

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Tomas Kudrevičius
**BEŠVINIŲ NBT SLUOKSNIŲ GAMYBA, DIELEKTRINIŲ IR PJEZOELEKTRINIŲ
SAVYBIŲ CHARAKTERIZAVIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Elektronikos ir telekomunikacijų technologijų
studijų programa

Studentas

Tomas Kudrevičius

Leista gintis

2021-05-24

Darbo vadovas

doc. Šarūnas Svirskas

Konsultantas

dr. Artyom Plyushch

Instituto direktorius

prof. Jonas Matukas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	3
1. Literatūros apžvalga	4
1.1. Feroelektrikai ir jų savybės	4
1.2. Elektromechaninio poslinkio prigimtis	5
1.3. Tepimo metodas.....	10
1.3.1. Tepimo metodo pritaikymas praktikoje	14
1.4. $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ savybės	17
2. Eksperimento metodikos	20
3. Eksperimentiniai rezultatai ir jų aptarimas.....	21
3.1. Plonų sluoksnių gamyba	21
3.2. Dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės.....	26
3.3. Elektromechaninės savybės	33
3.4. Pjezoelektriniai koeficientai	41
4. Išvados.....	48
Literatūros sąrašas.....	49
Summary.....	55

Įvadas

Pastaraisiais metais feroelektrikai tapo plačiai nagrinėjami dėl savo perspektyvių savybių. Feroelektrikai dėl savo pjezoelektrinių, piroelektrinių ir kitų savybių yra panaudojami skirtingose srityse, tokiose kaip: medicina, elektronika, telekomunikacijos. Švino turintys feroelektrikai pasižymi geriausiomis savybėmis, tačiau dėl šios medžiagos žalos žmogui ir gamtai, buvo nuspręsta mažinti švino vartojimą. Dėl to buvo priimta RoHS direktyva, kurios pagrindinis tikslas – švino vartojimo mažinimas. Tai lėmė, kad smarkiai išaugo publikacijų skaičius apie bešvinius feroelektrikus. Nors ir buvo sukurta nemažai bešvinių alternatyvų tokių kaip: BaTiO_3 , $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ ir kt., tačiau savo pjezoelektrinėmis savybėmis jos neprilygsta švininiams feroelektrikams.

Nepaisant bešvinių feroelektrikų trūkumų, mokslininkai bando įvairius skirtingus būdus pagaminti geras ir kokybiškas bešvines keramikas. Viena plačiausiai naudojamų keramikų gamybos technologijų yra vadinama tepimo metodu (*angl.* tape casting). Šį metodą 1952 metais sukūrė Glenn Howatt. Tai yra geriausiai komercializuotas būdas mažomis kainomis gaminti didelio ploto plonuosius sluoksnius.

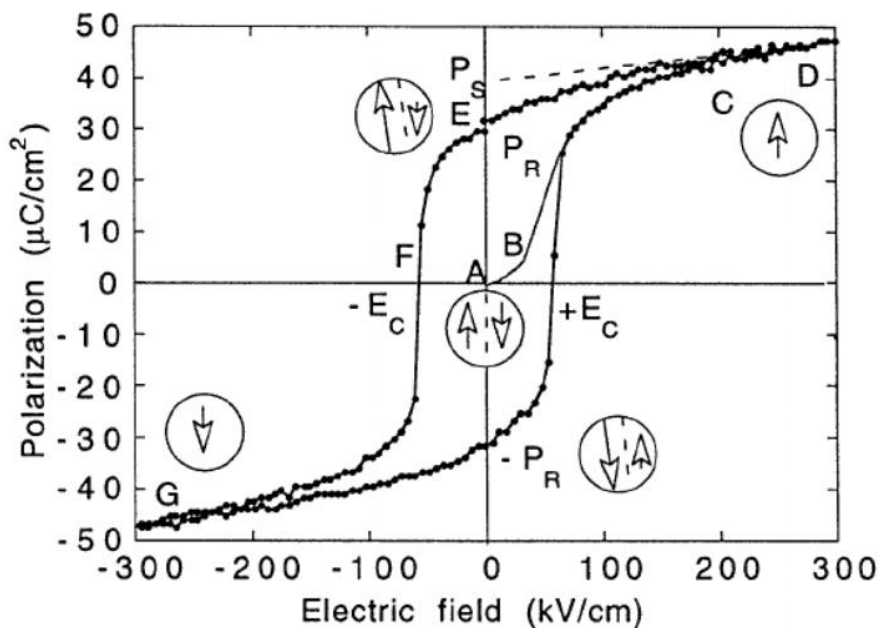
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) keramikos atitinka RoHS direktyvą ir yra viena iš perspektyviausių bešvinių alternatyvų. Pagrindiniai šio feroelektriko privalumai yra aukšta depoliarizacijos temperatūra ir nemažas elektromechaninis aktyvumas. Taip pat ši kompozicija, kaip ir švino pagrindo feroelektrikai, yra lengvai modifikuojama legiruojant įvairiomis priemaišomis.

Šio darbo tikslas – tepimo metodu susintetinti grynus ir skirtingos stechiometrijos $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ sluoksnius legiuotus iterbiu ir ištirti jų dielektrines bei pjezoelektrines savybes. Šie tyrimai leis sužinoti skirtingos stechiometrijos NBT miltelių įtaką sluoksnio savybėms ir išsiaiškinti, ar tokie sluoksniai gali būti taikomi praktikoje.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Feroelektrikai ir jų savybės

Feroelektrikai yra medžiagos, pasižyminčios spontanine poliarizacija, kurią galima keisti išoriniu elektriniu lauku. Poliarizacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko yra histerezės formos. Pagrindinės feroelektrikų savybės yra nulemtos domenų. Domenai – sritys, kuriose dipolinis momentas yra nukreiptas viena kryptimi. Feroelektrinė medžiaga turi daug domenų, kurių kiekvienas yra atskirtas sienelėmis. Jei feroelektrinė medžiaga nėra poliarizuota, domenai yra orientuoti atsitiktinėmis kryptimis. Tokiu atveju vidutinė poliarizacija yra lygi nuliui. Kai yra prijungiamas pakankamai stiprus išorinis elektrinis laukas, visi domenai tampa orientuoti viena kryptimi, o tai reiškia, kad feroelektriko struktūra tampa monodomene. Tokiu atveju feroelektrinė medžiaga tampa poliarizuota ir tai reiškia, kad išjungus išorinį elektrinį lauką, medžiagos poliarizacija nebus nulinė. Šios poliarizacijos vertė yra vadinama liekamąja poliarizacija. Domenai visuomet orientuojasi elektrinio lauko kryptimi, todėl priklausomai nuo elektrinio lauko krypties poliarizacija gali būti tiek teigiama, tiek neigiama [1].



1 pav. Tipinė feroelektrinė histerezė [2].

Feroelektrinė fazė medžiagoje egzistuoja tik tam tikrame temperatūrų intervale. Visi klasikiniai feroelektrikai tokie kaip: švino titanatas, bismuto feritas, bario titanatas ir kiti turi feroelektrinį fazinį virsmą. Šio virsmo metu feroelektrinė fazė pasikeičia į paraelektrinę (pradingsta spontaniinė poliarizacija). Temperatūra, ties kuria įvyksta feroelektrinis fazinis virsmas, yra vadinama Curie tašku ir žymimas T_C . Statinės dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros feroelektrinio fazinio virsmo aplinkoje aprašo Curie Weiss'o dėsnis [1]. Šis dėsnis yra aprašomas formule [3]:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (1)$$

1.2. Elektromechaninio poslinkio prigimtis

Pjezoelektrikai – medžiagos, kurias mechaniškai deformuojant, atsiranda įtampa. Šis efektas gali būti atvirkščias – tai reiškia, kad prijungus kintamą įtampą prie pjezoelektrinės medžiagos, jos matmenys keičiasi. Šia savybe pasižymi ne visos medžiagos. Jeigu medžiaga turi inversijos centrą, mechaniškai ją deformuojant įtampa neatsiras, nes gardelėje esantys dipoliai kompensuoja vienas kitą ir krūviai neatsiranda. Gardelėje nesant inversijos centro, atsiranda asimetrija ir dipoliniai momentai nebekompensuoja vienas kito deformacijos metu. Taip susidaro paviršinis krūvis. Feroelektrikai turi perovskitinę gardelę, kuri neturi inversijos centro. Tai reiškia, kad didžioji dalis feroelektrikų yra pjezoelektrikai. Elektromechaninė deformacija (*angl.* electromechanical strain) yra santykinis dydis parodantis, kiek medžiaga pakeičia savo matmenis prijungus išorinį elektrinį lauką. Šis dydis tiesiškai priklauso nuo pjezoelektrinės krūvio konstantos d_{ij} ir nuo prijungto išorinio elektrinio lauko [1][4]:

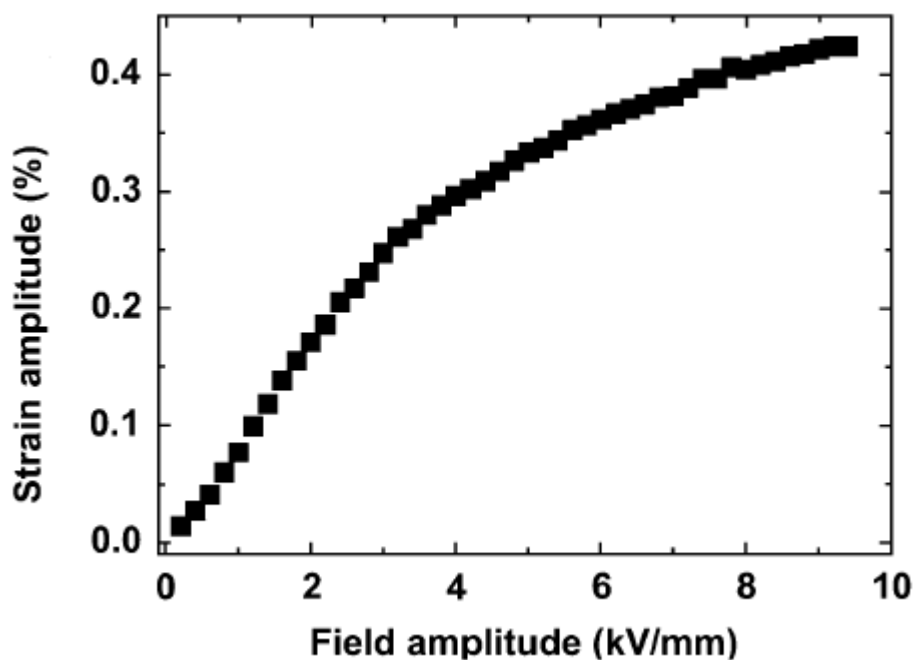
$$S_{ij} = d_{ij} E_j \quad (2)$$

Pjezoelektrinio reiškinio metu deformacija tiesiškai priklauso ir nuo poliarizacijos. Elektromechaninė deformacija gali būti išreikšta kaip tiesinė priklausomybė nuo pjezoelektrinės įtampos konstantos g_{ij} ir nuo poliarizacijos [1]:

$$S_{ij} = g_{ij} P_j \quad (3)$$

Elektromechaninio poslinkio nuo elektrinio lauko priklausomybė yra tiesinė tada, kai išorinis elektrinis laukas yra nedidelis. Toks d_{ij} koeficientas yra vadinamas mažo signalo parametru [5]. Kuriant įvairius sensorius ar keitiklius iš pjezoelektrinių medžiagų stengiamasi pasiekti didžiausią galimą elektromechaninį poslinkį ties mažiausiu išoriniu elektriniu lauku. Šis koeficientas yra žymimas d_{33} ir gaunamas iš $S_{3,max}/E_{3,max}$ santykio [4]. Tai yra vadinamas didelio signalo parametru, kuris feroelektrikuose įskaito domenų sienelių įtaką poslinkiui [4]. 1 lentelėje yra pateikti

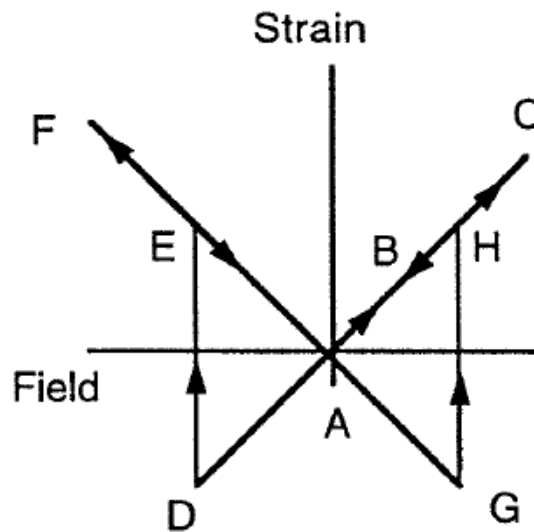
bešvinių $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ pagrindo keramikų d_{33} vertės. Skirtumas tarp mažo ir didelio signalo pjezoelektrinių parametrų gali siekti apie 2 kartus. Toks skirtumas yra pasiekiamas minkštuose PbZrTiO_3 (PZT) pjezoelektrikuose [6]. Kaip galima pastebėti 2 pav. elektromechaninis poslinkis tiesiškai priklauso nuo išorinio elektrinio lauko, tačiau pasiekus tam tikrą elektrinio lauko vertę, galima išvelgti priklausomybės įsisotinimą. Būtina pabrėžti, kad įtakos mažo signalo parametrai gali turėti domenų sienelių lenkimasis ar lokalus domenų sienelių segmentų persipolarizavimas [7]. Šie išoriniai veiksniai yra įrodomi per netiesiškumus, histerezės ir dažnines elektromechaninio poslinkio priklausomybes.



2 pav. Elektromechaninio poslinkio priklausomybė nuo elektrinio lauko amplitudės PZT pjezoelektrike [6].

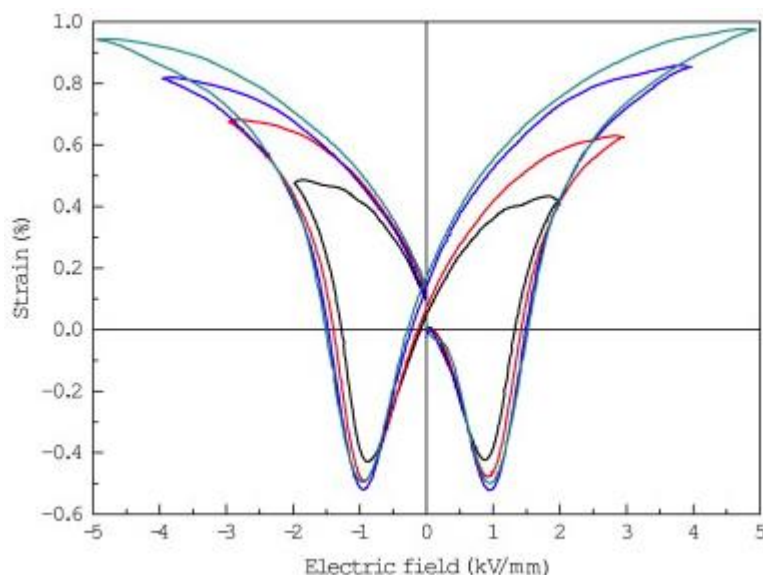
1 lentelė. $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ pagrindo pjezoelektriniai d_{33} koeficientai

Koncentracija	d_{33} , pm/V
NBT	72 [8]
NBT-0,1BT	72 [9]
NBT-0,08BT	194 [9]
NBT-0,22KBT	298 [10]
BNT-0,06BT-0,02KNN	567 [11]



3 pav. Elektromechaninio poslinkio priklausomybė nuo elektrinio lauko schema [2].

3 pav. pavaizduota tipinė elektromechaninio poslinkio priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko. Ši histerezė yra drugelio formos, kuri susiformuoja dėl trijų skirtingų efektų. Pirmasis yra įprastas pjezoelektrinis reiškinys gardelėje, o kiti du – domenų sienelių judėjimas ir persipolarizavimas. Taigi, kai elektrinis laukas nėra prijungtas, poslinkis yra lygus nuliui. Prijungus elektrinį lauką spontaninės poliarizacijos kryptimi, atsiranda kristalo plėtimasis pagal (2) formulę (A-B-C tiesė). Kai yra pasiekiamas maksimalus laukas (taškas C), elektrinis laukas pradeda mažėti paraleliai spontaninei poliarizacijai (C-A tiesė). Pasiėkus tašką A poslinkis tampa lygus 0. Toliau didėjant laukui neigiama kryptimi jis tampa priešingu spontaninei poliarizacijai ir kristalas pradeda susitraukti (A-D tiesė). Pasiėkus tašką D elektrinis laukas tampa pakankamai didelis, kad būtų pakeista poliarizacijos kryptis. Tuomet elektromechaninis poslinkis vėl yra teigiamas ir auga iki maksimalaus elektrinio lauko vertės (taškas F). Tolimesnė eiga yra tokia pati kaip ir esant teigiamoms elektrinio lauko vertėms – pasiekus $E = 0$ poslinkis irgi tampa 0, tuomet kristalas susitraukia ir ties G tašku pasikeičia poliarizacija, kas lemia poslinkio šuolį [12]. Praktikoje tokios histerezės nebūna, nes ne visi domenai keramikiniuose bandiniuose turi 180° poliarizaciją. Tokių domenų judėjimas ir persipolarizavimas gali turėti didelės įtakos bandinio matmenims. Taip pat didelę įtaką elektromechaninio poslinkio priklausomybei turi ir domenų sienelių judėjimo netiesiškumas. Taigi reali elektromechaninio poslinkio priklausomybė nuo elektrinio lauko pavaizduota 4 pav.



4 pav. PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O₃ elektromechaninio poslinkio priklausomybė nuo elektrinio lauko [13].

Prijungus išorinį elektrinį lauką medžiagos deformuojasi nebūtinai dėl pjezoelektrinio reiškinių. Elektrostrikcija – tai kitas reiškinys, dėl ko vyksta kūnų deformacija nuo prijungto elektrinio lauko. Atvirkščiai nei pjezoelektrinis reiškinys, elektrostrikcija yra būdingas visoms dielektrinėms medžiagoms. Įtampa šio reiškinio metu atsiranda ne dėl dipolių asimetrijos, o dėl jonų. Kai prie kūno yra prijungiamas elektrinis laukas, jame esantys jonai pradės judėti: teigiami jonai judės elektrinio lauko kryptimi, o neigiami – priešinga kryptimi. Dėl tokio jonų išsidėstymo atsiranda potencialų skirtumas tarp dviejų kūno paviršių. Elektromechaninė deformacija dėl elektrostrikcijos reiškinio dažniausiai būna mažesnė nei dėl pjezoelektrinio reiškinio. Yra tokių švino pagrindo medžiagų kaip: PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ ir kitos, kurios turi aukštas elektromechaninės deformacijos vertes, nors deformacijos priežastis jose – elektrostrikcija. Šiuo atveju elektromechaninė deformacija tiesiškai priklauso nuo elektrostrikcijos koeficiento Q_{ij} ir kvadratiškai nuo poliarizacijos [1][4]:

$$S_{ij} = Q_{ijkl}P_kP_l \quad (4)$$

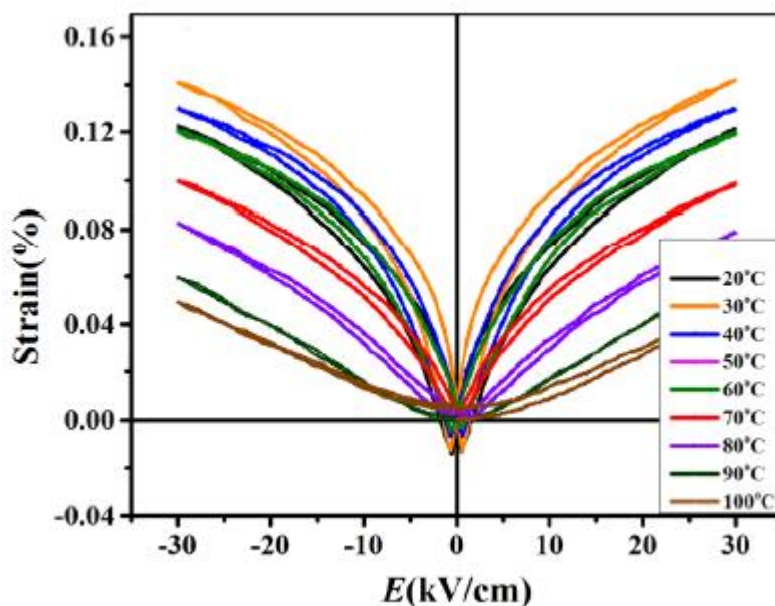
Izotropiniu atveju elektromechaninė deformacija priklauso nuo poliarizacijos kvadrato ir formulė gali būti užrašyta paprasčiau:

$$S_{ij} = Q_{ij}P_j^2 \quad (5)$$

Elektrostrikcijos koeficientas beveik nepriklauso nuo temperatūros. Taip yra, nes elektrostrikcijos koeficientas Q_{ij} koreliuoja su medžiagos šiluminio plėtimosi koeficientu [14]. Būtina pabrėžti, kad feroelektrikuose pjezoelektrinis reiškinys atsiranda dėl elektrostrikcijos ir didelės spontaninės poliarizacijos [15]. Todėl atliekant feroelektrinių piezoelektrikų tyrimus būtina iširti ir medžiagos elektrostrikcines savybes. Pjezoelektrinis koeficientas d_{ij} siejasi su elektrostrikcijos koeficientu Q_{ij} per spontaninės poliarizacijos ir dielektrinės skvarbos sandaugą [15]:

$$d_{33} = 2Q_{33}P_s\epsilon\epsilon_0 \quad (6)$$

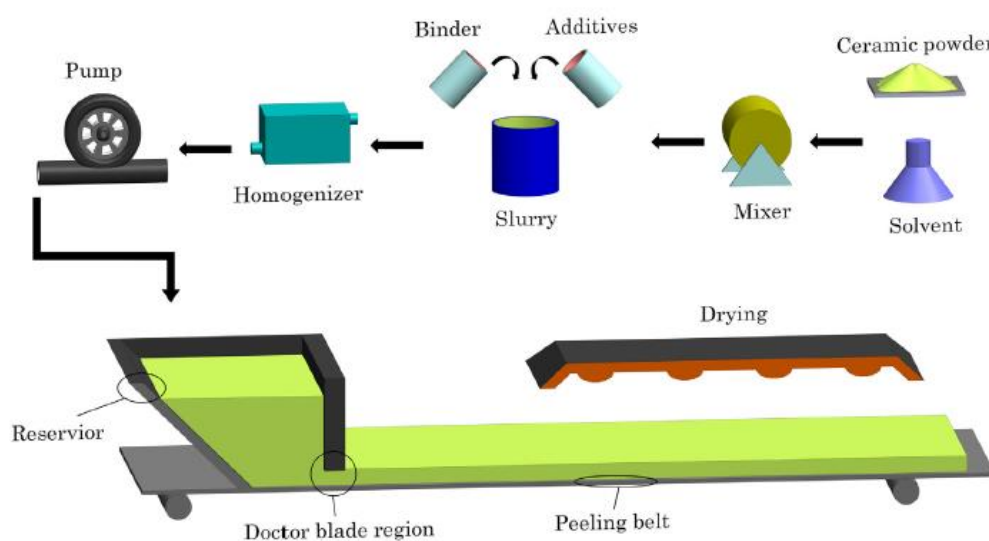
5 pav. yra pavaizduota elektrostrikcijai būdingos elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko. Atvirkščiai nei pjezoelektriniu atveju nebėra matomos neigiamos poslinkio vertės, dėl ko nebelieka drugelio formos histerezės. Taip yra dėl domenų neegzistavimo, kas lemia spontaninės poliarizacijos nebuvimą medžiagoje.



