Raport sintetic intermediar

(ianuarie 2020-decembrie 2020)

Etapa 1: Teorie si simulare; preparare tinte; crestere straturi epitaxiale feroelectrice; caracterizare structurala si chimica a filmelor epitaxiale; caracterizare electrica a filmelor epitaxiale si a dispozitivelor feroelectrice (ferotronice) associate

Activitati prevazute: Act. 3.1 Denumire Activitate: Modelare dopaj si ingustare banda interzisa in structuri feroelectrice.

Act. 3.2 Denumire Activitate: Preparare si caracterizare tinte dopate.

Act. 3.3 Denumire Activitate: Depunere straturi dopate, optimizarea structurilor BFO/BCO.

Act. 3.4

Denumire Activitate:

Caracterizari structurale si chimice avansate pe filmele/structurile depuse (dopate).

Act. 3.5

Denumire Activitate:

Caracterizari electrice pentru a pune in evidenta legatura dintre dopaj si proprietatile macroscopice.

Act. 3.6

Denumire Activitate:

Raportare, publicare, prezentari conferinte.

Mentiuni: Activitatea pe anul 2020 a fost destul de puternic afectata de pandemia COVID-19, in special in prim jumatate a anului, cand a fost instituita starea de urgenta si au fost impuse restrictii de circulatie. Si in starea de alerta au fost luate masuri de limitare a aglomerarii in institut. Toate aceste restrictii au avut, in proncipal, urmatoarele consecinte: nu sa putut participa, fizic, la nici o conferinta internationala, singurele participari au fost la conferintele organizate virtual; activitatea experimentala a trebuit esalonata si programata in asa fel incat sa se evite aglomerarea laboratoarelor, ceea ce a dus la o acumulare mai greoaie a rezultatelor experimentale necesare elaborarii de lucrari stiintifice; nu s-au putut accesa timpii de fascicol la sincrotronul ELETTRA, Trieste, Italia din cauza problemelor legate de valurile succesive de COVID-19. Cu toate impedimentele, lucrarile la proiect au continuat iar rezultatele sunt deja publicate sau vor fi publicate in lunile urmatoare.

Rezultatele experimentale pe straturile subtiri de BCO nu au fost cele estimate intial. Se vor mai face unele incercari de optimizare dar, pentru a aborda cu succes si obiectivul O4 din propunerea de proiect, directia de cercetare va fi va usor modificata in sensul ca vor fi abordati si perovskiti

halizi cu potentiale propreitati feroelectrice, avandu-se in vedere combinarea acestora cu ferroelectricii de tip PZT.

O alta mentiune se refera la o potentiala directie noua de cercetare, in legatura cu obiectivele O2 si O3, respectiv punerea in evidenta a efectului de capacitate negativa (negative capacitance NC) in straturile subtiri epitaxiale crescute in cadrul proiectului. Efectual NC este presupus a contribui la evitarea tiraniei Boltzmann, care prezice ca rampa de schimbare a curentului de drena din starea de conductie mica in starea de conductoe mare, sub actiunea tensiunii de poarta, nu poate fi mai mica de 60 mV/decada de curent drena. In momentul de fata se studiaza intens exploatarea NC in tranzistori cu efect de camp pentru a se reduce consumul de putere. Directorul de proiect a colaborat pe acest subiect cu un reputat grup din Germania, rezultatele fiind publicate in Nature **565**, 464 (2019). Avand in vedere noutatea subiectului si potentialul impact, s-a initiat un studiu mai aprofundat al prezentei NC in probele nedopate si dopate preparate in cadrul proiectului, analizandu-se in primul rand influenta structurii asupra marimii NC.

Rezultatele obtinute sunt prezentate, in continuare, mai in detaliu, cu mentiunea ca cele care au fost publicate deja vor fi prezentate in rezumat, cu lucrarea atasata in anexe.

Act. 3.1

Denumire Activitate:

Modelare dopaj si ingustare banda interzisa in structuri feroelectrice.

Lucrari efectuate de P2

Rezumatul etapei: In aceasta etapa, am facut simulari ab initio pentru a determina efectul defectelor intrinseci aparute in titanat de plumb. Am investigat efectele vacantelor si substitutiilor in acest material. Pentru concentratiile de impuritati studiate de noi, am observat trei situatii: i) impuritatile nu am alt efect decat de a modifica largimea gap-ului semiconductor, ii) impuritatile introduc nivele discrete in structura de benzi iii) impuritatile induc o banda de impuritati in gap-ul semiconductor.

Modelare defecte intrinseci

Obiectivul acestei etape este intelegerea efectului dopantilor asupra soluției solide $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT). Pentru aceasta, trebuie inteles efectul impuritatilor asupra componentelor PZT: titanatul de plumb (PTO) si zirconatul de plumb (PZO). Am ales, in aceasta etapa, sa analizam efectul urmatoarelor tipuri de defecte asupra PTO:

- $La^{3+} \leftrightarrow Pb$ (La^{3+} substituie Pb) [1],
- $\operatorname{Fe}^{3+} \leftrightarrow \operatorname{Ti}[2],$
- $K^+ \leftrightarrow Pb$,
- $Na^+ \leftrightarrow Pb$,
- $Nb^{5+} \leftrightarrow Ti [2],$
- Vacanta de Pb,
- Vacanta de O.

In cele ce urmeaza, o sa discutam metodologia de calcul si rezultatele obtinute.

1. Metodologie

1.1 Simularea structurii electronice PbTiO₃ (PTO).

Structura electronica a perovskitelor este relativ complicat de analizat pentru metode ab initio, pentru ca acestea au mai multe faze (romboedrica, cubica, tetragonala), care sunt uneori apropiate energetic. De asemenea, punerea in evidenta a efectelor de polarizare, necesita determinarea precisa atat a pozitiilor atomice si constantelor de retea, cat si a parametrilor structurii de benzi.

Pentru aceasta, am folosit atat CRYSTAL09 [3], cat si SIESTA [4] pentru aceste calcule preliminarii.



Simularile de structuri de benzi prezentate in Fig. 1 presupun o structura tetragonala (P4mm) a PTO. Primele trei au fost efectuate cu CRYSTAL09, iar ultima folosind SIESTA. Din Fig. 1a este clar ca LDA subestimeaza gap-ul si prezinta o structura de benzi nerealista. Simularile folosind PBE0 si B1-WC reproduc rezultatele din literatura [5]. Cu toate acestea, am ales sa folosim SIESTA pentru calculele noastre. Chiar daca structura de benzi arata calitativ diferit fata de celelalte (Fig. 1d), gap-ul, densitatea de stari si constantele de retea sunt estimate corect. Simularile cu SIESTA sunt mai rapide decat alte programe datorita folosirii extensive a pseudopotentialelor si orbitalilor atomici numerici ca functii de baza. O alta posibilitate este folosirea versiunii noi CRYSTAL17, achizitionata de noi in a doua jumatate a anului. CRYSTAL17 foloseste pseudopotentiale si orbitali gausieni sau Slater ca functii de baza, la fel ca CRYSTAL09, dar modul de calcul a integralelor Coulomb si de schimb a fost sensibil optimizat.

1.2 Generarea de supercelule.

Pentru a putea intelege comportamentul feroelectric al soluției solide Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT),



Fig. 2 Supercelula pentru PTO dopat cu Fe. Cu albastru, gri, verde, rosu sunt atomii de Fe, Pb, Ti si O, repectiv. Acestei supercelule ii corespunde o densitate de Fe aproximativ 3.7%.

efectuam simulari ab initio. Defectele, sau alierea rup simetria de translatie a retelei cristaline. Pentru ca simularile ab initio sa aiba relevanta pentru aceste cazuri, reteaua cu impuritati sau aliajul pot fi modelate sub forma unor clustere finite de atomi, sau ca supercelule continand diferite configuratii. Modelarea teoretică a sistemelor dezordonate și a soluțiilor solide se bazează pe obtinerea unor proprietăți medii rezultate ca urmare a simulării în mai multe configuratii, în care se distribuie diferitele specii (atomi sau locuri vacante) la un anumit set de poziții atomice. Utilizând programul Supercell [6] am creat supercelule pe care le-am folosit in simularile noastre. In Fig. 2, prezentam supercelula, 3x3x3 de PTO dopat cu Fe. Simularile prezentate in sectiunea urmatoare au fost facute pentru acest tip de supercelula, cu tipurile de defecte discutate la sectiunea anterioara. Programul Supercell efectuează ulterior creării sistematice a configurațiilor de supercelule posibile și o analiză a operațiilor de simetrie în supercelulele create producând în final un număr de configurații

unice. Pe măsură ce dimensiunea supercelulei crește, numărul de configurații unice posibile crește foarte mult.

Pentru anumite valori ale concentratiilor de impuritati, sau a concentratiilor relative PZO/PTO care pot fi exprimate prin fractii de numere rationale mici (1/2, 1/3, 2/3, etc.), este nevoie de supercelule mici. In acest caz, numarul de configuratii neechivalente este relativ mic. Pentru concentratii realiste, asteptate in experimente, care pot fi exprimate prin fractii de numere prime mai mari, numarul de configuratii neechivalente creste exponential. In cazul din Fig. 2, ionul de Fe inlocuieste un singur atom de titan si toate configuratiile posibile sunt echivalente.

Dar, de exemplu, in cazul PZT (x=0.2) obtinem cu ajutorul *Supercell*, 2 configuratii unice pentru o celula 3x3x1, 40 configuratii unice pentru o celula 3x3x2 si 451 configuratii neechivalente pentru o celula 3x3x3. Rezultatele simularilor pe aceste supercelule trebuie mediate pentru a putea face predictii referitor la proprietatile solutiilor solide cu sau fara impuritati.

2. Rezultate: simulari pentru PTO in prezenta defectelor

Am efectuat simulari de structuri de benzi pentru mai multe supercelule ale PTO impurificat cu La, Fe, K, Na, Nb, sau prezentant vacante de Pb si O. Celulele considerate au urmatoarele concentratii 4.17% (2x3x4), 3.7% (3x3x3), 2.8% (4x3x3). Rezultatele prezentate in continuare corespund celulei tetragonale 3x3x3, similara celei prezentate in Fig. 2, pentru toate tipurile de defecte.

Detalii de calcul: Au fost calculate structuri de benzi si densitati de stari rezolvate pe tipuri de atom, pentru a intelege originea eventualelor nivele de energie induse de impuritati in PTO. Sa pornit de la o celula elementara tetragonala (grup spatial P4mm) cu a= 3.905, b=3.905, c=4.156; $\alpha=\beta=\gamma=90$. Coordonatele fractionale pentru atomi, au fost luate dupa cum urmeaza:

Pb	0.0000	0.000 0.0000	
0	0.5000	0.500 -0.1140	
Ti	0.5000	0.500 0.4610	
0	0.0000	0.500 0.3830	
0	0.5000	0.000 0.3830	

Implementarea DFT din SIESTA e bazata pe combinatii liniare de orbitali atomici (LCAO) si pseudopotentiale. Bazele sunt orbitali atomici numerici (NAO) dublu zeta polarizati. Folosim functionala exchange-correlation C09 [7], care a fost testata extensiv in simulari ab initio pentru oxizi perovskitici [8]. Aceasta functionala ia in considerare corectiile van der Waals. De asemenea, corectii DFT+U sunt considerate pentru orbitalii 3d ai Ti, cu U=4.0eV. Pentru supercelula, grid-ul Mokhorst-Pack este 3x3x3. Rezultatele obtinute din simularile de structura de benzi sunt prezentate in Fig. 3.



Dupa cum se observa in Fig. 3, metalele de tranzitie si La induc nivele de impuritati in gap-ul PTO. Pe de alta parte, metalele alcaline si vacantele atat de oxigen, cat si de plumb, nu introduc benzi de energie sau nivele discrete in gap. Pentru a clarifica originea si semnificatia nivelelor de energie in gap, presentam densitatile de stari (DOS) rezolvate pe atomi, asa cum au fost calculate de noi in acest caz.

Fig. 4 este rezultatul principal prezentat aici. Prezenta unei vacante de Pb ca in Fig 4b, sau a unei impuritati acceptoare cum este Na⁺ in Fig. 4g, sau K⁺ in Fig. 4h, favorizeaza plecarea unuia sau mai multi electroni 2p ai oxigenului. Acest lucru rezulta in mutarea nivelului Fermi inspre banda de valenta. Cu acest tip de defecte, materialul va fi conductor de tip p. In cazul in care avem o vacanta de oxigen, ca in Fig. 4c, nivelul Fermi e mai apropiat de banda de conductie, si avem conductie de tip n. Starile din vecinatatea nivelului Fermi, in banda de conductie apartin titanului.





In cazul Fe, prezentat in Fig. 4d, apare o banda acceptoare aproape de nivelul Fermi si o serie de stari discrete de impuritate. Ambele sunt datorate orbitalilor fierului. Nb este un donor, dar nu se formeaza, confrom Fig. 4e, o banda de impuritati. Apar doar stari discrete, localizate ale niobiului la baza benzii de conductie. In cazul La, prezentat in Fig. 4f, efectul impuritatii este de a muta nivelul Fermi la baza benzii de conductie, unde densitatea de stari e dominata de nivele energetice provenind de la atomii de titan. Densitatea de stari la nivelul Fermi este prea redusa pentru a induce comportament metalic in cazul Nb, La, K, Na si al vacantelor. Aceaste este evident si din simularile ale structurii de benzi prezentate in Fig. 3.

Concluzii:

In aceasta etapa a fost studiat efectul defectelor asupra structurii de benzi a PTO. Dupa cum e discutat in sectiunea anterioara, prezenta vacantelor de plumb, sau a impuritatilor de potasiu si sodiu, rezulta intr-un comportament de tip p al PTO. Niobiul si lantanul induc comportament de tip n al semiconductorului. Cel mai interesant comportament este al PTO impurificat cu Fe, caz in care apare o banda de impuritati in gap.

- C. Slouka, T. Kainz, E. Navickas, G. Walch, H. Hutter, K. Reichmann, and J. Fleig, "The Effect of Acceptor and Donor Doping on Oxygen Vacancy Concentrations in Lead Zirconate Titanate (PZT)," *Materials*, vol. 9, no. 11, 2016.
- [2] J. E. Garcia, R. Pérez, A. Albareda, and J. A. Eiras, "Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and Nb5+ or Fe3+ doped PZT ceramic system," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13, pp. 4029–4032, 2007.
- [3] D. Roberto, O. Roberto, C. Bartolomeo, R. Carla, S. V. R., and Z.-W. C. M., "zkri," vol. 220, 2005, p. 571.

- [4] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcıa, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, "The SIESTA method forab initioorder-Nmaterials simulation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779, Mar. 2002.
- [5] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez, and P. Ghosez, "Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 16, p. 165107, Apr. 2008.
- [6] K. Okhotnikov, T. Charpentier, and S. Cadars, "Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals," *Journal of Cheminformatics*, vol. 8, no. 1, p. 17, 2016.
- [7] V. R. Cooper, "Van der Waals density functional: An appropriate exchange functional," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 16, p. 161104, Apr. 2010.
- [8] S. F. Yuk, K. C. Pitike, S. M. Nakhmanson, M. Eisenbach, Y. W. Li, and V. R. Cooper, "Towards an accurate description of perovskite ferroelectrics: exchange and correlation effects," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 43482, 2017.

Act. 3.2

Denumire Activitate:

Preparare si caracterizare tinte dopate.

