



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Bismuto-cirkonio oksidų plono sluoksnio formavimas ir savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Gytis Banevičius
Projekto autorius

Doc. dr. Aleksandras Iljinas

Vadovas

Kaunas, 2018



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Bismuto-cirkonio oksidų plono sluoksnio formavimas ir savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas
Taikomoji fizika (621F30005)

Gytis Banevičius

Projekto autorius

Doc. dr. Aleksandras Iljinas

Vadovas

Dr. Mindaugas Andrulevičius

Recenzentas

Kaunas, 2018



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Gytis Banevičius

Bismuto-cirkonio oksidų plono sluoksnio formavimas ir savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Gyčio Banevičiaus, baigiamasis projektas tema „Bismuto-cirkonio oksidų plono sluoksnio formavimas ir savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

Įvadas	6
1. Literatūros apžvalga.....	8
1.1. Optiškai skaidrūs ir mechaniškai tvirti metalų oksidai	8
1.2. Bismuto-cirkonio oksido sudėtis.....	9
1.3. Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio optinės savybės	12
1.4. Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio mechaninės savybės.....	13
1.5. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnių formavimo metodai	14
2. Medžiagos ir tyrimo metodai.....	19
2.1. Bismuto-cirkonio oksido plonų sluoksnių formavimo įranga.....	19
2.2. Lūžio rodiklio nustatymas elipsometrinių metodu.....	22
2.3. Optinio pralaidumo ir atspindžio spektro matavimai ultravioletinio ir regimosios šviesos spektrų srityse.....	23
2.4. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimo metodas	24
2.5. Energinės dispersijos rentgeno spektroskopija	25
2.6. Vikerso kietumo matavimo metodas.....	26
2.7. Berkovič kietumo matavimo metodas.....	28
2.8. Optinis paviršiaus analizės metodas.....	28
3. Rezultatai ir jų aptarimas	29
3.1. Suformuotų bismuto-cirkonio oksido sluoksnių optinės savybės.....	31
3.2. Suformuotų bismuto-cirkonio oksido sluoksnių kietumo matavimai	35
3.3. Suformuotų bismuto-cirkonio oksido sluoksnių elementinė analizė	38
3.4. Suformuotų bismuto-cirkonio oksido sluoksnių morfologinė analizė	39
Išvados.....	42
Literatūros sąrašas.....	43

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Bismuto Oksido su įterptu cirkoniu Tauco grafikas [23].....	11
2 pav. Korozijos pokyčio priklausomybė nuo Bismuto koncentracijos sluoksnyje: a grafike korozija vykdoma distiliuotame vandenyje; b grafike korozija vykdoma perkaitintuose garuose [24]	12
3 pav. Lazerinio garinimo schema [26]	13
4 pav. Plazmos susidarymas taikinio veikimo zonoje [27]	14
5 pav. Reaktyvinio magnetroninio dulkinimo procesas [29]	16
6 pav. Reaktyvinio magnetroninio dulkinimo įrenginys	18
7 pav. Reaktyvinio magnetroninio dulkinimo įrenginys ir vakuuminė kamera	19
8 pav. Lazerinis elipsometras Gaertner L117	21
9 pav. Šviesolaidinis spektrometras „Ocean Optics“ USB4000 dalys	22
10 pav. Tipinis EDS analizės metu gautas spektras [37]	23
11 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio pralaidumo grafikas	31
12 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnių absorbcijos diagrama.....	32
13 pav. Bismuto-cirkonio oksido dangų Tauco grafikas	33
14 pav. Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio nano kietumo matavimas.....	36
15 pav. Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio Jungo modulio skaičiavimai	37
16 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant stiklo nenaudojant argono, padidintas 10 kartų	40
17 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant plieno nenaudojant argono, padidintas 10 kartų.....	40
18 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant silicio nenaudojant argono, padidintas 10 kartų.....	40
19 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant stiklo naudojant argoną, padidintas 50 kartų.....	40

20 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant plieno naudojant argoną, padidintas 10 kartų.....	41
21 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant silicio naudojant argoną, padidintas 10 kartų.....	41
22 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio, be argono, nuotrauka 20 kV padidinimas x 20 k.....	41
23 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio, su argono panaudojimu, nuotrauka 20 kV padidinimas x20 k.....	42

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Bismuto taikinio specifikacija [32].....	21
2 lentelė. Cirkonio taikinio specifikacija [32].....	21
3 lentelė TUKON 2500 techninė specifikacija [38].....	27
4 lentelė Bismuto-cirkonio oksido dangų formavimo sąlygos.....	29
5 lentelė. Bismuto-cirkonio oksidų sluoksnių lūžio rodiklių ir dangos storių apskaičiavimai.....	34
6 Lentelė Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio kietumo matavimai.....	35
7 lentelė. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio elementinė sudėtis.....	38

Gytis, Banevičius. Bismuto-cirkonio oksidų plono sluoksnio formavimas ir savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Aleksandras Iljinas;

Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Fiziniai mokslai, Fizika (02P).

Reikšminiai žodžiai: Bismuto-cirkonio oksidas, reaktyvinis magnetroninis dulkinimas, plonas sluoksnis.

Kaunas, 2018. 48 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame projekte, atlikus mokslinės literatūros analizę, reaktyvinio magnetroninio dulkinimo metodu suformuoti bismuto-cirkonio oksido ploni sluoksniai ant skirtingų paviršių, ir ištirtos gautų sluoksnių fizikinės savybės. Tyrimo metu nustatyta, kad bismuto-cirkonio oksido ploni suformuoti sluoksniai naudojant argono dujas ir jų nenaudojant, pasižymi tokiomis mechaninėmis ir optinėmis savybėmis: 1) Sluoksniai gerai praleidžia šviesą regimosios šviesos spektre, tačiau blogai praleidžia ultravioletinių bangų diapazone esančią šviesą. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu sumažina optinį pralaidumą. 2) Didelis draustinės juostos storis (~ 3,74 eV) nulemia tai, kad mažą energiją turintys šviesos bangos ilgai praeina pro medžiagą laisvai, o didelę energiją turinčios bangos yra absorbuojamos. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu, neturi įtakos sluoksnio sugerties koeficientui. 3) Sluoksniai yra ypač kieti, kurių kietumas prilygsta titano kietumui 289 HV (Titano 300 HV). Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu padidina sluoksnio kietumą. 4) Medžiaga yra labai tampri, stipriai pagerinanti plieno tamprumą. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu ženkliai padidina suformuoto sluoksnio tamprumą.

Vertinant suformuoto bismuto-cirkonio oksido plonio sluoksnio morfologiją, pasakytina, kad skirtingi paviršiai šia medžiaga yra padengiami kokybiškai, be didelių defektų. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu lemia sluoksnio sudedamųjų dalių formavimąsi į klasterius.

Magistro baigiamojo projekto autorius dėkoja prof. dr. Roberts Zabels, Latvijos universiteto kietų medžiagų fizikos instituto vadovui, už pagalbą matuojant suformuotos bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio Berkovič kietumą ir Lietuvos energetikos institutui už pagalbą atliekant skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimą ir Vickerso kietumo matavimus. Tai pat darbo vadovui Doc. dr. Aleksandrui Iljinui už suteikta pagalba bei konsultacijas atliekant darbą.

Gytis, Banevičius. The formation of thin film of Bismuth-zirconium oxide and its properties' research Project.

Master's Final Degree Project / supervisor Doc. dr. Aleksandras Iljinas;

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Physical science, Physics (02P)

Keywords: Bismuth-zirconium oxide, reactive magnetron sputtering, thin film.

Kaunas, 2018. 48 pages.

SUMMARY

In the final project of Master, after the analysis of the scientific literature, the thin layer of bismuth-zirconium oxide was formed on different surfaces by the reactive magnetron sputtering method and the physical properties of the resulting layers were studied. The study found that the thin layers of bismuth-zirconium oxide formed using and not using argon gas exhibit the following mechanical and optical properties: 1) The layers are good for light transmission in the visible light spectrum but don't transmit the light in the ultraviolet wavelength range. The use of argon gas during layer formation reduces optical permeability. 2) The large band gap (~ 3.74 eV) results in the fact that low energy light wavelengths pass through the material freely, while high energy waves are absorbed. The use of argon gas during layer formation does not affect the absorption coefficient of the layer. 3) The layers are extremely hard, with hardness about 289 HV which is almost equal to Titanium hardness (Titanium 300 HV). The use of argon gas during layer formation increases the hardness of the layer. 4) The material is very elastic, greatly improving the elasticity of the steel. The use of argon gas during the formation of the layer significantly increases the elasticity of the formed layer.

By regarding the morphology of the thin layer of bismuth-zirconium oxide, the different surfaces are covered with high quality layers, without major defects. The use of argon gas during formation of a layer, determines the formation of layer's components into clusters.

The author of the master's final thesis thanks the prof. dr. Robert Zabell, Head of the Institute of Solid State Physics at the University of Latvia, for helping measure the Berkovič hardness of the formed bismuth-zirconium oxide thin film and Lithuanian Energy Institute for its assistance in the scanning electron microscopy study and Vickers hardness measurements. Also, to project supervisor Doc. dr. Aleksandruil Iljinui for assistance and problem-solving consultations.

IVADAS

Kintant technologiniams poreikiams ieškoma naujų, kokybiškesnių dangų, tinkamų naudoti įvairiose srityse egzistuojant skirtingoms aplinkos sąlygoms, o taip pat, siekiama pagerinti esamų dangų fizikines savybes. Tai leidžia panaudoti dangas naujose srityse. Viena iš tokių dangų – bismuto-cirkonio oksido danga.

Praktikoje taip pat ieškoma naujų paviršiaus padengimo būdų, leidžiančių suformuoti kokybiškesnius dangos sluoksnius. Žinomi paviršių padengimo principai pritaikomi naujų plonų sluoksnių ant skirtingų medžiagų paviršių kūrimui. Reaktyvinis magnetroninis dulkinimas – tai plačiai naudojamas plonų sluoksnių formavimo metodas. Jis leidžia suformuoti pasirinktos medžiagos ploną sluoksnį ant bet kokio paviršiaus. Skirtingai nuo kitų paviršiaus padengimo metodų, tokių kaip dulkinimas radijo dažnių pagalba ar pulsuojantis lazerinis dulkinimas, reaktyvinis magnetroninis dulkinimas leidžia suformuoti geros kokybės ploną sluoksnį ant didelio ploto paviršiaus.

Bismuto-cirkonio oksidas yra senai žinoma, bet mažai tyrinėta medžiaga. Tikėtina, kad bismuto-cirkonio oksido plonas sluoksnis, suformuotas ant paviršiaus reaktyvinio magnetroninio dulkinimo metodu, pagerina paviršiaus fizikines savybes. Bet koks šia medžiaga padengtas paviršius tikėtina tampa atsparesnis mechaniniams pažeidimams ir gali nesuirti veikiant aukštesnei nei įprasta temperatūrai. Šis paviršius taip pat įgyja didelį joninį laidumą.

Siekiant nustatyti bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio, reaktyvinio magnetroninio dulkinimo metodu suformuoto ant pasirinktų bandinių, savybes, pasirinkta magistro baigiamojo projekto tema, jos tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas – atlikus mokslinės literatūros analizę, reaktyvinio magnetroninio dulkinimo metodu suformuoti bismuto-cirkonio oksido plonus sluoksnius ant skirtingų paviršių, ir ištirti gautų sluoksnių fizikines savybes.

Uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros, nagrinėjančios bismuto-cirkonio oksido plonų sluoksnių formavimo metodus, šių sluoksnių fizikines savybes ir jų panaudojimo galimybes, analizę
2. suformuoti bismuto-cirkonio oksido sluoksnius reaktyvinio magnetrono pagalba

3. išmatuoti suformuotų bismuto-cirkonio oksido sluoksnių mechanines ir optines savybes
4. ištirti suformuotų bismuto-cirkonio oksido dangų morfologiją

Temos aktualumas:

Pasirinkta darbo tema yra aktuali, nes įvairesnis įrenginių panaudojimas ir jų savybių tyrimas leidžia atrasti naujas įrenginių pritaikymo bei medžiagų panaudojimo galimybes. Pavyzdžiui, Zhejiang universitetas, ištyręs bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio savybes, nustatė, kad jis yra labai puikus katalizatorius, leidžiantis iš butano dujų išgauti butadieną, kitaip žinomą dirbtinį kaučiuką[1].

Darbo struktūra

Teorinėje darbo dalyje pateikiama mokslinės literatūros, nagrinėjančios bismuto-cirkonio oksido plonų sluoksnių fizikines savybes ir jų panaudojimo galimybes, analizė. Šioje darbo dalyje taip pat pateikiami plonų sluoksnių formavimo metodai. Praktinėje darbo dalyje aprašyta bismuto-cirkonio oksido sluoksnių suformavimo magnetroninio dulkinimo metodu, eiga, tam naudota įranga ir medžiagos. Taip pat, skirtingais paviršių tyrimo prietaisais ištyrus suformuotų sluoksnių savybes, pateikiami tyrimo rezultatai. Darbo pabaigoje pateikiamos išvados.

Padėka

Magistro baigiamojo projekto autorius dėkoja prof. dr. Roberts Zabels, Latvijos universiteto kietų medžiagų fizikos instituto vadovui, už pagalbą matuojant suformuotos bismuto-cirkonio medžiagos Berkovič kietumą ir Lietuvos energetikos institutui už pagalbą atliekant skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimą ir Vikerso kietumo matavimus. Taip noriu padėkoti vadovui Doc. dr. Aleksandrui Iljinui už konsultacijas ir pagalbą sprendžiant iškilusias darbe problemas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. OPTIŠKAI SKAIDRŪS IR MECHANIŠKAI TVIRTI METALŲ OKSIDAI

Optiškai skaidrūs ir mechaniškai tvirti metalo oksidai naudojami kaip paviršiaus apsauginė medžiaga arba kaip pagrindinė medžiaga gaminti įvairiausių įrenginių. Geriausiai apsauginiams sluoksniams tinka pereinamųjų metalų oksidai. Priklausomai nuo metalo rūšies, jie gali būti skirtinguose gardeliniuose išsidėstymuose, kas lemia jų optines bei mechanines savybes.

Pavyzdžiui, mokslininkai W. Gao ir Z. Li nustatė, kad pigus, plačiai prieinamas cheminis elementas ZnO, naudojamas kaip ultravioletinės spinduliuotės apsauginė priemonė dažuose ir ultravioletinę spinduliuotę blokuojančiose pastose, gali būti naudojamas kaip apsauginis ir pjezo efektą turintis plonas sluoksnis padengti kitas medžiagas. Mokslininkai nustatė, kad plono sluoksnio draustinės juostos storis yra 3,37 eV, o daugiausiai gardelinių struktūrų jis turi nuo tiesios linijos iki prizmės [2].

