

Raport sintetic intermediar
(ianuarie 2021-decembrie 2021)

Etapa 4: Teorie si simulare; preparare tinte; crestere straturi epitaxiale feroelectrice; caracterizare structurala si chimica a filmelor epitaxiale; caracterizare electrica a filmelor epitaxiale si a dispozitivelor feroelectrice (ferotrone) asociate

Activitati prevazute:

Act. 4.1

Denumire Activitate:

Modelare si simulare proprietati electronice in structuri feroelectrice, relatia cu polarizarea.

Act. 4.2

Denumire Activitate:

Optimizarea procedurii de dopare (cu accent pe tinte dopate, testarea de rute alternative pentru dopare).

Act. 4.3

Denumire Activitate:

Depunerea si procesarea primelor structuri pentru dispozitive ferotrone.

Act. 4.4

Denumire Activitate:

Caracterizare structurala si chimica avansata a structurilor pentru dispozitive ferotrone.

Act. 4.5

Denumire Activitate:

Caracterizari electrice specifice a dispozitivelor ferotrone, corelare cu proprietatile electronice si feroelectrice ale materialelor.

Act. 4.6

Denumire Activitate:

Raportare, publicare, prezentari conferinte.

Mentiuni: Si activitatea pe anul 2021 a fost destul de puternic afectata de pandemia COVID-19. Restrictiile impuse pentru a limita extinderea bolii au avut, in principal, urmatoarele consecinte: nu sa putut participa, fizic, la multe din conferintele internationale organizate in aceasta perioada, singurele participari au fost la conferintele organizate virtual; activitatea experimentală a trebuit esalonata si programata in asa fel incat sa se evite aglomerarea laboratoarelor, ceea ce a dus la o acumulare mai greoaie a rezultatelor experimentale necesare elaborarii de lucrari stiintifice; nu s-au putut accesa o parte din timpii de fascicol la sincrotronul ELETTRA, Trieste, Italia din cauza problemelor legate de valurile succesive de COVID-19. Cu toate impeditiunile, lucrarile la proiect au continuat iar rezultatele sunt deja publicate sau vor fi publicate in lunile urmatoare.

Rezultatele experimentale pe straturile subtiri de BCO nu au fost cele estimate initial. Se vor mai face unele incercari de optimizare dar, pentru a aborda cu succes si obiectivul O4 din propunerea de proiect, directia de cercetare va fi va usor modificata in sensul ca vor fi abordati si perovskiti halizi cu potentiale proprietiati feroelectrice, avandu-se in vedere combinarea acestora cu feroelectricii de tip PZT.

O alta mentiune se refera la o potentiala directie noua de cercetare, in legatura cu obiectivele O2 si O3, respectiv punerea in evidenta a efectului de capacitate negativa (negative capacitance NC) in straturile subtiri epitaxiale crescute in cadrul proiectului. Efectual NC este presupus a contribui la evitarea tiraniei Boltzmann, care prezice ca rampa de schimbare a curentului de drena din starea de conductie mica in starea de conductie mare, sub actiunea tensiunii de poarta, nu poate fi mai mica de 60 mV/decada de curent drena.

În momentul de față se studiază intens exploatarea NC în tranzistori cu efect de câmp pentru a se reduce consumul de putere. Directorul de proiect a colaborat pe acest subiect cu un renumit grup din Germania, rezultatele fiind publicate în *Nature* **565**, 464 (2019). Având în vedere noutatea subiectului și potențialul impact, s-a inițiat un studiu mai aprofundat al prezentei NC în probe nedopate și dopate preparate în cadrul proiectului, analizându-se în primul rând influența structurii asupra marimii NC.

O direcție nouă de cercetare, derivată pe parcursul desfășurării proiectului, o reprezintă feroelectricitatea în oxizi metalici simpli, dopați, cum ar fi HfO_2 dopat cu Zr, Si, La, sau ZnO dopat cu Nd. Interesul pentru această nouă direcție se datorează faptului că formulele chimice sunt mai simple iar elementele constitutive sunt abundente în natură și fără impact negativ asupra mediului înconjurător. Pe termen mediu și lung este de așteptat ca oxizii metalici simpli, dopați și cu proprietăți feroelectrice/piezoelectrice/piroelectrice să înlocuiască în unele aplicații clasicele materiale de tip PZT, care conțin Pb, un element cu efecte negative și asupra mediului și asupra sănătății umane. Nu în ultimul rând, a contat și implicarea directorului de proiect în proiectul H2020 cu titlul „Energy Efficient Embedded Non-volatile Memory Logic based on Ferroelectric $\text{Hf}(\text{Zr})\text{O}_2$ ” finalizat în acest an, expertiza existentă în prepararea și doparea ZnO, dar și date recente din literatură (vezi *Journal of Alloys and Compounds* **816** (2020) 152491). Ca urmare, fără a periclita obiectivele principale ale proiectului, o parte din activități au fost alocate și cercetărilor pe această nouă direcție.

Rezultatele obținute sunt prezentate, în continuare, mai în detaliu, cu mențiunea că cele care au fost publicate deja vor fi prezentate în rezumat, cu lucrarea atașată în anexe.

Act. 4.1

Denumire Activitate:

Modelare și simulare proprietăți electronice în structuri feroelectrice, relația cu polarizarea.

Activitate în colaborare CO, P1 și P2.

1 lucrare în pregătire și o lucrare trimisă pentru publicare (poziția 23 în lista de lucrări de la finalul raportului).

Modelare jonctiune feroelectrică. Simulari ab initio pentru PbTiO_3 dopat cu donori

Pentru a facilita modelarea jonctiunilor feroelectrice, am modelat PTO cu impurități de Nb donoare, în această etapă. De asemenea, am folosit rezultatele obținute în etapa precedentă pentru PTO cu impurități de Fe acceptoare. Simularile au fost făcute folosind SIESTA. Ca și în cazul PTO-Fe (PTF), sistemul bulk PTO-Nb (PTN) a fost investigat folosind metoda supercelulei. Pentru comparație, rezultatele pentru lărgimea gap-ului semiconductor sunt în trecute în tabelul de mai jos.

Simularile ab initio plasează corect poziția nivelului Fermi pentru semiconductorii de tip n- și p-. Dar, după cum arată și Fig. 1, nu este vizibilă foarte clar o bandă de impurități în semiconductorii impurificați. Pentru cele mai multe supercelule considerate, semiconductorii n- și p- prezintă nivele discrete de impuritate în banda interzisă. Însa, există și supercelule pentru care prezenta unei benzi de impurități este clară. În Fig. 1, este prezentată densitatea de stări pentru supercelulele PTN. Pentru PTF, vezi rezultatele obținute în etapa precedentă.

Poziția nivelului Fermi.

Pentru modelarea jonctiunilor feroelectrice, trebuie determinată poziția nivelului Fermi. Pentru PZT intrinsec, nivelul Fermi este la jumătatea distanței dintre EV și EC. Pentru n-PZT și p-PZT, am extras poziția nivelului Fermi din rezultatele simularilor ab initio ale PTF și PTN. Am calculat densitățile de stări, cum sunt cele prezentate în Fig. 1. Apoi, am făcut o medie pe celulele considerate și am scalat această medie pentru PZT, considerând $E_g = 3.4 \text{ eV}$ [1]. Rezultatele sunt în Tabelul 1.

Tabel 1 O estimare grosiera pentru pozitia nivelului Fermi in n- si p-PZT. Ca referinta, am considerat largimea benzii interzise pentru PZT $E_g=3.4$ eV. Ultima coloana este functia de lucru pentru PZT.

Compus	Supercelula	x -	$E_g(\text{eV})$	$E_F - E_v(\text{eV})$	$E_F - E_v(\text{eV})$ – scalat (PZT)	$\Phi_s = \chi + E_g - (E_F - E_v)(\text{eV})$
PTO	-	0	2.8	1.4	1.7	5.3
PTF	114	0.25	2.7	0.6	p-PZT	6.4
	222	0.125	2.7	0.5	0.6	
	333	0.037	2.6	0.3		
	441	0.063	2.6	0.5		
PTN	114	0.25	2.8	2.6	n-PZT	4.1
	222	0.125	2.4	2.2	2.9	
	333	0.037	2.4	2.1		
	441	0.063	2.2	1.9		

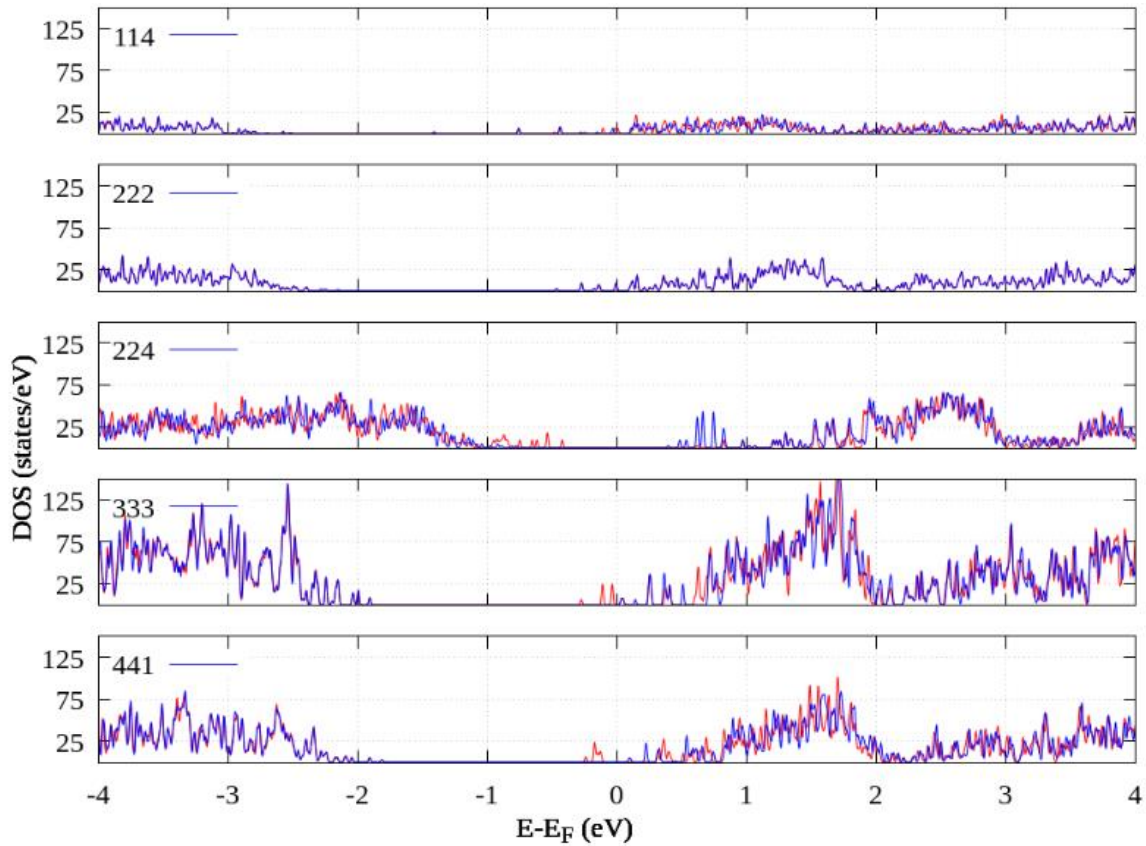


Fig. 1 Densitatea de stari pentru PTN. Doar supercelula 224 are stari in interiorul benzii interzise, consistente cu prezenta unei benzi de impuritati.

Modelul k.p.

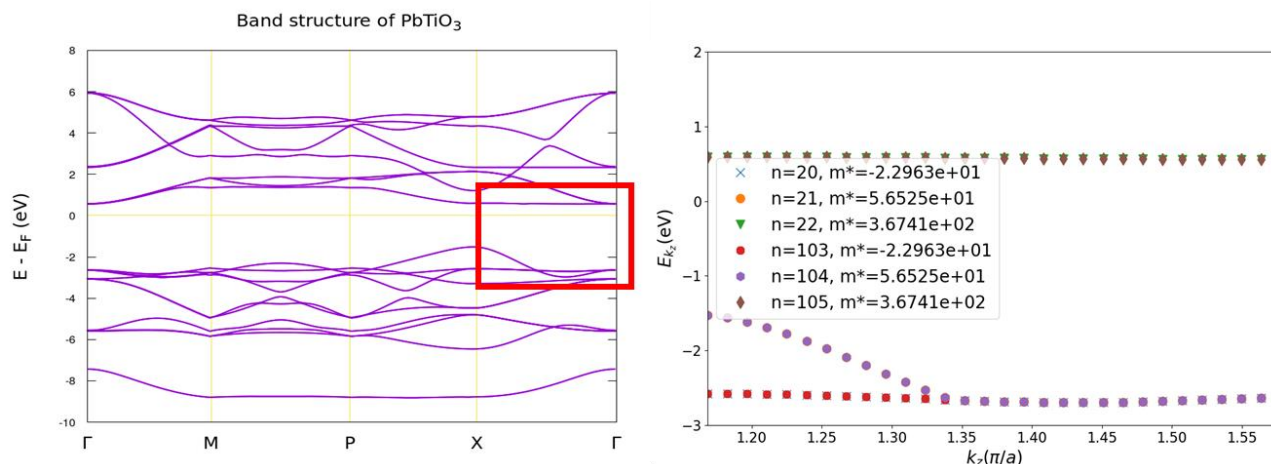


Fig. 2 Masele effective in modelul k.p pentru PTO. In dreapta, structura de benzi a PTO, calculate ab initio. In stanga, cele 6 benzi utilizate pentru modelul k.p: 1 banda electronica, si doua pentru goluri usoare si goluri grele. Benzile sunt dublu degenerate. Semnul masei efective este invers, pentru ca derivatele au fost calculate de la X la Γ .

Semiconductorii perovskitici cum sunt PZT, PTO, PTF, PTN au o structura de benzi complexa. Cu toate acestea, la transport participa, in general electronii aflati in benzile din vecinatatea nivelului Fermi, asa ca, pentru a putea modela functionarea unei jonctiuni feroelectrice este suficient sa consideram un model mai simplu, care ia in considerare doar cateva benzi. Am folosit un model k.p cu 6 benzi, unde k este vectorul de unda in vecinatatea punctului Γ . Modelul are 1 banda degenerata de electroni si 2 benzi dublu degenerate de goluri. Masele efective obtinute in vecinatatea punctului Γ sunt relativ mari, fapt consistent cu structura plata a benzilor atat pentru PTO, cat si pentru SRO. Masa efectiva infinita, obtinuta in cazul benzilor perfect plate, arata ca golurile din acele benzi nu participa la conductie.

Modelarea transportului in jonctiunile feroelectrice

In experimentele efectuate de colaboratorii de la INFIM, feroelectrici ca n-PZT, p-PZT si jonctiuni duble n- si p-PZT sunt depuse ca filme pe substrat de SrRuO3 (SRO). Ultimul are comportament metalic.

Jonctiunile feroelectrice sunt modelate ca sisteme quasi-1D. Urmatorii pasi sunt necesari pentru modelare: i) estimarea energiilor Fermi pentru componentele jonctiunilor feroelectrice, ii) stabilirea profilului potentialului electric in jonctiune, iii) calculul coeficientilor de transmisie prin jonctiune, iv) calculul conductantei in functie de energia la care sunt injectati electronii [2], v) calculul caracteristicilor I-V pentru diferite directii relative de polarizare ale componentelor jonctiunii. Pentru a stabili profilul de potential, am utilizat valorile din Ref. [1] pentru functia de lucru in SRO si pentru afinitatea electronica a PZT: $\Phi_m=4.9$; $\chi=3.4$. Pozitia nivelului Fermi, in semiconductor, relativ la varful benzii de valenta este estimata in Tabelul 1, folosind valorile pentru PTO, PTF, PTN. Din aceste valori, am extras valoarea functiei de lucru Φ_s pentru PZT, de asemenea trecuta in Tabelul 1. Pozitia benzii de conductie a PZT, relativ la nivelul Fermi al SRO este $\Phi_m-\chi$, la contactul cu SRO si $\Phi_s-\chi$ in interiorul stratului PZT. Profilul folosit in simulari, pentru o jonctiune simpla SRO-PZT-SRO este in Fig. 3. Acest profil este alterat, daca se include efectul polarizarii electrice. De asemenea, am considerat o largime finita $W \sim 30\text{nm}$ pentru regiunea contactului Schottky dintre metal si semiconductor. Profilul benzii a fost interpolat ca o simpla dreapta unind valorile E_C , E_V la contactul cu metalul si cele in semiconductor.

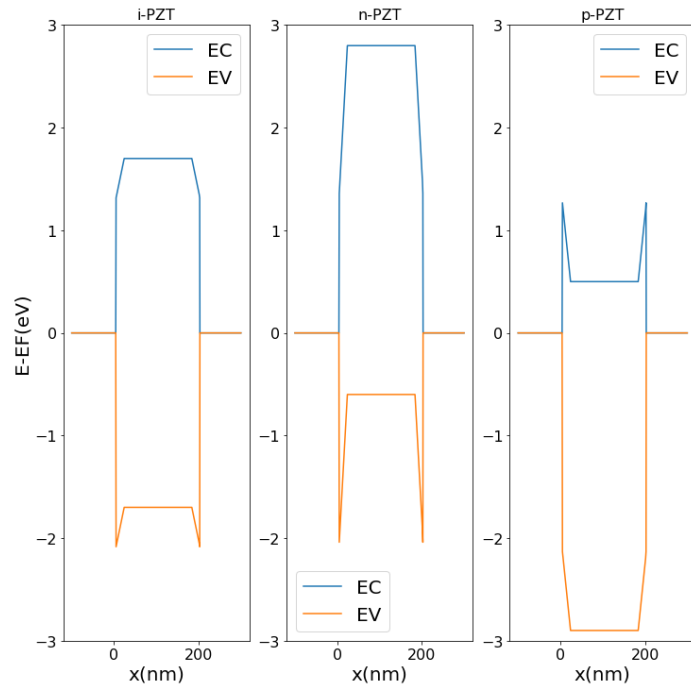


Fig. 3 Profilele benzilor pentru cele 3 jonctiuni considerate pana acum. Efectul polarizarii nu este inclus.

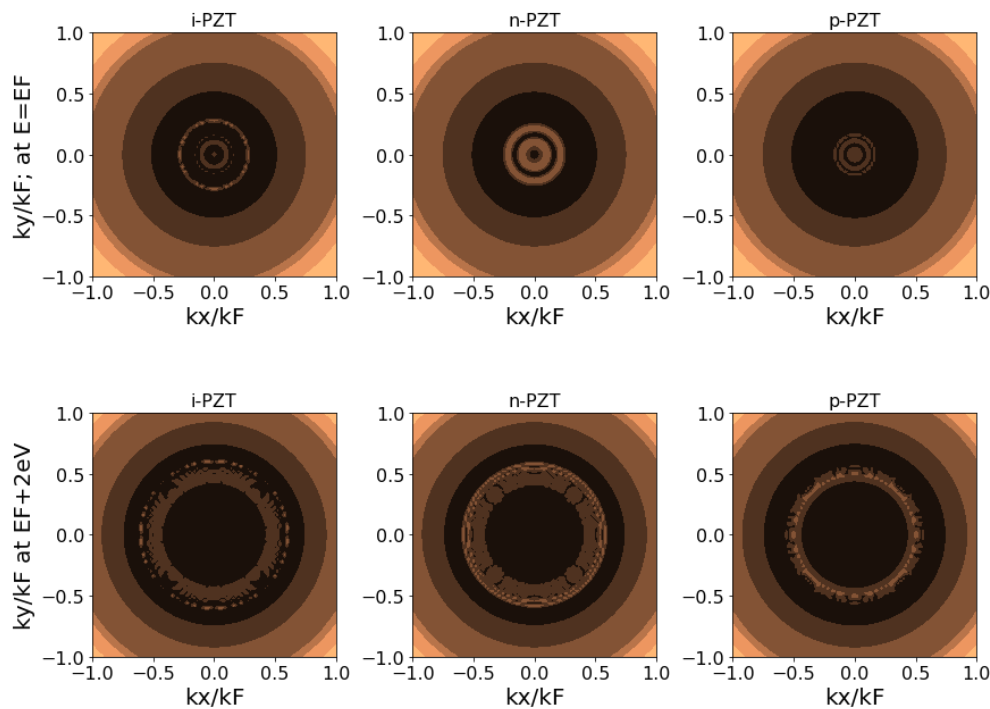


Fig. 4 Coeficientii de transmisie electronica ($T \leq 1$) prin jonctiune in functie de $k_{\parallel}$ pentru cele 3 jonctiuni considerate. Sus, la energia Fermi, iar jos cand un potential $V=2\text{V}$ este aplicat electrodului SRO din dreapta. Prima jonctiune are PZT nedopat, a doua are PZT dopat cu donori, iar a treia, cu acceptori. Culoarea neagra indica $T=1$, iar cea galbena, $T=0$. Prin sumarea tuturor acestor coeficienti de transmisie, se poate calcula conductanta G a jonctiunii, folosind formula Landauer.

Efectul de tunelare prin jonctiuni

Calculul coeficientilor de transmisie prin jonctiunile considerate a fost facut rezolvand ecuatia lui Schrodinger prin aceste jonctiuni numeric. Fiecare element al jonctiunilor are ca parametri pozitiile benzilor de valenta si conductie, lungimea regiunii de depletie, valoarea maselor efective, a polarizarilor si densitatile de electroni/goluri si de impuritati. Masele efective au fost extrase din simularile ab initio, dupa cum a fost descris anterior. Acesti coeficienti de transmisie se calculeaza pentru fiecare valoare a energiei E si a vectorului de unda $k_{||}$, unde energia E este energia electronilor aflati in jurul suprafetei Fermi a SRO. Pentru SRO, am considerat ca purtatorii de sarcina sunt electroni liberi, avand masele efective specifice SRO, iar energia Fermi a fost calculata utilizand densitatea de purtatori de sarcina 150nm^{-3} .

Pentru calculul coeficientilor de transmisie, am rezolvat numeric ecuatia Schrodinger tinand seama de profilul de potential al jonctiunii. Acest profil este prezentat in Fig. 3. Am folosit doua metode diferite: metoda Numerov[3] si metoda matricii de transfer[4] si am obtinut rezultate aproape identice pentru un pas suficient de mic de discretizare.

In Fig. 4, am considerat doar transportul electronic. Efectul golurilor este in curs de a fi inclus in program. Dupa cum arata Fig. 4, electronii de la nivelul Fermi al caror impuls k_z este orientat in directia de transport, au transmisie aproape unitara. Insa, in mod neasteptat, electroni cu impuls k_z relativ apropiat de k_F , si $k_{||}$ mic par sa fie reflectati complet (cercurile galbene, in special pentru n-PZT). De asemenea, pentru valori intermediare ale k_z , care corespund unei energii cinetice in directia de transport de la $0.8-0.9E_F$, transmisia este din nou unitara. In Fig. 4 este prezentat si cazul in care un voltaj ($\sim 2\text{V}$) este aplicat electrodului din dreapta. In acest caz, electronii au suficienta energie pentru a tunela prin bariera de potential, chiar daca impulsul lor nu este de-a lungul directiei de transport. Pentru electronii aflati intre E_F si E_F+eV , coeficientul de transmisie este aproape 1. La valori mai joase ale lui k_z , apar din nou zonele cu transmisie reduca (cercurile galbene).

Extinderea modelului. Urmatoarele trasaturi sunt in curs de implementare: efecte de polarizare in jonctiuni, transportul prin goluri, imprastieri intre benzi, recombinarea electron-gol, multiple jonctiuni. Modelul prezent functioneaza corect pentru dimensiuni reduse ale jonctiunii. Dar, pentru dimensiunile prezentate in Fig. 3, coeficientii de transmisie sunt 0, la nivelul Fermi, datorita grosimii mari a jonctiunii. Urmatorul model va tine seama de aceasta. De asemenea, profilul de potential va fi calculat self-consistent rezolvand ecuatia Schrodinger Poisson [5] pentru jonctiune.

- [1] L. C. Tănase, L. E. Abramiuc, D. G. Popescu, A.-M. Trandafir, N. G. Apostol, I. C. Bucur, L. Hrib, L. Pintilie, I. Pasuk, L. Trupină, and C. M. Teodorescu, "Polarization Orientation in Lead Zirconate Titanate (001) Thin Films Driven by the Interface with the Substrate," *Phys. Rev. Applied*, vol. 10, no. 3, p. 034020, Sep. 2018.
- [2] R. Tsu and L. Esaki, "Tunneling in a finite superlattice," *Applied Physics Letters*, vol. 22, no. 11, pp. 562–564, 1973.
- [3] M. Purevkhuy and V. I. Korobov, "On One Implementation of the Numerov Method for the One-Dimensional Stationary Schrödinger Equation," *Physics of Particles and Nuclei Letters*, vol. 18, no. 2, pp. 153–159, Mar. 2021.
- [4] J. S. Walker and J. Gathright, "A transfer-matrix approach to one-dimensional quantum mechanics using Mathematica," *Computers in Physics*, vol. 6, no. 4, pp. 393–399, 1992.
- [5] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, J. Rodríguez Contreras, and R. Waser, "Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 12, p. 125341, Sep. 2005.

Permitivitate dedusă self-consistent în stabilizarea feroelectricității indusă de sarcina acumulată la interfețe (lucrare submisă, poziția 23 în tabelul cu lucrări de la activitatea 4.6)

1. Introducere

Spre deosebire de feromagnetism, unde o întreagă serie de modele microscopice au fost dezvoltate pentru modelarea ordonării momentelor magnetice individuale atomice sau ale electronilor de conducție, feroelectricitatea, până recent, nu a dispus de un asemenea model. Recent, a fost propus un model microscopic pentru stabilizarea stării feroelectrice în straturi subțiri feroelectrice, care va fi descris pe scurt în continuare [1].

Se pornește de la observația generală că structura de monodomeniu a unui strat subțire feroelectric este însoțită de acumulări de sarcină la extremitățile acestui strat. Aceste sarcini pot avea mai multe origini: (i) o origine intrinsecă, adică legată de materialul feroelectric propriu-zis, de exemplu acumularea de sarcini mobile sau de straturi sărăcite în purtători cu impurități ionizate [2,3]; (ii) o origine extrinsecă, adică legată de alte materiale cu care feroelectricul este interfațat, de exemplu acumulări de sarcină în electrode externe depuse pe strat sau sarcină acumulată în straturile de contaminare [2]; (iii) o origine legată de reconstrucții atomice de suprafață sau alte fenomene de natură cuantică legate de ruperea simetriei de translație la suprafață [4,5]. Evidența pentru acumulările de sarcină de la suprafețe a fost furnizată în repetate rânduri de spectroscopia de fotoelectroni [6,7]. Demersul uzual a fost să se considere că aceste acumulări de sarcină apar în vederea compensării câmpului de depolarizare produs de sarcinile fixe de la suprafață, care câmp, altfel, ar distruge starea feroelectrică monodomeniu [8]. În Ref. [1] s-a inversat întrucâtva acest demers, în sensul că sarcina acumulată a fost privită ca element stabilizator al stării feroelectrice și nu ca un efect al acesteia. *Imediat ce un material polar sau heterostructura în care este înglobat este capabil(ă) să producă sarcini care se pot acumula la extremitățile sistemului, acest fenomen se va întâmpla, generând și o tranziție spre starea feroelectrică*, datorită faptului că energia totală scade din cauza interacțiunii dintre câmpul generat de sarcinile acumulate și momentele dipolare din material. Faptul că și în cazul utilizării spectromicroscopiei de fotoelectroni cu rezoluție spațială sub-micronică se pot identifica inomogenități în curbura de bandă de la suprafețe [9–11] poate fi folosit ca argument că modelul de stabilizare datorat sarcinilor acumulate la suprafețe și interfețe ar putea fi valabil chiar și în cazul unor straturi mai groase, în interiorul fiecărui domeniu cu polarizare feroelectrică bine definită.

Câmpul produs de sarcinile acumulate este numeric egal cu $P/(\epsilon_0\kappa_0)$, unde P este polarizarea materialului, ϵ_0 permitivitatea electrică a vidului și κ_0 o “pseudo- constantă dielectrică”, considerată constantă în Ref. [1]. Pentru un dipol microscopic în interiorul materialului cu momentul p_0 , în prezența unui câmp electric extern E , energia de interacțiune poate fi scrisă astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_f = -\frac{GPp_0}{\epsilon_0\kappa_0} - Ep_0 \quad (1)$$

unde G este un “factor geometric” (apropiat de 0,5) care ia în considerare structura cristalină (în particular, tetragonalitatea celulei elementare în rețele de tip perovskit) și grosimea stratului subțire. ε_s va fi numită energia de stabilizare, iar ε_f va fi numită energia datorată interacțiunii cu câmpul. Prin aplicarea mecanicii statistice pentru energia dinainte (adică, mediindu-se după toate valorile posibile ale lui p_0) se pot deduce ecuațiile de stare $P(E, T)$, care au un aspect de tip S pentru starea feroelectrică sau sunt funcții uniform crescătoare ($\partial P/\partial E > 0$) pentru stările paraelectrice (T este temperatura). După aceasta, se pot deduce temperaturile (Curie) de tranziție, câmpurile coercitive și polarizările remanente, incluzând dependența acestor mărimi de temperatură. Prin integrarea dependențelor $E(P, T)$ după P se deduc energii deduse din modelul microscopic, ceea ce constituie un pas înainte față de teoria fenomenologică Landau-Ginsburg-Devonshire.

Un lucru poate insuficient subliniat în Ref. [1] (acolo a fost discutat în mai multe detalii în materialul suplimentar) este legat de interacțiunea unui dipol cu ceilalți dipoli din stratul subțire. Calculele au fost efectuate aproximându-se materialul ca un mediu continuu. Se poate demonstra ușor că interacțiunea dipol-dipol pentru un material infinit este nulă. Când se discută de un strat subțire cu extensie laterală infinită,

dar cu extensie finită în direcția polarizării, influența totală a materialului pe o sarcină de probă va fi aceeași ca aceea datorată câmpului de depolarizare. Interacțiunea totală a acestui strat cu un dipol probă va fi deci descrisă ca interacțiunea câmpului de depolarizare plus interacțiunea cu sarcinile acumulate la suprafețele stratului subțire, iar cei doi termeni se anulează reciproc. Însă aici apare o subtilitate în sensul că, atunci când se evaluează interacțiunea totală a unui dipol din material cu restul materialului, trebuie exclusă regiunea de material care fizic ar corespunde dipolului considerat p_0 (nu interacționează cu el însuși). Astfel, integrala după densitatea de energie nu trebuie efectuată pe tot volumul materialului. În acest caz, interacțiunea cu sarcinile acumulate la suprafață nu se va mai anula cu interacțiunea cu materialul polarizat, iar în cele din urmă se deduce acel factor G din calcule, care factor depinde de geometria regiunii excluse de la integrare, ceea ce va depinde de tetragonalitatea c/a a structurii, unde c este parametrul de rețea în direcția polarizării (perpendicular pe suprafața stratului) și a este parametrul de rețea în planul suprafeței stratului subțire.

În acest model, un strat subțire feroelectric este complet caracterizat de următorii parametri: valoarea maximă admisibilă pentru momentul dipolar elemental p_0 , $p_0^{(\max.)}$ pseudo-constanta dielectrică κ_0 , densitatea de dipoli elementali n_0 și factorul geometric G . După cum s-a menționat înainte, G nu variază foarte mult în funcție de tetragonalitatea stratului (v. mai jos), iar n_0 , de asemenea, este aproximativ aceeași pentru cristale din aceeași clasă, de exemplu pentru structuri de tip perovskit. Astfel, parametrii importanți rămân κ_0 și $p_0^{(\max.)}$. Apare astfel întrebarea naturală în ce măsură κ_0 poate într-adevăr să fie considerată constantă ca funcție de polarizarea feroelectrică P și/sau temperatura T . De exemplu, din ecuația de stare $P(E, T)$ se pot deduce susceptibilități (globală sau diferențială, v. în continuare) și acestea pot fi legate de mărimea κ_0 considerată inițial în model. Mai corect ar fi să se considere funcții $\kappa(P, T)$ la început, aceleași cu cele care rezultă după sumarea statistică, adică ar trebui un model self-consistent legând permitivitatea introdusă în energia microscopică de cea rezultată din teoria statistică. În acest caz, singurul parametru independent important care ar caracteriza stratul subțire feroelectric ar rămâne $p_0^{(\max.)}$. Astfel, cumva comportarea tuturor straturilor subțiri feroelectrice cu densități similare de dipoli elementali ar putea fi scalată de un singur parametru. Această simplificare și posibila universalitate a tratamentului tuturor straturilor subțiri feroelectrice vor fi investigate în continuare.

2. Teoria Curie-Weiss a câmpului mediu. Aspecte de bază comune feroelectricității cu permitivitate constată și feromagnetismului de tip Heisenberg

În continuare, se vor prezenta câteva formule generale valabile pentru ambele cazuri ale feromagnetismului și feroelectricității, pe baza modelului celui mai acceptat pentru descrierea ordonării feroice, care este teoria Curie-Weiss a câmpului mediu. În cazul general, energia microscopică se scrie ca:

$$\varepsilon_{\text{micro.}} = -\varepsilon_a \langle \xi \rangle \xi - \varepsilon_b h \xi \quad (2)$$

unde ξ , care ia valori de la -1 la $+1$ este un parametru de ordonare care va fi definit mai jos. Câmpurile electrice sau magnetice vor fi exprimate ca mărimi adimensionale:

$$h = \left(\frac{E}{E_0} \text{ sau } \frac{B}{B_0} \right) \quad (3)$$

unde unitățile pentru câmpuri au fost definite în Ref. [1]:

$$E_0 = \frac{p_B}{\epsilon_0 \Omega_0} \approx 5.6 \text{ MV/m} \text{ sau } B_0 = \frac{\mu_0 \mu_B}{\Omega_0} \approx 18.8 \text{ T} \quad (4)$$

Aici ϵ_0 este permitivitatea electrică a vidului, μ_0 permeabilitatea magnetică a vidului, $\Omega_0 \approx 0.62 \text{ \AA}^{-3}$ volumul unei sfere de rază egală cu prima rază Bohr, $\mu_B \approx 9.3 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ magnetonul Bohr și $p_B = \mu_B/c \approx 3.1 \times 10^{-31} \text{ Cm}$ ‘electronul’ Bohr, c fiind viteza luminii în vid. De aici, termenul de câmp devine:

$$\epsilon_b = (p_s E_0 \text{ sau } \mu_s B_0) \quad (5)$$

cu p_s, μ_s valorile de saturație ale momentelor elementale. Pentru o anumită valoare a parametrului de ordonare, momentele sunt $p = p_s \xi$ sau $\mu = \mu_s \xi$. Polarizarea sau magnetizarea materialului sunt definite cu valorile medii ale parametrului de ordonare, astfel:

$$(P \text{ sau } M) = n_0 (p_s \text{ sau } \mu_s) \langle \xi \rangle \quad (6)$$

unde n_0 este densitatea de dipoli elementali.

Pentru modelul Heisenberg din magnetism:

$$\epsilon_a = 2J\eta S^2 \quad (7)$$

unde J este integrala de schimb între vecinii cei mai apropiați, η numărul de vecini cei mai apropiați și S valoarea maximă a proiecției spinului pe axa de magnetizare.

Pentru feroelectricitatea stabilizată de sarcini de interfață [1]:

$$\epsilon_a = \frac{G p_s^2 n_0}{\epsilon_0 \kappa_0} = G \epsilon_0 \left(\frac{p_s}{p_B} \right)^2 \frac{n_0 \Omega_0}{\kappa_0} \quad (8)$$

unde $\epsilon_0 = E_0 p_B \approx 1.09 \text{ meV}$. Polarizarea de saturație este $P_s = n_0 p_s$. Pentru o polarizare de saturație de 1 Cm^{-2} și o densitate a dipolilor leementali $n_0 \approx 1,6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, corespunzând unui volum de $64 \text{ \AA}^3$ pentru un dipol, $p_s \approx 6,4 \times 10^{-29} \text{ Cm}$ și $p_s/p_B \approx 2070$.

G este factorul geometric care depinde de grosimea stratului și de tetragonalitatea structurii (c/a), obținut prin luarea în considerare a interacțiunii dipol-dipol într-un model continuu și prin evaluarea interacțiunii totale (dipol-dipol + interacțiunea cu sarcinile acumulate la interfețe) în mijlocul stratului subțire. După Ref. [1]:

$$G = 1 + \frac{2}{\pi} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{4\Theta^2} \right\} - \frac{1}{\left\{ 1 + \frac{1}{\pi\Theta^2} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right\}^{1/2}} \quad (9)$$

unde Θ este grosimea stratului subțire, în unități c . În cazurile practice ale grosimilor depășind 5 unități de rețea (cca. 2 nm) și tetragonalități între 1,05 și 1,10, G se situează între $\sim 0,5$ și $\sim 0,6$.

Ca ordine de mărime, ϵ_a rezultă cca. $45,1 \text{ eV} \times G/\kappa_0$ pentru polarizare de saturație $P_s \approx 1 \text{ Cm}^{-2}$ și $n_0 \approx 1,6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$.

Potențialul termodinamic utilizat pentru rezolvarea aceste probleme este transformata Legendre a energiei libere, după cum urmează:

$$W = F - (E p_{\text{tot.}} \text{ sau } B \mu_{\text{tot.}}) = -N k_B T \log \sum_{\xi} \exp \left(-\frac{\epsilon_{\text{micro.}}}{k_B T} \right) \equiv -N k_B T W_1 \quad (10)$$

Momentele dipolare totale ale materialului se obțin prin:

$$(p_{\text{tot.}} \text{ sau } \mu_{\text{tot.}}) = - \frac{\partial W}{\partial (E \text{ sau } B)} = \frac{Nk_B T}{(E_0 \text{ sau } B_0)} \frac{\partial W_1}{\partial h} \quad (11)$$

Mai departe

$$\frac{\partial W_1}{\partial h} = \frac{\sum_{\xi} \xi \exp \left\{ \frac{\varepsilon_b \xi}{k_B T} \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_b} \langle \xi \rangle + h \right) \right\}}{\sum_{\xi} \exp \left\{ \frac{\varepsilon_b \xi}{k_B T} \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_b} \langle \xi \rangle + h \right) \right\}} \frac{\varepsilon_b \xi}{k_B T} \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_b} \langle \xi \rangle + h \right) \quad (12)$$

Folosindu-se definițiile dinainte, împreună cu $(p_{\text{tot., } s} = Np_s \text{ sau } \mu_{\text{tot., } s} = N\mu_s)$ și introducându-se valoarea medie a parametrului de ordonare, împreună cu două noi notații:

$$a = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_b} \text{ and } t = \frac{k_B T}{\varepsilon_b} \quad (13)$$

se obține:

$$\langle \xi \rangle = F \left(\frac{a \langle \xi \rangle + h}{t} \right) \frac{\partial}{\partial h} (a \langle \xi \rangle + h) \quad (14)$$

unde $F(x)$ este funcția care rezultă din raportul celor două sume din ec. (12). Aceasta este funcția Langevin dacă $\xi \in (-1,1)$ luând orice valoare intermediară, $\tanh x$ dacă $\xi \in \{-1,1\}$, adică ia numai cele două valori extreme, ori funcția Brillouin $B_S(x)$ dacă ξ ia valori de la -1 la 1 în pași de S^{-1} .

