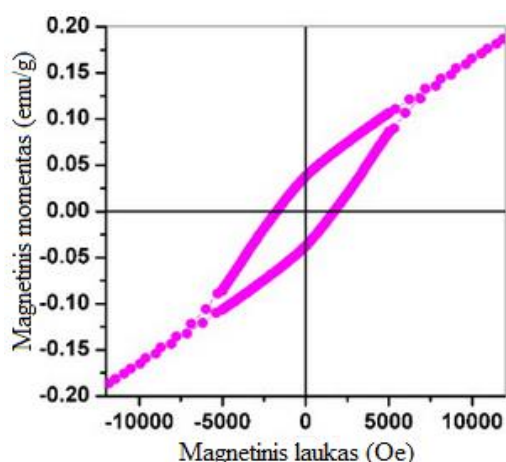
2.7.3 pav. PFO keramikos P-E histerezių šeima [2]

Tame pačiame darbe buvo tiriama ir PFO struktūra. Atlikta Rentgeno spindulių difrakcija (angl. trump. XRD). Pastebimi aukšti (200), (220), (312), (400) ir (424) pikai, atitinkamai ties 23° , 32° , 38° , 46° ir 52° (žr. 2.7.4 pav.). Šios smailės atitinka standartinės perovskitinės $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ struktūros smailes. Taip pat, pastebimi ir nepageidaujamų struktūrų pikai ties 28° ir 30° , tai indikuoja PbO fazes. Min Wang et al. [2] teigia, kad ir keičiant 0,9:1 iki 1:1,1 Pb ir Fe santyki, vis tiek nepavyksta išvengti susidariusių PbO fazių, todėl PFO cheminę formulę galima aprašyti taip: $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5-x\text{PbO}$. Tai gali būti dėl vienodos geležies oksidacijos būsenos, todėl visos struktūros susidaro tame pačiame temperatūrų intervale.



2.7.4 pav. PFO nusodinto iš polimerinio tirpalo Rentgeno spindulių difrakcijos spektras

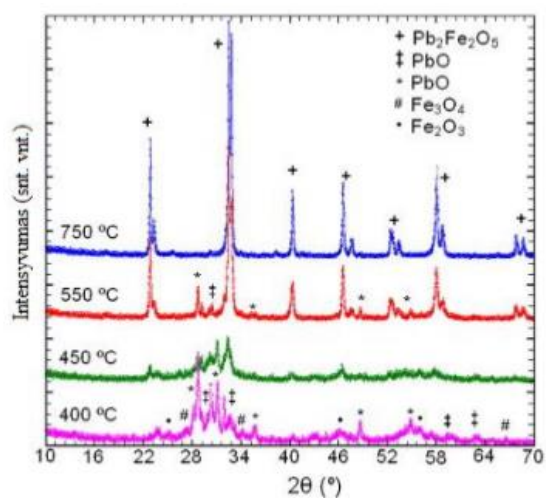
Tame pačiame darbe buvo išmatuoti ir feromagnetinio reiškinių parametrai, atvaizduoti magnetinėje histerezėje (2.7.5 pav.). $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ matavimai buvo atlikti kambario temperatūroje, kurių metu buvo gauta liekamojo įmagnetėjimo reikšmė, kuri siekia $\sim 0,037$ emu/g, o magnetinis įsisotinimas $\sim 0,23$ emu/g, magnetinis koercinis laukas siekia apie 1700 Oe ($1\text{Oe} = 79,6$ A/m). PFO multiferoiko savybės, šiuo atveju feromagnetinio reiškinių buvimas aiškinamas spinų išsidėstymu dvigubuosiuose FeO_5 tetraedrinių piramidžių grandinėse. Spinų išsidėstymas dvigubuosiuose FeO_5 tetraedrinių piramidžių grandinėse reaguoja į dviejų feromagnetinių perovskitinių blokų sutapimą. Tiesiose Fe-O-Fe grandinėse lygiagretūs spinai saveikauja išilgai 180° , išsidėsto išilgai 90° Fe-O-Fe zigzaginėse grandinėse.



2.7.5 pav. PFO feromagnetinė histerezės kilpa ($1\text{Oe} = 79,6$ A/m) [2]

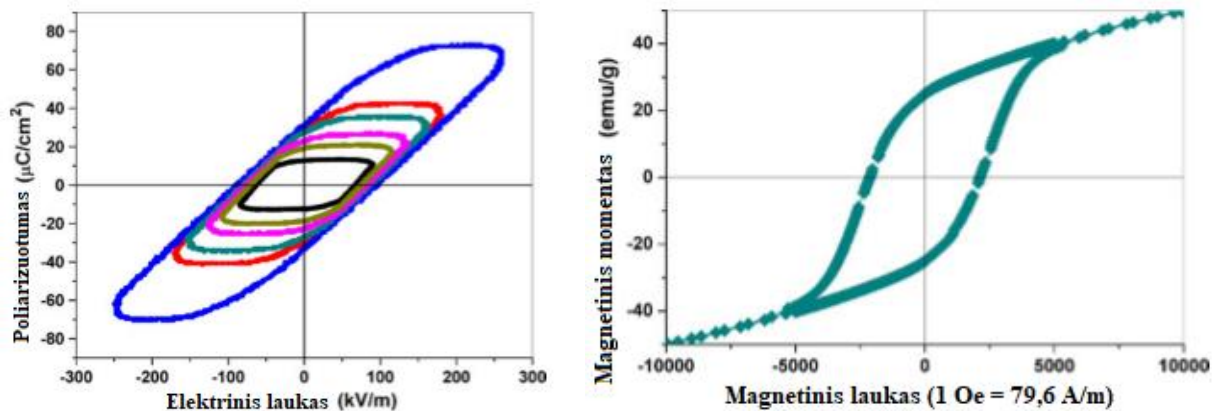
Kitame darbe Diego M. Gil et al. tyrė didelio grynumo PFO struktūras gautas terminio nusodinimo iš tirpalų metodu. PFO struktūra buvo gauta sumaišius $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ir Ag_2NO_3 vandeninius tirpalus.

Į gautą tirpalą 2 valandas buvo įmaišomas PbCl_2 vandeninis tirpalas. Gautos nuosėdos atkaitintos nuo $400\text{ }^\circ\text{C}$ iki $750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir ištirtos miltelių Rentgeno spindulių difrakcija (angl. trump. PXRD). Iš gauto PXRD grafiko galima nustatyti, kad $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ struktūros susiformavo ne visame temperatūrų intervale (žr. 2.7.6 pav.). Ties $400\text{ }^\circ\text{C}$ ir $450\text{ }^\circ\text{C}$ sintezės temperatūromis pastebimos geležies bei švino oksidų fazių mišiniai, bet reikiama PFO fazė neaptikta, tai rodo, kad prie šių temperatūrų dar nevyksta cheminės reakcijos, suformuojančios švino feritą. Didėjant temperatūrai nuo $550\text{ }^\circ\text{C}$ ir iki $750\text{ }^\circ\text{C}$ pastebimi PFO struktūrų smailės ties 23° , 33° , 40° , 46° , 53° , 58° , 69° 2θ kampais. Taip pat, matomas geležies ir švino oksidų smailių mažėjimas, kol galiausia esant $750\text{ }^\circ\text{C}$ sintezės temperatūrai gauta labai gryna PFO struktūra. [48]



2.7.6 pav. PFO suformuoto esant skirtingoms temperatūroms PXRD grafikas [48]

Verta paminėti, kad ne tik tokios cheminės formulės ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) struktūros pasižymi multiferoiko savybėmis. Guo-Long Tan et al. tyrė $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ keramiką, kuri buvo suformuota zolių-gelio metodu naudojant švino acetato, glicerino ir geležies acetilacetonatą kaip pamatinius tirpalus [49]. Gautos nuosėdos atkaitintos $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 valandą. Susidarė šešiakampiai grudeliai. Atlikus dielektrinius matavimus, pastebėta, kad medžiaga pasižymi feroelektrinėmis savybėmis (žr. 2.6.7 pav.), liekamasis poliarizuotumas siekia $33,5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinio lauko reikšmė $\sim 96\text{ kV}/\text{m}$. Lyginant su Min Wang et al. gautomis $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ feroelektrinės histerezės vertėmis, šiame darbe gaunamas žymiai didesnis liekamasis poliarizuotumas bei magnetinis momentas. Taip pat, lyginant šių dviejų darbų gautas feromagnetines histerezės kilpas, paaiškėjo, kad $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ struktūra demonstruoja geresnes magnetines savybes, nes magnetinis poliarizuotumas siekia $\sim 24,5\text{ emu}/\text{g}$, o magnetinis koercinis laukas apie 2168 Oe , kai tuo tarpu Min Wang et al. gautas PFO atitinkamai demonstravo tokias reikšmes: $\sim 0,037\text{ emu}/\text{g}$, koercinis laukas siekia apie 1700 Oe .



2.7.7 pav. PbFe₁₂O₁₉ histerezėjų šeima, kai išorinio elektrinio lauko dažnis 120 Hz (kairėje), feromagnetinės histerezės kilpa (dešinėje) [49]

2.8 Literatūros apžvalgos apibendrinimas

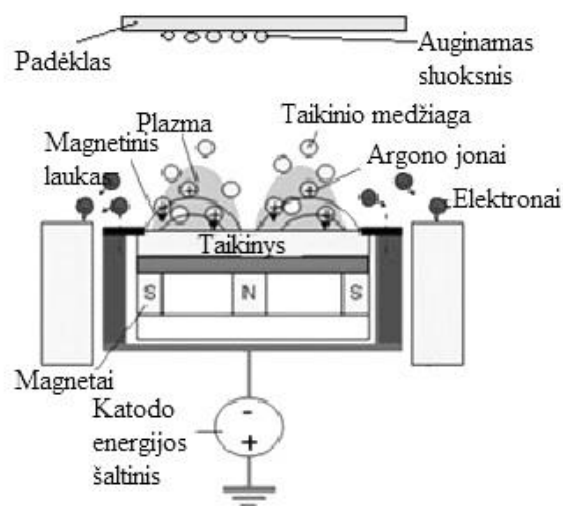
Atlikus literatūros analizę buvo aptarti feroelektrinio ir magnetinio reiškinių veikimo mechanizmai medžiagose. Švino ferite turėtų pasireikšti feroelektrinis reiškinys paremtas kovalentinės Pb⁺² elektronų poros buvimu. Multiferoiko reiškinys PFO dangoje pasireiškia dėl perovskitinės struktūros, kurioje feroelektrinį reiškinį nulemia švino katijonas, o magnetinį – geležies katijonas. Taip pat, buvo aptarti pagrindiniai sintezės metodai – jų privalumai, trūkumai. Dažniausiai formuojant multiferoijines dangas naudojami reaktyviojo magnetroninio nusodinimo, zolio-gelio ar cheminių garų nusodinimo metodai. Reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu dėl naudojamo aukšto vakuumo, didelės sintezės temperatūros, labai grynų katodų, galimybės reguliuoti įvairius nusodinimo parametrus, gaunamos labai kokybiškos dangos. Išanalizavus kitų tyrėjų darbus, buvo patvirtinta, kad Pb₂Fe₂O₅ pasireiškia feroelektrinėmis bei feromagnetinėmis savybėmis ir yra labai perspektyvi medžiaga naujų elektronikos komponentų ir kitų įrenginių, tokių kaip FeRAM atminčių gamyboje.

