

**INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR**

Raport Științific 2018

Contract PN-III-P1-1.1-PD-2016-1322 nr. 117/2018

***„Originea histerezisului rezistenței în straturi de grafenă depuse pe
substraturi feroelectrice”***

HYSGRAFERRO

Director Proiect

Dr. Nicoleta G. Apostol

Etapa 1 (1.04.2018 – 31.12.2018) Microscopie și spectroscopie cu efect tunel pe straturi subțiri feroelectrice și pe depuneri de tip grafenă sintetizate pe acestea. (D1) Imagini STM dovedind că grafena a fost sintetizată pe substraturile feroelectrice; (D2) Spectre XPS dovedind stoichiometria substratului, absența contaminării și o stare bine definită de polarizare; (D3) Spectre de fotoemisie (ARUPS) dovedind structura electronică de bandă a grafenei.

Aplicații intens studiate sunt legate de faptul că grafena poate fi privită ca un semimetal perfect cu mobilitate mare de purtători de sarcină, rezultând structuri care implică canale de conducție de grafenă ca fiind candidați adecvați pentru tranzistori cu efect de câmp de înaltă frecvență [1]. Prin aplicarea unui câmp electric perpendicular aplicat grafenei se pot controla proprietățile electronice necesare aplicațiilor logice [2]. Creșterea sau transferul grafenei pe feroelectrice poate fi o soluție valoroasă pentru dispozitive ingineresti cu ajustarea stării on/off controlată de polarizarea substratului. Tranzistorii cu efect de câmp pe bază de grafenă preparați pe substraturi monocristaline de zirconitanat de plumb, de înaltă calitate, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) prezintă o creștere a mobilității, de până la 10 ori mai mult (până la $105 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) comparativ cu dispozitive bazate pe SiO_2 - grafenă [3,4]. Se așteaptă un ciclu de histerezis al rezistenței datorită ecranării cu participarea purtătorilor din stratul de grafenă a câmpului de depolarizare datorat stării feroelectrice a substratului [5], dar cel mai adesea este observant un comportament anti-histeretic [6-8]. Acesta a fost atribuit chimiei complexe de suprafață a feroelectricului, moleculelor adsorbite înainte de transferul grafenei sau interfeței între grafenă și stratul feroelectric [6-8]. Originea anti – histerezisului este un subiect controversat, ceea ce justifică eforturile de a sintetiza grafenă pe feroelectrice în medii ultra curate [9], cum ar fi folosirea depunerii de carbon prin epitaxie cu fascicul molecular (carbon molecular beam epitaxy - CMBE).

Principalul obiectiv al proiectului este investigarea proceselor elementare care se petrec atunci când carbonul este adsorbit, desorbit sau reacționează pe suprafețe feroelectrice monocristaline, atomic curate, bine caracterizate, sintetizate prin depunere din pulsuri laser (pulsed laser deposition, PLD). Un prim pas în acest studiu este obținerea unor suprafețe feroelectrice atomic curate, bine caracterizate. Apoi, gasite condițiile optime de obținere a grafenei pe feroelectrice, se verifica prin XPS, ARUPS și STM, stoichiometria și absența contaminării și o stare de polarizare bine definite, imagini dovedind că grafena a fost sintetizată pe substraturile feroelectrice.

Experimentele s-au efectuat la linia de sincrotron CoSMoS de la Elettra-Trieste, în cadrul unui experiment la care au participat Directorul de Proiect, sub îndrumarea mentorului.

Au fost efectuate experimente de spectroscopie de fotoelectroni pe straturi subțiri de zirconitanat de plumb $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT), de grosime 50 nm, crescute pe un substrat izolator, $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO). Proba a fost investigată imediat după introducerea în incinta de analiză, apoi a fost supusă și unei proceduri de curățare prin încălzire la $400 \text{ }^\circ\text{C}$ în atmosferă de oxigen, la o presiune de 5×10^{-5} mbar, folosindu-se rețeta din [10,11]. Acest tip de tratament permite obținerea unei suprafețe de PZT (001) cristaline curate, fiind utilizat și în studii anterioare [12,13].

Dupa verificarea prin XPS ca proba nu prezintă contaminare și măsurarea nivelurilor profunde de interes, s-a început evaporarea C (dupa mai multe încercări și găsirea parametrilor pentru depunerea de carbon pe feroelectric), timp 2h, pe proba incalzită la $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Apoi, s-a verificat prin XPS și s-au obținut imagini STM care pun în evidență formare de clusteri de carbon pe suprafața feroelectrică. S-au măsurat și spectre de bandă de valență cu rezoluție unghiulară (angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy, ARUPS) pentru a vedea în ce măsură structura electronică a straturilor formate seamănă cu aceea a grafenei. S-a mai efectuat și un alt experiment, inducere de feromagnetism în Mn imersat în PZT(001), care va fi descris în finalul acestui Raport.