Valorile tipice pentru parametrii dinainte sunt după cum urmează: (i) Pentru feromagnetism, dacă se ia valoarea maximă a dipolului elemental de ordinul magnetonului Bohr $\mu_s = 2S\mu_B$, $\varepsilon_b = \mu_s B_0 \approx 2,17 \text{ eV} \times S$, de aici $a = J\eta S/(\mu_B B_0) \approx J\eta S/1,09 \text{ eV}$ și $t = k_B T/(2,17 \text{ eV} \times S)$. Astfel, a și t vor avea valori între 10^{-2} and 10^{-1} pentru temperaturi obișnuite și valori uzuale ale constantei de schimb. (ii) Pentru feroelectricitate, pornindu-se de la valorile estimate dinainte pentru $p_s \approx 2070p_B$ și $\varepsilon_a \approx 45,1 \text{ eV} \times G/\kappa_0$, $\varepsilon_b = p_s E_0 \approx 2,2 \text{ eV}$ și de aici $a \approx 20G/\kappa_0$, $t \approx k_B T/2,2 \text{ eV}$. Se obțin mărimi similare t ca în cazul feromagnetismului, în timp ce parametrul a poate avea valori similare ca pentru (i) atunci când constanta dielectrică este de ordinul a câteva sute.

Se neglijează $\partial \langle \xi \rangle / \partial h$, considerându-se că valoarea medie a parametrului de ordonare și câmpul aplicat sunt variabile independente în tratamentul statistic. Pornindu-se de la

$$\langle \xi \rangle = F \left(\frac{a \langle \xi \rangle + h}{t} \right) \quad (15)$$

se poate deduce susceptibilitatea materialului. Se definesc în continuare susceptibilitățile ‘diferențiale’ sau ‘globale’ prin, respectiv:

$$\chi_d = \frac{d \left(\frac{P}{\varepsilon_0} \text{ sau } M \right)}{d \left(E \text{ sau } \frac{B}{\mu_0} \right)} = \left(\frac{P_s}{\varepsilon_0 E_0} \text{ sau } \frac{\mu_0 M_s}{B_0} \right) \frac{d \langle \xi \rangle}{dh} = n_0 \Omega_0 \left(\frac{p_s}{p_B} \text{ sau } \frac{\mu_s}{\mu_B} \right) \frac{d \langle \xi \rangle}{dh} \equiv p_r \frac{d \langle \xi \rangle}{dh} \quad (16)$$

$$\chi_g = \frac{\left(\frac{P}{\varepsilon_0} \text{ sau } M \right)}{\left(E \text{ sau } \frac{B}{\mu_0} \right)} = \dots = p_r \frac{\langle \xi \rangle}{h} \quad (17)$$

Se obține $p_r \approx 20$ pentru feroelectricitate, pentru o polarizare de saturație de 1 Cm^{-2} , în timp ce această mărime este numai $p_r \approx 0.02S$ pentru feromagnetismul Heisenberg. Pentru simplificarea ulterioară a formulelor, se introduc: $a_1 = a/t = \varepsilon_a/(k_B T)$, $h_1 = h/t = (Ep_s \text{ or } B\mu_s)/(k_B T)$ și $p_1 = p_r/t = (E_0 p_s \text{ or } B_0 \mu_s) n_0 \Omega_0 / (k_B T)$. Valori tipice: (i) pentru feromagnetism $a_1 \approx 2J\eta S^2 / (k_B T)$ este de ordinul unității, $h_1 \sim 4,6 \times 10^{-3} S$ pentru un câmp de 1 T și temperatura camerei, iar $p_1 \sim 1,7 \times 10^{-3} S^2$ la temperatura camerei. Pentru feroelectricitate $a_1 \approx 45,1 \text{ eV} \times G / (\kappa_0 k_B T)$ și poate fi de câteva unități, $h_1 \sim 0,16$ pentru un câmp aplicat de 10^7 Vm^{-1} , $p_s \approx 2070 p_B$ și temperatura camerei, iar $p_1 \sim 1787$ pentru valorile dinainte ale momentului și temperatura camerei.

Atunci:

$$\langle \xi \rangle = F(a_1 \langle \xi \rangle + h_1) \quad (18)$$

și

$$\chi_a = p_1 \frac{d\langle \xi \rangle}{dh_1}; \quad \chi_g = p_1 \frac{\langle \xi \rangle}{h_1} \quad (19)$$

În cazul feroicității, ec. (18) poate avea mai multe soluții. Cel puțin una din ele trece prin origine, adică atunci când $h_1 = 0$, $\langle \xi \rangle = 0$. Feroicitatea apare atunci când soluția ecuației (18) care trece prin origine are panta negativă, adică susceptibilitatea în vecinătatea originii este negativă. Pornindu-se de la:

$$h_1(\langle \xi \rangle) = F^{-1}(\langle \xi \rangle) - a_1 \langle \xi \rangle \quad (20)$$

se estimează:

$$\left(\frac{dh_1}{d\langle \xi \rangle} \right)_0 = F^{-1'}(0) - a_1 = \frac{1}{\alpha} - a_1 \quad (21)$$

unde $\alpha = F'(0)$, valoarea derivatei funcției în origine ($\alpha = 1$ pentru $\tanh x$, $\alpha = 1/3$ pentru funcția Langevin, $\alpha = (S + 1)/(3S)$ pentru funcția Brillouin). Rezultă că ordonarea feroică apare atunci când:

$$\alpha a_1 > 1, \text{ i. e. } t < \alpha a, \text{ i. e. } k_B T < \alpha \varepsilon_a \quad (22)$$

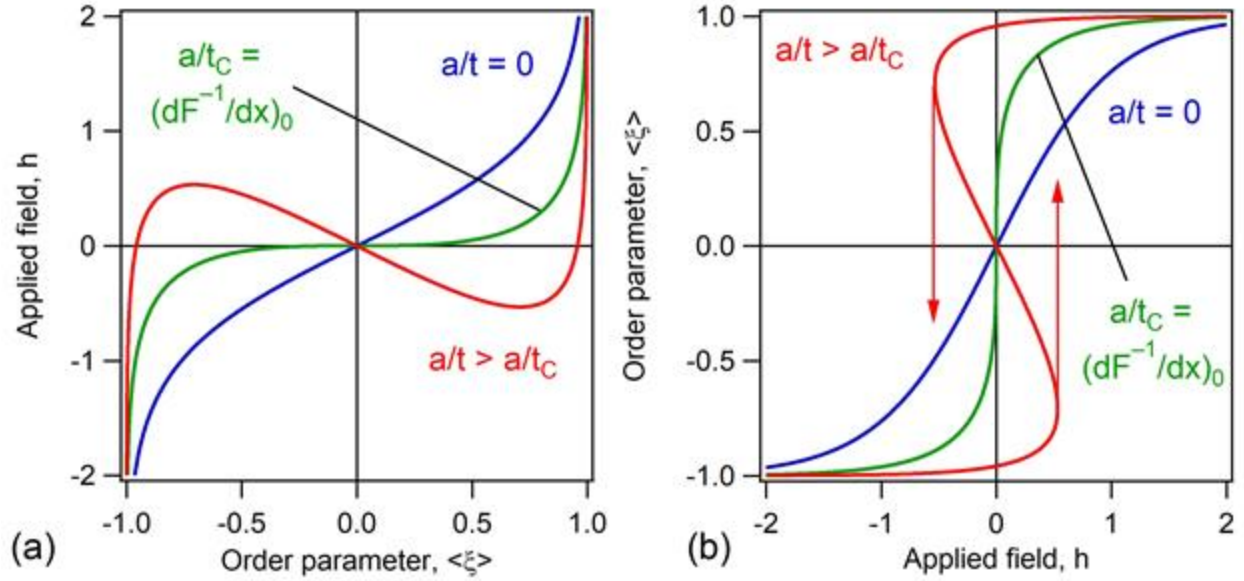


Figura 1. (a) Variații ale câmpului în funcție de parametrul de ordonare pentru mai multe valori ale lui $a_1 = a/t = \varepsilon_a/(k_B T)$, reflectând tranziția de la temperatura Curie. (b) ciclurile de histerezis corespunzătoare.

Vezi Figura 1. Astfel, temperatura Curie este legată de energia de ordonare $k_B T_C = \alpha \varepsilon_a$. Câmpul coercitiv poate fi dedus observând că în vecinătatea coercitivității, care apare la $\langle \xi_c \rangle$:

$$\left(\frac{dh_1}{d\langle \xi \rangle} \right)_{\langle \xi_c \rangle} = 0 = F^{-1'}(\langle \xi_c \rangle) - a_1 \quad (23)$$

De aici, se determină $\langle \xi_c \rangle$ și apoi $h_{1c} = F^{-1}(\langle \xi_c \rangle) - a_1 \langle \xi_c \rangle$. Cel mai simplu caz este să considerăm $F(x) = \tanh x$, atunci $F^{-1'}(x) = (1 - x^2)^{-2}$, rezultă $\langle \xi_c \rangle = \{(a_1 - 1)/a_1\}^{1/2}$, deci:

$$h_{1c} = \sqrt{a_1(a_1 - 1)} - \log(\sqrt{a_1} + \sqrt{a_1 - 1}) \quad (24)$$

La temperaturi foarte scăzute $a_1 \gg 1$ și $h_{1c}^{(0)} \approx a_1$, de aici $h_c^{(0)} \approx a = \varepsilon_a/\varepsilon_b = k_B T_C / \{\alpha(p_s E_0 \text{ sau } \mu_s B_0)\}$ sau, cu alte cuvinte:

$$(p_s E_c^{(0)} \text{ sau } \mu_s B_c^{(0)}) = \varepsilon_a = \frac{k_B T_C}{\alpha} \quad (25)$$

cu $\alpha = 1$ pentru $F(x) = \tanh x$. Prima egalitate poate fi dedusă și în mod direct din expresia energiei microscopice (2), luându-se $\partial \varepsilon_{\text{micro.}} / \partial \xi = 0$, adică, fără vreun tratament statistic al problemei. În acest caz, $h\langle \xi \rangle = -a\langle \xi \rangle$ la $T = 0$. Ec. (25) arată că la temperatură zero câmpul coercitiv înmulțit cu valoarea maximă a momentului elemental este apropiat de energia de ordonare și de energia termică corespunzătoare temperaturii Curie. Acesta este motivul pentru care tratamentul Curie-Weiss nu explică în mod corect cîmpurile coercitive din metale [1,12]. Energia termică corespunzătoare temperaturii Curie este de câteva zeci de meV, iar dacă dipolul magnetic elemental are momentul de ordinul unui magneton Bohr, câmpul coercitiv rezultat ar trebui să fie de câteva mii de Tesla, cu șapte până la nouă ordine de mărime mai ridicat decât ce se observă experimental. Pentru feroelectricitate, acest model funcționează în mod convenabil, dacă densitatea de dipoli elementali n_0 este de ordinul a 10^{28} m^{-3} . Pentru polarizare de saturație de 1 Cm^{-2} , se obține momentul dipolar electric la saturație $p_s \sim 10^{-28} \text{ Cm}$ și câmpul coercitiv la temperatură zero

rezultă $E_c^{(0)} \sim 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ pentru o energie de stabilizare de ordinul a $60 \text{ meV} \approx 10^{-20} \text{ J}$ (corespunzătoare unei temperaturi Curie temperature de cca. 450°C). Introducând aceste valori în energia de stabilizare $\varepsilon_a = Gp_s^2 n_0 / (\epsilon_0 \kappa_0) = k_B T_C$, se obține $\kappa_0 \sim 600$.

Să notăm și că, folosindu-se variabilele reduse a_1 și h_1 , potențialul termodinamic redus se exprimă ca:

$$W_1 = \log \sum_{\xi} \exp\{\xi(a_1 \langle \xi \rangle + h_1)\} \quad (26)$$

și atunci:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\partial W_1}{\partial h_1} \quad (27)$$

3. Straturi subțiri feroelectrice cu permitivitate determinată self-consistent

În continuare, ne concentrăm pe feroelectricitate. Recapitulăm parametrii importanți în modelarea acestui sistem:

- a) G , factorul geometric, legat de interacțiunea dipol-dipol din material. Acesta poate fi calculat folosindu-se ec. (8), dacă se cunosc grosimea stratului și tetragonalitatea structurii; după cum s-a discutat mai înainte, are o valoare apropiată de 0,5.
- b) valoarea maximă a momentului elemental dipolar electric p_s .
- c) densitatea de dipoli elementali n_0 .
- d) valoarea ‘pseudo-constantei dielectrice’ κ_0 introdusă în expresia energiei de stabilizare.

Mărimile fizice măsurabile sunt: (i) polarizarea de saturație $P_s = p_s n_0$; (ii) temperatura Curie, care permite evaluarea energiei de stabilizare $\varepsilon_a = Gp_s^2 n_0 / (\epsilon_0 \kappa_0)$ în modelul dinainte; (iii) structura cristalină și grosimea stratului subțire, permițând estimarea parametrului G ; (iv) câmpul coercitiv la temperatură foarte scăzută; dacă acesta este măsurat la $T \neq 0$, se pot folosi relații de tipul ec. (23) pentru a se extrapola valoarea la $T = 0$. În mod normal, sistemul ar trebui să fie unic determinat. Dacă însă ‘pseudo-constanta dielectrică’ ar fi înlocuită cu o constantă dielectrică dependentă de polarizare și temperatură rezultată din același model, atunci o gamă largă de sisteme feroelectrice ar putea fi caracterizate cu mult mai puțini parametri variabili, după cum s-a descris în Introducere.

Pentru feroelectricitatea cu ‘pseudo-constantă dielectrică’, parametrii reduși introduși anterior se pot exprima ca:

$$a = \frac{Gp_r}{\kappa_0} \text{ și } a_1 = \frac{Gp_1}{\kappa_0} \quad (28)$$

Deoarece p_1 și h_1 sunt principalele mărimi ale modelului, este indicat să fie exprimate direct în funcție de mărimile fizice:

$$p_1 = \frac{n_0 p_s^2}{\epsilon_0 k_B T} = \frac{P_s^2}{n_0 \epsilon_0 k_B T} \quad (29)$$

$$h_1 = \frac{Ep_s}{k_B T} = \frac{EP_s}{n_0 k_B T} \quad (30)$$

În particular, la temperatura Curie:

$$p_{1,C} = \frac{n_0 p_s^2}{\epsilon_0 k_B T_C} = \frac{P_s^2}{n_0 \epsilon_0 k_B T_C} \quad (31)$$

iar câmpul coercitiv la o temperatură $T < T_C$:

$$h_{1c}(T) = \frac{E_c(T) P_s}{n_0 k_B T} \quad (32)$$

Rezultă o relație între câmpul coercitiv (în unități reduse), temperatura și valoarea parametrului p_1 corespunzătoare temperaturii Curie:

$$\frac{h_{1c}(T)}{p_{1,C}} = \frac{T_C}{T} \frac{\epsilon_0 E_c(T)}{P_s} \quad (33)$$

Experimental, ordinul de mărime al raportului dinainte este între 10^{-2} and 10^{-4} pentru câmpuri coercitive de ordinul $10^7 - 10^8 \text{ V m}^{-1}$ și polarizări de saturație între 0.1 și 1 C m^{-2} , pentru temperaturi nu cu mult inferioare temperaturii Curie.

3.1. Prima încercare. Folosirea permitivității globale

Constanta dielectrică este $\kappa = 1 + \chi_g$, după electrostatica clasică. O primă tentativă este prin rescrierea potențialului termodinamic ca:

$$W_1 = \log \sum_{\xi} \exp \left\{ \xi \left(\frac{G p_1 \langle \xi \rangle}{1 + \chi_g(\langle \xi \rangle)} + h_1 \right) \right\} \quad (34)$$

unde susceptibilitatea globală este de această dată dependentă de polarizare și temperatură, însă aceasta din urmă dependență nu va mai fi explicată în continuare, printre altele, deoarece și parametrul redus p_1 și variabila h_1 depind, de asemenea, de temperatură. Astfel rezultă ecuația de stare:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\partial W_1}{\partial h_1} = F \left(\frac{G p_1 \langle \xi \rangle}{1 + \chi_g(\langle \xi \rangle)} + h_1 \right) \quad (35)$$

iar de aici se pot estima susceptibilitățile globale și diferențiale în vecinătatea stării cu polarizare zero. De notat să ecuația dinainte poate fi inversată pentru a exprima $h_1(\langle \xi \rangle)$ și rezultă $h_1(0) = 0$. Aceasta înseamnă că susceptibilitatea diferențială și globală în vecinătatea originii sunt identice. Într-adevăr:

$$\begin{aligned} \chi_d(0) &= p_1 \left(\frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial h_1} \right)_0 = p_1 F'(0) \left\{ 1 + \frac{G \chi_d(0)}{1 + \chi_g(0)} + G p_1 \times 0 \times \left(\frac{\partial}{\partial h_1} \frac{1}{1 + \chi_g(\langle \xi \rangle)} \right)_0 \right\} \\ &= \alpha p_1 \left(1 + \frac{G \chi_d(0)}{1 + \chi_g(0)} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

$$\chi_g(0) = p_1 \lim_{h_1 \rightarrow 0} \frac{\langle \xi \rangle}{h_1} = p_1 \lim_{h_1 \rightarrow 0} \frac{1}{h_1} F \left(\frac{G p_1 \langle \xi \rangle}{1 + \chi_g(\langle \xi \rangle)} + h_1 \right) = \dots = \alpha p_1 \left(1 + \frac{G \chi_d(0)}{1 + \chi_g(0)} \right) \quad (37)$$

după aplicarea regulii l'Hôpital's. Ecuația pentru $\chi_d(0) = \chi_g(0) \equiv \chi(0)$ nu are soluții rezonabile. Aceste soluții sunt:

$$\chi_{\pm}(0) = \frac{\alpha p_1(G+1) - 1 \pm \sqrt{\{\alpha p_1(G+1) - 1\}^2 + 4\alpha p_1}}{2} \quad (38)$$

și este ușor de văzut că atunci când $G = 0$ numai soluția cu “+” este valabilă ca soluție pentru ecuația originală $\chi(0) = \alpha p_1$. Această soluție este totdeauna pozitivă, deci nu există stare feroelectrică în acest model. Mai mult, chiar dacă am considera soluția cu “-”, aceasta va fi întotdeauna negativă, deci chiar dacă se poate prezice o stare feroelectrică, această stare nu se schimbă cu temperatura, deci nu există tranziție de fază.

3.2. A doua încercare. Folosirea permitivității diferențiale

În realitate, va trebui să se efectueze un ‘experiment de gândire’ despre cum se induce starea feroelectrică, știind că de data aceasta permitivitatea depinde de polarizare. Aceasta a doua încercare ar fi să ne imaginăm creșterea polarizării de la 0 la $\langle \xi \rangle$ prin însumarea contribuțiilor elementare la energia de interacțiune cu dipolul test a cărui polarizare este ξ . În acest caz, potențialul termodinamic se va scrie ca:

$$W_1 = \log \sum_{\xi} \exp \left\{ \xi \left(\int_0^{\langle \xi \rangle} \frac{G p_1 dx}{1 + \chi_g(x)} + h_1 \right) \right\} \quad (39)$$

De aici:

$$\langle \xi \rangle = F \left(\int_0^{\langle \xi \rangle} \frac{G p_1 dx}{1 + \chi_g(x)} + h_1 \right) \quad (40)$$

În acest caz, susceptibilitățile globală și diferențială, deși diferite pentru polarizare nenulă, rezultă în vecinătatea originii ca identice și satisfac aceeași ecuație:

$$\chi(0) = \alpha p_1 \left(1 + \frac{G \chi(0)}{1 + \chi(0)} \right) \quad (41)$$

care, după cum s-a demonstrat anterior, nu admite nicio soluție care să pună în evidență tranziția de fază.

3.3. A treia încercare. Considerarea istoricului de polare

Se va continua experimentul de gândire prin aprofundarea condițiilor în care sistemul este adus în starea de polarizare nenulă $\langle \xi \rangle$. În realitate, se va porni de la un sistem într-o stare fără polarizare, se polează complet sistemul prin aplicarea unui câmp foarte ridicat ($h_1 \rightarrow \infty$), apoi se reduce acest câmp până la o anumită valoare h_1 când sistemul se va găsi în starea de polarizare $\langle \xi \rangle$. Se va nota prin $\langle \tilde{\xi} \rangle(h_1)$ curba de polarizare inițială și prin $\langle \xi \rangle(h_1)$ curba polarizare-câmp obținută după polarea sistemului. Vezi Figura 2. Susceptibilitățile globală și diferențială pentru curba de primă polare sunt definite în mod similar cu ecuațiile (19):

$$\tilde{\chi}_d = p_1 \frac{d\langle \tilde{\xi} \rangle}{dh_1}; \quad \tilde{\chi}_g = p_1 \frac{\langle \tilde{\xi} \rangle}{h_1} \quad (42)$$

De notat că în general $\tilde{\chi}_g < \chi_g$ pentru aceeași valoare a mediei parametrului de ordonare. Energia microscopică va trebui să fie modificată, energia de stabilizare fiind, de data aceasta:

$$\varepsilon_s = -\frac{G p_0}{\epsilon_0} \left\{ \int_0^{P_s} \frac{dP'}{1 + \tilde{\chi}_g(P')} + \int_{P_s}^P \frac{dP'}{1 + \chi_g(P')} \right\}$$

(43)

Introducem aceasta direct în potențialul termodinamic, cu variabilele reduse:

$$W_1 = \log \sum_{\xi} \exp \left\{ \xi \left(\int_0^1 \frac{Gp_1 dx}{1 + \tilde{\chi}_g(x)} + \int_1^{(\xi)} \frac{Gp_1 dx}{1 + \chi_g(x)} + h_1 \right) \right\} \quad (44)$$

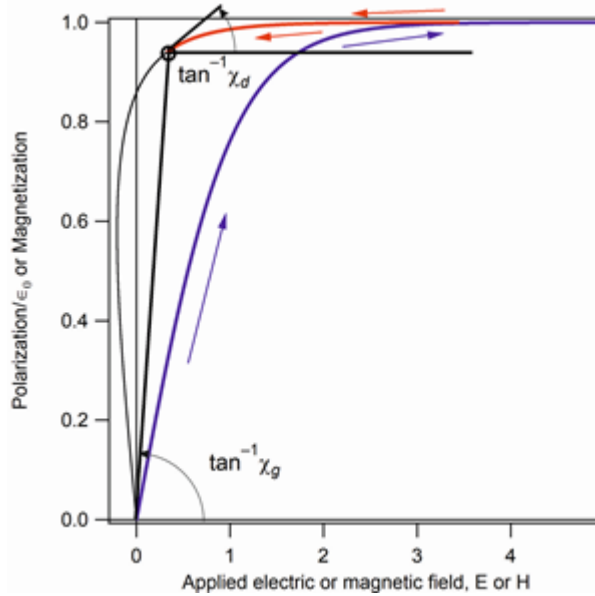


Figura 2. Schemă care ilustrează susceptibilitățile globale și diferențiale, precum și procesul de polare inițială prin curba de primă polarizare.

Ecuția de stare obținută din $\langle \xi \rangle = \partial W_1 / \partial h_1$ se poate scrie ca:

$$h_1(\langle \xi \rangle) = F^{-1}(\langle \xi \rangle) - Gp_1 \int_0^1 \frac{dx}{1 + \tilde{\chi}_g(x)} + Gp_1 \int_{\langle \xi \rangle}^1 \frac{dx}{1 + \chi_g(x)} \quad (45)$$

Atunci când $\langle \xi \rangle \rightarrow 0$ ne așteptăm ca cele două integrale din formula dinainte vor fi diferite, deoarece $\tilde{\chi}_g(x)$ și $\chi_g(x)$ sunt funcții diferite. Atunci, $h_1(0) \neq 0$ sau, în mod echivalent:

$$\lim_{\langle \xi \rangle \rightarrow 0} \frac{h_1(\langle \xi \rangle)}{\langle \xi \rangle} = \frac{p_1}{\chi_g(0)} \rightarrow \pm \infty \quad (46)$$

și, de aici, $\chi_g(0) = 0$. Aceasta are o consecință importantă: înseamnă că atunci când $\langle \xi \rangle \rightarrow 0$, $h_1 \rightarrow h_{10} \neq 0$, adică funcțiile $h_1(\langle \xi \rangle)$ sau $\langle \xi \rangle(h_1)$ nu trec prin origine. Curbele, în general, vor fi asimetrice, cu $h_1(\langle \xi \rangle) \neq -h_1(-\langle \xi \rangle)$, adică sistemul cel mai probabil va prezenta fenomenul de *polarization imprint*.

Pornind de la ec. (45), se poate estima susceptibilitatea diferențială la polarizare nulă și se poate verifica dacă poate fi negativă:

$$\begin{aligned} \frac{dh_1}{d\langle \xi \rangle} &= \frac{p_1}{\chi_d(\langle \xi \rangle)} = F^{-1'}(\langle \xi \rangle) - \frac{Gp_1}{1 + \chi_g(\langle \xi \rangle)} \\ \frac{p_1}{\chi_d(0)} &= F^{-1'}(0) - \frac{Gp_1}{1 + \chi_g(0)} = \frac{1}{\alpha} - Gp_1 \end{aligned} \quad (47)$$

(48)

În consecință, fenomenul de feroelectricitate se va manifesta atunci când $p_1 > (\alpha G)^{-1}$. În acest caz, se poate exprima temperatura Curie în funcție de mărimile modelului, astfel:

$$k_B T_C = \frac{\alpha G P_s^2}{\epsilon_0 n_0^2 \Omega_0} = \frac{\alpha G p_s^2}{\epsilon_0 \Omega_0} \quad (49)$$

rezultă o valoare enormă pentru valorile uzuale discutate mai înainte. Introducând $P_s \sim 1 \text{ Cm}^{-2}$, $G \approx 0,5$ și $n_0 \sim 1,6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, rezultă $2,7 \times 10^7 \text{ K}$. Această valoare este mai ridicată cu cca. 2×10^4 decât temperaturile Curie obținute experimental pentru feroelectrici perovskitici.

În același timp, după cum se va demonstra în secțiunea următoare când se vor discuta soluțiile numerice, argumentele dinainte nu sunt corecte în totalitate. Valoarea corespunzătoare punctului Curie pentru parametrul p_1 este mai redusă cu un ordin de mărime față de $(\alpha G)^{-1}$. Cu toate acestea, chiar și în acest caz se obține o temperatură Curie de cel puțin 2000 de ori mai ridicată decât valorile experimentale.

Următorul pas este obținerea explicită a ecuației de stare, adică a polarizării în funcție de câmpul aplicat (curbe de histerezis în cazul feroelectricității) și de temperatură; sau, cu alte cuvinte, dependențele $\langle \xi \rangle - h_1$ este de așteptat să reprezinte toate proprietățile startului subțire. Înapoi la ec. (45), care va fi scrisă sub forma:

$$h_1(\langle \xi \rangle) = h_{10} + F^{-1}(\langle \xi \rangle) - G p_1 \int_0^{\langle \xi \rangle} \frac{dx}{1 + \chi_g(x)} \quad (50)$$

unde $h_{10} = G p_1 \left\{ \int_0^1 \{1 + \chi_g(x)\}^{-1} dx - \int_0^1 \{1 + \tilde{\chi}_g(x)\}^{-1} dx \right\}$. Dacă se consideră $\langle \xi \rangle > 0$ și se ține cont că $\tilde{\chi}_g(x) < \chi_g(x)$ pentru orice $x > 0$, atunci $h_{10} < 0$. Folosindu-se $\chi_g(x) = p_1 x / h_1(x)$, aceasta implică rezolvarea următoarei ecuații diferențiale:

$$\frac{dh_1}{d\langle \xi \rangle} = F^{-1'}(\langle \xi \rangle) - \frac{G p_1 h_1(\langle \xi \rangle)}{p_1 \langle \xi \rangle + h_1(\langle \xi \rangle)} \quad (51)$$

cu condiția $h_1(0) = h_{10} < 0$ for $\langle \xi \rangle > 0$. Această ecuație se poate rezolva prin iterații, adică se pornește de la o dependență inițială $h_1(\langle \xi \rangle)$, se calculează $dh_1/d\langle \xi \rangle$, se integrează cu condiția $h_1(0) = h_{10}$, se găsește o nouă dependență $h_1(\langle \xi \rangle)$, se înlocuiește din nou, se calculează derivata, se integrează ș. a. m. d., până când se obține convergența.

Trebuie explorată comportarea la temperaturi joase. Se rescrie ec. (51) explicitând, de data aceasta, dependența de temperatură:

$$\frac{dh}{d\langle \xi \rangle} = t F^{-1'}(\langle \xi \rangle) - \frac{G p_r h(\langle \xi \rangle)}{p_r \langle \xi \rangle + h(\langle \xi \rangle)} \quad (52)$$

Când $t = 0$, primul termen din membrul drept se neglijează. Ecuația care rămâne admite soluția imediată $h(\langle \xi \rangle) = -(G + 1)p_r \langle \xi \rangle$. Deci în acest caz nu mai apare niciun *polarization imprint*. Câmpul coercitiv la temperatură zero rezultă atunci ca $h_c^{(0)} = h(-1) = (G + 1)p_r$ sau, cu mărimile obișnuite:

$$E_c^{(0)} = (G + 1) \frac{P_s}{\epsilon_0} \quad (53)$$

O estimare imediată arată că acest câmp este enorm pentru feroelectricii obișnuți. Rezultă cca. $1,7 \times 10^{11} \text{ Vm}^{-1}$ pentru $P_s = 1 \text{ Cm}^{-2}$. Precum în cazul temperaturii Curie, această valoare este cu cel puțin trei ordine

de mărime mai ridicată decât valorile care se observă experimental. Comparăm ecuația dinainte cu câmpul coercitiv obținut la temperatură nulă, așa cum rezultă din teoria Curie-Weiss cu κ_0 constant. Din ecuațiile (8) și (25):

$$E_c^{(0)} = \frac{GP_s}{\epsilon_0 \kappa_0} \quad (54)$$

Prezența lui $\kappa_0 \sim 600$ la numitor și factorul multiplicativ mai scăzut rezultă în $E_c^{(0)} \sim 9 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ pentru $P_s = 1 \text{ Cm}^{-2}$.

Așadar, atât temperatura Curie exprimată de ec. (49), cât și câmpul coercitiv exprimat de ec. (53) sunt mai ridicate decât valorile experimentale cu trei ordine de mărime. Aceasta sugerează că un factor constant $\kappa_1 \sim 10^3$ ar trebui luat în considerare pentru descreșterea valorilor dinainte, adică în final ϵ_0 trebuie înlocuit de $\epsilon_1 \equiv \epsilon_0 \kappa_1$. În acest caz, parametrul p_1 scade de asemenea cu un factor κ_1 , după ec. (29), în timp ce variabila h_1 nu conține permitivitatea (ec. (30)), deci nu va fi schimbată de această modificare. Introducându-se factorul $\kappa_1 \approx 1000$ la numitorul ec. (49), considerându-se și factorul 10 menționat înainte, care se obține pentru punctul Curie prin estimarea numerică mai aprofundată (v. secțiunea următoare) și $\alpha = 1/3$ (cazul funcției Langevin), $P_s = 1 \text{ Cm}^{-2}$ și $G = 0,5$, temperatura Curie rezultă cca. 900 K iar câmpul coercitiv la temperatură nulă (ec. (53)) rezultă $E_c^{(0)} \approx 1,7 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$.

Înlocuirea lui ϵ_0 cu ϵ_1 implică faptul că energia de stabilizare va fi scrisă ca:

$$\varepsilon_s = -\frac{Gp_0}{\epsilon_1} \int_{[\dots]}^P \frac{dP'}{1 + \chi_g} \quad (55)$$

cu toate observațiile dinainte privind drumul de integrare și funcțiile de susceptibilitate utilizate (ec. (43)). Toate acestea duc la următoarea presupunere: permitivitatea este dată de $\epsilon_1(1 + \chi_g)$ sau, în absența ordonării polarizării la distanță lungă, materialul încă păstrează o constantă dielectrică destul de ridicată. Aceasta este legată de ‘constanta dielectrică de fond’ propusă de Tagantsev acum câteva decenii [13,14]. De asemenea, aceasta este în acord și cu deducerea faptului că susceptibilitatea globală la polarizare zero este nulă, consecință a imprint-ului de polarizare (ec. (46)). Cu alte cuvinte, originea polarizării induse de un câmp extern și aceea auto-generată de material când trece la ordine pe distanță lungă trebuie să fie luate în considerare în mod diferit în energia de stabilizare. Prima se manifestă ca o creștere globală a permitivității, în timp ce a doua se manifestă ca o schimbare dinamică a permitivității, care trebuie introdusă în estimarea integrală a energiei de stabilizare.

În cadrul modelului actual, care se presupune că este un pas înainte față de modelul fenomenologic Landau, introducerea acestei constante dielectrice de fond capătă mai multă consistență. În teoria Landau, metoda de a se folosi polarizarea ‘critică’ și ‘necritică’, ceea ce permite introducerea constantei dielectrice de fond a fost criticată într-un articol recent [15], dar poate că modelul actual, care este un model self-consistent microscopic, ar putea furniza mai mult sprijin teoretic pentru o semnificație fizică a acestei mărimi.

4. Soluții numerice și discuții

Ec. (51) se rezolvă prin iterații, adică se pornește de la o aproximație inițială:

$$h_1^{(0)}(\langle \xi \rangle) = F^{-1}(\langle \xi \rangle) - \frac{Gp_1 \langle \xi \rangle}{\kappa_0} \quad (56)$$

ca în modelul cu permitivitate constantă [1], apoi se evaluează termenul din dreapta al ec. (51), se integrează cu condiția $h_1(0) = h_{10}$ și aceasta conduce la soluția primei iterații $h_1^{(1)}(\langle \xi \rangle)$; apoi se re-introduce în

membrul drept din ec. (51), se integrează din nou cu aceeași condiție în origine și se obține soluția iterației următoare $h_1^{(2)}(\langle \xi \rangle)$, apoi din nou și din nou, până când se ajunge la convergență. Datorită facilității de integrare implementată în Igor Pro, procedura este destul de rapidă. Rezultatele care vor fi discutate în continuare au fost obținute, în medie, după 300 de iterații. Rezolvarea numerică a ecuației diferențiale a fost realizată pentru două moduri diferite în efectuarea sumării din ec. (12), după cum s-a discutat în Secțiunea 2, adică pentru $F^{-1}(\langle \xi \rangle) = \tanh^{-1}(\xi)$ sau pentru $F^{-1}(\langle \xi \rangle) = L^{-1}(\langle \xi \rangle)$, unde L^{-1} este inversa funcției Langevin function. Pentru aceasta din urmă, aproximația propusă de Ref. [16] a fost utilizată, adică:

$$L^{-1}(\langle \xi \rangle) \approx \frac{3\langle \xi \rangle - \langle \xi \rangle^3}{1 - \langle \xi \rangle^2}; \quad L^{-1'}(\langle \xi \rangle) \approx \frac{3 + \langle \xi \rangle^4}{\{1 - \langle \xi \rangle^2\}^2} \quad (57)$$

Figura 3 prezintă rezultatele obținute cu funcția tanh, iar Figura 4 prezintă soluțiile obținute cu funcția Langevin. În ambele figuri, graficele (a) prezintă soluții obținute pentru diferite valori ale câmpului de bias h_{10} , graficul (b) soluții pentru o valoare redusă a h_{10} și mai multe valori ale parametrului p_1 , iar graficul (c) prezintă dependența câmpului coercitiv de parametrul p_1 . Aceste dependențe au fost fitate cu cele mai simple funcții posibile: o dependență de proporționalitate strictă, un fit liniar și, pentru Figura 3(c), un fit parabolic.

Prima observație (Figurile 3(a) și 4(a)) este că ciclul de histerezis este cuasi-independent de h_{10} . Astfel, acest bias trebuie introdus în model mai degrabă din motive teoretice, dar pare a nu avea efect în rezultatele numerice.

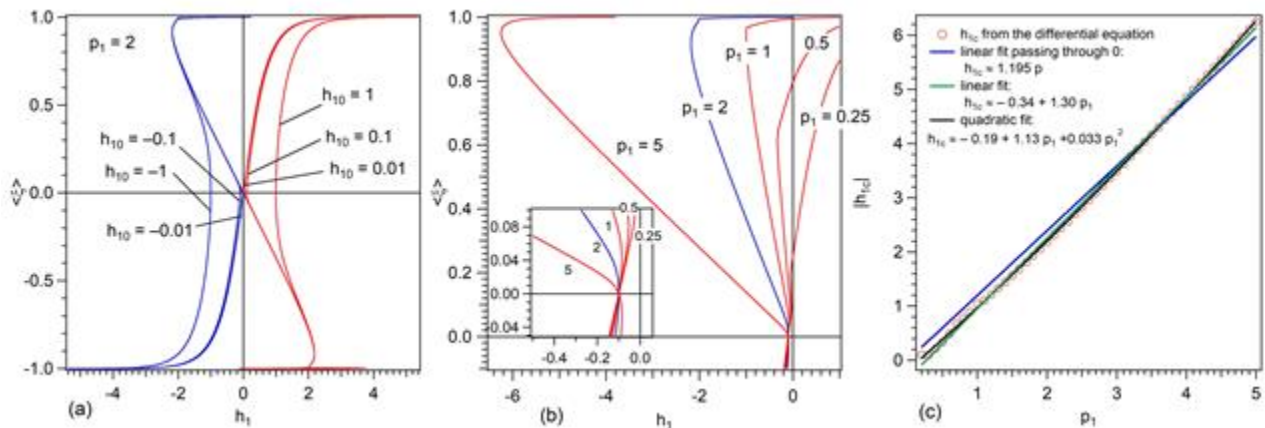


Figura 3. Soluții numerice ale ecuației de stare, folosindu-se funcția $\tanh^{-1}$ (implicând sumarea numai după stările de polarizare extremă): (a) curbe de histerezis obținute pentru mai multe valori ale câmpului de bias h_{10} , pentru aceeași valoare a parametrului p_1 ; (b) curbe de histerezis în vecinătatea coercitivității, pentru mai multe valori ale p_1 ; graficul inserat prezintă o regiune mărită pentru câmpuri mici, pentru a se ilustra că într-adevăr $p_1 = 1/G$ este curba care prezintă un minim local al câmpului pentru polarizare nulă; (c) dependența obținută a câmpului coercitiv h_{1c} de valorile p_1 , deduse din soluțiile numerice ale ecuației diferențiale (51); fitări ale acestei dependențe sunt de asemenea reprezentate.