3. DARBO ĮRANGA IR METODAS

3.1 Magnetroninio nusodinimo įranga

Reaktyvusis magnetroninis nusodinimas priskiriamas prie joninių plazminių nusodinimo metodų dar kitaip fizikinio dulkinimo. Magnetroninio nusodinimo procesas paremtas atomų išplėsimu iš taikinio, kai jis būna bombarduojamas jonais. Taip įvyksta medžiagos dulkėjimas. Šiuo metodu galima dulkinti įvairias medžiagas: puslaidininkius, metalus, dielektrikus. Valdymo procesas sudėtingas, bet yra galimybė keisti įvairius parametrus: padėklo temperatūrą, dalinį dujų slėgį, dujų srautą, darbinį dujų

slėgį, išlydžio galią ir t.t. Dėl to šis sintezės būdas yra labai universalus, platus sintezuojamų dangų spektras. Magnetroninio nusodinimo metodu gaunamos labai kokybiškos, tolygios dangos, nes naudojamas aukštas vakuumas, galimybė dangas nusodinti *in situ* būdu bei galima pasirinkti padėklo laikymo sistemą (tai turi didelės įtakos dangos tolygumui) pvz., švytuoklinė sistema, taip gaunant sluoksnis po sluoksnio dangos formavimą, sukamas padėklas aplink centrinę bei savo ašis, kuriuo metu gaunamos labai tolygios dangos ir t.t. [39, 40]



3.1.1 pav. Magnetrono veikimo schema [29]

Reaktyviojo nusodinimo metodas paremtas magnetroniniu efektu – žėrinčiojo išlydžio plazmos sudarymas statmenuose elektriniame ir magnetiniame laukuose. Sudaroma įtampa tarp katodo (taikinio) ir anodo (kameros sienos), taip išsižiebia plazma, kurio jonizuotos dalelės lekia į katodą ir iš jo išmuša taikinio atomus, tuo pat metu susidaro ir antriniai elektronai (žr. 3.1.1 pav.). Magnetrono viduje išdėstyti magnetai, kurie sudaro magnetinį lauką statmeną elektriniam, taip antriniai elektronai veikiami abiejų laukų pakeičia savo trajektoriją į cikloidės formą. Dėl tokios trajektorijos, pailgėja antrinio elektrono kelias, o tai lemia didesnę tikimybę elektronui susidurti su dujų dalele ir ją jonizuoti. Jonai taip pat, veikiami šių laukų, tik dėl didesnio krūvio jų trajektorijos pakinta nežymiai, t.y. išlinkimas dviem eilėmis didesnis, todėl priimtina, kad jonai juda tiesiai.[4]



3.1.2 pav. Magnetroninio nusodinimo sistema (kairėje), kameros vidus su magnetronais (dešinėje) [50]

Magnetroninė sistema susideda iš šių dalių:

1. Kamera, kurioje išdėstyti 3 magnetronai su plokščiaisiais, apskritimo formos taikiniai, kurių grynumas siekia 99,95%. Magnetronų Sistema vėsinama šaltu vandeniu.
2. Vakuuminė sistema, kuris susideda iš dviejų dalių: rotacinio ir difuzinio siurblių. Rotacinis siurblys atsiurbia iki žemo vakuumo, po to sistemos siurbimas perjungiamas į difuzinį atsiurbimą, kol pasiekiamas aukštas vakuumas. Šios vakuuminės sistemos privalumai: tai paprasta konstrukcija, nedidelė kaina, paprastos eksploatacinės savybės garantuoja ilgaamžišką ir kokybišką veikimą.
3. Deguonies reguliavimo sistema. Ją sudaro kompiuteriu valdomas „Alborg GFC17“ deguonies reguliavimo įrenginys bei kompiuterinė programinė įranga (LabView programa).
4. Keraminis kaitintuvas ir švytuoklė. Prie švytuoklės pritaisytas keraminis kaitintuvas, kuris gali įkaisti iki 800 °C.
5. Aušinimo sistema.

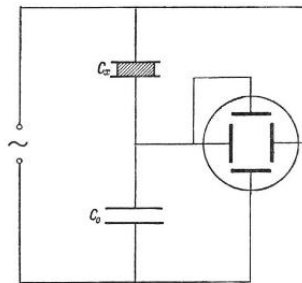
3.1.1 Lentelė. Magnetronvės stiprisinio nusodinimo joniniu dulkinimu sistemos pagrindinės charakteristikos

Parametrai	Magnetroninė sistema
Atomini dalelių šaltinis	Kietas (katodas)
Energijos šaltinis	Jonai
Įtampa, V	200-500
Srovės stipris, A	0,5-3
Srovės tankis, mA/cm ²	Iki 65
Galios tankis, W/cm ²	Iki 18
Slėgis (darbinis), Pa	0,02-1

Sluoksnių nusodinimo greitis nm/s	0,5
Nusodinamos dalelės	Atomai, jonai
Dalelių energija, eV	10-40
Dalelių jonizacijos laipsnis, %	~10
Energijos tankis tenkantis padėklui, W/cm ²	~1

3.2 Dielektrinių savybių matavimo standas

Dielektrinėms histerezėms stebėti buvo naudojamas standas sukonstruotas pagal Soierio (Sawyer C.B.) ir Tauerio schemą (Tower C.H.) (žr. 3.2.1 pav.). Į šia schemą įjungiami kintamoji įtampa, tiekiamas iš kintamos srovės šaltinio. Kondensatoriaus C_x įtampa prijungta prie horizontaliai atlenkiančių oscilografo elektrodų. Taigi, horizontalioji dedamoji, oscilografo ekrane yra proporcinga elektrinio lauko, veikiančio feroelektriką, stipriui. Įtampos kritimas C_0 yra tiesiogiai proporcingas C_x poliarizacijai, nes tiesinis kondensatorius C_0 , kurio talpa 150 nF, yra nuosekliai sujungtas su feroelektriniu kondensatoriumi C_x . Gauta histerezės kilpa fiksuojama osciloskopu RIGOL DS1102ca. Perskaičius osciloskopo užfiksuotus duomenis pagal (1) ir (2) formules gaunama P-E dielektrinė histerezė. [10]



3.2.1 pav. Soierio ir Tauerio schema naudojama dielektrinės histerezės reiškiniui stebėti [10]

Formulė x ašiai:

$$E = \frac{U_x}{d} \quad (1)$$

Kur: E – elektrinis laukas (kV/cm²); U_x – įtampa (V); d – dangos storis (cm).

Poliarizacija apskaičiuojama (y ašis):

$$P = \frac{CU_y}{S} \quad (2)$$

Kur: P – poliarizacija (μC/cm²); U_y – įtampa (V); S – pikselio plotas (cm²). Iš gautos P-E histerezės galima nustatyti medžiagos likutinę poliarizaciją bei koercinį lauką.

3.3 Rentgeno spindulių difrakcija

Naudojant Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimą, galima nustatyti medžiagos fazę, kristalo orientaciją bei identifikuoti pačią medžiagą. Norint nustatyti tokius parametrus reikalingos labai trumpos elektromagnetinės bangos, nes tarpai tarp atomų siekia iki 100 Å, tam puikiai tinka Rentgeno spinduliai. Rentgeno spinduliai sąveikaudami su tiriamos medžiagos atomais išsklaidomi, taip susidaro antrinės sferinės bangos, kurios interferuoja tarpusavyje ir vienas kitą eliminuoja, bet tam tikromis kryptimis susidaro bangų interferencijų maksimumai, kurie priskiriami konkrečiai medžiagai. Pagal sudarytą bangų spektrą galima ne tik identifikuoti tiriamą medžiagą, bet ir nustatyti kristalinius parametrus.[51, 52]

Naudojamas XRD metodas – sukamo kristalo (kristalas sukamas goniometre, kristalą švitinant chromatiniais spinduliais). Įranga – „D8 DISCOVER“ (Bruker), naudota: CuK α spinduliuotė ($\lambda = 1.54$ Å). Medžiaga tirama pasitelkiant Brago-Brentano geometrija($\Theta:2\Theta$), kurią aprašo Brago dėsnis:

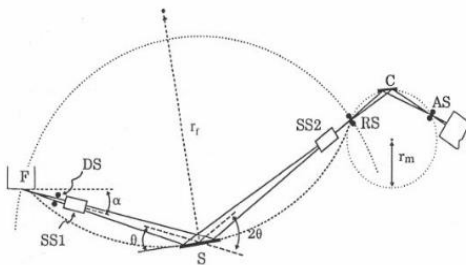
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

kur – d - tarpas tarp difrakcijos plokštumų, θ – rentgeno spindulio kritimo kampas, n – skaičius 1,2..., λ – bangos ilgis.

Monokristalas sukamas 3 ašių goniometruose, kuriuose skenuojamas trimis kryptimis, tuo tarpu bandinys švitinamas monochromatiniais spinduliais. Difrakcijos maksimumas atsiranda, kai tenkinama Brago sąlyga (žr. 3 formulę). Iš XRD spektro galima nustatyti kristalitų dydį pagal Scherrer lygtį:

$$\tau = \frac{K\lambda_r}{\beta\cos\theta} \quad (4)$$

kur: K – formos faktorius 0,9; λ_r – rentgeno spindulio bangos ilgis 0,15418nm; β – 1/2 spektro kreivės ribų skirtumas (rad); θ – Brago kampas.



3.3.1 pav. Difraktometro schema [52]

Difraktometrą sudaro: F- rentgeno spindulių šaltinis, DS – išėjimo plyšys, SS (SS1 ir SS2) – kolimatoriai (plyšių sistema), α – kampas tarp anodo paviršiaus ir krintančio rentgeno spindulių pluošto, RS –

registracijos plyšys, C – monochromatoriaus kristalas, r_m – monochromatoriaus apskritimo spindulys, r_f – fokusavimo apskritimo spindulys.

3.4 Atominės jėgos mikroskopo tyrimas

Atominių jėgų mikroskopija – tai vienas iš būdų tirti medžiagos morfologiją, adheziją bei homogeniškumą. Atominių jėgų mikroskopas (AJM) skirtingai nei skenuojamasis elektroninis mikroskopas, gali tirti įvairias medžiagas. Naudotas AJM: Skenuojančio zondo mikroskopijos sistema JPK NanoWizard 3. Skenavimo laukas $100 \times 100 \mu\text{m}$; aukštis iki $15 \mu\text{m}$. Naudotas skenavimo laukas: $10 \times 10 \mu\text{m}$.

