

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

Raport Științific Sintetic Intermediar

pe toată perioada de execuție

Contract PN-II-RU-TE-2014-4-0456 nr. 147/2015

„CHIMIE ȘI FOTOCHIMIE LA SUPRAFEȚE FERROELECTRICE”

FERROCHEM

Director Proiect

Dr. Nicoleta G. Apostol

Etape: I, II și III

Perioada de execuție raportată: 1.10.2015 – 30.11.2017

Etapa I (1.10.2015 – 31.12.2015) își propune realizarea de straturi atomic curate și ordonate. Evidența absenței contaminării prin spectroscopie de fotoelectroni generați de raze X (XPS). Evidența ordonării cristaline prin difracție de electroni de energie joasă (LEED).

1. Introducere

Principalul obiectiv al proiectului este investigarea proceselor elementare care se petrec atunci când molecule sunt adsorbite, desorbite sau reacționează pe suprafețe feroelectrice monocristaline, atomic curate, bine caracterizate, sintetizate prin depunere din pulsuri laser (pulsed laser deposition, PLD). În vederea unor rezultate optime, primul pas este obținerea unor suprafețe feroelectrice atomic curate, bine caracterizate. În special, trebuie eliminată contaminarea cu carbon a probelor, întrucât o mare parte a moleculelor a căror adsorbție pe suprafață și reacții chimice se vor investiga sunt molecule care conțin carbon. De asemenea, trebuie realizată o stoichiometrie de suprafață cât mai apropiată de formula ideală a perovskitului ABO_3 , cu un eventual deficit de oxigen de natură să producă purtători care să compenseze în volum influența câmpului de depolarizare [1]. În cele două luni scurse de la începutul Proiectului, au fost investigate mai multe probe de Zirco-Titanat de Plumb (PZT) depuse pe diferite substraturi și dopate cu diferite concentrații de Nb. Pentru titanatul de bariu, s-au efectuat evaluări pornind de la rezultate deja obținute în grup, dimpreună cu o analiză mai atentă a bibliografiei și cu diferite contacte cu partenerii internaționali ai grupului.

Probele de PZT au fost preparate prin depunere de pulsuri laser (PLD), având o grosime de 10 nm, pe $SrTiO_3$ (STO), pe $SrTiO_3$ dopat cu Nb (STON) și pe STO cu un strat tampon de $SrRuO_3$ (SRO) pentru a crea împământarea cu partea de jos a filmului PZT. Sistemul PLD (Surface GmbH, Germany) lucrează cu radiație KrF (248 nm), pulsuri laser 0,7 J x 20 ns, rata de repetiție 5 Hz, fluență 2 J/cm². Compoziția țintei a fost $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$. În timpul creșterii straturilor de PZT, substratul a fost încălzit la 575 °C și presiunea parțială de O_2 a fost de 0.2 mbar. Denumirea probelor investigate: PZT/STON (0.05% Nb), PZT/STO, PZT/STON (0.5% Nb), PZT/SRO/STO. Toate straturile de PZT au avut grosimea de 10 nm. După sinteza probelor prin depunere din pulsuri laser (PLD), probele au fost extrase din instalația de PLD și introduse în clusterul pentru știința suprafețelor pentru caracterizare prin spectroscopie de fotoelectroni generați de raze X (XPS) și prin difracție de electroni de energie joasă (LEED).

2. Datele experimentale

Pentru monitorizarea contaminării, probele au fost măsurate așa cum s-a introdus în instalație, după încălzire în condiții de ultravid și după o încălzire în atmosferă de oxigen, după cum se observă și din spectrele XPS (Figurile 1, 2, 3 și 5).

Pe de o parte s-a dorit obținerea unor straturi atomic curate cât și să se analizeze în ce măsură substratul furnizează purtători de sarcină care compensează câmpul de depolarizare, prin prisma a două fenomene: (i) interdependența dintre valoarea polarizării la suprafața (cuantificată pornindu-se de la valoarea curburii de benzi de la suprafață) și gradul de dopaj al substratului; (ii) interdependența dintre stoichiometria probei (în particular, deficitul de oxigen) și gradul de dopaj, adică abilitatea substratului de a furniza purtători stratului feroelectric.

Probele de zirco-titanat de plumb (PZT)

➤ PZT/STO

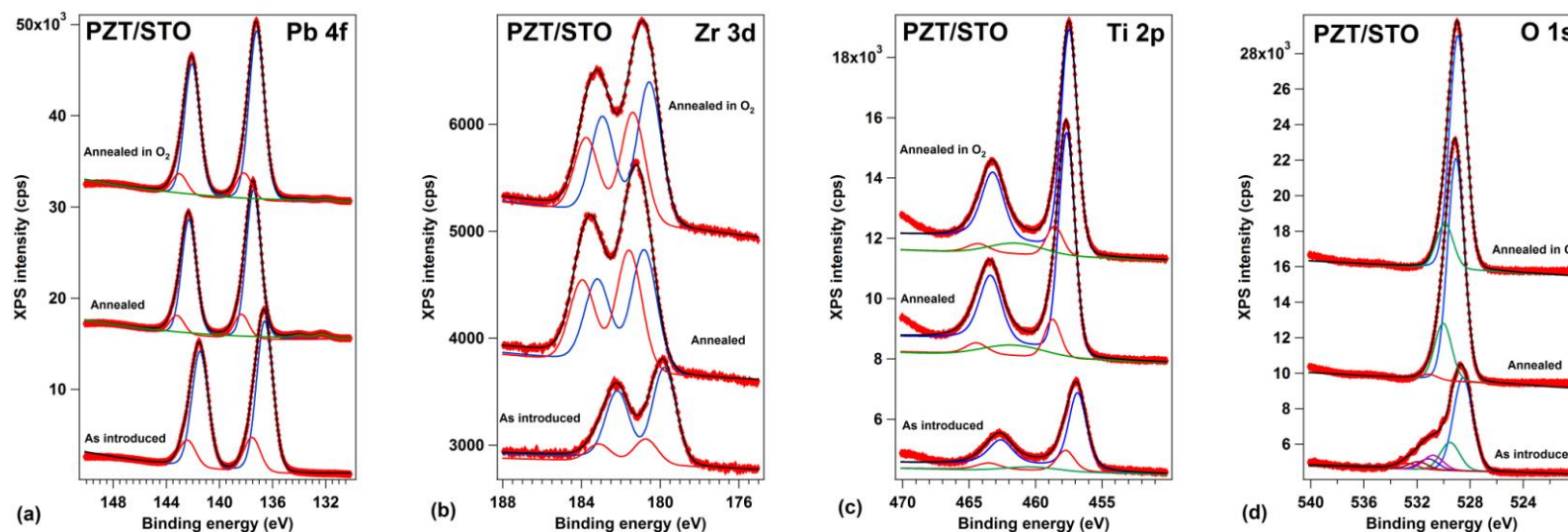


Figura 1. Spectre XPS împreună cu deconvoluții, pentru proba PZT/STO, pentru nivelurile profunde Pb 4f (a), Zr 3d (b), Ti 2p (c), O 1s (d), în cazul: probei abia introduse; după un prim tratament termic, la 400 °C; după un tratament în atmosfera de O₂. Simbolurile roșii reprezintă datele experimentale, curba neagră fitul și curbele colorate reprezintă fiecare componentă în parte.

În ceea ce privește proba de PZT/STO (pe substrat izolator), se pare că în starea inițială, înainte de încălzire, ea se găsește în starea de polarizare P(-), după care, atât după încălzirea simplă, cât și după cea în oxigen, trece în starea P(+). Din punctul de vedere al stoichiometriei, proba *as introduced* prezintă un exces de oxigen (3.76), precum și un slab exces de Pb (1.21), comparativ cu stoichiometria estimată în urma depunerii prin PLD, $\text{Pb}_{1.0}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$. După încălzire se remarcă o puternică sărăcire în Pb (0.51, respectiv 0.47), precum și un deficit de oxigen care nu reușește să fie compensat nici măcar după încălzirea în atmosferă de oxigen (2.79, în cazul ambelor încălziri). Acest deficit de oxigen este de același ordin de mărime ca acela pe care l-am obținut în repetate rânduri, în experiențe anterioare [2].

➤ PZT/STON(0.05%)

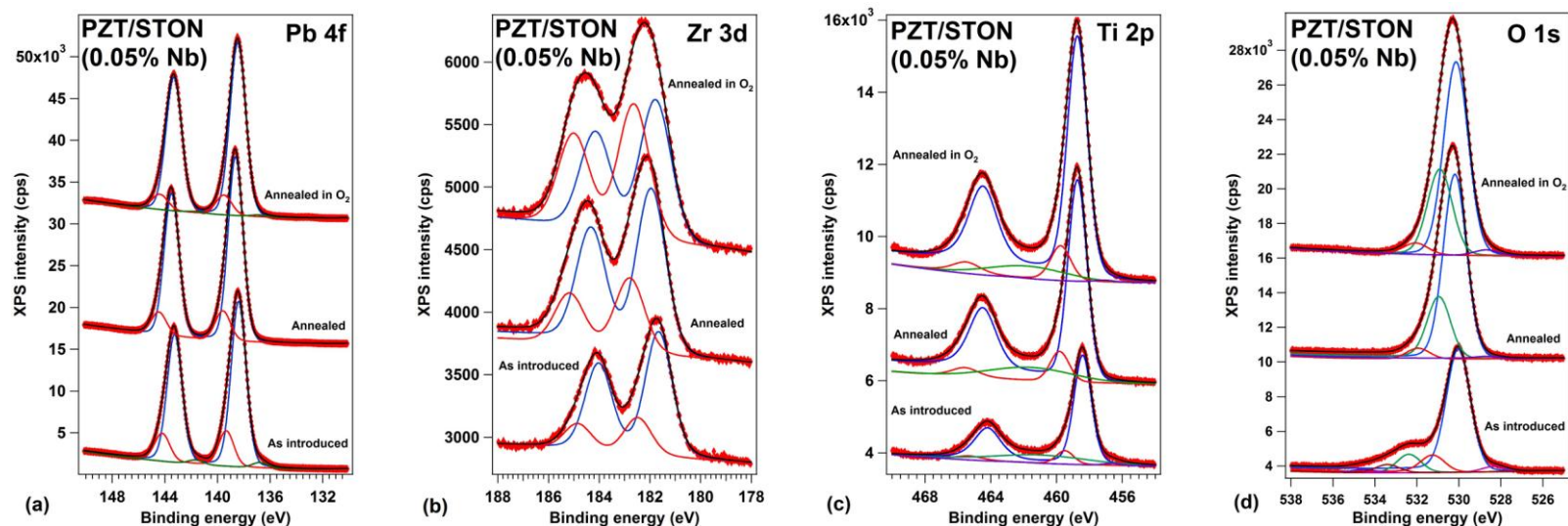


Figura 2. Spectre XPS împreună cu deconvoluții, pentru proba PZT/STON (0.05 %), pentru nivelurile profunde Pb 4f (a), Zr 3d (b), Ti 2p (c), O 1s (d), în cazul: probei abia introduse; după un prim tratament termic, la 400 °C; după un tratament în atmosfera de O₂. Simbolurile roșii reprezintă datele experimentale, curba neagră fitul și curbele colorate reprezintă fiecare componentă în parte.

Această probă, fiind depusă pe un substrat de STO având un dopaj de 0.05% Nb, se găsește în starea P(+) de-a lungul întregilor serii de măsurători. Înainte de încălzire se remarcă, de asemenea, un exces de Pb (ca și în celelalte probe, de altfel), precum și de O. După prima încălzire, proba devine aproape stoichiometrică, $Pb_{0.95}(Zr_{0.21}Ti_{0.79})O_{3.06}$. Încălzirea în O₂ conduce la pierderea de Pb și O de pe suprafață, dar nu și la pierdea stării de polarizare. Este singura probă în care nu se remarcă difuzia Sr după cele două etape de încălzire.

➤ PZT/STON(0.5%)

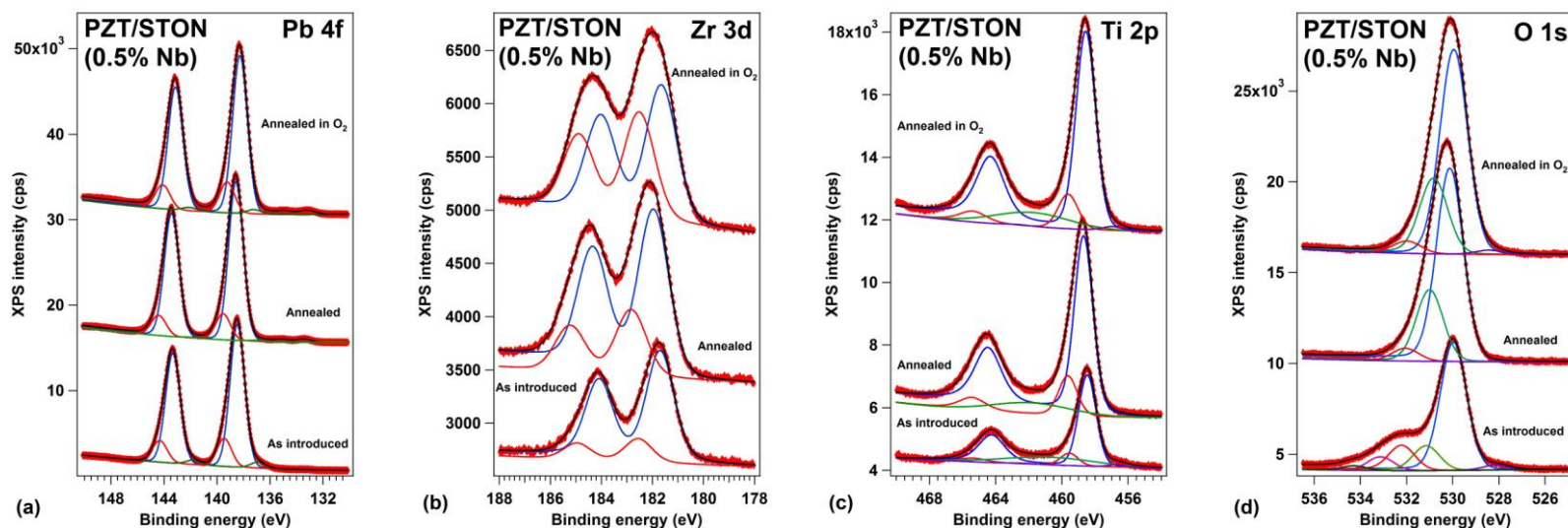


Figura 3. Spectre XPS împreună cu deconvoluții, pentru proba PZT/STON (0.5 %), pentru nivelurile profunde Pb 4f (a), Zr 3d (b), Ti 2p (c), O 1s (d), în cazul: probei abia introduse; după un prim tratament termic, la 400 °C; după un tratament în atmosfera de O₂. Simbolurile roșii reprezintă datele experimentale, curba neagră fitul și curbele colorate reprezintă fiecare componentă în parte.

Această probă, cu toate că este depusă pe un substrat dopat de zece ori mai mult cu Nb, comparativ cu proba anterioară (0.05% Nb), se comportă similar. Diferența constând într-o cantitate mai mică de Pb după prima încălzire, $Pb_{0.68}(Zr_{0.23}Ti_{0.77})O_{2.92}$. Încălzirea în oxigen compensează deficitul de oxigen rezultat prin încălzire și nu mai conduce la o pierdere de Pb. Proba se găsește în starea P(+) în toate cele trei etape de măsurătoare. În plus, este prima probă care dă și un slab semnal de PFM, ce confirmă starea de polarizare P(+) (Figura 4).

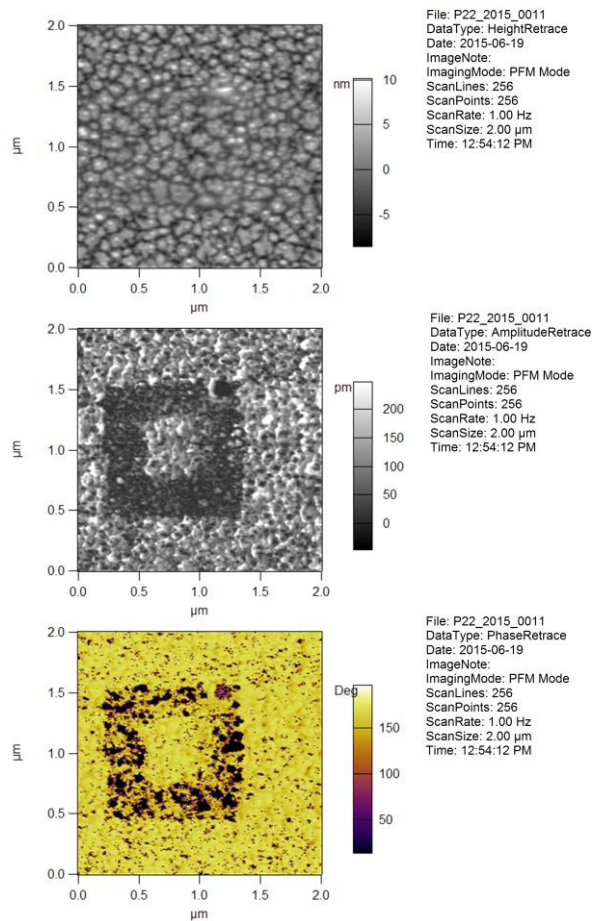


Figura 4. Microscopie atomică și piezorezistivă de forță (AFM, PFM) pe proba PZT/STON 0.5 %.

➤ PZT/SRO/STO

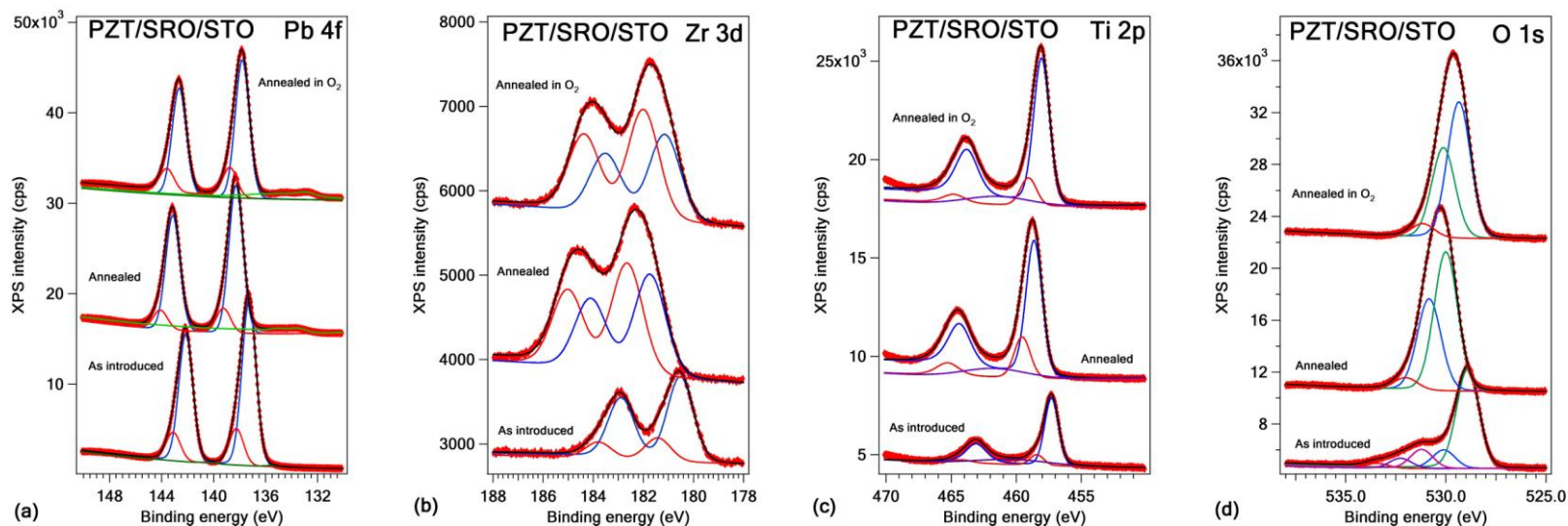


Figura 5. Spectre XPS împreună cu deconvoluții, pentru proba PZT/SRO/STO, pentru nivelurile profunde Pb 4f (a), Zr 3d (b), Ti 2p (c), O 1s (d), în cazul: probei abia introduse; după un prim tratament termic, la 400 °C; după un tratament în atmosfera de O₂. Simbolurile roșii reprezintă datele experimentale, curba neagră fitul și curbele colorate reprezintă fiecare componentă în parte.

Această probă este singura depusă pe un substrat cu proprietăți în întregime metalice, SrRuO₃, ca strat intermediar între substratul de SrTiO₃. Din XPS, proba pare a fi în starea P(-) la momentul introducerii, trecând în P(+) după prima încălzire, și apoi în P(0), după încălzirea în O₂. Stoichiometria prezintă un puternic deficit de Pb după încălzire (0.45), precum și de oxigen (2.77, 2.84). Eventual, pierdea stării de polarizare ar putea fi pusă pe seama creșterii concentrației de oxigen (diminuarea vacanțelor de oxigen).

P24_2015_PZT(10nm)/SRO/STO

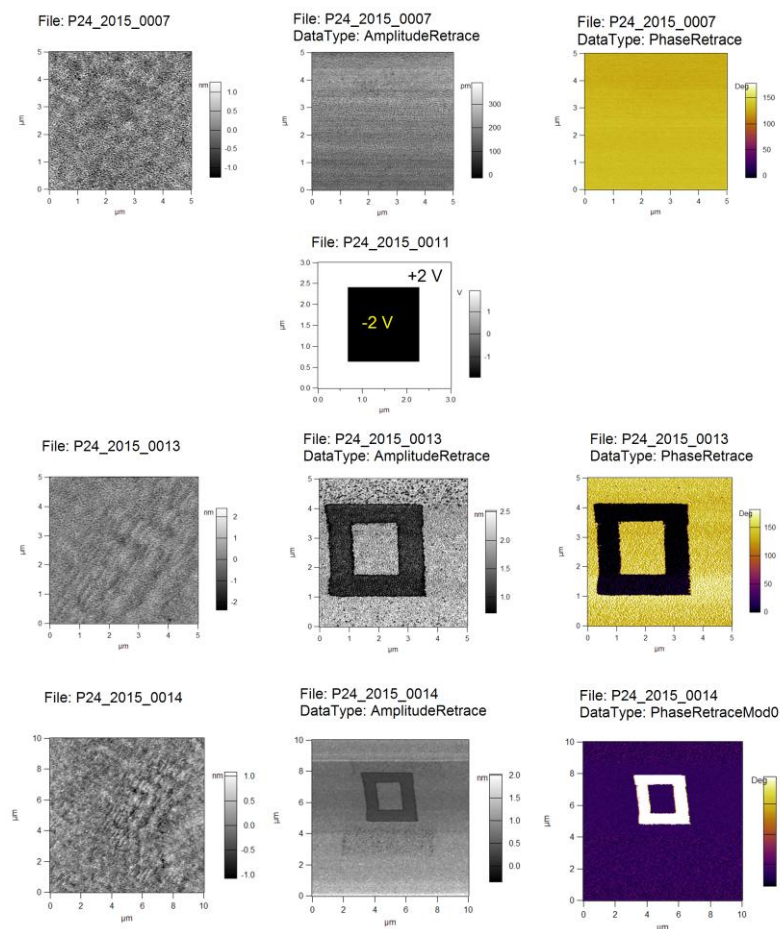


Figura 6. Microscopie piezorezistivă de forță (PFM) pe probă depusă pe SRO.

Imaginile de PFM (Figura 7) par să indice totuși o stare stabilă de polarizare P(+), care este diferită de starea P(-) detectată prin XPS la momentul introducerii probei. Este posibil ca apariția polarizării la măsurătoarea PFM să fie datorată prezenței contaminanților, care furnizează sarcina mobilă necesară compensării. Probabil, în timpul măsurătorilor XPS desfășurate în condiții de ultravid, acești contaminanți sunt desorbiți de la suprafață. De asemenea, este posibil ca procesul de fotoemisie propriu-zis să furnizeze goluri în stratul feroelectric, care stabilizează starea P(-).

Tabelul 1. – Concentrații atomice extrase din datele XPS pentru toate probele PZT.

Sample	PZT/STO			PZT/STON(0.05%)			PZT/STON(0.5%)			PZT/SRO/STO		
Sample state	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂
Pb/(Zr+Ti)	1.28	0.51	0.61	1.68	0.95	0.7	1.37	0.68	0.67	1.3	0.45	0.45
Zr/(Zr+Ti)	0.21	0.21	0.21	0.26	0.21	0.20	0.28	0.23	0.22	0.2	0.21	0.20
O/(Zr+Ti)	3.76	2.79	2.79	3.58	3.06	2.84	3.93	2.92	3.05	4.1	2.77	2.84
Sr/(Zr+Ti)	0	0.05	0.01	0	0	0	0	0.03	0.04	0	0.04	0.05

Tabelul 2. – Energii de legătură extrase din datele XPS pentru toate probele PZT.

Sample	PZT/STO			PZT/STON(0.05%)			PZT/STON(0.5%)			PZT/SRO/STO			
Sample state	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂	A.I.	Ann.	Ann. in O ₂	
Pb 4f	(c1)	136.59	137.43	136.59	136.77	137.02	136.83	136.89	136.99	137.19	135.53	136.7	137.79
	(c2)	137.54	138.34	137.54	138.39	138.62	138.45	138.46	138.56	138.26	137.28	138.28	138.72
	(c3)	-	-	-	139.33	139.58	139.51	139.45	139.54	139.23	138.24	139.24	-
Zr 3d	(c1)	179.78	180.8	180.54	181.65	181.95	181.77	181.69	181.95	181.65	180.52	182.73	181.14
	(c2)	180.72	181.57	181.37	182.47	182.79	182.63	182.55	182.84	182.51	181.42	182.64	182.00
Ti 2p	(c1)	456.82	457.64	457.46	456.65	-	457.04	456.66	-	456.96	457.29	-	-
	(c2)	457.73	458.71	458.57	458.42	458.73	458.73	458.47	458.69	458.56	458.41	458.69	458.05
	(c3)	-	-	-	459.49	459.81	459.75	459.55	459.64	459.63	-	459.54	459.06
O 1s	(c1)	528.61	529.06	528.92	528.32	528.64	528.69	528.11	-	528.42	528.9	-	529.35
	(c2)	529.75	530.03	529.90	530.02	530.19	530.14	529.97	530.12	529.95	530.09	530.00	530.12
	(c3)	530.49	531.09	-	531.24	530.95	530.9	531.13	531.0	530.82	531.21	530.84	531.15
	(c4)	531.38	-	-	532.38	531.94	532.05	532.20	532.05	531.97	532.26	532.00	-
	(c5)	532.65	-	-	533.40	-	-	533.13	-	-	533.43	-	-
	(c6)	-	-	-	534.53	-	-	534.28	-	-	-	-	-

Rezultatul cel mai important din punct de vedere tehnologic și de care depindea continuarea Proiectului este absența totală (în limita de detecție a metodei XPS, adică sub 1 % dintr-un strat monoatomic), conform Figurii 7.

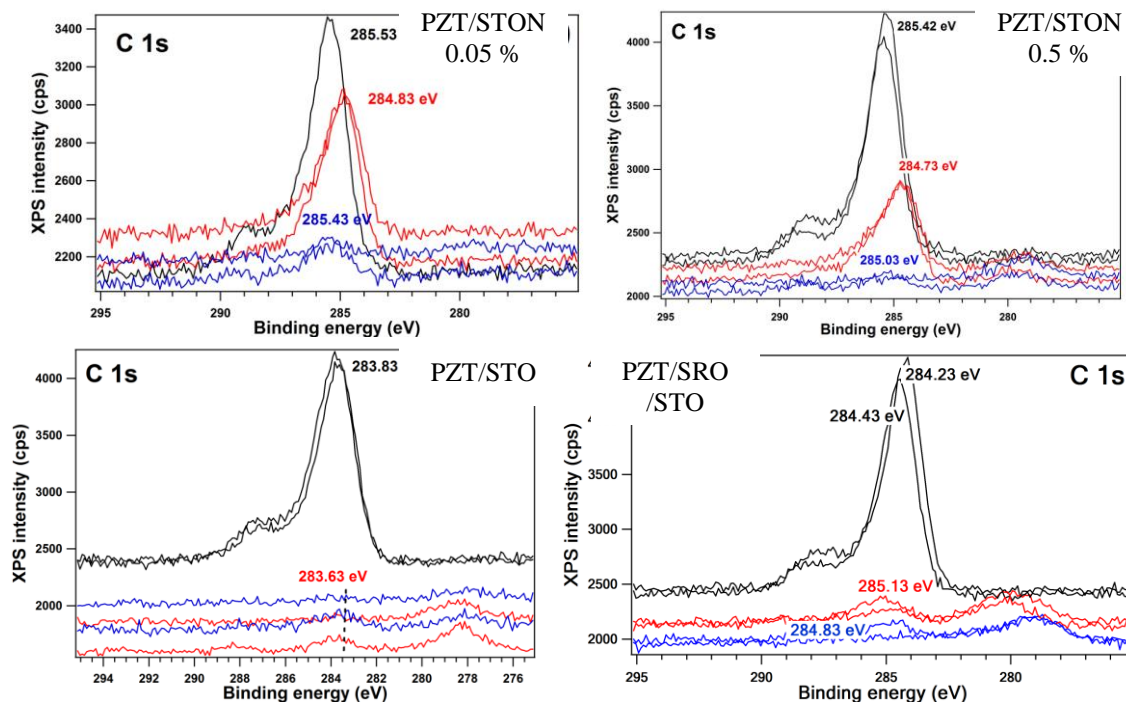


Figura 7. Spectrele XPS ale C 1s, pentru toate probele PZT și pentru toate tratamentele termice efectuate.

Nu în ultimul rând, pe proba depusa pe SRO s-au obținut cele mai bune imagini LEED raportate vreodată pe straturi ferroelectrice monocristaline. Această probă prezintă spoturi bine definite, cum se poate vedea și din Figura 8.

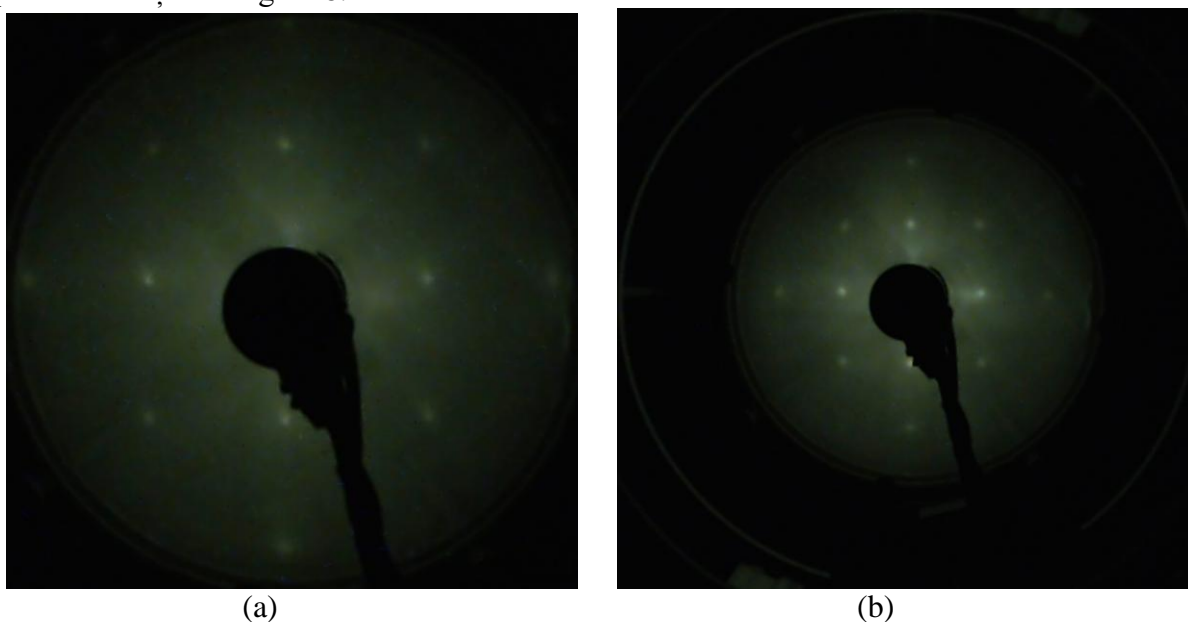


Figura 8. Imagini LEED obținute după curățarea probei PZT/SRO/STO(001), la energii diferite: (a) 93.1 eV; (b) 149.6 eV.

În concluzie, procedura pentru curățarea probelor de zirco-titanat de plumb constă în încălzire la temperatură de 400 °C timp de 3 ore, într-o incintă cu vid de bază de ordinul a 10^{-10} mbar, la o

presiune de tratament de 5×10^{-5} mbar. Această procedură a fost experimentată în trei instalații experimentale (cluster de știința suprafețelor) diferite, iar rezultatele au fost similare în ceea ce privește compoziția obținută; oricum, în toate cazurile s-a obținut eliminarea carbonului de la suprafață, iar în cele mai multe cazuri se obțin și imagini LEED.

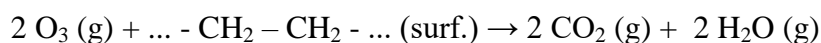
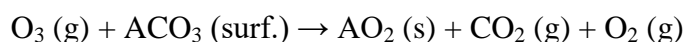
Curățarea probelor de titanat de bariu.

Experimente similare aceluia descrise anterior pentru zirco-titanatul de plumb (PZT) nu au dat rezultatele dorite pentru titanatul de bariu (BTO). După procedura standard de tratament termic în atmosferă de oxigen (5×10^{-5} mbar), timp de 3 ore [3], contaminarea în carbon a suprafețelor BTO(001) nu a scăzut notabil, după cum s-a observat prin spectroscopie XPS. O tentativă de explicație a acestui fapt poate fi legată de reactivitatea cationilor din probă, în particular din compararea reactivității plumbului cu aceea a bariului. Electronegativitățile Mulliken-Jaffe ale elementelor C, Pb și Ba sunt, în ordine: 2.48, 2.41 și 0.88 [4]. Aceasta înseamnă că o reacție de tipul $\text{TiCO}_3 \rightarrow \text{TiPbO}_3$ necesită o cantitate relativ redusă de energie (cca. 70 meV) și poate fi activată termic (energia dinainte corespunde unei temperaturi de cca. 812 K = 539 °C); în schimb, o reacție de tipul $\text{TiCO}_3 \rightarrow \text{TiBaO}_3$ necesită o energie de cca. 1.6 eV, care nu poate fi activată termic la temperaturi rezonabile fără distrugerea materialului.