Pramonėje plačiai naudojamas titano dioksidas. Jis turi išskirtines mechanines savybes: gali atlaikyti aukštas temperatūras; nesuyra labai agresyviose cheminėse aplinkose. Mokslininkai A.B. Sherrill ir M.A. Barteau įrodė, kad titano dioksidą galima naudoti kaip atskaitinį tašką visų pereinamųjų metalų oksidų vertinimui. Tokią išvadą jie padarė remdamiesi tuo, kad titano dioksido draustinės juostos storis yra 3,2 eV. Kurį galima padidinti iki 3,9 eV, pakeičiant titano dioksido molekulinės gardelės orientaciją ir perkeliant elektronus į žemiau esantį sluoksnį (jiems suteikiant daugiau energijos). Skirtingai nuo titano dioksido, negalima keisti pagrindinių metalų, tokių kaip MgO, kurio draustinės juostos storis yra lygus 7,7 eV, draustinės juostos storio, kadangi tam reikalingas labai didelis energijos kiekis ir gaunasi labai nestabilus darinys. Titano dioksidas turi stabiliausią gardelės formą, kuri sudaro beveik sferą. Titano dioksido panaudojimas pramonėje yra platus. Jis naudojamas tiek kaip priedas statybiniais mišiniais gaminti, tiek kaip plonas apsauginis sluoksnis skaidriems OLED ekranams[3].

Likusieji pereinamieji metalai pasižymi tokiomis pačiomis ar panašiomis savybėmis. Plačiausiai šios medžiagos panaudojamos foto katalizatorių gamyboje, tai pat aukštose temperatūrose dirbančių jutiklių gamyboje. Tokie metalų oksidai, kaip ZnO ir TiO₂, naudojami dujų jutiklių paviršiniams sluoksniams formuoti, kadangi jų katalitinė reakcija su dujomis keičia savitąją varžą.

1.2. BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO SUDĖTIS

Bismuto – cirkonio oksidas yra mažai tyrinėtas, dviejų metalų oksidų junginys: bismuto (83) ir cirkonio (40). Bismuto cirkonio oksidas būna skirtingų molekulių atmainų. Priklausomai nuo deguonies kiekio sluoksnyje, galimos tokios, kompiuteriniais skaičiavimais pagrįstos, atmainos, kurios nėra pilnai ištytos: $\text{Bi}_2\text{O}_7\text{Zr}_2$ [4], BiOZr^{+3} [5], $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ [6], BiZrO_3 [7]. Priklausomai nuo to, kokioje fazėje yra bismutas ir kokioje fazėje yra cirkonis, gaunamas skirtingas tarpusavio susijungimas. Mokslininko H. Okamoto, iš ASM International, mokslinėje publikacijoje pažymėta, kad priklausomai nuo bismuto ir cirkonio oksidų sistemoje esančio deguonies kinta medžiagos lydymosi temperatūra. Pavyzdžiui, $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ lydymosi temperatūra yra $1309\text{ }^\circ\text{C}$ [8].

Kaip jau yra pažymėta, vienas iš bismuto-cirkonio elementų yra bismuto oksidas.

Bismutas – tai baltai pilkas, didelės atominės masės (208,98040) metalas, Mendelejevo lentelėje einantis po švino. Dėl savo molekulinės struktūros, šis metalas turi didžiausias diamagnetines savybes. Jo šiluminis laidumas yra $7.97\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Yra tik vienas metalas, pasižymintis didesniu šiluminiu laidumu. Tai yra gyvsidabris. Bismutas taip pat turi ganėtinai nedidelę savitąją varžą. Jo savitoji varža kambario temperatūroje ($\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$) yra $1.29\text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$. Bismuto molekulinės struktūros turi silpnus kovalentinius ryšius, todėl jis yra ganėtinai minkštas metalas. Kambario temperatūroje ($\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$) Jungo modulis lygus 32.00 GPa , tankis – $9.78\text{ g}/\text{cm}^3$, o šiluminis pailgėjimas – $13.40\text{ }\mu\text{m}/\text{m }^\circ\text{C}$. Bismutas yra stabili medžiaga. Jis ore nereaguoja su deguonimi. Taip pat yra stabilus vandenyje. Jis išgaunamas gryninant kitus metalus arba kasamas kaip bismuto oksidas [9]. Pramonėje yra labiau naudojamas bismuto oksidas.

Bismuto oksidas – tai gelsvos spalvos metalo oksidas, turintis penkias polimorfines molekulinės atmainas. Pažymėtina, kad tik alpha ir gama fazės yra stabilios, o kitos yra meta stabilios. Jis, dėl savo didelės draustinės juostos, pramonėje yra plačiai naudojamas kaip foto katalizatorius bei kaip vienas iš fotorezistoriaus komponentų [10]. Dėl savo sodrios geltonos spalvos ir netoksiškumo aplinkai (jo lydymosi temperatūra apie $817\text{ }^\circ\text{C}$), šis oksidas yra naudojamas kaip pigmentas dažams [11]. Tai pat, dėl savo stabilios gama fazės, jis yra naudojamas gaminti ypač plonus laidus ir sensorius. Reikėtų pažymėti, kad yra vienas trūkumas – gama fazė yra stabili tik tam tikrame siaurame temperatūros intervale dėl į centrą orientuoto deimantinio išsidėstymo. Mokslininkai ieško būdų, kaip stabilizuoti šią fazę platesniame diapazone. Pavyzdžiui, Trivendi kompanija siekia stabilizuoti bismuto oksido gama fazę kambario temperatūroje, šio oksido terminio apdirbimo metu įterpdama kitą metalą [12].

Kita bismuto - cirkonio junginio medžiaga yra cirkonio oksidas.

Cirkonis yra pilkas metalas kurio atominė masė lygi 91.224. Periodinėje elementų lentelėje jis užima keturiasdešimtą vietą. Tai labai tvirtas, atsparus silpnų rūgščių poveikiui metalas, kurio mechaninės savybės yra labai panašios į Titano metalo savybes. Titanas – tai tvirčiausias, stabilus, natūraliai susiformavęs metalas.

Cirkonio lydymosi temperatūra yra ganėtinai aukšta – ~ 1843 °C. Jis yra lengvesnis už plieną ($6.49 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ esant 20°C). Jo jungo modulis yra 94.5 GPa. Cirkonio šiluminis laidumas yra $16.7 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$, o jo terminis pailgėjimas – $5.80 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ [13]. Dėl to, kad cirkonis neabsorbuoja neutronus, bei turi stiprius tarpusavio ryšius, pramonėje iš jo yra gaminami intarpai atominio kuro kasetėms [14]. Daugelio mokslininkų tyrimai parodė, kad įterpus cirkonį į kito metalo lydinį ar suformavus su juo ploną paviršiaus sluoksnį, pagerėja tos medžiagos fizikinės savybės. Pavyzdžiui, mokslininkai J. Wang ir R. Stevens iš Leeds universiteto nustatė, kad įterpus nuo 1000 iki 2000 sąlyginių molekulinį vienetų cinko į aliuminio lydinį, ženkliai pagerėja lydinio bendrasis stiprumas ir mechaninės savybės. Konkrečiu atveju, aliuminio tvirtumas nuo standartinių 3 MPa m^2 padidėjo iki 12 MPa m^2 [15;16].

Tačiau taip pat reikia pažymėti, kad cirkonis yra labai nestabilus ore. Labai susmulkintas gali spontaniškai užsidegti. Taip pat yra kenksmingas žmogaus sveikatai.

Cirkonio oksidas – tai baltos arba juodos spalvos medžiaga su cirkonio mechaninėmis savybėmis. Iš jo formuojant ploną sluoksnį gauname skaidrų, labai atsparų aplinkos poveikiui, mažai sugeriantį šviesą sluoksnį, kuris gali būti naudojamas kaip apsauginis sluoksnis labai plačiame nuo ultravioletinių iki infraraudonųjų spindulių šviesos spektre. Mokslininkai iš Materion technologys nustatė, kad cirkonio oksido ploną sluoksnį geriausia formuoti dulkinimo metodu. Padėklo temperatūra turi būti netoli 300 °C, tam, kad išvengti struktūrinių defektų. Jie taip pat padarė išvadą, kad cirkonio oksido plonas sluoksnis turi labai mažą lūžio rodiklį – nuo 450 nm iki 1500 nm. Tai danga puikiai tinkanti apsauginiams sluoksniams formuoti [17]. Dėl labai tvirtos struktūros, atsparumo cheminiam ir mechaniniam poveikiui, panašaus į plieno plėtimosi koeficiento, tai labiausiai naudojama medžiaga pramonėje gaminant keramiką. Ši, pramonėje gaminama keramika, naudojama gaminant prietaisų galus ar guolius, nes turi labai mažą trinties koeficientą. Kuo aukštesnėje temperatūroje yra iškaitinama keramika, tuo jos atsparumas cheminiam poveikiui yra didesnis. Šios medžiagos lydymosi temperatūra yra apie 2750 °C [18].

Mokslininkų atlikti tyrimai parodė, jog maišant bismuto oksidą su cirkonio oksidu **pagerėja cirkonio joninis laidumas** žemoje temperatūroje. Mokslininkų Liwei Liu, Zheng Zhou ir kitų teigimu, įterpus nors 1 mol. bismuto oksido į cirkonio oksidą, gaunamos žymiai geresnės medžiagos elektrinės savybės žemesnėje temperatūroje. Bismutas, kaip medžiaga, turinti daug deguonies, sugeba sukurti gautame lydinyje daug deguonies vakansijų. Taip pat šie mokslininkai įrodė, kad įterpus apie 2 mol bismuto oksido, bismutas susiformuoja į stabilią kubinę struktūrą, tuo stipriai padidindamas sluoksnio elektrinį laidumą. Lygindami paprastą cirkonio oksido sluoksnį su cirkonio ir bismuto oksidų lydiniu, mokslininkai konstatavo, kad medžiagos su bismuto oksidu elektrinis laidumas pagerėja net iki 4 kartų [19].

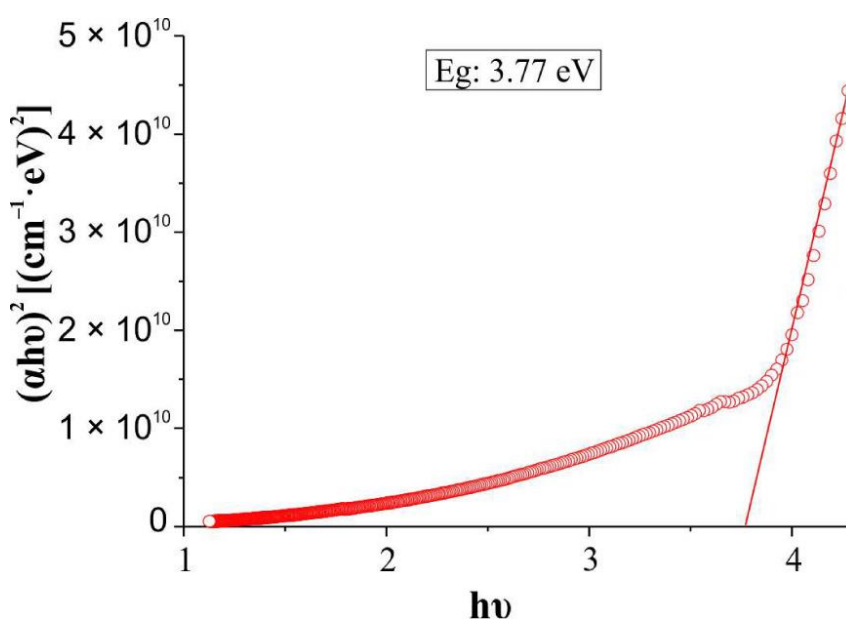
Papildomai pažymėtina, kad bismuto-cirkonio oksidas nėra toksiškas. Tačiau, kadangi jis priklauso sunkiųjų metalų grupei ir yra atsparus ugniai, su juo reikia elgtis atsargiai dėlto, kad jo dideli kiekiai gali padaryti žalą gamtai [20].

Atsižvelgiant į tai, kad bismuto-cirkonio oksidas pasižymi daug savybių, jo ekonominė savikaina palyginti nėra didelė. Grynas bismuto cirkonio taikynys skirtas reaktyviam magnetroniniam dulkinimui kainuoja apie 600 eurų [21].

1.3. BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO PLONO SLUOKSNIO OPTINĖS SAVYBĖS

Mokslininkų FangWang, Da Chen ir kitų iš Kinijos Jiliang universiteto teigimu, į cirkonio oksido sluoksnį, formuojamą ant titaninės keramikos paviršiaus, įterpus bismuto oksido medžiagos daleles, pagerėja medžiagos optinės savybės – optikatalitinės savybės. Jos tiesiogiai priklauso nuo to, kiek bismuto oksido yra įterpiama į cirkonio oksido sluoksnį. Minėti mokslininkai tvirtina, kad į cirkonio oksido ploną sluoksnį įterpus bismuto oksido dalelių, gautoje medžiagoje padaugėja deguonies vakansijų, kurios turi tiesioginę įtaką oksido fotokatalitinėms savybėms. Jų teigimu, didėja poreikis gauti sausą katalizatorių, kurio cheminių reakcijų pagalba būtų padidintas medžiagų veikimas, tam kad reakcijos galėtų vykti kuo didesniame šviesos ilgio diapazone. Jų eksperimentai įrodo, kad retus žemės elementus – gadolinį ir platina, pakeitus medžiagoje į bismuto oksidą, išlieka toks pats medžiagos veikimo efektyvumas bei defektų skaičius. Jie pasirinko titano keramikos padėklą dėl to, kad jis nereaguoja su aplinka ir yra atsparus temperatūrai [22].

