

**Contractor: INCDFM**

**Cod fiscal : RO9068280**

anexa la procesul verbal de avizare interna nr. ....

**De acord,  
DIRECTOR GENERAL  
Dr. Ionut Enculescu**

**Avizat,  
DIRECTOR DE PROGRAM  
Dr. Lucian Pintilie**

## **RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI**

**Contractul nr.: 10N/10.03.2016**

**Proiectul: Sinteza si caracterizarea materialelor nanostructurate, straturilor subtiri si heterostructurilor**

**Faza nr. 3: Proprietati electrice in straturi feritice de tip CFO si NFO**

**Termen: 13.05.2016**

### 1. Obiectivul proiectului:

Prezentul proiect isi propune sa desfasoare studii detaliate privind sinteza materialelor multifunctionale, a nanomaterialelor si nanocompozitelor, a straturilor subtiri si heterostructurilor precum si caracterizari aprofundate privind proprietatile lor structurale, electrice, magnetice, optice, etc. cu scopul declarat de a identifica potentiale aplicatii de interes economic sau societal.

### 2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Scopul este de a obtine noi cunostinte si de a dezvolta noi aplicatii in domenii de interes ridicat cum ar fi industriile de inalta tehnologie (electronica, optoelectronica, telecomunicatii, spatiu si securitate, senzoriala, auto, etc.), energetica (in special surse regenerabile si stocare) si medicina. Avand la dispozitie o infrastruktura diversificata pentru depuneri de straturi subtiri, multistraturi si compozite complexe (PLD, pulverizare RF, diverse metode chimice, MAPLE, CVD, SPS), proiectul isi propune sa combine diverse materiale functionale, sub forma de straturi subtiri sau nano-obiecte, in arhitecturi complexe care sa duca la caracteristici imbunatatite sau la noi functionalitati derivate din diferite tipuri de cuplaje la interfete. Dintre materialele functionale se au in vedere cele cu proprietati semiconductoare, dielectrice/ feroelectrice/ multiferice/ piroelectrice/piezoelectrice si supraconductoare. Un accent aparte va fi pus pe

anduranta in exploatare, cost redus, flexibilitate, abundenta naturala a elementelor constitutive si amprenta redusa asupra mediului inconjurator

### 3. Obiectivul fazei:

Vor fi investigate proprietatile electrice in unele straturi feritice crescute prin PLD pe suporti monocristalini de STO. Feritele de tip CFO si NFO sunt foarte bine caracterizate din punct de vedere al proprietatilor magnetice, dar informatia despre proprietati electrice (ex. constanta dielectrica, rezistivitate, mecanism de conductie la RT) este saraca sau lipseste. Prezenta faza isi propune sa aduca cunostinte noi in acest domeniu.

### 4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

Obiectivele fazei vor fi atinse prin : cresterea de straturi subtiri de ferita CFO sau NFO ; caracterizarea structurala a straturilor de ferita ; caracterizarea electrica a straturilor de ferita CFO si NFO prin efectuarea de masuratori de capacitate si curent pentru diferite tensiuni, frecvente si temperaturi aplicate pe proba ; analiza rezultatelor experimentale ; dezvoltarea de simulari si modelari teoretice ; redactarea de articole pentru publicare in jurnale internationale si contributii la conferinte.

### 5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

Au fost studiate proprietatile electrice ale straturilor epitaxiale de  $\text{SrRuO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$  (NFO/SRO/STO),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (30nm)/ $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$  (CFO/SRO/STO) si  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (30nm)/ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$  (CFO/LSMO/STO) obtinute prin ablatie cu fascicol laser pulsant. Pe aceste probe au fost efectuate masuratori curent-tensiune (I-V) si masuratori de capacitate, tg $\delta$  functie de frecventa si temperatura.