Un alt argument pentru relativa ușurință a curățării probelor de zirco-titanat de plumb (probabil, și pentru titanatul de plumb PbTiO_3) este faptul că atașamentul moleculelor de contaminant pare a fi esențialmente electrostatic [5], mijlocit de afinitatea „vârfului” anionic COO^- pentru zonele de probă care prezintă polarizare $\text{P}^{(+)}$. Un experiment care intenționa să adsoarbă CO_2 pe probe PZT(001) după curățare a dat rezultatul că niciun semnal detectabil de C 1s nu a putut fi înregistrat chiar și după o doză de CO_2 de 6000 Langmuir.

În aceste condiții, curățarea probelor de titanat de bariu necesită un proces mai energetic. Prima variantă ar fi bombardarea cu ioni de Ar^+ , cu energii de ordinul a 500-2000 eV. Aceasta este o procedură standard eficace de curățare a probelor metalice, însă în cazul oxizilor procedura duce la o sărăcire a probelor în oxigen (reducere prin bombardament ionic) [6]. Recent, o asemenea procedură s-a încercat pe probe de PZT (și BTO) și s-a obținut o sărăcire dramatică în oxigen.

O a doua variantă pe care o luăm în considerare este *curățarea prealabilă în ozon*. Această procedură consistă în amplasarea probei fie în aer, fie într-o incintă purjată și în care se introduce oxigen, unde, prin intermediul unei lămpi UV (cel mai adesea cu vapori de mercur) se produce ozon. Ozonul este o specie foarte activă care interacționează energetic cu cea mai mare parte a hidrocarburilor, a derivaților acestora, sau a carbonaților. Se iau în calcul reacții de tipul:



Un model de dispozitiv de curățare în ozon este reprezentat în Figura 9 și costă câteva mii de Euro. Acest dispozitiv este folosit pe scară largă în industria semiconductorilor, dar și în biotehnologii. Producătorul oferă suficiente argumente și dovezi privind curățarea și îmbunătățirea calității probelor, în special date privind unghiul de contact sau microscopia atomică de forță.

Pe de altă parte, în lucrarea [7], realizată în colaborare de grupul nostru și de un grup de la Comisariatul pentru Energie Atomică de la Saclay, Franța, cristalele de BaTiO_3 au fost curățate în ozon într-o incintă „home made”. Probele curățate în prealabil în ozon (timp de o oră) au fost introduse în incinta ultravidă unde, după un tratament suplimentar în atmosferă de oxigen (însă mult mai scăzută decât în cazul PZT, 2×10^{-6} mbar în loc de 5×10^{-5} mbar, ceea ce are un efect benefic asupra filamentelor din incinta UHV), au produs spot-uri LEED destul de clare, iar spectrele XPS au arătat scăderea considerabilă a contaminării. Pe viitor, vom folosi ambele tehnici (industrială și „home made”). Vom achiziționa un dispozitiv de tipul aceluia utilizate în industria semiconductorilor și vom adapta și, în același circuit cu linia de gaz care va fi dezvoltată în cadrul

Proiectului, o incintă purjabilă care poate fi umplută cu oxigen la presiune variabilă, unde se va adapta și o fereastră de cuarț pentru iradiere UV.



Figura 9. Un dispozitiv standard (Novascan) de curățare cu ozon a suprafețelor de materiale izolatoare și semiconductoare prin iradiere UV cu lungimile de undă 185 nm și 284 nm. Prima lungime de undă produce ozon, iar a doua excită cea mai mare parte a moleculelor de contaminant.

O a treia posibilitate la care se lucrează chiar în momentul de față este adaptarea unei facilități de iradiere la o celulă de tratament la presiune și temperatură ridicată, care este legată la noua instalație de spectroscopie de fotoelectroni XPS, achiziționată recent în INCDFM în cadrul Proiectului finanțat din fonduri structurale RITecC. Proiectul acesta este în curs de finalizare în momentul în care redactăm acest Raport, iar noua instalație XPS cu posibilități microfoc și prevăzută cu o celulă de presiune și temperatură ridicată tocmai a fost pusă în funcțiune. De asemenea, în același Laborator nou din cadrul RITecC (Laboratorul pentru producerea, procesarea și analiza materialelor pentru creșterea calității vieții) s-a mai pus în funcțiune și o nouă instalație de depunere din pulsuri laser (PLD) cu posibilități de depunere din matrice (MAPLE), care va fi folosită, de asemenea, extensiv în cadrul acestui Proiect.

Referințe:

- [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, *Sci. Rep.* **5**, 14974(1-14) (2015).
- [2] N.G. Apostol, L.E. Ștoflea, L.C. Tănase, I.C. Bucur, C. Chirilă, R.F. Negrea, C.M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* **354**, 459-468 (2015).
- [3] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T. O. Menten, M. A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, C. M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222903 (2010).
- [4] *Electronegativity (Mulliken-Jaffe): periodicity*, URL: http://www.webelements.com/periodicity/electroneg_mulliken_jaffe, accessed Dec. 2015.
- [5] L.E. Ștoflea, N.G. Apostol, L. Trupină, C.M. Teodorescu, *J. Mater. Chem. A* **2**, 14386 (2014).
- [6] D. Luca, D. Macovei, C.M. Teodorescu, *Surf. Sci.* **600**, 4342 (2006).
- [7] A. Pancotti, J. Wang, P. Chen, L. Tortech, C.M. Teodorescu, E. Frantzeskakis, N. Barrett, *Phys. Rev. B* **87**, 184116 (2013).

În momentul de față, 1 articol este în fază de redactare.

Concluzii

În concluzie, s-a definitivat procedura de curățare a probelor de tip strat-uri subțiri feroelectrice, astfel încât să se poată obține:

- absența contaminanților de carbon sau oxigen cu alte legături decât acelea din materialul propriu-zis;
- stoichiometrie controlată și destul de reproductibilă de la o probă la alta (diferențele mai notabile de compoziție fiind date de modificări ale terminației stratului monocristalin, de exemplu de la PbO la (Zr,Ti)O₂ pentru PZT);
- ordine la distanță lungă, vizibilă prin difracție de electroni lenți (LEED);
- stare de polarizare de suprafață bine definită.

Etapa II (1.01.2016 – 31.12.2016) își propune adaptarea instalației experimentale, controlul polarizării feroelectrice prin parametri externi și controlul proceselor de adsorbție și desorbție.

O dată stabilită procedura de obținere a suprafețelor atomic curate se pot investiga procesele de adsorbție și desorbție pe aceste suprafețe. În această etapă s-a realizat linia de gaz necesară pentru dozare, controlul polarizării feroelectrice prin parametri externi și studiul adsorbției și desorbției oxizilor de carbon și azot, precum și studiul depunerii de Carbon, fără interacțiune chimică, pe zirco-titanat de plumb feroelectric. În cele ce urmează vor fi detaliate toate aceste activități.

Datele experimentale

Realizare linie de gaz

Componentele liniei de gaz au fost achiziționate de la compania Kurt J. Lesker Company, alegerea acestuia fiind făcută ținând cont de preț și calitatea produselor comercializate. Ideea de bază fiind realizarea unei linii de gaz care să permită atașarea sa oricărui sistem necesar pentru studiul suprafețelor și interfețelor, așa cum se poate vedea din Figura 1.

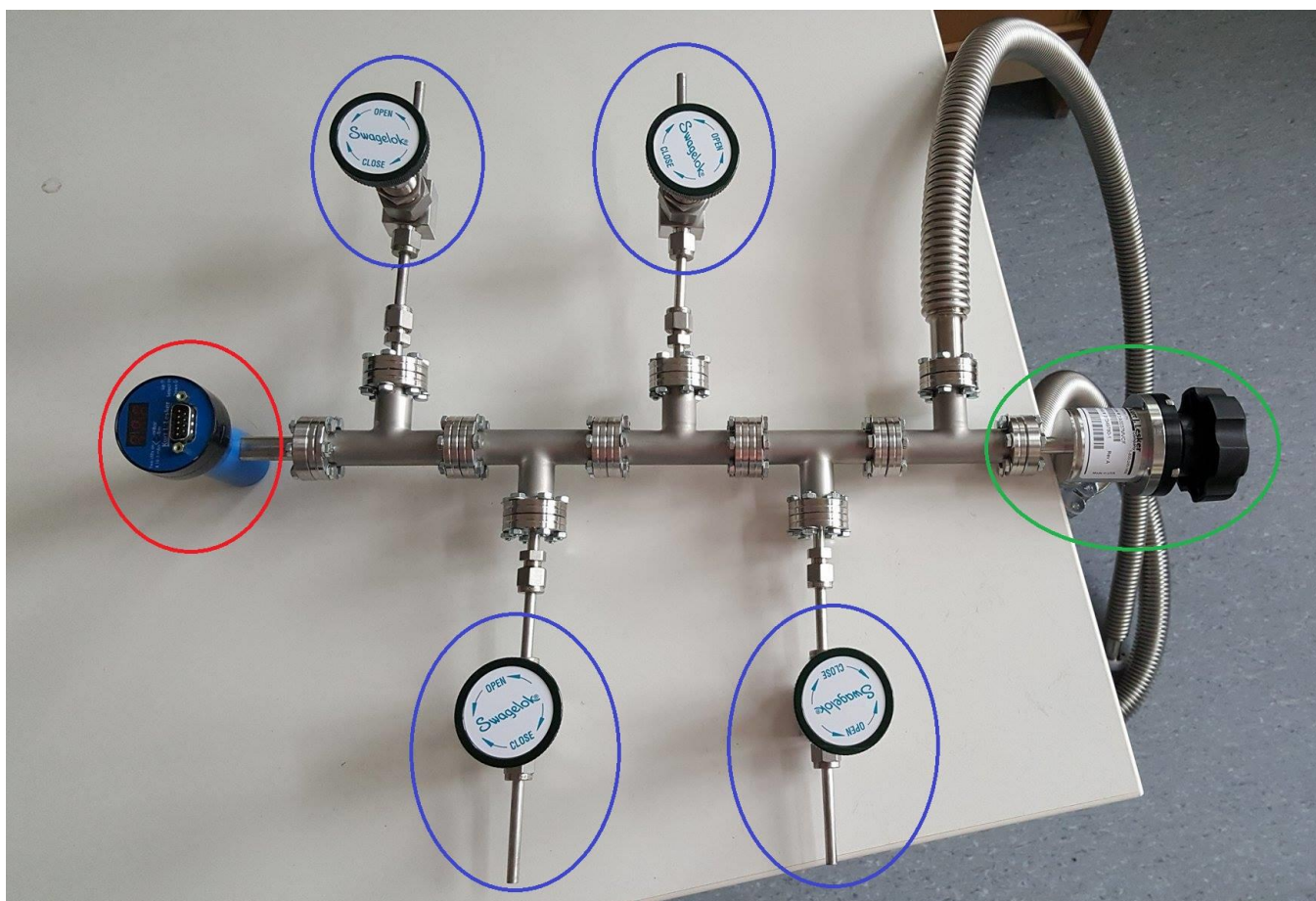


Figura 1. Linia de gaz detașabilă, care permite folosirea mai multor gaze sau molecule. Încercuit cu verde avem vana de scurgeri; cu albastru, 4 porturi pentru gaze; cu roșu, o joă de presiune care permite monitorizarea presiunii și două tuburi flexibile: unul se va conecta la pompa scroll și celălalt la camera de analiză.

Variația polarizării feroelectrice în funcție de densitățile de purtători din electrode suport.

Au fost efectuate experimente de spectroscopie de fotoelectroni pe straturi subțiri de zirconat de plumb $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT), de grosime 10 nm, crescute pe (a) un substrat izolator, $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO); (b,c) pe un substrat semiconductor $\text{SrTiO}_3(001):\text{Nb}$ (STON), concentrații de Nb de 0,05 % și 0,5 %; (d) pe un strat metalic de SrRuO_3 (20 nm SRO) crescut, de asemenea, pe $\text{SrTiO}_3(001)$. Spectrele brute și analiza primară a datelor au fost prezentate în Raportul de fază precedent, însă această Activitate era prevăzută a se finaliza anul acesta. (Fragmentarea a fost impusă de actele adiționale care au urmat neasigurării finanțării complete a proiectului la valoarea inițială în anul 2014.) În Tabelul 1 prezentăm principalele rezultate ale analizei XPS: rapoarte ale concentrațiilor atomice, precum și poziția energiilor de legătură ale componentelor Pb $4f_{7/2}$, utilizate pentru a se deduce starea de polarizare, conform Tabelului 2, care sumarizează bibliografia existentă în domeniu. S-au luat în considerare numai situațiile probelor curățate în atmosferă de oxigen [1,2] până la dispariția carbonului de contaminare. Variațiile energiilor de legătură pentru toate probele, atât la introducerea, cât și în cursul proceselor de curățare, sunt reprezentate în Figura 1.

Tabelul 1. Date sintetice privind spectroscopia de fotoelectroni ale straturilor de PZT crescute pe diferite substraturi, ordonate după conductivitatea substratului. Sunt listate rapoartele atomice relevante (precizia estimată fiind de $\pm 0,02$) și energiile de legătură ale componentelor Pb $4f$ (corespunzătoare liniei $4f_{7/2}$ din dublet), rezultate prin deconvoluții (precizie $\pm 0,01$ eV). S-a îngroșat componenta de intensitate dominantă. Măsurătorile pe probele PZT/STO, PZT/STON și PZT/SRO au fost efectuate în INCDFM, folosind radiația Al K_α (1486,7 eV), iar măsurătorile pe proba PZT/Pt(001) au fost efectuate la sincrotronul Elettra din Trieste, folosindu-se energia de excitare 260 eV pentru Pb $4f$ și Zr $3d$ și 600 eV pentru Ti $2p$ și O $1s$.

Proba Parametru	PZT/STO (001)	PZT/STON(001) 0,05 %	PZT/STON(001) 0,5 %	PZT/SRO/ STO(001)	PZT/Pt(001)
[Pb]/[Zr + Ti]	0,47	0,70	0,67	0,45	0,57
[Zr]/[Zr + Ti]	0,21	0,20	0,22	0,20	0,63
[O]/[Zr + Ti]	2,79	2,84	3,05	2,84	2,92
Pb $4f_{7/2}$ (c1) (eV)	136,83	136,83	137,16	137,79	137,12
Pb $4f_{7/2}$ (c2) (eV)	138,45	138,45	138,26	138,72	138,44
Pb $4f_{7/2}$ (c3) (eV)	(132,23)	139,51	139,23	-	139,15
Polarizare	$\text{P}^{(+)}$	$\text{P}^{(+)}$	$\text{P}^{(+)}$	$\text{P}^{(-)}$ sau $\text{P}^{(0)}$	$\text{P}^{(+)}$

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). De asemenea, prima tendință este ca deficitul aparent de Pb să fie pus pe seama efectelor de parcurs liber mediu al fotoelectronilor emiși [3-5], coroborat cu faptul că probele prezintă terminația sub formă de planuri $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2$. Având în vedere energiile de legătură – cca. 138 eV pentru Pb $4f$ (energie cinetică $KE \approx 1349$ eV), cca. 182 eV pentru Zr $3d$ ($KE \approx 1305$ eV), cca. 458 eV pentru Ti $2p$ ($KE \approx 1029$ eV), cca. 530 eV pentru O $1s$ ($KE \approx 957$ eV) – se poate propune un model simplificat cu două valori ale parcursului liber mediu $\lambda_{\text{Pb}} \approx \lambda_{\text{Zr}} \equiv \lambda_1 > \lambda_{\text{Ti}} \approx \lambda_{\text{O}} \equiv \lambda_2$. În aceste condiții, dacă I_0 reprezintă intensitatea dată de un strat monoatomic (un atom din specia dată pe celula elementară de suprafață), iar c este constanta de rețea după direcția [001], se poate scrie că (vezi și [2]):

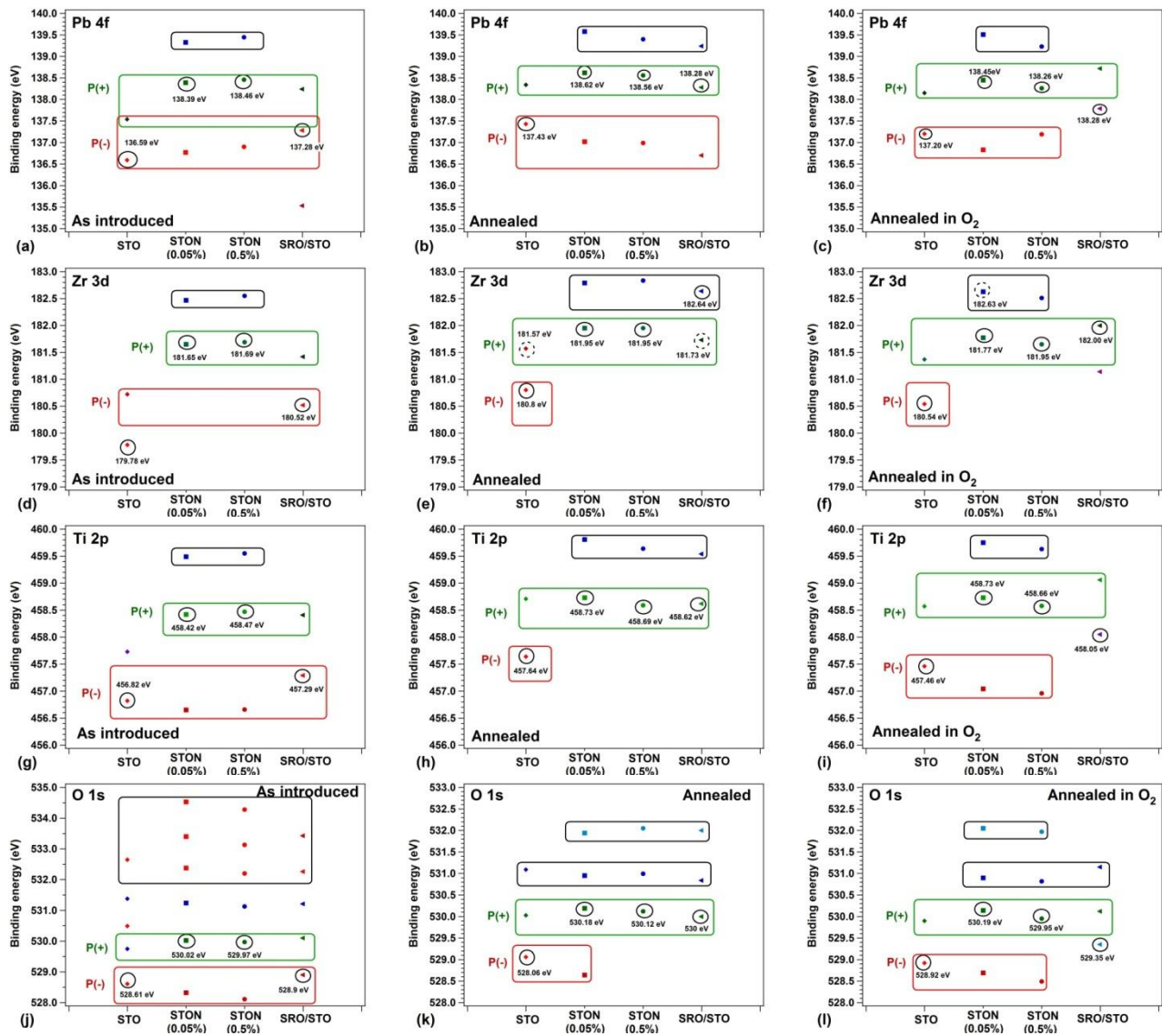


Figura 1. Poziții ale energiilor de legătură pentru probele PZT/STO(001), PZT/STON(001) (0,05 % și 0,5 %) și PZT/SRO, pentru toate nivelurile investigate, în diferite stări ale probelor: introduse în instalația XPS, după o încălzire la 400 °C în condiții de ultravid (3 ore) și după o încălzire timp de 3 ore în atmosferă de oxigen (5×10^{-5} mbar).

$$I[\text{Ti}] = I_0(1 + e^{-c/\lambda_2} + e^{-2c/\lambda_2} + \dots) = \frac{I_0}{1 - e^{-c/\lambda_2}} \quad (1)$$

$$I[\text{Zr}] = I_0(1 + e^{-c/\lambda_1} + e^{-2c/\lambda_1} + \dots) = \frac{I_0}{1 - e^{-c/\lambda_1}} \quad (2)$$

$$I[\text{Pb}] = I_0 c_{\text{Pb}}(e^{-c/(2\lambda_1)} + e^{-3c/(2\lambda_1)} + \dots) = \frac{I_0 e^{-c/(2\lambda_1)}}{1 - e^{-c/\lambda_1}} \quad (3)$$

$$I[\text{O}] = I_0 c_0(2 + e^{-c/(2\lambda_2)} + 2e^{-c/\lambda_2} + e^{-3c/(2\lambda_2)} + \dots) = \frac{I_0 \{2 + e^{-c/(2\lambda_2)}\}}{1 - e^{-c/\lambda_2}} \quad (4)$$

unde am introdus eventuale deviații de la stoichiometrie prin parametrii c_O și c_{Pb} , care pot lua valori între 0 și 1. Rezultă așadar valorile observate ale concentrațiilor (introducem și concentrațiile atomice de Ti și Zr de 0,8, respectiv 0,2):

$$\frac{[Pb]}{[Zr+Ti]} = c_{Pb} \frac{e^{-\frac{c}{2\lambda_1}} \left(1 - e^{-\frac{c}{\lambda_2}}\right)}{1 - 0,8 \cdot e^{-\frac{c}{\lambda_1}} - 0,2 \cdot e^{-\frac{c}{\lambda_2}}} \quad (5)$$

$$\frac{[O]}{[Zr+Ti]} = c_O \frac{\left(2 + e^{-\frac{c}{2\lambda_2}}\right) \left(1 - e^{-\frac{c}{\lambda_1}}\right)}{1 - 0,8 \cdot e^{-\frac{c}{\lambda_1}} - 0,2 \cdot e^{-\frac{c}{\lambda_2}}} \quad (6)$$

Tabelul 2. Energii de legătură (în eV) corelate cu polarizarea probelor, pe parcursul mai multor experimente anterioare (s-au listat numai componentele principale, corespunzând valorilor maxime ale momentului cinetic pentru fiecare dublet). Erori estimate ± 0.02 eV.

proba PZT(001)	Polarizare	Pb 4f _{7/2}	Zr 3d _{5/2}	Ti 2p _{3/2}	O 1s
Ref. [2], 20 nm, fără tratament termic	P ⁽⁺⁾	138,91	182,30	458,70	530,37
Ref. [2], 20 nm, prima încălzire în O ₂	P ⁽⁺⁾	138,72	182,33	458,60	530,30
Ref. [2], 20 nm, a doua încălzire O ₂	P ⁽⁻⁾	137,25	180,80	457,20	528,82
Ref. [2], 20 nm, a doua preparare	P ⁽⁻⁾	137,32	180,89	457,26	528,80
Ref. [6], 150 nm, fără tratament termic	P ⁽⁺⁾	137,60	181,05	457,60	528,95
		138,50	181,95	458,50	529,85
Ref. [7], 150 nm, fără tratament termic	P ⁽⁺⁾ și P ⁽⁻⁾	138,55	181,80	457,02	527,74
Ref. [7], 150 nm, tratat termic în UHV	P ⁽⁺⁾	139,06	181,48	458,18	529,73

Folosindu-se formula $\lambda[\text{Å}] \approx 1430/KE [\text{eV}] + 0.54 \times (KE [\text{eV}])^{1/2}$ [5] se obține $\lambda_1 \approx 20$ Å și $\lambda_2 \approx 18$ Å și atunci $([Pb] / [Zr + Ti])_{\text{teoretic}} = 0,97$, iar $([O] / [Zr + Ti])_{\text{teoretic}} = 2,84$. Dacă se folosesc valori mai mici, deduse în Ref. [6], $\lambda_1 \approx 16$ Å și $\lambda_2 \approx 12$ Å, atunci $([Pb] / [Zr + Ti])_{\text{teoretic}} = 1,07$ și atunci $([O] / [Zr + Ti])_{\text{teoretic}} = 2,69$. Din valorile obținute în Tabelul 1, se pare că primele valori pentru parcursul liber mediu inelastic sunt mai credibile. În aceste condiții, stoichiometria probelor în oxigen este aproape perfectă ($c_O \approx 1$), cu excepția probei PZT/STON(001) 0,5 %, unde $c_O \approx 1,07$. În ceea ce privește proba PZT/Pt(001), aceasta a fost analizată folosindu-se radiația de sincrotron cu $KE \approx 70-140$ eV și cu un unghi de detecție „take-off angle” de 40 °, ceea ce ne conduce spre $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx \lambda \cos \theta \approx 5$ Å. În acest caz atunci $([Pb] / [Zr + Ti])_{\text{teoretic}} = 0,64$, iar $([O] / [Zr + Ti])_{\text{teoretic}} = 2,66$. Rezultă $c_O \approx 1,1$ pentru această probă.

În Ref. [8], pentru probele cu grosimi mai ridicate s-a pus în evidență un efect de „self-doping”, care constă în faptul că, în momentul sintezei straturilor subțiri, apare polarizarea feroelectrică monodomeniu, iar pentru stabilizarea ei (în varianta P⁽⁺⁾) este necesară producerea de purtători de sarcină mobili (electroni) în probă care să se acumuleze în vecinătatea suprafeței și să compenseze câmpul de depolarizare, iar acest lucru se produce prin auto-generarea de vacanțe de oxigen în decursul sintezei. În Ref. citată mai sus, nu s-a luat în considerare decât calitativ efectul electrodei pe care este sintetizat stratul feroelectric și al purtătorilor generați de această electrodă. În cazul de față, dat fiind că nu mai detectăm prin XPS o cantitate ridicată de vacanțe de oxigen, aceasta implică faptul că pentru straturi extrem de subțiri, purtătorii generați de substrat sunt suficienți pentru compensarea câmpului de depolarizare. Mai interesant este și faptul că, și în cazul sintezei pe substrat izolator (STO), se obține polarizare P⁽⁺⁾ și $c_O \approx 1$. Aceste date ar putea merge chiar până la infirmarea mecanismului propus în Ref. [8], deși mecanismul de „self-doping” a fost analizat nu numai prin XPS (la două unghiuri diferite), ci și prin spectroscopie de pierdere de

energie a electronilor (EELS), fluorescență de raze X (EDX) și prin măsurători electrice (caracteristici C-V) care au permis deducerea directă a concentrațiilor de purtători.

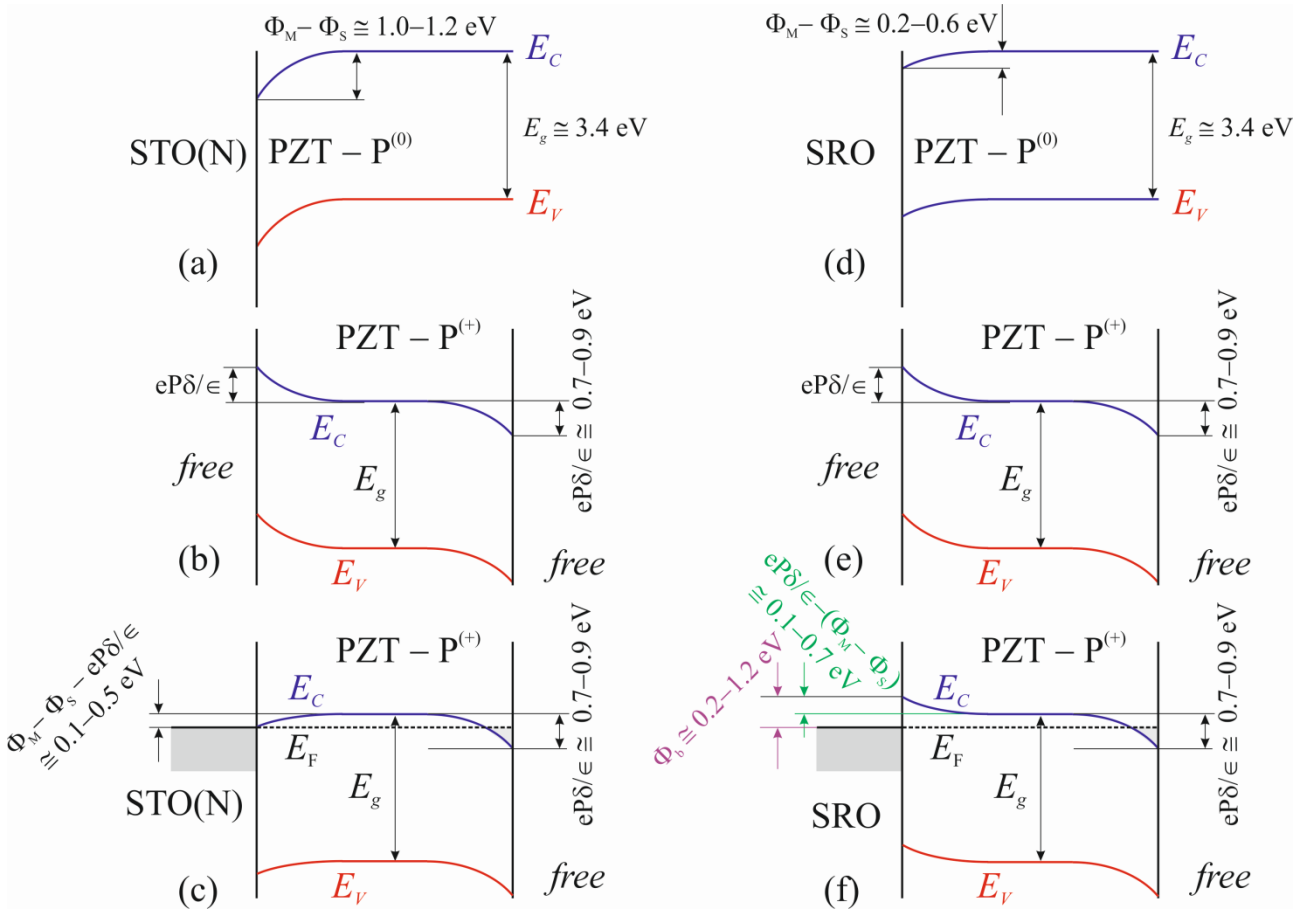


Figura 2. Mecanismul de formare al curburilor de benzi între o probă feroelectrică orientată $P^{(+)}$ și două substraturi, unul cu lucrul mecanic de extracție considerabil mai mic decât al feroelectricului (cazurile (a-c)) și unul cu lucrul mecanic de extracție apropiat de al feroelectricului (cazurile (d-f)).

Remarcăm, însă, faptul că există vacanțe de Pb în probă. Toate valorile obținute din analizele XPS, chiar și în ipoteza suprafețelor terminate în $(Ti,Zr)O_2$, rezultă $c_{Pb} \approx 0,46-0,86$, deci este de presupus că și aceste vacanțe de Pb generează purtători în probă. Notăm faptul că în Ref. [8] s-au analizat probe fără niciun tratament termic (ceea ce făcea, de exemplu, ca o cantitate importantă din oxigenul detectat să fie datorat contaminării), pe când în cazul de față ne concentrăm asupra unor probe de pe care am eliminat orice urmă de contaminare cu carbon. În cazul acestor probe, se pare că în timpul tratamentului în oxigen, mecanismul de „self-doping” intră din nou în acțiune de data aceasta în timpul tratamentului termic (care are loc la o temperatură mai scăzută decât temperatura Curie a PZT) și conduce la următoarele: (a) în primul rând, are loc eliminarea carbonului și a moleculelor de contaminant care, și ele, pot contribui la crearea de straturi de sarcini care să compenseze câmpul de depolarizare [9]; (b) în aceste condiții, proba se „autodopează” prin eliminarea unei cantități de Pb de la suprafață. Este, de asemenea, posibil ca, sub influența câmpului de depolarizare de la suprafață (orientat înspre interiorul probei, dacă polarizarea este $P^{(+)}$), ionii Pb^{2+} să migreze înspre interior, formând la interfața cu metalul un strat de sarcină pozitivă care să compenseze câmpul de depolarizare; aceasta în timp ce electronii injectați de suport sunt localizați în vecinătatea suprafeței externe, conform mecanismului cunoscut. Pentru aceasta, trebuie să luăm în calcul faptul că lucrurile mecanice de extracție pentru materialele utilizate sunt $\Phi(STON) = 4,1$ eV (Ref. [10]), $\Phi(SRO) = 4,7-4,9$ eV (Ref. [11]), $\Phi(PZT) = 5,1-5,3$ eV (Ref. [6]) și $\Phi(Pt) = 5,6-5,7$ eV (Ref. [11]). Cu excepția Pt, toate suporturile utilizate pentru celelalte probe au lucru de extracție inferior materialului feroelectric PZT. Așadar, pare logic ca aceste metale sau

semiconductori să injecteze electroni în stratul feroelectric. În cazul STON, formarea curburii de bandă în feroelectric la interfața cu substratul (orientată înspre energii mai ridicate pe măsură ce ne apropiem de interfață) este în sens invers față de curbura datorată efectului Schottky metal-semiconductor cu $\Phi_M < \Phi_S$, orientată înspre energii mai mici în semiconductor (contact ohmic), așa cum se află reprezentat în Figura 2. Diferența între cele două, respectiv între curbura feroelectrică $eP\delta/\epsilon$ și $\Phi_M - \Phi_S$, este în favoarea celei din urmă, deci injecția de electroni în probă este în continuare mecanismul predominant pînă la formarea unei bariere la interfață din sarcina negativă rezultată, probabil, din neutralizarea Pb^{2+} .

Cazul electrodei de SRO este diferit, rezultînd într-o polarizare finală diferită (Fig. 2 (d-f)). Se poate arăta că, din cauza faptului că lucrul de extracție al SRO este mai apropiat de al PZT-ului, dacă s-ar stabili o polarizare $P^{(+)}$, aceasta ar implica stabilirea de la început a unei bariere Schottky mult prea importantă (estimată între 0,2 și 1,2 eV) pentru a mai permite trecerea electronilor din metal în semiconductor. De aceea, stratul preferă să nu se polarizeze sau să prezinte o valoare scăzută a polarizării orientate înspre interior, iar în acest din urmă caz forma curburilor de la interfață va fi de tip ohmic (spre energii mai scăzute în semiconductor).

Cazul stratului depus pe Pt(001) ar trebui să se comporte similar cu acela al stratului depus pe SRO, dat fiind că Pt are lucrul de extracție încă și mai ridicat și probabil că formează o barieră Schottky pe PZT nepolarizat. Însă, studii recente au arătat că Pt, în momentul în care înglobează atomi străini la interfață, rezultă într-un compus sau aliaj cu lucrul de extracție considerabil mai scăzut (în cazul Pt/Ge(001) se ajunge la $\Phi(Pt-Ge) = 3,8$ eV în loc de 5,6–5,7 eV [12]). Ca atare, din acest motiv cazul filmelor crescute pe Pt poate fi tratat similar cu acela al straturilor crescute pe STON. Într-adevăr, se obține același ordin de mărime atît al conținutului de oxigen, cât și al stării de polarizare $P^{(+)}$, ca în cazul probei crescute pe STON 0,5 %.