Kiti mokslininkai įrodė, kad į bismuto oksidą įterpus cirkonio oksido medžiagos daleles, pasikeičia draustinės juostos storis. Draustinės juostos storio priklausomybė nuo įterpiamo cirkonio oksido kiekio pateikiama 1 pav.[23]



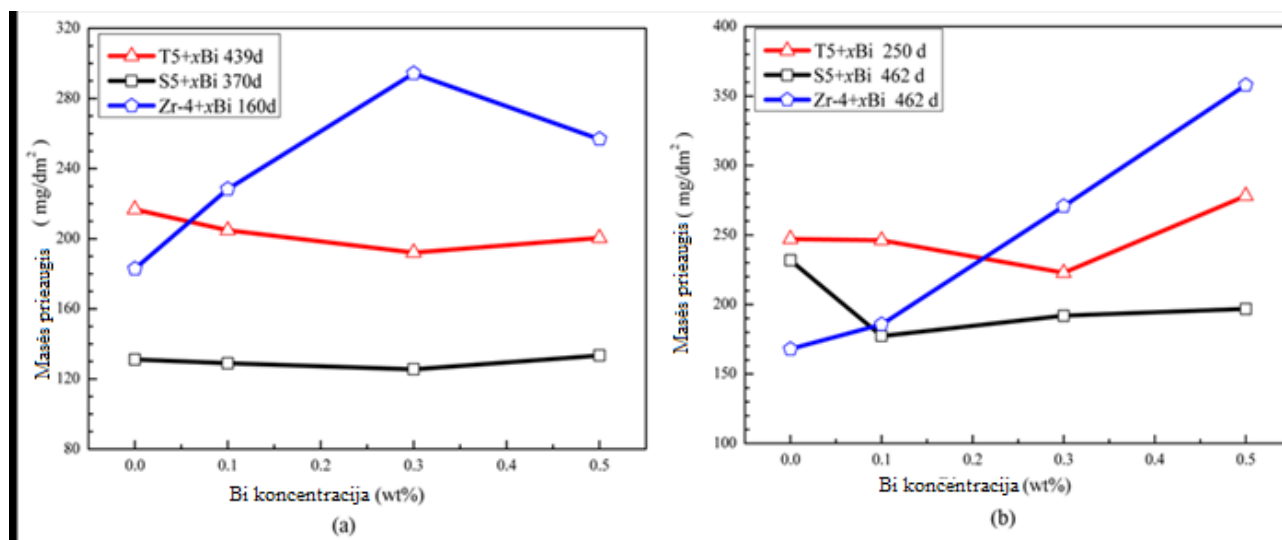
1 pav. Bismuto Oksido su įterptu cirkoniu Taucio grafikas [23]

Mokslinės literatūros analizė parodo, kad yra atlikta labai nedaug bismuto-cirkonio oksidų sluoksnių optinių savybių tyrimų, todėl norint sužinoti daugiau apie optines bismuto-cirkonio oksidų sluoksnių savybes, reikia atlikti tolimesnius tyrimus.

1.4. BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO PLONO SLUOKSNIO MECHANINĖS SAVYBĖS

Mokslininkų Meiyi Yao, Xiaotong Wu ir kitų iš Šanghajaus universiteto tyrimais yra įrodyta, kad bismuto įterpimas į cirkonio lydinį pagerina jo antioksidacines savybes, padaro jį atsparesnį oksidacijai. Mokslininkai teigia, kad netgi nuo labai mažos bismuto oksido koncentracijos cirkonyje, jo atsparumas korozijai pagerėja nuo 5% wt. iki 15% wt. Teigiama, kad netgi nedidelis bismuto oksido kiekis cirkonio oksido sluoksnyje padeda stipriai pagerinti dangos antikorozinės savybes [24].

Korozijos pokyčio priklausomybė nuo Bismuto koncentracijos sluoksnyje pateikiama 2 pav.

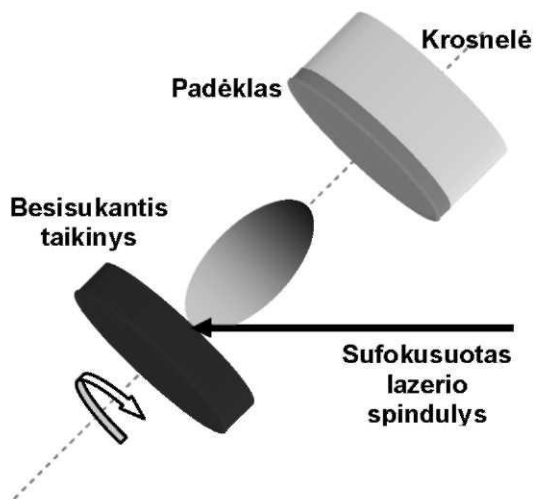


2 pav. Korozijos pokyčio priklausomybė nuo Bismuto koncentracijos sluoksnyje: a grafike korozija vykdoma distiliuotame vandenyje; b grafike korozija vykdoma perkaitintuose garuose [24].

1.5. BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO SLUOKSNIŲ FORMAVIMO METODAI

Yra daug sluoksnių formavimų būdų, kurie skiriasi naudojamu energijos šaltiniu ir aplinkos, kurioje vyksta auginimas, sąlygomis. Dažniausiai ploni sluoksniai formuojami vakuuminio dulkinimo metodu. Jis skirstomas į reaktyvinį magnetroninį dulkinimą, dulkinimą radijo dažniu ir lazerinį impulsinį nusodinimą. Populiariausi yra reaktyvinis magnetroninis dulkinimas ir lazerinis impulsinis nusodinimas.

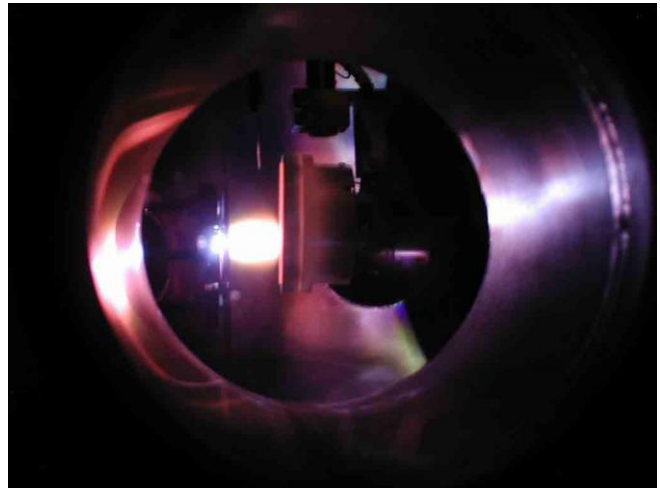
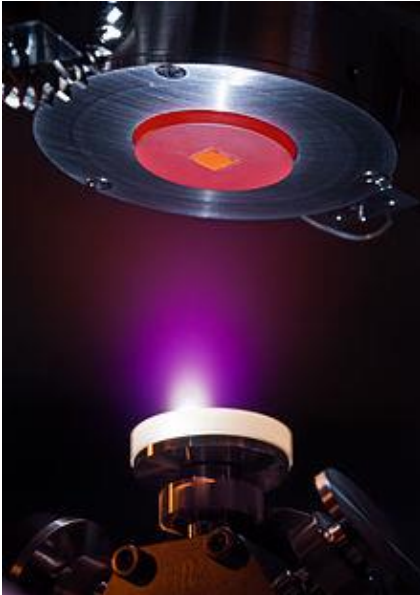
Lazerinis impulsinis nusodinimas vyksta naudojant aukšto dažnio ir didelės energijos lazerį, kuris sukuria ant taikinio tankią plazmą. Lazerinio garinimo schema pateikiama 3 pav. Į taikinį nukreiptas impulsinio lazerio spindulys iš pastarojo išmuša garinamos medžiagos atomus, kurie vėliau nusėda ant įkaitinto padėklo. Medžiagų garinimui dažniausiai naudojami impulsiniai kietojo kūno, pavyzdžiui, Nd:YAG, arba dujiniai (eksimeriniai) lazeriai. Pagrindinės Nd:YAG lazerio spinduliuotės bangos ilgis yra 1064 nm. Medžiagų garinimui dažniausiai naudojamos trumpesnių bangos ilgių antrosios (532 nm) arba trečiosios (355 nm) harmonikos spinduliuotės [26].



3 pav. Lazerinio garinimo schema [26].

Pagrindinis lazerinio impulsinio garinimo metodo trūkumas yra augančio sluoksnio užteršimas iš taikinio išmuštomis dalelėmis [26]. Kuo yra didesnis lazerio spinduliuotės bangos ilgis, tuo yra didesnis nepageidaujama dalelių tankis, bei jų matmenys.

Siekiant sumažinti dalelių tankį ir matmenis naudojami besisukantys taikiniai, mechaniniai filtrai, parenkamas tinkamiausias dujų slėgis ir lazerio impulso galia. Taip pat naudojamas „off-axis“ garinimo būdas, t. y. kai padėklo plokštuma nukreipiama lygiagrečiai fakelo simetrijos ašiai [26]. 4 pav. pavaizduota dulkinimo proceso metu susidaranti plazma ant taikinio.



4 pav. Plazmos susidarymas taikinio veikimo zonoje [27]

Sluoksnio kokybę priklauso nuo daugelio veiksnių [27]:

1. Lazerio parametrų - keletas veiksnių, pvz., Lazerio tolygumas [$\text{joule} / \text{cm}^2$], lazerio energija ir paveiktos medžiagos jonizacijos laipsnis, turės įtakos sluoksnio kokybei, stochiometrijai ir nusodinimo srautui. Paprastai nusodinimo tankis didėja, kai nusodinimo srautas padidėja.
2. Paviršiaus temperatūros. Paviršiaus temperatūra turi didelį poveikį nusodinimo tankiui. Paprastai nusodinimo tankis mažėja, kai temperatūra padidėja. Paviršiaus šildymui gali būti naudojama kaitinimo plokštė arba CO_2 lazeris.
3. Substrato paviršiaus. Sukietėjimą ir augimą gali paveikti paviršiaus paruošimas (pvz., cheminis ėsdinimas), pagrindo substratas, taip pat substrato šiurkštumas.
4. Aplinkos slėgio. Paprastai, oksidų nusodinimui reikia deguonimi prisotintos aplinkos, kad būtų užtikrintas stochiometrinis dalelių perkėlimas iš tikslinės medžiagos į plėvelę. Jei, pavyzdžiui, deguonies aplinka yra per maža, filmas išsilygina nuo stochiometrijos. Tai turi įtakos branduolio tankiui ir plėvelės kokybei.

Galima išskirti tokius lazerinio impulsinio nusodinimo metodo privalumus [28]:

- Lankstus ir lengvai įgyvendinamas;
- Galimas augimas bet kurioje aplinkoje;
- Tikslus sudėtingų medžiagų perdavimas (YBCO);
- Galima keisti augimo tempą;
- Epitaksija žemoje temperatūroje;
- Galimos rezonansinės sąveikos (t. Y., Plazmonai metaluose, absorbcijos smailės dielektrikuose ir puslaidininkuose);
- Atomai atvyksta į ryšulius, kas leidžia labiau kontroliuoti nusodinimo procesą;
- Didelis augimo valdymas (pvz., Keičiant lazerio parametrus).

Galima išskirti tokius lazerinio impulsinio nusodinimo metodo trūkumus [28]:

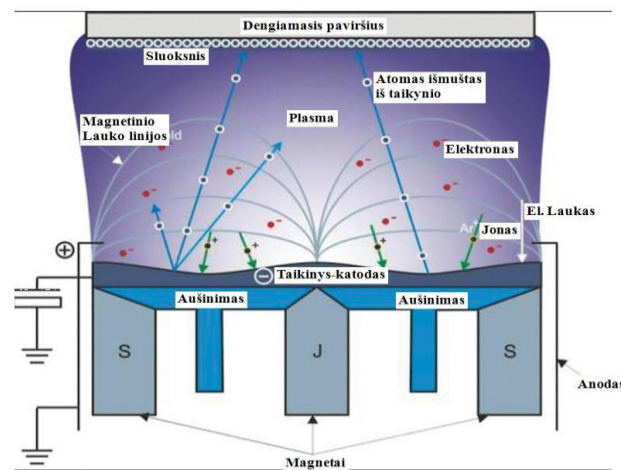
- Netolygi aprėptis;
- Didelė defektų ar kietųjų dalelių koncentracija;
- Netinka auginti didelio masto filmus;
- Nepakankamai suprantami mechanizmai ir veikimo parametrai.

Reaktyvinis magnetroninis dulkinimas – tai nano sluoksnių formavimo įrenginys, kuris inertinių dujų ir labai galingų magnetų pagalba išmuša iš taikinio atomus, kurie nusėda ant padėklo nanostruktūrizuotų medžiagos sluoksnių pavidalu.

Reaktyvinis magnetroninis dulkinimas atliekamas pasitelkiant elektromagnetus ir inertines dujas. Procesas vyksta įrenginio aktyvioje zonoje, vadinamoje vakuumine kamera. Ją sudaro magnetronai, rotacinis laikiklis su padėklu, ant kurio formuojamas plonas pasirinktos medžiagos sluoksnis. Atliekant reaktyvinį magnetroninį dulkinimą tarp anodo ir katodo susidaro elektrinis laukas, kurio kryptis yra statmena magnetiniam laukui. Elektriniame lauke įgreitinti elektronai jonizuoja vakuuminėje kameroje esančias dujas. Priklausomai nuo reikalingų sąlygų, dujos gali būti inertinės arba oksiduojančios. Jonizuotos dujos virš taikinio sukuria žiedo formos plazmą. Dėl magnetinio lauko, plazmoje elektronai ir jonai susitelkia ties taikinio paviršiumi. Taip jie, daugelį kartų smūgiuodami į taikinio paviršių, išmuša iš taikinio atomus ir atomų klasterius, bei jonus. Iš

taikinio išmušti atomai arba jonai nusėda ant dengiamo paviršiaus. Taip yra suformuojamas plonas sluoksnis. Dengiamas paviršius gali būti tvirtinamas statmenai arba lygiagrečiai magnetronams [28].

5 pav. pateikiamas reaktyvinio magnetroninio dulkinimo procesas [29].



5 pav. Reaktyvinio magnetroninio dulkinimo procesas [29]

Formuojant daugiakomponentių oksidų sluoksnius, į vakuuminę kamerą yra įleidžiamos oksiduojančios dujos, kurios jonizuojasi ir išmušinėja iš taikinio atomus. Dujų dalelės susijungia su išmuštais atomais ir nusėda ant padėklo. Taip formuojami oksidiniai sluoksniai.

Judėdami elektriniame lauke, tokie jonai ir elektronai įgyja didelę energiją, todėl galimas suformuotos medžiagos išmušimas iš formuojamo sluoksnio. Taip gali atsirasti defektų auginamame sluoksnyje. Daugiakomponentiuose sluoksniuose skiriasi atskirų komponentų ryšiai tarp atomų. Dėl šios priežasties skiriasi sluoksnio komponentų reakcija į išorinį smūgį. Siekiant kontroliuoti šį procesą yra keičiama dujų koncentracija vakuuminėje kameroje. Dėl to, nejonizuotas deguonis, atsitrenkęs į inertines dujas, praranda savo energiją. Galima taip pat sumažinti žalingų jonų poveikį formuojamam sluoksniui, pakeičiant laikiklio padėtį taikinio atžvilgiu. Pritvirtinus laikiklį ganėtinai arti taikinio paviršiaus ir jam statmenai, lengviau gaunama stechiometrinė sluoksnių sudėtis. Tačiau dėl to nukenčia sluoksnio augimo greitis, bei kinta sluoksnio kokybė, keičiantis atstumui nuo taikinio iki laikiklio [30].

Nepaisant galimų defektų, reaktyvinis magnetroninis dulkinimas neabejotinai turi privalumų, palyginus jį su kitais labiau tradiciniais metodais, ir yra vienas iš pagrindinių ir labiausiai paplitusių būdų daugiakomponenčių sluoksnių formavime. Nepriklausomai nuo to, kokia yra pasirenkama medžiaga: metalas, jo lydinys ar dielektrikas, šis metodas leidžia formuoti iš jų plonus sluoksnius, tiksliai kontroliuojant sluoksnio augimo greitį, savybes bei jų koncentracijas sluoksnyje [30].

2. MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI

2.1. BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO PLONŲ SLUOKSNIŲ FORMAVIMO ĮRANGA

Bismuto-cirkonio oksido plonų sluoksnių formavimui ant stiklo, silicio, bei dviejų rūšių plieno, naudotas įrenginys Magnetrono "patranka" TM3FS10KBS Torus 3HV.

Magnetrono "patranka" TM3FS10KBS Torus 3HV naudota vykdyti reaktyvinį magnetroninį dulkinimą (6 pav.). Įrenginį sudaro: vakuuminė kamera, difuzinis siurblys, mechaninis siurblys, vakuuminės kameros, difuzinio ir mechaninio siurblių atidarymo ir uždarymo mechanizmas, magnetronų maitinimo šaltiniai, dujų srauto reguliatorius, padėklo kaitinimo šaltinis [31].



6 pav. Reaktyvinio magnetroninio dulkinimo įrenginys

Tai trijų magnetronų sistema, kurios pagalba vakuuminėje kameroje (7 pav.) buvo formuojamos bismuto-cirkonio oksido ploni sluoksniai. Naudotų katodų skersmuo – 3 coliai, storis – nuo 1 mm iki 6 mm. [31] Įrenginio veikimo principas: fizikinis katodo medžiagos dulkėjimas.



7 pav. Reaktyvinio magnetroninio dulkinimo įrenginys ir vakuuminė kamera

Dangų auginimo metu naudotos medžiagos:

- Sluoksniams auginti naudoti bismuto ir cirkonio taikiniai;
- Oksiduojančiai aplinkai sukurti naudotas grynas deguonis;
- Dengiami paviršiai - medicininio stiklo gabaliukas ir silicio plokštelė, nerūdijantis ir paprastas plienas;
- Aušinimui skirtas vanduo.

Darbe naudotas 99,999% grynumo bismuto taikinis ir „Grade 702” cirkonio taikinis. Bismuto taikinio specifikacija pateikiama 1 lentelėje, o „Grade 702” cirkonio taikinio specifikacija pateikiama 2 lentelėje.

1 lentelė. Bismuto taikinio specifikacija [32]

Medžiaga	Bismutas
Simbolis	Bi
Atominė masė	208.9804
Atominis numeris	83
Spalva ir išvaizda	Auksiniškai raudonai balta, metalika
Šiluminis laidumas	8 W/m.K
Lydomosi temperatūra (°C)	271
Terminio išsiplėtimo koeficientas	13.4 x 10 ⁻⁶ /K
Teorinis tankis (g/cc)	9.8
Z Ratio	0.79
Dulkinimas	DC
Didžiausias įtampos tankis (Vatai/kvadratinį coli)	15
Surišimo tipas	Indium
Eksporto kontrolė (ECCN)	1C229

2 lentelė. Cirkonio taikinio specifikacija [32]

Medžiaga	Cirkonis
Simbolis	Zr
Atominė masė	91.224
Atominis numeris	40
Spalva ir išvaizda	Sidabriniškai baltas, metalika
Šiluminis laidumas	22.7 W/m.K
Lydomosi temperatūra (°C)	1,852
Terminio išsiplėtimo koeficientas	5.7 x 10 ⁻⁶ /K
Teorinis tankis (g/cc)	6.49
Z Ratio	0.6
Dulkinimas	DC
Didžiausias įtampos tankis (Vatai/kvadratinį coli)	50
Surišimo tipas	Indium
Eksporto kontrolė (ECCN)	1C234

Sluoksnių formavimo metu, buvo padengtos dvi nerūdijančio plieno plokštelės, dvi paprasto plieno plokštelės, dvi stiklo plokštelės, ir dvi silicio plokštelės.

Šviesos pralaidumas vertintas tiriant suformuotas dangas ant stiklo. Mechaninės dangos savybės vertintos tiriant suformuotas dangas ant plieno. Kitiems tyrimams naudotos suformuotos dangos ant silicio.

2.2. LŪŽIO RODIKLIO NUSTATYMAS ELIPSOMETRINIŲ METODU

Elipsometrija – tai išmatuoto signalo poliarizacijos pokytis, kai krintanti spinduliuotė (į žinomą būseną) sąveikauja su medžiagų struktūra (atspindėta, absorbuota, išskaidyta ar perduota medžiagai). Poliarizacijos pasikeitimas apskaičiuojamas pagal amplitudės santykį Ψ ir fazių skirtumą Δ (apibūdinta toliau). Kadangi signalas priklauso nuo storio, taip pat medžiagų savybių, elipsometrija yra universalus įrankis bekontakčiam visų rūšių paviršių storiui nustatyti, bei optinėms konstantoms nustatyti [33].

Elipsometru atlikta šviesos poliarizacijos kaitos analizė suteikia informacijos apie sluoksnių storius. Matavimo metu nustatoma ar bangos ilgis yra didesnis už sluoksnio storį ar ne. Taip pat šis matavimo metodas leidžia nustatyti atstumus tarp atomų. Ellipsometru galima kompleksiskai išmatuoti dangos lūžio rodiklį ir dangos dielektrines savybes. Tai yra pradinės fizikinės dangos savybės. Suformuotų bismuto-cirkonio oksido dangų matavimams pasirinkau lazerinį elipsometrą Gaertner L117 (8 pav.).

Lazerinis elipsometras Gaertner L117, atlieka nuo bandinio atspindėtos monochromatinės poliarizuotos šviesos poliarizacijos parametrų kompiuterinę analizę [34].

Techninė specifikacija - Lazerio spindulio bangos ilgis - 632.8 nm. Plėvelių storis 0.001 - 1 μm . Storio matavimų neapibrėžtis - $\pm(0.5 - 1)$ nm. Lūžio rodiklio matavimo neapibrėžtis ± 0.01 .

Taikymo sritys - Lazerinis elipsometras skirtas plonų polimerinių, dielektrinių ir puslaidininkinių plėvelių, pusiau skaidrių (<50 nm) metalo plėvelių storio ir lūžio rodiklių nustatymui [34].



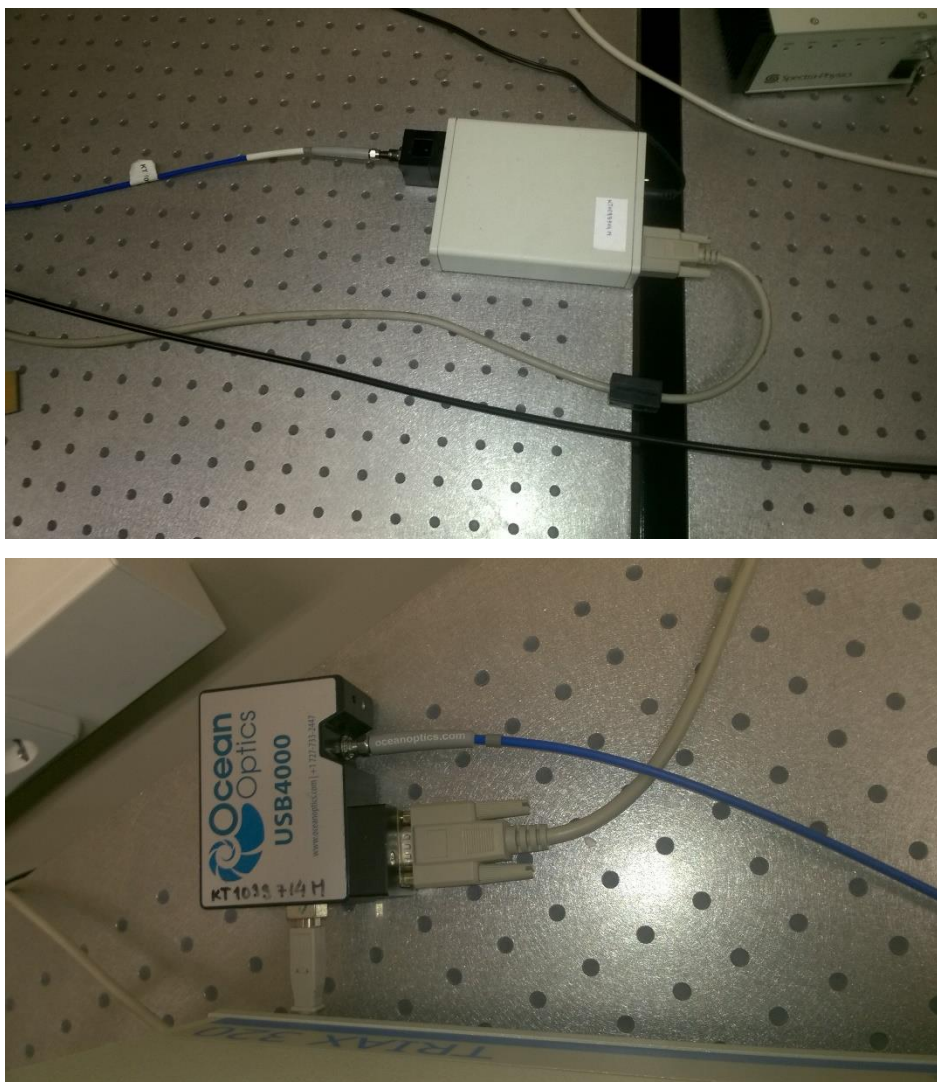
8 pav. Lazerinis elipsometras Gaertner L117

2.3. OPTINIO PRALAUDUMO IR ATSPINDŽIO SPEKTRO MATAVIMAI ULTRAVIOLETINIO IR REGIMOSIOS ŠVIESOS SPEKTRŲ SRITYSE

Suformuotų bismuto-cirkonio oksido sluoksnio šviesos spektro analizei pasirinktas šviesolaidinis spektrometras „Ocean Optics“ USB4000 (9 pav.).

Irenginio techninė specifikacija: Šviesos šaltinis - deuterio ir halogeno. Spektrinė sritis 172-1100 nm, skiriamoji geba - 1,4 nm. USB2 [33].

Taikymo sritys: Pralaidumo, sugerties, atspindžio matavimai UV-VIS-NIR spektriniame diapazone. Galima analizuoti skysčius standartinėje kiuvetėje, kietus skaidrius (matuojant pralaidumą ir sugertį) arba neskaidrius (matuojant atspindį) bandinius [34].



9 pav. Šviesolaidinis spektrometras „Ocean Optics“ USB4000 dalys

2.4. SKENUOJANČIOS ELEKTRONINĖS MIKROSKOPIJOS TYRIMO METODAS

Suformuotų bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio paviršiaus morfologijai tirti pasirinkau skenuojantį elektroninį mikroskopą QUANTA200FEG.

Įrenginio techninė specifikacija: Skiriamoji geba aukštame vakuume iki 1.2 nm (30 kV, SE), iki 2.5 nm 30 kV (BSE), 3 nm (1 kV, SE). Trys darbiniai vakuumo režimai: Aukštas vakuumas ($<6 \cdot 10^{-4}$ Pa) žemas vakuumas (10-130 Pa), dar žemesnis vakuumas (10-4000 Pa). Galima tirti laidžius ir nelaidžius bandinius [35].

Trumpas įrenginio veikimo aprašymas: Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu išmatuojami atsispindėjusių bei antrinių elektronų pirminiai signalai. Pirminiai elektronai sklisdami į bandinio paviršių, atsispindi ir palieka medžiagą, turėdami mažesnę kinetinę energiją. Antriniai elektronai – tai dalelės, kurios palikdamos bandinį, turi didesnę nei 50 eV kinetinę energiją. Pastarieji atsiranda iš jonizuotų elektronų, kurie buvo prisijungę prie atomų, esančių netoli kieto kūno paviršiaus. Taip atsitinka dėl to, kad atomai yra sužadinti nedidelės kinetinės energijos [35].

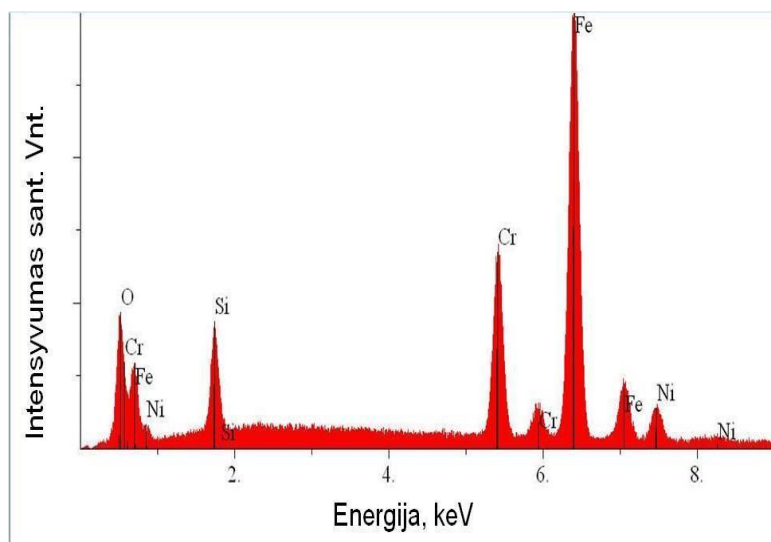
Tyrimo pradžioje, į mėginio paviršių yra paleidžiamas didelės energijos elektronų pluoštas. Tuomet pluoštas fokusuojamas į vieną tašką. Sufokusuotame taške elektronai, reaguodami su paviršiumi, sukelia gana plataus energijos intervalo emisiją. Dėl to šios dalelės atitrūksta nuo paviršiaus. Atitrūkusios dalelės yra surenkamos į elektronų gaudyklę. Iš elektronų gaudyklės jos perduodamos į apdorojančią programą. Pilnas tyrimo vaizdas gaunamas tuomet, kai elektronų pluoštas yra sufokusuojamas ir juo skenuojamas tam tikros srities bandinio paviršius. Šio proceso eigoje, skenavimas atliekamas elektroniniame vamzdyje. Jame yra gaunamas išspinduliuotų elektronų intensyvumo pasiskirstymas [35]

2.5. ENERGINĖS DISPERSIJOS RENTGENO SPEKTROSKOPIJA

Suformuoto bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio paviršiaus kokybinei ir kiekybinei elementinei sudėčiai nustatyti naudotas energinės dispersijos rentgeno spektroskopas.

Įrenginio veikimas: Dėl įgreitintų elektronų sąveikos su medžiaga, susidaro tam tikras, tik tai medžiagai būdingas, rentgeno spindulių spektras. Spektras yra sudarytas iš dviejų komponentų: ištisinio stabdomojo spinduliavimo ir rentgeno spindulių fluorescencijos arba būdingųjų linijų. Remiantis Duanė-Hunt dėsniumi, didžiausias stabdomojo spinduliavimo dažnis, kurį gali emituoti V įtampos įgreitinti ir bandinio stabdomi elektronai $V_{max} = eV/h$ arba mažiausias bangos ilgis $\lambda_{min} = hc/eV$; čia h – planko konstanta, e – elektrono krūvis, c – šviesos greitis vakuume [36].

