



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

**Vytautas Astašauskas**

**ŠVINO TITANATO ELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Doc. dr. Aleksandras Iljinas

**KAUNAS, 2015**

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

**ŠVINO TITANATO ELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas  
**Taikomoji fizika (kodas 621F30005)**

**Vadovas**

Doc. dr. Aleksandras Iljinas

**Recenzentas**

Doc. dr. Judita Puišo

**Projektą atliko**

Vytautas Astašauskas

**KAUNAS, 2015**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Vytautas Astašauskas  
Taikomoji fizika (621F30005)

Švino titanato elektrinių savybių tyrimas  
**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2015 m. gegužės mėn. 28 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Vytauto Astašausko**, baigiamasis darbas tema „Švino titanato elektrinių savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

## TURINYS

1. Įžanga.....	9
2. Literatūros apžvalga.....	10
2.1. Feroelektrikai.....	10
2.1.1. Feroelektriko histerezės kilpa.....	11
2.1.2. Elektrinės charakteristikos ir jų kitimas laikui bėgant.....	12
2.2. Feroelektrinių dangų sintezės metodai.....	15
2.2.1. Fizikinis nusodinimas iš garų fazės.....	15
2.2.2. Dangų sintezė magnetroninio dulkinimo metodu.....	16
2.2.3. Cheminiai dangų auginimo metodai.....	17
2.3. Feroelektrinių plonų sluoksnių taikymas.....	18
2.3.1. Feroelektrinės atmintys.....	19
2.3.2. Kiti panaudojimai.....	20
2.4. Švino titanatas.....	20
3. Medžiagos ir tyrimų metodai.....	22
3.1. Tiriamųjų struktūrų formavimas.....	22
3.2. Keitiklis analogas-kodas.....	23
3.3. Feroelektrikų histerezių matavimo stendas.....	24
3.4. Programinė įranga keitiklio analogas-kodas valdymui.....	26
3.5. Voltamperinės charakteristikos matavimo įranga.....	28
3.6. Įranga dangų morfologiniams tyrimams.....	28
3.7. Rentgenostruktūrinė analizė.....	31
4. Rezultatai.....	32
4.1. Švino titanato dangos, nusodintos ant platinos.....	33
4.1.1. Rentgenodifrakcinė analizė.....	34
4.1.2. Paviršiaus morfologija.....	35
4.1.3. Elektriniai matavimai.....	36
4.2. Švino titanato dangos, nusodintos ant platinos, naudojant titano pasluoksnį.....	37
4.2.1. Rentgenodifrakcinė analizė.....	37
4.2.2. Paviršiaus morfologija.....	38
4.2.3. Švino titanato dangų feroelektrinės histerezės.....	40
4.2.4. Švino titanato dangų koercinio lauko priklausomybė nuo dažnio.....	41
4.2.5. Švino titanato dangų voltamperinė charakteristika.....	42
5. Išvados.....	44
Priedai.....	49

Astašauskas, V. The investigation of lead titanate electrical characteristics. Master's thesis / vadovas doc. dr. Aleksandras Iljinis; Kaunas university of technology , Faculty of mathematics and natural science, Physics department.

Kaunas, 2015. 49 p.

## SUMMARY

The electrical characteristics of lead titanate thin films, deposited by reactive magnetron layer-by-layer sputtering, are investigated in this thesis. The measurements of films' morphology by using secondary electron and optical microscopes and structural investigation using X-ray diffraction showed that thin films, deposited on platinum, show non-ferroelectric pyrochlore phase. After annealing tetragonal phase is achieved – however, the quality of the films gets worse because of the occurring compressive thermal stress, making the measurement of electrical characteristics impossible. The quality of films is greatly increased *in situ* by using 5 nm titanium seeding layer. The hystereses of improved quality films were measured at different amplitudes and frequencies of the external electric field. The coercive field of  $234 \text{ kV/cm}$  and remnant polarisation of  $58 \mu\text{C/cm}^2$  was achieved. The coercive field dependence on the frequency can be described as:  $E_C \propto f^\beta$ , where  $\beta = 0,17$ . The V-I curve of the films showed that surface-charge-limited conduction is present.

## PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

2.1	Kietųjų dielektrikų klasifikacija.....	10
2.2	Feroelektriko histerezės kilpa ir jo domenų poliarizacijos.....	11
2.3	Tipinė įspaudo įtaka feroelektriko histerezės kilpai.....	13
2.4	Tipinė nuovargio įtaka feroelektriko histerezės kilpai.....	13
2.5	$CaBi_4Ti_4O_{15}$ histerezės kilpos esant skirtingiems signalo dažniams.....	15
2.6	Reaktyviojo magnetroninio nusodinimo įrangos principinė schema.....	16
2.7	Poliarizacijos būsenos švino titanato feroelektrinėje atmintyje.....	19
2.8	Švino titanato nepolinė paraelektrinė kubinė fazė (a) ir polinė feroelektrinė tetragoninė (b) fazės.....	21
2.9	Švino titanato gardelės konstantų priklausomybė nuo temperatūros.....	21
3.1	Tipinės darbe suformuotos struktūros.....	22
3.2	Darbe naudotų bandinių schematinė diagrama.....	23
3.3	Keitiklis NI-USB 6361.....	23
3.4	Feroelektrikų histerezinių matavimo standas. 1 – zondas, 2 – padėties keitimo mechanizmas, 3 – bandinys, 4 – įžeminimo elektrodas, 5,6,7 – signalo įėjimo, išėjimo kabeliai.....	24
3.5	Sojerio-Tauerio grandinės principinė schema.....	25
3.6	Skirtingi elementai Sojerio-Tauerio grandinėje: a – idealus kondensatorius; b – varža; c – realus kondensatorius; d – feroelektrikas.....	26
3.7	Programos, skirtos atlikti elektrinius matavimus, vartotojo sąsaja.....	27
3.8	Skenuojančio elektroninio mikroskopo struktūrinė schema.....	29
3.9	Atominių jėgų mikroskopo principinė schema.....	30
3.10	Brego-Brentano geometriją naudojančios rentgenostruktūrinės analizės principinė schema.....	31
3.11	Rentgeno spindulių interferencija kristalinėje gardelėje.....	32
4.1	Pirochlorinę fazę turinčio švino titanato sluoksnio morfologija (neatkaitinus).....	33
4.2	Dangų, nusodintų ant platinos rentgeno difraktogramos esant skirtingoms auginimo temperatūroms su papildomu 30 min. 600°C atkaitinimu 1 Pa deguonies aplinkoje.....	34
4.3	Švino titanato dangos, nusodintos ant platinos ir ją atkaitinius 600 °C temperatūroje, paviršius (optinis mikroskopas).....	35
4.4	Švino titanato dangos, nusodintos ant platinos ir ją atkaitinius 600 °C temperatūroje paviršius (SEM).....	35
4.5	a – pramušto sluoksnio elektrinė charakteristika, b – pirochlorinę fazę turinčio sluoksnio elektrinė charakteristika.....	36
4.6	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu rentgeno difraktograma.....	37
4.7	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu, paviršius (SEM).....	38

4.8	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu, profilis (SEM)..	39
4.9	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu, paviršius (AJM)	39
4.10	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu histerezės kilpos esant skirtingoms išorinio elektrinio lauko amplitudėms.....	40
4.11	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu histerezės kilpos esant skirtingiems išorinio elektrinio lauko dažniams.....	41
4.12	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu koercinių laukų priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko dažnio.....	42
4.13	Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu voltamperinė charakteristika.....	42
0.1	Programos blokinės diagramos vaizdas.....	49

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1	Feroelektrinių plonų dangų nusodinimo metodų palyginimas.....	18
3.1	Pagrindinės keitiklio NI-USB 6361 charakteristikos.....	24
3.2	Pagrindinės multimetrom „Agilent 34410A“ charakteristikos.....	28
3.3	Pagrindinės įtampos šaltinio „AIM-TTI INSTRUMENTS PL303QMD“ charakteristikos.....	28
3.4	Pagrindinės „RAITH-e-LiNE, Raith GmbH“ skenuojančio elektroninio mikrosko- po techninės specifikacijos.....	30
3.5	Pagrindinės „NT-206“ atominių jėgų mikroskopo techninės specifikacijos.....	31



## 1. ĮŽANGA

Dėl savo itin perspektyvių pritaikymo galimybių, feroelektrinės medžiagos yra vis intensyviau tiriamos. Viena pagrindinių feroelektrikų pritaikymo sričių - feroelektrinių atminčių (FRAM) gamyba yra laikoma viena perspektyviausių ateities atminčių technologijų. Nors FRAM atmintys jau gaminamos, jos nėra populiarios dėl savo mažos talpos (iki 2 MB), kadangi kokybiškus, mažų matmenų bei plonus feroelektrinius sluoksnius užauginti sunku. Feroelektrikų sintezė naudojant reaktyvų magnetroninį nusodinimą yra mažai iširta – dėl proceso sudėtingumo dažnai pasirenkami kiti, lengviau valdomi dangų auginimo metodai, kaip sol-gel ar nusodinimas impulsiniu lazeriu. Šie metodai tinka atliekant fundamentinius medžiagų tyrimus, tačiau yra sunkiai pritaikomi masinėje gamyboje. Dėl šios priežasties, ištyrus feroelektrinių dangų sintezę reaktyviuoju magnetroniniu dulkinimu, būtų įmanoma pradėti gamybą dideliu mastu.

Norint feroelektrikus sėkmingai pritaikyti elektronikoje, neužtenka užauginti kokybiškas dangas – būtina iširti jų elektrines savybes. Elektrinių savybių tyrimai leidžia įvertinti medžiagos nuostolius, dielektrinę skvarbą, varžą, voltamperinę ir kitas charakteristikas. Įsitikinti, ar medžiaga iš tiesų yra feroelektrikas įmanoma tik atliekant elektrinius matavimus – tai šiuos matavimus daro itin svarbiais medžiagotyroje.

Dėl feroelektrikų pritaikymo perspektyvų bei informacijos apie feroelektrikų nusodinimą naudojant sluoksnis-po-sluoksnio metodą bei jų elektrinių savybių matavimą retumo baigiamajam magistro projektui buvo parinkta tema „Švino titanato elektrinių savybių tyrimas“. Šio **darbo tikslas** – iširti švino titanato ( $PbTiO_3$ ) dangų, užaugintų reaktyviuoju magnetroniniu nusodinimu, sluoksnis-po-sluoksnio metodu, elektrines savybes. Šiam darbo tikslui pasiekti buvo išskelti tokie **uždaviniai**:

- Atlikti literatūros apžvalgą apie charakteristikas, apibūdinančias feroelektrikų elektrines savybes, feroelektrikų sintezės metodus, jų panaudojimą
- Atlikti dangų morfologinę bei struktūrinę analizę
- Įvertinti titano pasluoksnio įtaką elektrinėms dangų savybėms
- Išmatuoti dangų histerezes esant skirtingų dydžių elektriniams laukams bei esant skirtingiems jų dažniams
- Išmatuoti dangų voltamperinę charakteristiką

## 2. LITERATŪROS APŽVALGA

### 2.1. FEROELEKTRIKAI

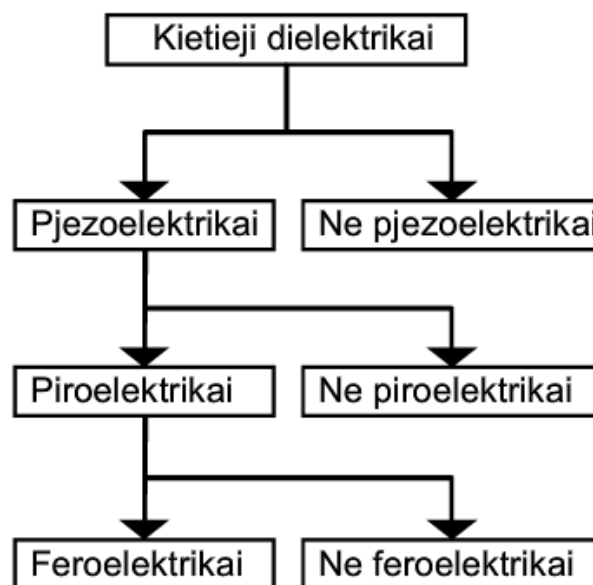
Feroelektrikai yra poliniai dielektrikai, t.y. feroelektrikai sudaryti iš dipolinių momentą turinčių sričių (domenų):

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

kur  $p$  – dipolinis momentas,  $q$  – krūvis,  $l$  – atstumas tarp skirtingų krūvių. Suminis dipolinių momentų kiekis tūrio vienetu yra vadinamas poliarizuotumu:

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

Feroelektrikų poliarizuotumas gali būti bent dvejose pusiausvirose būsenose. Šios poliarizacijos kryptį galima keisti išoriniu elektriniu lauku. Pagal kristalų simetrijos teoriją visi feroelektrikai yra ir piroelektrikai, o visi piroelektrikai – kartu ir pjezoelektrikai (2.1 paveikslėlis) [1].



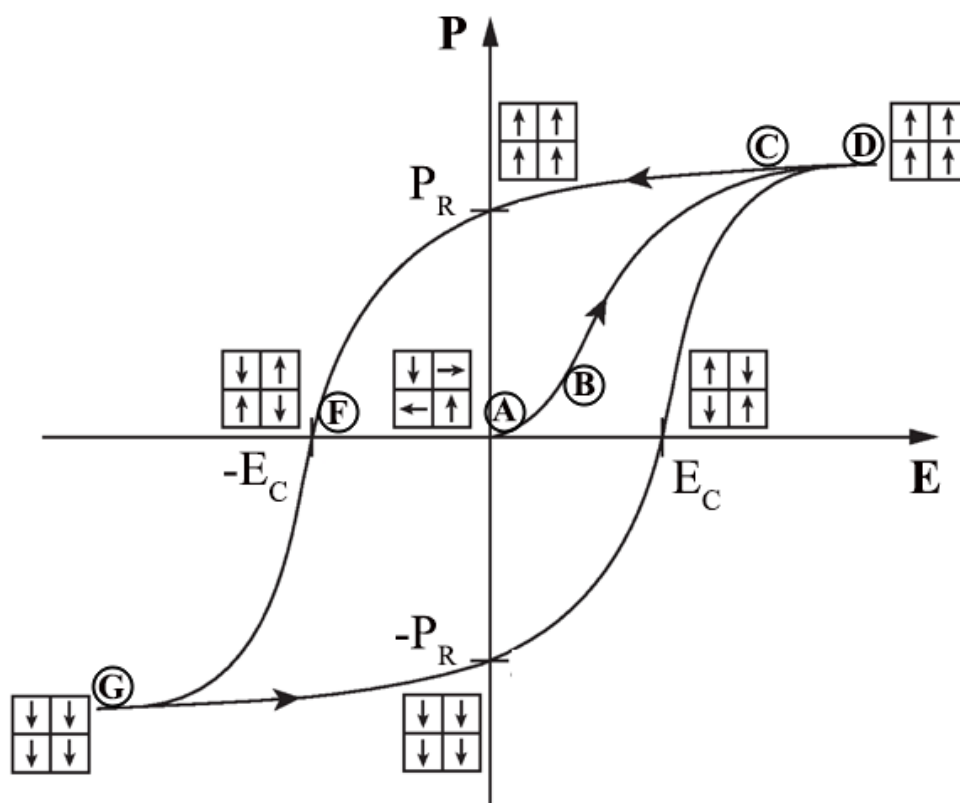
2.1 pav. Kietųjų dielektrikų klasifikacija [2]

Be likutinio poliarizuotumo, feroelektrikams taip pat būdinga labai didelė dielektrinė skvarba (iki kelių dešimčių tūkstančių), kuri priklauso nuo feroelektriko temperatūros bei išorinio elektrinio lauko. Dauguma feroelektrikų patiria fazinius virsmus tam tikroje temperatūroje – aukštos temperatūros paraelektrikas virsta žemos temperatūros feroelektriku. Šis fazinis virsmas stipriai keičia medžiagos dielektrines, elastines, termines savybes bei kristalinės gardelės matmenis [3].

Populiariausiai taikomi feroelektrikai yra:  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $PbHfO_3$ ,  $AgNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $AgTaO_3$ ,  $Pb(Zn_{1/3}N_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . [4]

### 2.1.1. Feroelektriko histerezės kilpa

Pagrindinis feroelektrikų bruožas – jų poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko yra netiesiška ir nevienareikšmė, t.y. feroelektrikai pasižymi histereze. Dėl šios priežasties stebint feroelektriko poliarizaciją esant kintančiam išoriniam elektriniam laukui galima spręsti apie tam tikras feroelektriko savybes. Tipinė feroelektriko histerezės kilpa pateikta 2.2 paveikslėlyje. Elektrinio lauko reikšmė, kuriai esant feroelektriko poliarizuotumas lygus nuliui vadinama koerciniu lauku ir paveikslėlyje yra pažymėta  $E_C$ . Poliarizacija, nesant išoriniam elektriniam laukui vadinama likutiniu poliarizuotumu ir žymima  $P_R$ . Maksimalus likutinis poliarizuotumas polikristalinėje medžiagoje priklauso nuo įvairių faktorių – bandinio paviršiaus, defektų, kristalitų dydžių.



2.2 pav. Feroelektriko histerezės kilpa ir jo domenų poliarizacijos

Natūralioje būsenoje feroelektrinė medžiaga sudaryta iš daug skirtingos poliarizacijos krypties sričių, vadinamų domenais. Feroelektriką patalpinus į išorinį elektrinį lauką šiam laukui palankios poliarizacijos domenai didėja, tarpdomeninės sienelės mažėja, o idealiame kristale išnyksta išvis – visas feroelektrikas tampa poliarizuotas viena kryptimi. Ši feroelektriko savybė pavaizduota 2.2 paveikslėlyje. Kol elektrinio lauko amplitudė maža, feroelektriko poliarizuotumas tiesiškai priklauso nuo lauko (AB segmentas). Šiame regione laukas nepakankamai stiprus, kad domenų poliarizacija pasikeistų pagal lauko kryptį. Laukui padidėjus, domenai, kurių poliarizacija nesutampa su elektrinio lauko kryptimi, pradeda keistis į elektriniam laukui palankius – matuojamas krūvis sparčiai didėja (BC segmentas). Šiame regione poliarizacija nuo lauko priklauso netiesiškai. Kai

visi domenai orientuoti elektrinio lauko kryptimi (segmentas C), feroelektrikas vėl elgiasi kaip tiesinis dielektrikas (CD segmentas). Elektriniam laukui pradėjus mažėti kai kurie iš domenų pradeda grįžti į anksčiau buvusią poliarizaciją, tačiau kai kurie iš domenų lieka orientuoti ir, nors išorinio elektrinio lauko nebelieka, feroelektrikas vistiek lieka poliarizuotu (likutinis poliarizuotumas). Norint, kad feroelektrikas taptų nepoliarizuotu, jis turi būti patalpinamas į priešingos krypties elektrinį lauką, kurio stipris lygus koercinio lauko stipriui (F taškas). Tolimesnis elektrinio lauko didinimas domenų orientuoja pagal elektrinio lauko kryptį (G taškas).

