

Anexa nr. 9 la Contract nr. 10N/2016

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 PN16480102: Sinteza si caracterizarea materialelor nanostructurate, straturilor subtiri si heterostructurilor

Faza nr. 5 : Multistructuri transparente formate din semiconductori degenerati si materiale cu potential feroelectric

Termen: 15.06.2016

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 infrastructura 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/ multiferoice/ 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:

Investigarea heterostructurilor transparente obtinute prin depunere cu ajutorul laserului pulsant formate din electrozi transparenti (semiconductori cu banda larga degenerati – Al:ZnO) si un strat dielectric/feroelectric (Li:ZnO), structuri depuse pe substraturi monocristaline transparente (ZnO, SrTiO₃). Multistructurile vor fi investigate structural (XRD), optic (SE) si electric (caracteristici curent-tensiune (IV), masuratori de histerezis si capacitate). Studiul unor astfel de structuri reprezinta o baza de cunoastere pentru realizarea ulterioara a unor dispozitive transparente de tip tranzistor cu efect de camp si cu proprietati feroelectrice.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

Domaniul electronicii se contureaza din ce in ce mai mult in sfera aplicabilitatii oxidului de zinc (ZnO) datorita abundenței sale, costurilor de fabricare scazute, dar mai ales datorita versatilitatii sale in ceea ce priveste tunabilitatea proprietatilor electrice. ZnO intrinsec este un material cu banda interzisa larga (datorita defectelor naturale este considerat un semiconductor de tip *n*), iar prin impurificare cu alte elemente pot fi modificate proprietățile electrice.

Rezistivitatea oxidului de zinc poate fi redusa cu cateva ordine de mărime prin dopare cu metale donoare trivalente (Al³⁺, Ga³⁺ sau In³⁺) sau poate fi crescuta prin impurificare cu metale monovalente (Li⁺, Na⁺). De asemenea, oxidul amorf complex de zinc, galiu si indiu este o alternativa ideala la semiconductorii de canal pe baza de siliciu, avand și avantajul de a fi transparent in regiunea vizibila a spectrului electromagnetic.

Proprietatile electrice si optice sunt influentate de calitatea structurala a probelor; concentratia ridicata de defecte fiind unul dintre factori. Filme subtiri epitaxiale sunt dezvoltate pentru a minimiza densitatea de defecte si a controla natura acestora.

Pentru acest studiu au fost crescute filme subtiri de Al:ZnO (AZO), respectiv Li:ZnO (LZO) si structuri multistrat LZO/AZO pe substraturi monocristaline de SrTiO₃ (001) – STO - si ZnO (0001) prin depunere cu ajutorul laserului pulsant (PLD) in atmosfera reactiva de oxigen la temperaturi de 550°C (AZO) si 300°C (LZO). Aceasta tehnica permite cresterea epitaxiala atunci cand sunt utilizate substraturi a caror constante de retea sunt apropiate de cele ale materialelor depuse si sunt optimizati parametrii procesului de depunere, in special temperatura substratului. Pentru a sustine cresterea heteroepitaxiala a straturilor de ZnO dopat, substraturile de SrTiO₃ (001) au fost terasate printr-un tratament chimic (in solutie buffer de HF) si termic (1000°C). Substraturile transparente de ZnO (0001) au fost curatate chimic in acetona si izopropanol si uscate in flux continuu de azot, nefiind necesara tratarea termo-chimica a substratului pentru favorizarea homoepitaxiei. Straturile de LZO au fost tratate printr-un proces post-depunere la 300°C in 600 mbar de oxigen pentru a diminua concentratia de vacante de oxigen, defecte care scad rezistivitatea materialului.