5 pav. $(1-x)\text{Ba}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{TiO}_3 - x\text{Ba}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{HfO}_3$ elektrostrikcinė elektromechaninio poslinkio priklausomybė nuo elektrinio lauko [16].

1.3. Tepimo metodas

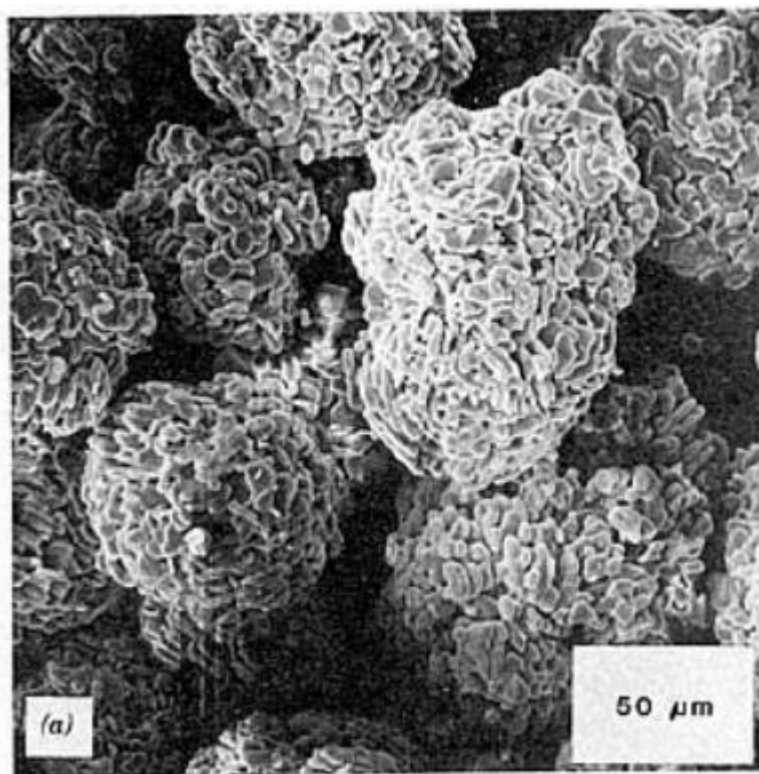
Glenn Howatt sukūrė naują keramikinių sluoksnių gamybos metodą. Šis metodas yra vadinamas tepimo metodu (*angl.* tape-casting). Ši technologija ilgai buvo naudojama dažų pramonėje, tačiau puikiai pritaipo plonų keramikinių sluoksnių gamyboje. Pagrindinis šios technologijos privalumas yra tas, kad lengvai galima sukurti kelių sluoksnių didelio ploto ir mažo storio paviršius. Šiuo metodu sluoksnio storis gali svyruoti nuo 25 μm iki 1270 μm , tačiau yra pagamintų sluoksnių, kurių storis yra 10 mikrometrų [17].



6 pav. Tepimo metodo procesas [18].

Tepimo metodo procesas yra pavaizduotas 6 pav. Šio proceso pagrindinė dalis yra keramikos suspensijos sukūrimas. Pagrindinė šios suspensijos dalis yra milteliai. Tai yra vienintelis ingredientas, kuris nusprendžia sukurtu sluoksnio fizikines savybes [19]. Renkantis miltelius tepimo procesui labai svarbu, kad jie būtų tinkamai charakterizuoti. Pagrindiniai parametrai, kuriuos būtina išsiaiškinti, yra vidutinis grūdų dydis ir pasiskirstymas, paviršiaus plotas, papildomų priemaišų lygis. Miltelių tankis taip pat yra labai svarbus dydis, kuris turi būti žinomas prieš gaminant keramikos suspensiją.

Norint pagaminti kokybišką sluoksnį, milteliai turi būti kuo smulkesni. Smulkesni milteliai turi didesnę paviršiaus energiją ir todėl jie tarpusavyje geriau sukepa. Taip galima maksimizuoti teorinį gautojo sluoksnio tankį [19]. Ruošiant miltelius tepimo procesui, vienas svarbiausių uždavinių yra tinkamas miltelių sutrynimasis. Miltelių trynimasis atliekamas norint sulaužyti minkštus aglomeratus ir iš jų padaryti maksimaliai homogenišką pudrą. Aglomeratai – vieni su kitais sukibę miltelių grūdai. Sausi aglomeratai susidaro dėl silpnos tarpmolekulinės jėgos [20]. Aglomeratų pavyzdį galima pamatyti 7 pav. Tai tarsi sukibusių grūdų gabalai, dėl kurių neįmanoma nusakyti realaus grūdo dydžio. Norint sužinoti tikslų dalelių dydį, formą ir tankį, būtina šiuos aglomeratus sulaužyti iki pradinio grūdų dydžio.



7 pav. Skanuojančiu elektronų mikroskopu (SEM) gauta aglomeratų nuotrauka [21].

Viena svarbiausių tepimo proceso dalių yra suspensijos kūrimas. Norint suformuoti plokščio paviršiaus keramikos sluoksnį reikia, kad keramikos milteliai elgtųsi kaip skystis. Todėl skystai konsistencijai pasiekti yra naudojamas tirpiklis. Tirpiklio pagrindinė paskirtis yra ištirpinti visas suspensijos sudedamąsias dalis ir paskirstyti jas su milteliais homogeniškai. Dažniausiai yra naudojami organiniai tirpikliai, tokie kaip etanolis, metanolis, toluenas ir kiti [22]. Tam tikrais atvejais, kai norima kokybiškai ištirpinti skirtingas suspensijos dalis, yra naudojami ne vienas, o keli tirpikliai [23]. Pagrindinė priežastis, kodėl yra naudojami organiniai tirpikliai, yra trumpas garavimo laikas, kas leidžia padidinti gamybos spartą. Dėl dabartinių aplinkos apsaugos reikalavimų, siekiama naudoti ekologiškus tirpiklius. Vanduo yra vienas iš tirpiklių, kuris galėtų pakeisti paprastai naudojamus tirpiklius. Vandens trūkumas yra ilgas garavimo laikas. Tai lėtina gamybos apimtis.

Kita svarbi keramikos suspensijos dalis yra paviršiaus aktyvioji medžiaga (*angl.* surfactant). Ji keičia dalelės paviršių tam, kad būtų pasiektos norimos keramikos sluoksnio savybės. Su paviršiaus aktyviąja medžiaga galima pakeisti paviršinių krūvį ir paviršiaus energiją arba pakeisti bet kokias kitas paviršiaus chemines savybes [24]. Yra nemažai skirtingų paviršiaus aktyvių medžiagų paskirčių, pavyzdžiui: paviršiaus aktyvioji medžiaga gali būti naudojamas kaip deflokuliantas. Deflokuliantas – priemonė, kuri neleidžia dalelėms sulipti. Tokios priemonės į suspensiją yra dedamos dėl kelių skirtingų priežasčių: 1) atskirti daleles viena nuo kitos, kad rišiklis (*angl.* binder) padengtų kiekvieną jų atskirai; 2) sumažinti tirpiklio kiekį suspensijoje, džiūvimo laiką ir išlaidas [19]. Kai individualios keramikos dalelės yra arti viena kitos, jos dažnai sulimpa į grupes, kurios vadinasi flokais (*angl.*

flocs). Jos susidaro dėl traukiančių tarpmolekulinių jėgų (pvz. Van der Valso jėgų). Flokai sumažina skysčio-dalelės sąsajos plotą. Dėl šios priežasties yra naudojami deflokuliantai, kurie padeda išvengti flokų.

Paviršiaus aktyvioji medžiaga gali būti naudojama kaip dispergentas. Dispergentas yra naudojamas siekiant išsklaidyti pagrindines daleles palaikant jas homogeninėje suspensijoje. Tuo siekiama sukurti skiriančius sluoksnius tarp dalelių [19]. Gerai išsklaidyta suspensija dažniausiai pasižymi mažesne klampa dėl didesnio dalelių mobilumo. Nors deflokuliavimo ir dispergencijos procesai atliekami dėl skirtingų priežasčių, tačiau abu šie procesai dažniausiai yra įvykdomi su vienodomis priemonėmis. Tai yra įmanoma, nes abiejų šių procesų mechanizmai yra vienodi. Vienas šių mechanizmų yra vadinamas joniniu stūmimu – tai krūvio suteikimas dalelėms, kad jos viena kitą stumtų. Vandens pagrindo sistemoje tai galima įgyvendinti kontroliuojant skysčio pH arba naudojant polielektrolitus, kurie padengia daleles ir suteikia joms krūvį. Kitas mechanizmas yra vadinamas sterinėmis kliūtėmis (*angl.* steric hindrance) – dalelių padengimas, kuris fiziškai neleidžia kontaktuoti dalelėms su kitomis. Tam pasiekti yra naudojamos tokios medžiagos kaip kukurūzų aliejus, linolo rūgštis, citrinos rūgštis ir kt [19].

Džiūvimo proceso metu, tirpiklis išgaruoja iš sluoksnio palikdamas tuščius tarpus. Dalis šių tarpų išnyksta traukiantis džiūstančiam sluoksniui. Likę tarpai yra vadinami poromis, kurios mažina keramikos tankį. Norint to išvengti yra naudojamos specialios priemonės – rišikliai. Tai yra svarbi keramikinės suspensijos dalis gaminant keramikos tepinį (*angl.* green ceramic tape). Jie sukuria aplinką, kuri laiko visą cheminę sistemą. Nuo rišiklio priklauso keramikinio tepinio jėgos, lankstumo, plastiškumo, sluoksniavimosi, patvarumo, glotnumo savybės [25]. Iš tiesų galima sakyti, kad keramikinis tepinys yra rišiklis smarkiai prisotintas keramikos dalelių, nes būtent rišiklio dalelės yra išoriniuose sluoksnio paviršiuose. Yra daug skirtingų rišiklių tipų. Dauguma jų priklauso dviem šeimoms: polivinilų ir poliakrilų [26]. Abi šios šeimos turi savų plusų ir minusų, bet pagrindinis jų skirtumas – išdegimo charakteristikos. Polivinilai gali išdegti tiktais oksiduojančioje atmosferoje, tačiau poliakrilams oksiduojančioji atmosfera nėra būtina, nes jie nedega, o garuoja. Nepaisant visų skirtumų, rišikliai turi vieną bendrą savybę – tai sluoksnio formavimo gebėjimai. Dažniausiai rišikliai turi ilgas polimerų grandines, kurios yra tarsi matricos, laikančios keramikos daleles.

Į keramikinę suspensiją gali būti dedamos ir kitos priemonės tokios kaip plastifikatoriai (*angl.* plasticizers). Jie suteikia tepiniui gebėjimą būti lanksčiu ir plastišku. Plastifikatorius suteikia lankstumo tepiniui paveikdamas rišiklio polimerines grandines [27]. Yra du skirtingi mechanizmai, kurie naudojami suteikti tepiniui lankstumo. Tam tikri chemikalai suminkština polimerines grandines tarp dalelių ir leidžia joms lengviau išsitempti. Jie yra vadinami pirmo tipo plastifikatoriais. Antro tipo plastifikatoriai sutepa žalio keramikinio tepinio vidinę matricą ir sumažina jos trintį. Tai leidžia suteikti keramikinei matricai plastiškumo (gebėjimas būti laikinai deformuotai) [28]. Naudojamų

plastifikatorių spektras taip pat yra ganėtinai platus, jie skirstomi į tris pagrindines grupes: ftalatai (dibutilas, dioktilas ir kt.), glikolai (polialkilenas, polietilenas ir kt.) bei kiti plastifikatoriai (glicerolis, butil stereatas, vanduo ir kt.) [24].

Turint tinkamą keramikos suspensiją, pradedamas plono sluoksnio formavimas. Pirmiausia, keramikos suspensija yra patalpinama į tam tikrą rezervuarą, kuris yra padėtas ant besisukančio konvejerio. Viename iš rezervuaro kraštų yra įstatomas tepimo peilis, kurio pagalba formuojamas sluoksnis. Besisukant konvejeriui ši suspensija teka ant konvejerio paviršiaus, tačiau pro peilio sritį prateka tik tam tikras kiekis suspensijos [29]. Suspensijos kiekis priklauso nuo to, koks tarpas yra paliktas tarp tepimo peilio ir konvejerio. Po to, kai yra suformuojamas sluoksnis, jis yra paliekamas džiūti. Džiūvimo laikas priklauso nuo to, koks tirpiklis buvo naudotas – jei yra naudojamas etanolis, džiūvimo procesas yra ganėtinai trumpas, tačiau jei yra naudojamas vanduo, procesas užtrunka ilgiau [29].

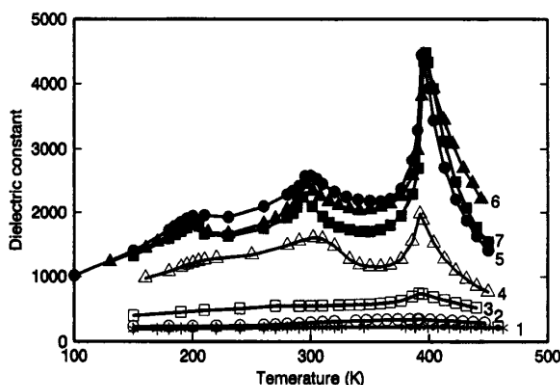
Suformavus ir išdžiovinus keramikos sluoksnį, jis yra supjaustomas ir sukepinamas. Šis procesas atliekamas tam, kad būtų pašalinamos priemaišos ir miltelių grūdai sukibtų vienas su kitu. Sukepinimo temperatūra ir laikas priklauso nuo to, kokie milteliai yra naudojami ir kokios priemaišos dedamos į keramikos suspensiją [30]. Sukepinimas vyksta dviem ciklais. Pirmo ciklo metu temperatūra kyta labai lėtu tempu, nes šio proceso metu yra garinamas rišiklis ir kiti polimerai [31]. Antro ciklo temperatūra priklauso nuo naudojamų miltelių tipo, tačiau dažniausiai temperatūra viršija 1000 °C. Šio ciklo metu auga ir vieni su kitais suauga grūdai.

Skirtingos sukepinimo temperatūros keičia sluoksnio savybes. Viena iš besikeičiančių savybių yra sluoksnio tankio kitimas. Kuo didesnė sukepinimo temperatūra, tuo yra didesnis sluoksnio tankis ir grūdų dydis. Didėjantis sluoksnis tankis stebimas iki tam tikros temperatūros, po kurios tankio dydis tampa pastovus. Tai yra siejama su grūdų augimu ir mažėjančiu sluoksnio porėtumu (2 lentelė). Tačiau sluoksniai, sukepinti aukštesnėse temperatūrose, gali turėti mažesnę tankį. Tai vyksta, nes aukštesnėse temperatūrose prasideda tam tikrų miltelių junginių garavimas [32].

2 lentelė. BaTiO₃ sluoksnio grūdų dydžio ir porėtumo priklausomybė nuo sukepinimo temperatūros [33].

sample number	1	2	3	4	5	6	7
heat-treatment condition	750°C 2 hr.	800°C 2 hr.	900°C 2 hr.	1000°C 2 hr.	1150°C 2 hr.	1250°C 2 hr.	1350°C 2 hr.
average grain size(nm)	50	105	130	300	1000	2000	4200
porosity(%)	45	42	37	23	17	13	9

Didinant sukepinimo temperatūrą taip yra stebimas ir dielektrinės skvarbos pokytis. Jei sukepinimo temperatūra žema, bus nepasiekiamas kritinis grūdų dydis, kuris bario titanate siekia apie 120 nm [33]. Tokiu atveju net jei medžiaga yra feroelektrinė, sluoksnis neturės feroelektrinės fazės. Tai galima matyti 8 pav. 1 kreivėje – šioje priklausomybėje turėtų matytis feroelektrinis fazinis virsmas, tačiau kreivė yra plokščia ir nuo temperatūros dielektrinė skvarba nepriklauso [33]. Tačiau viršijus kritinį grūdų dydį dielektrinė skvarba didėja, o fazinio virsmo temperatūra kinta. Išaugęs grūdų dydis taip pat lemia ir didesnę elektromechaninį aktyvumą bei didesnes poliarizacijos vertes.



8 pav. BaTiO₃ sluoksnių dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros, kai sluoksniai yra sukepinami skirtingose temperatūrose [33].

1.3.1. Tepimo metodo pritaikymas praktikoje

Tepimo metodas naudojamas skirtingose elektronikos srityse. Pavyzdžiui, šis metodas yra naudojamas kieto oksido kuro celių (SOFC) gamyboje [34]. Ši technologija kelia mokslininkų susidomėjimą dėl efektyvaus būdo išgauti elektros energiją iš vandenilio, įvairių dujų ir kitų atsinaujinančių elementų. Celę sudaro 5 sluoksniai: anodo atrama (*angl.* anode support), anodo funkcinis sluoksnis, elektrolitinė membrana, barjerinis sluoksnis ir kompozitinis katodas. Naudojant tepimo metodiką yra sukuriami trys sluoksniai: abu anodo sluoksniai ir elektrolitinės membranos sluoksnis. Sluoksniai yra kuriami jau aprašytomis metodikomis: keramikiniai milteliai yra tirpinami etilo alkoholiu ir ksilenu, o polivinil butiratas yra naudojamas kaip rišiklis. Sukurta suspensija maišoma 48 valandas. Po maišymo suspensija dedama į vakuumines kameras norint pašalinti dujas iš suspensijos. Elektrolitinės membranos storis yra 8,5 μm, funkcinio anodo storis – 20 μm, o anodo atramos storis – 200 μm. Gauti sluoksniai yra supjaustomi ir kepinami 1400 °C temperatūroje. Vėliau viskas yra padengiama barjeriniu ir katodo sluoksniais. Abejų šių procesų metu yra vykdomas kepinimas [34]. SOFC gamyboje yra pasitelkiamas tepimo metodas dėl šio proceso paprastumo. Ši metodika nereikalauja brangios įrangos, kas mažina tokių celių gamybos kaštus [35]. Taip pat naudojant tepimo metodą galima nesudėtingai kontroliuoti skirtingų sluoksnių porėtumą.

Tepimo metodas taip pat naudojamas kuriant kieto kūno aušinimo technologijas, kurios yra paremtos elektrokalininiu efektu [36]. Kuriant tokias aušinimo sistemas yra bandoma naudoti bešvinės keramikos. Pagrindinė to priežastis: mažesnė tarša ir turi aukštą šilumos absorbcijos talpą. Tepimo metodas yra naudojamas siekiant padidinti keramikinio sluoksnio tankį ir sumažinti porėtumą. Taip pat tepimo metodu galima lengvai ir nebrangiai sukurti didelio ploto keraminius sluoksnius. Cituojamame darbe buvo naudojamas bešvinis $(\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05})(\text{Ti}_{0,94}\text{Sn}_{0,06})\text{O}_3$ (BCTS) pjezoelektrikas. Keramikinė suspensija buvo gaminama ištirpinant BCTS miltelius etanolio alkoholyje ir ksilene, polivinil buritalas buvo naudojamas kaip rišiklis. Taip pat buvo dedama kitų medžiagų pasiekti geresnes nekepto sluoksnio plastines savybes. Gauta suspensija maišoma 2-4 valandas siekiant pašalinti oro sankaupas. Iš suspensijos buvo gaminami ploni sluoksniai, kurie buvo džiovinami ir pjaustomi. Pagaminti sluoksniai buvo kepinami 600 °C temperatūroje, norint išgarinti polimerus. Po šio proceso sluoksniai buvo vėsunami ir jiems buvo atliekamas šaltas izostatinis presavimas (*angl.* cold-isostatic pressing) 200 MPa slėgiu. Presuoti sluoksniai buvo kepinami 1400 °C temperatūroje. Gautų BCTS sluoksnių tankis siekė 95,5 % ir didelių porų sluoksniuose nebuvo. Gautos kieto kūno aušinimo sistemos pagamintos iš bešvinio pjezoelektriko nenusileido švino pagrindo aušinimo sistemoms [36].

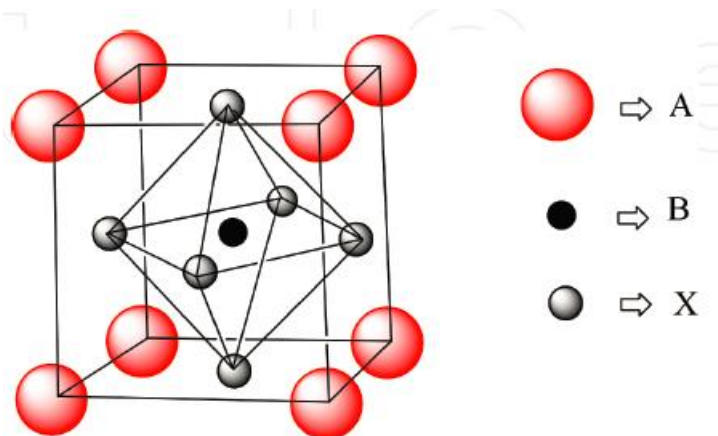
Dar viena iš tepimo metodo praktinių panaudojimo sričių yra porėtų sluoksnių kūrimas [37]. Mokslininkus domina tokie porėti sluoksniai, kurie pasižymi cheminiu, terminiu ir struktūriniu stabilumu. Pagrindinė susidomėjimo priežastis – platus tokių struktūrų panaudojimas praktikoje. Ploni sluoksniai naudojami katalizatorių atramose (*angl.* catalyst support) [38], membranose, skirtose filtravimui [39] [40], padėklais elektrocheminių sistemų elektrodams [41] [42]. Poros sluoksniuose yra sudaromos keliais būdais. Vienas būdas yra naudoti „pasiaukojančius“ porų formuotojus (*angl.* Sacrificial pore formers (SPF)). Dažniausiai tai yra polimerai, kurie yra dedami į suspensiją. Kai sluoksnis yra kepinamas, šie polimerai išgaruoja ir palieka tuščias poras sluoksnyje. Šis metodas paprastas ir sukuria vienodą porų pasiskirstymą keraminiame sluoksnyje. Tačiau norint sukurti kokybišką porėtų sluoksnį būtina įvertinti tinkamą suspensijos komponentų santykį. Kitas populiarus būdas gaminti porėtas polimerines membranas yra invertuotos fazės tepimo metodas [43]. Šiuo metodu polimeras su keramikiniais milteliais yra ištirpinami tam tikrame tirpiklyje. Iš šios suspensijos yra suformuojamas plonas sluoksnis ir tuomet yra įdedamas nusodiklis (*angl.* precipitant), kuris panaikina homogeninę fazę. Tokiu būdu susidaro kieto polimero ir skysto tirpiklio fazės. Šis nusodintas polimeras suformuoja beveik vienodų dydžių porų tinklą. Būtina pabrėžti, kad yra ir kitų metodų, kuriais yra sukuriamos poros sluoksniuose.