În consecință, în cazul straturilor ultrasubțiri (10 nm), chiar densități modeste de purtători din substrat sunt suficiente pentru a produce sarcina de compensare. Mecanismul mai important pentru obținerea polarizării orientate în afara planului pare a fi formarea unui contact de tip ohmic la interfața cu substratul (este, de asemenea, evident că orientarea câmpului de interfață din această regiune favorizează polarizarea feroelectricului înspre exterior). În timpul procedurii de curățare prin tratament termic în oxigen, proba se „autodopează” prin apariția unui deficit de Pb în vecinătatea suprafeței.

Bibliografie:

- [1] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T.O. Montes, M.A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, and C.M. Schneider, Extrinsic screening of ferroelectric domains in $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 222903.
- [2] 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.
- [3] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Third Edition, Springer, Berlin (2003).
- [4] N.G. Apostol, C.M. Teodorescu, Reactivity and magnetism at metal-semiconductor interfaces, in *From size effects to specific applications of nanostructures*, V. Kuncser, L. Miu (Eds.), Springer, Berlin, pp. 239-291 (2014).
- [5] W.S.M. Werner, Electron transport in solids for quantitative surface analysis, *Surf. Interf. Anal.* 31 (2001) 141-176.
- [6] 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.
- [7] L.E. Ștoflea, N.G. Apostol, L. Trupină, C.M. Teodorescu, Selective adsorption of contaminants on Pb(Zr,Ti)O₃ surfaces investigated by XPS, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 14386-14392.

- [8] L. Pintilie, C. Ghica, C. M. Teodorescu, I. Pintilie, C. Chirila, I. Pasuk, L. Trupina, L. Hrib, A. G. Boni, N. Georgiana Apostol, L. E. Abramiuc, R. Negrea, M. Stefan, and D. Ghica, Polarization induced self-doping in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14974.
- [9] A. Kakekhani, S. Ismail-Beigi, E.I. Altman, *Ferroelectrics: A pathway to switchable surface chemistry and catalysis.* *Surf. Sci.* 650 (2016) 302-316.
- [10] L.F. Zagonel, M. Bäurer, A. Bailly, O. Renault, M. Hoffmann, S.-J. Shih, D. Cockayne, N. Barrett, Orientation-dependent work function of *in situ* annealed strontium titanate, *J. Phys.: Condens. Matter.* 21 (2009) 314013.
- [11] I. Pintilie, C.M. Teodorescu, C. Ghica, C. Chirila, A.G. Boni, L. Hrib, I. Pasuk, R. Negrea, N.G. Apostol, L. Pintilie, Polarization-control of the potential barrier at the electrode interfaces in epitaxial ferroelectric thin films, *ACS Adv. Mater. Interf.* 6 (2014) 2929-2939.
- [12] L.C. Tănase, A.E. Bocîrneă, A.B. Şerban, L.E. Abramiuc, I.C. Bucur, G.A. Lungu, R.M. Costescu, C.M. Teodorescu, Growth mechanisms and band bending studies in Cu and Pt on Ge(001) investigated by LEED and photoelectron spectroscopy, *Surf. Sci.* 653(2016) 97-106.

Punerea în evidență a variației polarizării la iradiere optică sau variindu-se potențialul electric al electrodeii de bază.

Experimentele s-au efectuat la linia de sincrotron Spectromicroscopy de la Elettra-Trieste, în cadrul unui experiment la care au participat Directorul de Proiect, doi doctoranzi și șeful grupului. Scopul acestor experimente a fost acela de a vizualiza domeniile feroelectrice cu contrast de energie de legătură, de a observa cum se manifestă starea de polarizare în funcție de grosimea stratului de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) dar și ce efecte apar după curățarea straturilor și după îmbunătățirea stoechiometriei. De asemenea, s-a ținut seama de faptul că electrodul de bază, $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO), este diferit față de cel utilizat în studiile anterioare (SrTiO_3) [1-9]. S-au investigat două probe de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ având grosimi diferite (50 și 150 nm) obținute prin depunere în fascicul laser pulsant (PLD) pe un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO), utilizând ca strat intermediar un oxid conductiv (LSMO), dovedit a prezenta o concentrație suficientă de purtători pentru a compensa câmpul de depolarizare și pentru a menține starea de monodomeniu. Imaginile de microscopie de forță piezoresponsivă (PFM) indică o stare majoritară de polarizare $P^{(+)}$ în cazul probei de 50 nm grosime. Aceeași stare $P^{(+)}$ s-a manifestat și în cazul unor probe similare dar cu electrod diferit (SrRuO_3) [1]. Prin urmare se confirmă faptul că filmele subțiri de feroelectrice crescute atât pe LSMO cât și pe SRO prezintă polarizare perpendiculară pe plan [10] și mai mult decât atât acestea are orientare preferențială dinspre proba înspre exterior ($P^{(+)}$).

Pentru măsurătorile cu rezoluție spațială, s-a folosit radiație X cu energia de 74 eV la linia de fascicul Spectromicroscopy de la facilitatea de radiație de sincrotron Elettra din Trieste, Italia. Fasciculul de raze X moi monocromatic este colimat folosindu-se un sistem optic Schwarzschild cu o focalizare submicrometrică (0.5 μm FWHM) pe suprafața probei; electronii sunt detectați cu ajutorul unui analizor semisferic mobil cu rezoluție unghiulară sub 0.3 grade și cu rezoluție energetică de ordinul a 50 meV. Sistemul de achiziție oferă de asemenea (în afară de spectrele individuale) "cuburi de date" cu două coordonate spațiale ale suprafeței probei și cu energia cinetică a electronilor pe cele trei axe. Este posibil să se extragă spectre individuale, din poziții bine definite ale centrului fasciculului, în jurul a 0.5 μm .

Probele au fost investigate imediat după introducerea în incinta de analiză. Proba de 50 nm a fost supusă, suplimentar, *a priori* măsurătorilor, și unei proceduri de curățare prin încălzire la 400 °C în atmosferă de oxigen la o presiune de 5×10^{-5} mbar timp de 3 ore, folosindu-se rețeta din [11,12]. Același tip de tratament a permis obținerea unei suprafețe de PZT (001) cristaline curate, fiind utilizat și în studii anterioare [2,3], unde, pentru probe de până în 20 nm grosime, s-au obținut imagini LEED (semn al cristalinității suprafeței, i.e. lipsa contaminanților) iar pentru probe mai groase (250 nm) imaginile LEED nu s-au putut evidenția datorită caracterului izolator al stratului.

Cu toate acestea difracția de raze X a confirmat existența ordinii cristaline în probele mai groase [1].

În Figura 1 s-a reprezentat evoluția temporală a nivelului Pb 5d pentru proba de 50 nm grosime și se poate observa, față de un studiu anterior [3], unde proba era 90% polarizată $P^{(+)}$ și avea o grosime a stratului de PZT de 250 nm, o deplasare a tuturor componentelor, cu 2 eV spre energii de legătură mai mici. Această deplasare poate avea legătură cu pierderea polarizării $P^{(+)}$. Astfel polarizarea perpendiculară în plan, detectată inițial din PFM, se va reorienta paralel cu planul datorită adsorbției de contaminați, proba fiind supusă măsurătorilor după o perioadă menținută în mediul ambiant. Contaminanții sunt în general alcooli (R-OH), acizi (R-COOH), esteri și alte molecule polare. Sarcinile negative ale acestor molecule care pot fi considerate ca dipoli electrici se află localizate pe terminațiile care conțin oxigen, pe când sarcinile pozitive sunt delocalizate pe întregul lanț alchil; astfel, atașarea terminațiilor anionice la suprafața $P^{(+)}$ poate fi favorabilă. Adsorbția contaminanților pe zonele $P^{(+)}$ poate conduce la efecte care combină transferul de sarcină din adsorbanti cu pierderea polarizării așa cum s-a dedus într-un mecanism prezentat în Ref. [4].

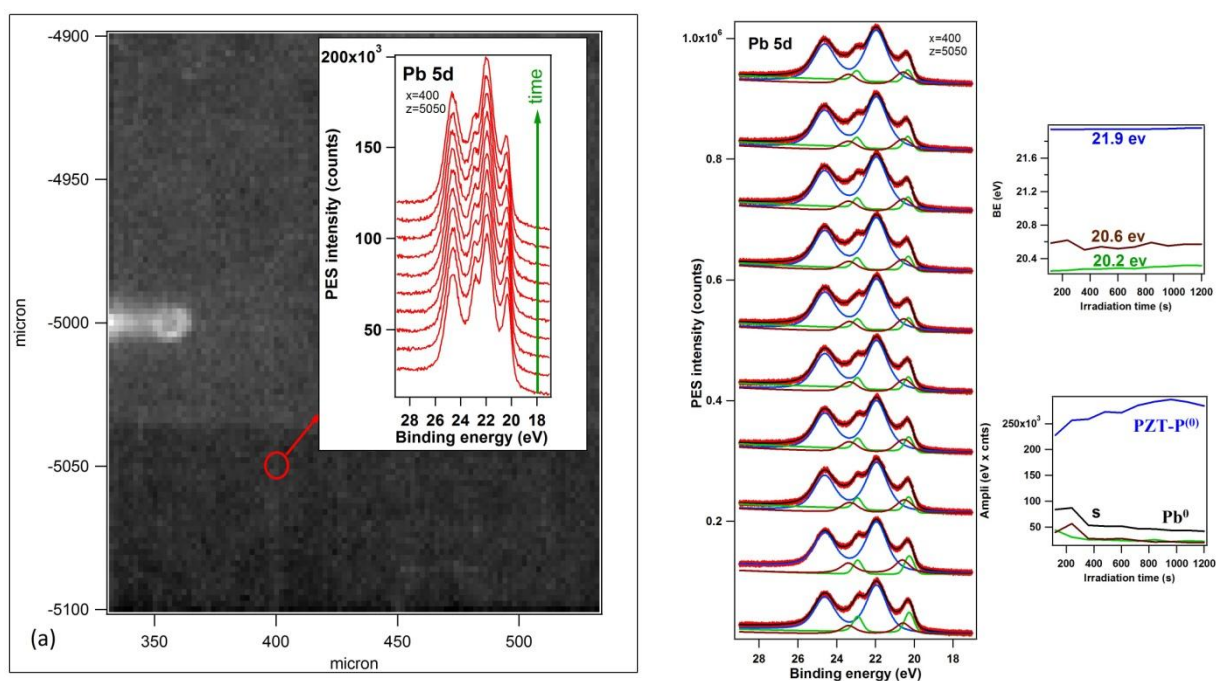


Figura 1. Imagini de spectromicroscopie pentru Pb 5d pe proba PZT(50 nm)/LSMO/STO proaspăt introdusă. Energia fotonilor este 74 eV. (a) Prezintă imaginea asociată intensității totale înregistrată în regiunea Pb 5d_{5/2} și spectrele care prezintă evoluția temporală a Pb 5d în regiunea marcată; (b) deconvoluțiile spectrelor Pb 5d culese în regiunea marcată în (a), evoluția energiei de legătură dedusă din deconvoluții, și evoluția amplitudinilor integrale a celor 3 componente folosite în deconvoluție.

Dacă în cazul de față deplasarea nivelului Pb 5d a fost de 2 eV spre energii de legătură mai mici față de proba din studiul menționat anterior [3], pentru două probe preparate similar dar analizate la spectroscopie de fotoelectroni generați de raze X (XPS), având aceleași grosimi, respectiv 50 și 250 nm, s-a observat o diferență în energia de legătură de 0.7 eV [1]. Dacă spectroscopia XPS nu oferă decât informații mediate pe o arie destul de ridicată, datele de spectromicroscopie sunt în realitate “cuburi de date”, unde pentru fiecare punct, analizat pe o arie de 1 μm^2 , se înregistrează un spectru de fotoemisie (Figura 2). Astfel, pe arii diferite, unde se observă un contrast în intensitatea totală, spectrele de fotoemisie sunt deplasate, prin urmare se pot pune în evidență domenii feroelectrice diferite prin contrast de energie de legătură, așa cum s-a demonstrat în ultimii ani [2-9]. În plus, calitatea spectrelor cu rezoluție spațială a permis și analiza lor prin “deconvoluții” și astfel a fost pus în evidență faptul că în zonele în care atribuim o

componentă majoritară $P^{(0)}$ există și o componentă $P^{(+)}$; în zonele atribuite din analiza primară $P^{(+)}$, nu avem decât această componentă.

În continuare, s-a analizat evoluția temporală a spectrelor de fotoelectroni sub influența radiației de sincrotron, după procesul de curățare a probei, dat fiind că experiențe preliminare au arătat faptul că, la iradiere, suprafața se descompune și eliberează Pb metallic [3]. Se observă că sub influența radiației de sincrotron, după încălzirea probei, scade componenta atribuită zonelor polarizate $P^{(+)}$ odată cu reducerea la Pb metallic pe regiunea “bright”. Pe regiunile “dark” în schimb, scade componenta ce aparține zonelor fără polarizare în plan odată cu creșterea semnalului Pb metallic. De asemenea, pe regiunile „dark” este evidențiată și cea de-a treia componentă constantă în timp și care aparține zonelor cu polarizare $P^{(+)}$. Apariția acestei componente majoritare și constantă în timp, poate fi legată de prezența contaminanților pe zonele “dark”, care, după curățare, au fost îndepărtați, proces în urma căruia se restabilește stare de polarizare inițială, $P^{(+)}$.

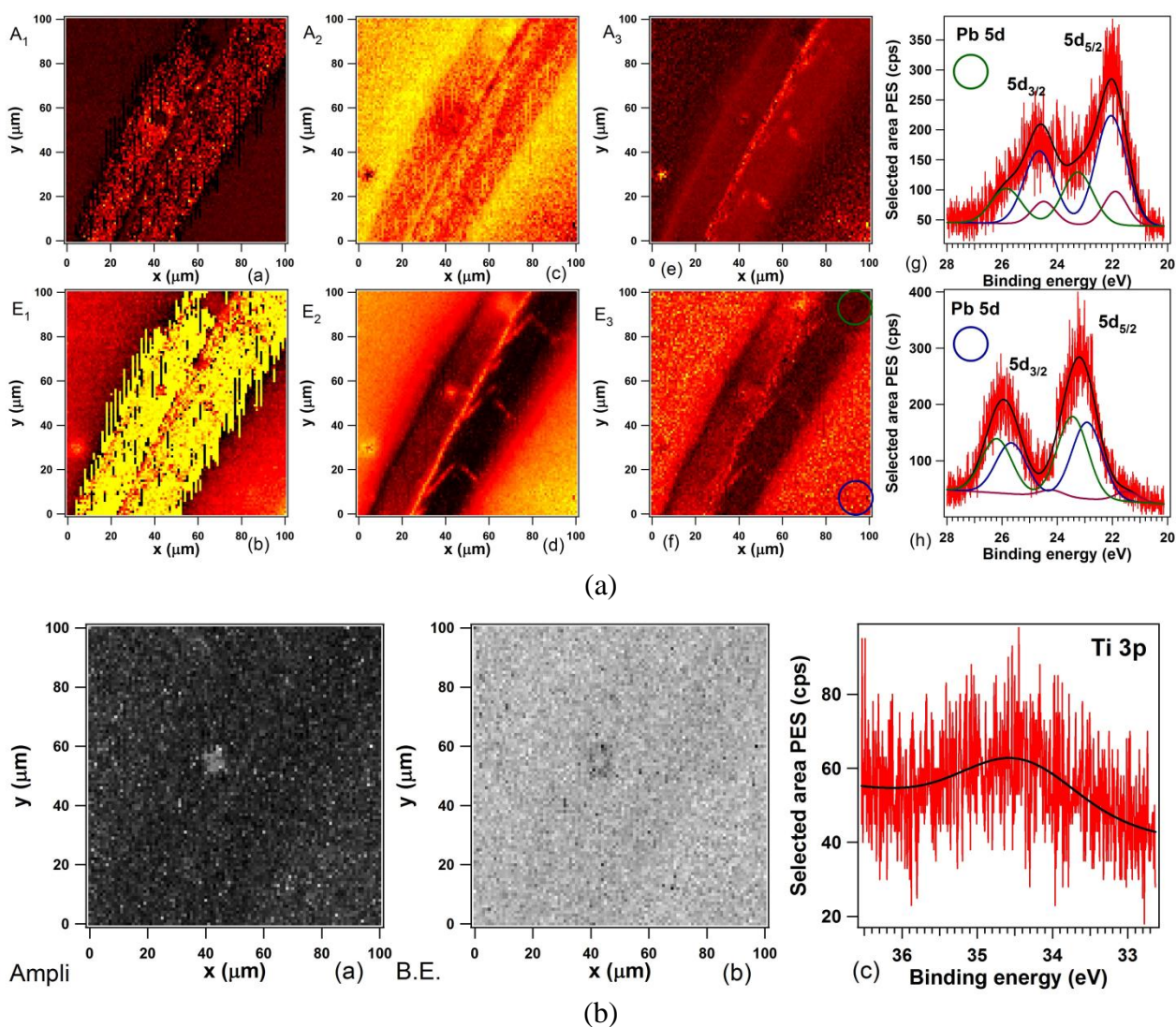


Figura 2. Analiza punct cu punct a datelor de spectro-microscopie. În fiecare punct al imaginii scanate s-a înregistrat câte un spectru, care a fost apoi „deconvolutat” folosindu-se o procedură automată. În cazul spectrului Pb 5d, au fost folosite 3 componente, care pot fi atribuite polarizărilor $P^{(-)}$, $P^{(0)}$ și $P^{(+)}$, în ordine crescătoare a energiilor de legătură. Spectrele din dreapta sunt spectre individuale obținute în centrul cercurilor verde, respectiv albastru. Panel-urile din stânga reprezintă „hărți” ale amplitudinilor și ale energiilor de legătură ale celor 3 componente. În cazul Ti 3p (b), s-a folosit o singură componentă, iar panel-urile din stânga reprezintă „hărți” ale amplitudinii și energiei de legătură.

Figura 3 prezintă sintetic datele obținute pe proba de PZT (001) având grosimea de 150 nm – proaspăt introdusă în camera de analiză. Se observă că pe regiunile “dark” apare o componentă deplasată considerabil (5-7 eV) spre energii de legătură mai mari, componentă asociată în referința [3], pe proba de PZT (250 nm)/SRO/STO încălzită, unor regiuni parțial compensate. Apariția acestei componente confirmă rezultatul publicat recent [1] și anume că densitatea de purtători liberi scade cu creșterea grosimii și prin urmare aceștia nu pot compensa în totalitate câmpul de depolarizare care să mențină stare de monodomeniu. Se observă însă că sub influența radiației de sincrotron deplasarea se atenuează datorită generării de perechi electron-gol. O altă observație este dispariția componentei ce aparține Pb metallic pe ambele regiuni. Acest fapt este legat de prezența contaminanților care împiedică formarea Pb metallic.

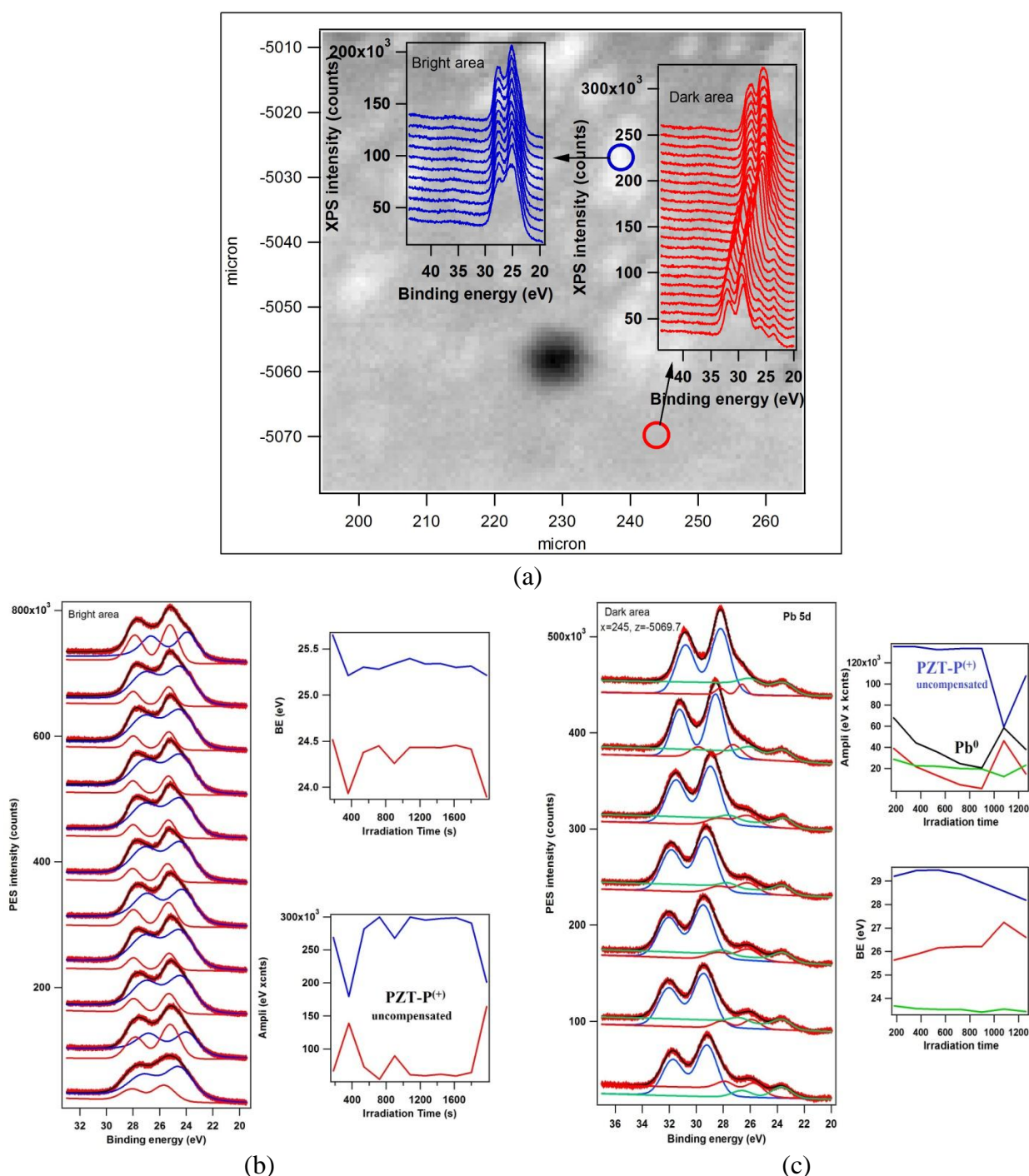


Figura 3. Imagini de spectromicroscopie pentru Pb 5d pe proba PZT(150 nm)/LSMO/STO(001) proaspăt introdusă. Energia fotonilor este 74 eV. a) Prezintă imaginea asociată intensității totale înregistrată în regiunea Pb 5d_{5/2} și spectrele care prezintă evoluția temporală a Pb 5d pe regiunile

“dark” și “bright”; b) deconvoluțiile spectrelor Pb 5d culese în regiunea “bright”, cu evoluția energiei de legătură dedusă din deconvoluții, și evoluția amplitudinilor integrale a celor 2 componente folosite în deconvoluție; c) deconvoluțiile spectrelor Pb 5d culese în regiunea “dark”, cu evoluția energiei de legătură dedusă din deconvoluții, și evoluția amplitudinilor integrale a celor 3 componente folosite în deconvoluție.

Principalele concluzii ale acestui studiu sunt următoarele:

(a) Chimia suprafețelor feroelectrice reprezintă un domeniu extrem de vast în momentul de față, datorită multitudinii de reacții și de aplicații care pot fi dezvoltate [13]. În mod evident, pentru toate aplicațiile catalitice și fotocatalitice, stabilitatea acestor suprafețe joacă un rol esențial. S-a reconfirmat instabilitatea straturilor din vecinătatea suprafeței sub flux intens de radiație electromagnetică, de ordinul a 10^{10} fotoni / (s x μm^2) ≈ 12 W/cm² (energia unui foton este 74 eV) prin ruperea legăturilor Pb-O și formarea de Pb metallic. Această instabilitate se manifestă mai puțin pregnant pe probe mai groase, unde densitatea de purtători generați de defecte în strat este mai scăzută. Se poate specula că reacția $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb} + (1/2)\text{O}_2$ este produsă de purtătorii fotogenerați; electronii (fotoelectroni, electroni Auger, electroni secundari) părăsesc proba, golurile însă rămân acolo și sunt transportate de câmpul de depolarizare înspre interiorul filmului subțire. Pentru a se păstra neutralitatea sistemului, electronii vor fi injectați din electrodul de bază (LSMO). În cazul standard, electronii și golurile se vor anihila în material, însă unii din acești purtători vor contribui la ruperea legăturilor care se observă experimental. Dat fiind că fenomenul apariției Pb metallic este mai pregnant pentru proba de grosime mai redusă (50 nm față de 150 și 250 nm), aceasta implică participarea esențialmente a electronilor fotogenerați în acest proces, după un model care se poate adapta din Fig. 4 din Ref. [4], care reprezintă situația în ceea ce privește capacitățile de oxireducere ale suprafețelor cu orientări feroelectrice diferite. Dacă o suprafață $\text{P}^{(+)}$ are abilitatea de a induce reacții de reducere sub acțiunea electronilor transportați din material de către câmpul de depolarizare din vecinătatea suprafeței, atunci, pentru o cantitate suficientă de electroni fotogenerați, și ionii din material din vecinătatea suprafeței se pot reduce. Aceste observații pun sub semnul întrebării abilitatea acestor materiale de a rezista mult timp sub radiație. Dacă fenomenele observate au pus în evidență o constantă de timp de ordinul a 5 minute pentru fluxul estimat câteva rânduri mai sus (vezi Fig. 3-4), înseamnă că, de exemplu, la intensitatea radiației solare de cca. 0,1 W/cm², constanta de timp va fi de cca. 120 ori mai mare, ceea ce ne duce spre 10 ore timp de funcționare înainte ca suprafața să se degradeze.

(b) Se reconfirmă faptul că stratul mai gros (150 nm) în acest caz poate prezenta regiuni în care câmpul de depolarizare este numai parțial compensat de purtătorii de sarcină liber din semiconductor. Aceste situații fac posibilă imaginarea de aplicații unde acest câmp intern să poată fi folosit pentru separarea purtătorilor: fotocataliză [14-15] sau în domeniul celulelor fotovoltaice [15]. De asemenea, deplasarea puternică spre energii de legătură mai ridicate, care indică valoarea totală a diferenței de potențial (cca. 8-9 eV în [3] și cca. 5-7 eV în cazul de față) oferă posibilitatea imaginării de celule fotovoltaice care să poată produce tensiuni ridicate, eventual direct exploatabile, cu mai puțin efort de înseriere a acestor celule, ceea ce implică posibile costuri mai reduse de fabricație (segmentare, contacte, conexiuni etc.).

(c) În cazul contaminării, suprafața se depolarizează. De asemenea, se observă arii fără polarizare perpendiculară pe plan și după curățarea probei. S-ar putea argumenta că aceste observații contrazic parțial observațiile prin metoda PFM, care presupune polarea diferențiată a anumitor regiuni și observarea în contrast de fază a regiunilor a căror polarizare este cunoscută; după care, se trage concluzia că, înaintea polării, suprafața avea polarizarea inițială dată de aceea care prezenta, după polarizare, faza cea mai apropiată de faza inițială. De altfel, din Fig. 1 se observă că, în afara pattern-ului de polare, există și regiuni de culoare mai deschisă pe suprafață care, conform observațiilor de spectromicroscopie, ar corespunde zonelor fără polarizare perpendiculară pe plan. Meritul metodei spectromicroscopice a fost acela de a confirma existența acestor regiuni, precum și de a corela prezența lor de aceea a contaminanților. În cazul probelor care au suferit procedura de

curățare prin recoacere în atmosferă de oxigen, zonele cu polarizare $P^{(0)}$ ar putea apărea din cauza unui anumit exces de plumb metalic la suprafață, chiar și în absența iradierii.

Bibliografie:

- [1] L. Pintilie, C. Ghica, C. M. Teodorescu, I. Pintilie, C. Chirila, I. Pasuk, L. Trupina, L. Hrib, A. G. Boni, N. Georgiana Apostol, L. E. Abramiuc, R. Negrea, M. Stefan, and D. Ghica, Polarization induced self-doping in epitaxial $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ thin films, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14974.
- [2] 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 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (111) thin layers: imaging ferroelectric domains with binding energy contrast, *Appl. Surf. Sci.* 352 (2015) 73-81.
- [3] 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 $Pb(Zr,Ti)O_3(001)$ layers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 509 - 520.
- [4] L.E. Ștoflea, N.G. Apostol, L. Trupină, C.M. Teodorescu, Selective adsorption of contaminants on $Pb(Zr,Ti)O_3$ surfaces investigated by XPS, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 14386-14392.
- [5] I. Pintilie, C.M. Teodorescu, C. Ghica, C. Chirila, A.G. Boni, L. Hrib, I. Pasuk, R. Negrea, N.G. Apostol, L. Pintilie, Polarization-control of the potential barrier at the electrode interfaces in epitaxial ferroelectric thin films, *ACS Adv. Mater. Interf.* 6 (2014) 2929-2939.
- [6] N.G. Apostol, L.E. Ștoflea, G.A. Lungu, C.A. Tache, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Band bending at free $Pb(Zr,Ti)O_3$ surfaces analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 1317-1322.
- [7] N.G. Apostol, L.E. Ștoflea, G.A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R.F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Charge transfer and band bending at $Au/Pb(Zr,Ti)O_3$ interfaces investigated by photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 415-425.
- [8] N.G. Apostol, L.E. Ștoflea, G.A. Lungu, L.C. Tanase, C. Chirila, L. Frunza, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Band bending in $Au/Pb(Zr,Ti)O_3$ investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: dependence on the initial state of the film, *Thin Solid Films* 545 (2013) 13-21.
- [9] L.E. Ștoflea, N.G. Apostol, C. Chirila, L. Trupina, R. Negrea, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Schottky barrier versus surface ferroelectric depolarization at $Cu/Pb(Zr,Ti)O_3$ interfaces, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 3337-3351.
- [10] Y. Luo, X Li, L. Chang, W. Gao, G. Yuan, J. Yin, Z. Liu, Upward ferroelectric self-poling in (001) oriented $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ epitaxial films with compressive strain, *AIP Advances* 3 (2013) 122101.
- [11] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T.O. Menten, M.A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, and C.M. Schneider, Extrinsic screening of ferroelectric domains in $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 222903.
- [12] 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 zirconate (001) surfaces, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35301.
- [13] K. Garrity, A.M. Kolpak, S. Ismail-Beigi, E.I. Altman, Chemistry of ferroelectric surfaces, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2969-2973.
- [14] L. Li, P.A. Salvador, G.S. Rohrer, Photocatalysis with internal electric fields, *Nanoscale* 6 (2014) 24-42.
- [15] Y.F. Cui, J. Briscoe and S. Dunn, Effect of ferroelectricity on solar-light-driven photocatalytic activity of $BaTiO_3$ - Influence on the carrier separation and stern layer formation, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4215-4223.

Studiul adsorbției și desorbției oxizilor de carbon și a oxizilor de azot.

Pe lângă aplicațiile deja confirmate în piezoelectronică, materiale piroelectrice, dielectrics cu permitivitate ridicată, vane de lumină [1] și memorii ne-volatile [2], feroelectricii sunt promovați în ultima vreme ca și candidați utili pentru cataliză [3], fotocataliză [4,5] și celule solare [5,6]. Datorită curburii de bandă ce are loc la suprafața straturilor feroelectrice cu polarizare normală la plan, fețele polarizate înspre exterior ($P^{(+)}$) sunt active pentru reducere, iar fețele polarizate înspre interior ($P^{(-)}$) sunt active pentru oxidare [7,8].

Există o interdependență delicată între starea de polarizare, abilitatea unui semiconductor de a furniza purtători de sarcină pentru a compensa câmpul de depolarizare, rolul sarcinii ce poate fi transferată la particulele adsorbite și proprietățile catalitice ale suprafețelor feroelectrice [5,9].

Printre reacțiile catalitice de principal interes la momentul de față, oxidarea monoxidului de carbon este de primă importanță [10]. Motoarele cu gaze de eșapament conțin și complecși NOx împreună cu combustibili nearși, astfel încât în ziua de astăzi “catalizatorii pe trei căi” trebuie să favorizeze reacții atât de reducere (de NOx) cât și de oxidare (a hidrocarburilor și monoxidului de carbon). Acest lucru se obține de obicei folosind nanoparticule formate de materiale prețioase (Pt, Pd, Rh), dar cercetarea este încă în plină desfășurare pentru a găsi materiale mai ieftine și eficiente, cu temperaturi de operare mai joase. Materialele feroelectrice sunt buni candidați pentru astfel de aplicații ce presupun procese atât de oxidare cât și de reducere, iar catalizatorii pot fi dezvoltati folosind aceste materiale separat sau combinate cu nanoparticule de metal. De exemplu, s-a demonstrat că oxidarea CO de eficiență ridicată poate fi obținută pe nanoplachete (np) de $PbTiO_3$ și pe Pt/np- $PbTiO_3$; în cazul din urmă, se obține o conversie de 100 % la temperaturi sub 370 K [11]. Nu s-a stabilit, însă, o conexiune directă între starea feroelectrică și eficacitatea catalitică. Mai recent, s-a raportat că depunerea selectivă de Pt pe fețe $P^{(+)}$ ale $PbTiO_3$ a dat o eficiență pentru generarea de H_2 mai bună cu un ordin de mărime prin splitarea fotocatalitică a apei [12], și deci fețele $P^{(+)}$ sunt eficiente pentru procesele de reducere.

Experimente vizând în mod specific polarizarea au fost raportate numai de câțiva ani încoace, cum ar fi reducerea Ag^+ pe regiuni $P^{(+)}$ împreună cu oxidarea din Pb^{2+} în Pb^{4+} pe zone $P^{(-)}$ în $BaTiO_3$ [13], reducerea Ag din $AgNO_3$ pe zone $P^{(+)}$ de PZT [14,15], desorbția mai rapidă a CO_2 de pe regiuni $P^{(-)}$ de $BaTiO_3$ și PZT [16], rezultate similare cu desorbție mai pronunțată a moleculelor organice polare de pe fețe $P^{(-)}$ ale $KNbO_3$ [13] (puternic intensificată și la tranziția FE \rightarrow PE [17]) și $LiNbO_3$ [18-21], adsorbția preferențială a contaminanților polari pe zone $P^{(+)}$ de PZT [22]. Dacă se determină că starea de polarizare a suprafeței feroelectrice influențează puternic cinetica de adsorbție/desorbție și posibil și reacțiile chimice la suprafață, opusul este de asemenea valabil, adică adsorbția moleculară poate rezulta într-o schimbare reversibilă a polarizării [23]. În baza rezultatelor experimentale menționate mai sus și numărului extraordinar de mare de posibile aplicații, se preconizează că experimente de știința suprafețelor *reale* realizate pe suprafețe feroelectrice atomic curate, bine caracterizate vor furniza informații esențiale despre chimia suprafeței și interdependența ei cu starea de polarizare.