- *Rezultatele masuratorilor electrice pentru straturile de ferita de cobalt cu diversi electrozi inferiori.*

Rezultatele masuratorilor de capacitate si tg $\delta$  functie de temperatura la diverse frecvente sunt prezentate in Fig.1 si Fig.2. La frecvente mai mici de 1MHz, in cele doua straturi de ferita de cobalt se observa ca atat curba de capacitate cat si tg $\delta$  prezinta doua maxime care depind de frecventa. In stratul care are ca electrod inferior SRO, primul maxim apare la temperaturi joase, intre 100K si 200K. Acest maxim poate fi asociat cu temperatura de tranzitie din ferromagnetic in paramagnetic din stratul de SRO de la 150K [1]. In cazul stratului cu LSMO primul maxim apare in jurul valorii de 350K si se poate asocia cu tranzitia de faza din feromagnetic in paramagnetic din LSMO, tranzitie insotita de cresterea rezistivitatii electrice [2].

Atat pentru proba cu electrod inferior de SRO cat si pentru cea cu LSMO, se observa ca la 1 MHz dependenta de temperatura este diferita fata de frecvente mici. La aceasta frecventa nu mai sunt vizibile maximele asociate tranzitiilor de faza din electrodul inferior. Acest comportament s-ar putea explica prin faptul ca la frecvente mai mari raspunsul dielectric este controlat in special de procesele care au loc in volumul stratului in timp ce la frecvente mai mici raspunsul dielectric este dominat de fenomenele care au loc la interfete. Al doilea maxim este inregistrat intre 300K si 400K, depinde de frecventa si se poate asocia cu fenomenele de polarizare interfaciala care au loc in stratul de CFO. Odata cu cresterea frecventei acest tip de dipoli nu mai pot urmari modificarile campului electric extern si contributia lor la valorile capacitatii se diminueaza asa cum se poate observa din curbele masurate la 1MHz. In proba cu LSMO in graficul tg $\delta$  Fig.2(b) se observa prezenta a doua maxime doar pentru 100kHz insa pozitia acestora nu coincide cu pozitiile maximelor observate in Fig.2(a). Avand in vedere faptul ca tg $\delta$  este determinata in primul rand de pierderile prin conductie aceste maxime care se deplaseaza spre temperaturi mari odata cu cresterea frecventei indica prezenta unor mecanisme de conductie activate termic.

Atat in proba de CFO/SRO/STO(100) cat si in CFO/LSMO/STO(100), la temperaturi mai mari de 390K, valorile capacitatii scad iar cele ale tgδ cresc, odata cu cresterea temperaturii. Explicatia pentru acest comportament poate fi atribuita cresterii conductivitatii electrice odata cu cresterea temperaturii [3] ceea ce indica un prezenta comportamentului semiconductor in straturile de ferita de cobalt studiate.

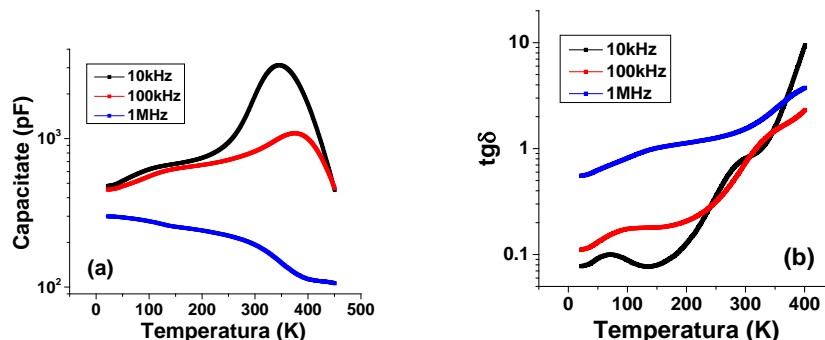


Fig.1 Masuratorile de capacitate si tgδ functie de temperatura masurate la diverse frecvente pentru proba CFO/SRO/STO

