



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Magnetoelektrinių kobalto
chromito plonų sluoksnių sintezė
ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Giedrius Markauskas
Projekto autorius

Doc. Vytautas Stankus
Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Magnetoelektrinių kobalto
chromito plonų sluoksnių sintezė
ir tyrimas**

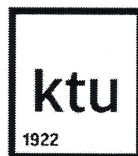
Baigiamasis magistro projektas
Taikomoji fizika (6211CX015)

Giedrius Markauskas
Projekto autorius

Doc. Vytautas Stankus
Vadovas

Doc. Asta Tamulevičienė
Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas
Giedrius Markauskas

Magnetoelektrinių kobalto chromito plonų sluoksnių sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

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

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

Giedrius Markauskas

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

Įvadas	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Sudėtingi metalo oksidai – išmaniųjų medžiagų klasė	11
1.2. Multiferoinių medžiagų grupė.....	12
1.2.1. Feroelektrikai – ypatingos medžiagos	12
1.2.2. Feromagnetikų savybės ir taikymas	17
1.2.3. Multiferoikai	20
1.2.4. Magnetoelektrikai – egzotinis “Šventasis gralis”?	24
1.3. Kobalto chromitas.....	26
1.3.1. Kobalto oksidas	26
1.3.2. Chromo oksidas.....	27
1.3.3. Junginys – kobalto chromitas.....	29
1.4. Sudėtingų oksidų plonų sluoksnių sintezės metodai	31
1.4.1. Nusodinimas iš organinio tirpalo	32
1.4.2. Cheminis nusodinimas iš garų fazės	33
1.4.3. Epitaksinis nusodinimas iš garų fazės.....	34
1.4.4. Nusodinimas garinant elektroniniu spinduliu	34
1.4.5. Lazerinė abliacija	35
1.4.6. Nusodinimas dulkinant joniniu pluošteliu	36
1.4.7. Pastovios srovės diodinis dulkinimo nusodinimas.....	37
1.4.8. Pastovios srovės magnetroninio dulkinimo nusodinimas	37
1.4.9. Aukšto dažnio diodinis dulkinimo nusodinimas	38
1.4.10. Aukšto dažnio magnetroninio dulkinimo nusodinimas	39
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	41
2.1. Vakuuminė nusodinimo sistema	41
2.2. Sluoksnių storio matavimas mikroiinterferometru.....	43
2.3. Optinių savybių tyrimas	44
2.4. Rentgeno spindulių difrakcija	46
2.5. Skenuojančioji elektroninė mikroskopija.....	48
2.6. Dielektrinės skvarbos matavimai	49
2.7. Feroelektrinės histerezės matavimas.....	49
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	51
3.1. Sluoksnių formavimo metodas.....	51
3.2. Atskirų oksidų fazių identifikavimas	53
3.3. Nusodinimo temperatūros parinkimas	55
3.4. Kobalto chromito fazės identifikavimas	55
Išvados	57
Literatūros sąrašas	58

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Heckman'o diagrama	11
1.2 pav. Nepolarizuoto feroelektriko kristalaitai ir domenų struktūra, kai nėra išorinio elektrinio lauko	13
1.3 pav. Feroelektrinių domenų orientavimo mechanizmo iliustravimas	13
1.4 pav. Feroelektriko poliarizacijos (P) priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio (E)...	14
1.5 pav. $Pb(In_{0.5}Nb_{0.5})O_3-PbTiO_3$ feroelektrinė histerezė, liktinio poliarizuotumo ir koercinio lauko priklausomybė nuo temperatūros.....	15
1.6 pav. $Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_{2.99}Mn_{0.01}O_{12}$ plonų sluoksnių feroelektrinės histerezės, jų ir koercinio lauko ir poliarizuotumo priklausomybės nuo temperatūrų.....	16
1.7 pav. Domeninio susiskaldymo iliustracija	17
1.8 pav. Magnetinė histerezė	18
1.9 pav. Įvairių ferritų magnetinės histerezės	18
1.10 pav. Sudėtingo chromito ($Mg_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}$) Cr_2O_4 formulė paveiksle) magnetinės histerezės skirtingose temperatūrose	19
1.11 pav. Schematinis ryšys tarp trijų pagrindinių savybių multiferoikuose	20
1.12 pav. Feroelektrinė ir feromagnetinė histerezės atrastos 2003 metais $BiFeO_3$ plonuose sluoksniuose	21
1.13 pav. Mokslinių straipsnių skaičiaus per metus apie multiferoikus kaita.....	21
1.14 pav. $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($x=0,125$) feroelektrinės histerezės esant skirtingoms išorinėms įtampoms ($140-200\text{ kV/cm}^2$)	22
1.15 pav. Aktyvių elektro-, magneto- ir elasto- medžiagų klasių šeima Venn'o diagramoje	24
1.16 pav. Venn'o diagrama su medžiagų pavyzdžiais	25
1.17 pav. Miskuoti (a) , horizontalūs (b) ir vertikalūs magnetoelektriniai kompozitai	25
1.18 pav. CoO (a), Co_3O_4 (b) ir Co_2O_3 (c) kristalinės gardelės	26
1.19 pav. CrO (a), Cr_2O_3 (b) ir CrO_2 (c) kristalinės gardelės.....	28
1.20 pav. 14 atomų chromito struktūra.....	29
1.21 pav. Feromagnetinė kobalto chromito histerezė, išmatuota prie 10 K temperatūros, esant skirtingiems nanodalelių dydžiams ($S1 - 2.8\text{ nm}$, $S5 - 19.7\text{ nm}$)	30
1.22 pav. Sol-Gel metodo principinė schema	32
1.23 pav. CVD metodo principinė schema	33
1.24 pav. MBE metodo principinė schema.....	34
1.25 pav. Garinimo elektroniniu spinduliu schema	35
1.26 pav. Lazerinės abliacijos principinė schema.....	36
1.27 pav. Joninio dulkinimo principinė schema.....	36
1.28 pav. Diodinio dulkinimo principinė schema	37
1.29 pav. Magnetroninio dulkinimo principinė schema.....	38
1.30 pav. Magnetroninio dulkinimo principinė schema.....	39
2.1 pav. Vakuuminės sistemos <i>I/OH-IB</i> principinė schema.....	41
2.2 pav. Elektronų judėjimo elektriniame ir magnetiniame laukuose trajektorija (cikloidė).....	42
2.3 pav. Magnetroninio išlydžio schema	42
2.4 pav. Interferometro optinė schema.....	43
2.5 pav. Laiptelio mikrointerferogramos scheminis vaizdas.....	44
2.6 pav. OCEAN OPTICS USB4000 UV-VIS spektrometro matavimo blokas.....	45
2.7 pav. Bragg'o-Brentano (a) ir Seemann'o-Bohlin'o (b) geometrijų difraktometrai.....	46
2.8 pav. Skirtingos kubinės gardelės kristalinės plokštumos	47

2.9 pav. Elektronų spindulio kelio skenuojančiame elektroniniame mikroskope schema.....	48
2.10 pav. <i>Sayer'io ir Tower'io</i> schema naudojama dielektrinės histerezės reiškinių stebėjimui.....	50
2.11 pav. Matavimų stendas.....	50
3.1 pav. Numatoma „hipotetinė“ kobalto ir chromo nusodinimo greičių priklausomybė nuo magnetrono išlydžio srovės.....	51
3.2 pav. CoO rentgeno difrakcinės analizės smailės.....	53
3.3 pav. CoO ir Co ₃ O ₄ rentgeno difrakcinės analizės smailės.....	53
3.4 pav. Cr ₂ O ₃ rentgeno difrakcinės analizės smailės.....	54
3.5 pav. CrO ₂ rentgeno difrakcinės analizės.....	54
3.6 pav. CoCr ₂ O ₄ rentgeno difrakcinės analizės smailės.....	55
3.7 pav. CoCr ₂ O ₄ rentgeno difrakcinės analizės smailės.....	56

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Legiruotos BiFeO ₃ keramikos sluoksnių, pakeičiant dalinai Bi joną, savybės.....	22
1.2 lentelė. Legiruotos BiFeO ₃ keramikos sluoksnių, pakeičiant dalinai Fe joną, savybės	23
1.3 lentelė. Legiruotos BiFeO ₃ keramikos sluoksnių, pakeičiant dalinai Bi ir Fe joną, savybės.....	23
1.4 lentelė. Kobalto oksidų savybės	26
1.5 lentelė. Chromo oksidų savybės.....	27
1.6 lentelė. BiFeO ₃ sluoksnių savybių priklausomybė nuo padėklo tipo ir sintezės metodo.....	31

Markauskas, Giedrius. Magnetoelektrinių kobalto chromito plonų sluoksnių sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. Vytautas Stankus; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Fiziniai mokslai, Fizika (C02)

Reikšminiai žodžiai: kobalto chromitas, multiferoikai, magnetoelektrikai, magnetroninis nusodinimas.

Kaunas, 2020. 61 p.

Santrauka

Darbe analizuojama magnetoelektrinių medžiagų klasė sudėtingų oksidų plonų sluoksnių kontekste. Aptariamos savybės ir sintezės metodai. Remiantis moksline literatūra, aprašytos magnetoelektrikų plonų sluoksnių savybės ir taikymas. Išanalizuoti sudėtingų oksidų plonų sluoksnių sintezės metodai. Remiantis moksline literatūra ir nusodinimo įrenginio ypatumais, parinktos optimalios sąlygos kobalto chromito plonų sluoksnių formavimui. Remiantis moksline literatūra sudaryta gautų plonų sluoksnių tyrimo metodika ir jų sandaros identifikavimo būdai.

Markauskas, Giedrius. Synthesis and investigation of magnetoelectric cobalt chromite thin films. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Vytautas Stankus Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology. Study field and area (study field group): Physical science, Physics (C02)

Keywords: cobalt chromite, multiferroics, magnetoelectrics, magnetron deposition.

Kaunas, 2020. 61 pages.

Summary

The paper analyzes the class of magnetoelectric materials in the context of complex oxide thin films. Properties and synthesis methods are discussed. Based on the scientific literature, the properties and application of thin films of magnetoelectrics are described. Methods for the synthesis of complex oxide thin films were analyzed.

Based on the scientific literature and the peculiarities of the precipitation device, the optimal conditions for the formation of cobalt chromite thin layers were selected. Based on the scientific literature, the research methodology of the obtained thin films and the methods of their structure identification have been developed.

Išvadas

Šiuo metu pasaulyje vis didėja medžiagų, pasižyminčių unikaliomis ir pavadinime egzotinėmis savybėmis poreikis. Viena iš tokių ypatingų medžiagų klasių yra vadinama išmaniosiomis medžiagomis. Išmaniosios medžiagos, dar vadinamos intelektualiomis ar reaguojančiomis, yra medžiagos, turinčios vieną ar daugiau savybių, kurias galima keisti išoriniais dirgikliais, tokiais kaip mechaniniu, drėgmės, elektrinio ar magnetinio lauko, šviesos, temperatūros, cheminiu ir kitais poveikiais [1]. Medžiagų grupė, kuriai yra būdinga dviejų krypčių liktinė poliarizacija, vadinamos feroelektrikais. O, liktinio poliarizacijos dydžio ir krypties priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko – feroelektriniu reiškiniu. Feromagnetikais vadinamos medžiagos, pasižyminčios savaiminiu įmagnetėjimu [2]. T.y., panaikinus išorinį magnetinį lauką, medžiagos įmagnetėjimas nėra lygus nuliui. Multiferoinės medžiagos (multiferoikai) tai atskira medžiagų grupė, pasižyminti vienu metu ir feromagnetinėmis, feroelektrinėmis ir feroelastinėmis savybėmis [3]. Efektyvus multiferoikas galėtų išspręsti su atminties elementais susijusias problemas: mažo atminties tankio FRAM atmintyse ir mažos greita veikos magnetiniuose kietuose diskuose (HDD). Tai galėtų vykti įrašant elektriniu lauku, o nuskaitant magnetiniu arba atvirkščiai. Dar siauresnė medžiagų klasė yra magnetoelektrikai. Vienas dalykas yra pasižymėti dviem fazėmis, o kitas – valdyti poliarizacijos dydį ir kryptį magnetiniu lauku arba įmagnetėjimą elektriniu lauku. Tokiomis savybėmis turėtų pasižymėti idealus magnetoelektrikas. Didžiausia problema yra ta, kad magnetoelektrikuose pasireiškia šis efektas, tačiau tik labai žemose temperatūrose. Mokslininkai ieško įvairių medžiagų, modifikuoja jas priemaišomis, kuria įvairias mikrostruktūras. Viena iš perspektyvių medžiagų yra kobalto chromitas.

Projektas yra mokslo studijos pobūdžio (apžvalginis). Darbe buvo remiamasi mokslinėmis lietuvių ir užsienio autorių knygomis, atliekama pirminių ir antrinių lietuvių ir užsienio autorių mokslinės literatūros, knygų, straipsnių analizė.

Šiame darbe norint išanalizuoti kobalto chromito plonų sluoksnių sintezės galimybes buvo išsikeltas tikslas ir uždaviniai:

Tikslas:

- Remiantis moksline literatūra išanalizuoti magnetoelektrinių kobalto chromito plonų sluoksnių sintezės sąlygas, pateikti rekomendacijas šių sluoksnių formavimui reaktyviuoju magnetroninio nusodinimo būdu ir tyrimui.

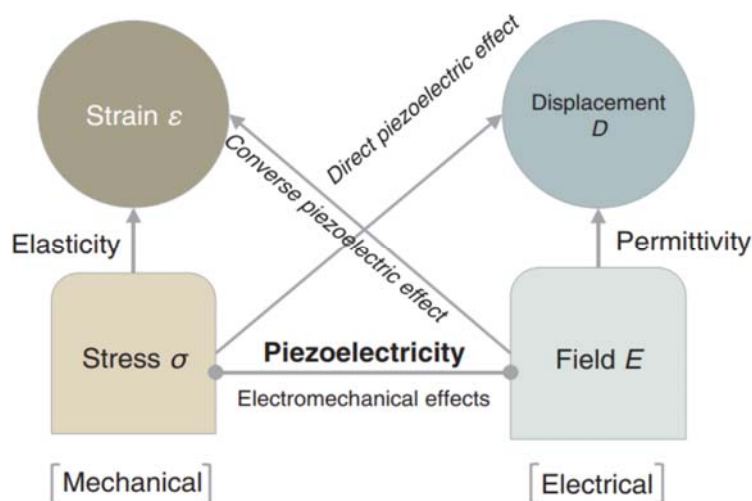
Uždaviniai:

- Remiantis moksline literatūra, aprašyti magnetoelektrikų plonų sluoksnių savybes, taikymą ir sintezės metodus
- Remiantis moksline literatūra ir nusodinimo įrenginio ypatumais, parinkti optimalias sąlygas kobalto chromito plonų sluoksnių formavimui
- Remiantis moksline literatūra sudaryti gautų plonų sluoksnių tyrimo metodiką ir jų sandaros identifikavimo būdu.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Sudėtingi metalo oksidai – išmaniųjų medžiagų klasė

Nesunku pastebėti kaip mūsų pasaulį pakeitė unikalių silicio ir kitų puslaidininkių savybių atradimas. Technologinės revoliucijos yra neįmanomos be naujų medžiagų. Šiuo metu pasaulyje vis didėja medžiagų, pasižyminčių unikaliomis ir pavadinkime egzotinėmis savybėmis poreikis. Viena iš tokių ypatingų medžiagų klasių yra vadinama išmaniosiomis medžiagomis. Išmaniosios medžiagos, dar vadinamos intelektualiomis ar reaguojančiomis, yra medžiagos, turinčios vieną ar daugiau savybių, kurias galima keisti išoriniais dirgikliais, tokiais kaip mechaniniu, drėgmės, elektrinio ar magnetinio lauko, šviesos, temperatūros, cheminiu ir kitais poveikiais [1]. Dažnai tos savybės yra kelios toje pačioje medžiagoje ir susietos tarpusavyje (kaip pavyzdys vaizduojamoje Heckma'o diagramoje (1.1 pav.)).



1.1 pav. Heckman'o diagrama [4]

Šios naujos kartos medžiagos yra pagrindas daugelio įrenginių – tokių kaip jutikliai, dirbtiniai raumenys, įvairūs valdymo elementai. Tai pjezoelektrikai, optoelektrikai, termoelektrikai, feroelektrikai, piroelektrikai. Tai magnetokalinės, termochrominės, biochrominės medžiagos, medžiagos, kurios turi formos atmintį ir daugelis kitų medžiagų. Išmaniųjų medžiagų pagal turimas savybes ir reakcijas į išorinius poveikius gausumas yra labai didelis. [5].

Klasifikuojamos protingosios medžiagos ne tik pagal savo turimas savybes, bet ir pagal cheminę medžiagos sandarą. Tarp jų yra metalų lydinių, anglies darinių, polimerų ir kitokių medžiagų. Viena tokia klasė yra sudėtingi metalų oksidai. Tai yra oksidai, kurie savo turimame cheminiame junginyje turi du arba daugiau metalo jonus. Didžioji dauguma šių medžiagų turi kristalinės formos gardeles. Išmaniosios medžiagos gali būti dielektrikai, puslaidininkiai, laidininkai ir superlaidininkai. Sudėtingi oksidai gali būti AgTaO_3 , BaTiO_3 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, KNbO_3 , PbNb_2O_3 , PbTa_2O_2 , ir kiti. Sudėtinguosius aktyviųjų dielektrikų oksidus pagal struktūrinius ypatumus galima suskirstyti į dvi klases tai:

1.2.1 Bendrą ABO_3 formulę turintys oksidai – vadinami Perovskito tipo oksidais. Kur A –

vienavalentis, divalentis arba trivalentis metalas. B – penkiavalentis, šešiavalentis arba septyniavalentis metalas ir minėtų metalų junginiai. Taip vadinti jis pradėtas atradus perovskito mineralą CaTiO_3 . Šie Perovskito kristalai turi griežtą kubinę perovskito gardelę, kuri gaunama praleidus kai kuriuos atomus ar truputį iškraipius perovskitinę gardelę. Aktyvieji Perovskito dielektrikai – tai AgNbO_3 , AgTaO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , NaTaO_3 , KNbO_3 , KTaO_3 , PbHfO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 ir kiti.

1.2.2 Jeigu sudėtingų oksidų mišiniai yra aprašomi bendromis formulėmis $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ir AB_2O_6 , o taip pat $\text{AB}_2\text{C}_2\text{O}_9$, $\text{AB}_4\text{C}_4\text{O}_{15}$ ir $\text{A}_2\text{B}_4\text{C}_5\text{O}_{18}$. Tai tokios medžiagos, kaip: $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, PbNb_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, PbTa_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, ir kitokie [2].

Medžiagos gali turėti ir kitokią klasifikaciją – pagal anijono (antrojo jono) cheminėje formulėje pavadinimą. Tai būtų cirkomatai, feritai, niobatai, tantalatai, titanatai ir kiti.[6]

Pagal savo savybes išmaniųjų metalų oksidų grupė gali būti priskiriamos prie multiferoinių medžiagų.

1.2. Multiferoinių medžiagų grupė

1.2.1. Feroelektrikai – ypatingos medžiagos

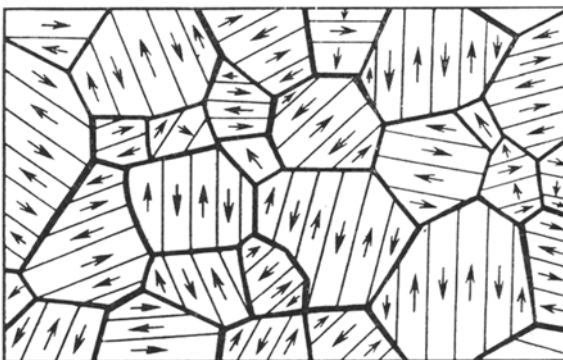
Dielektrinė skvarba ϵ , siekianti kelias dešimtis, paprastų dielektrikų, kurie yra taikomi kondensatoriuose ir izoliatoriuose, yra konkrečios medžiagos charakteristika. Elektrinio lauko stiprio tiesinė funkcija yra poliarizacijos dydis, kuris paprastuose dielektrikuose silpnai pasireiškia. Todėl tokios savybės yra būdingos pasyviems dielektrikams, yra sėkmingai taikomos pagal paskirtį, nes atitinka jiems keliamus reikalavimus. [2].

Tačiau daugelio kristalinių medžiagų esančių gamtoje poliarizacinės savybės labai priklauso nuo išorinių poveikių ir yra stipriai išreikštos. Tokios aktyviųjų dielektrinių medžiagų charakteristikos kaip dielektrinė skvarba (ϵ) ir poliarizuotumas (P), stipriai ir netiesiškai priklauso nuo mechaninio poveikio, šilumos ir elektrinio lauko. Priklausomybė nuo šitų ypatybių gali pasireikšti liktine poliarizacija. Liktinė poliarizacija – tai medžiagos savybė neprarasti poliarizacijos panaikinus išorinį elektrinį lauką. Medžiagų grupė, kuriai pasireiškia dviejų krypčių liktinė poliarizacija yra vadinama feroelektrikais. Liktinio poliarizacijos krypties ir dydžio priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko yra vadinama feroelektriniu reiškiniu. Pats feroelektriko terminas yra kildinamas iš feromagnetiko. Jei feromagnetikas įsimagnetina, tai feroelektrikas įsielektrina. Šį dėsnį nagrinėsime vėlesniuose skyriuose. Taip pat plačiai paplitęs feroelektriko pavadinimas – yra segnetoelektrikas. Šis pavadinimas kilo 1921 m. J. Kurčiatovo vadovaujamai grupei ir nepriklausomai J. Valašekui segneto (seignette'o, pavadinto prancūzų vaistininko Pierre Seignette vardu) druskoje ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) atradus šią savybę. Feroelektrikai nuo paprastų dielektrikų skiriasi ne tik poliarizacijos efektu. Jiems yra būdingos keturios charakteringosios savybės:

1. Didelė dielektrinė skvarba ϵ
2. Dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko
3. Dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros
4. Dielektrinės histerezės reiškinys

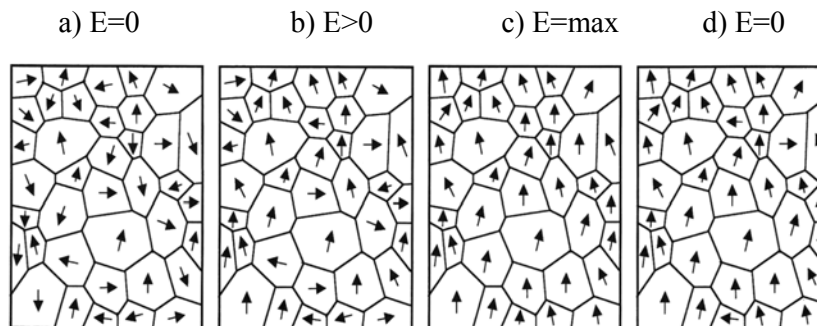
Visos šios charakteringosios feroelektrikų savybės paaiškinamos fizikiniu požiūriu dėl feroelektriniame kristale savaime poliarizuotų feroelektrinių domenų (mikroskopinių kristalo sritelių, kurios turi didelį dipolinį momentą \vec{p}) ir galimybėmis juos orientuoti. Paprastai šios orientuotos ta pačia kryptimi dipolių sritelės yra tokių pat matmenų kaip ir mikroskopiniai polikristalo kristalitai. O kristalite yra keletas, priešingai orientuotas ir vienas kitą kompensuojantis domenas. Jei nėra jokio išorinio poveikio (išorinio elektrinio lauko šiuo atveju), tai feroelektrinio kristalo domenai yra orientuoti chaotiškai (1.2 pav), todėl bendra viso masyvaus kristalo poliarizacija yra lygi nuliui (taškas 0, $E=0$ (1.4 pav., 1.3 a pav.)).

$$\vec{P}(\vec{E} = 0) = \frac{\sum \vec{p}}{\Delta V} = 0. \quad (1.1)$$



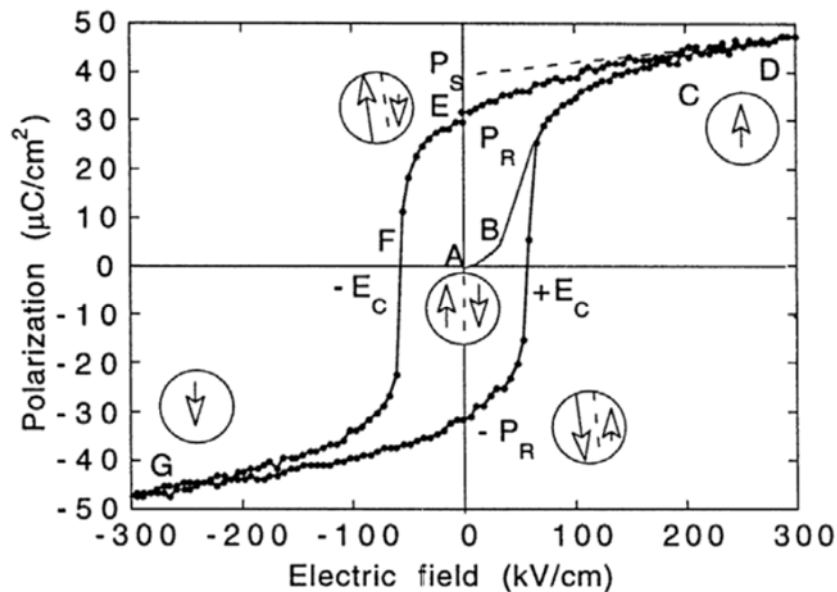
1.2 pav. Nepoliarizuoto feroelektriko kristalitai ir domenų struktūra, kai nėra išorinio elektrinio lauko [2]

Jeigu tokį feroelektrinį kristalą paveiksime išoriniu elektriniu lauku, dalis domenų pradeda orientuotis išilgai lauko jėgų krypties ir jis poliarizuojasi. Koncentracija tūryje orientuotų domenų priklauso nuo elektrinio lauko stiprumo ir iš pradžių didėja (1.3 pav., b) 1.4 pav., (sritis AB)). Dar labiau didėjant elektrinio lauko stiprumui yra pasiekiamas taškas, kada visi domenai yra pasukami viena kryptimi. Pasiekiamas įsisotinimo taškas. Šiame taške kristalas pavirsta dipoliu – vienu domenu (1.3 pav., c)



1.3 pav. Feroelektrinių domenų orientavimo mechanizmo iliustravimas. a) pradinė būseną, b) silpname elektriniame lauke, c) stipriame elektriniame lauke, d) panaikinus elektrinį lauką [2]

Kadangi visi dipoliniai domenai yra orientuoti, kad ir kiek didintume elektrinį lauką – poliarizacijai įtakos tai nebeturės. Domenai, pasiekus pakankamai aukštą elektrinio lauko stiprį yra pradedami ardyti ir atsiranda migracijos tipų poliarizacijos mechanizmai, kurie ir kompensuoja vidinį prieš tai nusistovėjusių krūvininkų elektrostatinį lauką.