Spectroscopia de fotoelectroni prin raze X (XPS) ar trebui să constituie un instrument de preferat pentru astfel de investigații, datorită sensibilității chimice la suprafață, care a fost recent convertită și în abilitatea de a deriva cubura de benzi la suprafață [8,22,24,25,26-30]. În cele ce urmează, arătăm că această proprietate se combină cu capabilitatea naturală a metodei XPS de a deriva stări și cantități de molecule adsorbite la suprafață [31].

Experimentele s-au efectuat la linia de sincrotron SuperESCA de la Elettra-Trieste, Italia, la care au participat Directorul de Proiect, doi doctoranzi și șeful grupului. S-au făcut experimente pe probe feroelectrice obținute prin depuneri în pulsuri laser și anume, straturi subțiri (20 nm) de zirco-titanat de plumb ($PbTiO_3$)/ $SrTiO_3$ (001)/ $SrRuO_3$. Procedura de preparare este descrisă în detaliu în lucrările anterioare [22,24,25].

Straturile atomic curate de zirco-titanat de plumb $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ (001) prezintă o polarizare orientată spre interior $P^{(-)}$, vizibilă din curbura de bandă a tuturor nivelurilor profunde spre energii de legătură mai mici, în timp ce straturile *as introduced* prezintă polarizare $P^{(+)}$ în aer sau în vid

ultraînalt. Valoarea polarizării spre interior scade atunci când temperatura este ridicată la 700 K. Adsorbția de CO pe suprafețe polarizate $P^{(-)}$ se saturează la aproximativ un sfert de monostrat de carbon și are loc atât în stări moleculare (oxidate) și disociate (reduse) ale carbonului, cu o mare majoritate a stării reduse. Atașarea CO-ului pe suprafață în vid ultraînalt este determinată a fi direct legată de polarizarea $P^{(-)}$ a suprafeței. Carbonul se desoarbe, de asemenea, atunci când suprafața este iradiată cu raze X moi. Desorbția carbonului atunci când polarizarea se pierde avansează cel mai probabil sub formă de CO_2 . După cicluri de desorbție de carbon, suprafața feroelectrică este sărăcită de oxigen și la un moment dat polarizarea este inversată, datorită electronilor dați de vacanțele de oxigen ce pot ecrana câmpul de depolarizare produs de sarcinile pozitive fixe de la suprafață.

Interacțiunea dintre polarizare și adsorbția de CO

S-a dozat 6000 Langmuir (L) de monoxid de carbon ($600 \text{ s} \times 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) pe straturi de PZT(001) cu polarizare inițială atât $P^{(+)}$ cât și $P^{(-)}$, precum și pe un film fără polarizare afară-din-plan. Doza de CO este aproape de valoarea de saturație determinată pentru 2-propanol sau acid acetic pe $LiNbO_3(0001)$ [18,19]. Rezultatele sunt prezentate în Figura 1. Starea $P^{(+)}$ a fost obținută după doar un ciclu de încălzire de 3 ore (cu rezultate bune de LEED), iar spectrele aferente sunt reprezentate de curbele verzi. După dozarea de CO, semnalul C 1s crește ușor și, din toate celelalte niveluri profunde, se pare că se pierde polarizarea afară-din-plan. De asemenea, carbonul pare să fie adsorbit numai în forma sa redusă. Cel mai probabil, vacanțele de oxigen sunt compensate de oxigenul din CO, așa încât ceva carbon rămâne la suprafață (estimat ca fiind cel mult 10 % dintr-un monostrat, "monostrat" fiind un atom de carbon pe celula elementară a suprafeței, aproximativ 16 \AA^2). Pentru pierderea polarizării, se poate propune o schemă asemănătoare celei din Ref. [12], în sensul că suprafața devine conductoare datorită acestei cantități mici de carbon, iar sarcinile nu mai pot fi acumulate pe această suprafață, astfel încât curbura de bandă dispare. Adsorbția altor contaminanți polari pe straturi de PZT(001) proaspăt preparate a dat un efect similar [22]. Contrar cazului de mai sus, în cazul unei stări inițiale $P^{(-)}$ se obține un semnal C 1s considerabil mai mare, cu două componente clare, una ce corespunde carbonului redus (energie de legătură de aproximativ 284 eV) și cealaltă corespunzând legăturii C=O (energie de legătură 287,4 eV) [32]. Astfel, CO-ul este adsorbit atât în starea disociată cât și în starea moleculară pe PZT(001) cu polarizare inițială $P^{(-)}$.

Figura 1(f) reprezintă măsurătorile de bandă de valență, împreună cu o schematică a afirmațiilor din primul paragraf privind curbura de benzi, poziționarea nivelului Fermi, donorii ionizați și electronii acumulați în vecinătatea suprafeței ca posibile surse de compensare a câmpului de depolarizare pentru cazurile $P^{(-)}$ și $P^{(+)}$, respectiv. Rezoluția unghiulară limitată a analizorului în modul folosit în acest experiment garantează că se investighează mai mult decât o singură zonă Brillouin (de fapt, mai mult de 1 \AA^{-3}) folosind o energie a fotonilor de 100 eV. În consecință, banda de valență va fi utilizată ca reprezentare a densității de stări. Pentru starea $P^{(+)}$, semnalul de fotoemisie apare la aproximativ 1,3 eV sub nivelul Fermi, în timp ce pentru starea $P^{(-)}$ există un semnal ne-neglijabil și la nivelul Fermi. Pe baza unui număr mare de spectre de bandă de valență înregistrate cu diferite configurații experimentale pe straturi de PZT(001) preparate prin PLD, nu am reușit *niciodată* să obținem un început al semnalului de fotoemisie aproape de lățimea benzii interzise a PZT-ului (aproximativ 3,4 eV). Aceasta ar fi fost situația în cazul în care, așa cum am mai menționat, nivelul Fermi era aproape fixat la marginea inferioară a benzii de conducție și în consecință semnalul benzii de valență ar trebui să apară la o energie de legătură aproape de valoarea benzii interzise pentru probe cu polarizare $P^{(+)}$, datorită curburii de bandă orientate în jos în vecinătatea suprafeței. De exemplu, în Ref. [24], s-a obținut o valoare de aproximativ 1,4 eV ca punct de start al semnalului benzii de valență. Ulterior, în Ref. de mai sus se determină că stratul este ușor dopat p, deoarece nivelul Fermi era considerat a fi mai aproape de banda de valență decât de banda de conducție.

În cele ce urmează, vom folosi inegalitatea derivată conform căreia pentru deviații moderate ale stoichiometriei oxigenului, densitatea de donori depășește cu câteva ordine de mărime densitatea de stări în banda de conducție și posibil chiar și în banda de valență, adică $N_D \gg N_C, N_V$. Pentru

polarizarea $P^{(+)}$, benzile sunt deplasate în jos și în vecinătatea suprafeței nivelul Fermi intersectează atât nivelurile de donori E_D cât și marginea inferioară a benzii de conducție E_C . Intersectarea din urmă are un efect asupra disponibilității acestei regiuni pentru acumularea de electroni, care ecranează câmpul de depolarizare. Intersectarea cu E_D rezultă în umplerea completă a nivelurilor de donori în vecinătatea suprafeței. Astfel, luând în considerare și valoarea foarte mare a N_D , un experiment de fotoemisie va detecta un semnal slab la nivelul Fermi datorită electronilor acumulați în vecinătatea suprafeței, și un semnal puternic la o energie de legătură egală cu $(E_C - E_D) + eP_{\square}/\epsilon$, adică diferența între banda de conducție și nivelul de donori plus curbura de benzi. Folosind valorile deduse din studiul de față, această energie depășește 1 eV, dacă se folosesc, ca atare, valorile E_D calculate în Ref. [33] pentru $PbTiO_3$. Aici trebuie notat că dacă se presupune ca $E_C - E_D \approx 0.6$ eV, se obține o potrivire mai bună cu datele reale, cât și cu spectrele de bandă de valență din Ref. [22] (în acel caz, curbura de bandă era mai mare decât în cazul de față cu aproximativ 0.14 eV, iar apariția benzii de valență a fost derivată la o energie de legătură de 1,38 eV, în loc de 1,3 eV).

Pentru zonele $P^{(-)}$, curbura de bandă este orientată în sus. De data asta, nivelurile de donori în vecinătatea suprafeței sunt sărăcite, dar în principiu vor fi vizibile nivelurile ocupate în vecinătatea nivelului Fermi din volum. Aceasta produce semnalul detectat în apropierea nivelului Fermi. Rămâne o singură întrebare: dacă stările $E_D^{(0)}$ din volum (care nu sunt afectate de curbura de benzi) apar în cazul $P^{(-)}$, de ce nu apar aceste stări și în spectrele de bandă de valență la $P^{(+)}$?

Un răspuns posibil privește dimensiunea spațială a curburii de bandă, i.e. parametrul δ . În cazul $P^{(-)}$, așa cum am menționat mai sus (mecanismul 2), sarcina de compensație este dată de donori ionizați, care se găsesc în număr mare, astfel încât parametrul δ este mic. Pentru o densitate de donori ionizați în vecinătatea suprafeței ce corespunde la 0,2 vacanțe de oxigen pe unitate de formula $N_D^{(+)} \approx N_D \approx 3.2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $\delta \approx P/(2eN_D)$ și folosind $P \approx 0,8 - 1,1 \text{ C/m}^2$, δ dă 0,8 - 1,1 nm. Folosind $\lambda \cos\theta \approx 5 \text{ \AA}$, semnalul de fotoemisie de pe aceste niveluri va fi atenuat cu aproximativ $\exp(1,6) - \exp(2,2) \approx 5 - 9$, însă va rămâne vizibil în spectru cu o intensitate mai mare decât semnalul dat de bandă de valență, din moment ce N_D/N_V este cel puțin aproximativ 130 pentru $m^*(\text{goluri}) = m_e$. În cazul $P^{(+)}$, stratul de compensație este compus din electroni a căror densitate este mult mai scăzută, $N_C \approx 6.5 \times 10^{23}$, așa încât (într-o primă aproximație) parametrul δ va fi mult mai mare. Analiza statistică completă va fi detaliată în altă lucrare; aici concludem ca ordinul de marime pentru δ depășește 10 nm pentru $P^{(+)}$, în acord cu Ref. [34]. Ca urmare, semnalul benzii de valență din regiunile neafectate de curbura de bandă va fi atenuat datorită efectelor de parcurs liber mediu inelastic cu cel puțin $\exp(20) \approx 4.8 \times 10^8$. Se poate calcula, de asemenea, faptul că valoarea absolută a curburii de bandă este în acord cu parametrii de mai sus cu o valoare relativ scăzută a constantei dielectrice $\epsilon_r \approx 80$.

Desorbția de CO cu temperatura și iradierea cu raze X moi

În următoarele, investigăm desorbția CO-ului de pe această suprafață, rezultatele sunt prezentate în Figura 2. Așa cum am menționat mai sus, după dozarea cu 6000 L de CO ($600 \text{ s} \times 10^{-5} \text{ Torr}$) pe probe de PZT(001) polarizate $P^{(-)}$ la temperatura camerei, C 1s a fost vizibil în spectre. Spectrele C 1s sunt simulate cu doua peak-uri, una la energie de legătură BE mai mică (284,0 eV pentru proba înainte de încălzire, evoluează spre 284,5 eV) și cealaltă la BE mai mare (287,7 \rightarrow 288,2 eV). Aceste maxime sunt atribuite carbonului grafitic și legăturilor C=O sau O-C=O [32]. Pentru stratul de CO proaspăt adsorbit, toate maximele sunt deplasate cu aproximativ 0,7 eV către BE mai mică, cum este de așteptat pentru cazul curburii de bandă negative egală cu această valoare. Încalzirea probei produce curbura de bandă conform Fig. 2, dar, și mai important, duce la o scădere a semnalului de carbon.

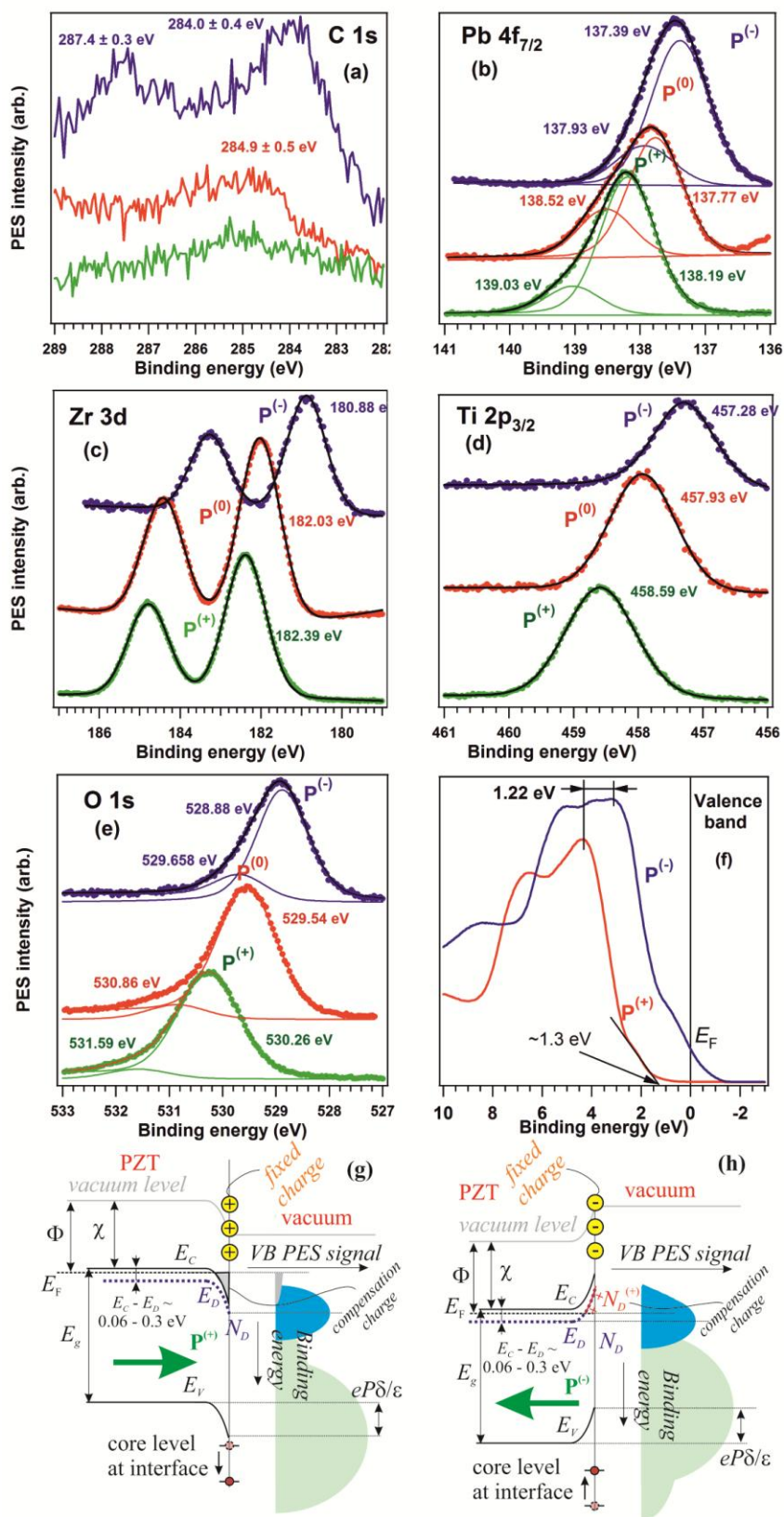


Figura 1. Dovada interacțiunii între starea de polarizare inițială și gradul de adsorbție a CO pe suprafață (a) C 1s, energia fotonilor 400 eV; (b) Pb 4f_{7/2}, energia fotonilor 260 eV; (c) Zr 3d, energia fotonilor 260 eV (d) Ti 2p_{3/2}, energia fotonilor 600 eV; (e) O 1s, energia fotonilor 600 eV (f) banda de valență, energia fotonilor 100 eV; (g, h) reprezintă modele de diagrame de bandă la interfața pentru polarizări P⁽⁺⁾ și P⁽⁻⁾. Vezi textul pentru mai multe detalii.

În consecință, imediat după dozare, semnalul C=C corespunde la în jur de 0,29 ML adsorbit (considerând un monostrat ca fiind un carbon pe celulă de PbO la suprafață). La iradierea cu fotoni de raze X moi, atât semnalul C=C cât și C=O scad, până în punctul în care raportul $[C_{red.}]:[Pb_{bulk}]$ este aproximativ 0,25, echivalent cu 1/6 ML. Trebuie menționat că, odată cu iradierea, raportul între componenta C=O și componenta C=C scade de la 0,44 la 0,34, și deci o cantitate mai mică de carbon este legată de oxigen.

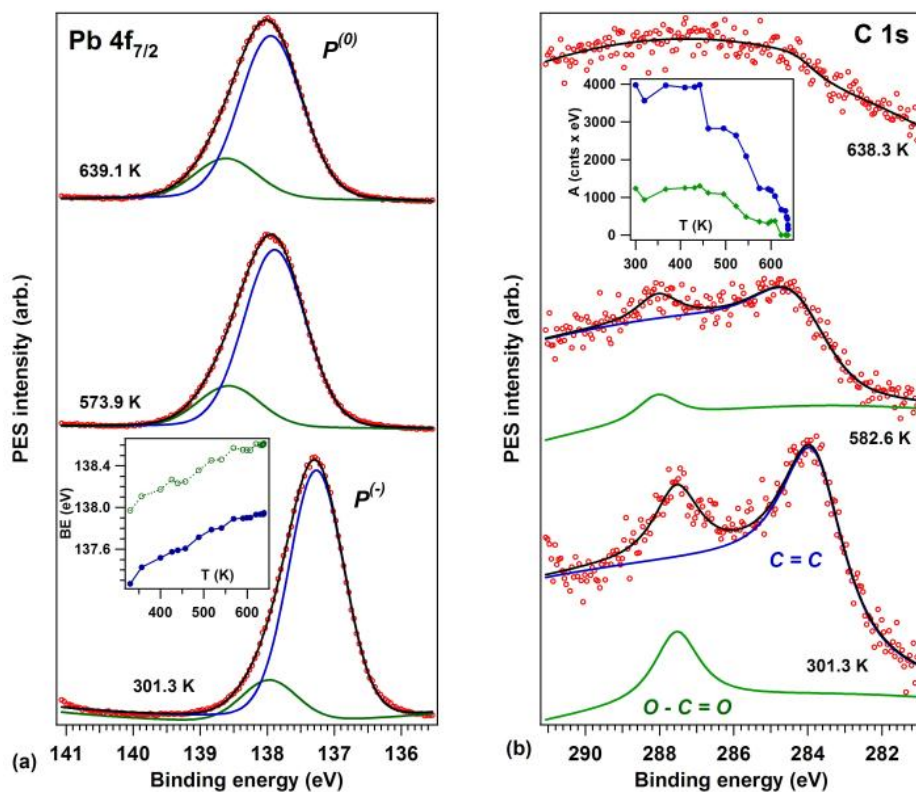


Figura 2. Evoluția nivelurilor adânci Pb $4f_{7/2}$ (a) și C $1s$ (b) odată cu încălzirea probelor, la temperaturile indicate, reprezentând media dintre temperatura inițială și temperatura finală pentru fiecare spectru. Energia de fotoni: 400 eV în ambele cazuri (Pb $4f_{7/2}$ și C $1s$). Decalări verticale sunt introduse artificial pentru claritate. Insertul de la (a) reprezintă evoluția energiilor de legătură ale componentelor separate ale Pb $4f_{7/2}$, iar în insertul de la (b) arată evoluția amplitudinilor integrale ale C $1s$ pentru componentele separate.

În Figura 3 s-a reprezentat interdependența dintre energia de legătură Pb $4f_{7/2}$ (adică, starea de polarizare) și amplitudinea semnalului C $1s$ (adică, gradul de acoperire al suprafeței cu carbon). Punctele experimentale din Fig. 3 sunt fitate cu o funcție-prag (\tan^{-1}) a cărei punct de inflexiune se găsește la $[C_{red.}]:[Pb_{bulk}] \approx 0.24 \approx 1/6$ ML luând în considerare că atomii de volum “vizibili” sunt în jur de 1,5 pe celula elementară la suprafață, iar amplitudinea se găsește la 0,79 eV. Deși este afectată de procedura de fitare, această valoare a curburii de bandă între $P^{(0)}$ și $P^{(-)}$ este mai aproape de jumătate din valoarea derivată în timpul procesului de curățare, mergând de la $P^{(+)}$ la $P^{(-)}$ (i.e. la 0,72 eV) și de valori ale curburii de bandă derivate din experimente anterioare pe probe similar [24,25,28]. Faptul ca energia de legătură a C $1s$ (în jur de 284,0 eV) este mai scăzută decât cea a carbonului grafitic sau “contaminării forțate” (284,5-284,6 eV) se datorează curburii de bandă la suprafață [35]. De fapt, dacă se introduce curbura de banda derivată stările $P^{(-)}$ și $P^{(0)}$ de aproximativ 0,7-0,8 eV, energia de legătură a C $1s$ devine puțin mai ridicată (284,7-284,8 eV) decât cea a carbonului grafitic. Carbonul este deci într-o stare de ionizare ușor pozitivă.

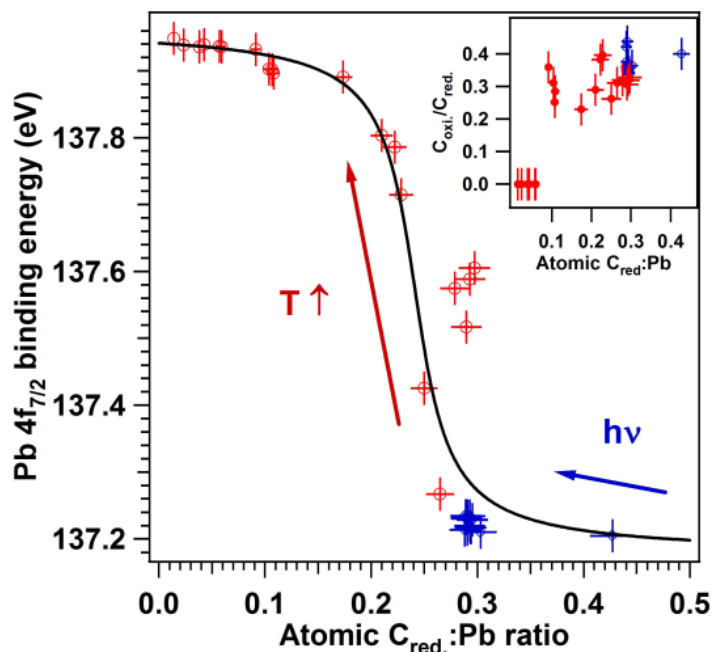


Figura 3. Evoluția BE a Pb $4f_{7/2}$ în funcție de cantitatea de C în starea C=C . Insertul din dreapta sus: evoluția raportului între carbon oxidat și redus ce a fost adsorbit.

O observație importantă privește afirmația că desorbția de carbon și CO este condusă de pierderea polarizării $P^{(-)}$ odată cu creșterea temperaturii. Alte procese de desorbție activate termic, ce nu implică neaparat polarizarea, ar putea fi propuse. Pentru a susține ipoteza de față că adsorbția și desorbția de CO sunt legate în principal de starea de polarizare la suprafață, trebuie luate în considerare următoarele puncte experimentale: (i) o cantitate semnificativă de C adsorbit a fost prezentă atunci când polarizarea inițială era $P^{(+)}$; (ii) scăderea semnificativă în timp a cantității de carbon la suprafață față de acoperirea inițială, doar prin iradierea cu raze X moi, (iii) coincidența între temperatura la care dispare acoperirea cu carbon și temperatura la care dispare curbura de bandă rezultând din polarizarea $P^{(-)}$. De pe suprafețele metalice sau modele de catalizatori, CO se desoarbe la temperaturi într-un interval relativ extins: 400 K pentru Ru(0001) acoperit de oxygen [36], 500 K pentru particule de Rh pe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ [37], mai jos de 400 K pentru nanoparticule de Pd pe (1×1) $\text{TiO}_2(001)$ [38], etc. În cazul de față, CO se atașează pe suprafață până la peste 600 K și sunt mari șanse ca această stabilitate să fie legată în mod intim de starea de polarizare a stratului de PZT.

Concluzii

Această lucrare aduce dovezi privind starea $P^{(-)}$ a PZT(001) atomic curat, faptul că starea de polarizare în timpul tratamentelor termice poate fi urmărită prin analiza curburii de bandă și faptul că adsorbția CO la temperatura camerei în regim de distanță la nivel de sub-monostat prezintă CO în mare parte disociat. O desorbție rapidă are loc atunci când straturile sunt iradiate cu raze X moi, iar dependența desorbției de temperatură ne permite să deducem că lipirea CO pe PZT este intim legată de starea de polarizare $P^{(-)}$ la suprafață. Faptul că nu se mai poate adsorbi CO la temperatura camerei după ce suprafața este saturată de un C (sau CO) la 3-4 celule elementare ale suprafeței PZT(001) este de asemenea un rezultat interesant și cu siguranță va stimula interesul în calcule *ab initio*.

Aceste afirmații experimentale simple pot servi să stimuleze un studiu teoretic mai aprofundat.

Pentru a explica adsorbția preferențială de CO observată pe zonele $P^{(-)}$, informații importante au fost oferite de măsurătorile de bandă de valență, care în această lucrare au fost interpretate pentru prima oară într-un alt fel: apariția semnalului de fotoemisie pentru zone $P^{(+)}$ nu corespunde fotoemisiei din

banda de valență, ci fotoemisie din nivelurile donoare superficiale (vacanțe de oxigen). Densitatea vacanțelor de oxigen pentru zonele $P^{(+)}$ este mai mare cu câteva ordine de mărime decât densitatea stărilor electronice din banda de conducție.

Desorbția carbonului disociaț avansează prin preluarea de oxigen din stratul de PZT, iar cel mai probabil carbonul este desorbit sub formă de CO_2 . După procesele de absorpție-desorbție, se desorb și straturi de PbO de la suprafață se desorb. Odată ce sărăcirea de oxigen obținută este suficientă, straturile subțiri revin la starea $P^{(+)}$.

În consecință, suprafețele de PZT polarizate înspre interior sunt buni candidați atât pentru descompunerea CO cât și pentru oxidarea lui ulterioară, folosind oxigen din stratul subțire, ce poate fi recuperat de tratamentul termic ulterior. Singurul dezavantaj al datelor de față este ușoara sărăcire în PbO din timpul tratamentului termic; sperăm ca un tratament termic controlat la temperaturi mai joase poate induce eliminarea unei cantități mai mici de Pb din probă; pentru aplicații practice în domeniul tehnologiei de mediu, trebuie continuat studiul cu feroelectrici fără conținut de Pb , cum ar fi $BaTiO_3$ sau niobați alcalini.

Bibliografie:

- [1] Uchino, K. *Ferroelectric Devices* (Marcel Dekker: New York, 2000).
- [2] Scott, J. F. *Ferroelectric Memories* (Springer: Heidelberg, 2000).
- [3] Garrity, K., Kolpak, A. M., Ismail-Beigi S. & Altman E. I. Chemistry of ferroelectric surfaces. *Adv. Mater.* **22**, 2969-2973 (2010).
- [4] Li, L., Salvador, P. A. & Rohrer, G. S. Photocatalysis with internal electric fields. *Nanoscale.* **6**, 24-42 (2014).
- [5] Khan, M. A., Nadeem, M. A. & Idriss, H. Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. *Surf. Sci. Rep.* **71**, 1-31 (2016).
- [6] Yuan, Y. G., Xiao, Z. G., Yang, B. & Huang, J. S. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *J. Mater. Chem. A.* **2**, 6027-6041 (2014).
- [7] Cui, Y. F., Briscoe, J. & Dunn, S. Effect of ferroelectricity on solar-light-driven photocatalytic activity of $BaTiO_3$ - Influence on the carrier separation and stern layer formation. *Chem. Mater.* **25**, 4215-4223 (2013).
- [8] Popescu, D. G. *et al.* Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in $Pb(Zr,Ti)O_3(001)$ layers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 509-520 (2015).
- [9] Kakekhani, A., Ismail-Beigi, S. & Altman, E. I. Ferroelectrics: A pathway to switchable surface chemistry and catalysis. *Surf. Sci.* **650**, 302-316 (2016).
- [10] Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience Third Edition* (Wiley: Chichester, 2012).
- [11] Chao, C. Y. *et al.* Self-templated synthesis of single-crystal and single-domain ferroelectric nanoplates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 9283-9287 (2012).
- [12] Zhen, C., Yu, J. C., Liu, G. & Cheng, H.-M. Selective deposition of redox co-catalyst(s) to improve the photocatalytic activity of single-domain ferroelectric $PbTiO_3$ nanoplates. *Chem. Commun.* **50**, 10416-10419 (2014).
- [13] Burbure, N. V., Salvador, P. A. & Rohrer, G. S. Photochemical reactivity of titania films on $BaTiO_3$ substrates: origin of spatial selectivity. *Chem. Mater.* **22**, 5823-5830 (2010).
- [14] Chen, J. *et al.* Interface control of surface photochemical reactivity in ultrathin epitaxial ferroelectric films, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 182904 (2012).
- [15] Shen, Z. K. *et al.* Spatially Selective photochemical Reduction of Silver on Nanoembossed Ferroelectric PZT Nanowires, *Langmuir* **27**, 5167-5170 (2011).
- [16] Li, D. G. *et al.*, Direct in situ determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces, *Nature Mater.* **7**, 473-477 (2008).

- [17] Ramos-Moore, E., Baier-Saip J. A. & Cabrera, A. L. Desorption of carbon dioxide from small potassium niobate particles induced by the particles' ferroelectric transition, *Surf. Sci.* **600**, 3472–3476 (2006).
- [18] Yun Y. & Altman, E. I. Using ferroelectric poling to change adsorption on oxide surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15684-15689 (2007).
- [19] Yun, Y., Kampschulte, L., Li, M., Liao, D. & Altman, E. I. Effect of Ferroelectric Poling on the Adsorption of 2-Propanol on LiNbO₃(0001). *J. Phys. Chem. C* **111**, 13951-13956 (2007).
- [20] Garra, J., Vohs, J. M. & Bonnell, D. A., The effect of ferroelectric polarization on the interaction of water and methanol with the surface of LiNbO₃(0001), *Surf. Sci.*, **603**, 1106–1114 (2009).
- [21] Zhang, Z. Z., Sharma, P., Borca, C. N., Dowben, P. A. & Gruverman, A. Polarization-specific adsorption of organic molecules on ferroelectric LiNbO₃ surfaces, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 243702 (2010).
- [22] Ștofllea, L. E., Apostol, N. G., Trupină, L. & Teodorescu, C. M. Selective adsorption of contaminants on Pb(Zr,Ti)O₃ surfaces investigated by XPS, *J. Mater. Chem. A* **2**, 14386-14392 (2014).
- [23] Wang, R. V. *et al.* Reversible chemical switching of a ferroelectric film, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 047601 (2009).
- [24] Apostol, N. G. *et al.* Charge transfer and band bending at Au/Pb(Zr,Ti)O₃ interfaces investigated by photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **273**, 415-425 (2013).
- [25] Stoflea, L. E. *et al.* Schottky barrier versus surface ferroelectric depolarization at Cu/Pb(Zr,Ti)O₃ interfaces. *J. Mater. Sci.* **49**, 3337-3351 (2014).
- [26] Chen, F. & Klein, A. Polarization dependence of Schottky barrier heights at interfaces of ferroelectrics determined by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **86**, 094105 (2012).
- [27] Sezen, H. & Suzer, S. XPS for chemical- and charge-sensitive analyses, *Thin Solid Films* **534**, 1-11 (2013).
- [28] Chen, F., Schafranek, R., Wu, W. & Klein, A. Reduction-induced Fermi level pinning at the interfaces between Pb(Zr,Ti)O₃ and Pt, Cu and Ag metal electrodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 255301 (2011).
- [29] Pintilie, I. *et al.*, Polarization-control of the potential barrier at the electrode interfaces in epitaxial ferroelectric thin films, *ACS Appl. Mater. Interf.* **6**, 2929-2939 (2014).
- [30] Pintilie, L. *et al.* Polarization induced self-doping in epitaxial Pb(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃ thin films. *Sci. Rep.* **5**, 14974 (2005).
- [31] Hüfner, S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, Third Edition, (Springer: Berlin, 2003).
- [32] Iliut, M., Leordean, C., Canpean, V., Teodorescu, C. M. & Astilean, S. A new green, ascorbic acid-assisted method for versatile synthesis of Au-graphene hybrids as efficient surface-enhanced Raman scattering platforms. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4094-4104 (2013).
- [33] Rodriguez, J. A., Etxeberria, A. & González, L. Structural and electronic properties of PbTiO₃, PbZrO₃, and PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃: First-principles density-functional studies. *J. Chem. Phys.* **117**, 2699-2709 (2002).
- [34] Pintilie, L. *et al.* Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. *J. Appl. Phys.* **98**, 124104 (2005).
- [35] Gleason-Rohrer, D. G., Brunschwig, B. S. & Lewis, N. S. Measurement of the Band Bending and Surface Dipole at Chemically Functionalized Si(111)/Vacuum Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **117**, 18031-18042 (2013).
- [36] Böttcher, A., Niehus, H., Schwegmann, S., Over, H. & Ertl, G. CO Oxidation

Reaction over Oxygen-Rich Ru(0001) Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11185-11191 (1997).

[37] Libuda, J. & Freund, H.-J. Molecular beam experiments on model catalysts. *Surf. Sci. Rep.* **57**, 157–298 (2005).

[38] Bowker, M., Stone, P., Bennett, R. & Perkins, N. CO adsorption on a Pd/TiO₂(110) model catalyst. *Surf. Sci.* **497**, 155-165 (2002).