Elektronų pluoštui sąveikaujant su bandiniu, dėl elektronų išmušimo iš vidinių atomo sluoksnių, susidariusi energija emituojama būdingųjų rentgeno spindulių arba Ožė elektronų pavidalu. Rentgeno spindulių ar Ožė elektronų emisija yra konkuruojantis tikimybinis procesas. Didėjant atomo eilės numeriui Z , didėja tikimybė, kad bus emituojami rentgeno fotonai. Emituojamų rentgeno spindulių dažnis priklauso nuo bandinio cheminės sudėties ir mikroskope naudojamos elektronų greitinančios įtampos [37].



10 pav. Tipinis EDS analizės metu gautas spektras [37]

2.6. VIKERSO KIETUMO MATAVIMO METODAS

Kietumas – kietos medžiagos savybė priešintis kito, už ją kietesnio, kūno įsmigimui ar įspaudimui. Nuo šių savybių priklauso medžiagos paviršiaus mechaninės savybės ir atsparumas aplinkos poveikiui. Yra keletas būdų matuoti medžiagos kietumą. Tai Brinelio, Rokvelo ir Vikerso metodai, pasirenkami atsižvelgiant į matuojamą medžiagą.

Matuojant medžiagos kietumą Brinelio metodu, medžiaga yra spaudžiama plieniniu grūdintu rutuliuku. Plieninis grūdintas rutuliukas dažniausiai būna 10mm skersmens. Brinelio būdu matuojami tik minkšti metalai iki HB 450. Kietumas, išmatuotas šiuo būdu, yra žymimas HB [38].

Matuojant medžiagos kietumą Rokvelo metodu, medžiaga yra spaudžiama plieniniu grūdintu rutuliuku, kurio skersmuo 1,59 mm arba spaudžiama deimantiniu kūgiu. Prietaisas turi dvi skales: raudoną ir juodą. Raudonoji skalė naudojama, kai medžiaga spaudžiama plieniniu rutuliuku. Jeigu matuojami minkšti metalai ar gaminiai iki terminio apdorojimo, kurie spaudžiami 100 kgf, matavimo rezultatai žymimi HRB. O jeigu matuojami minkšti, ploni gaminiai (nuo 0,3 iki 0,8mm), kurie spaudžiami 60 kgf, matavimo rezultatai žymimi HRF. Juodoji skalė naudojama spaudžiant medžiagą deimantiniu kūgiu. Jeigu matuojami kieti metalai po terminio apdorojimo, kurie spaudžiami 150 kgf, matavimo rezultatai žymimi HRC. Jeigu matuojami kietlydinio gaminiai su kietintu paviršiumi (1mm), kurie yra spaudžiami 60 kgf, matavimo rezultatai žymimi HRA.

Matuojant medžiagos kietumą Vikerso metodu, medžiaga spaudžiama deimantine keturkampe piramide. Šis metodas skirtas matuoti tik kietus metalus. Yra reikalavimas, prieš atliekant matavimus reikia gerai nušlifuoti ar nupoliruoti metalo paviršių. Pagrindinė apkrova 30 kgf. Vikerso kietumo būdas žymimas HV.

Suformuotų bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio paviršiaus kietumo matavimai atlikti Vikerso metodu, kadangi bismuto-cirkonio oksido plonas sluoksnis yra kieta medžiaga. Matavimams atlikti naudotas įrenginys TUKON 2500. Šio įrenginio techninė specifikacija pateikiama 3 lentelėje.

3 lentelė TUKON 2500 techninė specifikacija [38]:

Kietumo skalė	HV, HK
Pagrindinė apkrova	10gf - 50kgf (select loadcells)
Tikrinimo rato specifikacija	Electronic closed-loop
Vertikalaus tikrinimo galimybės	4.5in [114mm] anvil, 4.3in [110mm] manual stage, 3.1in [79mm] motorized stage
Horizontalaus tikrinimo galimybės	6.5in [165mm]
Standartinis didinimas	50X, 100X, 200X, 300X, 400X, 500X, 700X
Padidintas didinimas	30X, 50X, 100X, 200X, 300X, 500X, 600X, 1000X, 2000X
Ispaudėjai	2 indenter positions, select Vickers and/or Knoop
Duomenų perdavimas	PC Software
Standartai	ASTM E384, ASTM E92, ISO 6507, ISO 9385, ISO 4545
Galios reikalavimai	100, 120, 220 arba 240VAC +/- 10%, 47-63Hz

2.7. BERKOVIČ KIETUMO MATAVIMO METODAS

Nano kietumas yra ganėtinai svarbus tiriant plono sluoksnio mechanines savybes. Šiuo tyrimo metodu galima nustatyti smulkius ir ypač gilius pažeidimus.

Siekiant pilnai įvertinti bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio kietumą, greta paprasto kietumo matavimų, tai pat buvo išmatuotas nano kietumas į gylį. Tam buvo pasirinktas Baltijos šalyse vienas stipriausių kietumo matavimo įrenginių Nanoindenter G200 (MTS -Agilent), kuris randasi Latvijos universitete [40]. Tai nano kietumo ir elastinio koeficiento automatinis matuoklis.

Matavimai buvo atlikti naudojant Berkovič piramidės formos įspaudą, nuolatinės apkrovos sąlygomis. Matavimai atlikti stabiliai, t.y. kas $0,05 \text{ s}^{-1}$ [40].

Išskirtinė techninė specifikacija [40] :

- Optinio įspaudo įvertinimo gylis nuo 100-2000 nm;
- Apkrovos rezoliucija – 50 nN;
- Išsklaidos rezoliucija - $<0.01 \text{ nm}$;
- Naudotas bandinio plotas – tipiška, iki 32 mm.

2.8. OPTINIS PAVIRŠIAUS ANALIZĖS METODAS

Suformuoto bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio optinei paviršiaus analizei atlikti pasirinkta įranga NIKON Eclipse LV100D.

Smulkiųjų struktūrų tyrimo įranga NIKON Eclipse LV100D skirta nanodarinių tyrimui. Tam naudojami tamsaus lauko mikroskopiniai vaizdai ir išskaidytos šviesos spektrai, gauti smulkioms spektrinėms struktūroms tirti skirtu optinio mikroskopo NIKON Eclipse LV100D priedu CytoViva 150. Sistemą sudaro CytoViva 150 tamsaus lauko kondensorius, metalo halido šviesos šaltinis Solarc 24 W ir didelės skiriamosios gebos skaitmeninė kamera [44].

Įrenginio techninė specifikacija: spektrinė skiriamoji geba – 1,5 nm; matavimo ribos – 400-900 nm [41]

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Stiklo, silicio ir plieno plokštelės buvo pritvirtintos prie laikiklio, esančio Magnetrono "patrankos" TM3FS10KBS Torus 3HV vakuuminės kameros viršutinėje dalyje. Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio formavimas vyko sąlygomis aprašytais 4 lentelėje, aušinimui naudoto vandens slėgis buvo 2 atmosferos, o deguonies argono santykis buvo 4:1.

4 lentelė Bismuto-cirkonio oksido dangų formavimo sąlygos

	1 band. ant Nerūdijančio plieno	2 band. ant Nerūdijančio plieno	3 band. ant Alloys 600	4 band. ant Alloys 600	5 band. ant Stiklo	6 band. ant Stiklo	7 band. ant Silicio	8 band. ant Silicio
Padėklo, t °C	450	450	450	450	450	450	450	450
Auginimo laikas, s	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600
Dujos	(deguonis) 1 Pa	deguonis/argonas 1 Pa	(deguonis) 1 Pa	deguonis/argonas 1 Pa	(deguonis) 1 Pa	deguonis/argonas	(deguonis) 1 Pa	deguonis/argonas 1 Pa
Srovė (Bi), A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Įtampa (Bi), A	270	260	270	260	270	260	270	260
Galia (Bi), W	27	26	27	26	27	26	27	26
Srovė (Zr), A	1	2	1	2	1	2	1	2
Įtampa (Zr), A	425	370	425	360	425	360	425	360
Galia (Zr), W	425	740	425	720	425	720	425	720

Gauti dangos sluoksniai buvo ištirti naudojant įrenginius:

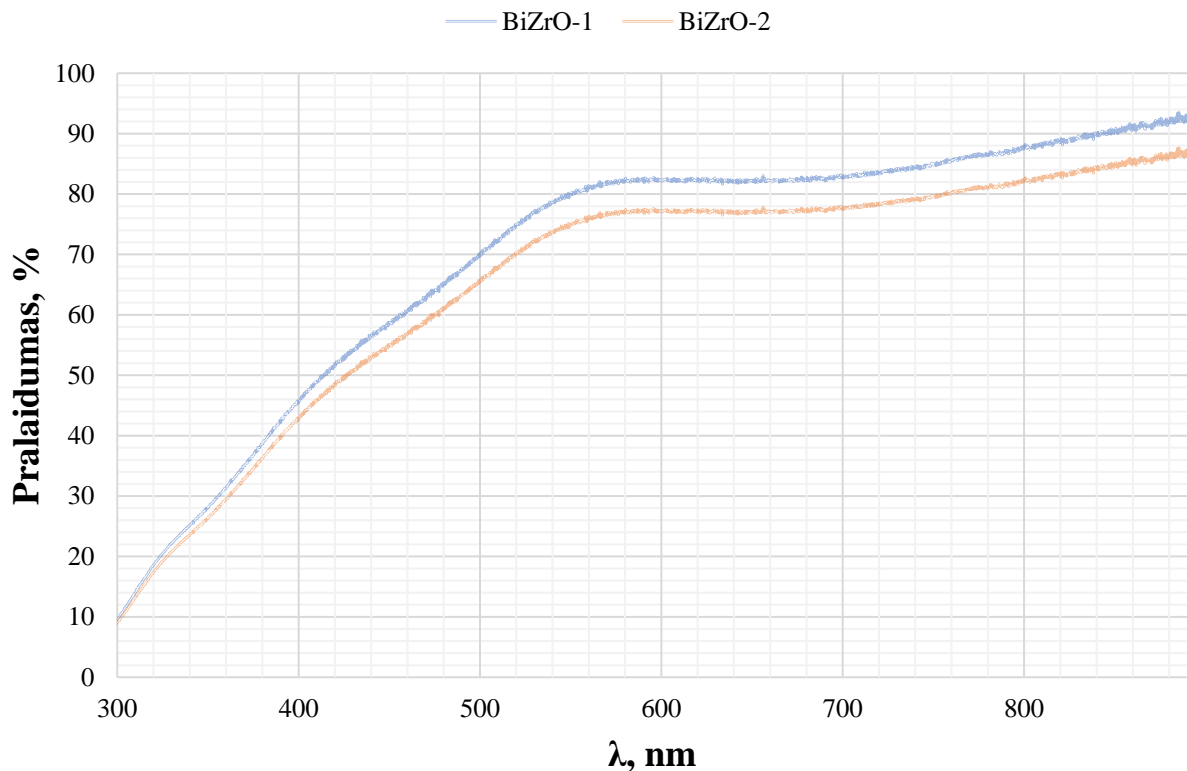
- skenuojantį elektronų mikroskopą QUANTA200FEG,
- optinį mikroskopą NIKON Eclipse LV100D,
- lazerinį elipsometrą Gaertner L117,
- šviesos pralaidumo matavimo stendą - šviesolaidinį spektrometrą „Ocean Optics“ USB4000,
- EDX įrenginį,
- kietumo automatinį matuoklį „TUKON 2500“,
- Berkovič kietumo ir elastinio koeficiento automatinį matuoklį Nanoindenter G200 (MTS -Agilent)

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu QUANTA200FEG išanalizuoti bismuto-cirkonio oksido ploni sluoksniai ir padarytos nuotraukos; optiniu mikroskopu NIKON Eclipse, LV100D padarytos aukštos kokybės nuotraukos, siekiant nustatyti ar gautas sluoksnis yra lygus; šviesolaidiniu spektrometru išanalizuotas gauto sluoksnio šviesos pralaidumas ir apskaičiuota draustinė juosta; lazeriniu elipsometru išmatuotas gautos medžiagos sluoksnio storis; energijos dispersijos įrenginiu atlikta dangos kokybinė bei kiekybinė cheminė analizė; kietumo matuokliu išmatuotas medžiagos paviršiaus kietumas Vickerso metodu; Nanoindenter „G200“ įrenginiu išmatuotas medžiagos nanokietumas.

3.1. SUFORMUOTŲ BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO SLUOKSNIŲ OPTINĖS SAVYBĖS

Siekiant išsiaiškinti bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio optines savybes, buvo išmatuotas sluoksnio pralaidumas, esant skirtingam bangos ilgiui; apskaičiuota šviesos absorbcija; taip pat, remiantis Tauco grafiku, paskaičiuotas optinės draustinės juostos storis.