A doua observație este că, după cum ne așteptăm, există o valoare minimă a parametrului p_1 la care se obține coercitivitate. Această valoare este $p_1 \approx 0.2$ pentru cazul tanh (Figura 3(b)) și $p_1 \approx 0.9$ pentru cazul Langevin. Aceste valori sunt cu cca. un ordin de mărime mai reduse decât $(\alpha G)^{-1}$. Motivul acestei discrepante este acela că la polarizare zero pantele unora din curbele obținute cu $p_1 < (\alpha G)^{-1}$ sunt pozitive (vezi graficul inserat în Figurile 3(b) și 4(b), unde curbele albastre reprezintă cazul cu $p_1 = (\alpha G)^{-1}$), însă în același timp se obțin susceptibilități negative pentru alte valori ale polarizării, astfel încât în total apare o anumită coercitivitate chiar și pentru aceste cazuri cu valori mai scăzute ale p_1 . Am discutat anterior implicațiile acestor valori scăzute ale $p_{1,C}$ (la temperatura Curie) și am argumentat, legat de aceasta,

necesitatea introducerii permitivității dielectrice de fond. Atunci, în continuare, ec. (29) va fi re-evaluată prin introducerea acestei constante κ_1 , după cum urmează:

$$p_1 = \frac{n_0 p_s^2}{\epsilon_0 \kappa_1 k_B T} = \frac{P_s^2}{n_0 \epsilon_0 \kappa_1 k_B T} \quad (58)$$

în timp ce pentru h_1 rămânem la definiția din ec. (30). Din valoarea obținută în oricare din cele două modele pentru valoarea la temperatura Curie a parametrului $p_{1,C}$ se obține imediat o relație între temperatura Curie, constanta dielectrică de fond, polarizarea de saturație și densitatea de dipoli elementali:

$$k_B T_C = \frac{P_s^2}{n_0 \epsilon_0 \kappa_1 p_{1,C}} \quad (59)$$

Pentru valorile despre care am tot discutat anterior ($P_s \approx 1 \text{ Cm}^{-2}$, $n_0 \approx 1.6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$) și pentru $p_{1,C} \approx 0.2$ (cazul tanh) este necesară o constantă dielectrică de fond $\kappa_1 \approx 2600$ pentru a se obține o temperatură Curie de 1000 K. Pentru cazul Langevin, $p_{1,C} \approx 0.9$ și este necesar $\kappa_1 \approx 582$ pentru aceeași temperatură Curie. Al doilea caz pare a fi mai realist.

A treia concluzie care se poate trasa din soluțiile ecuației diferențiale este (aproximativ) proporționalitatea dintre câmpul coercitiv (la orice temperatură) h_{1c} și p_1 , parametrul specific materialului (Figurile 3(c) și 4(c)). Liniile de proporționalitate sunt reprezentate cu albastru. Deși această fitare este departe de a fi perfectă, rezultă că în aproximația cea mai grosieră $h_{1c} = \beta p_1$, cu β o constantă apropiată de unitate. Aceasta ar implica un câmp coercitiv independent de temperatură:

$$E_c = \frac{\beta P_s}{\epsilon_0 \kappa_1} \quad (60)$$

Luând $\beta \approx 1$, câmpul coercitiv rezultă ca între 10^7 și 10^8 Vm^{-1} pentru o constantă dielectrică de fond situată între 11000 și 1100.

Folosindu-se fitarea liniară, se poate deduce dependența câmpului coercitiv de temperatură. Cel mai bun rezultat se obține, din nou, în cazul Langevin, unde $h_{1c} = \gamma(p_1 - 1)$, cu $\gamma \approx 1.1$. De aici, se obține variația câmpului coercitiv cu temperatura după cum urmează:

$$E_c(T) = \frac{\gamma P_s}{\epsilon_0 \kappa_1} - \frac{\gamma n_0 k_B T}{P_s} \quad (61)$$

Valoarea temperaturii Curie (ec. (59)) rezultă în mod natural din această dependență, cu condiția ca $p_{1,C} \approx 1$, ceea ce (determinat în mod independent) este destul de aproape. Din panta dependenței $E_c(T)$ se poate deduce încă o legătură dintre parametrii modelului:

$$\frac{dE_c}{dT} = -\frac{\gamma n_0 k_B}{P_s} \quad (62)$$

Astfel, din valoarea temperaturii Curie, valoarea polarizării de saturație și din cel puțin două valori ale câmpului coercitiv obținute la temperaturi diferite (de unde se deduc câmpul coercitiv la $T = 0$ și panta dependenței) se găsesc 4 ecuații pentru a se determina n_0 , κ_1 și pentru a se stabili ce model statistic descrie cel mai bine stratul analizat. Ecuațiile rămase pot fi folosite pentru a testa self-consistența modelului. Până acum, cele mai consistente rezultate au fost oferite de sumarea de tip Langevin. De asemenea, trebuie remarcat faptul că probabil cel mai simplu mod de a se discrimina între modelul propus în Ref. [1] cu permitivitate constantă în energia microscopică și modelul actual self-consistent este analiza dependențelor

$E_c(T)$. Într-adevăr, cele mai multe astfel de dependențe par a fi liniare [17–20]. În consecință, modelul prezentat în această lucrare este mai bun decât modelul cu permitivitate constantă.

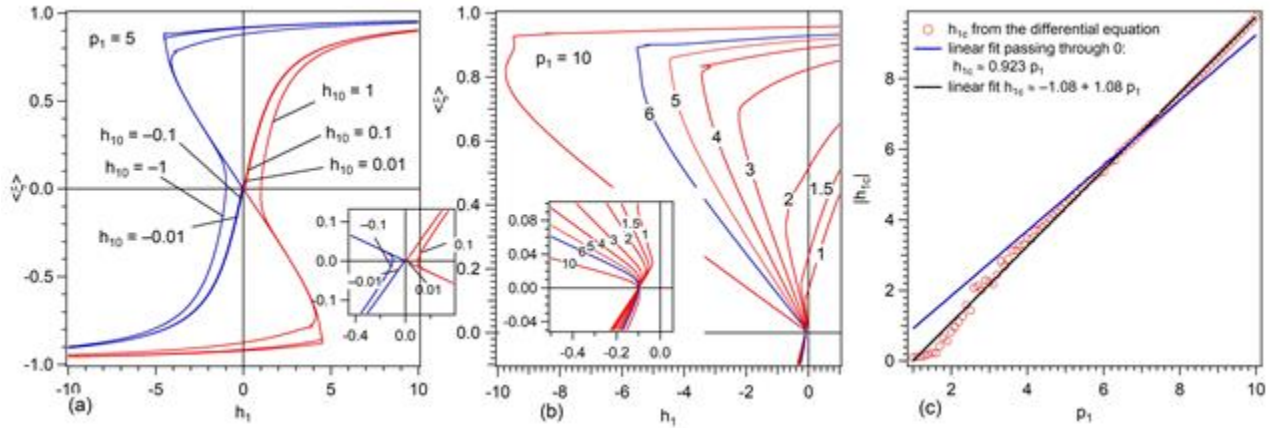


Figura 4. La fel ca Figura 3, însă de data aceasta pentru folosirea funcției Langevin în ecuația diferențială (cazul în care se sumează după toate stările posibile de polarizare elementară în aplicarea statisticii). Graficul inserat în plus în (a) prezintă o regiune lărgită în vecinătatea originii pentru curbele obținute cu câmp de bias ± 0.1 și ± 0.01 .

În final, încă două comentarii. În primul rând, cel puțin pentru PZT se obține un model rezonabil prin introducerea unei constante dielectrice de fond de cca. 600. Trebuie reamintit faptul că aceasta poate fi văzută ca o constantă dielectrică globală în jurul unui dipol care se află situat în profunzimea stratului subțire. Recent, totuși, s-au raportat valori cu un ordin de mărime mai scăzute pentru aceasta cantitate [21,22]. În cele ce urmează, vom comenta această discrepanță.

În Ref. [21], această constantă de material a fost extrasă pentru stratul sărăcit în purtători din vecinătatea suprafeței feroelectricului, adică din regiunea situată între suprafață și zona unde se află stratul de sarcini acumulate. Aceste straturi subțiri atomice curate au prezentat o polarizare orientată înspre interior, astfel că stratul de sarcină acumulată la suprafață trebuie să fie încărcat pozitiv. Compoziția aproximativă dedusă prin spectroscopie de fotoelectroni (XPS) a arătat prezența vacanțelor de oxigen (adică: donori), deci cea mai rezonabilă presupunere este că sarcinile acumulate sunt donorii ionizați pozitiv, deci zona este sărăcită în purtători de sarcină. Constanta dielectrică a fost dedusă prin compararea curburilor de bandă din material deduse din XPS și influența câmpului dipolar de la suprafață asupra traiectoriilor electronilor care sunt utilizați pentru a investiga cristalinitatea suprafeței prin difracție de electroni lenti; această constantă ar trebui să fie aceea a stratului sărăcit în purtători. Scăzând densitatea electronică, scade și polarizabilitatea în această regiune, deoarece există mai puțină sarcină polarizabilă. Aceasta conduce la scăderea constantei dielectrice. Într-adevăr, se consideră în continuare relația Clausius-Mossotti

$$\frac{\kappa_1 - 1}{\kappa_1 + 2} = \frac{4\pi}{3} n_0 V_p = \frac{4\pi}{3} \frac{V_p}{V_0} \quad (63)$$

unde V_p este polarizabilitatea celulei unitate, exprimată în unități de volum [23], iar V_0 este volumul celulei unitate. Pentru valori ridicate ale constantei dielectrice, se obține:

$$\frac{3}{\kappa_1} \approx 1 - \frac{4\pi}{3} \frac{V_p}{V_0} \quad (64)$$

și atunci chiar și mici descreșteri ale polarizabilității pot avea efecte dramatice asupra valorii constantei dielectrice.

În Ref [22], valorile scăzute ale constantei dielectrice de fond s-au obținut pentru straturi ultrasubțiri de PZT (20 și 50 nm) unde, de asemenea, dependențele $P(E)$ au prezentat un bias observabil, atribuit prezenței unui câmp intern, deci este chestionabil dacă în câmp zero aplicat câmpul din probă este într-adevăr nul. De asemenea, este greu de extrapolat din cele trei cazuri prezentate în această lucrare (20, 50 și 150 nm) care ar fi constanta dielectrică de fond pentru grosimi mai ridicate. (De notat că, în cazul de față, deși se discută despre ‘straturi subțiri’, subțirimea stratului are mai degrabă o legătură cu raportul lățime/grosime ‘aspect ratio’ al sistemului analizat; aceasta fără a mai aminti de deducerea interacțiunii dipol-dipol care presupune un model continuu.) Pe de altă parte, metoda folosită în Ref. [22] evaluează capacitatea heterostructurii totale, adică a feroelectricului împreună cu regiunile de la interfețe, conectate în serie. Dacă, într-o primă aproximație, se consideră capacități diferite ale volumului de feroelectric și al interfeței, capacitatea totală va fi $C_{tot.}^{-1} = C_{bulk}^{-1} + C_{interface}^{-1} \approx C_{interface}^{-1}$ dacă aceasta din urmă capacitate este mult mai redusă (de exemplu, pentru straturi săracite în purtători la interfață, ca în cazul Ref. [21]). În al treilea rând, metoda utilizată pentru determinarea capacității folosește câmpuri alternative, deci susceptibilitatea care se deduce ar fi mai degrabă cea diferențială decât cea globală; pe când, în modelul actual, ne-am referit în exclusivitate la constanta dielectrică legată de susceptibilitatea globală. În același timp, în lucrarea de față constanta dielectrică de fond a fost atribuită stratului la polarizare nulă și nu neapărat la câmp nul aplicat, și s-a văzut că există și un câmp de bias care alterează aceste determinări. În concluzie, ar trebui ca mai multe investigații să încerce să clarifice aceste discrepanțe, inclusiv analiza unor straturi mai groase și/sau a altor materiale.

Un ultim comentariu este legat de prezența câmpului de bias de intensitate redusă, dar nenul. O investigație recentă a regiunii de susceptibilitate negativă printr-o tehnică pulsată pare a pune în evidență un câmp de bias de cca. $4 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ [24], ceea ce ar trebui comparat cu câmpul coercitiv de $(6.4 - 6.7) \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ (dependent de orientare). Deci, deși asemenea tipuri de analiză sunt în continuare rare, se pare că acel câmp de bias introdus pentru obținerea unui model self-consistent cu histerezis (§ 3.3) pare a avea o oarecare consistență fizică.

5. Concluzie

Modelul microscopic în care s-a presupus că sarcinile acumulate la suprafețele și interfețele unui strat subțire stabilizează feroelectricitatea, rezentat în Ref. [1], a fost completat considerându-se dependența de polarizare și temperatură a permitivității introduce în energia de stabilizare, ca fiind aceeași cu cea obținută după aplicarea mecanicii statistice, bazate pe această energie microscopică. Energia de stabilizare trebuie să fie re-evaluată, ținându-se cont de istoria de polare a probei pentru a ajunge la o anumită stare de polarizare. Acesta presupune și introducerea unui câmp de bias de intensitate redusă, dar nenul, sau a unui imprimat al polarizării. S-a dedus o soluție self-consistentă, iar compararea cu datele experimentale impune introducerea unei constante dielectrice statice de câteva sute, în plus față de susceptibilitatea care variază cu polarizarea și cu temperatura. Ecuația diferențială obținută pentru dependența polarizării de câmpul aplicat și de temperatură a fost rezolvată numeric, rezultând în mai multe ecuații care leagă parametrii modelului. S-au considerat două tipuri de mediere statistică, una obținută prin însumarea numai după stările extreme ± 1 ale parametrului de ordonare (rezultând în funcția tanh pentru dependența polarizării de câmp), cealaltă obținută prin însumarea tuturor valorilor posibile ale parametrului de ordonare în domeniul $(-1, 1)$ (și care folosește funcția Langevin). Ultimul caz a prezentat rezultate mai bune. Prin folosirea a relativ puține mărimi determinate experimental, cum ar fi două câmpuri coercitive obținute la temperaturi diferite, polarizarea de saturație și temperatura Curie se pot calcula parametrii modelului, în particular densitatea de dipoli elementali și constanta dielectrică de fond, iar, în plus, consistența modelului poate fi estimată prin folosirea ecuațiilor adiționale. În particular, acest model descrie foarte bine descreșterea liniară a câmpului coercitiv cu temperatura în cazul feroelectricilor, în timp ce cu totul altă dependență se obține din teoria Curie-Weiss, considerând toți pre-factorii din energia de stabilizare constanți. De asemenea, se pare că acel câmp de bias introdus pentru a se obține soluții feroelectrice are un corespondent în realitate.

Bibliografie:

1. C. M. Teodorescu, Ferroelectricity in thin films driven by charges accumulated at interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 4085–4093.
2. L. Pintilie, C. Ghica, C. M. Teodorescu, I. Pintilie, C. Chirila, I. Pasuk, L. Trupina, L. Hrib, A. G. Boni, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, R. Negrea, M. Stefan and D. Ghica, Polarization induced self-doping in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ thin films, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 14974 (14 pp.).
3. L. C. Tănase, L. E. Abramiuc, D. G. Popescu, A.-M. Trandafir, N. G. Apostol, I. C. Bucur, L. Hrib, L. Pintilie, I. Pasuk, L. Trupină and C. M. Teodorescu, Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirco-titanate (001) surfaces, *Phys. Rev. Appl.*, 2018, **10**, 034020 (19 pp.).
4. X. T. Liu, W. J. Chen, G. L. Jiang, B. Wang and Y. Zheng, Diverse interface effects on ferroelectricity and magnetoelectric coupling in asymmetric multiferroic tunnel junctions: the role of the interfacial bonding structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 2850–2858.
5. C. Gattinoni, N. Strkalj, R. Härdi, M. Fiebig, M. Trassin and N. A. Spaldin, Interface and surface stabilization of the polarization in ferroelectric thin films, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2020, **117**, 28589–28595.
6. F. Chen and A. Klein, Polarization dependence of Schottky barrier heights at interfaces of ferroelectrics determined by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 094105 (7 pp.).
7. L. E. Ștoflea, N. G. Apostol, L. Trupină and C. M. Teodorescu, Selective adsorption of contaminants on $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ surfaces shown by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 14386–14392.
8. L. Pintilie and M. Alexe, Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 124103 (8 pp.).
9. D. G. Popescu, M. A. Hușanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, and C. M. Teodorescu, Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(001)$ layers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 509–520.
10. M. A. Hușanu, D. G. Popescu, C. A. Tache, N. G. Apostol, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, and C. M. Teodorescu, Photoelectron spectroscopy and spectro-microscopy of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (111) thin layers: imaging ferroelectric domains with binding energy contrast, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **352**, 73–81.
11. L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, A. Barinov, N. G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, and C. M. Teodorescu, Polarization landscape effects in soft X-ray-induced surface chemical decomposition of lead zirco-titanate, evidenced by photoelectron spectromicroscopy, *Nanoscale*, 2017, **9**, 11055–11067.
12. C. M. Teodorescu, Spin asymmetry originating from densities of states: Criterion for ferromagnetism, structures and magnetic properties of 3d metals from crystal field based DOSs, *Res. Phys.*, 2021, **25**, 104241 (10 pp.).
13. A. K. Tagantsev, The role of the background dielectric susceptibility in uniaxial ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 1986, **69**, 321–323.
14. A. K. Tagantsev, Landau expansion for ferroelectrics: Which variable to use?, *Ferroelectrics*, 2008, **375**, 19–27.
15. A. P. Levanyuk, B. A. Strukov, and A. Cano, Background dielectric permittivity: Material constant of fitting parameter?, *Ferroelectrics*, 2016, **503**, 94–103.
16. A. Cohen, A Padé approximant to the inverse Langevin function, *Rheol. Acta*, 1991, **30**, 270–273.
17. A. Y. Belov, W. S. Kreher, and M. Nicolai, The evaluation of the activation parameters for ferroelectric switching in soft PZT ceramics, *Ferroelectrics*, 2009, **391**, 42–50.
18. M. Vopsaroiu, P. M. Weaver, M. G. Cain, M. J. Reece, and K. B. Chong, Polarization dynamics and non-equilibrium switching processes in ferroelectrics, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Control*, 2011, **58**, 1867–1873.
19. D. Y. Zhou, Y. Guan, M. M. Vopson, J. Xu, H. L. Liang, F. Cao, X. L. Dong, J. Mueller, T. Schenk, and U. Schroeder, Electric field and temperature scaling of polarization reversal in silicon doped hafnium oxide ferroelectric thin films, *Acta Mater.*, 2015, **99**, 240–246.

20. H. M. Qiao, C. He, Z. J. Wang, X. Z. Li, Y. Liu, and X. F. Long, Improved thermal stability of ferro/piezo-electric properties of Mn-doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**, 3162–3169.
21. C. M. Teodorescu, L. Pintilie, N. G. Apostol, R. M. Costescu, G. A. Lungu, L. Hrib, L. Trupină, L. C. Tănase, I. C. Bucur, and A. E. Bocîrnea, Low energy electron diffraction from ferroelectric surfaces. Dead layers and surface dipoles in ultraclean $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(001)$, *Phys. Rev. B*, 2017, **96**, 115438 (15 pp.).
22. G. A. Boni, C. F. Chirila, L. Hrib, R. Negrea, L. D. Filip, I. Pintilie, and L. Pintilie, Low value for the static background dielectric constant in epitaxial PZT thin films, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 4698 (8 pp.).
23. C.M. Teodorescu, Image molecular dipoles in Surface Enhanced Raman Scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 21302–21314.
24. M. Hoffmann, F. P. G. Fengler, M. Herzig, T. Mittmann, B. Max, U. Schroeder, R. Negrea, L. Pintilie, S. Slesazek, and T. Mikolajick, Unveiling the double-well energy landscape in a ferroelectric layer, *Nature*, 2019, **565**, 464–467.

Act. 4.2

Denumire Activitate:

Optimizarea procedurii de dopare (cu accent pe tinte dopate, testarea de rute alternative pentru dopare).
Activitate in colaborare CO si P3.

CERAMICI FEROELECTRICE PE BAZĂ BaTiO_3 DOPATE DONOR ȘI ACCEPTOR

1. Alegerea compozițiilor și procedura experimentală

1.1. Alegerea compozițiilor

Compozițiile selectate în vederea realizării de ținte ceramice necesare depunerii de filme subțiri prin ablație laser (PLD) au fost obținute prin doparea donoare și respectiv acceptoare, atât pe pozițiile duodecaedrice ale Ba, cât și pe cele octaedrice ale Ti din structura perovskitică corespunzătoare titanatului de bariu (BaTiO_3). Doparea s-a realizat cu o concentrații de 0,5 % at. și, respectiv, 1% at. de specii donoare / acceptoare, cu raze ionice apropiate de cele ale speciilor substituite în rețeaua perovskitică, și anume $r(\text{Ba}^{2+}[12]) = 1,61 \text{ \AA}$; $r(\text{Ti}^{4+}[6]) = 0,605 \text{ \AA}$. Drept dopanți donori au fost aleși ionii de Nd^{3+} , cu raza ionică $r(\text{Nd}^{3+}[12]) = 1,27 \text{ \AA}$ pentru pozițiile de Ba^{2+} și, respectiv, ionii de Nb^{5+} , cu raza ionică $r(\text{Nb}^{5+}[6]) = 0,64 \text{ \AA}$ pentru pozițiile de Ti^{4+} . Pe post de dopanți cu caracter acceptor au fost aleși ionii de K^+ , cu raza ionică $r(\text{K}^+[12]) = 1,64 \text{ \AA}$ pentru pozițiile duodecaedrice și, respectiv, ionii de Ga^{3+} , cu raza ionică $r(\text{Ga}^{3+}[6]) = 0,62 \text{ \AA}$ pentru pozițiile octaedrice. Este demn de semnalat faptul că proporția de dopare de 0,5 % at. corespunde concentrației critice de dopant donor / acceptor, pentru care compensarea electrică prin mecanism electronic (electroni în cazul dopării donoare / goluri în cazul dopării acceptoare) este înlocuită cu compensarea prin mecanism ionic (defecte ionice complementare din punct de vedere al sarcinii electrice, precum vacanțe cationice dublu sau tetraionizate negativ în cazul dopării donoare și, respectiv, vacanțe de oxigen dublu ionizate pozitiv în cazul dopării acceptoare). Prin urmare, în condițiile utilizării acestei concentrații critice de dopare, unde cele două mecanisme de menținere a electroneutralității pot teoretic coexista, este de presupus ca rolul predominant în ajustarea caracterului electroizolator/conductor al ceramicilor rezultate va fi jucat de parametrii de sinterizare. Ținând seama de faptul că sinterizarea se va realiza în aer, la temperaturi nu foarte ridicate, în domeniul 1300 – 1350°C, iar răcirea de la temperatura de sinterizare va fi lentă (la viteza normală de răcire a cuptorului), este de așteptat ca mecanismul de compensare prin generarea de defecte ionice în vederea păstrării electroneutralității să prevaleze, în detrimentul mecanismului de compensare electronic. Pentru concentrația de dopare de 1%, care depășește nivelul critic de dopare, compensarea de sarcină se realizează exclusiv prin mecanism ionic. Prin urmare, este de presupus că ceramicile astfel preparate vor prezenta caracter electroizolator. Trebuie avut în vedere faptul că, în timp ce doparea de tip acceptor va determina generarea de vacanțe de oxigen în rețeaua perovskitică (indiferent de poziția de substituție), pentru materialele dopate donor atât pe pozițiile duodecaedrice, cât și pe cele octaedrice compensarea ionică se poate realiza teoretic prin mecanisme alternative, implicând fie formarea de vacanțe de Ba dublu ionizate negativ (V_{Ba}''), fie de vacanțe de Ti tetraionizate negativ (V_{Ti}''''), fie ambele tipuri de vacanțe simultan. Compozițiile de BaTiO_3 cu dopare

donoare de 0,5% at., fără defecte ionice compensatoare stipulate în formula nominală vor fi denumite compoziții stoechiometrice, în timp ce compozițiile BaTiO₃ dopate donor cu 0,5, respectiv 1% at. care au stipulate în formula nominală defecte ionice compensatoare de tip vacanțe cationice ionizate vor fi denumite compoziții nestoechiometrice. Deoarece la ora actuală este unanim acceptat faptul că, indiferent de poziția de încorporare a dopanților donori în BaTiO₃ compensarea sarcini efective pozitive a acestora prin defecte ionice complementare implică preponderent formarea vacanțelor de titan tetraionizate negativ, mult mai probabile din punct de vedere termodinamic decât cele vacanțele de bariu dublu ionizate negativ, formulele nominale utilizate în acest caz vor fi: Ba_{1-x}Nd_xTi_{1-x/4}O₃, respectiv BaTi_{1-5x/4}Nb_xO₃. Formulele nominale ale compozițiilor preparate sunt prezentate sintetic în Tabelul III.1.

Tabelul III.1. Compozițiile de BaTiO₃ dopate donor și acceptor selecționate

Tipul de dopare	Poziția de dopare	Dopant	Tipul defectelor compensatoare	Formula nominală	Simbol
Acceptoare	Duodecaedrică (Ba)	K ⁺	[V _O ^{••}] sau [h [•]] - (improbabil)	Ba _{0.995} K _{0.005} TiO _{2.9975} sau Ba _{0.995} K _{0.005} TiO ₃	BKT05
			[V _O ^{••}]	Ba _{0.99} K _{0.01} O _{2.995}	BKT1
	Octaedrică (Ti)	Ga ³⁺	[V _O ^{••}] sau [h [•]] - (improbabil)	BaTi _{0.995} Ga _{0.005} O _{2.9975} sau BaTi _{0.995} Ga _{0.005} O ₃	BTGa05
			[V _O ^{••}]	BaTi _{0.995} Ga _{0.01} O _{2.995}	BTGa1
Donoare	Duodecaedrică (Ba)	Nd ³⁺	[V _{Ba} ^{'''}] = [V _{Ti} ^{''''}] sau [e [']] - (improbabil)	Ba _{0.995} Nd _{0.005} TiO ₃	BNdT05a
			[V _{Ti} ^{''''}]	Ba _{0.995} Nd _{0.005} Ti _{0.99875} O ₃	BNdT05b
			[V _{Ti} ^{''''}]	Ba _{0.99} Nd _{0.01} Ti _{0.9975} O ₃	BNdT1
	Octaedrică (Ti)	Nb ⁵⁺	[V _{Ba} ^{'''}] = [V _{Ti} ^{''''}] sau [e [']] - (improbabil)	BaTi _{0.995} Nb _{0.005} O ₃	BTNb05a
			[V _{Ti} ^{''''}]	BaTi _{0.99375} Nb _{0.005} O ₃	BTNb05b
			[V _{Ti} ^{''''}]	BaTi _{0.9875} Nb _{0.01} O ₃	BTNb1

1.2. Procedura experimentală

Pulberile de titanat de bariu dopate donor (cu Nd³⁺ pe poziții de Ba și Nb⁵⁺ pe poziții Ti) și acceptor (cu K⁺ pe poziții de Ba și Ga³⁺ pe poziții Ti) au fost preparate folosind ruta "acetat" a metodei sol-gel, pornind de la: acetat de bariu (Ba(CH₃CO₂)₂, puritate ACS > 99,99%, Sigma-Aldrich), izopropoxid de titan (Ti(OC₃H₇)₄, soluție 97% în 2-propanol, Sigma-Aldrich), acid acetic (CH₃CO₂H, 99%, Sigma-Aldrich), azotat de neodim hexahidrat (Nd(NO₃)₃·6H₂O, 99,999%, Sigma Aldrich), etoxid de niobiu (Nb(OCH₂CH₃)₅, 99,9%, Sigma Aldrich), azotat de potasiu (KNO₃, 99,995%, Sigma Aldrich), acetyl-acetonat de galiu ([CH₃COCH=C(O-)-CH₃]₃Ga, 99,99%, Sigma Aldrich), izopropanol ((CH₃)₂CHOH, 99,5%, Aldrich) și acetylacetonă (CH₃COCH₂COCH₃, >99%, Aldrich).

Acetatul de bariu a fost solubilizat în acid acetic, obținându-se o soluție de concentrație 1M. Separat, se prepară o soluție de izopropoxid de Ti care se solubilizează în 2-propanol la 100°C sub agitare magnetică timp de 30 minute. Se adaugă acetylacetonă, ca stabilizator, atât în soluția de acetat de Ba, cât și în soluția de izopropoxid de Ti. Soluția de acetat de Ba se adaugă peste soluția de izopropoxid de Ti, constatându-se o modificare a culorii soluției inițiale care devine tot mai limpede pe măsură ce se adaugă acetatul de bariu. Se lasă să se omogenizeze timp de 2 – 3 minute după care se adaugă, după caz, fie soluția de azotat de Nd / azotat de K solubilizat în apă bidistilată, fie soluția de acetyl-acetonat de Ga solubilizat în acetyl-acetonă, fie etoxidul de Nb solubilizat în alcool izopropilic. Astfel, se obține o soluție clară, de culoare

galbuie (K^+ , Ga^{3+} , Nd^{3+} , Nb^{5+}), care se încălzește pe plită, sub agitare magnetică la $80^\circ C$ timp de 2 ore, până când aceasta se transformă în gel. Gelul galben-maroniu obținut se supune unui tratament termic la $100^\circ C$ timp de 24 ore până când acesta se transformă în pulbere precursoră. Tratamentul termic final în vederea obținerii pulberilor oxidice de tip $BaTiO_3$ dopat s-a realizat în aer, la temperatura de $900^\circ C$, timp de 2 ore, cu viteza de încălzire de $5^\circ C / min$.

Din pulberile oxidice obținute au fost elaborate ținte ceramice, prin sinterizare convențională. În acest scop, pulberile oxidice preparate au fost introduse într-o matriță de oțel, cu diametrul de 25 mm și presate uniaxial, la o presiune de 130 MPa, cu ajutorul unei prese manuale. Pastilele crude rezultate au fost supuse tratamentului termic de sinterizare. În vederea analizării efectului temperaturii de ardere asupra caracteristicilor ceramicilor rezultate, sinterizarea convențională s-a realizat într-un cuptor electric de tip cameră, în aer, în trei condiții diferite, și anume $1300^\circ C / 4$ ore, $1300^\circ C / 8$ ore, și $1350^\circ C / 4$ ore. Viteza de încălzire a fost de $5^\circ C / min$, iar răcirea a fost lentă, la viteza normală de răcire a cuptorului.

Schema de preparare și caracterizare a materialelor de tip $BaTiO_3$ cu dopaj donor și acceptor este prezentată în Fig. 1.

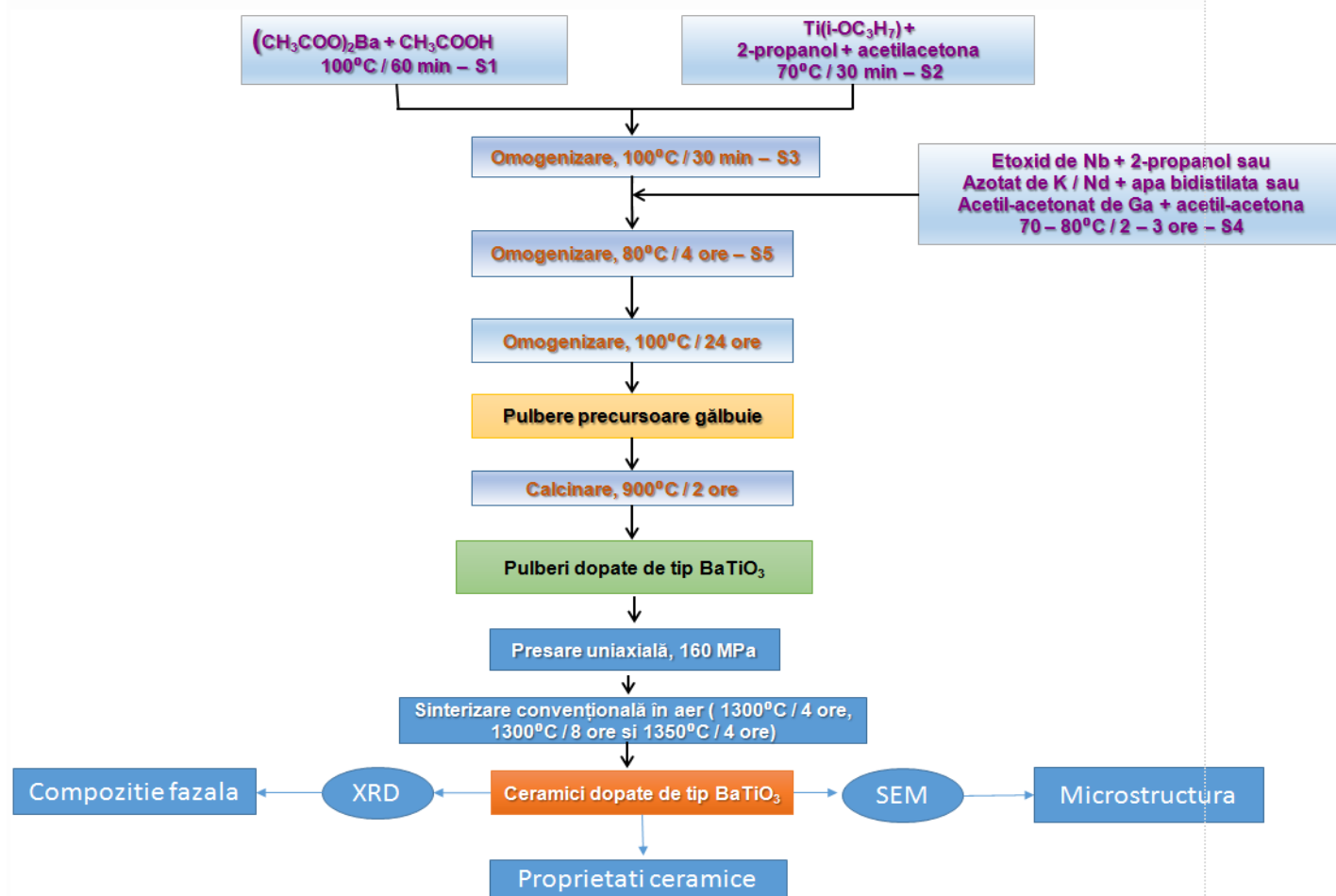


Fig. 1. Schema de preparare și caracterizare a precursorilor, pulberilor și ceramicilor de $BaTiO_3$.

2. Caracterizarea ceramicilor de tip $BaTiO_3$ dopate donor și acceptor

Pulberile monofazice de $BaTiO_3$ dopate donor și acceptor au fost utilizate pentru obținerea, prin sinterizare convențională, a unor produse consolidate de tip ținte pentru procesul de depunere PLD, care să prezinte o densificare cât mai bună, în condițiile menținerii purității fazei perovskitice în ceramică.

2.1. Compoziția fazală a ceramicilor de tip BaTiO_3 dopate donor și acceptor

Pulberile presate sub formă de discuri au fost consolidate prin sinterizare convențională la temperatura de $1300^\circ\text{C} / 4$ ore, $1300^\circ\text{C} / 8$ ore și $1350^\circ\text{C} / 4$ ore, utilizându-se o viteză de încălzire de $5^\circ\text{C} / \text{min}$. Difrakția de raze X a evidențiat, în toate cazurile, tendința către obținerea unor ceramici monofazice, bine cristalizate, indiferent de tipul dopantului (donor sau acceptor), de poziția de substituție a acestuia în rețeaua perovskitică și de condițiile de sinterizare. Difractogramele pentru ceramicile sinterizate în condițiile menționate sunt prezentate în Fig. 2 – 5.

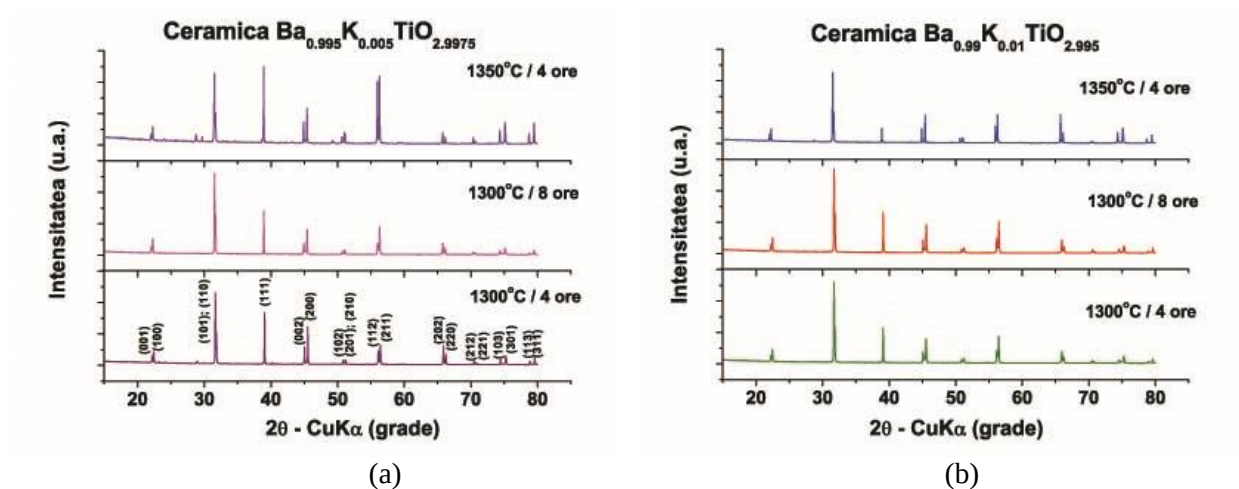


Fig. 2. Difractogramele ceramicilor de compoziție $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_{3-x/2}$ obținute în diverse condiții de sinterizare convențională: (a) $x = 0,005$ și (b) $x = 0,01$.

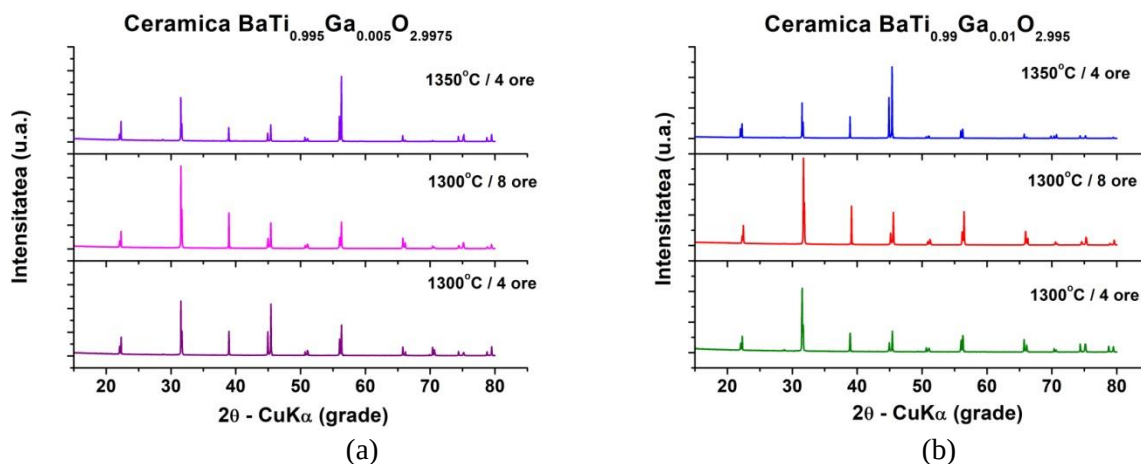


Fig. 3. Difractogramele ceramicilor de compoziție $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-x/2}$ obținute în diverse condiții de sinterizare convențională: (a) $x = 0,005$ și (b) $x = 0,01$.