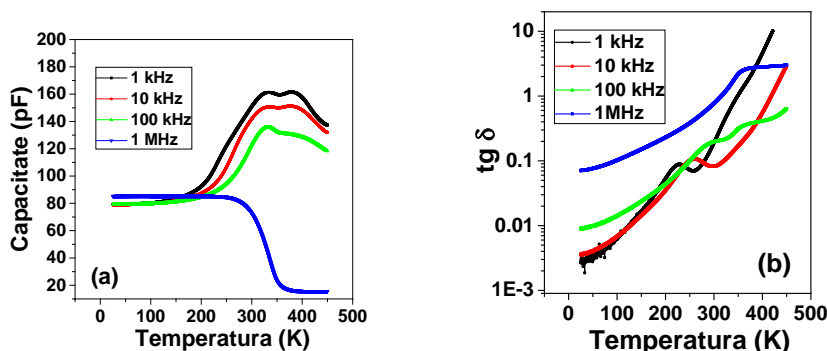


Fig.2 Masuratorile de capacitate si tgδ functie de temperatura masurate la diverse frecvente pentru proba CFO/LSMO/STO

➤ *Rezultatele masuratorilor electrice efectuate pe proba de ferita de nichel*

In Fig.3 sunt prezentate curbele I-V in intervalul de temperaturi 120K-300K pentru proba NFO/SRO/STO(100). Aceste masuratori au fost prelucrate astfel:

- S-a reprezentat  $\ln(J)$  functie de  $V^{1/2}$  si s-a obtinut o dreapta ceea ce indica prezenta contactelor de tip Schottky [4].
- S-a reprezentat  $\ln(J/T^2) \sim f(1000/T)$  si s-a obtinut o dreapta ceea ce sugereaza faptul ca mecanismul de conductie care controleaza curentii de scurgeri prin proba este emisia termionica. In acest caz expresia matematica a densitatii de curent este [5]:

$$J = A^*T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right] \quad (1)$$

in care  $A^*$  este constanta Richardson,  $T$ -temperatura,  $q\phi_B$  inaltimea barierei Schottky,  $E$ -campul electric aplicat,  $k$ -constanta Boltzmann,  $h$ -constanta Planck,  $\epsilon_0$ - permitivitatea electrica a vidului,  $\epsilon_r$ - permitivitatea dielectrica optica (la frecvente mari).

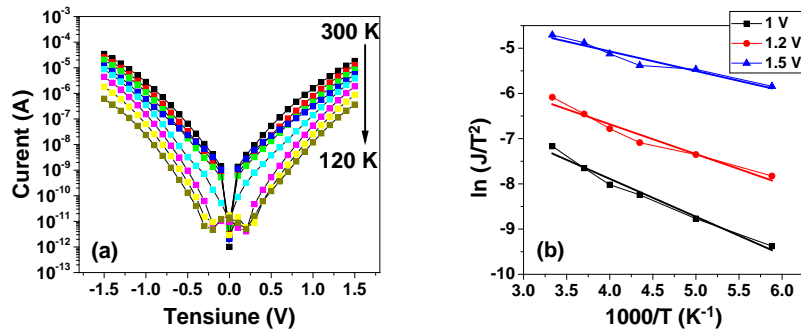


Fig.3 Curbele I-V achizitionate inainte de observarea fenomenului de comutare rezistiva bipolarara (a), reprezentarea  $\ln(J/T^2)$  functie de  $1000/T$  (b)

- Valorile barierei aparente de potential s-au obtinut din panta dreptelor  $\ln(J/T^2) \sim f(1000/T)$  reprezentate pentru diverse tensiuni.
- Au fost reprezentate valorile barierei aparente in functie de  $V^{1/2}$  si s-a obtinut o dreapta a carei intersectie cu abscisa permite determinarea barierei de potential la 0 V. Valoarea barierei de potential a fost estimata la 0,2V pentru ambele semne ale tensiunii.

Folosind formula (1) din panta graficului  $\ln(J)$  functie de  $V^{1/2}$  se obtine  $\epsilon_r \sim 3,39$ , in concordanta cu valorile determinate din masuratori de elipsometrie efectuate pe alte tipuri de ferite [6]. Aceste rezultate indica faptul ca structura SRO/NFO/SRO poate fi modelata cu doua diode Schottky conectate spate-in-spate.

In Fig.4(a) sunt reprezentate curbe I-V obtinute la 150K in urma aplicarii unei tensiunii care variaza in timp ca in Fig.5 .