În Figura 1 s-au reprezentat nivelurile profunde pentru proba abia introdusă în incintă, după tratamentul de curățare și după depunerea de C. Spectrele XPS au deconvolute cu profile Voigt, mai puțin spectrele carbonului, unde s-au folosit profile asimetrice de tip Doniach-Šunjić.

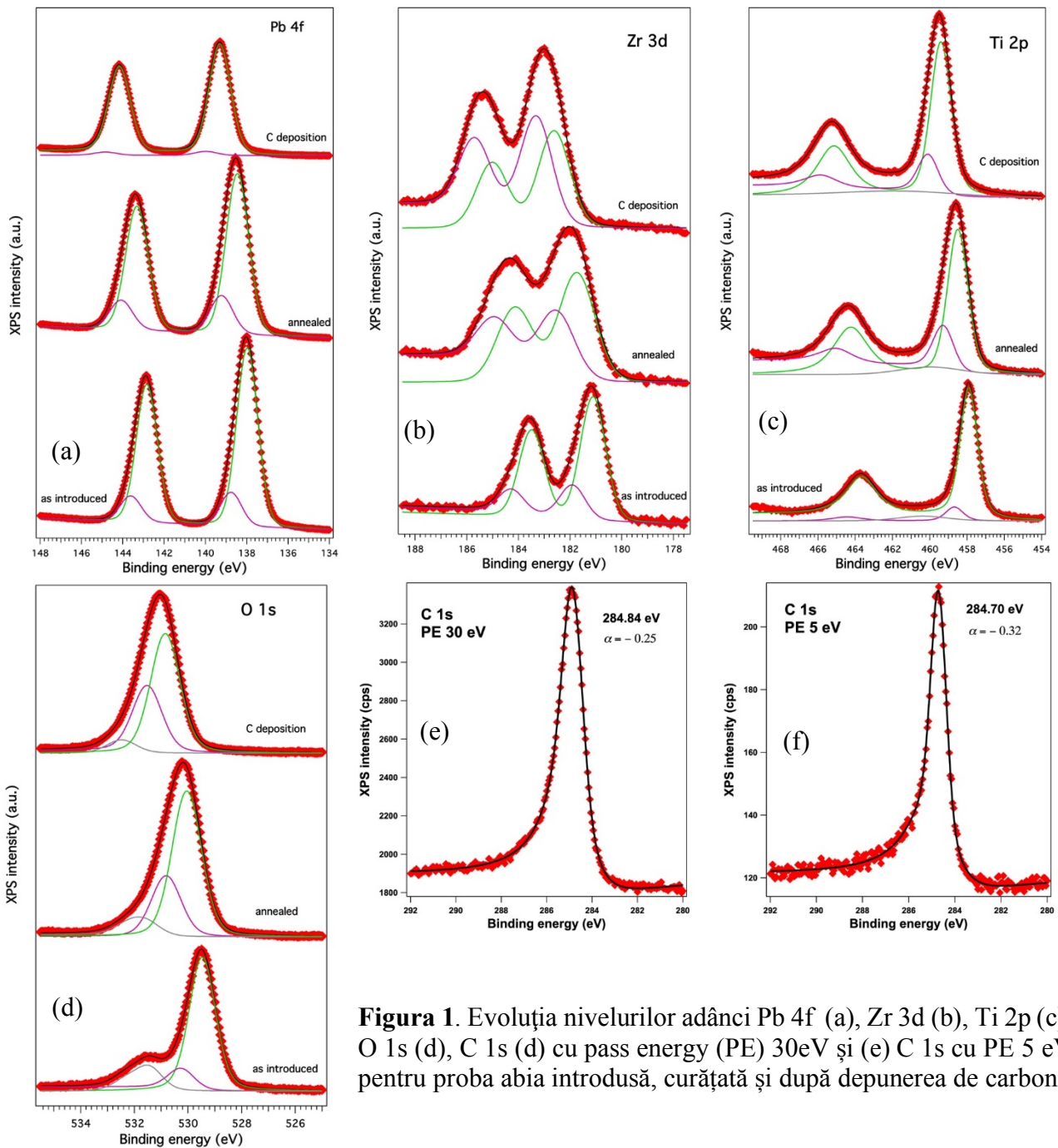
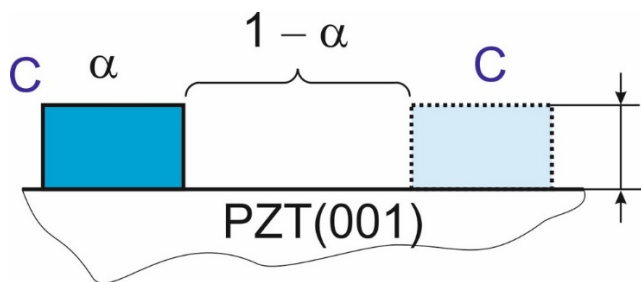


Figura 1. Evoluția nivelurilor adânci Pb 4f (a), Zr 3d (b), Ti 2p (c), O 1s (d), C 1s (d) cu pass energy (PE) 30eV și (e) C 1s cu PE 5 eV pentru proba abia introdusă, curățată și după depunerea de carbon.

