

Contractor:

Cod fiscal : (anexa la procesul verbal de avizare interna nr.....)

**De acord,
DIRECTOR GENERAL**

**Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM**

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr. : PN16-480101

Proiectul : Fenomene si procese fizico-chimice in sisteme nanometrice complexe, suprafete si interfete

Faza nr. 5 : Cartografierea la scala nanometrica a distorsiunilor structurale remanente in heterostructuri epitaxiale. Corelatii cu proprietatile electrice si magnetice ale heterostructurilor.

Termen : 12.08.2016

1. Obiectivul fazei : determinarea distorsiunilor remanente in reseaua cristalina straturilor subtiri feroice si explorarea corelatiilor cu proprietatilor electrice si magnetice ale acestora.
2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei : Punerea in evidenta a relaxarii retelei cristaline in vecinatatea interfetelor si a defectelor structurale in filme subtiri epitaxiale utilizand tehnici avansate de procesare digitala cantitativa a imaginilor de microscopie electronica de inalta rezolutie.

3. Rezumatul fazei :

Introducere

Materialele oxidice cu proprietati feroice (e.g. PZT, BCZT, LSMO) sunt exemple tipice de materiale ale caror proprietati macroscopice sunt direct influentate de structura cristalina a acestora si de posibilele distorsiuni microstructurale care pot aparea la scala nanometrica sub actiunea unor constrangeri mecanice. Un exemplu la indemana pentru ilustrarea legaturii dintre structura atomica si proprietatile fizice macroscopice il reprezinta materialele cu proprietati feroelectrice (e.g. $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ sau PZT). PZT este un material ceramic cu structura de perovskit care in conditii de temperatura sub o valoare de prag T_c , sufera o tranzitie de faza structurala din faza cubica de temperatura inalta, intr-o faza tetragonala sau romboedrica (in functie de compozitia Zr/Ti). La nivel macroscopic, aceasta tranzitie de faza se manifesta prin trecerea din faza paraelectrică asociată structurii cubice în faza feroelectrică dată de structura necentrosimetrică tetragonală (sau romboedrică, în funcție de x) în care cationul tetravaent de Ti^{4+} sau Zr^{4+} este deplasat din centrul geometric al celei cristaline de-a lungul axei $[001]$ ducând la apariția unui moment electric dipolar \vec{P} orientat paralel cu axa tetragonală c (figura 1).

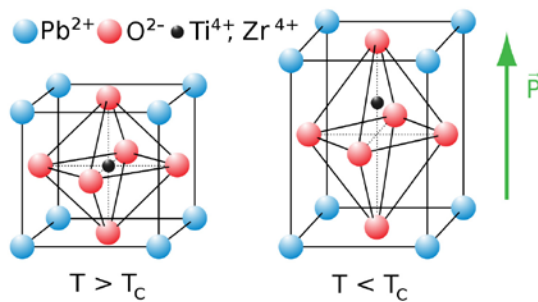


Figura 1. Reprezentarea grafica a celei cristaline cubice a PZT în faza cubica de temperatura înalta ($T > T_c$) și în faza tetragonală (dispunere necentrosimetrică a atomilor) la o temperatura sub valoarea temperaturii Curie ($T < T_c$).

În cazul materialelor feromagnetice relația dintre distorsiunile structurale și proprietățile magnetice este dată de fenomenul de magnetostricțiune (modificarea formei sau dimensiunilor sub acțiunea unui câmp magnetic extern). Fenomenul este o consecință a anizotropiei magnetocristaline și a tendinței de minimizare a energiei libere a sistemului aflat în câmp magnetic prin modificarea peretilor de domenii feromagnetice și distorsionarea structurii cristaline în sensul reducerii unghiului dintre direcția de ușoară magnetizare și direcția câmpului magnetic aplicat. În mod reciproc, aplicarea unei tensiuni mecanice asupra unui material feromagnetic are ca efect modificarea susceptibilității magnetice, fenomen cunoscut sub numele de efect magnetoelastic (sau efect Villari).

Studii recente au arătat o dependență clară a proprietăților fizice macroscopice ale filmelor subțiri multiferoice de grosimea acestora, precum variația polarizării electrice și a câmpului coercitiv cu grosimea straturilor subțiri de PZT (figura 2) [1], diminuarea magnetizării de saturatie (exprimată ca moment magnetic pe unitatea de formulă) odată cu creșterea grosimii filmelor subțiri de LSMO (figura 3), dependența susceptibilității magnetice și a efectului magnetorezistiv de grosimea stratului în cazul LSMO [2], dependența permitivității electrice a straturilor subțiri epitaxiale de BCZT de natura

substratului [3]. In toate aceste exemple este de asteptat ca relatia dintre proprietatile fizice la nivel macroscopic si cele microstructurale sa aiba la baza prezenta distorsiunilor structurale in straturile subtiri in interactie cu substratul, rezultate fie ca urmare a naturii substratului (nepotrivire a parametrului de retea) fie ca efect al grosimii stratului (procese de relaxare).