### **2.1.2. Elektrinės charakteristikos ir jų kitimas laikui bėgant**

Laikui bėgant bei intensyviai naudojant elektrinės feroelektrikų savybės kinta (prastėja). Dėl šios priežasties, norint feroelektrikus panaudoti, šiuos pokyčius reikia iširti. Priešingu atveju stipriai pakitęs feroelektrikas gali nebe atlikti savo funkcijos, tuo sustabdydamas prietaiso darbą arba, pavyzdžiui, įvykus pramušimui, sugadindamas jo elektrinį grandyną ar kitus komponentus.

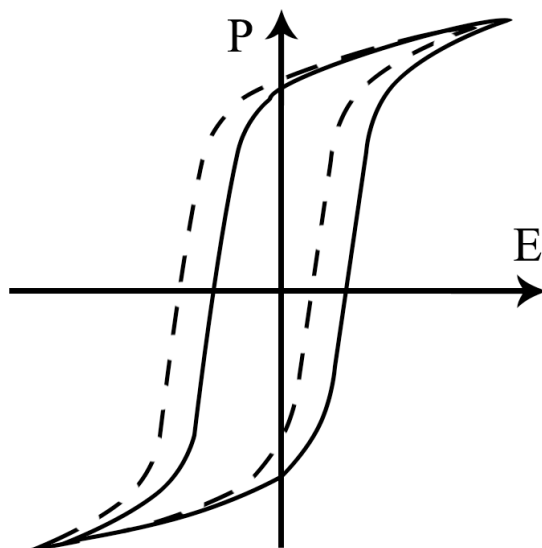
Šiame skyriuje bus aptartos pagrindinės elektrinės feroelektrikų charakteristikos – nuotėkio srovė, įspaudas (*angl.* imprint), nuovargis, senėjimas, elektrinis pramušimas bei histerezės formos priklausomybė nuo dažnio.

#### **Nuotėkio srovė**

Feroelektrikui esant dideliame elektriniame lauke arba esant aukštai temperatūrai (arti Kiu-ri taško) [5] atsiranda nuotėkio srovės, kurių dydis įprastai yra mikroamperų eilės. Dėl nuotėkio srovės krūvis feroelektriniame kondensatoriuje, kuris yra išoriniame elektriniame lauke, po truputį nuteka. Šis efektas yra ypatingai svarbus feroelektrinėse atmintyse, kadangi šios srovės šildo atminties feroelektriką ir galų gale gali sukelti jo elektrošiluminį pramušimą – dielektrikas nespėja šilumos atiduoti, jo laidumas didėja, kol įvyksta arba negrįžtamieji terminiai struktūriniai pokyčiai, arba lankiniai pramušimai [2]. Matuojant nuotėkio srovę galima spręsti apie vyraujančią laidumo mechanizmą medžiagoje. Kadangi plonose feroelektrinėse dangose laidumui įtaką daro tiek elektronai, tiek skylės, tiek jonai, laidumas apibūdinamas keliais mechanizmais (tunelinis laidumas, termijoninė emisija, Frenkelio-Pulo emisija, ominis laidumas, joninis laidumas ir erdvinio krūvio apribotas laidumas) – dėl šios priežasties dažniausiai nagrinėjama suminė nuotėkio srovė [6].

#### **Įspaudas**

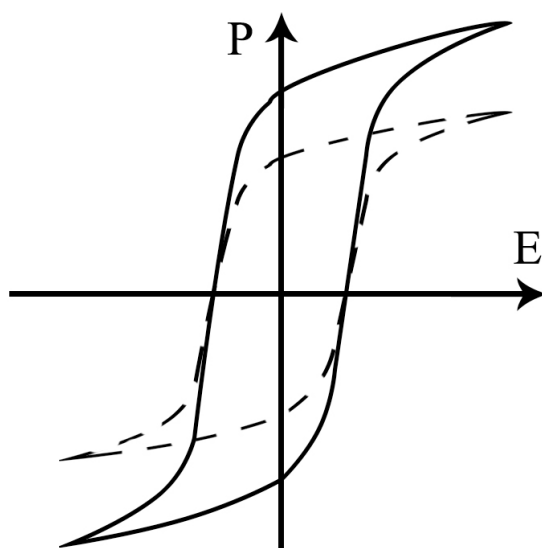
Įspaudas apibūdina feroelektriko gebėjimą lengviau poliarizuotis į vieną pusę. Šis efektas dažniausiai pasireiškia kai feroelektrikas darbo ciklą metu yra poliarizuojamas tik į vieną pusę (pavyzdžiui, feroelektrinei atminčiai daug kartų suteikiama viena reikšmė). Šis reiškinys dangose dažniausiai aiškinamas dipolių defektų buvimu, kuriuos sudaro akceptoriniai jonai ir deguonies vakansijos. Šių defektų poliškumas sutampa su spontaniškos poliarizacijos kryptimi. Feroelektriką patalpinus į elektrinį lauką šie defektai nesiorientuoja ir dėl to histerezės kilpa pasislenka [7].



2.3 pav. Tipinė įspaudo įtaka feroelektriko histerezės kilpai

### Nuovargis

Nuovargis apibūdina feroelektriko histerezės „plojimąsi“ (2.4 pav.) jam esant kintančios krypties elektriniame lauke – keičiant feroelektriko poliarizacijos kryptį stebimas likutinio poliarizuotumo sumažėjimas kiekvieno ciklo metu. Sukaupytų krūvių skirtumas įprastai mažėja eksponentiškai. Ši charakteristika ypatingai svarbi feroelektrinėms atmintims – poliarizacija gali sumažėti taip, kad stiprintuvas pradėtų nereaguoti į poliarizacijos pokyčius. Nuovargio greitis taip pat priklauso nuo išorinio elektrinio lauko stiprumo – įprastai feroelektrikas būna tuo ištvėringesnis, kuo naudojama įtampa mažesnė [8].



2.4 pav. Tipinė nuovargio įtaka feroelektriko histerezės kilpai

Nuovargis dažniausiai aiškinamas kaip atsiradusių defektų pasekmė – susikaupę krūvių turin-

ty defektai, pavyzdžiui, tarpkristalitinėse ribose, stabdo domenų judėjimą. Dėl šios priežasties nuovargis taip pat priklauso ir nuo gama spindulių apšvitos dozės. Kai kurie autoriai pateikia kitas nuovargio priežastis, kaip dėl feroelektriko-elektrodo sandūros atsirandantys efektai [9] ar deguonies vakansijų migracija [10].

## Senėjimas

Senėjimu apibūdinamas feroelektriko negebėjimas išlaikyti jam suteiktą poliarizuotumą ilgą laiką. Skirtingai nuo nuovargio, senėjimo metu poliarizuotumas mažėja bėgant laikui, o ne perjungimo ciklams. Šis efektas paaiškinamas susidariusiu nuskurdintu sluoksniu riboje feroelektrikas-elektrodas. Šis sluoksnis skatina domenų grįžimą atgal ir laikui bėgant poliarizuotumas mažėja [11].

## Elektrinis pramušimas

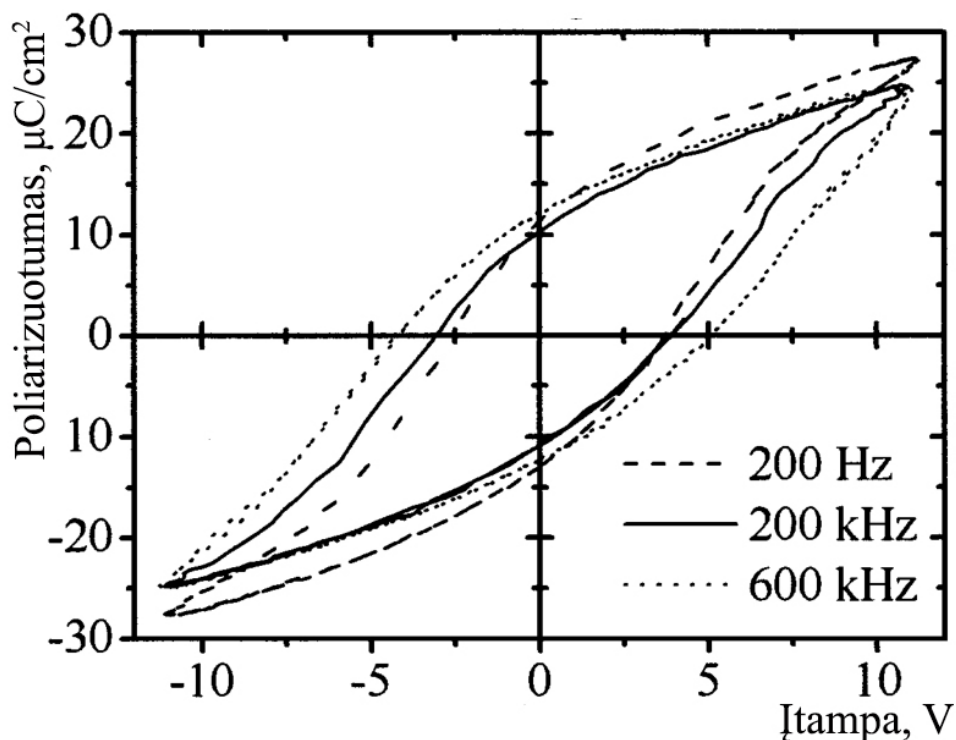
Pramušimo reiškinys apibūdinamas kaip laidaus kelio tarp elektrodų susidarymas, dėl kurio kondensatoriuje atsiranda trumpas jungimas. Dėl pramušimo dielektrikas yra staiga negrįžtamai sugadinamas – jis tampa laidus. Pramušimas įvyksta silpniausioje dielektriko vietoje, pavyzdžiui, esant nelygiai dangai, toje vietoje, kur danga ploniausia (toje vietoje elektrinis laukas tampa stipriausias), užterštose vietoje arba vietoje, kurioje didesnė defektų atsiradimo tikimybė [12]. Pramušimas gali įvykti ir esant kokybiškai dangai. Po tam tikro darbo laiko feroelektrikas gali būti pramuštas esant daug mažesnei įtampai, nei įprasta darbo įtampa. Tai dažniausiai aiškinama sunkimosi modeliu. Pagal šį modelį feroelektriko tūryje atsitiktinai susidaro defektai – deguonies vakansijos. Šių vakansijų susidarymas gali būti aiškinamas elektronine titano jonizacija (iš 4+ į 3+) [8]. Kai kurie iš defektų pasiekia elektrodą ar kitus defektus ir tampa elektriškai surišti. Taip defektų takelis ilgėja ir jam sujungus abu elektrodus įvyksta pramušimas [12].

## Histerezės formos priklausomybė nuo dažnio

Feroelektriko histerezės forma priklauso nuo elektrinio lauko kitimo dažnio. Didėjant signalo dažniui atitinkamai didėja ir koercinio lauko vertė. Pagal [13], koercinis laukas priklauso nuo dažnio pagal laipsninę funkciją:

$$E_c \propto f^\beta \quad (2.3)$$

kur  $f$  – išorinio elektrinio lauko dažnis, o  $\beta$  – konstanta, priklausanti nuo medžiagos, jos sintezės sąlygų, padėklo ir kitų charakteristikų, todėl dažniausiai ši konstanta randama eksperimentiškai. Feroelektriko koercinio lauko priklausomybės nuo elektrinio lauko dažnio reiškinys įprastai aiškinamas tuo, kad feroelektrike domenai sukdamiesi patiria pasipriešinimą-klampumą, kurio didumas priklauso nuo dažnio (pasipriešinimas didėja didėjant dažniui). [13]



2.5 pav.  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  histerezės kilpos esant skirtingiems signalo dažniams [14]

## 2.2. FEROELEKTRINIŲ DANGŲ SINTEZĖS METODAI

### 2.2.1. Fizikinis nusodinimas iš garų fazės

Naudojant šiuos metodus skystam arba kietam šaltiniui perduodama šiluma. Esant pakankamai didelei šaltinio temperatūrai, jis pradeda garuoti. Išgaravę atomai nukeliauja iki taikinio ir ant jo kondensuojasi. Šaltinis gali būti kaitinamas įvairiais būdais – siūleliu (vakuuminis garinimas), elektronų, molekulių spinduliu, lazeriu (PLD - angl. pulsed laser deposition) ir t.t. Plonos feroelektrinės dangos dažniausiai nusodinamos naudojant reaktyviuosius metodus – garinant šaltinius ir tuo pačiu metu įleidžiant deguonies dujas. Pavyzdžiui, tipiška feroelektrinei dangai  $ABO_3$  gauti, garinamos medžiagos  $A$  ir  $B$  reaguoja su deguonimi:



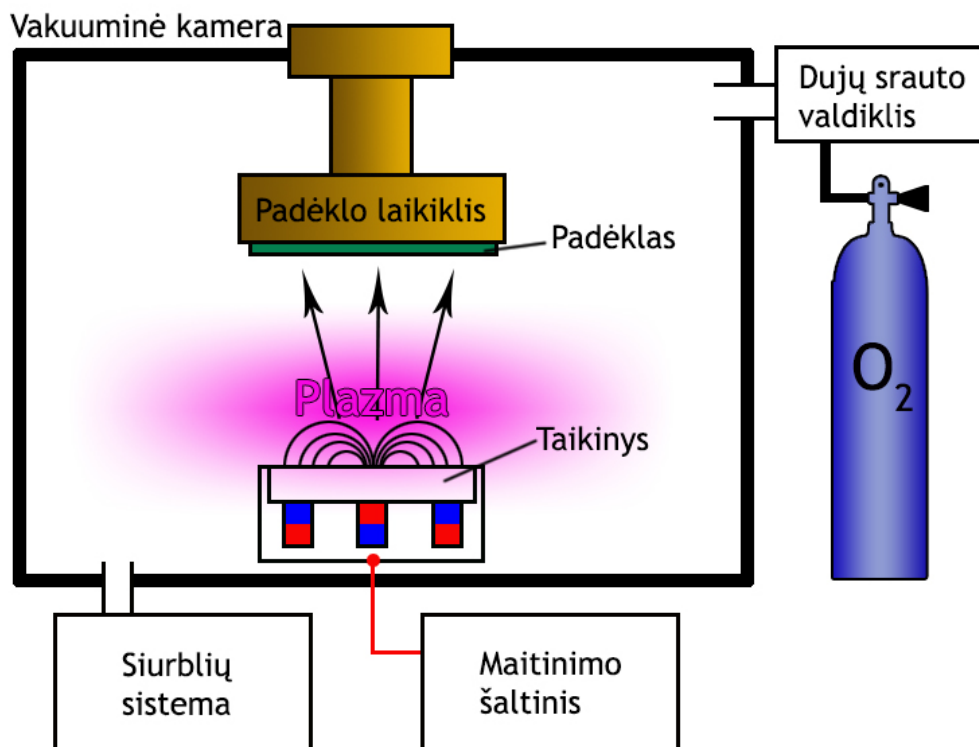
Dangos augimo greitis naudojant šiuos metodus priklauso nuo atominės/molekulinės šaltinio medžiagos masės, jo lydymosi/virimo temperatūros, slėgio vakuuminėje kameroje, sočiųjų garų slėgio, atstumo tarp šaltinio ir padėklo.

Naudojant vakuuminį garinimą lengvai keičiamas dangų storis, augimo greitis, naudojama įranga nesudėtinga. Nepaisant to, šis metodas turi nemažai trūkumų: kurių sočiųjų garų slėgis mažas, užnešamos gana sunkiai, dėl garavimo ant kameros sienelių nemažai medžiagų iššvaistoma, kai kurios šaltinių medžiagos reaguoja su kaitintuvais, tuo užteršdamos dangas. Naudojant nusodinimą impulsiniu lazeriu gaunamos tokios pačios stochiometrijos dangos, kaip ir šaltinio. Kadangi

dangos augimas naudojant šį metodą nepriklauso nuo medžiagos, galima lengvai keisti dangos sandarą paprasčiausiai keičiant šaltinio sandarą – dėl to lengva gauti aukštos kokybės heterostrukūras bei supergardenes. Šio metodo trūkumai – sudėtinga užnešti didelio ploto dangas, galima gauti nelygų paviršių dėl proceso metu vykstančios lašelių abliacijos. Šiuo metodu sėkmingai gaunamos PZT ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ )[15], BFO ( $BiFeO_3$ )[16] plonos feroelektrinės dangos.

### 2.2.2. Dangų sintezė magnetroninio dulkinimo metodu

Dulkinimo metodas paremtas atomų išmušimu iš šaltinio paviršiaus aukštos energijos dalelėmis. Šis metodas, kaip ir nusodinimas impulsiniu lazeriu, leidžia perduoti šaltinio stechiometriją dangai. Dažniausiai naudojamas magnetroninis dulkinimas – jame naudojamu magnetiniu lauku įelektrintos dalelės yra sulaikomos arti šaltinio paviršiaus, taip padidinant jonizacijos efektyvumą, kadangi esant dideliame vakuumui įprastomis sąlygomis jonizuotų dalelių skaičius mažas dėl mažo slėgio. Šio dangų sintezės metodo principinė schema pateikta 2.6 paveikslėlyje.



2.6 pav. Reaktyviojo magnetroninio nusodinimo įrangos principinė schema

Norint gauti sudėtingas feroelektrines dangas, jų sudėtinės medžiagos dulkinamos skirtingais greičiais, todėl nuo dangos augimo greičio stipriai priklauso dangos stechiometrija. Krintančių jonų energija taip pat yra svarbi, kadangi tokiems junginiams, sudarytiems iš sunkių elementų, kaip PZT dulkinti energijos gali ir neužtekti. Sudarant feroelektrines dangas reikia įvertinti ir dar daugiau įvairių faktorių, kaip dulkinimo slėgis, padėklo temperatūra, virštampio dydis, padėklo vieta, kadangi visi jie daro įtaką dangos augimo režimui bei susidarančių defektų kiekiui. Daugumai fe-



roelektrikų gauti reikalinga naudoti reaktyvųjų dulkinimą, t.y. naudoti deguonies dujas. Dėl šios priežasties įranga pasidaro dar sudėtingesnė, kadangi reikia valdyti įeinančio deguonies srautą, kuris gali stipriai keistis dėl dujų įleidimo skylutės užšalimo dujoms plečiantis, bei palaikyti stabilų slėgį vakuuminėje kameroje.