Proba Parametru	PZT "as introduced" (001)	PZT "annealed"	PZT "C deposition"
[Pb]/[Zr + Ti]	1,55	1,03	0,57
[Zr]/[Zr + Ti]	0,21	0,215	0,21
[O]/[Zr + Ti]	2,24	2,15	1,94
Pb 4f _{7/2} (c1) (eV)	137,98	138,45	139,30
Pb 4f _{7/2} (c2) (eV)	138,76	139,22	139,97
Polarizare	P(+)	P(+)	P(+)

Tabelul de mai sus prezintă principalele rezultate obținute privind compoziția probei rezultată din rapoartele de intensitate. Se observă că valoarea conținutului de Zr nu variază prea mult de la o probă la alta, fiind apropiată de valoarea teoretică a țintei (0,20), însă se poate observa un deficit de oxigen încă de la început. Anticipăm de pe acum rezultatul obținut prin STM și anume formarea de insule de carbon pe stratul feroelectric.

În continuare, pornindu-se de la intensitățile liniilor XPS, se face o estimare a grosimii insulelor de carbon depuse pe substrat (d , vezi Fig. 2), precum și a fracțiunii ocupate de carbon, pe suprafața, α , pornindu-se de la un model extrem de simplu.



d Figura 2. Model de creștere a carbonului sub forma de insule.

Se porneste de la intensitatea integrală a suprafeței curate: $I_{\text{PZT}}^{(0)} \approx 61967 \text{ cps} \times \text{eV}$ corespunzând la o densitate superficială de $2,5 \text{ atomi}/a^2$, unde $a = 3,86 \text{ \AA}$ este constanta de rețea din plan. Pentru suprafețele terminate în PbO , pe o arie a^2 există 2 atomi; pentru suprafețele terminate în $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2$, avem 3 atomi pe a^2 . Din raportul intensităților $\text{Pb}/(\text{Zr} + \text{Ti})$ apropiat de unitate, rezultă că nu există o singură terminație preferențială, altfel efectele de atenuare ale fotoelectronilor ar da deviații de la unitate (stratul cel mai extern are și ponderea cea mai ridicată în intensitatea fotoemisă). În continuare, se va folosi o densitate medie efectivă de $2,5 \text{ atomi}$ pe celula elementară de suprafață de arie a^2 . Pentru grafit, densitatea superficială este $1 \text{ atom}/2,62 \text{ \AA}^2$ ($d \rightarrow \infty$) [14]. Acestei densități atomice i-ar corespunde o intensitate pe care o calculăm pornind de la proporționalitatea:

$$\frac{I_{\text{C}}^{(0)}}{I_{\text{PZT}}^{(0)}} = \frac{n_{\text{s,C}}^{(0)}}{n_{\text{s,PZT}}^{(0)}} = \frac{A_{\text{PZT}}^{(0)}/2,5}{A_{\text{C}}^{(0)}}$$

unde $A_{\text{PZT}}^{(0)}$ este aria celulei elementare de suprafață a PZT ($a^2 = 3,86 \text{ \AA}^2$), iar $A_{\text{C}}^{(0)}$ este aria ocupată de un atom de carbon în structura grafitei ($2,62 \text{ \AA}^2$).

Rezultă că un strat de carbon (grafit) de grosime mult mai mare decât parcursul liber mediu ar trebui să aibă intensitatea:

$$I_{\text{C}}^{(0)} = I_{\text{PZT}}^{(0)} \times \frac{3,86^2}{2,5} \times \frac{1}{2,62} = 140959 \text{ eV} \times \text{cps}$$

De aici putem deduce grosimea medie a insulelor de carbon:

$$I_{\text{C}}(d) = I_{\text{C}}^{(0)} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \right\}$$

Rezultă

$$d = \lambda \ln \left(\frac{I_C^{(0)}}{I_C^{(0)} - I_C(d)} \right)$$

$\Rightarrow d \approx 18.5 \text{ \AA} \approx 5,5 \text{ ML C}$ (s-a folosit parametrul de rețea $c = 6.7 \text{ \AA}$ pentru grafit hexagonal).

În continuare, se va evalua intensitatea corespunzătoare atomilor din substrat. Presupunem că o fracțiune α din substrat este acoperită cu insule de carbon de grosimea d , iar fracțiunea $1 - \alpha$ este liberă (Fig.2). Intensitatea totală a nivelurilor din substrat va fi:

$$I_{\text{PZT}}(d) = (1 - \alpha)I_{\text{PZT}}^{(0)} + \alpha I_{\text{PZT}}^{(0)} \exp \left(-\frac{d}{\lambda} \right)$$

de unde

$$\alpha = \frac{1 - \frac{I_{\text{PZT}}(d)}{I_{\text{PZT}}^{(0)}}}{1 - \exp \left(-\frac{d}{\lambda} \right)}$$

Rezultă $\alpha \approx 0,20$ acoperire cu C a suprafeței de PZT.