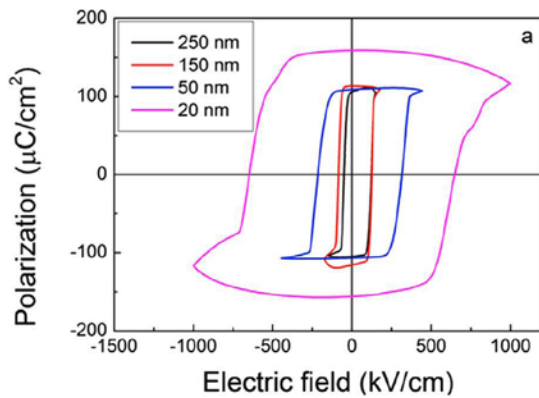


Figura 2. Curbe de polarizare electrica in straturi subtiri epitaxiale de PZT cu grosimi intre 20 si 250 nm [1].

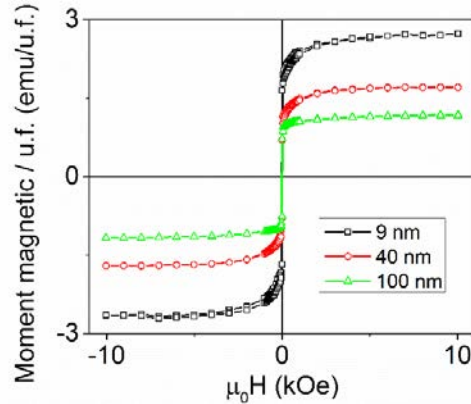


Figura 3. Curbe de magnetizare la temperatura camerei pe probe de filme subtiri de LSMO cu grosimi de 9 nm, 40 nm si 100 nm. Sunt considerate momentele magnetice pe unitatea de formula (u.f.).

Acesta faza de proiect s-a concentrat pe realizarea unui studiu privind evaluarea cantitativa a distorsiunilor structurale remanente in straturi subtiri epitaxiale din materiale cu proprietati multiferoice si cartografiere la scala nanometrica a acestor distorsiuni in incercarea de a stabili o corelatie intre valoarea acestor distorsiuni, grosimea straturilor subtiri depuse precum si comportamentul acestor distorsiuni in structuri complexe, multistrat. In acest sens au fost examinate doua sisteme de straturi subtiri epitaxiale cu grad de complexitate crescator: straturi simple de BCZT (Ba-Ca-Zr-Ti-O) crescute epitaxial pe substrat de SrTiO₃ (STO) si structuri bi-strat de PZT/SRO crescute epitaxial pe STO. Straturile au fost depuse prin tehnica depunerii laser pulsate (PLD) si analizate din punct de vedere morfo-structural prin microscopie electronica de inalta rezolutie prin transmisie (HRTEM) folosind microscopul electronic JEM ARM 200F si procesare cantitativa a imaginilor HRTEM folosind metoda Analizei Fazei Geometrice (GPA) [4]

In figura 4 este prezentata seria de straturi subtiri de BCZT avand compozitia nominala $[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3]_{(1-x)} - [(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3]_x$, cu $x = 0.45$ (sau BCZT 45). Filmele de BCZT depuse prin tehnica PLD au grosimi de 20, 85, 175 respectiv 340 nm. Imaginile de microscopie electronica prin transmisie (TEM) inregistrate la marire mica pe probe preparate in sectiune transversala (figura 4) arata o crestere columnara a filmelor de BCZT, cu o grosime uniforma si rugozitate scazuta. Se observa un contrast de difractie care indica acumularea de tensiuni mecanice in zona interfetei cu substratul, dar si la contactul dintre grauntii cristalini ai filmului de BCZT. Mecanismul de crestere sugerat de contrastul de difractie este unul mixt de tip Strasnki-Krastanov (crestere sub forma de insule combinat cu crestere de tip strat cu strat).

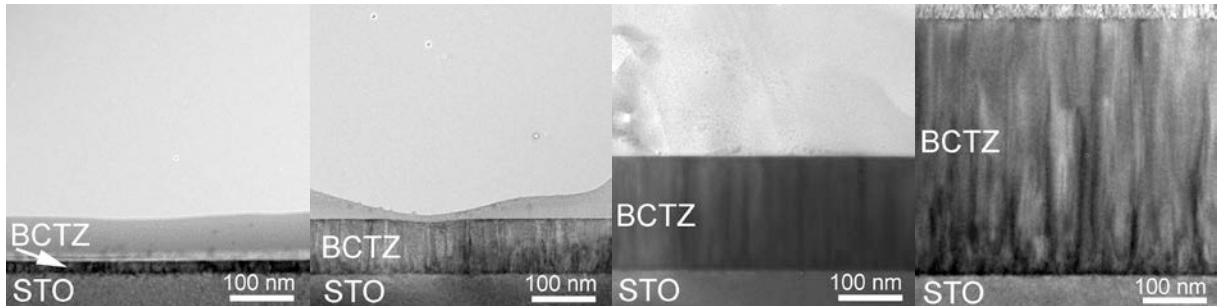


Figura 4. Serie de straturi subtiri de BCTZ cu grosime crescatoare (20 nm, 85 nm, 175 nm, 340 nm) depuse epitaxial pe substrat monocristalin de STO(001).