Šiuo metodu gaunamos įvairios feroelektrinės dangos, kaip BFO, PZT, PLZT  $((Pb, La)(Zr, Ti)O_3)$  BST  $((Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z})$  [17], SBT  $(SrBi_2Ta_2O_9)$  [18].

### 2.2.3. Cheminiai dangų auginimo metodai

Dažniausiai feroelektrinėms dangoms gauti naudojami cheminiai metodai – Sol-Gel ir cheminis nusodinimas iš garų fazės. Dangos auginimas Sol-Gel metodu susideda iš pirmtako gamybos, medžiagų sumaišymo su juo, padėklo panardinimo, pirminio terminio apdorojimo (tirpiklių išgarinimui, amorfinės būsenos sudarymui) bei galutinio terminio apdorojimo (dangos sukietinimui, kristalizacijai). Šis metodas pasižymi daug trūkumų: prastas dangos tankis, kaitinant atsiranda daug defektų, dislokacijų, prasta paviršiaus morfologija. Nepaisant šių trūkumų, dėl savo paprastumo bei lengvo proceso valdymo tai yra vienas iš dažniausiai naudojamų metodų feroelektrinėms dangoms auginti. Šiuo metodu gaunama įvairių feroelektrinių dangų, kaip SBT, BFO ar PZT [19, 20].

Cheminis nusodinimas iš garų fazės remiasi pirmtakų transportavimu iki padėklo ir reagavimu su juo. Dalis sureagavusios medžiagos kaupiasi ant padėklo, o likusi – pašalinama. Yra daug cheminio nusodinimo iš garų fazės rūšių, tačiau feroelektrinėms dangoms gauti dažniausiai naudojamas MOCVD (*angl. Metal-Oxide Chemical Vapor Deposition*) metodas. Šio proceso metu metalo ir organinių medžiagų mišinys patenka į kamerą, pasiekia padėklą, patiria fizikinę adsorbiciją, vėliau – cheminę adsorbiciją ir sudaro junginius su padėklu arba užuomazgomis.

Šis metodas gana dažnai naudojamas feroelektrinėms dangoms gauti dėl gaunamos geros paviršiaus kokybės – dangų stochiometrija nesunkiai valdoma, dangos vienalytės, greitai auga. Gana lengva gauti daugiasluoksnes, gradientines, tekstūruotas dangas net neatkaitinus [21]. Šiuo metodu gaunama daug įvairių feroelektrinių dangų, įskaitant tradicinius PZT, PTO, SBT, BLT. Pagrindinis šio metodo trūkumas – didesnės molekulinės masės medžiagų pirmtakų yra gana mažai bei jų sočiųjų garų slėgis kambario temperatūroje yra mažas. Dėl šios priežasties įranga turi būti šildoma, o dėl šildymo atsiranda senėjimo efektai, keičiantys dangos augimo sąlygas. Tai mažina dangų atsikartojamumą.

Feroelektrinių plonų dangų nusodinimo metodų palyginimas [5, 6, 12, 22]

	Sol-gel	MOCVD	Dulkinimas	PLD
Stechiometrija	gera	gera	vidutinė	l. gera
Priemaišų įterpimas	lengvas	lengvas	sunkus	sunkus
Adhezija	gera	gera	puiki	gera
Augimo greitis	mažas	didelis	didelis	didelis
Epitaksija	stipri	silpna	stipri	l. stipri
Vientisumas	l. geras	l. geras	geras	geras
Paviršiaus morfologija	vidutinė	l. gera	gera	gera
Atsikartojamumas	l. geras	l. geras	vidutinis	geras
Tinkamumas dideliems plotams	vidutinis	l. geras	geras	netinkama
Heterostruktūros, supergardelės	vidutiniškai	gerai	gerai	l. gerai

Dažniausiai naudojami keturi feroelektrinių dangų auginimo tipai – Sol-Gel, cheminis nusodinimas iš garų fazės (MOCVD), dulkinimas ir nusodinimas impulsiniu lazeriu (PLD). Šiems metodams palyginti galima naudoti aukščiau pateiktą lentelę, apibūdinančią esminius šių metodų skirtumus. Kiekvienas iš metodų turi savų privalumų ir trūkumų, todėl atsakymo, kuris iš metodų labiausiai tinka feroelektrinėms dangoms auginti, nėra. Galima teigti, kad kokybiškiausi sluoksniai gaunami naudojant cheminį nusodinimą iš garų fazės bei magnetroninį dulkinimą, tačiau šie metodai prastai tinka auginant dangas iš sunkių elementų. Prasčiausia dangos kokybė pasižymi Sol-Gel metodu užaugintos dangos, tačiau labai didelis šio metodo pranašumas – paprastumas leidžia kurti feroelektrines dangas be didelių investicijų.

### 2.3. FEROELEKTRINIŲ PLONŲ SLUOKSNIŲ TAIKYMAS

Feroelektrikai gali būti naudojami dėl įvairių savo savybių, kaip:

- Didelė dielektrinė skvarba
- Spontaniška poliarizacija, galimybė keisti poliarizaciją patalpinus į elektrinį lauką
- Piroelektrinis efektas
- Pjezoelektrinis efektas

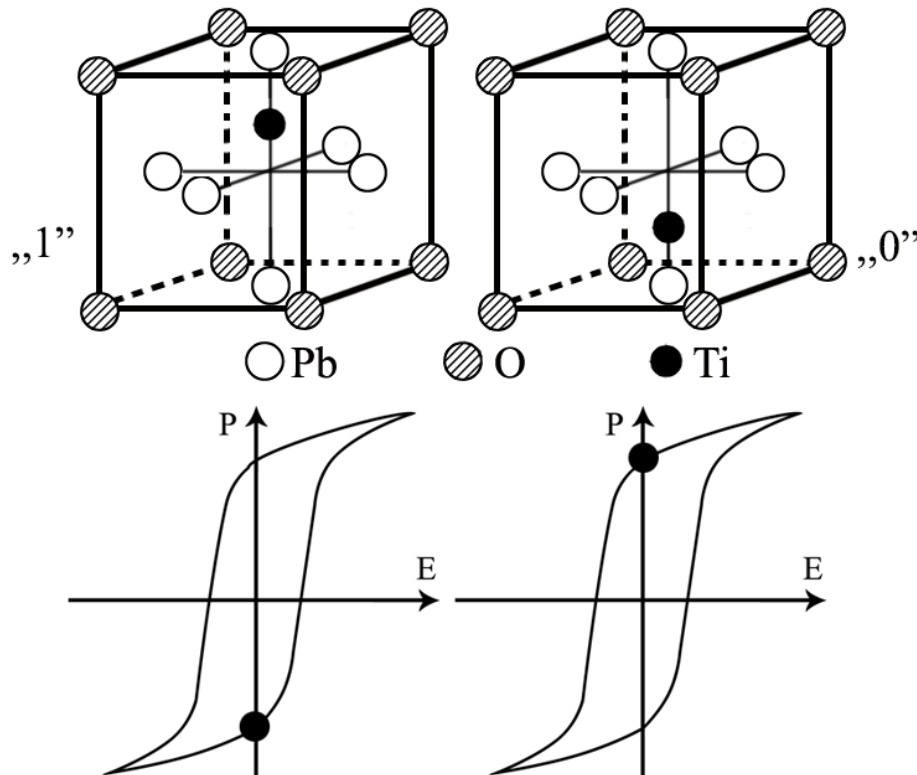
- Optinė anizotropija, elektrooptinis efektas

Piroelektrinis, pjezoelektrinis ir elektrooptinis efektai ypatingai stiprūs perovskito struktūrą turinčiuose feroelektrikuose [8]. Kadangi feroelektrikai yra keraminės medžiagos, atsiveria šios medžiagų inžinerijos galimybės:

- Didelis cheminių junginių pasirinkimas
- Kietųjų tirpalų, skirtingos fazės mišinių formavimas
- Porėtumo, grūdelių dydžių ir kitų mikrostruktūrinių parametru kontrolė
- Didelis formavimo technologijų pasirinkimas
- Tinkamumas masinei gamybai

### 2.3.1. Feroelektrinės atmintys

Dėl savo savybės išlaikyti poliarizaciją tam tikrose stacionariose vertėse, feroelektrikai gali būti panaudoti atminčiai kurti. Tokiose atmintyse poliarizacijos kryptis atitinka vieną iš dvejų būsenų – pavyzdžiui, Ti/Zr atomams PZT medžiagoje pasislinkus kitų atomų atžvilgiu į vieną pusę, būseną interpretuojama kaip „1“, į kitą pusę – kaip „0“ (2.7 paveikslėlis).



2.7 pav. Poliarizacijos būsenos švino titanato feroelektrinėje atmintyje

Šiuo metu FeRAM atmintys negali visiškai pakeisti plačiai naudojamų FLASH atminčių dėl šių priežasčių:

- Maža talpa (128 MB, kai tuo tarpu FLASH talpa siekia 64 GB), dėl didelio atminties elemento užimamo ploto
- Sunkiai mažinami matmenys – poliarizacija sunkiau valdoma sumažėjus paviršiaus plotui
- Didesnė gamybos kaina

Nepaisant to, FeRAM gali lengvai pakeisti EEPROM atmintis:

- Apie tūkstantį kartų didesnė rašymo sparta
- Mažesnė darbo įtampa (1,5 V, kai tuo tarpu EEPROM – 10-14 V)
- Didesnė ištvermė ( $10^{13}$  –  $10^{14}$  ciklų, EEPROM – apie 500 000)
- Mažiau jautrios apšvitai
- Didesnis saugumo lygis [12].

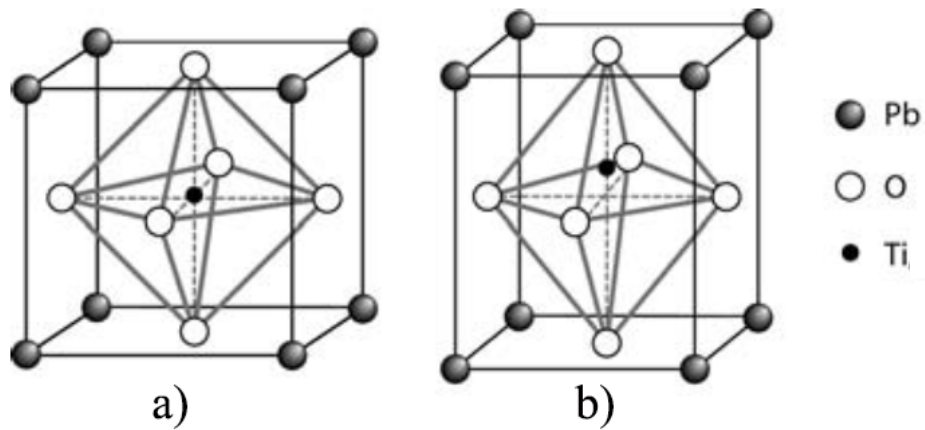
Plonos feroelektrinės dangos, mažinant jų dydį, puikiai išlaiko savo savybes – išlieka feroelektrikais iki 20 nm [23]. Dėl šios priežasties įmanoma kurti didelio tankio feroelektrinius masyvus, valdomus, pavyzdžiui, atominių jėgų mikroskopo zondų [24].

### 2.3.2. Kiti panaudojimai

Dėl savo didelės dielektrinės skvarbos feroelektrikai puikiai tinka kondensatorių gamybai. Šiam tikslui dažniausiai naudojami bario titanatas ( $BaTiO_3$ ) ir švino cirkonio titanatas (PZT). Šioms medžiagoms suteikus priemaišų pašalinama dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros - taip gaunamas dielektrikas, kurio skvarba siekia nuo 2000 iki 3000 ir kuris gali būti naudojamas pakankamai plačiame temperatūrų intervale:  $-55^{\circ}C \leq T \leq 125^{\circ}C$ . Dėl didelio varžos kitimo keičiantis temperatūrai bei savo piroelektrinių savybių, feroelektrikai gali būti naudojami temperatūros matavimui bei kalorimetrijoje. Linijinis ir kvadratinis elektrooptiniai efektai feroelektrikuose naudojami šviesos deflektoriams, modulatoriams, vaizdo ekranams gaminti.

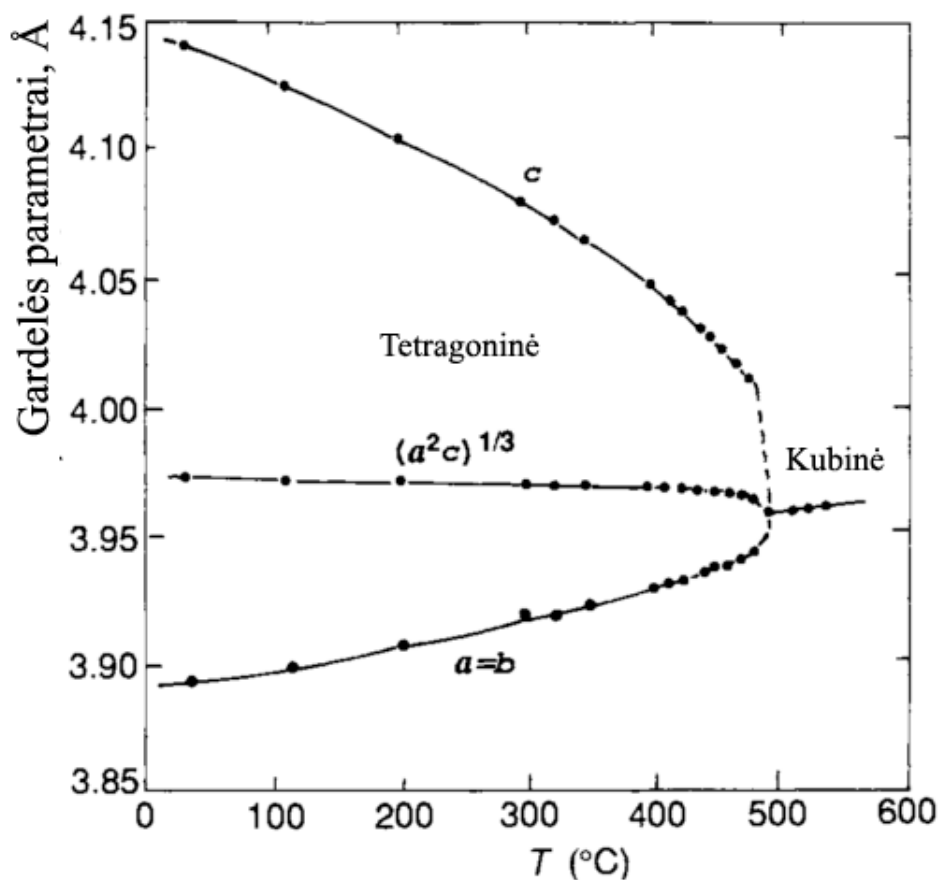
## 2.4. ŠVINO TITANATAS

Švino titanatas ( $PbTiO_3$ ) – perovskitinę struktūrą turintis feroelektrikas. Perovskitinę struktūrą turintys kristalai turi bendrą trumpinimą  $ABO_3$ , kur  $A$  – vienvaleintis arba divalentis metalas, o  $B$  – keturvalentis arba penkivalentis. Perovskitai turi kubinę gardelę, kurios kampuose  $A$  atomai, centre –  $B$  atomai, o plokštumų centruose – deguonies atomai.



2.8 pav. Švino titanato nepolinė paraelektrinė kubinė fazė (a) ir polinė feroelektrinė tetragoninė (b) fazės [1]

Švino titanatas turi aukštą Kiuri temperatūrą – 490 °C, kurioje vyksta fazinis virsmas iš aukštos temperatūros kubinės paraelektrinės fazės į žemos temperatūros tetragoninę feroelektrinę fazę. 2.8 pav. atvaizduotos šios fazės bei 2.9 paveikslėlyje – gardelės parametrų priklausomybė nuo temperatūros.



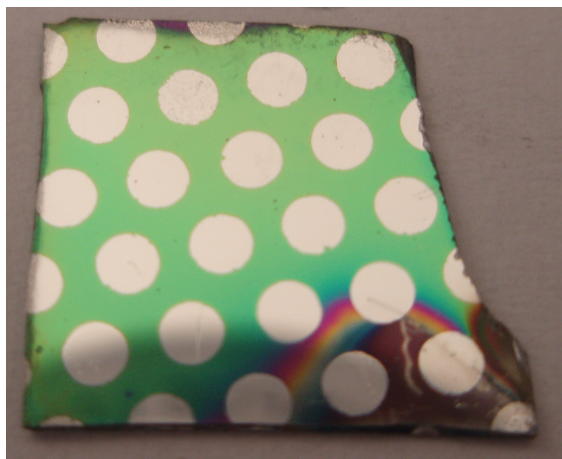
2.9 pav. Švino titanato gardelės konstantų priklausomybė nuo temperatūros [22]

Apibendrinant literatūros apžvalgą galima teigti, kad darbo tema yra aktuali – feroelektrinių atminčių charakteristikos yra geresnės nei šiuo metu rinkoje esančių EEPROM atminčių. Feroelektrinių sluoksnių elektrinės charakteristikos laikui bėgant kinta, o nuo to tiesiogiai priklauso feroelektrinių atminčių tarnavimo laikas. Dėl šios priežasties feroelektrinių elektrinių savybių tyrimas yra esminis etapas jų pritaikyme. Remiantis sintezės metodų palyginimu, dangų nusodinimui pasirinktas reaktyvusis magnetroninis nusodinimas sluoksnis-po-sluoksnio metodu. Nors šis metodas yra gana sudėtingas, tačiau leidžia užauginti aukštos kokybės, gerai atsikartojančias dangas, kurias galima auginti dideliame plote.

### 3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

#### 3.1. TIRIAMŲJŲ STRUKTŪRŲ FORMAVIMAS

Švino titanato ( $PbTiO_3$ ) dangos buvo formuojamos naudojant reaktyvųjį magnetroninį dulkinimą deguonies aplinkoje ( $p = 1$  Pa). Kaip padėklas buvo naudojamos daugiasluoksnės  $Pt/Ti/SiO_2/Si$  struktūros, kur  $Pt$ ,  $Ti$  ir  $SiO_2$  storiai atitinkamai  $200$  nm,  $50$  nm ir  $1$   $\mu$ m.  $SiO_2$  danga ant  $Si$  (100) padėklo buvo užauginta terminio oksidavimo metodu.  $Pt$  ir  $Ti$  sluoksniai buvo gauti naudojant magnetroninio dulkinimo metodą, vienu metu naudojant  $Pt$  ir  $Ti$  katodus (šių katodų švarumas – 99,99%). Kontaktinės aikštelės buvo užaugintos vakuuminio garinimo metodu,  $5 \cdot 10^{-3}$  slėgyje garinant aliuminį, „UVN-72-1 M“ vakuuminėje sistemoje.