II.1. Alegerea compozițiilor și procedură experimentală

II.1.1. Alegerea compozițiilor

Compozițiile selectate în vederea realizării de tinte ceramice necesare depunerii de filme subtiri prin ablatie laser (PLD) au fost obtinute prin doparea donoare si respectiv acceptoare, atât pe pozitii duodecaedrice (Pb), cât și pe poziții octaedrice (Zr/Ti), în structura perovskitică specifică soluției solide feroelectrice de tip PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃. Doparea s-a realizat cu o concentrație de 0,5 % at. de specii donoare, respectiv acceptoare, cu raze ionice apropiate de cele ale speciilor substituite în rețeaua perovskitică, și anume $r(Pb^{2+}[12]) = 1,49 \text{ Å}; r(Ti^{4+})[6]) = 0,605 \text{ Å}; r(Zr^{4+}[6]) = 0,72 \text{ Å}).$ Drept dopanți donori au fost aleși ionii de La³⁺ cu raza ionică $r(La^{3+}[12]) = 1,36$ Å pentru pozițiile de Pb²⁺ și, respectiv, ionii de Nb⁵⁺ cu raza ionică $r(Nb^{5+}[6]) = 0.64$ Å pentru pozițiile de Zr⁴⁺/Ti⁴⁺. Pe post de dopanți cu caracter acceptor au fost aleși ionii de K⁺ cu raza ionică $r(K^+[12]) = 1.64 \text{ Å}$ pentru pozițiile duodecaedrice și, respectiv, ionii de Fe³⁺ cu raza ionică $r(\text{Fe}^{3+}[6]) = 0,645 \text{ Å pentru}$ pozitiile octaedrice. Este de mentionat faptul că nivelul de dopare de 0,5 % at. corespunde concentrației critice de dopant donor / acceptor pentru care compensarea electrică prin mecanism electronic (electroni în cazul dopării donoare și goluri în cazul dopării acceptoare), specific concentrațiilor foarte reduse de dopanți, este înlocuită cu compensarea prin mecanism ionic (vacanțe cationice dublu sau tetraionizate negativ în cazul dopării donoare și vacanțe de oxigen dublu ionizate pozitiv în cazul dopării acceptoare), specific unei densități mai mari de specii dopante. Prin urmare, în condițiile utilizării aceastei concentrații critice de dopare, unde cele două mecanisme de menținere a electroneutralității pot teoretic coexista, este de presupus ca rolul predominant în ajustarea caracterului electroizolator/conductor al ceramicilor rezultate va fi jucat de parametrii de sinterizare. Ținând seama de faptul că sinterizarea se va realiza în aer, la temperaturi nu foarte ridicate, în domeniul 950 – 1200°C (pentru minimizarea pierderii de Pb prin volatilizare), iar viteza de răcire de la temperatura de sinterizare va fi scăzută (răcire lentă la viteza normală de răcire a cuptorului) este de asteptat ca mecanismul de compensare prin generarea de defecte ionice în vederea păstrării electroneutralității să prevaleze în detrimentul mecanismului de compensare electronic, astfel încât este de presupus că ceramicile astfel preparate vor prezenta caracter electroizolator. Prin urmare, în timp ce doparea de tip acceptor va determina generarea de vacante de oxigen în reteaua perovskitică (indiferent de poziția de substituție), pentru materialele dopate donor atât pe pozițiile duodecaedrice, cât și pe cele octaedrice compensarea ionică se poate realiza teoretic prin mecanisme alternative, implicând fie formarea preferențială de vacanțe de Pb

dublu ionizate negativ (V_{Pb}"), fie de vacanțe de Zr/Ti tetraionizate negativ (V_{Ti/Zr}""), fie ambele tipuri de vacanțe simultan. Compozițiile de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ cu dopare donoare fără defecte ionice compensatoare stipulate în formula nominală vor fi denumite compoziții stoechiometrice, în timp ce compozițiile PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor care au stipulate în formula nominală defecte ionice compensatoare de tip vacanțe cationice ionizate de Pb (V_{Pb}") sau de Ti/Zr (V_{Ti/Zr}"") vor fi denumite compoziții nestoechiometrice. Formulele nominale ale compozițiilor preparate sunt prezentate sitetic în Tabelul 1.

Tipul de dopare	Poziția de dopare	Dopa nt	Tipul defectelor compensatoare	Formula nominală	Simb ol
Acceptoar e	Duodecaedrică (Pb)	K ⁺	[Vo••] sau [h•] (improbabil)	$(Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975}$ $(Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3 \text{ (improbabil)}$	PZT2
	Octaedrică (Zr/Ti)	Fe ³⁺	[Vo••] sau [h•] (improbabil)	$Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975}$ $Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{3} \text{ (improbabil)}$	PZT4
Donoare	Duodecaedrică (Pb)	La ³⁺	$[V_{Pb}"] = [V_{Ti/Zr}""]$ sau [e'] (improbabil)	(Pb _{0.995} La _{0.005})(Ti _{0.8} Zr _{0.2})O ₃	PZT1
	Octaedrică (Zr/Ti)	Nb ⁵⁺	$[V_{Pb}"] = [V_{Ti/Zr}""]$ sau [e'] (improbabil)	Pb(Ti _{0.796} Zr _{0.199} Nb _{0.005})O ₃	PZT3
	Duodecaedrică (Pb)	La ³⁺	$[V_{Pb}"]$	$[Pb_{0.9925}(V''_{Pb})_{0.0025}La_{0.005}](Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$	PZT5
	Octaedrică (Zr/Ti)	Nb ⁵⁺	$[V_{Pb}"]$	[Pb0.9975(V"Pb)0.0025](Ti0.796 Zr0.199Nb0.005)O3	PZT6
	Duodecaedrică (Pb)	La ³⁺	$[V_{Ti/Zr}""]$	$\begin{array}{c} (Pb_{0.995}La_{0.005})[Ti_{0.799}(V^{''''}_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19975}(V^{''''}_{Zr}\\)_{0.00025}]O_3 \end{array}$	PZT8
	Octaedrică (Zr/Ti)	Nb ⁵⁺	[V _{Ti/Zr} '''']	$\begin{array}{c} Pb[Ti_{0.795}(V''''_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19875}(V''''_{Zr})_{0.00025}Nb_{0.0} \\ \\ 05]O_{3} \end{array}$	PZT7

Tabelul II.1. Compozițiile de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor selecționate

II.1.2. Procedura experimentală

II.1.2.1. Prepararea pulberilor și a ceramicilor aferente de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate

Pulberile de zirconat titanat de plumb de tip $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ dopate donor (cu La³⁺ pe poziții de Pb și Nb⁵⁺ pe poziții Zr/Ti) și acceptor (cu K⁺ pe poziții de Pb și Fe³⁺ pe poziții Zr/Ti) au fost preparate folosind ruta "acetat" a metodei sol-gel, pornind de la: acetat de plumb (Pb(CH₃CO₂)₂ · 3H₂O, puritate ACS > 99,99%, Sigma-Aldrich), izopropoxid de titan (Ti(OC₃H₇)₄, soluție 97% în 2-propanol, Sigma-Aldrich), propoxid de Zr (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄, solutie 70 wt. % in 1- propanol, Sigma-Aldrich), acid acetic (CH₃CO₂H, 99%, Sigma-Aldrich), azotat de lantan hexahidrat (La(NO₃)₃·6H₂O, 99,999%, Sigma Aldrich), etoxid de niobiu (Nb(OCH₂CH₃)₅, 99,9%, Sigma Aldrich), azotat de fier nonahidrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O, 99,999%, Sigma Aldrich), izopropanol ((CH₃)₂CHOH, 99,5%, Aldrich) și acetilacetonă (CH₃COCH₂COCH₃, >99%, Aldrich).

Acetatul de plumb a fost solubilizat în acid acetic, obținându-se o soluție de concentrație 1M. Separat, se prepară o soluție de propoxid de Zr și izopropoxid de Ti care se solubilizează în 2-propanol la 100°C sub agitare magnetică timp de 30 minute. Se adaugă acetilacetona, ca stabilizator, atât în soluția de acetat de Pb, cât și în soluția mixtă de propoxid de Zr și izopropoxid de Ti. Soluția de acetat de Pb se adaugă peste soluția mixtă de (Zr+Ti), constatându-se o modificare a culorii soluției inițiale care devine tot mai limpede pe măsură ce se adaugă acetatul de plumb. Se lasă să se omogenizeze timp de 2 – 3 minute după care se adaugă soluția de: azotat de La/ azotat de K/ azotat de Fe solubilizată în apă bidistilată sau etoxid de Nb solubilizat în alcool izopropilic. Astfel, se obține o soluție clară, de culoare galbenă (La³⁺, K⁺, Nb⁵⁺) și brun-roșcată (Fe³⁺), care se încălzește pe plită, sub agitare magnetică la 80°C timp de 2 ore, până când aceasta se transformă în gel. Gelul galben-maroniu obținut se supune unui tratament termic la 100°C timp de 24 ore până când acesta se transformă în pulbere precursoare. Tratamentul termic final în vederea obținerii pulberilor oxidice de tip PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ dopat s-a realizat în aer, la temperatura de 800 °C, timp de 2 ore, cu viteza de încălzire de 5°C/min.

Din pulberile oxidice obținute au fost elaborate ținte ceramice, prin sinterizare convențională. În acest scop, pulberile oxidice preparate au fost introduse într-o matriță de oțel, cu diametrul de 25 mm și presate uniaxial, la o presiune de 130 MPa, cu ajutorul unei prese manuale. Pastilele crude rezultate au fost supuse tratamentului termic de sinterizare. În vederea analizării efectului temperaturii de ardere asupra caracteristicilor ceramicilor rezultate, sinterizarea convențională s-a realizat într-un cuptor electric de tip cameră, în aer, la trei temperaturi diferite, și anume, 950, 1000, 1050 și 1100, cu palier de menținere la temperatura maximă de o oră, pentru toate cele 4 temperaturi menționate. Viteza de încălzire a fost de 20°C/min pentru a se minimiza volatilizarea plumbului, iar răcirea a fost lentă, la viteza normală de răcire a cuptorului. Este de menționat faptul că, în vederea conservării stoechiometriei nominale, pastilele crude au fost acoperite cu pulbere PbTiO₃ și introduse in creuzete de Pt acoperite cu cu capace de Pt, pentru ca în timpul sinterizării să se creeze o atmosferă saturată în vapori de Pb, evitatându-se astfel migrarea ionilor de Pb din rețea în atmosfera de ardere.

Schema de preparare și caracterizare a materialelor de tip $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ cu dopaj donor și acceptor este prezentată în Fig. II.1.



Fig. II.1. Schema de preparare și caracterizare a precursorilor, pulberilor și ceramicilor de PZT.

II.1.2.2. Caracterizarea precursorilor gelici, a pulberilor oxidice și a ceramicilor de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor

În vederea evaluării gradului de cristalinitate a precursorilor, precum și a compoziției fazale (purității fazei perovskitice) în pulberile oxidice finale și în ceramcile de tip $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ dopate donor și acceptor după cum s-a menționat mai sus, au fost efectuate măsurători difractometrice la temperatura camerei cu ajutorul unui difractometru *PANalytical*

Almeo, utilizând radiație CuK \square ($\square \square = 1.5418$ Å) și filtru de Ni. Analizele au fost efectuate, în intervalul de ubghiuri de difracție $2\square = 20 - 80^{\circ}$, cu incresemnt al pasului de scanare de 0.02° și timp de numărare de 10 sec./pas.

Morfologia pulberilor și ceramicilor de PZT, precum și dimesniunea medie de particulă/ granulă au fost determinate prin microscopie electronică de baleiaj (FE-SEM), cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj de înaltă rezoluție cu emisie în câmp electric *FEI QUANTA INSPECT F*, cuplat cu spectroscopie de energie dispersivă a razelor X (EDX), în vederea verificării compoziției chimice elementale (cantitativă și calitiativă).

Pe probele ceramice rezultate în urma sinterizării în diferite condiții, s-au determinat: proprietățile ceramice: densitatea aparentă (prin metoda hidrostatică (Archimedică)) și porozitatea aparentă (deschisă). Aceste caracteristici au permis estimarea aptitudinii la sinterizare (sinterabilitatea) corespunzătoare compozițiilor considerate.

II.2. Caracterizarea pulberilor de tip PbZr0,2Ti0,8O3 dopate donor și acceptor

II.2.1. Compoziția fazală a pulberilor sol-gel precursoare și a celor oxidice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor

Spre deosebire de pulberea precursoare sol-gel nedopată de tip (Pb- $Zr_{0,2}Ti_{0,8}$), care este destul de bine cristalizată după sinteză, pulberile precursoare stoechiometrice de (Pb- $Zr_{0,2}Ti_{0,8}$) dopate cu donori și acceptori sunt amorfe (Fig. II.2).

Cristalizarea pulberilor dopate a fost realizată prin intermediul tratamentului termic de calcinare la temperatura de 800°C timp de 2 ore.

Din punct de vedere al compoziției fazale se constată faptul că pulberile stoechiometrice dopate pe bază de PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ rezultate în urma tratamentului termic sunt monofazice, indiferent de natura donoare sau acceptoare a dopantului, precum și de poziția de încorporare a acestuia în rețeaua perovskitică (pulberile PZT1 – PZT4). Astfel, difractogramele din Fig. II.3(a) evidențiază prezența principalelor maxime de difracție corespunzătoare soluțiilor solide perovskitice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃, cu structura tetragonală (grup spațial P4mm). Pulberile nestoechiometrice sunt de asemenea monofazice, cu excepția compoziției PZT6, în care, realizarea compensării electrice a sarcinii efective pozitive suplimentare induse de dopantul donor Nb pe poziții de Ti/Zr prin vacanțe de Pb dublu ionizate pare puțin probabilă. Prin urmare, stipularea acestor defecte în formula nominală, ce se adaugă eventual la vacanțele generate prin volatilizarea Pb în timpul tratamentului termic pare să ducă la un deficit de Pb suficient de mare încât acesta să determine o destabilizare a structurii perovskitice care are drept urmare segragarea unei anumite cantități de ZrO₂ ce se identifică pe post de fază secundară în difractograma pulberii PZT6 (Fig. II.3(b)).



Fig. II.2. Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare pulberilor sol-gel precursoare de (Pb-Zr_{0,2}Ti_{0,8}) dopat și nedopat.



Fig. II.3. Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare pulberilor sol-gel de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ rezultate în urma calcinării la 800°C timp de 2 ore: (a) pulberi stoechiometrice dopate donor și acceptor și (b) pulberi nestoechiometrice dopate donor.

II.2.2. Caracteristici morfologice ale pulberilor sol-gel de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor

Morfologia, dimensiunea, agregarea, și structurarea particulelor corespunzătoare pulberilor sol-gel stoechiometrice de tip $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ cu nivel similar de dopare (0,5 % at.) depinde de natura dopantului și de poziția de ocupare a acestuia în structura perovskitică. Imaginea SEM de ansamblu din Fig. II.4(a)) indică faprul că pulberea stoechiometrică de compoziție ($Pb_{0.995}La_{0.005}$)($Ti_{0.8}Zr_{0.2}$) O_3 (PZT1) prezintă particule fine, (dimensiunea medie de particulă <d> = de 87,3 nm), provenite din asamblarea de cristalite de dimensiuni extrem de reduse (8 - 18 nm), așa cum evidențiază imaginea SEM de detaliu din Fig. II.4(b)).