1.4 pav. Feroelektriko poliarizacijos (P) priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio (E)[7]

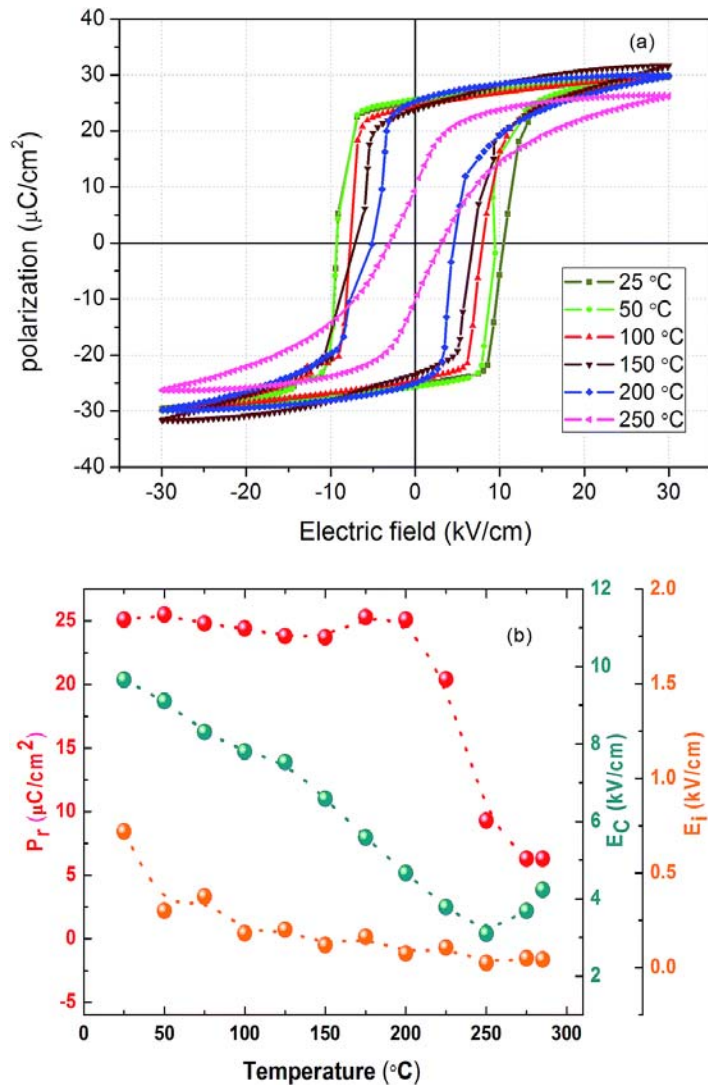
Pradedant mažinti elektrinio lauko stiprumą, mažėja ir bendra kristalo poliarizacija, tačiau ne pagal jos pradinio didėjimo priklausomybę. Tai yra dėl nusistovėjusios domenų orientacijos ir jų tarpusavio vidinės trinties. (sritis DE). Dalis domenų išlieka orientuoti grupėse. Todėl elektrinio lauko stiprumą sumažinus iki nulio kristalo poliarizacija išlieka (P_S) (1.4 pav.), (1.3 pav. d). Šis taškas yra vadinamas feroelektriko liktine poliarizacija, kai vienoje medžiagos pusėje susidarė neigiamų krūvininkų perteklius, kitoje pusėje – teigiamų. Feroelektriko būseną, kurioje jis pasižymi liktine poliarizacija yra vadinama poline faze. Priklausomai nuo temperatūros ši būseną iš polinės gali pereiti į nepolinę. Liktinės poliarizacijos dydžio išraiška :

$$\bar{P}(\bar{E} \rightarrow 0) = \frac{\sum \bar{p}}{\Delta V} = \bar{P}_0; \quad (1.2)$$

Jei norime panaikinti medžiagos liktinę poliarizaciją privalome padidinti elektrinio lauko stiprumą E_K priešinga kryptimi iki tokio taško, kur suminė feroelektriko poliarizacija tampa lygi nuliui, nes domenai persiorientuodami pasiekia tokį laipsnį. Šis lauko stiprumas yra vadinamas koerciniu lauko stiprumu. Jei lauko stiprumą ta pačia kryptimi vėl didinsime – domenai vėl pradės orientotis, tik priešinga kryptimi. Ši poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko yra vadinama dielektrine histereze. Jei mes norime pakeisti feroelektriko poliarizaciją priešinga kryptimi – reikia atlikti darbą, kuriam yra lygus vienos histerezės kilpos plotas [2].

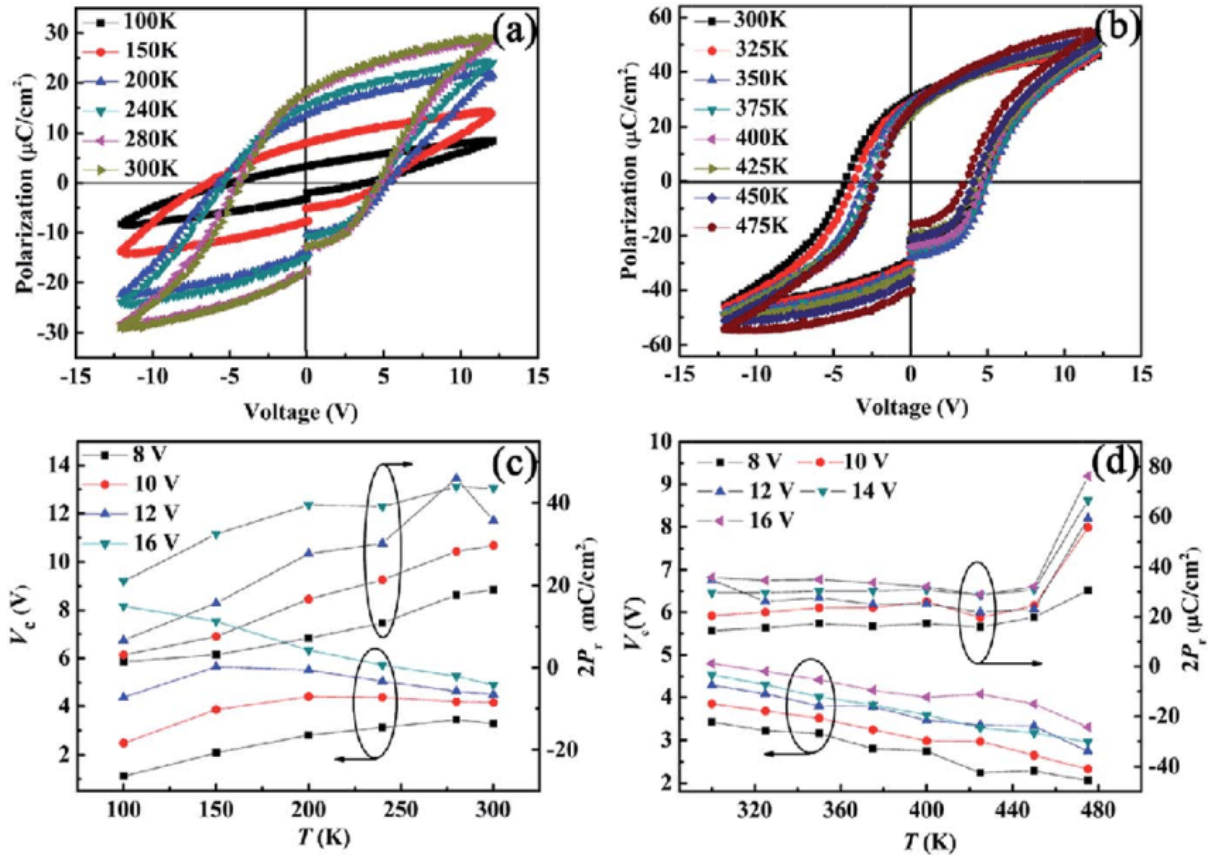
Šiuo metu yra žinoma daugiau nei 2000 feroelektrikų. Dauguma iš jų yra mišiniai arba feroelektrikai

su priemaišomis. Toks medžiagų gausumas verčia manyti, kad šios išmaniosios medžiagos tiriamos, norint gauti labai konkrečių parametų struktūrą, kurie tiktų konkrečiam įrenginiui. Pagrindiniai populiariausi ferroelektrikai yra perovskito tipo - BaTiO₃, KNbO₃, KTaO₃, PbTiO₃, ir kiti. (1.5 pav.) pavaizduota Pb(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃-PbTiO₃ ferroelektrinė histerezė, liktinio poliarizuotumo ir koercinio lauko priklausomybė nuo temperatūros[8].



1.5 pav. Pb(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃-PbTiO₃ ferroelektrinė histerezė, liktinio poliarizuotumo ir koercinio lauko priklausomybė nuo temperatūros [8]

Didėjant temperatūrai - dėl domenų trinties, liktinis poliarizuotumas ir koercinio lauko stiprumas po truputį mažėja (1.6 pav). Tačiau ties 160°C medžiagos ferroelektrinės savybės staigiai pasikeičia – anomalinis liktinio poliarizuotumo padidėjimas ir staigus kritimas rodo vykstant fazinį virsmą Kiuri taške [8]. Norint modifikuoti ferroelektriką reikia įvesti atitinkamas priemaišas. O tai jau yra medžiagų savybių inžinerija. Sol-gel metodu sintezuoti Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_{2.99}Mn_{0.01}O₁₂ ploni sluoksniai - pasižymi gana aukšta liktine poliarizacija (30μC/cm²), kurios dydis taip pat priklauso nuo temperatūros ir pradeda artėti prie fazinio virsmo ties 450°C [9].



1.6 pav. $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{2.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_{12}$ plonų sluoksnių feroelektrinės histerezės, jų ir koercinio lauko ir poliarizuotumo priklausomybės nuo temperatūrų [9].

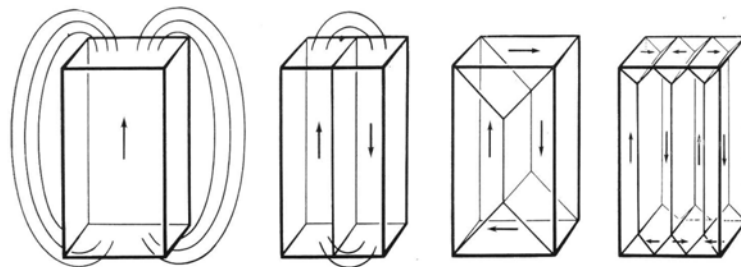
Feroelektrinės histerezės ploniems sluoksniams gali gautis nesimetriškos, todėl, kad gali pasireikšti jonų migracija ar difuzija [2]. Jos gali įgauti banano formą dėl nuotėkio srovių, todėl reikia taikyti specialius matavimo metodus. Liktninis poliarizuotumas ir koercinis laukas labai priklauso nuo dažnio, dažniausiai mažėja didėjant dažniui. Tai vyksta todėl, kad domenai nebesusėja vartytis. Taip pat priklauso nuo išorinės įtampos dydžio. O medžiagos mikrostruktūra gali priklausyti nuo ne tik nuo elektrodų tipo, bet ir nuo storio. O tai jau lemia medžiagos feroelektrines savybes.

1.2.2. Feromagnetikų savybės ir taikymas

Medžiagos, kurios pasižymi savaiminiu įmagnetėjimu yra vadinamos feromagnetikais [2]. Jeigu išorinis magnetinis laukas yra panaikinamas – medžiagos įmagnetėjimas nėra lygus nuliui. Iš feromagnetikų galima būtų išskirti tris grynuosius metalus – kobaltą, geležį ir nikelį. Taip pat šešis lantanoidus: gadolinį Gd, terbiją Tb, disprozį Dy, holmį Ho, erbiją Er ir tulį Tm, bei šių metalų lydinius su kitais elementais. Šios - savaiminiu įmagnetėjimu pasižyminčios medžiagos pasižymi dar keturiomis pagrindinėmis savybėmis:

1. Didelė santykinė magnetinė skvarba $\mu \gg 1$;
2. Magnetinės skvarbos priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko;
3. Feromagnetinės histerezės reiškinys;
4. Magnetinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros.

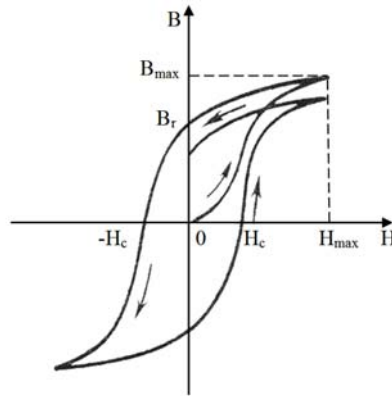
Pats feromagnetizmo reiškinys ir feromagnetikų savybių ypatybės yra aiškinamos savaime įsimagnetinusių sritelių, vadinamų feromagnetiniais domenais, susidarymu. (1.7 pav.). Domenų susidarymo teoriją sukūrė Landau ir Livšicas dar 1935 metais. Ši teorija pagrįsta kelių tipų energijų konkuravimo procesu, kurio metu vyksta kristalo domeninis susiskaldymas [2].



1.7 pav. Domeninio susiskaldymo iliustracija [2]

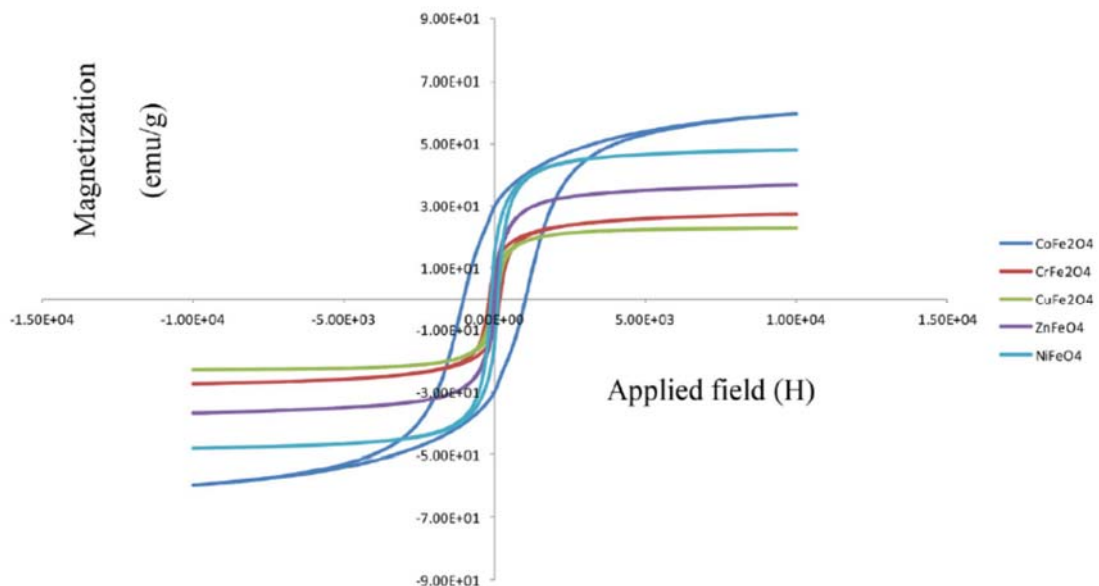
Jei feromagnetiką patalpinsime į išorinį magnetinį lauką, domenai pradės orientuotis lygiagrečiai, ko pasekoje bendras medžiagos įmagnetėjimas didėja. Didinant magnetinio lauko stiprumą yra pasiekama vertė, kada visi domenai išsirikiuoja lygiagrečiai. Kristalo įmagnetėjimas tampa maksimaliu ir tolimesnis magnetinio lauko didinimas jo nebepakeičia. Kai magnetinio lauko stiprumas yra mažinamas, dėl domenų sienelių trinties, įmagnetėjimas mažėja, tačiau ne pagal pradinio didėjimo priklausomybę. Kai magnetinis laukas pasiekia nulinę vertę medžiagos viduje magnetinė indukcija nėra lygi nuliui dėl to, kad dalis domenų išlieka orientuoti. Kristalas yra įmagnetintoje būsenoje. Ši įmagnetėjimo vertė yra vadinama liktiniu įmagnetėjimu J_0 . Kai magnetinis laukas yra didinamas priešinga kryptimi – tvarkinga domenų orientacija yra ardoma. O pasiekus išmagnetinimo vertę, kuri vadinama koerciniu lauko stipriu, feromagnetiko įmagnetėjimas yra panaikinamas. Toliau didinant magnetinį lauko stiprumą yra pasiekiamas priešingos krypties įmagnetėjimas, kuris tęsiasi iki soties vertės. Mažinant magnetinį lauką yra gaunamas priešingos krypties liktinis įmagnetėjimas. Tai yra vadinama magnetine histereze (1.8 pav.). Magnetinę histerezę galima apibūdinti šiais taškais:

1. B_{max} – maksimali magnetinės indukcijos vertė, įsotinus feromagnetiką,
2. B_r – liktinės magnetinės indukcijos vertė (įsotinus bandinį).
3. H_{max} – feromagnetiko įsotinimo magnetinio lauko stipris.
4. H_c – koercinis magnetinio lauko stipris.



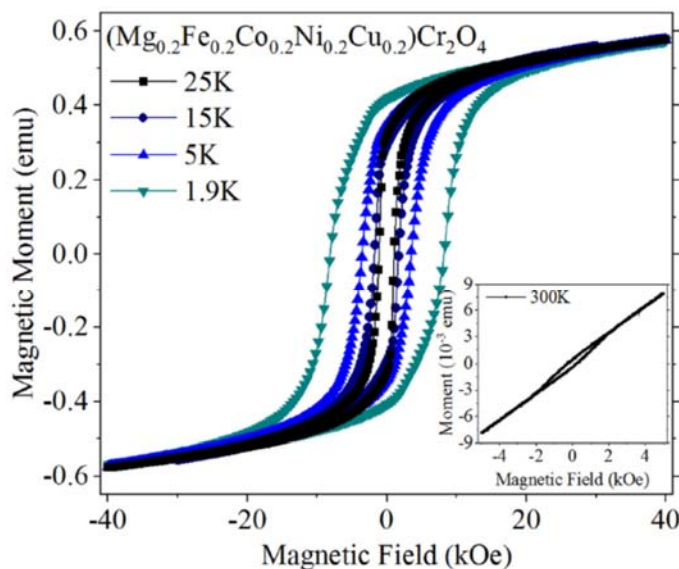
1.8 pav. Magnetinė histerezė [2]

Priklausanti nuo temperatūros magnetinė skvarba yra didžiausia tie Kiuri tašku, virš kurio dėl intensyvaus šiluminio judėjimo feromagnetiniai domenai yra suardomi. Sudėtinga špinelio ar heksagonine struktūra pasižymintys oksidai yra vadinami funkcinėmis keramikomis. Bendra oksidų formulė yra $MOFe_2O_3$ (arba $M^{+2}Fe_2^{+3}O_4^{-2}$). Dažniausiai MO simboliais yra žymimas divalentis (nors gali būti ir kitokio valentingumo) metalo oksidas. Tai gali būti Cd^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} . Feritą apibūdina metalo elementas, kurio pavadinimas yra parenkamas pagal metalo joną. Tai gali būti kobalto feritas $CoFe_2O_4$, nikelio feritas $NiFe_2O_4$ ir kiti. Feritų kristalinė struktūra yra panaši į gamtinio mineralo ($MgAl_2O_4$) špinelio struktūrą. Todėl šie gamtiniai mineralai yra vadinami feritiniais špineliais arba špinelio struktūrą turinčiais feritais (1.9 pav.).



1.9 pav. Įvairių ferritų magnetinės histerezės [10]

Feritai – yra tokios išmaniosios medžiagos, pasižyminčios unikaliomis magnetinėmis savybėmis. Viena iš savybių yra didelė santykinė magnetinė skvarba (μ), kuri nurodo kiek kartų medžiagoje magnetinė indukcija yra didesnė negu vakuume. Aukštos įmagnetėjimo vertės, kurias apibūdina magnetinis medžiagos tūrio momentas. Aukštos liktinės indukcijos vertės. Feritinės keramikos gali būti skirstomos į kietamagnetes ir minkštamagnetes. Tai priklauso nuo koercinio lauko stiprumo. Keraminių feritų lyginant su metaliniais feromagnetikais, kurie taip pat pasižymi įmagnetėjimu ir didele santykinė magnetine skvarba (μ) - savitoji laidininko varža (ρ) gali būti 10^3 - 10^{13} kartų didesnė. Galime teigti, kad minėtosios medžiagos aukštų dažnių (10^3 - 10^9 Hz) srityje turi sąlyginai nedidelius energetinius nuostolius. Todėl šios feritinės keramikos yra paplitę transformatoriuose, magnetinėse antenose ir kitur. Kadangi šios išmaniosios medžiagos yra priskiriamos prie minkštamagnečių feritų jos gali būti panaudojamos radiotechnikoje induktyvinėse ričių šerdyse. Tuo tarpu kietamagnečiai feritai naudojami magnetų, kurie pasižymi stipria liktine indukcija gamyboje. Tokie magnetai gali būti naudojami garsiakalbiuose, elektromotoruose ir kitokiuose įrenginiuose, jei jie yra pastovios srovės. Kadangi minėtieji feritai pasižymi feromagnetiniu rezonansu yra panaudojami SAD prietaisuose, tokiuose kaip feritiniai fazės vartikliai, perjungėjai, cirkulatoriai ir kitokie feritiniai filtrai. Kadangi kai kuriuose ferituose ženkliai pasireiškia magnetostrikcinis ciklas – jie yra panaudojami magnetostrikciniuose keitikliuose. Feritų magnetines savybes galima valdyti pagal norimą ar reikiamą paskirtį. Tam reikalinga įvesti priemaišų, pakeisti metalo tipą. Jei mes norime turėti minkštamagnetes medžiagas, sintezuojame $MnFe_2O_4$ ir $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ ir $ZnFe_2O_4$ arba kietųjų tirpalų keramikas. Feritai $BaFe_{12}O_{19}$ ir $CoFe_2O_4$ (1.10 pav.) – yra kietamagnetės keramikos.