3.1 pav. Tipinės darbe suformuotos struktūros

Švino titanatas buvo suformuotas naudojant sluoksnis-po-sluoksnio metodą, kurio metu padėklas periodiškai judinamas lygiagrečiai magnetronams,  $65$  mm atstumu virš magnetronų paviršių. Švino oksido augimo greitis buvo lygus  $8$  nm/min, titano oksido –  $7$  nm/min, dangos storis –  $400$  nm. Bandinių kraštinių ilgai siekė  $1,5$  –  $2$  centimetrus. Kontaktinės aikštelės buvo termiškai užgarintos, jų skersmuo –  $1,25$  mm. Pavyzdinis bandinio paveikslėlis pateiktas 3.1 pav., jo pjūvis – 3.2 paveikslėlyje.



3.2 pav. Darbe naudotų bandinių schematinė diagrama

### 3.2. KEITIKLIS ANALOGAS-KODAS

Šiame darbe signalų generavimui bei nuskaitymui buvo naudotas „National Instruments“ keitiklis „USB 6361“. Pagrindinės jo charakteristikos pateiktos 3.1 lentelėje. Signalų dažnis yra ribojamas keitiklio charakteristikų – didinant signalo dažnį matavimų tikslumas prastėja, kadangi keitiklis sugeba atlikti 2 milijonus atskaitų per sekundę. Šiame darbe kaip žadinantysis signalas naudojama sinusoidė, sudaryta iš 100 taškų, o tai maksimalų nuskaitymo dažnį apriboja iki 10 *kHz*.

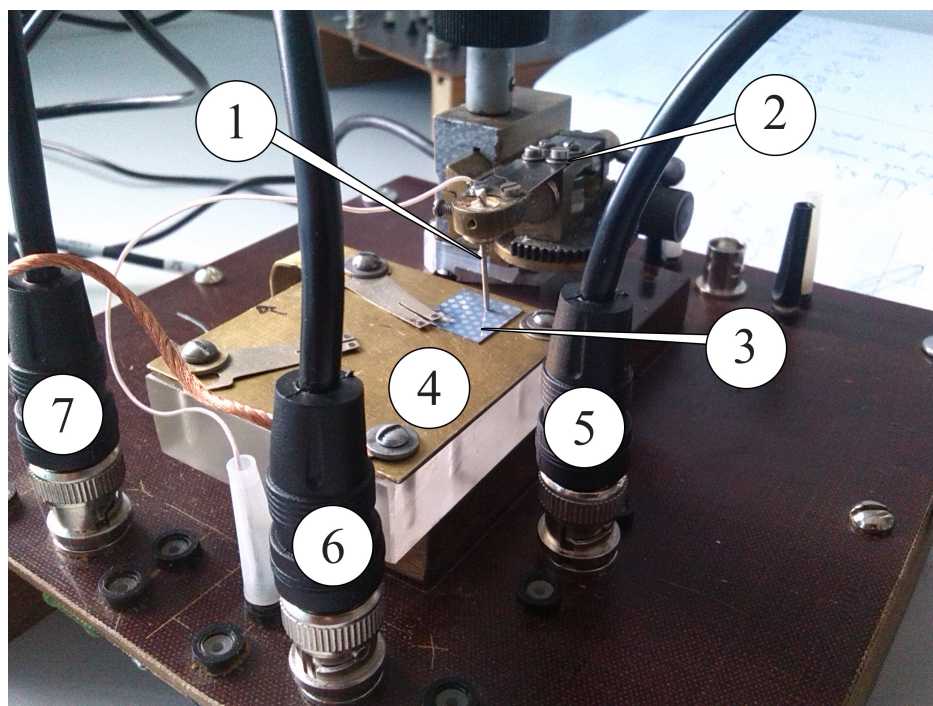


3.3 pav. Keitiklis NI-USB 6361

## Pagrindinės keitiklio NI-USB 6361 charakteristikos

Analoginių kanalų skaičius	16
Raiška	16 bit
Diskretizavimo dažnis - nuskaitymas	2 MS/s
Maksimalus įtampos intervalas	nuo -10 V iki 10 V
Minimalus įtampos intervalas	nuo -0,1 V iki 0,1 V
Galimų įtampos intervalų skaičius	7
Diskretizavimo dažnis - išėjimas	2,86 MS/s
Skaitmeninių kanalų skaičius	24

## 3.3. FEROELEKTRIKŲ HISTEREZIŲ MATAVIMO STENDAS



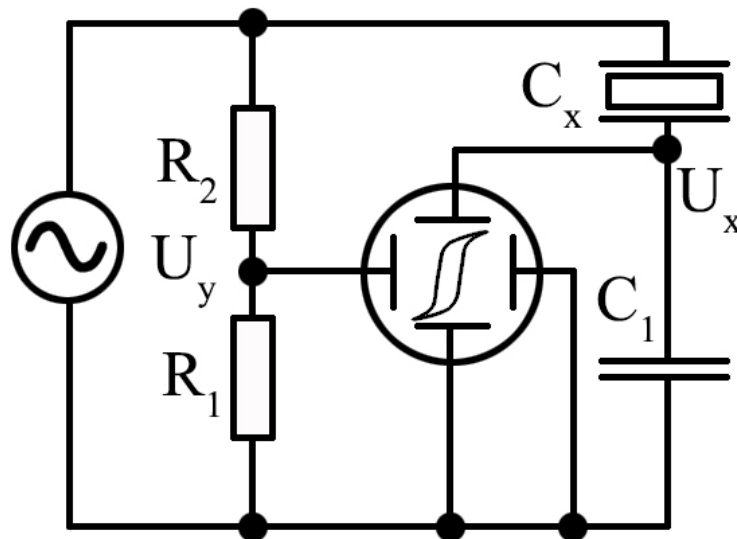
3.4 pav. Feroelektrikų histerezių matavimo stendas. 1 – zondas, 2 – padėties keitimo mechanizmas, 3 – bandinys, 4 – įžeminimo elektrodas, 5,6,7 – signalo įėjimo, išėjimo kabeliai

Šio darbo matavimams atlikti buvo surinktas tiriamasis stendas, pavaizduotas 3.4 paveikslėlyje. Šiame stende zondas 1 nutaikomas į pasirinktą suformuotą aikštelę padėties keitimo mechanizmu 2, gebančiu judėti dviejų ašių kryptimis. Bandinys 3 matavimo metu būna prispaudžiamas laikikliais – taip išvengiama atsitiktinio bandinio pajudėjimo bei triukšmų, atsiradus stendo vibracijoms. Kadangi viena bandinio pusė laidu, bandinys visu plotu liečiasi prie įžeminimo elektrodo 4.



Stendas sujungiamas kabeliu 5 su keitikliu analogas-kodas (žadinantysis signalas), o įtampos matuojamos kabeliais 7 ir 6 – įtampos taip pat matuojamos keitikliu analogas-kodas. Signalų triukšmams mažinti naudojami ekranuoti kabeliai, jų ilgiai parenkami kuo trumpesni. Tokia sistema leidžia greitai keisti matuojamąją aikštelę, tuo labai paspartindama duomenų rinkimą.

Feroelektrikų histerezės matavimams buvo naudojama Sojerio-Tauerio (*angl.* Sawyer-Tower) grandinė, pavaizduota 3.5 paveikslėlyje. Šio matavimo metodo esmė – gauti įtampas, proporcingas elektriniam laukui feroelektrike bei jo poliarizacijai. Talpa, pažymėta  $C_x$  yra feroelektrinis bandinys, kurį norime iširti, o  $C_1$  – atraminis kondensatorius, kurio talpa žinoma ir nepriklauso nuo įtampos. Kanalo  $X$  įtampa yra proporcinga šaltinio įtampai, kadangi grandinėje yra įtampos daliklis ( $R_1$  ir  $R_2$ ). Kadangi keitiklio įėjimo varža labai didelė ( $G\Omega$  eilės), tai nuostolių, atsirandančių esant dalikliui, galime nevertinti ir įtampa, tenkanti bandiniui, bus lygi šaltinio įtampai. Kai  $C_1 \gg C_x$ , įtampos kritimo atraminiam kondensatoriuje galime nevertinti ir įtampa  $U_x$  feroelektrike  $C_x$  yra beveik lygi šaltinio įtampai. Dėl šios priežasties įtampa feroelektrike bus proporcinga elektriniam laukui, t.y. galime įvertinti feroelektrike esantį elektrinį lauką, matuodami jo įtampą.



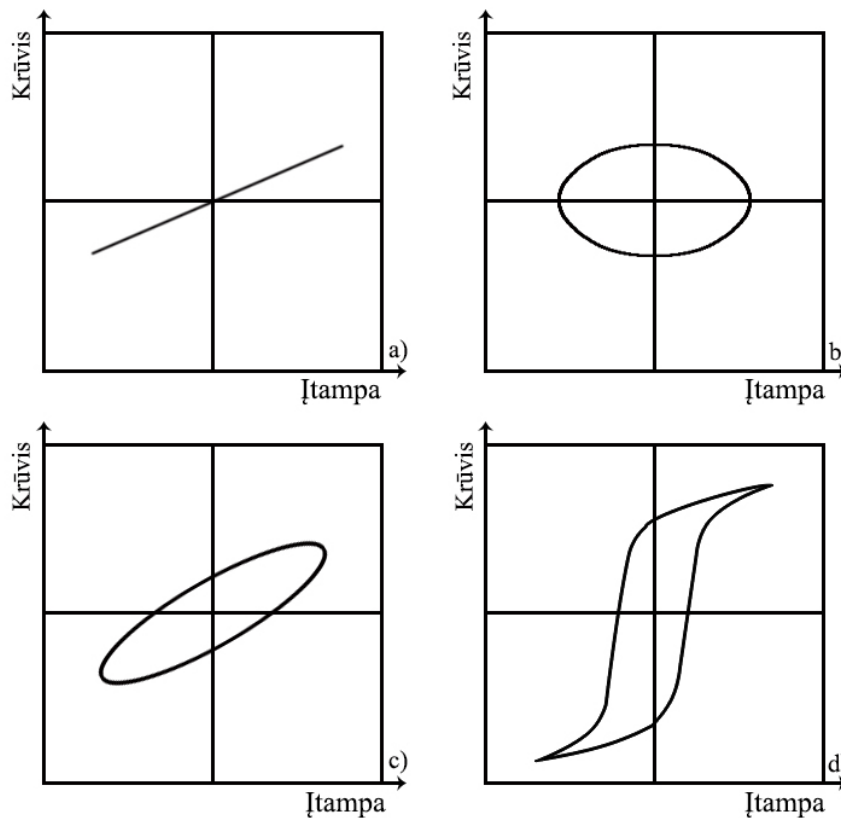
3.5 pav. Sojerio-Tauerio grandinės principinė schema

Atraminis kondensatorius ir matuojamasis feroelektrikas sujungti nuosekliai, todėl jais teka vienodo didumo srovė, taigi jų krūviai taip pat vienodi tam tikru laiko momentu. Dėl šios priežasties matuodami atraminio kondensatoriaus įtampą galime spręsti apie krūvį, esantį feroelektrike. Nuskaitytos įtampos vertės verčiamos į poliarizuotumą ir elektrinį lauką feroelektrike pagal formules [25]:

$$E = \frac{U_x}{d} \quad (3.1)$$

$$P = \frac{C_1 U_y}{S} \quad (3.2)$$

kur  $d$  – sluoksnio storis,  $S$  – kontaktinės aikštelės plotas,  $C_1$  – atraminio kondensatoriaus talpa,  $U_x$  ir  $U_y$  – nuskaitytos įtampos.

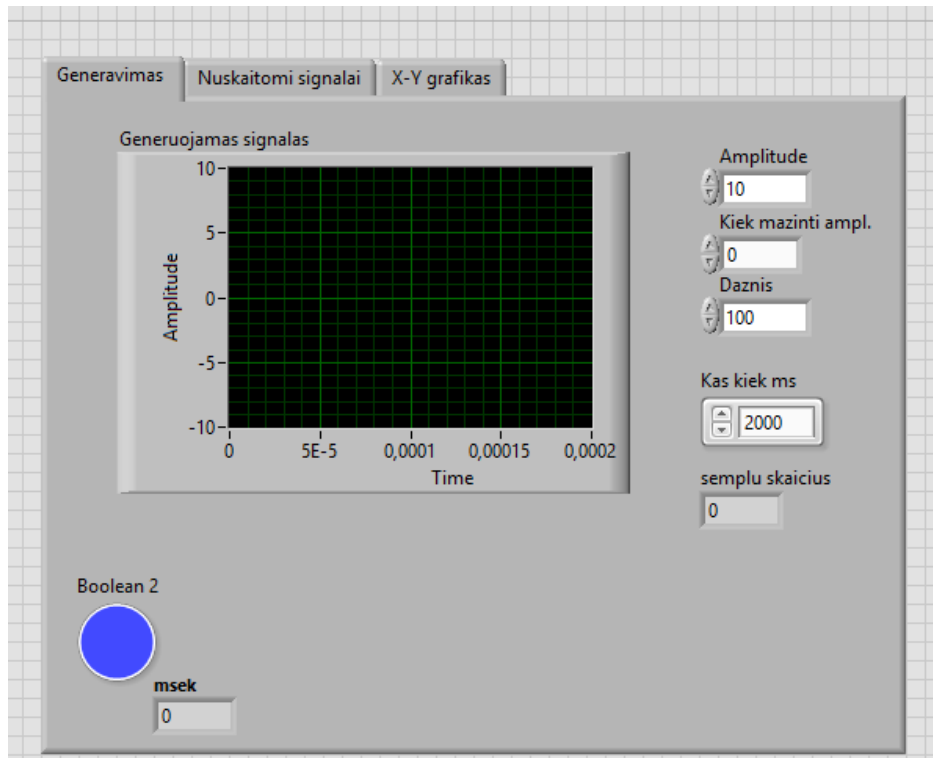


**3.6 pav. Skirtingi elementai Sojerio-Tauerio grandinėje: a – idealus kondensatorius; b – varža; c – realus kondensatorius; d – feroelektrikas**

3.6 paveikslėlyje pateikti įvairių komponentų krūvių priklausomybės, kurios gali būti stebimos Sojerio-Tauerio grandinės pagalba. Idealiai tiesiškam kondensatoriui ši charakteristika tiesinė. Idealiai varžai srovė yra proporcinga įtampai (Omo dėsnis), taigi pratekėjęs krūvis priklauso nuo laiko. Dėl šios priežasties, esant periodiškai įtampai, atsiranda fazės skirtumas tarp krūvio ir elektrinio lauko – stebima elipsė, simetriška  $x$  ir  $y$  ašims. Grandinėje patalpinus realų, turintį nuostolių, kondensatorių taip pat stebima elipsė, simetriška koordinatinių pradžių taškui. Šios elipsės plotas yra proporcingas dielektriko nuostolių tangentiui  $\tan\delta$ . Į grandinę patalpinus feroelektriką, stebima histerezė.

### 3.4. PROGRAMINĖ ĮRANGA KEITIKLIO ANALOGAS-KODAS VALDYMUI

Keitikliui analogas-kodas valdyti buvo naudojama blokinio programavimo įranga „LabVIEW“. Šio programavimo aplinkoje buvo sukurta programa, palengvinanti matavimų atlikimą. Atliekant matavimus įprastai (naudojant atskirus signalų generatorių ir osciloskopą) operatorius privalo rankiniu būdu keisti generuojamo signalo dažnį, amplitudę, koreguoti osciloskopo mastelį bei saugoti duomenis. Programa buvo sukurta taip, kad leistų lengvai keisti signalo formą, amplitudę, dažnį, taškų kiekį periodui bei kitas charakteristikas.



**3.7 pav. Programos, skirtos atlikti elektrinius matavimus, vartotojo sąsaja**

Programos vartotojo sąsaja pateikta 3.7 paveikslėlyje, o blokinės diagramos vaizdas – prieduose. Supaprastintai programos veikimą galima aprašyti taip:

1. Parenkamas žadinančio signalo dažnis, forma, maksimali amplitudė, amplitudės kitimo žingsnis
2. 100 taškų periodo, pasirinktų charakteristikų signalas generuojamas išėjime
3. Įėjimuose maksimaliu dažniu nuskaitymos  $X$ ,  $Y$  kanalų įtampos
4. Rezultatai išsaugomi, grupuojant pagal esamos išėjimo signalo amplitudės dydį
5. Išėjimo signalo amplitudė padidinama pasirinktu žingsniu
6. Amplitudė didinama, rezultatai saugomi tol, kol pasiekiami nustatyta arba keitiklio riba – 10 V

Programoje naudojamas sinusinės formos signalas, kurio maksimali įtampa – 10 V (ši vertė apribota keitiklio), įprastai parenkamas įtampos didinimo intervalas – 0,1 V. Tai leidžia aptikti pakankamai mažus histerezės pokyčius tuo pat metu sutaupant laiko. Programa vienu metu ir generuoja žadinantįjį signalą, ir nuskaityti duomenis iš „ $X$ “ ir „ $Y$ “ kanalų. Duomenys išsaugomi dvejetainiu „\*.tdms“ formatu. Išsaugoti duomenys surūšiuojami taip, kad galima lengvai rasti, kaip atrodo histerezė esant norimai įtampai. Šis rūšiavimas leidžia matyti, kokioje įtampoje įvyko sluoksnio pramušimas bei gauti histerezę prieš pat pramušimą (esant didžiausiam įmanomam elektriniam laukui).

### 3.5. VOLTAMPERINĖS CHARAKTERISTIKOS MATAVIMO ĮRANGA

Feroelektrikų voltamperinės charakteristikos matavimams buvo naudojamas multimetras „Agilent 34410A“ bei įtampos šaltinis „AIM-TTI INSTRUMENTS PL303QMD“. Šių prietaisų pagrindinės charakteristikos pateiktos 3.2 ir 3.3 lentelėse.