Pulberea dopată cu cationi acceptori de K⁺ pe poziții de Pb ce corespunde formulei (Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975} (PZT2) prezintă o structurare chiar mai complicată decât cea a pulberii stoechiometrice PZT1 dopate donor cu La³⁺ pe aceleasi poziții de Pb. Astfel, imaginile SEM de ansamblu ale pulberii PZT2 arată prezența de blocuri parțial sinterizate micronice (1 – 22 \Box m), neuniforme din punct de vedere dimensional și neregulate din punct de vedere al formei (Fig. II.4(c)), alcătuite din granule submicronice, echiaxial-poliedrale, bine fațetate și cu limite granulare bine definite, prezentând o dimensiune medie *<d>* de 241,6 nm (Fig. II.4(d)). Ca și în cazul pulberii PZT1, granulele se formează prin agregarea unor particule primare nanometrice, ceva mai mari decât cele din pulberea PZT1, de ~ 12 – 40 nm. Este de remarcat faptul că, în timp ce în zonele cu agregate granulare se observă procesul de coalescență prin asamblarea particulelor primare pe suprafața grăunților cristalini (Fig. II.4(e)), în pulberea PZT2 există și regiuni în care aceste particule primare sunt încă dispersate, deși tendința lor de aglomerare este evidentă (Fig. II.4(f)).

Doparea donoare cu Nb⁵⁺ pe poziții de Zr/Ti, cum este cazul pulberii Pb(Ti_{0.796} Zr_{0.199}. Nb_{0.005})O₃ (PZT3), conduce la obținerea de particulele poliedrale, omogene din punct de vedere morfologic și dimensional, cu fețe și muchii bine definite (Fig. II.4(g)). Dimensiunea medie de particulă este $\langle d \rangle = 128$ nm, ușor mai ridicată fată de particulele din proba dopată donor cu La în poziția duodecaedrică a structurii perovskitice (PZT1). Ca și în cazul probei PZT1 discutate anterior, tendința de agregare ce presupune apariția de gâtuiri între particule, cu formarea unei rețele de particule interconectate tridimensional prin fețe comune este vizibilă (Fig. II.4(h)), fără a se constata însă generarea de agregate dense, parțial sinterizate, de forme și dimensiuni bine definite, precum cele prezente în pulberea PZT2. De asemenea, în pulberea PZT3 nu se mai observă procesul de formare al particulelor prin asamblarea de cristalite nanomatrice, ceea ce sugerează faptul că, în comparație cu La, Nb utilizat ca dopant donor favorizează procesul de autoasamblare a cristalitelor în particule bine definite la temperaturi mai scăzute în timpul tratamentului termic de calcinare.

Pulberea Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975} (PZT4) dopată acceptor cu ioni Fe³⁺ pe poziții octaedrice prezintă o structurare și agregare complexă, asemănătoare celeilalte probe dopate acceptor cu K⁺ (PZT2). Imaginea SEM de ansamblu din Fig. II.4(i) arată prezența de agregate parțial sinterizate micronice (de ~ 1 – 5 \Box m), mult mai omogene dimensional și morfologic față de cele din proba PZT2. Aceste agregate sunt, de asemenea, alcătuite din grăunți poliedrali bine fațetați, cu dimensiunea medie de 238,6 nm, provenind din coalescența particulelor primare (cristalitelor) poliedrale, nanometrice (10 – 28 nm) (Fig. II.4(j)), uniform distribuite la suprafața agregatelor și în spațiile dintre acestea.

Pentru determinarea compoziției elementale ale pulberilor stoechiometrice de tip $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ dopate cu donori și acceptori s-au efectuat analize calitative EDX. Spectrele EDX din Fig. II.5(a) – (d) evidențiază prezența ionilor de bază ai structurii perovskitice (Pb, Zr, Ti, O), a dopanților (La, K, Nb, Fe), precum și a carbonului din banda-suport pe care așează pulberea de investigat. Absența ionilor străini indică lipsa oricărei contaminări în timpul procesării pulberilor menționate.





Fig. II.4. (a), (c), (d), (g), (i) Imagini SEM de ansamblu și (b), (e), (f), (h), (j) imagini SEM de detaliu indicând agregarea, morfologia și structurarea particulelor corespunzătoare pulberilor solgel stoechiometrice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor, rezultate în urma calcinării la 800°C timp de 2 ore:

(a), (b) $(Pb_{0.995}La_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ (PZT1); (c) - (f) $(Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975}$ (PZT2); (g), (h) $Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Nb_{0.005})O_3$ (PZT3) și (i), (j) $Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975}$ (PZT4).









- Fig. II.5. Spectre EDX corespunzătoare pulberilor sol-gel stoechiometrice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃
 - dopate donor și acceptor, rezultate în urma calcinării la 800°C timp de 2 ore:
 - (a) $(Pb_{0.995}La_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ (PZT1); (b) $(Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975}$ (PZT2);
 - (c) $Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Nb_{0.005})O_3$ (PZT3) şi (d) $Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975}$ (PZT4).

În ceea ce privește pulberile nestoechiometrice dopate cu La pe post de element donor (PZT5 și PZT8), acestea prezintă, indiferent de tipul vacanțelor cationice prevăzute în formula nominală ca defecte compensatoare, aceeași morfologie de tip duplex ca și pulberea stoechiometrică aferentă (PZT1) (Fig. II.6(a), (b) și Fig. II.6(g), (h)). Astfel, pulberea PZT5, în care sarcina efectivă pozitivă suplimentară a La este compensată de V"_{Pb} prezintă particule poliedrale, submicronice (dimensiunea medie de particulă $\langle d \rangle = 184,8$ nm) (Fig. II.6(a)), constituite prin coalescența unor cristalite cu dimensiuni de 5 – 15 nm (Fig. II.6(b)), în timp ce pulberea PZT8, în care La este compensat electric prin V""_{Ti} și V""_{Zr} prezintă particule poliedrale (cu dimensiune medie de particulă apropiată, $\langle d \rangle = 195,7$ nm) (Fig. II.6(g)), alcătuite din cristalite cu dimensiuni de 10 – 25 nm (Fig. II.6(h)).

În cazul pulberilor nestoechiometrice dopate cu Nb pe post de specie donoare (PZT6 și PZT7), doar pulberea PZT7, în care sarcina efectivă pozitivă suplimentară a Nb este compensată prin V^{III}_{Ti} și V^{III}_{Zr}, seamănă din punct de vedere morfologic cu pulberea stoiechiometrică cu dopaj de Nb în pozițiile octaedrice (PZT3). Astfel, pulberea PZT7 prezintă blocuri dense, parțial sinterizate, de mărimi variabile (Fig. II.6(i), (j)), formate din granule cristaline poliedrale, cu limite granulare bine definite și cu îmbinări aproape perfecte la punctele de joncțiune triplă (Fig. II.6(k), (1)), dimensiunea medie granulară estimată fiind de 136 nm.

Pulberea nestoechiometrică PZT6 în care Nb este compensat electric prin V"_{Pb} prezintă, ca și proba PZT7, blocuri parțial sinterizate neregulate, dar mult mai poroase (Fig. II.6(c), (d)), în care coexistă o fracție importantă de particule primare (cristalite) nanometrice (cu dimensiuni de 7 – 25 nm) care tind să se asambleze în particule secundare submicronice (<d>= 354,7 nm), în mod similar cu morfologia duplex din pulberile nestoechiometrice PZT5 și PZT8 dopate cu La (Fig. II.6(e), (f)).







WD .5 mm (h) 500 n



Fig. II.6. (a), (c), (d), (e), (g), (i), (j), (k) Imagini SEM de ansamblu și (b), (f), (h), (l) imagini SEM de detaliu indicând agregarea, morfologia și structurarea particulelor corespunzătoare pulberilor sol-gel nestoechiometrice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor, rezultate în urma calcinării la 800°C, timp de 2 ore:

(a), (b) $[Pb_{0.9925}(V"_{Pb})_{0.0025}La_{0.005}](Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3 (PZT5);$ (c), (d) $[Pb_{0.9975}(V"_{Pb})_{0.0025}](Ti_{0.796}Zr_{0.199}Nb_{0.005})O_3 (PZT6);$ (e), (f) $(Pb_{0.995}La_{0.005})[Ti_{0.799}(V""_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19975}(V""_{Zr})_{0.00025}]O_3 (PZT8)$ si

 $(g) - (h) Pb[Ti_{0.795}(V'''_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19875}(V'''_{Zr})_{0.00025}Nb_{0.005}]O_3 (PZT7).$

II.3. Caracterizarea ceramicilor de tip PbZr0,2Ti0,8O3 dopate donor și acceptor

Toate pulberile monofazice de tip $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ (s-a exclus proba multifazică PZT6) dopate donor și acceptor au fost utilizate pentru obținerea, prin sinterizare convențională, a unor produse consolidate de tip ținte pentru procesul de depunere PLD, care să prezinte o densificare cât mai bună, în condițiile menținerii purității fazei perovskitice în ceramică.

II.3.1. Compoziția fazală a ceramicilor de tip PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ dopate donor și acceptor

Inințial pulberile presate sub formă de discuri au fost consolidate prin sinterizare convențională la temperatura de 1200°C timp de 2 ore, utilizându-se o viteză de încălzire de 10°C/min. Difracția de raze X a evidențiat obținerea unor ceramice multifazice din cauza pierderii semnificative de Pb prin volatilizare. Acest proces desfășurat simultan cu oxidarea unei fracții reduse de Pb²⁺ la Pb⁴⁺ a determinat un deficit considerabil de Pb²⁺ în rețeaua perovskitică, care a dus la segregarea de faze de tip PbO₂ sau compuși bogați în Ti și Zr (TiO₂, ZrO₂ și TiZrO₄). Ca urmare, soluția solidă perovskitică de tip PZT obținută a fost mai bogată în Ti, corespunzând formulei PbZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃, cu raport Ti/Zr = 9, semnificativ mai ridicat decât cel corespunzător formultei nominale (Ti/Zr = 4) (Fig. II.7(a)-(d)). Fazele suplimentare sunt sensibil mai importante din punct de vedere cantitativ în cazul compozițiilor cu dopare de tip acceptor (K_{Pb}' și Fe_{Ti/Zr}'), astfel că rutilul (TiO₂) devine fază majoritară (Fig. II.7(d)). Aceste rezultate au condus la concluzia conform căreia parametrii de sinterizare nu sunt optimi pentru obținerea compoziției monofazice de interes, temperatura de sinterizare și/sau palierul de sinterizare fiind prea ridicate, în timp ce, foarte probabil, viteza de încălzire este prea scăzută.





Fig. II.7. Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare ceramicilor provenite din pulberile sol-gel stoechiometrice, sinterizate la 1200°C timp de 2 ore, cu viteza de încălzire de 10°C/min:

(a) $(Pb_{0.995}La_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ (PZT1); (b) $(Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975}$ (PZT2); (c) Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Nb_{0.005})O_3 (PZT3) și (d) Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975} (PZT4).

În vederea menținerii compoziției monofazice, sinterizarea a fost efectuată la temperaturi mai reduse (950, 1000, 1050, 1100°C), în condițiile aplicării unei viteze mai mari de încălzire (20°C/min), pentru evitarea, pe cât posibil, a volatilizării Pb. Pentru toate temperaturile de sinterizare specificate s-a menținut constant palierul de sinterizare de o oră.

Compoziții monofazice, în care faza unică perovskitică prezintă structură tetragonală de tip P4mm s-au obținut după sinterizare la temperaturile de 950, 1000 și 1050°C, indiferent de tipul de dopare sau de stoechiometrie a probelor (Fig. II.8(a), (b), Fig. II.9(a), (b) și, respectiv Fig. II.10(a), (b)). S-a constatat faptul că o sinterizare la o temperatură mai ridicată de 1050°C, ca de exemplu 1100°C, în aceleași condiții de palier și viteză de încălzire, începe să afecteze compoziția fazală din cauza pierderii mai importante de Pb.



Fig. II.8. Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare ceramicilor provenite din pulberile sol-gel de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor, sinterizate la 950°C timp de o oră, cu viteza de încălzire de 20°C/min: (a) ceramici stoechiometrice dopate donor și acceptor și (b) ceramici nestoechiometrice dopate donor.





Fig. II.9. Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare ceramicilor provenite din pulberile sol-gel de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor, sinterizate la 1000°C timp de o oră, cu viteza de încălzire de 20°C/min: (a) ceramici stoechiometrice dopate donor și acceptor și (b) ceramici nestoechiometrice dopate donor.



Fig. II.10. Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare ceramicilor provenite din pulberile sol-gel de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor, sinterizate la 1050°C timp de o oră, cu viteza de încălzire de 20°C/min: (a) ceramici stoechiometrice dopate donor și acceptor și (b) ceramici nestoechiometrice dopate donor.

II.3.2. Microstructura și sinterabilitatea ceramicilor de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor

Probele ceramice sinterizate la 950°C timp de o oră sunt sfărâmicioase, poroase, prezentând o densificare extrem de redusă (63 - 69%), ceea ce indică un stagiu incipient de sinterizare și le face inadecvate pentru utilizarea pe post de ținte PLD. De aceea, analiza de microscopie de baleiaj în vederea determinării caracteristicilor microstructurale a fost efectuată pe ceramicile PZT stoechiometrice și nestoechiometrice sinterizate timp de o oră la temperaturile de 1000, respectiv 1050°C.

Proba stoechiometrică dopată donor cu La³⁺ pe poziții de Pb (PZT1) și sinterizată la 1000°C timp de o oră este uniformă, microstructura fiind constituită din granule poliedrale, cu dimensiune medie granulară $\langle DG \rangle$ de 1,31 \Box m și o proporție apreciabilă de porozitate intergranulară interconectată. Distribuția granulometrică este monomodală (Fig. II.11(a)).

Proba stoechiometrică dopată acceptor cu K⁺, pe poziții de Pb (PZT2) sinterizată în condiții similare este, de asemenea, uniformă, cu distribuție granulometrică monomodală, cu granulație apropiată ($\langle DG \rangle = 1,22 \square m$), dar ceva mai bine densificată. Și în acest caz se observă prezența de pori intergranulari, dar mai mici, cu grad de conectivitate mai redus, aceștia fiind preponderent izolați, iar porporția lor este mai redusă decât în cazul ceramicii PZT1 (Fig. II.11(b)).

Ceramica PZT3 dopată donor cu Nb⁵⁺ pe poziții de Ti/Zr este mai densă, dar mai puțin uniformă din punct de vedere al dimensiunii granulelor. Dimensiunea medie a granulelor este ușor mai mare ($\langle DG \rangle = 1,73 \ \Box m$) față de probele PZT1 și PZT2 sinterizate în aceleași condiții. Granulele poliedrale sunt mai bine fațetate, iar porozitatea intergranulară este mult mai redusă sugerând efectul favorabil pe care îl execrcită dopantul donor de tip niobiu asupra procesului de creștere a granulelor, dar, în special, asupra densificării (Fig. II.11(c)).

Ceramica PZT4 dopată acceptor cu ioni Fe^{3+} pe poziții octaedrice prezintă o microstructură omogenă din punct de vedere al formei și dimensiunii granulelor. Porozitatea este de tip intergranular interconectat, asemănătoare cu cea din proba PZT1. Granulele sunt ceva mai fine, dimesiunea medie graulară estimată fiind de 0,86 \Box m (Fig. II.11(d)).