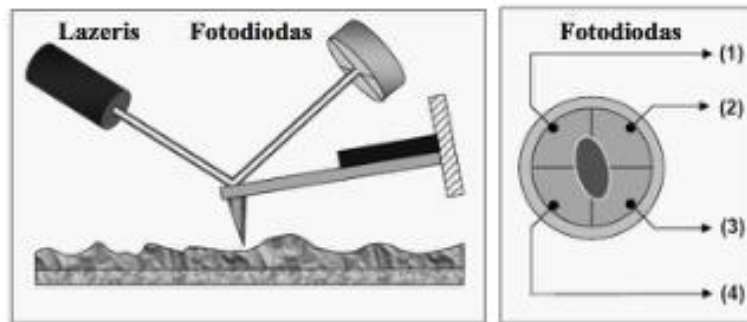
AJM veikimo principas paremtas zondo ir paviršiaus tarpusavio sąveika. Prietaise naudojami specialūs zondiniai jutikliai, kuriuose prie tamprios gembės pritvirtintas smailus zondas. Zondui sąveikaujant su gembe, pastaroji išlenkiama. Iš išlinkimo dydžio galima nusakyti, kokia jėga zondas sąveikauja su paviršiumi.

Zondas judėdamas išilgai paviršiaus, keičia savo išlinkimą, jei pvz., paviršius homogeniškas, zondo padėtis kinta proporcingai paviršiaus topografijai, taip pasitelkus optinės sistemos pagalbą, kai puslaidininkio lazeris nukreipiamas į gembę, nuo jos atsispindėjęs į fotodiodą (žr. 3.4.1 pav.), galima nustatyti zondo gembės padėtį, kuri konvertuojama į jėgą veikiančią zondą. Ji apskaičiuojama:

$$F = -kx; \quad (6)$$

AJM yra du darbo režimai pagal gembės sužadintus virpesius:

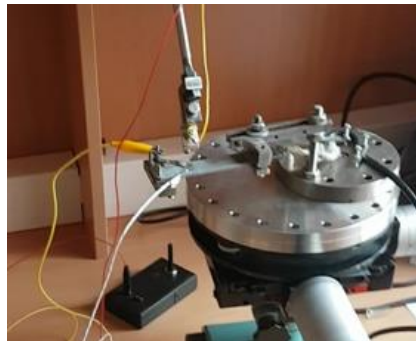
1. Statinis – zondo antgalis tiesiogiai liečiasi su paviršiumi. Gembės parenkamos minkštesnės, kad matavimo metodas neprarastų tikslumo bei jautrumo, taip pat išvengti nepageidaujamos sąveikos su bandinio paviršiumi. Šiam režimui būdingi du variantai: pastovi zondo ir paviršiaus sąveikos jėga bei pastovus vidutinis atstumas tarp zondo ir bandinio paviršiaus.
2. Dinaminis – kadangi statiniame režime zondas kontaktuoja su paviršiumi, taip pažeidžiami bandinio paviršiai bei patys zondai. Šis režimas paremtas virpančio zondo metodu, juo patogiau tirti mechaniškai neatsparias medžiagas tokias kaip organines ir biologines. Nekontaktiniu režimu gembė virpa maždaug 1 nm amplitude. Artėjant prie paviršiaus, bandinys pradeda veikti ją papildoma jėga ir pasikeičia sistemos dažninės amplitudės ir dažninės fazės savybės. [52]



3.4.1 pav. Gembės išlinkimo registravimo schema [52]

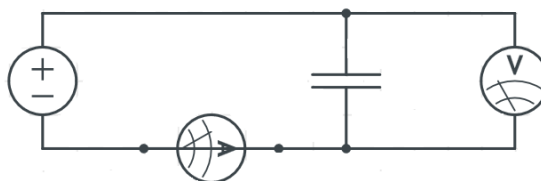
3.5 Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros matavimas

Santykinei dielektrinės skvarbos priklausomybei nuo temperatūros nustatyti buvo naudojama keramikinis kaitintuvas su maitinimo šaltiniu, multimetras „Agilent 34410A“ (tikslumas: 0,4% nuo išmatuotos reikšmės + 0,1% nuo matavimo intervalo), platininis siūlelis-zondas, temperatūros matavimas su multimetru „Mastech MS8229“ (temperatūros matavimo tikslumas $\pm(1.0\%+2)$) ir K tipo termopora.



3.5.1 pav. Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros nustatymas [50]

3.6 Voltamperinės charakteristikos matavimas



3.6.1 pav. Voltamperinės charakteristikos matavimo schema [50]

Voltamperinė charakteristika buvo nustatoma naudojant TTi PL303QMD“ nuolatinės srovės šaltinį, „HP 3435A“ skaitmeninį multimetą ir multimetą „Agilent 34410A“ (tikslumas: 0,0015% nuo išmatuotos reikšmės + 0,0004% nuo matavimo intervalo).

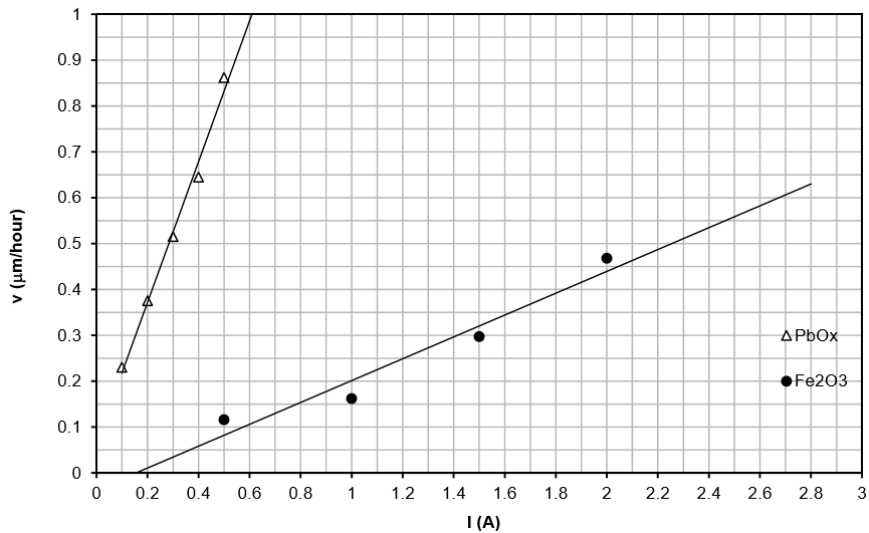
3.7 Darbo metodas

$Pb_2Fe_2O_5$ stochiometrija nustatoma pasitelkiant atskirų medžiagos komponentų storių priklausomybes nuo išlydžio srovės (žr. 3.7.1 pav.). Remiantis medžiagos kiekio formule (7) apskaičiuojamas švino ir geležies oksidų reikiamas kiekis:

$$v = \frac{N}{N_A} \quad (7)$$

Kur: v – medžiagos kiekis (mol); N – molekulių skaičius; N_A – Avogadro konstanta ($6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Pagal žinomus medžiagų kiekius, remiantis 3.6.1 paveikslėlyje pateiktu komponentų augimo greičių grafiku buvo nustatyti magnetronų parametrai reikiami gauti PFO (žr. 3.6.1 lentelę).



3.7.1 pav. Švino ir geležies oksidų dangų storio priklausomybė nuo magnetrono išlydžio srovės

3.7.1 lentelė. Magnetronų nustatymai

Katodai	Švino ir geležies oksidų santykiai					
	Kai Fe/Pb 1:2		Kai Fe/Pb 1:1,5		Kai Fe/Pb 1:2,5	
	Švinas (Pb)	Geležis (Fe)	Švinas (Pb)	Geležis (Fe)	Švinas (Pb)	Geležis (Fe)
Išlydžio srovė, A	0,38	2,00	0,30	2,00	0,48	2,00
Išlydžio įtampa, V	293	275	305	275	332	275

Paruoštas platinuotas silicio padėklas Pt/Ti/SiO₂/Si (atitinkamai storiai: 200 nm, 20 nm, 1 µm, 380 µm). Suformuoti PFO dangai buvo naudojami 3 magnetronai su plokščiaisiais, disko formos katodais. Kiekvienas katodas buvo atskiras PFO elementų šaltinis, t.y. švino, geležies bei titano (naudojamas pasluoksniui) katodai, kurių grynumas siekia 99,95 %. Ant platinos elektrodo esant 750 °C padėklo

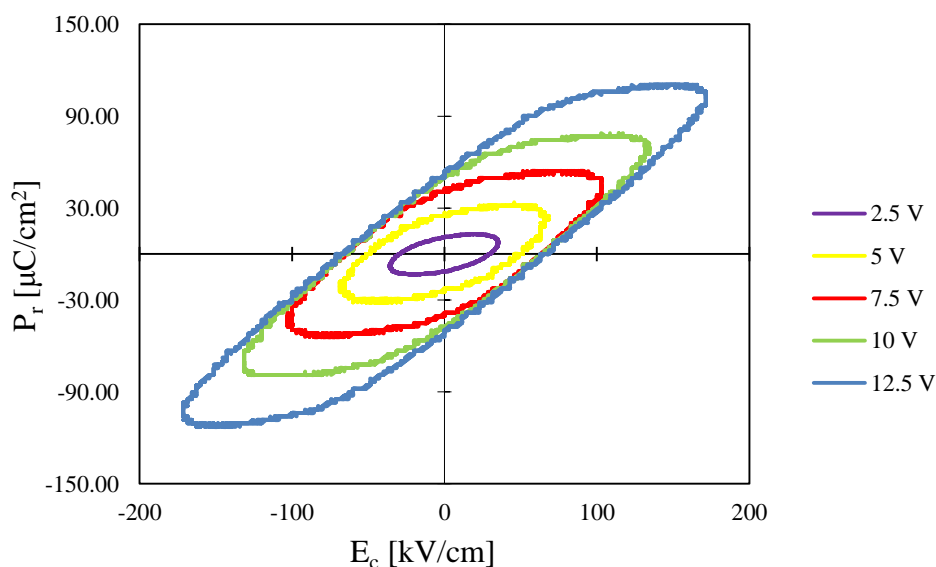
temperatūrai, argono dujų aplinkoje, kai darbinis slėgis 1,3 Pa, išlydžio srovė siekė 2 A, o įtampa 390 V, buvo nusodintas titano pasluoksnis, kurio storis siekia iki 10 nm. Nusodinus titano pasluoksnį, buvo formuojama PFO danga esant 500 °C, 550 °C bei 600 °C padėklo temperatūroms. Vyko reaktyvusis magnetroninis nusodinimas, t.y. kameroje buvo naudojamos reaktyviosios dujos – deguonis, taip *in situ* būdu 1 valandą, kai darbinis slėgis 1,3 Pa, parinkti magnetronų parametrai pateikiami 3.6.1 lentelėje. Ant nusodintų dangų buvo formuojamos aliuminio aikštutės terminio garinimo metodu, taip sudarant 1,3 mm skersmens apskritimo formos kondensatorių elektrodus.