3.2 lentelė

#### Pagrindinės multimetro „Agilent 34410A“ charakteristikos

Funkcija	Intervalai	Mažiausia raiška	Tikslumas, %
Įtampa	100 mV, 1 V, 10 V, 100 V, 1000 V	100 nV	0,035
Nuolatinė srovė	100 μA, 1 mA, 10 mA, 100 mA, 1 A, 3 A	100 pA	0,056
Kintama srovė (RMS)	100 μA – 3 A	100 pA	0,14

3.3 lentelė

#### Pagrindinės įtampos šaltinio „AIM-TTI INSTRUMENTS PL303QMD“ charakteristikos

Išėjimų skaičius	2
Didžiausia išėjimo srovė	3 A
Didžiausia išėjimo įtampa	30 V
Įtampos raiška	0,1 mA
Sąsajos	RS-232, USB, LAN, GPIB

### 3.6. ĮRANGA DANGŲ MORFOLOGINIAMS TYRIMAMS

Švino titanato dangų morfologiniams tyrimams atlikti buvo naudojami optinis, skenuojantis elektroninis ir atominių jėgų mikroskopai.

Darbe buvo naudojamas „Nikon Eclipse LV100ND“ **optinis mikroskopas**, gebantis vaizdą didinti iki 400 kartų.

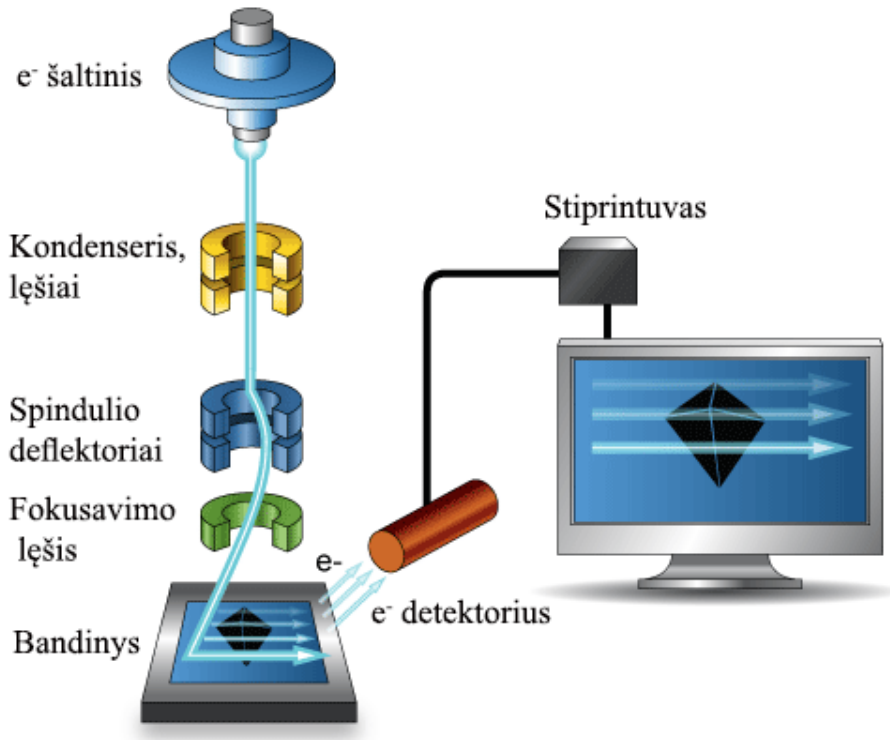
**Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM)** – mikroskopas, medžiagos „apšvietimui“ naudojantis aukštos energijos elektronus.

Tokio tipo mikroskopą sudaro šios dalys:

- Elektronų šaltinis, greitinimo sistema
- Elektroniniai lęšiai, kolimatoriai, kondenseriai
- Bandinio laikiklis
- Detektoriai

- Įvesties, išvesties įrenginiai

Skenuojančio elektroninio mikroskopo veikimui reikalingas aukštas vakuumas, todėl prie įrangos sąrašo prisideda kelių pakopų vakuuminė sistema. Tipinė tokio mikroskopo schema pateikta 3.8 paveikslyje.



**3.8 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo struktūrinė schema [26]**

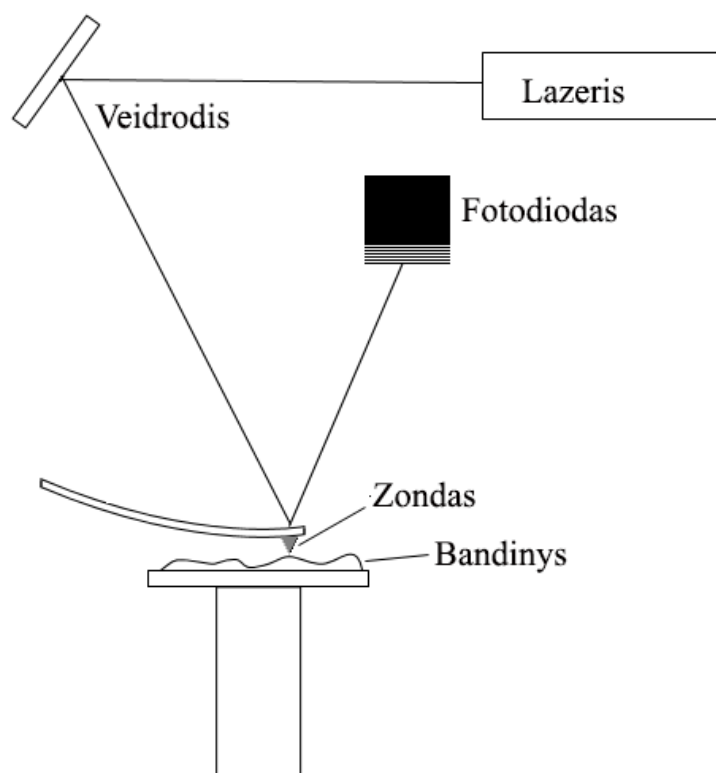
Kaip elektronų šaltinis dažniausiai naudojamas volframo siūlelis, kuris yra kaitinamas. Dėl termoelektrinės emisijos elektronai palieka metalą ir yra greitunami, nukreipiami magnetiniu lauku. Elektronams pasiekus medžiagą išmušami antriniai elektronai, kurie ir yra detektuojami. Taip skenuojamas visas bandinys ir sudaromas jo atvaizdas.

Šiame darbe buvo naudojamas skenuojantis elektroninis mikroskopas „RAITH-e-LiNE, Raitth GmbH“, esantis Kauno technologijos universiteto chemijos fakultete. Pagrindinės jo techninės specifikacijos pateiktos 3.4 lentelėje.

**Pagrindinės „RAITH-e-LiNE, Raith GmbH“ skenuojančio elektroninio mikroskopo techninės specifikacijos**

El. pluoštelio skersmuo	2 nm arba mažesnis
Didinimas	20 - 1 000 000
Elektronų šaltinis	Šotki lauko emiteris
Elektronų pluoštelio srovės tankis	didesnis nei 7500 A/cm <sup>2</sup> 2 nm pluošteliiui
Detektoriai	antrinių elektronų, atspindėtų elektronų

**Atominių jėgų mikroskopas (AJM)** – zondinės mikroskopijos prietaisas, leidžiantis tirti medžiagų paviršiaus morfologiją labai aukšta raiška (nanometrų eilės). Atominių jėgų mikroskopo pagrindinė dalis – zondas skenuoja bandinio paviršių, palaikydamas mažą atstumą (iki 1 nm). Zondui judant paviršiumi, matuojama jo sąveikos su paviršiumi jėga. Priklausomai nuo matavimo režimo zondas arba šliaužia paviršiumi ir fiksuojamas jo nuokrypis (atsispindėjusio lazerio spindulio nuokrypis), arba atstumas tarp zondo ir medžiagos palaikomas toks, kad sąveikos jėgos skenuojant nekistų. Tipinė tokio mikroskopo schema pateikta 3.9 paveikslėlyje.



**3.9 pav. Atominių jėgų mikroskopo principinė schema. [27]**

darbe buvo naudotas „Microtestmachines Co. NT-206“ atominių jėgų mikroskopas, esantis

Kauno technologijos universiteto medžiagų mokslo institute. Pagrindinės jo techninės charakteristikos pateiktos 3.5 lentelėje.

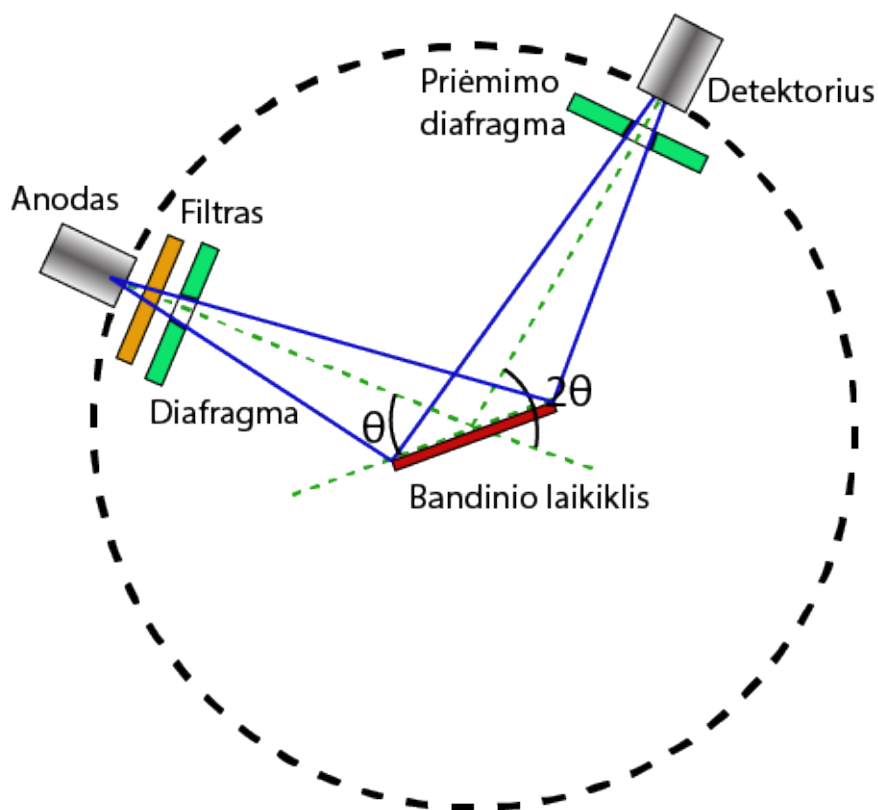
3.5 lentelė

**Pagrindinės „NT-206“ atominių jėgų mikroskopo techninės specifikacijos**

maksimalus skenavimo laukas	iki 30x30 $\mu m$
matavimų matrica	512x512 taškų
maksimalus matavimų aukštis	4 $\mu m$
lateralinė skiriamoji geba	2 nm
vertikaloji skiriamoji geba	0,1 - 0,2 nm

**3.7. RENTGENOSTRUKTŪRINĖ ANALIZĖ**

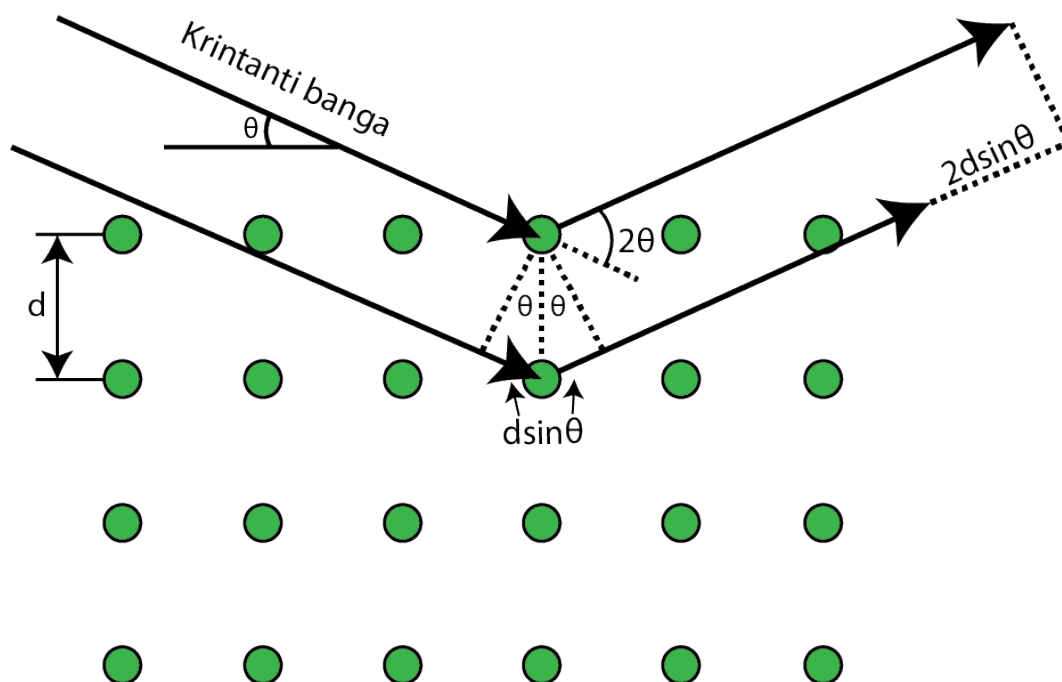
Rentgenostruktūrinė analizė – medžiagų analizės metodas, naudojamas kristalų atominei ir molekulinei struktūrai tirti. Šiam metodui įprastai naudojama trumpo bangos ilgio rentgeno spinduliuotė nuo 1 keV iki 120 keV, kadangi tokio bangos ilgio rentgeno spinduliai atitinka atstumus tarp atomų. Dėl savo skvarbumo rentgeno spinduliuotė leidžia gauti tūrinę medžiagos struktūros informaciją.



3.10 pav. Brego-Brentano geometriją naudojančios rentgenostruktūrinės analizės principinė schema

Tipinė įrangos, naudojančios Brego-Brentano geometriją, schema pateikta 3.10 paveikslėlyje. Kaip rentgeno spinduliuotės šaltinis dažniausiai naudojamos rentgeno lempos, kuriose įgreitinti elektronai, atsitrenkę į anodą, sukulia rentgeno spinduliuotę. Ši spinduliuotė pereina diafragmas, filtrus, atliekamas fokusavimas ir, pasiekusi medžiagos atomus, interferuoja. Interferavusi spinduliuotė vėl praeina diafragmas ar filtrus ir patenka į detektorių.

Smulkiau rentgeno spinduliuotės interferenciją kristale galima paaiškinti 3.11 paveikslėliu. Kristaliniame kūne atomai išsidėstę tvarkingai, todėl tarp jų egzistuoja pastovus tarpplokštuminis atstumas  $d$ . Krintanti rentgeno spinduliuotė yra išsklaidoma šių periodiškų plokštumų – taip tarp spindulių, kurie buvo išsklaidyti nuo vienodą milerio indeksą turinčių plokštumų, atsiranda kelio skirtumas  $2d\sin\theta$ . Esant tokiam bangos kritimo kampui, kad bangų fazės sutampa, stebima konstruktyvi interferencija ir gautame spektre matoma smailė.



3.11 pav. Rentgeno spindulių interferencija kristalinėje gardelėje

Gaunamas spektras aprašomas Brego dėsniumi:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

kur  $n$  – sveikas, teigiamas skaičius,  $\lambda$  – krintančios bangos ilgis,  $d$  – tarpplokštuminis atstumas, o  $\theta$  – spinduliuotės kritimo kampas.

Rentgenodifrakcinė dangos analizė buvo atlikta „Bruker D8“ serijos įrenginiu, naudojančiu monochromatinę  $Cu K\alpha$  spinduliuotę bei Brego-Brentano geometriją (3.10 pav.).

#### 4. REZULTATAI

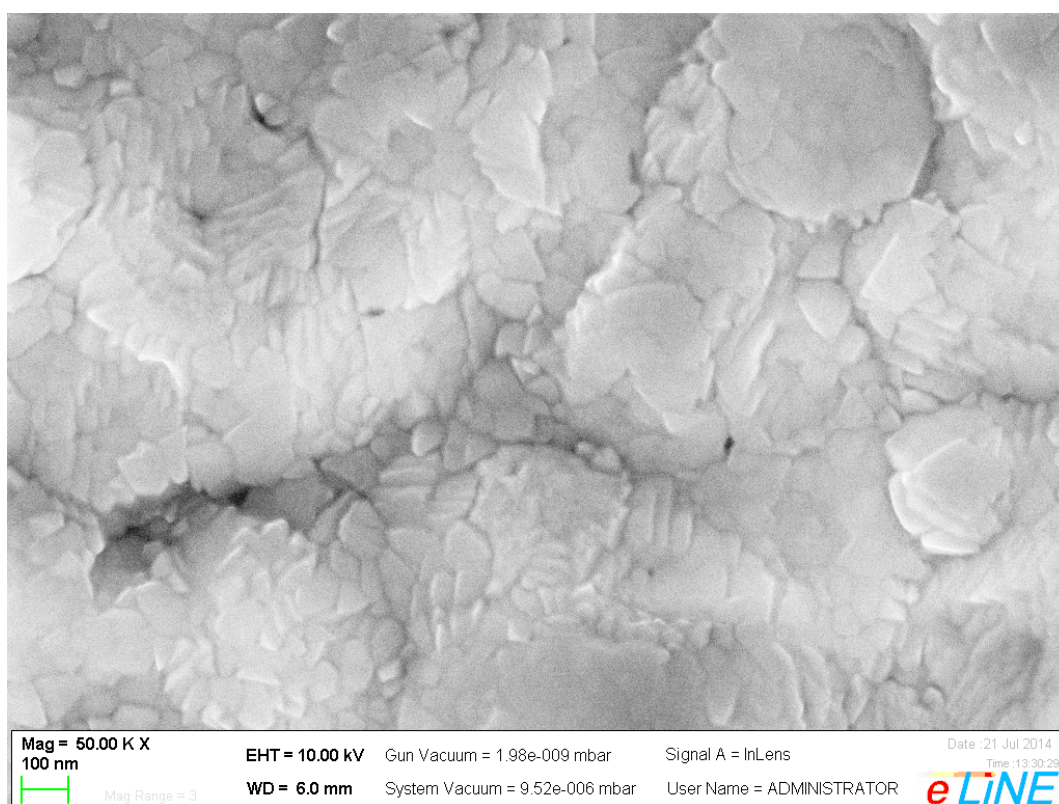
Užaugintos dangos buvo tiriamos rentgenostruktūrine analize, siekiant įsitikinti, kad gautama norima švino titanato fazė. Siekiant įvertinti dangų kokybę, jų morfologija buvo tiriamą



skenuojančiu bei optiniu mikroskopais. Sėkmingai gavus aukštos kokybės feroelektrinį sluoksnį, buvo tiriamos jo elektrinės savybės – histerezijų priklausomybė nuo elektrinio lauko amplitudės, dažnio bei jo voltamperinė charakteristika.