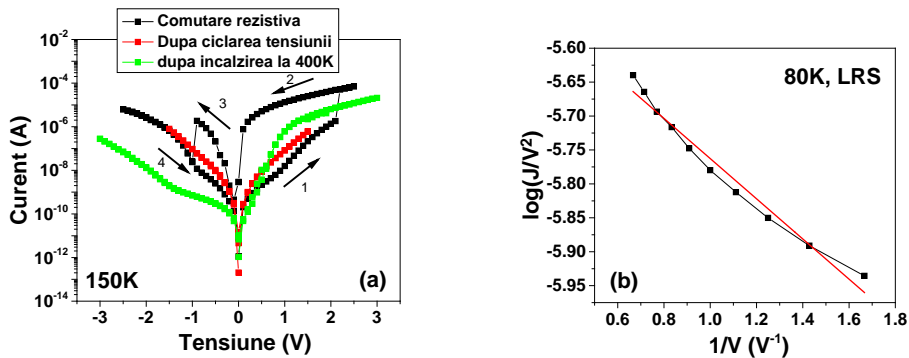


Fig.4 Curbele I-V masurate la 150K (a), reprezentarea  $\log(J/V^2)$  functie de  $1/V$  cand proba se afla in LRS la 80K (b)

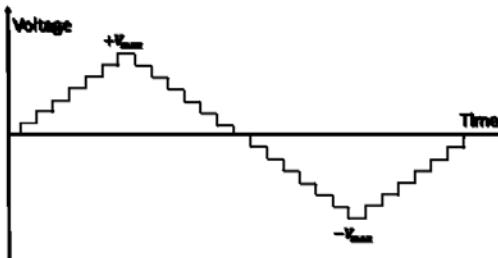


Fig.5 Semnalul de tensiune aplicat probei la temperaturi joase pentru studiul fenomenului de comutare rezistiva

Se observa ca pe masura ce tensiunea aplicata creste, in jurul valorii de 2V valorile curentului de scurgeri cresc brusc indicand tranzitia din starea cu rezistenta electrica mare (high resistance state HRS) catre starea cu rezistenta electrica mica (low resistance state LRS). Modificand semnul tensiunii, proba

ramane in LRS pana cand tensiunea ajunge la -1V cand proba revine in starea HRS. Acest fenomen este cunoscut sub numele de comutare rezistiva bipolară (bipolar resistive switching) [7].

Dupa prima ciclare a tensiunii la temperaturi joase, fenomenul de comutare rezistiva e prezent la toate temperaturile din intervalul 80K-300K. Raportul dintre valorile curentului din starea LRS si HRS scade odata cu cresterea temperaturii. La 80K in starea LRS, reprezentarea  $\log(J/V^2)$  functie de  $1/V$  (Fig. 4(b)) este liniara avand panta negativa, ceea ce sugereaza ca mecanismul de conductie in starea LRS este tunelarea Fowler-Nordheim. Daca se repeata secventa de tensiuni, doar starea HRS ramane stabila pentru ambele semne ale tensiunii aplicate. Curentul obtinut pentru starea HRS dupa degradarea fenomenului de comutare rezistiva a fost investigat prin masuratori I-V in intervalul de temperatura 80K-300K (Fig.6).

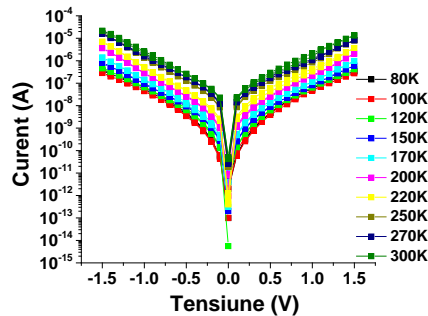


Fig.6 Curbele I-V obtinute dupa degradarea fenomenului de comutare rezistiva

Bariera de potential in acest caz a fost estimata la 0,1V pentru ambele semne ale tensiunii aplicate. Scaderea valorii barierei de potential fata de situatia initiala sugereaza faptul ca fenomenul de comutare rezistiva care apare in stratul de NFO este legat de fenomene care apar la interfata NFO/electrod SRO.