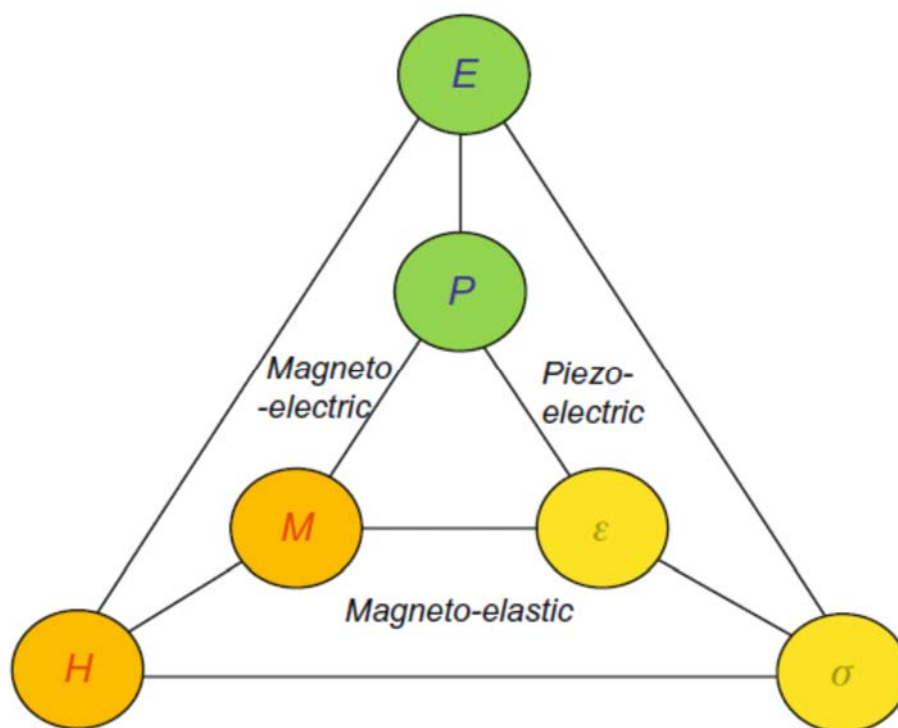


1.10 pav. Sudėtingo chromito ($Mg_{0,2}Fe_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}$) Cr_2O_4 formulė paveiksle) magnetinės histerezės skirtingose temperatūrose [11]

Pastaruosiu metu didelį susidomėjimą sukėlė feritų nanomiltelių sintezė. Nanomilteliai pasižymi visa eile unikalių savybių. Susidomėjimą kelia feroskysčių panaudojimas, magnetinis aušinimas, didelio tankio atmintys. Tiriama $NiFe_2O_4$ [12], $CoFe_2O_4$ [13, 14], $MnFe_2O_4$ [15] ir kiti nanomilteliai. Magnetinėmis savybėmis pasižymi ne tik feritai, bet ir chromitai $FeCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$ (špinelio struktūra) [16] ir kiti.

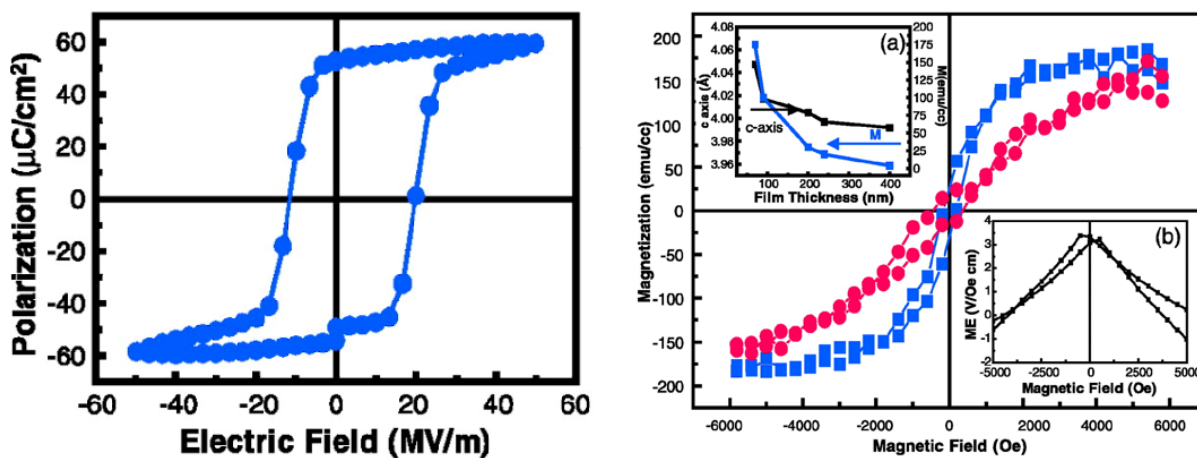
1.2.3. Multiferoikai

Multiferoinės medžiagos (multiferoikai) tai atskira medžiagų grupė, pasižyminti vienu metu ir feromagnetinėmis, feroelektrinėmis ir feroelastinėmis savybėmis (1.11 pav.) [3]. Nors tokios medžiagos buvo žinomos jau nuo praeito amžiaus šešto dešimtmečio, dėl labai silpno abiejų ar vieno iš minėtų efektų pasireiškimo jos nepatraukė mokslininkų dėmesio. Aišku reikia turėti omenyje ir tai, kad tuo metu tokių medžiagų taikymo sritys buvo dar labai miglotos. Amžių sandūroje, didėjant atminties elementų talpos ir greitaveikos poreikiui, vis labiau imamasi ieškoti kitokių, nei tuo metu paplitusių gana lėtų ir savo galimybių ribas pasiekusių feromagnetinių kietųjų diskų, atminties įrenginių. Tuo metu labai daug perspektyvų žadėjo feroelektrinės atmintys, tačiau dėl mažo atminties tankio galimybių, jos taip ir liko „daug žadančios“.



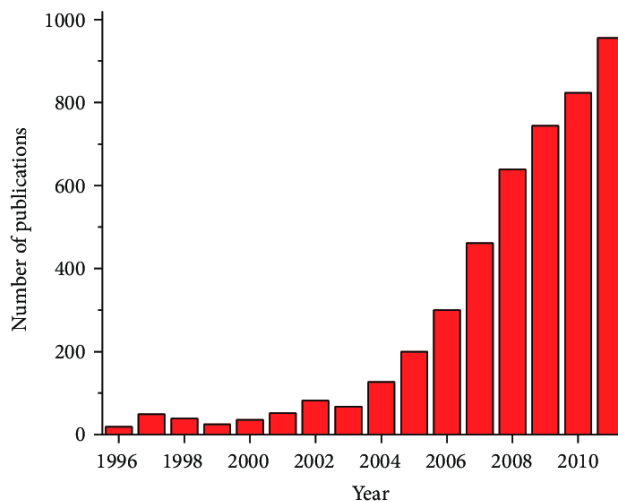
1.11 pav. Schematinis ryšys tarp trijų pagrindinių savybių multiferoikuose [3]

Multiferoikų era prasidėjo 2003iais metais, kai J. Wang ir grupė [17] atrado BiFeO_3 medžiagą plonų sluoksnių pavidalu. Ši medžiaga yra feromagnetikas, bet tuo pačiu pasižymėjo ir stipriai išreikštomis feroelektrinėmis savybėmis (1.12 pav.). Po metų panašios savybės buvo atrastos ir manganatų TbMnO_3 [18], TbMn_2O_5 [18] ir YMnO_3 [19]. Nuo to laiko mokslinių straipsnių apie multiferoikus tik daugėjo (1.13 pav.) ir šiuo metu pasiekė ~800 straipsnių per metus [20]. Daugiausia dėmesio skiriama BiFeO_3 junginiui, įterpiant į jį priemaišas norint dalinai pakeisti katijoną ar (ir) anijoną.



1.12 pav. Feroelektrinė ir feromagnetinė histerezės atrastos 2003 metais BiFeO₃ plonuose sluoksniuose [17]

Užbėgant už akių reikia pasakyti, kad pasaulinės mokslinės bendruomenės skiriamas dėmesys šitoms medžiagoms turi vieną svarbiausią tikslą – atrasti medžiagą, kurioje efektyviai galima būtų valdyti įmagnetėjimą elektriniu lauku arba atvirkščiai (magnetiniu lauku keisti poliarizuotumą – dydį ir kryptį). Tai magnetoelektrinė savybė kitaip vadinama mokslininkų dar neatrastu „šventuoju graliu“ [21].



1.13 pav. Mokslinių straipsnių skaičiaus per metus apie multiferoikus kaita [20]

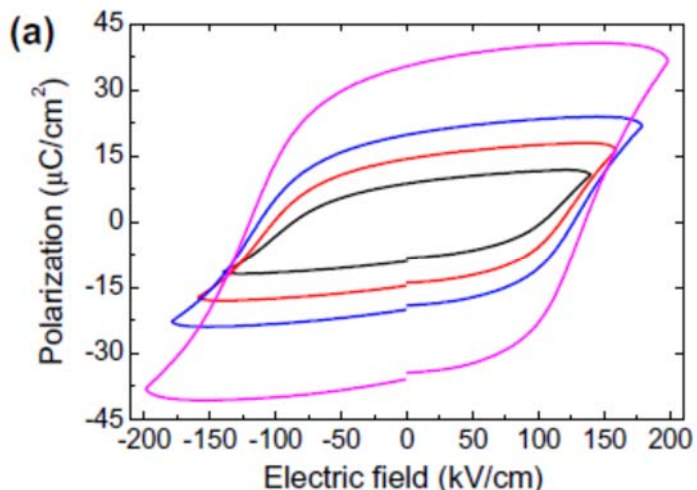
Deja pasirodo, kad dauguma multiferoikų pasižymi gana didelėmis nuotėkių srovėmis, feroelektrinės ir feromagnetinės savybės priklauso nuo temperatūrų, kurios abiem reiškiniams yra skirtinguose intervaluose. Optimali temperatūra geriausiai išreikštoms magnetinėms savybėms skiriasi nuo optimalios polinėms savybėms. Imta ieškoti sąlygų keitimo, priemaišų įterpimo, tiriamos daugiasluoksnės struktūros ir kt.

Pavyzdžiui 1.1 lentelėje [22] matosi legiruotos BiFeO₃ keramikos sluoksniai, pakeičiant dalinai Bi joną. Lentelėje taip pat atvaizduotos skirtingos, priemaišų įtakotos savybės (pjezoelektrinė konstanta d_{33} , liktinis P_r , koercinis laukas E_c ir įmagnetėjimas M_r).

1.1 lentelė. Legiruotos BiFeO₃ keramikos sluoksnių, pakeičiant dalinai Bi joną, savybės [22]

Material system	Phase structure	d_{33} (pC/N)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/cm)	M_r (emu/g)
BiFeO ₃	R	27	~10	~70	-
Bi _{0,88} Sm _{0,12} FeO ₃ ($x = 0.05$)	R	-	40~50	130	-
Bi _{0,875} Sm _{0,125} FeO ₃	Triclinic	29	15.1	90	0.071
Bi _{1-x} Sm _x FeO ₃ ($x = 0.125$)	R	45	40	150	-
Bi _{0,95} Dy _{0,05} FeO ₃	-	-	31	120	0.021
Bi _{1-x} Dy _x FeO ₃	R~R-O	12~40 ($x \geq 0.08$)	6.1~15 ($x = 0.10$)	60~110	-
Bi _{1-x} Nd _x FeO ₃	R-triclinic-pseudo-T	-	9~1.9	-	0~0.23
Bi _{1-x} Nd _x FeO ₃	R	28	-	-	-
Bi _{1-x} La _x FeO ₃	R-triclinic-pseudo-T	>25	9.8	-	0.20
Bi _{0,9} La _{0,1} FeO ₃	R	-	~6.0	-	-
Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃	Pseudocubic + triclinic	27.7	12	60	0.0744
Bi _{1-x} Ce _x FeO ₃ ($x = 0.15$)	R	-	8.4	70	-
Bi _{0,95} Ho _{0,05} FeO ₃	-	-	1.59	5.45	0.736
Bi _{0,9} Ho _{0,1} FeO ₃	R	-	12.5	63	0.028
Bi _{1-x} Yb _x FeO ₃ ($x = 0.15$)	R	-	8.5	~50	-
Bi _{1-x} Eu _x FeO ₃ ($x = 0.10$)	R~R-O	-	-	-	0.075
(Eu,Gd,Tb,Dy)-BiFeO ₃	R	48~49	21~35	106~117	0.016~0.044
Bi _{1-x} Pr _x FeO ₃ ($x = 0.20$)	R	-	-	-	0.0051
Bi _{1-x} Sr _x FeO ₃ ($x = 0.3$)	Triclinic	-	-	-	0.09
Bi _{0,74} Ba _{0,30} FeO ₃	Pseudo-tetragonal	-	-	-	0.16
Bi _{1-x} Ba _x FeO ₃	-	-	~5.5	-	~0.75
Bi _{1-x} Ca _x FeO ₃	R-triclinic	-	-	-	~0.034
Bi _{1-x-y} Sm _x La _y FeO ₃	Triclinic	50	1.38	58.5	-

Palyginimui pirmoje eilutėje įdėtos grynos BiFeO₃ savybės. Naudotos priemaišos yra Sm, Dy, Nd, La, Ce, Ho, Yb, Eu, Pr, Sr, Ba ir Ca. Tai daugiausiai retieji žemės elementai. Matosi, kad pavyzdžiui įterpus 12,5 % samario (Sm) [23] ženkliai pagerėja pjezoelektrinės ir feroelektrinės savybės (1.14 pav.), tačiau magnetinės yra labai silpnos.



1.14 pav. Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ ($x=0,125$) feroelektrinės histerezės esant skirtingoms išorinėms įtampoms (140-200 kV/cm²) [23].

Arba atvirkščiai – įterpus holmio (Ho) labai pagerėja įmagnetėjimas, bet poliarizacinės savybės išreikštos labai silpnai. Matome, kad priemaišos ne tik modifikuoja minėtas savybes, bet ir pakeičia kristalinę fazę – vietoj romboedrines stebime maišytą su trikline ar pseudo kubinę ar net gryną triklininę ar pseudo-tetragoninę. Galima dalinai keisti ne Bi, o Fe joną (1.2 lentelė) [22].

1.2 lentelė. Legiruotos BiFeO₃ keramikos sluoksnių, pakeičiant dalinai Fe joną, savybės [22]

Material system	Phase structure	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	M_r (emu/g)
BiFe _{0.75} Ti _{0.25} O ₃	–	0.081	2.571	0.025
BiFe _{0.95} Co _{0.05} O ₃	R	–	–	0.7
BiFe _{0.95} Zn _{0.05} O ₃	–	–	–	–
BiFe _{1-x} Mn _x O ₃	R	3.99	19.79	–
BiFe _{1-x} Ti _x O ₃	R~R-O	–	–	–
BiFe _{1-x} Sc _x O ₃	R	–	–	0.24–1.7 m
BiFe _{1-x} Ta _x O _{3+x}	–	0.22	–	0.06
BiFe _{1-x} Nb _x O ₃	–	–	–	0.015
BiFe _{1-x} Nb _x O ₃	R	–	–	–
BiFe _{1-x} Ho _x O ₃ ($x = 0.05$)	R	8.4	~75	0.0258
BiFe _{0.95} Ni _{0.05} O ₃	R	–	–	0.1

Matosi, kad Fe jono pakeitimas neduoda ryškaus pagerėjimo. Dauguma keitiklių net panaikina feroelektrines savybes, bet gali pagerinti magnetines (pvz. skandis (Sc)). Beveik nesimato kristalinė struktūros pasikeitimo. Yra daug darbų, kuriuose keičiami abu jonai po vieną ar net kelias priemaišas (1.3 lentelė).

1.3 lentelė. Legiruotos BiFeO₃ keramikos sluoksnių, pakeičiant dalinai Bi ir Fe joną, savybės [22]

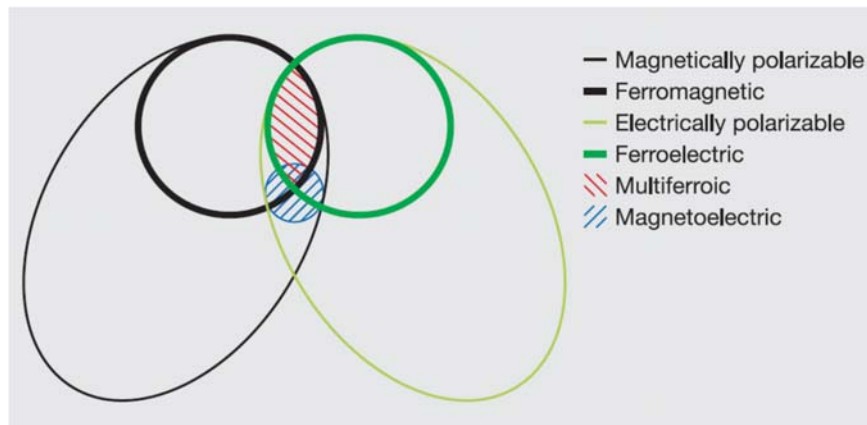
Material system	Phase structure	d_{33} (pC/N)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	M_r (emu/g)
Bi _{0.85} Nd _{0.15} Fe _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	R3c-P4mm	–	31	110	0.075
Bi _{0.8-x} Sr _x La _{0.2} Fe _{0.9} Mn _{0.1} O ₃	O	–	–	–	–
Bi _{1-x} Nd _x Fe _{1-x} Mn _x O ₃	R3c-Pnam-O	–	–	–	0.023–0.033
Bi _{0.85} La _{0.15} Fe _{0.9} Ti _{0.1} O ₃	R-T	–	–	–	0.25
Bi _{1-x} Ba _x Fe _{1-y} Co _y O ₃ ($x = 0.2, y = 0.06$)	Pseudo-Cc	–	–	–	2.59
Bi _{0.74} Ba _{0.30} Fe _{0.95} Ti _{0.05} O ₃	Pseudo-T (triclinic distortion)	–	–	–	0.15
Bi _{1-x} Pr _x Fe _{1-x} Ti _x O ₃	R-O	–	–	–	0.0195
Bi _{0.80} La _{0.20} Fe _{1-x} Nb _x O ₃	R	–	–	–	0.06–0.20
Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{0.98} Zr _{0.02} O ₃	R	–	–	–	0.013
Bi _{0.87} La _{0.05} Tb _{0.08} FeO ₃	R	–	11	–	0.17
Bi _{0.8} La _{0.2} Fe _{0.95} Mg _{0.05} O ₃	R	–	–	–	–
Bi _{0.9} Ho _{0.1} Fe _{0.9} Ti _{0.05} O ₃	R	–	0.4	20	0.242
Bi _{1-x} Ca _x Fe _{1-x} Ti _x O ₃ ($x = 0.4$)	O	–	–	–	0.1
Bi _{1-x} Zn _x Fe _{1-y} Ni _y O ₃ ($x = 0.1, y = 0.1$)	R	–	0.1	7.5	1.5
Bi _{0.8} Ca _{0.2} Fe _{1-x} Mg _x O ₃ ($x = 0.10$)	R	–	–	–	0.6038
Bi _{1-x} Pr _x Fe _{1-x} Ti _x O ₃ ($x = 0.06$)	R	–	–	–	0.1824
Bi _{1-2x} Ba _{2x} Fe _{1-x} Nb _x O ₃ ($x = 0.1$)	R	–	–	–	0.03933
Bi _{0.9} Gd _{0.1} Fe _{1-x} Ti _x O ₃ ($x = 0.10$)	R	–	–	–	~0.02
Bi _{0.9} Ho _{0.1} Fe _{0.97} Ni _{0.03} O ₃	R	–	–	–	0.2280
Bi _{0.85} Y _{0.15} Fe _{0.95} Zr _{0.05} O ₃	R	–	0.21	–	0.4150
Bi _{0.9} La _{0.1} Fe _{1-x} Co _x O ₃ ($x = 0.03$)	–	–	–	–	0.23
Bi _{0.75} Ba _{0.25} Fe _{1-x} Ni _x O ₃ ($x = 0.025$)	R-T	–	0.63	–	0.70
Bi _{1-x} Pr _x Fe _{1-x} Zr _x O ₃	R	–	–	–	0.12
Bi _{0.925} La _{0.05} Sm _{0.025} Fe _{0.95} Sc _{0.05} O ₃	R	50	–	–	–
Bi _{1-y} Sm _y Fe _{1-x} Sc _x O ₃	R	51	14.2	53.1	–

Taip pat formuojamos daugiasluoksnės nanostruktūros.

1.2.4. Magnetoelektrikai – egzotinis “Šventasis gralis”?

1.15 paveiksle [24] parodytoje diagramoje matosi visa šeima aktyvių elektro-, magneto- ir elasto-medžiagų klasių. Mes matome magnetiškai poliarizuojamas medžiagas, feromagnetikus, elektriškai poliarizuojamus, feroelektrikus, multiferoikus ir magnetoelektrikus. Kaip minėta skyriuose aukščiau, pagrindinis plačių tyrimų tikslas yra gauti medžiagą, tuo pat metu esančią ir feroelektrinėje ir feromagnetinėje fazėse. Efektyvus multiferoikas galėtų išspręsti su atminties elementais susijusias problemas: mažo atminties tankio FRAM atmintyse ir mažos greitaveikos magnetiniuose kietuose diskuose (HDD). Tai galėtų vykti įrašant elektriniu lauku, o nuskaitant magnetiniu arba atvirkščiai. Nėgana to – multiferoikai vienoje lastelėje gali turėti ne dvi, o keturias būsenas (dvi poliškumo ir dvi įmagnetėjimo). Ta savybė kaip minėjome pasižymi multiferoikai. Jie kaip matome užima palyginus nedidelę plotą (užbrūkšniuota raudonai). Dar siauresnė medžiagų klasė yra magnetoelektrikai. Vienas dalykas yra pasižymėti dviem fazėmis, o kitas – valdyti poliarizacijos dydį ir kryptį magnetiniu lauku arba įmagnetėjimą elektriniu lauku. Tokiomis savybėmis turėtų pasižymėti idealus magnetoelektrikas.

Savybė rišanti šiuos du reiškinius vadinama magnetoelektriniu ryšiu (6).



1.15 pav. Aktyvių elektro-, magneto- ir elasto- medžiagų klasių šeima Venn'o diagramoje [24]

Magnetoelektrinis aprašomas kaip ir kiti naudojant Landau teoriją, t. y. išreiškiant sistemos būseną per jos laisvą energiją, tik šiuo atveju priklausančią nuo išorinių elektrinių ir magnetinių laukų:

$$-F(E, H) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k + \dots \quad (1.3)$$

čia: E ir H – elektrinio ir magnetinio lauko stipriai, ϵ_0 ir μ_0 elektrinė ir magnetinės konstantos, ϵ ir μ – elektrinė ir magnetinė skvarbos, α , β , γ – tenzoriniai koeficientai. Pertvarkius šią begalinę eilutę ir priskyrus laisvai energijai poliarizuotumo ir įmagnetėjimo vertes galima gauti:

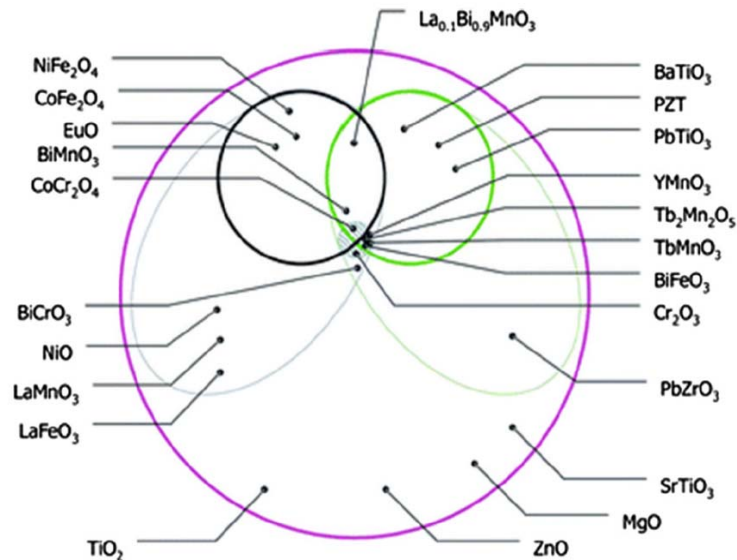
$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \dots \quad (1.4)$$

ir

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ij} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots \quad (1.5)$$

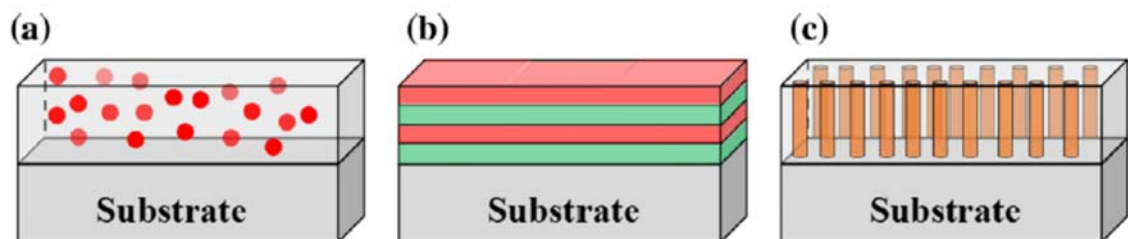
Šiuo atveju koeficientai α , β ir γ parodo magnetoelektrinio efekto medžiagoje stiprį.