#### 4.1. ŠVINO TITANATO DANGOS, NUSODINTOS ANT PLATINOS

Dėl savo atsparumo aplinkos poveikiui, laidumo bei artimų gardelės konstantų reikšmių švino titanatui (atitinkamai 3.92 ir 3.89 angstromai) kaip apatinio elektrodo medžiaga buvo parinkta platiną. Dangos buvo užaugintos kaitinant padėklą 400°C, 450°C ir 500°C temperatūrose. Pagal kitus autorius, auginant švino titanatą tokiomis sąlygomis gaunama netinkama pirochlorinė ( $Pb_2Ti_2O_7$  arba  $Pb_2Ti_2O_6$ ) fazė [28, 29, 30]. Užauginto neatkaitinto sluoksnio morfologija, tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, pateikta 4.1 paveikslėlyje.

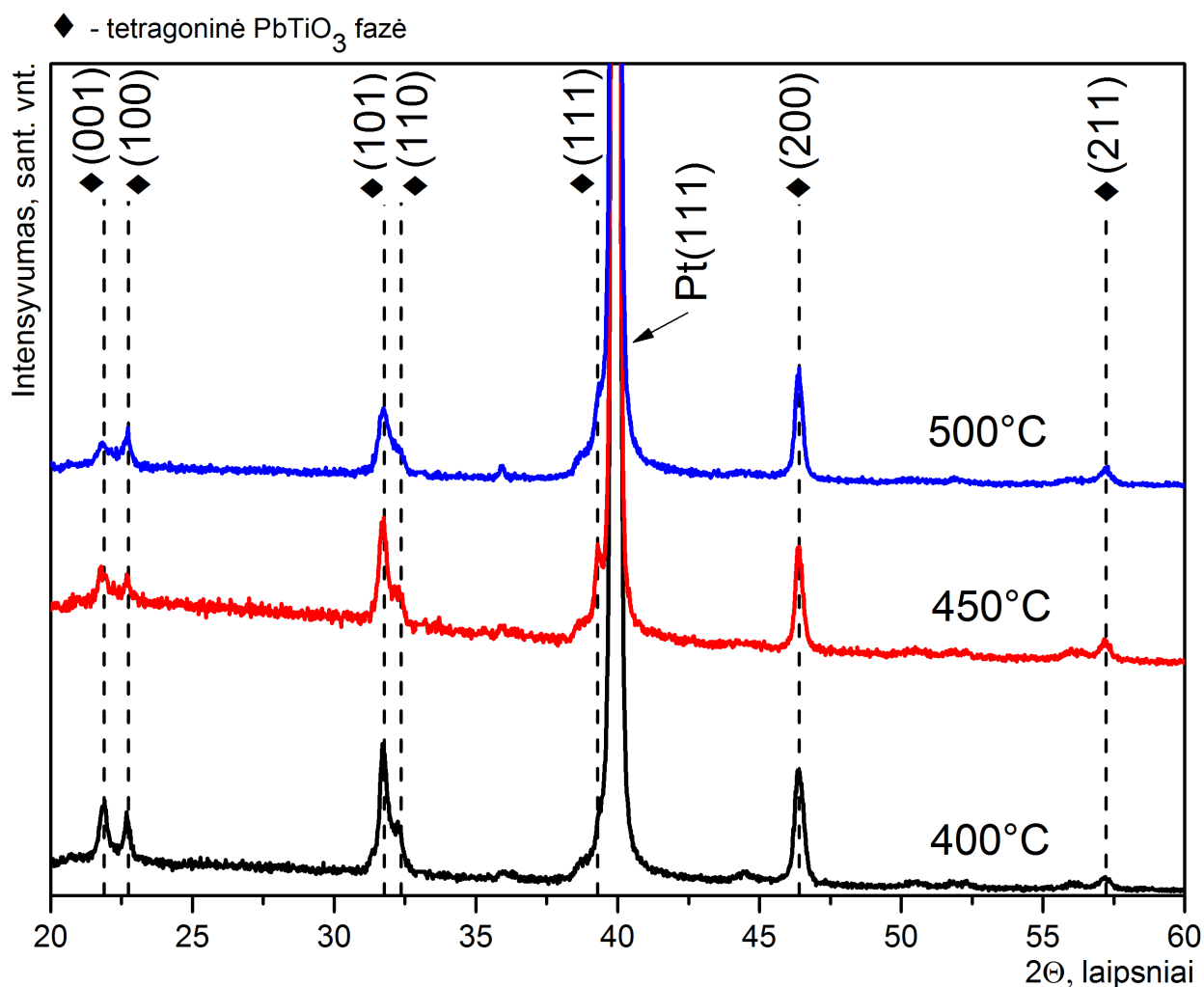


4.1 pav. Pirochlorinę fazę turinčio švino titanato sluoksnio morfologija (neatkaitinus)

Siekiant gauti feroelektrinę tetragoninę švino titanato fazę, sluoksniai buvo atkaitinti 30 minučių 1 Pa slėgyje deguonies aplinkoje, 600°C temperatūroje ir analizuojama naudojant rentgeno difrakcinę analizę, optinį mikroskopą, atominių jėgų mikroskopą ir skenuojantį elektroninį mikroskopą.

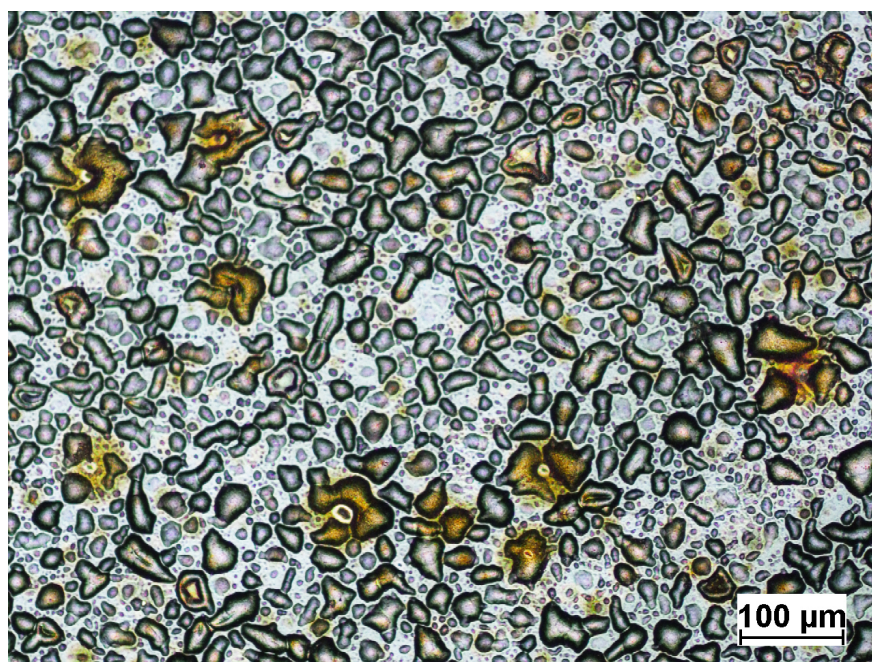
#### 4.1.1. Rentgenodifrakcinė analizė

Rentgeno struktūriniai matavimai (4.2 pav.) parodė, kad esant visoms nusodinimo temperatūroms buvo gauta tetragoninė švino titanato fazė. Galima pastebėti, kad smailės ryškiausios esant žemiausiai nusodinimo temperatūrai (400°C). Tai galima paaiškinti tuo, kad, didėjant padėklo temperatūrai didėja ir švino oksido desorbcija, taigi dangos stechiometrija prastėja. Užaugintas platinos sluoksnis buvo orientuotas (111) kryptimi.



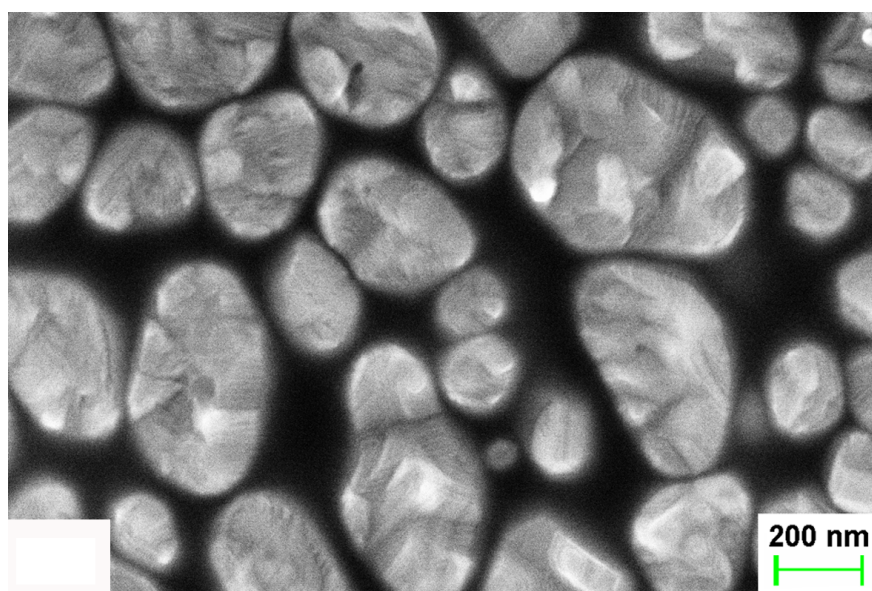
4.2 pav. Dangu, nusodintų ant platinos rentgeno difraktogramos esant skirtingoms auginimo temperatūroms su papildomu 30 min. 600°C atkaitinimu 1 Pa deguonies aplinkoje

#### 4.1.2. Paviršiaus morfologija



4.3 pav. Švino titanato dangos, nusodintos ant platinos ir ją atkaitinius 600 °C temperatūroje, paviršius (optinis mikroskopas)

Iš optiniu mikroskopu darytų nuotraukų matyti, kad danga pūslėta, pūslių dydis – nuo kelių mikrometrų iki 60 μm.

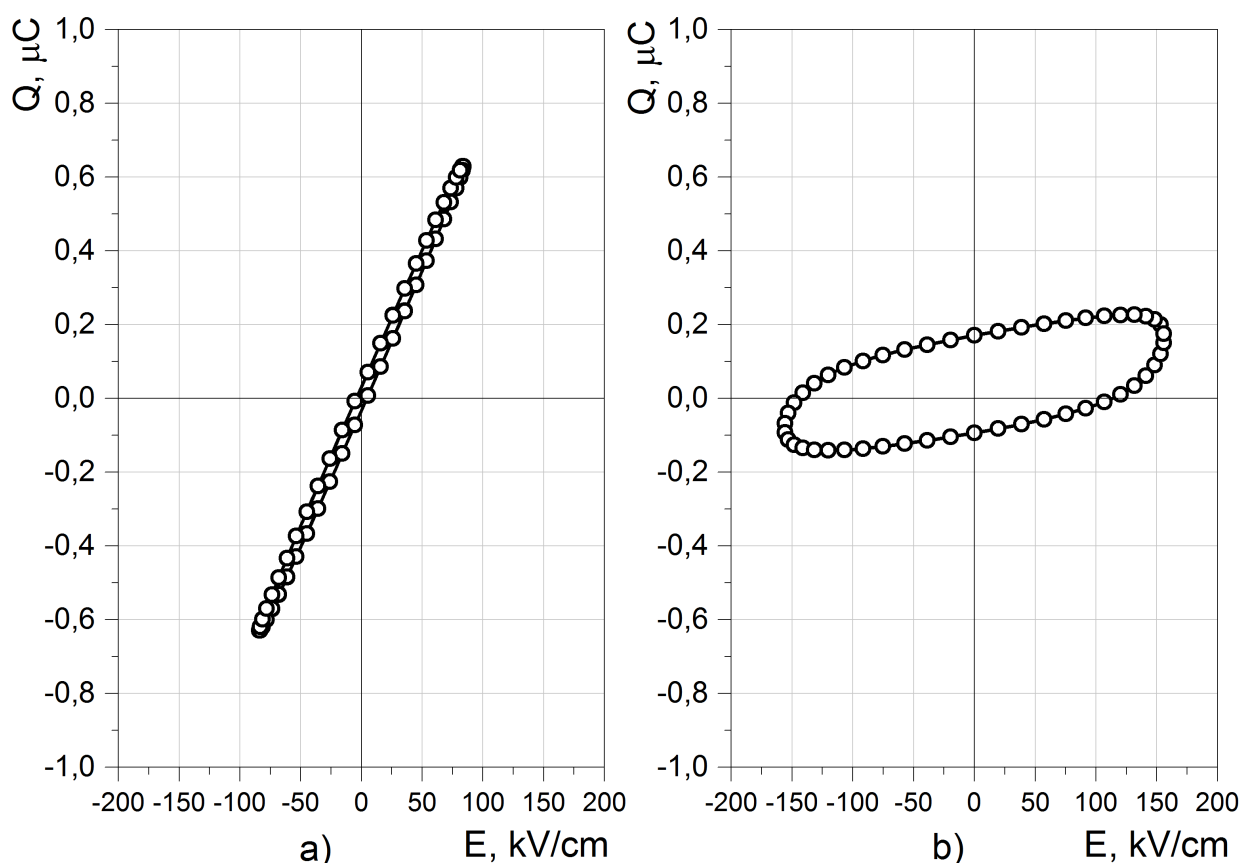


4.4 pav. Švino titanato dangos, nusodintos ant platinos ir ją atkaitinius 600 °C temperatūroje paviršius (SEM)

Iš skenuojančiu elektroniniu mikroskopu darytų nuotraukų (4.4 pav.) matyti, kad dangos kokybė prasta – galima matyti, kad dėl temperatūros pokyčių susidariusių gniuždančių įtempių danga tapo pūslėta, danga nevienalytė, grūdelių dydis – iki 400 nm. Dėl šios priežasties dangos tankis mažas, danga trapi.

#### 4.1.3. Elektriniai matavimai

Bandant matuoti pirochlorinę dangą stebima persislinkusi y ašies kryptimi, dažnai netaisyklinga charakteristika, pavaizduota 4.5 b) paveikslėlyje.



4.5 pav. a – pramušto sluoksnio elektrinė charakteristika, b – pirochlorinę fazę turinčio sluoksnio elektrinė charakteristika

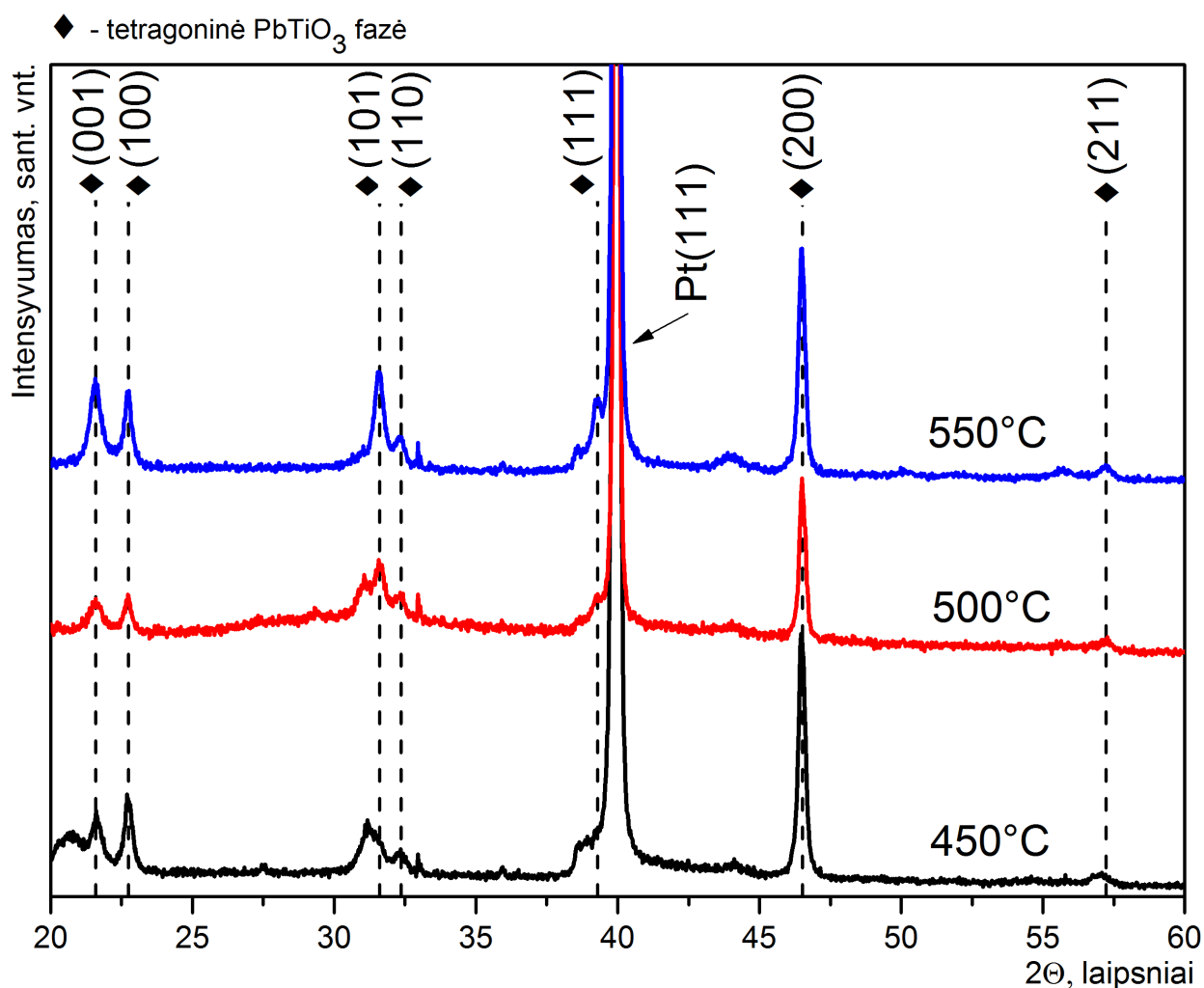
Dangas atkaitinus ir gavus tetragoninę fazę vėl buvo mėginama matuoti jų elektrines charakteristikas. Bandant išmatuoti dangų savybes, net ir esant ypatingai mažiems elektriniams laukams įvykdavo temperatūrinis elektrinis pramušimas (pramuštos dangos charakteristika pateikta 4.5 a) paveikslėlyje). Prieta išvados, kad tokia danga dėl savo prastos kokybės yra netinkama elektriniams matavimams.