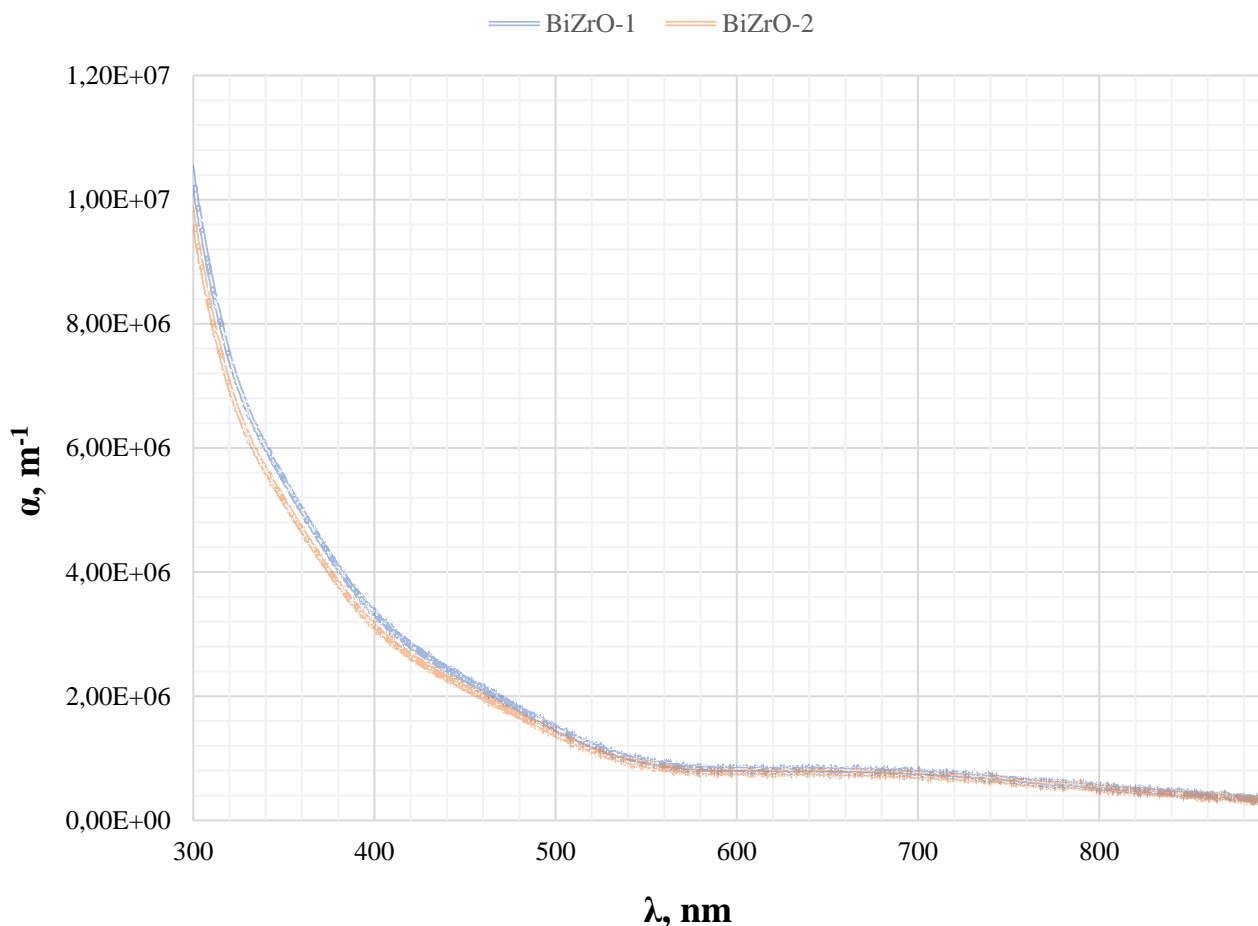
Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio optinio pralaidumo, esant skirtingam bangos ilgiui, matavimo rezultatai, pateikiami 11 pav.



11 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio pralaidumo grafikas

Grafike pateikti duomenys rodo, kad sluoksnio pralaidumas nuosekliai auga didėjant bangos ilgiui iki 590 nm. 590-690 nm bangos ilgyje medžiagos pralaidumas praktiškai išlieka stabilus, o nuo 690 nm pralaidumas po truputį vėl didėja. Duomenys rodo, kad sluoksnio, kuriame yra didesnė cirkonio koncentracija, pralaidumas nežymiai skiriasi nuo sluoksnio, kuriame yra mažesnis cirkonio oksido kiekis. Sluoksnio su mažesne cirkonio oksido koncentracija, laidumas yra šiek tiek didesnis. Skirtumas nežymiai didėja didėjant bangos ilgiui. Duomenys leidžia teigti, kad abu sluoksniai labai nedaug praleidžia ultravioletinių spindulių, kurių bangos ilgis yra iki 400 nm, ir labai gerai praleidžia infraraudonuosius spindulius.

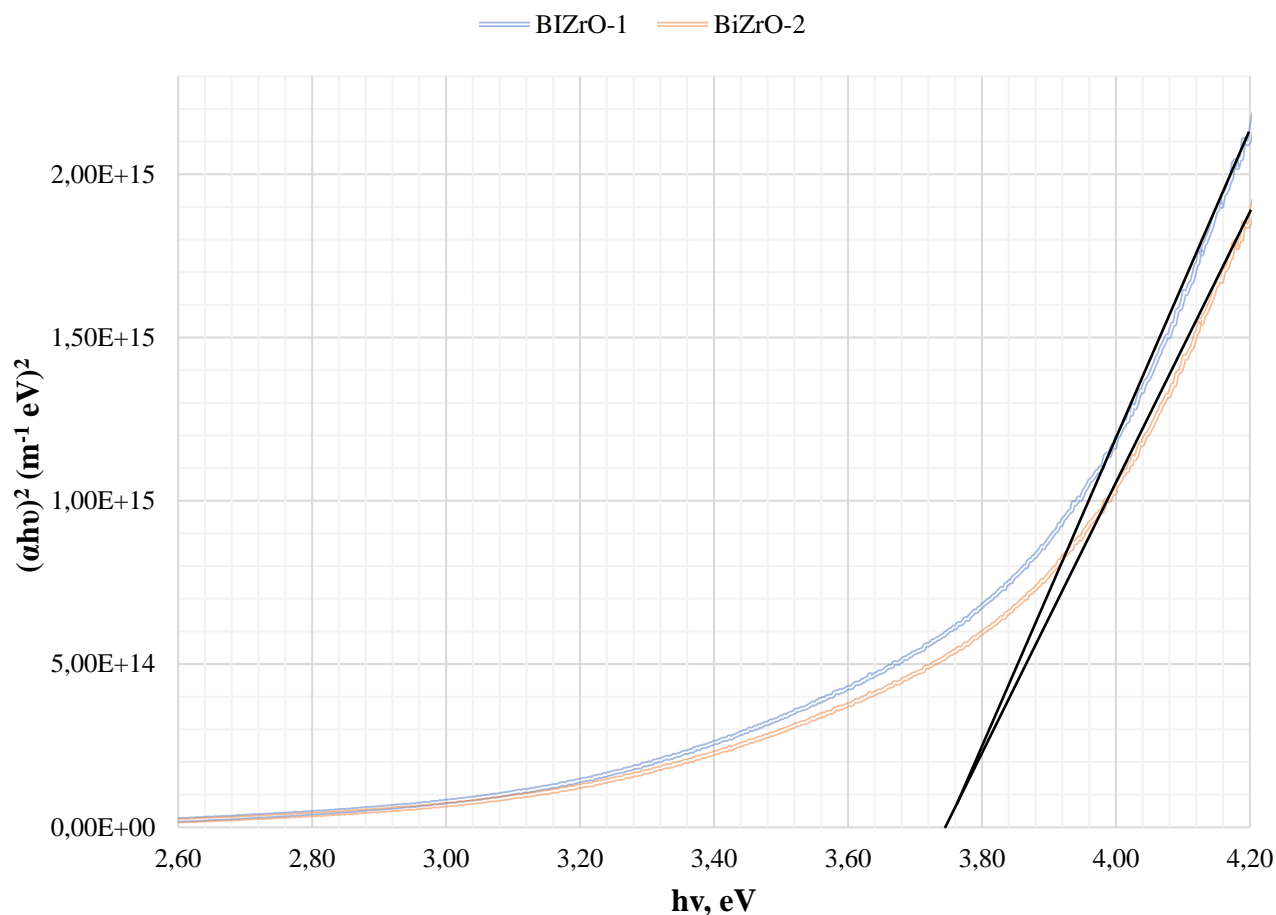
Bismuto-cirkonio oksido sluoksnių absorbcijos, esant skirtingam bangos ilgiui, įvertinimo rezultatai pateikiami 12 pav.



12 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnių absorbcijos diagrama

Gautame grafike matomas stiprus absorbcijos kritimas iki 560 nm bangos ilgio, toliau absorbcija praktiškai nekinta iki 720 nm, o nuo 720 nm vėl tolygiai šiek tiek mažėja. Rezultatai rodo, kad iki 560 nm bangos ilgio cirkonio koncentracija medžiagoje turi reikšmės jos absorbcijos laipsniui, t.y. grafike matomas nedidelis nuokrypis rodo, kad cirkonio turinčiame sluoksnyje greičiau krenta absorbcija. Galime padaryti išvadą, kad dėl didelės draustinės juostos, mažai energijos turintys bangos ilgiai yra praleidžiami, o daug energijos turintys bangos ilgiai yra absorbuojami valentinėje juostoje.

Apskaičiuotų bismuto-cirkonio oksido sluoksnių optinių draustinių juostų pločiai pavaizduoti 13 pav.



12 pav. Bismuto-cirkonio oksido plonų sluoksnių Tauco grafikas

Iš gautų rezultatų matyti, kad draustinė juosta yra ganėtinai didelė, todėl suformuoti bismuto-cirkonio oksido sluoksniai yra geri dielektrikai. Draustinės juostos storis yra apie 3,74 eV, o cirkonio koncentracijos pokytis sluoksnyje, nekeičia jo draustinės juostos storio. Tai patvirtina Bismuto-cirkonio oksido sluoksnių absorbcijos diagramoje gautus rezultatus.

Apibendrinant tyrimą galima teigti, kad gautas sluoksnis yra optiškai skaidrus, gerai praleidžiantis šviesą. Tai patvirtina mokslinėje literatūroje randamą informaciją, kad sluoksnis gali būti naudojamas foto elementuose vykdyti foto katalizines reakcijas. Gauti rezultatai taip pat leidžia teigti, kad tokia danga gali būti puiki apsauga nuo ultravioletinių spindulių. Tai, taip pat patvirtina mokslinėje literatūroje rastus faktus, apie cirkonio oksido nepralaidumą ultravioletiniams spinduliams.

Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio lūžio rodiklių ir sluoksnio storių matavimo rezultatai pateikti 5 lentelėje. Lentelės stulpelyje „Matavimo kampas, laips.“ pateikiamas poliarizatoriaus ir analizatoriaus matavimo kampas padėklo atžvilgiu, stulpeliuose P₁, A₁, P_{2n}, A_{2n}, P₂, A₂ pateikiamos matavimo metu fiksuotos poliarizatoriaus ir analizatoriaus azimutų padėtys, stulpelyje „Psi“ pateikiamas lazerio šviesos amplitudės pokytis, o stulpelyje „Delta“ pateikiamas lazerio šviesos fazės pokytis.

5 lentelė. Bismuto-cirkonio oksidų sluoksnių lūžio rodiklių ir dangos storių apskaičiavimai

Bandinys	Matavimo kampas, laips.	P ₁	A ₁	P _{2n}	A _{2n}	P ₂	A ₂	Psi, Ψ	Delta, Δ	Lūžio rodiklis (n)	Dangos storis, nm
BiZrO-1	30	36,6	36,2	126,6	143,8	126,9	143,2	36,5	196,5	2,07	452,34
	50	66,5	30,3	156,5	149,7	156,3	150,1	30,1	137,2		
	70	174,4	23,0	144,4	157,0	144,5	156,9	23,1	41,1		
BiZrO-2	30	34,8	34,5	120,5	136,9	120,9	136,4	39,0	204,3	2,00	501,73
	50	63,3	28,9	149,0	142,6	148,9	142,9	33,0	147,8		
	70	166,1	21,9	137,5	149,5	137,6	149,4	26,3	56,3		

Gauti rezultatai rodo, kad argono įvedimas ir cirkonio koncentracijos kitimas sluoksnyje nedaro įtakos sluoksnio lūžio rodikliui, tačiau argono įvedimas užaugina storesnį sluoksnį. Tai leidžia teigti, kad argonas padeda efektyviau dulkinti padėklą, sluoksnis formuojamas sunaudojant mažiau energijos. Tai leidžia per tą patį laiką užauginti storesnį dangos sluoksnį.

3.2. SUFORMUOTŲ BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO SLUOKSNIŲ KIETUMO MATAVIMAI

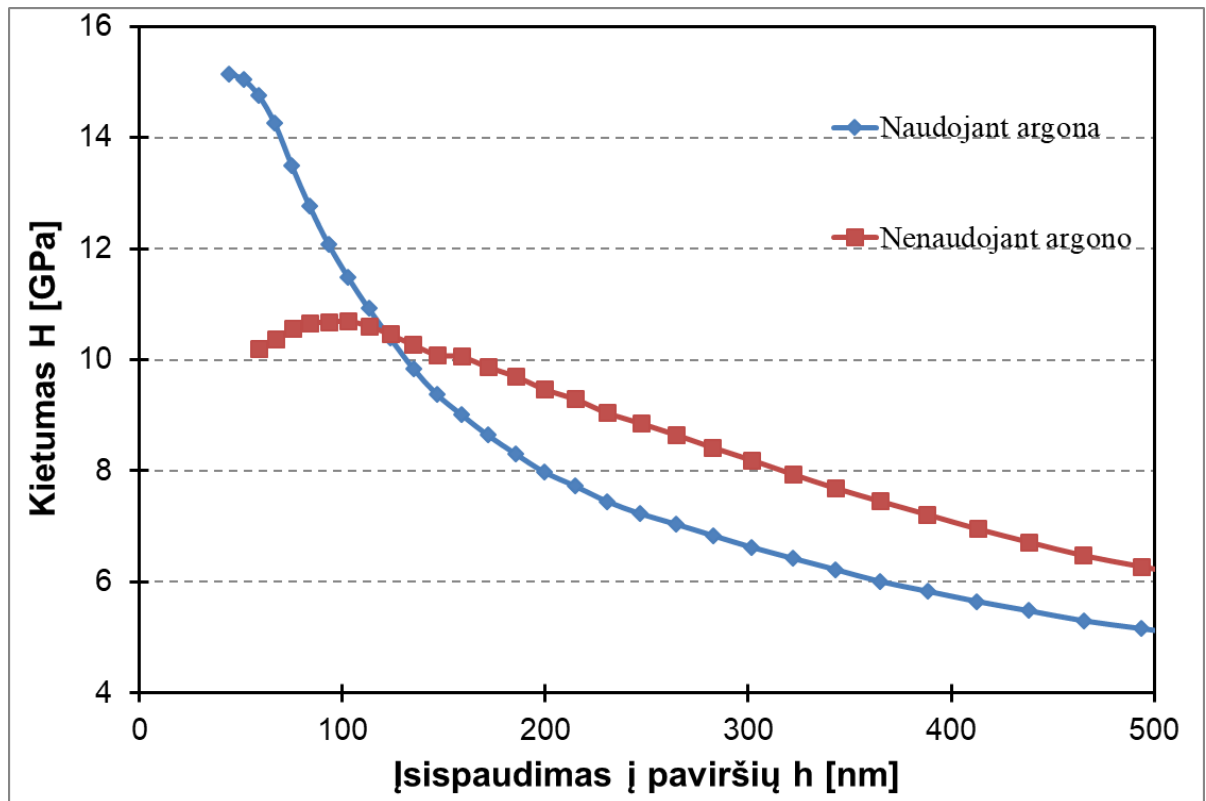
Siekiant išsiaiškinti sluoksnio mechanines savybes buvo atlikti dviejų tipų kietumo matavimai. Taip pat buvo išmatuotas Jungo modulis, kuris apsprendžia sluoksnio deformacijos laipsnį ir reikalingą energiją deformuoti suformuotą sluoksnį. 6 lentelėje yra pateikiami Vickerso kietumo matavimo duomenys.