S-a efectuat același experiment (dozare 6000 L la temperatura camerei) folosindu-se NO. În Figura 4 reprezentăm spectrele N 1s și O 1s, înainte și după dozare. Se observă că spectrele N 1s nu suferă modificări după dozare, deci azotul nu se atașează de suprafață. În schimb, semnalul O 1s crește după dozarea cu NO cu cca. 3,33 % (valoarea integralei spectrului). Dat fiind că semnalul O 1s reprezintă echivalentul a cca. 1,5 straturi atomice și suprafața este terminată în (Ti, Zr)O₂, rezultă că semnalul oxigenului corespunde la cca. 2,25 atomi de oxigen pe celula elementară de suprafață, deci oxigenul care îmbogățește suprafața este în cantitate de cca. 0,075 atomi de oxigen pe celula elementară de suprafață. Această densitate atomică este de cca. 4 ori mai scăzută decât cantitatea de carbon care se adsorbe în experimentul precedent. Cu alte cuvinte, constatăm că, într-o măsură destul de redusă, se produce disocierea moleculei de NO, iar oxigenul se atașează de suprafață. Momentul dipolar al moleculei de NO este mai ridicat decât al CO, de cca. 0,15 Debye, orientat de la azot înspre oxigen (N⁻O⁺). În aceste condiții, pe suprafețe cu polarizare P⁽⁻⁾, este de așteptat ca molecula să se orienteze cu oxigenul înspre suprafață, după care anticipăm că urmează un proces de disociere similar cu acela discutat pentru CO, însă de data aceasta azotul este respins de la suprafață, iar oxigenul se atașează.

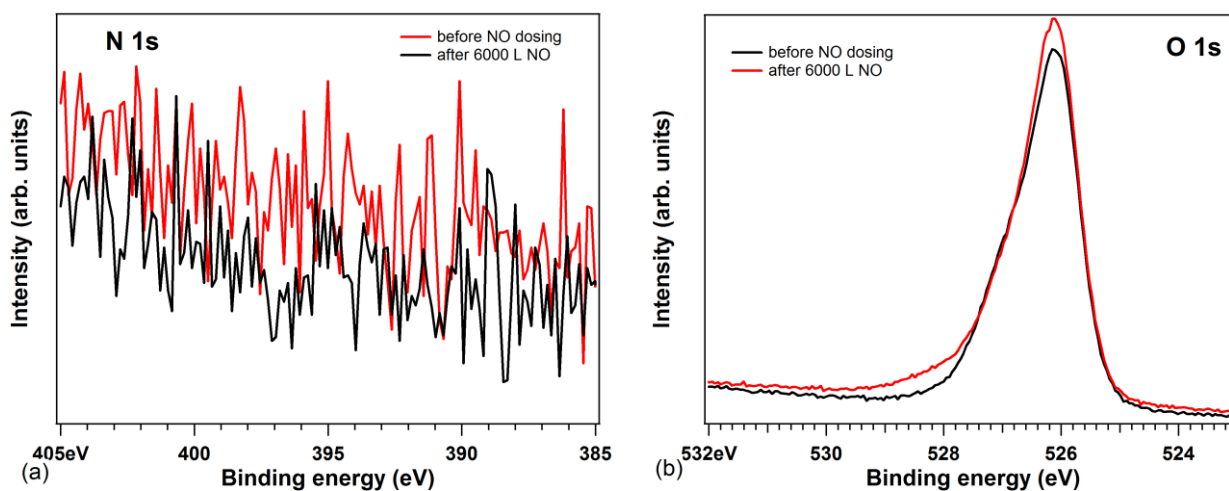


Figura 4. Spectre XPS ale N 1s (a) și O 1s (b), pe suprafața PZT(001) curată și după dozare cu 6000 L monoxid de azot.

În concluzie, comportamentul monoxidului de azot la adsorbție pare a fi opus aceluia al monoxidului de azot, deși pentru ambele molecule prezența unei suprafețe polarizate conduce la disociere.

Carbon sp^2 , fără interacțiune chimică, pe zirco-titanat de plumb feroelectric: către sinteza grafenei pe substraturi feroelectrice în condiții de vid ultra înalt.

Straturile de carbon crescute pe zirco - titanat de plumb (PZT) au o interacție slabă cu substratul și prezintă un caracter asemănător bi-dimensional, până la o densitate de suprafață de carbon care se apropie de cea a grafenei. Prima caracteristică este evidențiată prin spectroscopie de fotoelectroni generați de raze X, iar a doua este caracterizată prin structura fină extinsă în vecinătatea limitei de absorbție de raze X (NEXAFS). Energiile de legătură și parametrii pentru C 1s sunt similare cu cele ale grafenei. Dicroismul limitei K al Carbonului în NEXAFS prezintă existența legăturilor sp^2 în-plan pentru straturi a căror acoperire efectivă este mai mică față de densitatea suprafeței grafenei. Starea de polarizare a substratului, orientată spre exterior, se păstrează chiar și după ce se depune carbon. Conținutul de Pb la suprafață este puternic afectat de straturile de carbon.

Aplicații studiate intens în prezent 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 bistraturilor de grafenă se pot controla proprietățile electronice necesare aplicațiilor logice [2]. Creșterea sau transferul monostraturilor sau bistraturilor 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 baza de grafenă preparați pe substraturi monocristaline de zirco-titanat de plumb, de înaltă calitate, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) prezintă o creștere a mobilității, de până la 10 ori mai mult (până la $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 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).

CMBE este una dintre modalitățile cele mai controlabile de a sintetiza mono- sau bi-straturi de grafenă [10,11], pe lângă descompunerea termică a moleculelor simple, cum ar fi etilena (C_2H_2), pe metale de tranziție [11-13]. Grafena crescută pe metale nu poate conduce în mod direct la aplicații ale proprietăților de conducție a straturilor de grafenă în sine. Se pot sintetiza izolatori (de exemplu, straturi de SiO_2) prin intercalarea de siliciu și oxigen între grafenă și un monocristal metal ($Ru(0001)$) folosit pentru creșterea grafenei [14], dar, intercalarea unor oxizi mai complecși este o sarcină mai dificilă. În această lucrare, vom discuta rezultate obținute în stabilizarea prin CMBE a două straturi dimensionale de carbon, nereacționate, pe $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ (001) (zirco-titanat de plumb, PZT), filme cu polarizare bine definite, preparate prin depunere laser pulsată (PLD).

Suprafețe de PZT(001) atomic curate sunt sintetizate prin încălzirea pe termen lung (6 h) în atmosferă de O_2 ($5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) [15] a PZT/Pt(001) sintetizat prin depunere din pulsuri laser. Spectroscopia de fotoelectroni este folosită pentru investigarea stării de polarizare a substratului, prin monitorizarea deplasării nivelurilor profunde datorită curburii de benzi la suprafață [16-19], validată, de asemenea, în folosirea spectromicroscopiei de fotoelectroni pentru vizualizarea domeniilor feroelectrice cu contrast de energie de legătură [20,21]. O comparație cu observațiile prin microscopie electronică de transmisie a secțiunii transversale evidențiază reducerea distorsiunii tetragonale, care dispare atunci când suprafețele sunt legate la masă și curbura de banda dispare [22]. O analiză stoechiometrică, diferită, a componentelor corespunzând diferitelor stări de polarizare au permis deducerea faptului că straturile feroelectrice subțiri experimentează un fenomen de "auto-dopaj" în timpul creșterii, în scopul de a crea purtători în stratul capabil să

compenseze câmpul de depolarizare [23]. Luând toate aceste date anterioare împreună, nivelul Pb $4f_{7/2}$ apare la valori medii de $138,7 \pm 0,2$ eV pentru polarizare spre exterior, iar la $137,2 \pm 0,1$ eV pentru polarizare spre interior. Energiile de legătură corespunzătoare polarizării spre interior/spre exterior sunt: $182,05 \pm 0,25$ eV / $180,8 \pm 0,1$ eV pentru Zr $3d_{5/2}$, 458.6 ± 0.1 eV / 457.1 ± 0.2 eV, pentru Ti $2p_{3/2}$, 530.0 ± 0.3 eV / 528.3 ± 0.5 eV pentru O 1s. Prin urmare, se așteptată o deplasare medie de 1,5 eV de la toate nivelurile de bază din substrat între starea de polarizarea spre exterior ($P^{(+)}$) și cea spre interior ($P^{(-)}$), în concordanță cu dublul curburii de bandă la suprafață [24,25] $eP\delta/\epsilon$, unde e este sarcina elementară, P este polarizarea ($\approx 0,6$ C/m²), δ este adâncimea la care se află electronii de ecranare (≈ 2 nm), și ϵ este permitivitatea feroelectricului [25].

Datele de fotoemisie, obținute cu sensibilitate de suprafață similară, sunt reprezentate în Figura 1. Principalele caracteristici sunt rezumate după cum urmează: (a) toate energiile de legătură ale liniilor principale din substrat (Pb $4f_{7/2}$, Zr $3d_{5/2}$, Ti $2p_{3/2}$, O 1s) sunt în concordanță cu polarizarea $P^{(+)}$ a stratului PZT(001). Energiile de legătură corespunzătoare absenței polarizării în afara planului ($P^{(0)}$) sunt obținute doar pentru proba “as introduced” și după primul tratament termic. Excesul de Pb și O se datorează surplusului de PbO a țintei folosite în PLD. După al doilea tratament termic în atmosferă de oxigen, raportul Pb/(Zr + Ti) scade la aprox. 1,4 – 1,5 (valori similare cu raportările anterioare [17,19]), și după o scurtă încălzire, același raport scade la aproximativ $0,6 \approx 1,5^{-1}$. Acest lucru poate fi interpretat ca o modificare de terminare de la stratul PbO la stratul (Ti, Zr)O₂. Efectul de parcurs liber mediu al fotoelectronilor emiși λ [17] este că raportul dintre atomii de metal din primul și din al doilea strat este $\approx \exp[c/(2\lambda\cos\theta)]$, unde c este constanta de rețea ([001]) în afara planului și θ este unghiul de înclinare (40°). Din valorile de mai sus, $\lambda \approx 6.6$ Å. De fapt, raportul între intensitățile nivelurilor profunde pot fi, de asemenea, afectate de difracția de fotoelectroni și efectele stării finale, de exemplu împrăștierea fononului [29].

Intensitatea maximului C 1s a fost folosită pentru a determina cantitatea de carbon adsorbită, în comparație cu ce se obține din straturile de grafenă sintetizate prin diferite metode și pe diferite substraturi: CMBE depus pe Pt(001), descompunere C₂H₂ (depunere prin vapori chimici) pe Ir(111), CMBE depus pe Ir(111). În Figura 1 avem ilustrate evoluțiile nivelurilor profunde din substrat, pecum și evoluția maximului C 1s și a benzii de valență. Cum un astfel sistem este investigat pentru prima dată, definiția unui "monostrat" este discutabilă, am indexat fiecare depunere cu suprafața medie corespunzătoare unui atom de C. Am estimat că “depunerii 1” îi corespunde aproximativ un atom de C pe unitatea celulară non-primitivă de suprafață cu aria a^2 , a fiind parametrul de rețea în plan (dacă presupunem că a este egal cu cel al substratului monocristalin de bază SrTiO₃, atunci $a^2 \approx 15.25$ Å²). Pentru “depunerile 2, 3 și 4” corespund aproximativ 2, 4 și peste 7 atomi de C/ a^2 . Temperatura de depunere a fost aleasă cât mai mare posibil, imediat sub temperatura unde s-a găsit că atomii de carbon încep să se desoarbă de la suprafață (510 °C), pentru a oferi mobilitate maximă atomilor de carbon. Pe măsură ce începem să depunem carbon, intensitatea Pb începe să scadă puternic încă de la primele depuneri, intensitatea Zr are o descreștere abruptă apoi o scădere mai treptată; în timp ce Ti și O scad în intensitate mai lin (asa cum se poate observa în Figura 1). Se pare că Pb este “împins” în interior de prezența atomilor de carbon. Scăderea puternică în intensitate a Pb 4f poate fi datorată combinațiilor între efectele stării finale, împrăștiere fononică, difracție de fotoelectroni, și îndepărtarea atomilor de Pb de la suprafață datorită prezenței atomilor de carbon. De asemenea, după prima depunere de carbon (aprox. 1 atom/ a^2), raportul Pb/(Zr + Ti) scade de la 0,6 la aprox. 0,13; cu toate acestea după îndepărtarea carbonului prin încălzire raportul Pb/(Zr + Ti) revine la valoarea de aprox. 0,4. Prin urmare, pare rezonabil să se presupună că o parte din Pb este expulzat atunci când se depune carbon, iar o parte din Pb este “împins” în interiorul stratului de PZT și se recuperează suprafața atunci când carbonul este desorbit. S-ar putea presupune că substituția Pb prin C ar realiza la suprafață carbonat de (Zr,Ti), dar nu este vizibil niciun maxim CO₃ în spectrul C 1s. Spectrele C 1s pentru primele două depuneri au fost fitate cu două componente având energiile de legătură 284,3 eV și 285,8 eV. Prima componentă este clar datorată legăturii C – C aproape de grafit sau o interacție slabă a grafenei cu un substrat metal [30], în timp ce a doua componentă poate fi atribuită legăturilor C – O [31]. Această a doua componentă scade puternic în intensitate în a 2-a depunere,

în timp ce în a 3-a și a 4-a depunere nu se mai observă. În același timp, semnalul C 1s este descris mai bine de profilul de tip Doniach-Šunjić, care implică delocalizarea electronilor de valență, obținându-se efecte de ecranare a golurilor. Aceasta se întâmplă când densitatea suprafeței de carbon se apropie de cea a grafenei (1 carbon/2,85 Å², în comparație cu 1 carbon/2,62 Å² pentru grafenă).

Prezența unui semnal la nivelul Fermi este vizibilă în spectrele benzii de valență, Figura 1(f). Apariția semnalului benzii de valență este deplasată către energii de legătură mai mari față de nivelul Fermi cu ~ 0,3 eV pentru “depunerea 2” și pare a fi aproape de nivelul Fermi pentru “depunerea 3 și 4”. Dar cel mai surprinzător efect din spectrele de bandă de valență a fost dispariția maximului de fotoemisie ce apărea foarte clar la o energie de legătură de aproximativ 11 eV, începând cu cea de-a doua depunere (în jur de doi atomi de C pe a²). Calculele teoretice au determinat originea acestui maxim ca fiind un mix de stări Pb 6s și O 2p. Putem presupune că prezența carbonului duce la sărăcirea în electroni Pb 6s (electroni neparticipanți). Într-adevar, din Figura 1(e) se poate vedea ca energia de legătură a C 1s pentru aceste straturi (284,3 eV) este mai mică decât cea corespunzând “contaminării inerente” la 284,6 eV. (Eventual, trebuie luat în considerare dispersia maximului C 1s observată recent în grafenă [33]; de punctat, însă, că unghiul a fost același în toate cazurile.) În același timp, această energie de legătură este mai mare decât energia de legătură a C 1s în grafena sintetizată pe Pt(001) sau pe Pt(111) [33]. Atomii de C atrag mai mulți electroni din metal decât straturile de carbon din PZT. Se pare că, în cazul PZT-ului, acești electroni atrași sunt cei de Pb 6s (neparticipanți). Această concluzie se aliniază cu ipoteza că ionii de Pb formați migrează mai în adâncimea stratului, din moment ce acești ioni vor fi împinși spre interior de câmpul de depolarizare în vecinătatea suprafeței (orientat “înspre interior”). Dispariția acestui maxim în banda de valență și dispariția simultană a semnalului Pb 4f este un semn că sursa acestui maxim este Pb 6s; în același timp, din moment ce această dispariție este mai rapidă decât cea a semnalului Pb 4f, prezența carbonului la suprafață dă o ionizare a atomilor de Pb; semnalul de Pb continuă să descrească pe măsură ce este depus carbon, datorită migrației Pb în interiorul PZT (depunerea sunt realizate la 510 °C).

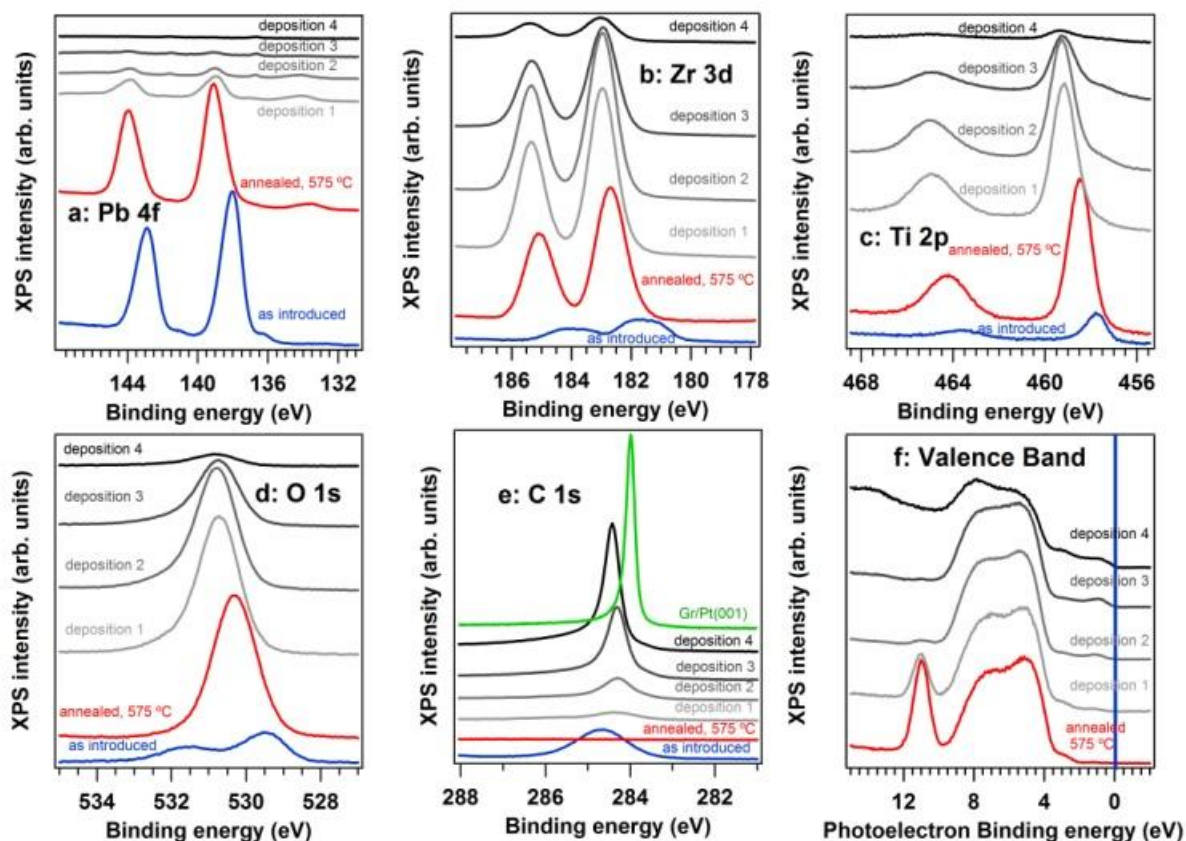


Figura 1. Spectroscopie de fotoelectroni a straturilor Pb(Zr,Ti)O₃, “as introduced” (curbele albastre), curățate (curbele roșii) și după depunerile de carbon (curbele gri): (a) Pb 4f, energia fotonilor 260 eV; (b) Zr 3d, energia fotonilor 260 eV; (c) Ti 2p, energia fotonilor 600 eV; (d) O 1s, energia fotonilor 600 eV; (e) C 1s, energia fotonilor 400 eV; De asemenea, a fost adăugat spectrul grafenei crescută pe Pt(001) (curba verde) în scopul de a cuantifica cantitatea de carbon depusă; (f) banda de valență, energia fotonilor 120 eV.

O dată cu apariția depunerii de C, energia de legătură Pb 4f_{7/2} rămâne aproape constantă. Astfel, starea de polarizare nu se schimbă. La 500-550 °C, carbonul se desoarbe de pe suprafață și se poate observa de asemenea că în timpul încălzirii maximul Pb 4f_{7/2} se deplasează către energii de legătură mai mici (ceea ce înseamnă că se pierde polarizarea P⁽⁺⁾) și numai după această deplasare, carbonul se desoarbe în cantități observabile. În consecință, carbonul alipit pe aceste suprafețe pare să fie legat de starea de polarizare P⁽⁺⁾ înspre exterior. Un efect similar a fost observat de asemenea pentru moleculele contaminante pe straturi proaspat preparate de PZT [19].

Caracterul bidimensional al acestor straturi de carbon este cuantificat prin metoda NEXAFS (structura fina extinsa in vecinatatea limitei de absorptie de raze X), reprezentat in Figura 2. Spectrele de NEXAFS ale sistemelor grafite prezintă rezonanțe π^* (construit din orbitali p_z) și σ^* (construit din orbitali $p_{x,y}$) bine definite [34].

Din moment ce secțiunea eficace de fotoabsorbție presupune în principal tranziții pe orbitali p orientați pe direcția câmpului electric incident, rezultă ca un raport diferit între liniile π^* și σ^* (un “dicroism”) se observă atunci când direcția câmpului electric este variată în relație cu suprafața, așa cum se poate vedea in Figura 2(a). Absorbția cu incidența normală (câmpul electric paralel cu suprafața) rezultă în intensificarea rezonanțelor $\sigma_{1,2}^*$ și o dispariție a π^* , iar opusul se poate observa atunci când câmpul electric este normal pe suprafața (incidență razantă) [35]. În cazul ideal, dicroismul ar trebui să fie 100 %, (rezonanțele σ^* dispar în incidența razantă și rezonanțele π^* dispar în incidența normal [35,36].

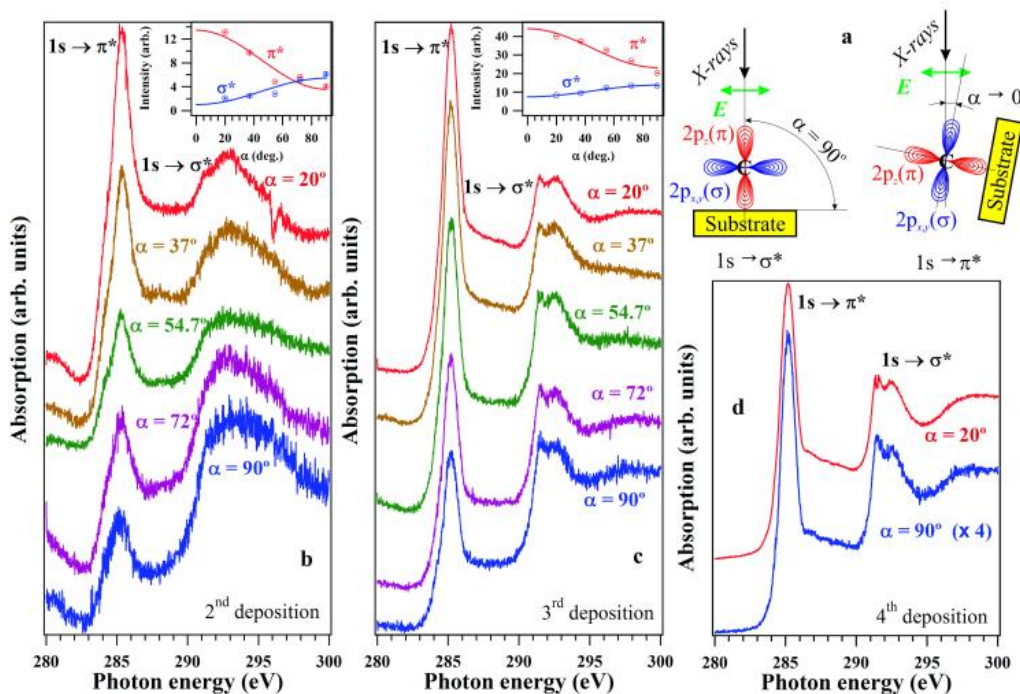


Figura 2. NEXAFS la limita K a Carbonului pentru ultimile trei depuneri de carbon. (a) reprezintă schema experimentelor, cu definirea unghiului α , direcția polarizării luminii (\mathbf{E} , verde) și o schiță a orbitalilor $2p_{x,y}$ (în plan) și $2p_z$ (în afara planului); Spectrele NEXAFS pentru a 2-a depunere (b) și a 3-a depunere (c) la diferite unghiuri α , pentru a 4-a depunere (d) spectrele s-au măsurat doar la incidența normală ($\alpha = 90^\circ$) și la incidența razantă ($\alpha = 20^\circ$). În (b) și (c) sunt inserate fitările intensităților rezonanțelor σ^* și π^*

În cazul de față, am detectat un dicroism observabil pentru depunerea 2 și un efect mai slab pentru depunerea 3 (aproape de densitatea de suprafață a carbonului în grafenă). Pentru depunerea 4, unde densitatea de suprafață a atomului de carbon o depășește pe cea a grafenei, dicroismul dispare. Din fiturile $I(\sigma^*) = I_{\text{ISO}}(\sigma^*) + \Delta I(\sigma^*)\sin^2\alpha$ și $I(\pi^*) = I_{\text{ISO}}(\pi^*) + \Delta I(\pi^*)\sin^2\alpha$, rezultă $\Delta I(\sigma^*) / I_{\text{ISO}}(\sigma^*) \approx 4,34$ și $\Delta I(\sigma^*) / I_{\text{ISO}}(\sigma^*) \approx 2,74$ pentru a doua depunere; $\Delta I(\sigma^*) / I_{\text{ISO}}(\sigma^*) \approx 0,85$ și $\Delta I(\sigma^*) / I_{\text{ISO}}(\sigma^*) \approx 0,90$ pentru a treia depunere. În consecință, se poate afirma că $\sim 3/4$ din atomii de carbon formează structuri bidimensionale (2D) pentru a doua depunere (~ 2 atomi de C pe a^2) și $\sim 1/2$ din C formează structuri 2D pentru a treia depunere (~ 5 atomi de C pe a^2). Există și alte semne preliminare că straturile de C sintetizat pe PZT ar putea avea structură de grafenă. Există o asemănare între semnalul de dicroism obținut pentru “depunerea 3” (densitatea atomică de suprafață a C similară cu cea a grafenei) cu spectrele corespunzătoare de grafit sau grafenă cu slabă interacțiune pe Pt [30]. Valoarea energiei de legătură a C 1s ($\approx 284,3$ eV) și parametrul de asimetrie Doniach-Šunjić ($a \approx 0,18$) sunt apropiate de analizele anterioare ale unui monostrat de grafenă pe Rh(111) [30]. Microscopia de baleiaj prin tunelare, spectroscopia Raman, sau spectroscopia de fotoelectroni rezolvată unghiular sunt necesare pentru confirmarea acestor supoziții.

Concluzie Straturile de carbon, fără interacțiune chimică, ce se formează pe PZT fără a influența polarizarea $P^{(+)}$ a feroelectricului (atașarea de suprafață chiar pare a fi favorizată de existența acestei polarizări) și manifestă un comportament 2D până la cațiva (2-3) atomi pe celula de unitate non-primitivă a suprafeței (cu aria a^2).

Un efect secundar ce trebuie investigat în mai mult detaliu este dispariția semnalului de Pb, care se datorează probabil migrației de Pb în interiorul stratului, dar ar mai trebui luate în considerare și alte efecte ale stării finale. De asemenea, acest efect necesită investigații prin spectroscopie de fotoelectroni la diferite energii de fotoni, diferite temperaturi de depunere, etc.

Metode experimentale: Au fost preparate probe de (10 nm) PZT / (5 nm) SrRuO₃ / SrTiO₃(001) și pe filme de Pt(001) folosind depunerea laser pulsată (PLD) [17,18], iar experimentele de absorbție de raze X și fotoemisie (inclusiv depunerea de carbon) au fost realizate folosind radiația de sincrotron la linia SuperESCA, Elletra Trieste, Italia. Toate spectrele au fost normalizate în funcție de curentul înregistrat pe ultima oglindă de refoculare (valoarea de referință 40 nA). Presiunea de bază a instalației de fotoemisie este în jur de 10^{-8} Pa. Energiile de fotoni pentru diferite niveluri profunde (260 eV pentru Pb 4f și Zr 3d, 600 eV pentru O 1s și Ti 2p, și 400 eV pentru C1s) au fost folosite pentru a înregistra spectre cu energii cinetice și sensibilitate a suprafeței similare. Pentru NEXAFS, intensitatea Auger C KLL este înregistrată vs. energie de fotoni variabilă. *Analiza de date:* Fotoemisie de pe PZT este analizată prin “deconvoluții” folosind linii și praguri Voigt [26]. Lățirea liniilor de despicare spin-orbită a dubletelor a fost aceeași, cu excepția Ti 2p, unde linia $2p_{1/2}$ este semnificativ mai lată decât linia $2p_{3/2}$, datorită canalelor de descompunere Coster-Kronig adiționale [37]. Spectrele de C 1s pentru primele două depuneri au fost fitate mai bine folosind două profiluri Voigt, în timp ce spectrele C 1s pentru ultimele două depuneri au fost simulate mai bine cu o combinație liniară de profiluri de linie Doniach-Šunjić și un profil Gaussian [27].

Bibliografie:

- [1] F. Schwierz, Nat. Nanotechnol., 2010, 5, 487-496.
- [2] K. F. Mak, C. H. Lui, J. Shan and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett., 2009, 102, 256405(1-4).
- [3] X. Hong, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu, Phys. Rev. Lett., 2009, 102, 36808(1-4).
- [4] X. Hong, K. Zou, A. M. DaSilva, C. H. Ahn and J. Zhu, Solid State Commun., 2012, 152, 1365-1374.
- [5] A. Rajapitamahuni, J. Hoffman, C. H. Ahn and X. Hong, Nano Lett., 2013, 13, 4374-4379.
- [6] X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu, Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 033114(1-3).

- [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.*, 2011, 99, 042109(1-3).
- [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*, 2015, 9, 10729-10736.
- [9] C. Baeumer, S. P. Rogers, R. J. Xu, L. W. Martin and M. S. Shim, *Nano Lett.*, 2013, 13, 1693–1698.
- [10] J. H. Park, W. C. Mitchel, L. Grazulis, H. E. Smith, K. Eyink, J. J. Boeckl, D. Tomich, S. D. Pacley and J. E. Hoelscher, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4140-4145.
- [11] M. Batzill, *Surf. Sci. Rep.*, 2012, 67, 83-115.
- [12] Y. Dedkov and E. Voloshina, *J. Phys. Cond. Mat.*, 2015, 27, 303002(1-28).
- [13] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann and L. Hornekær, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 315-319.
- [14] S. Lizzit, R. Larciprete, P. Lacovig, M. Dalmiglio, F. Orlando, A. Baraldi, L. Gammelgaard, L. Barreto, M. Bianchi, E. Perkins and P. Hofmann, *Nano Lett.*, 2012, 12, 4503-4507.
- [15] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T. O. Montes, M. A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer and C. M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97, 222903(1-3).
- [16] F. Chen and A. Klein, *Phys. Rev. B*, 2012, 86, 094105(1-7).
- [17] N. G. Apostol, L. E. Ștoflea, G. A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R. F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie and C. M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 273, 415-425.
- [18] I. Pintilie, C. M. Teodorescu, C. Ghica, C. Chirila, A. G. Boni, L. Hrib, I. Pasuk, R. Negrea, N.G. Apostol and L. Pintilie, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2014, 6, 2929-2939.
- [19] L. E. Ștoflea, N. G. Apostol, L. Trupină and C. M. Teodorescu, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 14386-14392.
- [20] D. G. Popescu, M. A. Hușanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig and C. M. Teodorescu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 509-520.
- [21] M. A. Hușanu, D. G. Popescu, C. A. Tache, N. G. Apostol, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig and C. M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 352, 73-81.
- [22] N. G. Apostol, L. E. Ștoflea, L. C. Tănase, I. C. Bucur, C. Chirilă, R. F. Negrea and C. M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 354, 459-468.
- [23] 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, *Sci. Rep.*, 2015, 5, 14974(1-14).
- [24] L. Pintilie and M. Alexe, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 124103(1-8).
- [25] L. Pintilie, I. Boerasu, M. J. M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh and M. Alexe, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 124104(1-9).
- [26] C. M. Teodorescu, J. M. Esteva, R. C. Karnatak and A. El Afif, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 1994, 345, 141-147.
- [27] J. J. Joyce, M. Del Giudice and J. H. Weaver, *J. El. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1989, 49, 31-45.
- [28] J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1985, 32, 1-155.
- [29] P. Hofmann, C. Søndergaard, S. Agergaard, S. V. Hoffmann, J. E. Gayone, G. Zampieri, S. Lizzit and A. Baraldi, *Phys. Rev. B*, 2002, 66, 245422(1-5).
- [30] A. B. Preobajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov and N. Mårtensson, *Phys. Rev. B*, 2008, 78, 073401(1-4).
- [31] M. Iliut, C. Leordean, V. Canpean, C. M. Teodorescu and S. Astilean, *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 4094-4104.
- [32] J. Robertson, W. L. Warren, B. A. Tuttle, D. Dimos and D. M. Smyth, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63, 1519-1521.
- [33] S. Lizzit, G. Zampieri, L. Petaccia, R. Larciprete, P. Lacovig, E. D. L. Rienks, G. Bihlmayer, A. Baraldi and P. Hofmann, *Nat. Phys.*, 2010, 6, 345-349.

- [34] P. Batson, Phys. Rev. B, 1993, 48, 2608-2610.
- [35] O. Wessely, M. I. Katsnelson and O. Eriksson, Phys. Rev. Lett., 2005, 94, 167401(1-4).
- [36] E. Voloshina, R. Ovcharenko, A. Shulakov and Y. Dedkov, J. Chem. Phys., 2013, 138, 154706(1-8).
- [37] D. Luca, C. M. Teodorescu, R. Apetrei, D. Macovei and D. Mardare, Thin Solid Films, 2007, 515, 8605-8610.

Etapa III (1.01.2017 – 30.11.2017). Etapă unică ce își propune controlul polarizării feroelectrice prin parametri externi legați de câmpurile aplicate, reacții moleculare pe suprafețe feroelectrice, cuplarea cu co-catalizatori.

Principalul obiectiv al proiectului este investigarea proceselor elementare care se petrec atunci când molecule sunt adsorbite, desorbite 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, ceea ce a fost raportat în Etapa 1 a proiectului. O dată stabilită procedura de obținere a suprafețelor atomic curate se pot investiga procesele de adsorbție și desorbție pe aceste suprafețe. S-a realizat linia de gaz necesară pentru dozare, controlul polarizării feroelectrice prin parametri externi și studiul adsorbției și desorbției oxizilor de carbon și azot, rezultate raportate în Etapa 2. În această etapă s-au realizat activități științifice mai degrabă exploratorii, adresate unor experimente similare celor descrise anterior, însă cuplând suprafețele feroelectrice cu metalele nobile drept co-catalizatori, investigând posibila creștere a eficienței a reacțiilor moleculare dorite datorate prezenței co-catalizatorilor. În cele ce urmează vor fi detaliate toate aceste activități.