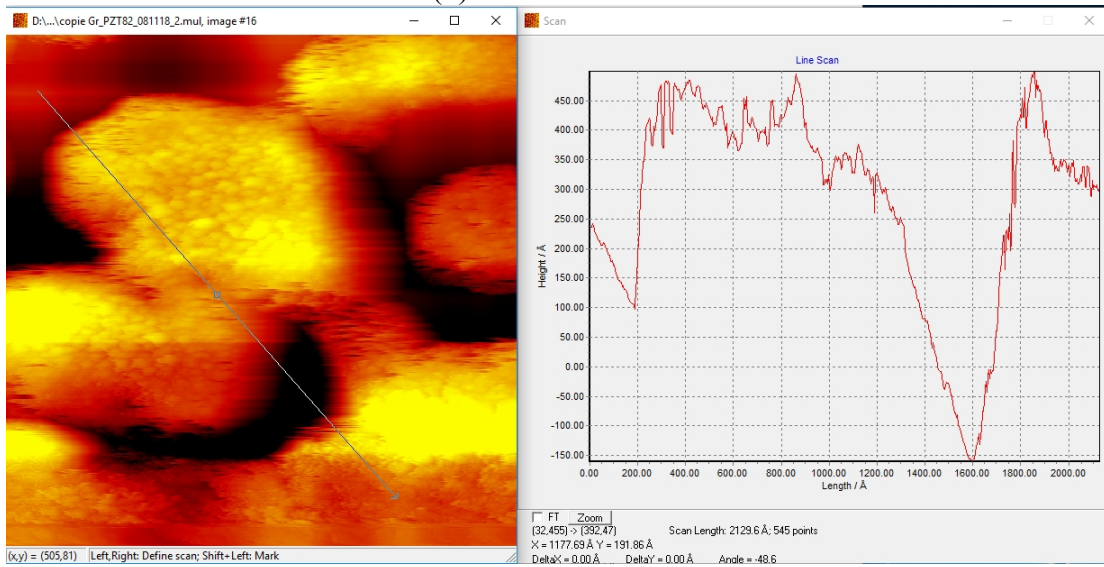
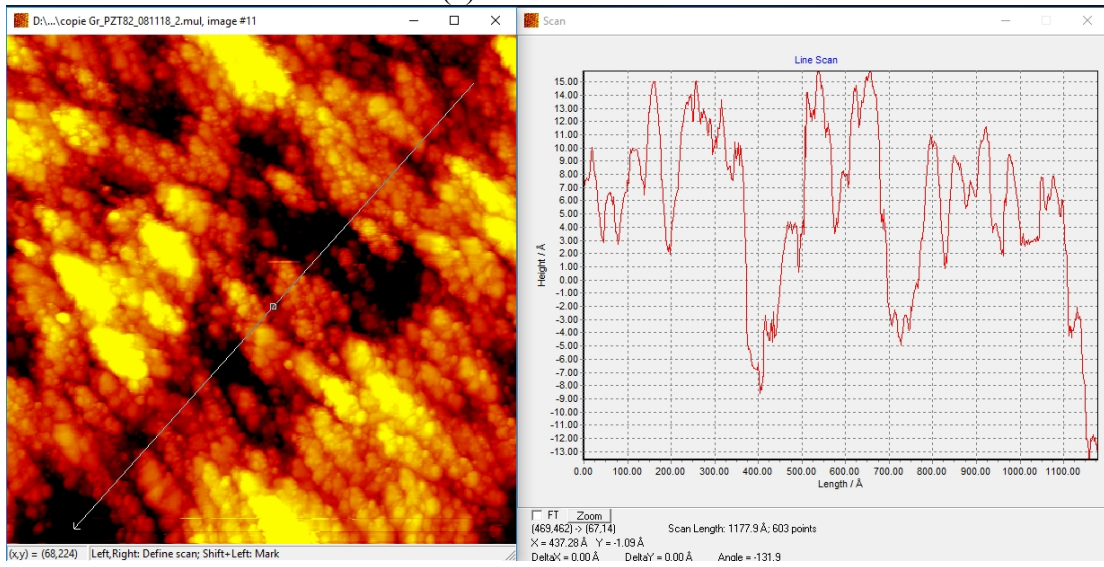
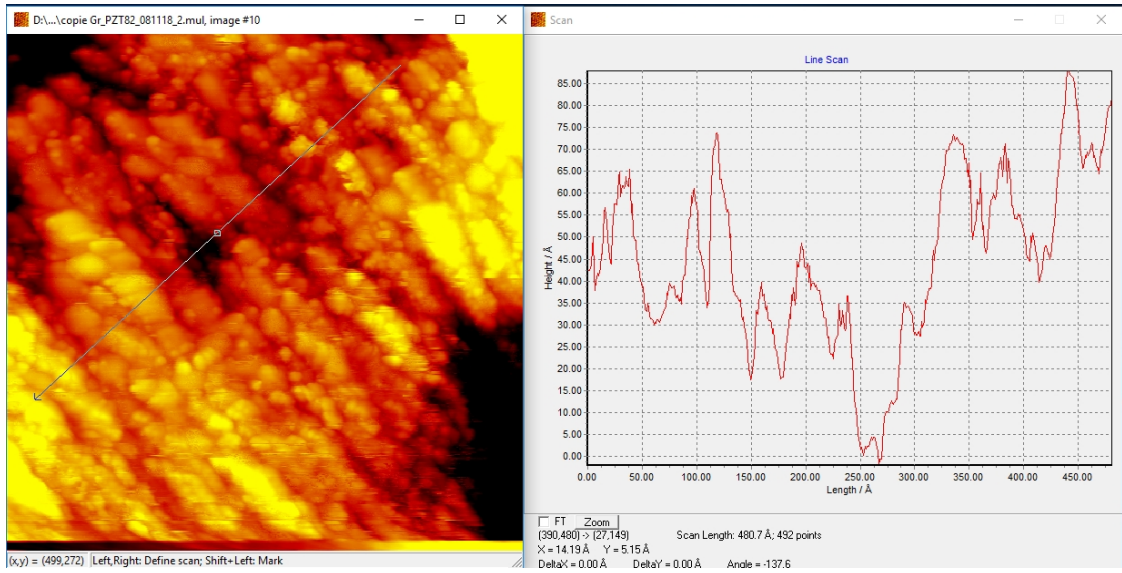
Concluzii parțiale din analiza XPS:

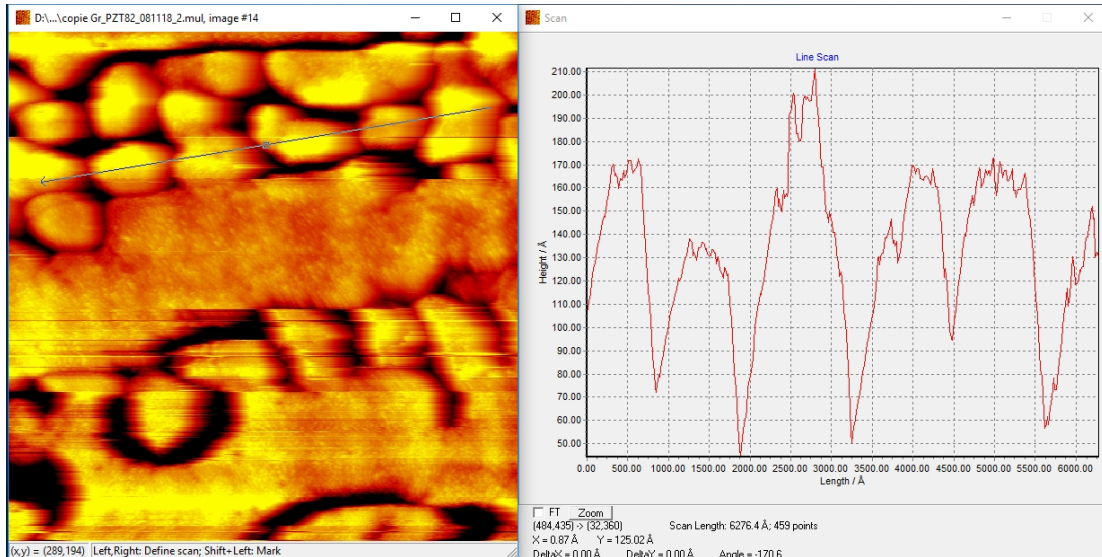
(i) Se obține polarizare $P^{(+)}$ în toate stările probei (după introducere, tratament termic în oxigen, depunere carbon); într-un studiu anterior pe o proba mult mai subțire (20 nm), după tratament în oxigen s-a obținut o polarizare $P^{(-)}$ [11].

(ii) Proba este deficitară în oxigen la suprafață. Sistemele de încălzire ale probei din Ref. [11] și din studiul actual au fost diferite și o încălzire la temperatura mai ridicată în cazul actual ar putea duce la formarea mai multor vacanțe de oxigen. Se poate presupune că aceste vacanțe de oxigen ar contribui și la stabilizarea polarizării orientate către exterior, menționată anterior.