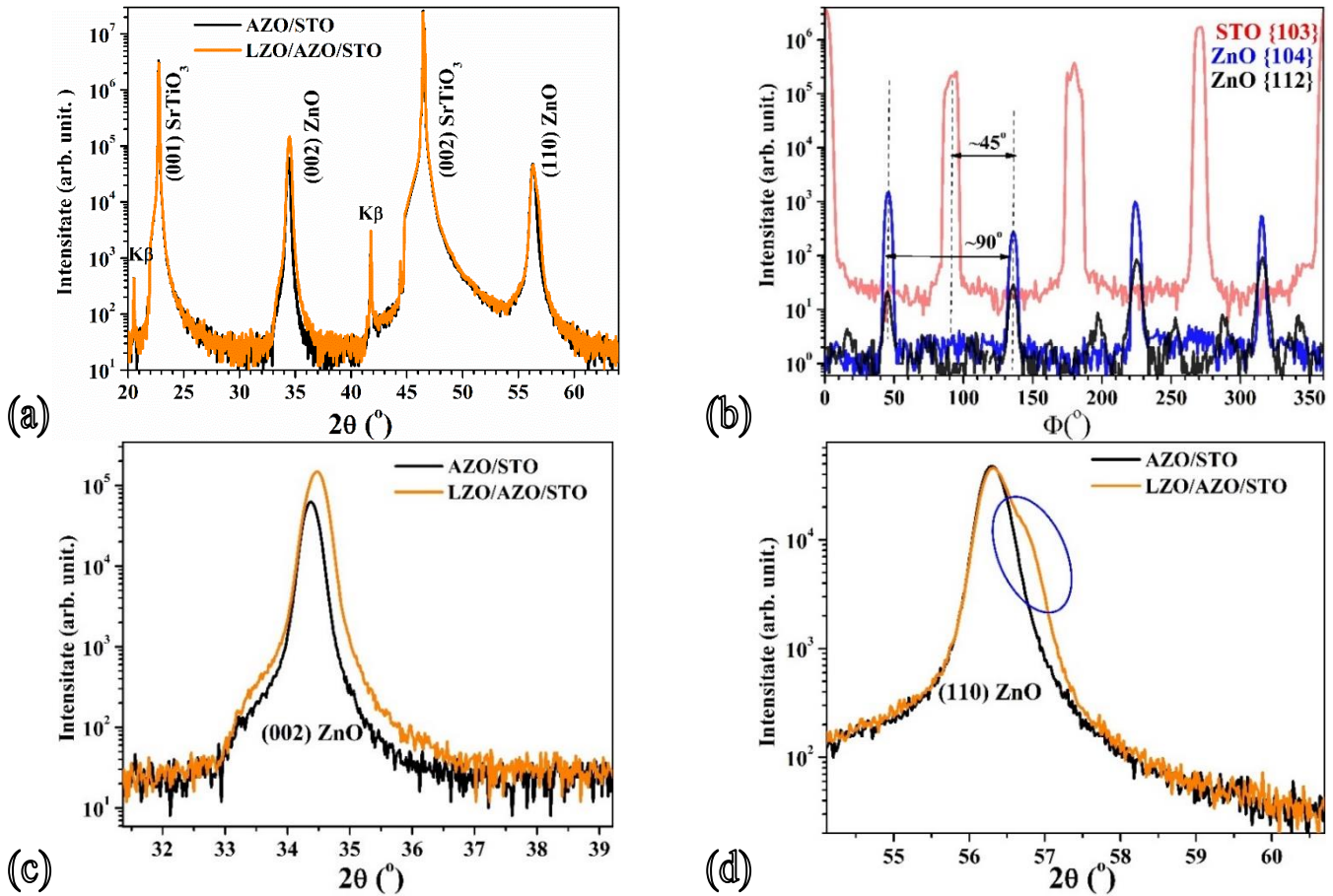


Fig.1 (a) Difractograma $2\theta-\omega$ a structurii AZO/STO(001) și LZO/AZO/STO (001);
 (b) Măsurătoare în jurul azimutului pe AZO și LZO/AZO depus pe (001) STO: pe {103} pentru orientarea (001) a STO, pe {104} pentru orientarea (002) a ZnO și pe {112} pentru orientarea (110) a ZnO;
 (c), (d) Zoom în zona liniei de difracție 002, respectiv 110 a ZnO a structurii AZO/STO(001) și LZO/AZO/STO (001).

În fig.1(a) este prezentată difractograma $2\theta-\omega$ a filmului subțire de AZO (220 nm) depus pe STO (001) și a structurii multistrat LZO/AZO/STO (strat de LZO - 170 nm crescut pe AZO depus anterior). Se pot observa două direcții preferențiale de creștere a ambelor straturi de ZnO: creștere polară în lungul axei c (002) reprezentată prin maximul de difracție de la 30.41° și una nepolară (110) de-a lungul axei a reprezentată de maximul de la 56.31° . La indexarea acestei difractograme au fost utilizate fisele ICDD #00-036-1451 pentru ZnO hexagonal și ICDD #00-035-0734 pentru STO. Modul de creștere preferențială este puternic influențat atât procesul de curățare a substratului cât și de parametrii de depunere.