(c)

(d)

Fig. II.11. Imagini SEM indicând microstructura ceramicilor sol-gel stoechiometrice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor şi acceptor, rezultate în urma sinterizării la 1000°C timp de o oră:
(a) (Pb_{0.995}La_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃ (PZT1); (b) (Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975} (PZT2);
(c) Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Nb_{0.005})O₃ (PZT3) şi (d) Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975} (PZT4).

Probele nestoechiometrice dopate donor cu La (PZT5 și PZT8) sinterizate la 1000°C timp de o oră, dar diferite prin tipul de defecte compensatoare prevăzute în formula nominală prezintă microstructuri sensibil diferite. Astfel, atunci când în compoziția de pornire sarcina excedentară pozitivă a La³⁺ este compensată prin vacanțe de Pb (proba PZT5), microstructura este chiar mai poroasă decât în cazul ceramicii stoechiometrice dopate cu La (PZT1), în condițiile menținerii unei granulații similare ($<DG > = 1,30 \square m$) (Fig. II.12(a)). Această constatare sugerează faptul că vacanțele de Pb prevăzute în formula nominală pot migra cu ușurință în timpul sinterizării spre zonele de limită granulară, acumularea lor ducând la creșterea cantității de porozitate intergranulară.





(c)

Fig. II.12. Imagini SEM indicând microstructura ceramicilor sol-gel nestoechiometrice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor, rezultate în urma sinterizării la 1000°C timp de o oră: (a) [Pb_{0.9925}(V"_{Pb})_{0.0025}La_{0.005}](Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃ (PZT5); (b) (Pb_{0.995}La_{0.005})[Ti_{0.799}(V"''_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19975}(V"''_{Zr})_{0.00025}]O₃ (PZT8) și (c) Pb[Ti_{0.795}(V"''_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19875}(V''''_{Zr})_{0.00025}Nb_{0.005}]O₃ (PZT7).

Spre deosebire de acest caz, ceramica PZT8, în care au fost prevăzute vacanțe de Ti/Zr pentru compensarea La³⁺ în vederea păstrării electroneutralității, este bine densificată, porozitatea intergranulară fiind redusă. Granulele sunt mai mari ($\langle DG \rangle = 1,88 \square m$) și prezintă limite granulare bine definite, precum și o concentrație ridicată de joncțiuni triple cu îmbinare perfectă, ceea ce indică un grad de sinterizare semnificativ mai avansat față de ceramica stoechiometrică dopată cu La³⁺ (PZT1) (Fig. II.12(b)). Acest fapt arată că migrarea acestor vacanțe din împachetarea octaedrică compactă spre zonele de limită granulară este mult mai puțin probabilă, ele contribuind strict la menținerea electroneuitralității și nu la crearea de porozitate intergranulară suplimentară.

Situația este foarte critică în cazul probei nestoichimetrice PZT7, cu dopare de tip donor cu niobiu și vacanțe cationice prevăzute pe poziții octaedrice ca defecte compensatoare. Microstructura acestei probe este extrem de neuniformă și poroasă, ceramica păstrându-și cu greu integritatea, ceea ce indică o sinterizare foarte redusă (Fig. II.12(c)). Această evoluție sugerează faptul că un mecanism de compensare a Nb exclusiv prin intermediul vacanțelor de pe poziții octaedrice este foarte puțin probabil. Această microstructură poroasă este total opusă microstructurii dense obținute pentru proba stoechiometrică PZT3 dopată cu Nb⁵⁺, în care, cel mai probabil, electroneutralitatea era menținută prin generarea unor concentrații echivalente de vacanțe pe poziții duodecaedrice și, respectiv, octaedrice.

Creșterea temperaturii de sinterizare de la 1000 la 1050°C, în condițiile menținerii unui palier de sinterizare constant de o oră determină o creștere ușoară a granulației în cazul probelor PZT stoechiometrice dopate atât cu donori, cât și cu acceptori (Fig. II.13(a) – (d)). Astfel, valorile de dimesnsiune medie granulară < DG > sunt: 1,64 \Box m pentru proba PZT1, 1,78 \Box m pentru proba PZT2, 2,03 \Box m pentru proba PZT3, și, respectiv, 1,01 \Box m pentru proba PZT4.

Densificarea este mult îmbunătățită în cazul probelor stoechiometrice dopate cu La (PZT1 și PZT2), în care cantitatea de pori intergranulari este semnificativ diminuată, iar gradul de conectivitate al acestora este drastic redus (Fig. II.13(a), (b)). Pentru aceste probe, densitatea relativă determinată a fost de 85%, respectiv 89%. Densificarea este de asemenea superioară în cazul ceramicii stoechiometrice dopate donor cu Nb⁵⁺ (PZT3) (92%). Singura ceramică în care creșterea temperaturii de sinterizare pare că are o influență redusă asupra procesului de densificare este proba stoechiometrică PZT4 dopată acceptor cu ioni Fe³⁺ pe poziții de Ti/Zr (densitate relativă de 76% la 1050°C față de 74% la 1000°C).

Aceeași evoluție de creștere ușoară a dimensiunii medii granulare și de îmbunătățire a densificării prin scăderea fracției de porozitate intergranulară odată cu creșterea temperaturii de sinterizare este observată și în cazul probelor nestoechiometrice dopate donor (Fig. II.14(a) – (c)).



Fig. II.13. Imagini SEM indicând microstructura ceramicilor sol-gel stoechiometrice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor, rezultate în urma sinterizării la 1050°C timp de o oră: (a) (Pb_{0.995}La_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃ (PZT1); (b) (Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975} (PZT2); (c) Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Nb_{0.005})O₃ (PZT3) și (d) Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975} (PZT4).

Pentru probele nestoechiometrice dopate donor cu La³⁺ (PZT5 și PZT8), sinterizate la 1050°C timp de o oră, evoluția microstructurală în funcție de tipul defectelor compensatoare este similară cu cea înregistrată la pentru probele de compoziție similară sinterizate la 1000°C (Fig. II.14(a), (b)). Densificarea este evident superioară (densitate relativă = 94%) în cazul probei ceramice în care compensarea electrică este prevăzută a se realiza prin vacanțe pe poziții octaedrice, față de proba nestoechiometrică cu vacanțe de Pb prevăzute în formula nominală (densitate relativă ~ 80%). Pentru ceramica cea mai densă (PZT8), este de remarcat microstructura ușor neomogenă, alcătuită dintr-o fracție majoritară de granule nefațetate mai mari (5 – 9 \Box m), care coexistă cu o fracție mai redusă de granule mai mici (0.9 – 2.5 \Box m), plasate de regulă în

regiunile de limită granulară. Dimensiunea medie granulară estimată este $\langle DG \rangle = 5.8 \square m$ (Fig. II.14(b)).

Ca și în cazul sinterizării la 1000°C, proba nestoechiometrică dopată cu Nb⁵⁺ (PZT7) prezintă neomogenitate microstructurală și rămâne extrem de slab densificată, nefiind indicată pentru utilizare pe post de țintă PLD din cauza rezistenței mecanice scăzute (Fig. II.14(c)).

Aspectul probelor sinterizate la 1050°C timp de o oră ce este prezentat în Fig. II.15.



Fig. II.14. Imagini SEM indicând microstructura ceramicilor sol-gel nestoechiometrice de tip PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor, rezultate în urma sinterizării la 1050°C timp de o oră: (a) [Pb_{0.9925}(V"_{Pb})_{0.0025}La_{0.005}](Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃ (PZT5); (b) (Pb_{0.995}La_{0.005})[Ti_{0.799}(V""_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19975}(V""_{Zr})_{0.00025}]O₃ (PZT8) și (c) Pb[Ti_{0.795}(V""_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19875}(V""_{Zr})_{0.00025}Nb_{0.005}]O₃ (PZT7).



Fig. II.15. Aspectul ceramicilor sinterizate la 1050°C timp de o oră. **II.4. Concluzii**

Au fost realizate ceramici din pulberi sol-gel monofazice de PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ dopate donor și acceptor, atât pe pozițiile duodecaedrice (Pb), cât și pe pozițiile octaedrice (Zr/Ti) ale structurii perovskitice. Drept dopanți acceptori s-au utilizat K⁺ pe poziții de Pb și Fe³⁺ pe poziții de Zr/Ti, în timp ce pe post de specii dopante cu caracter donor au fost utilizați La³⁺ pe poziții de Pb și, respectiv, Nb⁵⁺ pe poziții de Zr/Ti. Concentrația de dopare (atât donoare, cât și acceptoare) a fost de 0,5 % at. (corespunzătoare gradului de substituție x = 0,005). Doparea cu caracter donor a luat în considerare mecanisme ionice alternative de compensare de sarcină pentru menținerea electroneutralității, prin stipularea de diverse tipuri de vacanțe cationice în formula nominală, în scopul identificării compozițiilor optime din punct de vedere al purității fazei perovskitice și al densificării materialului ceramic. Studiul efectuat a permis formularea următoarelor concluzii:

- Densificarea maximă a ceramicilor, în condițiile obținerii de compoziții monofazice prin minimizarea volatilizării plumbului, s-a realizat utilizând o temperatură de sinterizare de 1050°C, un palier de sinterizare de o oră și o viteză de încălzire de 20°C/min.
- Din punct de vedere al dopării cu caracter acceptor, K⁺ pe poziții de Pb a condus la obținerea unor ceramici mult superioare din punct de vedere al sinterabilității față de utilizareea Fe³⁺ pe poziții de Zr/Ti, care a determinat o siterabilitate redusă a materialului ceramic, neadecvată pentru realizarea de ținte PLD;
- Din punct de vedere al al dopării cu caracter donor, ceramica cu compoziție stoechiometrică de PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃, în care Nb⁵⁺ este încorporat pe pozițiile de Zr/Ti din rețeaua perovskitică prezintă o densificare net superioară față de ceramica de compoziție stoechiometrică dopată cu La³⁺ pe poziții de Pb;
- În cazul ceramicilor nestoichiometrice dopate donor cu La³⁺, sinterabilitatea cea mai bună o prezintă proba de compoziție (Pb_{0.995}La_{0.005})[Ti_{0.799}(V^{'''}Ti₁)_{0.001}Zr_{0.19975}(V^{'''}Zr)_{0.00025}]O₃ (care a avut stipulate în formula nominală exclusiv vacanțe cationice pe poziții octaedrice);
- Ceramica nestoechiometrică dopată donor cu La³⁺ menționată mai sus, prezintă o densificare mai bună în comparație cu proba stoechiometrică, de compoziție (Pb_{0.995}La_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃, în care este de presupus că excesul de sarcină pozitivă indus de dopantul donor de tip La³⁺ este compensat prin concentrații echivalente de vacanțe cationice pe poziții duodecaedrice (V"_{Pb}) și vacanțe V""zr/Ti pe poziții octaedrice;
- În cazul ceramicilor nestoichiometrice dopate donor cu Nb⁵⁺, monofazică a fost doar cea de compoziție Pb[Ti_{0.795}(V^{III}_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19875}(V^{III}_{Zr})_{0.00025}Nb_{0.005}]O₃, cu vacanțe cationice

stipulate exclusiv pe poziții octaedrice), însă chiar și aceasta prezintă o sinterizabilitate extrem de redusă;

- Se consideră că ceramicile cele mai potrivite pentru a fi utilizate pe post de ținte PLD sunt următoarele: (a) ceramica stoechiometrică dopată donor cu Nb⁵⁺, de compoziție Pb(Ti_{0.796} Zr_{0.199}Nb_{0.005})O₃ (PZT3); (b) ceramica nestoechiometrică dopată donor cu La³⁺, de compoziție (Pb_{0.995}La_{0.005})[Ti_{0.799}(V^{""}_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19975}(V^{""}_{Zr})_{0.00025}]O₃ (PZT8) și (c) ceramica stoechiometrică dopată acceptor cu K⁺, de compoziție (Pb_{0.995}K_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{2.9975} (PZT2);
- Poate fi utilizată cu oarecare succes şi ceramica stoechiometrică dopată cu La³⁺, de compoziție (Pb_{0.995}La_{0.005})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃ (PZT1) şi, eventual în mai mică măsură, ceramica nestoechiometrică dopată, de asemenea, cu La³⁺ [Pb_{0.9925}(V"_{Pb})_{0.0025}La_{0.005}](Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃ (PZT5);
- Nu sunt recomandate a fi utilizate din cauza sinterabilității reduse ceramica dopată acceptor cu Fe³⁺, de compoziție Pb(Ti_{0.796}Zr_{0.199}Fe_{0.005})O_{2.9975} (PZT4), precum şi ceramica nestoechiometrică dopată donor cu Nb⁵⁺, de compoziție Pb[Ti_{0.795}(V^{III}_{Ti})_{0.001}Zr_{0.19875}(V^{III}_{Zr})_{0.00025}Nb_{0.005}]O₃ (PZT7).

Act.3.3

Denumire Activitate:

Depunere straturi dopate, optimizarea structurilor BFO/BCO.

In cadrul acestei activitati au fost depuse straturi de PZT dopate. Straturile dopate au fost crscute prin co-depunere din doua tinte, una din PZT si una din oxid al metalului dopant, in cazul de fata Nb₂O₅ si Fe₂O₃. Numarul de pulsuri lser a fost astfel calculate incat concentratia final de Nb si Fe sa fie in jur de 1% atomic. Straturile dopate au fost caracterizate preliminar din punct de vedere al proprietatilor structural. S-a constatat ca procesul de co-depunere perturba intrucatva cresterea epitaxiala a PZT, desi analizele XRD arata o calitate buna a epitaxiei.

Sample: P4_2020 (PZT 20-80:Nb2O5/SRO/STO)



Fig. 1 Imagini TEM la marire mica si SAED pentru stratul de PZT dopat cu Nb.



Fig. 2 Imagini TEM la marire mare pentru stratul de PZT dopat cu Nb.

Sample: P5_2020 (PZT 20-80:Fe2O3/SRO/STO)



Fig. 3 Imagini TEM la marire mica si SAED pentru stratul de PZT dopat cu Fe.



Fig. 4 Imagini TEM la marire mare pentru stratul de PZT dopat cu Fe.

Au continuat investigatiile si pe filmele pure (99.99 %, grosimi estimate de 50 nm si 200 nm) depuse in etapa anterioara, in comparatie cu filmele depuse dintr-o tinta comerciala (puritate 99.9 %, grosimi estimate de 50 nm si 200 nm). Mai jos sunt prezentate rezultatele unor analize structural mai detaliate.

Analiza XRD a fost efectuata la difarctometrul Rigaku SmartLab, echipat cu tub de raze X cu anod de cupru alimentat la 40 kV si 40 mA, in fascicul paralel cu monocromator de Ge (220) in fascicolul incident si detector Hypix in regim 0D.

Difractogramele obtinute in intervalul unghiular 2Theta= 15-120° sunt prezentate in Fig. 5 si 6. Avand in vedere ca structura filmelor depuse este influentata si de calitatea substartului, in Fig. 5.b si 6.b sunt prezentate si curbele rocking corespunzatoare liniei 002 a substratului de STO si imaginile AFM obtinute pe substraturile goale.



Fig.5 Difractogramele probelor cu 50 nm PZT cu detalii in jurul liniilor 001 si 004 in inserturi (a); calitatea sustratului relevata prin XRD-curba rocking (b) si prin AFM (c)



Fig.6 Difractogramele probelor cu 200 nm PZT cu detalii in jurul liniilor 001 si 004 in inserturi (a); calitatea sustratului relevata prin XRD-curba rocking (b) si prin AFM (c)

La ambele grosimi de PZT filmul prezinta doua tipuri de structuri PZT tetragonale, cu parametrii *c* diferiti. Majoritara este structura tetragonala cu valoarea *c* apropiata de cea din starea bulk – domenii PZT (partial) relaxate ("relaxed"), si o structura tetragonala cu *c* mai mare, mai putin relaxata sau nerelaxata ("strained").(Bulk PZT20-80: a=3.9539 Å, c=4.1319 Å, Vcell=64.60 Å³).