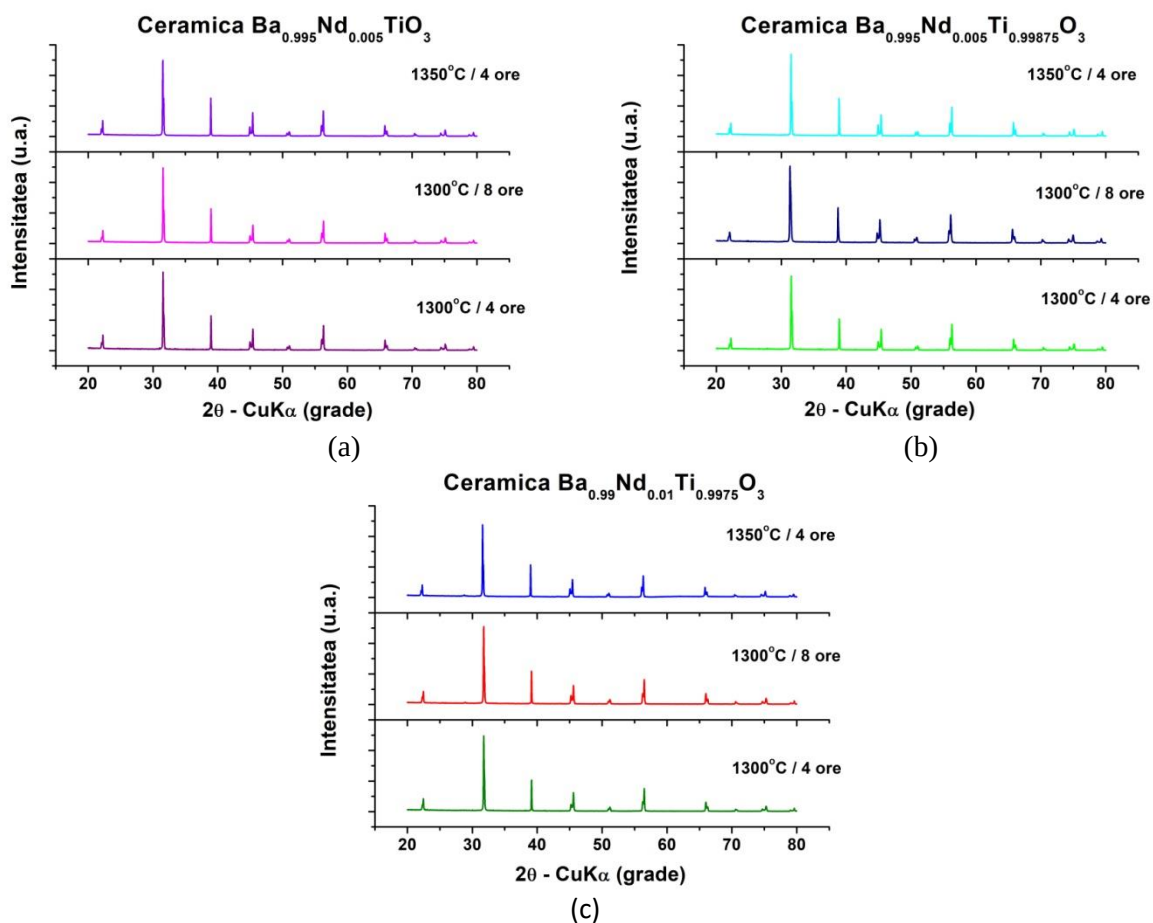
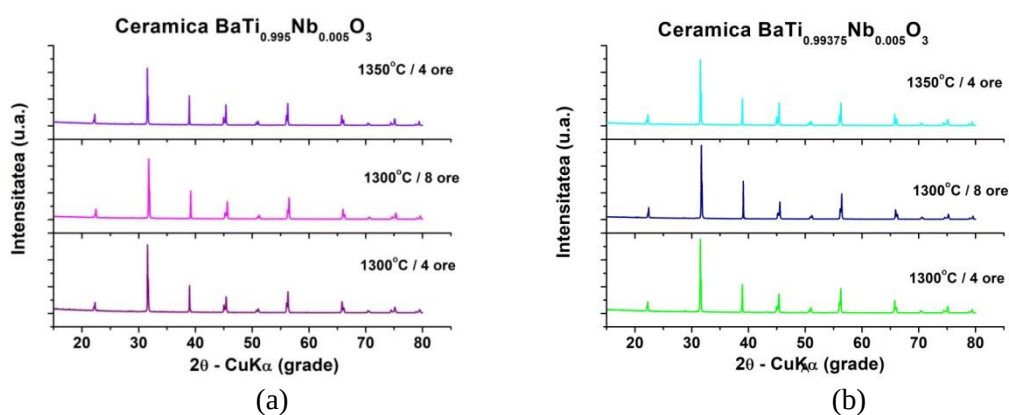


Fig. 4. Difractogramele ceramicilor de compoziție Nd-BaTiO₃ obținute în diverse condiții de sinterizare convențională: (a) Ba_{0,995}Nd_{0,005}TiO₃; (b) Ba_{0,995}Nd_{0,005}Ti_{0,99875}O₃ și (c) Ba_{0,99}Nd_{0,01}Ti_{0,9975}O₃.



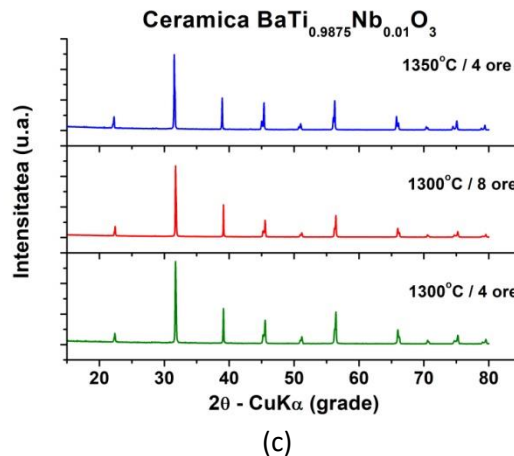


Fig. 5. Difractogramele ceramicilor de compoziție Nb-BaTiO₃ obținute în diverse condiții de sinterizare convențională: (a) BaTi_{0,995}Nb_{0,005}O₃; (b) BaTi_{0,99375}Nb_{0,005}O₃ și (c) BaTi_{0,9875}Nb_{0,01}O₃.

Prezența clară a două picuri vicinale (002) / (200) în domeniul de unghiuri de difracție $2\theta = 44,6 - 45,5^\circ$ din difractogramele din Fig. 2 – 5 evidențiază faptul că, indiferent de condițiile de sinterizare, de tipul de dopare și de poziția de substituție a dopanților, ceramicile analizate prezintă structură tetragonală de tip P4mm, ceea ce indică starea lor feroelectrică.

2.2. Microstructura și sinterabilitatea ceramicilor de tip BaTiO₃ dopate donor și acceptor

Deși toate ceramicile analizate au fost monofazice, totuși cele sinterizate la 1300°C au prezentat o densificare mai scăzută, densitatea relativă atingând valori de 79 – 83 % pentru ceramicile sinterizate la 1300°C timp de 4 ore și 84 – 87 % pentru ceramicile sinterizate la aceeași temperatură, dar timp de 8 ore. O densificare semnificativă a ceramicilor de BaTiO₃ dopat se produce în intervalul de temperatură 1300 – 1350°C, astfel încât în urma sinterizării la 1350°C timp de 4 ore, ceramicile de BaTiO₃ dopate donori prezintă o densitate relativă de 87 – 90%, în timp ce probele de BaTiO₃ dopat cu acceptori prezintă densități relative de 93 – 95%.

Din punct de vedere al microstructurii, se observă gradul avansat de densificare al ceramicilor dopate cu acceptori de tip K⁺ pe poziții de Ba (Fig. 6(a), (b)) și Ga³⁺ pe poziții de Ti (Fig. 7(a), (b)). În ambele cazuri, granulația este grosieră, granulele fiind poliedrale și destul de neregulate ca formă și dimensiune. Distribuția granulometrică este monomodală, dar mai largă, indiferent de tipul dopantului acceptor și concentrația acestuia.

Creșterea concentrației de dopant acceptor, de la 0,5 % at. ($x = 0,005$) la 1% at. ($x = 0,01$) pare să favorizeze procesul de creștere granulară, dimensiunea medie granulară $\langle DG \rangle$ crescând de la 53 μm la 84 μm în cazul dopării cu K (Fig. 6(a), (b)) și de la 36 μm la 61 μm în cazul dopării cu Ga (Fig. 7(a), (b)). În ambele cazuri se constată faptul că limitele granulare sunt bine definite, iar nivelul porozității intergranulare este foarte scăzut.

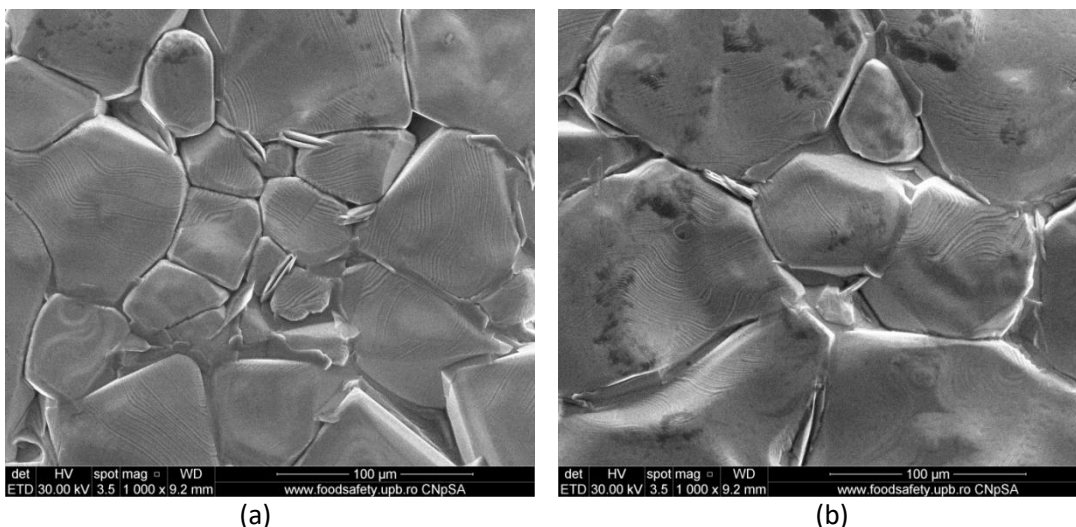


Fig. 6. Imagini SEM ale ceramicilor de compoziție $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x/2}$ obținute prin sinterizare convențională la 1350°C timp de 4 ore: (a) $x = 0,005$ și (b) $x = 0,01$.

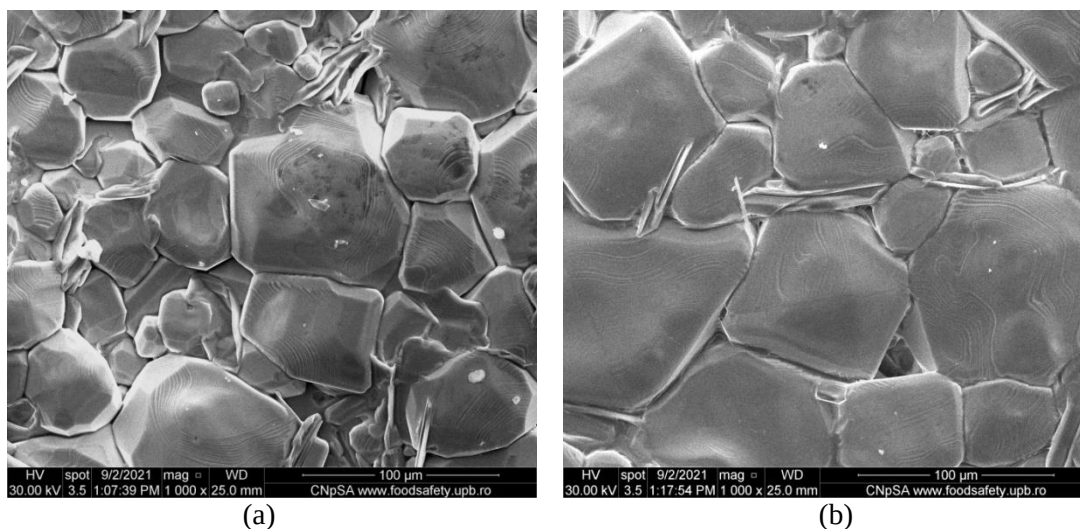


Fig. 7. Imagini SEM ale ceramicilor de compoziție $BaTi_{1-x}Ga_xO_{3-x/2}$ obținute prin sinterizare convențională la 1350°C timp de 4 ore: (a) $x = 0,005$ și (b) $x = 0,01$.

Microstructura ceramicilor de $BaTiO_3$ dopat cu donori este mult mai fin granulată și ceva mai poroasă (Fig. 8(a)-(c) și Fig. 9(a)-(c)), față de cazul ceramicilor de $BaTiO_3$ dopat cu acceptori, discutat mai sus. Se observă faptul că stoechiometria din formula nominală joacă un rol important în dimensiunea și morfologia granulară. Astfel, în cazul probelor stoechiometrice, cu concentrația critică de dopant donor $x = 0,005$, caracterizate prin raport $(Ba+Nd)/Ti = 1$, respectiv $Ba/(Ti+Nb) = 1$, granulele sunt echiaxiale, mai degrabă sferice sau poliedrale cu colțuri rotunjite și mult mult reduse ca dimensiune, în comparație cu cele corespunzătoare probelor dopate cu concentrație similară de acceptori. Microstructurile sunt uniforme, cu distribuție monomodală mult mai îngustă decât în cazul dopării de tip acceptor. Dimensiunea medie granulară este de 0,98 μm pentru ceramica dopată cu 0,5 % at. Nd și 2,2 μm pentru ceramica dopată cu 0,5 % at. Nb. Se constată o omogenitate microstructurală mai mare și o porozitate intergranulară mai scăzută în cazul ceramicii dopate cu 0,5 % at. Nd, față de cea dopată cu concentrație similară de Nb (Fig. 8(a) și Fig. 9(a)).

Pentru ceramicile nestoechiometrice, dopate cu aceeași proporție de dopanți donori, dar cu defecte compensatoare de tip V_{Ti}''' prevăzute în formula nominală (raport $(Ba+Nd)/Ti > 1$, respectiv $Ba/(Ti+Nb) >$

1), se constată că prezența acestor defecte determină o creștere a dimensiunii medii granulare, mult mai evidentă în cazul dopării cu Nd ($\langle DG \rangle = 3,5 \mu\text{m}$), decât pentru doparea cu Nb ($\langle DG \rangle = 3,7 \mu\text{m}$), așa cum reiese din Fig. 8(b) și Fig. 9(b)). Și în cazul acestor probe nestoechiometrice omogenitatea microstructurală este mai accentuată, iar porozitate intergranulară mai scăzută pentru ceramica nestoechiometrică dopată 0,5 % at. Nd, față de cea dopată cu aceeași proporție de Nb. De asemenea, ceramica dopată cu Nd prezintă granule cu limite granulare mai clar delimitate și o tendință mai accentuată la fațetare (Fig. 8(b)), în comparație cu granulele din ceramica dopată cu Nb (Fig. 9(b)).

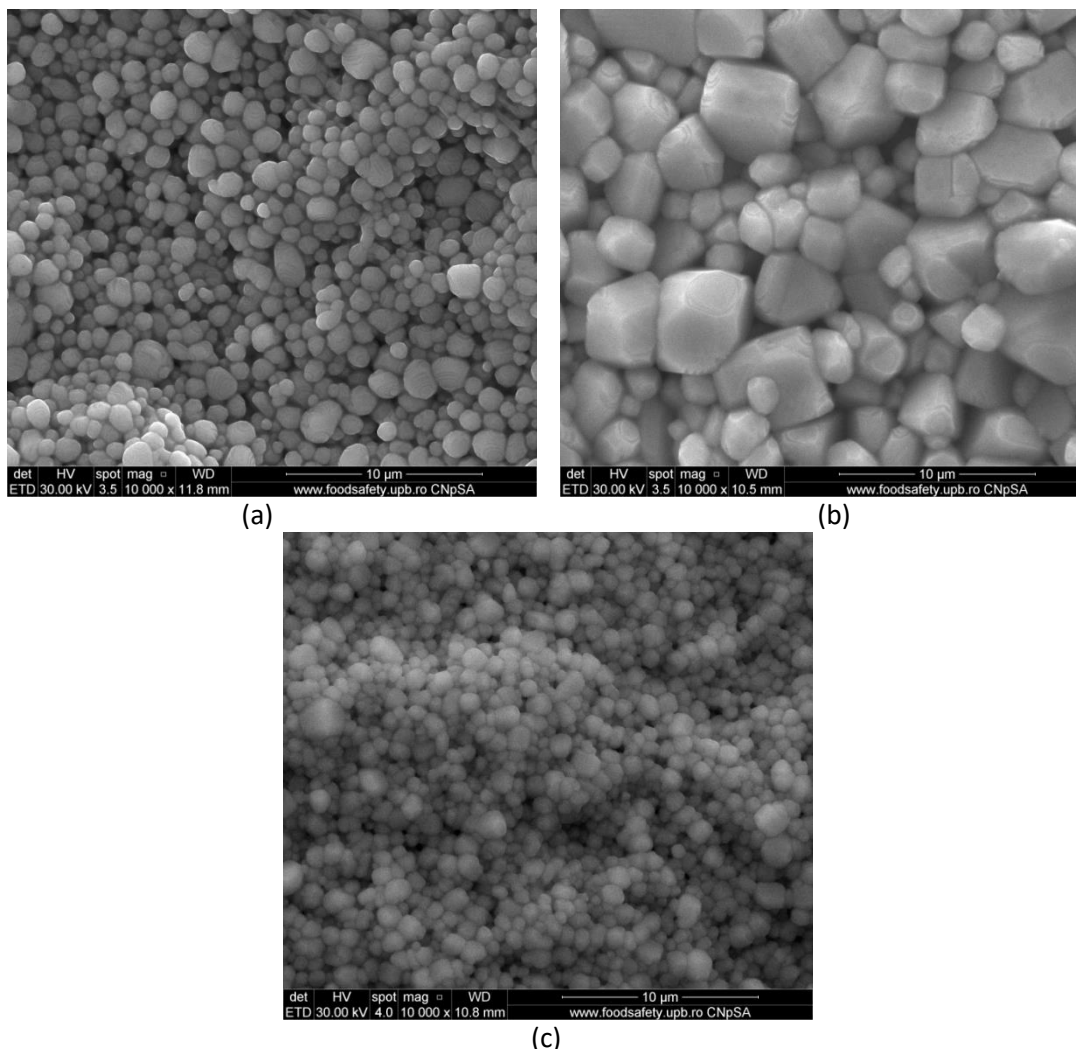


Fig. 8. Imagini SEM ale ceramicilor de compoziție Nd-BaTiO₃ obținute prin sinterizare convențională la 1350°C timp de 4 ore: (a) Ba_{0,995}Nd_{0,005}TiO₃; (b) Ba_{0,995}Nd_{0,005}Ti_{0,99875}O₃ și (c) Ba_{0,99}Nd_{0,01}Ti_{0,9975}O₃.

Creșterea concentrației de dopant donor, de la 0,5 la 1% at. în probele nestoechiometrice conduce la o densificare superioară prin scăderea porozității intergranulare, în special în cazul ceramicii de BaTiO₃ dopat cu Nb. Scăderea dimensiunii medii granulare induse de creșterea proporției de substituent este mult mai accentuată în cazul ceramicii dopate cu Nd, față de cea dopată cu o proporție similară de Nb (Fig. 8(c) și Fig. 9(c)).

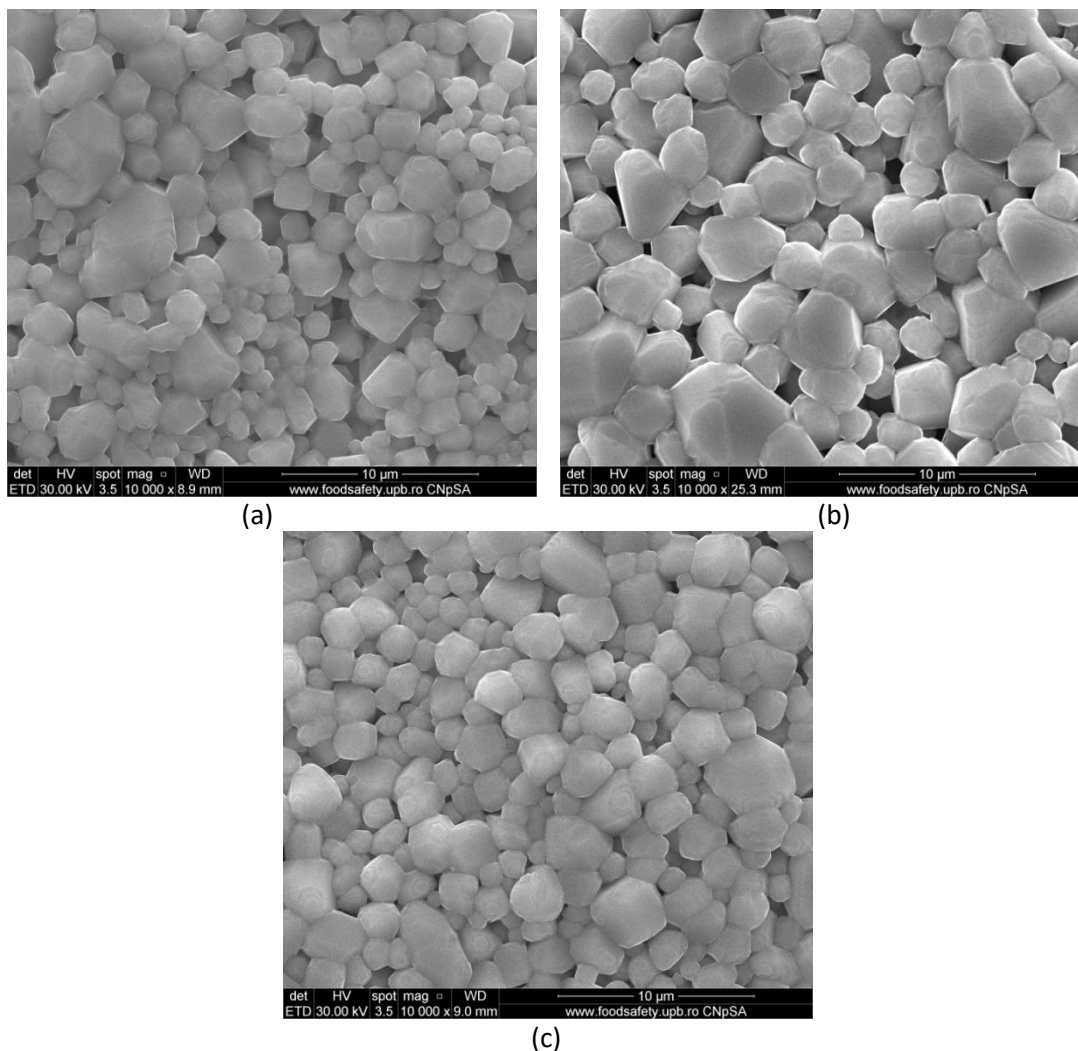


Fig. 9. Imagini SEM ale ceramicilor de compoziție Nb-BaTiO₃ obținute prin sinterizare convențională la 1350°C timp de 4 ore: (a) BaTi_{0.995}Nb_{0.005}O₃; (b) BaTi_{0.99375}Nb_{0.005}O₃ și (c) BaTi_{0.9875}Nb_{0.01}O₃.

Astfel, în cazul ceramicii Ba_{0.99}Nd_{0.01}Ti_{0.9975}O₃ (Fig. 8(c)), microstructura este foarte uniformă, fiind alcătuită din granule aproape sferice, cu distribuție monomodală îngustă și dimensiune medie granulară de 0,80 μm. Ceramica de tip BaTi_{0.9875}Nb_{0.01}O₃ este, de asemenea, destul de omogenă din punct de vedere microstructural. Granulele tind spre o morfologie poliedrală, cu colțuri rotunjite și o oarecare fațetare, dimensiunea medie granulară fiind de 2,6 μm (Fig. 9(c)).

3. Concluzii

Studiul efectuat a permis formularea următoarelor concluzii:

- ➡ Densificarea maximă a ceramicilor, în condițiile obținerii de compoziții monofazice s-a realizat utilizând o temperatură de sinterizare de 1350°C, un palier de sinterizare de 4 ore și o viteză de încălzire de 5°C/min.
- ➡ Doparea cu caracter acceptor, cu K⁺ pe poziții de Ba și cu Ga³⁺ pe poziții de Ti, determină o foarte bună sinterabilitate, având ca urmare o excelentă densificare a materialelor ceramice astfel obținute, acestea fiind adecvate pentru realizarea de ținte PLD; creșterea concentrației de dopant acceptor determină creșterea dimensiunii granulare, stimulând totodată uniformitatea microstructurală.

- ➡ Din punct de vedere al al dopării cu caracter donor, ceramicile de BaTiO₃ astfel dopate prezintă o sinterabilitate ușor mai scăzută față de doparea acceptoare și o tendință contrară, de scădere a dimensiunii medii granulare cu creșterea concentrației de dopant;
- ➡ În cazul ceramicilor nestoichiometrice dopate cu donori, efectul Nd³⁺ pe poziții de Ba asupra microstructurii este mult mai accentuat decât cel al Nb⁵⁺ pe poziții de Ti, din punct de vedere al reducerii dimensiunii medii granulare cu creșterea concentrației de dopant donor;
- ➡ Aceste rezultate indică faptul că, indiferent de natura, concentrația și poziția de substituție a dopantului, din punct de vedere al densificării și controlului microstructural, ceramicile cele mai potrivite pentru a fi utilizate pe post de ținte PLD sunt cele sinterizate la la 1350°C timp de 4 ore.

Act.4.3

Denumire Activitate:

Depunerea si procesarea primelor structuri pentru dispozitive ferotronice.

Activitate derulata de CO. O parte din rezultate au fost publicate (pozitiile 16 si 20 din lista de lucrari), sunt in curs de publicare (pozitia 21 in lista de lucrari) sau urmeaza a fi trimise spre publicare.

Au fost depuse primele structuri bistrat, formate din straturi de PZT dopate cu Fe sau Nb (PZT-Fe si PZT-Nb). Au fost realizate structure PZT-Fe/PZT-Nb/SRO/STO si PZT-Nb/PZT-Fe/SRO/STO. Aceste structuri au fost caracterizate structural prin XRD si TEM, iar apoi au fost depusi electrozi superiori de SRO si s-a trecut la caracterizarea electrica amanuntita. Detalii privind structura probelor sunt prezentate in taabelul de mai jos.

P4_2021	PZT(Nb)/PZT(Fe)/SRO/STO (100)	SRO: ~ 20 nm PZT 20/80 dopat cu Nb: ~ 100 nm PZT 20/80 dopat cu Fe: ~ 100 nm
P5_2021	PZT(Fe)/PZT(Nb)/SRO/STO (100)	SRO: ~ 20 nm PZT 20/80 dopat cu Fe: ~ 100 nm PZT 20/80 dopat cu Nb: ~ 100 nm

Rezultatele analizelor XRD si TEM sunt prezentate in Fig. 1-3.

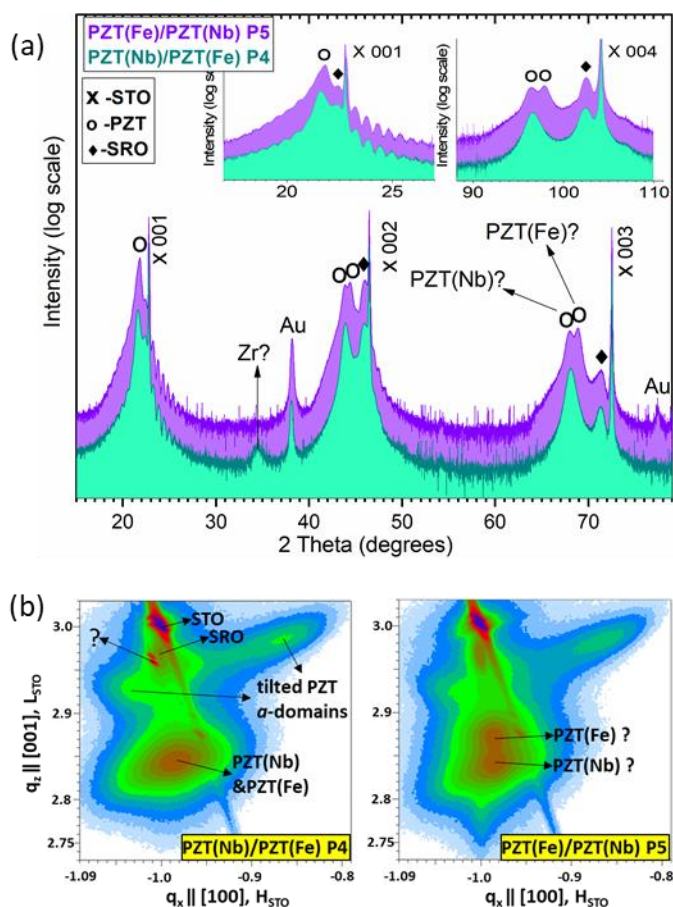


Fig.1 (a) Diffractogram (scanari $2\theta-\omega$) ale bistraturilor de PZT dopate cu Fe si Nb, cu detalii in jurul liniilor 001 si 004 in insert; (b) RSMs in jurul nodului -103 al structurii pseudocubice.

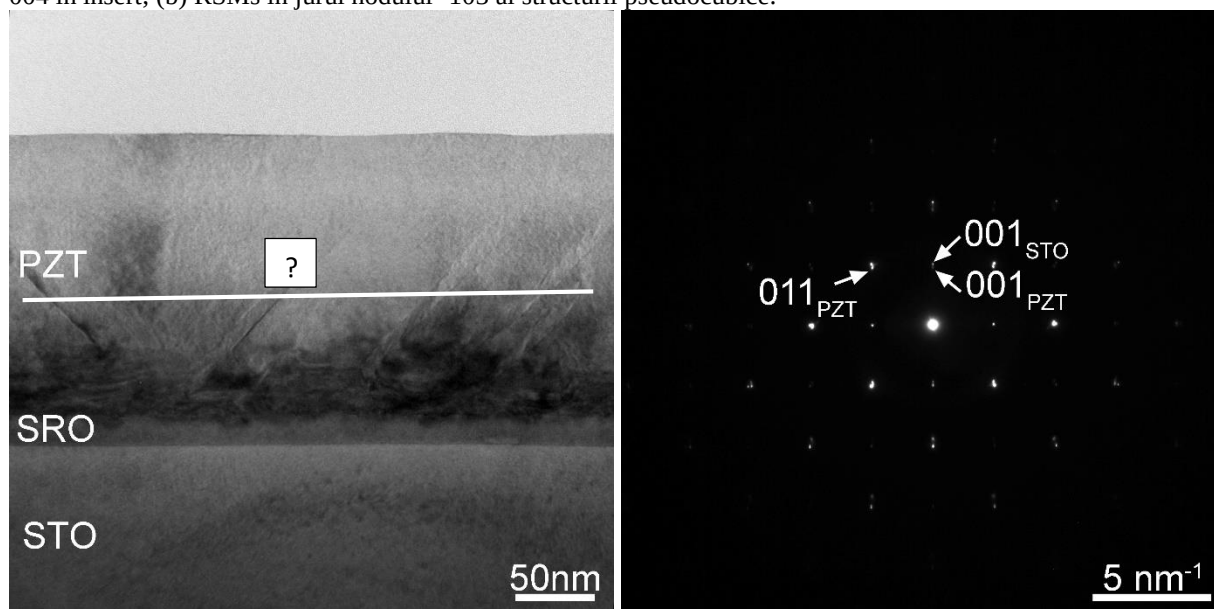


Fig. 2 Imagine TEM image la marire mica (200k) a structurii PZT-Nb/PZT-Fe/SRO/STO si difractograma SAED corespunzatoare. Linia alba marcheaza presupusa interfata dintre straturile de PZT dopate cu Fe si Nb.

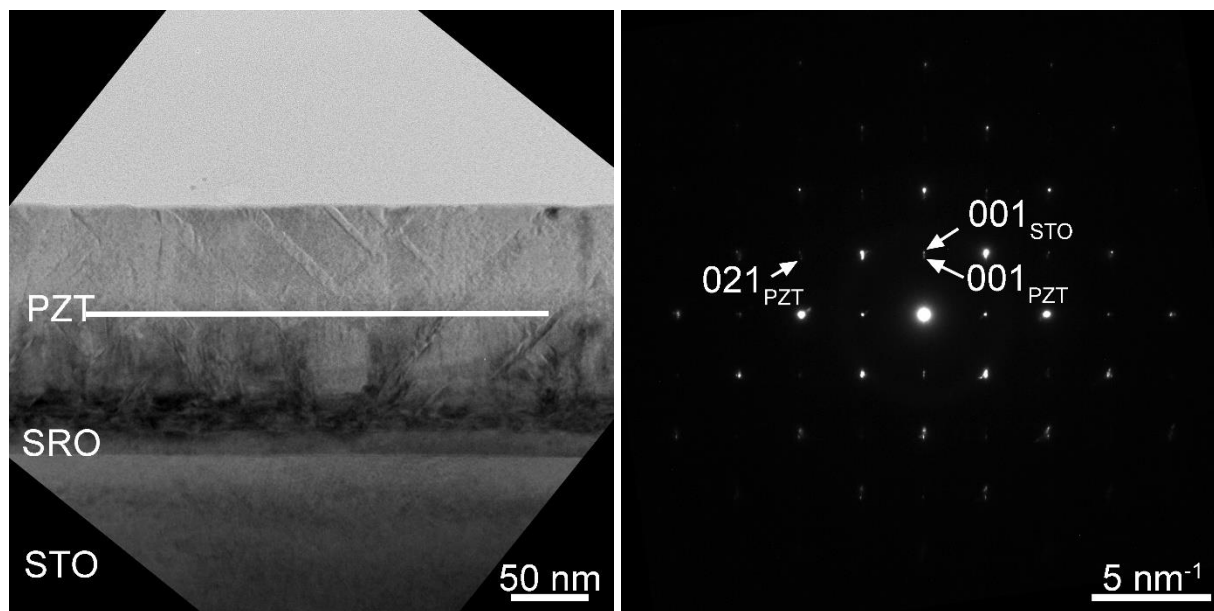


Fig. 3 Imagine TEM image la marire mica (200k) a structurii PZT-Fe/PZT-Nb/SRO/STO si difractograma SAED corespunzatoare. Linia alba marcheaza presupusa interfata dintre straturile de PZT dopate cu Fe si Nb.

Rezultatele analizelor PFM pe cele doua probe releva o structura complexa de domenii, dupa cum rezulta din imaginile prezentate in figurile 4 si 5.

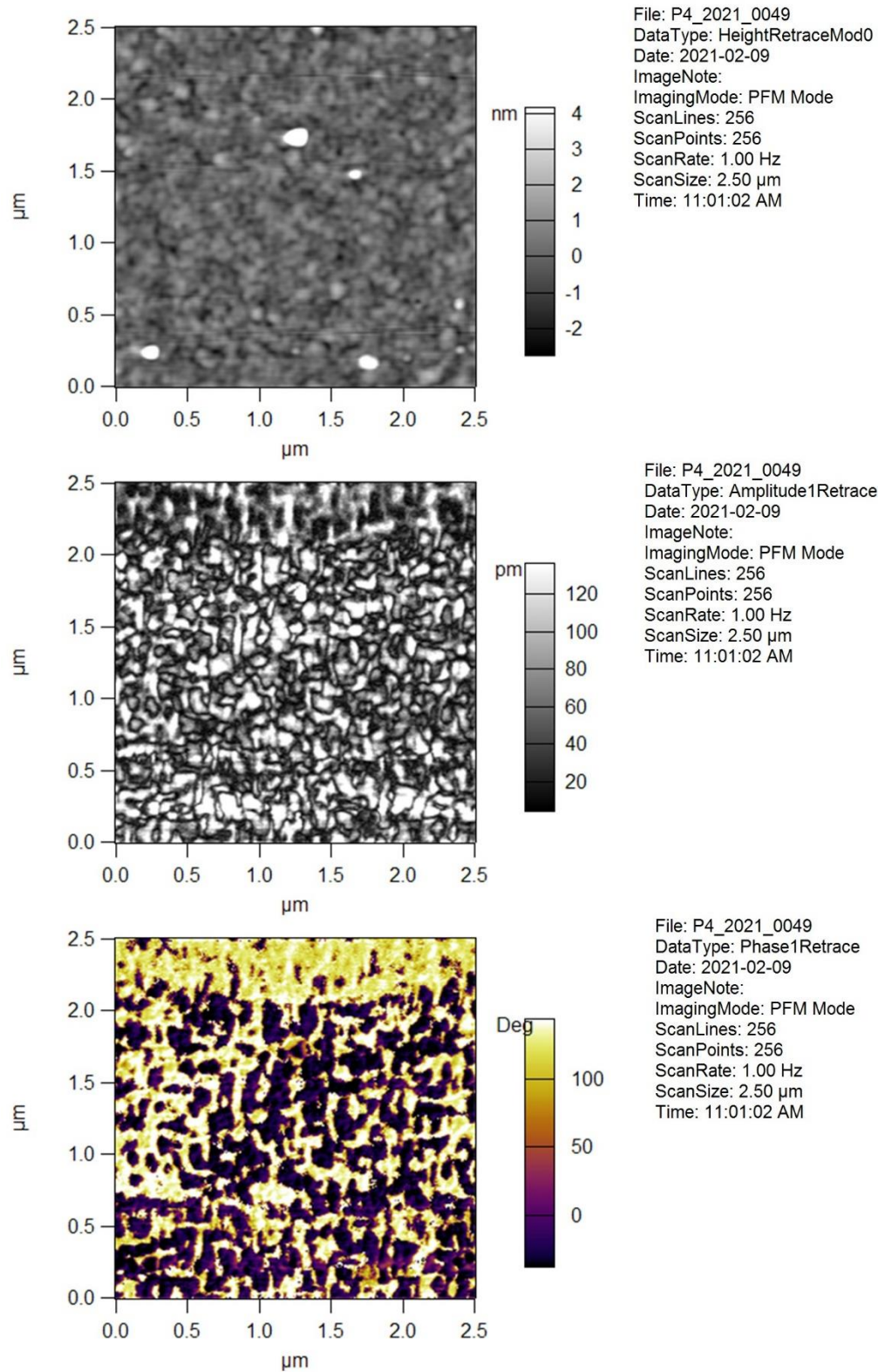


Fig. 4 Imagini PFM (topografie-sus; amplitudine-mijloc si faza-jos) pentru proba PZT-Nb/PZT-Fe/SRO/STO.