In diagrama de faza binara $(1 - x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ structura cristalina corespunzatoare compozitiei cu $x=45$ este una tetragonala la temperatura camerei, apartinand grupului spatial $P4mm$, cu o constanta de retea pseudocubica $a_p=0.40176$ nm [3, 5]. Substratul de SrTiO_3 utilizat prezinta o structura cubica cu un parametru de retea $a_{\text{STO}}=0.3905$ nm. Nepotrivirea de retea intre cele doua structuri este de $(a_p - a_{\text{STO}})/a_{\text{STO}}=2.88\%$, ceea ce favorizeaza cresterea epitaxiala a straturilor subtiri de BCZT pe substrat STO(001). Cresterea epitaxiala a filmelor subtiri de BCZT/STO(001) este demonstrata atat prin difractie de electroni pe arie selectata cat si prin imaginile HRTEM la interfata film-substrat (figura 5). Prezenta distorsiunilor microstructurale la nivelul interfetei este evidentiata de variatiile de contrast in imaginea HRTEM.

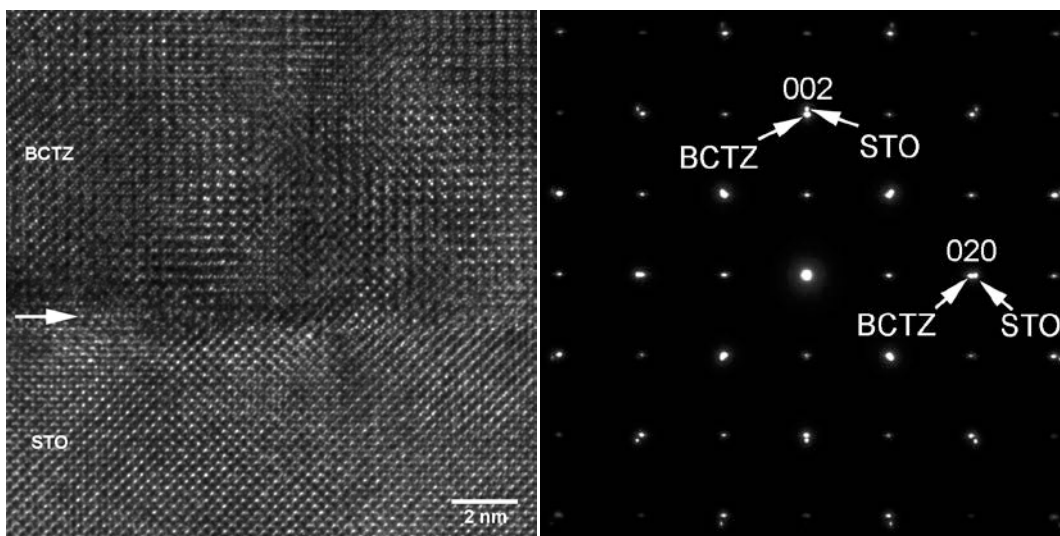


Figura 5. Imagine HRTEM tipica la interfata dintre stratul subtire de BCTZ si substratul de STO care arata cresterea epitaxiala a filmului subtire. Difractograma de electroni pe arie selectata in zona interfetei care confirma cresterea epitaxiala a filmului de BCTZ si ilustreaza prin dublarea spoturilor de difractie diferenta de parametru de retea intre film si substrat.

Analiza cantitativa a distorsiunilor structurale in filmele subtiri de BCZT precum si cartografierea acestora s-a facut aplicand o tehnica avansata de procesare in spatiul Fourier a imaginilor HRTEM obtinute pe filmele subtiri analizate, denumita Analiza de Faza Geometrica. In acest scop au fost achizitionate imagini HRTEM ale filmelor subtiri

de BCZT in vecinatatea interfetei cu cu substratul de STO. Probele au fost orientate de-a lungul directiei cristalografice $[100]_{\text{STO}}$ a substratului de STO care a fost considerat ca si referinta in evaluarea distorsiunilor structurale in filmele subtiri de BCZT.