Dupa incalzirea probei la 400K, curbele curent-tensiune se modifica catre o caracteristica de tip dioda (Fig.7), in care la tensiuni negative proba ramane in starea HRS. Analizand din nou dependenta current-tensiune functie de temperatura, valoarea barierei de potential pentru tensiuni negative este 0,1V egala cu cea determinata in cazul in care s-a observat degradarea fenomenului de comutare rezistiva.

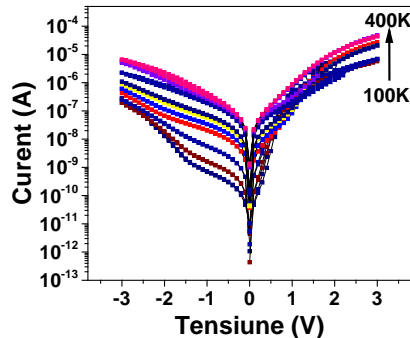


Fig.7 Curbele I-V obtinute dupa degradarea fenomenului de comutare rezistiva si incalzirea la 400K

In straturile de ferita cu grosimi de sute de nm, fenomenul de comutare rezistiva a fost explicat folosind un model care explica starea LRS si HRS prin procesele de formare si de rupere a canalelor de conductie ca urmare a efectelor termice si/sau redox care au loc in timpul ciclarii tensiunii [8], [9]. Un rol major in formarea si ruperea acestor canale de conductie il au vacantele de oxigen care sunt induse in timpul procesului de preparare dar si cele care sunt induse in urma ciclarii tensiunii. Studiul proprietatilor magnetice sugereaza faptul ca, concentratia de vacante de oxigen este diferita in cele doua stari HRS si LRS [10]. Acest model a fost folosit pentru a explica fenomenele de comutare rezistiva in probe cu grosimi de sute de nm, mult mai mari decat grosimea de 5nm pe care o are proba de NFO studiata in acest

raport. Cu toate acestea migratia vacantelor de oxigen ca urmare a ciclarii tensiunii ar putea avea o contributie la fenomenul de comutare rezistiva bipolară observat. Dacă această modificare în distributia vacantelor de oxigen are loc este de asteptat ca și alte tipuri de masuratori electrice să fie influentate, cum ar fi cele de dispersie dielectrică.

În Fig.8 sunt prezentate curbele de dispersie dielectrică măsurate în intervalul de temperatură 80K-300K înainte ca proba să fie supusă vreunui tratament termic sau ciclării tensiunii.

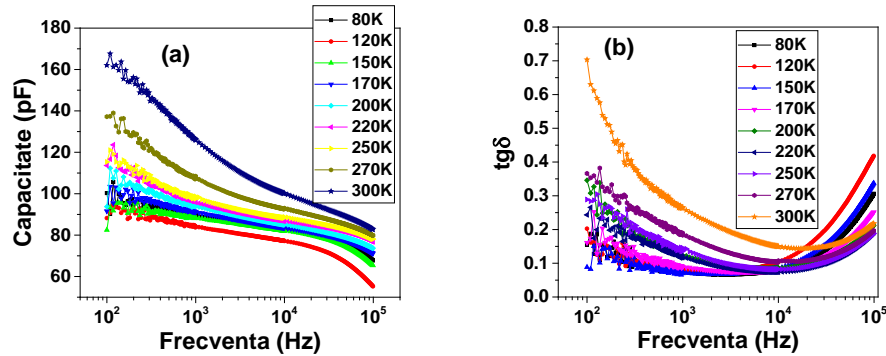


Fig.8 Curbele de dependenta de frecventa a capacitatii electrice (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b)

Aceste curbe sunt specifice unor condensatori cu pierderi, cu valori ale capacității și  $\text{tg}\delta$  care cresc odată cu creșterea temperaturii în special pentru frecvențe mai mici de 1kHz.