Kalbant konkrečiai apie magnetoelektrines medžiagas patogiau naudoti vadinamą Venn'o diagramą su konkrečių medžiagų pavyzdžiais [25] (1.16 pav.).



1.16 pav. Venn'o diagrama su medžiagų pavyzdžiais [25]

Matome, kad magnetoelektrinių medžiagų (užbrūkšniuotas plotas) nėra taip ir daug. Tai manganitai YMnO_3 [26], $\text{Tb}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [27], TbMnO_5 [28], multiferoikas BiFeO_3 arba kompozitas $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [29], chromo oksidas Cr_2O_3 [30] ir kobalto chromitas CoCrO_4 . Magnetoelektrinis efektas stebimas ir kompozituose $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [29] ir $\text{BiFeO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [31] arba daugiasluoksnėse (feroelektrikas/feromagnetikas) $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [32], $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_3$ [33], $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3/\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [34]. Kompozitai gali būti įvairių struktūrų: horizontalūs, vertikalūs ar mišiniai [35] (1.17 pav.). Tačiau reikia pabrėžti, kad išvardintų magnetoelektrikų reikiamas dviejų fazių egzistavimas pasireiškia arba žemose temperatūrose arba yra per silpnas taikyti atminties ir kituose įrenginiuose.



1.17 pav. Mišiniai (a), horizontalūs (b) ir vertikalūs magnetoelektriniai kompozitai [35]

1.3. Kobalto chromitas

1.3.1. Kobalto oksidas

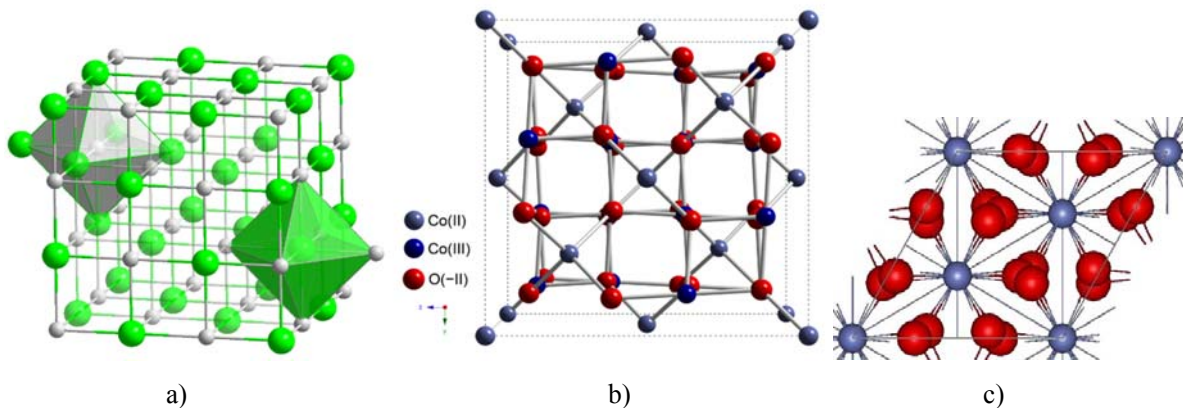
Cheminė formulė CoO - tai toksiškas neorganinis junginys, priskiriamas antrosios pavojingumo klasės medžiagai. Nepaisant to jis plačiai naudojamas žemės ūkyje ir gyvulininkystėje trašoms ir pašarų priedams gaminti. Kadangi veikia kaip dažiklis - yra neatsiejamas, norint pagaminti įvairių spalvų gaminius stiklo pramonėje. Elektrotechnikos įmonės naudoja kobalto oksidus kondensatorių kūrimui. Chemijos pramonėje CoO atlieka katalizatoriaus vaidmenį.

Kuriant specialius lydinius kobaltą galima sutikti procesuose dėl atsparumo karščiui.

Kobaltas – legiruojantis elementas. 1.18 pav. pavaizduotos CoO kristalinės gardelės.

1.4 lentelė. Kobalto oksidų savybės [36]

Cheminė formulė	CoO	Co ₃ O ₄	Co ₂ O ₃
Molinė masė	74,9326 g/mol	240,80 g/mol	165,8646 g/mol
Išvaizda	Juodai žali milteliai	Pilkai juodi kristalai	Tamsiai raudoni milteliai
Tankis	6440 kg/m ³	6110 kg/m ³	5180 kg/m ³
Lydymosi temperatūra	1933°C (2206 K)	895 °C (1168 K)	895°C (1168 K)
Tirpumas vandenyje	Netirpsta vandenyje	Netirpsta vandenyje	Labai silpnai
Magnetinis jautrumas	+4900.0·10 ⁻⁶ cm ³ /mol	+7380·10 ⁻⁶ cm ³ /mol	+4560.0·10 ⁻⁶ cm ³ /mol
Kristalinė struktūra	Kubinė	Kubinė	Trigonalinė



1.18 pav. CoO (a), Co₃O₄ (b) ir Co₂O₃ (c) kristalinės gardelės [36]

1.3.2. Chromo oksidas

Cheminių formul  CrO. Chromo oksidas sutinkamas polimorfin mis formomis. Raudoni milteliai ne piroforiniai, piroforiniai - juodi milteliai, kurie savaime ore gali užsidegti. Vandenyje netirpsta. Piroforiniai milteliai yra laikomi po vandens sluoksniu su juo nesąveikaujant.

Prakti kiausi ir patvariausi yra CrO, Cr₂O₃ ir CrO₃. Chromo Oksidas nesikeičia ore, oksiduojasi didesnėje kaip 1000 C temperatūroje. Naudojamas kaip adsorbentas. 697 C temperatūroje skyla į metalo chromą ir chromo oksidą Cr₂O₃ (chromo oksidas III):



 ildant ore, jis pasi yymi stipriomis redukcini mis savybėmis ir greitai oksiduojasi iki chromo oksido III. O esant baltai karštai temperatūrai chromo II oksidas (CrO) pradeda šalinti deguonį iš anglies dioksido dėl redukuojančių savybių sustiprėjimo:

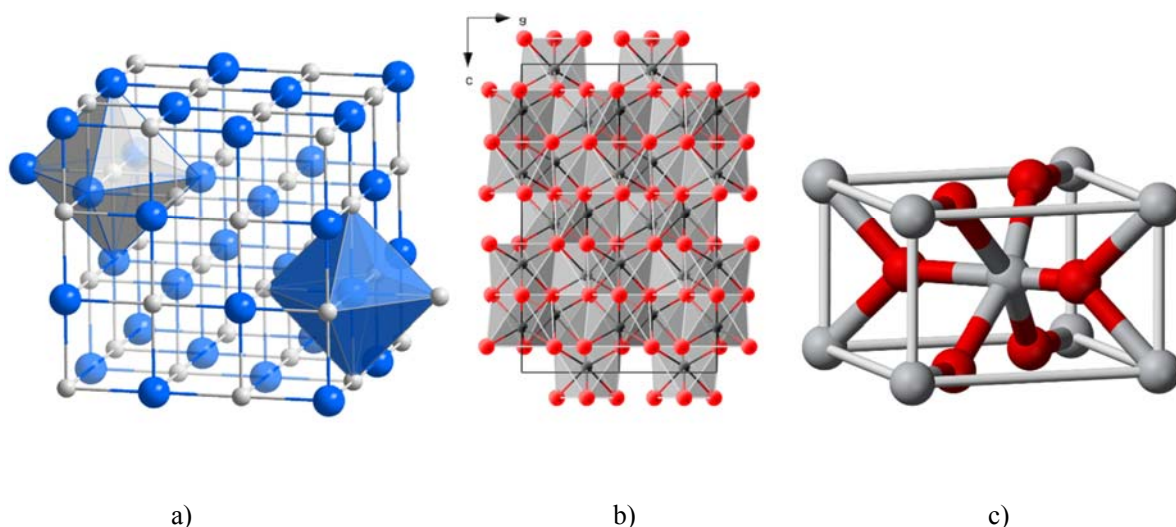


1.5 lentelė. Chromo oksidų savybės [36]

Cheminių formul�	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₂
Molin� mas�	67.996 g/mol	151.9904 g/mol	83.99 g·mol ⁻¹
Išvaizda	Juodi pirofori�ski milteliai arba raudoni kristalai	nuo šviesiai iki tamsiai žalios spalvos, smulki� kristal�	Juodas kietas kūnas
Tankis	-	5220 kg/m ³	4890 kg/m ³ (20 �C)
Lydimosi temperatūra	300 �C (573 K)	2435 �C (2708 K)	375 �C (470 K)
Tirpumas vandenyje	Netirpsta vandenyje	Netirpsta vandenyje	Netirpsta vandenyje
Magnetinis jautrumas	+4900.0·10 ⁻⁶ cm ³ /mol	+1960.0·10 ⁻⁶ cm ³ /mol	+4000·10 ⁻⁶ cm ³ /mol
Kristalin� struktūra	Kubin�	Heksagonin�	-Tetragonin�

Cr₂O₃ – dichromo trioksidas – chemiškai yra neaktyvus . Tai yra amorfinė ir kristalinė medžiaga. Gamtoje randamas mineralo eskolaito pavidalo.. Naudojamas metaliniam chromui gauti, kaip žalias pigmentas, katalizatorius, abrazyvinė medžiaga, feritų, ugniai atsparių medžiagų komponentas.

Chromo (VI) oksidas CrO₂ - yra stiprus nuodas (mirtina dozė - 0,1 g). Įkvėpus sukelia plaučių vėžį. Prisilietus sukelia dirginimą, egzema, dermatitą. Jei susiduria su organinėmis medžiagomis gali sprogti ar užsidegti. Žemesnį valentingumo laipsnį turinčių chromo oksidų savybės yra būdingos, o didesnį - rūgštinės. Juodai raudoni su violetiniu atspalviu kristalai. Plinta ore yra higroskopinis. Labai stiprus oksidatorius. Naudojamas chromo gamybai elektrolizės būdu, elektrolitinis chromo padengimas; Cinko galvanizuotų dalių, kaip stipraus oksidatoriaus, chromavimas kartais piro junginiuose, kaip oksidatorius organinėje chemijoje. Taip pat vaškui, riebalams, parafinui balinti, stiklo ir keramikos pramonėje, galvanoteknikoje. (1.19 pav.) CrO kristalinės gardelės.



1.19 pav. CrO (a), Cr₂O₃ (b) ir CrO₂ (c) kristalinės gardelės [36]

Chromo (VI) dėl didelio jautrumo aukštiems dažniams, praecito amžiaus pabaigoje buvo labai plačiai naudojamas garso įrašymui magnetinėse juostose ir kasetėse.



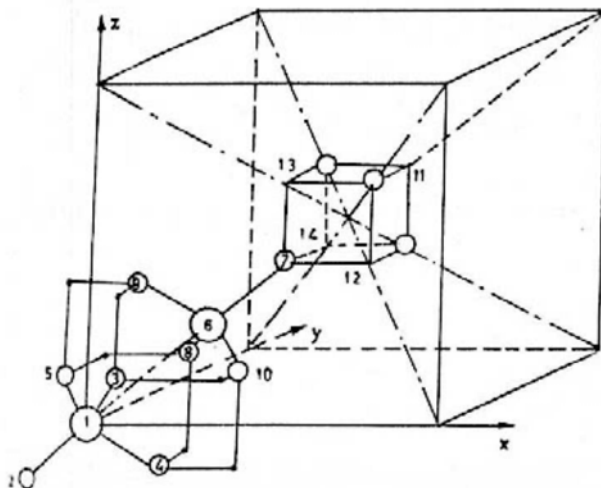
Išpopuliarėjus skaitmeninėms CD ir DVD technologijoms, chromo dioksidas nebėra taip sparčiai naudojamas. Jis skyla į Cr₂O₃ ir O₂ ties 420-510 °C temperatūra (32) [36].

Yra ir kitų chromo oksido fazių: Cr₃O₄, Cr₅O₁₂, Cr₂O₅, Cr₆O₁₅ ir Cr₃O₈, tačiau jos yra nestabilios [37].

1.3.3. Kobalto chromito junginys

Kubines struktūras sudarantys mineralai, kurių cheminė formulė yra AB_2C_4 , gali būti sudaryti iš įvairių kombinacijų katijonų (A ir B) bei skirtingų anijonų (C), tokių kaip siera, selenas ar deguonis. Plati sudėtis lemia šių mineralų plačias fizikines savybes net tuomet kai jie turi tokią pačią molekulinę struktūrą. Labai pastovi kubinė struktūra leidžia katijonams egzistuoti tose pačiose pusėse, tuo išgaunama daugybė įvairių magnetinių savybių. Šių struktūrų skaičiavimų yra mažai dėl Raman ir infraraudonųjų spindulių tyrimų duomenų trūkumo.

Chromito grandinės turi kubinę struktūrą su erdvine grupe $Fd3m$. Šioje struktūroje glaudžiai susijungusių deguonies atomų tinklelis yra apsuptas tetrahedralinės ir oktahedralinės gardelės. Visas struktūrinis kubas gali būti sudarytas iš 56 atomų, tačiau mažiausias Bravais darinys yra sudarytas iš 14 atomų [38]. Paveikslėlyje (1.20) matoma maža dalis chromito struktūros.



1.20 pav. 14 atomų chromito struktūra [38]

Kobalto (II) chromito ($CoCr_2O_4$) nano-dalelės buvo išgautos hidroterminės sintezės metu, $230^\circ C$ temperatūroje ir nano-daleles periodiškai veikiant kitomis temperatūromis. Dalelių dydžio įtaka $CoCr_2O_4$ nano-dalelių struktūrai ir savybėms buvo tirta XRM, TEM, difuzinio atspindėjimo, Ramano ir infraraudonųjų spindulių spektroskopijos būdais. Rezultatai parodė, kad naudojant hidroterminę sintezę sukelia dalelių, kurių vidutinis dydis 7 nm, susidarymą. Naudojant Ramano ir infraraudonųjų spindulių metodus buvo pastebėta, kad prie pagrindinės kobalto chromito molekulės dėl katijoninio persiskirstymo susidaro plačios juostos, išsidėsčiusios tetrahedralinėje ir oktahedralinėje pusėse. Šių juostų savybės ypač sustiprėja, kai mėginys būna išgaunamas žemesnėse temperatūrose [39].

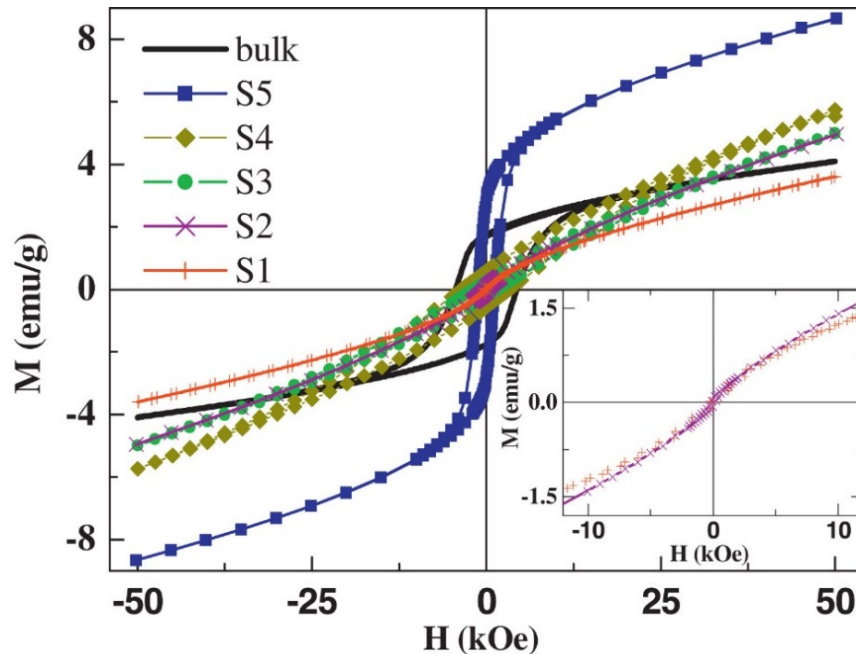
Buvo atliekami tyrimai dėl $CoCr_2O_4$ nano-dalelių magnetinių savybių pasireiškimo priklausymo nuo jų dydžio (1.21 pav.).

Tyrimai buvo atliekami su įvairių dydžių dalelėmis (~2.8 iki ~19.7 nm), kurios buvo susintetintos hidroterminiu būdu. Mikrostruktūros analizė parodė, jog mažėjant dalelių dydžiui grotelinė struktūra monotoniškai mažėja. Visų mėginių, kurie buvo susintetinti žemiau Curie temperatūros ($T_C \sim 87$ K) paramagnetinės (PM) ir ferimagnetinės (FiM) savybės bei jų sąveika (PM-FiM) mažėjo mažėjant dalelėms ir galutinai išnyko, kai dalelė pasiekė ~2.8 nm dydį [40].

CoCr_2O_4 buvo panaudotas oksidaciniui trichloretileno (TCE) skaidymui. Žemose temperatūrose, tokiose kaip $280\text{ }^\circ\text{C}$ šis katalizatorius deaktyvavosi dėl disociatyvios reaktanto (TCE) adsorbcijos. Tai buvo įrodyta vykdant TCE temperatūrinę oksidaciją, kuomet anglies oksidai susiformuodavo žemesnėje nei $300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje [41].

Kobalto chromitas kaip katalizatorius taip pat buvo naudojamas dichlormetano oksidaciniam skaidymui. Šio skaidymo metu katalizatorius buvo aktyvus, galutiniai skaidymo produktai buvo CO_x , HCl ir Cl_2 . Chloro turintys organiniai junginiai nesusidarė. Detalios kiekybinės analizės atskleidė, jog katalizacinės savybės buvo sinergiškai veikiamos dėl paviršiaus rūgštingumo ir katalizatoriaus redukcinių savybių [42].

CoCr_2O_4 (CCO) plonos dangos plėvelės buvo auginamos ant magnio oksido (MgO) ir kubinės struktūros MgAl_2O_4 padėklų. Struktūrinės ir magnetinės savybės, tokios kaip plėvelės storis (virš 30 nm) ar nusodinimo temperatūra buvo tiriamos. Buvo pastebėta skirtumų tarp plėvelių magnetinių savybių. CCO plėvelės, kurios buvo auginamos ant MgAl_2O_4 padėklo pasižymėjo feromagnetinėmis savybėmis, o plėvelės, kurios buvo auginamos ant MgO turėjo mažesnę magnetiškumą [43].



1.21 pav. Feromagnetinė kobalto chromito histerezė, išmatuota prie 10 K temperatūros, esant skirtingiems nanodalelių dydžiams (S1 – 2.8 nm, S5 – 19.7 nm) [40].

1.4. Sudėtingų oksidų plonų sluoksnių sintezės metodai

Šiuo metu sudėtingų oksidų plonų sluoksnių nusodinimo technologijose naudojami įvairūs metodai. Taip yra todėl, kad skirtinguose įrenginiuose reikalingi skirtingų savybių sluoksniai, skiriasi sluoksnio suformavimo kaina ir proceso laikas.

Didžioji dalis sudėtingų oksidų sluoksnių junginių formuojasi prie ganėtinai aukštų temperatūrų, norint gauti stechiometrinį sluoksnį, reikia preciziškai parinkti atskirų metalų oksidų santykį. Vieni metodai leidžia ganėtinai nesunkiai gauti reikiamos fazės sluoksnį, tačiau jo savybės (dėl prastos mikrostruktūros – sluoksnių porėtumas, korėtumas ir kt.) netenkina technologinių reikalavimų, norint tokias dangas inkorporuoti į mikroįrenginius. Iš kitos pusės – galima gauti labai kokybiškus sluoksnius, tačiau jų savikaina tampa per didelė ir nekonkurencinga su panašių kitų medžiagų (galbūt prastesnių savybių) technologijomis.

Kaip matome iš pateiktos 1.6 lentelės [22] tai pačiai medžiagai BiFeO₃ poliarizuotumo ir koercinio lauko vertės labai stipriai priklauso nuo padėklo tipo ir nusodinimo metodo (PLD – lazerinė abliacija, CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės, CSD – cheminis nusodinimas iš tirpalo, RF – aukšto dažnio dulkinimo nusodinimas, SOL-GEL – nusodinimas iš organinio tirpalo).

1.6 lentelė. BiFeO₃ sluoksnių savybių priklausomybė nuo padėklo tipo ir sintezės metodo [22]

Material system	Substrate	Preparation technique	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BiFeO ₃ (1 0 0)	SrRuO ₃ /Si/SrTiO ₃	PLD	60	~150
BiFeO ₃	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	PLD	0.83	–
BiFeO ₃ (0 0 1)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	PLD	55	–
BiFeO ₃ (1 0 1)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	PLD	80	–
BiFeO ₃ (1 1 1)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	PLD	100	–
BiFeO ₃	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	PLD	68	54.5
BiFeO ₃	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	PLD	35.65	62.5
BiFeO ₃	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	PLD	146(90 K)	–
BiFeO ₃	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	CVD	55–60	220*
BiFeO ₃	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	CSD	0.5	–
BiFeO ₃	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	PLD	102	271
BiFeO ₃	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	PLD	152(80 K)	308(80 K)
Strained BiFeO ₃ (77 nm) (0 0 1)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	PLD	62	–
Strained BiFeO ₃ (77 nm) (1 1 1)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	PLD	115	–
BiFeO ₃ (1 1 1)	SrRuO ₃ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	RF	98.55	270.55
BiFeO ₃ (0 0 1)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	CSD	50(80 K)	300
BiFeO ₃	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	CSD	100(80 K)	400
BiFeO ₃ (0 0 0 1)	SrTiO ₃ /TiO ₂ /GaN	CVD	90	470
BiFeO ₃ (1 1 1)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	RF	118.3	295
BiFeO ₃ (1 1 0)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	RF	78.7	356
BiFeO ₃ (1 0 0)	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	RF	63.2	193
BiFeO ₃ poly	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	RF	69	308
BiFeO ₃	ITO/glass	SOL-GEL	2.0	–
BiFeO ₃	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	CSD	31	560
BiFeO ₃	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	SOL-GEL	90(80 K)	–
BiFeO ₃	LaNiO ₃ /Si	SOL-GEL	14.3	–
BiFeO ₃ (1 1 1)	BaPbO ₃ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si	RF	102.5	337.5
BiFeO ₃	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /SrTiO ₃ /Si	PLD	55	–
BiFeO ₃	LaNiO ₃ /Si	SOL-GEL	6.4	–
BiFeO ₃ t	SrRuO ₃ /SrTiO ₃	RF	82	255
BiFeO ₃ (1 1 1)	SrTiO ₃ (1 1 1)	PLD	95	–

Apžvelgsim šiuo metu pasaulyje naudojamus sudėtingų oksidų, į kurių klasę patenka ir multiferoikai ir magnetoelektrikai, plonų sluoksnių sintezės metodus.

1.4.1. Nusodinimas iš organinio tirpalo

Dar vadinamas Sol-Gel, CSD (Chemical Solution Deposition), MOD (Metal Organic Decomposition) arba PPM (Polymeric Precursor Method). (1.22 pav.) Tai vienas iš vadinamų “šlapių” nusodinimo metodų. Dangos gaunamos naudojant reikiamos metalų ar oksidų koncentracijos nusodinimą iš sudaryto organinio tirpalo ant plokštelės. Feroelektrinių PZT [44] ir PTO [45] plėvelių formavimui naudojami organiniai tirpalai sudaryti iš $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ir $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ kaip tirpiklis. Naudojami ir tirpalai, sudaryti iš dispersinių keraminių PZT nanomiltelių ir organinio tirpiklio. Plokštelė su padengtu organiniu sluoksniu yra sukama $\sim 1000\text{--}4000$ aps/min kartų greičiu, kad pasiektų atitinkamą išcentrinę jėgą. Polimerinė plėvelė tolygiai padengia padėklą, o metalo atomai ar smulkios dispersinės dalelės veikiamos išcentrinės jėgos “nusėda” ant padėklo paviršiaus. Sekantis žingsnis yra pašalinių produktų pašalinimas, panaudojant pirolizę ($100\text{--}300^\circ\text{C}$ temperatūroje) ir reikiamos dangos fazės sintezę atkaitinant reikiamose temperatūrose. Metodus naudojamus ir sudarant feroelektrines PTO, PZT, PLT plonas plėveles. Feromagnetiniai sluoksniai taip pat sintezuojami Sol-Gel metodu – sintezuojami $\text{Ni}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [46], $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ [47], $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_3$ [48] ir kt.