In mod sistematic valoarea parametrului out-of-plane este mai mare in cazul filmului obtinut din tinta comerciala in timp ce valoarea parametrului de retea in-plane ramane aceeasi.



Fig. 7 Imagini TEM la marire mica si SAED pentru stratul de PZT pur de 50 nm.



Fig. 8 Imagini TEM la marire mica si SAED pentru stratul de PZT de 50 nm din tinta comerciala.

Analizele TEM nu releva diferente semnificative in calitatea epitaxial a straturilor subtiri depuse din tinta pura si din tinta comerciala.

Au fost aopi effectuate masuratori electrice, rezultatele fiind prezentate in cadrul activitatii 3.5. Comparatia intre proprietatile straturilor depuse din tinta pura si tinta comerciala, cu diferenta de puritate de 0.01 %, face obiectul unui manuscris ce va fi submis in curand fie la Journal of Applied Physics, fie la Nanomaterials.

Act. 3.4 Denumire Activitate:

Caracterizari structurale si chimice avansate pe filmele/structurile depuse (dopate). Activitati in colaborare CO si P1

Feroelectricitatea în straturi subțiri determinată de sarcina acumulată la interfețe

Ordonarea la distanță mare în straturile subțiri feroelectrice (FE) este întotdeauna însoțită de acumulare de sarcină la suprafețele sau la interfețele acestor materiale cu alte materiale disimilare, atunci când polarizarea este orientată perpendicular pe aceste suprafețe sau interfețe, după cum se arată în Figura 1. Apariția acestor acumulări de sarcină este percepută actualmente ca un *efect* al polarizării; în cadrul acestui studiu se va propune un punct de vedere în care această acumulare de sarcini este *cauza* feroelectricității. Demersul logic adoptat până în prezent este următorul [1,2]: (i) la extremitățile unui strat subțire FE cu polarizare uniformă orientată perpendicular se pot identifica sarcini fixe; (ii) aceste sarcini fixe creează un "câmp de depolarizare" orientat în sens opus vectorului polarizării și a cărui intensitate depășește intensitatea câmpului coercitiv al materialului (Figura 1); (iii) acest câmp ar trebui să distrugă starea FE, sau,
cel puțin, să favorizeze formarea unei stări cu multiple domenii FE, cu polarizare orientată în direcții opuse, astfel încât, în medie, câmpul de depolarizare să se anuleze; (iv) pe de altă parte, straturile subtiri FE prezintă o structură fără domenii, cu polarizare uniformă, ceea e înseamnă că există un alt câmp care compensează câmpul de depolarizare. Acest câmp poate fi creat prin acumulări de sarcină în metalele care sunt interfatate cu stratul FE, sau acumulări de sarcină în chiar materialul FE în vecinătatea suprafețelor, atunci când nu există alte surse de sarcină disponibile. De asemenea, si contaminarea suprafetelor FE poate avea un rol în stabilizarea acestor sarcini, după cum s-a raportat în ultimii ani [3–5]. În absența metalelor sau contaminării, materialul FE poate să-și genereze singur aceste sarcini de compensare printr-un mecanism de 'auto-dopare' [5]. De asemenea, nu se poate exclude stabilizarea de straturi de impurități ionizate în apropierea suprafețelor materialului FE [6,7]. Astfel, vorbim despre "compensare intrinsecă" prin acumulări de purtători mobili de sarcină și de straturi de impurități ionizate; în prezența contaminanților sau a altor straturi externe unde se pot acumula sarcini, inclusiv, de exemplu, straturi grafenice sau alte straturi bidimensionale [7-9], această acumulare de sarcini va avea o origine "extrinsecă". Bineînteles, pot exista si mecanisme mixte de compensare intrinsecă-extrinsecă [8]. Compensarea intrinsecă este pusă în evidență în ultimii ani prin analiza curburilor de bandă în vecinătatea suprafetelor feroelectrice [4–15], incluzând posibilitatea de a se putea vizualiza domenii feroelectrice cu orientări opuse ale polarizării pe suprafață prin contrast în energiile de legătură [16-18]. Spectromicroscopia de fotoelectroni a permis și punerea în evidență a domeniilor fără compensare completă a câmpului de depolarizare, însă s-a dovedit că acestea sunt instabile față de iradierea optică, aceasta generând purtători pentru compensarea sarcinilor fixe [16].

Modelul propus, care poate fi numit modelul "post-modern" prin analogie cu "teoria modernă a polarizării" unde polarizarea este legată de faza Berry care apare în funcțiile de undă electronice la o deformare adiabatică a rețelei cristaline, poate fi rezumat după cum urmează: (i) Se poate demonstra că interacțiunea dipol-dipol pentru un material macroscopic tinde la zero pentru un dipol electric elementar p_0 amplasat adânc în interiorul materialului cu toți ceilalți dipoli orientati; pentru straturi subțiri, acest lucru este numai aproximativ adevărat, vezi în continuare. (ii) În prezența acumulării de sarcină de la suprafață, câmpul creat de această sarcină acumulată, care are sensul opus câmpului de depolarizare, tinde să orienteze dipolul elementar în direcția paralelă cu polarizarea materialului si aceasta conduce la o scădere a energiei corespunzătoare acestui dipol; de exemplu, în lucrarea [6] se demonstrează că orientarea câmpului electric la interfata inferioară stratului feroelectric este răspunzătoare de orientarea polarizării în stratul feroelectric în timpul creșterii și/sau răcirii după sinteză. (iii) Astfel, imediat ce sarcini sunt disponibile pentru redistribuire în material sau în heterostructura din care face parte acesta, incluzând și sarcini care pot fi acumulate în straturile de contaminanți [19], această acumulare de sarcină conduce la o scădere a energiei totale în starea feroelectrică față de starea paraelectrică. Aceasta permite scrierea energiei de stabilizare a dipolului elementar p_0 astfel:

$$\varepsilon_s \approx -\frac{Pp_0}{\epsilon_0 \kappa} = -\frac{P_s^2}{\epsilon_0 \kappa n_0} \langle \xi \rangle \xi \tag{1}$$

unde n_0 este densitatea de dipoli și κ poate fi interpretat ca o constantă dielectrică a materialului. De fapt, această constantă este proporțională cu valoarea absolută a susceptibilității negative din regiunea care conectează punctele $(P_s, -\mathcal{E}_c) - (-P_s, \mathcal{E}_c)$ dintr-un ciclu ideal dreptunghiular de histerezis, vezi Figura 2. ϵ_0 este permitivitatea vidului, P_s este polarizarea de saturație, ξ este un parametru de ordine care ia valori între – 1 și + 1, $P = P_s \langle \xi \rangle$ și $p = p_{max} \xi = P_s \xi / n_0$. Ecuația (1) este gata pentru aplicarea teoriei câmpului mediu pentru a se deduce termodinamica sistemului. De fapt, această ecuație poate fi legată de depedența pătratică a energiei de parametrul de asimetrie, astfel:



Figura 1. Mecanisme pentru stabilizarea stării FE într-un strat subțire monodomeniu. Dipolul electric (portocaliu) p_0 este dipolul "test", care interacționează cu toți ceilalți dipoli electrici din material și cu sarcina acumulată la suprafețele de deasupra și de dedesubt. P este polarizarea FE și $\mathcal{E}_{B\to T}$ câmpul electric datorat sarcinilor acumulate pe suprafețele de deasupra și de dedesubt. $\mathcal{E}_{dep.}$ este câmpul de depolarizare, atribuit sarcinilor fixe necompensate de la cele două suprafețe.

$$\varepsilon_s \approx -\frac{P_s^2}{2\epsilon_0 \kappa n_0} \xi^2 \tag{1'}$$

unde se folosește faptul că, dacă $\xi = \langle \xi \rangle + \delta$, atunci $\xi^2 = \langle \xi \rangle^2 + 2\langle \xi \rangle \delta + \delta^2 \approx \langle \xi \rangle^2 + 2\langle \xi \rangle \delta \leftrightarrow 2\langle \xi \rangle \xi$, deoarece adăugându-se o valoare constantă la energie statistica nu se modifică, vezi ecuația (6) de mai jos. Ecuația (1') reprezintă energia de stabilizare în funcție de parametrul de asimetrie la temperatură nulă.

De remarcat faptul că energia (1) are o valoare rezonabilă de câteva fracțiuni de eV pentru constante dielectrice mai mari de 100, $P_s \approx 1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ și $n_0 \approx 1.6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Factorul dinaintea parametrilor de ordine din (1) este apropiat de valoarea temperaturii Curie înmulțită cu constanta Boltzmann, după cum va rezulta din considerații foarte simple Curie-Weiss.

Se poate defini un sistem convenabil de unități pentru această problemă. Prin analogie cu fenomenele magnetice, unde unitatea pentru momentul magnetic atomic este magnetonul Bohr μ_B , în cazul feroelectricității se poate defini un 'electon' Bohr $p_B = \mu_B/c \approx 3 \times 10^{-32} \text{ C} \cdot \text{m} \approx 9.3 \times 10^{-3} \text{ D}$, unde *c* este viteza luminii. O unitate folositoare pentru inducția electrică (și pentru polarizare) corespunde unui moment dipolar de un 'electon' Bohr situat într-o sferă cu raza egală cu prima rază Bohr a_0 , al cărei volum este $\Omega_0 = 4\pi a_0^3/3 \approx 6.2 \times 10^{-31} \text{ m}^3$. Unitatea pentru intensitatea câmpului electric aplicat rezultă ca fiind:

$$\mathcal{E}_0 = \frac{3p_{\rm B}}{4\pi\epsilon_0 a_0^{-3}} \approx 5.6 \times 10^9 \, \frac{\rm V}{\rm m} \tag{2}$$

O unitate utilă pentru energii este:

$$\varepsilon_0 = \frac{3p_{\rm B}^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \approx 1.09 \times 10^{-3} \,\mathrm{eV} \tag{3}$$

Într-un câmp aplicat $\mathcal{E} = h\mathcal{E}_0$, energia totală a dipolului elementar considerat este, folosind aceste unități:

$$\varepsilon(\xi,h) = -G\frac{\varepsilon_0}{\kappa}\Omega_0 n_0 \tilde{p}^2 \langle \xi \rangle \xi - \varepsilon_0 \tilde{p}h\xi \leftrightarrow -G\frac{\varepsilon_0}{2\kappa}\Omega_0 n_0 \tilde{p}^2 \xi^2 - \varepsilon_0 \tilde{p}h\xi$$
(4)

unde \tilde{p} este valoarea maximă admisibilă a momentului dipolar electric, exprimată în unități $p_{\rm B}$. Dacă se compară primul termen din dreapta din ecuația anterioară cu ecuația (1), se observă introducerea unui factor *G*, care va fi numit "factor geometric" în continuare și care este legat de deformarea tetragonală și de grosimea stratului FE, luându-se în considerare și interacțiunile dipoldipol într-un model continuu. S-au efectuat calcule detaliate pentru acest factor geometric, însă nu vor fi prezentate aici. Pentru un film cu grosime mai ridicată de 20 de straturi atomice de material perovskit $A^{(II)}B^{(IV)}O_3$, $G \approx (2/\pi)(c/a)^{-2}$, unde *a* este parametrul de rețea din plan, iar *c* parametrul de rețea în direcția perpendiculară pe suprafață (distanța între ionii de tip A), iar *c/a* este tetragonalitatea structurii. În practică, se poate arăta că *G* este apropiat de 0.5.



Figura 2. (a) Energii de stabilizare în funcție de parametrul de asimetrie. Curba neagră: dependența pătratică de parametrul de asimetrie $\langle \xi \rangle = \xi$ la temperatură nulă, împreună cu două linii verticale mergând spre +∞. Curba roșie: dependența energiei rezultate după medierea statistică de $\langle \xi \rangle$, după ce s-a mediat după toate valorile posibile ale lui ξ de la – 1 to + 1. Curba albastră: dependența energiei de $\langle \xi \rangle$ rezultată în urma efectuării statisticii numai pe $\xi = \pm 1$. (b) Curbele de histerezis rezultate, adică $\langle \xi \rangle$ vs. $h = \partial \varepsilon_s / \partial \langle \xi \rangle$. Pentru temperaturi nenule, s-au reprezentat curbele obținute la temperaturi egale cu jumătate din temperatura Curie. Săgețile din (b) arată sensul de parcurgere al ciclului de histerezis.

Prin minimizarea acestei energii se obține o linie dreaptă care conectează a doua diagonală a ciclului de histerezis în planul $(\langle \xi \rangle, h)$, i. e. conectează punctele $(1, -h_c) - (-1, h_c)$; prin suplimentare cu linii orizontale $(1, +\infty) - (1, -h_c)$ și $(-1, -\infty) - (-1, h_c)$ se obține o curbă în formă de Z inversat, din care se poate deduce ciclul de histerezis (Figura 2(b), curba neagră). De aici se determină imediat câmpul coercitiv:

$$h_c^{(0)} = \frac{G\Omega_0 n_0 \tilde{p}}{\kappa}$$

(5)

În continuare, se vor face referiri repetate la unul dintre cei mai performanți feroelectrici existenți, zircon-titanatul de plumb (PZT), a cărui polarizare de saturație este $P_s \approx 1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, iar celula elementară care corespunde unei unități de formulă chimică (paralelipipedul "standard" cu atomi de Pb în colțuri, Ti în centru și O la mijlocul fețelor) are un volum de cca. $6.4 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. Dacă se atribuie un dipol electric elementar acestei unități, densitatea dipolilor este $n_0 \approx 1.6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ și $\tilde{p} = P_s/(n_0 p_B) \approx 2070$. Atunci se găsește imediat $h_c^{(0)} \approx 10/\kappa$. Amintindu-ne că unitatea de intensitate de câmp electric \mathcal{E}_0 este destul de ridicată, ca să se obțină valori ale câmpului coercitiv în acord cu valorile experimentale (de ordinul a câtorva unități ori 10^7 Vm^{-1}), constanta κ trebuie să depășească 500. Introducându-se această valoare a lui κ în ecuația (1) (cu tot cu factorul *G*) se obține o energie de ordonare de ordinul a 40–50 meV, destul de apropiată de energia termică asociată temperaturilor Curie observate.

Se poate merge mai departe cu termodinamica sistemului. Se vor analiza două cazuri: (a) cazul în care parametrul de ordine poate lua valori continue între -1 și +1; (b) cazul în care parametrul de ordine poate lua *numai* două valori, -1 și +1. În ambele cazuri, valoarea medie a parametrului de ordine este dată de:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\sum_{\xi} \xi \exp(-\beta \varepsilon(\xi, h))}{\sum_{\xi} \exp(-\beta \varepsilon(\xi, h))}$$
(6)

unde $\beta = (k_{\rm B}T)^{-1}$ este factorul Boltzmann, *T* este temperatura.