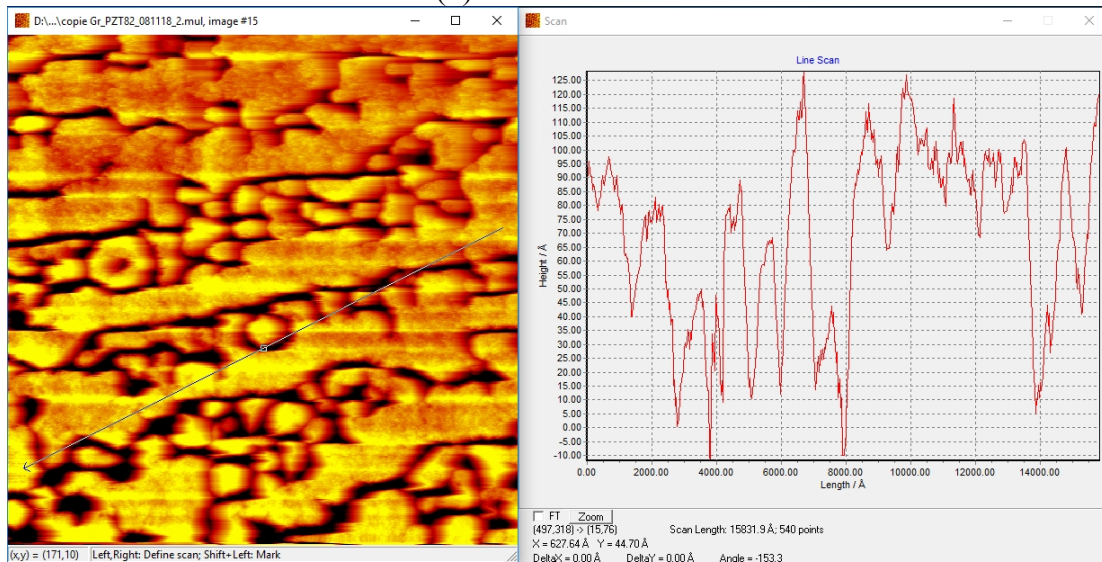
(iii) Se formează un strat probabil discontinuu de carbon, sub formă de insule care acoperă numai o fracțiune din suprafața substratului, iar înălțime medie a insulelor este de cca. 6–7 straturi monoatomice de grafenă.

În continuare, aceste informații au fost analizate și prin microscopie de baleiaj cu efect tunel (STM), reprezentate în Fig. 3 (imagini + profile topografice). Se obțin structuri globulare pentru carbonul depus pe PZT(001), cu adâncimi între insule variind între 23 și 40 Å (Fig. 3(a,b)). Aceste valori sunt de același ordin de mărime cu grosimea medie a insulelor de carbon dedusă prin spectroscopie XPS. În schimb, gradul mediu de ocupare a suprafeței cu insule de carbon pare mai ridicat decât cel dedus prin XPS.





(d) Scară $\cong 7000 \text{ \AA}$



(e) Scară $\cong 15000 \text{ \AA}$

Figura 3. Imagini STM de diferite dimensiuni, obținute pe proba de PZT pe care s-a depus carbon

Natura grafenică a stratului de carbon depus poate fi analizată și folosindu-se spectroscopia de fotoelectroni din banda de valență, cu rezoluție unghiulară. Pentru un strat de carbon cu grosime de cca. 7,4 straturi atomice de carbon, spectroscopia din banda de valență a pus în evidență mai multe rezonanțe specifice grafitului [15-18]. În particular, prima rezonanță la o energie de legătură de cca. 3,2 eV (față de nivelul Fermi) este dată de maximul subbenzii σ din punctul Γ , iar al doilea maxim, mai puțin pronunțat, la o energie de legătură de cca. 7–8 eV, apare la suprapunerea benzilor σ și π [15,16,18]. Din cauză că straturile de tip grafitic nu sunt orientate în plan, aceste rezonanțe apar la mai multe unghiuri.

În cazul stratului de 1,8 ML grafenă, aceste rezonanțe se atenuează, ceea ce poate fi un semn al dispariției caracterului 3D al structurilor și numai o dependență aproximativ liniară a densității de stări rămâne vizibilă. Această dependență liniară $g(\varepsilon) \sim \varepsilon$ poate fi explicată printr-o lege de dispersie de tipul $\varepsilon = \hbar ck$ și caracter bidimensional, astfel încât aria elementară în spațiul reciproc $dA_k = 2\pi k dk \sim \varepsilon d\varepsilon$ [19].