Pentru a evalua creșterea epitaxială a filmelor de AZO și LZO, au fost realizate și prezentate în fig.1(b) măsurători azimutale. Acestea permit determinarea relațiilor de epitaxie și a orientării în plan a straturilor depuse față de substratul cubic de STO (001). Scanarea ϕ după familia de plane {103} este înregistrată pentru evaluarea simetriei rotazionale a planului 001 a SrTiO_3 , care prezintă patru maxime, fiind în perfectă concordanță cu ordinul simetriei rotazionale a feței 001 a structurii cubice. Pentru orientarea 002 a straturilor pe baza de ZnO a fost înregistrată măsurătoarea azimutală pe {104} ce prezintă 4 maxime (la 90° unul față de celălalt) ca urmare a simetriei de ordin 4. Orientarea în plan a suprafețelor rectangulare (110)

ale straturilor de AZO și LZO sunt analizate prin măsurătoarea azimutală în jurul {112} ce prezintă 4 maxime principale la intervale de 90° . Acest fapt se datorează simetriei de ordin 2 cu două orientări non-echivalente în plan în raport cu suprafața 001 a substratului. Ambele texturi sunt orientate în plan la 45° față de planul (001) al STO.

În fig.1(c) și fig.1(d) sunt prezentate în detaliu peak-urile de difracție corespunzătoare celor două reflexii ale filmelor de AZO și LZO/AZO – 002 și 110 -. După depunerea stratului superior de LZO pe structura AZO/STO largimea maximului crește în ambele cazuri, însă la unghiuri mai mari, așa cum este cazul reflexiei e la 56.31° se poate observa umărul apărut pe maxim după depunerea LZO, acesta este un indicator evident al creșterii celui de-al doilea strat de ZnO și a diferentelor în constantele de rețea ale AZO și LZO, respectiv.

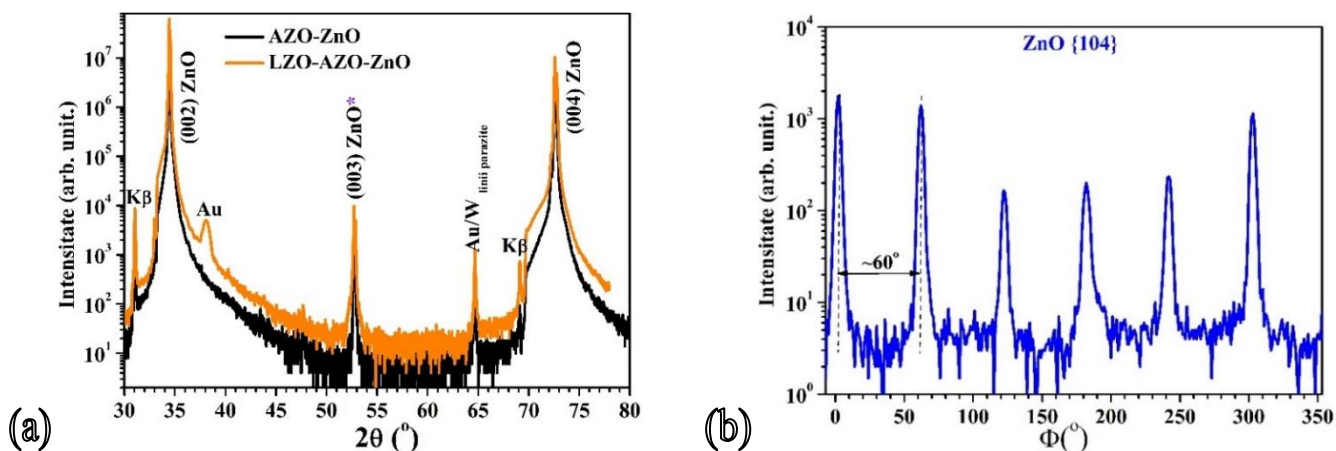


Fig.2 (a) Difractograma $2\theta-\omega$ a structurii AZO/STO(001) și LZO/AZO/STO (001);

(b) Măsurătoare în jurul azimutului pe AZO și LZO/AZO depuse pe (001) STO pe {104} pentru orientarea (002) a straturilor pe bază de ZnO.