(a) În primul caz, se obține bine-cunoscuta funcție Langevin $\mathcal{L}(x) \equiv \operatorname{coth} x - 1/x$, adică:

$$\langle \xi \rangle = \mathcal{L} \left(\beta \frac{\varepsilon_0}{\kappa} G \Omega_0 n_0 \tilde{p}^2 \langle \xi \rangle + \beta \varepsilon_0 \tilde{p} h \right)$$

În câmp aplicat zero, pentru valori mici ale lui l x, $\mathcal{L}(x) \approx x/3$, iar din condiția ca ecuația (7) să aibă alte soluții în afara celei triviale (x = 0), se deduce imediat valoarea temperaturii Curie:

$$k_{\rm B}T_{\rm C} = \frac{\varepsilon_0}{3\kappa} G\Omega_0 n_0 \tilde{p}^2 \tag{8}$$

și rezultă o legătură imediată între valoarea câmpului coercitiv la temperatură nulă și temperatura Curie:

$$h_c^{(0)} = \frac{3k_{\rm B}T_{\rm C}}{\varepsilon_0\tilde{p}} \tag{9}$$

Pentru $k_{\rm B}T_{\rm C} \approx 50 \text{ meV}$ și valoarea dată înainte pentru \tilde{p} , $h_c^{(0)} \approx 0.072$ și deci valoarea estimată a câmpului coercitiv este de ordinul a $3.7 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$. Aceasta depășește cu cca. un ordin de mărime valorile măsurate pentru straturi subțiri feroelectrice cu structura monodomeniu, la temperatura camerei [5]. Evident, trebuie analizată și dependența de temperatură a câmpului coercitiv, deoarece la temperatura camerei în mod evident acesta va fi mai scăzut decât la 0 K. Pentru aceasta, ecuația (7) este pusă sub forma:

$$\beta \varepsilon_0 \tilde{p} h(\langle \xi \rangle) = \mathcal{L}^{-1}(\langle \xi \rangle) - \beta \frac{\varepsilon_0}{\kappa} G \Omega_0 n_0 \tilde{p}^2 \langle \xi \rangle$$
(10)

Se va folosi în continuare o foarte bună aproximație propusă în urmă cu trei decenii pentru funcția Langevin inversă [20]:

$$\mathcal{L}^{-1}(x) \approx \frac{3x - x^3}{1 - x^2}$$
(11)

Utilizarea acestei ecuații conduce la obținerea unei curbe de tip S a $\langle \xi \rangle$ vs. h, vezi Figura 2(b). Folosindu-se aproximația (11), se deduce imediat valoarea la remanență a parametrului de ordine (pentru h = 0) și câmpul coercitiv, pornindu-se de la $(\partial h/\partial \langle \xi \rangle)_{\langle \xi_0 \rangle} = 0$, se evaluează punctul de tranziție $\langle \xi_0 \rangle$, apoi se introduce în expresia câmpului $h_c \equiv h(\langle \xi_0 \rangle)$, vezi Figura 2(b). Este convenabil să se introducă temperatura redusă $t = T/T_c$. Dependența câmpului de $\langle \xi \rangle$ și t se scrie ca:

$$\frac{h(\langle\xi\rangle,t)}{h_c^{(0)}} = \frac{t}{3} \cdot \frac{3\langle\xi\rangle - \langle\xi\rangle^3}{1 - \langle\xi\rangle^2} - \langle\xi\rangle$$
(12)

Dependența câmpului coercitiv de temperatură se obține după câteva manipulări algebrice:

$$\frac{h_c(t)}{h_c^{(0)}} = \frac{\left(1 - \sqrt{\frac{4t}{3} - \frac{t^2}{3}}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{t}{3}\right)^{1/2} \left(\sqrt{4 - t} - \sqrt{3t}\right)}{\sqrt{4 - t} - \sqrt{\frac{t}{3}}}$$
(13)

iar valoarea la remanență a parametrului de ordine este:

$$\langle \xi_r \rangle(t) = \sqrt{\frac{3-3t}{3-t}} \tag{14}$$

Acestea sunt reprezentate în Figura 3(a). Se obține, pentru $t \approx 0.5$, $h_c(t)/h_c^{(0)} \approx 0.2$ și, întorcându-ne la evaluările numerice dinainte, valoarea câmpului coercitiv la temperatura camerei ar fi $\mathcal{E}_c(\mathrm{RT}) \approx 7 \times 10^7 \mathrm{Vm^{-1}}$, mai ridicată cu un factor 2–5 decât valorile experimentale. De asemenea, din ecuația (8), dacă se presupune $k_{\rm B}T_{\rm C} \approx 50 \mathrm{meV}$, constanta $\kappa \approx 140$. Astfel, modelul pare rezonabil, însă câmpul coercitiv obținut la temperatura camerei este mai ridicat decât valorile experimentale.

(b) Pentru sistemul cu numai două stări accesibile $\xi = \pm 1$, prin operarea mediei statistice (6) se obține:

$$\langle \xi \rangle = \tanh\left(\beta \frac{\varepsilon_0}{\kappa} G\Omega_0 n_0 \tilde{p}^2 \langle \xi \rangle + \beta \varepsilon_0 \tilde{p}h\right)$$
(14)

și se poate deduce imediat temperatura Curie ca temperatura la care ecuația de mai sus acceptă soluții netriviale ($\langle \xi \rangle \neq 0$):

$$k_{\rm B}T_{\rm C} = \frac{\varepsilon_0}{\kappa} G\Omega_0 n_0 \tilde{p}^2 \tag{15}$$



Figura 3. Dependența de temperatura redusă T/T_c a parametrului de ordine la remanență (curbe albastre) și a câmpului coercitiv (curbe roșii). (a) Cazul teoriei câmpului mediu Curie-Weiss cu integrare după toate valorile ξ de la – 1 to + 1, rezultând în funcția Langevin; $\langle \xi_r \rangle$ este dat de ecuația (14) și $h_c/h_c^{(0)}$ de ecuația (13). (b) Același lucru, pentru teoria câmpului mediu unde se consideră doar două stări $\xi = \pm 1$ în sumare. $\langle \xi_r \rangle$ este dat de soluții numerice ale ecuației (19) și $h_c/h_c^{(0)}$ este dat de ecuația (18).

Curbele de histerezis sunt descrise de:

$$\frac{h(\langle\xi\rangle,t)}{h_c^{(0)}} = \frac{t}{2}\log\frac{1+\langle\xi\rangle}{1-\langle\xi\rangle} - \langle\xi\rangle$$
(16)

iar câmpul coercitiv la 0 K este dat de:

$$h_c^{(0)} = \frac{k_{\rm B} T_{\rm C}}{\varepsilon_0 \tilde{p}} \tag{17}$$

De pe acum, câmpul coercitiv rezultă ca fiind de 3 ori mai scăzut decât cel obținut în cazul anterior. Dependența de temperatură se obține prin același procedeu ca mai înainte:

$$\frac{h_c(t)}{h_c^{(0)}} = \frac{t}{2} \log \frac{1 - \sqrt{1 - t}}{1 + \sqrt{1 - t}} + \sqrt{1 - t}$$
(18)

iar valoarea la remanență a parametrului de ordine este soluția ecuației:

$$t \cdot \tanh^{-1} \langle \xi_r \rangle = \langle \xi_r \rangle \tag{19}$$

care poate fi dedusă numeric fără probleme. Dependențele obținute din ecuațiile (18–19) sunt reprezentate în Figura 3(b).

Pentru cazul discutat înainte cu $P_s \approx 1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ și $k_B T_C \approx 50 \text{ meV}$, se obține $h_c^{(0)} = 0.022$, deci câmpul coercitiv la temperatură nulă este cca. $1.2 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$. Pentru t = 0.5, ecuația (18) dă un raport de cca. 0.27, astfel încât în final $\mathcal{E}_c(\text{RT}) \approx 3.3 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$, o valoare mult mai în acord cu valorile măsurate experimental [5,21]. De asemenea, în acest caz, pentru a se obține temperaturi Curie de ordinul celor măsurate experimental valori ale constantei $\kappa \approx 420$ trebuie utilizate în expresia energiei de ordonare. Un argument în plus pentru acest scenariu este că forma ciclului de histerezis la temperatura camerei pare a fi mai "dreptunghiulară", sau mai puțin rotunjită în vecinătatea punctelor de tranziție $\pm \mathcal{E}_c$, în mult mai bun acord cu datele experimentale [21]. Vezi Figura 2(b).

Din această analiză, rezultă că modelul cu două stări este mai adecvat pentru descrierea comportărilor termo-feroelectrice observate. Aceasta poate fi înteles în următorii termeni: deoarece pentru fiecare unitate de formulă chimică se realizează condiția de echilibru pentru starea non-centrosimetrică, iar starea centro-simetrică este numai metastabilă, probabil că numai situatii non-centrosimetrice se întâlnesc în cazuri concrete. În acest caz nu se poate vorbi despre deplasări mai mari sau mai mici ale ionilor din material, ci numai despre proporții mai ridicate sau mai scăzute de celule elementare cu deplasările în fiecare direcție, astfel încât media lor $\langle \xi \rangle$ este aproape continuă la scară macroscopică. Atunci când materialul formează domenii feroelectrice, tranziția de la un domeniu la următorul este abruptă, după cum se bservă prin microscopie piezoresponsivă de fortă (PFM) unde se înregistrează variatii bruste ale fazei PFM când se trece peste zone cu polarizări diferite [4-6], sau în microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție unde pereții de domenii 180° au grosimea unui singur strat atomic [22]. Această presupunere pornindu-se de la datele experimentale ar putea avea implicații și în calcule folosind faza Berry, deoarece în acest caz se calculează faza funcțiilor de undă Kohn-Sham în cazul centrosimetric, apoi se investighează variatia acestei faze la relaxarea structurii către starea noncentrosimetrică (împreună cu eventualul calcul în câteva structuri îmghetate intermediare, pentru a se evita trecerea pe o altă ramură a polarizării) [22]. Dacă sistemul cu numai două stări este cel adecvat medierii statistice, atunci cazul centrosimetric are la fel de putin corespondent în realitate ca și polarizarea considerată ca vector unic definit în cadrul teoriei moderne a polarizării. Teoreticienii ar trebui să analizeze în mai multe detalii asemenea argumente.

Pornindu-se de la dependențele câmpului date de ecuațiile (12) și (16), prin simplă integrare se pot obține energii "exacte" ale sistemului, de utilizat în locul energiilor Landau-Ginsburg-Devonshire obținute din considerente fenomenologice [23]. Dependențele obținute sunt:

(a) Pentru cazul continuu (Langevin):

$$w(\langle\xi\rangle,t) = -3n_0k_{\rm B}T_{\rm C}\left\{\frac{t}{3}\log(1-\langle\xi\rangle^2) + \left(1-\frac{t}{3}\right)\frac{\langle\xi\rangle^2}{2}\right\} \approx 3n_0k_{\rm B}T_{\rm C}\left\{\frac{t-1}{2}\langle\xi\rangle^2 + \frac{t}{6}\langle\xi\rangle^4\right\}$$
(20)

ultima expresie fiind obținută prin dezvoltare în serie.

(b) Pentru modelul cu numai două stări:

$$w(\langle\xi\rangle,t) = n_0 k_{\rm B} T_{\rm C} \left\{ \frac{t}{2} \log(1-\langle\xi\rangle^2) + \frac{t}{2} \langle\xi\rangle \log\frac{1+\langle\xi\rangle}{1-\langle\xi\rangle} - \frac{\langle\xi\rangle^2}{2} \right\}$$
$$\approx n_0 k_{\rm B} T_{\rm C} \left\{ \frac{t-1}{2} \langle\xi\rangle^2 + \frac{t}{12} \langle\xi\rangle^4 \right\}$$
(21)

Pentru ambele dezvoltări în serie, se observă că termenul pătratic în $\langle \xi \rangle^2$ este precedat de un factor care este proporțional cu $T - T_C$, după cum se presupune din considerente fenomenologice în teoria Landau. Dependențele de mai sus sunt reprezentate în Figura 2(a).

O ultimă observație se referă la definiția dipolului "elementar", legat de celula elementară care corespunde unei unități de formulă chimică. Dacă, de exemplu, s-ar presupune η unități de formulă contribuind la un dipol elementar, atunci \tilde{p} se scalează cu η , n_0 cu η^{-1} , valoarea obținută pentru câmpul coercitiv este aceeași, însă temperatura Curie, legată de energia de ordonare (ecuația (1) sau primul termen din ecuația (4)) se scalează, de asemenea, cu η . Pentru a se obține o valoare dată (determinată experimental) pentru temperatura Curie, singurul parametru care poate fi ajustat este κ , care ar trebui să se scaleze și el cu η . Atunci, însă, câmpul coercitiv se va scala cu η^{-1} . În aceste condiții, chiar și modelul continuu (a) ar putea produce valori rezonabile pentru câmpul coercitiv dacă atribuim un dipol electric elementar mai multor celule elementare. Însă, efectuând asemenea presupuneri, ar trebui să existe o reconstrucție pe distanță mare a deplasărilor atomice și/sau a distribuției de sarcină între celule vecine, care nu s-a observat experimental până în prezent.

În concluzie, se propune un nou model pentru straturi subțiri cu polarizarea uniformă, orientată perpendicular pe suprafața stratului, pornindu-se de la presupunerea că această situație este întotdeauna însoțită de o acumulare de sarcină în electrodele externe filmului (dacă există), sau, dacă nu, în straturile de contaminare din vecinătatea suprafeței, sau chiar în însuși stratul feroelectric. Pornindu-se de la un "moment de dipol elementar" din strat, mecanica statistică permite să se deducă forma ciclurilor de histerezis și dependența lor de temperatură pornindu-se cu numai doi parametri: constanta dielectrică a materialului și valoarea maximă a momentului dipolar pentru o celulă elementară. Valorile care se obțin pentru temperaturile Curie și pentru valorile câmpului coercitiv sunt în bun acord cu valorile experimentale. Se deduc și dependențe "exacte" ale energiei de parametrul de asimetrie și se dovedește legătura dintre aceste dependențe și teoria Landau-Ginsburg-Devonshire. Considerându-se și interacțiunea dipolară într-un model continuu, în plus față de energia de ordonare în prezența acumulării de sarcină, se poate estima distribuția polaizării în interiorul stratului subțire și validitatea ipotezei polarizării uniforme.

Bibliografie:

1. L. Pintilie and M. Alexe, J. Appl. Phys., 2005, 98, 124103 (8 pp.).

2. L. Pintilie, I. Boerasu, M. J. M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh and M. Alexe, J. Appl. Phys., 2005, 98, 124104 (9 pp.).

3. M. J. Highland, T. T. Fister, D. D. Fong, P. H. Fuoss, C. Thompson, J. A. Eastman, S. K. Streiffer and G. B. Stephenson, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 187602 (5 pp.).

4. L. E. Stoflea, N. G. Apostol, L. Trupină and C. M. Teodorescu, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 14386-14392.

5. 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(14 pp.).

6. L. C. Tănase, L. E. Abramiuc, D. G. Popescu, A.-M. Trandafir, N. G. Apostol, I. C. Bucur, L. Hrib, L. Pintilie, I. Pasuk, L. Trupină and C. M. Teodorescu, *Phys. Rev. Appl.*, 2018, **10**, 034020 (19 pp.).

7. N. G. Apostol, G. A. Lungu, I. C. Bucur, C. A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, D. Macovei and C. M. Teodorescu, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 67883–67887.

8. N. G. Apostol, D. Lizzit, G. A. Lungu, P. Lacovig, C. F. Chirilă, L. Pintilie, S. Lizzit and C. M. Teodorescu, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 1522–1534.