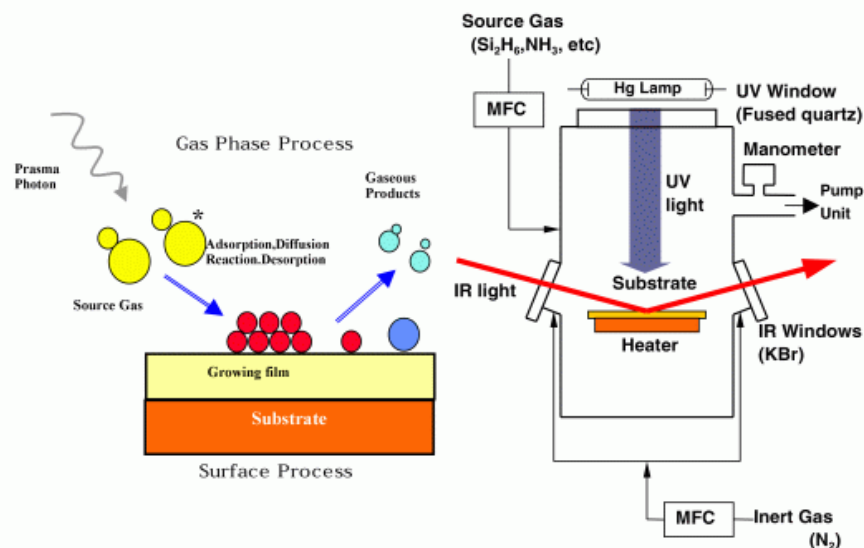


1.22 pav. Sol-Gel metodo principinė schema [49]

Sudarinėjant plonas plėveles naudojamas atkaitinimas po nusodinimo. Prie privalumų galima būtų priskirti žemas proceso temperatūras, nesunku sudarinėti ir kontroliuoti sudėtingų junginių plonas dangas, šiuo atveju reikia tik parinkti atitinkamą tirpalą. Tai gana nebrangios įrangos reikalaujanti technika. Esminiai trūkumai yra mažas nusodinimo greitis ir nekokybiški sluoksniai. Dėl atkaitinimo sluoksniai patiria didelius terminius įtempimus, formuojasi porėtos ir korėtos struktūros.

1.4.2. Cheminis nusodinimas iš garų fazės

Vienas iš metodų (1.23 pav.) yra cheminis nusodinimas iš garų fazės CVD (Chemical Vapour Deposition) arba MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) [2]. Ši technika yra plačiai naudojama sintezuojant vienkomponentes ir daugiakomponentes plonas plėveles. Metodas buvo prademonstruotas gaunant sudėtingų puslaidininkių (pvz.: Si-Ge lydinis), daugiakomponenčių oksidų (pvz.: aukštatemperatūrinių superlaidininkų, segnetoelektrinių ir elektrooptinių medžiagų), deimanto ir kitas dangas. Pagrindinis dengimo principas yra vadinamo pirminio tirpalo, sudarančio cheminius junginius su reikiama metalais ar oksidais, cheminė garų reakcija ant padėklo. Jos metu vyksta metalo ar oksido “nusėdimas” ant padėklo, o šalutiniai produktai išgaruoja. Sudarant $PbTiO_3$ dangas tokie tirpalai gali būti $PbCl_2$, $TiCl_4$ ir H_2O , $Ti(C_2H_5O)_4$, $Pb(TMHD)_2$ ir O_2 , $Pb(C_2H_5)_4$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, $Zr(O-t-C_4H_9)_4$, $Pb(DPM)_2$, $(C_2H_5)_3PbOCH_2C(CH_3)_3$ [50]. Tokie tirpalai yra atskirai mechaniškai maišomi ir garinami reaktoriuje. Susidarę garai transportuojami iki padėklo, kuris yra įkaitintas iki atitinkamos, palankios reakcijai temperatūros. Naudojant PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) cheminės reakcijos inicijuojamos išlydžio, kuris gali būti kaip ir aukšto taip ir žemo slėgio. Naudojant išlydį galima sumažinti padėklo temperatūrą (žemiau $300^\circ C$). Nusodinant šiuo metodu PTO dangas dažniausiai naudojama temperatūra $540-600^\circ C$ [51], ji yra pakankamai žema lyginant su kitais metodais. Dengimo greitis $\sim 0,5-10 \mu m/h$.

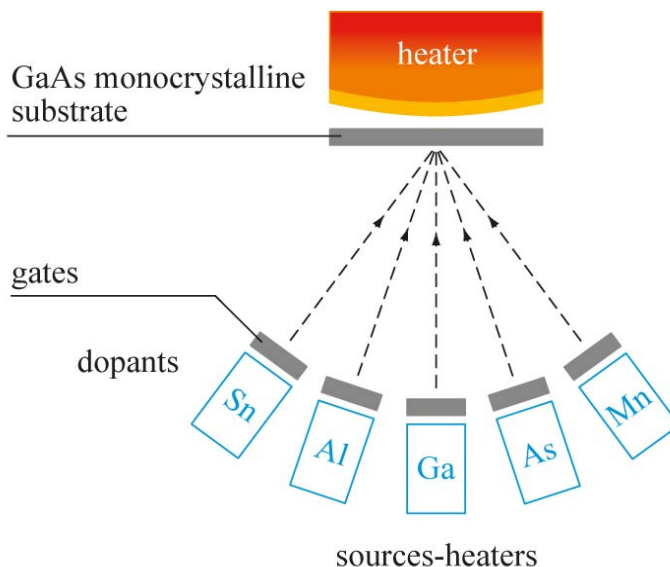


1.23 pav. CVD metodo principinė schema [52]

Esminiai sunkumai, susiję su šia technologija yra sudėtingas proceso ir įvairių parametrų valdymas, reikalaujantis sudėtingos aparatūrinės įrangos, o tai reiškia ir didelės kainos. Nusodinant sudėtingus oksidus aukštose temperatūrose sudėtinga sukontroliuoti stochiometriją, plonų plėvelių fazinė sudėtis priklauso nuo bendro garų srauto padavimo greičio. Kai kurios medžiagos yra nestabilios esant temperatūrai, reikalingai aktyvuoti reakciją ant padėklo. Taip pat, kai kuriems sudėtingiems puslaidininkiams nėra tinkamų pradinių reagentų, patenkinančių tinkamas nusodinimo sąlygas gauti heterostrukūrinės dangas, reikalingas atitinkamiems įrenginiams. CVD metodu gaunamų dangų savybės ženkliai skiriasi viena nuo kitos, nors dengimo metodas yra tas pats.

1.4.3. Epitaksinis nusodinimas iš garų fazės

Epitaksinis molekulių nusodinimas arba MBE (Molecular Beam Epitaxy) (1.24 pav.) yra išgarintos medžiagos nusodinimas griežtai kontroliuojant nusodinimo greitį, kad augimas vyktų epitaksiškai. Ši technika yra naudinga norint gauti metastabilias epitaksines plonas plėveles, kurių savybės būna reikalingos gaminant atitinkamus įrenginius. Šis metodas buvo naudojamas laboratorijose, formuojant įvairius sudėtingus puslaidininkius, aukštatemperatūrinius superlaidininkus ir kitas daugiakomponentines dangas. Taip pat naudojamas gauti feroelektrines sudėtingų oksidų dangas, kaip BaTiO_3 . [53] Sintezuojant PbTiO_3 plonas plėveles dengimo temperatūra dažniausiai yra apie 650-750°C.

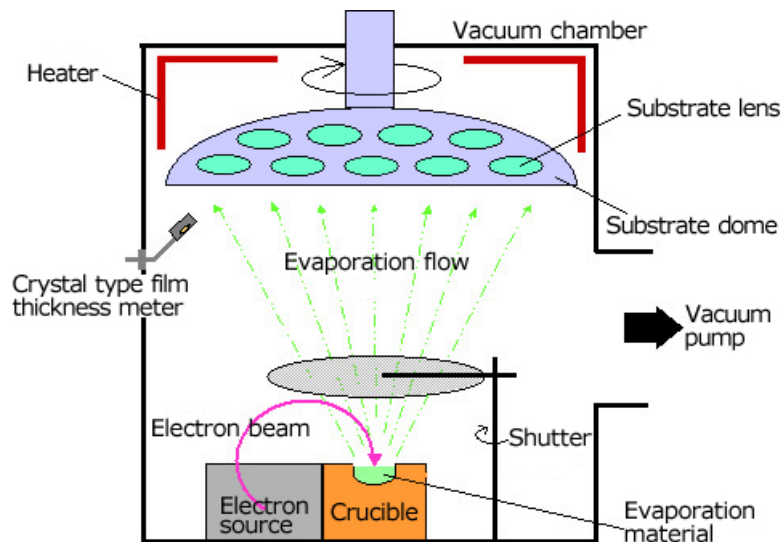


1.24 pav. MBE metodo principinė schema [54]

Kombinuojant šį metodą su cheminiu nusodinimu iš garų fazės (CVD) gautos žemiausios PbTiO_3 sintezės temperatūros $\sim 300^\circ\text{C}$. Gautų šiuo metodu dangų paviršiaus topografija tenkina aukštus reikalavimus mikroelektronikos įrenginiams. Tačiau nežiūrint į šiuos privalumus ši technologija susijusi su tokiomis problemomis, kaip: didesnių plotų dangas sudarymas, mažas dengimo greitis, santykinai brangi įranga.

1.4.4. Nusodinimas garinant elektroniniu spinduliu

Magnetiniu lauku nukreipiant ir fokusuojant elektroninį spindulį į garinamų medžiagų taikinius, kurie yra patalpinti vandeniui šaldomose vonelėse, medžiaga yra termiškai įkaitinama ir išgarinama. (1.25 pav.) Dangos stochiometrija ir garinimo greičio valdymas yra sunkiai kontroliuojami. Elementinių medžiagų garinimas iš skirtingų šaltinių, skirtingai išdėstytų erdvėje, reikalauja sudėtingos įrangos. Garinant ant didesnių padėklų dangos gaunasi netolygios. Nežiūrint šių trūkumų buvo gautos PTO ir PZT [55] plonos plėvelės.



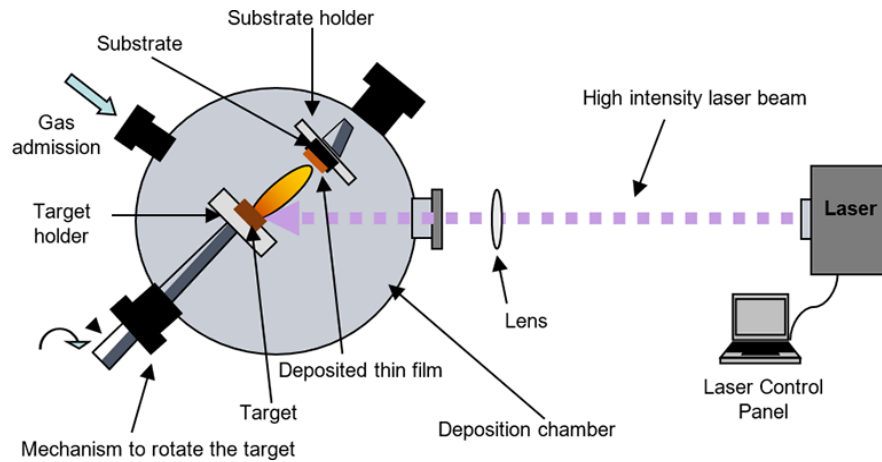
1.25 pav. Garinimo elektroniniu spinduliu schema [56]

Sudarant šiuos feroelektrikus metalų oksidai (PbO, TiO ir ZrO) buvo garinami iš atskirų šaltinių. Nusodinimo greitis yra 0,2-0,5 nm/s. Kristalitų dydis, nusodinant ant Al₂O₃ padėklo, yra apie 200 nm. Šiuo metodu nusodinama *in-situ*, t.y. ant įkaitinto padėklo. Perovskito struktūra susiformuoja esant 600°C temperatūrai PTO ir esant 700°C temperatūrai PZT plonom plėvelėm.

1.4.5. Lazerinė abliacija

Dangos nusodinimo naudojant lazerinę abliaciją principas yra šis: impulsinio lazerio spindulys (esant bangos ilgiui 193 nm arba 248 nm) yra nukreipiamas taip, kad pro kvarcinį lęšį ir langą pasiekia taikinį, patalpintą vakuuminėje kameroje (1.26 pav.). Spindulys su taikinio plokštuma sudaro 450 kampą. Lazerio spindulio sąveika su taikiniu sukelia įvairius procesus, tokius kaip abliaciją, lydymąsi, garavimą ir plazmą. Kad išvengtų medžiagos lokalinio lydymosi, taikiny s sukamas. Išmuštas iš taikinio medžiagos debesėlis nusėda ant padėklo, patalpinto priešais taikinį. Nešant sudėtingus oksidus padėklas kaitinamas iki 500-550°C temperatūros feroelektrikams ir 600-700°C superlaidininkams. Debesėlio fiziko-cheminės charakteristikos priklauso nuo lazerio spindulio sąveikos su taikiniu ypatybių: lazerio bangos ilgio, spindulio galios ir kampo tarp spindulio sklidimo vektoriaus ir taikinio plokštumos.

Debesėlio charakteristikos priklauso nuo slėgio ir keičiasi jam lekiant nuo taikinio iki padėklo. Šis metodas gali būti taikomas nusodinant beveik bet kurią medžiagą, kuri absorbuoja lazerio šviesą. Obliacija vykdoma aukštam vakuume arba deguonies aplinkoje. Šis metodas buvo pradėtas plačiai naudoti daugelio mokslinių grupių, nuo 1987 m., kai buvo pademonstruotas aukštatemperatūrinės superlaidžios YBaCuO dangos gavimas, “obliuojant” YBa₂Cu₃O₇ taikinį.

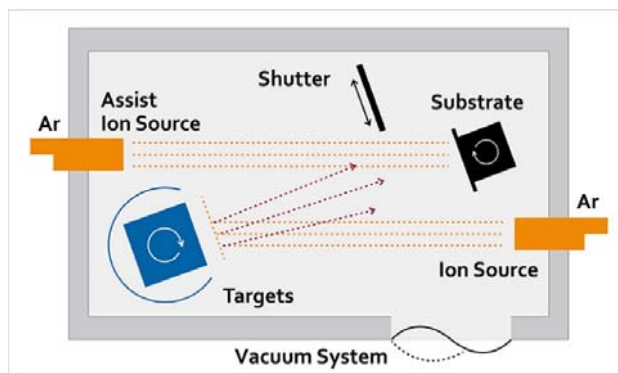


1.26 pav. Lazerinės abliacijos principinė schema [57]

Lazerinė obliacija gali būti taikoma gaunant ir sudėtingas oksidų dangas, tokias kaip aukštatemperatūrinio superlaidumo YBaCuO [58], feroelektrines BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ [59]. Nusodinant sudėtingų oksidų dangas dengimo greitis yra apie 9 nm/min. Dėl nuobliuotos oksido medžiagos netolygaus pasiskirstymo, kitaip sakant dėl nestechiometrinės debesėlio fronto sudėties, nusodinant daugiakomponentinius oksidus šiuo būdu, problematiška yra gauti tolygias dangas - kaip pagal storį, taip ir pagal cheminę sudėtį.

1.4.6. Nusodinimas dulkinant joniniu pluošteliu

Šio metodo esmė yra nusodinant medžiagą, kuri yra išdulkintą iš taikinio įgreitintų jonų pluošteliu. Dažniausiai naudojamos Ar, Xe, Kr, O₂ dujos ir jų mišiniai. Pagrindiniai šio metodo privalumai yra jonų pluoštelio nepriklausomumas nuo taikinio ir padėklo potencialo, dėl ko išvengiama tokių nepageidautinų efektų kaip padėklo bombardavimas antriniais jonais ir elektronais (1.27 pav.). Tai padidina temperatūros ir defektų koncentracijos kontrolę padėkle. Nesunku kontroliuoti į padėklą ateinančio srauto sudėtį, o tai reiškia ir sluoksnio stochiometriją. Tačiau sudarinėjant sudėtingus junginius dėl, sudėtingos pluoštelio(-ių)-taikinių-padėklo geometrijos, visgi problematiška sudarinėti didesnių plotų sluoksnius, nes sunku kontroliuoti tolydumą.

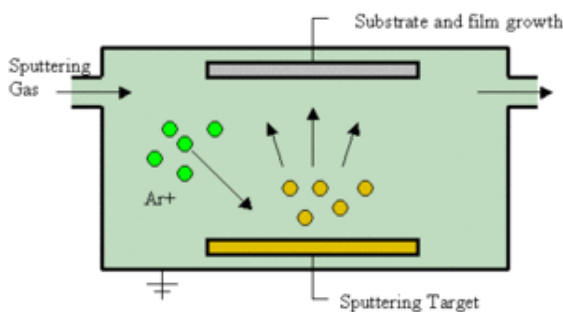


1.27 pav. Joninio dulkinimo principinė schema [60]

Šis metodas nėra plačiai paplitęs sudarinėjant sudėtingų oksidų feroelektrinius sluoksnius, tačiau yra darbų kur pateiktas ir išnagrinėtas PTO, PZT ir KNbO_3 plonų plėvelių sintezės metodas. Sudarinėjant PTO plėveles dažniausiai pasirenkami atskiri metaliniai arba paprastų oksidų taikiniai, kaip Ti ir Pb arba Ti ir PbO , arba Ti,Zr ir Pb. Naudojamas ir *in-situ* ir *ex-situ* sintezės metodas. Sluoksnių suformuotų šiuo metodu paviršiaus kokybė gaunasi labai gera, be gruoblėtumų. Tačiau poliarizacinės savybės nėra geriausios – $P_r=8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Šis metodas, dėl savo labai aukštos epitaksinės kokybės, turi perspektyvas formuojant labai plonus feroelektrinius sluoksnius, kurie turi paklausą kaip atminties, taip ir jautrių pirovidikonų technologijose.

1.4.7. Pastovios srovės diodinis dulkinimo nusodinimas

Joniniam dulkinimui naudojama diodinė joninio dulkinimo sistema. Esant $p=1-10 \text{ Pa}$, susidaro rusenantis išlydis tarp katodo ir anodo. Plazmos teigiami jonai bombarduoja katodą iš kurio išmušta medžiaga lekia ir nusėda ant padėklo (1.28 pav.). Šis metodas naudojamas retai. Tačiau gali būti sėkmingai taikomas dulkinant vien- arba daugiaelementį metalinį taikinį deguonies aplinkoje. Šio metodo privalumai yra: realizacijos paprastumas, nesudėtingas didelių plotų dangų sudarymas, sudėtingos geometrijos naudojimas.



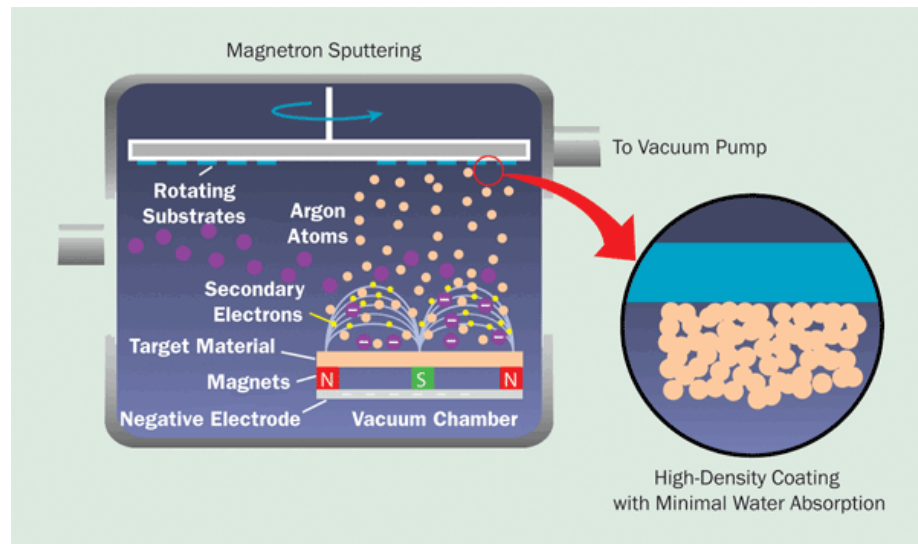
1.28 pav. Diodinio dulkinimo principinė schema [61]

Trūkumai yra: maži dengimo greičiai (20-30 nm/min), padėklo ir augančio sluoksnio bombardavimas elektronais, dėl ko susidaro įvairūs defektai ir kaista padėklas, didelės įtampos (5 kV), dėl prastesnio vakuumo gautoje dangoje susikaupia priemaišų.

1.4.8. Pastovios srovės magnetroninio dulkinimo nusodinimas

Šio metodo principas panašus kaip diodinės sistemos. Skiriasi tuo, kad taikiny yra apsuptas statmenu susidarantiu elektriniu lauku, magnetiniu lauku. Magnetronų konstrukcijos yra kelių tipų, priklausomai nuo magnetinio lauko išsidėstymo. Yra skiriami subalansuoti ir išbalansuoti magnetronų tipai. Skirtumas tarp jų yra toks, kad subalansuoto magnetrono, skirtingai negu išbalansuoto, magnetinio lauko linijos yra uždaros ir skirtingi magnetų poliai kompensuoja vienas kitą. Išbalansuotų magnetronų magnetinės linijos nėra visiškai uždaros, ko pasekoje gaunasi didesnė jonizacijos tikimybė. Plazmos sudarymui PS magnetronams dėl didesnės jonizacijos tikimybės reikia ir žemesnio slėgio ir mažesnių galingumų, negu diodinėse sistemose. Sudarant sudėtingų oksidų plonus sluoksnius, naudojamas reaktyvinis nusodinimas Ar- O_2 mišinyje. Didelė problema nusodinant sudėtingų oksidų feroelektrines ar superlaidžias medžiagas – tai plonų sluoksnių bombardavimas neigiamais deguonies jonais, kurie prisijungę elektroną ir veikiami susidariusio tarp plazmos ir katodo potencialų skirtumo

yra įgreitinami padėklo link. Šie neigiami jonai dulkina ant padėklo nusodinamą ploną sluoksnį. Kadangi skirtingų atomų nudulkėjimo koeficientas yra skirtingas, keičiasi plonos plėvelės stechiometrinė sudėtis.

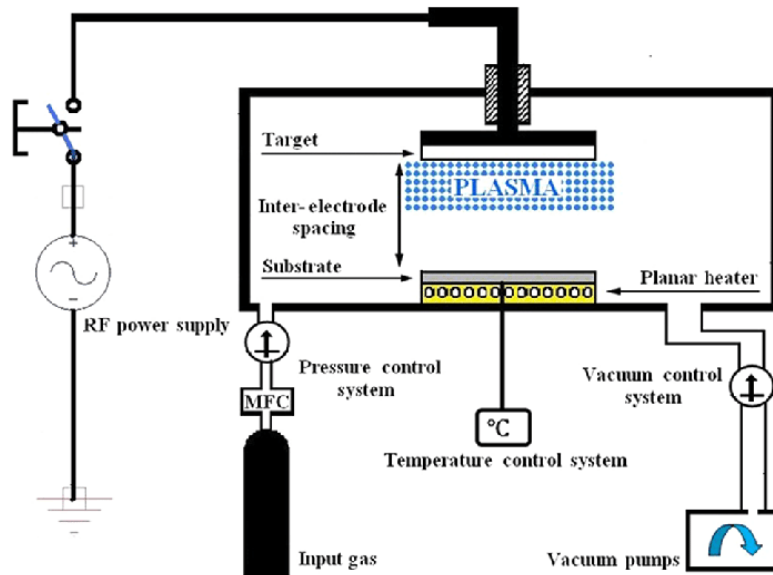


1.29 pav. Magnetroninio dulkinimo principinė schema [62]

Tai ypač aktualu sudarant sudėtingus junginius su dideliu atskirų atomų nudulkėjimo koeficiento skirtumu. Ši problema dažniausiai sprendžiama keliais būdais: didinant darbinį slėgį, keičiant taikiny-padėklas išsidėstymo geometriją ir parenkant taikinio sudėtį, kuri kompensuotų nudulkintos medžiagos trukumą augančiame sluoksnyje. Šis metodas palyginti vis dar retai naudojamas formuojant sudėtingų oksidų ar feroelektrinius sluoksnius, nes reikia naudoti reaktyvinį nusodinimo procesą. Šiuo metu laikoma, kad tai sunkiai kontroliuojamas procesas, sąlygotas daugelio faktorių. Tokie faktoriai gali būti sudėties ir storio netolygumas, histerezinė išlydžio galios priklausomybė nuo slėgio, netiesinė nusodinimo greičio priklausomybė nuo reaktyvių dujų dalinio slėgio ir galios, padėklo nudulkinimas neigiamais deguonies jonais ir kt. Formuojant šiuo metodu sudėtingus oksidus, ypatingai patogu yra naudoti laidžius oksidus, pavyzdžiui, kaip $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [63]. Formuojant šiuos sluoksnius reaktyviu būdu, buvo naudojami arba keli magnetronai su skirtingais metaliniais taikiniai, panaudojant vienalaikį nusodinimą arba vienas magnetronas su taikiniu, sudarytu iš In ir Sn metalų lydinio (1.29 pav.).