6 Lentelė Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio kietumo matavimai

Bandinys	Naudota jėga N, (kgf)	Kietumas, HV
Nerūdijantis plienas	300 (30)	193
Plienas	300 (30)	191
1 Bandinys	300 (30)	210
2 Bandinys	300 (30)	238
3 Bandinys	300 (30)	243
4 bandinys	300 (30)	289

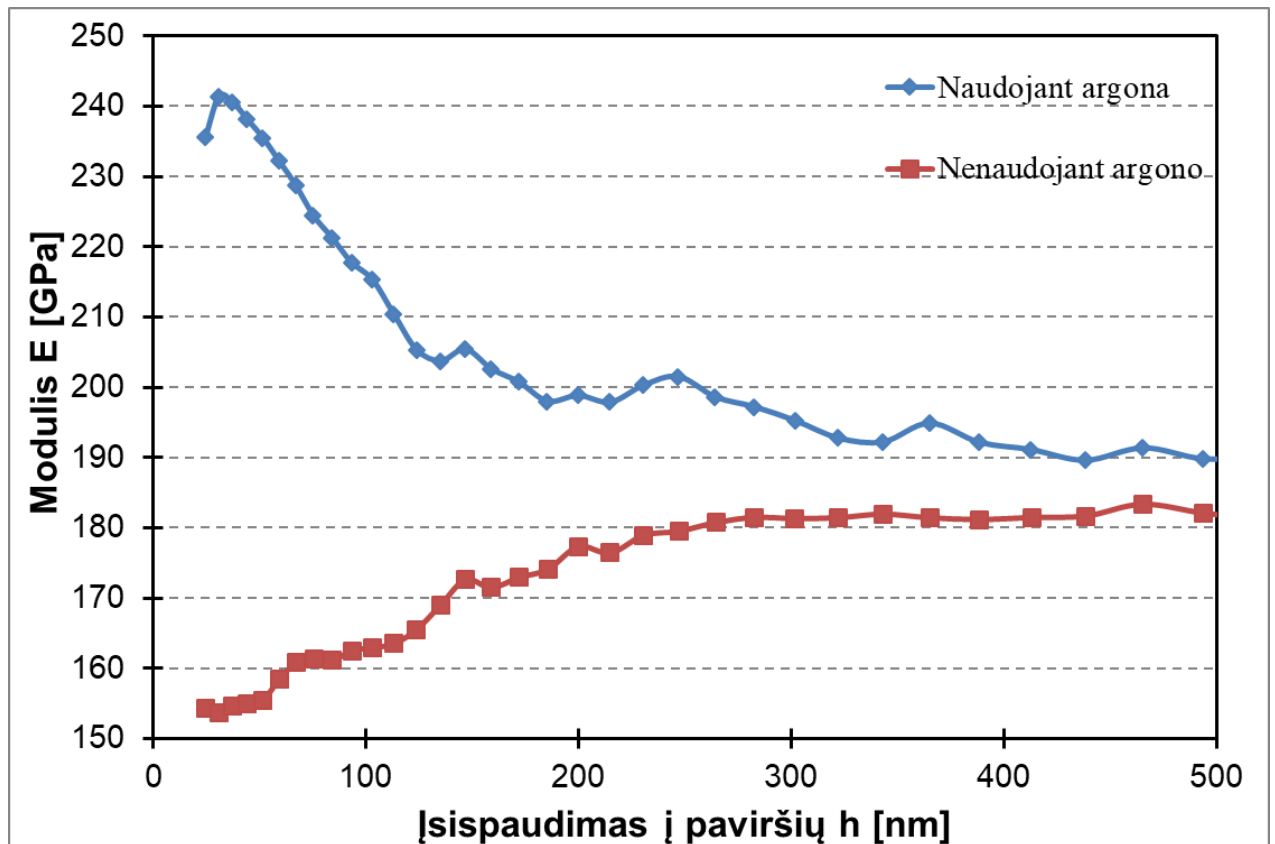
Gauti rezultatai leidžia teigti, kad gauti ploni sluoksniai yra labai kieti. Jie taip pakeitė plieno paviršinį kietumą, kad padarė prilyginamą titanui (300 HV). Nors tuo pačiu danga išlaikė plieno elastingumą. Taip pat pastebėta, kad sluoksnio formavimo procese panaudojus argono dujas, buvo gautas 13% kietesnis sluoksnis.

Atlikti bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio ant plieno padėklų Berkovič kietumo matavimai pateikti 14 pav.



Berkovič kietumo matavimo rezultatai patvirtina bendro paviršiaus kietumo matavimo rezultatus. Gautas sluoksnis yra labai kietas, prilyginamas titano kietumui. Paviršinis berkovič kietumas yra ~12 GPa. Šis tyrimas taip pat parodė, kad dulkinimo proceso metu panaudojus argono dujas, gaunamas žymiai kietesnis ir storesnis sluoksnis. Tai leidžia teigti, kad panaudojus argono dujas yra efektyviau dulkinamas taikinyis ir efektyviau panaudojamos medžiagos.

Atlikti bismuto-cirkonio oksidų plono sluoksnio ant plieno padėklų Jungo modulio matavimai pateikti 15 pav.



15 pav. Bismuto-cirkonio oksido plono sluoksnio Jungo modulio skaičiavimai

Pagal gautus jungo modulio matavimo rezultatus galime teigti, kad sluoksnio formavimo metu panaudojus argono dujas, tai stipriai pagerina sluoksnio deformacijos koeficientą. Be argono formuoto sluoksnio jungo modulio žymiai prastesnis už plieno jungo modulį, kuris yra ~ 200 Gpa. Tai leidžia teigti, kad argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu, žymiai pagerina sluoksnio tamprumo savybes.

Atlikus bismuto-cirkonio oksido plonų sluoksnių mechaninių savybių tyrimus galime teigti, kad gauti sluoksniai yra ypač kieti, o argonas turi didelę įtaką suformuoto sluoksnio savybėms. Argono dujų panaudojimas leidžia užauginti kietesnius, stabilesnius sluoksnius.

3.3. SUFORMUOTŲ BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO SLUOKSNIŲ ELEMENTINĖ ANALIZĖ

Išmatuota suformuotos Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio elementinė sudėtis. Matavimų rezultatai pateikiami lentelėje. Stulpelyje Serija kompiuterio programa pagal elektronų energiją pateikia sluoksnį, kuriame yra elektronas.

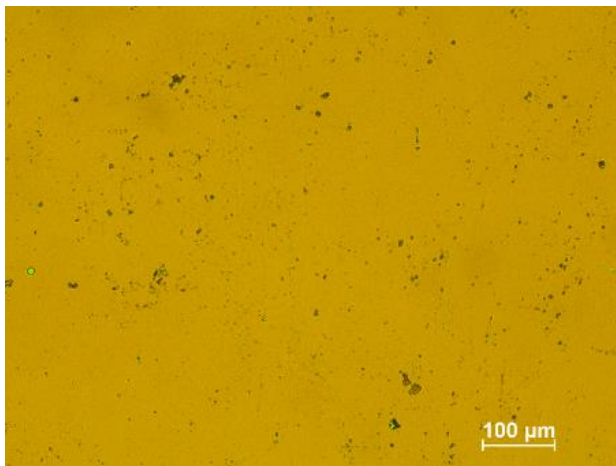
8 lentelė. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio elementinė sudėtis.

Medžiagos	Serija	Normalizuota masės dalis, %	Normalizuota atomų dalis, %
Bismutas	L-serija	24,88	3,84
Cirkonis	L-serija	32,53	11,44
Deguonis	K-serija	42,82	84,96
	Iš viso:	100,00	100,00

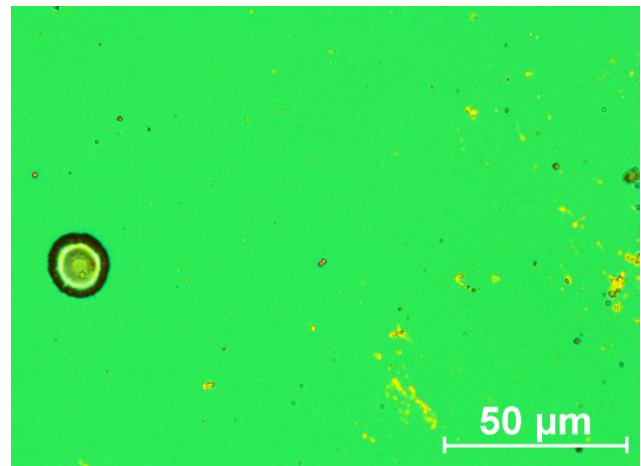
Gauti rezultatai leidžia teigti, kad suformuotame sluoksnyje yra 3 kartus daugiau cirkonio nei bismuto. Sluoksnis turi daug deguonies. Remiantis nagrinėta literatūra, tokios sudėties bismuto-cirkonio oksido danga naudojama vandenilinėms kuro celėms gaminti.

3.4. SUFORMUOTŲ BISMUTO-CIRKONIO OKSIDO SLUOKSNIŲ MORFOLOGINĖ ANALIZĖ

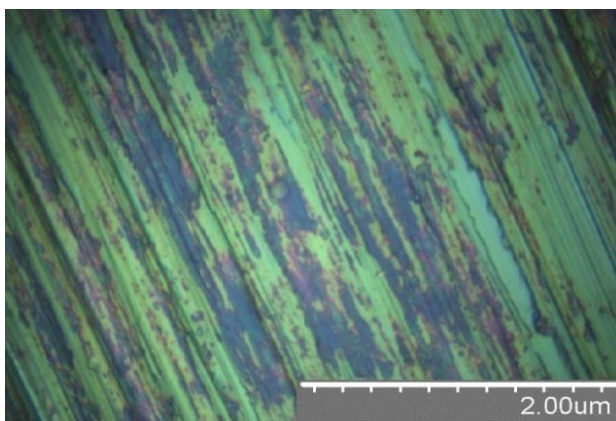
Optiniu mikroskopu padarius skirtingo padidinimo nuotraukas, ištirtas bismuto-cirkonio oksido sluoksnio paviršius, suformuotas ant skirtingų pagrindų. Optiniu mikroskopu padarytos paviršių nuotraukos pateikiamos 16-21 pav.



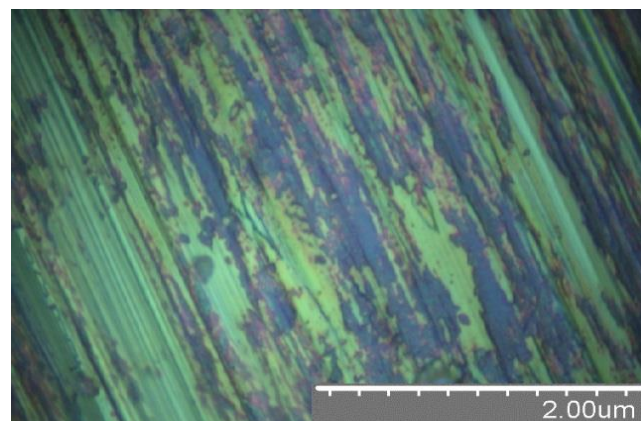
16 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant stiklo nenaudojant argono, paviršius padidintas 10 kartų



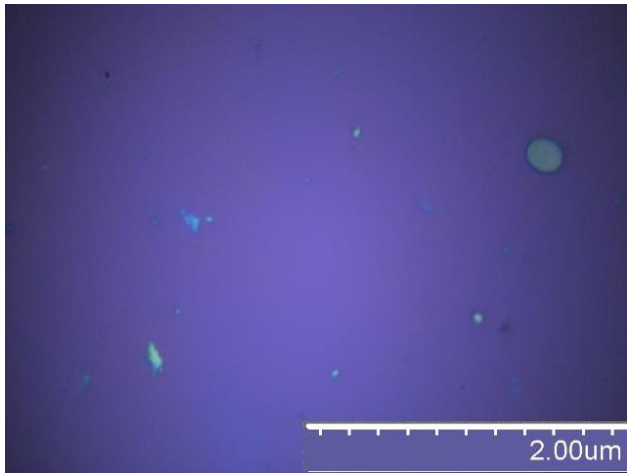
17 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant stiklo naudojant argoną, paviršius padidintas 50 kartų



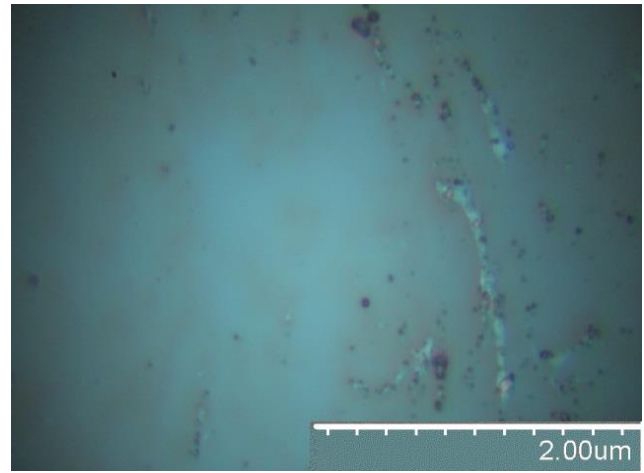
18 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant plieno nenaudojant argono, paviršius padidintas 10 kartų



19 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant plieno naudojant argoną, paviršius padidintas 10 kartų

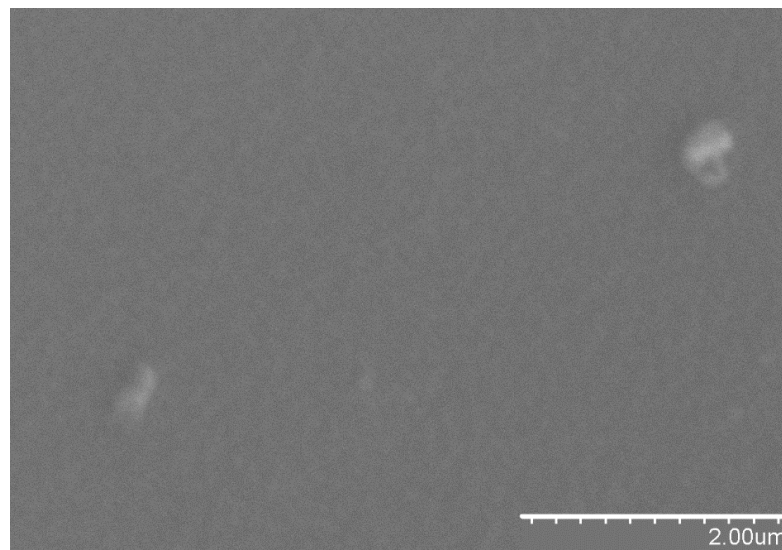


20 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant silicio nenaudojant argono, paviršius padidintas 10 kartų

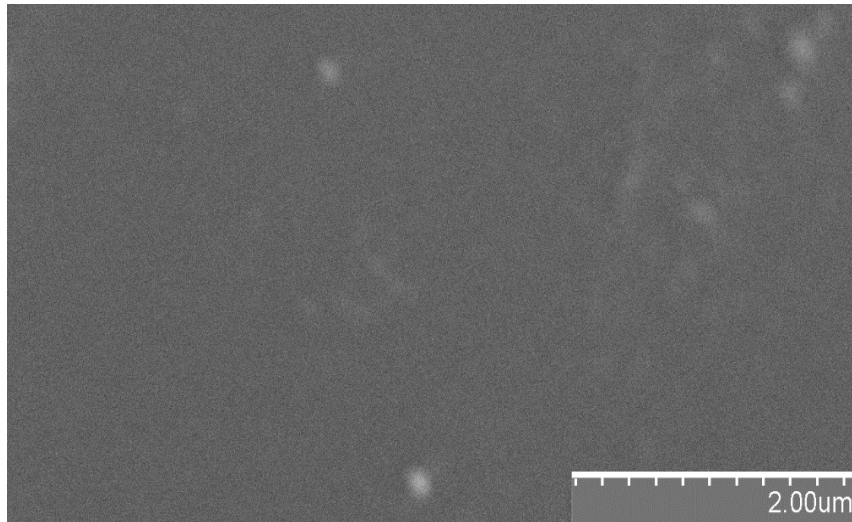


21 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnis, suformuotas ant silicio naudojant argoną, paviršius padidintas 10 kartų

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu QUANTA200FEG ištyrus bismuto-cirkonio oksido sluoksnio paviršiaus struktūrą, padarytos nuotraukos. Nuotraukos pateikiamos 22-23 pav.