4. REZULTATAI

4.1 Dielektriniai parametrai

Nusodintoms dangoms buvo atlikti dielektrinių parametų matavimai. Norint išsiaiškinti ar suformuotos PFO dangos pasižymi feroelektriniu reiškiniu buvo atliktas histerezių kilpų tyrimas. Apie feroelektrinio ir feromagnetinio reiškinių egzistavimą gautose dangose galima patikrinti matuojant santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros, kurioje galima pamatyti ar pasiekiamos Neel'o ir Kiuri temperatūros. Taip pat, norint paaiškinti gautų histerezių formą buvo atliktas gautų kondensatorių voltamperinės charakteristikos matavimas, kurio pagalba galima nustatyti nuotėkio srovių mechanizmus. Žinant mechanizmą galima nustatyti, kokie faktoriai turi įtakos nuotėkio srovėms ir kaip ateityje formuojant dangas galima sumažinti šį nepageidaujamą reiškinį.

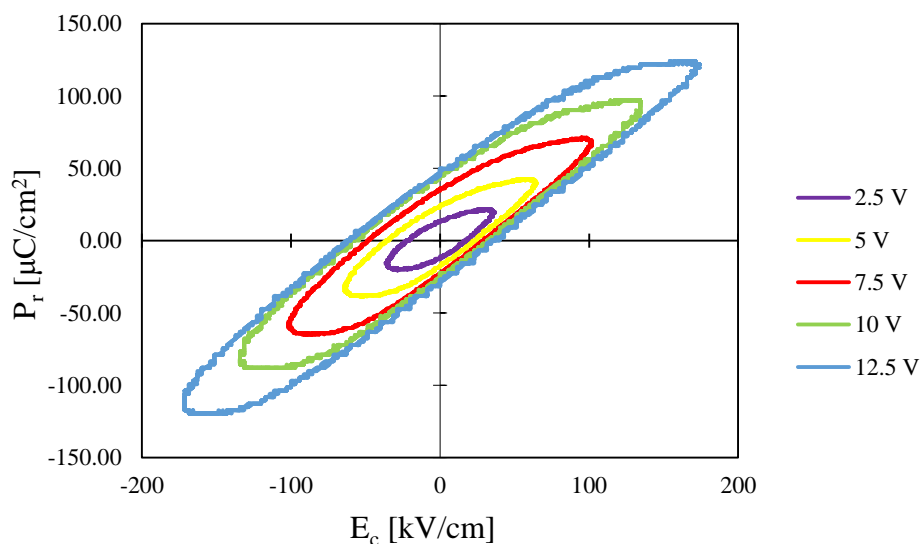
4.1.1 Histerezės kilpos



4.1.1.1 pav. PFO nusodinto esant 500 °C padėklo temperatūrai histerezių šeima (išorinio lauko dažnis 50 Hz)

Buvo parinktos trys padėklo temperatūros, ties kuriomis tikėtina susidarys $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ tipo struktūros. Primoji struktūra nusodinta esant $500\text{ }^\circ\text{C}$ padėklo temperatūrai pasižymi feroelektrinėmis savybėmis (žr. 4.1.1.1 pav.). Iš pateikto histerezių šeimos grafiko buvo nustatytas liekamasis poliarizuotumas, kuris siekia $\sim 54\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinio lauko vertė $\sim 68,6\text{ kV}/\text{cm}$, kai išorinio elektrinio lauko stipris siekia $12,5\text{ V}$. Didinant išorinio elektrinio lauko vertę, ties 15 V bandomasis kondensatorius pramušamas. Pastebimas histerezės ovališkumas, tai galėtų būti dėl dangoje pasireiškiančių nuotėkio srovių.

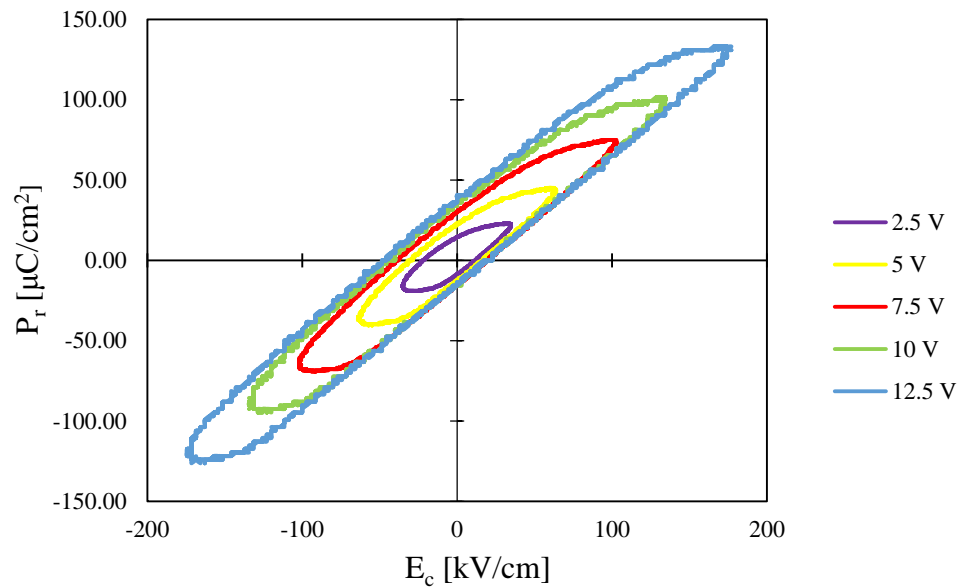
Didinant padėklo temperatūrą iki $550\text{ }^\circ\text{C}$, nusodinta danga taip pat pasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis (žr. 4.1.1.2 pav.). Tik šiuo atveju pastebimas mažesnis liekamasis poliarizuotumas kaip ir koercinis laukas, histerezė susiaurėja. Kai išorinio lauko stipris siekė $12,5\text{ V}$, o dažnis 50 Hz , dangą demonstravo didžiausią liekamojo poliarizuotumo vertę $\sim 49,6\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinis laukas $\sim 42,9\text{ kV}/\text{cm}$. Kaip ir bandinyje suformuoto esant $500\text{ }^\circ\text{C}$ padėklo temperatūrai, taip ir šiame danga atlaiko iki 15 V išorinio lauko stiprį, toliau keliant įtampą bandinys pramušamas. Pastebimas histerezės ovališkumas, taip kaip ir ankstesniame bandinyje gali būti dėl nuotėkio srovių, tai pat, histerezė atrodo asimetriška. Tai gali būti dėl nusodinimo proceso metu susidariusio švino oksido sluoksnio, kuriame įkalinti krūvio nešėjai generuoja elektrinį lauką, taip iškraipydami histerezę.



4.1.1.2 pav. PFO nusodinto esant $550\text{ }^\circ\text{C}$ padėklo temperatūrai histerezių šeima (išorinio lauko dažnis 50 Hz)

PFO danga suformuota esant $600\text{ }^\circ\text{C}$ padėklo temperatūrai, taip pat, pasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis (žr. 4.1.1.3 pav.). Pastebima tendencija kylant padėklo temperatūrai, feroelektrinės savybės prastėja – liekamasis poliarizuotumas mažėja. Pastarajame bandinyje užfiksuotas maksimalus liekamasis poliarizuotumas siekė $\sim 38\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinis laukas $\sim 22,6\text{ kV}/\text{cm}$, kai išorinio elektrinio lauko įtampa $12,5\text{ V}$, o dažnis 50 Hz . Visiškas įsisotinimas nepasiekiamas, nes pastebima tokia pati histerezės kilpos

ovališka ir asimetrinė forma. Tam gali turėti įtakos ir padėklo temperatūra, nes švino lydymosi temperatūra yra apie 600 K, dėl to galėjo prasidėti stipri desorbcija nuo padėklo, todėl kylant padėklo temperatūrai, prastėjo dangos feroelektrinės savybės.



4.1.1.3 pav. PFO nusodinto esant 600 °C padėklo temperatūrai histerezijų šeima (išorinio lauko dažnis 50 Hz)

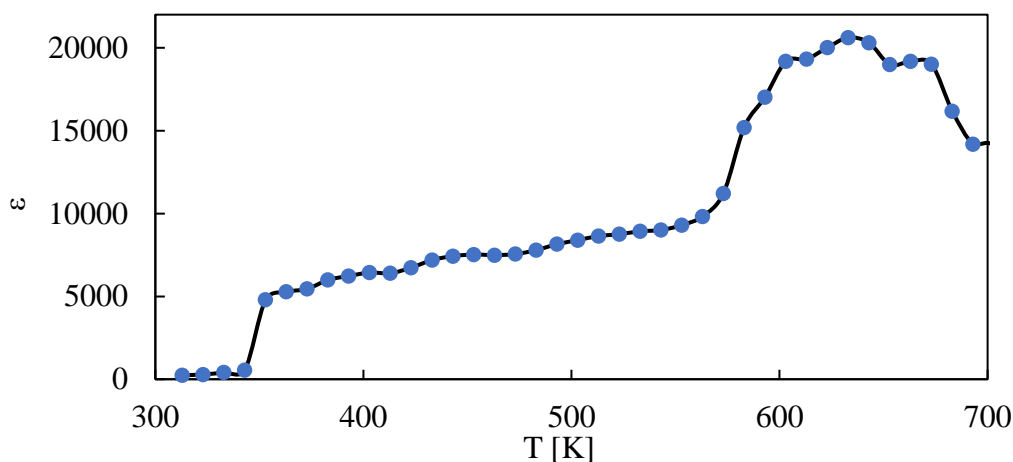
Lyginant šiame darbe gautas PFO feroelektrines charakteristikas su Min Wang et al. [2] danga, pastebimas ryškus skirtumas. Pastarojo darbe geriausias liekamasis poliarizuotumas buvo gautas $\sim 0,22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o koercinio lauko reikšmė $\sim 12,65 \text{ kV}/\text{cm}$, kai tuo tarpu šiame darbe reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu suformuotos plonasluoksnės PFO dangos pasižymėjo $\sim 54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ liekamuoju poliarizuotumu ir $\sim 68,6 \text{ kV}/\text{cm}$ koercinio lauko verte.

Atsižvelgus į gautus rezultatus, geriausiomis savybėmis pasižymėjo danga nusodinta esant 500 °C padėklo temperatūrai, todėl buvo pasirinkta ši sintezės temperatūra formuojant 2 papildomus bandinius keičiant Pb/Fe santykį į 1:1,5 ir 1:2,5. Deja suformuotos dangos nepasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis, tai galėjo būti dėl vienu atveju per mažo švino kiekio, nes švinas prie šių sintezės temperatūrų ir taip desorbuoja. Taikant, didesnį švino kiekį galėjo susidaryti švino oksido struktūros, taip neleidžiant susiformuoti reikiams PFO fazėms. Struktūrinius pokyčius nuo temperatūros ir Pb/Fe santykio parodys XRD analizė.