1.4.9. Aukšto dažnio diodinis dulkinimo nusodinimas

Angliškai vadinamas - RF planar sputtering deposition (1.30 pav.). Tai viena iš technikų naudojamų sudaryti sudėtingų oksidų plonas plėveles, nes danga nusodinama ant padėklo, įkaitinto iki reikiamos temperatūros. Dielektrinių dangų sudarymui naudojamas aukšto dažnio (AD) dujų išlydis tarp katodo ir anodo. Dažniausiai naudojamas dažnis 13,6 MHz. Virpėdami erdvėje tarp elektrodų elektronai jonizuoja dujas, sudarydami papildomus elektronus, kurie padidina jonizaciją. Elektronai judresni nei jonai, todėl erdvėje plazma įgyja teigiamą potencialą. Tarp plazmos ir elektrodų susidaro elektrinis laukas ir jonai pradeda bombarduoti elektrodus.



1.30 pav. Magnetroninio dulkinimo principinė schema [64]

Norint, kad būtų bombarduojamas vienas elektrodas, jo potencialas turi būti žymiai didesnis nei kito. Arba elektrodų matmenys turi būti skirtingi (katodo mažesni), dėl to srautai gaunasi vienodi, tačiau srauto tankiai skirtingi. Įjungus mažesnio elektrodo grandinėje kondensatorių, šis elektrodas įsielektrins neigiamai ir bus žymiai intensyviau bombarduojamas plazmos jonais. Šis metodas taikomas dulkinant inertinių ir reaktyvių dujų aplinkoje dielektrines medžiagas, taip pat ir feroelektrines keramikas.

Paskutiniu metu populiarėja nauji AD dulkinimo metodai tokie kaip dulkinimas iš taikinio, sudaryto iš Zr/Ti lydinio, kuriame yra įpresuotos PbO tabletės. Pagrindinis šio metodo privalumas – žema perovskito PZT struktūros sudarymo temperatūra – 450 °C, neįskaitant to, kad dengimo greitis yra labai žemas – 3nm/min. Kitas naujas AD dulkinimo būdas gaunamas sustačius priešpriešiais du elektrodus su dielektriniais taikiniiais, o padėklas statomas šone – 90° kampu. Tai vadinamas FTS (Facing Target Sputtering) metodu. Tarp privalumų galima paminėti galimybę dulkinti dielektrikus ir gauti didesnių plotų dangas. Pagrindiniai trūkumai: labai maži dengimo greičiai, žemas vakuumas, padėklo dulkinimas neigiamais jonais. Stechiometrinė sudėtis turi būti kontroliuojama formuojant taikinio sudėtį ir atsižvelgiant į dengimo sąlygas, tokias kaip dulkinimo slėgis ir galia.

1.4.10. Aukšto dažnio magnetroninio dulkinimo nusodinimas

Šio metodo principas panašus kaip ir diodinėje AD dulkinimo sistemoje. Skirtumas tas, kad taikiny yra apsuptas magnetiniu lauku, statmenu susidarančiam elektriniam laukui. Magnetronų konstrukcijos analogiškos naudojamam PS magnetroniniam dulkinimui. Fizikiniai dujų jonizacijos mechanizmai taip pat analogiški. Esminis skirtumas yra tas, kad šiuo būdu, kaip AD ir diodinėse sistemose galima dulkinti dielektrinius padėklus. Plazmos sudarymui taip pat kaip ir PS magnetronams dėl didesnės jonizacijos tikimybės reikia ir žemesnio slėgio ir mažesnių galingumų, negu diodinėse sistemose. Sudarant sudėtingų oksidų plonus sluoksnius naudojamas reaktyvinis nusodinimas Ar-O₂ mišinyje. Didžiausia problema nusodinant sudėtingų oksidų feroelektrines ar superlaidžias medžiagas, – kaip ir

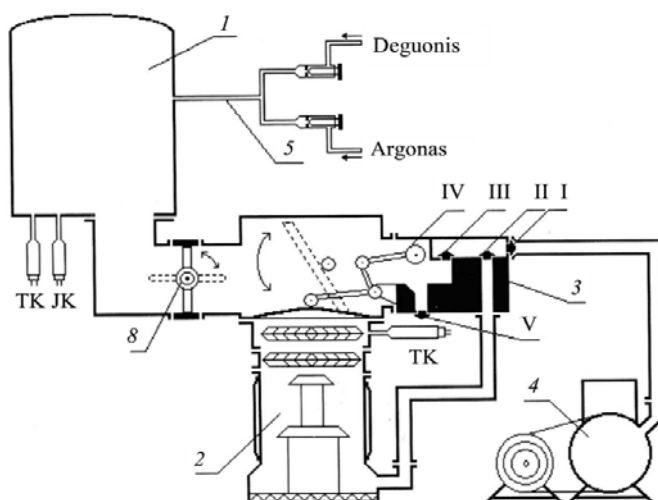
PS magnetronams, plonų sluoksnių bombardavimas neigiamais deguonies jonais. Kitas trūkumas yra mažas nusodinimo greitis (~3 nm/min), brangi įranga. Sudarant taikinio sudėtį dažniausiai atsižvelgiama į įrangos ypatybes ir proceso parametrus, tai yra gana sudėtinga gauti sudėtingų junginių stechiometrinius plonus sluoksnius. Pavyzdžiui, formuotų (440°C) PTO plonų sluoksnių Pb/Ti santykis netiesiškai priklauso nuo taikinio santykinės $(\text{PbO})_x/(\text{TiO}_2)_y$ sudėties, tas pats efektas pastebėtas ir sudarant PZT sluoksnius. Šios priklausomybės pobūdis priklauso nuo padėklo temperatūros. Naudojama ir kombinuota metodika, t.y. nusodinant prie aukštų (~450°C) temperatūrų, plona plėvelė yra vėliau atkaitinama, siekiant pagerinti jos savybes.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

Šiame skyriuje aptarsime pagrindinius kobalto chromito sluoksnių sudarymo ir tyrimo metodus

2.1. Vakuuminė sluoksnių sudarymo sistema

Kobalto chromito ($CoCr_2O_4$) sluoksniai formuojami vakuuminėje sistemoje *HOH-1B* (2.1 pav.), naudojant reaktyvųjį magnetroninį nusodinimo metodą ir subalansuotą magnetinį lauką. Magnetroninis nusodinimas – tai fizikinis plonų dangų nusodinimas iš garų fazės, kai plazminio išlydžio metu susidarę jonai dulkina taikinį (katodą).



2.1 pav. Vakuuminės sistemos *HOH-1B* principinė schema: 1 – vakuumo kamera; 2 – difuzinis siurblys BH-3; 3 – sklendžių mechanizmas; 4 – mechaninis siurblys BH-7Г; 5 – dujų tiekimo sistema; 6 – sklendžių sistema (I, II, III, IV, V) [65]

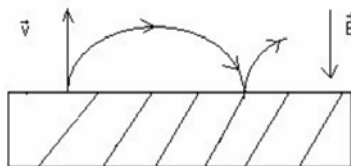
Dviejuose statmenuose vienas kitam elektriniame ir magnetiniame laukuose – žėrinčio išlydžio susidarymas – yra magnetroninio išlydžio esmė. Iš jonais apšaudomom katodo išlekiantys antriniai elektronai palaiko išlydį magnetroninėse sistemose.. Paveikti elektrinio lauko antriniai elektronai yra įgreitinami ir juda link anodo. Su dujose migruojančiomis dalelėmis susiduria skriejantys elektronai. Įvykus dujų išlydžiui susidaro plazma. Antrinį elektroną, kuris išlėkė iš katodo dėl lygiagreto katodo paviršiui magnetinio lauko pradeda veikti elektrostatinė ir magnetinė Lorencio jėgos [65]:

$$F_e = e \cdot E; \quad (2.1)$$

$$F_L = e \cdot v \cdot B \cdot \sin\theta_{EB}; \quad (2.2)$$

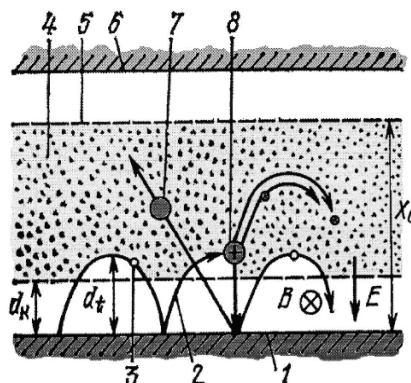
čia e – elektrono krūvis; E – elektrinio lauko stipris; θ_{EB} – kampas tarp E ir B ; v – elektrono greitis [65].

Elektrono trajektorija dėl statmenų vienas kitam elektrinio ir magnetinio lauko įgauna cikloidės formą (2.2 pav.).



2.2 pav. Elektrono judėjimo elektriniame ir magnetiniame laukuose trajektorija (cikloidė) [65]

Iš katodo išmušus antrinį elektroną – jis yra joniniu apšaudymu pagreitinamas tamsiojoje katodo srityje, kurios plotis dk , - nutolsta nuo katodo atstumu dt . Dėl antrinio elektrono judėjimo cikloidine trajektorija padidėja dujų jonizacijos tikimybė. Iš katodo įgreitėjęs jonas išmuša atomus (medžiaga pradeda dulkėti) ir antrinius elektronus. Procesas yra pateiktas (2.6 pav.) [65].



2.3 pav. Magnetroninio išlydžio schema: 1 – katodas – taikiny; 2 ir 3 – antrinių elektronų judėjimo trajektorijos; 4 – plazmos sritis; 5 – sąlyginis anodas; 6 – anodas; 7 – dėl dulkėjimo išmuštas taikinio atomas; 8 – antrinių elektronų jonizuotas dujų atomas (jonas) [65]

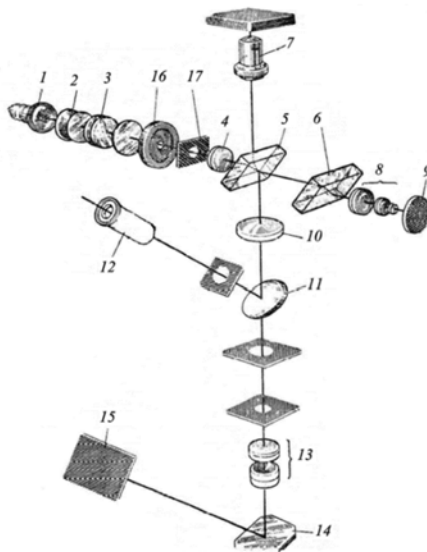
Norint sudaryti sudėtingųjų oksidų plonusius sluoksnius, galima panaudoti reaktyvų nusodinimą deguonies dujų arba argono ir deguonies dujų mišinio aplinkoje. Norint suformuoti feroelektrines plonasluoksnes dangas (pvz., BiFeO_3 ; $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$; $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$; $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; PbTiO_3 ; $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ir kt.) yra panaudojama keletas magnetronų, kuriuose yra skirtingi metaliniai taikiniai [66-68], tačiau galima panaudoti ir vieną magnetroną, turintį vieną taikinį, tačiau šis taikiny turi būti pagamintas iš reikiamos medžiagų koncentracijos mišinio [69]. Jei naudojame keletą magnetronų, dangas nusodiname sluoksnis po sluoksnio arba vienalaikiu būdu [65]. Šiame darbe yra naudojamas kobalto chromito dangos auginimas sluoksnis po sluoksnio metodu, deguonies aplinkoje, kurioje yra naudojami kobalto ir chromo metaliniai taikiniai. Magnetroninėms sistemoms yra būdinga tai, kad galima dirbti esant dideliems taikinių dulkėjimo greičiams, prie žemo slėgio sąlygų. Sluoksniams ir jų augimui tai turi tiesioginę įtaką. Nuo to, kokius pasirinkime parametrus, reikalingus magnetrono darbui (medžiagos padėklas, temperatūra, medžiagos paviršiaus savybės) priklauso norimų suformuoti dangų struktūra. Tačiau pats magnetronas gali veikti kaip autonominė sistema, todėl, kad nuo padėklo

padėtieskatodo atžvilgiu jo veikimas nebeprisiklauso [65, 70].

2.2. Sluoksnių storio matavimas mikroiinterferometru

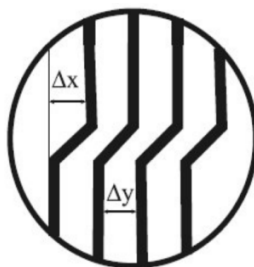
Norint išmatuoti nepermatomų ir neskaidrių plonų plėvelių storį ir šiurkštumą yra panaudojamas mikroiinterferometras *MII-4* (2.4 pav.). Šiuo interferometru yra tuo pat metu stebimos interferencinės juostos ir padidintas objekto, kurį norima ištirti vaizdas. Pats pas veikimas yra grindžiamas šviesos interferencijos reiškiniu. Ties iškilimo ar įdubimo riba yra matomas interferencinių juostų išlinkimas. Juostų padėtis, kai jos yra pasislinkusios viena kitos atžvilgiu leidžia mums įvertinti tarp paviršiaus nelygumų esantį atstumą. Pats matavimo diapazonas mikroiinterferometru yra nuo 30 nm iki 1 μm . Jo tikslumas siekia apie 15 – 30 nm [65, 71].

Optinė mikroiinterferometro sistema pavaizduota (2.4 pav.). Perėjusi per optinę sistemą - šviesos šaltinio šviesa (1), yra lygiagretaus šviesos pluošteliu pagalba patenka į plokštelę (5). Ten yra išskaidomas ir patampa dviem beveik vienodo intensyvumo spinduliais. Vienas iš spindulių perėjęs per objektyvą (7) patenka į bandinį, atsispindi nuo jo ir perėjęs per objektyvą (7), plokštelę (5) susirenka objektyvo (10) židinyje. Kitas spindulys patenka į etaloninį veidrodį (9) perėjęs per kompensatorių (6) ir objektyvą (8). Atsispindėjęs etaloniniame veidrodyje (9) pereina per objektyvą (8), kompensatorių (6) papuola į spindulių skaidomąją plokštelę (5). Dalis per plokštelę perėjusios šviesos nedalyvauja vaizdo formavime. Kita dalis nuo plokštelės (5) atsispindi, tada interferuoja su pirmuoju spinduliu. Objektyvu mes galime matyti sudarytą interferencinį vaizdą (12) [65].



2.4 pav. Interferometro optinė schema: 1 – kaitrinė lemputė; 2 – kolektorius; 3 – šviesos filtras; 4 – objektyvas; 5 – šviesą į du spindulius skaidanti plokštelė (puskaidris veidrodis); 6 – kompensatorius; 7 – objektyvas; 8 – objektyvas; 9 – etaloninis veidrodis; 10 – objektyvas; 11 – veidrodis; 12 – okuliaras; 14 – veidrodis; 15 – fotoplokštelė; 16 – apertūrinė diafragma; 17 – lauko diafragma [65]

Okuliario mikrometru išmatavę atstumus tarp juostų ir juostų išlinkimų galime nustatyti laiptelio aukštį arba dangos storį (laidtelio [65]). Ant bandinio staliuko bandinys turi būti taip padėtas, kad pats laiptelis interferencinių juostų atžvilgiu būtų statmenas. Kada ši sąlyga yra įvykdyta, pro okuliarą galime matyti interferencinių juostų pasislinkimą (2.5 pav.)



2.5 pav. Laiptelio mikrointerferogramos scheminis vaizdas [65]

Okuliario mikrometru išmatavus atstumus Δx bei Δy - dangos storis (laiptelio aukštis) apskaičiuojamas pasinaudojus formule:

$$x = \frac{\Delta x}{\Delta y} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (2.3)$$

kur Δx – interferencinių juostų išlinkimas; Δy – atstumas tarp interferencinių juostų; λ – šviesos bangos ilgis. $\frac{\lambda}{2} = 270$ nm, kai naudojama balta šviesa [65].

2.3. Optinių savybių tyrimas

Spektrometru OCEAN OPTICS USB4000 UV-VIS (2.6 pav.) matuotos optinės savybės.. Spektrometras turi du spinduliavimo šaltinius, kurių vienas yra 200 – 330 nm (ultravioletinis), kitas 330 – 700 nm (regimosios šviesos). Dažniausiai šiuolaikiniuose spektrometruose spinduliavimo šaltiniai yra lazeriai. Šviesai iš šaltinio patekus į monochromatorių (jis sudarytas iš prizmės arba difrakcinės gardelės) ji yra suskaidoma į bangas, kurios yra tam tikro ilgio.

Spektrometras turi du plyšius, kurių vienas yra įėjimo, o kitas išėjimo. Į prizmę arba difrakcinę gardelę patenka siauras spindulių pluoštelis, kurį išskiria įėjimo plyšys. Per išėjimo plyšį yra praleidžiamos tam tikro ilgio bangos, atėjusios iš difrakcinės gardelės arba prizmės išskaidyto spindulių srauto. Spinduliai, kurių bangos ilgis yra didesnis negu 200 nm yra praleidžiamos per prizmę, kuri yra iš kvarco. Jei bangos ilgis yra daugiau nei 200 nm tokio ilgio spindulys yra blogai skaidomas. Spindulių srauto plotis pakinta, nors pačio plyšio plotis ir pastovus. Siekiant išspręsti šia problemą reikalinga reguliuoti pačio plyšio plotį, tačiau tai įtakoja šviesos srauto galingumą. Toks yra kvarcinės prizmės trūkumas. Tokių problemų difrakcinėse gardelėse nėra. Todėl dažniausiai yra naudojami difrakcinės atspindžio gardelės.

Jeigu yra norima gauti ypatingai tikslius duomenis – yra panaudojamos monochromatorių sistemos. Ten spinduliuotė patekusi į mažos skiriamosios gebos monochromatorių, vėliau papuola į difrakcinę didelės skiriamosios gebos gardelę. Tokiu būdu esant optimaliam plyšio pločiui yra gaunama 0,05 – 0,01 nm spektro skiriamoji geba, o absorbcijos matavimo tikslumas yra 0,3% .



2.6 pav. OCEAN OPTICS USB4000 UV-VIS spektrometro matavimo blokas

Šiuo spektrometro matavimo bloku buvo matuojami ant stiklo užneštų ir skirtingomis temperatūromis atkaitintų kobalto chomito CoCr_2O_4 , kai bangos ilgis intervale $\lambda=300-1200$ nm plonų plėvelių šviesos pralaidumo spektrai. Draustinės juostos plotį galime paskaičiuoti, kai žinome šviesos sugerties kraštą spektre. Šviesos pralaidumo koeficientas priklauso nuo sugerties ir atspindžio koeficientų:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2.4)$$

čia R -šviesos skaidrumo koeficientas, α -sugerties koeficientas, d -plonos plėvelės storis.

Kadangi sugerties krašto α tampa gana dideliu, laikysime, kad:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (2.5)$$

Skaidrumo spektre dažniausiai yra dvi sugerties koeficiento sritys. Pirma sritis, kai fotonų energija yra didesnė už draustinės juostos plotį E_g .

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, h\nu > E_g \quad (2.6)$$

čia B – konstanta, $h\nu$ - fotono energija. Antra - jei fotonų energija yra mažesnė už draustinės juostos plotį $h\nu < E_g$, kur α priklausomybė nuo $h\nu$ yra eksponentinio pobūdžio:

$$\alpha \cong \alpha_0 e^{-\left[\frac{\gamma'(h\nu - E_g)}{kT}\right]}, \quad (2.7)$$

čia α_0 , γ' -konstantos, T -temperatūra.

Pagal Tauc'o grafiką ekstrapoliuojant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ priklausomybę galima tiksliai nustatyti plonos plėvelės draustinės juostos plotį [72].

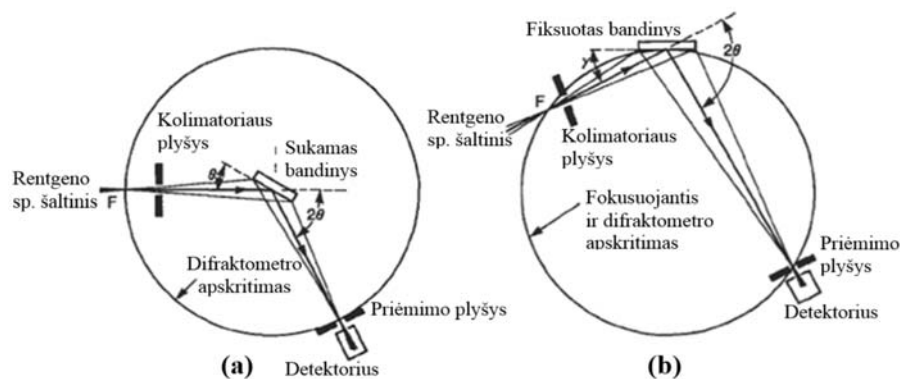
2.4 Rentgeno spindulių difrakcija

Rentgeno spindulių difrakcija (X-Ray diffraction, angl. trump. XRD) – reiškinys, kai rentgeno spinduliai išsklaidomi nuo kristalinių medžiagų kampais nuo 15 iki 150 laipsnių. Naudojant XRD galime nustatyti ne tik medžiagos kristalinę sandarą, bet ir kristalitų orientaciją, dydžius ir suformuotoje dangoje esančius liekamuosius įtempimus. Naudojant šią techniką galima charakterizuoti ir identifikuoti vienines medžiagas ir junginius, pagal gautos difrakcinės gardelės smailes. Krintančiam spinduliui sąveikaujant su taikinio medžiaga – jis yra išsklaidomas medžiagos atomų. Taip yra pasiekiamas difrakcijos procesas, nes išsklaidyti spinduliai įprastų struktūrų medžiagose patiria ir destruktivią, ir konstruktyvią interferenciją. Taip vadinamus trikdžius. Nuo medžiagos kristalinės gardelės formos ir dydžio priklauso galima (spindulių „užlinkimo“) difrakcijos kryptis. Nuo atomų rūšies ir išsidėstymo kristalinėje gardelėje priklauso difrakcinių bangų intensyvumas. Nuo kristalo atsispindėjusių rentgeno spindulių kritimo kampą aprašo Vulfo-Brego lygtis:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (2.8)$$

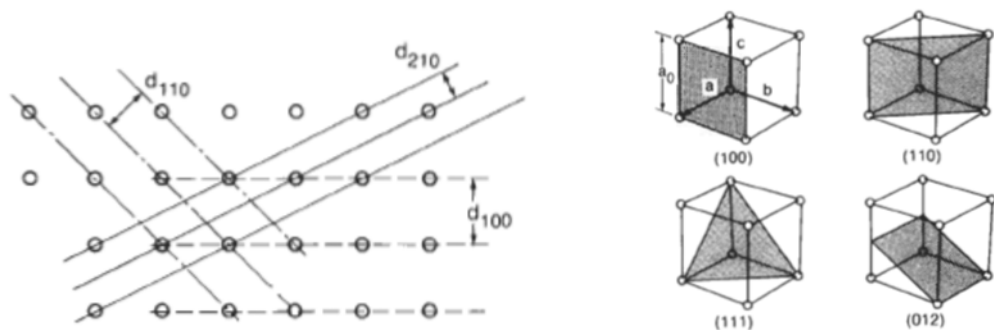
kur d – tarpplakštuminis atomų atstumas kristale, θ - Rentgeno spindulių kritimo kampas, λ - spindulių bangos ilgis.

Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo sistema gali būti $\theta - \theta$ geometrijos, kurioje Rentgeno spindulio vamzdelis ir detektorius juda tuo pačiu metu (Seemann'o-Bohlin'o geometrija, 2.7 pav. b) arba $\theta - 2\theta$, kurioje Rentgeno spindulių vamzdelis yra fiksuotas, o bandinys juda išlaikant $\Theta - 2\Theta$ geometrija (Bragg'o-Brentano geometrija, 2.7 pav. a).