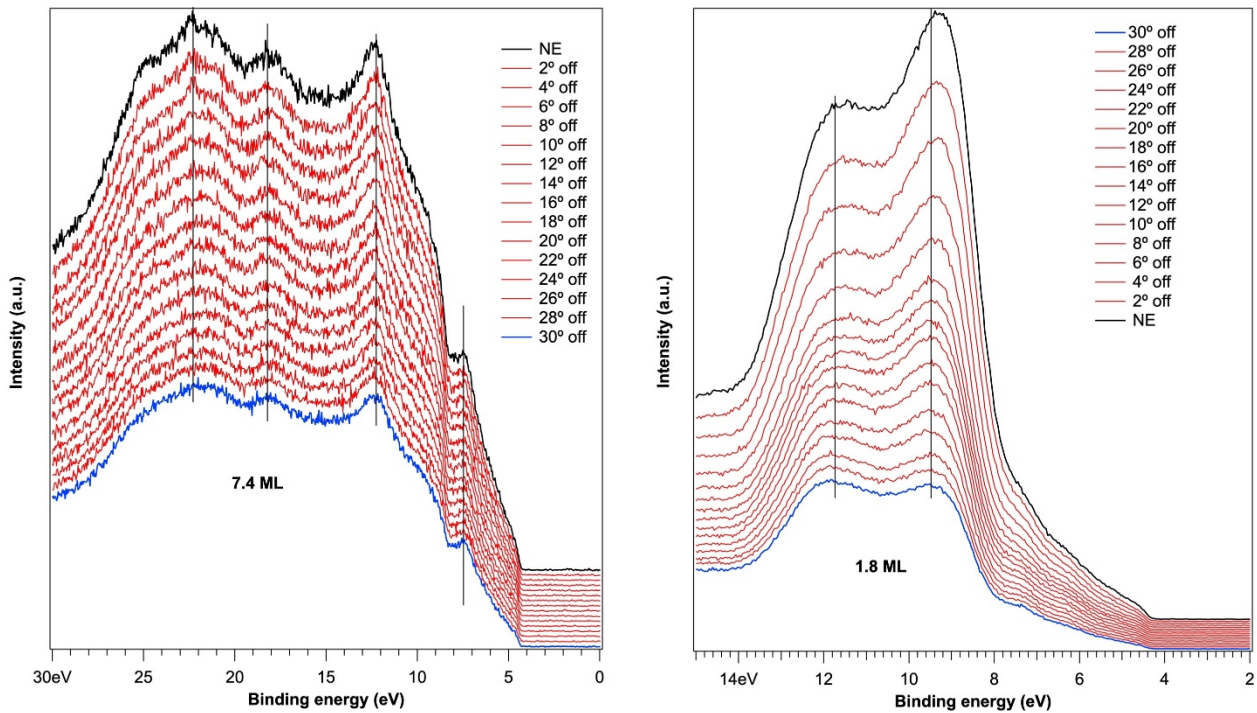


Figura 4. Spectroscopie de fotoelectroni rezolvată unghiular (ARUPS) pentru probele cu (a) 7,4 ML carbon și (b) 1,8 ML carbon.

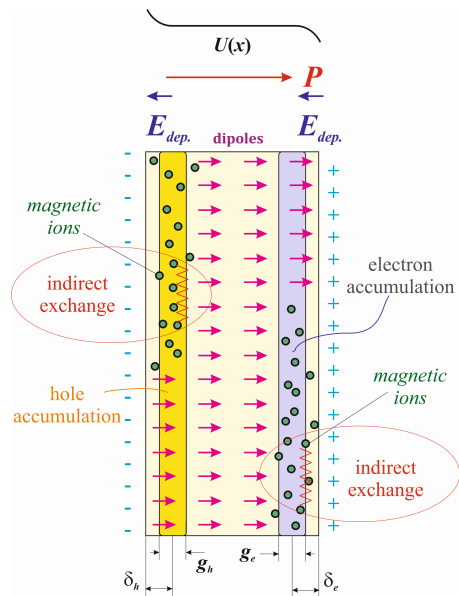


Figura 5. Principiul ordonării magnetice prin schimb indirect intermediat de purtătorii de la suprafața unui strat ferroelectric.

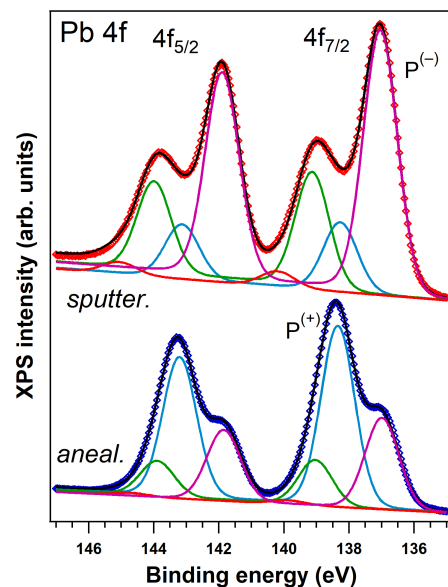


Figura 6. Spectre XPS ale Pb 4f după depunerea de Mn pe suprafețe tratate în mod diferit. Rezultă stări predominante de polarizare diferite.