Daugiasluoksniai kondensatoriai kelia didelį mokslininkų susidomėjimą. Ieškant efektyvių ir pigių energiją kaupiančių elementų daugiasluoksniai kondensatoriai išsiskiria aukštu galios tankiu, žema veikimo įtampa ir didele pasikrovimo ir išsikrovimo sparta [44]. Vis dėl to energijos kaupimo tankis riboja tokių kondensatorių pritaikymą praktikoje. Mokslininkai ieško tinkamiausių dielektrikų, kurie pagerintų šią savybę. Viena iš populiarių opcijų yra antiferoelektrikų naudojimas. Šiuose dielektrikuose dipoliai turi priešingą fazę vieni kitiems. Tai reiškia, kad elektriniu lauku yra sukeliamas fazinis virsmas, tačiau nėra jokios liekamosios poliarizacijos [45][46]. Nors ir yra bešvinių medžiagų, tokių kaip NaNbO_3 , AbNbO_3 ir kitų, kurios pasižymi neblogomis savybėmis, tačiau geriausius rezultatus rodo PbZrO_3 pagrindo antiferoelektrikai [47]. Daugiasluoksniai kondensatoriai dažnai gaminami tepimo metodu. Procesas prasideda keramikinės suspensijos kūrimu. Vienoje iš publikacijų naudojami $\text{Pb}_{0,98}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,7}\text{Sn}_{0,3})_{0,995}\text{O}_3$ keramikiniai milteliai [48]. Skiedikliu yra naudojami etanolis ir toluenas, rišikliu – polivinil buritalas ir kitos medžiagos. Atitinkamais santykiais sudėjus visas medžiagas suspensija yra maišoma 24 valandas, o po to 90 minučių yra laikoma vakuuminėje kameroje. Iš paruoštos suspensijos yra tepami ploni keramikiniai sluoksniai (60 – 140 μm). Išgarinus tirpiklį sluoksniai yra supjaustomi ir padengiami elektrodais. Šie sluoksniai yra sudedami vienas ant kito ir yra presuojami 60 MPa slėgiu 70 °C temperatūroje. Tuomet yra vykdomas dviejų dalių kepinimas. Iškeptas daugiasluoksnis kondensatorius yra padengiamas sidabriniais elektrodais priešinguose galuose. Toks gamybos procesas paremtas tepimo metodu ne tik sumažina gamybos kaštus. Šios metodikos naudojimas leidžia lengvai sukurti aukšto tankio keramikinius sluoksnius, kas yra svarbu norint pasiekti aukštesnes pramušimo įtampas [48].

1.4. $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ savybės

Šiame skyriuje bus aptartos darbe nagrinėtos $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) savybės.

NBT turi perovskitinę gardelės struktūrą (9 pav.). Perovskitų cheminė formulė – ABX_3 . A ir B yra katijonai (A didesni nei B), o X – anijonai. Anijonais dažniausiai būna deguonies atomai. A katijonai yra kubo kampuose (0, 0, 0), o B yra kubo centre ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [1].

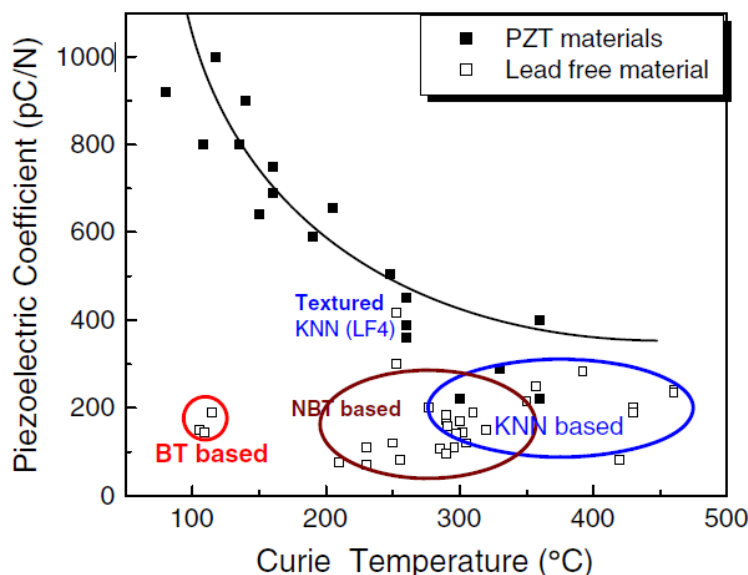


9 pav. Ideali perovskitinė gardelė [49].

Pirmosios publikacijos apie NBT buvo išleistos apie 1960 m., tačiau šis junginys didelio mokslininkų susidomėjimo nesulaukė [50]. Mokslinis susidomėjimas šia medžiaga išaugo, kai buvo susirūpinta dėl neigiamo švino poveikio gamtai. NBT gardelėje A katijono vieta užima natriis su bismutu santykiu 1:1; o B katijono vietą užima titanas. Ilgą laiką nebuvo aišku, kokia yra NBT struktūra, tačiau 2002 m. buvo išleista publikacija, kurioje teigiama, kad kambario temperatūroje $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ yra romboedrinės struktūros ($R\bar{3}c$ erdvinė grupė) [51].

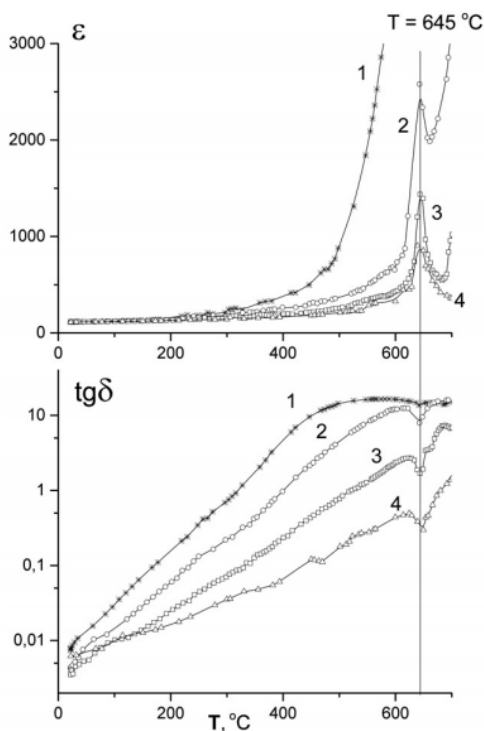
Ši medžiaga turi tam tikrų trūkumų, tokių kaip didelis koercinis laukas ir aukštas laidumas. Laidumo problema atsiranda dėl Bi jonų garavimo kepinimo metu [52]. Šiai problemai spręsti Hiruma *et al.* pastebėjo, kad dedant perteklinį kiekį bismuto, išauga varža [52]. Kitas NBT trūkumas, tai depoliarizacija ganėtinai žemoje 460 K temperatūroje [53]. Tiksliai šios depoliarizacijos priežastis nėra žinoma. Vienose publikacijose yra teigiama, kad anomalija atsiranda dėl virsmo iš feroelektrinės fazės į antiferolektrinę [54][55], kitose tai siejama su relaksoriams būdingomis savybėmis. Taip pat yra publikacijų, kuriose teigiama, kad depoliarizacija atsiranda dėl romboedrinių klasterių esančių nepolinėje tetragoninėje matricioje [56] arba dėl polinių Na^+TiO_3 ir $\text{Bi}^{3+}\text{TiO}_3$ klasterių esančių antiferolektrinėje matricioje [1][57].

Nepaisant aptartų trūkumų, NBT keramikos yra vienos perspektyviausių bešvinių alternatyvų. 10 pav. galima pastebėti, kad NBT pagrindo medžiagos turi vienus aukščiausių pjezoelektrinių koeficientų lyginant su kitais bešviniais pjezoelektrikais. Būtina pabrėžti, kad NBT dažniausiai yra maišomas su kitais junginiais siekiant mažinti koercinį lauką ir padidinti pjezoelektrinį koeficientą. NBT yra maišomas su BaTiO_3 , $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, SrTiO_3 ir kitais junginiais.



10 pav. Įvairių keramikų pjezoelektrinio koeficiento d_{33} vertės kambario temperatūroje kaip funkcijos nuo Kiuri temperatūros [58].

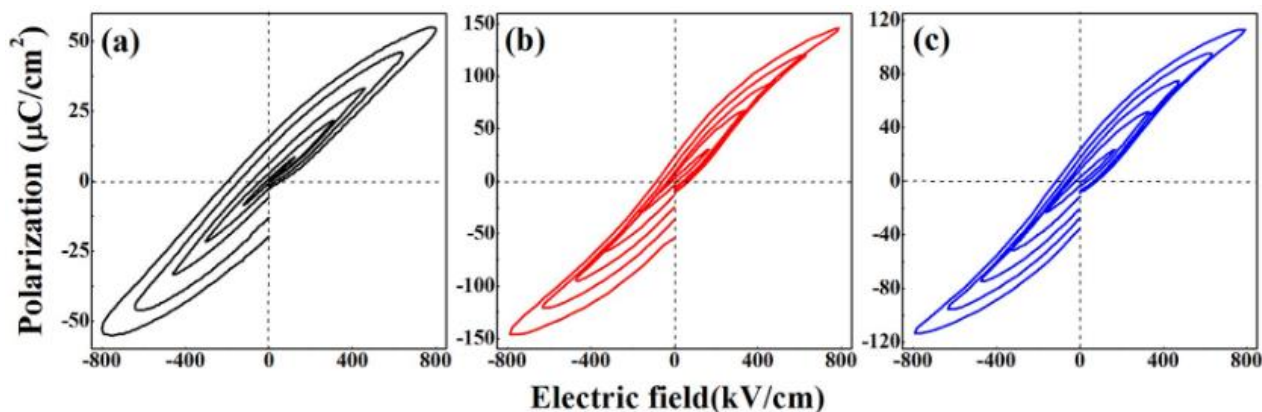
Yra kelios publikacijos apie tepimo metodu kurtus NBT sluoksnius [59][60]. Jose buvo naudoti smulkūs, atsitiktinių formų grūdai ir plokšteliniai grūdai. Vienoje iš publikacijų NBT sluoksnis buvo kepinamas skirtingose temperatūrose: nuo 1175 °C iki 1250 °C. Atlikus SEM mikroskopiją, buvo pastebėta, kad grūdų dydis didėja keliant sukepinimo temperatūrą [59]. Taip pat iš SEM nuotraukų buvo padaryta išvada, kad gauti pakankamai tankų NBT sluoksnį, būtina jį kaitinti bent iki 1200 °C. Kitoje publikacijoje buvo ištirta sukurto NBT sluoksnio dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros 7 – 707 °C intervale (11 pav.). Ištyrus šią priklausomybę buvo nustatyta, kad sluoksnio Curie temperatūra yra 645 °C. Matavimai žemiau 10 kHz pasižymi staigiai išaugusia dielektrine skvarba, kai $T > T_c$. Šio straipsnio autoriai teigia, kad tai yra susiję su išaugusiu sluoksnio elektriniu laidumu. Taip pat buvo ištirtos sluoksnio pjezoelektrinės savybės ir buvo įvertinta, kad kambario temperatūroje pjezoelektrinis koeficientas $d_{33}^* = 180$ pC/N [60].



11 pav. NBT sluoksnio dielektrinės skvarbos ir $\text{tg}\delta$ priklausomybė nuo temperatūros, dažniai:

1 – 0,1kHz, 2 – 1 kHz, 3 – 10 kHz, 4 – 100 kHz [60].

Yra mokslinių publikacijų, kuriose buvo tiriamos skirtingų stechiometrijų $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ kompozicijos. Viename iš tyrimų buvo gaminami sluoksniai iš nikelio legiruotų skirtingos stechiometrijos NBT miltelių. [61]. Šioje publikacijoje buvo tiriamos trys skirtingos koncentracijos: $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{O}_3$, $\text{Na}_{0,5(1-0,05)}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{O}_3$ ir $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5(1+0,08)}\text{Ti}_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{O}_3$. Pateiktuose rezultatuose yra teigiama, kad didžiausi grūdai buvo gauti stechiometriniame sluoksnyje, o natrio ir bismuto nestechiometrija sumažina grūdų dydį. Tačiau Bi ir Na nestechiometrijos įvedimas sumažina sluoksnio nuotėkio srovę, kurios atsiranda dėl deguonies vakansijų. Natrio deficitas sumažina laisvų deguonies vakansijų kiekį, o bismuto perteklius neleidžia susikurti naujoms deguonies vakansijoms. Taip pat Bi ir Na nestechiometrija padidina liekamosios poliarizacijos vertes. Tai yra matoma 12 pav.



12 pav. Poliarizacijos priklausomybės nuo elektrinio lauko (a) $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TN}$,

(b) $\text{Na}_{0,5(1-0,05)}\text{Bi}_{0,5}\text{TN}$ ir (c) $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5(1+0,08)}\text{TN}$ [61].

2. Eksperimento metodikos

Šiame darbe tepimo metodu buvo kuriami trys skirtingi $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ keramikos sluoksniai. Sluoksniai buvo kuriami naudojant grynus NBT miltelius ir legiruotus iterbiu Yb (NBYT). Legiruoti iterbiu milteliai buvo dviejų tipų: vieni buvo stechiometriniai $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ milteliai, o kiti – nestechiometriniai $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ (viršyta bismuto stechiometrija). Sluoksniai buvo kuriami vandens pagrindo tepimo metodu. Paviršiaus aktyviaja medžiaga buvo pasirinktas Dispex AA4040, o rišikliu buvo naudojamas polivinilpirolidonas (PVP) tirpalas (Luvitec K 90 Pulver). Abu chemikalai buvo įsigyti iš BASF. Užtepus sluoksnį, jie buvo džiovinami ir tuomet kepinami dvejais skirtingais etapais. Pirmojo etapo metu buvo lėtai keliama temperatūra iki 500 °C norint išgarinti sluoksnyje esančius polimerus. Antru etapu kaitinimas vyko iki trijų skirtingų temperatūrų: 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C. Kepinimas šiose temperatūrose taip pat truko 2 valandas. Gauti sluoksniai buvo 130 – 240 μm storio. Visi bandiniai buvo užtepami sidabro pastos elektrodais.

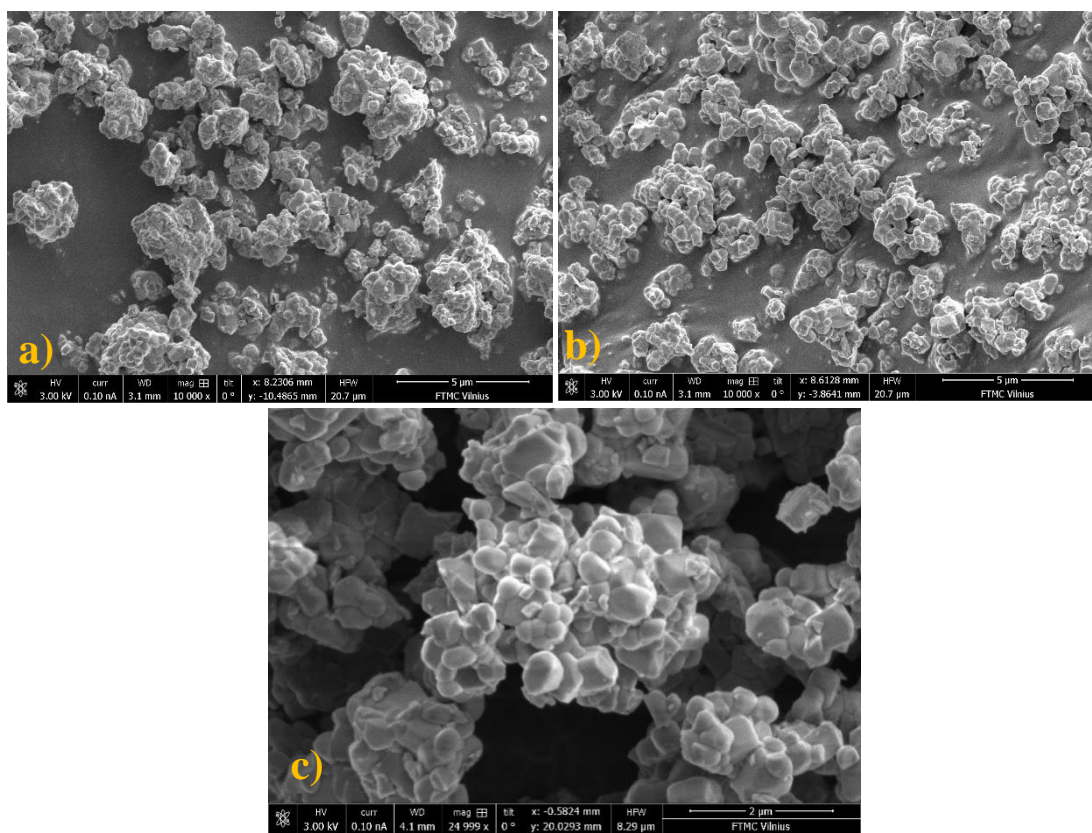
Pagamintų sluoksnių mikrostruktūra buvo tiriama Helios NanoLab 650 skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM). Matavimai buvo atliekami 3 kV įtampa ir 0.1 nA srove. Sluoksniai buvo didinami nuo 2000 iki 10000 kartų, o keramikiniai milteliai – iki 50000 kartų. Vėliau buvo tiriamos sluoksnių dielektrinės savybės. Dielektriniai matavimai buvo atliekami 300 K – 700 K temperatūrų intervale. Vienas iš bandinių buvo matuojamas iki 30 K temperatūros. Naudojantis HP-4284A LCR matuokliu buvo matuojama plokščiojo kondensatoriaus talpa ir nuostolių kampo tangentas 20 Hz – 1 MHz dažnių intervale. Prieš pradėdant matavimus buvo atliekamas kalibravimas. Tai buvo atlikta įvertinant tuščios sistemos talpą. Matavimai buvo atliekami vėsinimo ciklo metu. Vėsinimo greitis apytiksliai buvo 1 K/min. Matavimams žemiau kambario temperatūros buvo naudojamas uždaro ciklo kriostatas, kuriame šaldymas vyksta adiabiškai plečiant helį. Temperatūros matavimams 300 K – 700 K intervale buvo naudojamas Keithley 2700 multimetras, o žemesnėse temperatūrose buvo naudojamas Lakeshore 331 temperatūros kontroleris.

Elektromechaninė deformacijos ir poliarizacijos matavimai yra atliekami komerciniu AixacCT TF 2000 analizatoriumi. Matavimai vyko 290 K – 470 K temperatūrų intervale. Maksimali elektrinio lauko vertė kiekvieno matavimo metu buvo 80 kV/cm. Visi matavimai buvo atliekami pjūklo formos signalu, kurio dažnis – 10 Hz. Atliekant poliarizacijos tyrimus buvo naudojamas 4 kV įtampos šaltinis ir buvo matuojama srovė, tekanti bandiniu. Elektromechaninės deformacijos matavimams buvo naudojamas didelio tikslumo Thorlab SP-S 120 plokštumos-veidrodžio interferometras. Šviesos šaltiniu buvo raudonos spalvos ($\lambda = 632.8$ nm) lazerinis diodas.

3. Eksperimentiniai rezultatai ir jų aptarimas

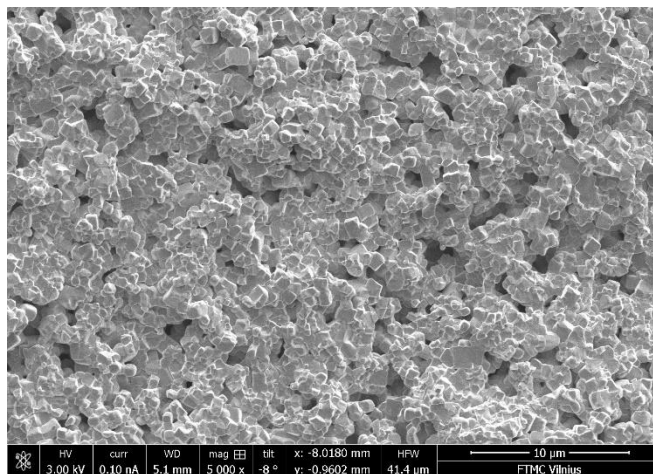
3.1. Plonų sluoksnių gamyba

Prieš pradėdant gaminti keraminius sluoksnius buvo svarbu įvertinti, ar milteliai neturi didelių aglomeratų. Kadangi didelių aglomeratų pastebėta nebuvo, milteliai nebuvo papildomai grūdami. Vėliau atlikus miltelių SEM mikroskopiją (13 pav.) buvo pastebėta, kad dideliais aglomeratais milteliai iš tiesų nepasižymi. Aglomeratų dydis neviršijo 5 mikrometrų, kas yra mažas dydis ir fizinis aglomeratų naikinimas nėra būtinas.



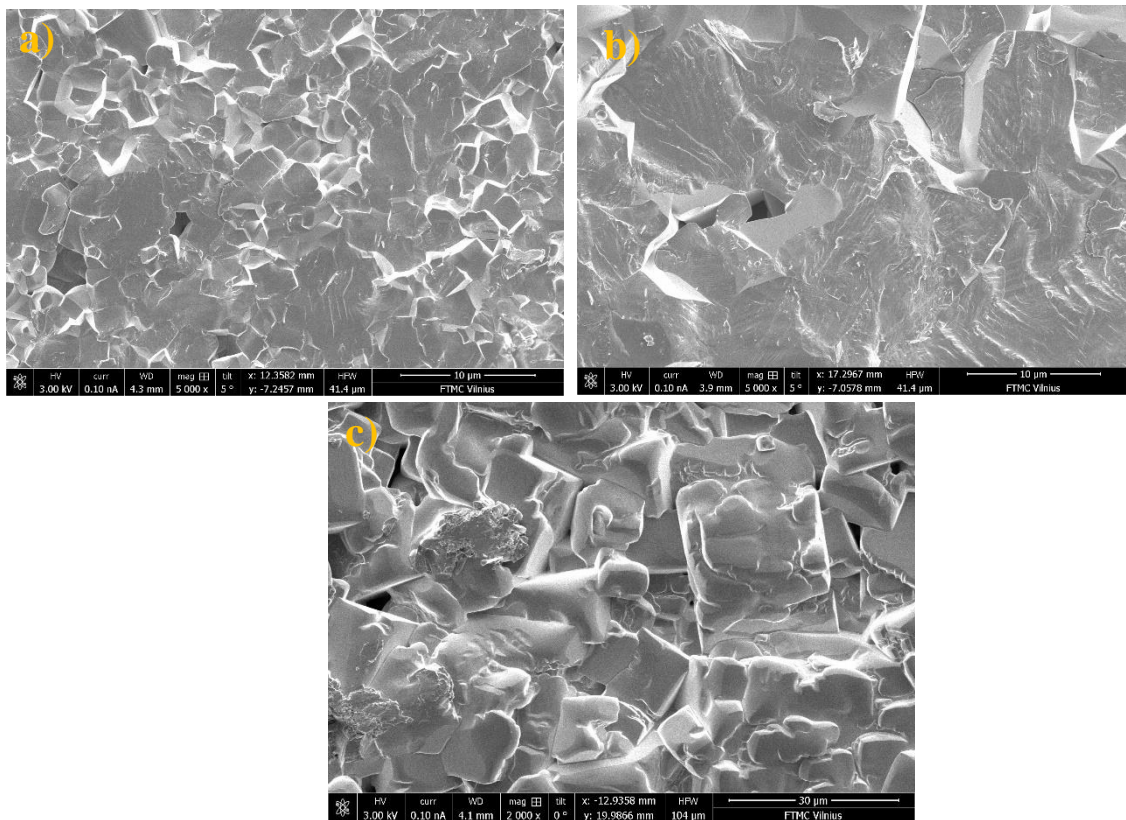
13 pav. a) Nestechiometrinių $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių SEM; b) Stechiometrinių $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių SEM; c) $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ miltelių SEM.