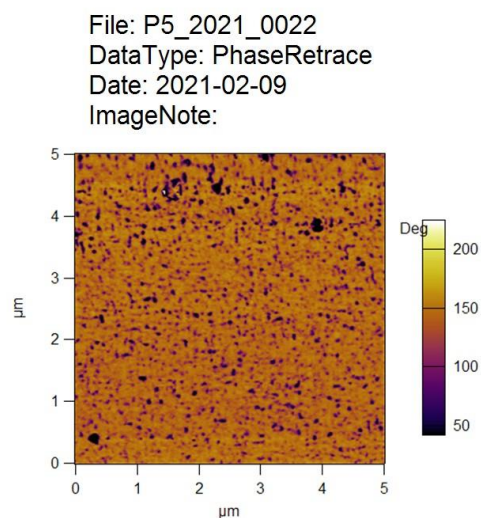
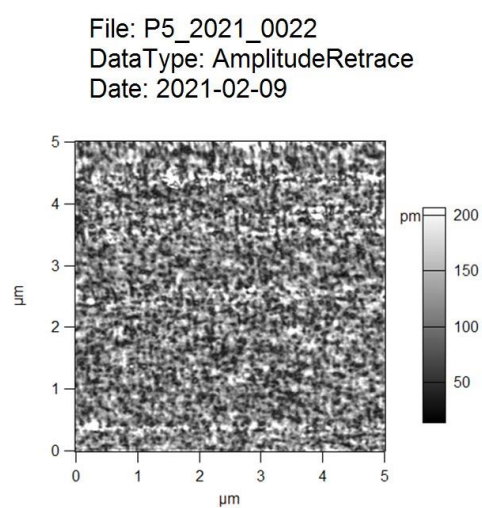
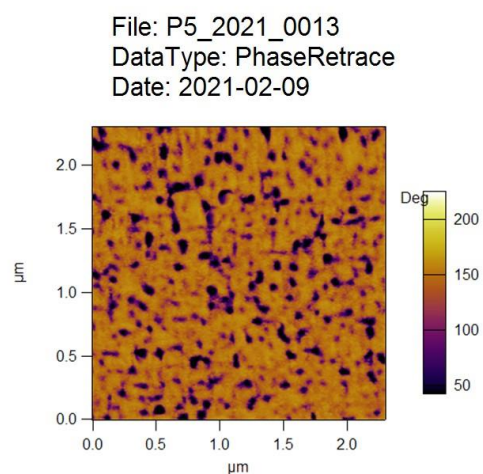
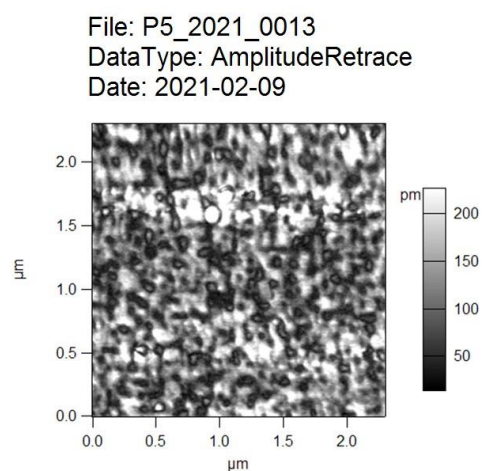
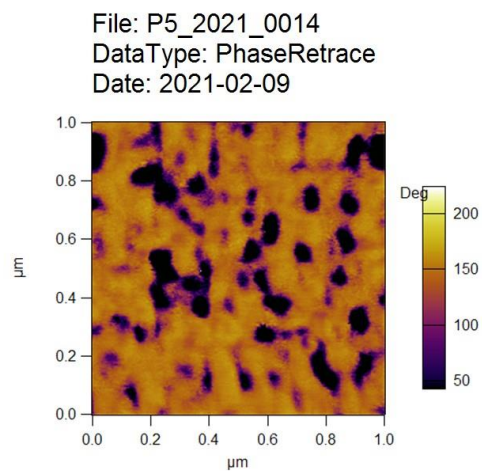
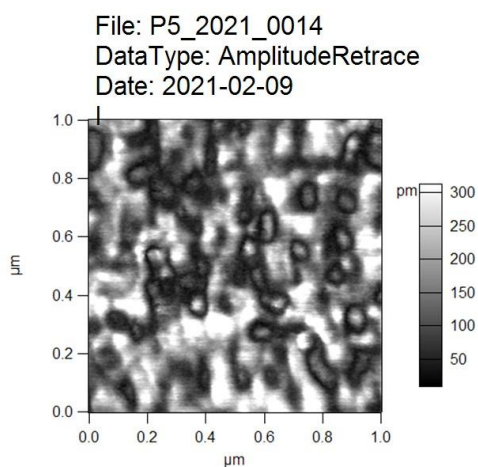


Fig. 5 Imagini PFM (amplitudine-stang si faza-dreapta) pentru proba PZT-Fe/PZT-Nb/SRO/STO.

Act. 4.4

Denumire Activitate:

Caracterizare structurala si chimica avansata a structurilor pentru dispozitive ferotronice.
Activitati in colaborare CO si P1.

Corelații la nivel nanoscopic din fitarea datelor de spectromicroscopie de fotoelectroni pentru straturi subțiri de zirco-titanat de plumb (lucrare submisă, poziția 22 în tabelul cu lucrări)

1. Introducere

Un strat subțire ferroelectric prezintă adesea o stare de monodomeniu cu polarizarea orientată perpendicular pe suprafață. Originea acestui fenomen este atribuită îndeobște unui mecanism de compensare a câmpului de depolarizare prin acumularea de sarcină electrică la extremitățile stratului subțire. Acest mecanism presupune că în straturi subțiri ferroelectrice cu polarizarea orientată în afara planului se va genera un câmp de depolarizare care tinde să distrugă ordonarea ferroelectrică. Pentru stabilizarea acestei stări cu polarizare uniformă, este necesară o sarcină de compensare, de semn opus față de sarcinile fixe datorate ferroelectricității [1]. Sarcina acumulată la suprafețele sau interfețele stratului ferroelectric poate avea diverse origini: purtători de sarcină mobili datorati dopării [2], dar de asemenea straturi de impurități ionizate, sarcini acumulate în straturile adiacente (contacte metalice sau contaminări diverse) [3,4], sau reconstrucții chimice de suprafață [5–14]. În absența oricărei surse de sarcini electrice pentru compensare, câmpul de depolarizare impune reorganizarea stratului ferroelectric în domenii ferroelectrice cu stări de polarizare atât orientate spre exterior, cât și orientate spre interiorul stratului, de asemenea și cu stări fără orientare a polarizării perpendiculare (fără polarizare sau cu polarizarea orientată în plan). În acest caz, nu s-ar mai acumula sarcină la suprafețele sau interfețele stratului ferroelectric, iar curbura de bandă totală la suprafață a stratului dispare.

Această curbura de bandă poate fi investigată prin spectroscopie de fotoelectroni generați cu raze X [2,3, 15–21]. Principala idee a acestor investigații este că poziția nivelurilor atomice profunde urmează curbura de bandă a benzii de valență (și a nivelului de vid) în apropierea suprafețelor. Recent, s-a demonstrat că straturi de grosime mai mare care prezintă domenii ferroelectrice prezintă totuși curburi de bandă la scală nanoscopică, prin spectromicroscopie de fotoelectroni [22–24]. Scopul acestui studiu este acela de a propune o analiză mai în profunzime a acestor date foarte bogate în informații, consistând în spectre de fotoelectroni înregistrate pe domenii nanoscopice și pe regiuni extinse, organizate în ‘cuburi de date’ cu intensitățile depinzând de poziția de pe suprafață de unde este extras semnalul și de energia de legătură.

De asemenea, recent un nou model pentru ferroelectricitate a fost propus, inversând oarecum argumentele dinainte privind stabilizarea sarcinilor la suprafețe și interfețe cerută pentru a compensa câmpul de depolarizare. În acest demers, sarcina acumulată la suprafețe este văzută ca pur și simplu mecanismul determinant pentru stabilizarea stării ferroelectrice. Imediat ce un material polarizabil sau heterostructura în care el este înglobat poate furniza sarcini la extremitățile sale, câmpul generat de aceste sarcini stabilizează starea ferroelectrică, iar aceasta are energie mai scăzută decât starea fără polarizare [25]. Faptul că, în realitate, nu toate materialele polarizabile prezintă ferroelectricitate este legat de constanta dielectrică a materialului sau, mai departe, de polarizabilitatea celulei elementare (dacă constanta dielectrică este prea mică, câmpul coercitiv va fi prea ridicat, depășind câmpul de străpungere al materialului). Este destul de clar că acest mecanism se poate produce și la scara domeniilor ferroelectrice individuale, oricare ar fi orientarea polarizării. Astfel, curbura de bandă se poate manifesta de asemenea în cazul formării domeniilor și aceasta justifică *a posteriori* observațiile spectromicroscopice descrise mai înainte. Spectromicroscopia de fotoelectroni devine astfel o metodă valabilă pentru analiza strărilor de polarizare complexe pentru suprafețele ferroelectrice libere.

Pe de altă parte, dimensiunea domeniilor ferroelectrice este adesea sub 1 μm [2,16,22], în timp ce sursele de radiație X cu asemenea focalizări extreme sunt mai degrabă rare. Astfel, chiar și în cazul spectromicroscopiei de fotoelectroni, în multe cazuri un spectru individual nu va conține o singură componentă atribuită unei polarizări bine definite. De asemenea, nu este deloc clar că magnitudinea curburii de bandă la suprafață va fi bine definită și/sau va lua numai trei valori: în ordinea crescătoare a energiilor

de legătură, acestea ar fi acelea pentru polarizarea orientată înspre interior ($P^{(-)}$), pentru stări fără polarizare orientată perpendicular pe suprafață (fără polarizare sau polarizare orientată în plan, $P^{(0)}$) și pentru polarizare orientată înspre exterior ($P^{(+)}$). Probabil cel mai bun argument pentru această supoziție este acela că, la suprafață, curbura de bandă poate, în cazul cel mai general, să fie dictată de mecanisme de compensare mixte, intrinseci și extrinseci. Compensarea intrinsecă presupune formarea de straturi de sarcină în interiorul stratului feroelectric, conducând la o curbura de bandă în vecinătatea suprafeței vizibilă prin analiza nivelurilor profunde din material, în timp ce compensarea extrinsecă presupune localizarea acestor sarcini în afara materialului, în straturile adiacente, și se va manifesta prin deplasări ale nivelurilor profunde provenind din aceste straturi [3,4,25]. Însă, chiar și în absența acestor mecanisme mixte de acumulare de sarcină, nu există niciun argument ca pentru un strat neomogen toate domeniile să aibă o polarizare constantă în modul. Astfel, ne putem aștepta mai degrabă la o distribuție a curburilor de bandă în vecinătatea suprafețelor în cazul cel mai general. Scopul acestui studiu este de a se analiza astfel de distribuții și de a se stabili corelații între ponderile relative ale diferitelor stări de polarizare (precum și de magnitudinea curburii de bandă) printr-o analiză detaliată a cuburilor de date din spectromicroscopia de fotoelectroni. O procedură automată de fitare cu mai multe componente pentru fiecare spectru individual din aceste cuburi de date a fost dezvoltată, iar corelațiile amintite anterior sunt discutate în detaliu.

Materialul ales a fost zirco-titanatul de plumb (PZT) cu orientare (001) care poate fi sintetizat în proceduri de rutină cu bună calitate cristalografică prin depunere din pulsuri laser. Polarizarea de saturație este ridicată (în jur de 1 Cm^{-2}) iar curbura de bandă este apropiată de 1 eV . Procedura de curățare este, de asemenea, de rutină, până la obținerea de straturi atomic curate [3,20,21], iar spectroscopia de fotoelectroni excitați cu raze X (XPS) a dovedit absența contaminanților și buna stoichiometrie a suprafețelor, în timp ce în difracție de electroni lenți (LEED) s-au văzut imagini foarte bine definite, după cum s-a raportat în Referințele citate anterior. Grosimea stratului investigat a fost 50 nm , care este cu puțin mai ridicată decât grosimea la care se observă începutul formării domeniilor. Astfel, asemenea straturi subțiri sunt prototipuri ideale pentru a se testa procedura de analiză detaliată a cuburilor de date obținute prin spectromicroscopie de fotoelectroni.

2. Materiale și metode

$\text{PbZ}_{0.2}\text{T}_{0.8}\text{O}_3$ cu orientare (001) și grosimea de 50 nm a fost crescut prin depunere din pulsuri laser pe substraturi de LaSrMnO_3 (001), folosindu-se un laser cu excimer (KrF). Procedura completă de sinteză este standard și a fost descrisă de multe ori în literatură [16–22,26]. Proba a fost introdusă în instalația de măsură a liniei de fascicul SpectroMicroscopy la facilitatea de radiație de sincrotron Elettra din Trieste și curățată prin încălzire în oxigen timp de 5 ore, ceea ce rezultă într-un strat fără contaminare și prezentând imagini de difracție de electroni lenți (LEED) 1×1 [3,20,21,27]. Linia de fascicul operează cu energie fixă a fotonilor incidenți de 74 eV , colimați de optica Schwarzschild formată din multistraturi pe o regiune circulară cu diametru de cca. 0.6 m [28]. Analizorul de electroni ‘home made’ operează cu pass energy de 20 eV și înregistrează simultan pe mai multe canale spectrele pe un domeniu de 4 eV , iar în același timp regiunea analizată pe probă este baleiată în pași de $0.5\text{--}1.0 \text{ m}$. În fiecare punct se înregistrează câte un spectru de fotoelectroni, rezultând în ‘cuburile de date’ discutate anterior. Timpul petrecut pentru un spectru a fost de 0.2 s pentru $\text{Pb } 5d$, astfel evitându-se descompunerea suprafeței. Pentru datele $\text{Pb } 5d$, două ‘cuburi de date’ adiacente au fost ‘sudate’. Pentru datele $\text{Ti } 3p$, timpul pe spectru a fost de 0.4 s și o singură regiune a fost de ajuns pentru cuprinderea întregului domeniu de interes în energii. După aceste determinări, probele au fost analizate prin XPS pe arie largă și prin microscopie de forță piezoresponsivă, date care au fost deja prezentate în Ref. [24]. Toate spectrele au fost corectate față de nivelul Fermi, determinat în mod independent pe o probă cu caracter metalic [29].

3. Rezultate

Cuburi de date de spectromicroscopie de fotoelectroni $I(BE, x, y)$ unde I este intensitatea fotoelectronilor emiși, BE energia de legătură, x și y coordonatele de pe suprafață au fost înregistrate pe trei zone, numite

în continuare Zona 1, 2 and 3. Datele înregistrate pe Zona 3 (doar intensitățile globale și câteva spectre selectate) au fost prezentate și în Ref. [24], unde s-au discutat în special procesele de reducere a suprafeței generată de razele X cu eliberarea de Pb neutru. În acest studiu, ne concentrăm pe datele spectromicroscopice obținute înaintea acestor procese de degradare a suprafeței, imediat după curățare și acceptăm faptul că timpul redus de măsură nu va afecta în mod semnificativ suprafața. Cu toate acestea, în unele cazuri se vor identifica în spectre și componente atribuite prezenței de Pb neutru pe suprafață (v. în continuare).

Spectre de fotoelectroni $I(BE)$ au fost extrase pentru fiecare punct (x, y) . Câteva exemple pentru spectrele Pb 5d sunt date în Figurile 1(g, h), 2(g, h) și 3(g, h). Lărgimea la semiînălțime pentru fiecare componentă individuală a dubletului care prezintă despicare spin-orbită depășește 1 eV. Lărgimea datorată dezexcitării vacanței profunde (de tip Lorentz [30]) pentru fiecare linie Pb 5d_j ($j = 5/2$ sau $3/2$) este de ordinul 0.2 eV [31]. Dat fiind că spectrul total pentru fiecare linie este o convoluție dintre lărgimea de tip Lorentz datorată nivelului profund și lărgimea de tip Gauss care ia în considerare condițiile experimentale (linia de fascicul, analizorul de electroni, efecte termice), lărgirea de tip Gauss pare a depăși de mai multe ori lărgirea de tip Lorentz. Astfel, liniile individuale au fost fitate cu profile de tip Gauss. În consecință, un dublet cu despicare spin-orbită este fitat cu următoarea funcție:

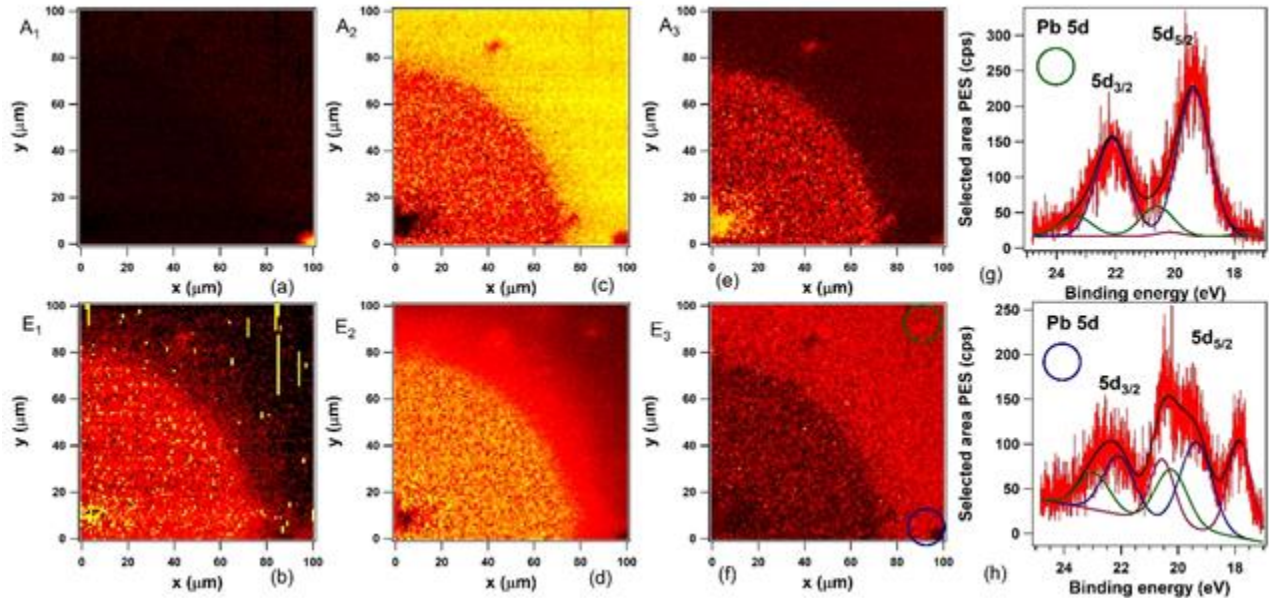


Figura 1. Rezultate ale fitărilor individuale ale datelor spectromicroscopice pe Zona 1 a stratului PZT(001) cu grosime de 50 nm. (a, b) reprezintă hărți ale energiilor de legătură ale liniei Pb 5d_{5/2} pentru prima componentă; (c, d) la fel, pentru a doua componentă; (e, f) la fel, pentru a treia componentă. În (f) cele două cercuri (cu verde și albastru) indică în centrul lor regiunile de unde au fost extrase spectrele reprezentate în (g) și (h). În (g) și (h), de asemenea, s-au reprezentat și fitările cu trei dubleți de tip Gauss.

$$I_s(BE) = A \left\{ \frac{BR}{BR + 1} G(W_1, BE - E_0) + \frac{1}{BR + 1} G(W_2, BE - E_0 - SOS) \right\} + b + s(BE - E_0)$$

(1)

unde $G(W, x)$ este o funcție Gauss centrată în origine a cărei integrală este unitatea, W fiind lărgimea ei la semiînălțime (FWHM), BR raportul ‘branching ratio’ dintre liniile dubletului (2 pentru stări de tip p, 1,5 pentru stări de tip d), A amplitudinea integrală a dubletului, E_0 energia de legătură a liniei cu intensitatea cea mai ridicată (moment cinetic 5/2 pentru stări d, 3/2 pentru stări p), SOS despicarea spin-orbită, b linia

de bază a spectrului și o mică pantă, introdusă pentru a ține cont de neliniarități și de prezența electronilor care au suferit ciocniri inelastice.

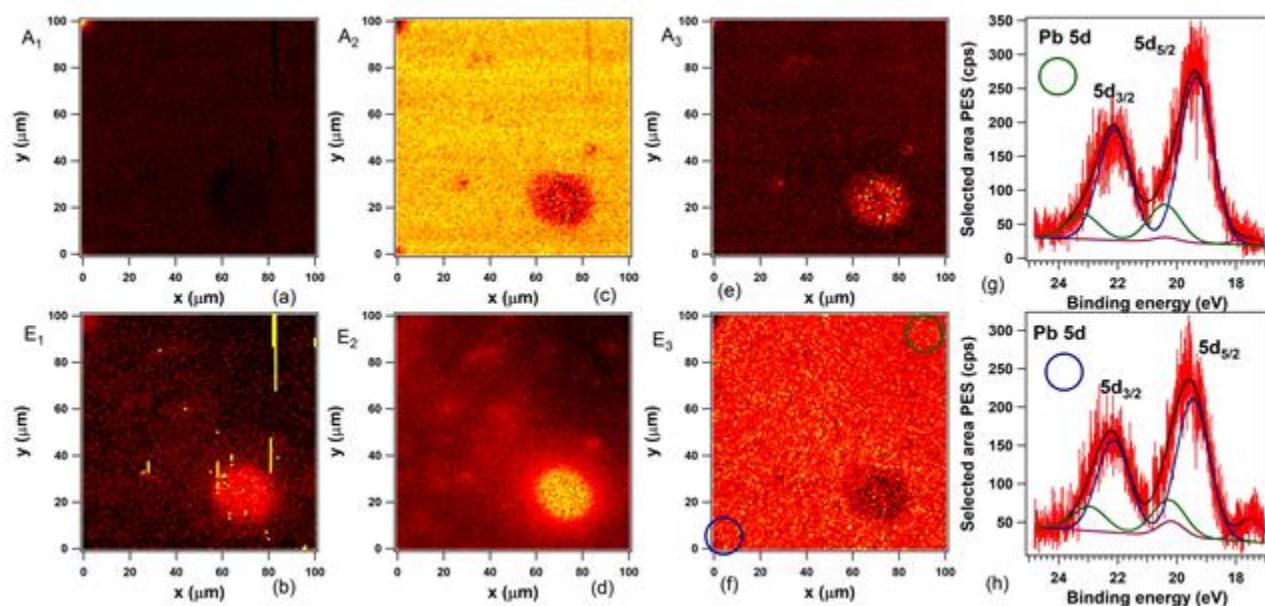


Figura 2. La fel ca Figura 1, dar pentru Zona 2 a probei.

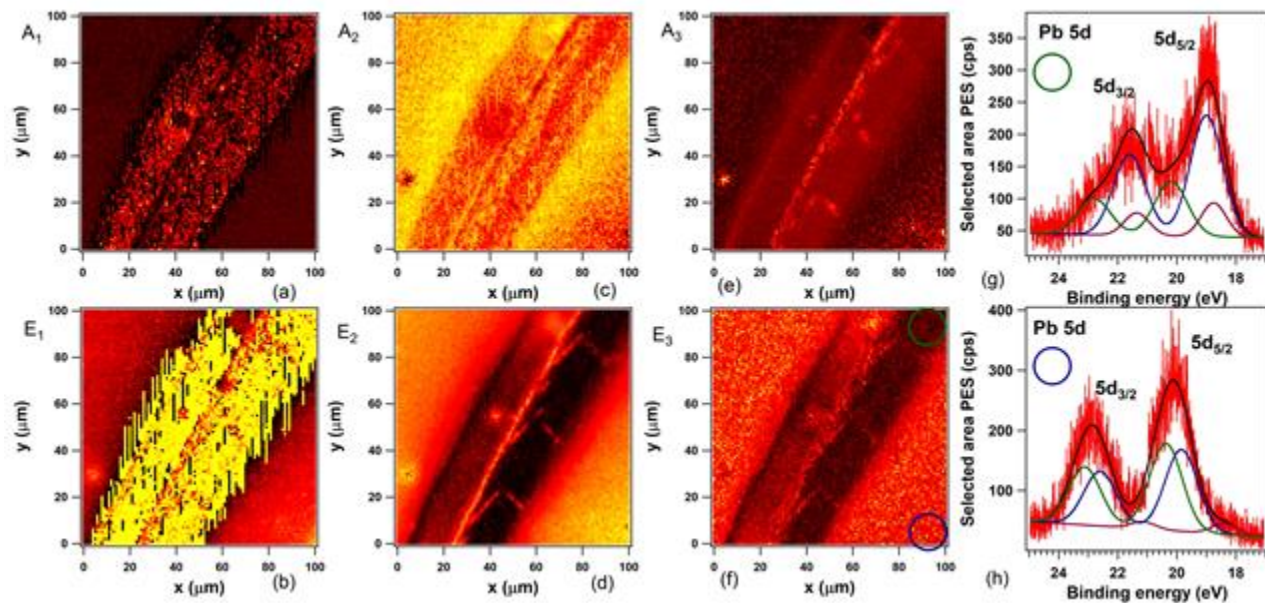


Figure 3. La fel ca Figurile anterioare, dar pentru Zona 3 a probei.

Formula dinainte este în mod clar o simplificare a formulelor utilizate în analiza spectrelor de fotoelectroni [32]. În primul rând, electronii care au suferit împrăstieri inelastice ar trebui să se manifeste într-un fond de tip Shirley proporțional cu funcția erf dacă se folosesc linii de tip Gauss. Însă în cazul actual acest fond este redus în intensitate, deci înlocuirea fondului Shirley cu un fond cu dependență liniară este o aproximație rezonabilă, cu efecte dramatice asupra vitezei de procesare a datelor. În al doilea rând, permiterea unor lărgimi diferite pentru cele două componente ale unui dublet ia în calcul durate de viață diferite ale vacanțelor profunde corespunzând celor două niveluri, datorită deschiderii de canale de

dezexcitare suplimentare pentru linia cu energie de legătură mai ridicată [33], ceea ce ar trebui să se manifeste printr-o creștere a lărgirii de tip *Lorentz* a acestei linii și nu a lărgirii de tip *Gauss*. Însă în acest caz ar trebui să folosim profile *Voigt* [30], ceea ce introduce parametri suplimentari de fitare și duce, din nou, la reducerea dramatică a vitezei de procesare a datelor. Pe de altă parte, statistica spectrelor individuale obținute în mai puțin de o secundă nu permite o fitare cu formule prea sofisticate și/sau depinzând de prea mulți parametri. Dat fiind că procedura de fitare este automată, atunci când gradul de complexitate al formulei sau numărul de parametri nu sunt justificați de calitatea datelor experimentale, de multe ori parametrii de fitare execută ‘salturi’ necontrolate. Cititorul ar trebui să fie convins de faptul că toate aceste rafinări au fost testate, iar folosirea formulei (1) dinainte, deși formula este aproximativă, a fost cea mai bună opțiune, dată fiind statistica datelor experimentale. Mai mult, raportul *BR* a fost fixat la valoarea sa teoretică. Lărgimile W_1 și W_2 au fost, de asemenea, fixate la valori deduse prin analiza întregului spectru (suma după toate punctele individuale, rezultând de această dată într-un spectru cu statistică bună).

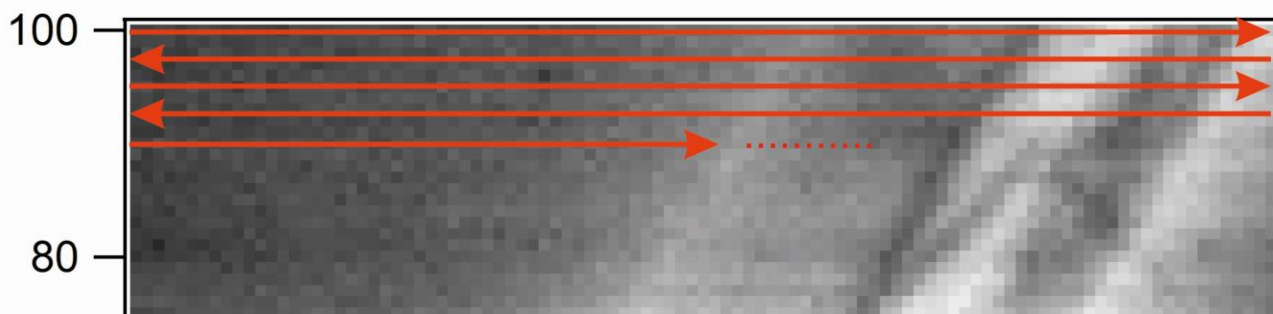


Figura 4. Procedura de fitare a cuburilor de date de spectromicroscopie, unde liniile sunt baleiate în mod alternativ în direcții opuse, pentru a se evita salturi necontrolate ale parametrilor de fitare și/sau blocarea procedurii automate.

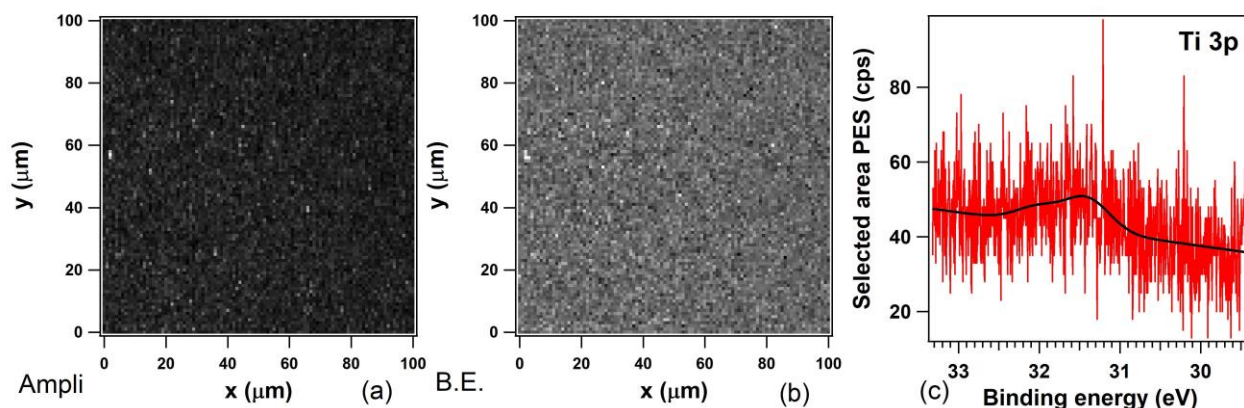


Figura 5. Hărți bidimensionale ale (a) amplitudinii dubletului Ti 2p și (b) Energia de legătură Ti 2p_{3/2} pe Zona 1 baleiată în acest experiment. (c) reprezintă un exemplu de fit cu un dublet Gauss.

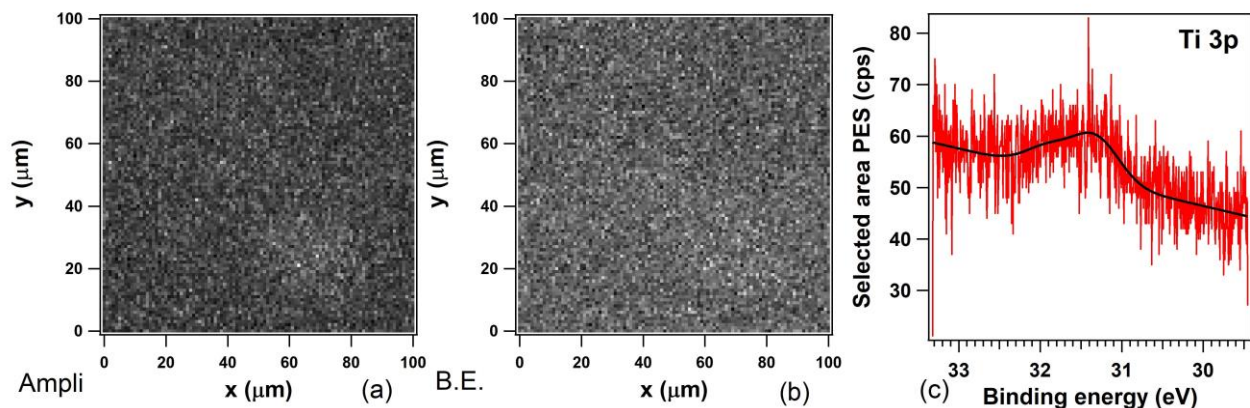


Figura 6. La fel ca Figura precedentă, dar pentru Zona 2.

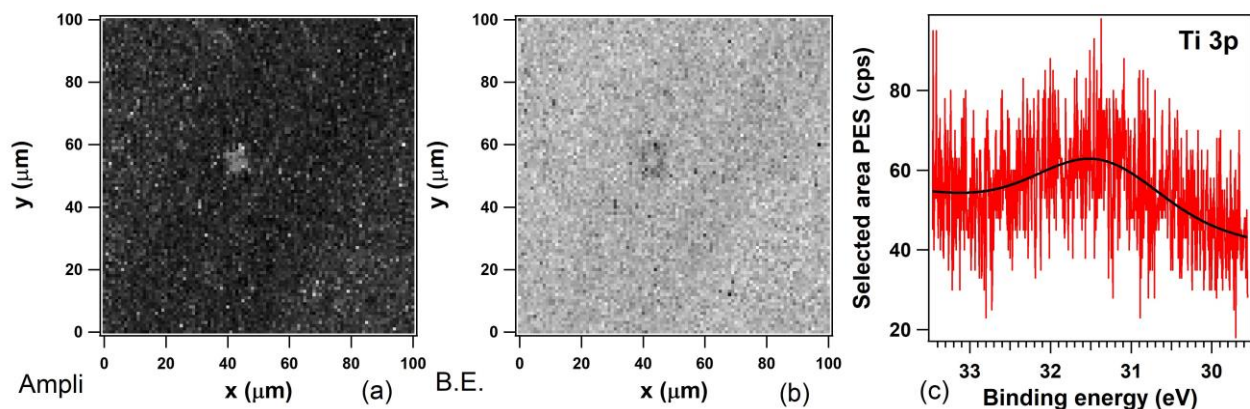


Figura 7. La fel ca pentru cele două Figuri anterioare, dar pentru Zona 3.

Spectrele individuale pentru fiecare punct au fost fitate folosindu-se o procedură automată dezvoltată pe platforma Igor Pro. O subtilitate a acestei proceduri este că baleierea punctelor experimentale de pe regiunea analizată (x, y) trebuie să fie efectuată în zig-zag, adică dacă o linie este baleiată dinspre stânga spre dreapta, linia următoare va trebui să fie baleiată dinspre dreapta spre stânga, deoarece fiecare procedură de fitare pornește cu parametri determinați pentru punctul anterior. Această procedură este descrisă în Figura 4. Dacă se permit salturi de la o linie la următoarea, atunci și parametri de fitare vor efectua salturi, de multe ori nu foarte controlabile, putând chiar duce la blocarea procedurii de fit automat din cauza unor erori numerice. În concluzie, procedura de ‘deconvoluție automată’ nu este deloc trivială și rezultatele prezentate în acest studiu au fost obținute după mai multe optimizări și verificări ulterioare.

În continuare, ne vom concentra pe spectrele Pb 5d. Aceste spectre au fost fitate cu trei componente individuale, fiecare din ele fiind reprezentată de formule de tip (1), cu parametri comuni W_1 , W_2 , BR , SOS , b și s . Amplitudinile integrale și energiile de legătură ale liniei Pb 5d_{5/2} au fost diferite de la o componentă la următoarea. Cele trei amplitudini și trei energii de legătură sunt parametri importanți pe care îi vom discuta în continuare. Hărți ale acelor amplitudini și energii de legătură pentru toate cele trei zone analizate sunt reprezentate în Figurile 1, 2 și 3 (a, c, e) pentru cele trei amplitudini și (b, d, f) pentru cele trei energii de legătură. Exemple de fitări cu trei componente pentru punctele situate în mijlocul cercurilor reprezentate pe hărțile (f) din toate cele trei Figuri sunt reprezentate în graficele (g) și (h). S-a pus la punct și o procedură de extragere automată, în timp real, a spectrului în fiecare punct, iar aceasta a fost de fapt utilizată pentru a detecta regiuni unde spectrele au aspect cât mai diferit, în special în ceea ce privește energiile de legătură. În conformitate cu o mare varietate a datelor de spectroscopie de fotoelectroni (de exemplu [3,15,16,19,20,22,24]) componentele de la energie de legătură redusă sunt atribuite unor stări unde polarizarea este orientată înspre interior $P^{(-)}$ și/sau Pb neutru de la suprafață (v. în continuare), componentele cu energie de legătură intermediară sunt atribuite stărilor unde nu există componentă

perpendiculară pe plan a polarizării $P^{(0)}$, iar componentele cu energie de legătură mai ridicată sunt atribuite unor stări cu polarizarea orientată înspre exterior $P^{(+)}$. Se va vedea în continuare că atribuirea reală este ceva mai complicată și că analiza globală a tuturor datelor ne permite să rafinăm aceste atribuiri.

S-au înregistrat și date de spectromicroscopie pentru Ti 2p, însă intensitatea acestor date este prea redusă pentru a permite o fitare cu mai multe componente. Exemple de rezultate obținute prin fitarea cu o singură componentă (un dublet Gauss) cu hărți obținute pentru amplitudini și energii de legătură pentru cele trei zone analizate sunt reprezentate în Figurile 5–7. Spre deosebire de datele Pb 5d, în cazul datelor Ti 3p nu s-a găsit vreo dependență spațială semnificativă a componentelor rezultate. Deși acest rezultat ar putea fi pus pe seama statisticii reduse a acestor spectre, s-ar putea lua în considerare și ideea simplă că proba are terminație PbO, primele straturi care conțin Ti fiind al doilea strat de la suprafață, iar curbura de bandă se manifestă cu preponderență pe ultimul strat atomic, un rezultat în acord cu valoarea extrem de redusă a extensiei spațiale a curburii de bandă dedusă printr-o analiză simultană a datelor XPS și LEED în Ref. [21].

În fine, se poate observa și că alegerea celor trei zone analizate s-a făcut astfel încât acestea să reprezinte situații diferite: Zona 1 a fost selectată ca acoperind frontiera între două regiuni extinse disimilare, Zona 2 a fost aleasă ca fiind mai degrabă omogenă cu un singur 'dot' inclus în ea, iar Zona 3 a fost aleasă ca o regiune puternic neomogenă la scara micrometrică, unde am presupus *a priori* că am putea găsi mai multe stări de polarizare simultane.

4. Discuție

În continuare, discutăm corelațiile dintre parametrii de fitare în mai multe detalii. Aceste corelații sunt reprezentate în Figurile 8–10. Pentru fiecare Figură, graficele (a–c) prezintă dependențele amplitudinilor de energiile de legătură pentru fiecare componentă folosită în fitarea spectrelor Pb 5d. Graficele (d–f) reprezintă corelațiile dintre energiile de legătură, luate două câte două, iar graficele (g–i) prezintă corelațiile între amplitudini. În continuare vom numi E1, E2 and E3 cele trei energii de legătură Pb 5d_{5/2} și A1, A2 and A3 cele trei amplitudini (integrale), în ordinea crescătoare a energiilor de legătură.