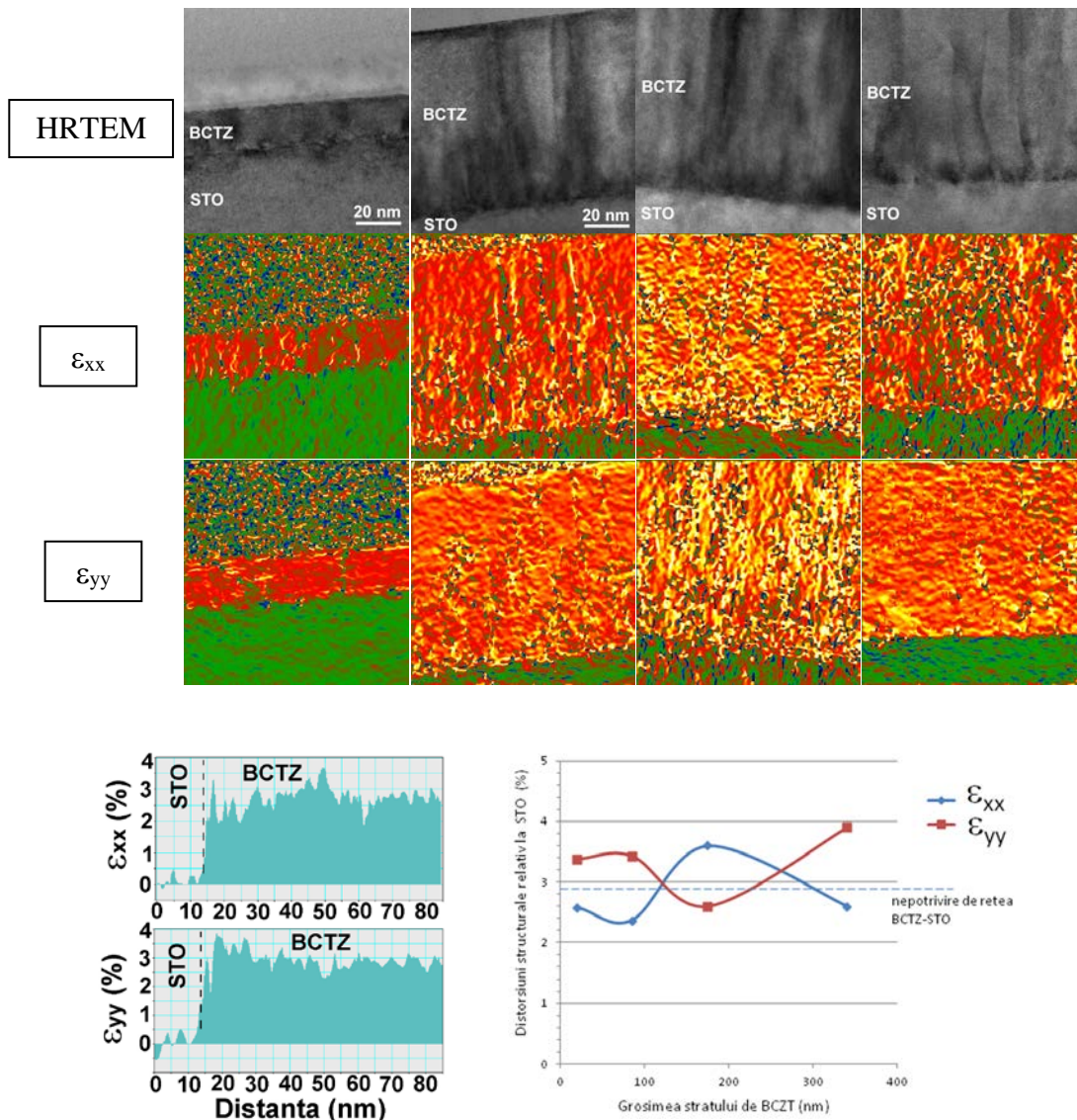


Figura 6. Evaluarea cantitativa si cartografia distorsiunilor structurale relative ϵ_{xx} si ϵ_{yy} in filmele subtiri de BCZT in raport cu substratul de STO luat ca referinta, folosind tehnica GPA aplicata imaginilor HRTEM prezentate pe primul rand al matricii de imagini. Profil linear al distorsiunilor structurale ϵ_{xx} , ϵ_{yy} in vecinatatea interfetei dintre stratul de BCZT cu grosimea de 85 nm si substratul de STO. Valorile ϵ_{xx} si ϵ_{yy} mediate pe intreaga grosime a filmelor de BCZT din imagini sunt prezentate in graficul alaturat.

Cartografiile reprezentate in culori false sub imaginile HRTEM corespunzatoare (figura 6) prezinta in general o deformare de intindere (ϵ_{xx} , $\epsilon_{yy} > 0$) a rețelei cristaline corespunzatoare filmului subtire de BCZT (culoare galben-rosu) in raport cu substratul de STO luat ca referinta (fond preponderent verde). Profilul linear al distorsiunilor structurale ϵ_{xx} , ϵ_{yy} in stratul de BCZT cu grosimea de 85 nm prezinta valorile numerice

ale acestor distorsiuni de-a lungul unei directii perpendiculare pe interfata, trecand din substratul de STO luat ca referinta (valori medii nule ale distorsiunilor) in volumul stratului de BCZT. Valorile numerice ale distorsiunilor (disponibile in fiecare pixel al imaginilor) au fost mediate pe intreaga grosime de film BCZT disponibila in imaginile HRTEM si reprezentate grafic in functie de grosimea filmului de BCZT. Se constata un comportament complementar al curbelor distorsiunilor ε_{xx} , ε_{yy} in functie de grosimea filmului in cazul deformatiilor paralele cu interfata respectiv perpendicular pe interfata. Aceste valori sunt raportate la reseaua substratului de STO luat ca referinta. Raportarea la reseaua nedeformata a BCZT se poate face comparand aceste valori cu nepotrivirea de retea dintre STO si BCZT, reseaua BCZT avand un parametru pseudocubic cu 2.88% mai mare decat STO. Linia punctata de pe grafic este positionata la acest nivel. Desi, data fiind diferenta dintre parametrii de retea ai celor doua structuri, substratul de STO exercita o actiune compresiva asupra filmului de BCZT, se observa comportamentul oscilant si complementar al curbelor deformatiilor relative ε_{xx} , ε_{yy} in filmul de BCZT de o parte si de alta a liniei punctate, indicand faptul ca ***natura distorsiunilor depinde de grosimea filmului, dependentă nefiind una monotona.*** Valorile ε_{xx} , ε_{yy} mai mari decat 2.88% indica o deformare de intindere pe directia respectiva, paralel, respectiv perpendicular pe interfata, in timp ce valorile mai mici decat 2.88% indica o comprimare a retelei BCZT pe directiile mentionate. Complementaritatea celor doua curbe este in perfect acord cu efectul Poisson din teoria elasticitatii conform caruia deformarea axiala a unui material induce o deformare de semn opus pe celelalte doua directii transversale. Variatia naturii si valorilor numerice a distorsiunilor structurale cu grosimea filmelor subtiri indica o ***dependentă complexă***, in care nepotrivirea de retea intre film si substrat este numai ***un*** factor.