Keramikinė suspensija yra ruošama tokiu būdu: pirmiausia buvo įpilama 0,7 gramo vandens, kuris atlieka tirpiklio paskirtį. Tuomet į tirpiklį yra įpilama 0,1 gramo Dispex AA4040, kuris yra naudojamas kaip paviršiaus aktyvioji medžiaga. Tuomet į esamą skystį yra suberiami keramikos milteliai. Milteliai yra dedami tol, kol suspensija pasidaro tiršta. Tuomet suspensija yra maišoma maišytuvu, kuris padeda pasiekti vientisą suspensijos masę. Kai suspensija yra išmaišoma, į ją buvo įpilama apie 0,5 gramo 20 % PVP tirpalo, kuris atlieka rišiklio funkciją. Suspensija vėl yra išmaišoma, norint pasiekti vientisumą. Įdėjus rišiklio suspensija būna per skysta, papildomai įdedama keramikos miltelių ir 5 lašai PEG-500, kuris atlieka plastifikatoriaus funkciją. Suspensija maišytuvu yra vėl išmaišoma. Iš viso į suspensiją yra įdedama apie 8 – 10 gramų keramikos miltelių. Kai yra paruošta tiršta ir vientisa suspensija, iš jos yra formuojami ploni keramikos sluoksniai. Tai yra atliekama ant paruoštų rėmelių uždedant tam tikrą kiekį suspensijos ir tepimo peiliu suformuojant plokščią keramikos sluoksnį. Norint nuimti sluoksnį nuo rėmelio, reikia, kad vanduo išgaruotų. Tai užtrunka apie parą laiko. Kai sluoksnis yra nuimamas nuo rėmelio, jis yra dedamas į krosnį kepinimui.



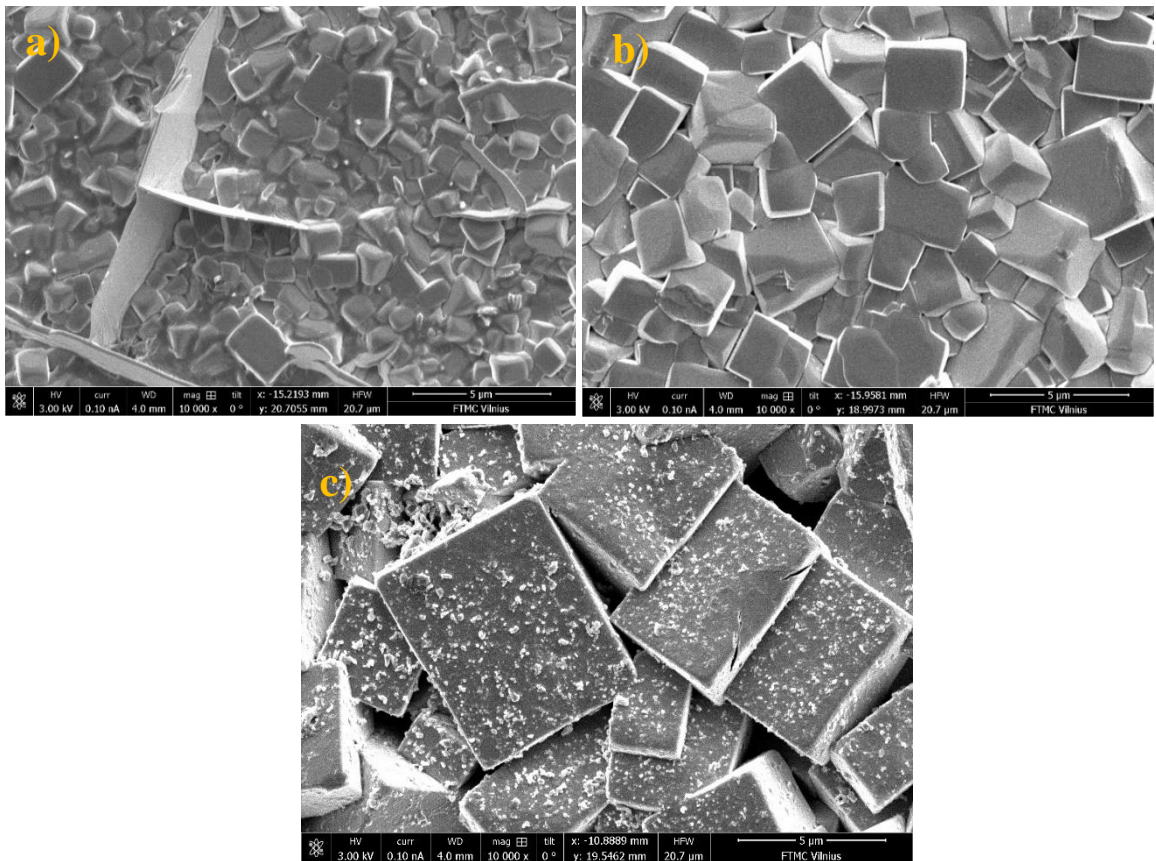
14 pav. Iš $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių pagaminto sluoksnio SEM. Sluoksnis buvo kepinamas 1100 °C temperatūroje.

Sukūrus keramikinę suspensiją ir iš jos pagaminus plonus sluoksnius buvo svarbu nustatyti tinkamą sukepinimo temperatūrą. Buvo nuspręsta pirmą bandinį kepinėti iki 1100 °C. Šioje temperatūroje bandinys išbuvo 2 valandas. Gautas bandinys buvo labai trapus. Atlikus šio bandinio SEM mikroskopiją (14 pav.) buvo pastebėta, kad parinkta kepinimo temperatūra buvo per maža. Tai galima spręsti iš mažo grūdų dydžio ir aukšto sluoksnio porėtumo.



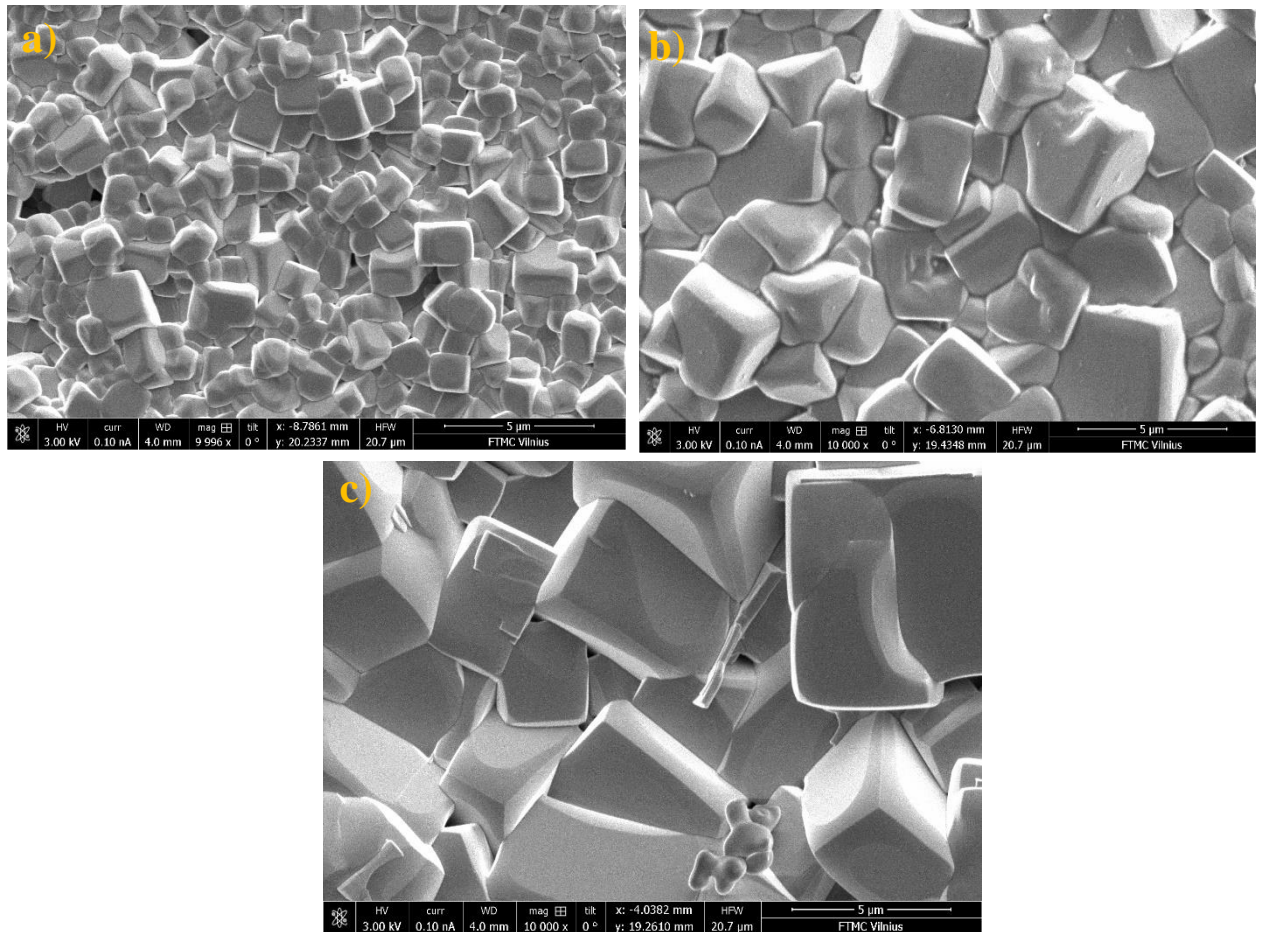
15 pav. Stechiometrinio $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių SEM a) Sluoksnis kepintas 1150 °C temperatūroje; b) Sluoksnis kepintas 1200 °C temperatūroje; c) Sluoksnis kepintas 1250 °C temperatūroje.

Antras bandinys buvo kepinamas 1150 °C temperatūroje 2 valandas. Pagamintas keraminis sluoksnis nebuvo trapus. Atlikus šiuo sluoksnio SEM mikroskopiją (15(a) pav.) buvo pastebėta, kad grūdų dydis yra kiek mažesnis negu 5 mikrometrai. Sluoksnio porėtumas taip pat yra nedidelis. Šie rezultatai leidžia teigti, kad šis plonas sluoksnis yra kokybiškas. Kiti sluoksniai buvo kepinami 1200 °C ir 1250 °C temperatūrose 2 valandas. Atlikus SEM mikroskopiją (15(b)(c) pav.) buvo pastebėta, kad esant aukštesnėms sukepinimo temperatūroms, grūdų dydis auga. Dydis viršijo 5 mikronus, o porėtumas buvo dar mažesnis.



16 pav. Nestechiometrinio $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių SEM a) Sluoksnis kepintas 1150 °C temperatūroje; b) Sluoksnis kepintas 1200 °C temperatūroje; c) Sluoksnis kepintas 1250 °C temperatūroje.

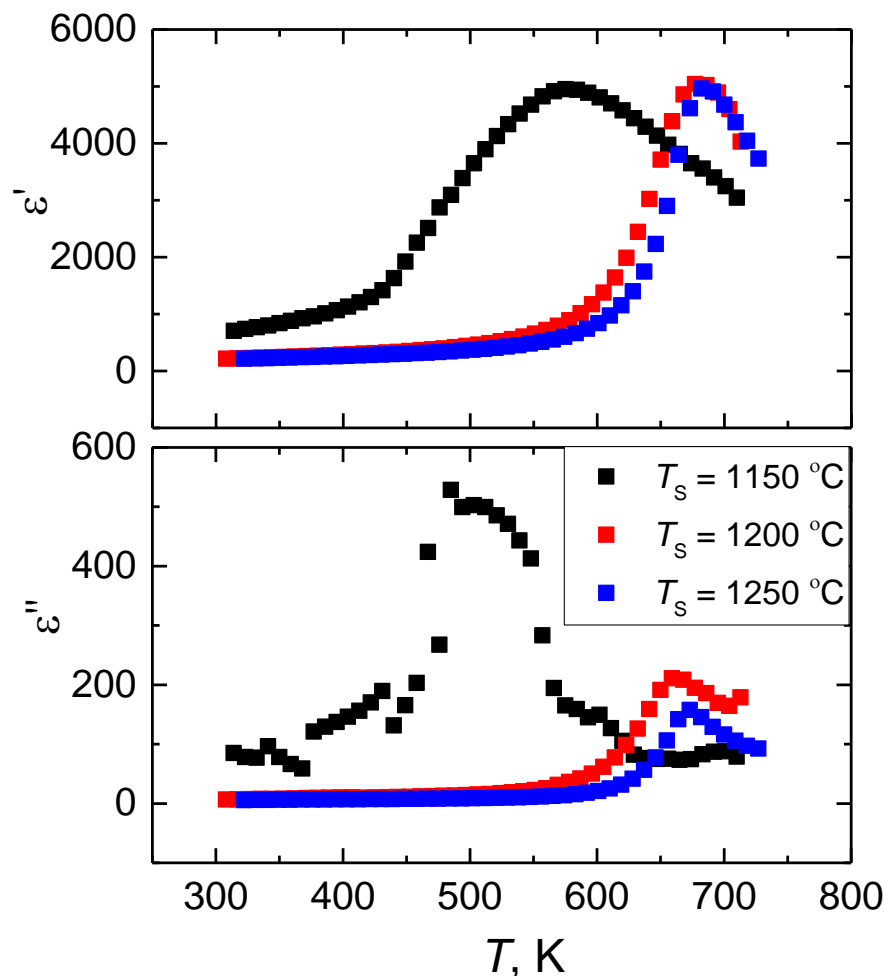
Pagaminus sluoksnius iš stochiometrinių miltelių, buvo pradėta gaminti sluoksnius ir iš nestechiometrinių miltelių. Pirmas sluoksnis buvo kepinamas iki 1150 °C temperatūros (16(a) pav.). Kepinimas šioje temperatūroje vyko 2 valandas. Atlikus šio sluoksnio SEM vaizdus buvo pastebėta, kad grūdai yra ganėtinai nedideli – apie 2 mikronus. Taip pat sluoksnyje buvo pastebėti įvairūs režiai, tačiau didelių porų nėra. Pakėlus sukepinimo temperatūrą iki 1200 °C temperatūros (16(b) pav.) grūdų dydis išaugo. Sluoksnio porėtumas taip nėra didelis, o režių nebeliko. Kai kepinimo temperatūra buvo 1250 °C (16(c) pav.), grūdų dydis viršijo 5 mikronus, tačiau galima pastebėti, kad sluoksnio porėtumas yra išaugęs. Taip pat ant grūdų galima pastebėti neaiškias apnašas.



17 pav. $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ sluoksnių SEM a) Sluoksnis kepintas 1150 °C temperatūroje; b) Sluoksnis kepintas 1200 °C temperatūroje; c) Sluoksnis kepintas 1250 °C temperatūroje.

Taip buvo gaminami sluoksniai iš $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ miltelių. Pirmasis sluoksnis buvo kepinamas 1150 °C temperatūroje (17(a) pav.). Atlikus SEM buvo pastebėta, kad grūdų dydis yra nedidelis ir siekia apie 1-2 mikronus. Iš SEM vaizdo galima pastebėti porų. Tačiau kai kepinimo temperatūra buvo pakelta iki 1200 °C temperatūros (17(b) pav.), grūdų dydis ženkliai išaugo, o porų nebesimato. Ženklus grūdų augimas pastebimas pakėlus sukepinimo temperatūrą iki 1200 °C (17(c) pav.). Grūdų dydis viršija 5 mikronus, tačiau pastebimas nedidelis porų atsiradimas sluoksnyje.

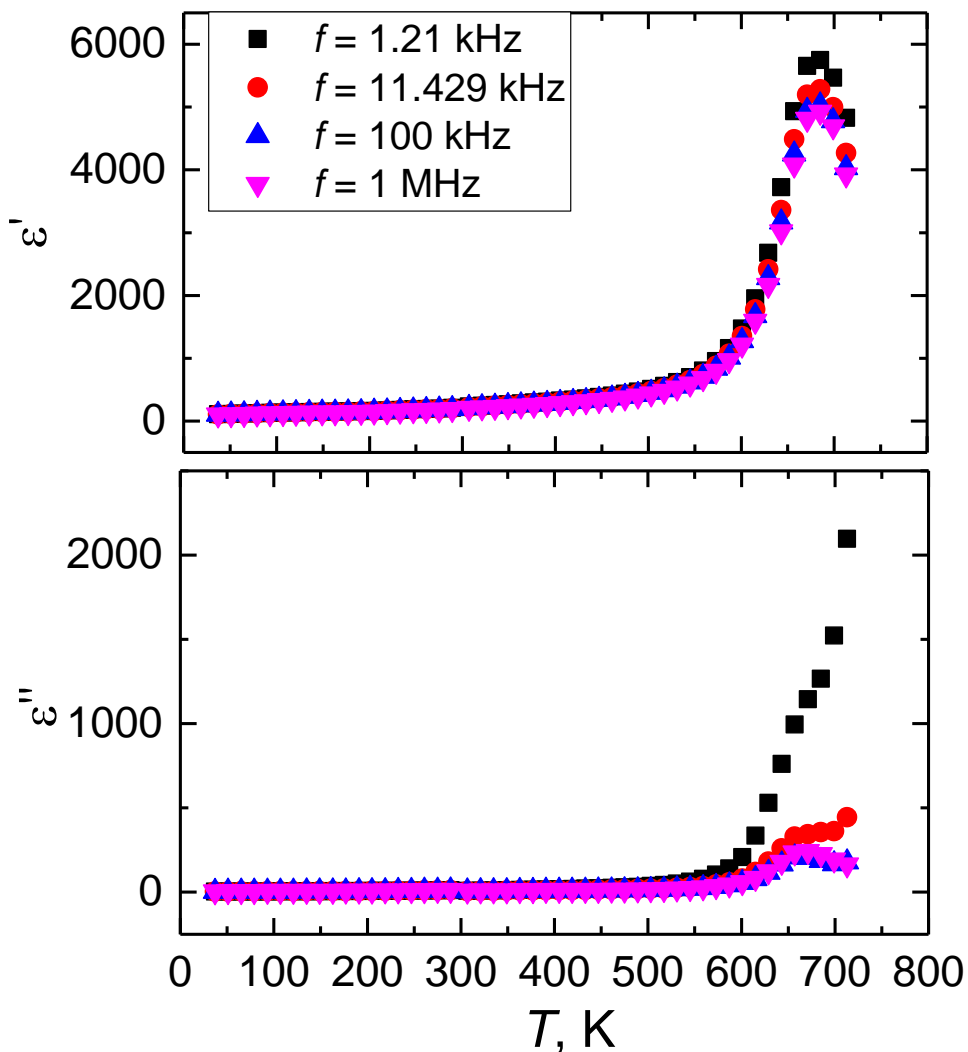
3.2. Dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės



18 pav. Stechiometrinių NBYT sluoksnių realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos dalių priklausomybių nuo temperatūros palyginimai, kai dažnis – 100 kHz.

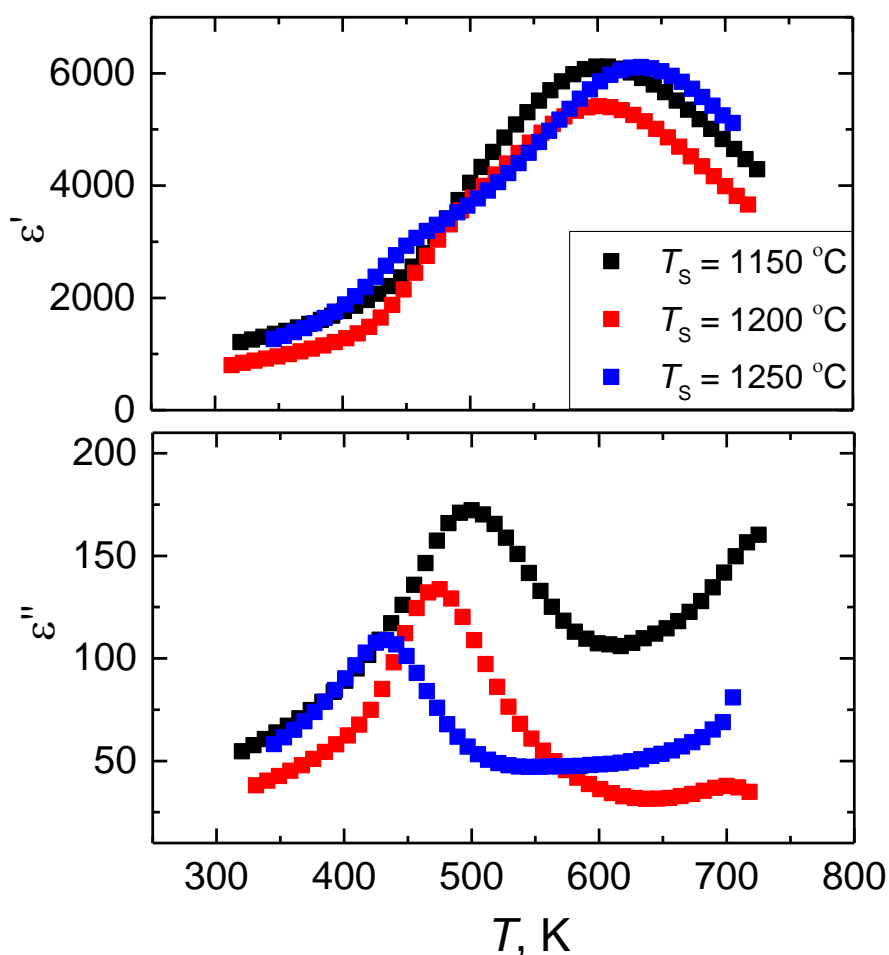
18 pav. yra pavaizduotos skirtingose temperatūrose keptų stochiometrinių $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros bandinį veikiant 100 kHz dažnio signalu. Iš šių temperatūrinių priklausomybių galima pastebėti, kad medžiagos dielektrinės charakteristikos kinta, kai yra parenkamos skirtingos kepinimo temperatūros. Kai sluoksnis buvo kepinamas 1150 °C temperatūroje, fazinis virsmas įvyksta maždaug tiek 580 K. Taip pat galima pastebėti, kad dielektrinė skvarba didėja visame matuotame temperatūrų intervale, o kambario temperatūroje reali dielektrinės skvarbos vertė yra apie 700. Kai sluoksnis buvo kepinamas 1200 °C ir 1250 °C temperatūrose dielektrinė skvarba išlieka beveik nepakitusi 300 K – 600 K temperatūrų intervale ir staigus dielektrinės skvarbos didėjimas yra pastebimas tik fazinio virsmo aplinkoje. Taip pat fazinis virsmas šiuose bandiniuose įvyksta aukštesnėje – maždaug 680 K temperatūroje. Iš menamosios dielektrinės skvarbos dalies galima pastebėti, kad sluoksniai, kurie buvo kepti aukštesnėse nei 1150 °C temperatūroje, pasižymi mažesne dielektrine skvarba. Iki fazinio virsmo menamoji dielektrinės skvarbos vertė šiuose yra mažesnė nei 10, o ties faziniu virsmu

menamoji dielektrinė skvarba neviršija 200. Sluoksnis, kuris buvo kepintas 1150 °C temperatūroje, fazinio virsmo metu pasiekia 500 menamosios dielektrinės skvarbos vertę. Šis bandinys turi didžiausią porėtumą ir mažiausius grūdus. 1200 °C ir 1250 °C kepintų sluoksnių grūdų dydžiai yra panašūs ir daug didesni nei 1150 °C sluoksnio grūdai. Pastarasis sluoksnis pasižymi ir didesniu porėtumu. Šie mikrostruktūros skirtumai lemia, kad 1150 °C temperatūroje kepintas sluoksnis pasižymi ženkliai aukštesniais dielektriniais nuostoliais.