22 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio, be argono, paviršiaus nuotrauka 20 kV padidinimas x 20 k



23 pav. Bismuto-cirkonio oksido sluoksnio, su argono panaudojimu, paviršiaus nuotrauka 20 kV padidinimas x20 k

Optiniu mikroskopu ir skenuojančiu mikroskopu ištyrus gautos dangos paviršių, vienareikšmiai galime teigti, kad danga užaugo kokybiška, lygi, be didelių defektų. Galima pastebėti skirtumus tarp dangų, kurių formavime buvo naudojamos argono dujos ir kurių formavime jos nebuvo naudojamos. Padengtų plieno paviršių skirtumai leidžia iš dalies paaiškinti dėl ko buvo tokie skirtingi kietumo matavimai. Galima pastebėti, kad sluoksnio, formuoto naudojant argono dujas, paviršius yra išsiskaldęs, vietomis susidarę skirtingų medžiagų klasteriai. Siekiant išsiaiškinti, ar gilesniame sluoksnyje vyksta šis išsiskaldymas, reiktų detaliau panagrinėti skerspjūvio struktūrą. Tai galėtų būti kito projekto tiriamasis darbas.

IŠVADOS

1. Bismuto-cirkonio oksidas yra mažai tyrinėta medžiaga, pasižymi ganėtinai stipriomis mechaninėmis savybėmis bei geru optiniu pralaidumu. Ši medžiaga priskirtina pereinamųjų metalų oksidų grupei, kurie geriausiai tinka apsauginiams sluoksniams formuoti. Ji yra naudojama skirtingose pramonės šakose. Dažniausiai naudojama apsauginių sluoksnių gamyboje. Taip pat naudojama kaip aktyvus foto katalizatorius, bei medžiagų modifikatorius.
2. Medžiagų sluoksniams formuoti plačiausiai pramonėje naudojamas reaktyvinio magnetroninio dulkinimo metodas. Nepriklausomai nuo to, kokia yra pasirenkama medžiaga: metalas, jo lydinys ar dielektrikas, šis metodas leidžia formuoti iš jų plonus sluoksnius, tiksliai kontroliuojant sluoksnio augimo greitį, savybes bei jų koncentracijas sluoksnyje.
3. Suformuoti sluoksniai gerai praleidžia šviesą regimosios šviesos spektre, tačiau blogai praleidžia ultravioletinių bangų diapazone esančią šviesą. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu sumažina optinį pralaidumą visame tirtame bangų diapazone.
4. Didelis draustinės juostos storis ($\sim 3,74$ eV) nulemia tai, kad mažą energiją turintys šviesos bangos ilgiai praeina pro medžiagą laisvai, o didelę energiją turinčios bangos yra absorbuojamos. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu neturi įtakos sluoksnio absorbcijos koeficientui.
5. Gauti sluoksniai yra ypač kieti, kurių kietumas prilygsta titano kietumui 289 HV (Titano 300HV). Ant skirtingo plieno gauti skirtingi kietumo rezultatai, kas leidžia teigti, kad plieno rūšis turi įtakos sluoksnio kietumui. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu padidina sluoksnio kietumą.
6. Gauta medžiaga yra labai tampri, stipriai pagerinanti plieno tamprumą. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu ženkliai padidina suformuoto sluoksnio tamprumą. Jungo modulis skiriasi iki 1,5 karto.
7. Bismuto-cirkonio oksido plonio sluoksnio morfologija: skirtingi paviršiai padengiami kokybiškai, be didelių defektų. Argono dujų panaudojimas sluoksnio formavimo metu lemia sluoksnio sudedamųjų dalių formavimąsi į klasterius.

LITERATŪROS SARAŠAS

1. Li, X., Cheng, D., Chen, F. et al. J. Zhejiang Univ. Sci. A Dual bed catalyst system for oxidative dehydrogenation of mixed-butenes: a synergistic mechanism Journal of Zhejiang University-SCIENCE A [interaktyvus]. Zhejiang University Press 2017, [žiūrėta 2018 04 16]. ISSN 1862-1775. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1631%2Fjzus.A1600295>
2. W. Gao, Z. Li Nanostructured transition metal oxides and their applications in composites: Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites [interaktyvus]. The University of Auckland, New Zealand 2014, [žiūrėta 2018 04 18]. ISSN 1862-1775. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696726500212>
3. A.B.Sherrill M.A.Barteau TITANIUM DIOXIDE AS A MODEL FOR TRANSITION METAL OXIDES: The Chemical Physics of Solid Surfaces [interaktyvus]. Center for Catalytic Science and Technology, Department of Chemical Engineering University of Delaware, Newark, Delaware 2007, [žiūrėta 2018 04 20]. ISSN 1862-1775. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1571078501800304>
4. Pubchem open chemistry data base: Bismuth zirconium oxide (Bi₂Zr₃O₉) [interaktyvus]. 2005 [žiūrėta 2018 04 16]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/166052#section=Top>
5. Pubchem open chemistry data base: BISMUTH ZIRCONIUM OXIDE [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 16]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/92025665#section=Top>
6. Pubchem open chemistry data base: AC1L54N1 [interaktyvus]. 2005 [žiūrėta 2018 04 16]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/169902#section=Top>
7. Thermograde: Bismuth Zirconate | BIZRO3 | [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 16]. Prieiga per: http://www.thermograde.com/bismuth-zirconate-bizro3-?filter_tag=Bismuth%20Zirconate
8. Okamoto, H Bulletin of Alloy Phase Diagrams [interaktyvus]. Springer US 1990, [žiūrėta 2018 04 16]. ISSN 0197-0216. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF03029301>
9. Compare Metals: Bismuth [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018 04 16]. Prieiga per: <http://metals.comprenature.com/en/what-is-bismuth/model-23-0>
10. Compare Metals: Bismuth [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018 04 16]. Prieiga per: <http://metals.comprenature.com/en/what-is-bismuth/model-23-0>
11. Mahendra Kumar Trivedi, Rama Mohan Tallapragada, Alice Branton, Dahryn Trivedi, Gopal Nayak, Omprakash Latiyal, Snehasis Jana Evaluation of Atomic, Physical, and Thermal Properties of Bismuth Oxide Powder: An Impact of Biofield Energy Treatment [interaktyvus] American Journal of Nano Research and Applications 2015 [žiūrėta 2018 04 16] Prieiga per: <http://article.sciencepublishinggroup.com/pdf/10.11648.j.nano.20150306.11.pdf>
12. Waleed E. Mahmoud, Y.C. Chang, A.A. Al-Ghamdi, F. Al-Marzouki and Lyudmila M. Bronstein Synthesis and characterization of electropolymerized molecularly imprinted microporous polyaniline films for solar cell applications, Polymer Composites, 34, 2, (299-304), [interaktyvus] 2013 [žiūrėta 2018 04 16] Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.32523>
13. Compare Metals: Zirconium [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018 04 20]. Prieiga per: <http://metals.comprenature.com/en/facts-about-zirconium/model-56-8>

14. High strength zirconium alloys containing bismuth and niobium [interaktyvus]. Išradėjas: Swam Leonard F.P. Van Int. US 07/638,617. Jungtinės amerikų valstybės patentas, 4851 B. 4 birželio 1999. [žiūrėta 2019 04 20]. Prieiga per: <https://patents.google.com/patent/EP0964406A1/en>
15. Azo materials: Iron-Zirconium/Ferro-Zirconium (FeZr) Master Alloy [interaktyvus]. 2014 [žiūrėta 2018 04 20]. Prieiga per: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10864>
16. Azo materials: Zirconia Toughened Alumina – Increasing Strength and Toughness [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018 04 20]. Prieiga per: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14601>
17. Liwei Liu , Zheng Zhou , He Tian and Jixue Li Effect of Bismuth Oxide on the Microstructure and Electrical Conductivity of Ytria Stabilized Zirconia [interaktyvus] State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China 2016 [žiūrėta 2018 04 21] Prieiga per: <http://www.mdpi.com/1424-8220/16/3/369>
18. Fang Wang Da Chen Ning Zhang Sen Wang Laishun Qin Xingguo Sun Yuexiang Huang Oxygen vacancies induced by zirconium doping in bismuth ferrite nanoparticles for enhanced photocatalytic performance [interaktyvus] Journal of Colloid and Interface Science Volume 508, Pages 237-247 2017 [žiūrėta 2018 04 21] Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197971730961X>
19. American elements : Bismuth Zirconate [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018 04 21]. Prieiga per: <https://www.americanelements.com/bismuth-zirconate-37306-42-6>
20. Data sheet: Bismuth Zirconium [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018 04 21]. Prieiga per: <http://datasheets.scbt.com/sc-234098.pdf>
21. Meiyi Yao, Xiaotong Wu, Wenrong Duan, Weipeng Zhang, Li Zhu, Linghong Zou, Jinlong Zhang, Qiang Li, Bangxin Zhou The Influence of Different Contents of Bi Addition on the Corrosion Behavior of Various Zirconium-Based Alloys [interaktyvus] Journal of Environmental Protection, Vol.7 No.4 2016 [žiūrėta 2018 04 21] Prieiga per: [http://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkpozje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1698681](http://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkpozje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1698681)
22. TRIBOCKIJ, Tomaš, La - Ni oksidinių junginių Rentgeno fotoelektroninių spektrų tyrimas, Fizikiniai mokslai, [interaktyvus] Vilnius 2010 (žiūrėta 2018 04 22). Prieiga per: http://vddb.laba.lt/fedora/get/LT-eLABA-0001:E.02~2010~D_20100712_121604-74728/DS.005.0.01.ETD
23. Polymedia [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 22]. Prieiga per: http://www.polymedia.ch/files/OP/Articles/57/images/art%20103%20Rosello_Bild1.jpg
24. De Gruyter Synthesis surface tensions optical properties bismuth okside [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 22]. Prieiga per: <https://content.sciendo.com/applib>
25. .M. DEVIA,E. RESTREPO-PARRA,P.J. ARANGO,A.P. TSCHIPTSCHIN,J.M. VELEZ. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage. Applied Surface Science [interaktyvus]. Amsterdam: Elsevier, 2011, 86(1), 55-58 [žiūrėta 2018 04 22].ISSN 0167-9317. Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211002182>
26. Laser Surface Engineering– Processes and Applications redagavo J. R. Lawrence,D Waugh [žiūrėta 2018-01-06] Prieiga per: talpykla.elaba.lt/elaba-fedora/objects/elaba:2057482/datastreams/.../contente [žiūrėta 2018-05-06]
27. “Pulsed Laser Deposition of Thin Films”, Chrisey and Hubler (Wiley, New York, 1994) [interaktyvus] [žiūrėta 2018-05-06] Prieiga per: <https://www.physics.utoronto.ca/~wei/PLD.html>

28. TRIBOCKIJ, Tomaš, La - Ni oksidinių junginių Rentgeno fotoelektroninių spektrų tyrimas, Fizikiniai mokslai, [interaktyvus] Vilnius 2010 (žiūrėta 2016 04 02). Prieiga per: http://vddb.laba.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2010~D_20100712_121604-74728/DS.005.0.01.ETD
29. Apcis KTU [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 30]. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/lt/user/katalogas?more=6737>
30. Lesker: Bismuth | [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 30]. Prieiga per: https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_sputtertargets_1.cfm?pgid=bi01
31. Lesker: Zirconium [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 30]. Prieiga per: http://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_sputtertargets_1.cfm?pgid=zl
32. Apcis KTU [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 30]. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/lt/user/katalogas?more=6739>
33. KENSALL, Robert, Ian HAMLEY, Mark GEOGHEGAN. Nanoscale science and technology. John Wiley & Sons, Ltd, USA, 2005, pp.71 ISBN 0-470-85086-8.
34. TAMULEVIČIUS, Sigitas, Mindaugas ANDRULEVIČIUS. Medžiagų analizės metodai: mokomoji knyga. Vitae Litera, 2007. ISBN 978-9955-686-42-2.
35. Apcis KTU [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 30]. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/lt/user/katalogas?more=6737>
36. GUOBIENĖ, Asta ir kt. Medžiagų mokslas: laboratoriniai darbai: mokomoji knyga. Kaunas: Dakra, 2013. 130 p. ISBN 9786094520211
37. Apcis KTU [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018 04 30]. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/lt/user/katalogas?more=6499>
38. intsmmed tukon 2500 [interaktyvus] 2017 [žiūrėta 2018 04 30] Prieiga per: http://instmed.com.br/dbimg/pdf/105_161.pdf
39. Science service Nanoindenter [interaktyvus] 2017 [žiūrėta 2018 05 02] Prieiga per: <https://scientificservices.eu/item/nanoindenter-g200-mts--agilent/1381>
40. Marius Černauskas, Liutauras Marcinauskas, Roberts Zabels Synthesis of nanostructured amorphous carbon-copper composite films by plasma-enhanced chemical vapour deposition [interaktyvus] Thin Solid Films Elsevier 2016 [žiūrėta 2018 05 03] Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609016303078>
41. Materion Zirkonium oxide [interaktyvus] 2018 [žiūrėta 2018 05 02] Prieiga per: <https://materion.com/resource-center/product-data-and-related-literature/inorganic-chemicals/oxides/zirconium-oxide-zr02-for-optical-coating>
42. Doceram zirkonium oxide [interaktyvus] 2018 [žiūrėta 2018 05 02] Prieiga per: <http://doceram.com/en/products-and-services/materials/zirconium-oxide/>