4.1.2 Santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros

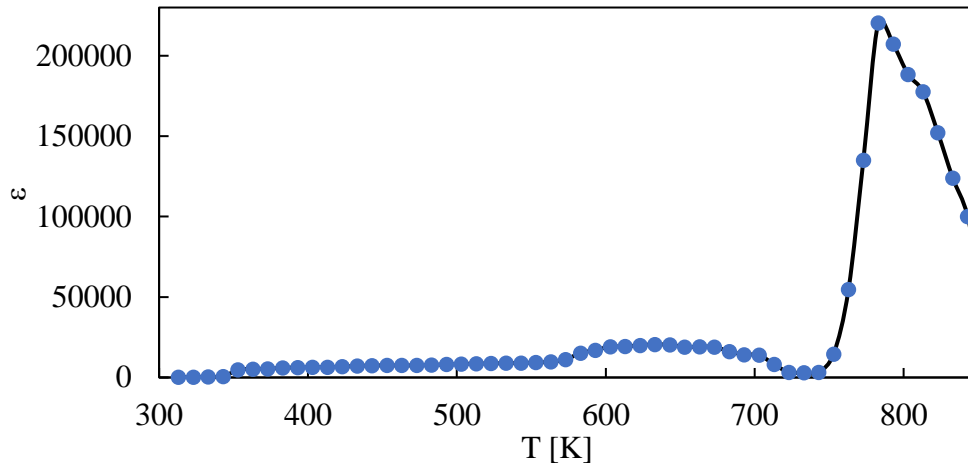
4.1.2.1 pav. Pateiktas santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros, kai matavimo dažnis 2 MGz, grafikas. Remiantis gautais duomenimis, matomas tolygus dielektrinės konstantos

didėjimas kylant temperatūrai iki 563 K, po to įvyksta didelis dielektrinės skvarbos pokytis (ϵ padidėja nuo 4800 iki 9800). Dielektrinės skvarbos didėjimas galėjo įvykti dėl termiškai aktyvuotų dipolių, kurių kiekis didėjo kylant temperatūrai. Toliau kylant temperatūrai pastebimas staigus dielektrinės skvarbos didėjimas, kol pasiekiami maksimali 26000 vertė ties 633 K. Po to pastebimas ϵ kritimas. Toks dielektrinės konstantos vertės kitimas ties 633 K temperatūra, gali būti paaiškinta kaip pasiekta Neel'o temperatūra. Prie šios temperatūros reikšmės vyksta fazinis virsmas iš feromagnetinės į paramagnetinę fazę. Kadangi medžiaga yra multiferojinė, tai magnetiniai reiškiniai turi įtakos ir feroelektriniam parametrams, todėl pastebimas minėtasis dielektrinės skvarbos pokytis.



4.1.2.1 pav. PFO dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros

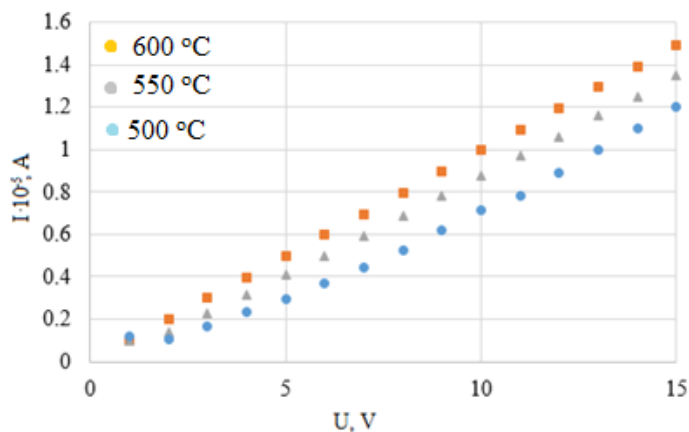
Toliau keliant temperatūrą (žr. 4.1.2.2 pav.) ϵ išlaiko tolygų didėjimą kol pasiekiami maksimali dielektrinės skvarbos vertė $2,07 \cdot 10^5$ ties 783 K temperatūra. PFO struktūra pasikeičia iš kambario temperatūroje nesimetrinės gardelės į aukštatemperatūrę centrosimetrinę fazę. Tokia santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros parodo, kad danga galimai pasižymi ne tik feroelektrinėmis savybėmis (fazinis virsmas ties 783 K temperatūra), bet ir feromagnetinėmis, nes pastebimas dar vienas ϵ pikas ties 633 K temperatūra.



4.1.2.2 pav. PFO dangos santykinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros

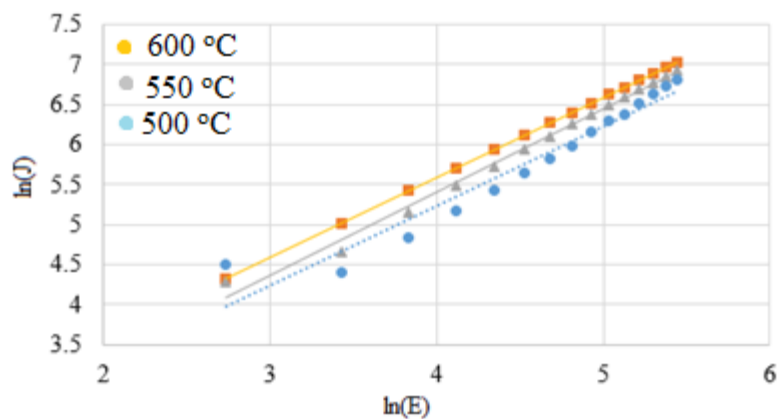
4.1.3 Voltamperinė charakteristika

Bandiniams, kurie pasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis, buvo atliktas voltamperinės charakteristikos tyrimas. Visi bandiniai pasižymėjo tiesine priklausomybe, t.y. nuotėkio srovė tiesiškai didėjo, didinant įtampą tarp kondensatoriaus elektrodų. Gautos PFO dangos pasižymėjo ominių laidumu. Tokiu laidumu pasižymi medžiagos, kuriuose yra deguonies vakansijų. PFO danga yra anijono deficitu pasižyminti medžiaga ir dėl deguonies vakansijų susidaro kristalografinės šlities plokštumos. Tai galėtų paaiškinti, kodėl gautose dangose pasireiškia ominis laidumas. Tai taip pat, patvirtina prieš tai padarytą išvadą dėl histerezės kilpų ovališkos formos, kurios galėjo atsirasti dėl nuotėkių srovių kondensatoriuje.



4.1.3.1 pav. PFO nusodinto esant 500 °C, 550 °C bei 600 °C padėklo temperatūrai voltamperinės charakteristikos

Pagal 4.1.3.2 paveikslėlyje pateiktas srovės tankio priklausomybę nuo elektrinio lauko, pagal tiesių kilimą galima nustatyti laidumo mechanizmą, kur tiesių kilimas (koeficientas α) siekia ~ 1 , tai įrodo, kad medžiagoje pasireiškia ominis laidumas.



4.1.3.2 pav. PFO nusodinto esant 500 °C, 550 °C bei 600 °C padėklo temperatūrai $\ln(J)$ priklausomybė nuo $\ln(E)$

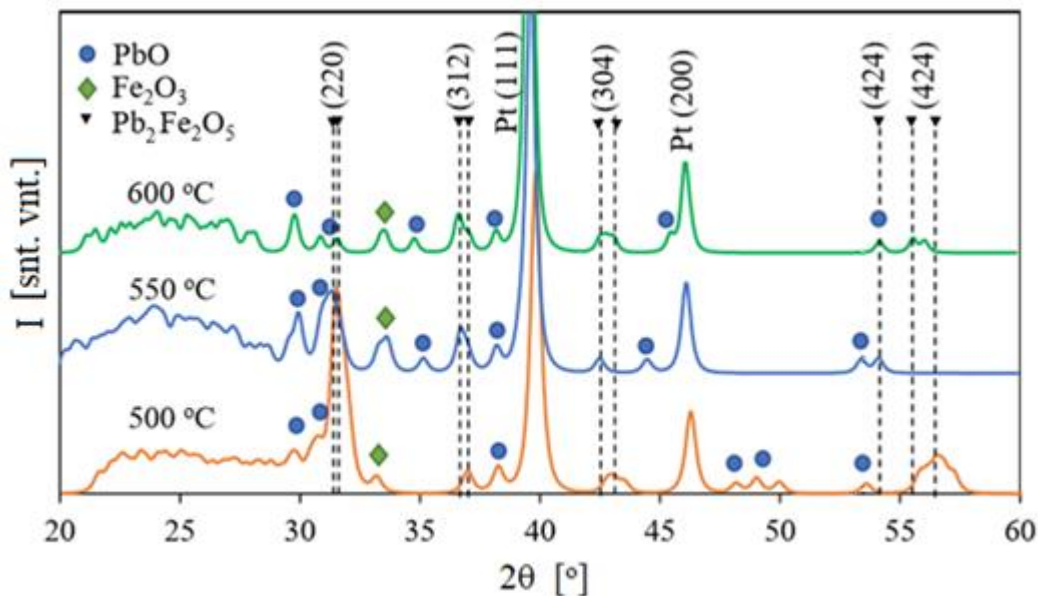
4.2 Struktūros tyrimas

Atlikus dielektrinius dangų tyrimus, norint tiksliai paaiškinti rezultatus reikia atlikti struktūrinius tyrimus, kurių metu išanalizuojama suformuotų dangų struktūra, paviršiaus topografija. Žinant sintezės parametrus ir Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo rezultatus, galima stebėti dėsningumus medžiagos formavime bei paaiškinti, kaip tokie faktoriai kaip sintezės temperatūra ar naudojamas medžiagų santykis turi įtakos gautų dangų struktūrai ir dielektrinėms savybėms.

4.2.1 Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimas

Dangos, kurios suformuotos esant padėklo temperatūroms nuo 500 °C iki 600 °C, buvo ištirtos Rentgeno spindulių difrakcijos metodu, gautas spektras (žr. 4.2.1.1 pav.). Iš pateikto grafiko pastebima, kad visuose bandiniuose susidarė $Pb_2Fe_2O_5$ fazės. Ties 32°, 37°, 43° ir 54° kampais pastebimos PFO struktūros, kurių orientacija atitinkamai (220), (312), (304), (424) bandinyje suformuotame esant 500 °C padėklo temperatūrai. Tos pačios fazės aptinkamos ir 550 °C ir 600 °C temperatūrose suformuotose dangose, tik pastebimas smailių pasislinkimas dešinėn kylant temperatūrai, tam galėjo turėti įtakos bandiniuose susidarę įtempiai. Didžiausios PFO smailės pastebimos bandinyje suformuotame esant 500 °C temperatūrai. Ypač ryški (220) kristalografinės gardelės orientacijos smailė (tetragoninė gardelė). Tai patvirtina gautus histerezių grafikų rezultatus, kur išsiaiškinta, kad geriausiomis feroelektrinėmis savybėmis pasižymi būtent bandinys nusodintas esant 500 °C temperatūrai. Prie PFO fazių, taip pat, pastebimi ir švino bei geležies oksidų pikai. Dangose kartu su PFO fazėmis vyrauja švino oksido struktūros. Didelės PbO smailės pastebimos dangai nusodintai žemiausioje temperatūroje. Kylant sintezės temperatūrai PbO smailės pradeda mažėti, tai reiškia švino oksido kiekis medžiagoje mažėja, tai gali būti dėl pakankamos temperatūros švino desorbcijai nuo padėklo. Dėl švino pasišalinimo nuo padėklo sumažėja švino oksido kiekis, o dėl jo ir PFO fazės kiekis. Tai patvirtina dėsningumus