Un studiu similar a fost desfasurat pe o structura mai complexa, implicand doua straturi subtiri epitaxiale, PZT si SrRuO₃ (sau SRO), depuse pe acelasi tip de substrat, STO (001). Seria de probe studiate a constat in straturi de PZT cu grosime crescatoare (5, 20, 50, 150, 250 nm) depuse peste un strat tampon de SRO mentinut la o grosime constanta de 20 nm.

Imaginile TEM inregistrate la marire mica pe probe preparate in sectiune transversala (figura 4) arata o crestere compacta a filmelor de SRO si PZT, cu o grosime uniforma si rugozitate scazuta. Contrastul de difractie indica acumularea de tensiuni mecanice in special in zona interfetei PZT-SRO. Constantele de retea ale celor 3 materiale sunt $a_{STO}=0.3905$ nm, $a_{SRO}=0.394$ nm (aproximatie pseudocubica), cu 1% mai mare decat a_{STO} si $a_{PZT}=b_{PZT}=0.3950$ nm, $c_{PZT}=0.4150$ nm, ceea ce favorizeaza o crestere a structurii tetragonale a PZT cu axul tetragonal c orientat perpendicular pe interfata. Incepand de la grosimi de ordinul 50 nm, filmele de PZT prezinta ***domenii structurale*** precum si ***dislocatii*** cu originea in zona interfetei cu SRO care fie traverseaza intreg filmul (threading dislocations) fie formeaza bucle in interiorul filmului de PZT. Mecanismul de crestere sugerat de imaginile TEM in sectiune transversala ale filmelor cu grosimi mici (5-20 nm) este unul de tip Frank-van der Merwe (strat cu strat).

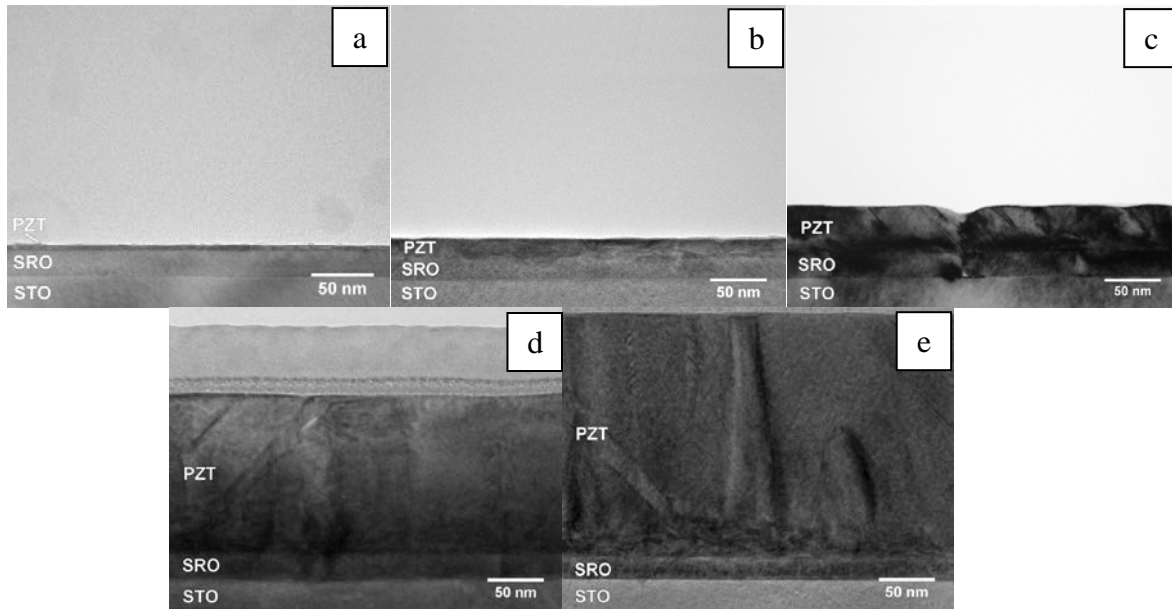


Figura 7. Serie de straturi subtiri de PZT/SRO/STO cu grosime crescatoare a stratului piezoelectric de PZT : 5 nm, 20 nm, 50 nm, 150 nm, 250 nm. Grosimea stratului de SRO: 20 nm.

Cresterea epitaxiala a filmelor de SRO si PZT pe substratul de STO (001) este demonstrata atat de difractogramele de electroni pe arie selectata cat si de imaginile HRTEM la interfetele SRO-STO si PZT-SRO (figura 8) care evidentiaza cresterea PZT cu structura tetragonala intr-o orientare cristalografica in raport cu substratul descrisa de $[100]_{\text{PZT}} \parallel [100]_{\text{STO}}$ si $[001]_{\text{PZT}} \parallel [001]_{\text{STO}}$.