9. N. G. Apostol, M. A. Huşanu, D. Lizzit, I. A. Hristea, C. F. Chirilă, L. Trupină and C. M. Teodorescu, *Catal. Today*, 2020, DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.042.

10. F. Chen and A. Klein, Phys. Rev. B, 2012, 86, 094105 (7 pp.).

11. N. G. Apostol, L. E. Stoflea, 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.

12. N. G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, L. C. Tanase, C. Chirila, L. Frunza, L. Pintilie and C. M. Teodorescu, *Thin Solid Films*, 2013, **545**, 13–21.

13. N. G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, C. A. Tache, D. G. Popescu, L. Pintilie and C. M. Teodorescu, *Mater. Sci. Eng. B*, 2013, **178**, 1317–1322.

14. 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.

15. N. G. Apostol and C. M. Teodorescu, in *Surface Science Characterization Techniques for Nanomaterials*, ed. C. Kumar, Springer, Berlin, pp. 405–461, 2015.

16. D. G. Popescu, M. A. Huşanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig and C. M. Teodorescu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 509–520.

17. M. A. Huşanu, 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.

18. L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, A. Barinov, N. G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie and C. M. Teodorescu, Polarization landscape effects in soft X-ray-induced surface chemical decomposition of lead zirco-titanate, evidenced by photoelectron spectromicroscopy, *Nanoscale*, 2017, **9**, 11055–11067.

19. 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 and C. M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **432**, 27–33.

20. A. Cohen, *Rheol. Acta*, 1991, **30**, 270–273.

21. 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.

22. C.-L. Jia, S.-B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe, and D. Hesse, Nature Mater., 2007, 7, 57-61.

22. L. Filip, N. Plugaru and L. Pintilie, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2019, 27, 045008 (11 pp.).

23. P. Chandra and P. B. Littlewood, in *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*, eds. C. H. Ahn, K. M. Rabe and J. M. Triscone, Springer, Berlin, 2007, pp. 69–115.

*Legi de dispersie pe zone cu polarizări diferite în PbZr*_{0.2}*Ti*_{0.8}*O*₃(001)

S-au efectuat experimente de spectro-microscopie de fotoelectroni cu rezoluție unghiulară pe probe de PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃(001) cu grosimi de 50 și de 200 nm. Una dintre ideile experimentului a fost să se identifice pe suparafață zone cu polarizări diferite prin contrast de energie de legătură [1,2] și apoi, pe exact aceste zone, fără vreo schimbare a condițiilor de măsură, să se determine structura de bandă prin spectroscopie de fotoelectroni din banda de valență cu rezoluție unghiulară (ARPES) [3].

Principiul de măsură este ilustrat în Fig. 1. Experimentele s-au desfășurat la linia de fascicul Antares a sincrotronului Soleil de la Saint Aubin–Saclay, Franța. Proba este iradiată cu un fascicul de raze X moi focalizat de plăci difractive Fresnel (Fresnel zone plates), folosindu-se fotoni cu energia $h \Box = 100$ eV. Focalizarea poate atinge 100 nm, în practică se obțin 200–300 nm. Analizorul de electroni de tip Scienta R4000, cel mai performant existent pe piață din punct de vedere al luminozității / rezoluției energetice / rezoluției spațiale și unghiulare funcționează în modul dispersiv energetic și unghiular, adică pe detectorul bi-dimensional (dreapta Fig. 1) pe una din axe se vor înregistra impulsuri corespunzătoare energiilor cinetice diferite, iar pe cealaltă axă se vor înregistra electronii corespunzând unghiurilor de emisie diferite. Astfel, pe detectorul CCD se înregistrează direct "pseudo-" legi de dispersie constând în distribuții de intensitate în funcție de energia de legătură și de unghiul de emisie \Box . Legătura dintre energia *E* (valoare absolută) și vectorul de undă din plan k_{\parallel} , care se conservă în cursul procesului de fotoemisie, pe de o parte, și valorile determinate experimental (energia de legătură *BE* și unghiul de emisie \Box) sunt:



Figura 1. Principiu de măsură al spectro-microscopiei de fotoelectroni cu rezoluuție unghiulară. Pentru modul de operare al analizorului de electroni cu dispersie unghiulară ridicată, fiecărui punct de pe detectorul CCD îi corespund electroni emiși la un anumit unghi (pe o direcție) și care au o anumită energie cinetică (pe cealaltă direcție). Aceste măurători se efectuează pentru puncte diferite (x și y) pe proba analizată. Rezultă intensități în funcție de x, y, energia cinetică și unghiul de emisie.

$$\begin{cases} BE = -E + \Phi \\ \theta = \sin^{-1} \frac{\hbar k_{||}}{\sqrt{h\nu - BE - \Phi}} \end{cases}$$

unde \Box este lucrul de extracție, determinat experimental (în cazul de față, 4,5 eV). S-a dezvoltat un program care interpolează intensitățile *I*(*BE*, \Box) și deduce distribuția *I*(k_{\parallel} , *E*).



Figura 2. Rezultate ale fitării spectrelor Pb 5d obținute pe fiecăre punct de pe suprafața investigată. (a) Harta intensităților totale de fotoemisie; (e) Exemplu de spectru individual obținut pe un punct și fitarea cu 3 componente (dubleți cu separare spin-orbită); (b–d) Hărți ale energiilor de legătură Pb 5d5/2 obținute pentru fiecare dintre cele 3 componente; (f–h) Hărți ale amplitudinilor integrale ale celor 3 componente.

Așadar, s-au înregistrat pe zone bine determinate de probă, în fiecare punct, spectre de fotoelectroni Pb 5d și spectre de banda de valență. Pentru fiecare punct (în total pentru 14641 puncte) s-au fitat spectrele Pb 5d cu 3 componente formate din dubleți de tip Gauss cu despicarea spin-orbită (spin-orbit splitting) și raportul de intensități între liniile 5d_{5/2} și 5d_{3/2} (branching ratio) identice de la o componentă la alta. Alegerea liniilor Gauss a fost justificată de faptul că lărgimea experimentală este esențialmente dată de analizorul de electroni, care a operat cu o "pass energy" ridicată, 200 eV. După cum se observă din Fig. 2(e), aceste trei componente fitează mulțumitor spectrele experimentale.

S-au obținut, în concluzie, hărți ale parametrilor importanți de fitare, care sunt cele 3 energii de legătură ale liniei principale Pb $5d_{5/2}$ pentru fiecare componentă și cele 3 amplitudini integrale ale componentelor respective. Acestea sunt reprezentate în Fig. 2(b–d) și Fig. 2(f–h), respectiv. Se observă că, față de harta intensităților totale pe tot spectrul de fotoemisie furnizată de programul de achiziție și reprezentată în Fig. 2(a), aceste hărți ale rezultatelor fitului evidențiază în mod clar zone cu energii de legătură sensibil diferite pe suprafață (mai ridicate), de formă aproximativ eliptică și oarecum minoritare (sub 5 % din suprafață).

Pe alte zone analizate, diferențele obținute nu au fost la fel de marcante, drept care în continuare ne-am concentrat numai asupra zonei prezentate în Fig. 2 pentru a deduce legile de dispersie în funcție de energia de legătură a nivelului profund. Programul care a fost scris pur și simplu analizează pentru fiecare punct de pe suprafață în ce domeniu se încadrează energia de

legătură a Pb 5d_{5/2} a componentei principale (celei mai intense, vezi Fig. 2(c)), apoi sumează legea de dispersie corespunzătoare la una din cele două sume care sunt create pentru domeniile diferite.

După aceasta, din legile de dispersie sumate pentru cele două zone unde atribuim polarizări distincte, s-a trecut la dependența în funcție de energie și componenta vectorului de undă pe direcția [100] din spațiul reciproc (k_x). Orientarea probei a fost de așa natură încât cunoaștem faptul că intersecția dintre planul probei și planul de analiză este axa [001] din spațiul direct. Așadar, s-a analizat legea de dispersie în lungul axei \Box -X [6]. Rezultatul este reprodus în Fig. 3. Din distribuția $I(k_{\parallel}, E)$ s-au extras, pentru fiecare valoare a vectorului de undă paralel cu suprafața, 3 maxime locale ale densității de stări în funcție de energia inițială. Acestea au fost reprezentate cu linii pline în Fig. 3(a, b) și sunt de asemenea reprezentate âmpreună în Fig. 3(c).

Se observă că linia cu energia de legătură cea mai ridicată, care corespunde stărilor compuse în special pornindu-se de la nivelul Pb 6s "lone pair" nu prezintă nici dispersie pronunțată, nici o diferență foarte marcantă în funcție de cele două zone pe care s-a realizat sumarea diferențiată după energiile de legătură ale nivelului profund Pb 5d_{5/2}. În schimb, evoluția energiilor corespunzătoare intensităților maxime deduse pentru stările mai puțin legate, care sunt formate esențialmente pornind de la stările O 2p și (într-o mai mică măsură) Pb 6p [6], diferă în funcție de energia de legătură Pb 5d_{5/2}, deci, în funcție de starea de polarizare a suprafeței, conform cu ipoteza pe care am făcut-o la început.



Figura 3. Rezultate ale sumării dependențelor unghiulare ale spectrelor benzii de valență, separat, în funcție de energia de legătură a Pb 5d obținută pe punctul respectiv și după transformarea în coordonatele componentei paralele cu suprafața a vectorului de undă: (a) Harta intensităților în coordonate (k_x , Energie), împreună cu dependența de k_x a energiilor corespunzătoare maximelor locale, pentru zonele cu energie de legătură mai scăzută a Pb 5d (majoritare în Fig. 2); (b) aceeași hartă, însă pentru zonele cu energie de legătură mai ridicată (minoritare în Fig. 2); (c) legile de dispersie experimentale obținute din dependența maximelor locale de k_x , pentru cele două cazuri.

Inserat în (c) este un spectru al unei benzi de valență, obținut pentru un punct din tot hiper-cubul de date.

În realitate, această imagine folosind cele 3 maxime poate fi exploatată doar la nivel calitativ, întrucât în realitate în zona energetică respectivă există o mare încrengătură de stări care dispersează, unele mai mult, altele mai puțin [5–7]. În total, ar trebui să poată fi identificate până la 9 benzi [9]. Două strategii ar trebui să urmeze acest demers pur experimental:

a) Să se "deconvoluteze" spectrele din banda de valență corespunzătoare fiecărei valori ale k_x cu 9 componente și să se traseze aceste energii de legătură în funcție de k_x , pentru a se pune în evidență legile de dispersie experimentale, pentru fiecare bandă în parte. Având în vedere statistica spectrelor experimentale și modul cum se comportă programul de fitare, nu considerăm că această strategie poate avea un mare succes. Trebuie impuse anumite constrângeri, cum ar fi de exemplu variații maximale ale energiilor de legătură de la o fitare la următoarea, dar procedura încă necesită timp pentru a fi dezvoltată și testată.

b) Să se efectueze calcule *ab initio* pentru Pb(Zr,Ti)O₃ în stare centrosimetrică și noncentrosimerică (cu polarizare feroelectrică), iar rezultatele să se suprapună cu distribuțiile experimentale din Fig. 3. Abia după aceste determinări, să se realizeze fitările menționate anterior, însă menținându-se fixe energiile benzilor pentru fiecare valoare a vectorului de undă din plan (k_x) la valorile determinate prin aceste calcule, și admițând variația doar a intensităților liniilor respective.

În concluzie, după informațiile pe care le deținem, în această Fază s-a determinat pentru prima dată prin spectro-microscopie de fotoelectroni cu rezoluție unghiuară structura de bandă a unui feroelectric în funcție de starea de polarizare a zonelor analizate din suprafața probei.

Bibliografie:

1. D. G. Popescu, M. A. Huşanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, and C. M. Teodorescu, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 509–520 (2015).

2. M. A. Huşanu, D. G. Popescu, C. A. Tache, N. G. Apostol, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, and C. M. Teodorescu, Appl. Surf. Sci. **352**, 73–81 (2015).

3. S. Hüfner, Photoelectron spectroscopy: Principles and Application, Third Edition, Springer, Berlin, 2003.

4. J. Avila, I. Razado-Colambo, S. Lorcy, B. Lagarde, J.-L. Giorgetta, F. Polack, and M. C. Asensio, J. Phys. Conf. Series **425**, 192023(1–4) (2013).

5. E. Heifets, E. A. Kotomin, and V. Trepakov, J. Phys. Cond. Matt. 18, 4845–4851 (2006).

6. G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, and X. Gonze, Nat. Commun. 4, 2292(1-7) (2013).

7. J. Robertson, W. L. Warren, B. A. Tuttle, D. Dimos, and D. M. Smyth, Appl. Phys. Lett. 63, 1519–1521 (1993).

8. S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, and G. Borstel, Comput. Mater. Sci. 29, 165–178 (2004).

Histerezisul rezistenței în straturi grafenice depuse pe substraturi feroelectrice atomic curate, determinat in situ și corelat cu studii de spectroscopie de fotoelectroni de înaltă rezoluție și cu microscopie de baleiaj cu efect tunel

În ultimii ani s-au intensificat eforturile de a se cupla straturi de grafenă (Gr), straturi grafenice sau alte straturi 2D cu materialele feroelectrice, din cauza posibilității de a se controla rezistența din plan a acestor straturi prin valoarea polarizării în afara planului a feroelectricilor [1–4]. În plus față de posibilitatea utilizării acestui efect pentru memorii nevolatile ultrarapide ușor de citit [1,3], datorită valorilor ridicate ale constantelor dielectrice, în special în vecinătatea temperaturii de tranziție, oxizii de poartă feroelectrici sunt utilizați intensiv pentru inducerea unui grad ridicat de

dopare electrostatică folosindu-se tensiuni de poartă reduse. Un concept-cheie pentru operarea unor asemenea dispozitive este compensarea prin sarcina acumulată la suprafată a câmpului de depolarizare din stratul feroelectric, prin purtătorii de sarcină din grafenă (compensare "extrinsecă"). Interesul de a se folosi grafena își are originea în caracterul de semiconductor cu banda interzisă nulă, putând fiind tunată în mod continuu de la caracter n la p al conductiei, precum și prin mobilitatea extrem de ridicată a purtătorilor de sarcină din aceste materiale 2D, permițândune să anticipăm posibilități o citire ultrarapidă a schimbărilor rezistenței induse la modificarea polarizării. De asemenea, se pot imagina mai multe arhitecturi de senzori de gaze pornindu-se de la asemenea structuri [5]. Prin varierea tensiunii de poartă pe o asemenea structură, se așteaptă ca rezistenta din plan să parcurgă un ciclu de histerezis pe care-l vom numi "normal" în continuare [6-8]: rezistența prezintă maxime la bascularea stării de polarizare. Descrescând tensiunea de poartă V_G , întâi rezistența este (aproximativ) constantă apoi, pentru valori negative ale V_G prezintă un maxim; la creșterea V_G , din nou valoarea rezistenței este aproximativ constantă pentru valori negative, apoi prezintă un maxim în zona de V_G pozitive. În realitate, primele experimente cu straturi transferate de grafene pe suprafete feroelectrice au pus în evidentă o inversare a sensului de parcurgere a ciclului de histerezis: la descreșterea V_G , rezistența prezintă întâi un maxim pentru tensiuni pozitive, apoi scade la o valoare aproximativ constantă pentru tensiuni negative; la inversarea sensului, V_G iarăși întâi prezintă un maxim în zona negativă, apoi scade și devine aproximativ constantă [9-11]. Această comportare a fost pusă pe seama prezenței contaminanților fie pe suprafața grafenei, fie la interfața dintre grafenă și substratul feroelectric. S-a pus în evidență și o tranziție de la "histerezis normal" la "histerezis inversat" (sau "anti-histerezis") la temperaturi scăzute [11]. Mecanisme bine definite prin care moleculele de contaminant pot inversa parcurgerea ciclului de histerezis nu au fost încă propuse până în prezent. Din punct de vedere experimental, însă, apare necesitatea de a se putea efectua experimente în afara acestor contaminanți. Acesta a fost scopul studiului de față.