În fig.2(a) este prezentată difractograma $2\theta-\omega$ a aceluiași structuri prezentate anterior, însă depuse pe substrat transparent de ZnO (001). Acestea au fost preparate cu scopul de a obține filme subțiri pe baza de ZnO foarte puțin tensionate. În difractograma apar maximele de difracție la 34.49° (reflexia 002), și la 72.62° (reflexia 004). Este dificilă decelarea între contribuția substratului care este mult mai intensă și a filmelor; în difractograma apare și contribuția liniei de difracție 003 care în mod teoretic nu poate fi identificată prin XRD. Măsurătoarea de unghi azimutal din fig 2(b) prezintă 6 maxime la o diferență de 60° ca urmare a simetriei rotazionale a ZnO hexagonal.

Câteva grupuri de cercetare au raportat existența feroelectricității în ceramici și filme subțiri de Li:ZnO [Onodera *et al*, Jpn. J Appl. Phys 35(1996)5160; Onodera *et al*, Ferroelctrics 230(1999)163; Dhananjay *et al*, J. Appl. Phys. 99(2006)034105] datorată cel mai probabil diferenței de rază atomică dintre cei doi cationi Zn și Li. În fig.3(a) este prezentată dependența curent-tensiune pentru tînta ceramică ($\text{Li}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$) din care s-au despus filmele de LZO; pentru aceste măsurători ceramică a fost integrată între electrozi de Ag, formând o structură de capacitor cu fețe plan paralele. Deși este vorba despre o tînta ceramică policristalină, caracteristica IV este caracteristică unei diode, nicidecum unui material masiv ceramic. Acest comportament nu a mai fost raportat până acum pe astfel de materiale. În funcție de tensiunea aplicată, materialul poate să se comporte ca un dielectric sau din contra, ca un material conductor.

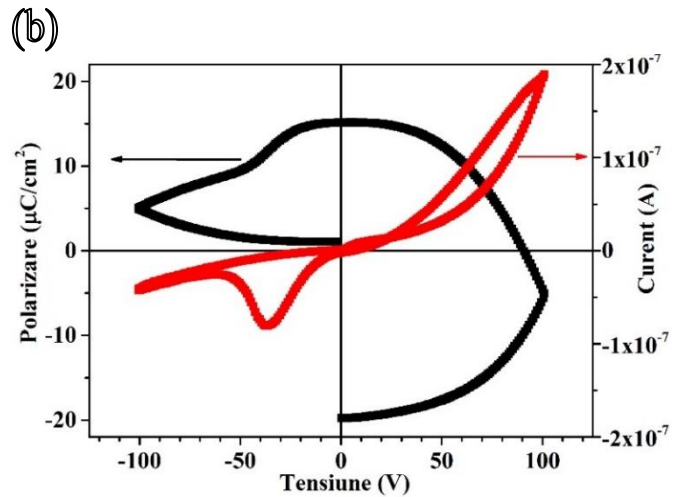
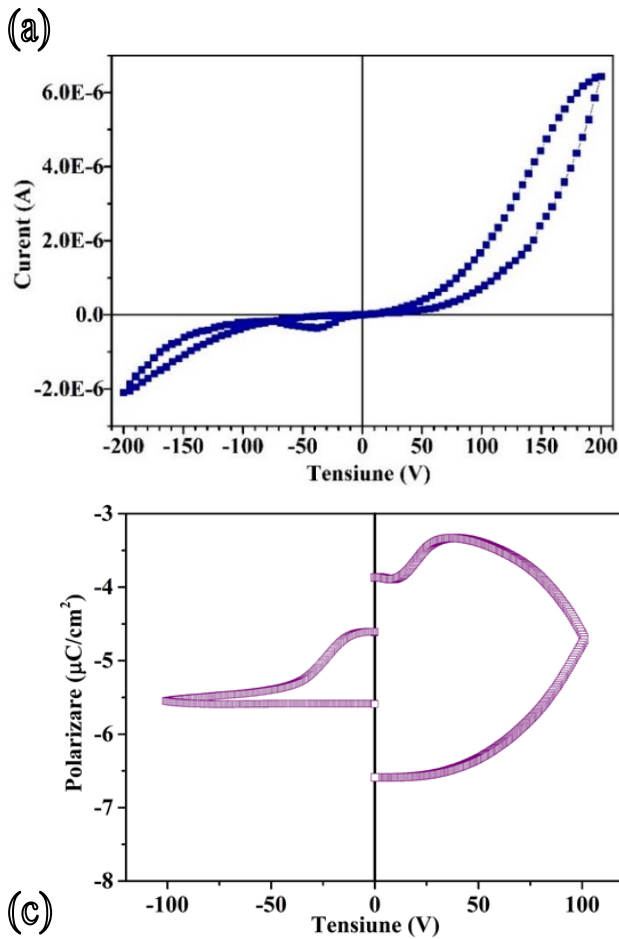