pastebimus histerezių grafikuose, kuriuose dangų feroelektrinės savybės prastėja kylant sintezės temperatūrai. Ypač ryškus (220) kristalografinės gardelės smailės sumažėjimas. Remiantis šaltiniais [48], [2] ryškiausios PFO smailės, taip pat, pastebimos, kai 2θ kampas yra apie 32° ((220) kristalografinės gardelės orientacija), todėl manoma, kad ši fazė nulemia dangos feroelektrinės savybes. Šio darbo atveju, minėtosios fazės mažėjimas ir nulemia feroelektrinių parametrų mažesnes vertes, t.y. liekamasis poliarizuotumas mažėja. Min Wang et al. [2] darbe atlikus XRD analizę nepastebima jokių šalutinių PbO ar Fe_2O_3 fazių, dėl to gautos histerezės pasižymi geru įsisotinimu. Šiame darbe gautos histerezės pastebimas nedidelis ovalumas, visiškas įsisotinimas nepasiekiamas, tai gali būti dėl priemaišinių fazių, šiuo atveju švino ir geležies oksidų, ką ir parodo gautas XRD spektras. Diego et al. [48] darbe pateikiamas XRD spektras, kuriame matoma, kad didžiausi PFO pikai susidaro esant 750°C temperatūrai, šiame darbe gautas atvirkščias rezultatas, kai ryškiausias PFO pikas susidarė esant žemiausiai temperatūrai (500°C). Kaip jau buvo minėta anksčiau, toks rezultatas gautas dėl švino desorbcijos, norint to išvengti reikėtų dangas sintezuoti įvertinus švino kompensacijos galimybę, taip pat keliant temperatūrą stebėti kokios fazės susidarys. Abakumov et al.[3] tyrime teigiama, kad ir keičiant švino ir geležies santykius neišvengiamai susidarys ir švino oksido struktūros, nes gaunamos kristalografinės šlities plokštumos, kurių cheminė formulė $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-xPbO}$.

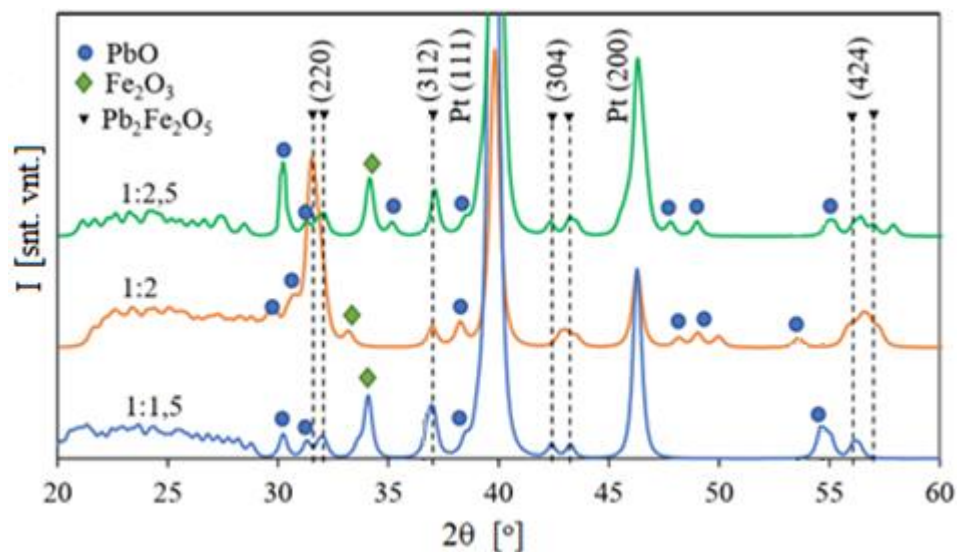


4.2.1.1 pav. PFO dangų suformuotų esant 500°C , 550°C ir 600°C padėklo temperatūrai XRD spektras

Atsižvelgus į gautus duomenis iš histerezės kilpų, kad geriausiomis feroelektrinėmis savybėmis pasižymi danga suformuota esant 500°C padėklo temperatūrai, buvo nusodintos dvi papildomos dangos minėtoje temperatūroje, keičiant geležies ir švino santykį. Papildomi bandiniai gauti kai geležies oksido

ir švino santykiai buvo 1:1,5 ir 1:2,5. Suformuotoms dangoms buvo atlikti feroelektrinių savybių matavimai, kurie parodė, kad danga nepasižymi feroelektrinėmis savybėmis ir XRD tyrimas. Iš pateikto Rentgeno spindulių difrakcijos spektro (žr. 4.2.1.2 pav.) pastebimi nežymios PFO struktūros smailės ir ypač stiprus smailės sumažėjimas ties 32° 2θ kampu. Toks smailės sumažėjimas parodo, kad gautos dangos nepasižymės feroelektrinėmis savybėmis.

Bandinyje, kuris buvo sintezuojamas naudojant mažesnę švino išlydžio srovę (mažiau švino formuojant dangą) matomos susidariusių PbO struktūrų smailės, kurių lyginant su kitais dviem bandiniais yra mažiau, nes ties 50° 2θ kampu neužfiksuojamos jokios smailės. Taip pat, pastebima didesnė geležies oksido smailė, kuri išryškėjo dėl švino trūkumo. Analizuojant bandinio, kuris buvo formuojamas esant didesniai švino kiekiui, XRD spektrą, pastebimos panašios PFO smailės. Spektre vyrauja PbO smailės, kas indikuoja, kad buvo per daug švino. Taigi, matoma, kad parenkant kitokius geležies ir švino oksidų santykius, nesusiformuoja reikiamos PFO struktūros.

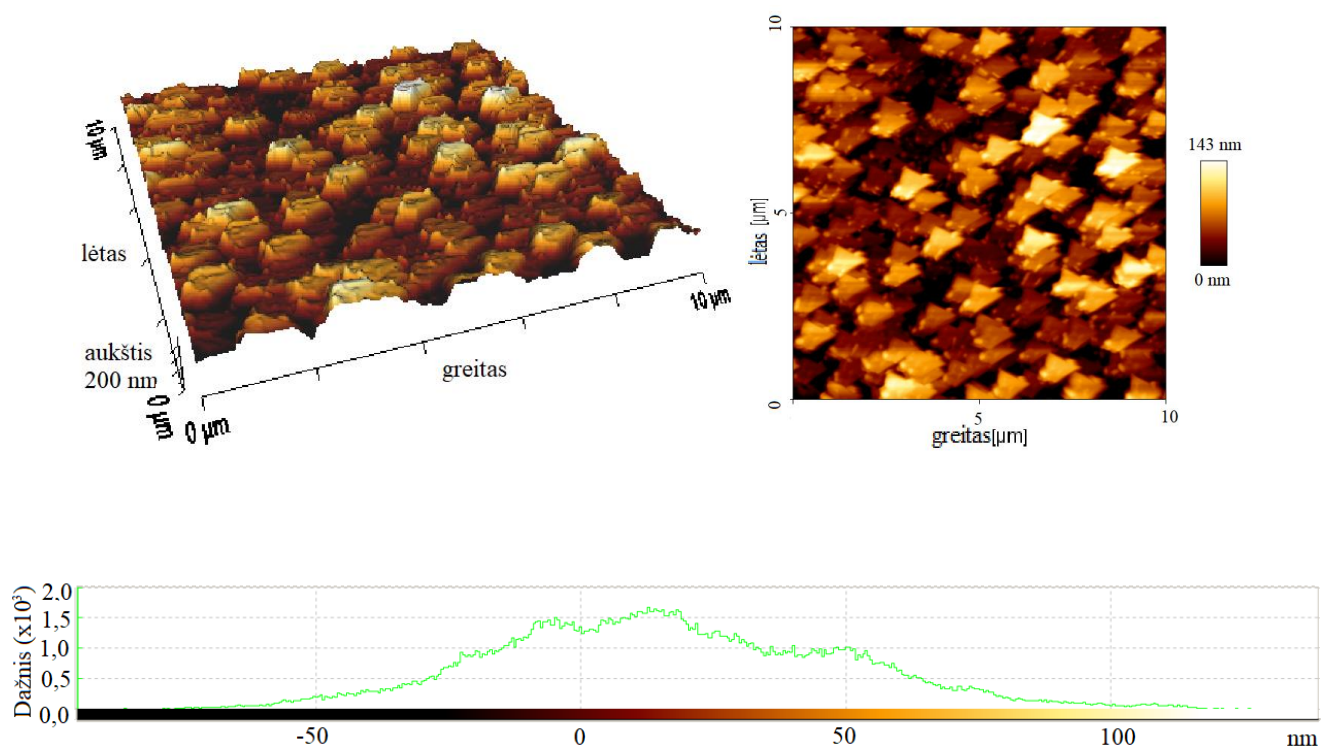


4.2.1.2 pav. PFO dangų suformuotų esant 500°C padėklo temperatūrai, kai geležies ir švino santykiai: 1:1,5, 1:2 ir 1:2,5 XRD spektras

4.2.2 Atominių jėgų mikroskopija

Bandiniai buvo ištirti atominiu jėgų mikroskopu. Naudojant šį tyrimo būdą galima daug detaliau išanalizuoti gautas struktūras, lyginant su XRD metodu. Topografiniuose paveikslėliuose (žr. 4.2.2.1 pav.), kuriuose buvo ištirti $10 \times 10 \mu\text{m}$ bandinio ploteliai, šviesesnėmis spalvomis vaizduojamos aukštesnės struktūros, kai tamsiomis atvaizduojamos žemesnės. Gauti 3D ir 2D topografiniai vaizdai, kuriuose matyti kad dangos augo formuojantis kolonomis, t.y. koloninis augimas. Kolonos suformavo į trikampį panašias struktūras. Nagrinėjant PFO bandinį suformuotą esant 500°C padėklo temperatūrai,