Datele experimentale

Punerea în evidență a variației polarizării la iradiere optică sau variindu-se potențialul electric al electrodei de bază

S-a efectuat o primă serie de experimente pe o probă de 50 nm grosime $\text{PbZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (PZT) depusă pe 3 nm SrRuO_3 , deasupra lui, pe $\text{SrTiO}_3(001)$. Prepararea probei s-a efectuat prin depunere din pulsuri laser, iar condițiile de preparare au fost descrise în detaliu anterior. În Figura 1 am reprezentat exemple de măsurători de topologie prin microscopie de forță atomică (AFM) și de polarizare prin microscopie de forță piezoresponsivă (PFM) [1]. Pentru folosirea celei de-a doua tehnici, stratul se polează cu un vârf conductor cărui i se aplică o tensiune de polare de ± 10 V pe arii bine delimitate, conform unei „hărți de polare” formată dintr-un pătrat cu latura de 1 μm înscris într-un alt pătrat cu latura de 2 μm . După aceea, întreaga suprafață este scanată cu vârful în regim oscilator, iar când starea de polarizare se schimbă, atunci se schimbă și faza oscilațiilor, în mod ideal cu 180° . Se stipulează apoi, prin comparare, că sensul polarizării din regiunea nepolată este același cu cel din regiunea cu polare cunoscută unde faza este similară. Din Figura 1 rezultă faptul că polarizarea intrinsecă a stratului de PZT este orientată înspre exterior, $P^{(+)}$.

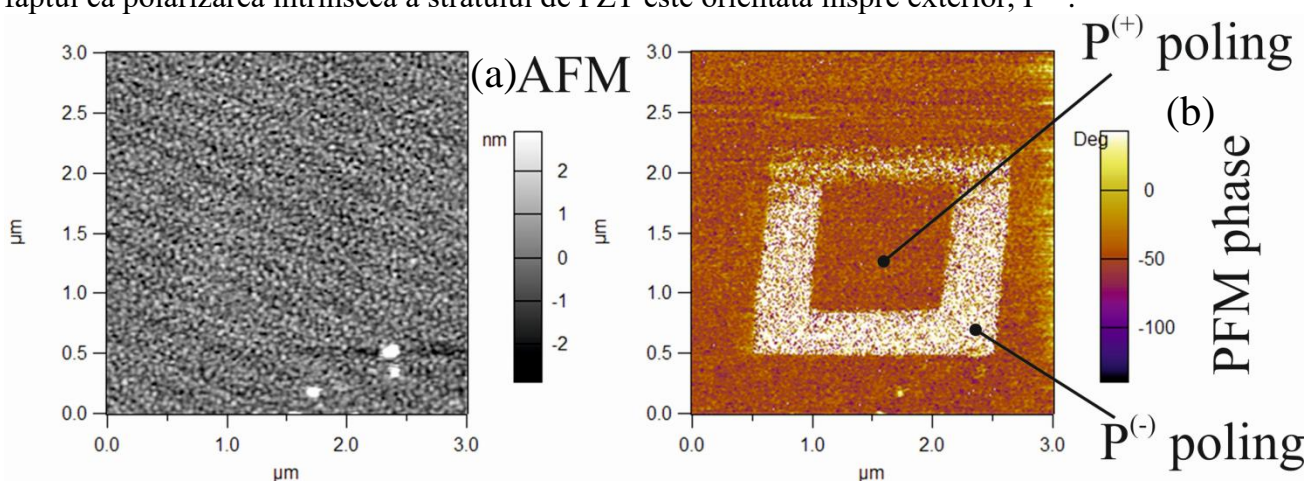


Figura 1. Microscopie de forță atomică AFM (a) și piezoresponsivă de forță PFM (b) pentru un strat de 50 nm $\text{PbZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$. Reprodusă din lucrarea [1].

Această probă a fost apoi analizată prin spectroscopie de fotoelectroni folosindu-se radiația de sincrotron produsă la linia de fascicul SuperESCA de la Elettra, Trieste. Măsurătorile s-au

efectuat folosind instalația CoSMoS (Combined Spectroscopy and Microscopy on Surfaces) aparținând INCDFM, care a fost delocalizată pe linia de fascicul sus-menționată (Figura 2). Fluxul de radiație de sincrotron este foarte intens, el putând induce inclusiv descompunerea PbO de pe suprafața probelor, după cum s-a discutat anterior [1]. Este, așadar, de așteptat ca această iradiere, prin electronii care se produc în probă, să conducă la schimbarea stării de polarizare, conform cu schema din Figura 3. S-a folosit energia de 260 eV, pentru a crește sensibilitatea la suprafață a metodei, ținându-se cont și de fluxul disponibil, care depinde de energia fotonilor.

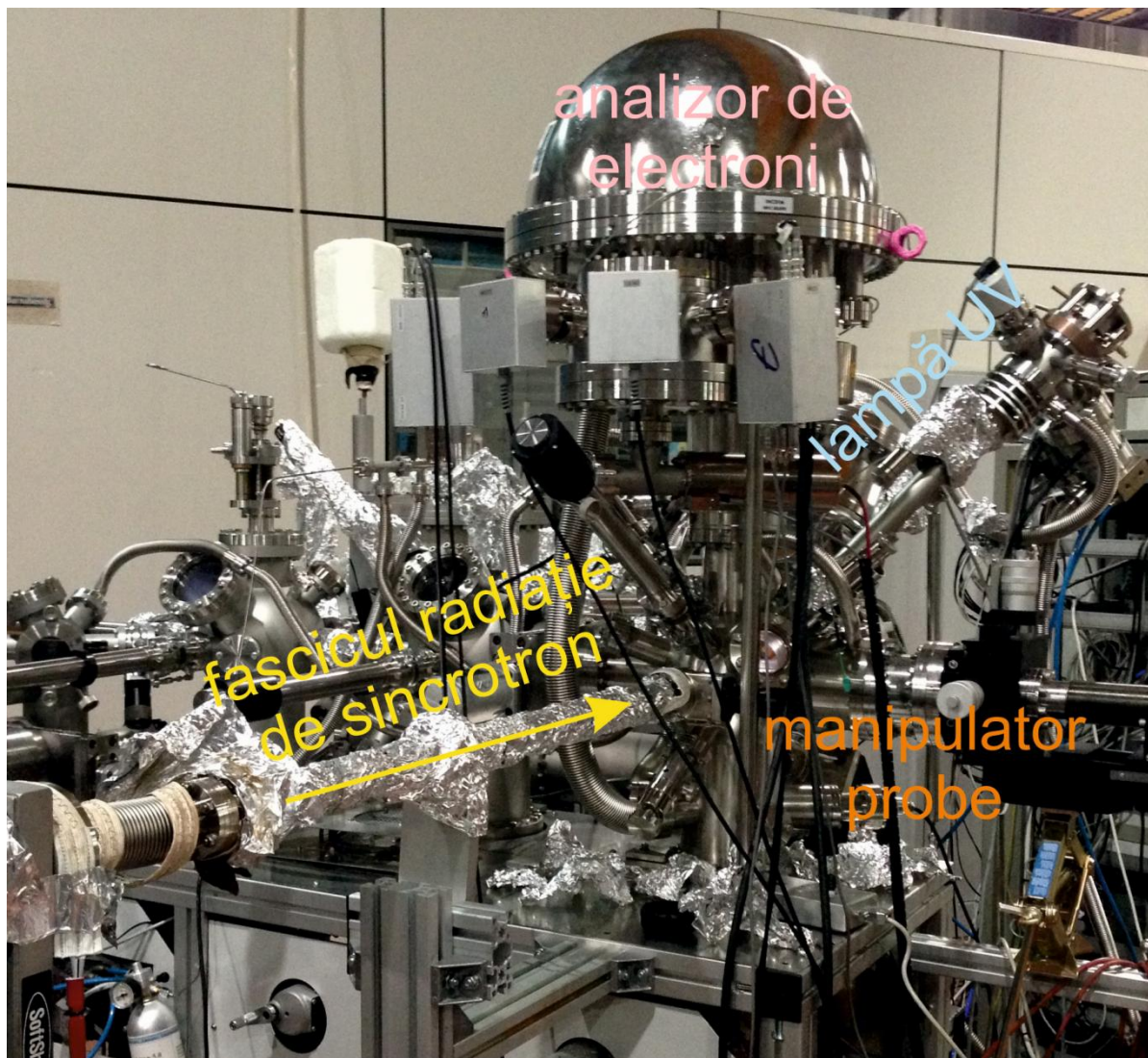


Figura 2. Instalația CoSMoS a INCDFM, conectată la linia de fascicul SuperESCA a facilității de radiație de sincrotron Elettra din Trieste.

În continuare, se va calcula densitatea de curent electronic fotoemis, pentru a se estima curentul de flood gun necesar pentru a inversa sensul acestui curent. Secțiunile eficace la energia folosită $h\nu = 260$ eV sunt deduse din tabelele din Ref. [2], după cum urmează. Pentru Pb: 4f: 2,142 Mb; 5p: 0,2488 Mb; 5s: 0,1242 Mb; 5d: 0,1547 Mb și 6s: 0,020 Mb, total cca. 2,69 Mb. Pentru Zr: 3d: 4,716 Mb; 4p: 0,2305 Mb și 4s: 0,09 Mb, total cca. 5,04 Mb. Pentru Ti: 3p: 0,5501 Mb și 3s: 0,1419 Mb, total cca. 0,69 Mb. Pentru O: 2s: 0,1128 și 2p: 0,084 Mb, total cca. 0,2 Mb. În total, pentru $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ rezultă secțiunea eficace totală de fotoionizare $\sigma_{tot.} \approx 4,5 \text{ Mb} = 4,5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ pentru o unitate de formulă (formula unit). Densitatea volumică acestor unități de formulă (sau densitatea de celule elementare) este inversul volumului unei celule elementare, adică $n_{CE} \approx 1/(64 \text{ \AA}^3) = 1,5625 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Rezultă de aici coeficientul de absorbție $\mu = n_{CE} \sigma_{tot.} \approx 7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, deci adâncimea de penetrare a razelor X (regiunea din probă care este supusă proceselor de fotoionizare)

este $1/\mu \approx 1,42 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 142 \text{ nm}$. Pe de altă parte, electronii emiși (fotoelectroni, electroni Auger, electroni secundari) vor avea energii cinetice (față de suprafața probei) între potențialul suprafeței (6 – 11 eV [3]) pentru electronii secundari și cca. $260 - 181 - 5 = 74 \text{ eV}$ pentru fotoelectronii provenind din Zr $3d_{3/2}$ (unde cca. 5 eV este lucrul mecanic de extracție). Putem presupune că parcursul liber mediu pentru acești electroni este de ordinul a 6 Å. Astfel, din toți electronii emiși, numai $0,6/142 \approx 0,42 \%$ sunt ejectați din probă. Pentru un proces de fotoionizare, în final putem evalua cca. 6 – 10 electroni Auger și secundari creați, deci randamentul total, luând în considerare și efectele parcursului liber mediu, este de 2,4 – 4 %. Fluxul de fotoni de 10^{12} fotoni / s pe o arie de $10 \times 100 \mu\text{m}^2$ va produce o densitate de curent de $10^{12} \times (0,024 - 0,04) \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ A} / 10^{-9} \text{ m}^2 \approx 3,8 - 6,4 \text{ A/m}^2 = 0,38 - 0,64 \text{ mA/cm}^2$. Vom nota în continuare prin I_0 curentul corespunzător proceselor de fotoionizare în probă. Aria aspersată de flood gun este de cca. 1 cm^2 , deci pentru valori cuprinse între 0,38 și 0,64 mA emiși de flood gun spre probă vom compensa fluxul de electroni emiși din probă. De aceea, s-a analizat evoluția nivelului Pb 4f, cel mai sensibil la starea de polarizare, în funcție de curentul electronic produs de flood gun, în domeniul de la 0 la 1 mA.

În Figura 4 am reprezentat rezultatele obținute privind evoluția nivelelor profunde Pb 4f în funcție de intensitatea electronilor produși de flood gun și dirijați spre probă. Din Figura 4(a) se observă în mod clar că există o deplasare a nivelelor profunde spre energii de legătură mai mici (și înapoi) atunci când curentul de electroni dirijat spre probă crește (și înapoi). Figura 4(b) prezintă analiza datelor prin ‘deconvoluția’ spectrelor experimentale în mai multe componente [4,5]. Există o componentă de energie de legătură mai scăzută (curba albastră) care este atribuită formării de Pb metallic pe suprafață în urma iradierii probei, după mecanismele reliefate în [1,6]. Celelalte trei componente sunt atribuite plumbului din PZT. Practic, componenta roz și componenta verde (principală) reprezintă Pb situat în volumul materialului (începând cu al doilea strat atomic), unde Pb este înconjurat de 12 anioni de oxigen, iar componenta mov, cu energie de legătură mai ridicată, este atribuită Pb din materialul PZT, situat în primul strat atomic, cu deficiență de anioni vecini de ordinul întâi, 8 anioni O^{2-} în loc de 12 [7]. Astfel, această diferență de energie electrostatică se poate exprima ca $+ 8\sqrt{2}e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r a) = 8\sqrt{2} \times 27,2 \text{ eV} / (\epsilon_r a/a_B) \approx 162,8 \text{ eV} / (a(\text{Å})\epsilon_r)$, unde e este sarcina electrică elementală, ϵ_0 este permitivitatea vidului, ϵ_r este constanta dielectrică, iar a este constanta de rețea medie a materialului (cca. 4 Å). a_B este raza Bohr (cca. 0,529 Å), iar 27,2 eV este (aproximativ) dublul constantei Rydberg. Experimental, această diferență în energie este de cca. 0,68 eV pentru toate spectrele analizate. De aici, cu $a \approx 4 \text{ Å}$, se poate deduce constanta dielectrică a materialului ca fiind de cca. 60. Această valoare este destul de apropiată de valoarea dedusă din comparația variațiilor potențialului datorat polarizării feroelectrice în interiorul și în exteriorul stratului subțire [3].

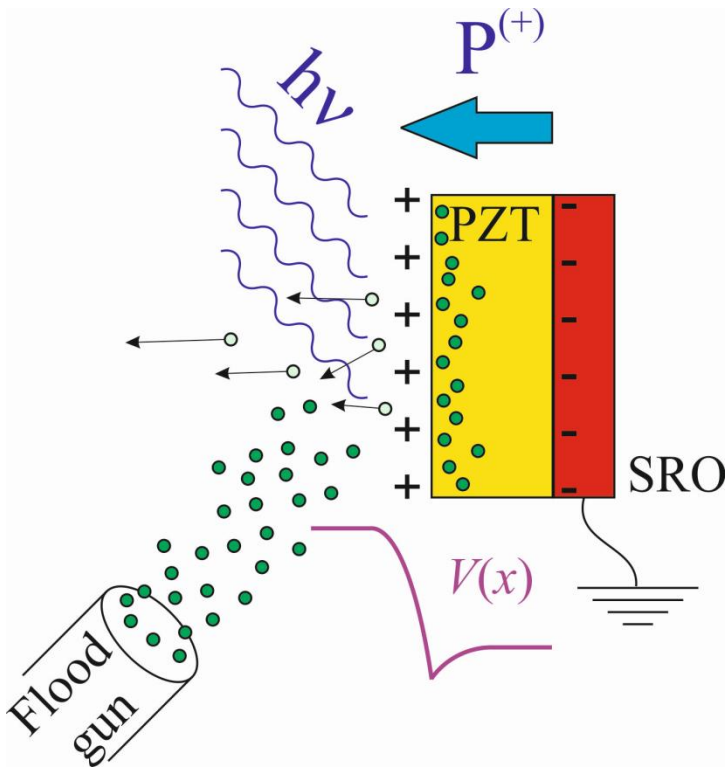


Figura 3. Montajul experimental de măsură. PZT = zirco-titanatul de plumb, feroelectric, pe substrat metalic de rutenat de stronțiu (SRO), conectat la masa sistemului. S-au figurat sarcinile fixe de polarizare (++++++) și (-----), sensul polarizării feroelectrice, electronii din stratul de suprafață pentru ecranarea câmpului de depolarizare, electronii produși de flood gun, care bombardează proba, electronii emiși, fotonii incidenți $h\nu$. $V(x)$ este potențialul electronic din probă și în exteriorul ei, luând în calcul curbura de bandă de la suprafață.

S-au efectuat acest tip de analize pentru toate spectrele reprezentate în Figura 4(a). Evoluția pozițiilor energiilor de legătură în funcție de curentul produs de flood gun și trimis spre probă este reprezentată în Figura 4(c). Se observă că există o evoluție normală, de scădere a energiei de legătură pe măsură ce se injectează mai mulți electroni în zona suprafeței. În realitate, circuitul echivalent al acestui experiment este reprezentat în Figura 5. Se poate deduce ușor faptul că tensiunea care rezultă între suprafață și electroda de bază este $V = R(I_0 - I) = \Delta V_{pol}$, unde ultimul termen arată că tensiunea este datorată polarizării feroelectricului. În mod empiric, s-a determinat $R \approx 500 \Omega$ din pantele curbelor din Figura 4(c). După adunarea la aceste curbe a unui termen $+ RI$, rezultă curbele din Figura 4(d), care ar trebui să reprezinte o mărime proporțională cu polarizarea feroelectricului. Relația de proporționalitate între diferența de energie de legătură și polarizare se poate scrie ca $\Delta BE = eP\delta(\epsilon_0\epsilon_r)$, iar $\Delta V_{pol} = Ed$, unde e este sarcina electrică elementară, P este polarizarea, δ este distanța dintre suprafață și centrul distribuției de sarcină de compensare, ϵ_0 este permitivitatea vidului, ϵ_r este constanta dielectrică [8] (vezi și Figura 7(a)), E este câmpul electric aplicat, iar d este grosimea stratului de feroelectric. Folosind relațiile de mai sus, un ciclu de histerezis feroelectric $P(E)$ se poate traduce în ciclul de histerezis $BE(I)$, după cum se arată în Figura 6.

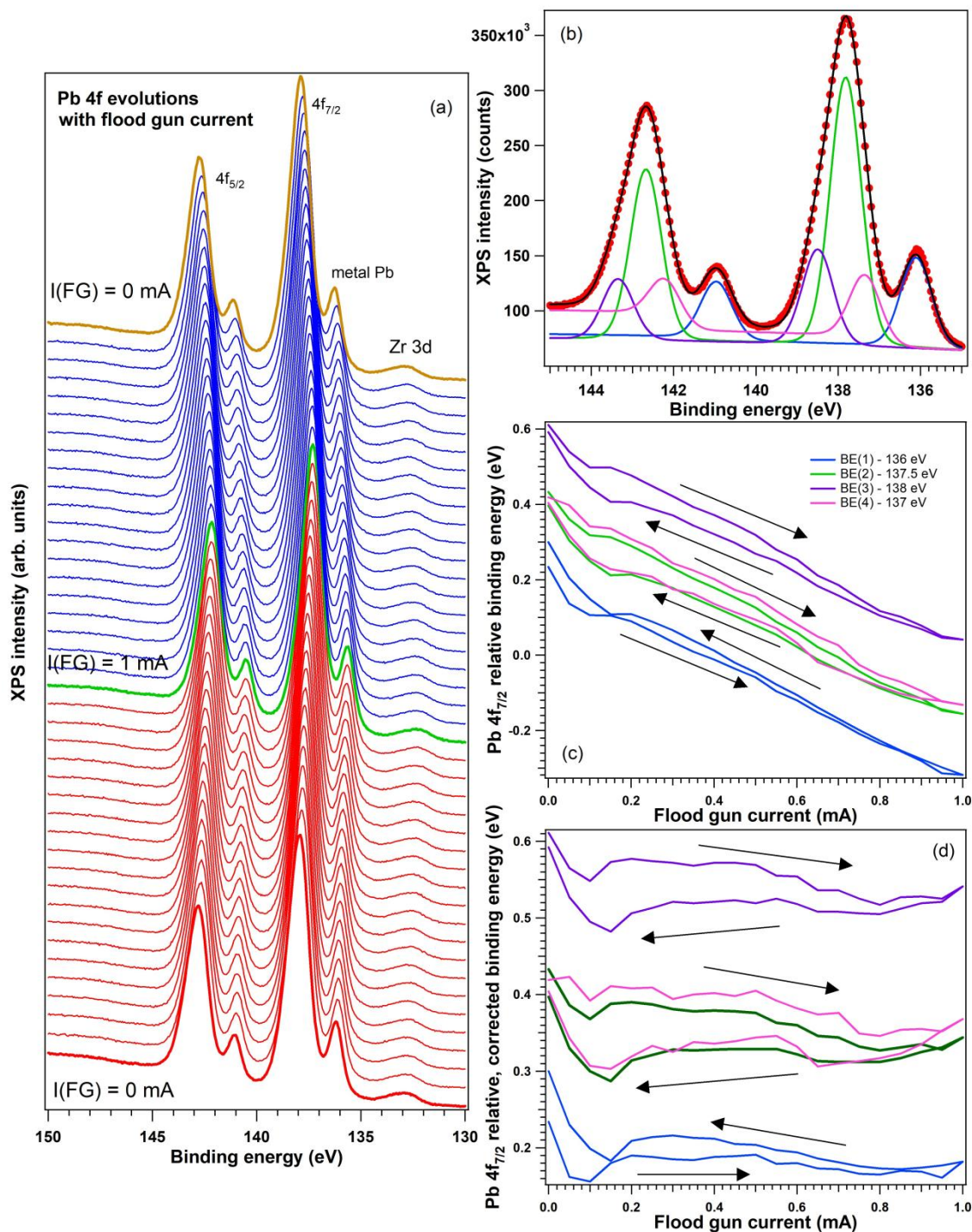


Figura 4. Evoluția poziției nivelurilor Pb 4f în funcție de iradierea cu fotoni de energie 260 eV și intensitate 10^{12} fotoni/s, pe o arie de $10 \times 100 \text{ mm}^2$, concomitent cu bombardarea probei cu un flux de electroni variabil de la 0 la 1 mA și înapoi la 0, pe o arie de 1 cm^2 . Energia electronilor incidenti a fost de 1 eV. (a) reprezintă spectrele obținute la diferite fluxuri de electroni incidenti, (b) reprezintă un exemplu de ‘deconvoluție’ a spectrelor obținute experimental în 4 componente de tip dublet Voigt, (c) reprezintă evoluția energiilor de legătură a liniilor principale ($4f_{7/2}$) corespunzătoare celor 4 componente (din care s-au scăzut valorile specificate pe grafic, pentru a crește vizibilitatea histeresisului obținut), iar (d) aceleași valori, la care s-a adăugat energia unui electron la tensiunea corespunzătoare unei rezistențe de 500 W, adică $BE(d) = BE(c) + e \times 500 \text{ W} \times I$, unde BE sunt energiile de legătură, (c) sau (d) reprezintă figurile, e este sarcina electrică elementară, iar I este curentul electronic pe probă. Codul culorilor este respectat între componentele din deconvoluție (b) și curbele din (c, d).

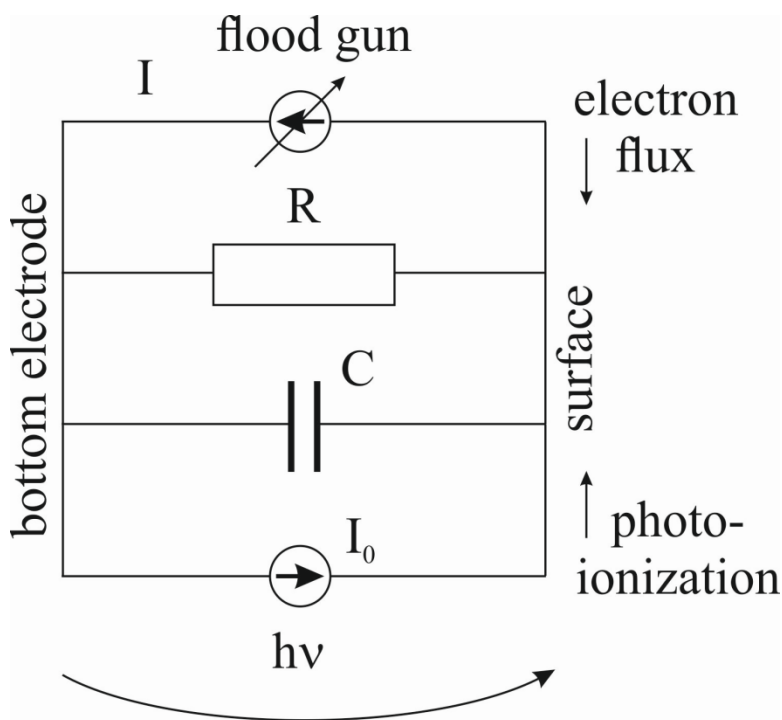


Figura 5. Schema echivalentă a circuitului corespunzând unei probe dielectrice depuse pe un suport metalic, sub acțiunea simultană a unui flux de radiație electromagnetică care produce fotoionizarea și a unui flux de electroni.

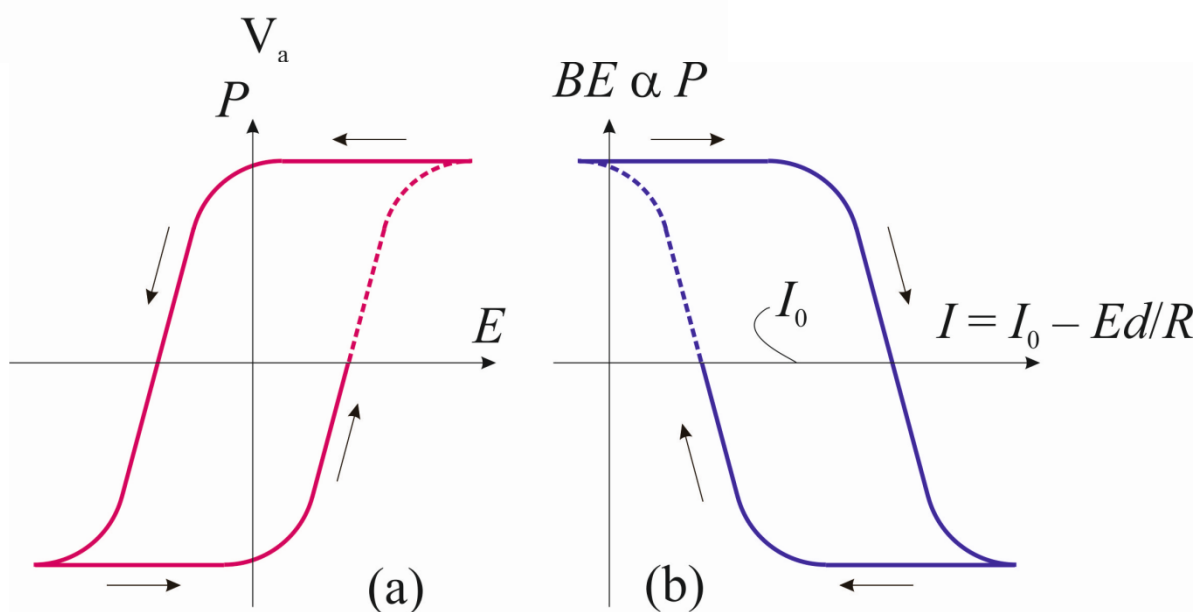


Figura 6. Transformarea de la un ciclu de histerezis ferroelectric spre ciclul de histerezis al energiei de legătură în funcție de curentul de electroni orientați spre probă.

Rezultatul principal al acestui studiu arată că *se pot obține cicluri de histerezis ferroelectrice pe suprafețe libere, fără contacte metalice*. De asemenea, se poate deduce valoarea $I_0 \approx 0,4 \text{ mA}$, sau mai precis densitatea de curent $j_0 = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, în bun acord cu estimările prezentate anterior.

Observăm, de asemenea, că nivelul atribuit plumbului metalic nu prezintă ciclu de histerezis în funcție de fluxul de electroni dirijat înspre probă sau chiar am putea spune că sensul de parcurgere al acestui ciclu de histerezis este inversat. Ar fi ca și cum la o polarizare orientată înspre exterior ($P^{(+)}$) energia de legătură a acestei componente ar scădea. Acest lucru are o explicație simplă, ilustrată în Figura 7. În cazul unei polarizări $P^{(+)}$ orientată înspre exteriorul stratului subțire, energia de legătură a nivelurilor profunde din material în vecinătatea suprafeței crește din cauza acumulării stratului de sarcină de compensare. În același timp, dacă există sarcină care se acumulează în exteriorul materialului, atunci nivelurile profunde ale atomilor din acest strat adițional ar trebui să aibă energie de legătură mai scăzută, pentru aceeași polarizare. Cu alte cuvinte,

modul cum variază poziția nivelurilor profunde pe care le-am atribuit Pb metallic poate fi atribuit faptului că aceste particule sau insule metalice acumulează sarcină de semn opus sarcinilor fixe de polarizare, în vederea compensării. Acest lucru a fost pus în evidență și la sinteza de nanoparticule metalice de Au pe suprafețe de PZT(001) [8] și poate avea aplicații practice, după cum se arată și în alte capitole ale acestui Raport.

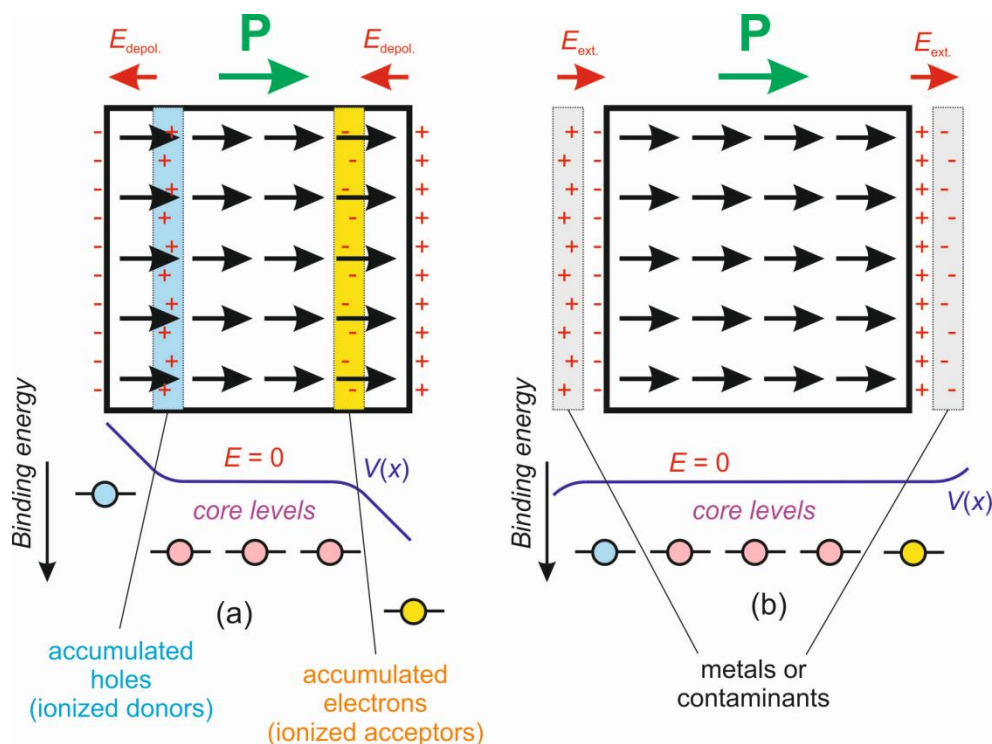


Figura 7. Principiul compensării câmpului de depolarizare într-un strat subțire feroelectric monodomeniu. (a) reprezintă cazul în care compensarea este realizată de purtătorii de sarcină generați în material; (b) reprezintă cazul în care compenarea este realizată de purtătorii de sarcină acumulați pe un strat exterior materialului.

Referințe:

1. L.E. Abramiuc, L.C. Tănase, A. Barinov, N.G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Nanoscale* **9**, 11055-11067 (2017).
2. <https://vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html>, accesat pe data de 23.11.2017.
3. 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, *Phys. Rev. B* **96**, 115438(1-15) (2017).
4. C.M. Teodorescu, J.M. Esteve, R.C. Karnatak, A. El Afif, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **345**, 141-147 (1994).
5. D. Mardare, D. Luca, C.M. Teodorescu, D. Macovei, *Surf. Sci.* **601**, 4515-4520 (2007).
6. D.G. Popescu, M.A. Hușanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 509-520 (2015).
7. L.C. Tănase, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Sci. Rep.* **6**, 35301(1-18) (2016).
8. N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R.F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* **273**, 415-425 (2013).

Reacții moleculare pe suprafețe feroelectrice.

Energia de adsorbție. Modelul Langmuir

Se are în vedere modelul Langmuir pentru adsorbția CO dat de ecuația:

$$\theta = \frac{\theta_0}{1 + \frac{k_B T}{P} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

unde θ este acoperirea suprafeței cu molecule la temperatura T și presiunea parțială P , θ_0 acoperirea saturației, k_B constanta Boltzmann, m masa moleculară, h constanta Planck și W energia de legătură moleculară la suprafață. Această ecuație poate fi re-scrisă ca:

$$\ln\left(\frac{\theta_0}{\theta} - 1\right) \approx C_0 - \frac{5}{2} \ln \frac{1}{T} - \frac{C_1}{T} W(T) \quad (2)$$

Dacă energia de adsorbție nu a fost dependentă de temperatură, orice ancorare a moleculelor care implică dependența polarizării substratului de adsorbția moleculară ar fi discutabilă, deoarece din determinări diferite, știm că în intervalul de temperatură investigat polarizarea se schimbă considerabil. O fitare a punctelor reprezentate astfel încât să prezinte relația (2) cu energia de adsorbție constantă ($\partial W/\partial T = 0$) nu este convenabilă, a se vedea figura 1. Cazul ideal este să avem energia de adsorbție proporțională cu polarizarea $P(T)$, cum ar rezulta din interacția între dipolul molecular p și câmpul apropiat de suprafață ($W \approx pP(T)/\epsilon_0$). S-a arătat că dependența de polarizare de temperatură poate fi aproximată ca $P(T) = P_{\max.} \{(T_C - T)/(T_C - T/3)\}^{1/2}$, unde T_C este Temperatura Curie. Atunci când T este aproape de T_C , o astfel de dependență este derivată și din teoria lui Landau. Dacă se iau în considerare și variațiile de temperatură ale constantei dielectrice, dependența de polarizare este puțin mai complicată $P(T) \propto \{(T_a - T)/(T_b - T)\}^{1/2}$. O fitare prin folosirea teoriei "standard" Langevin nu a fost satisfăcătoare, dar s-a obținut o fitare bună pentru $W \propto \{(T_C - T)/(T_C - T/3)\}^{1/4}$, adică dependența de temperatură a energiei de adsorbție este aproximativ proporțională cu rădăcina pătrată a polarizării $W(T) \propto P(T)^{1/2}$. Nu avem nici o explicație pentru o astfel de afirmație (energia de legătură proporțională cu $P^{1/2}$), totuși am menționat acest efort, deoarece a dat o fitare destul de corectă punctelor de date. Luând în considerare a doua formulă, cu doi parametri de temperatură (T_a și T_b) în rădăcina pătrată, fitarea a fost de asemenea satisfăcătoare și este reprezentată de curba albastră. Prin urmare, polarizarea substratului joacă un rol clar. Mai mult, temperaturile T_a și T_b pot fi exprimate ca:

$$\frac{1}{T_a} = \frac{1}{T_C} + \frac{1}{T_C^{(0)}} \quad \frac{1}{T_b} = \frac{1}{T_C} + \frac{1}{3T_C^{(0)}} \quad (3)$$

unde parametrul T_C introduce expresia constantei dielectrice:

$$\epsilon_r(T) = \epsilon_r^{(0)} \frac{T_C}{T_C - T} \quad (4)$$

$T_C^{(0)}$ este exprimat ca:

$$T_C^{(0)} = \frac{P_{\max}^2}{3n \epsilon_0 \epsilon_r^{(0)} k_B} \quad (5)$$

unde n este densitatea dipolilor (1/volumul celulei elementare). Din figura 1 se obține $T_a = 637.8 \pm 1.5$ K și $T_b = 708.2 \pm 21.0$ K. De aici, $T_C \approx 749.6$ K (în acord cu Ref. [1,2]) și $T_C^{(0)} \approx 4274$ K. Ecuația (5), cu $P_{\max} = 1.1$ C/m² dă o constantă dielectrică la 0 K $\epsilon_r^{(0)} \approx 50$, ceea ce implică $\epsilon_r \approx 80$ la temperatura camerei. Astfel, toate aceste valori sunt în concordanță cu datele raportate până acum despre filmele subțiri PZT [3], consolidând credibilitatea mecanismului pe care l-am propus pentru adsorbția moleculară, cu energie de adsorbție proporțională cu polarizarea substratului. O variație a energiei de adsorbție cu temperatura a fost propusă și pentru a explica desorbția la temperatură programată a 2-propanolului și acidului acetic din LiNbO₃ (0001) [4-6]. În aceste lucrări, energia adsorbției a fost prevăzută să crească (liniar) cu temperatura. Atunci când polarizarea feței, polată inițial $P^{(+)}$ scade, rămâne o încărcare negativă excesivă la suprafață, dipolul de suprafață crește în magnitudine, la fel și interacțiunea moleculelor adsorbite cu acești dipoli de suprafață care se crează instantaneu.