Pentru Zonele 1 și 2 (Figurile 8 și 9), dependențele A1 vs. E1 (a) prezintă un aspect mai degrabă necorelat. Cu excepția câtorva puncte de amplitudine mai ridicată la energii de legătură de cca. 17,8 eV, amplitudinile acestei componente variază între 0 și o intensitate redusă (dacă o comparăm cu intensitatea celorlalte componente) pe o regiune extinsă de energii de legătură. Această componentă poate fi atribuită prezenței de clustere individuale de Pb pe suprafață, iar energia lor de legătură poate fi afectată într-o multitudine de feluri de potențialul suprafeței. Puntele (relativ puține) cu amplitudine mai ridicată sunt obținute în realitate în zona colțului din stânga jos (vezi de asemenea Figura 1), unde procedura de optimizare a poziției probei a condus la un timp de iradiere mai îndelungat, cu mai mult Pb neutru eliberat [24]. Un fit empiric cu o funcție Gauss a tuturor datelor prezentate în Figurile 8(a) și 9(a) au condus un maxim al acestei distribuții la cca. 17,52 eV (pentru ambele Zone 1 și 2), iar această valoare se potrivește destul de bine cu valoarea energiei de legătură Pb 5d_{5/2} a plumbului metalic din literatură. Aceste clustere ar putea avea o dimensiune redusă, unde s-au detectat energii de legătură de ordinul a 17,7 eV [34], sau nanoparticule de dimensiuni mai ridicate, însă încărcate negativ, deoarece energia de legătură Pb 5d_{5/2} în Pb solid este de 18,1 eV [35]. Luând în considerare mecanismele discutate anterior de compensare de sarcină [3,4, 25] această sarcină negativă poate fi semnul existenței de regiuni cu orientarea polarizării spre exterior $P^{(+)}$.

Pentru Zona 3, dependența A1 vs. E1 are un caracter aparte. Există o distribuție necorelată cu intensități reduse care ar putea fi atribuită clusterelor de Pb de mici dimensiuni, dar există de asemenea și o distribuție distinctă centrată în jurul valorii de 18,72 eV, care de data aceasta ar putea fi atribuită existenței regiunilor cu polarizare $P^{(-)}$. Se va vedea în continuare că diferența în energie între această valoare și aceea atribuită stării fără polarizare în afara planului $P^{(0)}$ este similară cu diferența dintre energia stării $P^{(0)}$ și cea a stării cu polarizare orientată înspre exterior, $P^{(+)}$.

Analiza A2 vs. E2 pentru componenta de energie de legătură intermediară, graficele (b) pentru Zonele 1 și 2 are un aspect netrivial: se pare că această componentă descrie două tipuri de stări ale suprafeței, care au fost reprezentate prin culoarea diferită (albastru și roșu) a punctelor pe grafic. Fitarea cu funcții Gauss a acestor distribuții au dat valori medii de 19,49 eV și 19,89 eV pentru Zona 1; pentru Zona 2, 19,41

eV și 19.79 eV. Astfel, cu o incertitudine de ordinul a 0,1 eV aceste valori sunt similare pentru cele două zone. Această atribuire este întărită de aspectul distribuției din graficele (c), care poate fi interpretată ca o jumătate de distribuție Gauss, centrată în jurul valorii de 19,99 eV pentru Zona 1 și 20,03 eV pentru Zona 2. Astfel, pentru Zonele 1 și 2, analiza simultană a A2 vs. E2 și A3 vs. E3 conduce la concluzia coexistenței de regiuni cu polarizări $P^{(0)}$ și $P^{(+)}$, iar aceste grafice ne permit să deducem distribuția energiilor de legătură atribuite acestor stări de polarizare, ceea ce era printre scopurile declarate ale acestui studiu. Aceasta este, probabil, și cea mai puternică concluzie a studiului. Pentru Zona 3 (Figura 10), A2 vs. E2 din (b) poate fi interpretată ca aparținând numai stării $P^{(0)}$, poate și împreună cu o ‘coadă’ la energiile de legătură inferioare aparținând $P^{(-)}$ (v. și în continuare), în timp ce A3 vs. E3 din (c) poate fi atribuită numai stărilor $P^{(+)}$.

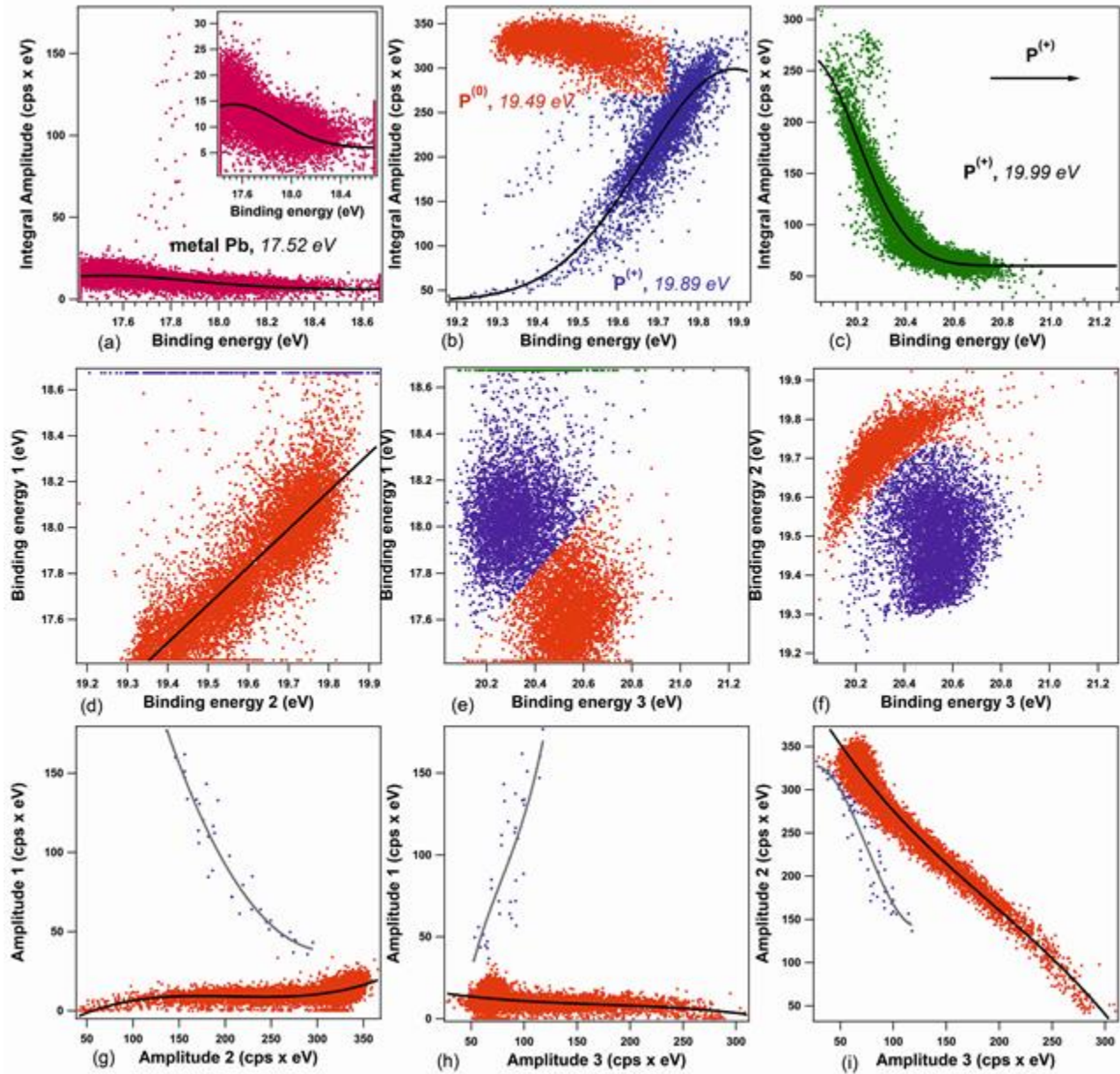


Figura 8. Corelații dintre parametrii de fitare extrași din analiza cuburilor de date corespunzătoare Zonei 1, cu hărțile parametrilor reprezentate în Figura 1(a–f). E1, E2, E3 sunt energiile de legătură Pb 5d_{5/2}, iar A1, A2, A3 amplitudinile integrale ale dubletului Pb 5d pentru diferitele componente folosite în fitare. (a)

A1 în funcție de E1; (b) A2 în funcție de E2; (c) A3 în funcție de E3; (d) E1 în funcție de E2; (e) E1 în funcție de E3; (f) E2 în funcție de E3; (g) A1 în funcție de A2; (h) A1 în funcție de A3; (i) A2 în funcție de A3.

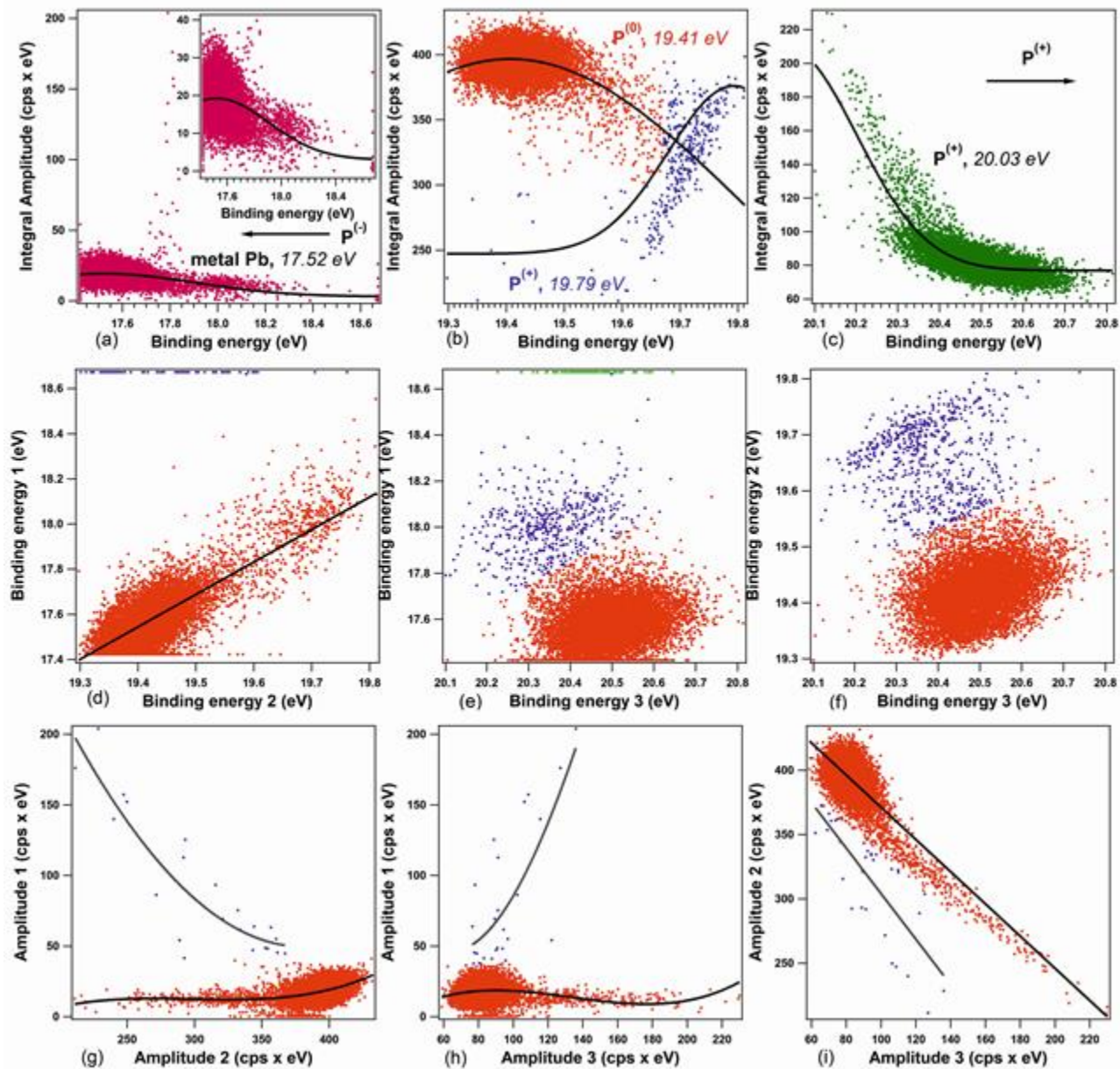


Figura 9. La fel ca Figura 8, însă pentru Zona 2, cu energiile și amplitudinile extrase din Figura 2(a–f).

Discutăm, în continuare, alte corelații posibile dintre energiile de legătură ale componentelor individuale. Graficele (d) din ultimele trei Figuri reprezintă corelațiile E1 vs. E2 și se observă că există o creștere monotonă, cuasilineară, cu excepția câtorva puncte împrăștiate în Figura 10(d) pentru Zona 3. Dat fiind că s-a atribuit componenta 1 în majoritate plumbului metalic pentru Zonele 1 și 2, aceasta implică în mod simplu că o curbură de benzi la suprafață nu neapărat legată de feroelectricitate care afectează în stările $P^{(0)}$ (componenta 2) se manifestă printr-o deplasare proporțională a energiilor de legătură legate de Pb metalic. Cu alte cuvinte, fragmentele de Pb sunt izolate și energia lor de legătură urmărește energia de

legătură din zona investigată. Pentru Zona 3, prezența stărilor $P^{(-)}$ conduce la o distribuție mai degrabă împrăștiată reprezentată cu punctele albastre în Figura 10(d), cu energii de legătură mai ridicate ale componentei 1 corespunzând unor energii de legătură mai scăzute ale componentei 2. Aceasta poate fi văzută și ca o consecință a existenței ‘cozii’ legate de starea $P^{(-)}$ în distribuția A2 vs. E2 din Figura 10(b).

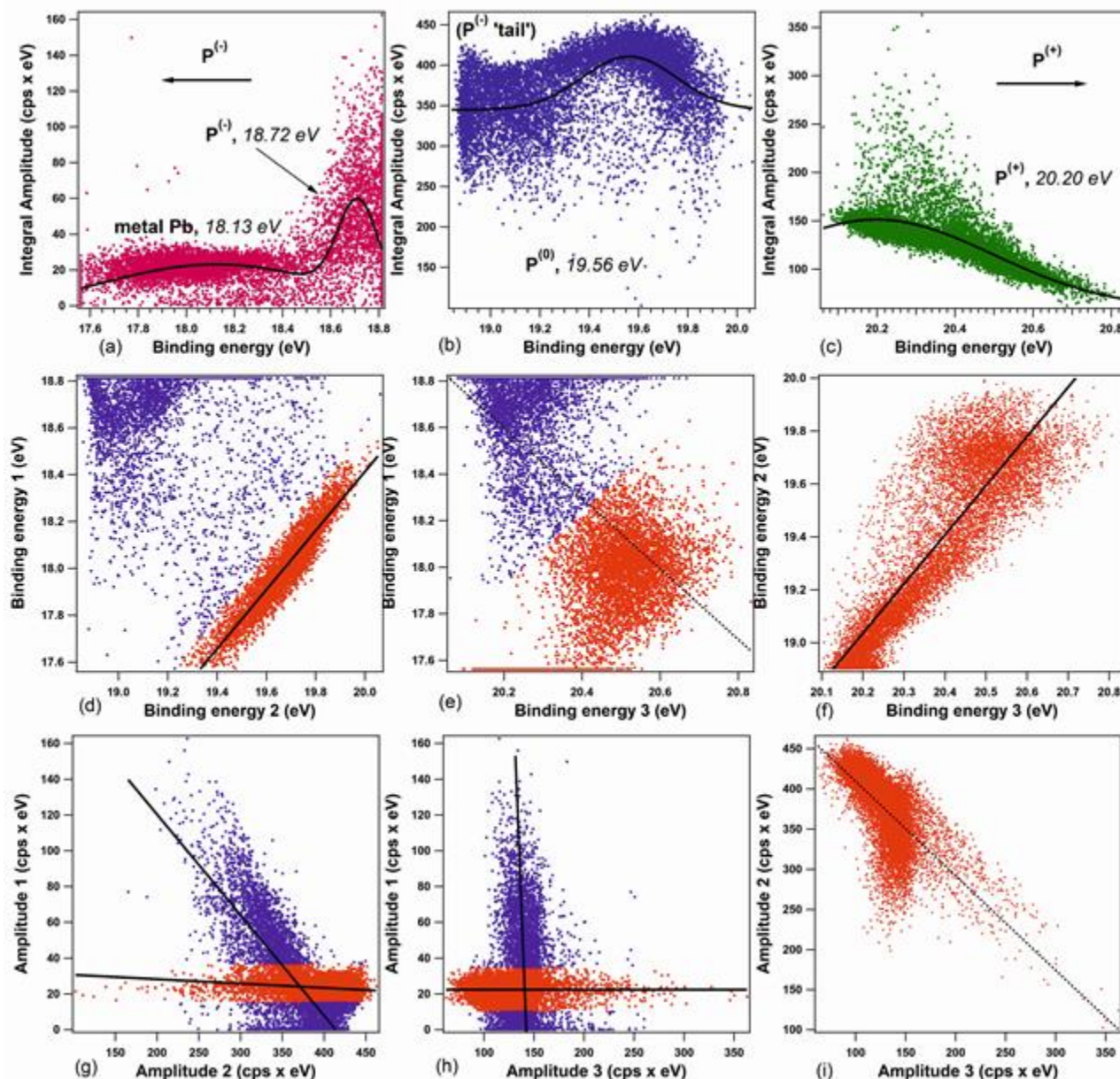


Figura 10. La fel ca Figurile 8 și 9, cu energiile și amplitudinile extrase din Figura 3(a-f).

Cealaltă distribuție din Figura 10(d) reprezentată cu puncte roșii prezintă o creștere liniară a E1 în funcție de E2 și este probabil datorată încărcărilor diverse ale suprafeței, care afectează în mod similar stările $P^{(0)}$ și Pb metalic depus pe suprafețele cu aceste stări. Dependența E1 vs. E3 (*grosso modo*, Pb metalic în funcție de stările $P^{(+)}$) are un grad înalt de împrăștiere, dar poate fi văzută ca fiind compusă din două distribuții pentru toate cele trei Zone, vezi graficele (e). Există o ușoară anti-corelare între acești parametri, adică atunci când E3 crește, E1 scade. Aceasta este în acord cu ecranarea parțială a zonelor $P^{(+)}$ de către clusteri de Pb care devin încărcăți negativ. Dependențele E2 vs. E3 (graficele (f)) pentru Zonele 1 și 2 pot fi

interpretate ca fiind suprapunerea a două distribuții, una cu energii de legătură mai ridicate pentru E2 și mai scăzute pentru E3, care poate fi atribuită cazului în care E2 și E3 se referă la aceeași stare a suprafeței ($P^{(+)}$), în timp ce cealaltă distribuție s-ar referi la cazul când cele două energii reprezintă stări diferite de polarizare (cazul cu energii E2 mai scăzute și E3 mai ridicate). Aceasta practic întărește atribuirea discutată mai înainte pentru distribuțiile din Figura 8(b, c) și Figura 9(b, c). Dat fiind că pentru Zona 3 nu s-a identificat o astfel de suprapunere de stări de polarizare atribuibile unei singure componente (2) din analiza graficelor (b) și (c), nu observăm nici despicarea distribuției în (f). Graficul E2 vs. E3 din Figura 10(f) prezintă doar o creștere aproximativ liniară care, din nou, poate fi atribuită unor surse externe de încărcare a probei, care afectează într-un mod destul de similar stările $P^{(0)}$ și $P^{(+)}$, în conformitate cu dependența liniară observată la distribuția punctelor roșii din Figura 10(d). În mod interesant, acest tip de dependențe legate de încărcare nu au fost observate pentru celelalte două zone privind componentele majoritare (2 și 3). Aceasta ar putea fi explicat simplu prin faptul că prezența de regiuni cu polarizare $P^{(+)}$ pot avea o conductivitate de suprafață mai ridicată, datorată electronilor acumulați pe suprafață [36], în timp ce pentru stările $P^{(-)}$ (care apar numai în Zona 3) compensarea ar fi asigurată de donori ionizați pozitiv, care sunt mult mai puțin mobili.

Corelarea dintre amplitudini, de asemenea, prezintă câteva surprize. În primul rând, descreșterea liniară observată în distribuțiile A2 vs. A3 (până la urmă, componentele principale ale fitării, graficele (i)) este oarecum justificată de constanța semnalului total: când o componentă crește, cealaltă scade. Există câteva puncte izolate, reprezentate cu albastru în Figurile 8(i) și 9(i) a căror descreștere este mai pronunțată, însă nu le atribuim deocamdată, fiind destul de puține. Distribuțiile care implică amplitudinea primei componente cu energie de legătură mai scăzută și intensitate redusă (graficele (g, h) în Figurile 8 și 9) sunt mai degrabă împrăștiate pentru Zonele 1 și 2 (astfel, cantitatea de clusteri de Pb nu pare a depinde de proporția relativă de stări $P^{(+)}$ și $P^{(0)}$). Pentru Zona 3, Figura 10(g, h) cu A1 vs. A2 și A1 vs. A3 respectiv poate fi descompusă în două distribuții: cea ‘orizontală’ (cu roșu) cu dependență slabă de A1 poate fi atribuită clusterelor de Pb, a căror intensitate nu pare să depindă de celelalte stări, ca pentru celelalte două zone. Distribuția reprezentată cu puncte albastre în Figura 10(g, h) ar putea reprezenta cazul în care componenta E1 este atribuită stărilor $P^{(-)}$. Amplitudinea acestor stări descrește cu creșterea amplitudinii stărilor $P^{(0)}$ și pare a fi centrată în jurul unei anumite valori a A3, după cum propune Figura 10(h). Aceasta poate fi interpretată după cum urmează: stările cu polarizare orientată înspre interior se formează cu costul reducerii stărilor fără polarizare orientată în afara planului, iar aceasta se întâmplă pentru o anumită proporție de stări cu polarizarea înspre exterior.

Devine astfel clar că straturi subțiri feroelectrice cu polarizare neomogenă prezintă stări care se manifestă în curbură diferite de bandă la suprafață, care pot fi investigate în detaliu prin spectro(micro)scopie de fotoelectroni. Distribuția curburilor de bandă este destul de largă pentru stările cu polarizare orientată înspre exterior sau fără polarizare (ori polarizare în plan). Aceasta ar putea fi o proprietate intrinsecă a materialului, dar ar putea fi legată și de variații la nivel local ale abilității cristalului de a furniza o sursă de sarcină care să fie acumulată la suprafață, fie prin acumularea de metal în stare redusă, prezența de vacanțe de oxigen care să permită acumularea de electroni la suprafață [2] sau invers, vacanțe de cationi care să producă straturi de acceptori negativ ionizați [3] (vorbind numai de compensarea/stabilizarea stărilor $P^{(+)}$). O analiză detaliată de stoichiometrie a probei prin XPS a fost prezentată în ref. [24] și s-a dedus un ușor deficit de oxigen ($O_{2.96}$) pentru stările $P^{(+)}$ și o ușoară îmbogățire în oxigen ($O_{3.2}$) pentru stările $P^{(0)}$ (semnal de oxigen care poate însă include și radicali hidroxil adsorbiți pe suprafață). Pentru zona unde s-a identificat polarizare $P^{(-)}$, distribuția curburii de bandă este mai îngustă. Diferența în energie de legătură între starea $P^{(+)}$ ($19,98 \pm 0.15$ eV) și starea $P^{(0)}$ ($19,49 \pm 0.07$ eV) este de cca. 0,5 eV, mai scăzută decât diferența între energia de legătură corespunzând stărilor $P^{(0)}$ și $P^{(-)}$ (18,72 eV) care este de cca. 0,77 eV. Apariția celor două stări cu contribuția determinantă pe suprafață ($P^{(0)}$ și $P^{(-)}$) este în mod clar anticorelată: cu cât o stare este mai prezentă, cealaltă este mai absentă. Stările $P^{(-)}$ par să se formeze pe seama stărilor $P^{(0)}$ în special pentru o anumită proporție de stări $P^{(+)}$, care este de cca. o treime din proporția maximă. De asemenea, un efect clar al cantității reduse de Pb metal a fost identificat în participarea la (ecranarea sau) stabilizarea stării feroelectrice. Această metodă este de asemenea capabilă să identifice efecte de încărcare externă prin variații corelate (liniare) ale energiilor de legătură pentru diferitele componente corespunzătoare stărilor de polarizare diferite ale stratului.

5. Concluzie

Acest studiu prezintă un pas înainte față de simpla cuantificare a curburilor de bandă prin spectroscopie de fotoelectroni pe arie largă, sau chiar față de vizualizarea regiunilor de la suprafață cu contrast în energie de legătură [22–24]. Distribuția spațială a parametrilor obținuți prin fitarea datelor de spectromicroscopie permite să se deducă distribuția curburilor de bandă, să se identifice mai precis originea diferitelor componente și să se stabilească anumite corelații dintre magnitudinea curburii de bandă, aria relativă corespunzătoare fiecărei stări de polarizare, și chiar să propună mecanisme pentru compensare/stabilizare. Se pot diferenția, de asemenea, și fenomenele de încărcare între acelea datorate feroelectricității și încărcarea locală datorată (de exemplu) procesului de fotoemisie. Metoda s-a dovedit capabilă și să discrimineze între semnalul clusterelor metalice de Pb și cele datorate stărilor cu polarizare orientată înspre interior. Lecția globală este că fenomenul de curbura de bandă la suprafețele feroelectrice libere se manifestă și în cazul polarizării neomogene, iar uneori există corelații neașteptate între zonele cu polarizări diferite ale materialului. Nu în ultimul rând, spectromicroscopia de fotoelectroni este o metodă mai puțin invazivă de a se analiza stările de polarizare ale suprafețelor decât alte metode, de exemplu, microscopia de forță piezoresponsivă.

Bibliografie:

- [1] L. Pintilie, M. Alexe, Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 124103(1–8).
- [2] L. Pintilie, C. Ghica, C.M. Teodorescu, I. Pintilie, C. Chirila, I. Pasuk, L. Trupina, L. Hrib, A.G. Boni, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, R. Negrea, M. Stefan, D. Ghica, Polarization induced self-doping in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ thin films, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14974(1–14).
- [3] L.C. Tănase, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirconium-titanate (001) surfaces, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35301(1–18).
- [4] N.G. Apostol, M.A. Hușanu, D. Lizzit, I.A. Hristea, C.F. Chirilă, L. Trupină, and C.M. Teodorescu, CO adsorption, reduction and oxidation on $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(001)$ surfaces associated with negatively charged gold nanoparticles, *Catal. Today* 366, 141–154 (2021).
- [5] H. Yamada, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Kobayashi, T. Nagai, Y. Toyosaki, H. Kumigashira, A. Sawa, Strong surface-termination effect on electroresistance in ferroelectric tunnel junctions, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 2708–2714.
- [6] X.T. Liu, W.J. Chen, G.L. Jiang, B. Wang, Y. Zheng, Diverse interface effects on ferroelectricity and magnetoelectric coupling in asymmetric multiferroic tunnel junctions: the role of the interfacial bonding structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 2850–2858.
- [7] M. Dogan, S. Fernandez-Peña, L. Kornblum, Y.C. Jia, D.P. Kumah, J.W. Reiner, Z. Krivokapic, A.M. Kolpak, S. Ismail-Beigi, C.H. Ahn, F.J. Walker, Single atomic layer ferroelectric on silicon, *Nano Lett.* 18 (2018) 241–246.
- [8] M. Dogan, S. Ismail-Beigi, Theory of ferroelectric ZrO_2 monolayers on Si, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 14350–14361.
- [9] D.P. Kumah, M. Dogan, J.H. Ngai, D. Qiu, Z. Zhang, D. Su, E.D. Specht, S. Ismail-Beigi, C.H. Ahn, F.J. Walker, Engineered unique elastic Modes at a $\text{BaTiO}_3/(2 \times 1)\text{-Ge}(001)$ interface, *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 106101 (1–6).
- [10] C. Gattinoni, N. Strkalj, R. Härdi, M. Fiebig, M. Trassin, N.A. Spaldin, Interface and surface stabilization of the polarization in ferroelectric thin films, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 117 (2020) 28589–28595.
- [11] K.D. Fredrickson, P. Ponath, A.B. Posadas, M.R. McCartney, T. Aoki, D.J. Smith, A.A. Demkov, Atomic and electronic structure of the ferroelectric $\text{BaTiO}_3/\text{Ge}(001)$ interface, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 242908 (1–5).

- [12] P. Ponath, K. Fredrickson, A.B. Posadas, Y. Ren, X.Y. Wu, R.K. Vasudevan, M.B. Okatan, S. Jesse, T. Aoki, M.R. McCartney, D.J. Smith, S.V. Kalinin, K. Lai, A.A. Demkov, Carrier density modulation in a germanium heterostructure by ferroelectric switching, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6067 (1–7).
- [13] M. Dogan, S. Ismail-Beigi, Ab initio study of the BaTiO₃/Ge interface, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 075301 (1–14).
- [14] A. Pancotti, J. Wang, P. Chen, L. Tortech, C.M. Teodorescu, E. Frantzeskakis, N. Barrett, X-ray photoelectron diffraction study of relaxation and rumpling of ferroelectric domains in BaTiO₃(001), *Phys. Rev. B* 87 (2013) 184116 (1–10).
- [15] F. Chen, A. Klein, Polarization dependence of Schottky barrier heights at interfaces of ferroelectrics determined by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 094105(1–7).
- [16] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R.F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Charge transfer and band bending at Au/Pb(Zr,Ti)O₃ interfaces investigated by photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 415–425.
- [17] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, L.C. Tanase, C. Chirila, L. Frunza, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Band bending in Au/Pb(Zr,Ti)O₃ investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: dependence on the initial state of the film, *Thin Solid Films* 545 (2013) 13–21.
- [18] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C.A. Tache, D.G. Popescu, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Band bending at free Pb(Zr,Ti)O₃ surfaces analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 1317–1322.
- [19] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, L.C. Tănase, I.C. Bucur, C. Chirilă, R.F. Negrea, C.M. Teodorescu, Band bending at copper and gold interfaces with ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ investigated by photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 459–468.
- [20] L.C. Tănase, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirco-titanate (001) surfaces, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35301(1–18).
- [21] C.M. Teodorescu, L. Pintilie, N.G. Apostol, R.M. Costescu, G.A. Lungu, L. Hrib, L. Trupină, L.C. Tănase, I.C. Bucur, A.E. Bocîrnea, Low energy electron diffraction from ferroelectric surfaces. Dead layers and surface dipoles in ultraclean Pb(Zr,Ti)O₃(001), *Phys. Rev. B* 96 (2017) 115438(1–15).
- [22] D.G. Popescu, M.A. Huşanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in Pb(Zr,Ti)O₃(001) layers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 509–520.
- [23] M.A. Huşanu, D.G. Popescu, C.A. Tache, N.G. Apostol, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, Photoelectron spectroscopy and spectro-microscopy of Pb(Zr,Ti)O₃ (111) thin layers: imaging ferroelectric domains with binding energy contrast, *Appl. Surf. Sci.* 352 (2015) 73–81.
- [24] L.E. Abramiuc, L.C. Tănase, A. Barinov, N.G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Polarization landscape effects in soft X-ray-induced surface chemical decomposition of lead zirco-titanate, evidenced by photoelectron spectromicroscopy, *Nanoscale* 9 (2017) 11055–11067.
- [25] C.M. Teodorescu, Ferroelectricity in thin films driven by charges accumulated at interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 4085–4093.
- [26] A.C. Galca, V. Stancu, M.A. Husanu, C. Dragoi, N.G. Gheorghe, L. Trupina, M. Enculescu, E. Vasile, Substrate-target distance dependence of structural and optical properties in case of Pb(Zr,Ti)O₃ films obtained by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5938–5943.
- [27] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T.O. Montes, M.A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, C.M. Schneider, Extrinsic screening of ferroelectric domains in PZr_{0.48}Ti_{0.5}O₃, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 222903 (1–3).
- [28] P. Dudin, P. Lacovig, C. Fava, E. Nicolini, A. Bianco, G. Cautero, A. Barinov, Angle-resolved photoemission spectroscopy and imaging with a submicrometre probe at the SPECTROMICROSCOPY-3.2L beamline of Elettra, *J. Synchrotron Radiat.* 17 (2010) 445–450.
- [29] L.C. Tănase, G.A. Lungu, L.E. Abramiuc, I.C. Bucur, N.G. Apostol, R.M. Costescu, C.A. Tache, D. Macovei, A. Barinov, C.M. Teodorescu, Long range magnetic interaction in Mn_xGe_{1-x}: structural, spectro-microscopic and magnetic investigations, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 3309–3320.

- [30] C.M. Teodorescu, J.M. Esteve, R.C. Karnatak, A. El Afif, An approximation of the Voigt I profile for the fitting of experimental x-ray absorption data, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 345 (1994) 141–147.
- [31] J. Habinshuti, P. Capiod, T.H. Nguyen, Y. Justo, F.J. Avila, M.C. Asensio, F. Bournel, J.-J. Gallet, I. Vobornik, J. Fujii, A. Addad, K. Lambert, J. P. Nys, Y. Lambert, Z. Hens, A. Osherov, Y. Golan, O. Robbe, S. Turrell, B. Grandidier, Phase transformation of PbSe/CdSe nanocrystals from core-shell to Janus structure studied by photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B 87 (2013) 184102 (1–11).
- [32] D. Mardare, D. Luca, C.M. Teodorescu, D. Macovei, On the hydrophilicity of nitrogen-doped TiO₂ thin films, Surf. Sci. 601 (2007) 4515–4520.
- [33] D. Luca, C. M. Teodorescu, R. Apetrei, D. Macovei, D. Mardare, Preparation and characterization of increased-efficiency photocatalytic TiO_{2-2x}N_x thin films, Thin Solid Films 515 (2007) 8605–8610.
- [34] K. Gürtler, K.H. Tan, G.M. Bancroft, P.R. Norton, Variation of the Pb and Bi 5d binding energies and branching ratios for thin Pb and Bi overlayers on Ni(110), Phys. Rev. B 35 (1987) 6024–6028.
- [35] A. Thompson, I. Lindau, D. Attwood, Y.W. Liu, E. Gullikson, P. Pianetta, M. Howells, A. Robinson, K.-G. Kim, J. Scofield, J. Kirz, J. Unerwood, J. Kortright, G. Williams, H. Winick, X-ray data booklet, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 2009, p.1-7.
- [36] N.G. Apostol, D. Lizzit, G.A. Lungu, P. Lacovig, C.F. Chirilă, L. Pintilie, S. Lizzit, C.M. Teodorescu, Resistance hysteresis in atomic layers of carbon synthesized on ferroelectric (001) lead zirconate titanate in ultrahigh vacuum, RSC Adv. 10 (2020) 1522–1534.

Studiul anomaliei în ordonarea benzilor de la interfața γ -Al₂O₃/SrTiO₃ cu mobilitate electronică ridicată (lucrare publicată, poziția 19 în tabelul cu lucrări)

Conducția metalică la interfața dintre doi oxizi ce în mod normal sunt izolatori, spre exemplu LaAlO₃ (LAO) și SrTiO₃ (STO) sau Al₂O₃ și STO prezintă sub forma unui gaz electronic bidimensional [1] reprezintă o oportunitate pentru dezvoltarea de dispozitive electronice bazate pe oxizi ai metalelor de tranziție. Realizarea practică a acestora reclamă totuși îmbunătățirea mobilității electronilor din gazul electronic bidimensional, care în momentul de față prezintă valori relativ scăzute ($\sim 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ la 2K, valori ce scad și mai mult mergând spre temperatura camerei) [2].

Recent [3], o creștere a mobilității cu aproximativ două ordine de mărime comparativ cu sistemul de referință LAO/STO a fost raportată ca având loc la interfața dintre γ -Al₂O₃ (GAO) sub formă de spinel și STO.

În acest studiu [4], folosind radiația de sincrotron, am explorat mecanismele fizice ce stau la baza acestui fenomen probând în mod direct interfața conductoare prin intermediul spectroscopiei de fotoelectroni rezolvată unghiular folosind raze X moi (300 eV-1000 eV), operată în condiții suplimentare de rezonanță electronică la limita $L_{2,3}$ de absorbție a Ti (460 eV și 466 eV).

Experimentele au fost realizate la linia de fascicul ADDRESS a sincrotronului Swiss Light Source din Elveția, studiind filme epitaxiale de GAO depus pe substrat de SrTiO₃.

Grosimea filmelor de GAO a fost de 3 nm, permițând colectarea fotoelectronilor din regiunea de interfață datorită radiației X cu energie mai mare decât în cazul experimentelor convenționale ARPES ce folosesc radiație UV (20 eV-60 eV) și oferă informații doar despre suprafața sistemului.

Au fost investigate trei probe, având mobilități diferite iar rezultatele au fost comparate cu structura de benzi a sistemului standard LAO/STO pentru a distinge natura modificărilor asociate cu creșterea mobilității de aproximativ două ordine de mărime dintre acestea.

Structurile electronice de benzi ale LAO/STO deficient în oxigen și a două probe de GAO/STO manifestând mobilități diferite sunt date în **Fig. 1**. Analiza dispersiilor benzilor electronice ale interfeței conductoare permite stabilirea directă a densității de purtători precum și stabilirea efectelor suplimentare de renormalizare a masei efective datorită ciocnirilor pe fononi sau impurități.

Pentru LAO/STO, radiația polarizată s selectează benzile cu caracter orbital d_{xy} și d_{yz} (Fig. 1a) în timp ce radiația polarizată p selectează benzile d_{xz} (Fig. 1b). Aceste reguli de selecție se relaxează în cazul GAO/STO. Ca urmare, se poate deduce faptul că la interfața GAO/STO, odată cu creșterea mobilității,

densitatea de purtători din benzile cu caracter d_{xz}/d_{yz} scade în comparație cu LAO/STO în timp ce banda cu caracter d_{xy} este complet golită. Acest scenariu poate avea loc doar presupunând că $d_{xy} > d_{xz}/d_{yz}$

Energia modificată a orbitalilor d conduce la separarea spațială a vacanțelor de oxigen de stările electronice din gazul bidimensional de la interfață deoarece orbitalii d_{xy} sunt puternic localizați în primul strat de interfață în timp ce stările electronice d_{yz} se extind 3-5 nm către volumul STO, în regiunea fără vacanțe de oxigen. Acest fapt constituie unul din mecanismele de creștere a mobilității pe a gazului electronic bidimensional de la interfața GAO/STO.