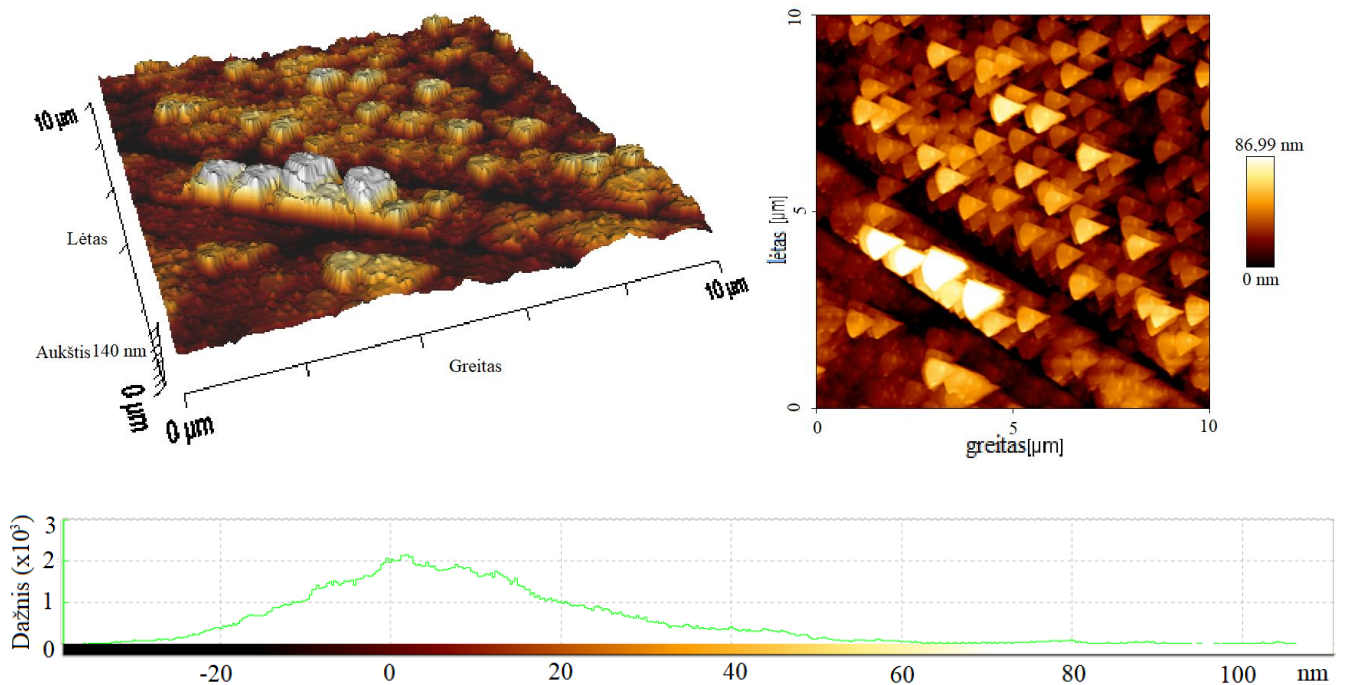
pastebimas didelis paviršiaus šiurkštumas, kurio aritmetinis vidurkis R_a siekia 25,93 nm, kai geometrinis šiurkštumo vidurkis R_q – 32,51 nm. Skirtumas tarp aukščiausio piko ir žemiausio išmatuoto taško siekia 233,6 nm, dar kitaip vadinama piko-žemumos šiurkštumu (R_t). Vidutinis struktūrų aukštis siekia 16,22 nm. Ant susidariusių struktūrų pastebimi maži pikai, kurie galėtų būti naujų kolonų užuomazgos, tai taip turi įtakos ir geometrinio šiurkštumo vertei – ją padidina. Pagal pateiktą paviršiaus histogramą (pikų pasiskirstymą) pastebimas platus įvairaus aukščio pikų ir duobių pasiskirstymas, tai galėtų indikuoti apie įvairių struktūrų susidarymą dangoje. Histogramos duomenis patvirtina atliktas XRD spektras (žr. 4.2.1.1 pav.), kuriame matomi lyginant su kitais bandiniais ryškūs įvairių struktūrų pikai (Fe_2O_3 , $Pb_2Fe_2O_5$, PbO). Susidariusių struktūrų dydis siekia iki 0,8 μm .



4.2.2.1 pav. Dangos suformuotos esant 500 °C temperatūrai 3D (kairėje viršuje), 2D (dešinėje viršuje) topografiniai vaizdai ir histograma (apačioje)

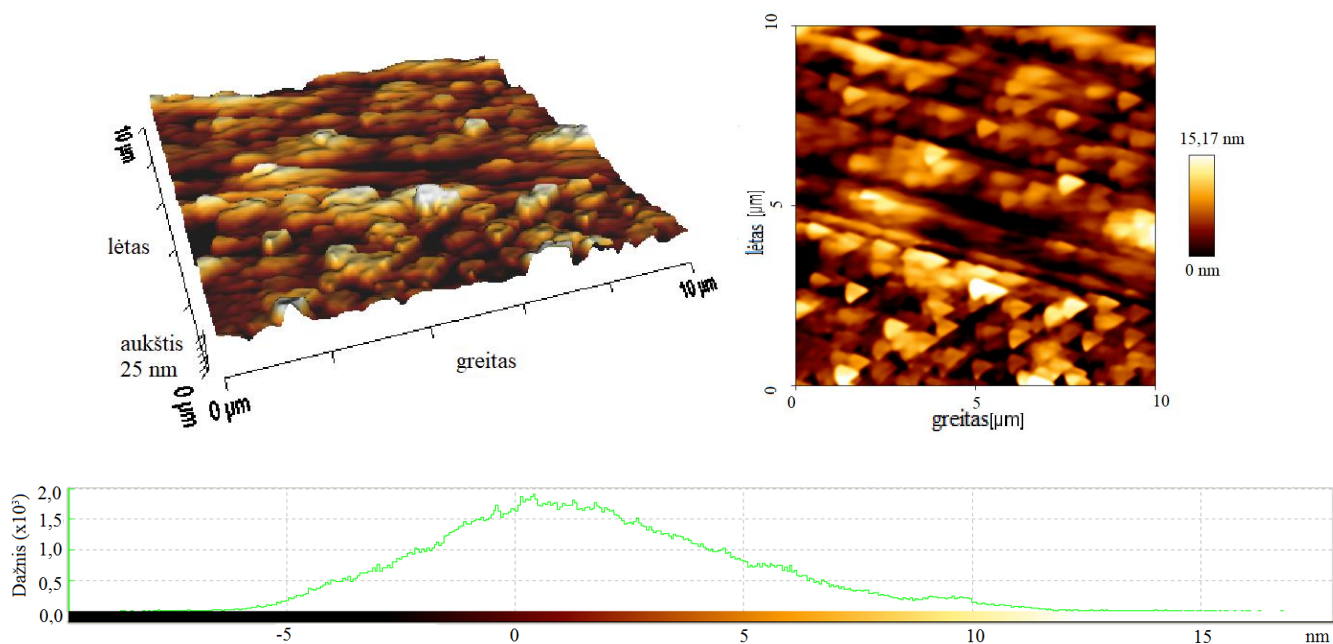
Atliekant bandinio suformuoto esant 550 °C temperatūrai 3D ir 2D topografinius vaizdus (žr. 4.2.2.2 pav.) pastebimas ne tokios šiurkščios struktūros, pikai, kurie buvo susidarę ant prieš tai aptarto bandinio struktūrų, pastebimai sumažėjo. Tai patvirtina ir išmatuotos R_a ir R_q šiurkštumo vertės, kurias atitinkamai yra 14,76 nm ir 19,77 nm, o išmatuota didžiausia piko ir žemiausio taško vertė siekia 148,8 nm, kas yra mažiau nei prieš tai aptartos dangos (233,6 nm). Taip pat, susiformavusių struktūrų vidutinio aukščio vertė siekia 9,599 nm, kuri lyginant su bandinio nusodinto esant 500 °C padėklo temperatūrai vidutine struktūrų aukščio verte (16,22) nm yra mažesnė. Taigi, kylant padėklo temperatūrai gaunama

švelnesnė danga su mažesnėmis struktūromis, nes kolonų aukštis bei plotis sumažėja. Maksimalus pikas siekia 86,99 nm, kai prieš tai aptartas bandinys pasižymėjo su 143 nm aukščiausiu pikų. Struktūrų plotis taip pat sumažėjo nuo 0,8 μm iki 0,76 μm . Išanalizavus topografijos nelygumų pasiskirstymą buvo sudaryta histograma, kurią palyginus su prieš tai analizuotu bandiniu, pastebimas siauresnis nelygumų aukščio pasiskirstymas. Tai patvirtina ir XRD spektras, kuriame matomas įvairių fazių pikų sumažėjimas. Struktūriniai pokyčiai galimi dėl naudojamos padėklo temperatūros (550 $^{\circ}\text{C}$), nes kylant temperatūrai didėja švino desorbcija nuo padėklo, taip susidarant mažesnėms struktūroms. Tai patvirtina ir XRD grafikas, kuriame matomas švino pikų mažėjimas



4.2.2.2 pav. Dangos suformuotos esant 550 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrai 3D (kairėje viršuje), 2D (dešinėje viršuje) topografiniai vaizdai ir histograma (apačioje)

3D ir 2D topografinė analizė buvo atlikta ir dangai, kuri buvo suformuota esant 600 $^{\circ}\text{C}$ padėklo temperatūrai (žr. 4.2.2.3 pav.). Pastebimos daug mažesnės bei glotnesnės struktūros. Vidutinis nelygumų aukštis siekia 1,653 nm. Remiantis 3D grafiku matomos glotnios struktūros, tą patvirtina ir vidutinis šiurkštumas R_a , kurio vertė siekia 2,721 nm bei geometrinis vidutinis šiurkštumas R_q – 3,448 nm. Didžiausio piko ir žemiausio taško vertė siekia 27,58 nm, kuri yra žymiai žemesnė už prieš tai aptartas dangas. Gautų struktūrų skersmuo taip pat sumažėjo iki 0,67 μm . Remiantis pateikta histograma, matomas ganėtinai tolygus vienodo aukščio struktūrų pasiskirstymas. Tai patvirtina ir XRD spektras, kuriame pastebimas vienos fazės (PFO) išryškėjimas, danga gaunama tolygesnė.



4.2.2.3 pav. Dangos suformuotos esant 600 °C temperatūrai 3D (kairėje viršuje), 2D (dešinėje viršuje) topografiniai vaizdai ir histograma (apačioje)

Gauti topografijos duomenys apibendrinami 4.2.2.1 lentelėje. Pastebima dėsningumas, kai didėjant padėklo temperatūrai, gaunamos vis mažiau šiurkščios, glotnesnės dangos. Taip pat, pastebimas ir pačių struktūrų mažėjimas, kurių plotis sumažėjo nuo 0,8 μm iki 0,67 μm. Tokius pokyčius galėjo lemti kylanti temperatūra, dėl kurios nuo padėklo desorbavo švinas, taip mažėjant pačiam medžiagos kiekiui mažėjo ir struktūrų matmenys.