O altă discuție poate fi legată de observarea mecanismului de disociere CO și de mecanismul de adsorbție a CO ului. Monoxidul de carbon molecular are un moment de dipol destul de scăzut, de aproximativ 0,11 D, orientat de la carbon la oxigen [7]. Este ușor de calculat că energia de interacțiune corespunzătoare a unui astfel de moment de dipol în vid, în câmpul unei suprafețe cu polarizare de 1 C/m², este de aproximativ 0,29 eV. Cu toate acestea, moleculele de CO prezintă o polarizabilitate destul de mare, de aproximativ $\alpha_V = 1,95$ Å³, [7]

Energia care corespunde interacțiunii moleculelor polarizabile poate fi scrisă sub formă de $4\pi\alpha_V P^2/\epsilon_0 \approx 17.4 P^2[\text{C/m}^2]$ eV. Această energie pare suficientă pentru a rupe o mare majoritate a moleculelor de CO. Într-adevăr, energia de disociere în ionii $\text{CO} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^-$ poate fi calculată pornind de la energia de ionizare a $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + e^-$ (necesar 14.01 eV [8]) urmată de disocierea ionului molecular $\text{CO}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}$ (necesar 8.33 eV [8]) și formarea anionului de oxigen $\text{O} + e^- \rightarrow \text{O}^-$ (afinitatea electronică a oxigenului de 1,46 eV eliberată [7]), în total este necesar de 20,88 eV, care are aceeași ordine de mărime ca interacțiunea dipolului cu câmpul electric de suprafață. Ar fi suficient ca polarizarea suprafeței $P \approx 1.1$ C/m² să inducă disocierea-ionizarea CO. Prin acest mecanism, momentul important al dipolului pentru adsorbție moleculară nu este momentul dipolului static al CO, ci momentul indus de câmpul electric din apropierea suprafeței ($p \approx 4\pi\alpha_V P \approx 8.1$ D for $P \approx 1.1$ C/m²). Apoi, considerăm și altă cale de disociere-ionizare $\text{CO} \rightarrow \text{C}^- + \text{O}^+$, unde o estimare poate fi efectuată începând cu energia de disociere a CO neutru (11,21 eV [8]), adăugând energia de ionizare a oxigenului neutru (13,62 eV [7]) și extrăgând afinitatea electronilor de carbon (1,26 eV [7]), energia netă necesară pentru această cale este de 23,57 eV. Evident, primul mecanism, care dă C^+ , este mai favorabil. Astfel, după disociere, oxigenul este respins de câmpul de suprafață și pompat departe, în timp ce C^+ ar trebui să se atașeze la un anion de oxigen sau la un cation de Pb din substrat.

Atașarea C^+ la O^- induce un moment de dipol local orientat în afara probei, opus orientării câmpului de suprafață (înspre interior) și deci atașarea C^+ la Pb^+ pare a fi energetic favorabilă având în vedere că se presupune că legătura C – Pb are un moment de dipol orientat înspre interior, dinspre C spre Pb (C fiind ușor mai negativ), deci paralele cu câmpul de suprafață P/ϵ_0 . Acesta ar trebui să fie un mecanism de bază ca explicație a motivului pentru care majoritatea carbonului se găsește în stare de disociere. (Același lucru este valabil și pentru suprafețe terminate în (Zr,Ti)O₂, mai jos.) În plus, sarcina inițială pozitivă a carbonului contribuie la acumularea golurilor în stratul de sarcină de depolarizare, întărind polarizarea la suprafață. Vom desemna acest mecanism prin notația $P \downarrow \text{C}^+ \text{O}^-$, conform orientării polarizării și mecanismului de disociere-ionizare.

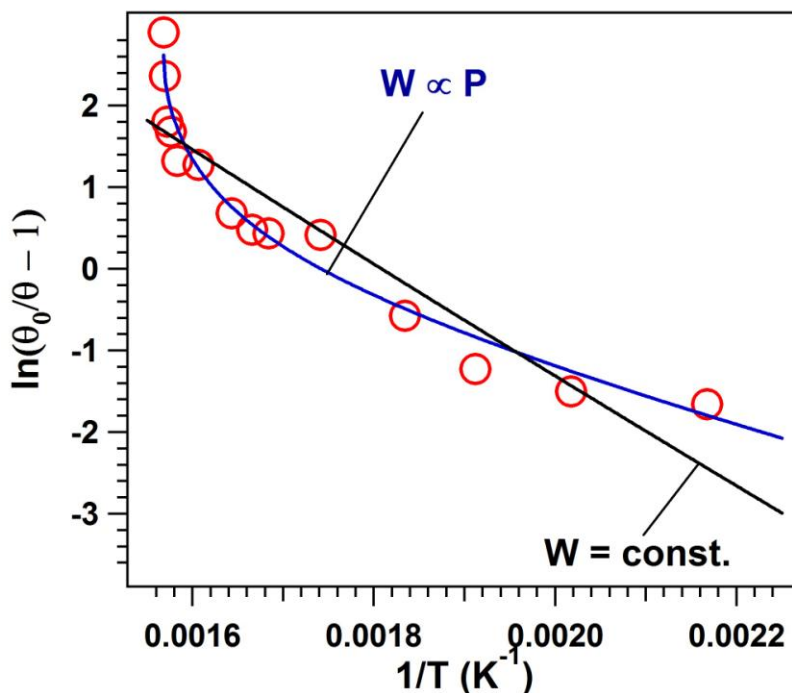


Figura 1. Fitarea modelului Langmuir, ecuația (2), cu o energie de adsorbție constantă (curba neagră) și dependentă de temperatură (curba albastră).

Mecanismul opus, pentru aceeași orientare a polarizării ($\text{CO} \rightarrow \text{C}^- + \text{O}^+$) sau $\text{P}\downarrow\text{C}^+\text{O}^+$, deși mai puțin favorabilă din punct de vedere energetic, ar însemna că O^+ se va atașa la substrat iar C^- va pleca, astfel încât nu vom avea carbon vizibil pe suprafață. Pentru suprafețe polarizate $\text{P}^{(+)}$, mecanismul $\text{P}\uparrow\text{C}^+\text{O}^-$ înseamnă respingerea C^+ și atașarea ionilor O^- , în timp ce $\text{P}\uparrow\text{C}^-\text{O}^+$ ar însemna, din nou, atașarea carbonului la suprafață. Acest lucru este consistent cu energia de disociere necesară pentru a rupe molecula în ioni: 20.88 eV pentru $\text{CO} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^-$, posibil cu $P = 1.095 \text{ C/m}^2$ și 23,57 eV pentru $\text{CO} \rightarrow \text{C}^- + \text{O}^+$, posibil cu $P = 1,16 \text{ C/m}^2$. Astfel, o simplă evaluare electrostatică poate explica disocierea CO pe suprafețe polare $\text{P}^{(-)}$. În consecință, de asemenea, procese similare pot avea loc pe suprafețe $\text{P}^{(+)}$, dar numai cu anioni de oxigen care se lipește de suprafață și cationi de carbon respinși de suprafață. *Putem concluda aceste considerații cu rezumatul că prezența unei suprafețe cu natură feroelectrică pe direcția afară din plan polarizează monoxidul de carbon până la disocierea în C^+ și O^- , iar C^+ este adsorbit numai pe regiuni $\text{P}^{(-)}$, unde într-un final se lipește la Pb și nu la oxigen, așa încât să formeze un dipol instantaneu orientat paralel cu câmpul produs de feroelectric.* Nu există o dependență a raportului $[\text{Pb}_{\text{surf.}}]:[\text{Pb}_{\text{bulk}}]$ în funcție de acoperirea de carbon, ci acesta rămâne constant în jur de $0,25 \pm 0,03$. Conform estimărilor de parcurs liber mediu inelastic de mai sus, valoarea IMFP este 11,7 Å, prea ridicată pentru o energie cinetică de aproximativ 260 eV. O valoare mai bună ar fi 7-8 Å[9]. Aceasta ar însemna ca raportul între atomii de suprafață și cei de volum pentru un monostrat perfect să fie de 0,39-0,45, echivalent cu un strat terminat în PbO ce acoperă aproximativ $60 \pm 4 \%$ din suprafață. În consecință, unele zone ale suprafeței se termină în $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$, dar în spectrele de fotoemisie nu există componente distincte corespunzând acestor straturi de suprafață, ca în cazul componente vizibile la energie de legătură BE mai înaltă a Pb 4f pentru PO la suprafață. Un argument calitativ pentru această situație este faptul că ionii (Zr, Ti) au 5 vecini de oxigen, astfel încât sub-coordonarea cu oxigen este 5/6. În cazul atomilor de Pb la suprafață, sub-coordonarea este mai scăzută: $8/12 = 2/3$. Am derivat că, după dozarea cu CO, acoperirea maximă cu carbon corespunde cu o acoperire de aproximativ 29% a suprafeței. Astfel, este posibil ca CO să fie adsorbit în special pe suprafețe terminate cu $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$ (conectați cu Zr sau Ti pentru a forma dipoli instantanei orientați înspre interiorul probei, așa cum am discutat anterior) sau pe trepte între regiuni de $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_2$ și PbO. Luând în considerare incertitudinile în derivarea valorilor IMFP și faptul că

efectele de difracție de fotoelectroni sunt neglijate, însă, afirmația de mai sus poate fi considerată doar o simplă ipoteză ce ar trebui confirmată de experimente viitoare.

Rezultatele experimentale pot fi comparate, într-o anumită măsură, cu calcule ab initio recente pentru formarea de legături de CO₂ cu PbTiO₃ [10]. (A se nota că am încercat și calcule DFT pentru CO pe PZT(001) cu polarizări diferite, dar cu acestea nu am reușit să prezicem disocierea moleculei.) Prin simulări am determinat că pe suprafețe terminate în PbO, energia de legătură a CO₂ sub forma (CO₃)²⁻ este mai mare pentru orientarea P⁽⁻⁾ a polarizării decât energia de legătură a (CO₂)²⁻ pentru orientarea P⁽⁺⁾ (0,9 eV vs. 0,2 eV). În plus, o stare de disociere metastabilă a fost propusă pentru cazul P⁽⁺⁾, cu radicali de CO și atomi de O departe de suprafață și o energie de legătură mică. În studiul de față, am obținut experimental și calitativ o confirmare a legăturilor mai puternice cu suprafețe P⁽⁻⁾ decât cu suprafețe P⁽⁺⁾, în ciuda moleculelor diferite folosite în experimentul nostru. Mecanismul propus pentru adsorbția și desorbția de CO implică, cel puțin pentru atomii de C, stabilizarea lor într-o stare ușor pozitivă, ceea ce diferă de toate stările propuse pentru molecule adsorbite din Ref. [10], care se găsesc în stare de anioni indiferent care ar fi polarizarea suprafeței. Capabilitatea preconizată a suprafeței P⁽⁺⁾ de a declanșa disocierea la suprafață merită un experiment detaliat combinând XPS și spectroscopie de masă. Motivați de rezultatele studiului de față în care mecanismul principal pentru disocierea CO a fost atribuit polarizabilității CO, am încercat un experiment similar cu CO₂, dar nu am reușit să adsorbim această moleculă la temperatura camerei în cantități detectabile; astfel, momentul de dipol mic inițial al CO este eficient în a împinge molecula către suprafața feroelectrică, înainte ca polarizarea moleculei să fi început. Se poate estima ca și pentru un moment de dipol al CO de 0,11 D, interacția cu câmpul extern al feroelectricului P/ϵ_0 rezultă, pentru $P = 1.1 \text{ C/m}^2$, într-o energie de interacție de aproximativ 286 meV, mult deasupra energiei termice.

De asemenea, recent, energiile de legătură ale unor molecule simple (NO, CO, N₂, O₂, NO₂, CO₂, SO₂, H₂O) pe PbTiO₃ cu polarizări afară din plan diferite, acoperite cu un monostrat de RuO₂ sau CrO₂, au fost calculate cu ajutorul teoriei funcționalei de densitate (DFT) [11]. Monostratul de oxid a fost selecționat pentru proprietățile sale de catalist *a priori*: RuO₂ este bine cunoscut drept catalist pentru descompunerea NO, în timp ce CrO₂ a fost determinat ca fiind cel mai eficient catalist pentru mai mulți oxizi ai metalelor de tranziție în studiul numeric de mai sus. Pentru adsorbția de CO, suprafețe terminate în RuO₂ nu au dovedit nicio dependență de polarizare (energie de legătură de 1,7 eV, constantă pentru P⁽⁺⁾, P⁽⁰⁾ și P⁽⁻⁾), iar suprafața terminată în CrO₂ a dat 0,8 eV pentru P⁽⁺⁾, 0,7 eV pentru P⁽⁰⁾ și 0 eV pentru P⁽⁻⁾, deci cele mai puternice legături au fost determinate pentru fețele P⁽⁺⁾. Rezultatele enumerate sunt diferite de asemenea de rezultatele experimentale ale acestui studiu, unde (i) legături evident mai puternice au fost determinate pentru CO pe suprafețe P⁽⁻⁾ la temperatura camerei; (ii) CO este adsorbit de asemenea în stare de disociere, posibilitate ce nu a fost luată în considerare în Ref. [11]. Se poate argumenta că sistemele studiate numeric și experimental nu sunt exact la fel, datorită prezenței monostratului de oxid din studiul numeric, în timp ce studiul experimental s-a concentrat pe Pb(Zr,Ti)O₃ și nu pe PbTiO₃, adică un feroelectric cu valori mai mari ale polarizării. Aceste discrepanțe pot stimula studii ulterioare, atât teoretice cât și experimentale. În acest paragraf am discutat mecanismele de adsorbție pe baza unui model electrostatic foarte simplu, pe care îl consideram a fi de încredere datorită abilității de a fi curbele de desorbție cu o energie de adsorbție a cărei dependență de temperatură este aproape de cea a polarizării.

Referințe:

1. Fong, D. D. *et al.*, Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films. *Science* **304**, 1650-1653 (2004).
2. Fong, D. D. *et al.* Stabilization of Monodomain Polarization in Ultrathin PbTiO₃ Films. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127601 (2006).
3. Pintilie, L. *et al.* Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. *J. Appl. Phys.* **98**, 124104 (2005).

4. Khan, M. A., Nadeem, M. A. & Idriss, H. Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. *Surf. Sci. Rep.* **71**, 1-31 (2016)
5. Yun Y. & Altman, E. I. Using ferroelectric poling to change adsorption on oxide surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15684-15689 (2007).
6. Yun, Y., Kampschulte, L., Li, M., Liao, D. & Altman, E. I. Effect of Ferroelectric Poling on the Adsorption of 2-Propanol on LiNbO₃(0001). *J. Phys. Chem. C* **111**, 13951-13956 (2007).
7. Lide, D. R. (Ed.-in-Chief) *Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition* (CRC Press: Boca Raton, 1995).
8. Kumar, P. & Sathyamurthy, N. Potential energy curves for neutral and multiply charged carbon monoxide. *PRAMANA - J. Phys.* **74**, 49-55 (2010).
9. Hüfner, S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, Third Edition, (Springer: Berlin, 2003).
10. Garrity, K., Kakekhani, A., Kolpak, A. & Ismail-Beigi, S. Ferroelectric surface chemistry: First-principles study of the PbTiO₃ surface. *Phys. Rev. B* **88**, 045401 (2013).
11. Kakekhani, A. & Ismail-Beigi, S. Ferroelectric-Based Catalysis: Switchable Surface Chemistry. *ACS Catal.* **5**, 4537-4545 (2015).

Sărăcirea în oxigen.

Figura 1 prezintă spectrele de XPS obținute folosindu-se radiația de Sincrotron, pentru o probă de PZT(001) curată, fără contaminare de C și având polarizare $P^{(-)}$, cât și spectrele obținute pe aceeași suprafață după două cicluri de adsorbție și desorbție de CO. Amplitudinea integrală a Pb 4f scade la 0,52 din valoarea sa inițială, iar Ti 2p crește cu un factor de 1,50, Zr 3d crește cu un factor de 1,57 și O 1s crește mai puțin, cu un factor de 1,16. Prima concluzie sugerată de aceste variații ale intensității este ca stratul își schimbă terminația din PbO în (Zr, Ti)O₂. Luând în considerare efectele IMFP (*inelastic mean free path*, parcursul liber mediu inelastic) și presupunând că IMFP, notat cu λ , este același pentru toate nivelurile profunde și notând cu I_0 intensitatea ce corespunde unui atom pe celulă elementară de suprafață și cu c constanta de rețea perpendiculară pe plan, intensitatea XPS pentru filmele terminate cu PbO poate fi scrisă ca:

$$I_{\text{Pb}}^{(1)} = \frac{I_0}{1 - \exp(-c/\lambda')} ; I_{\text{Ti,Zr}}^{(1)} = \frac{I_0 \exp\{-c/(2\lambda')\}}{1 - \exp(-c/\lambda')} ; I_{\text{O}}^{(1)} = \frac{I_0\{1 + 2\exp[-c/(2\lambda')]\}}{1 - \exp(-c/\lambda')} \quad (1)$$

În timp ce pentru filmele terminate cu (Ti, Zr)O₂ formulele sunt:

$$I_{\text{Pb}}^{(2)} = \frac{I_0 \exp\{-c/(2\lambda')\}}{1 - \exp(-c/\lambda')} ; I_{\text{Ti,Zr}}^{(2)} = \frac{I_0}{1 - \exp(-c/\lambda')} ; I_{\text{O}}^{(2)} = \frac{I_0\{2 + \exp[-c/(2\lambda')]\}}{1 - \exp(-c/\lambda')} \quad (2)$$

În consecință, raportul între intensitățile de la terminațiile cu (Ti, Zr)O₂ și PbO ar trebui să fie $\exp\{-c/(2\lambda')\}$ pentru Pb, $\exp\{c/(2\lambda')\}$ pentru Ti și Zr și $1 + \{\exp[-c/(2\lambda')]\} + 1^{-1}$ pentru oxigen. Valorile de mai sus dau o ușoară sărăcire în Pb (cu $0,20 \pm 0,02$ per unitate de formulă), dar cea mai semnificativă este sărăcirea în oxigen. Din raportul de Ti și Zr (dând o valoare coerentă a $\lambda' = \lambda \cos\theta \approx 4,81 \pm 0,25$ Å), raportul de oxigen ($I_{\text{O}}^{(2)}/I_{\text{O}}^{(1)}$) ar fi trebuit să fie între 1,61 și 1,67, însă raportul obținut experimental este 1,16. Astfel, suprafața nu numai că este terminată cu (Ti, Zr)O₂, dar și sărăcită în oxigen, cu o compoziție a suprafeței (notă: IMFP este foarte mic) ce poate fi calculată, cu o primă aproximație, ca fiind Pb(Ti, Zr)O_{2.12±0.04}.

Investigând al doilea proces de adsorbție-desorbție (nu este ilustrat aici), estimăm că în acest proces cantitatea de carbon adsorbită a fost aproximativ jumătate din prima, i.e. în jur de 0,15 ML. Astfel, după două cicluri de aproximativ $0,29 + 0,15 = 0,44$ carbon adsorbit per celulă elementară de suprafață, speciile desorbite sunt 1 atom de Pb și aproximativ 1,88 atomi de oxigen. Acești atomi de oxigen sunt cel mai probabil desorbiți sub forma PbO + 0,44 CO₂. Desigur, aceasta este doar o primă evaluare în baza considerațiilor de parcurs liber mediu inelastic; din nou, efectele de difracție de fotoelectroni sunt neglijate și IMFP a fost considerat a fi același pentru toate nivelurile profunde investigate. Putem deci concluda această secțiune cu completarea imaginii de adsorbție - desorbție termică pentru CO și propunerea că, în ciuda faptului că CO este disociat în cantitate mai mare la adsorbția pe PZT(001), odată dispărută polarizarea substratului, carbonul este desorbit prin preluarea oxigenului din substrat, cel mai probabil sub formă de CO₂.

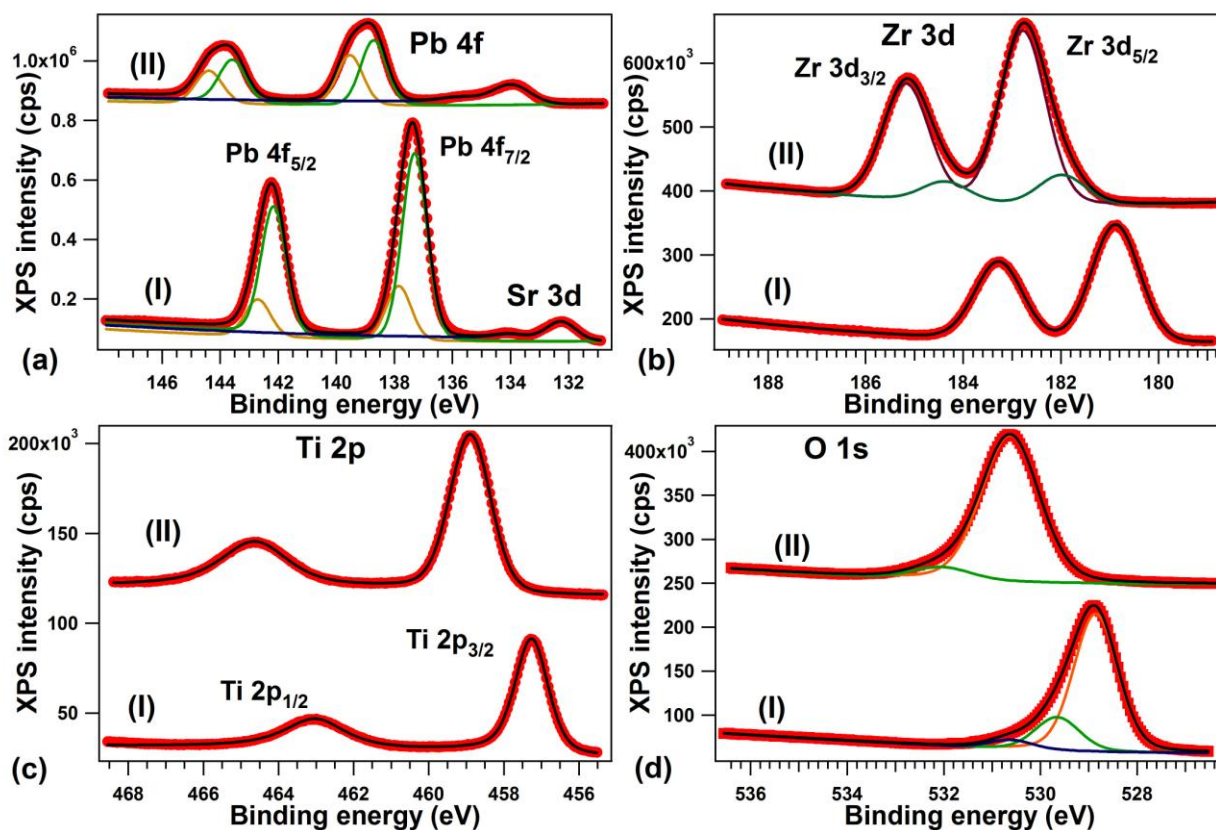


Figura 1. Evoluția spectrelor (a) Pb 4f, energia fotonilor 260eV (b) Zr 3d, energia fotonilor 260eV (c) Ti 2p, energia fotonilor 600 eV (d) O 1s, energia fotonilor 600 eV pentru PZT(001) proaspăt preparat polat $P^{(-)}$ – curbele (I) și după două cicluri de adsorbție de CO → dezorbție indusă termic – curbele (II). Figură preluată din articolul [1]

În final, din Figura 1 desprindem că, după aceste două desorbții, polarizarea $P^{(+)}$ este recuperată, printr-o deplasare puternică înspre energii de legătură (BE) mai mari pentru toate nivelurile profunde (1,68 eV pentru Pb, 1,90 eV pentru Zr, 1,63 eV pentru Ti și 1,77 eV pentru oxigen). Prezența unei concentrații puternice de vacanțe de oxigen asigură prezența de electroni ce pot fi folosiți pentru a ecrana câmpul de depolarizare în interiorul stratului, cum este discutat în detaliu în referințele [2-4]. După cele două cicluri de desorbție, se poate estima că numai 0,88 vacanțe de Oxigen (per celulă elementară de suprafață cu arie a^2) din primele două straturi dau o sarcină mobilă capabilă să compenseze câmpul de depolarizare produs de o polarizare de aproximativ $0,93 \text{ C/m}^2$ (considerând că fiecare vacanță de oxigen contribuie cu un electron la densitatea purtătorilor de sarcină și constanta de rețea la suprafață este $a \approx 3,9 \text{ \AA}$).

Referințe:

1. L.C. Tănase, N.G. Apostol, L. E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, Sci. Rep. 6, 35301 (2016).
2. L. Pintilie, M. Alexe, J. Appl. Phys. 98, 124103 (2005).
3. L. Pintilie, I. Boerasu, M. J. M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh, M. Alexe, J. Appl. Phys. 98, 124104 (2005).
4. 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. Sci. Rep. 5, 14974 (2005).

Cuplarea cu co-catalizatori - Experiment CO/Ag/PZT

S-au efectuat experimente de curățare în ultravid și apoi depunere de Ag pe suprafețe de zirco-titanat de plumb $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3(001)$ obținute prin depunere din pulsuri laser. După depunerea de Ag, s-a procedat la experimente de adsorbție de monoxid de carbon, iar apoi proba a fost încălzită și s-a studiat evoluția nivelurilor profunde și în special desorbția carbonului, în funcție de temperatura de încălzire. La fiecare pas, suprafața a fost analizată prin spectroscopie de fotoelectroni. În Figurile 1-6 avem spectrele de spectroscopie de fotoelectroni a straturilor $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, pentru două grosimi diferite, 20 nm și 50 nm. Măsurătorile pe probele $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ au fost efectuate în INCDFM, folosind radiația $\text{Al K}\alpha$ (1486,7 eV). Spectrele au fost ‘deconvolute’ cu dubleți Voigt; pentru mai multe detalii, a se vedea Ref. [2].

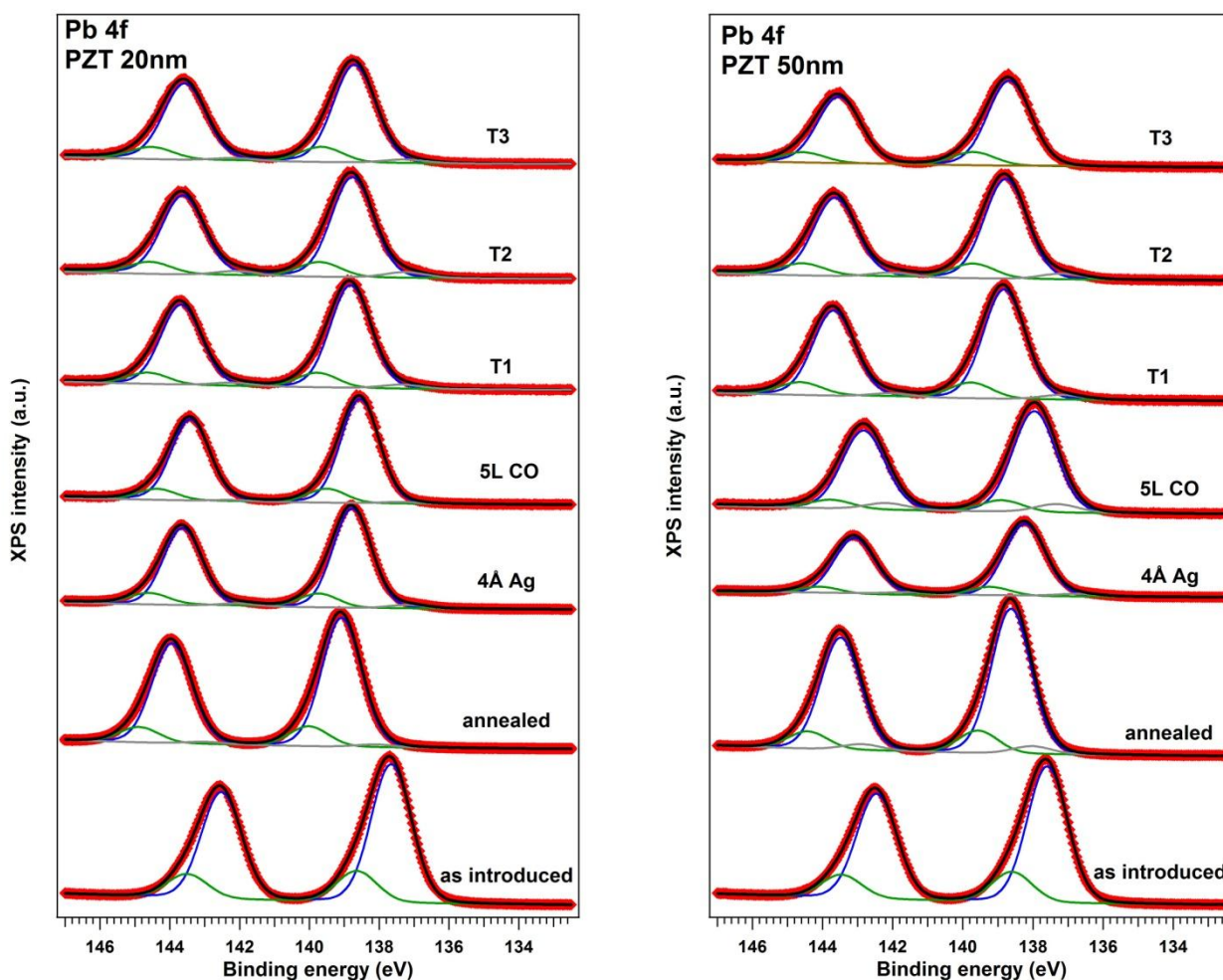


Figura 1. Evoluția nivelului adânc Pb 4f pentru cele două grosimi diferite, pentru proba “as introduced”, “annealed”, după depunerea a 4Å Ag, după dozarea a 5L CO și apoi încălzită la 3 temperaturi diferite T1, T2 și T3

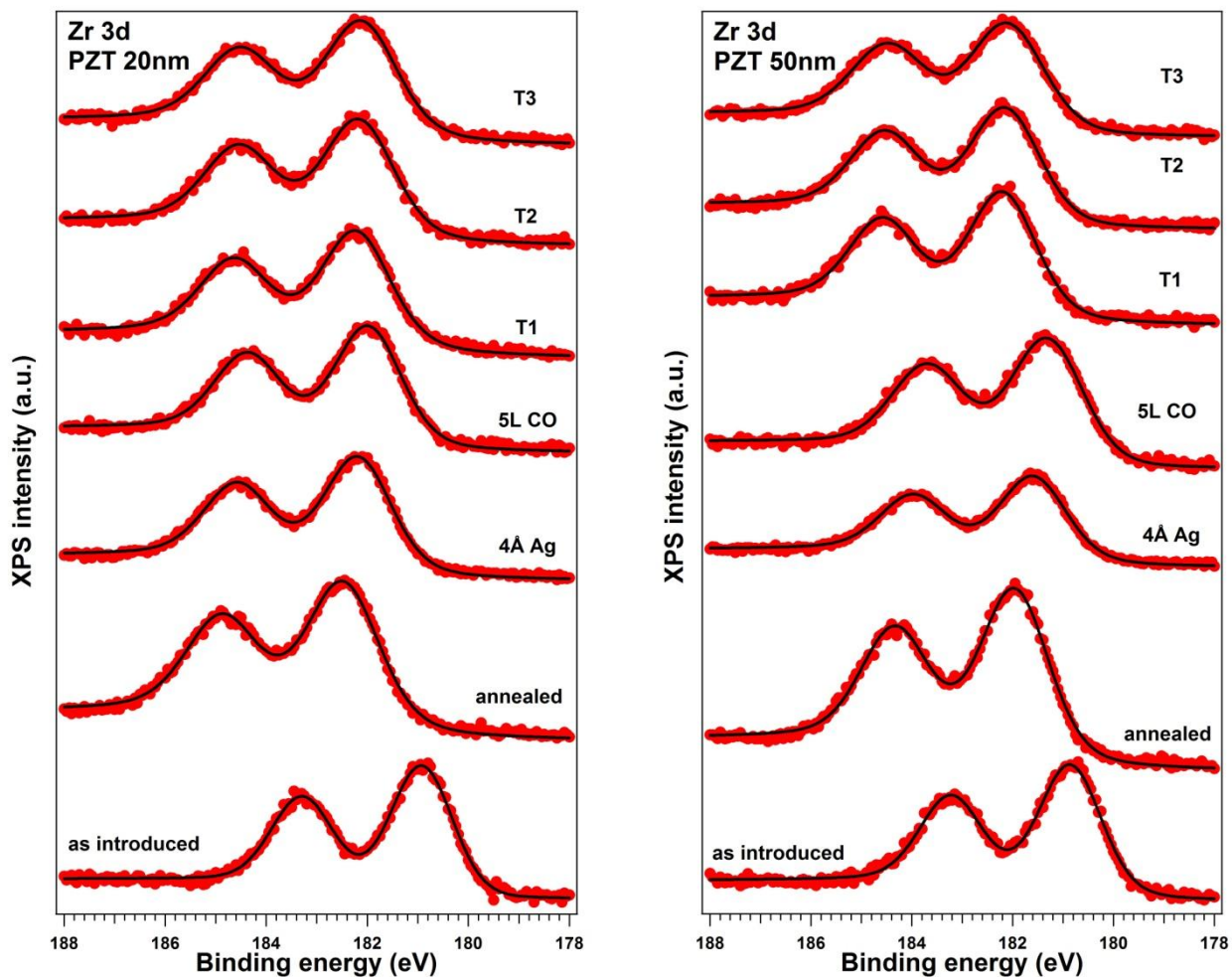


Figura 2. Evoluția nivelului adânc Zr 3d pentru cele două grosimi diferite, pentru proba “as introduced”, “annealed”, după depunerea a 4Å Ag, după dozarea a 5L CO și apoi încălzită la 3 temperaturi diferite T1, T2 și T3