Atunci când aceste măsurători sunt repetate după ce proba a fost supusă unei măsurători I-V (RS forming) la 80K, răspunsul dielectric s-a modificat: valorile capacității electrice prezintă o scădere abruptă odată cu creșterea frecvenței iar curba de variație a  $\text{tg}\delta$  cu frecvența prezintă un maxim a cărui poziție se modifică către frecvențe mari odată cu creșterea temperaturii (Fig.9). Acest comportament poate fi atribuit unui proces de relaxare asociat cu fenomenele de încărcare-descărcare unui nivel energetic introdus în banda interzisă în urma procesului de comutare rezistivă. Reprezentând în scala log-log frecvența la care apare maximum în  $\text{tg}\delta$  funcție de  $1000/T$  ( $T$  fiind temperatura), valoarea energiei de activare a acestui proces de relaxare a fost estimată la 0.118 eV.

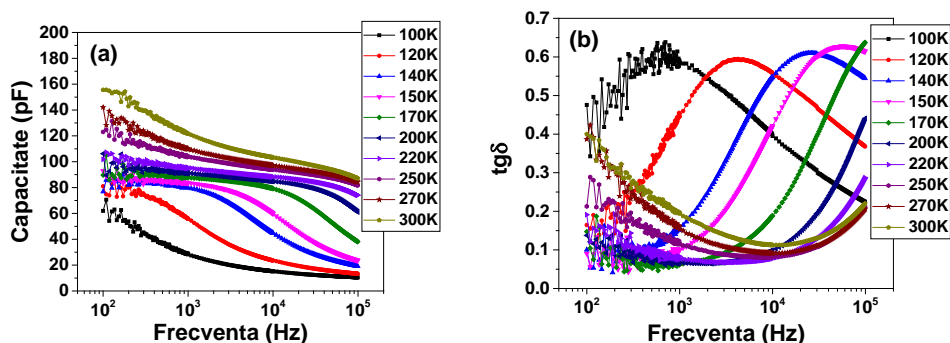


Fig.9 Curbele de dependenta de frecventa a capacitatii electrice (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b) după ce au fost efectuate măsurători I-V la 80K.

Efectuând măsurători similare cu cele prezentate anterior pe o altă probă de ferită de nichel cu aceeași grosime preparată în condiții similare, care inițial a fost încălzită la 400K, nu s-a mai putut observa fenomenul de comutare rezistivă.

Fenomenul de comutare rezistivă observat în stratul de ferită de nichel ar putea fi explicat prin prezența unui nivel energetic situat foarte aproape de banda de valență, corespunzător unor defecte din probă care se comportă ca centri de captură pentru goluri. La temperatura camerei acest nivel este neutru, însă odată cu scăderea temperaturii și aplicarea tensiunii pozitive, acest defect captează goluri din banda de valență, devine încărcat pozitiv ceea ce duce la creșterea concentrației efective de

sarcina spatiala si la scaderea largimii barierei Schottky din vecinatatea electrodului inferior. Aceasta scadere a barierei de potential favorizeaza tunelarea electronilor (tunelarea Fowler-Nordheim Fig.4(a)) ducand la cresterea abrupta a curentului si la modificarea rezistentei electrice din HRS in LRS. Cand semnul tensiunii aplicate se modifica, acest nivel incepe sa emita purtatori de sarcina devenind neutru, mentinandu-se starea LR. Atunci cand centrul de captura nu mai emite purtatori, in proba se instaleaza starea HRS. Acest proces se repeta atat imp cat temperatura permite captarea si emisia de pe acest nivel energetic donor. Pe masura ce tensiunea este ciclata acest nivel pare sa devina inactiv iar fenomenul de comutare rezistiva dispare. O posibila explicatie ar fi migrarea defectului sau transformarea acestuia in defecte mai complexe.

Faptul ca fenomenul de comutare rezistiva nu a mai putut fi observat atunci cand proba a fost initial incalzita la 400K ar putea fi atribuit migratiei vacanțelor de oxigen, care sunt purtatori donori, din stratul de NFO si aglomerarea acestora la una din interfete. Modificarea in distributia vacanțelor de oxigen ca urmare a ciclarii tensiunii ar putea fi responsabila si de modificarea inaltimii barierei de potential masurata in proba initiala si dupa degradarea fenomenului de comutare rezistiva. Aceasta presupunere este sustinuta de masuratorile I-V din Fig. 4(a).