Fig.3 (a) Dependența curent-tensiune pentru o placuță ceramică decupată din ținta folosită la depunerile de LZO; (b) Măsurătoare de histerzis electric în polarizare și curent în funcție de tensiunea aplicată, pe placuță ceramică decupată din ținta folosită la depunerile de LZO; (c) Histerzis remanentă pe placuța ceramică decupată din ținta folosită la depunerile de LZO;

În fig. 3(b) este prezentat ciclul de histerzis pentru placuța de LZO, atât în polarizare, cât și în tensiune. Pe partea negativă histerzisul în polarizare arată ca unul specific materialelor feroelectrice cu structura perovskit. Peak-ul din curent de pe partea negativă corespunde și el reversării polarizării, aducând o nouă dovadă a feroelectricității. Pe partea pozitivă însă curenții de scurgere și pierderile devin semnificativi și alterează proprietățile electrice ale LZO. Pentru verificare remanentă dipolilor în pozițiile induse de câmpul aplicat a fost înregistrat histerzisul remanent (fig.3(c)) care este important la tensiuni negative, pe partea pozitivă remanenta este afectată de factorii amintiți anterior.

Explicatia comportamentului de tip dioda în caracteristica I-V a ceramicii vine din partea analizelor XPS care sugerează existența unui gradient de concentrație de dopant între cele două fețe ale placuței de LZO: ~12 % Li pe o față și ~18 % pe cealaltă (procente raportate la concentrația totală de cationi).

Pe structurile multistrat LZO/AZO au fost măsurate dependente I-V, fig.4(a) prezintă evoluția caracteristicilor I-V cu temperatura a structurii LZO/AZO/STO. Acestea prezintă o ușoară asimetrie, probabil ca urmare a interfețelor diferite a stratului de LZO cu cei doi electrozi superior și inferior.