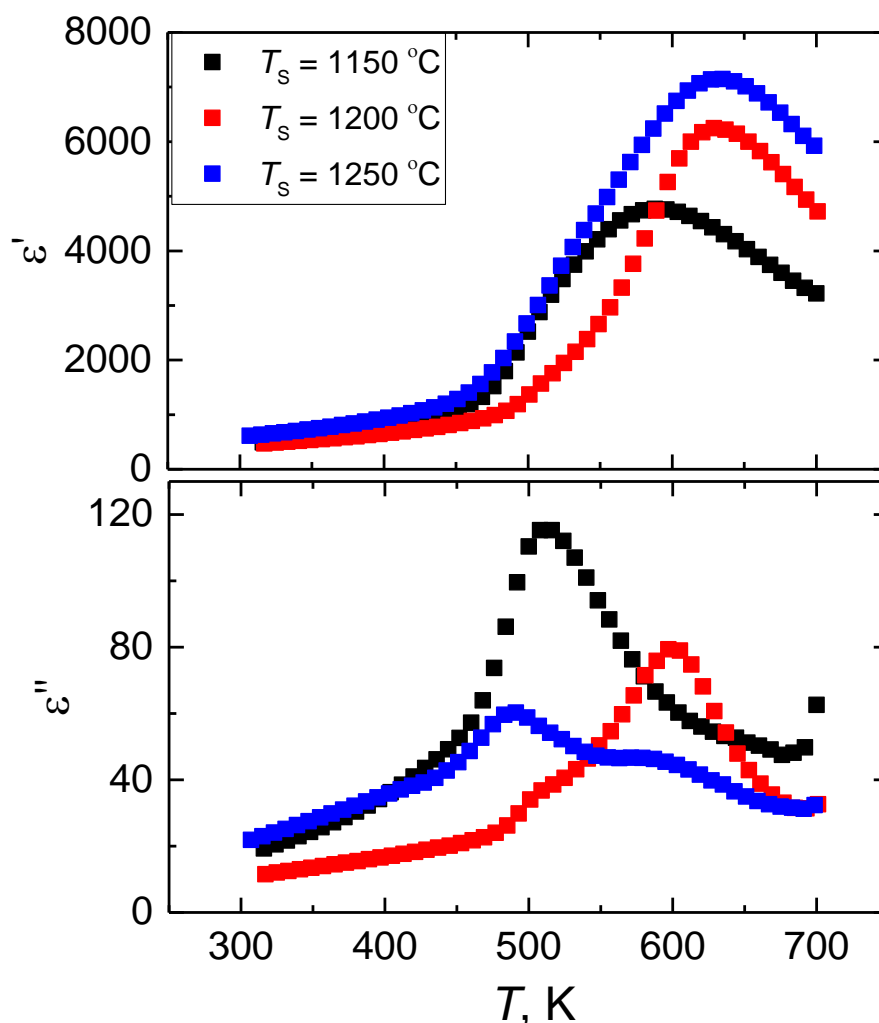
19 pav. Realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo temperatūros stochiometriniame NBYT keraminiame sluoksnyje. Sluoksnis buvo kepintas 1200 °C temperatūroje.

19 pav. yra pavaizduotos $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros. Šis sluoksnis buvo kepinamas $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Šis bandinys buvo išmatuotas plačiame, $30\text{ K} - 700\text{ K}$ temperatūrų intervale. Iš gautos priklausomybės galima pastebėti, kad fazinis virsmas yra 680 K temperatūroje, tačiau likusiame temperatūrų intervale jokių dielektrinių anomalijų nėra. Tai reiškia, kad nėra stebima NBT perovskitams būdinga depoliarizacija 460 K temperatūroje. Iš realiosios dielektrinės skvarbos priklausomybės galima pastebėti, kad dielektrinės skvarbos vertės nepriklauso nuo dažnio. Tačiau iš menamosios dielektrinės skvarbos priklausomybės galima pamatyti, kad žemuose dažniuose medžiaga yra laidži. Tokią prielaidą galima daryti iš aukštų menamosios dielektrinės skvarbos verčių žemuose dažniuose, kai yra pasiekama ir viršijama fazinio virsmo temperatūra.



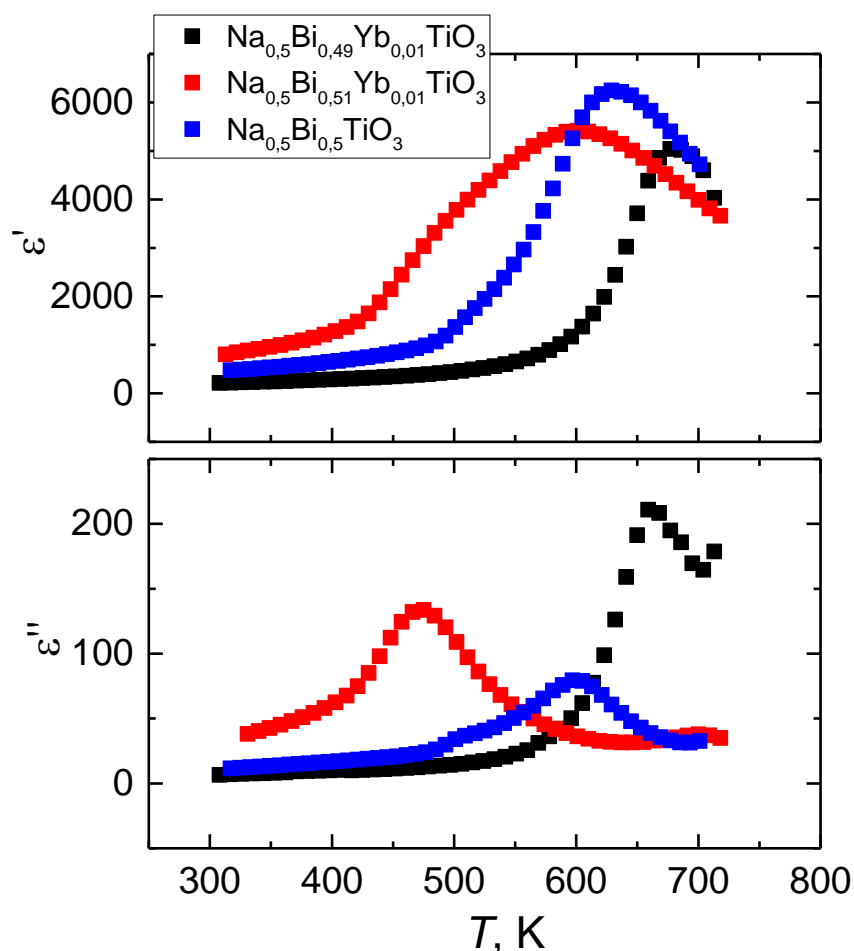
20 pav. Nestechiometrinių NBYT sluoksnių realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos dalių priklausomybių nuo temperatūros palyginimai, kai dažnis – 100 kHz .

20 pav. yra pavaizduotos skirtingose temperatūrose kepinčių nestechiometrinių $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros bandinį veikiant 100 kHz dažnio signalu. Iš gautų rezultatų galima pastebėti, kad bandiniuose, kurie kepinti 1150 °C ir 1200 °C temperatūrose, fazinis virsmas įvyksta maždaug 610 K temperatūroje. Bandinyje, kuris buvo kepinamas 1250 °C temperatūroje, fazinis virsmas įvyksta kiek aukštesnėje, 630 K temperatūroje. Šis skirtumas gali susidaryti dėl padidėjusio grūdų dydžio, tačiau realiosios dielektrinės skvarbos maksimalios vertės yra beveik vienodos visiems šiems sluoksniams. Iš šio bandinio realiosios dielektrinės skvarbos priklausomybės galima pastebėti, kad maždaug ties 460 K temperatūra yra matoma dielektrinė anomalija. Ši anomalija yra susijusi su NBT būdinga depoliarizacijos temperatūra. Iš menamosios dielektrinės skvarbos priklausomybių galima teigti, kad didinant kepinimo temperatūrą nuostoliai mažėja, o dielektrinės skvarbos maksimumas, atsirandantis dėl depoliarizacijos, slenkasi į žemesnes temperatūras. Mažėjantys dielektriniai nuostoliai augant kepinimo temperatūrai yra susiję su augančiu grūdų dydžiu. Tai reiškia, kad kuo yra didesni grūdai, tuo mažesni dielektriniai nuostoliai.



21 pav. NBT sluoksnių realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos priklausomybių nuo temperatūros palyginimai, kai dažnis – 100 kHz.

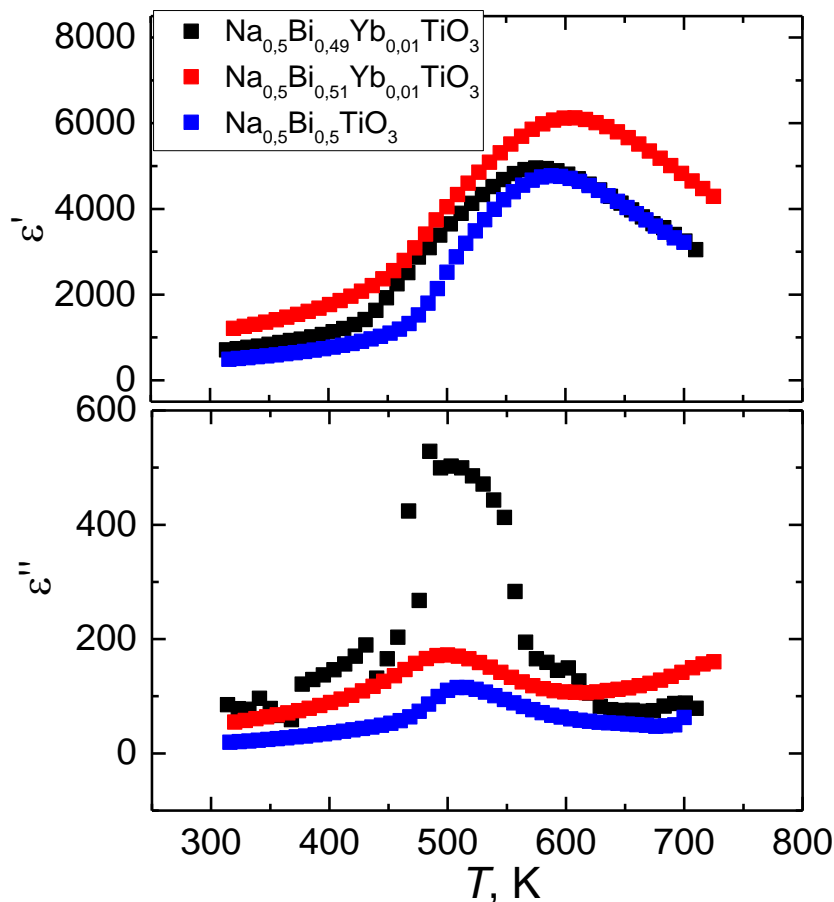
21 pav. yra pavaizduotos skirtingose temperatūrose kepintų $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ sluoksnių dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros bandinį veikiant 100 kHz dažnio signalu. Iš šių priklausomybių galima pastebėti, kad sluoksnis, kuris buvo kepintas 1150 °C temperatūroje, turi fazinį virsmą 580 K temperatūroje. Sluoksniai, kurie buvo kepinti 1200 °C ir 1250 °C temperatūrose turi fazinį virsmą kiek aukštesnėje temperatūroje – 620 K. Taip pat pastebima, kad didinant kepimo temperatūras, kyla ir dielektrinės skvarbos vertės. Žemiausioje temperatūroje kepinto sluoksnio dielektrinė skvarbos vertė fazinio virsmo metu siekia apie 5000, o aukščiausioje temperatūroje kepinto sluoksnio – apie 7000. Skirtumų galima įžvelgti ir iš menamosios dielektrinės skvarbos palyginimų. Šiose priklausomybėse galima pastebėti, kad keliant kepinimo temperatūrą mažėja dielektriniai nuostoliai. Taip pat galima pastebėti, kad maždaug 500 K temperatūroje yra dielektrinė anomalija. Ši anomalija galimai yra susijusi su NBT būdinga depoliarizacija. Sluoksnyje, kuris buvo kepintas 1200 °C temperatūroje, dielektrinių nuostolių maksimumas stebimas kiek aukštesnėje – fazinio virsmo temperatūroje. Nedidelę dielektrinę anomaliją galima pastebėti ir ties 500 K.



22 pav. NBT ir stechiometrinių bei nestechiometrinių NBYT sluoksnių realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos palyginimai, kai dažnis – 100 kHz. Sluoksniai buvo kepinti 1200 °C temperatūroje.

22 pav. yra pavaizduotos $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ ir $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros. Visi sluoksniai buvo kepinti 1200 °C temperatūroje. Iš šių priklausomybių galima pastebėti, kad stochiometrinis NBYT sluoksnis turi fazinį virsmą aukščiausioje – 680 K temperatūroje. Šio sluoksnio fazinio virsmo temperatūra yra aukštesnė nei NBT sluoksnio. Nestechiometriniam sluoksnyje fazinis virsmas įvyksta žemiausioje temperatūroje. Nepaisant to dielektrinės skvarbos vertės fazinio lygios abiejuose NBYT sluoksniuose. Fazinio virsmo metu tiek stochiometrinio, tiek nestechiometrinio sluoksnių dielektrinės skvarbos yra apie 5000. Kiek didesnes dielektrinės skvarbos vertes turi NBT sluoksnis. Fazinio virsmo metu vertės siekia apie 6000. Ganėtinai smarkiai skiriasi menamosios dielektrinės skvarbos priklausomybės. Stechiometrinis NBYT sluoksnis turi dielektrinę anomaliją 650 K temperatūroje. Šios anomalijos metu dielektriniai nuostoliai yra didžiausi tarp šių trijų bandinių. Nestechiometriniam NBYT sluoksnyje dielektrinė anomalija yra žemesnėje – 480 K temperatūroje. Tuo tarpu NBT sluoksnis turi dvi dielektrines anomalijas. Pirmosios anomalijos temperatūra beveik sutampa su nestechiometrinio sluoksnio, o antroji anomalija įvyksta maždaug 600 K temperatūroje. Nors šiame sluoksnyje yra stebima platesnė dielektrinė anomalija, dielektriniai nuostoliai yra palyginti nedideli. NBT sluoksnyje dielektriniai nuostoliai yra 2 kartus mažesni nei nestechiometriniam sluoksnyje ir bent 3 kartus mažesni nei stochiometriniam NBYT sluoksnyje.

23 pav. yra pavaizduotos $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ ir $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros. Visi sluoksniai buvo kepinti 1150 °C temperatūroje. Iš gautų rezultatų galima pastebėti, kad visi trys sluoksniai turi panašias priklausomybes. NBT ir stochiometrinio NBYT sluoksnių realiosios dielektrinės skvarbos priklausomybės yra beveik identiškios. Fazinis virsmas įvyksta toje pačioje temperatūroje, o dielektrinės skvarbos dydis šiame taške taip pat yra vienodas. Nedideli skirtumai matomi tik menamojoje dielektrinės skvarbos dalyje. Nors dielektrinės anomalija yra tokia pati, tačiau NBT sluoksnis turi beveik 5 kartus mažesnius dielektrinius nuostolius. Nestechiometrinio NBYT sluoksnio realiosios dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros turi kiek aukštesnę fazinio virsmo temperatūrą ir nedaug aukštesnes dielektrines skvarbos vertes. Tačiau iš menamosios dielektrinės skvarbos dalies galima pastebėti, kad priklausomybė yra beveik identiška NBT sluoksnio priklausomybei. Nestechiometrinis NBYT sluoksnis turi tik kiek didesnius dielektrinius nuostolius.

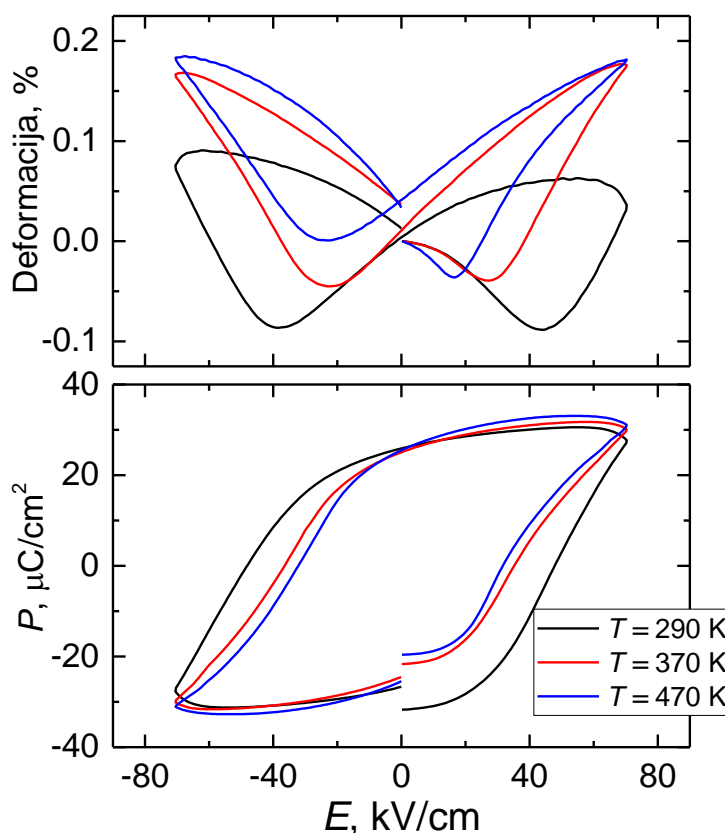


23 pav. NBT ir stochiometrinių bei nestochiometrinių NBYT sluoksnių realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos palyginimai, kai dažnis – 100 kHz. Sluoksniai buvo kepti 1150 °C temperatūroje.

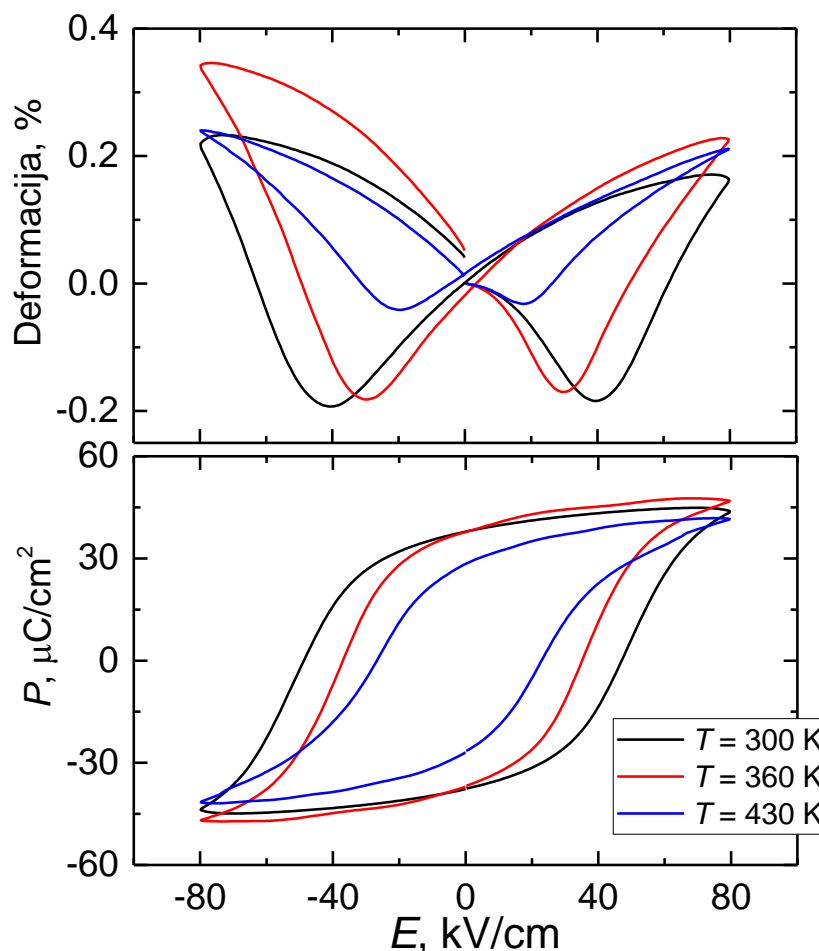
Iš visų temperatūrinių priklausomybių galima daryti išvadą, kad legiravimas iterbiu gali pakeisti fazinio virsmo temperatūrą bei dielektrinės skvarbos vertes. Stechiometriniai NBYT sluoksniai, kurie buvo kepti 1200 °C ir aukštesnėse temperatūrose, neturi NBT būdingos anomalijos ir fazinis virsmas vyksta tik 680 K temperatūroje. Tai nėra būdinga matuotiems NBT sluoksniams (21 pav.). Tačiau NBT sluoksniai šiose temperatūrose turėjo didesnes dielektrinės skvarbos vertes. Taip pat galima daryti išvadą, kad įvedus NBYT sluoksniuose nestochiometriją sumažėja dielektriniai nuostoliai. Ši tendencija pastebima visose kepinimo temperatūrose. Nepaisant to mažiausios menamosios dielektrinės skvarbos vertės buvo NBT sluoksniuose. Tai reiškia, kad legiravimas iterbiu padidina dielektrinius nuostolius. Įvertinus visus šiuos skirtumus galima daryti prielaidą, kad stochiometriniai NBYT sluoksniai, kurie buvo kepti bent 1200 °C temperatūroje, gali būti pritaikomi aukštesniame temperatūrų intervale. Tokiu aukštu faziniu virsmu nepasižymi daugelis pjezoelektrikų ir tai galėtų būti naudinga tokiose vietose, kur vyrauja aukštos temperatūros. Tačiau nestochiometriniai NBYT ir gryni NBT sluoksniai turėtų pranašumų daugiasluoksnių kondensatorių gaminimo pramonėje, nes turi ženkliai mažesnius dielektrinius nuostolius.