Pe baza acestor observatii se poate atribui degradarea fenomenului de comutare rezistiva vacanțelor de oxigen care pot masca sau chiar anula procesele de captare-emisie de purtatori de pe nivelul energetic din apropierea benzii de valenta.

### **Bibliografie**

- [1] Jing Xia, W. Siemons, G. Koster, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, PHYSICAL REVIEW B 79, 140407(R) (2009)
- [2] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, PHYSICAL REVIEW B, VOL. 51, NO. 20, 15 MAY 1995-II
- [3] K. Brachwitz, T. Böntgen, M. Lorenz, and M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 102, 172104 (2013)
- [4] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition. John Wiley & Sons
- [5] W. Mönch, Surf. Sci., vol. 299–300, pp. 928–944, Jan. (1994)
- [6] S. Anjum, A. Salman, M. S. Rafique, R. Zia, S. Riaz, H. Iqbal, J. Supercond. Nov. Magn., vol. 28, no. 10, pp. 3147–3156, Jun. (2015)
- [7] A. Sawa, Mater. Today, vol. 11, no. 6, pp. 28–36, Jun. (2008)
- [8] Wei Hu, Lilan Zou, Ruqi Chen, Wei Xie, Xinman Chen, Ni Qin, Shuwei Li, Guowei Yang, Dinghua Bao, Appl. Phys. Lett. 104, 143502 (2014)
- [9] Wei Hu, Xinman Chen, Guangheng Wu, Yanting Lin, Ni Qin, Dinghua Bao, Appl. Phys. Lett. 101, 063501 (2012)
- [10] Wei Hu, Ni Qin, Guangheng Wu, Yanting Lin, Shuwei Li, Dinghua Bao, J. Am. Chem. Soc., 134, 14658–14661 (2012)

6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului (se vor preciza stadiul de implementare a proiectului, gradul de indeplinire a obiectivului cu referire la tintele stabilite si indicatorii asociati pentru monitorizare si evaluare).

Raspunsul electric al straturilor subtiri de ferita este puternic influentat de tensiunea aplicata, de temperatura si de tipul electrodului inferior. Influenta temperaturii si a tensiunii a fost studiata pe un strat de NFO cu grosimea de 5nm in care s-a observat prezenta fenomenului de comutare rezistiva bipolara la temperaturi joase. Acest fenomen se poate explica prin prezenta unui nivel energetic situat in vecinatatea benzii de valenta dat de un defect din material care se comporta ca centru de captare pentru goluri. La temperatura camerei acest nivel este neutru si nu afecteaza conductivitatea electrica, insa induce fenomene de captare-emisie prin ciclarea tensiunii si prin scaderea temperaturii probei sub 150K. Fenomenul de comutare rezistiva se degradeaza prin incalzirea probei la 400K sau prin ciclari repetate ale tensiunii. In urma acestei degradari curbele I-V se modifica, valorile barierei de potential extrase din masuratorile I-V scazand de la 0,2eV la 0,1eV. Curbele de dispersie a capacitatii/pierderi dielectrice sugereaza prezenta mecanismelor de relaxare date de sarcina spatiala.

In cazul straturilor de ferita de cobalt, tranzitiile de faza ale electrodului inferior afecteaza forma curbelor de variatie a capacitatii functie de temperatura la frecvente mai mici de 1MHz. Masuratorile efectuate la temperaturi mai mari de 390K sugereaza faptul ca straturile de CFO de 30nm au caracter semiconductor.

Aceste rezultate vor fi subiectul unei lucrari care va fi publicata in Journal of Materials Science. Lucrarea are titlul: "Electrical properties of ultra-thin, epitaxial films of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> deposited on SrTiO<sub>3</sub> single crystal substrates"

Avand in vedere cele prezentate mai sus consideram ca obiectivele fazei au fost atinse si ca proiectul continua fara probleme in ceea ce priveste finalizarea cu succes a lucrarilor pe anul in curs.

Responsabil proiect

Dr.Adrian Crisan

Responsabil faza

Dr. Luminita Hrib

Dr. Cristina Chirila

Dr. Lucian Pintilie

Dr. Andra Boni