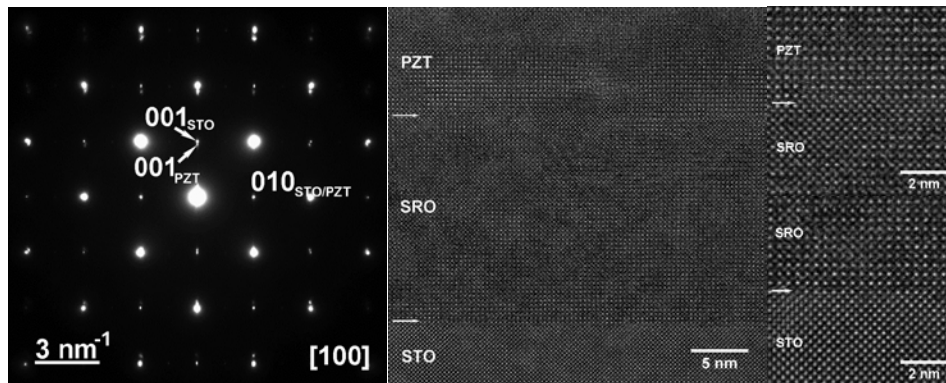


Figura 8. Difractograma de electroni pe arie selectata (SAED) in zona interfetei care confirma cresterea epitaxiala a filmelor de SRO si PZT. Dublarea spoturilor de difractie indica diferenta de parametru de retea intre straturi si substrat. Imagine HRTEM care confirma cresterea epitaxiala a filmelor subtiri (interfetele sunt indicate cu sageti albe) si detalii de la interfetele SRO-STO si PZT-SRO.

Masurarea si cartografierea campului de distorsiuni structurale in filmele de SRO si PZT s-a facut folosind aceeasi tehnica de procesare cantitativa a imaginilor HRTEM, metoda GPA. Distributia 2D a campului de distorsiuni pentru intreaga serie de probe este prezentata in figura 9 sub forma de culori false luand substratul de STO ca referinta.

Valorile numerice ale deformatiilor structurale in raport cu substratul de STO, mediate pe intreaga suprafata a filmelor de SRO si PZT disponibila in imaginile HRTEM sunt prezentate in graficul alaturat. In cazul filemlor de PZT care prezinta domenii structurale (macle), medierea s-a facut numai pe arii monodomeniu, evitandu-se benzile de maclaj.