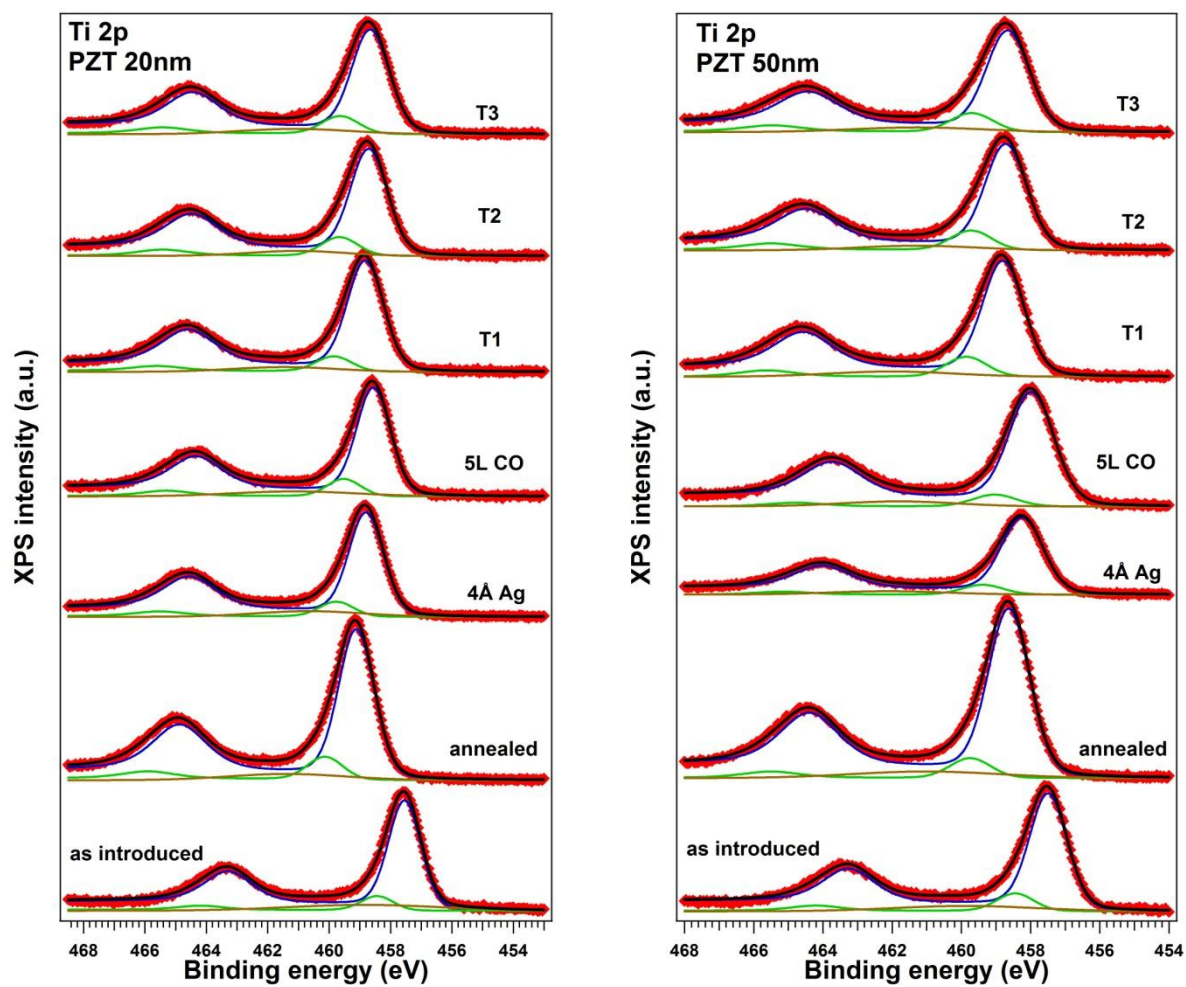


Figura 3. Evoluția nivelului adânc Ti 2p pentru cele două grosimi diferite, pentru proba “as introduced”, “annealed”, după depunerea a 4Å Ag, după dozarea a 5L CO și apoi încălzită la 3 temperaturi diferite T1, T2 și T3

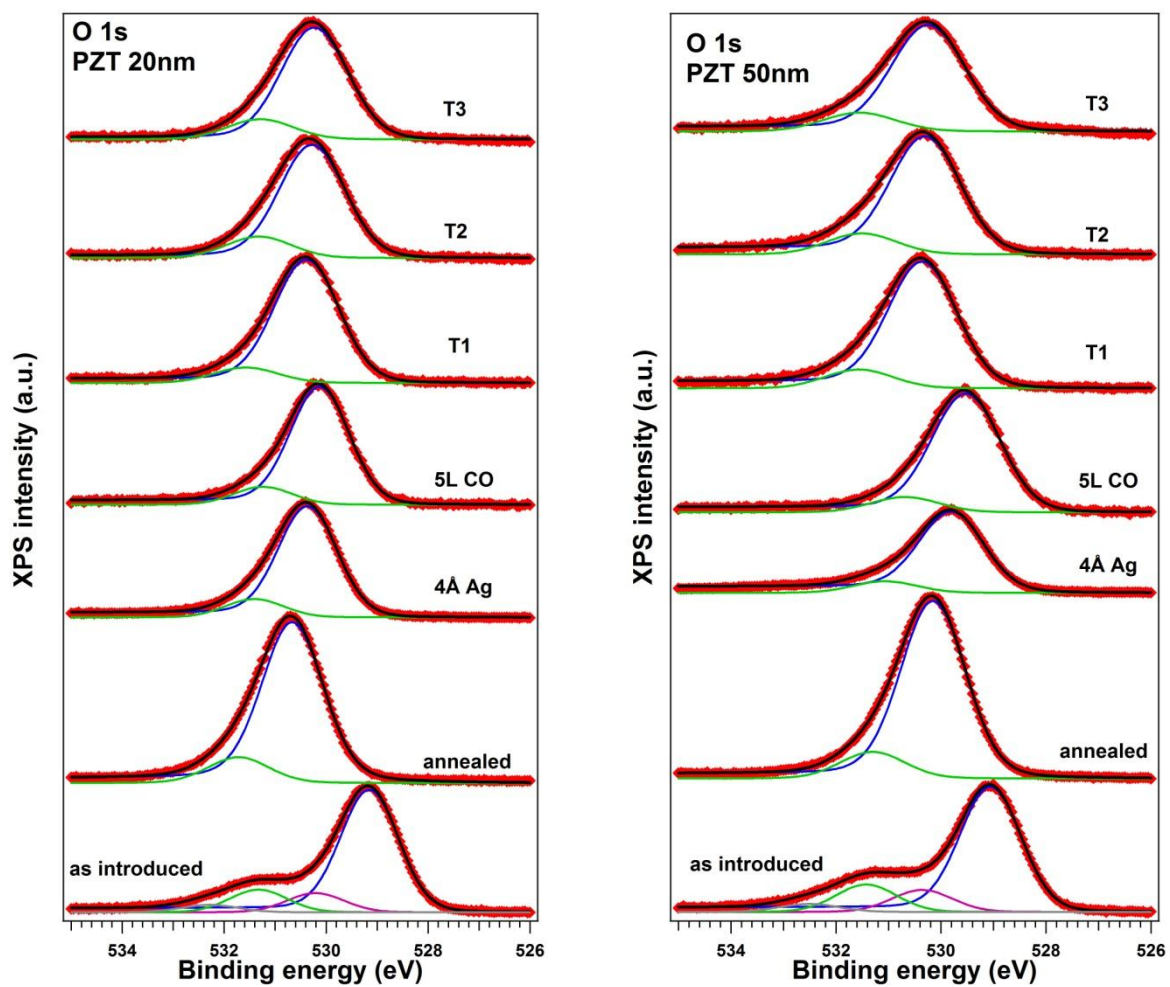


Figura 4. Evoluția nivelului adânc O 1s pentru cele două grosimi diferite, pentru proba “as introduced”, “annealed”, după depunerea a 4Å Ag, după dozarea a 5L CO și apoi încălzită la 3 temperaturi diferite T1, T2 și T3

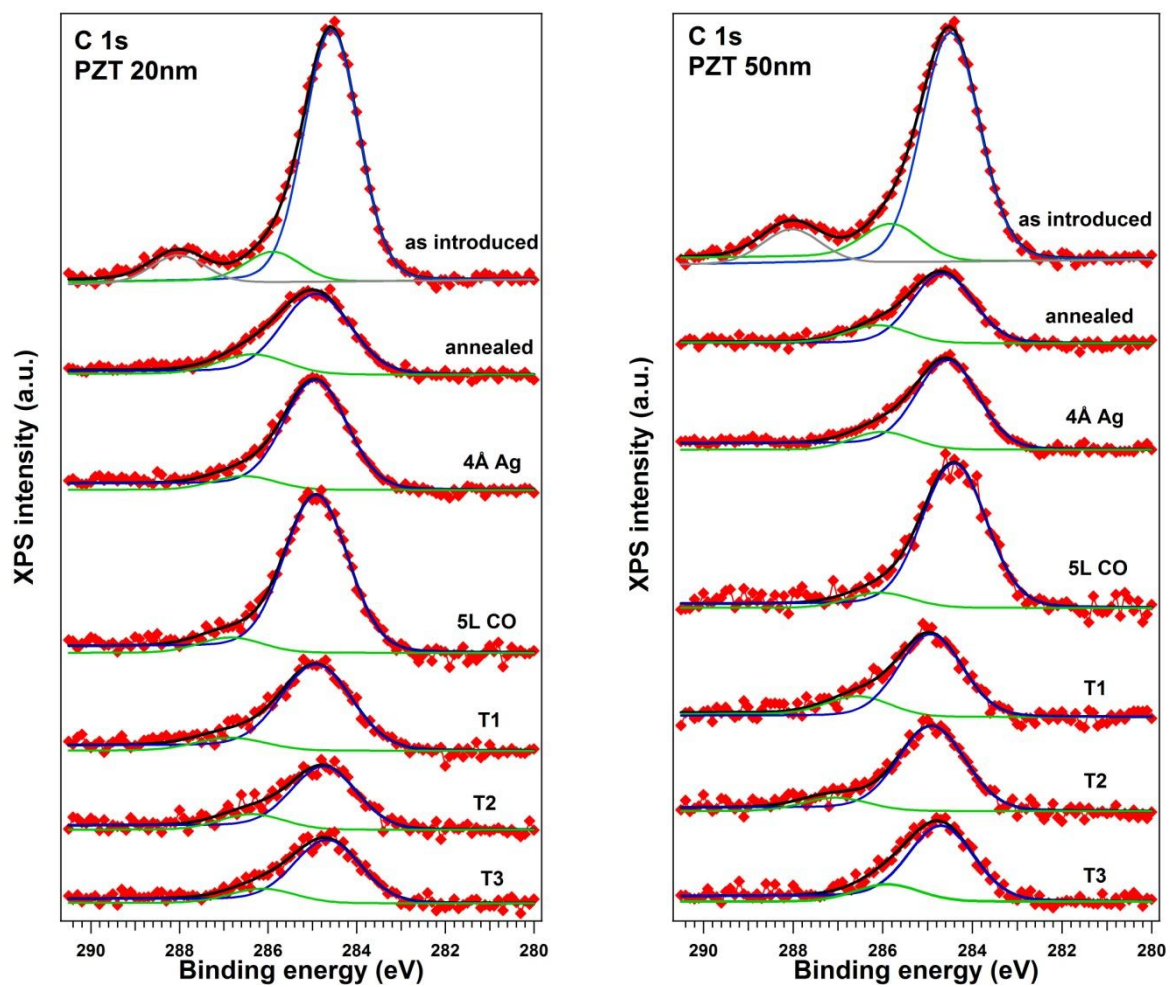


Figura 5. Evoluția nivelului adânc C 1s pentru cele două grosimi diferite, pentru proba “as introduced”, “annealed”, după depunerea a 4Å Ag, după dozarea a 5L CO și apoi încălzită la 3 temperaturi diferite T1, T2 și T3

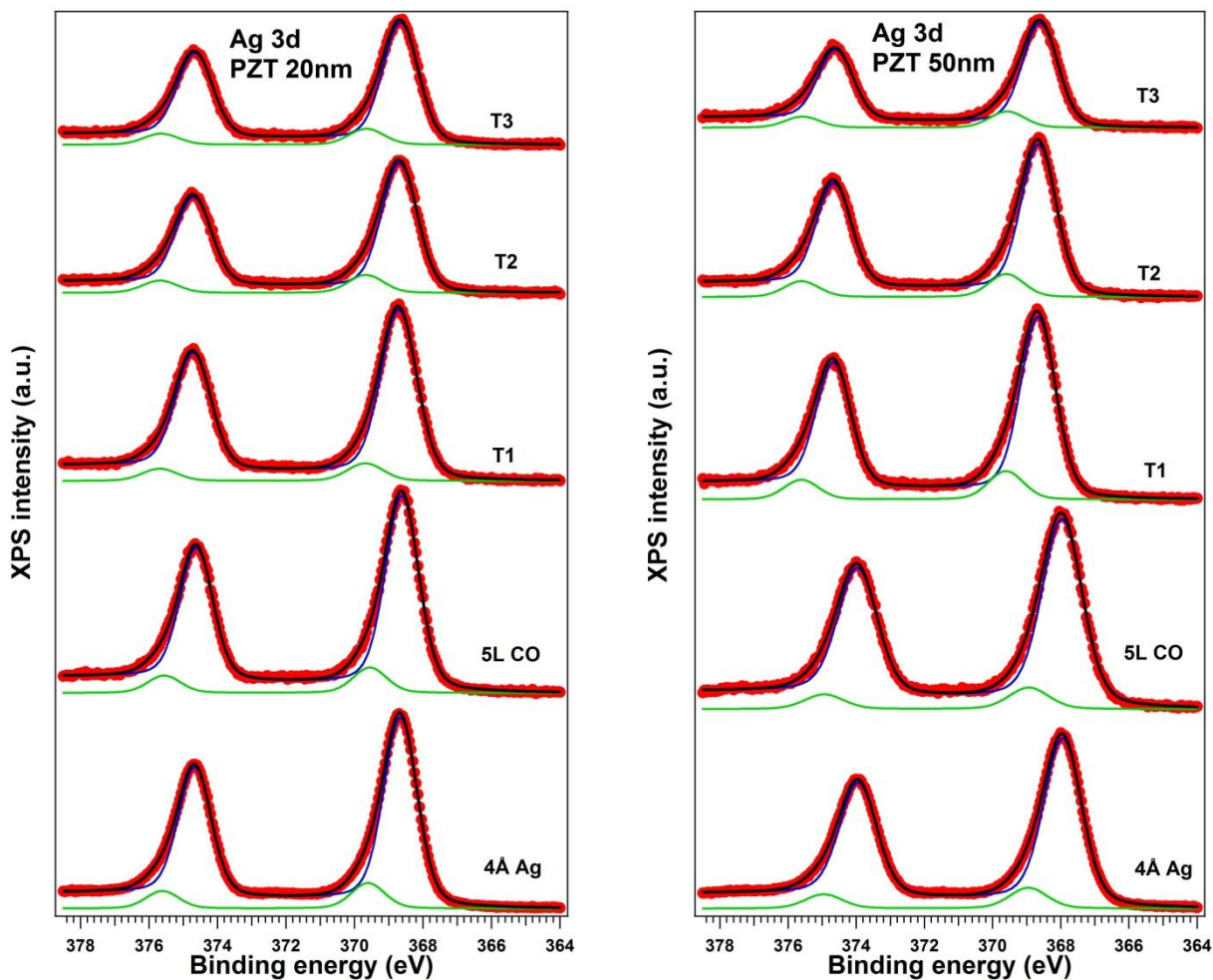


Figura 6. Evoluția nivelului adânc Ag 3d pentru cele două grosimi diferite, pentru proba după depunerea a 4Å Ag, după dozarea a 5L CO și apoi încălzită la 3 temperaturi diferite T1, T2 și T3

În Ref. [1], care se poate considera că este primul experiment care s-a realizat vreodată privind adsorbția și desorbția moleculară pe suprafețe feroelectrice monocristaline, atomic curate, s-a demonstrat faptul că atomii de carbon din monoxidul de carbon nu se adsorb pe suprafețe de zirco-titanat de plumb PZT(001) decât în cazul în care aceste suprafețe prezintă polarizare $P^{(-)}$, adică orientată dinspre exteriorul stratului spre interior. Acest lucru a fost explicat prin orientarea câmpului în exteriorul feroelectricului, care polarizează molecula de CO, cu momentul de dipol orientat dinspre oxigen spre carbon, aliniat paralel cu câmpul generat de polarizare, deci carbonul este atras de suprafață, iar oxigenul este ejectat. Aceasta conduce la adsorbția disociativă a monoxidului de carbon, după modelul din Figura 7.

În cazul adsorbției monoxidului de carbon pe suprafețe prezentând nanoparticule metalice, sarcina fixă dintr-o suprafață cu polarizare $P^{(+)}$, de exemplu, va fi parțial compensată de acumularea de electroni în material, în vecinătatea suprafeței, iar parțial prin încărcarea electrică (negativă) a nanoparticulelor metalice, după modelul reprezentat în Figura 7 din capitolul anterior care prezenta evoluția nivelurilor profunde la iradierea concomitentă cu raze X și electroni. Într-adevăr, studii anterioare de eficiență de oxidare a monoxidului de carbon au arătat o rată foarte ridicată, la temperaturi joase, asociindu-se nanoparticule metalice (Ag) cu materiale feroelectrice (titanat de plumb) [4]. De asemenea, într-un studiu anterior echipa noastră a pus în evidență încărcarea negativă a nanoparticulelor de Au depuse pe PZT(001) [2].

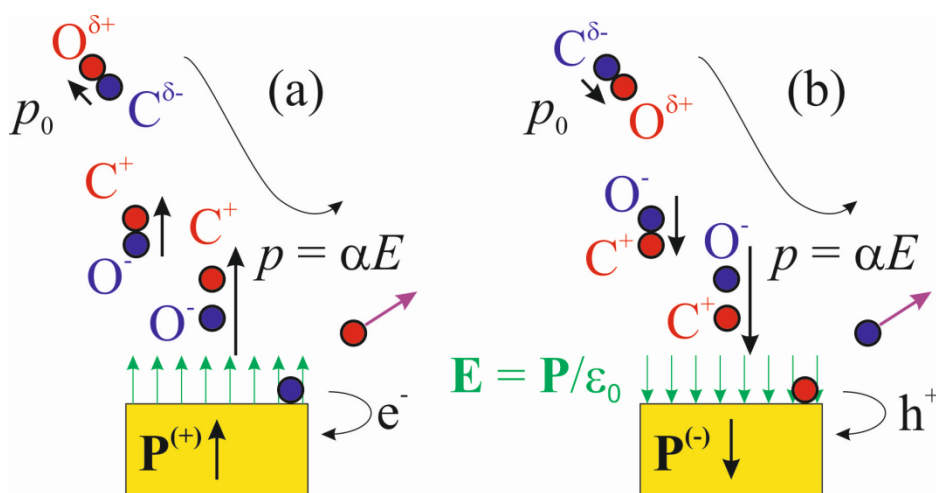


Figura 7. Mecanisme de polarizare, urmate de disocierea moleculei de CO în vecinătatea unei suprafețe cu polarizare feroelectrică orientată spre exterior (a) sau spre interior (b).

În continuare, s-au extras principalii parametri din procedura de fitare, care sunt energiile de legătură ale componentelor principale și ariile lor, pe baza cărora s-au calculat rapoarte compoziționale, folosindu-se factorii de sensibilitate atomici pentru XPS [3]. S-au obținut valorile reprezentate în tabelele 1-4. Se observă că stoichiometria obținută pentru PZT este destul de apropiată de cea ideală $\text{PbZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$. De asemenea, se observă că atunci când se dozează monoxid de carbon peste $\text{Ag/PZT}(001)$, cantitatea de carbon crește (Fig. 5), carbonul fiind prezent numai în stare disociată (energie de legătură în jur de 284,5 – 285,0 eV). Creșterea cea mai importantă de carbon care a fost detectată este de 0,2 C / (Pb + Zr + Ti + O); dacă se ia în considerare faptul că sensibilitatea la suprafață medie este de cca. 3 celule elementare (12 – 13 Å), aceasta corespunde la un maxim de cca. $0,2 \times 5 \text{ atomi} \times 3 \text{ celule elementare} \approx 3$ atomi de carbon pe celula elementară de suprafață, deci unei arii de cca. 5 Å^2 corespunzătoare unui atom de carbon, sau unui raport C/Pb de cca. 1,5. Aceasta reprezintă o creștere de 3 ori a gradului de acoperire detectat atunci când s-a adsorbit monoxidul de carbon pe $\text{PZT}(001)$ cu orientare $\text{P}^{(-)}$, fără argint [1]. Cu alte cuvinte, am reușit să evidențiem efectul sinergic al nanoparticulelor de metale nobile combinate cu suprafețe feroelectrice.

Explicația observațiilor noastre ar putea fi relativ simplă: dacă, conform cu modelul de la Figura 7, capitoul anterior, compensarea sarcinilor fixe se realizează prin încărcarea negativă a argintului, iar acesta devine activ pentru disocierea indusă electrostatic a monoxidului de carbon, cu atragerea cationului (carbon) înspre suprafață. Adică, se realizează mecanismul din Figura 7(b), numai că suprafața care realizează aceeași este cea a argintului.

Acest lucru s-ar putea ușor justifica prin compararea energiilor de legătură obținute pentru $\text{Ag } 3d_{5/2}$ (tabelele 3-4) cu energia de legătură corespunzătoare Ag metalic, de 368,27 eV [5]. Se observă că în cazul stratului de grosime 50 nm într-adevăr se obține o energie de legătură inferioară cu cca. 0,3 eV; însă, în cazul stratului de 20 nm, energia de legătură care se obține pentru $\text{Ag } 3d_{5/2}$ este superioară aceleia din Ag metalic, deci nanoparticulele ar trebui să fie ionizate pozitiv. Gradul de creștere a nivelului C 1s este considerabil mai ridicat pentru filmul de 20 nm decât pentru filmul de 50 nm, deci explicația simplă dinainte nu este verificată. Probabil că va trebui luată în calcul influența combinată a potențialului suprafeței și acela al nanoparticulelor de Ag, precum și efecte datorate formării de legături chimice C – Ag.

De asemenea, se observă din tabelele 1-2 că semnalul carbonului scade imediat ce se începe încălzirea probei, fără o diminuare a semnalului oxigenului, chiar dimpotrivă. Acest lucru, iarăși, nu se conformează observațiilor obținute pe suprafața cu polarizare $\text{P}^{(-)}$, fără argint, atomic curată. Acolo, după cum s-a menționat anterior, în urma ciclurilor de adsorbție-desorbție, suprafața devenea sărăcită în oxigen și astfel am reușit să deducem faptul că de la suprafață carbonul se desoarbe sub formă de CO_2 . Aici însă, se pare că au loc procese mai complicate, carbonul la temperatură ridicată contribuind la îmbogățirea suprafeței cu oxigen, înainte de a fi desorbit.

Aceste date experimentale sunt încă recente, interpretarea lor este în curs și probabil că atunci când vom reuși să elucidăm contradicțiile menționate dinainte, va rezulta un articol cu un impact similar cu Ref. [1]. În orice caz, ne așteptăm ca aceste date experimentale să contribuie într-un mod vizibil la elucidarea proceselor care implică activitatea chimică a suprafețelor feroelectrice [6,7].

Referințe:

1. L.C. Tănase, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Sci. Rep.* **6**, 35301(1-18) (2016).
2. N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R.F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* **273**, 415-425 (2013).
3. J.J. Yeh, I.Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1-155 (1985).
4. C. Y. Chao, Z. H. Ren, Y. H. Zhu, Z. Xiao, Z. Y. Liu, G. Xu, J. Q. Mai, X. Li, G. Shen, and G. R. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 9283–9287 (2012).
5. M.P. Seah, G.C. Smith, M.T, Anthony, *Surf. Interface Anal.* **15**, 293-308 (1990).
6. K. Garrity, A. M. Kolpak, S. Ismail-Beigi, and E. I. Altman, *Adv. Mater.* **22**, 2969–2973 (2010).
7. L. Li, P. A. Salvador and G. S. Rohrer, *Nanoscale* **6**, 24–42 (2014).

Tabelul 1. Date sintetice privind spectroscopia de fotoelectroni ale straturii PZT de 20nm. Sunt listate rapoartele atomice relevante (precizia estimată fiind de $\pm 0,02$)

Sample state–PZT20nm	Pb/(Zr+Ti)	Zr/(Zr+Ti)	O/(Zr+Ti)	C/(Pb+Zr+Ti)	Ag/(Pb+Zr+Ti)
as introduced	1,62	0,24	3,30	0,91	
annealed	0,89	0,23	3,09	0,33	
after Ag	0,98	0,24	2,82	0,51	0,52
after CO	0,99	0,24	2,95	0,71	0,53
T1	1,01	0,24	3,17	0,42	0,44
T2	1,03	0,23	3,02	0,30	0,33
T3	1,01	0,24	2,97	0,31	0,32

Tabelul 2. Date sintetice privind spectroscopia de fotoelectroni ale straturii PZT de 50nm. Sunt listate rapoartele atomice relevante (precizia estimată fiind de $\pm 0,02$)

Sample state–PZT50nm	Pb/(Zr+Ti)	Zr/(Zr+Ti)	O/(Zr+Ti)	C/(Pb+Zr+Ti)	Ag/(Pb+Zr+Ti)
as introduced	1,49	0,25	3,30	0,89	
annealed	0,95	0,23	3,21	0,22	
after Ag	1,04	0,25	3,11	0,55	0,67
after CO	1,01	0,24	3,12	0,59	0,53
T1	1,04	0,23	3,24	0,36	0,43
T2	1,04	0,23	3,39	0,38	0,38
T3	0,91	0,23	3,24	0,38	0,28

Tabelul 3. Energiile de legătură ale componentelor Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p, O 1s, C 1s și Ag 3d, pentru proba cu grosime de 20 nm, rezultate prin deconvoluții (precizie $\pm 0,01$ eV). S-a pus în evidență componenta de intensitate dominantă.

	Pb 4f BE (r.a.)			Zr 3d BE (r.a.)	Ti 2p BE (r.a.)		O 1s BE (r.a.)		C 1s BE (r.a.)		Ag 3d	
	C1	C2	C3	C1	C1	C2	C 1	C2	C1	C2	C1	C2
Sample state– PZT20nm												
as introduced	137,66 (1)	138,64 (0,23)		180,91 (1)	457,54 (1)	458,43 (0,14)	529,15 (1)	530,21 (0,16)	284,57 (1)	285,88 (0,12)		
annealed	139,08 (1)	140,02 (0,15)	138,106 (0,02)	182,47 (1)	459,11 (1)	460,13 (0,16)	530,66 (1)	531,72 (0,17)	284,91 (1)	286,34 (0,25)		
after Ag	138,77 (1)	139,77 (0,14)	137,179 (0,04)	182,17 (1)	458,79 (1)	459,76 (0,15)	530,36 (1)	531,41 (0,17)	284,92 (1)	286,54 (0,13)	368,66 (1)	369,60 (0,14)
after CO	138,55 (1)	139,496 (0,13)	137,372 (0,02)	181,97 (1)	458,55 (1)	459,52 (0,16)	530,12 (1)	531,24 (0,16)	284,91 (1)	286,84 (0,10)	368,61 (1)	369,55 (0,13)
T1	138,82 (1)	139,77 (0,14)	137,339 (0,04)	182,21 (1)	458,82 (1)	459,84 (0,14)	530,38 (1)	531,58 (0,13)	284,90 (1)	286,84 (0,15)	368,70 (1)	369,68 (0,11)
T2	138,76 (1)	139,70 (0,15)	137,249 (0,06)	182,15 (1)	458,70 (1)	459,61 (0,18)	530,27 (1)	531,32 (0,19)	284,73 (1)	286,37 (0,26)	368,68 (1)	369,66 (0,14)
T3	138,71 (1)	139,65 (0,15)	137,227 (0,04)	182,10 (1)	158,65 (1)	459,63 (0,18)	530,23 (1)	531,30 (0,18)	284,66 (1)	286,12 (0,24)	368,65 (1)	369,65 (0,13)

Tabelul 4. Energiile de legătură ale componentelor Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p, O 1s, C 1s și Ag 3d, pentru proba cu grosime de 50 nm, rezultate prin deconvoluții (precizie $\pm 0,01$ eV). S-a pus în evidență componenta de intensitate dominantă.

Sample state– PZT50nm	Pb 4f BE (r.a.)			Zr 3d BE (r.a.)	Ti 2p BE (r.a.)		O 1s BE (r.a.)		C 1s BE (r.a.)		Ag 3d	
	C1	C2	C3	C1	C1	C2	C 1	C2	C1	C2	C1	C2
as introduced	137,59 (1)	138,60 (0,22)		180,85 (1)	457,49 (1)	458,44 (0,16)	529,05 (1)	530,36 (0,18)	284,49 (1)	285,79 (0,15)		
annealed	138,63 (1)	139,56 (0,15)	138,02 (0,00)	181,95 (1)	458,62 (1)	459,74 (0,12)	530,15 (1)	531,30 (0,15)	284,67 (1)	286,10 (0,25)		
after Ag	138,23 (1)	139,22 (0,12)	136,68	181,58 (1)	458,24 (1)	459,39 (0,13)	529,79 (1)	531,07 (0,15)	284,55 (1)	286,01 (0,21)	367,94 (1)	368,95 (0,13)
after CO	137,96 (1)	139,89 (0,11)	137,31	181,30 (1)	457,97 (1)	459,04 (0,11)	529,52 (1)	530,69 (0,13)	284,40 (1)	286,06 (0,11)	367,95 (1)	368,94 (0,12)
T1	138,82 (1)	139,76 (0,14)	137,19	182,18 (1)	458,79 (1)	459,86 (0,18)	530,35 (1)	531,57 (0,15)	284,93 (1)	286,52 (0,23)	368,66 (1)	369,61 (0,16)
T2	138,76 (1)	139,70 (0,14)	137,17	182,14 (1)	458,71 (1)	459,72 (0,19)	530,29 (1)	531,51 (0,18)	284,90 (1)	287,05 (0,16)	368,64 (1)	369,60 (0,16)
T3	138,67 (1)	139,70 (0,16)	137,46	182,09 (1)	458,65 (1)	459,69 (0,19)	530,24 (1)	531,56 (0,18)	284,69 (1)	285,90 (0,24)	368,59 (1)	369,57 (0,16)

Stadiul realizării obiectivelor.

Toate obiectivele specificate în cadrul proiectului, aferente etapelor acestui proiect de cercetare, au fost realizate în totalitate și în conformitate cu tema programului de lucru.

Stadiul valorificării rezultatelor științifice

În cadrul perioadei de execuție raportată (**1.10.2015 – 30.11.2017**), rezultatele obținute au fost diseminate sub forma a: **5 lucrări publicate în reviste cotate ISI și 4 participări la conferințe internaționale:**

Lucrări publicate:

1. *Non-interacting, sp² carbon on a ferroelectric lead zirconate-titanate: towards graphene synthesis on ferroelectrics in ultrahigh vacuum*, N.G. Apostol, G.A. Lungu, I.C. Bucur, C.A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, D. Macovei, C.M. Teodorescu, **RSC Adv.** **6**, p. 67883-67887 (2016)
2. *Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirconate-titanate (001) surfaces*, L.C. Tănase, N.G. Apostol, L. E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, **Sci. Rep.** **6**, 35301 (2016)
3. *Low-energy electron diffraction from ferroelectric surfaces: Dead layers and surface dipoles in clean Pb(Zr, Ti)O₃(001)*, C.M. Teodorescu, L. Pintilie, N.G. Apostol, R.M. Costescu, G.A. Lungu, L. Hrib, L. Trupina, L.C. Tanase, I.C. Bucur, A.E. Bocirnea, **Phys. Rev. B.** **96**(11), 115438 (2017)
4. *Polarization landscape effects in soft X-ray-induced surface chemical decomposition of lead zirconate-titanate, evidenced by photoelectronspectromicroscopy*, L.E. Abramiuc, L.C. Tănase, A. Barinov, N.G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, **Nanoscale** **9**, p. 11055-11067(2017).
5. *Triggering surface ferroelectric order in Pb(Zr,Ti)O₃(001) by deposition of platinum*, I. C. Bucur, L.C. Tănase, L.E. Abramiuc, G.A. Lungu, C. Chirilă, L. Trupină, N.G. Apostol, R.M. Costescu, R. F. Negrea, L. Pintilie, **Appl. Surf. Sci.** doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.238 (2017)

Participări conferințe internaționale:

1. *Carbon monoxide adsorption on lead zirconate-titanate(001) surfaces*, 17th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, IBWAP 2017, Constanța, România, N.G. Apostol, L.C Tănase, L.E. Abramiuc, L. Hrib, L. Trupina, L. Pintilie, C.M. Teodorescu – **prezentare orală**.
2. *Combined LEED and XPS characterization of ferroelectric surfaces: ferroelectric dead layers*, 9th International Conference on Advanced Materials, ROCAM, Bucharest, Romania, Iulie 2017, L.C. Tănase, N.G. Apostol, L. Hrib, L. Pintilie, C.M. Teodorescu – **prezentare orală**
3. *Band bending at magnetic Ni/Ge(001) interface investigated by X-ray photoelectron spectroscopy*, International Conference of Advanced Materials, ROCAM, Bucharest, Romania, Iulie 2017, A.E. Bocîrnea, L.C. Tănase, R. M. Costescu, N. G. Apostol, C.M. Teodorescu, 9th – **prezentare orală**
4. *Structural and magnetic properties of Ni nanofilms on Ge(001) by molecular beam epitaxy*, Physics of Magnetism, 26-30 June Poznan, Polonia, A.E. Bocîrnea, R.M. Costescu, I. Pasuk, G.A. Lungu, C.M. Teodorescu - poster