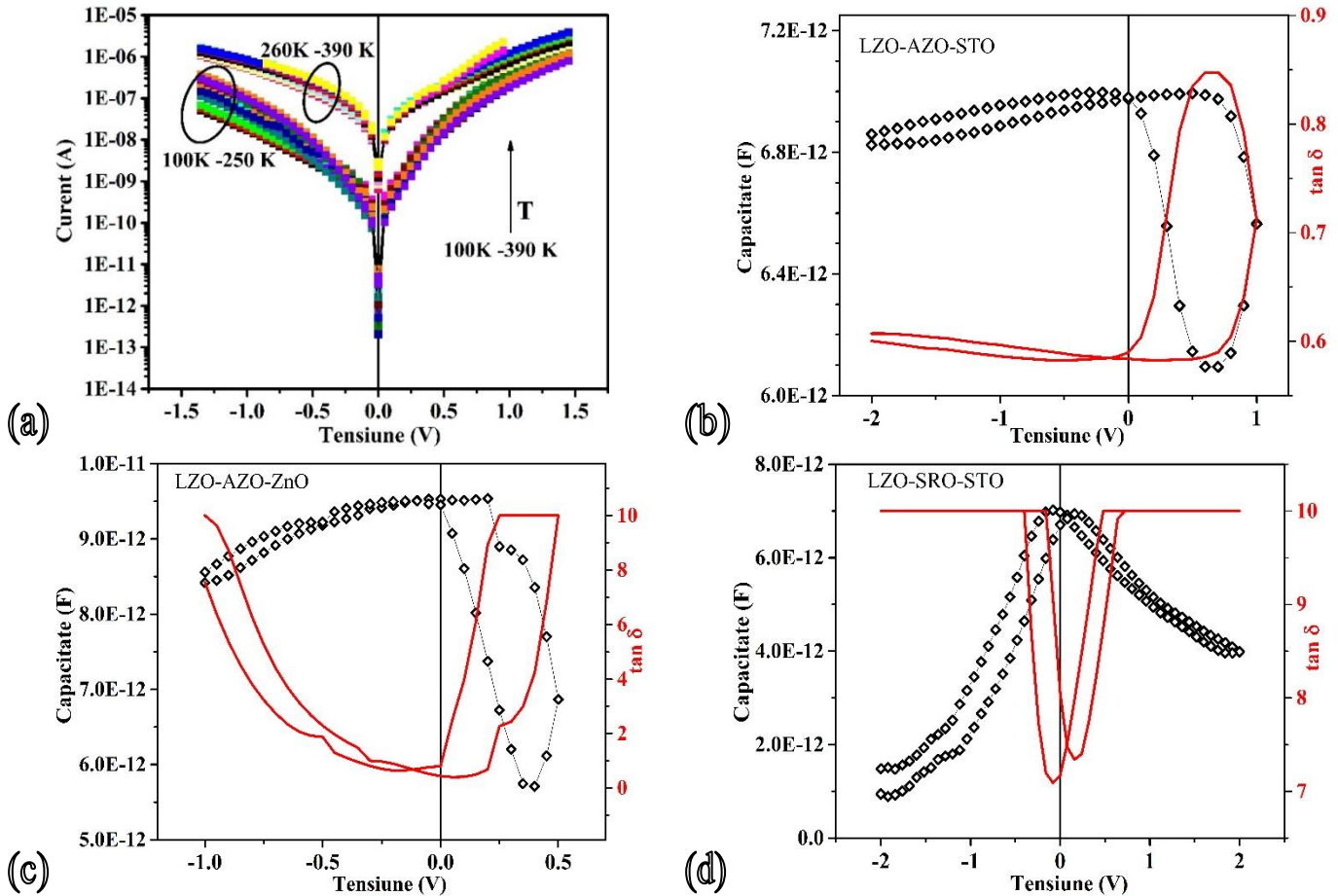


Fig.4 (a) Caracteristica curent-tensiune pentru structura de LZO/AZO/STO (001) în funcție de temperatură;
 (b), (c), (d) Dependențele capacitare-tensiune și pierderile dielectrice pentru structuri de LZO/AZO/STO(001), LZO/AZO/ZnO și LZO/SRO/STO.

În fig. 4(b), 4(c) și 4(d) sunt prezentate dependențele capacității și a pierderilor dielectrice ($\tan \delta$) în funcție de tensiunea aplicată, obținute pentru structurile LZO/AZO/STO, LZO/AZO/ZnO, respectiv LZO/SRO/STO. Pentru toate aceste structuri se evidențiază o caracteristică cu formă de tip "flutur", ce ar putea fi atribuită feroelectricității straturilor de LZO, dar și unui sistem format din două diode Schottky conectate spate în spate, pentru care dependența capacității de tensiune este $1/C^2 \sim V$, oricare ar fi polaritatea tensiunii aplicate (una dintre diode fiind invers polarizată). De asemenea, se poate considera că cele două contacte, LZO cu electrodul de spate (AZO sau SRO) și LZO cu electrodul superior (Ti/Au depus prin mască) sunt de tip Schottky, iar diferențele între valorile capacității între baleierea tensiunii de la 0 la V_{max} și cele obținute pentru baleierea tensiunii în sens invers (de la V_{max} la 0) se pot explica prin încărcarea/descărcarea unor defecte electrice active prezente la interfața cu cei doi electrozi. O altă observație este că ambele structuri depuse pe electrod de spate AZO (fie pe substrat STO fie pe ZnO) prezintă scăderi mari ale capacității pentru tensiuni pozitive (mai mari de 0.5V) însoțite de creșterea foarte mare a pierderilor dielectrice, și chiar strapungerea probelor uneori. Aceste rezultate ar putea fi corelate cu o degradare a caracterului rectificator al unuia dintre contacte.

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).

Toate activitatile propuse in aceasta faza de nucleu au fost derulate, iar obiectivul fazei a fost atins. Caracterul feroelectric al filmelor de LZO ramane inca discutabil, intrucat in ciuda dovezilor oferite de masuratorile de capacitate care prezinta o forma caracteristica feroelectricilor, nu a putut fi masurat un ciclu de histerezis in polarizare sau curent. Un articol pe acest studiu este in elaborare. Proiectul ar putea continua prin elaborarea si investigarea structurilor de tip Metal-Feroelectric-Semiconductor.

Responsabil proiect

Dr.Adrian Crisan

Responsabil faza

Dr. A.C. Galca,

Drd. L.M. Trinca,

Dr. L.Pintilie,