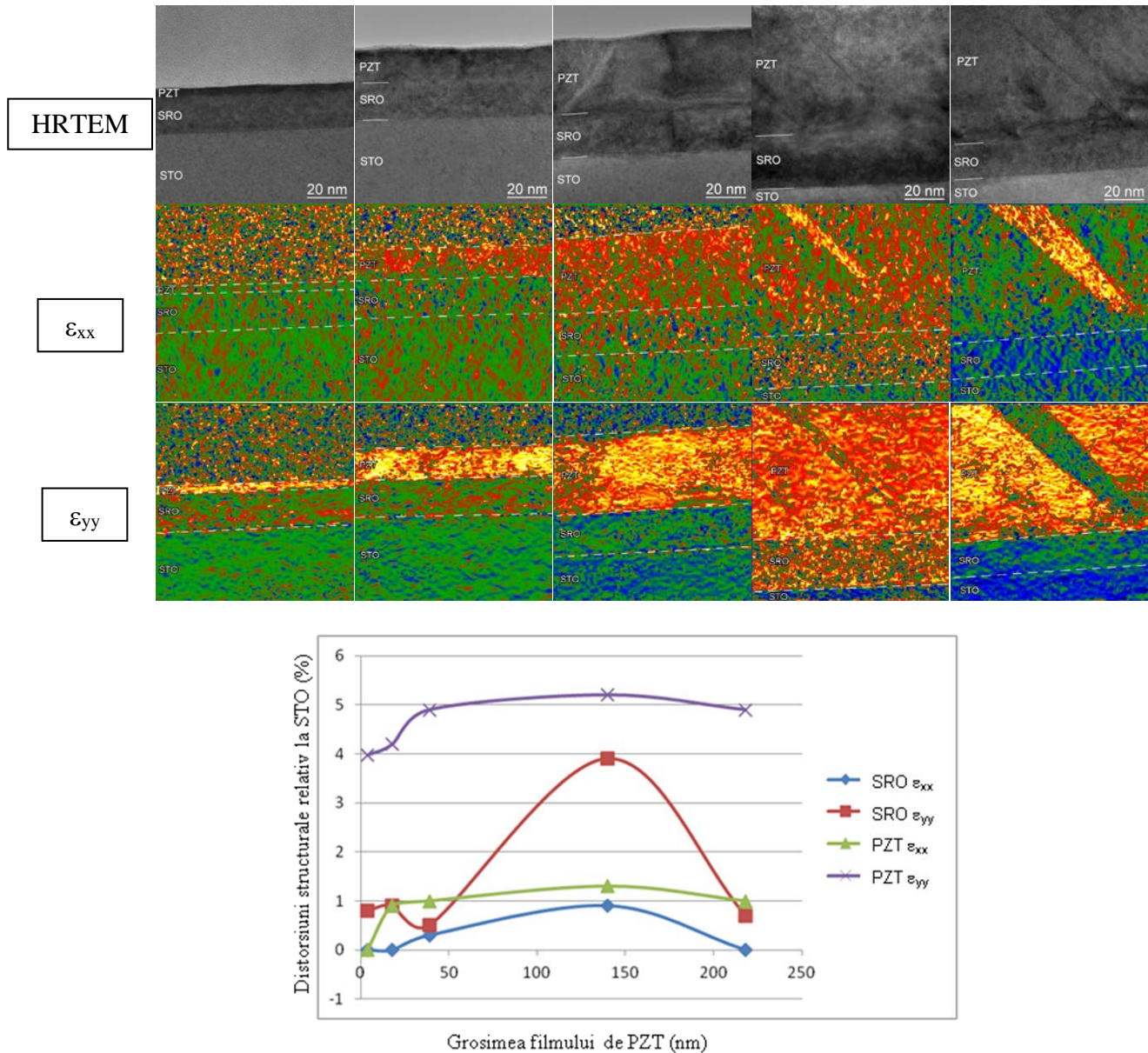


Figura 9. Evaluarea cantitativa si cartografia distorsiunilor structurale relative ϵ_{xx} si ϵ_{yy} in filmele subtiri de SRO si PZT in raport cu substratul de STO luat ca referinta, folosind tehnica GPA aplicata imaginilor HRTEM prezentate pe primul rand al matricii de imagini. Valorile ϵ_{xx} si ϵ_{yy} mediate pe intreaga grosime a filmelor de SRO si PZT din imagini sunt prezentate in graficul alaturat.

Ca si in cazul anterior, se poate constata o dependenta complexa a distorsiunilor remanente in SRO si PZT in functie de grosimea filmelor de PZT. Interactia dintre cele

doua straturi subtiri in prezenta substratului precum si procesele de relaxare elastica cu formarea de dislocatii si domenii structurale in PZT face ca alura curbelor sa nu mai fie la fel de simetrica precum in cazul BCZT/STO. Curbele pastreaza inca un comportament preponderent nemonoton, cu variatii mari in special in cazul filmelor foarte subtiri (5-20 nm). O crestere spectaculoasa a valorilor deformatiilor relative ϵ_{xx} si ϵ_{yy} se observa in cazul filmului de SRO cu grosimea de 150 nm. Toate curbele pastreaza insa o forma care contine un minim in domeniul de grosimi mici urmat de un maxim si de o zona de relaxare in domeniul de grosimi mari.

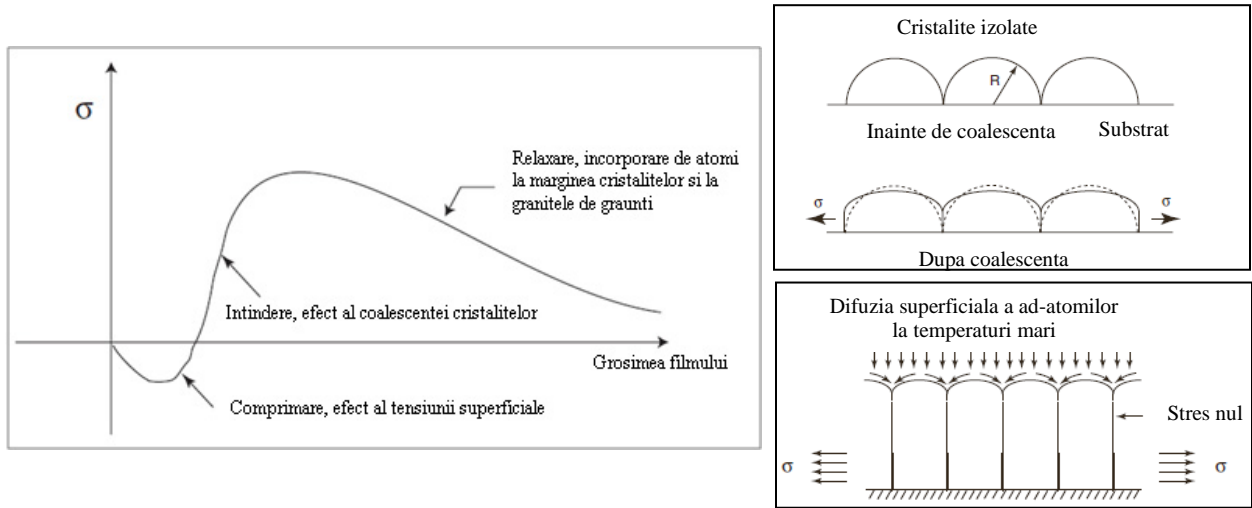


Figura 10. Dependenta tensiunii medii intr-un film subtire in functie de grosimea filmului si modele asociate de crestere a filmelor subtiri [6].