3.3. Elektromechaninės savybės

24 pav. yra pavaizduotos stochiometrinio $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnio elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko. Šis sluoksnis buvo kepintas $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Iš gautų rezultatų galima teigti, kad kambario temperatūroje sluoksnis yra feroelektrinėje fazėje. Taip galima teigti, nes sluoksnis pasižymi feroelektrikams būdinga poliarizacijos ir deformacijos histereze. Feroelektrinė fazė išlieka visame matuotame temperatūrų intervale. Tokie rezultatai parodo, kad šis sluoksnis neturi NBT keramikoms būdingos depoliarizacijos. Taip pat šiuose matavimuose yra pastebima, kad didinant temperatūrą, deformacijos vertės didėja ir 470 K temperatūroje yra pasiekama $0,2\%$ deformacija, kai elektrinis laukas yra 70 kV/cm . Kambario temperatūroje deformacijos dydis yra maždaug du kartus mažesnis: deformacija yra apie $0,1\%$ tame pačiame elektriniame lauke. Iš poliarizacijos histerezių yra pastebima, kad didinant elektrinį lauką liekamosios poliarizacijos vertė nekinta, tačiau mažėja koercinis laukas. Kambario temperatūroje koercinio lauko vertė yra apie 48 kV/cm , o 470 K temperatūroje koercinio lauko vertė – 32 kV/cm . Tai reiškia, kad norint kambario temperatūroje pamatyti pilnas feroelektrines histerezes reikia didesnio elektrinio lauko.

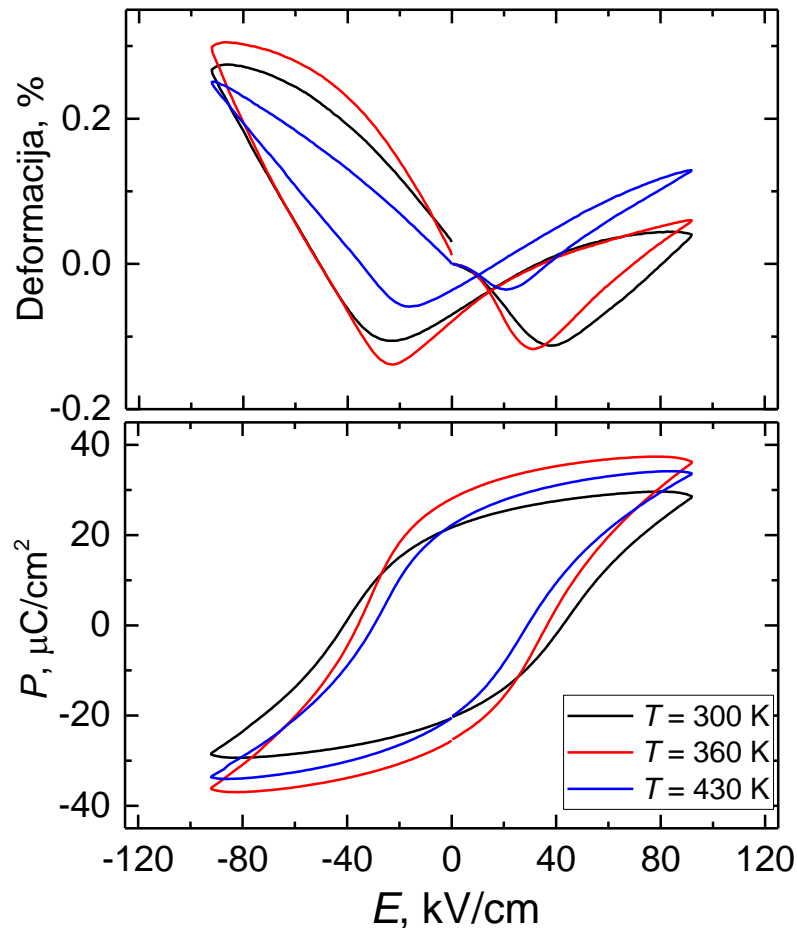


24 pav. Stechiometrinio NBYT sluoksnio elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko. Sluoksnis buvo kepinamas $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.



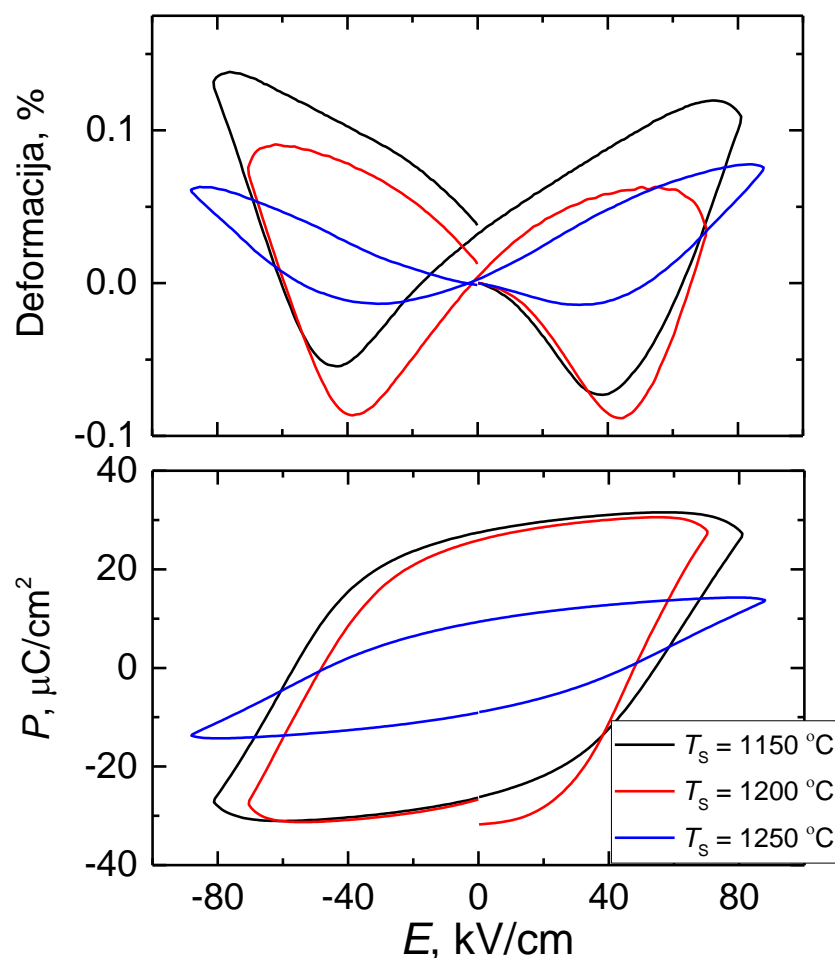
25 pav. Nestechiometrinio NBYT sluoksnio elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko. Sluoksnis buvo kepinamas 1200 °C temperatūroje.

25 pav. yra pavaizduotos nestechiometrinio $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnio elektromechaninio poslinkio ir poliarizacijos priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko skirtingose temperatūrose. Sluoksnis buvo kepintas 1200 °C temperatūroje. Iš šių priklausomybių galima pastebėti, kad kambario temperatūroje deformacijos dydis yra apie 0,2 %, o liekamosios poliarizacijos – apie $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Pakėlus temperatūrą iki 360 K, deformacija padidėja iki maždaug 0,35 %, taip pat sumažėja koercinis laukas, tačiau liekamosios poliarizacijos vertė išlieka nepakitusi. Pakėlus temperatūrą iki 430 K pastebimas priklausomybių pokytis. Beveik nebelieka neigiamų deformacijos verčių, o maksimalus deformacijos dydis sumažėja iki maždaug 0,22 %. Panašūs pokyčiai stebimi ir poliarizacijos histerezėje. Šioje temperatūroje sumažėja koercinio lauko vertė, o liekamosios poliarizacijos vertė nukrenta iki $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Toks verčių sumažėjimas 430 K temperatūroje atsiranda dėl NBT būdingos depoliarizacijos. Pagal 20 pav. pavaizduotas priklausomybes galima daryti išvadą, kad 460 K temperatūroje nebeliktų pjezoelektrinio reiškinių, o poliarizacijos histerezė būtų būdinga paraelektrinei.



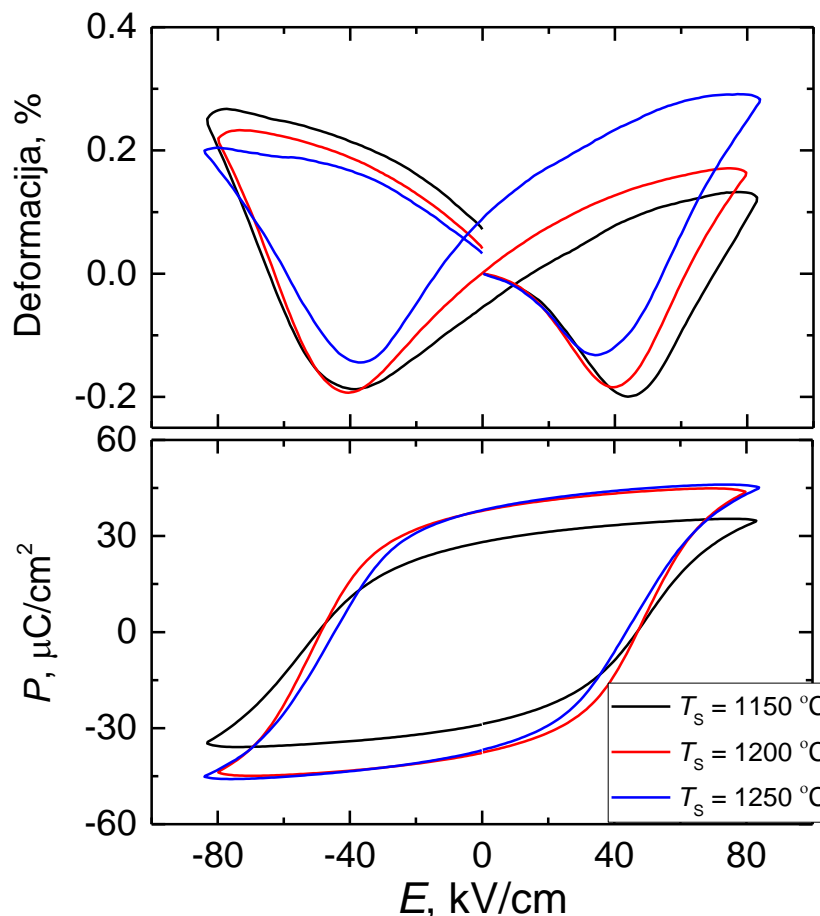
26 pav. NBT sluoksnio elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko. Sluoksnis buvo kepinamas 1200 °C temperatūroje.

26 pav. yra pavaizduotos $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ sluoksnio elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko skirtingose temperatūrose. Šis sluoksnis buvo kepintas 1200 °C temperatūroje. Iš šių priklausomybių galima pastebėti, kad kambario temperatūroje maksimalus elektromechaninės deformacijos yra apie 0,25 %, o liekamosios poliarizacijos – apie $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Keliant temperatūrą tendencijos yra panašios į nestechiometrinio sluoksnio: pakėlus temperatūrą išauga deformacija ir sumažėja koercinis laukas. Pakėlus temperatūrą iki 430 K tiek elektromechaninė deformacija, tiek liekamosios poliarizacijos ir koercinio lauko vertės sumažėja. Šios pokyčio priežastis yra ta pati – NBT būdinga depoliarizacija. Šis NBT sluoksnis pasižymi asimetrinėmis deformacijos histerezėmis. Neigiamame išoriniame elektriniame lauke deformacijos vertės yra daugiau nei du kartus aukštesnės nei teigiamame. Tokia asimetrija galimai atsiranda dėl vidinio įspausdinto elektrinio lauko (*angl.* internal imprint electric field). Šis elektrinis laukas pastumia poliarizaciją tam tikra kryptimi esant išjungtam elektriniam laukui. Dėl šio reiškinio ir atminties efekto feroelektrike atsiranda asimetrija deformacijos histerezėje [62]. Įspausdintas laukas sluoksnyje gali atsirasti dėl defektų, kurie atsiranda kepinimo metu, dėl elektroduose įstrigusiu krūvių ir kitų priežasčių, tokių kaip titano ar iterbio vakancijų dipolių [63].



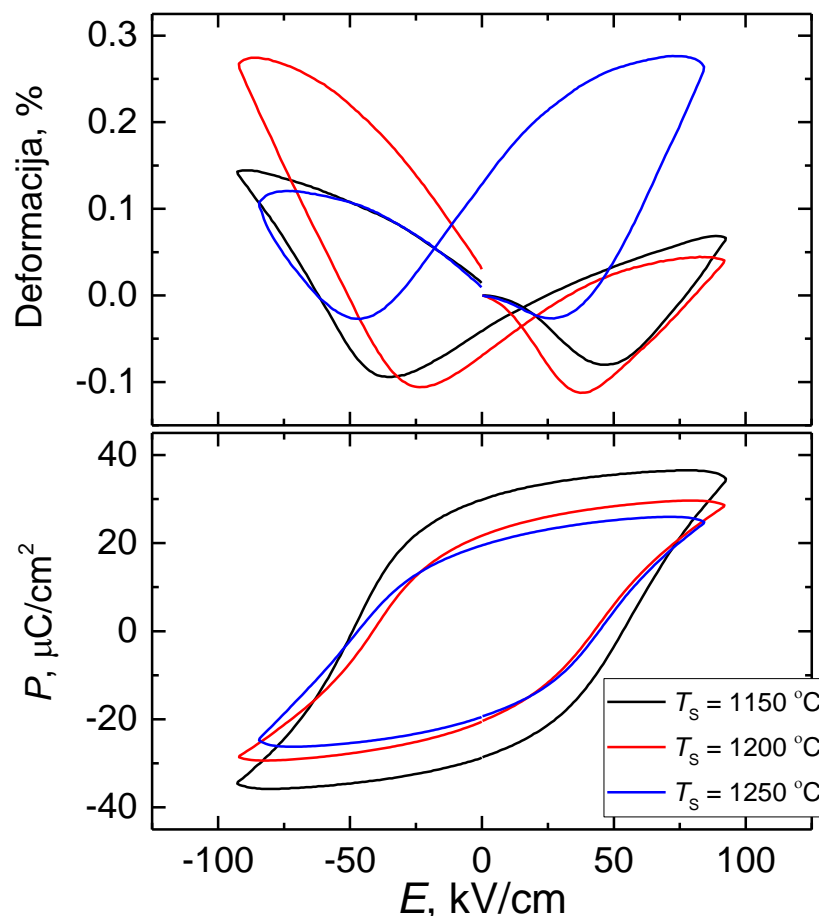
27 pav. Stechiometrinių NBYT sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo išorinio elektrinio lauko.

27 pav. pavaizduotos stochiometrinių $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo išorinio elektrinio lauko. Bandiniai buvo kepunami 1150 °C, 1200 °C ir 1250 °C temperatūrose. Iš gautų priklausomybių galima pastebėti, kad sluoksniai, kurie buvo kepinti 1150 °C ir 1200 °C temperatūrose, turi ganėtinai panašias priklausomybes. Deformacijos dydis 70 kV/cm elektriniame lauke siekia apie 0,08 %, o liekamosios poliarizacijos vertės yra apie 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Sluoksnis, kuris buvo kepintas 1250 °C temperatūroje, turi žymiai prastesnes savybes. Elektromechaninė deformacija tame pačiame elektriniame lauke siekia apie 0,05 %, o liekamosios poliarizacijos vertė siekia tik apie 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Žemos liekamosios poliarizacijos vertės galimai yra susijusios su aukštu sluoksnio koerciniu lauku. Turimuose duomenyse pastebima, kad keliant šio sluoksnio temperatūrą liekamosios poliarizacijos vertė auga, tačiau deformacijos priklausomybė nėra „drugelio“ formos. Tai reiškia, kad šiame sluoksnyje elektromechaninė deformacija nėra nulemiama tik pjezoelektrinio reiškinio.



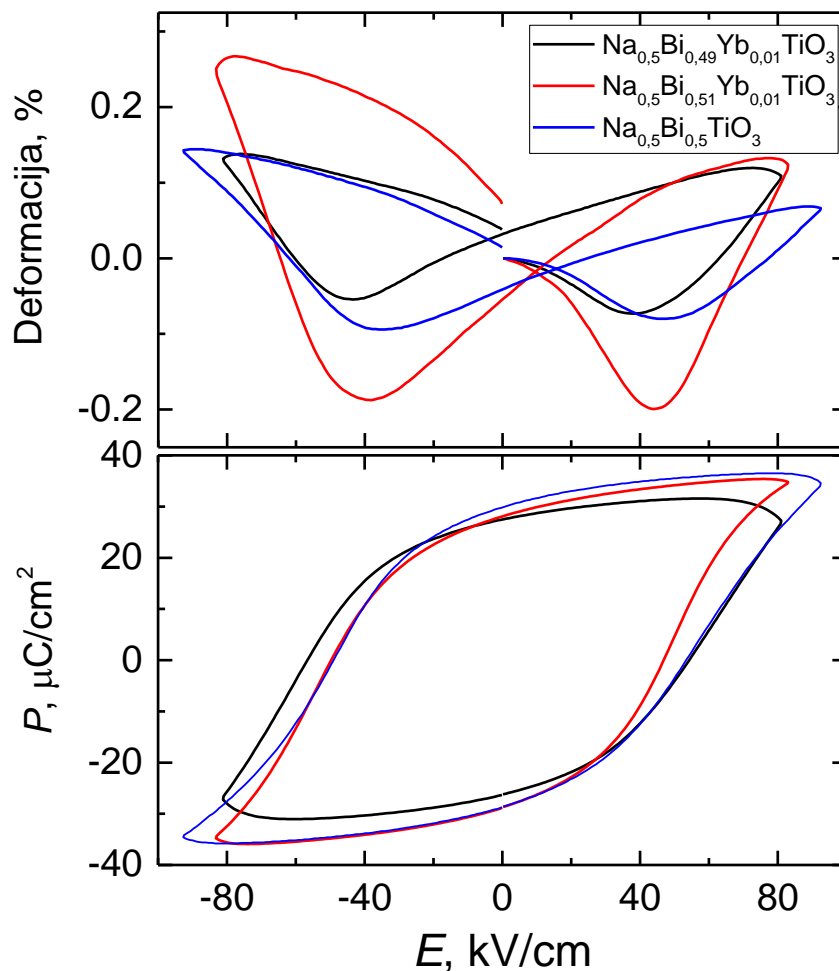
28 pav. Nestechiometrinių NBYT sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo išorinio elektrinio lauko.

28 pav. yra pavaizduotos nestechiometrinių $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo išorinio elektrinio lauko. Lyginant šiuos trys sluoksnius galima pastebėti, kad deformacija keliant kepinimo temperatūrą kinta nestipriai. Deformacijos dydis svyruoja nuo 0,22 % iki 0,25 %. Iš poliarizacijos histerezinių pavyzdžių galima pamatyti, kad sluoksnis, kuris buvo kepintas 1150°C temperatūroje, turi $30 \mu\text{C/cm}^2$ poliarizaciją. Sluoksniai, kurie buvo kepinti aukštesnėse temperatūrose, turi kiek aukštesnes liekamosios poliarizacijos vertes – apie $40 \mu\text{C/cm}^2$. Tačiau abu šie sluoksniai turi identišką poliarizacijos histerezę. Pagal tai galima daryti išvadą, kad keliant nestechiometrinių NBYT sluoksnių kepinimo temperatūrą virš 1200°C , sluoksnio poliarizacijos savybės nekinta.



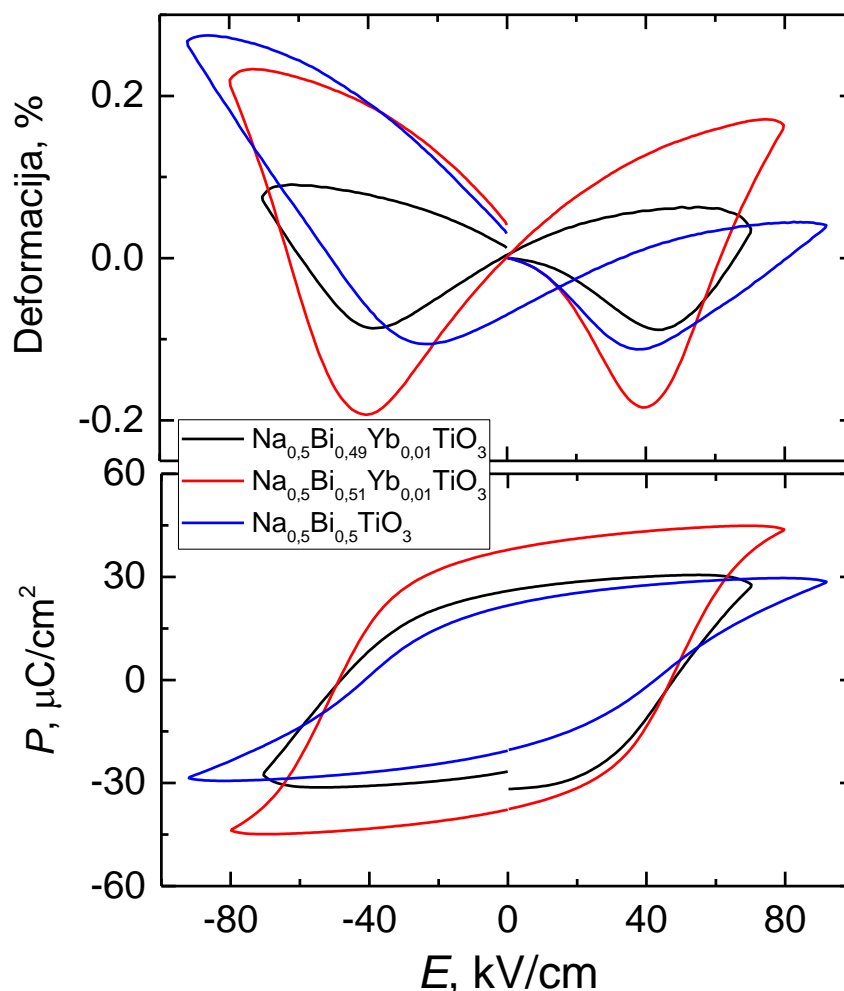
29 pav. NBT sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo išorinio elektrinio lauko.