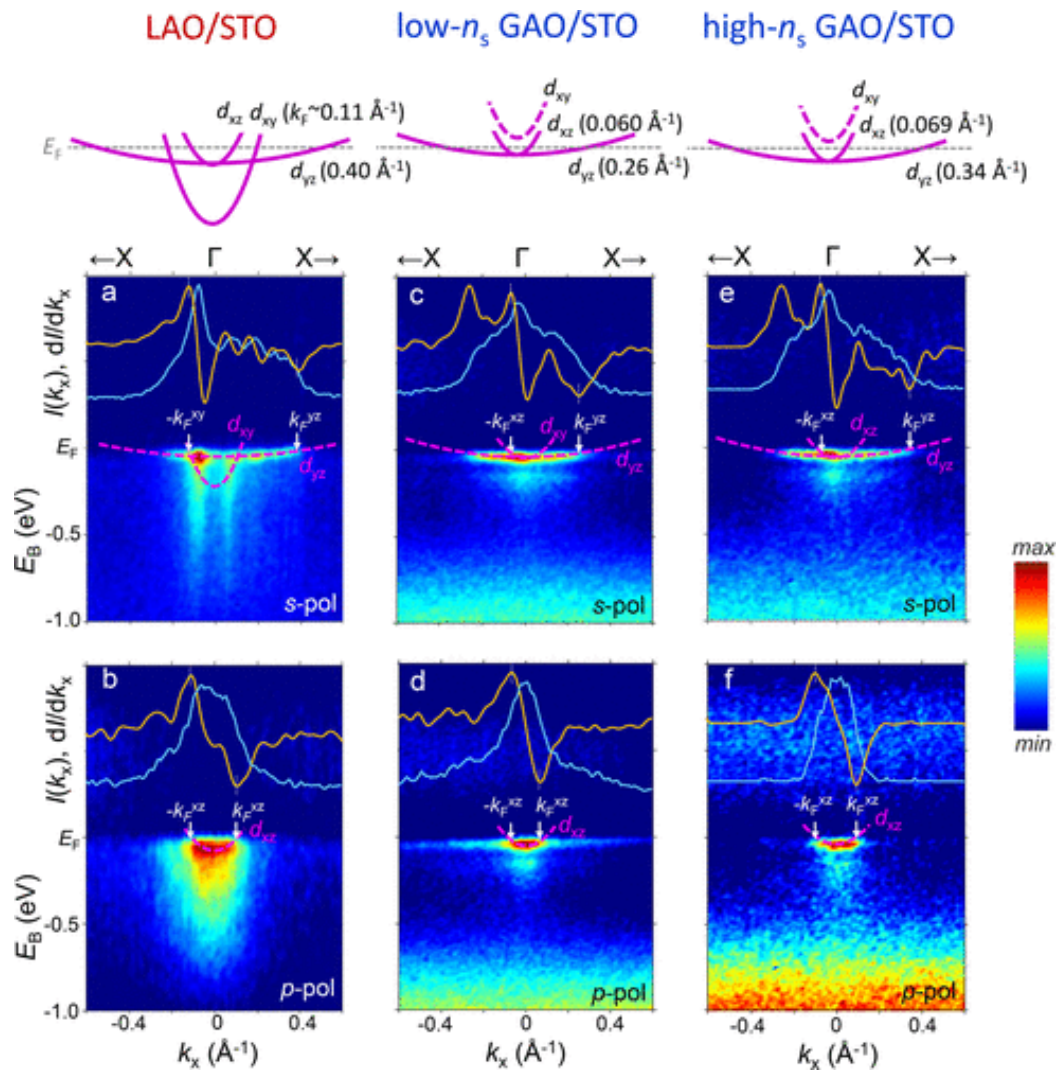


Figura 1. Dispersiile experimentale $E(\mathbf{k})$ ale benzilor de la interfața conductoare LAO/STO deficicientă în oxigen (a,b) și GAO/STO cu mobilități diferite (c-f) de-a lungul direcției ΓX din spațiul $\mathbf{k}$, măsurate la $h\nu = 460.4$ eV. Curbele de distribuție a impulsurilor la energia Fermi, E_F (cyan) împreună cu gradientii acestora (galben) sunt indicate pentru fiecare caz. Extremele ultimelor dintre acestea indicate prin săgeți corespund vectorului de unda Fermi k_F .

Un al doilea mecanism de creștere a mobilității electronice la interfață a fost dedus din analiza funcției spectrale experimentale obținute pentru sistemele prezentate în Fig. 1.

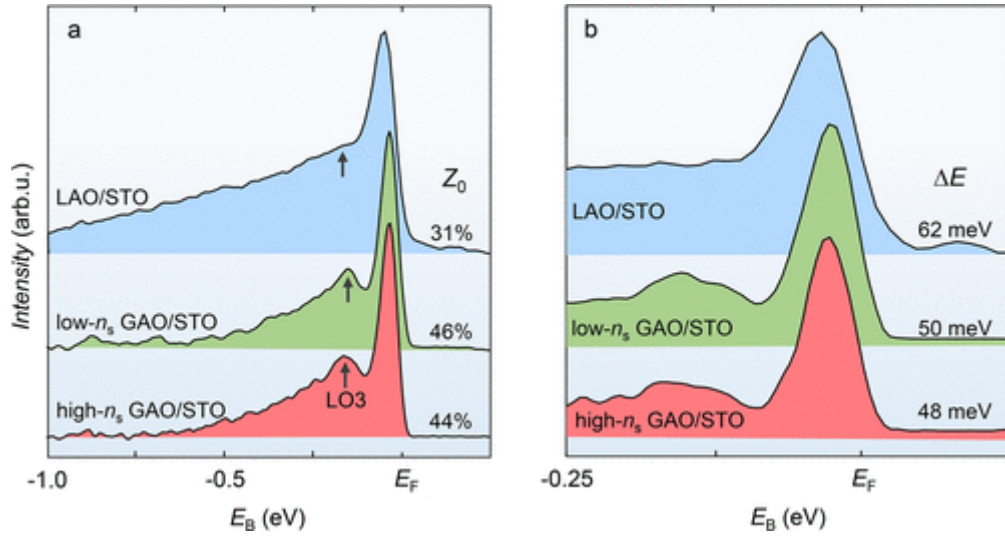


Figura 2. Funcția spectrală experimentală $A(\omega, \mathbf{k})$ pentru LAO/STO deficient în oxigen și două sisteme GAO/STO, reprezentată prin curba de distribuție în energie a intensității ARPES din Fig. 1, integrate pe (a) întreg intervalul $\pm k_F$ și (b) în intervalul $k_F \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$.

Acestea sunt date în **Fig. 2**. Comparativ cu LAO/STO, ambele probe GAO/STO, atât cu mobilitate ridicată cât și cu mobilitate mai scăzută sunt caracterizate de un raport mai mare pentru Z_0 - raportul dintre partea coerentă și cea incoerentă a spectrului, precum și de o lărgime mai mică ΔE a maximumului de la energia Fermi. Aceste valori indică atât o interacție electron-fonon mai slabă cât și o dezordine efectivă mai redusă

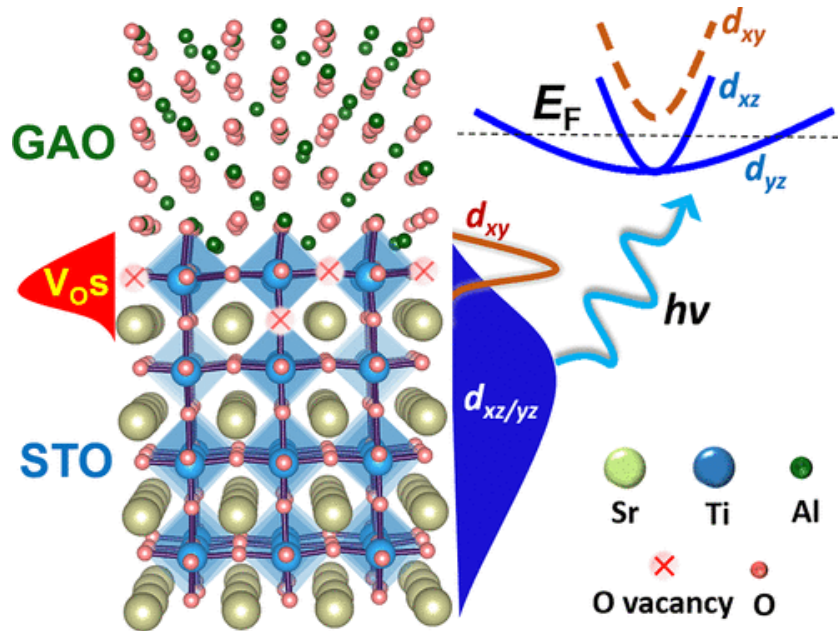


Figura 3. Prezentare schematică a interfeței GAO/STO investigată în experimente de fotoemisie cu rezoluție unghiulară pentru vizualizarea dispersiilor electronice. Experimentele ARPES indică natura anomaliei în structura de benzi ce derivă din energia diferită a orbitalilor d ai atomilor de Ti de la interfața GAO/STO

În concluzie a fost identificată o anomalie în energia orbitalilor t_{2g} a atomilor de Ti, cei care definesc benzile de energie ale gazului bidimensional de la interfața $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ care se manifesta în depopularea

stărilor din imediata vecinătate a interfeței. Aceasta rearanjare a stărilor electronice la interfață conduce la diminuarea densității de sarcină localizată în apropierea defectelor de interfață se reflectă pe de o parte în reducerea suprapunerii funcțiilor de undă a atomilor de Ti din gazul electronic de interfață cu impuritățile care în mod normal afectează negativ mobilitatea. Pe de altă parte, această re-aranjare a stărilor electronice contribuie la scăderea interacției electron-fonon, contribuind astfel în mod suplimentar la creșterea mobilității interfeței.

Prezentarea schematică a modului în care energia modificată a orbitalilor asociați atomilor de Ti de la interfață se reflectă în semnatura din fotoemisie a benzilor de energie derivând din orbitalii corespunzători se află în **Fig. 3**. Analiza câmpului cristalin indică faptul că modificările în energie ale orbitalilor t_{2g} de la interfață se datorează rupei simetriei la interfața dintre spinelul γ - Al_2O_3 și perovskitul STO indicând o modalitate suplimentară de modificare și îmbunătățire a proprietăților electronice în dispozitive construite pe baza oxizilor.

Bibliografie:

1. Ohtomo, A. & Hwang, H. Y. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. *Nature* 427, 423–426 (2004).
2. Mannhart, J. & Schlom, D. G. . Oxide interfaces: an opportunity for electronics. *Science* 327, 1607–1611 (2010).
3. Y. Z. Chen, F Trier, D. Christensen et al. A High-Mobility Two-Dimensional Electron Gas at the Spinel/Perovskite Interface of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$. *Nat. Commun.* 4, 1371 (2013).
4. A. Chikina et al. *ACS Nano* 15(3), 4347-4356 (2021).

Analiza TEM a texturării straturilor subțiri de Nd:ZnO depuse prin ablație cu fascicul de electroni la incidență oblică (lucrare publicată, poziția 18 în tabelul cu lucrări)

Deși cunoscut și utilizat încă din vechime de la practici medicale la metalurgia bronzului sau ca pigment în vopseluri, oxidul de zinc (ZnO) continuă să suscite interesul cercetătorilor pentru o gamă extrem de largă de aplicații de interes actual, de la medicină și industria farmaceutică la industria alimentară, industria cauciucului, a ceramicii, ca pigment în vopseluri, pentru acoperiri anticorozive, tehnologia reformării metanului și chiar în industria tutunului pentru fabricarea filtrelor țigaretelor. Ca material semiconductor de bandă largă ($E_g=3,37$ eV) și cu proprietăți piezoelectrice, ZnO este intens studiat astăzi pentru potențiale aplicații în electronică (electrozi transparenti), laseristică, spintronică, senzorică sau industria bateriilor. În scopul dezvoltării acestor aplicații moderne bazate în cea mai mare parte pe materiale nanostructurate sau filme subțiri, se încearcă modelarea proprietăților electronice intrinseci ale ZnO fie prin dopaj sau prin manipularea fină a distorsiunilor rețelei cristaline (în limba engleză *strain*) în structurile multistrat. În general, este cunoscut faptul că proprietățile fizico-chimice ale unui material sub formă de strat subțire sunt drastic afectate de microstructura acestora. Natura anizotropă a structurii cristaline a unor oxizi precum ZnO influențează proprietățile fizico-chimice ale straturilor subțiri preparate din aceste materiale prin modul de texturare a cristalitelor [1], care poate fi modelat prin modificarea parametrilor experimentali ai tehnicii de depunere utilizate. Creșterea unor straturi subțiri pe bază de ZnO texturate în jurul axului c înclinat față de normala la suprafață poate conduce la aplicații interesante în domeniul straturilor subțiri cu proprietăți optice [2, 3] sau al biosenzorilor [4-6]. Scopul experimentului raportat aici a fost de a analiza modul de texturare a filmelor subțiri de ZnO dopate cu Nd (Nd:ZnO) prin depunerea cu ajutorul unui fascicul pulsant de electroni la incidență oblică de 45° în raport cu normala la țintă. Substratul colector folosit a fost o plachetă de safir c-cut, cu suprafața liberă de tip (001).

Investigațiile TEM/HRTEM s-au efectuat folosind microscopul electronic JEM-ARM200F operat la o tensiune de accelerare de 200 kV. Lamelele subțiri au fost preparate prin microșlefuire mecanică urmată de subțiere ionică folosind o instalație Gatan PIPS la o tensiune de accelerare de 4 kV și un unghi de incidență al fasciculelor de Ar^+ de 7 grade.

Pentru a evidenția posibile efecte ale geometriei de depunere asupra modului de creștere a stratului de ZnO, au fost extrase două lamele subțiri în secțiune transversală tăiate după direcții reciproc perpendiculare în raport cu planul depunerii definit de direcția fascicului electronic și normala la ținta de ZnO.

Secțiunea transversală 1 - paralelă cu planul de depunere.

O primă lamelă subțire a fost preparată în secțiune orientată paralel cu planul depunerii. Luând în considerare modul de orientare al substratului de safir în raport cu planul depunerii, secționarea s-a făcut după un plan perpendicular pe direcția cristalografică $\mathbf{B}=[110]_s$. Imaginile TEM la marire mică evidențiază o creștere columnară a stratului de Nd:ZnO cu o grosime medie de 230 nm. Particularitatea modului de creștere constă în înclinarea coloanelor de ZnO la unghiuri față de normala la substrat ce variază între 12-17 grade. Detalii structurale privind organizarea acestei texturi au fost extrase din analiza difractogramelor de electroni pe arii selectate (SAED) și a imaginilor TEM la înaltă rezoluție (HRTEM).

Diagrama SAED din figura 1b a fost obținută folosind o apertură de selecție care a inclus simultan arii din substratul de safir și din filmul de Nd:ZnO. Spoturile mai alungite observabile în difractograma aparțin stratului de Nd:ZnO, forma lor indicând o anumită texturare a structurii cristaline și o distribuție a unghiurilor de înclinare în raport cu unghiul medie de orientare a texturii.

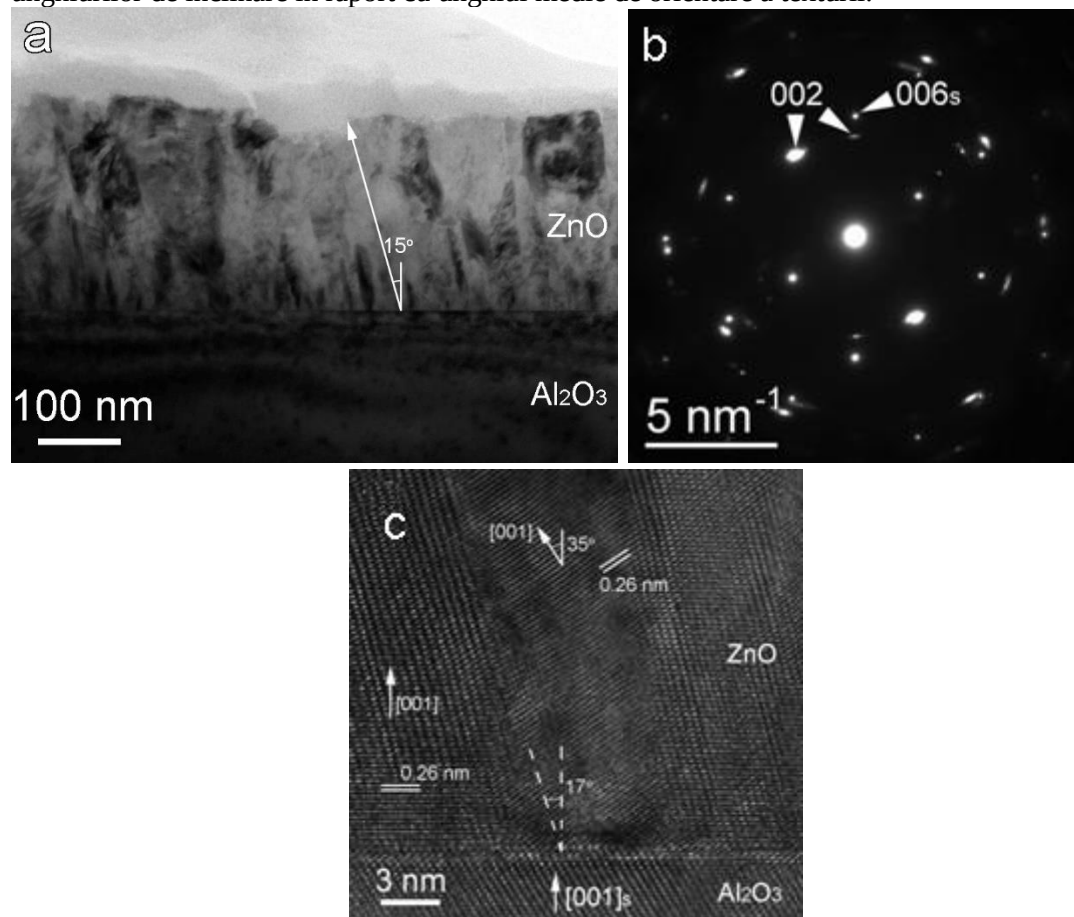


Figura 1. (a) Imagine TEM în secțiune transversală de-a lungul direcției cristalografice $[110]_s$ a substratului de safir c-cut utilizat care arată o morfologie de creștere columnară înclinată a stratului subțire de Nd:ZnO; (b) Diagramă de difracție de electroni de pe o arie selectată ce include o parte din substrat și din filmul subțire depos; (c) imagine HRTEM la interfața Nd:ZnO- Al_2O_3 care prezintă orientarea texturii cristaline în raport cu direcția de creștere a coloanelor de ZnO.

Spoturile de difracție generate de substrat sunt marcate cu indicele „s”. Vectorul reciproc $[006]_s^*$ este orientat perpendicular pe interfața film-substrat, fiind utilizat ca referință în analiza unghiurilor de înclinare a coloanelor și texturării cristaline. Spoturile de difracție ale Nd:ZnO purtând indicii Miller 002 arată că grăunții cristalini ai filmului subțire pot fi grupați în două clase privind texturarea în jurul axului hexagonal $[001]$ al structurii cristaline a ZnO:

- i. O textură dominantă reprezentată de spotul 002 cel mai intens; axul texturii principale $[001]_{\text{major}}$ este înclinat la un unghi de $35 \pm 7^\circ$ față de normala la substrat, un unghi cu o valoare de cca. 2 ori mai mare decât cel al înclinării coloanelor de Nd:ZnO;
- ii. O textură secundară indicată de spotul 002 mai slab; axul de texturare $[001]$ al texturii secundare este orientat perpendicular pe substrat $[001]_{\text{minor}} \parallel [006]_s^*$.

Observațiile HRTEM confirmă această informație structurală. În figura 1c, normala la substratul de safir *c*-cut este indicată de direcția $[001]_s$. Imaginea HRTEM include 3 coloane de Nd:ZnO adiacente aflate în diferite relații de orientare cristalografică relativă. Granițele care separă cele 3 coloane sunt înclinate la un unghi de cca. 17° în raport cu normala la substrat. Pe de altă parte, distanța interplanară de 0.26 nm indicată în figură corespunde planelor bazale (002) în rețeaua cristalină hexagonală a ZnO. În imaginea HRTEM se pot observa două orientări diferite ale planelor bazale (002) față de normala la substrat, ce corespund la două unghiuri diferite în raport cu normala la substrat. Orientarea preponderentă a planelor hexagonale (002), dată de unghiul dintre direcția cristalografică $[001]$ în rețeaua ZnO și normala la substrat, $[001]_s$, este de 35° . Pe de altă parte, imaginea HRTEM conține și grăunți de Nd:ZnO în care planele (002) sunt orientate paralel cu interfața (e.g. colțul din stânga-jos al imaginii), în acord cu spoturile de difracție 002 slabe din figura 1b care indicau prezența unei texturi minoritare.

Secțiunea transversală 2 - perpendiculară pe planul de depunere.

Pentru a verifica morfologia de creștere a filmului de Nd:ZnO sub formă de coloane înclinate unidirecțional, o a doua probă în vedere transversală a fost preparată printr-o secționare perpendiculară pe direcția $\mathbf{B}=[-110]_s$ a substratului de safir, perpendiculară pe direcția utilizată la secționarea anterioară.

În diagrama SAED din figura 2b, ca și în cazul precedent, spotul de difracție 006_s al substratului de safir *c*-cut este orientat perpendicular pe interfața film-substrat, indicând direcția normalei la substrat. Difractograma corespunde unei arii selectate care include o parte atât din substrat cât și din stratul de Nd:ZnO, demonstrând o texturare a acestuia în jurul axului $[001] \parallel [001]_s$. Textura majoritară observată anterior, înclinată la 35° față de normala de substrat, nu mai este observabilă în această orientare.

Imaginea TEM din figura 2a arată aceeași creștere columnară, având însă coloanele de ZnO orientate perpendicular pe substrat. Deși proba a fost extrasă din aceeași plachetă de safir depusă, grosimea filmului măsurată pe această secțiune este de cca 400 nm față de cei 230 nm măsurati pe proba anterioară, ceea ce demonstrează o anumită neuniformitate a grosimii filmului subțire depus prin această metodă.

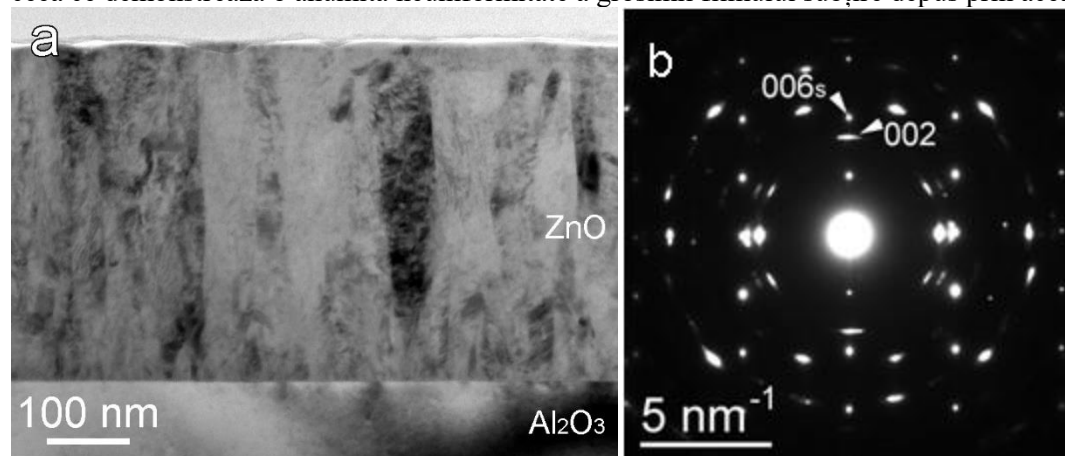


Figura 2. (a) Imagine TEM în secțiune transversală de-a lungul direcției cristalografice $[-110]$, a substratului de safir c-cut; (b) Diagramă SAED pe o arie selectată ce include o parte din substratul de safir și din filmul subțire de Nd:ZnO.

Rezultatele analizei locale prin TEM a texturii de creștere au fost completate în perfect acord de analiza globală a figurii de poli obținută prin difracție de raze X și publicate în Applied Surface Science 563 (2021) 150287.

Referințe

- [1] Y.I. Uzgur, C. Alivov, A. Liu, M.A. Teke, S. Reshchikov, V. Dogan, S.J. Avrutin, H. Cho, Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98 (2005).
- [2] E.A. Martin-Tovar, E. Denis-Alcocer, E. Chan y Diaz, R. Castro-Rodriguez, A. Iribaren, Tuning of refractive index in Al-doped ZnO films by RF sputtering using oblique angle deposition, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 295302.
- [3] L.G. Daza, R. Castro-Rodriguez, A. Iribaren, AZO nanocolumns grown by GLAD: adjustment of optical and structural properties, Mat. Res. Exp. 6 (2019) 1050b9.
- [4] M. Link, M. Schreiter, J. Weber, R. Gabl, D. Pitzer, R. Primig, W. Wersing, M. B. Assaouar, O. Elmazria, c-axis inclined ZnO films for shear-wave transducers deposited by reactive sputtering using an additional blind, J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 218–222.
- [5] G. Rughoobur, M. De Miguel-Ramos, T. Mirea, M. Clement, J. Olivares, B. Diaz-Duran, J. Sangrador, I. Miele, W.L. Milne, E. Iborra, A.J. Flewitt, Room temperature sputtering of inclined c-axis ZnO for shear mode solidly mounted resonators, Appl. Phys. Lett. 108 (2018), 034103.
- [6] Y. Zhang, J. Luo, A.J. Flewitt, Z.Q. Cai, X.B. Zhao, Film bulk acoustic resonators (FBARS) as biosensors: A review, Biosens. Bioelectron. 116 (2018) 1–15.

Act. 4.5

Denumire Activitate:

Caracterizari electrice specifice a dispozitivelor ferotronice, corelare cu proprietatile electronice si feroelectrice ale materialelor.

Activitate derulata de CO. Rezultatele au fost publicate (pozitiile 20 si 21 din lista de lucrari) sau urmeaza a fi publicate.

A continuat investigarea proprietatilor electrice in straturi de PZT dopate cu Fe si Nb, straturi monofazice, si analiza rezultatelor experimentale obtinute. Astfel, din masuratori P-V, C-V si I-V efectuate la diferite temperaturi au putut fi extrase, pe langa valorile polarizarii remanente, campului coercitiv, campului intern, si constantei dielectrice, si valorile barierei de potential si ale densitatii efective de purtatori. Au fost utilizate ecuatiile urmatoare:

$$N_{eff} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_{st}\left[\frac{d1/C^2}{dV}\right]}. \quad (1)$$

$$J = 2q \left(\frac{2\pi m_{eff} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mu E e^{-\frac{q}{kT} \left(\phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}} \right)} \quad (2)$$

Din reprezentarea Arrhenius $\ln \left(J/T^{\frac{3}{2}} \right) = f(1000/T)$ se extrage bariera aparenta de potential pentru diferite tensiuni, $\phi_B = \phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}}$. Apoi, ϕ_B^0 este evaluat din interceptul la origine al reprezentarii $\phi_B = f(\sqrt{V})$. Semnificatia marimilor din ecuatiile de mai sus poate fi gasita in lucrarile mentionate mai sus. Exemple de evaluare a N_{eff} si a barierei de potential sunt prezentate in Fig. 1-6.

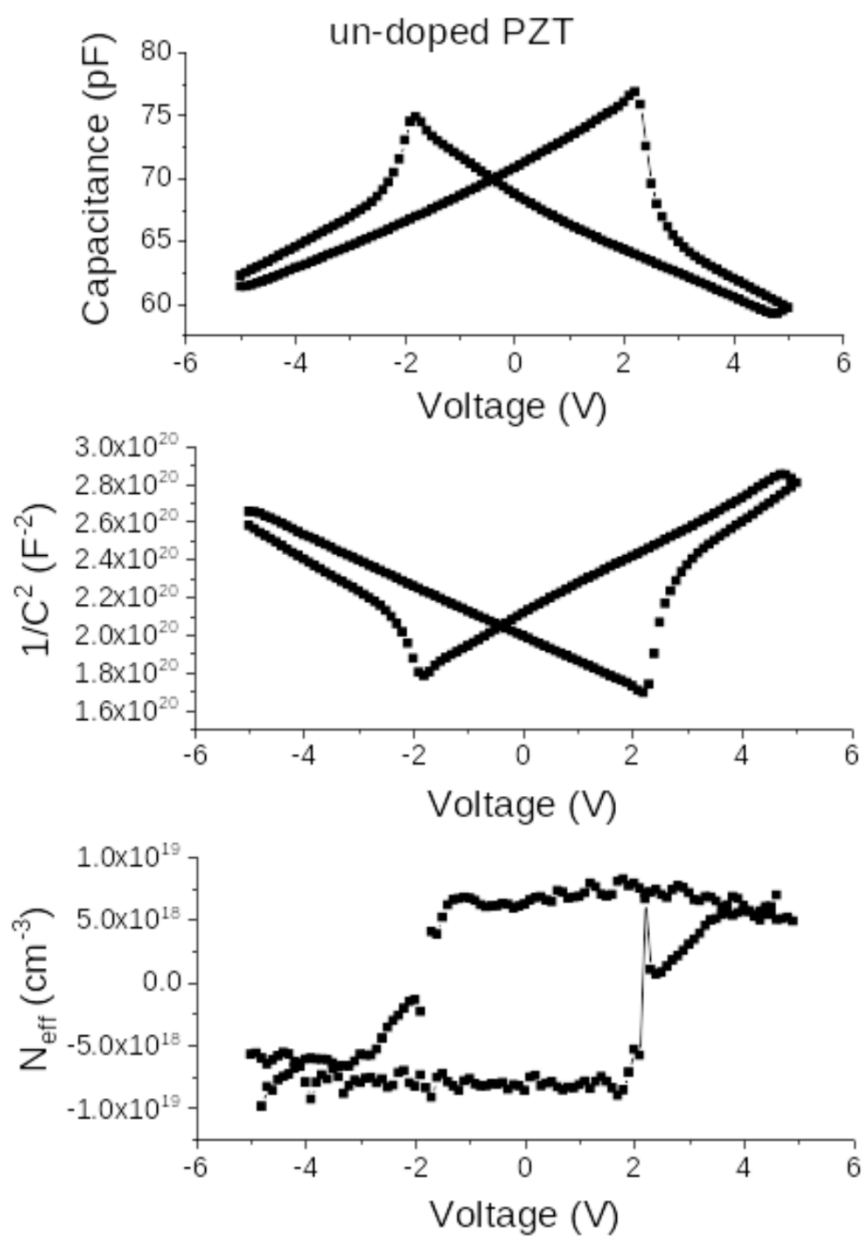


Figure 1 Caracteristica C-V (sus), $1/C^2$ (mijloc) si N_{eff} calculat utilizand ecuatia 1(jos) pentru PZT nedopat.

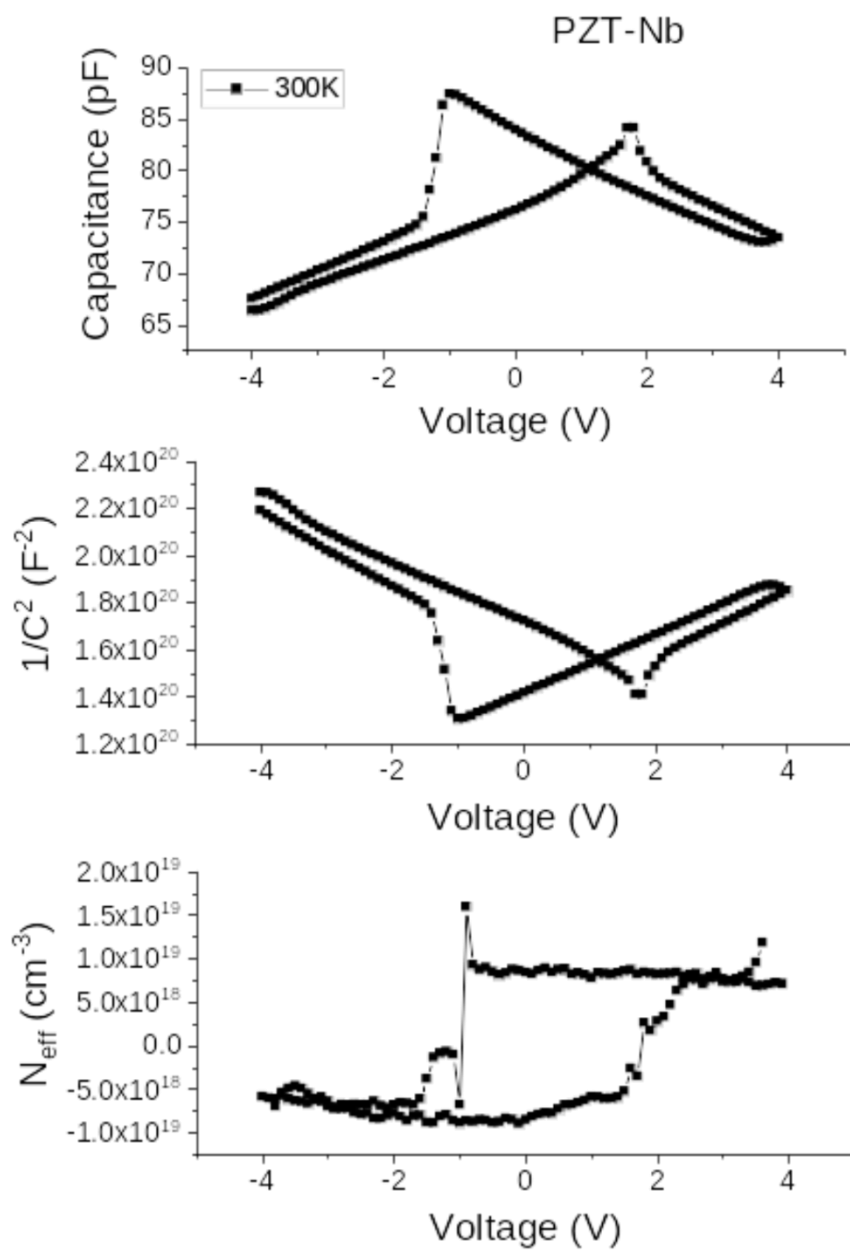


Figure 2 Caracteristica C-V (sus), $1/C^2$ (mijloc) si N_{eff} calculat utilizand ecuatia 1(jos) pentru PZT-Nb.

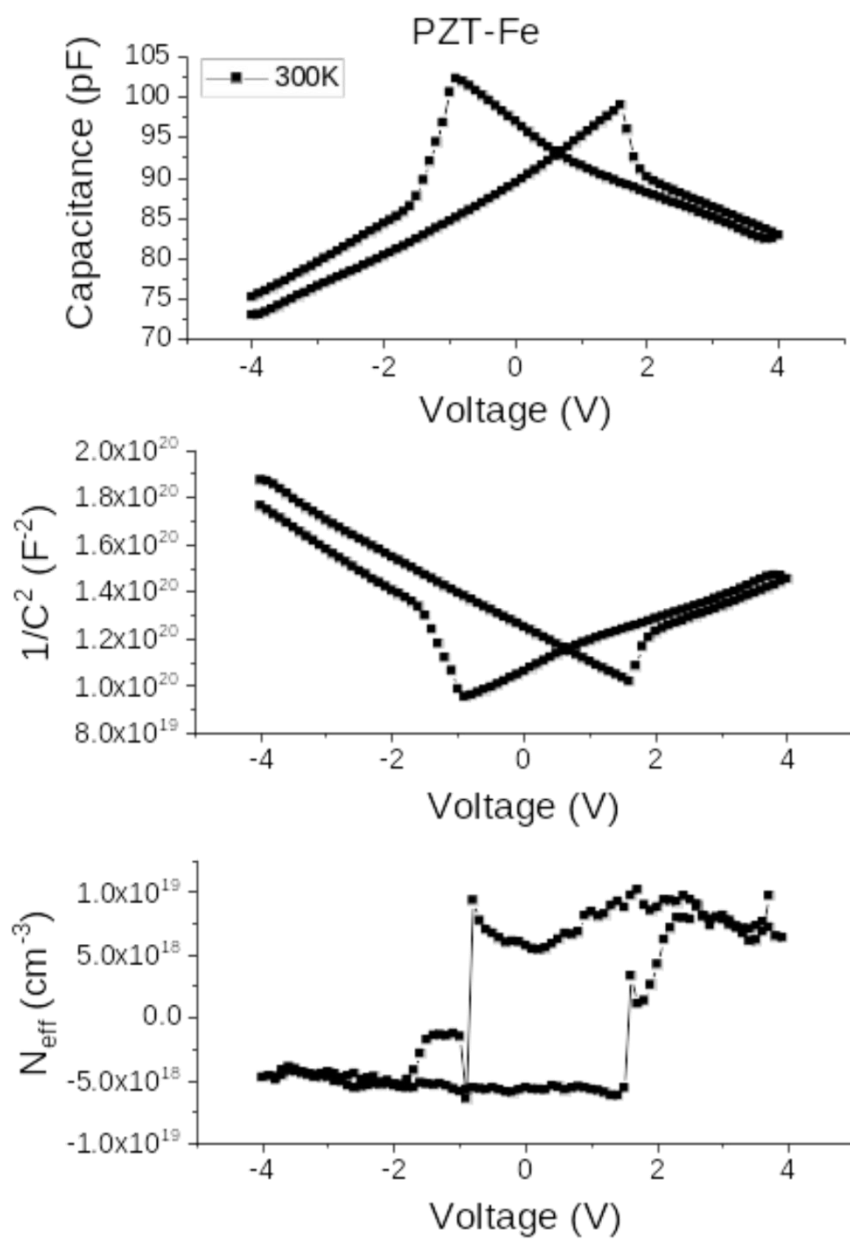


Figure 3 Caracteristica C-V (sus), $1/C^2$ (mijloc) si N_{eff} calculat utilizand ecuatia 1(jos) pentru PZT-Fe.