## 4.2. ŠVINO TITANATO DANGOS, NUSODINTOS ANT PLATINOS, NAUDOJANT TITANO PASLUOKSNĮ

Siekiant pagerinti dangos kokybę nuspręsta naudoti titano pasluoksnį riboje platina-švino titanatas. Toks pasluoksnis sukuria užuomazgų centrus, bet nesudaro pilno sluoksnio. Taip sumažėja nukleacijos aktyvacijos energija tarp padėklo ir dangos - dėl šios priežasties padidėja dangos tankis bei adhezija [31, 32, 33, 34].

### 4.2.1. Rentgenodifrakcinė analizė

Naujai sudarytos dangos buvo pakartotinai tiriamos rentgenostruktūrine analize, siekiant išsiaiškinti, ar dangoms reikalingas atkaitinimas, norint gauti tetragoninę fazę.



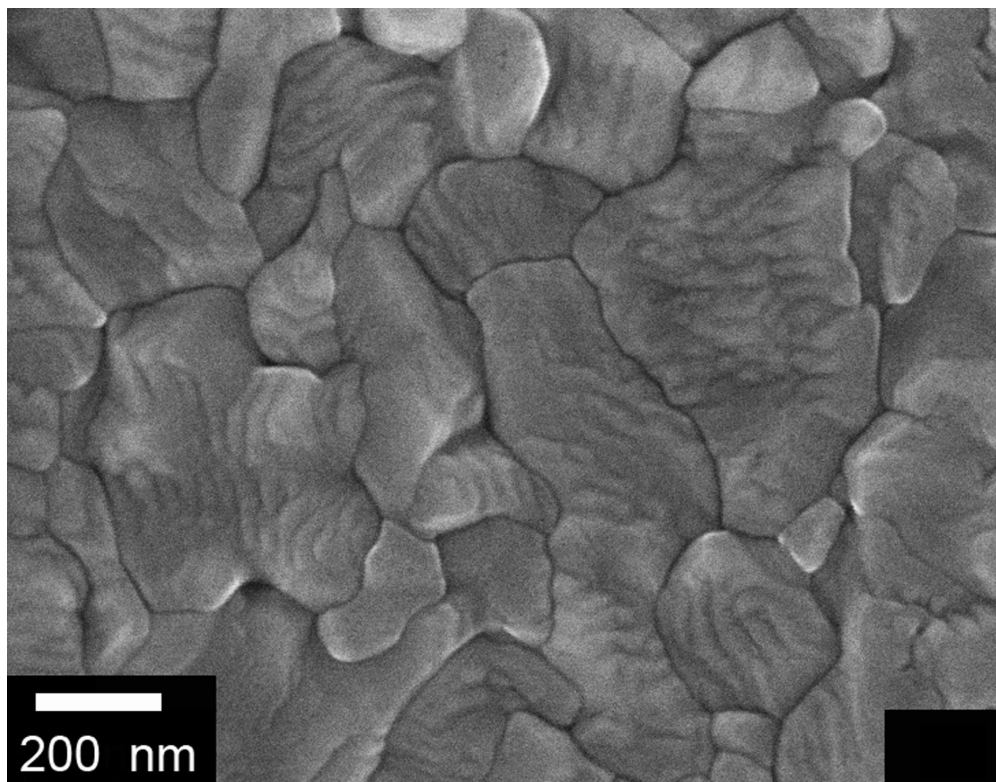
4.6 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu rentgeno difraktograma

Atlikus rentgenodifrakcinę analizę galima matyti, kad esant visoms bandytoms padėklo temperatūroms gaunama reikiama tetragoninė feroelektrinė švino titanato fazė. Šiuo atveju reikiama

struktūra pasiekama dangų papildomai neatkaitinus. Galima pastebėti, kad difraktogramos smailės ryškesnės esant žemesnei auginimo temperatūrai (ryškiausias – esant 450°C).

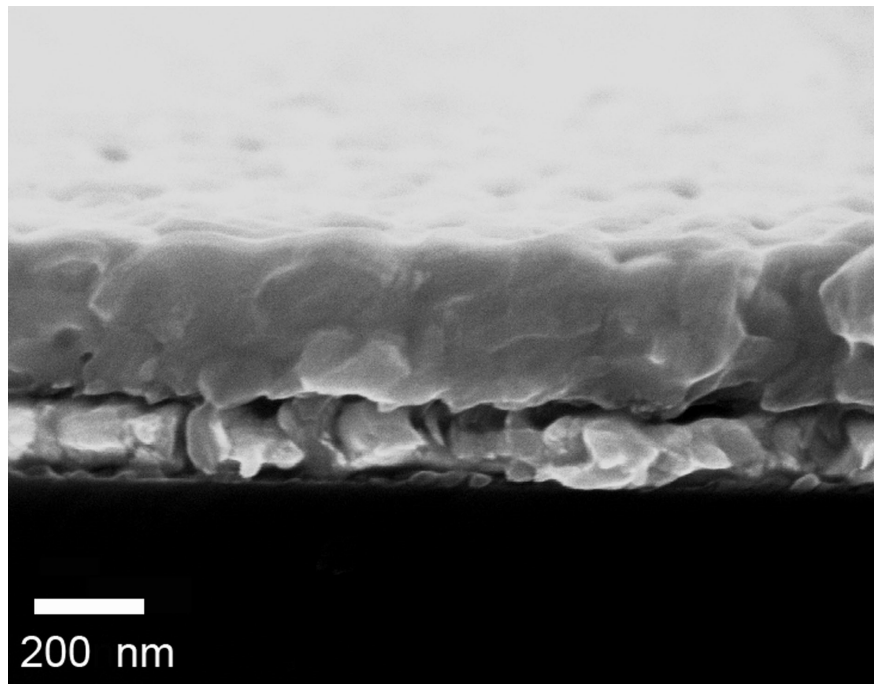
#### 4.2.2. Paviršiaus morfologija

Rentgenostruktūrinės analizės metu paaiškėjus, kad buvo gauta reikiama švino titanato fazė, buvo ištirta naujųjų dangų morfologija.



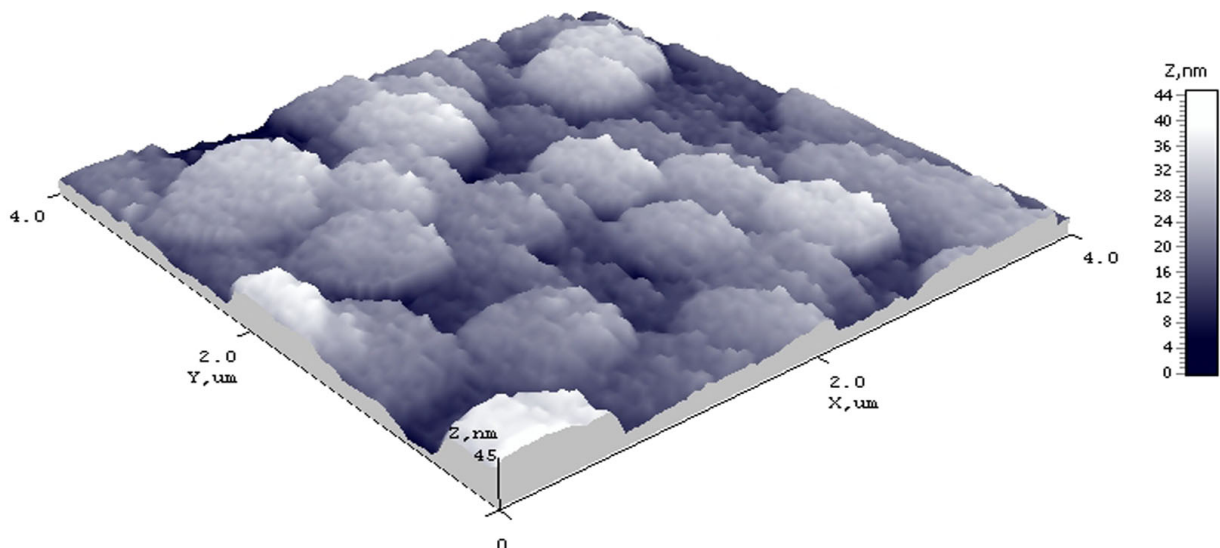
4.7 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu, paviršius (SEM)

Paviršiaus matavimai skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (4.7 pav.) parodė, kad dangos paviršius kokybiškas, sudarytas iš 150-500 nm dydžio grūdelių. Galima matyti, kad dangos kokybė daug aukštesnė nei dangų be pasluoksniu, danga tanki.



4.8 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu, profilis (SEM)

Siekiant įsitikinti dangos kokybiškumu, bandinys buvo perlaužtas ir dangos profilis ištirtas (4.8 pav.). Paaikškėjo, kad danga ypač tanki, neporėta.

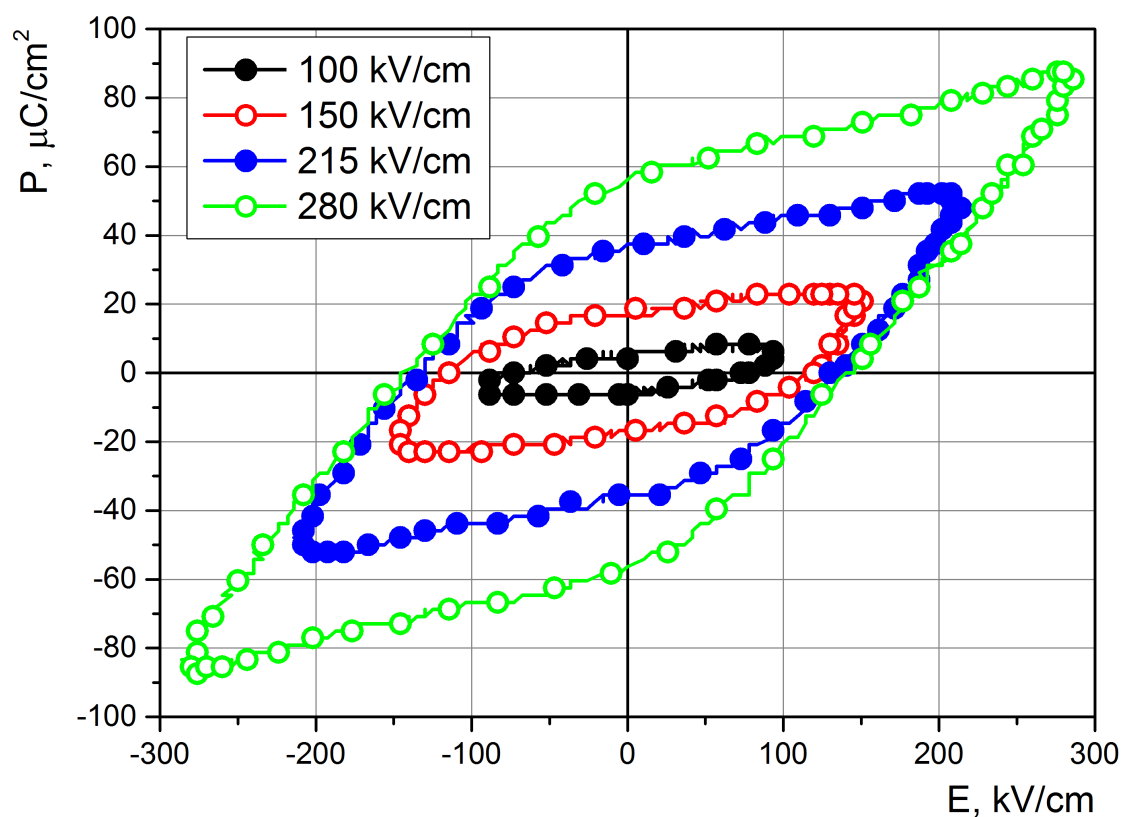


4.9 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu, paviršius (AJM)

Siekiant įvertinti dangos lygumą buvo atlikti dangos paviršiaus matavimai atominių jėgų mikroskopu. Trimatė dangos paviršiaus vizualizacija pateikta 4.9 paveikslėlyje. Paviršiaus vidutinis šiurkštumas siekė  $5,52 \text{ nm}$ , o vidutinis kvadratinis šiurkštumas –  $6,83 \text{ nm}$ . Švino titanato paviršiaus morfologiniai tyrimai atominių jėgų mikroskopu patvirtino, kad dangos yra lygios, be įtrūkimų ar pūslių.

#### 4.2.3. Švino titanato dangų feroelektrinės histerezės

Dangų kokybės pagerėjimas naudojant titano pasluoksnį leido atlikti jų elektrinius matavimus. Kadangi svarbiausia feroelektriko charakteristika yra laikoma jo feroelektrinė histerezė, didžiausias dėmesys buvo skirtas būtent jos matavimams.

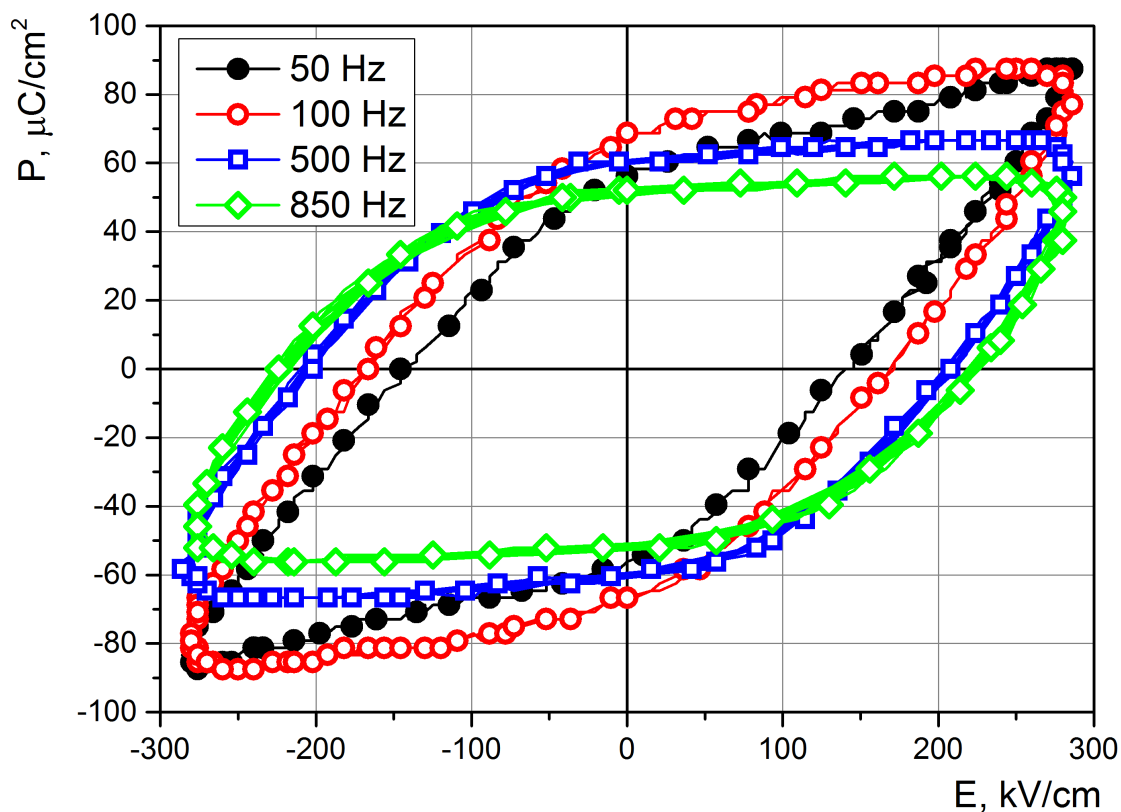


**4.10 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu histerezės kilpos esant skirtingoms išorinio elektrinio lauko amplitudėms**

Pirmiausiai buvo išmatuotos histerezės, esant skirtingoms išorinio elektrinio lauko amplitudėms. Matavimų rezultatai, pateikti 4.10 paveikslėlyje, gerai atitinka teoriją bei kituose darbuose matomus dėsningumus – kol elektrinio lauko amplitudė maža, feroelektriko poliarizuotumo priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio yra elipsės formos, taigi, pasakyti, ar medžiaga feroelektrikas ar paprastas dielektrikas, negalima. Didinant elektrinio lauko amplitudę histerezė ryškėja, jos „snapelis“ aštrėja. Didžiausia pasiekta likutinio poliarizuotumo vertė esant  $50 \text{ Hz}$  dažniui ir  $280 \text{ kV/cm}$  elektrinio lauko amplitudei –  $58 \mu\text{C/cm}^2$ . Galima pastebėti, kad koercinio lauko vertė taip



pat didėja, kol pasiekia vertę, lygią  $150 \text{ kV/cm}$  ir toliau nebekinta.



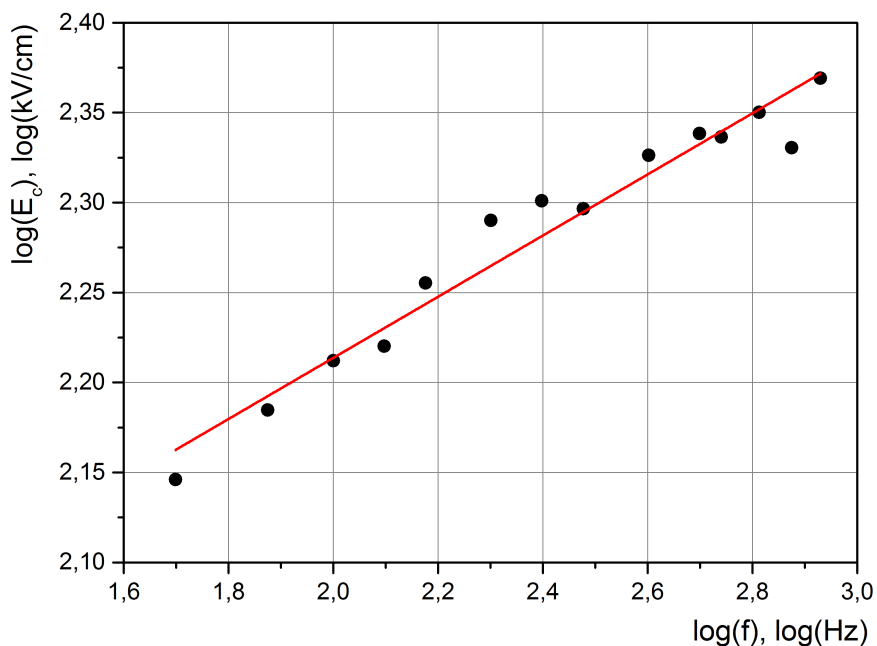
**4.11 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu histerezės kilpos esant skirtingiems išorinio elektrinio lauko dažniams**

Siekiant išsiaiškinti, kaip histerezės forma priklauso nuo elektrinio lauko dažnio, buvo atlikti histerezės matavimai esant vienodai elektrinio lauko amplitudei. Elektrinio lauko dažnis matavimų metu buvo keičiamas nuo  $50 \text{ Hz}$  iki  $850 \text{ Hz}$ . Matavimų rezultatai pateikti 4.11 paveikslėlyje. Iš rezultatų matyti, kad didėjant elektrinio lauko dažniui koercinis laukas taip pat didėja – jis šiame dažnių intervale pakito nuo  $140 \text{ kV/cm}$  iki  $234 \text{ kV/cm}$ . Kadangi kylant elektrinio lauko dažniui feroelektriko poliarizuotumas mažėja (domenams reikia tam tikro laiko pasisukti), jo histerezė „spaudžiasi“ y ašies kryptimi.