2.7 pav. Bragg'o-Brentano (a) ir Seemann'o-Bohlin'o (b) geometrijų difraktometrai.[73]

Dauguma išmaniųjų medžiagų yra sudarytos iš daugelio mažų kristalitų, kurie išsidėstę visomis įmanomomis orientacijomis, todėl nėra monokristalinės, o polikristalinės. Rentgeno spinduliai gali pasiekti visas tarpatomines plokštumas (2.8 pav.). Jeigu kampas θ eksperimento metu yra keičiamas



2.8 pav. Skirtingos kubinės gardelės kristalinės plokštumos.[73]

pakankamai plačiame intervale, visos galimos difrakcijos smailės bus identifikuotos. Pačios smailės turi tam tikrą plotį, kuris priklauso nuo kristalitų dydžio D . Plotis D yra nusakomas Šererio (P. Scherrer) formule.:

$$D = \frac{k\lambda}{2\beta \cos\theta}, \quad (2.9)$$

kur pataisos koeficientas k dažniausiai yra 0,9, o β - smailės pusplotis (plotis pusės aukščio lygyje). Norint nustatyti kristalinių sistemų tarpplotstuminį atstumą d , kai žinoma kubinės gardelės konstanta a ir Milerio indeksai $(h\ k\ l)$, naudojama tokia išraiška:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2.10)$$

Tarpplotstuminis atstumas tetragoninei sistemai nustatomas pagal išraišką:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h^2 + k^2) l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}, \quad (2.11)$$

o heksagoninei sistemai - pagal išraišką [26]:

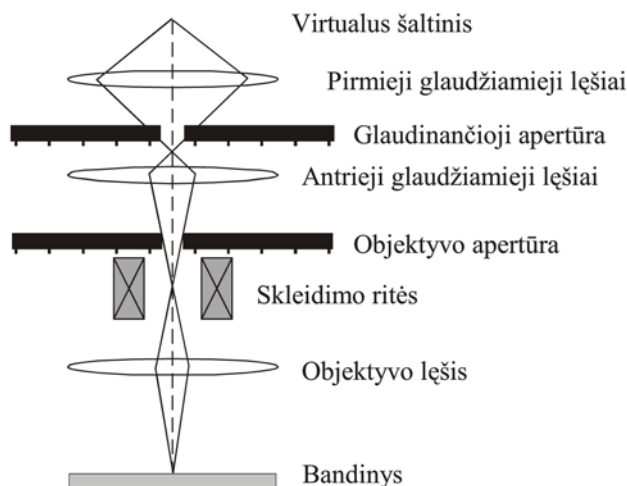
$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)}}. \quad (2.12)$$

Pagal (2.10) ir (2.11-2.12) išraiškas galima nustatyti gardelės konstantas ir kiekvienos smailės Milerio indeksus arba atvirkščiai – žinant gardelės parametrus galima teoriškai apskaičiuoti difrakcinių smailių padėtis (t.y. rekonstruoti Rentgenogramą).

2.5 Skenuojančioji elektroninė mikroskopija

Legiruoto bismuto titanato ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) dangų paviršiai buvo tiriami skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu „Raith e-LINE). Prietaise yra naudojamas terminio emisijos lauko elektronų šaltinis. Skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM), tiriant sluoksnius, greitinanti įtampa buvo 10kV, pats didinimas nuo 20 iki 50 kartų, o darbinis atstumas (atstumas nuo detektoriaus iki tirta bandinio) 8 – 11 mm. SEM paskirtis – gauti iki 100 tūkstančių kartų padidintą tiriamojo paviršiaus vaizdą. Skenuojančiuoju elektronų mikroskopu galima analizuoti dielektrikų, puslaidininkių ir laidininkų pjūvius ir jų paviršius. Įrenginys sufokusuoja 5-10 nm elektronų pluoštelį, kuris sąveikauja su paviršiumi vakuume. Mikroskopo detektorius fiksuoja nuo bandinio atsispindėjusius elektronus ir antrinius elektronus išmuštus iš bandinio [74].

Norint gauti tiriamosios medžiagos paviršiaus vaizdą skenuojančiame elektroniniame mikroskope (2.9 pav.) yra naudojamas elektronų pluoštelis iš elektronų šaltinio. Įgreitinti elektriniame lauke išspinduliuoti elektroni yra sufokusuojami į pluoštelį, kurio pagalba nuskenavus bandinį gauname paviršiaus vaizdą. Sukurto elektroniniu mikroskopu vaizdo kokybė labai priklauso nuo elektronų šaltinio formos ir dydžio, srovės dydžio pernešamos elektronų pluoštelio [75].



2.9 pav. Elektronų spindulio kelio skenuojančiame elektroniniame mikroskope schema [75]

Vaizdo skenuojančiu elektroniniu mikroskopu formavimo žingsniai [75]:

1. 2.9 pav. pavaizduotas supaprastintas SEM veikimo principas. Monochromatinį elektronų srautas yra generuojamas virtualaus elektrono šaltiniu.
2. Pirmaisiais glaudžiamaisiais lęšiais yra glaudinamas elektronų srautas. Šie lęšiai yra naudojami suformuoti spinduliui ir sureguliuoti pernešamai srovei. Kartu su glaudinamoji apertūra lęšiai pašalina iš elektronų pluoštelio elektronus, kurie yra nukrypę dideliu kampu.
3. Elektronų srautas praėjęs pro glaudžiamuosius lęšius yra susiaurinamas glaudinamosios apertūros, Pro glaudžiamuosius lęšius praėjęs elektronų srautas susiaurinamas glaudinamoji apertūra. Ši savo ruožtu pašalina iš elektronų pluoštelio elektronus, kurie yra nukrypę dideliu kampu.

4. Antrų glaudžiamųjų lęšių paskirtis yra suglaudinti elektronų srautą į siaurą ir ploną koherentinį spindulį, kurį galima reguliuoti jautriu srovę matuojančiu zondų.
5. Iš elektroninio spindulio krintantys didesniu kampu elektronai yra pašalinami objektyvo apertūra.
6. Skenuojančiomis ritėmis bandinys yra nuskenuojamas. Pats spindulys yra tinklelio forma judinamas. Skenavimo greičio parametras nusako, kiek spindulys ties kiekvienu tašku sustos ir kokį laiko tarpą stovės.
7. Objektyvo lęšis spindulį sufokusuoja į stebimą bandinio vietą.
8. Kada elektrono spindulys pasiekia bandinio paviršių ir kelioms mikrosekundėms užsilaiko, pasireiškia tam tikri procesai paviršiniuose sluoksniuose. Šie sąveikos procesai yra fiksuojami įvairių prietaisų.
9. Jei norime nukreipti spindulį į kitą tašką – tai prietaisas užfiksuoja reakcijų, kurios įvyko skaičių o vaizduoklyje parodomas taškas. Nuo užfiksuotų reakcijų skaičiaus priklauso šio taško švytėjimo intensyvumas (taškas bus ryškesnis atlikus daugiau reakcijų).
10. Aprašomasis procesas yra tol kartojamas, kol iš norimo matyti visų bandinio paviršiaus taškų yra gaunama informacija, o tada procedūra yra pakartojama nuo tinklelio viršaus. Visą bandinio paviršiaus vaizdą prietaisas sudaro 30 kartų per sekundę.

2.6 Dielektrinės skvarbos matavimai

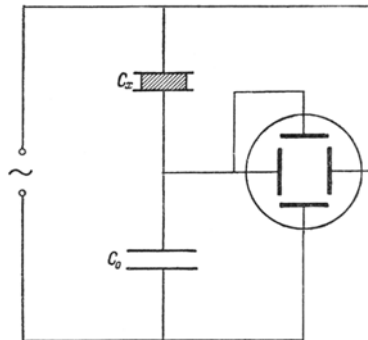
Agilent modelio multimetru yra atliekami dielektrinės skvarbos matavimai. Identifikuoti dielektrinę sluoksnio skvarbą galime suformavę plokščią kondensatorių. Dielektriko sluoksniai yra formuojami ant Si/SiO₂/Ti/Pt padėklo. Ant šių sluoksnių pro trafaretą terminio garinimo būdu yra užgarinamos aliuminio apskritimo formos aikštelės. Aikštelių skersmuo 1,25 mm. Jei žinome sluoksnio storį d ir viršutinio elektrodo (aikštelių) plotą S ir pamatavę talpą galime apskaičiuoti santykinę dielektrinę skvarbą.

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (2.13)$$

2.7 Feroelektrinės histerezės matavimas

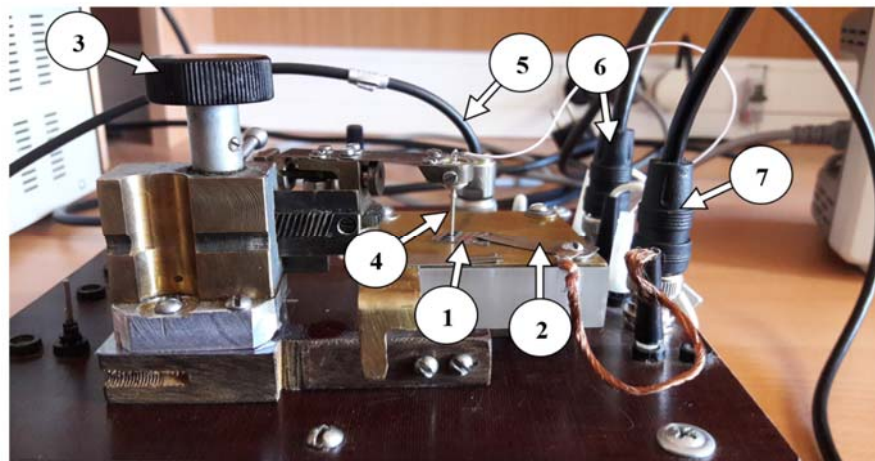
Panaudojant *Sayer'io ir Tower'io schemą* (1930m.) galime oscilografu stebėti dielektrinės histerezės reiškinių. Paprastai 50 Hz įtampa yra paduodama į (2.10 pav.) sujungtą scemą. Prie atlenkiančių oscilografo elektrodų yra prijungta kondensatoriaus C_x įtampa. Oscilografo ekrane esanti horizontali dedamoji yra proporcinga elektrinio lauko, kuri veikia feroelektriką, stiprumui. Su feroelektriniu kondensatoriumi C_x nuosekliai sujungtas tiesinis kondensatorius C_0 , todėl įtampos kritimas jame yra tiesiogiai proporcingas C_x poliarizacijai. Ši kintanti įtampa prijungta prie vertikaliai atlenkiančių

oscilografo elektrodų. Sayer'io ir Tower'io schema yra naudinga ne tik stebint dielektrinę histerezę stebėjimui, bet ir kiekybiniams liekamosios poliarizacijos ir koercinio lauko stiprio feroelektriko nustatymams.



2.10 pav. Sayer'io ir Tower'io schema naudojama dielektrinės histerezės reiškinio stebėjimui [2]

Sojero-Tauerio schema aprašytas matavimų stendas (2.11 pav.). Bandinio 1 apatinis elektrodas sujungiamas su įžeminimo elektrodu 2. Padėties keitimo mechanizmu 3 matavimo zondas 4 nuleidžiamas ant bandinio viršutinio kontakto (aliumininės salelės). Stendas kabeliu 5 sujungiamas su kintamos srovės šaltiniu, o kabeliais 6 ir 7 įtampos perduodamos į oscilografą, kurio ekrane atvaizduojamos histerezės kilpos.



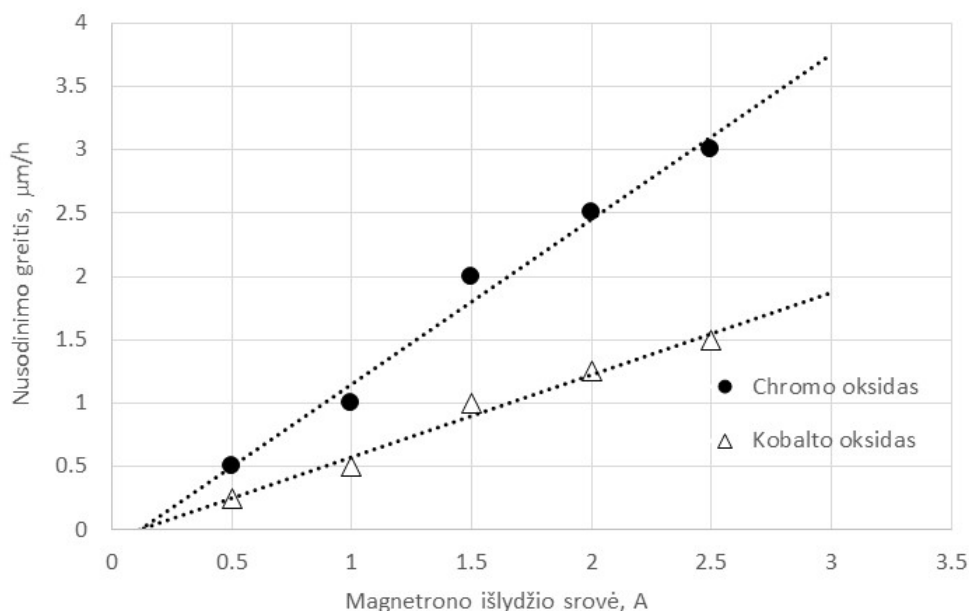
2.11 pav. Matavimų stendas: 1 – bandinys; 2 – įžeminimo elektrodas; 3 – zondo padėties keitimo mechanizmas; 4 – matavimo zondas; 5 – signalo įvesties kabelis; 6 ir 7 – signalo išvesties kabeliai

Ekrane galime stebėti kilpų priklausomybę nuo įtampos ir dažnio. Pasireiškus dielektriniam nuostoliams, bandiniuose atsiranda nuotėkio srovės, tad yra iškraipomos matuojamosios histerezės kilpos, ir dėl to liktinių poliarizacijos, o taip pat ir koercinio lauko vertės pakinta[76].

3 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Sluoksnių formavimo metodas

Kobalto chromito sluoksniai formuojami deguonies aplinkoje esant 1 Pa darbinio slėgio. Vakuuminė kamera iš pradžių atsiurbama rotaciniu (mechaniniu) siurbliu iki ~20 Pa slėgio ir toliau difuziniu siurbliu pasiekiamas 10^{-3} Pa pradinis slėgis. Padėklas turi kaitinimo elementą, kurio temperatūra valdoma automatinio maitinimo bloku, kuriame užduodama reikiama temperatūra (20-1000° C). Padėklas yra pritvirtintas prie mechanizmo, kurio pagalba jis gali slankioti virš atskirų magnetrono katodų. Atstumas tarp slankiojimo plokštumos ir magnetronų plokštumų gali būti valdomas. Pasirinktas – 8 cm. Slankiojimo greitį galima valdyti, valdant variklio galią. Paprastai tai iki vieno periodo per sekundę. Sudarant kelių oksidų sluoksnius, valdant slankiojimo greitį galima valdyti kiekvieno atskiro pasluoksnio storį. Padėklas gali būti pasirinktas (Si, Si/SiO₂, stiklas ir kt.) arba metalizuotas silicis. Norint ištirti nusodinimo greičio priklausomybes, galima naudoti ir Si ar stiklo padėklą. Norint ištirti feroelektines savybes reikia suformuoti kondensatorių. Kadangi auginama sąlyginai aukštesiose temperatūrose, reikia kad apatinis elektrodas būtų kuo labiau chemiškai neutralus. Pasirinktas padėklas buvo platinuoto silicio *Pt/Ti/SiO₂/Si* (200 nm, 20 nm, 1 μm, 380 μm). Kobalto chromito sluoksniams gauti buvo naudojami 99,995% gr ynumo, 76,2 mm skersmens disko formos kobalto ir chromo metaliniai taikiniai. Sluoksniai auginami deguonies aplinkoje esant 1,2 Pa slėgiui. Numatomas sluoksnio storis – 1 μm.



3.1 pav. Numatoma „hipotetinė“ kobalto ir chromo nusodinimo greičių priklausomybė nuo magnetrono išlydžio srovės (skaičiai grafike hipotetiniai-pavyzdiniai).

Kaip buvo minėta praeitame skyriuje, dulkėjimo greitis priklauso nuo krentančio į katodą jonų srauto, kuris priklauso nuo magnetrono išlydžio galios. Tokiu būdu valdant atskirai magnetronų galią, kuri valdoma jų atskirais maitinimo šaltiniais, galima reguliuoti procentinę medžiagos koncentraciją sluoksnyje. Norint gauti reikiamos stochiometrijos dangą, reikia parinkti atitinkamas galias (ar srovės stiprius), kad sluoksnyje būtų reikiamas medžiagos (oksidų) molinių santykis. Tam reikia išmatuoti atskirai kiekvieno oksido nusodinimo greičio priklausomybę nuo magnetrono išlydžio galios. Kadangi laikomasi prielaidos, kad vienas jonas išmuša vieną medžiagos atomą, dulkėjimo greitis neturėtų

priklausyti nuo įtampos. Todėl tikslinga matuoti nusodinimo greičio priklausomybę nuo srovės stiprio.

Turint greičio priklausomybes (kurios yra tiesinės) nuo srovės stiprio, galima parinkti atskirų magnetronų sroves, norint gauti reikiamą junginį.

Kobalto chromito junginys – $CoCr_2O_4$, reikia parinkti atskirų oksidų santykį pagal formulę.

$$XCoyOz + LCrkOm = SCoCr2O4; \quad (3.1)$$

čia X, L ir S – molių skaičius, y, z, k, m – atomų skaičius oksido molekulėje.

Priklausomai nuo to kokias oksidų modifikacijos gali gautis deguonies aplinkoje, norint gauti stochiometrinį junginį, reikia parinkti atskirų molių skaičių, parenkant atskirų magnetronų sroves stiprius. Norint gauti kobalto chromito sluoksnius, prieš auginimą buvo apskaičiuojamas santykis tarp kobalto ir chromo oksidų remiantis medžiagos kiekio išraiška.

Tikėtina, kad galime gauti CoO ir Cr₂O₃ oksidus, tada pagal (3.1) lygtį norint suformuoti CoCr₂O₄, turi būti išpildyta sąlyga, kad augant CoO ir Cr₂O₃ mums reikia po vieną molį abiejų oksidų, kurie susijungs į CoCr₂O₄ (t.y. mums reikia vieno Co atomo ir dviejų Cr). Norint sužinoti kokių reikia sluoksnių augimo greičių santykio, norint gauti pavyzdžiui vienodą molių skaičių atliekame pertvarkymus. Kadangi matuojame greitį per tą patį laiką (1 valanda), vietoj nusodinimo greičio galime naudotis sluoksnio storio, gauto per 1 valandą išraišką – d. Turim išreikšti storį d, per tankį ir molinę masę:

$$V = d \cdot S \quad (3.2)$$

$$d_{CoO} = \frac{V_{CoO}}{S} = \frac{M_{CoO}}{\rho_{CoO}S} \quad (3.3)$$

$$d_{Cr_2O_3} = \frac{V_{Cr_2O_3}}{S} = \frac{M_{Cr_2O_3}}{\rho_{Cr_2O_3}S} \quad (3.4)$$

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

Tada norint gauti vienodą molių santykį, reikia gauti atitinkamą storių (arba greičių) santykį:

$$\frac{d_{CoO}}{d_{Cr_2O_3}} = \frac{\frac{M_{CoO}}{\rho_{CoO}S}}{\frac{M_{Cr_2O_3}}{\rho_{Cr_2O_3}S}} = \frac{M_{CoO}\rho_{Cr_2O_3}}{M_{Cr_2O_3}\rho_{CoO}} \quad (3.5)$$

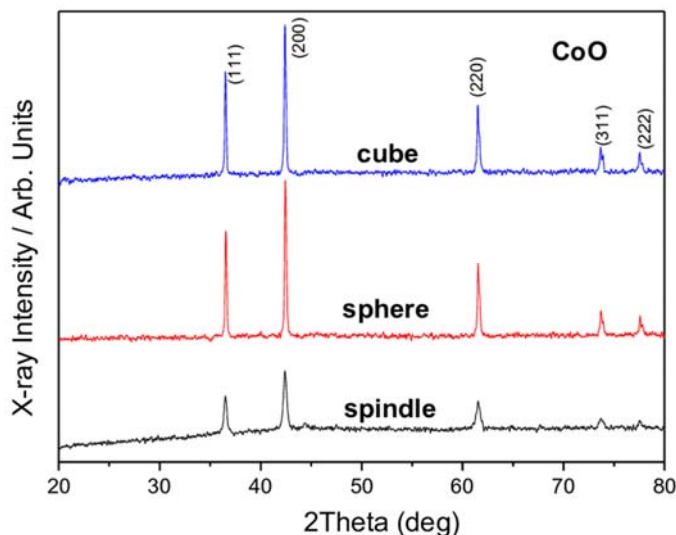
Kadangi tam pačiam sluoksniui plotas vienodas, gauname:

$$\frac{d_{CoO}}{d_{Cr_2O_3}} = \frac{M_{CoO}\rho_{Cr_2O_3}}{M_{Cr_2O_3}\rho_{CoO}} = \frac{74.93 \cdot 10^3 \cdot 5220}{151.99 \cdot 10^3 \cdot 6440} = \frac{391500}{978815} = 0.40 \quad (3.6)$$

Pagal gautą santykį matosi, kad mums reikės 2.5 karto didesnio storio (greičio) Cr_2O_3 , nei CoO . Iš 3.1 pav. grafiko, pasirinkę stabilią kažkokią kobalto oksido reikšmę (pvz. $0.5 \mu\text{m/h}$), ieškome kokios srovės reikės kobalto magnetronui. Tada ieškome 2.5 karto didesnio greičio taško chromo oksidui ir atrandame reikiamą magnetrono srovės stiprį. Tokiu būdu parenkame reikiamus magnetronų srovių stiprius norint gauti 1:1 CoO ir Cr_2O_3 molių,

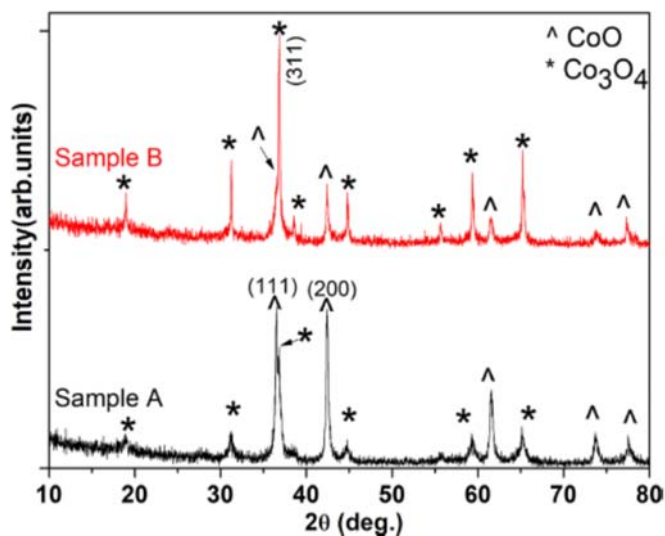
3.2 Atskirų oksidų fazių identifikavimas

Tikėtina, kad galime gauti kitas oksidų fazes (pvz.: Co_3O_4 , Co_2O_3 ir CrO , CrO_2), tada gali pasikeisti molių santykis, norint gauti CoCr_2O_4 , bet skaičiavimo metodika nesikeičia.



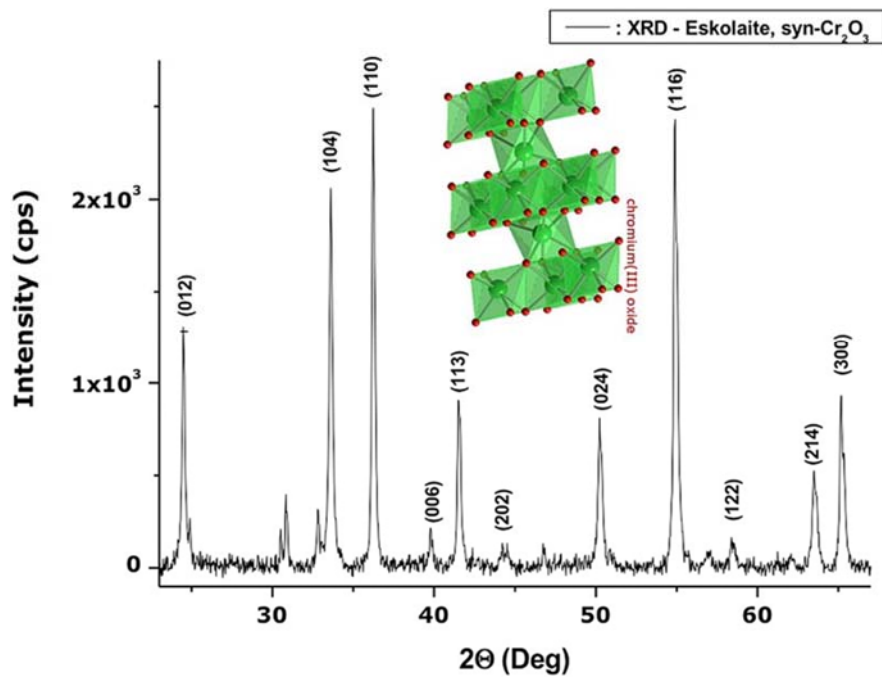
3.2 pav. CoO rentgeno difrakcinės analizės smailės [77]

Išmatavę gautų sluoksnių rentgenogramą, tikriname kokią fazę gavome. 3.2 pav. [77] parodyta tipinė CoO fazės rentgenograma, matosi (111), (200), (220), (311) ir (222) smailės, kurių kampai yra žinomi. Jei mes gauname Co_3O_4 , naudojantis 3.3 pav. [78] ieškome šios fazės smailių.