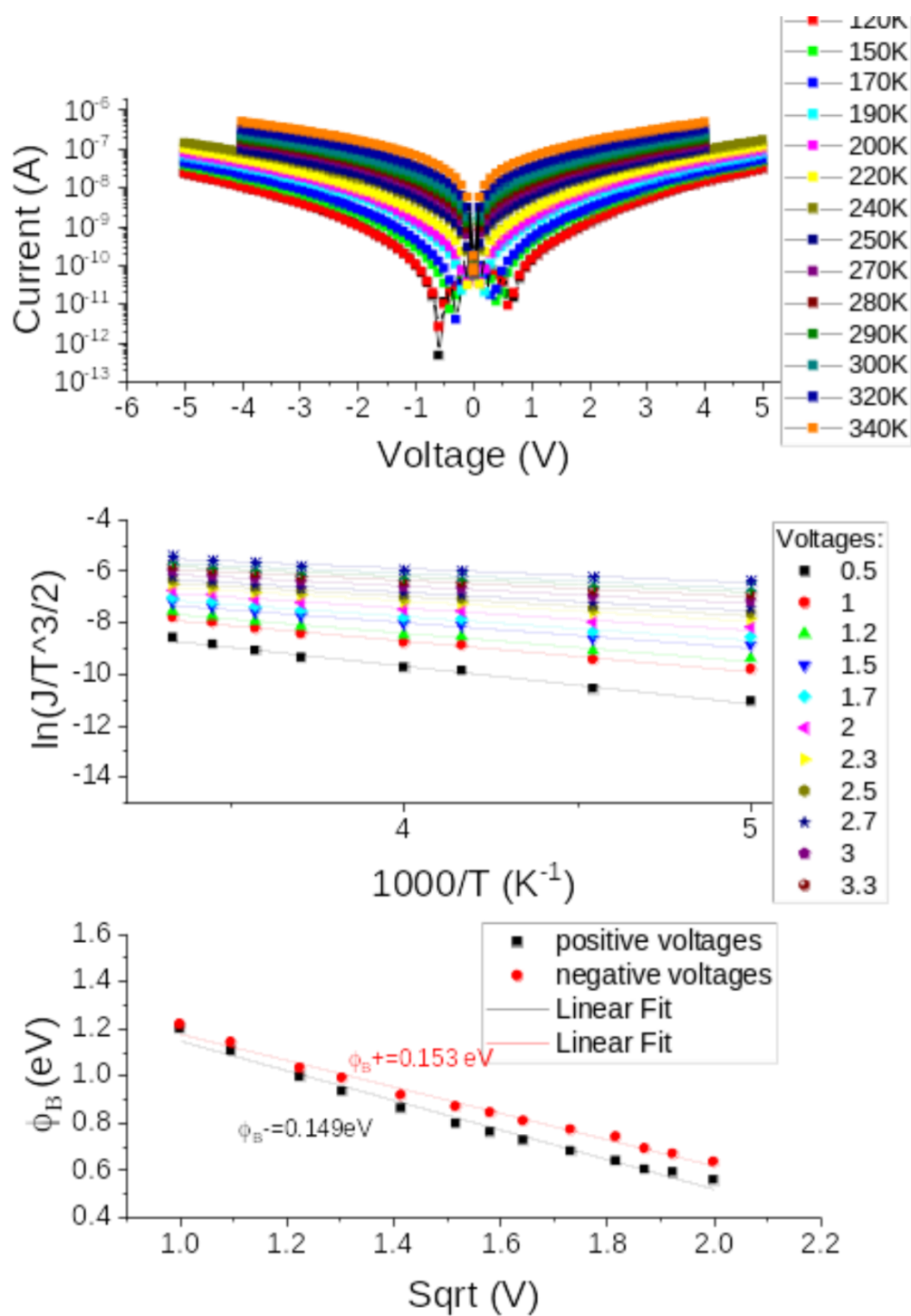


Figure 4 Caracteristica I-V (sus), reprezentarea $\ln(J/T^{3/2}) \sim 1000/T$ (mijloc) si bariera de potential aparenta ca functie de $V^{1/2}$ (jos) pentru PZT nedopat.

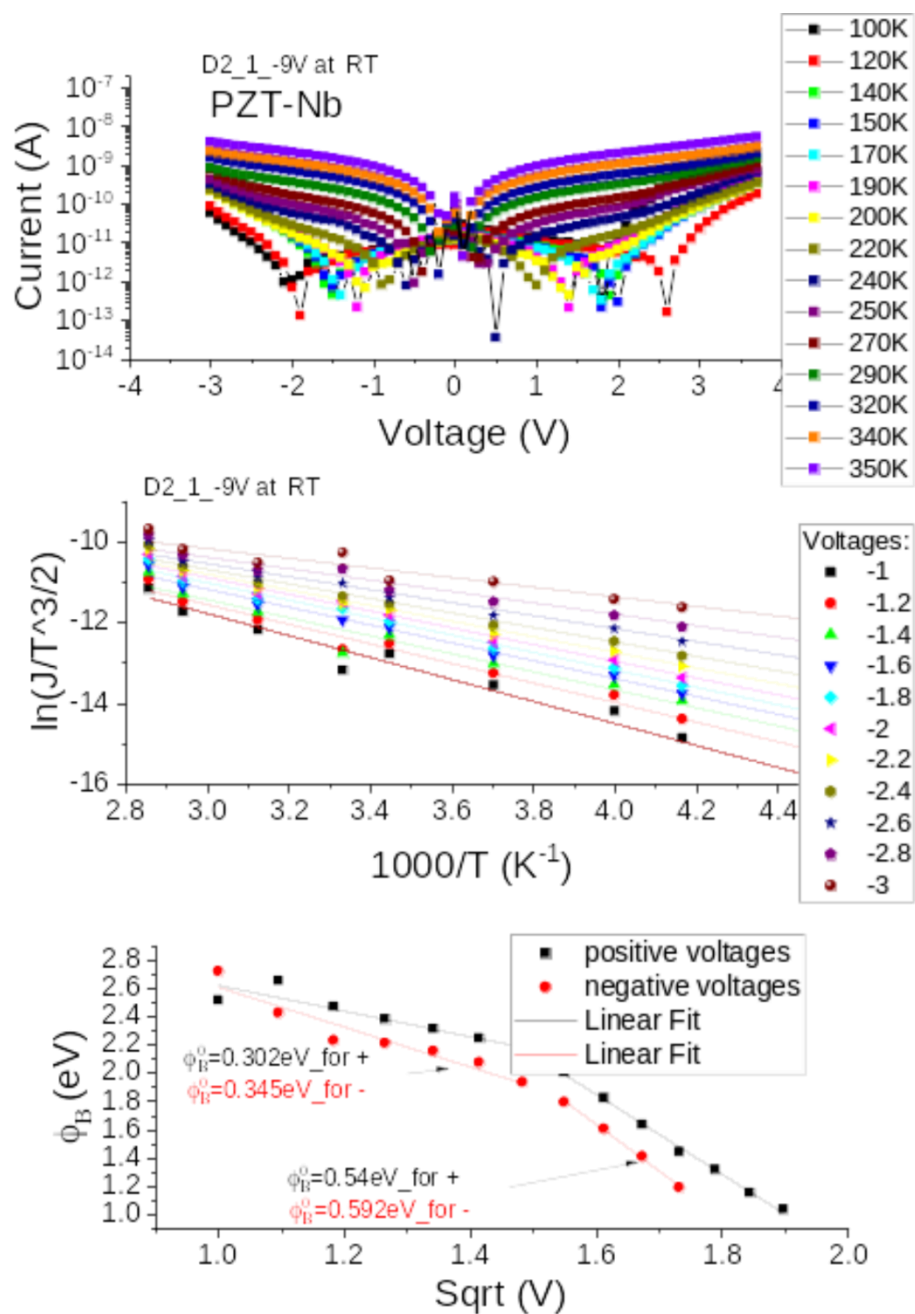


Figure 5 Caracteristica I-V (sus), reprezentarea $\ln(J/T^{3/2}) \sim 1000/T$ (mijloc) si bariera de potential aparenta ca functie de $V^{1/2}$ (jos) pentru PZT-Nb.

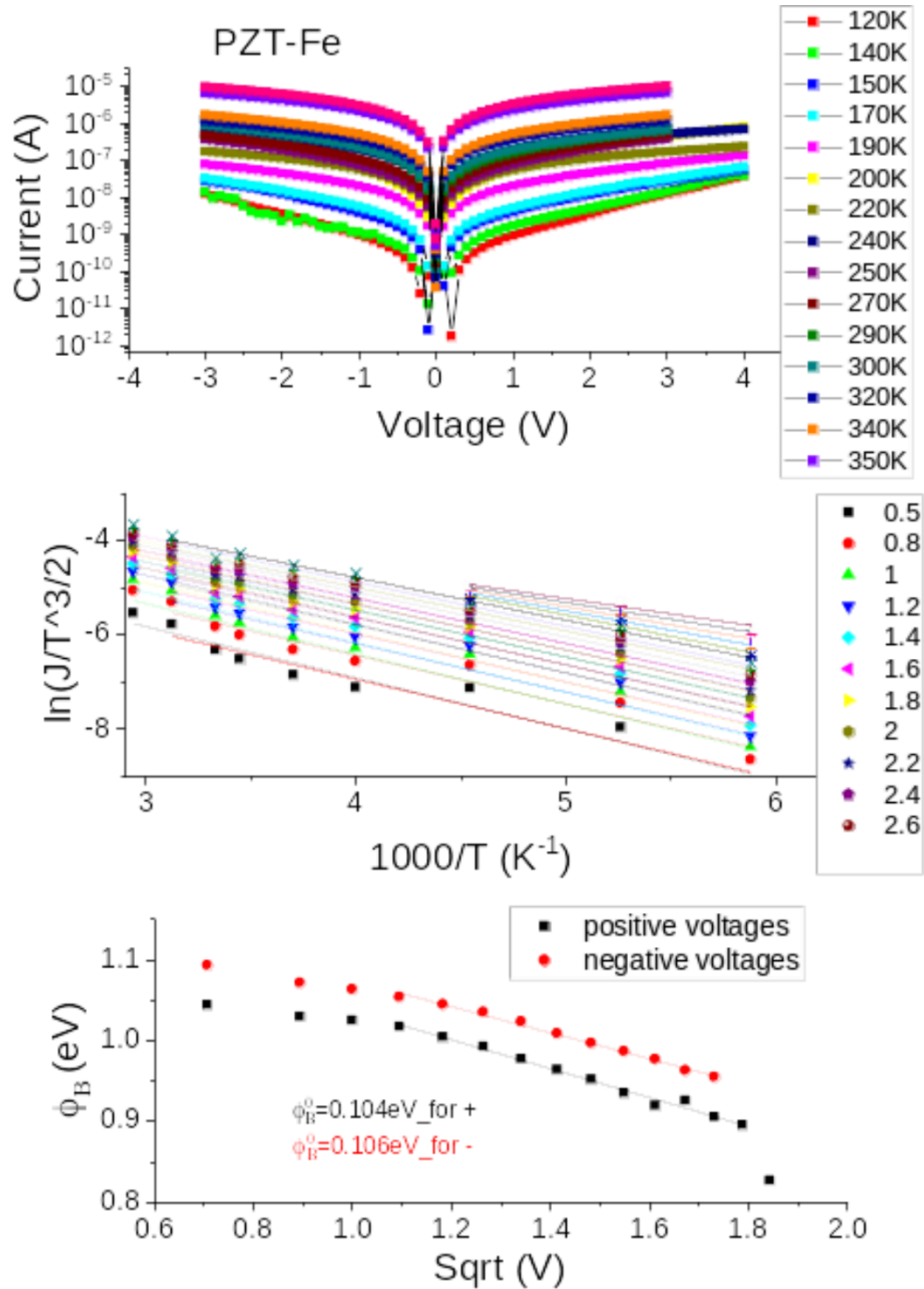


Figure 6 Caracteristica I-V (sus), reprezentarea $\ln(J/T^{3/2}) \sim 1000/T$ (mijloc) si bariera de potential aparenta ca functie de $V^{1/2}$ (jos) pentru PZT-Fe.

Un rezultat deosebit consta in faptul ca directia polarizarii se schimba in functie de tipul de dopaj, n (dopaj cu Nb) sau p (dopaj cu Fe). Astfel, analizand imaginile PFM in faza se constata ca probele as-grown PZT-Nb au polarizarea orientate in sus, catre suprafata de crestere, in timp ce probele as-grown PZT-Fe au polarizarea orientate in jos, catre electrodul de SRO pe care este crescut stratul de PZT-Fe. Acest lucru a reiesit analizand rezultatele polarilor patrat-in-patrat pe cele doua probe, dupa cum se poate observa in figura 7. Aceeasi procedura a fost aplicata si pentru PZT nedopat, rezultand o orientare is sus a polarizaii dupa crestere.

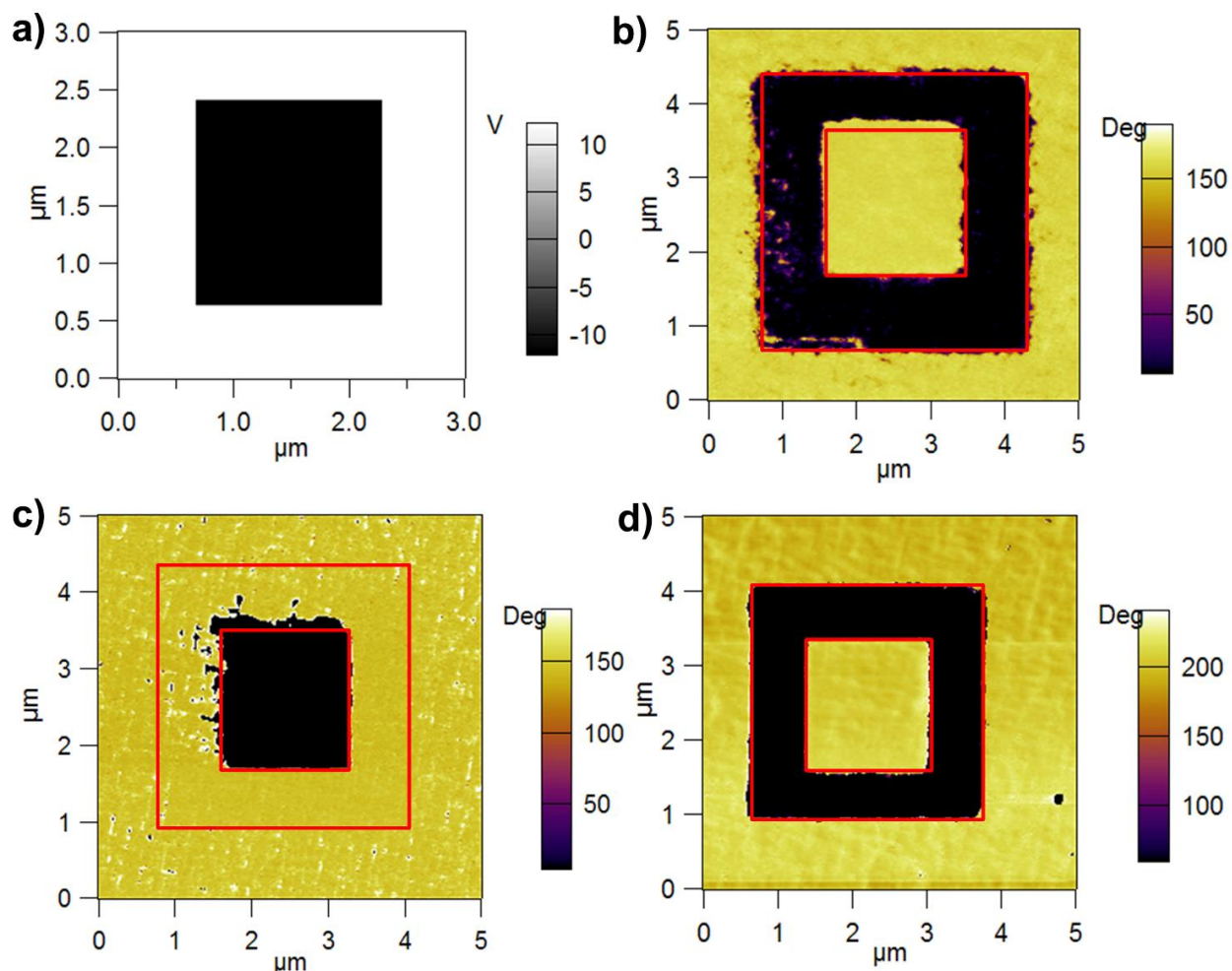


Fig. 7 Harta PFM (a) si imagini PFM-faza pentru probele PZT-Nb (b), PZT-Fe (c) si PZT nedopat (d).

In Tabelul urimator sunt sintetizate rezultatele masuratorilor electrice.

Table 1: Valorile polarizarii remanente (P_r), campului coercitiv (E_C), campului intern (E_{int}), constantei dielectrice statice (ϵ_s), barierei de potential (Φ_0), si densitatii effective de purtatori. (N_{eff}) pentru PZT nedopat, PZT-Fe si PZT-Nb.

Sample	$P_r(\mu C/cm^2)$	$E_C(kV/cm)$	$E_{int}(kV/cm)$	ϵ_s	$\Phi_0 (eV)$	$N_{eff} (10^{18} cm^{-3})$
PZT	67	247	11.8	175	0.15 ± 0.0025	(5-7)
PZT-Fe	51	130	23.5	225	0.11 ± 0.009	(6-8)
PZT-Nb	76	338	26.5	207	0.32 ± 0.02	(3-5)

A inceput si caracterizarea electrica a bi-straturilor. Un rezultat interesant il reprezinta faptul ca forma caracteristicilor I-V seaman cu cele ale unui resistor, dupa cum se poate observa din Fig. 8.

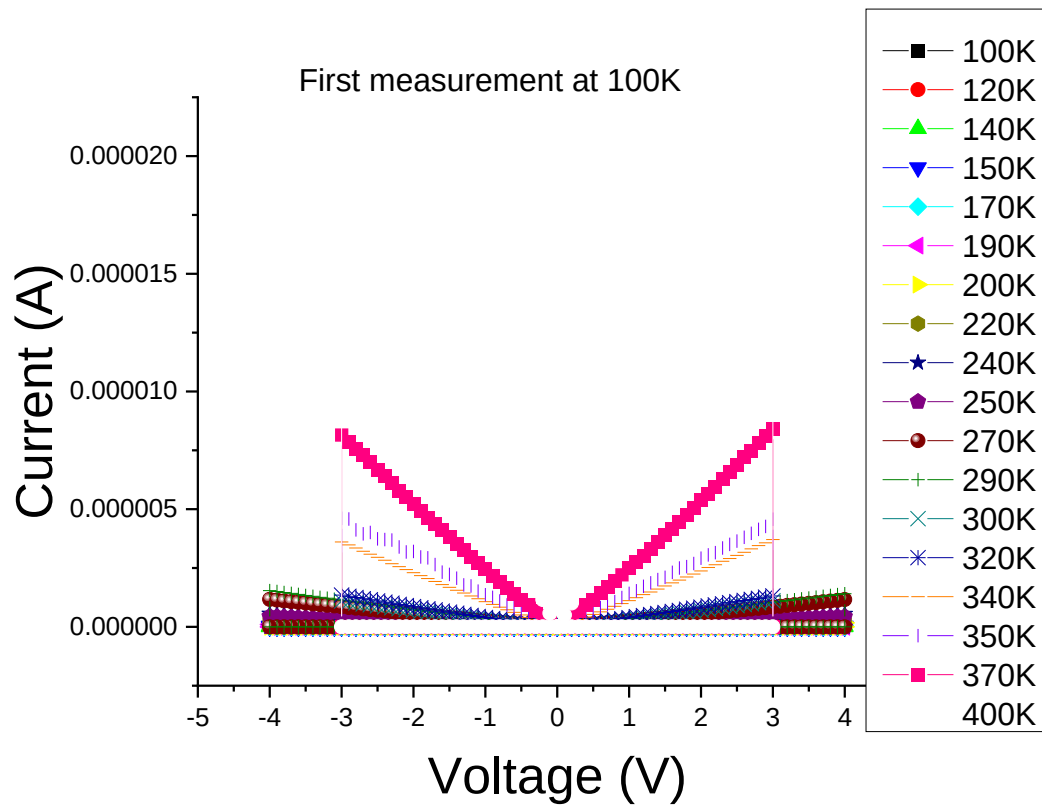


Fig. 8 Caracteristici I-V la diferite temperature pentru un bistrat PZT-Nb/PZT-Fe.

Cu toate acestea, bistraturile prezinta curbe clare de histerezis, dupa cum se observa in Fig. 9.

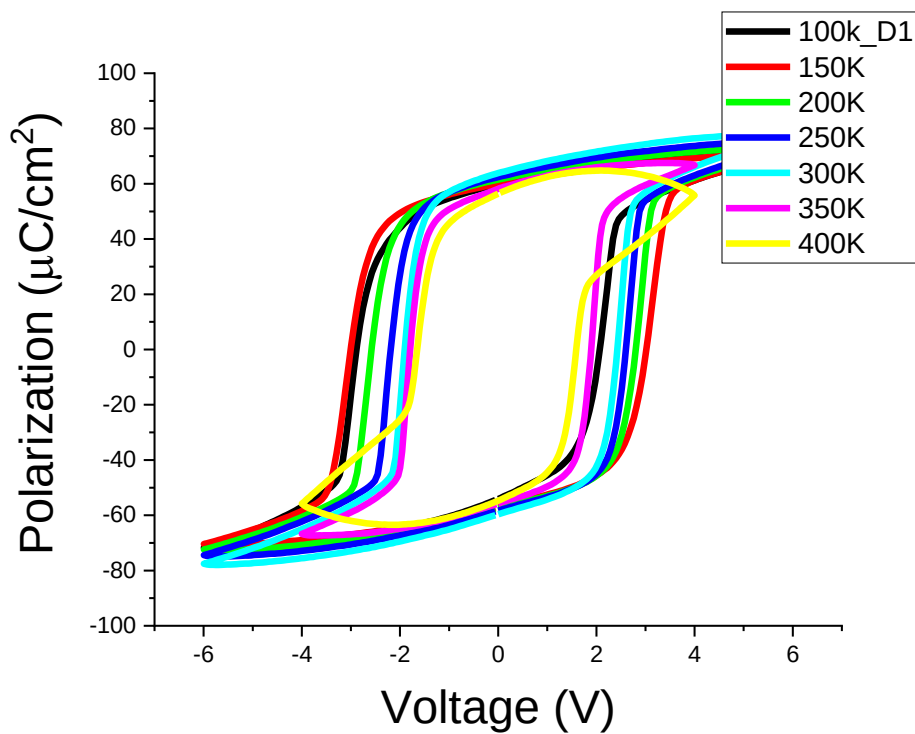


Fig. 9 Curbe de histerezis la diferite temperature pentru un bistrat PZT-Nb/PZT-Fe.

Rezultatele vor fi analizate in continuare pentru a intelege proprietatile deosebite ale bistraturilor comparative cu proprietatile straturilor monofazice.

Act. 4.6

Denumire Activitate:

Raportare, publicare, prezentari conferinte.

Activitate derulata de CO, P1, P2 si P3.

Mai jos este lista cumulate de lucrari publicate sau submise in vederea publicarii.

Lista lucrari

Nr.	Titlu, jurnal, etc.	Autori	IF	AIS
1	Memcomputing and Nondestructive Reading in Functional Ferroelectric Heterostructures PHYSICAL REVIEW APPLIED 12, 024053 (2019)	Georgia A. Boni, Lucian D. Filip ,* Cristina Chirila, Alin Iuga, Iuliana Pasuk, Luminita Hrib, Lucian Trupina, Ioana Pintilie, and Lucian Pintilie	4.532	1.832
2	Polarization branches and optimization calculation strategy applied to ABO(3) ferroelectrics MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING Volume: 27 Issue: 4 Article Number: 045008 Published: JUN 2019	Filip, Lucian D.; Plugaru, Neculai; Pintilie, Lucian	1.826	0.672
3	Low value for the static background dielectric constant in epitaxial PZT thin films SCIENTIFIC REPORTS (2019) 9:14698 https://doi.org/10.1038/s41598-019-51312-8	Georgia Andra Boni, Cristina Florentina Chirila, Luminita Hrib, Raluca Negrea, Lucian Dragos Filip, Ioana Pintilie & Lucian Pintilie	4.011	1.286
4	Designing functional ferroelectric interfaces from first-principles: Dipoles and band bending at oxide heterojunctions 2019 New J. Phys. 21 113005 https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab4d8b	Rusu, Dorin; Filip, Lucian; Pintilie, L; Butler, Keith; Plugaru, Neculai	3.783	1.489
5	Impact on Ferroelectricity and Band Alignment of Gradually Grown Au on BaTiO3 PHYSICA STATUS SOLIDI-RAPID RESEARCH LETTERS Volume: 13 Issue: 7 Article Number: 1900077 Published: JUL 2019	Popescu, Dana Georgeta; Husanu, Marius Adrian; Chirila, Cristina; Pintilie, Lucian; Teodorescu, Cristian Mihail	3.729	0.790
6	The interplay of work function and polarization state at the Schottky barriers height for Cu/BaTiO3 interface Applied Surface Science	D.G. Popescu ^{1,*} , M.A. Husanu ¹ , C. Chirila ¹ , L. Pintilie ¹ and C.M. Teodorescu ¹	5.155	0.671

	502,144101 (2020)			
7	(Ba,Sr)TiO₃ solid solutions sintered from sol-gel derived powders: An insight into the composition and temperature dependent dielectric behavior Ceramics International 46(4), pp. 4180-4190 (2020)	Roxana Elena Patru¹, Constantin Paul Ganea¹, Catalina-Andreea Stanciu², Vasile-Adrian Surdu², Roxana Trusca², Adelina-Carmen Ianculescu^{2*}, Ioana Pintilie^{1*}, Lucian Pintilie¹	3.450	0.454
8	Polarization Switching and Negative Capacitance in Epitaxial PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ Thin Films PHYSICAL REVIEW APPLIED 14 , 014080 (2020)	Lucian Pintilie, Georgia Andra Boni, Cristina Chirila, Luminita Hrib, Lucian Trupina, Lucian Dragos Filip, and Ioana Pintilie	4.194	1.649
9	Resistance hysteresis correlated with synchrotron radiation surface studies in atomic sp² layers of carbon synthesized on ferroelectric (001) lead zirconate titanate in an ultrahigh vacuum RSC Adv., 2020, 10, 1522	Nicoleta Georgiana Apostol, Daniel Lizzit, George Adrian Lungu, Paolo Lacovig, Cristina Florentina Chirilă, Lucian Pintilie, Silvano Lizzit and Cristian Mihai Teodorescu	3.119	0.516
10	Energy storage performance of ferroelectric ZrO₂ film capacitors: effect of HfO₂:Al₂O₃ dielectric insert layer, Journal of Materials Chemistry A 8 , 14171–14177 (2020). DOI: 10.1039/d0ta04984k WOS:000551538000029	J. P. B. Silva*, J. M. B. Silva, K. C. Sekhar*, H. Palneedi*, M. C. Istrate, R. F. Negrea, C. Ghica, A. Chahboun, M. Pereira and M. J. M. Gomes,	11.301	1.999
11	Polarization-dependent magnetism of the Ni/BaTiO₃ interface, Physical Review Materials 4 , 034402 (11 pp.) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.034402 WOS:000517972500002	A. E. Bocirnea, D. G. Popescu*, C. Chirila, R. M. Costescu, V. Kuncser, V. Stancu, L. Trupina, I. Pasuk, A. M. Vlaicu, M. A. Husanu and C. M. Teodorescu	3.337	1.154
12	Effect of strain and stoichiometry on the ferroelectric and pyroelectric properties of the epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ films deposited on Si wafers	C. Chirila, G. A. Boni, L. D. Filip, M. A. Husanu, S. Neatu, C. Istrate, L. G. Le Rhun, B. Vilquin, L. Trupina,	4.706	0.605

	Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials 266, 115042 (2021) https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115042	I. Pasuk, M. Botea, I. Pintilie, L. Pintilie		
13	Negative capacitance in epitaxial ferroelectric capacitors evidenced by dynamic dielectric characterization Materials Today Communications 26, 102076 (2021) https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102076	G. A. Boni, C. F. Chirila, L. D. Filip, I. Pintilie, L. Pintilie	2.678	0
14	The role of interface defect states in n and p-type Ge Metal-Ferroelectric-Semiconductor structures with $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ferroelectric Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science 218, 2000500 (2021) https://doi.org/10.1002/pssa.202000500	Georgia A. Boni, Cosmin M. Istrate, Christina Zacharaki, Polychronis Tsipas, Stefanos Chaitoglou, Evangelos K. Evangelou, Athanasios Dimoulas, Ioana Pintilie, Lucian Pintilie	1.759	0.471
15	Ferroelectricity in thin films driven by charges accumulated at interfaces Physical Chemistry Chemical Physic 23, 4085-4093 (2021) https://doi.org/10.1039/D0CP05617K	C. M. Teodorescu	3.430	0.854
16	Accidental Impurities in Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition and Their Impact on the Macroscopic Electric Properties NANOMATERIALS 11, 1177 (2021)	Georgia Andra Boni, Cristina Florentina Chirila, Viorica Stancu, Luminita Amarande, Iuliana Pasuk, Lucian Trupina, Cosmin Marian Istrate, Cristian Radu, Andrei Tomulescu, Stefan Neatu, Ioana Pintilie, Lucian Pintilie	4.324	0.671
17	Electro-active properties of nanostructured films of cytosine and guanine nucleobases Nanotechnology 32 (2021) 415702 (9pp) https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac10e4	Marcela Socol, Lucian Trupina, Aurelian-Catalin Galca, Cristina Chirila, George E. Stan, Aurel-Mihai Vlaicu, Anda Elena Stanciu, Andra Georgia Boni, Mihaela Botea, Anca Stanculescu, Lucian Pintilie, Bogdana Borca	3.551	0.706
18	Nd-doped ZnO films grown on c-cut sapphire by pulsed-electron beam deposition under oblique incidence	M. Nistor, E. Millon, C. Cachoncinlle, C. Ghica, C. Hebert, and J. Perriere	6.707	0.873

	Applied Surface Science 563 , 150287 (8 pp.) (2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150287 WOS: 000691459900003			
19	Band-order anomaly at the gamma-Al₂O₃/SrTiO₃ interface drives the electron-mobility boost ACS Nano 15 , 4347–4356 (2021). DOI10.1021/acsnano.0c07609 WOS: 000634569100054	A. Chikina, D. V. Christensen, V. Borisov, M. A. Husanu , Y. Z. Chen, X. Q. Wang, T. Schmitt, M. Radovic, N. Nagaosa, A. S. Mishchenko, R. Valenti, N. Pryds, and V. N. Strocov	15.881	3.681
20	Homogeneous versus Inhomogeneous Polarization Switching in PZT Thin Films: Impact of the Structural Quality and Correlation to the Negative Capacitance Effect <i>Nanomaterials</i> 2021 , <i>11</i> , 2124. https://doi.org/10.3390/nano11082124	Lucian Pintilie, Georgia Andra Boni, Cristina Florentina Chirila, Viorica Stancu, Lucian Trupina, Cosmin Marian Istrate, Cristian Radu and Ioana Pintilie	5.076	0.756
21	Controlling polarization direction in epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ films through Nb (n-type) and Fe (p-type) doping Scientific Reports, prima revizie	Cristina Florentina Chirila, Viorica Stancu, Georgia Andra Boni, Iuliana Pasuk, Lucian Trupina, Lucian Dragos Filip, Cristian Radu, Ioana Pintilie, and Lucian Pintilie	4.380	1.285
22	Nanoscope correlations from curve fitting of photoelectron spectromicroscopy data cubes of lead zirconate titanate films Ultramicroscopy, submitted (2021).	L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, A. Barinov, C. F. Chirilă, C. M. Teodorescu	2.689	0.923
23	Self-consistently derived sample permittivity in stabilization of ferroelectricity due to charge accumulated at interfaces Physical Chemistry Chemical Physics, submitted (2021).	C. M. Teodorescu	3.676	0.823
			107.294	24.16

In ceea ce privește participarea la conferințe, aceasta a fost puternic limitată de pandemia COVID-19.

Conferințe și seminarii invitate în 2021:

1. C. M. Teodorescu, *Surface charge accumulation at ferroelectric thin films and its consequences on long-range ordering and surface chemistry*, invited talk at Sabanci University, April 21, 2021.

2. C. M. Teodorescu, *Charge accumulation, conduction band filling and ferroicity*, International Workshop of Materials Physics, 6th Edition, Măgurele, September 14–16, 2021 (oral presentation).

3. M. A. Husanu, D. G. Popescu, C. I. Bucur, C. Chirila, L. D. Filip, L. Pintilie, L. L. Lev, T. Schmitt, C. M. Teodorescu, V. N. Strocov, *Ferroelectricity and rhombohedral distortion in the electronic band structure of strained PbZrTiO₃*, International Workshop of Materials Physics, 6th Edition, Măgurele, September 14–16, 2021 (oral presentation).

4. C. M. Teodorescu, *Interplay between surface charge accumulation, conduction band filling and ferroic ordering*, 13th International Conference on Physics of Physics of Advanced Materials (ICPAM–13), Sant Feliu de Guixols, September 24–30 (plenary lecture).

5. C. M. Teodorescu, *Photoelectron spectroscopy: relevant information which can be extracted*, 4th Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS–4), Sant Feliu de Guixols, September 24–30 (plenary lecture).

6. L. E. Abramiuc, L. C. Tanase, N. G. Apostol, M. A. Husanu, C. M. Teodorescu, *Investigation by electron spectromicroscopy of the interplay between surface chemistry and polarization landscape of ferroelectric surfaces*, 13th International Conference on Physics of Physics of Advanced Materials (ICPAM–13), Sant Feliu de Guixols, September 24–30 (oral presentation).

Ar mai fi de mentionat ca directorul de proiect este editor invitat la numare speciale ale jurnalelor Nanomaterials si Electronic Materials (MDPI). A devenit si membru al colectivului editorial pentru jurnalul Electronic Materials (MDPI).

O activitate suplimentara a directorului de proiect si echipelor din INCDFM a constat in organizarea celei de a 6-a editii a International Workshop of Materials Physics (IWMP). Mai jos este prezentat anuntul IWMP, cu tematica dedicate feroelectricilor, si programul evenimentului.

First Announcement



6th edition of the INTERNATIONAL WORKSHOP OF MATERIALS PHYSICS

14-16 of September 2021

The National Institute of Materials Physics (NIMP) announces the organization of the 6th edition of the International Workshop of Materials Physics (IWMP). The topic for 2021 edition is dedicated to ferroelectric and multiferroic materials, with special emphasis on thin films, multilayers, super-lattices and nano-objects. Aspects related to modeling, fabrication, characterization and potential applications will be presented and discussed.

Similar to the first five editions, the 6th edition of IWMP is organized on invitation only. The aim is to attract well known researchers in the field, the final purpose being to establish new collaborations concretized in common publications, projects and exchange of personnel.

Young researchers willing to present their latest results on topics related to the main topic of the workshop are invited to submit a 2 page abstract (A4, Times New Roman 11, single spacing, 2 cm margins, including figures and references) to the organizers (pintilie@infim.ro). The best abstracts will be selected for oral presentations during the workshop.

The workshop will take place at NIMP premises located in Magurele, Romania.

Workshop Program

14 of September

9:00 – 9:10 Opening

9:10-9:50: Liliana Mitoseriu: **Scale-dependent properties in BaTiO₃ ceramics with structural instability**

9:50-10:30: Antonio Casares ([on-line](#)): **Multi-Modal-Correlative Microscopy** (sponsor presentation, Zeiss)

10:30-11:10: Maryline Guilloux-Viry ([on-line](#)): **Niobates Ferroelectric Thin Films: i/ Growth and Characterization of Perovskite and TTB Phases in the K-Na-Nb-O System; ii/ Potential of Application in High Frequency Miniature Tunable Devices**

11:10 – 11:30 coffee break

11:30-12:10: Michael Springborg: **Shapes (of) Matter**

12:10-12:50: Ibrahim Burc Misirlioglu ([on-line](#)): **Interface limited stability of ferroelectricity in thin film heterostructures: Electrostatic interactions, elasticity effects and phase coexistence**

12:50-13:30: Jorge Iniguez: **Optimizing steady-state negative capacitance**

13:30 – 14:30 lunch

14:30-15:10: Josep Fontcuberta: **Electron transport and plasmonic response of metallic oxides**

15:10-15:50: Valerie Demange: **Oxide nanosheets as seed layers for epitaxial growth of complex oxides**

15:50-16:30: Brian Rodriguez: **AFM tip-induced strain effects in BiFeO₃ films: from structural phase changes to polarization switching and nanofabrication**

16:30 – 16:45 coffee break

16:45-17:25: Marty Gregg ([on-line](#)): **Conducting Ferroelectric Domain Walls: Fundamentals of Transport and Device Opportunities**

17:25-18:05: Alexei Gruverman ([on-line](#)): **Unconventional Dynamics of Domain Walls in Uniaxial Ferroelectric Lead Germanate**

19:15 dinner

15 of September

9:00-9:40: Marin Alexe: **Incommensurate spin crystal phases in ferromagnetic and ferroelectrics**

9:40-10:20: Brahim Dkhil: **Playing with domains in ferroelectric polymers and hidden states in relaxors for neuromorphic computing**

10:20-11:00: Gustau Catalán: **Switching dynamics and “giant” electrocooling effect of antiferroelectric PbZrO₃.**

11:00 – 11:20 coffee break

11:20-12:00: Vincent Garcia: **Controlling antiferromagnetic textures in BiFeO₃ multiferroic thin films**

12:00-12:40: Nathalie Jedrecy ([on-line](#)): **Electro- and magneto- resistance in perovskite-based multiferroic junctions**

12:40-13:20: Pavlo Zubko ([on-line](#)): **Domains and lattice curvature in ferroelectric superlattices and supercrystals**

13:20 – 14:30 lunch

14:30-15:10 Torsten Granzow: **Anomalous photovoltaic effect in low-leakage solution-deposited BiFeO₃ films: Influence of doping and substrate stress**

15:10-15:50: Igor Stolichnov: **Switching in HfO₂-based ferroelectrics: an insight from nanoscopic analysis**

15:50-16:30: Marie-Helen Chambrier: **Ferroelectric state in a α -Ln₂WO₆ polymorphes stabilized in thin film**

16:30 – 16:45 coffee break

16:45-17:25: Gregory S. Rohrer ([on-line](#)): **High Throughput Studies of Metal Oxide Water Splitting Catalysts for the Development of Structure-Property Relations**

17:25- 18:05: Eric L. Altman ([on-line](#)): **Coupling Elastic, Electrostatic and Magnetic Responses in Transition Metal Silicate Monolayers**

19:15 dinner

16 of September

9:00-9:40: Nick Barrett: **Interface chemistry, oxygen vacancies, charge injection and polarization stability in ferroelectric hafnia-based films for non-volatile memories**

9:40-10:20: Uwe Schroeder: **Stabilization of the Ferroelectric Phase in Doped Hafnium Oxide Films: Influence of Dopants and Oxygen Vacancies**

10:20-11:00: Athanasios Dimoulas ([on-line](#)): **Scaling of HZO ferroelectric in Ge MFS for low power FTJ**

11:00 – 11:20 coffee break

11:20-12:00: Bertrand Vilquin: **Nanostructuration effect on the wake-up effect of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ capacitor**

12:00-12:20: Cristian Mihail Teodorescu: **Charge accumulation, conduction band filling and ferroicity**

12:20-12:40: Georgia Boni: **Dynamic dielectric characterization of ferroelectric capacitors-Evidencing negative capacitance**

12:40-13:00: Leontin Padurariu: **Dynamic Finite Element Method for describing complex dielectric properties in ferroelectric-based composites**

13:00-13:20: Marius Husanu: **Ferroelectricity and rhombohedral distortion in the electronic band structure of strained PbZrTiO_3**

13:20 – 14:30 lunch



Seeing beyond

Workshopul a fost un eveniment hybrid, cu prezentari on-line dar si la locatia din Magurele a INCDFM. Mai jos sunt cateva imagini de la eveniment.