4.2.2.1 lentelė. PFO dangų suformuotų esant 500 °C, 550 °C ir 600 °C temperatūroms topografiniai duomenys

<i>Padėklo temperatūra</i>	Vidutinis aukštis, nm	Vidutinis šiurkšumas (R_a), nm	Geometrinis vidutinis šiurkšumas (R_q), nm	Atstumas tarp piko ir žemiausio taško (R_t), nm
500 °C	16,22	25,93	32,51	233,6
550 °C	9,599	14,76	19,77	148,8
600 °C	1,653	2,721	3,448	27,58

5. IŠVADOS

Darbo tikslas buvo suformuoti feroelektrinę švino ferito dangą, ištirti paviršiaus morfologiją, dielektrines savybes bei medžiagos struktūrą. Iškelti tikslai buvo įvykdyti:

1. Buvo apskaičiuota švino ferito stochiometrija, naudojantis švino ir geležies oksidų dulkėjimo greičių priklausomybe nuo magnetrono išlydžio srovės. Nustatyti magnetronų išlydžio srovių vertės, švinas – 0,38 A, o geležis 2 A. Formuojant dangas, kai parinktas skirtingas Fe/Pb santykis, buvo naudojamos tokios išlydžio srovės – kai Fe/Pb santykis 1:1,5 švino katodo išlydžio srovės stipris 0,3 A, o geležies 2 A, o kai Fe/Pb santykis 1:2,5 švino katodo išlydžio srovės stipris 0,48 A, o geležies 2 A. Suformuotos švino ferito dangos, kai padėklo temperatūra siekė nuo 500 °C iki 600 °C. Buvo nusodinti papildomi du bandiniai remiantis gautomis dangų feroelektrinėmis savybėmis.
2. Visi trys bandiniai, kurie buvo nusodinti esant skirtingoms temperatūroms, pasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis. Geriausi feroelektriniai parametrai gauti dangoje nusodintoje esant 500 °C padėklo temperatūrai: $P_{er} \sim 54 \mu C/cm^2$, o koercinio lauko vertė $\sim 68,6 kV/cm$. Didėjant padėklo temperatūrai P_{er} ir E_c vertės mažėjo, histerezė siaurėjo, atsirado histerezės asimetrija. Buvo nusodinti dar du papildomi bandiniai esant 500 °C padėklo temperatūrai, nes prie tokios gauta geriausia danga, bet keičiant Fe/Pb santykį į 1:1,5 ir 1:2,5. Deja, dangos nepasižymėjo feroelektrinėmis savybėmis, tam galėjo turėti įtakos pakitęs švino kiekis, kuris vienu atveju (kai santykis 1:1,5) buvo nepakankamas susidaryti PFO fazėms, o kitu atveju perteklinis (kai santykis 1:2,5), todėl susidarė švino oksido struktūros.
3. Atlikta XRD analizė, kuri patvirtino feroelektrinių histerezių analizę. Ryškiausi PFO pikai pastebėti dangoje suformuotoje esant 500 °C padėklo temperatūrai temperatūrai. Didinant sintezės temperatūrą pastebimas PbO pikų mažėjimas, tai patvirtina švino desorbciją nuo padėklo. Taip pat, sumažėjus švino kiekiui, sumažėjo ir susiformavusių PFO fazių pikai. Kintant švino ir geležies santykiui, dėl švino nuostolių, dangoje suformuotoje esant 600 °C temperatūrai, pastebimas padidėjęs geležies oksido pikas. Dangų, nusodintų keičiant Fe/Pb santykį, XRD spektrai parodė, kad vienu atveju susidarė perteklinės švino oksido fazės, o kitu atveju švino buvo nepakankamai susidaryti PFO fazėms.
4. Išanalizavus atominių jėgų mikroskopo duomenis, pastebėta, kad didėjant sintezės temperatūrai danga tampa glotnesnė, ne tokia šiurkšti. Geometrinis šiurkštumo vidurkis R_q nukrito nuo 32,51

nm (500 °C danga) iki 3,448 nm (600 °C), toks pats dėsningumas pastebėtas ir su vidutiniu aukščiau, kuris sumažėjo nuo 16,22 nm iki 1,653 nm.

6. LITERATŪROS ŠARAŠAS

1. Khomskii, D.I., *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. 306(1): p. 1-8.
2. Wang, M. and G. Tan, *Multiferroic properties of Pb2Fe2O5 ceramics*. Materials Research Bulletin, 2011. 46(3): p. 438-441.
3. Hadermann, J., et al., *Local structure of perovskite-based "Pb2Fe2O5"*. Solid State Sciences, 2008. 10(4): p. 382-389.
4. Dudonis, J., *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos*. Vol. 1. 2007: Šiaulių universiteto leidykla.
5. Wang, K.F., J.M. Liu, and Z.F. Ren, *Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders*. Advances in Physics, 2009. 58(4): p. 321-448.
6. Hampden-Smith, M.J. and T.T. Kodas, *Chemical vapor deposition of metals: Part 1. An overview of CVD processes*. Chemical Vapor Deposition, 1995. 1(1): p. 8-23.
7. Trukhanov, A.V., et al., *Crystal structure and magnetic properties of the BaFe12-xAlxO19 (x=0.1-1.2) solid solutions*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. 393: p. 253-259.
8. Trukhanov, S.V., et al., *Crystal structure and magnetic properties of the BaFe12-xInxO19 (x=0.1-1.2) solid solutions*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. 417: p. 130-136.
9. Trukhanov, S.V., et al., *Structure and magnetic properties of BaFe11.9In0.1O19 hexaferrite in a wide temperature range*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 689: p. 383-393.
10. Vytautas Stankus, S.T., *Funkcinė keramika*. Vol. 1. 2007: Vitae Litera. 168.
11. Zhu, R., et al., *Ferroelectric phase transition and electrical conduction mechanisms in high Curie-temperature PMN-PHT piezoelectric ceramics*. Ceramics International, 2017. 43(8): p. 6417-6424.
12. Goodenough, J.B., Gräper, W., Holtzberg, F., Huber, D.L., Lefever, R.A., Longo, J.M., McGuire, T.R., Methfessel, S., *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*. Vol. 4. 1970.

13. Landolt, H., et al., *Landolt-Börnstein: numerical data and functional relationships in science and technology. Crystal and solid state physics. Ferroelectrics and related substances; revised, updated and extended edition of Vols. III/3 and III/9. Oxides / T. Mitsui...[et al.]; editors K.H. Hellwege and A.M. Hellwege. New series. Group 3. Vol.16. Subvol.A.* 1981: Springer-Verlag.
14. *Electric field induced effect on the optical, dielectric and ferroelectric properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ single crystals.* Ferroelectrics, 1994. 162(1): p. 119-133.
15. Safi, R. and H. Shokrollahi, *Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material.* Progress in Solid State Chemistry, 2012. 40(1–2): p. 6-15.
16. Kumar, M., et al., *Evidences of magneto-electric coupling in BFO–BT solid solutions.* Journal of Alloys and Compounds, 2013. 577: p. 222-227.
17. Tang, Z., et al., *Magnetolectric effect of lead-free perovskite BiFeO₃/Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃ composite films.* Journal of Alloys and Compounds, 2017. 696: p. 1-8.
18. Khomskii, D., *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects.* Physics. 2(20).
19. Balachandran, P.V., S.R. Broderick, and K. Rajan, *Identifying the ‘inorganic gene’ for high-temperature piezoelectric perovskites through statistical learning.* Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 2011.
20. Lilienblum, M., et al., *Ferroelectricity in the multiferroic hexagonal manganites.* Nat Phys, 2015. 11(12): p. 1070-1073.
21. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials.* Nature, 2006. 442(7104): p. 759-765.
22. Ivanov, S., *Chapter 7 - Multiferroic complex metal oxides: Main features of preparation, structure, and properties,* in *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems*, B.S. Tara Prasad Das and E. Olle, Editors. 2012, Elsevier. p. 163-238.
23. Monaco, G., et al., *Synthesis of heteroepitaxial 3C-SiC by means of PLD.* Applied Physics A, 2011. 105(1): p. 225-231.
24. Nedelcu, L., et al., *PLD and RF-PLD synthesis of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ferroelectric thin films for electrically controlled devices.* Applied Physics A, 2008. 93(3): p. 675-679.
25. Thomas K. M. Lippert, P.S. *Thin Film Deposition of Functional Materials by Pulsed Laser Deposition.* 2012; Available from: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5986>.

26. Lowndes, D.H., et al., *Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition*. Science, 1996. 273(5277): p. 898.
27. Brinker, C.J., et al., *Review of sol-gel thin film formation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. 147: p. 424-436.
28. Letailleur, A.A., et al., *Sol–Gel Derived Hybrid Thin Films: The Chemistry behind Processing*. Chemistry of Materials, 2011. 23(22): p. 5082-5089.
29. ; Available from: <http://www.quadranttechnology.com/images/magnetroncathode.gif>.
30. Xu, Y. and J.D. Mackenzie, *Ferroelectric thin films prepared by sol-gel processing*. Integrated Ferroelectrics, 1992. 1(1): p. 17-42.
31. Morosanu, C.E., *1 - Evolution of CVD Films*, in *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. 1990, Elsevier: Amsterdam. p. 19-27.
32. Morosanu, C.E., *10 - Properties of CVD Films*, in *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. 1990, Elsevier: Amsterdam. p. 223-341.
33. Morosanu, C.E., *16 - Uses of CVD Thin Films*, in *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. 1990, Elsevier: Amsterdam. p. 465-515.
34. *Chemical Vapor Deposition (CVD) Modifications*. [cited 2016; Available from: <http://www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/cvd2.html>].
35. Matthias, O., et al., *Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. 47(3): p. 034002.
36. Moustakas, T.D., *Molecular Beam Epitaxy: Thin Film Growth and Surface Studies*. MRS Bulletin, 2013. 13(11): p. 29-36.
37. Woodford, C. *Molecular beam epitaxy*. 2016; Available from: <http://www.explainthatstuff.com/molecular-beam-epitaxy-introduction.html>.
38. Guo, H., et al., *Surface strengthening of Ti₃SiC₂ through magnetron sputtering Cu and subsequent annealing*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(10): p. 2099-2107.
39. Musil, J., et al., *Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends*. Thin Solid Films, 2005. 475(1–2): p. 208-218.
40. Safi, I., *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*. Surface and Coatings Technology, 2000. 127(2–3): p. 203-218.
41. Rumaiz, A.K., et al., *Thin Film Formation Techniques*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.

42. Izyumskaya, N., et al., *Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2007. 32(3-4): p. 111-202.
43. Jun, Y.U., et al., *THE EFFECT OF SEEDING LAYERS ON FERROELECTRIC PROPERTIES OF PTZT THIN FILMS*. Integrated Ferroelectrics, 2006. 85(1): p. 59-66.
44. Das, R.R., et al., *Leakage current behavior of SrBi2Ta2O9 ferroelectric thin films on different bottom electrodes*. Journal of Applied Physics, 2002. 92(10): p. 6160-6164.
45. Seo, M., et al., *The mechanism for the suppression of leakage current in high dielectric TiO2 thin films by adopting ultra-thin HfO2 films for memory application*. Journal of Applied Physics, 2011. 110(2): p. 024105.
46. Abakumov, A.M., et al., *Crystallographic Shear Structures as a Route to Anion-Deficient Perovskites*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. 45(40): p. 6697-6700.
47. Abakumov, A.M., et al., *Chemistry and Structure of Anion-Deficient Perovskites with Translational Interfaces*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. 91(6): p. 1807-1813.
48. Gil, D.M., et al., *Lead nitroprusside: A new precursor for the synthesis of the multiferroic Pb2Fe2O5, an anion-deficient perovskite*. Materials Chemistry and Physics, 2013. 141(1): p. 355-361.
49. Tan, G.-L. and M. Wang, *Multiferroic PbFe12O19 ceramics*. Journal of Electroceramics, 2011. 26(1): p. 170.
50. *Asmeninis nuotraukų archyvas*.
51. Hejdová, H. and M. Čermák, *A New X-Ray Diffraction Method for Thin Film Thickness Estimation*. physica status solidi (a), 1982. 72(1): p. K95-K98.
52. Sigitas Tamulevičius, M.A., *Medžiagų analizės metodai*. Vol. 1. 2007: Vitae Litera. 168.