29 pav. yra pavaizduotos $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo išorinio elektrinio lauko. Iš deformacijos priklausomybių galima pastebėti, kad mažiausią elektromechaninę deformaciją turi žemiausioje temperatūroje kepintas sluoksnis. Maksimalus deformacijos dydis siekia apie 0,15 %. Sluoksniai, kurie buvo kepinti 1200 °C ir 1250 °C temperatūrose, turi beveik dvigubai didesnes maksimalios deformacijos vertes – apie 0,28 %. Kiek kitokie pokyčiai yra stebimi poliarizacijos matavimuose. Didžiausia liekamoji poliarizacija yra stebima sluoksnyje, kuris buvo kepintas 1150 °C temperatūroje. Kambario temperatūroje jos vertė siekia apie 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Sluoksniai, kurie buvo kepinti aukštesnėse temperatūrose, pasižymi maždaug 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ liekamąja poliarizacija. Būtina pabrėžti, kad šie NBT sluoksniai pasižymi deformacijos histerezinių asimetriškumu. Kaip jau prieš tai minėta viena iš to priežasčių galimai yra įspausdintas elektrinis laukas, bet kita galima priežastis – sluoksnių lankstymasis elektriniame lauke. Visi sluoksniai turėjo panašius ploto ir storio santykius, todėl aukštesniame elektriniame lauke membraninės modos galėjo duoti indelį į suminį poslinkį.



30 pav. Skirtingų sluoksnių, kurie buvo kepti 1150 °C temperatūroje, elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės nuo elektrinio lauko kambario temperatūroje.

30 pav. yra pavaizduotos stochiometrinio ir nestochiometrinio NBYT bei NBT sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo išorinio elektrinio lauko. Visi sluoksniai buvo kepti 1150 °C temperatūroje. Iš deformacijos priklausomybių galima pastebėti, kad didžiausią deformaciją turi nestochiometrinis NBYT sluoksnis. Šio sluoksnio deformacijos maksimumas yra beveik du kartus didesnis nei kitų sluoksnių. Žvelgiant į poliarizacijos histerezės pastebima, kad liekamosios poliarizacijos vertės yra beveik identiškos visiems trimis sluoksniams. Kiek mažesnėmis maksimalios poliarizacijos vertėmis išsiskiria tik stochiometrinis NBYT sluoksnis.

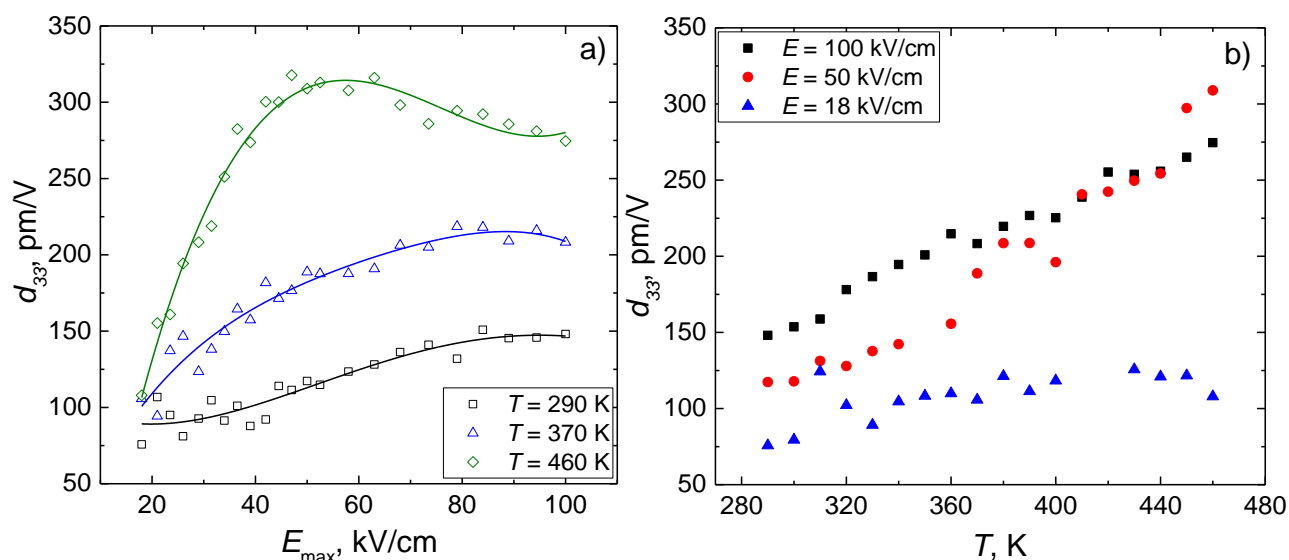


31 pav. Skirtingų sluoksnių, kurie buvo keptinti 1200 °C temperatūroje, elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės nuo elektrinio lauko kambario temperatūroje.

31 pav. yra pavaizduotos stochiometrinio ir nestochiometrinio NBYT bei NBT sluoksnių elektromechaninės deformacijos ir poliarizacijos priklausomybės kambario temperatūroje nuo elektrinio lauko. Šie sluoksniai buvo keptinti 1200 °C temperatūroje. Gauti rezultatai kiek skiriasi nuo 30 pav. parodytų rezultatų. Iš deformacijos priklausomybės galima pastebėti, kad didžiausios vertės buvo pasiektos nestochiometriniame NBYT ir NBT sluoksniuose. Maksimalios deformacijos vertės 80 kV/cm elektriniame lauke siekia apie 0,22 %. Nors deformacijos vertės yra vienodos, būtina pabrėžti, kad šio NBYT sluoksnio deformacijos priklausomybė yra kokybiškesnė. Taip galima teigti lyginant šių sluoksnių histerezių simetriškumus. Lyginant abu NBYT sluoksnių rezultatus pastebima, kad nestochiometrinis sluoksnis rodo daugiau nei dvigubai aukštesnį elektromechaninį aktyvumą. Tai pastebima ir iš poliarizacijos histerezių. Liekamosios poliarizacijos vertės nestochiometriniame NBYT sluoksnyje yra maždaug 2 kartus aukštesnės nei stochiometriniame sluoksnyje. Panašus skirtumas yra su NBT sluoksnių. Tokie poliarizacijos skirtumai atitinka teorijoje pavaizduotus rezultatus (12 pav.). Tiek gautuose, tiek literatūroje pateiktuose rezultatuose stebimas 2 kartų poliarizacijos skirtumas tarp stochiometrinių ir nestochiometrinių bandinių.

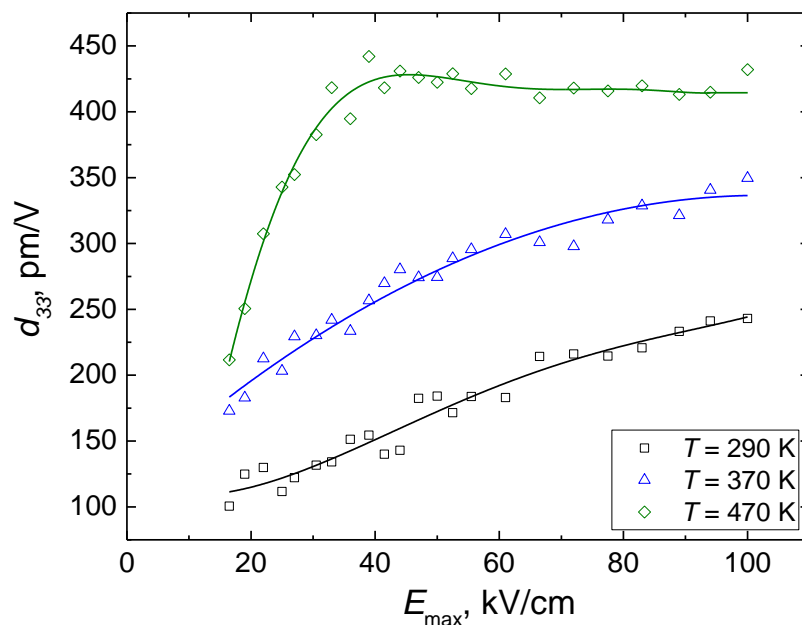
3.4. Pjezoelektriniai koeficientai

32 pav. yra pavaizduotos nestechiometrinio $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnio pjezoelektrinio koeficiento d_{33} priklausomybės nuo maksimalaus išorinio elektrinio lauko ir temperatūros. Sluoksnis buvo kepintas $1150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Kambario temperatūroje (juoda kreivė) pjezoelektrinis koeficientas tiesiškai didėja keliant elektrinį lauką, kol yra pasiekama soties vertė. Keliant temperatūrą soties vertė yra pasiekama ties vis žemesniais elektriniais laukais. Ties aukščiausia temperatūra galima pastebėti, kad d_{33} koeficientas pasiekus sotį pradeda mažėti. Iš temperatūrinės pjezoelektrinio koeficiento priklausomybės (32(b) pav.) galima pastebėti, kad d_{33} koeficientas tiesiškai didėja kylant temperatūrai. Lyginant vertes kambario ir maksimalioje matuotoje temperatūroje, pjezoelektrinio koeficiento vertės išauga apie du kartus.



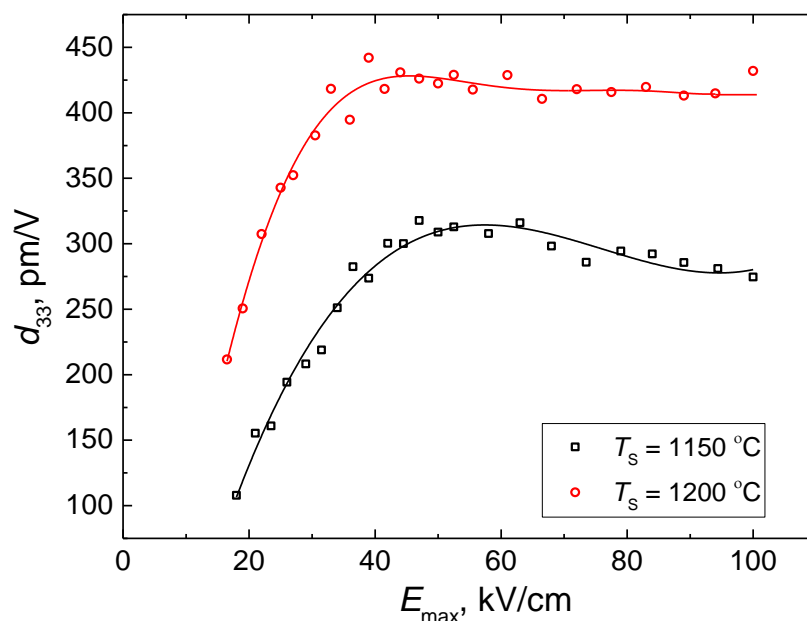
32 pav. Nestechiometrinio NBYT sluoksnio d_{33} koeficiento priklausomybės nuo a) maksimalaus elektrinio lauko ir b) temperatūros. Sluoksnis buvo kepintas $1150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

33 pav. yra pavaizduotos nestechiometrinio $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnio pjezoelektrinio koeficiento d_{33} priklausomybės nuo maksimalaus išorinio elektrinio lauko. Sluoksnis buvo kepintas $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Šiuo atveju pastebima, kad kambario ir 370 K temperatūrose pjezoelektrinis koeficientas d_{33} neišsotina ir tiesiškai didėja keliant elektrinio lauko vertes. Tačiau aukščiausioje, 470 K , temperatūroje galima pastebėti, kad atsiranda d_{33} koeficiento sotis 40 kV/cm elektriniame lauke. Šio koeficiento vertės išlieka vienodos ir aukštesniame elektriniame lauke.



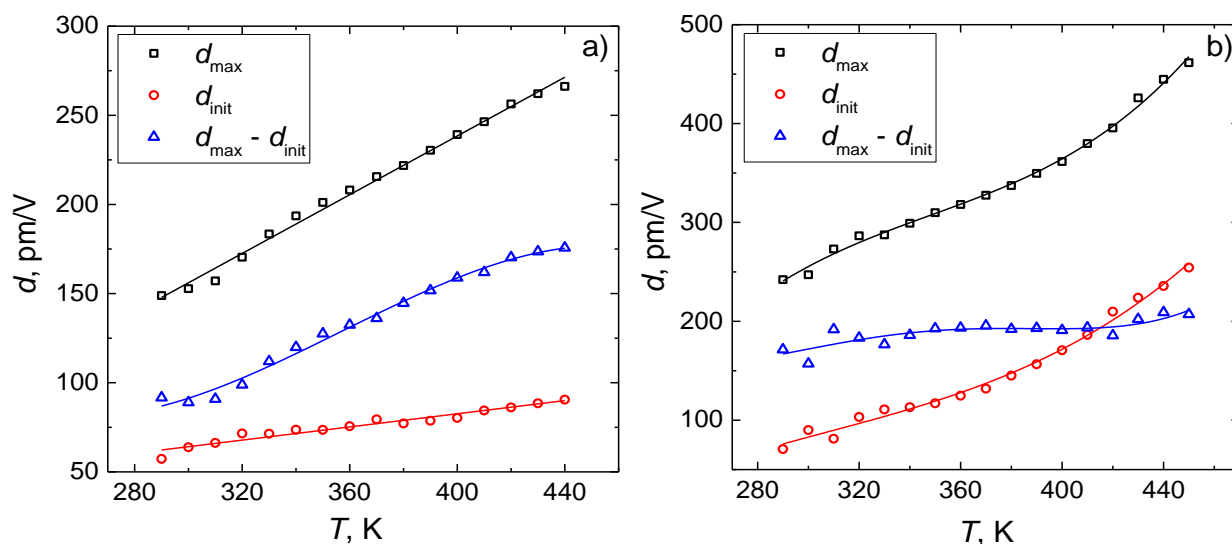
33 pav.. Nestechiometrinio NBYT sluoksnio d_{33} koeficiento priklausomybės nuo maksimalaus elektrinio lauko. Sluoksnis buvo kepintas 1200 °C temperatūroje.

34 pav. yra palygintos nestechiometrinių $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių pjezoelektrinio koeficiento priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko 470 K temperatūroje. Vienas sluoksnis buvo kepintas 1150 °C, o kitas – 1200 °C temperatūroje. Iš karto galima pastebėti, kad aukštesnėje temperatūroje kepintas sluoksnis turi aukštesnius pjezoelektrinius koeficientus. Ties šios vertės 1200 °C temperatūroje kepintas sluoksnis turi apie 50 % didesnę pjezoelektrinio koeficiento vertę. Taip pat šiame grafike galima pastebėti, kad pastarasis sluoksnis pasiekia sotį mažesniame elektriniame lauke. 1200 °C temperatūroje kepintas sluoksnis d_{33} koeficiento sotį pasiekia 40 kV/cm elektriniame lauke, kai 1150 °C temperatūroje kepintas sluoksnis – maždaug 50 kV/cm lauke. Iš šių priklausomybių galima pastebėti, kad aukštesnėje temperatūroje kepintas sluoksnis pasiekęs sotį išlaiko vienodas pjezoelektrinio koeficiento vertes ir aukštesniame elektriniame lauke. Tuo tarpu kitam sluoksniui pasiekus sotį yra pastebimas pjezoelektrinio koeficiento kritimas keliant išorinio elektrinio lauko vertes.



34 pav. Nestechiometrinių NBYT sluoksnių d_{33} koeficiento priklausomybių palyginimai nuo elektrinio lauko, kai $T = 470$ K. Sluoksniai buvo kepinami 1150 °C ir 1200 °C temperatūrose.

Iš turimų pjezoelektrinio koeficiento d_{33} priklausomybių nuo elektrinio lauko buvo atlikta papildoma analizė. Iš šių grafikų buvo rasti d_{\max} ir d_{init} koeficientai. Koeficientas d_{\max} nusako pjezoelektrinio koeficiento vertę išisotinus, o d_{init} – vidinio pjezoelektrinio koeficiento vertę, kuri yra lygi d_{33} koeficiento vertei $E_{\max} = 0$ elektriniame lauke.



35 pav. Nestechiometrinių NBYT sluoksnių d_{\max} , d_{init} ir $d_{\max} - d_{\text{init}}$ priklausomybės nuo elektrinio lauko. Sluoksniai buvo kepinami a) 1150 °C temperatūroje ir b) 1200 °C temperatūroje.

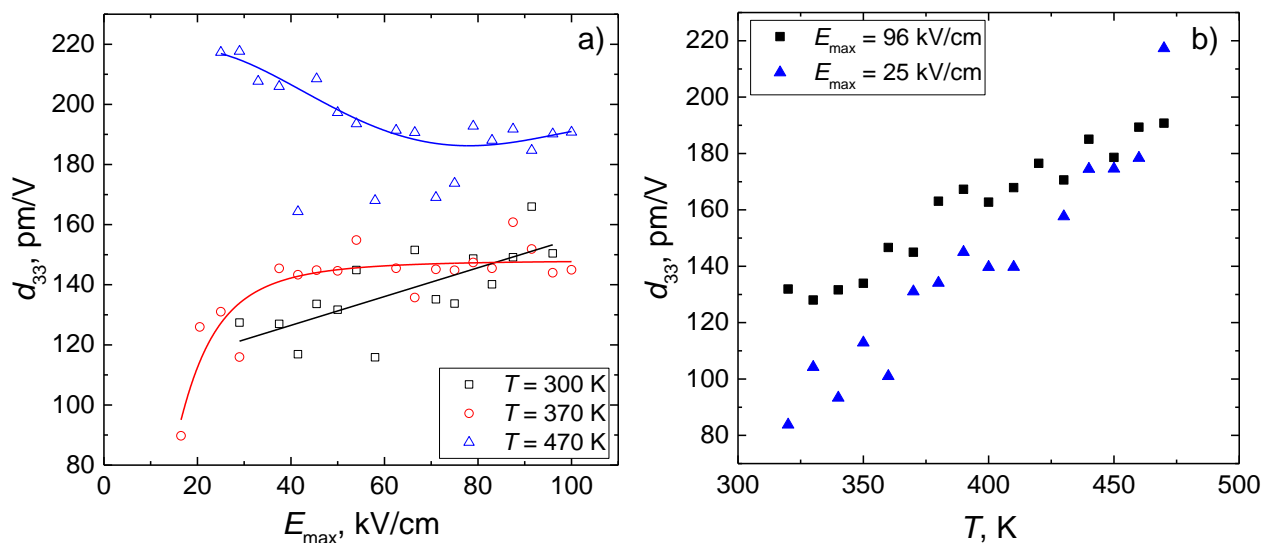
35 pav. yra pavaizduotos minėtų koeficientų ir skirtumo tarp jų priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko. Abu sluoksniai buvo gaminami iš nestechiometrinių $\text{Na}_{0,50}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių ir buvo kepunami $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (35(a) pav.) ir $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose (35(b) pav.). Iš šių priklausomybių galima pastebėti, kad koeficientų d_{\max} ir d_{init} vertės didėja kylant temperatūrai. d_{init} koeficientas atitinka vidinį pjezoelektrinį efektą, kuris yra proporcingas dielektrinei skvarbai [64]. Taigi kadangi kylant temperatūrai dielektrinė skvarba auga (20 pav.), vidinis pjezoelektrinis koeficientas taip pat didėja. Tačiau d_{\max} koeficientas taip pat didėja kylant temperatūrai. Viena iš pagrindinių šio koeficiento augimo priežasčių yra vidinio pjezoelektrinio koeficiento augimas. Jie siejasi per formulę [65]:

$$d_{33}(E_{\max}) = d_{\text{init}} + \alpha_{cp}E_{\max} \quad (7)$$

α_{cp} – Relėjaus (Rayleigh) parametras, kuris apibūdina negrįžtamą vidinių sąsajų judėjimą [66]. Šio koeficiento didėjimas rodo augantį domenų sienelių judrio įtaką pjezoelektriniam koeficientui.

Lyginant priklausomybes tarp šių sluoksnių galima pastebėti, kad aukštesnėje temperatūroje kepintas sluoksnis turi aukštesnes vidinio pjezoelektrinio koeficiento vertes (apie 2 kartus). Taip pat keliant temperatūrą nuo 290 K iki 450 K d_{init} koeficientas padidėja apie 3 kartus (35(b) pav.). Kitame sluoksnyje šis koeficientas padidėja tik 1,5 karto (35(a) pav.).

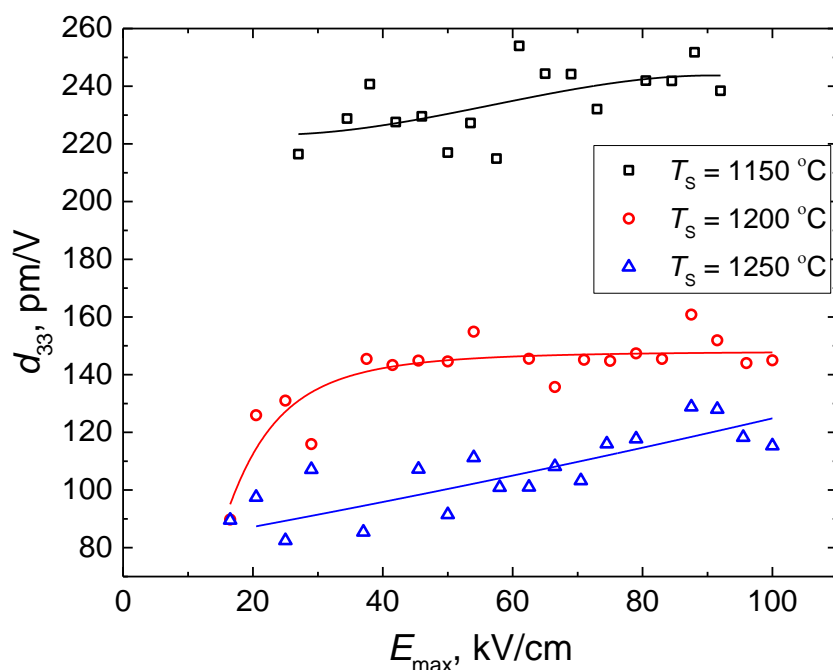
Taip pat buvo apskaičiuotas $d_{\max} - d_{\text{init}}$ skirtumas. Šis dydis apibūdina suminį negrįžtamą domenų sienelių indėlį į pjezoelektrinį koeficientą [67]. Galima pastebėti, kad sluoksnis, kuris buvo kepintas $1150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (35(a) pav.), pasižymi augančia šio skirtumo verte. Tai reiškia, kad šiame sluoksnyje kylant temperatūrai didėja domenų sienelių judrio įtaka d_{\max} koeficientui. Kitokia tendencija stebima kitame sluoksnyje (35(b) pav.) – šis skirtumas neauga ir išlieka beveik tos pats visame temperatūrų intervale.



36 pav. Stechiometrinio NBYT sluoksnio d_{33} koeficiento priklausomybės nuo a) maksimalaus elektrinio lauko ir b) temperatūros. Sluoksnis buvo kepintas $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

36 pav. yra pavaizduotos stochiometrinio $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnio pjezoelektrinio d_{33} koeficiento priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko ir temperatūros. Sluoksnis buvo kepintas $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. 36(a) pav. galima pastebėti, kad kambario temperatūroje pjezoelektrinis koeficientas tiesiškai priklauso nuo išorinio elektrinio lauko. Pakilus temperatūrai iki 370 K atsiranda d_{33} koeficiento sotis. Tačiau pakėlus temperatūrą iki didžiausios, 470 K , temperatūros nebestebima įprasta pjezoelektrinio koeficiento priklausomybė nuo maksimalaus išorinio lauko. Šioje temperatūroje didžiausios koeficiento vertės yra ties mažiausiais elektriniais laukais, o didinant E_{max} – d_{33} koeficiento vertės mažėja. Tačiau iš 36(b) pav. matoma, kad pjezoelektrinis koeficientas auga kylant temperatūrai. Tai buvo stebėta ir nestechiometrinuose sluoksnuose (32(b) pav.).