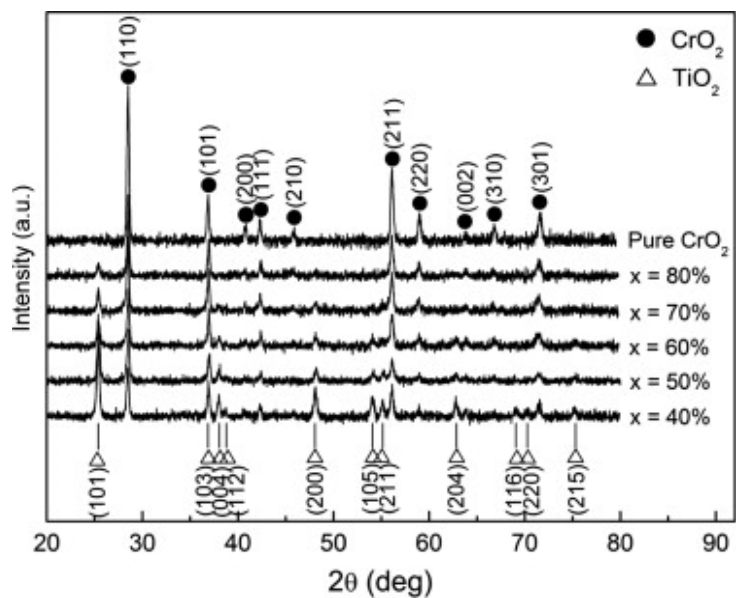
3.3 pav. CoO ir Co_3O_4 rentgeno difrakcinės analizės smailės [78]

Tą patį atliekame ir su chromo oksidu. 3.4 pav. [79] matome Cr₂O₃ fazės rentgeno smailes .



3.4 pav. Cr₂O₃ rentgeno difrakcinės analizės smailes [79]

Jeigu gautume CrO₂ fazę, naudojantis 3.5 pav. [80] identifikuojame jos smailes.



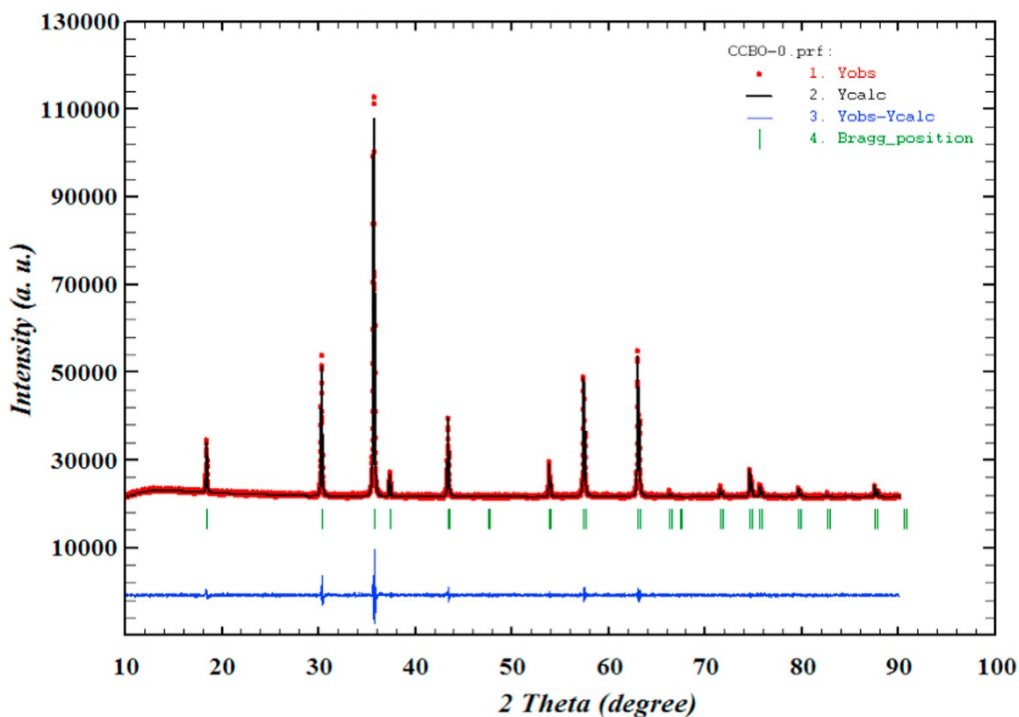
3.5 pav. CrO₂ rentgeno difrakcinės analizės smailes [80]

Negaunant reikiamų kobalto ir chromo oksidų modifikacijų, reikėtų sluoksnius auginti deguonies ir argono mišinyje. Tuo būdu gaunami „neįsotinti“ oksidai. Tačiau esant pakankamai aukštai temperatūrai $CoCr_2O_4$ galėtų susiformuoti ir nesant stochiometrijai. Norint gauti reikiamą junginį labai svarbu yra parinkti nusodinimo temperatūrą.

3.3 Nusodinimo temperatūros parinkimas

Nagrinėjant literatūrą buvo rasti $CoCr_2O_4$ sintezės temperatūriniai duomenys. Taip M. Akyol ir kiti [81] naudodami Sol-gel formavimo metodą gavo kobalto chromito fazę 500-550° C temperatūroje. Y. W. Windsor su grupe atliko $CoCr_2O_4$ sintezę lazerinės abliacijos būdu [82] naudojant 500° C temperatūrą. J. K. Glivarapu ir grupė naudojo sintezę iš atskirų oksidų miltelių atkaitindami 500-900° C temperatūroje [83]. Visi šie duomenys rodo, kad norint gauti kobalto chromito fazę, reikalinga ne mažesnė, nei 500° C temperatūra. Siekiant išsiaiškinti norimo junginio formavimosi pradžią eksperimentą planuojama atlikti 450, 500, 550, 600, 650 ir 700° C temperatūrose.

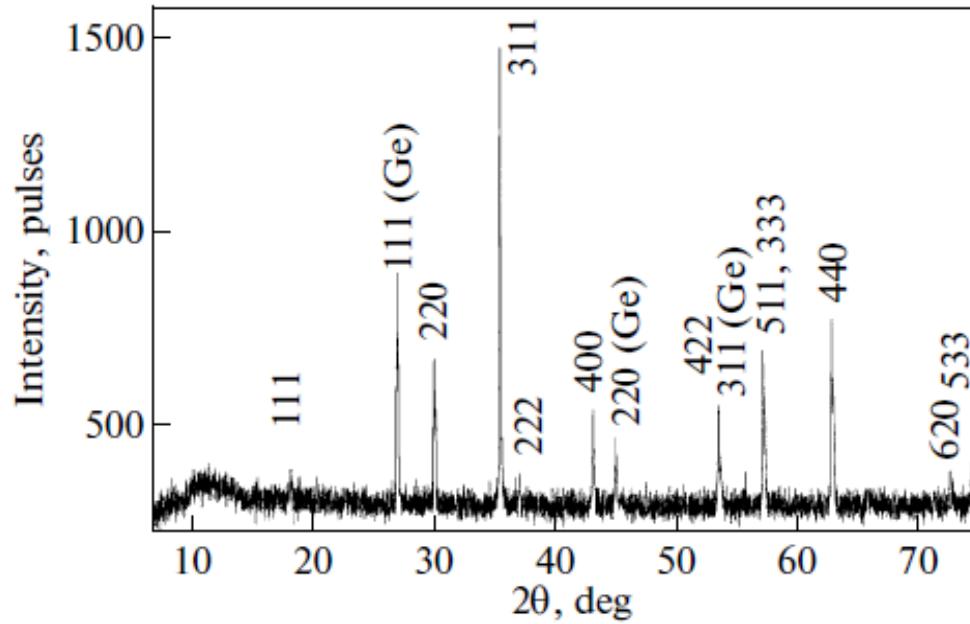
3.4 Kobalto chromito fazės identifikavimas



3.6 pav. $CoCr_2O_4$ rentgeno difrakcinės analizės smailės [81]

Norint atlikti gautų sluoksnių identifikaciją, naudojami 3.6 pav. [81] ir 3.7 pav. [84] pateiktose rentgenogramose smailių kampų padėtys ir intensyvumai. Tikėtina, kad galime gauti kobalto chromito

ir atskirų kobalto ir chromo oksidų fazių mišinį. Šių oksidų fazes nesunku aptikti naudojantis 3.2-3.5 pav. Esant likusiai kažkuriai vienai fazei, būtų vykdomi tyrimai mažinant to oksido kiekį sluoksnyje, siekiant, kad visa medžiaga sureaguotų į $CoCr_2O_4$.



3.7 pav. $CoCr_2O_4$ rentgeno difrakcinės analizės smailės [84]

Siekiant atlikti papildomą patikrą, sluoksniai būtų tiriami kitais metodais. Matuojant dielektrinę skvarbą, feroelektrinę histerezę, esant galimybei feromagnetinės savybės. Sluoksnių savybėms svarbi yra jų mikrostruktūra, todėl naudojamas skenuojantis elektroninis mikroskopas.

Išvados

1. Aprašytos magnetoelektrikų plonų sluoksnių savybės ir taikymas. Apžvelgta šių kobalto chromito vieta platesniame feroelektrinių, feromagnetinių ir multiferoinių medžiagų kontekste. Išnagrinėta priemaišų įtaka šių medžiagų savybėms.
2. Išanalizuoti sudėtingų oksidų plonų sluoksnių sintezės metodai. Parodyta, kad daugelis iš jų gali būti tinkami kobalto chromito formavimui, tačiau akcentuotina, kad sintezuojant tą pačią medžiagą, savybės gali labai skirtis.
3. Remiantis moksline literatūra ir nusodinimo įrenginio ypatumais, parinktos optimalios sąlygos kobalto chromito plonų sluoksnių formavimui. Norint gauti kobalto chromitą, reikia parinkti nusodinimo greičių santykį, kuris gali priklausyti nuo atskirų oksidų fazių formavimosi. Aprašytas atskirų magnetronų galios parinkimo metodas. Remiantis moksline literatūra nustatyta, kad kobalto chromito sluoksniai formuojasi ne žemesnėje nei 500 °C temperatūroje. Parinktas fazės priklausomybės nuo nusodinimo temperatūrų tyrimo planas.
4. Remiantis moksline literatūra sudaryta gautų plonų sluoksnių tyrimo metodika ir jų sandaros identifikavimo būdai. Naudojantis kitų autorių rentgeno difrakcinės analizės duomenimis sluoksniai būtų identifikuojami pagal pateiktų smailių padėtis ir intensyvumus. Aprašytos atskirų kobalto ir chromo oksidų ir kobalto chromito rentgenogramos. Gavus kobalto chromito fazę (pagal rentgeno analizę) sluoksniai būtų tiriami kitais metodais. Esant likusiai kažkuriai vienai fazei, būtų vykdomi tyrimai mažinant to oksido kiekį sluoksnyje, siekiant, kad visa medžiaga sureaguotų į CoCr_2O_4 .

Literatūros sąrašas

1. BENGISU, M. and M. Ferrara, Materials that Move - Smart Materials Intelligent Design. 2018.
2. STANKUS, V., TAMULEVIČIUS S., Funkcinė keramika : mokomoji knyga. Kaunas : Vitae litera, 2007. 167 p. ISBN 9789955686538.;
3. ACHARY, S.N., O.D. Jayakumar, and A.K. Tyagi, 4 - Multiferroic Materials, in Functional Materials, S. Banerjee and A.K. Tyagi, Editors. 2012, Elsevier: London. p. 155-191.
4. JONG, M., et al., A database to enable discovery and design of piezoelectric materials. Scientific Data, 2015. **2**: p. 150053.
5. BUSCHOW, K.H.J. Encyclopedia of materials : science and technology. 2001; Available from: <http://books.google.com/books?id=biVVAAAAMAAJ>.
6. GREENWOOD, N.N., et al., Chemistry of the Elements. 1984: Butterworth-Heinemann.
7. DAMJANOVIC, D., Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. Reports on Progress in Physics, 1998. **61**: p. 1267.
8. QIAO, H., et al., Influence of Mn dopants on the electrical properties of Pb(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃-PbTiO₃ ferroelectric single crystals. RSC Advances, 2017. **7**(52): p. 32607-32612.
9. ZHANG, W.L., et al., Polarization switching and fatigue characteristics of highly (117)-oriented Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_{2.99}Mn_{0.01}O₁₂ ferroelectric thin films at both low and elevated temperatures. RSC Adv., 2017. **7**: p. 20929-20935.
10. RASHDAN, S. and L. Hazeem, Synthesis of spinel ferrites nanoparticles and investigating their effect on the growth of microalgae Picochlorum sp. Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 2020: p. 1-8.
11. MUSICÓ, B., et al., Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides. Physical Review Materials, 2019. **3**.
12. SIVAKUMAR, P., et al., Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(12): p. 2204-2207.
13. STARUCH, M., et al., Structural and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ and Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles for the Magnetoelectric Composite Films. Integrated Ferroelectrics, 2011. **131**: p. 102-109.
14. GOSWAMI, P., H. Choudhury, and S. Chakma, Sonochemical Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles. International Journal of Chemical Engineering, 2013. **2013**: p. 1-6.
15. STOIA, M., C. Muntean, and B. Militaru, MnFe₂O₄ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxydisulfate. Journal of Environmental Sciences, 2017. **53**: p. 269-277.
16. SINGH, K., et al., FeCr₂O₄ and CoCr₂O₄ spinels: Multiferroicity in the collinear magnetic state? Applied Physics Letters, 2011. **99**(17): p. 172903.
17. WANG, J., et al., Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. Science, 2003. **299**: p. 1719.
18. KIMURA, T., et al., Magnetic control of ferroelectric polarization. Nature, 2003. **426**(6962): p. 55-58.
19. VAN AKEN, B.B., et al., The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. Nature Materials, 2004. **3**: p. 164.
20. LORENZ, B., Hexagonal Manganites—(RMnO₃): Class (I) Multiferroics with Strong Coupling of Magnetism and Ferroelectricity. ISRN Condensed Matter Physics, 2013. **2013**.
21. DE SOUSA, R., The 'holy grail' of multiferroic physics. Physics in Canada, 2016. **72**(2): p. 57-62.
22. WU, J., et al., Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. Progress in Materials Science, 2016. **84**: p. 335-402.
23. CHEN, X., et al., Structure, ferroelectric and piezoelectric properties of multiferroic Bi_{0.875}Sm_{0.125}FeO₃ ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **541**: p. 173-176.
24. EERENSTEIN, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials.

- Nature, 2006. **442**(7104): p. 759-765.
25. CHENG, Y., et al., Recent development and status of magnetoelectric materials and devices. *Physics Letters A*, 2018. **382**(41): p. 3018-3025.
 26. VAN AKEN, B.B., et al., The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Materials*, 2004. **3**(3): p. 164-170.
 27. HUR, N., et al., Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 2004. **429**(6990): p. 392-5.
 28. Baek, S.-H., et al., Hysteresis effect in ⁵⁵Mn NMR of TbMn₂O₅. 2006.
 29. CHEN, J., et al., Multiferroic and magnetoelectric properties of BiFeO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ bilayer composite films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. **675**: p. 257-265.
 30. DATE, M., J. Kanamori, and M. Tachiki, Origin of Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1961. **16**(12): p. 2589-2589.
 31. CRANE, S.P., et al., Tuning magnetic properties of magnetoelectric BiFeO₃-NiFe₂O₄ nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009. **321**(4): p. L5-L9.
 32. ORTEGA, N., et al., Investigation of temperature-dependent polarization, dielectric, and magnetization behavior of multiferroic layered nanostructure. *Thin Solid Films*, 2010. **519**(2): p. 641-649.
 33. VAN DEN BOOMGAARD, J., et al., An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. *Journal of Materials Science*, 1974. **9**(10): p. 1705-1709.
 34. ISLAM, R.A., et al., Effect of gradient composite structure in cofired bilayer composites of Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O₃-Ni_{0.6}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Fe₂O₄ system on magnetoelectric coefficient. *Journal of Materials Science*, 2008. **43**(18): p. 6337-6343.
 35. WANG, Y., et al., Multiferroic Magnetoelectric Composite Nanostructures. *NPG Asia Materials*, 2010. **2**: p. 61-68.
 36. PATNAIK, P., *Handbook of inorganic chemicals*. 2003, New York: McGraw-Hill.
 37. YIM, S.D., K.-H. Chang, and I.-S. Nam, Deactivation of Chromium Oxide Catalyst for the Removal of Perchloroethylene (PCE), in *Studies in Surface Science and Catalysis*, J.J. Spivey, G.W. Roberts, and B.H. Davis, Editors. 2001, Elsevier. p. 173-180.
 38. KUSHWAHA, A.K., Study of Interatomic Interactions in Chromite Spinel CoCr₂O₄. *Chinese Journal of Physics - CHIN J PHYS*, 2009. **47**.
 39. MACZKA, M., et al., Synthesis, phonon and optical properties of nanosized CoCr₂O₄. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. **138**(2): p. 682-688.
 40. TIAN, Z., et al., Size dependence of structure and magnetic properties of CoCr₂O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. **377**: p. 176-182.
 41. JEONG, K.-E., D.-C. KIM, and S.-K. IHM, The nature of low temperature deactivation of CoCr₂O₄ and CrO_{x/y}-Al₂O₃ catalysts for the oxidative decomposition of trichloroethylene. *Catalysis Today*, 2003. **87**(1): p. 29-34.
 42. WANG, Y., et al., Highly active spinel type CoCr₂O₄ catalysts for dichloromethane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. **165**: p. 477-486.
 43. LÜDERS, U., F. SÁNCHEZ, and J. FONTCUBERTA, Growth and magnetic properties of CoCr₂O₄ epitaxial films. *Materials Science and Engineering: B*, 2004. **109**(1): p. 200-202.
 44. ZHANG, Y.-J., et al., Enhanced electrical properties of epitaxial PZT films deposited by sol-gel method and crystallized by microwave irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. **757**: p. 24-30.
 45. LI, H., et al., Enhanced photovoltaic properties of PbTiO₃-based ferroelectric thin films prepared by a sol-gel process. *Ceramics International*, 2017. **43**(16): p. 13063-13068.
 46. HAMDAR, N., et al., Structural, magnetic and dielectric properties of Ni_{0.6}Mg_{0.4}Fe₂O₄ ferromagnetic ferrite prepared by sol gel method. *Ceramics International*, 2019. **45**(13): p. 16458-16465.
 47. DAS, S., et al., Doping effect on ferromagnetism, ferroelectricity and dielectric constant in sol-gel derived Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-y}Co_yO₃ nanoceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018. **451**: p. 226-234.

48. GUO, D., et al., Ferroelectric and ferromagnetic properties of $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_3$ thin films prepared by sol-gel method. *Solid State Sciences*, 2011. **13**(1): p. 106-109.
49. ASMATULU, R., 14 - Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys, in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, V.S. Saji and R. Cook, Editors. 2012, Woodhead Publishing. p. 357-374.
50. REBANE, J.A., et al., CVD synthesis and SNMS characterization of thin films of ABO_3 perovskite-type materials (PbTiO_3 , $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$, $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, LaNiO_3). *Thin Solid Films*, 1997. **302**(1): p. 140-146.
51. DORMANS, G.J.M., P.J. van Veldhoven, and M. de Keijser, Composition-controlled growth of PbTiO_3 on SrTiO_3 by organometallic chemical vapour deposition. *Journal of Crystal Growth*, 1992. **123**(3): p. 537-544.
52. TOHOKU MATERIAL [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2020 m. gegužės 18 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.material.tohoku.ac.jp/~kaimenb/CVD.html>>.
53. YONEDA, Y., K. Sakaue, and H. Terauchi, RHEED observation of BaTiO_3 thin films grown by MBE. *Surface Science*, 2003. **529**(3): p. 283-287.
54. ZELJKOVICLAB [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2020 m. balandžio 28 d.]. Prieiga per internetą: <https://capricorn.bc.edu/wp/zeljkoiclub/research/molecular-beam-epitaxy-mbe/>.
55. ALADJEM, A., et al., Electron-beam crystallization of anodic oxide films. *Electrochimica Acta*, 1970. **15**(5): p. 663-671.
56. JEOL [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2020 m. balandžio 28 d.]. Prieiga per internetą: <<https://www.jeol.co.jp/en/science/eb.html>>.
57. INTECH OPEN [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2020 m. balandžio 28 d.]. Prieiga per internetą: <<https://www.intechopen.com/books/applications-of-laser-ablation-thin-film-deposition-nanomaterial-synthesis-and-surface-modification/laser-ablation-applied-for-synthesis-of-thin-films-insights-into-laser-deposition-methods>>.
58. YOUNG, K.H., Morphology and composition of YBaCuO targets after long period laser ablation. *Physica C: Superconductivity*, 1993. **211**(1): p. 1-12.
59. GARCÍA, T., et al., Pulsed laser deposition process of PLZT thin films using an infrared Nd:YAG laser. *Applied Surface Science*, 2006. **252**(10): p. 3783-3788.
60. DENTON VACUUM [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2020 m. balandžio 20 d.]. Prieiga per internetą: <<https://www.dentonvacuum.com/what-is-ion-beam-deposition/>>.
61. DOCSBAY [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2020 m. gegužės 2 d.]. Prieiga per internetą: <<https://docsbay.net/sputter-deposition>>.
62. PHOTONICS [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2020 m. balandžio 28 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.photonics.com/Articles/Thin-Film_Coatings_A_Buyers_Guide/a42399>.
63. MINAMI, T., et al., Preparation of transparent conducting $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ thin films by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1997. **308-309**: p. 13-18.
64. YASREBI, N., et al., Optimization of Sputtering Parameters for the Deposition of Low Resistivity Indium Tin Oxide Thin Films. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014. **27**: p. 324-330.
65. DUDONIS, J., *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos: laboratoriniai darbai*. 2007, Šiauliai.
66. ILJINAS, A., L. Marcinauskas, and V. Stankus, In situ deposition of PbTiO_3 thin films by direct current reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2016. **381**: p. 6-11.
67. ILJINAS, A. and V. Stankus, Structural and ferroelectric properties of bismuth ferrite thin films deposited by direct current reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2016. **601**: p. 106-110.
68. ILJINAS, A. and V. STANKUS, Influence of deposition temperature on structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Applied Surface Science*, 2016. **381**: p. 2-5.
69. MERTIN, S., et al., Combinatorial study of low-refractive Mg-F-Si-O nano-composites deposited by magnetron co-sputtering from compound targets. *Applied Surface Science*, 2018. **435**: p. 170-177.
70. PRANEVIČIUS, L., *Fizikinės technologijos: laboratoriniai darbai*. 2008, Šiauliai.
71. XIE, L., D. Abliz, and D. Li, 7.07 - Thin Film Coating for Polymeric Micro Parts, in

- Comprehensive Materials Processing, S. Hashmi, et al., Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 157-170.
72. FENG, Y., et al., Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals? *Journal of Applied Physics*, 2015. **117**: p. 125701.
 73. TONEY, M.F., 4.1 - XRD: X-Ray Diffraction, in *Encyclopedia of Materials Characterization*, C.R. Brundle, C.A. Evans, and S. Wilson, Editors. 1992, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 198-213.
 74. TAMULEVIČIUS, S., Giedrius LAUKAITIS, Igoris Prosičevs, *Fizikiniai medžiagų tyrimo metodai: mokomoji knyga*. 2004, Kaunas.
 75. MILČIUS, D., *Nanotechnologijos alternatyvaus kuro energetikoje: laboratoriniai darbai*. 2007, Šiauliai.
 76. Meyer, R., et al., Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(14): p. 142907.
 77. XU, S., et al., Rapid-rate capability of micro-/nano-structured CoO anodes with different morphologies for lithium-ion batteries. 2015. **10**: p. 10587-10596.
 78. WANG, X., et al., Weak Ferromagnetism and Exchange Bias in Antiferromagnetic Cobalt Oxide Nanoparticles. *Journal of Magnetism*, 2018. **23**: p. 487-490.
 79. Sone, B., et al., Single-phase α -Cr₂O₃ nanoparticles' green synthesis using *Callistemon viminalis* ' red flower extract. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2016. **9**: p. 85-90.
 80. FAN, Y., et al., Enhanced magnetoresistance in half-metallic CrO₂-TiO₂ composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013. **335**: p. 105-108.
 81. AKYOL, M., et al., Magnetic field dependence of magnetic coupling in CoCr₂O₄ nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 2017. **525**: p. 144-148.
 82. WINDSOR, Y., et al., Magnetic properties of strained multiferroic CoCr₂O₄: a soft X-ray study. *Physical Review B*, 2017. **95**.
 83. GALIVARAPU, J.K., et al., Effect of size reduction on cation distribution and magnetic transitions in CoCr₂O₄ multiferroic: EXAFS, magnetic and diffused neutron scattering measurements. *RSC Advances*, 2016. **6**(68): p. 63809-63819.
 84. TORGASHEV, V., et al., Magnetic and dielectric response of cobalt-chromium spinel CoCr₂O₄ in the terahertz frequency range. *Physics of the Solid State*, 2012. **54**.