#### 4.2.4. Švino titanato dangų koercinio lauko priklausomybė nuo dažnio

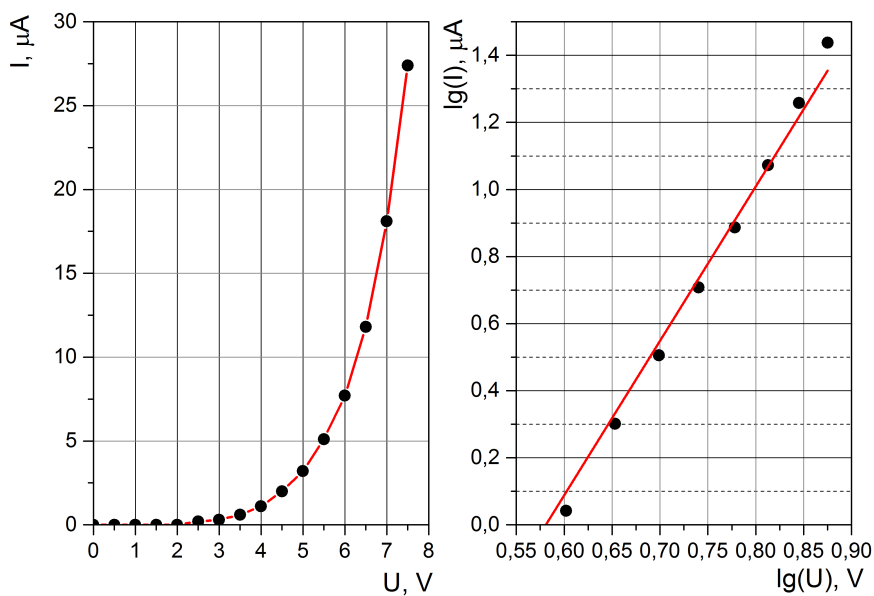
Pagal gautas koercinio lauko vertes buvo patikrinta, kokių dėsnų jis priklauso nuo elektrinio lauko dažnio. Paaiškėjo, kad matavimų rezultatai gerai aproksimuojasi naudojant eksponentinę funkciją. Kaip jau buvo minėta 2.1.2. (žr. psl. 12, Elektrinės charakteristikos ir jų kitimas laikui bėgant), koercinio lauko priklausomybė nuo elektrinio lauko dažnio feroelektrike dažniausiai aprašoma formule  $E_c \propto f^\beta$ , taigi, matavimų rezultatai atitinka teoriją. Siekiant apskaičiuoti  $\beta$  koeficientą, buvo atliktos logaritmo operacijos ir duomenys aproksimuoti pagal tiesės lygtį. Duomenų aproksimavimas buvo atliktas „Origin Pro“ programa. Iš duomenų aproksimacijos pagal tiesės

lygtį ( $y = 1,87 + 0,17 \cdot x$ ) nustatyta  $\beta$  reikšmė – 0,17. Tiesės koreliacijos koeficientas – 0,976. Analogiški histerezinių koercinio lauko bei likutinio poliarizuotumo pokyčiai stebimi ir kitų autorių darbuose [35, 36].



**4.12 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu koercinių laukų priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko dažnio**

#### 4.2.5. Švino titanato dangų voltamperinė charakteristika



**4.13 pav. Švino titanato dangos, užaugintos ant platinos su titano pasluoksniu voltamperinė charakteristika**

Dangoms su titano pasluoksniu buvo atlikti voltamperinės charakteristikos matavimai. Šių matavimų rezultatai pateikti 4.13 paveikslėlyje. Iš matavimo rezultatų galima daryti prielaidą, kad srovės priklausomybę nuo įtampos galima aprašyti pagal laipsninę funkciją. Norint tuo įsitikinti, buvo nubrėžtas  $\lg I = f(\lg U)$  grafikas. Funkcija išsitiesino su koreliacijos koeficientu  $R=0,996$ , taigi hipotezę galima patvirtinti. Tiesės lygtis  $y = -2,67 + 4,6 \cdot x$

Pagal [37], dielektrikuose egzistuoja šeši laidumo mechanizmai – tunelinis laidumas, termijoninė emisija, Frenkelio-Pulo emisija, ominis laidumas, joninis laidumas ir erdvinio krūvio apribotas laidumas (*angl.* space-charge-limited conduction). Iš jų tik vieno laidumo mechanizmo srovė artimai priklauso nuo įtampos mūsų stebimu dėsningumu ( $I \propto U^{4,6}$ ) – erdvinio krūvio apriboto laidumo. Dėl šios priežasties galima teigti, kad plonose švino titanato dangose vyrauja erdvinio krūvio apribotas laidumas. Vyraujant šiam laidumo mechanizmui, srovė dielektrike kinta dėsniu [37] :

$$I = \frac{9\varepsilon_i\mu U^2}{8d^3} \quad (4.1)$$

kur  $I$  – srovė,  $\varepsilon_i$  – dielektrinė skvarba,  $\mu$  – erdviųjų krūvininkų judris,  $U$  – įtampa,  $d$  – dielektriko storis.

Galima pastebėti, kad mūsų stebimas dėsningumas ( $I \propto U^{4,6}$ ) šiek tiek skiriasi nuo teorinio, pateikto 4.1 lygtyje. Panašūs rezultatai stebimi ir kitų autorių darbuose, argumentuojant, kad didesnis priklausomybės rodiklis atsiranda dėl medžiagoje esančių defektų [38].

## 5. IŠVADOS

1. Reaktyviuoju magnetroniniu nusodinimu, naudojant sluoksnis-po-sluoksnio metodą ant platinos užaugintos dangos turėjo nefereoelektrinę pirochloro fazę. Atkaitinus dangas 1 Pa deguonies slėgyje 600 °C temperatūroje, gaunama tetragoninė švino titanato fazė, tačiau dangų kokybė prasta dėl susidarančių temperatūrinių įtempių – tokių dangų elektriniai matavimai neįmanomi.
2. Naudojant 5 nm titano pasluoksnį tarp platinos ir švino titanato, atsiranda didesnis augimo centrų skaičius, dėl to padidėja adhezija ir užauginamos aukštos kokybės tetragoninės fazės švino titanato dangos *in situ*.
3. Išmatuotos sluoksnių feroelektrinės histerezės esant skirtingoms išorinio elektrinio lauko amplitudėms – didžiausias likutinis poliarizuotumas siekė 58  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  esant 50 Hz dažniui.
4. Didėjant elektrinio lauko dažniui, koercinis laukas didėjo pagal laipsninę funkciją, kurios rodiklis  $\beta = 0,17$ . Didžiausias koercinis laukas siekė 234 kV/cm esant 850 Hz dažniui.
5. Iš dangų voltamperinės charakteristikos nustatyta, kad srovė sluoksniuose nuo įtampos priklauso pagal dėsnį:  $I \propto U^{4,6}$ . Tai patvirtina, kad vyraujantis laidumo mechanizmas sluoksnyje – erdvinio krūvio apribotas laidumas.

## **Darbo sklaida**

Darbas buvo pristatytas:

- Tarptautinėje konferencijoje „European Materials Research Society 2014 Spring Meeting“, Lilyje, Prancūzijoje
- Tarptautinėje parodoje „TECHNORAMA 2015“.

Darbas taip pat bus pristatytas Lietuvos nacionalinėje fizikos konferencijoje, Vilniuje.

## **Padėkos**

Bakalaurinio darbo metu buvo naudojama įranga ir medžiagos įsigytos ir sukonstruotos vykdamant Lietuvos mokslo tarybos Mokslininkų grupių projektą Nr. MIP-069/2013, „Feroelektrinių plonų sluoksnių, taikomų naujos kartos atminties elementuose technologijų vystymas“ – vadovas doc. dr. Aleksandras Iljinas.

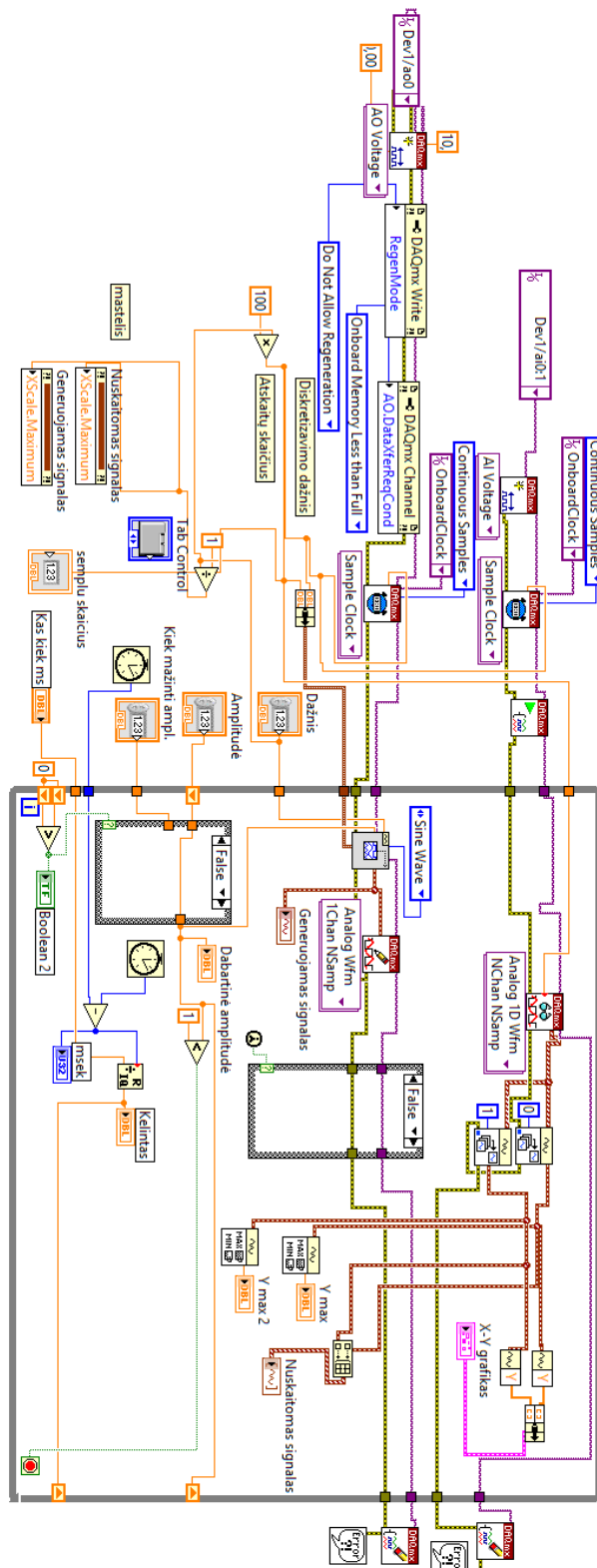
## LITERATŪRA

- [1] Dragan Damjanovic. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials, volume 3. 2006.
- [2] Vytautas Stankus and Sigitas Tamulevičius. Funkcinė keramika. Vitae Litera, 2007.
- [3] Malcolm E Lines and Alastair M Glass. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon press Oxford, 2001.
- [4] Vytautas Stankus. Feroelektrinių medžiagų fizika: kokios medžiagos yra feroelektrikai? <http://www.fmf.lt/ft/studiju-programos/taikomoji-fizika/S-34114/straipsnis/Feroelektriniu-medziagu-fizika-kokios-medziagos-yra-feroelektrikai?p=1p>, 2015. [Prieiga internetu; tikrinta 2015 gegužės mėn. 23 d.].
- [5] Hiroshi Ishiwara, Masanori Okuyama, and Yoshihiro Arimoto. Ferroelectric random access memories: fundamentals and applications, volume 93. Springer Science & Business Media, 2004.
- [6] James F. Scott. Ferroelectric memories, volume 3. Springer Science & Business Media, 2000.
- [7] G. Arlt and H. Neumann. Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence. *Ferroelectrics*, 87(1):109–120, 1988.
- [8] Nava Setter and EL Colla. Ferroelectric ceramics: Tutorial reviews, theory, processing, and applications. Birkhauser, 1993.
- [9] S. J. Welz, L. F. Fu, R. Erni, M. Kurasawa, P. C. McIntyre, and N. D. Browning. Passive Layer Formation at Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>/Pt Interfaces Studied by EELS. In *Symposium O – Thin Films - Stresses and Mechanical Properties XI*, volume 875 of *MRS Proceedings*, 2005.
- [10] Matthew Dawber and J. F. Scott. A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films. *Applied Physics Letters*, 76(8):1060–1062, 2000.
- [11] A. Gruverman and M. Tanaka. Polarization retention in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films investigated at nanoscale. *Journal of Applied Physics*, 89(3):1836–1843, 2001.
- [12] Emmanuel Defay. Ferroelectric dielectrics integrated on silicon. John Wiley & Sons, 2013.
- [13] Yoshihiro Ishibashi and Hiroshi Orihara. A theory of D-E hysteresis loop. *Integrated Ferroelectrics*, 9(1-3):57–61, 1995.
- [14] Desheng Fu, Kazuyuki Suzuki, and Kazumi Kato. Frequency Dependence of Polarization Hysteresis Loop in CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> Ferroelectric Thin Films. *Integrated Ferroelectrics*, 61(1):19–23, 2004.

- [15] Safari Lee, J. and R. L. A., Pfeffer. Growth of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  films by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 61(14), 1992.
- [16] V.R. Palkar and R. Pinto.  $\text{BiFeO}_3$  thin films: Novel effects. *Pramana*, 58(5-6):1003–1008, 2002.
- [17] Jaemo Im, O. Auciello, P.K. Baumann, S.K. Streiffer, D.Y. Kaufman, and A.R. Krauss. Composition-control of magnetron-sputter-deposited  $(\text{BaxSr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$  thin films for voltage tunable devices. *Applied Physics Letters*, 76(5):625–627, Jan 2000.
- [18] Cheol-Hoon Yang, Sang-Shik Park, and Soon-Gil Yoon. Preparation of fatigue-free  $\text{Sr-Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films by r.f. magnetron sputtering and their ferroelectric properties. *Journal of Materials Science*, 33(11):2851–2855, 1998.
- [19] Vivek Tiwari. Synthesis of PZT thin films by sol-gel process and its characterization. 43:282–284, 2004.
- [20] Malic Kosec, M and M B, Mandeljc. Chemical solution deposition of PZT thin films for microelectronics. 5:97–103, 2003.
- [21] James F. Scott and Carlos A. Paz de Araujo. *Ferroelectric Memories*, volume 246. December 1989.
- [22] Yuhuan Xu. *Ferroelectric materials and their applications*. Elsevier, 2013.
- [23] A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot, and R. Waser. Towards the limit of ferroelectric nanosized grains. *Nanotechnology*, 14(2):250, 2003.
- [24] P. Paruch, T. Tybell, and J.-M. Triscone. Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 79(4):530–532, 2001.
- [25] Emmanuel Defay. *Integration of ferroelectric and piezoelectric thin films: concepts and applications for microsystems*. John Wiley & Sons, 2013.
- [26] MyScope. Training for advanced research. <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/layout.php>, 2015. [Prieiga internetu; tikrinta 2015 gegužės mėn. 11 d.].
- [27] MyScope. Training for advanced research. <http://www.tanos.co.uk/portfolio/applications/nanoprobe/>, 2015. [Prieiga internetu; tikrinta 2015 gegužės mėn. 15 d.].
- [28] V. Stankus and J. Dudonis. Lead titanate thin film synthesis by solid-state reactions. *Materials Science and Engineering: B*, 109(1–3):178 – 182, 2004. {EMRS} 2003, Symposium I, Functional Metal Oxides - Semiconductor Structures.

- [29] S.A. Kukushkin, I.Yu. Tentilova, and I.P. Pronin. Mechanism of the phase transformation of the pyrochlore phase into the perovskite phase in lead zirconate titanate films on silicon substrates. *Physics of the Solid State*, 54(3):611–616, 2012.
- [30] B. Jaber, D. Remiens, E. Cattan, P. Tronc, and B. Thierry. Characterization of ferroelectric and piezoelectric properties of lead titanate thin films deposited on Si by sputtering. *Sensors and Actuators A: Physical*, 63(2):91 – 96, 1997.
- [31] Takashi Hase, Toshiyuki Sakuma, Kazushi Amanuma, Toru Mori, Atsushi Ochi, and Yoichi Miyasaka. Difference in microstructure between PZT thin films on Pt/Ti and those on Pt. *Integrated Ferroelectrics*, 8(1-2):89–98, 1995.
- [32] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, and H. Murray. Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiOx seeding. *Materials Research Bulletin*, 35(9):1381 – 1390, 2000.
- [33] C. Millon, C. Malhaire, and D. Barbier. Ti and TiOx seeding influence on the orientation and ferroelectric properties of sputtered {PZT} thin films . *Sensors and Actuators A: Physical*, 113(3):376 – 381, 2004. New materials and Technologies in Sensor Applications, Proceedings of the European Materials Research Society 2003 - Symposium N.
- [34] A Wu, P.M Vilarinho, I.M Miranda Salvado, and J.L Baptista. Seeding Studies in PZT Thin Films. *Materials Research Bulletin*, 33(1):59 – 68, 1998.
- [35] J.-M. Liu, H. P. Li, C. K. Ong, and L. C. Lim. Frequency response and scaling of hysteresis for ferroelectric Pr(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> thin films deposited by laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 86(9):5198–5202, 1999.
- [36] Xuefeng Chen, Xianlin Dong, Fei Cao, Junxia Wang, and Genshui Wang. Field and frequency dependence of the dynamic hysteresis in lead zirconate titanate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(1):213–219, 2014.
- [37] S.M. Sze and K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2006.
- [38] Husam N. Al-Shareef and Duane Dimos. Leakage and reliability characteristics of lead zirconate titanate thin-film capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12):3127–3132, 1997.





0.1 pav. Programos blokinės diagramos vaizdas