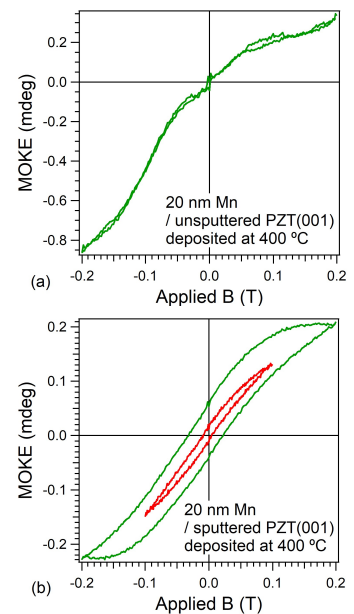


Figura 7. Magnetometrie Kerr la temperatura camerei pe cele 2 probe.

Un alt subiect de cercetare unde s-au obținut rezultate în cadrul prezentei Etape a fost investigarea posibilității de a se intermedia ordonarea feromagnetică între ioni magnetici izolați prin interacțiuni de schimb indirect, mediată de purtătorii de sarcină liberi acumulați la suprafața materialului ferroelectric. S-au efectuat tratamente diferite ale substratului de PZT(001): (i) unul (încălzire în vid ultraînalt) inducând vacanțe de oxigen și deci electroni care pot compensa un câmp de depolarizare indus de polarizarea orientată spre exterior; (ii) al doilea (bombardament ionic urmat de încălzire) inducând vacanțe de plumb și deci generând goluri în vecinătatea suprafeței, care stabilizează starea de polarizare orientată înspre interior (Fig. 6, 7). După aceea, s-au introdus atomi de mangan în material

și s-a observat că numai în al doilea caz se obține feromagnetism la temperatura camerei (Fig. 8). Explicația acestei observații este că interacțiunea de schimb indirect este proporțională cu masa purtătorilor de sarcină care intermediază interacțiunea și este mai robustă în cazul interacțiunii intermediare de goluri (mai grele). Aceste rezultate au făcut obiectul unui manuscris care a fost acceptat (cu Acknowledgements la acest Proiect):

Room temperature ferromagnetism and its correlation to ferroelectricity of manganese embedded in lead zirco-titanate, I.C. Bucur, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, L.C. Tănase, C.A. Tache, G.A. Lungu, R.M. Costescu, C.F. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, **Thin Solid Films** **669**, 440–449 (2018).

Bibliografie:

- [1] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487-496 (2010).
- [2] K. F. Mak, C. H. Lui, J. Shan and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 256405(1-4) (2009).
- [3] X. Hong, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 36808(1-4) (2009).
- [4] X. Hong, K. Zou, A. M. DaSilva, C. H. Ahn and J. Zhu, *Solid State Commun.* **152**, 1365-1374 (2012).
- [5] A. Rajapitamahuni, J. Hoffman, C. H. Ahn and X. Hong, *Nano Lett.* **13**, 4374-4379 (2013).
- [6] X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 033114(1-3) (2010).
- [7] E. B. Song, B. Lian, S. M. Kim, S. J. Lee, T.-K. Chung, M. S. Wang, C. F. Zeng, G. Y. Xu, Kin Wong, Yi Zhou, H. I. Rasool, D. H. Seo, H.-J. Chung, J. S. Heo, S. N. Seo, and K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 042109(1-3) (2011).
- [8] N. H. Park, H. Y. Kang, J. G. Park, Y. R. Lee, Y. J. Yun, J.-H. Lee, S.-G. Lee, Y. H. Lee and D. S. Suh, *ACS Nano* **9**, 10729-10736 (2015).
- [9] C. Baeumer, S. P. Rogers, R. J. Xu, L. W. Martin and M. S. Shim, *Nano Lett.* **13**, 1693–1698 (2013).
- [10] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T.O. Mendes, M.A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, and C.M. Schneider, *Extrinsic screening of ferroelectric domains in Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222903(1-3) (2010).
- [11] 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**, 35301(1-18) (2016).
- [12] M.A. Hușanu, 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**, 73-81 (2015).
- [13] D.G. Popescu, M.A. Hușanu, 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**, 509 – 520 (2015).
- [14] N.G. Apostol, G.A. Lungu, I.C. Bucur, C.A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, D. Macovei, C.M. Teodorescu, *RSC Adv.* **6**, 67883-67887 (2016).
- [15] H. Nishimoto, H. Daimon, S. Suga, Y. Tezuka, S. Ino, I. Kato, F. Zenitani, H. Soezima, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2857-2862 (1993).
- [16] T. Matsushita, T. Muro, Y. Daitoh, T. Nakatani, A. Sekiyama, S. Suga, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 1321-1326 (2002).
- [17] Th. Seyller, K.V. Emtsev, K. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, A.M. Shikin, *Surf. Sci.* **600**, 3906-3911 (2006).
- [18] D. Sakai, D. Miura, A. Maruyama, T. Ishikawa, C. Oshima, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **159**, 39-45 (2007).
- [19] G.A. Lungu, N.G. Apostol, M. Morariu, C.M. Teodorescu, *Digest J. Nanomater. Biostruct.* **7**, 1615-1626 (2012).