Dependentele evidentiata in studiile noastre sunt in concordanta cu modelul teoretic descris de Joost Vlassak care prezinta evolutia tensiunilor mecanice din filmele subtiri in functie de grosimea acestora [6] precum si cu datele experimentale prezentate de R. Koch et al. privind cresterea filmelor policristaline de Ag [7]. Conform acestui model, in fazele incipiente ale cresterii filmelor (grosimi mici), cristalitele care se formeaza pe suprafata substratului se afla pe de o parte sub influenta stresului compresiv ($\sigma < 0$) din partea substratului (atunci cand parametrul de retea al substratului este mai mic decat al filmului, $a_s < a_f$) si pe de alta parte sub actiunea fortelor de tensiune superficiale care creeaza de asemenea o deformare compresiva in interiorul cristalitului ($a_{cristalit} < a_{film}$). In faza urmatoare a cresterii are loc coalescenta cristalitelor care ajung sa intre in contact. Fortele de coeziune care se manifesta intre cristalitele aflate in contact induc o deformare de intindere ($\sigma, \epsilon > 0$) in interiorul cristalitelor [8]. Continuarea procesului de crestere a filmului subtire prin adaugarea de noi atomi pe suprafata si difuzia acestora spre granitele dintre graunti (daca depunerea are loc la temperaturi suficient de ridicate pentru a asigura mobilitatea superficiala a atomilor) duce la unificarea cristalitelor si relaxarea tensiunilor de intindere. Tensiunile elastice ar ramane astfel concentrate in vecinatatea interfetei cu substratul, in perfect acord cu observatiile noastre TEM (e.g. figura 7e).

Referinte

- [1] 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, *Scientific Reports* **5**, 14974 (2015)
- [2] S. Chromik, V. Strbík, E. Dobrocka, A. Dujavová, M. Reiffers, J. Liday, M. Spanková, *Applied Surface Science* **269**, 98– 101 (2013)
- [3] N. D. Scarisoreanu, F. Craciun, A. Moldovan, V. Ion, R. Birjega, C. Ghica, R. F. Negrea, M. Dinescu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 23984–23992 (2015)
- [4] M. J. Hÿtch, J.-L. Putaux, and J.-M. Pénisson, *Nature* **423**, 270 (2003).
- [5] D. S. Keeble, F. Benabdallah, P. A. Thomas, M. Maglione, J. Kreisel, *Applied Physics Letters* **102**, 092903 (2013)
- [6] J. J. Vlassak, *Thin Film Mechanics*, Harvard University, Boston, MA (2004).
- [7] R. Koch, D. Winau, K. H. Rieder, *Physica Scripta* **T49**, 539-543 (1993).
- [8] L. B. Freund, E. Chason, *Journal of Applied Physics* **89**, 4866 (2001)

4. Rezultate, stadiul realizarii obiectivului, concluzii si propuneri pentru continuarea proiectului :

Obiectivele prezentei faze au fost indeplinite integral. S-au utilizat *tehnici avansate de sinteza si caracterizare microstructurala* a materialelor pentru a evidentia corelatia dintre proprietatile structurale la scala nanometrica si proprietatile fizice la scala macroscopica:

- Au fost realizate serii de probe sub forma de straturi subtiri epitaxiale prin depunere laser pulsata
- Probele au fost analizate prin microscopie electronica de inalta rezolutie (HRTEM) in sectiune transversala
- Imaginile HRTEM au fost procesate prin tehnici de procesare de imagine de ultima ora (Analiza de Faza Geometrica) pentru a extrage informatii cantitative privind distorsiunile structurale reziduale si cartografiere la scala nanometrica a campului de distorsiuni microstructurale in filmele subtiri epitaxiale.
- Au fost analizate datele experimentale in conformitate cu modelele teoretice existente privind cresterea straturilor subtiri si evolutia tensiunilor reziduale in functie de grosimea filmelor.

Rezultatele obtinute deschid perspective noi privind continuarea investigatiilor de acest gen. Pe de o parte, din punct de vedere experimental, ar fi utila completarea datelor TEM obtinute pana in acest moment cu informatii suplimentare obtinute din regiuni diferite ale probelor TEM investigate, regiuni cu grosimi de lamela TEM diferite, pentru a verifica consistenta informatiilor cantitative obtinute in legatura cu posibila relaxare a sistemului in regiunile cele mai subtiri ale lamelei TEM. Pe de alta parte, data fiind limitarea spatiala a investigatiilor HRTEM desfasurate la distante de pana la 90 nm fata de interfata cu substratul, ar fi utila extinderea domeniului de grosimi investigate prin cartografierea in-situ a campului de distorsiuni folosind tehnici de difractie de electroni cu precesie, fie prin achizitionarea unui sistem de acest gen in cadrul INCDFM fie prin organizarea unor experimente in cadrul unor laboratoare dotate cu aceasta infrastructura. In al treilea rand, pentru stabilirea unor corelatii cat mai stranse intre procesele la nivel microstructural si proprietatile fizice macroscopice, se vor efectua modelari folosind platforma Comsol achizitionata in cadrul proiectului Nucleu. Rezultatele obtinute au fost prezentate in cadrul celei de a 6-a editii a International Conference on NANOstructures and nanomaterials Self-Assembly NanoSEA 2016 organizata in perioada 3-8 Iulie la Giardini Naxos, Italia si sunt in curs de editare in cadrul a doua manuscrise ce vor fi trimise la publicare in jurnale ISI.

Responsabil faza proiect,
Dr. Corneliu Ghica