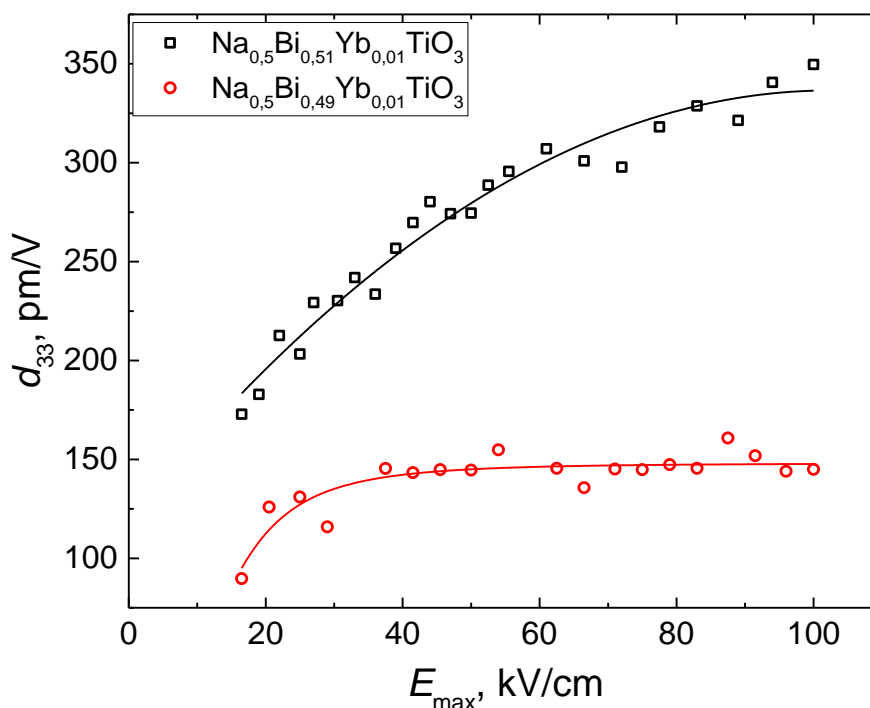
37 pav. yra palygintos stochiometrinių $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksnių pjezoelektrinio koeficiento priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko 370 K temperatūroje. Sluoksniai buvo kepinti $1150\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $1250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose. Stebint šias priklausomybes galima pastebėti, kad kuo aukštesnė kepinimo temperatūra – tuo mažesnis d_{33} koeficientas. Lyginant juodą ir mėlyną kreives (37 pav.) pjezoelektrinis koeficientas skiriasi apie 2 kartus. Tokia tendencija yra priešinga sluoksniams, gamintiems iš nestechiometrinių NBYT miltelių. Sluoksniai, kurie buvo kepinti $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ir $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose, turi pjezoelektrinio koeficiento įsisotinimą. Tačiau sluoksnyje, kuris buvo kepintas $1250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, d_{33} koeficientas tiesiškai didėja keliant elektrinio lauko vertes.



37 pav. Stechiometrinių NBYT sluoksnių d_{33} koeficiento priklausomybių palyginimai nuo maksimalaus elektrinio lauko, kai $T = 370\text{ K}$. Sluoksniai buvo kepunami $1150\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ir $1250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose.

38 pav. yra palygintos stochiometrinių ir nestochiometrinių NBYT sluoksnių pjezoelektrinių koeficientų priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko 370 K temperatūroje. Abu bandiniai buvo kepinami 1200 °C temperatūroje. Šiose priklausomybėse matoma, kad stochiometrinis sluoksnis turi d_{33} koeficiento įsisotinimą šioje temperatūroje. Ši sotis yra matoma maždaug 40 kV/cm išoriniame elektriniame lauke. Tačiau nestochiometrinio sluoksnio pjezoelektrinio koeficiento priklausomybėje ryškios soties nėra. Tam tikrą įsisotinimą galima įžvelgti maždaug 85 kV/cm elektriniame lauke. Tačiau ryškiausias skirtumas lyginant šias priklausomybes yra d_{33} koeficiento vertės.

Pagrindinis skirtumas matomas šiuose priklausomybėse tai d_{33} koeficiento vertės. Nestochiometrinio sluoksnio pjezoelektrinio koeficiento vertė didžiausiame elektriniame lauke ($E_{\max} = 100$ kV/cm) yra dvigubai didesnė nei stochiometriame sluoksnyje. Panašūs skirtumai buvo stebimi ir elektromechaninio poslinkio priklausomybėse nuo elektrinio lauko. Taigi sluoksnio nestochiometrija sukuria žymiai didesnę elektromechaninį aktyvumą. Taip pat svarbu paminėti, kad ištyrus visus sluoksnius galima daryti išvadą, kad legiravus miltelius iterbiu koeficiento d_{33} vertės yra didesnės negu $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ keramikos. Iš 1 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad kambario temperatūroje šios keramikos pjezoelektrinis koeficientas yra 72 pm/V, o šiame darbe tirtų sluoksnių d_{33} koeficientai svyruoja nuo 85 pm/V iki 220 pm/V.



38 pav. Stechiometrinių ir nestechiometrinių NBYT sluoksnių d_{33} koeficientų palyginimai nuo elektrinio lauko, kai $T = 370$ K. Abu sluoksniai buvo kepinami 1200 °C temperatūroje.

Iš elektromechaninių ir pjezoelektrinių koeficientų matavimų galima pastebėti, kad nestechiometrinis NBYT sluoksnis pasižymi geresnėmis pjezoelektrinėmis savybėmis, tačiau nereiškia, kad stechiometrinis NBYT sluoksnis yra prastesnis. Esant aukštesnėms temperatūroms šio sluoksnio pjezoelektrinės savybės gerės ir išliks iki fazinio virsmo. Kadangi depoliarizacijos 450 K – 500 K temperatūros intervale nėra, o fazinis virsmas įvyksta tik 680 K temperatūroje, stechiometrinis NBYT sluoksnis gali būti taikomas aukštesnėse temperatūrose negu daugelis kitų pjezoelektrikų. Tokios sluoksnio savybės gali būti itin naudingos pramonės šakose, kurioms būtina išlaikyti pjezoelektrines savybes aukštose temperatūrose. Žvelgiant į nestechiometrinių NBYT sluoksnių savybes galima atkreipti dėmesį, kad šie sluoksniai pasižymi aukštais pjezoelektriniais koeficientais. Lyginant su kitais NBT pagrindo pjezoelektrikais (1 lentelė), šie sluoksniai yra vieni iš geresnių pjezoelektrikų. Nestechiometriniai NBYT sluoksniai turi mažus dielektrinius nuostolius, kas yra svarbu elektromechaninėms savybėms.

4. Išvados

Pagaminus $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ ir $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ sluoksnius ir ištyrus jų dielektrines bei elektromechanines savybes buvo nustatyta:

1. Sluoksniuose, kurie buvo pagaminti iš $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių, kinta fazinio virsmo temperatūra ir dielektrinės priklausomybės pokytis, kai sluoksnis yra kepinamas skirtingoje temperatūroje. Tokie pokyčiai nėra stebimi sluoksniuose, kurie yra pagaminti iš $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių;
2. Sluoksniai, kurie yra pagaminti iš $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių, turi daugiau nei dvigubai mažesnius dielektrinius nuostolius negu stochiometriniai $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksniai;
3. Iš $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių pagamintuose sluoksniuose dielektrinė anomalija, kuri siejama su $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ depoliarizacija, nėra stebima, kai sukepinimo temperatūra yra daugiau nei 1200 °C. Tačiau sluoksniuose, kurie buvo pagaminti iš $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ miltelių, yra stebima depoliarizacija;
4. Legiravus $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ miltelius iterbiu, smarkiai išauga d_{33} koeficiento vertės: priklausomai nuo kepinimo temperatūros ir stochiometrijos d_{33} vertės yra didesnės daugiau nei du kartus;
5. Legiravus $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ iterbiu kinta grūdų augimas: stochiometrinuose $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ smarkiai išauga grūdų dydis, tačiau viršijus bismuto stochiometriją $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ sluoksniuose grūdų augimas yra toks pats kaip grynuose NBT sluoksniuose;
6. Valdant A srities stochiometriją galima sumažinti sluoksnių laidumą ir kontroliuoti elektromechanines savybes.

Literatūros sąrašas

- [1] T. Kudrevičius, “Bešvinių $(1-x)(0,8\text{NBT}-0,2\text{BT})-x\text{NN}$ keramikų elektromechaninių savybių tyrimas.” 2019.
- [2] D. Damjanovic, “Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, Sep. 1998, doi: 10.1088/0034-4885/61/9/002.
- [3] M. Trainer, “Ferroelectrics and the Curie-Weiss law,” *Eur. J. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 459–464, Sep. 2000, doi: 10.1088/0143-0807/21/5/312.
- [4] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 6, pp. 1153–1177, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x.
- [5] J. Fialka and P. Benes, “Measurement of piezoelectric ceramic parameters - A characterization of the elastic, dielectric and piezoelectric properties of NCE51 PZT,” in *Proceedings of the 13th International Carpathian Control Conference (ICCC)*, High Tatras, Slovakia, May 2012, pp. 147–152. doi: 10.1109/CarpathianCC.2012.6228632.
- [6] I. Kerkamm, P. Hiller, T. Granzow, and J. Rödel, “Correlation of small- and large-signal properties of lead zirconate titanate multilayer actuators,” *Acta Materialia*, vol. 57, no. 1, pp. 77–86, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.08.057.
- [7] Q. M. Zhang, W. Y. Pan, S. J. Jang, and L. E. Cross, “Domain wall excitations and their contributions to the weak-signal response of doped lead zirconate titanate ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 11, pp. 6445–6451, Dec. 1988, doi: 10.1063/1.342059.
- [8] M. Davies, E. Aksel, and J. L. Jones, “Enhanced High-Temperature Piezoelectric Coefficients and Thermal Stability of Fe- and Mn-Substituted $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 5, pp. 1314–1316, 2011, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04441.x>.
- [9] T. Badapanda, S. Sahoo, and P. Nayak, “Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric study of BNT-BT solid solutions around the MPB region,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 178, p. 012032, Feb. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/178/1/012032.
- [10] A. R. Paterson *et al.*, “Relaxor-ferroelectric transitions: Sodium bismuth titanate derivatives,” *MRS Bulletin*, vol. 43, no. 8, pp. 600–606, Aug. 2018, doi: 10.1557/mrs.2018.156.
- [11] S.-T. Zhang *et al.*, “Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, p. 034107, Feb. 2008, doi: 10.1063/1.2838472.

- [12] M. E. Caspari and W. J. Merz, "The Electromechanical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 80, no. 6, pp. 1082–1089, Dec. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.80.1082.
- [13] X. Yang *et al.*, "Direct measurement of electric field-induced strains of a single lead zirconate titanate piezoelectric ceramic fibre under various conditions," *Ceramics International*, vol. 41, no. 1, Part B, pp. 1657–1662, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.106.
- [14] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Electrostrictive Coefficients of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 19, no. 11, pp. 2099–2103, Nov. 1980, doi: 10.1143/JJAP.19.2099.
- [15] F. Li, L. Jin, and R. Guo, "High electrostrictive coefficient Q_{33} in lead-free Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ piezoelectric ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 23, p. 232903, Dec. 2014, doi: 10.1063/1.4904019.
- [16] K. Chen *et al.*, "Improve piezoelectricity in BaTiO₃-based ceramics with large electrostriction coefficient," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, no. 15, pp. 12292–12300, Aug. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03774-0.
- [17] F. Dauchy and R. A. Dorey, "Patterned crack-free PZT thick films for micro-electromechanical system applications," *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 33, no. 1–2, pp. 86–94, May 2007, doi: 10.1007/s00170-007-0968-1.
- [18] M. Jabbari, R. Bulatova, A. I. Y. Tok, C. R. H. Bahl, E. Mitsoulis, and J. H. Hattel, "Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 212, pp. 39–61, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2016.07.011.
- [19] R. E. Mistler and E. R. Twiname, *Tape casting: theory and practice*. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 2000.
- [20] D. G. Bika, M. Gentzler, and J. N. Michaels, "Mechanical properties of agglomerates," *Powder Technology*, vol. 117, no. 1, pp. 98–112, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0032-5910(01)00318-7.
- [21] J. S. Reed, *Principles of ceramics processing*, 2. ed. New York: Wiley, 1995.
- [22] J. Varghese, N. Joseph, and H. Jantunen, "Multilayer Glass–Ceramic/Ceramic Composite Substrates," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00026-6.
- [23] S. B. Reddy, P. P. Singh, N. Raghu, and V. Kumar, "Effect of type of solvent and dispersant on NANO PZT powder dispersion for tape casting slurry," p. 6.
- [24] D. Hotza and P. Greil, "Review: aqueous tape casting of ceramic powders," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 202, no. 1, pp. 206–217, Nov. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09785-6.

- [25] N. Tasić, Z. Branković, Z. Marinković-Stanojević, and G. Branković, “Effect of binder molecular weight on morphology of TiO₂ films prepared by tape casting and their photovoltaic performance,” *Science of Sintering*, vol. 44, no. 3, pp. 365–372, 2012.
- [26] L. Nikzad, M. Vaezi, A. Mirhabibi, and J. Javadpour, “Effect of binder on the tape casting process of graphite,” *J. Theor. Appl. Phys.*, Jan. 2011.
- [27] D.-H. Yoon and B. I. Lee, “Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications—Part II: Comparison of the properties,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 5, pp. 753–761, May 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00334-0.
- [28] K. Prabhakaran, A. Narayanan, and C. Pavithran, “Cardanol as a dispersant plasticizer for an alumina/toluene tape casting slip,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 16, pp. 2873–2878, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00228-X.
- [29] F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier, and J. M. F. Ferreira, “Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, no. 4, pp. 311–321, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00144-1.
- [30] M. P. Albano and L. B. Garrido, “Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 420, no. 1, pp. 171–178, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.01.059.
- [31] K. Uchino, “Multilayer technologies for piezo-ceramic materials,” p. 25, 2010.
- [32] Q. L. Zhang, H. Yang, J. L. Zou, and H. P. Wang, “Sintering and microwave dielectric properties of LTCC-zinc titanate multilayers,” *Materials Letters*, vol. 59, no. 8–9, pp. 880–884, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2004.11.036.
- [33] W. Zhong, P. Zhang, Y. Wang, and T. Ren, “Size effect on the dielectric properties of BaTiO₃,” *GFER*, vol. 160, no. 1, pp. 55–59, Oct. 1994, doi: 10.1080/00150199408007694.
- [34] M. Liu and Y. Liu, “Multilayer tape casting of large-scale anode-supported thin-film electrolyte solid oxide fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 31, pp. 16976–16982, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.161.
- [35] J. Zhou *et al.*, “Study of CO₂ and H₂O direct co-electrolysis in an electrolyte-supported solid oxide electrolysis cell by aqueous tape casting technique,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 54, pp. 28939–28946, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.141.
- [36] H. Du *et al.*, “Ultrahigh room temperature electrocaloric response in lead-free bulk ceramics via tape casting,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, no. 23, pp. 6860–6866, 2019, doi: 10.1039/C9TC01407A.
- [37] R. K. Nishihora, P. L. Rachadel, M. G. N. Quadri, and D. Hotza, “Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 4, pp. 988–1001, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047.

- [38] K. Yuan *et al.*, “Electrospun mesoporous zirconia ceramic fibers for catalyst supporting applications,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 1, pp. 282–289, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.171.
- [39] B. Das, B. Chakrabarty, and P. Barkakati, “Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 13, pp. 14326–14333, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.125.
- [40] M. C. Fraga *et al.*, “Morphological, chemical surface and filtration characterization of a new silicon carbide membrane,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 3, pp. 899–905, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.007.
- [41] Z. Han, Y. Wang, Z. Yang, and M. Han, “Electrochemical Properties of Tubular SOFC Based on a Porous Ceramic Support Fabricated by Phase-Inversion Method,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 32, no. 7, pp. 681–686, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.jmst.2016.03.002.
- [42] D. M. Amaya, D. Estrada, D. Hotza, J. B. Rodrigues Neto, and J. A. Escobar, “Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 16, pp. 5233–5237, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.002.
- [43] N. Hilal, A. F. Ismail, and C. Wright, *Membrane Fabrication*. CRC Press, 2015.
- [44] H. Pan *et al.*, “Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design,” *Science*, vol. 365, no. 6453, pp. 578–582, Aug. 2019, doi: 10.1126/science.aaw8109.
- [45] X. Wang, J. Shen, T. Yang, Y. Dong, and Y. Liu, “High energy-storage performance and dielectric properties of antiferroelectric (Pb_{0.97}La_{0.02}) (Zr_{0.5}Sn_{0.5-x}Ti_x)O₃ ceramic,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 655, pp. 309–313, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.167.
- [46] X. Wang, J. Shen, T. Yang, Z. Xiao, and Y. Dong, “Phase transition and energy storage performance in Ba-doped PLZST antiferroelectric ceramics,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 26, no. 11, pp. 9200–9204, Nov. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3612-0.
- [47] H. Wang, Y. Liu, T. Yang, and S. Zhang, “Ultrahigh Energy-Storage Density in Antiferroelectric Ceramics with Field-Induced Multiphase Transitions,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 7, p. 1807321, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201807321>.
- [48] X. Liu, Y. Li, N. Sun, and X. Hao, “High energy-storage performance of PLZS antiferroelectric multilayer ceramic capacitors,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, no. 3, pp. 756–764, 2020, doi: 10.1039/C9QI01416K.
- [49] S. Demic, A. N. Ozcivan, M. Can, C. Ozbek, and M. Karakaya, “Recent Progresses in Perovskite Solar Cells,” in *Nanostructured Solar Cells*, N. Das, Ed. InTech, 2017. doi: 10.5772/65019.

- [50] E. Aksel and J. L. Jones, “Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators,” *Sensors*, vol. 10, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2010, doi: 10.3390/s100301935.
- [51] G. O. Jones and P. A. Thomas, “Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Acta Cryst B*, vol. 58, no. 2, pp. 168–178, Apr. 2002, doi: 10.1107/S0108768101020845.
- [52] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, “Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, p. 084112, Apr. 2009, doi: 10.1063/1.3115409.
- [53] E. Aksel, J. S. Forrester, H. M. Foronda, R. Dittmer, D. Damjanovic, and J. L. Jones, “Structure and properties of La-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ at ambient and elevated temperatures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 5, p. 054111, Sep. 2012, doi: 10.1063/1.4751357.
- [54] M. Aparna, G. Prasad, and G. S. Kumar, “Electromechanical Characterization of Lanthanum Doped Sodium Bismuth Titanate Ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 324, no. 1, pp. 63–69, Sep. 2005, doi: 10.1080/00150190500324568.
- [55] K. Sakata and Y. Masuda, “Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 7, no. 1, pp. 347–349, Jan. 1974, doi: 10.1080/00150197408238042.
- [56] S. B. Vakhrushev *et al.*, “Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate,” *Ferroelectrics*, vol. 63, no. 1, pp. 153–160, Jun. 1985, doi: 10.1080/00150198508221396.
- [57] J. Kreisel, A. M. Glazer, P. Bouvier, and G. Lucazeau, “High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 17, Apr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.174106.
- [58] T. R. Shrout and S. J. Zhang, “Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?,” *Journal of Electroceramics*, vol. 19, no. 1, pp. 113–126, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10832-007-9047-0.
- [59] R. Hong, F. Gao, J. Liu, Y. Yao, and C. Tian, “Fabrication of $(\text{BiNa})_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 textured ceramics by tape casting,” *J Mater Sci*, vol. 43, no. 18, pp. 6126–6131, Sep. 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2937-y.
- [60] A. I. Spitsin, A. M. Khramtsov, A. G. Segalla, A. A. Bush, and K. E. Kamentsev, “Research and development of high temperature multilayer piezo stack based on $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ lead-free ceramic system produced by tape-casting slurry technology,” *Ferroelectrics*, vol. 539, no. 1, pp. 134–140, Jan. 2019, doi: 10.1080/00150193.2019.1570001.
- [61] C. H. Yang *et al.*, “The microstructure, ferroelectric and dielectric properties of Ni-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanocrystalline films: A-site nonstoichiometry study,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 5, pp. 5807–5812, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.139.

- [62] T. Morita, Y. Kadota, and H. Hosaka, "Shape memory piezoelectric actuator," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 8, p. 082909, Feb. 2007, doi: 10.1063/1.2709985.
- [63] F. Liu, I. Fina, R. Bertacco, and J. Fontcuberta, "Unravelling and controlling hidden imprint fields in ferroelectric capacitors," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Apr. 2016, doi: 10.1038/srep25028.
- [64] A. F. Devonshire, "CIX. Theory of barium titanate— *Part II*," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 42, no. 333, pp. 1065–1079, Oct. 1951, doi: 10.1080/14786445108561354.
- [65] J. Bennett *et al.*, "Temperature dependence of the intrinsic and extrinsic contributions in BiFeO_3 -($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 - PbTiO_3 piezoelectric ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 9, p. 094102, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4894443.
- [66] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo, and T. R. ShROUT, "Composition and phase dependence of the intrinsic and extrinsic piezoelectric activity of domain engineered $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 3, p. 034106, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3466978.
- [67] Š. Svirskas, M. DUNCE, E. Birks, A. Sternberg, and J. Banys, "Electromechanical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 114, pp. 94–99, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.11.007.

Summary

Tomas Kudrevičius

Tape-Casting and Dielectric Characterization of NBT-Based Lead-Free Thick Films

Due to environmental regulations against high amounts of lead used in ferroelectric materials (RoHS directive in EU), a lot of studies have been done in order to find the best lead-free alternatives. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) -based compositions possess quite large dielectric permittivity values and high electromechanical strain. One of the most prominent techniques to create multi-layered ceramic structures is tape casting. This technology can provide high-quality, large-area and thin functional materials, such as ferroelectrics, piezoelectrics for multilayered capacitors. Tape casting is mostly based on non-aqueous solvent, but aqueous-based tape casting is also used as a simple and eco-friendly method.

In this work, thick films of Bi-stoichiometric NBT doped with 1 % of Yb ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Yb}_{0.01})\text{TiO}_3$), Bi-overstoichiometric $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.51}\text{Yb}_{0.01})\text{TiO}_3$ and pure NBT were prepared by tape casting. The films were produced via an aqueous tape casting method. Dispex AA4040 was used as a surfactant and PVP solution (Luvitec K 90 Pulver) – as a binder. Two-step thermal treatment (at 500 °C and at 1200 °C (2 h)) on platinum substrate, was followed by the casting and drying. The obtained films were of 170 μm thickness. Dielectric properties were measured at a temperature range 30 K - 750 K upon cooling with a rate of 1 K/min. Also, electromechanical properties were investigated using commercial aixACCT TF 2000 analyzer.

Results of this work showed that Bi-overstoichiometric NBYT film has better piezoelectric properties than Bi-stoichiometric NBYT and NBT films. In other hand Bi-stoichiometric NBYT films do not have low-temperature depolarization. This property is useful for high-temperature applications.