Figura 1. Rezultate experimentale și 'deconvoluții' ale tuturor nivelurilor profunde de interes (Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p, O 1s) pentru proba atomic curată și pentru cele mai subțiri depuneri de carbon pe acestea, folosindu-se profile Voigt: (a, e, i) Pb 4f; (b. f, j) Zr 3d; (c, g, k) Ti 2p; (d, h, l) O 1s cu (a–d) PZT(001) atomic curat, (e–h) 0.64 ML carbon depus, (i–l) 2.93 ML carbon depus.

S-au depus straturi de carbon la temperatură ridicată pe straturi subțiri de grosime 100 nm de zircon-titanat de plumb (PZT), a cărui suprafață a fost curățată la nivel atomic, pentru a se elimina orice urmă de contaminanți externi. Depunerile s-au efectuat în condiții de vid ultraînalt. S-a folosit spectroscopia de fotoelectroni folosind radiația de sincrotron produsă la linia SuperESCA de la Elletra Trieste pentru a se deduce compoziția substratului și grosimea straturilor de depuse (Figura 1 și Tabelul 1). Grosimea straturilor de carbon depuse a variat între mai puțin de echivalentul unui strat atomic (1 ML) de grafenă până la câteva ML. PZT(001) curățat atomic a prezentat polarizare orientată înspre interior, iar după depunerea de carbon sensul polarizării se inversează. Se detectează vacanțe de cationi în vecinătatea suprafeței, ceea ce este în acord cu o dopare puternică de tip p a acestor straturi în vecinătatea suprafeței. Prin dependența unghiulară (dicroism) în spectroscopia de absorbție de raze X în vecinătatea limitei de absorbție K a

carbonului (NEXAFS) s-a dedus că o proporție importantă a atomilor de carbon formează legături de tip sp² în plan (Figura 2).

Proba	Pb/(Zr + Ti)	- Zr/(Zr + Ti)	O/(Zr + Ti)	C/(Zr + Ti)	grosime strat de C	Polarizare	$p(sp^2)$
curată	1.74	0.33	4.09	0.05	N/A	inwards	-
	0.28	0.32	3.12	3.74	0.63 ML	outwards	0.638
depuneri de carbon	0.34	0.29	2.55	17.04	2.93 ML	outwards	0.415
	nu s-a put	tut măsura			7.55 ML	outwards	0.003

Tabelul 1. Principale rezultate obținute din spectre XPS și NEXAFS



Figura 2. (a) Spectroscopie NEXAFS la limita K a carbonului în cazul fasciculului de raze X cu polarizare liniară perpendicular pe probă ($\alpha = 90^\circ$, curbe roșii) și fascicul la incidență razantă ($\alpha = 20^\circ$, curbe albastre). (b) Principiul măsurătorilor de dicroism unghiular în NEXAFS.



Figura 3. Imagini STM pentru un strat de carbon de cca. 0,7 ML crescut pe PZT(001). Dimensiunile imaginilor sunt (a) $1.5 \Box m$, $V_t = 1.25 V$, $I_t = 1.83 nA$; (b) 100 nm, $V_t = 1.25 V$, $I_t = 90 pA$; (c) 20 nm, $V_t = 1.25 V$, $I_t = 60 pA$; (d) 10 nm, $V_t = 5.93 V$, $I_t = 260 pA$; (e) 5 nm, $V_t = 1.27 V$, $I_t = 270 pA$. Pentru (a–c), imaginea din stânga reprezintă imaginea STM, iar graficele din dreapta reprezintă scanări de profil între punctele A și B din imagini, reprezentate ca dependențe ale tensiunii de ajustare după axa z, Vz. Imaginile (d) și (e) au fost filtrate Fourier. Bara albastră de pe fiecare imagine reprezintă scara specificată anterior.

În Tabelul 2 s-a reprezentat și ponderea legăturilor sp² din plan deduse din NEXAFS [12]. Microscopia de baleiaj cu efect tunel (STM) a confirmat aceste presupuneri, permițând, parțial, vizualizarea straturilor de tip grafenic (Figura 3). Măsurătorile de rezistență în plan a straturilor grafenice în funcție de tensiunea de poartă aplicată, care determină starea polarizării, au pus în evidență o inversare a sensului de parcurgere a ciclului de histerezis odată ce crește grosimea stratului de carbon (Figura 4). Pentru grosimi mai ridicate ale straturilor de carbon, sensul ciclului de histerezis este cel așteptat din evoluția stării de dopaj a grafenei necesară pentru stabilizarea de purtători pentru compensarea câmpului de depolarizare. La grosimi mai scăzute, straturile de grafenă nu pot acomoda suficienți purtători pe unitatea de suprafață, astfel încât se produce o compensare mixtă, parțial cu purtători din stratul de grafenă și parțial cu purtători de sarcină din PZT, stabilizați în vecinătatea suprafeței stratului feroelectric. Acest mecanism mixt de compensare poate explica forma de 'anti-histerezis' a dependenței rezistenței de tensiunea de poartă, după cum se prezintă în Figura 5.

Figura 4. Dependențe ale rezistenței electrice măsurate în plan între electrodele sursă și drenă R_{SD} în funcție de tensiunea aplicată pe stratul subțire de PZT(001) V_G , pentru diferite acoperiri cu cabon, gradul de acoperire fiind exprimat în funcție de numărul echivalent de straturi de grafenă. S-a scăzut valoarea rezistenței de contact de 186.4 \Box .

Figura 5. Model intuitiv care consideră purtătorii din sarcină atât cei din grafenă cât și cei acumulați în stratul feroelectric, contribuind la compensarea câmpului de depolarizare. Gr reprezintă stratul grafenic de la suprafață. De la (a) la (f) sunt rerezentate diferite stări atinse în timpul parcurgerii ciclului de histerezis, iar (g) reprezintă variația rezultantă a rezistenței din plan în funcție de tensiunea de poartă.

Bibliografie:

- 2. C. J. Zhou and Y. Chai, Adv. Electron. Mater., 2017, 3, 1600400.
- 3. T. Li, P. Sharma, A. Lipatov, H. W. Lee, J.-W. Lee, M. Y. Zhuravlev, T. R. Paudel, Y. A. Genenko, C.-B. Eom, E.
- Y. Tsymbal, A. Sinitskii, and A. Gruverman, Nano Lett., 2017, 17, 922-927.

^{1.} X. Hong, J. Phys. Condens. Matter., 2016, 28, 103003.

4. Z. Y. Fei, W. J. Zhao, T. A. Palomaki, B. S. Sun, M. K. Miller, Z. Y. Zhao, J. Q. Yan, X. D. Xu, D. H. Cobden, Nature, 2018, 560, 336–339.

5. C. R. Ma, R. T. Lu, G. L. Hu, J. S. Han, M. Liu, J. Li, and J. Wu, ACS Appl. Mater. Interf., 2017, **9**, 4244-4252. 6. A. Lipatov, A. Fursina, T. H. Vo, P. Sharma, A. Gruverman, and A. Sinitskii, Adv. Electron. Mater., 2017, **3**, 1700020.

7. A. I. Kurchak, A. N. Morozovska, and M. V. Strikha, J. Appl. Phys., 2017, 122, 044504.

8. A. I. Kurchak, A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, M. V. Strikha, Acta Mater., 2018, 155, 302–317.

9. X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu, Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 033114.

10. 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.

11. 1. Rasson, D. H. Seo, H.-J. Chung, J. S. Heo, S. N. Seo, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett., 2011, 99, 04210

11. A. Rajapitamahuni, J. Hoffman, C. H. Ahn, and X. Hong, Nano Lett., 2013, 13, 4374–4379.

12. N. G. Apostol, G. A. Lungu, I. C. Bucur, C. A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, D. Macovei, and C. M. Teodorescu, RSC Adv. 6, 67883–67887 (2016).

Dependenta magnetismului de starea de polarizare la interfața Ni/BaTiO₃

S-a analizat interdependența fazelor feroelectrice și feromagnetice în heterostructuri Ni/BaTiO₃(001)/La_{0.3}Sr_{0.7}MnO₃(/SrRuO₃)/Nb-SrTiO₃ (BTO/LSMO(/SRO)/STON) și demonstrăm că magnetismul filmului de Ni și existența interacției de schimb sunt dependente de starea de polarizare a substratului. Am demonstrat că filmul subțire de 5 nm de Ni depus pe BTO polarizat P+, cu polarizarea feroelectrică orientată spre suprafață favorizează creșterea uniformă a filmului de Ni și distribuția uniformă a domeniilor feromagnetice, pe când substratul ce prezintă polarizare P- încurajează formarea unei interfețe antiferomagnetice, ceea ce duce la apariția interacției de schimb în curbele de histeresis magnetic (Figura 1). Rezultatele au fost explicate teoretic prin simulări DFT.

Am caracterizat morfologia și domeniile magnetice la suprafața filmelor de Ni cristalin prin microscopie de forță atomică (AFM) și microscopie de forță magnetică (MFM) și, pentru că imaginile de microscopie erau similare, am determinat că pentru filmele de 5 nm, toți spinii sunt orientați în planul suprafeței (Bocîrnea A.E., Popescu D.G., Chirilă C., Costescu R.M., Kuncser V., Stancu V., Trupină L., Pasuk I., Vlaicu A.M., Hușanu M.A. *Polarization-dependent magnetism of the Ni/BaTiO₃ interface*, Phys. Rev. Materials **4** 034402 (2020)). În consecință, semnătura cuplajul feromagnetic—feroelectric asupra magnetizmului suprafeței este caracterizat complet de efectul Kerr magneto-optic (MOKE).

În continuare, ne vom referi la proba Ni/BTO/LSMO/STON, ce prezintă polarizare P+ ca P1 și la proba Ni/BTO/LSMO/SRO/STON, ce prezintă polarizare P- ca fiind P2.

Figura 1. Magnetizarea suprafețelor de Ni/BTO determinate prin măsurători MOKE pe probele (a) P1 și (b) P2. Curbele de magnetizare au fost achiziționate pe direcții azimutale diferite în acord cu simetria substratului de BTO, așa cum este indicat în insert.

Pentru proba P1 rectangularitatea curbei de histeresis este neschimbată în funcție de unghiul de măsură, cu raportul între magnetizarea remanentă și magnetizarea de saturație mult mai mare de 0.5, insemnând că această probă este uniformă din punct de vedere magnetic. Originea variației unghiului Kerr de saturație este optică. În cazul probei P2 amplitudinea unghului de rotatie este similară, dar magnetizarea este deplasată cu aproximativ 80 Oe indifferent de unghiul azimutal de măsură, cu orientarea opusă în cazul masurării la 45°, însemnând că există atât interacție de schimb, cât și o axă de puternică magnetizare la 45°.

Figura 2. Spectrele XPS achiziționate pe probele proapat preparate *in situ* (a) comparate cu suprafețele probelor după scoaterea la presiune atmosferică (b), alături de modelele de creștere a filmelor de Ni pe ambele substraturi ((c) pentru P1 și (d) pentru P2).

În spectrele XPS se observă că proba P2 prezintă pe suprafață Ba 3d provenit din substratul de BTO, chiar după depunerea a 5 nm de Ni, ceea ce implică o creștere neuniformă a filmului metalic, de tip Stransky-Krastanov in acord cu rezultatul AFM unde se vede că P2 are o suprafață tip grăunți, iar proba P1 prezintă terase. Din XPS putem spune, de asemenea, că indiferent de caracterul substratului, oxidul de Ni nu este responsabil pentru interacția de schimb, el fiind present în egală măsură pe ambele probe.

Figura 3. Stările cu rezoluție orbitală O 2p-Ti 3d și densitatea de stări a Ni 3d în superstructurile discutate, pentru filme cu orientări feroelectrice (a) P+ și (b) P- alături de calculul de densități de stări cu rezoluție de spin pentru o suprafață izoenergetică de 0.1 $e/Å^3$, unde valorile pozitive sunt reprezentate cu albastrul și cele negative sunt reprezentate cu roșu.

Toate rezultatele menționate anterior sunt explicate de simularea DFT, în care se vede că atât creșterea cât si magnetizarea nichelului pe suprafețe este favorizată de prezența substratului polarizat P+. În cazul în care substratul prezintă polarizare P-, primele 3 straturi atomice de Ni sunt forțate să își orienteze spinii antiferomagnetic, având nevoie de o energie cu 20 meV mai mare decât în primul caz. Energia mai mare este responsabilă și pentru modul de creștere columnar.

Influența neașteptată a stării feroelectrice asupra magnetismului trebuie luată în considerare în ingineria și funcționalizarea interfețelor metal/feroelectric.

Acest studiu caracterizează heterostructuri obținute prin depunere în ablație laser (PLD) și epitaxie în fascicul molecular (MBE) și prezintă rezultate obținute din difracție de raze X (XRD) și reflectivitate de raze X (XRR), AFM/MFM, XPS, MOKE, și din teoria funcționalei de densitate ce sunt complementare și în acord.

Capacitori feroelectrici straturi subțiri ZrO₂ cu straturi dielectrce inserate HfO₂:Al₂O₃

Creșterea constantă și continuă a cererii de energie electrică în condițiile normelor din ce în ce mai restrictive privind identificarea de tehnologii ecologice impune dezvoltarea de noi materiale și soluții avansate pentru stocarea energiei electrice precum noi tipuri de baterii, capacitori dielectrici sau electrochimici. Utilizarea capacitorilor cu o densitate de putere de ordinul 10⁸ W/kg și un timp de descarcare de ordinul milisecundelor și chiar nanosecundelor reprezintă o soluție promițătoare în cazul sistemelor miniaturale care lucrează în regim pulsat. Totuși, densitatea de stocare redusă a capacitorilor dielectrici actuali reprezintă un dezavantaj major pentru care se urmărește dezvoltarea de materiale noi cu proprietăți superioare. Materialele feroelectrice cu o permitivitate electrică înaltă reprezintă un potențial candidat în vederea creșterii performanțelor de stocare a energiei folosind capacitori dielectrici. Pentru reducerea pierderilor prin histerezis, de obicei mari

în cazul feroelectricilor, sunt studiate diferite căi precum formarea de soluții solide de materiale feroelectrice și paraelectrice, sintetizarea de materiale cu o compoziție în domeniul tranziției feroantiferoelectrice, designul și procesarea interfețelor prin inserarea de straturi oxidice dielectrice, fabricarea de heterostructuri de tip dublu strat sau multistrat. Filmele subțiri din ceramici dielectrice pe baza de oxizi binari precum ZrO₂ sunt de un deosebit interes pentru integrarea în sistemele CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor). Recent au fost demonstrate atat teoretic cât și experimental proprietățile feroelectrice/antiferoelectrice în straturi subțiri nanometrice de ZrO₂, cu aplicații potențiale în nanoelectronică, memorii non-volatile și stocare de energie. Natura feroelectrică la scară nanometrică a filmelor subțiri de ZrO₂ este asociată fazei structurale ortorombice, în timp ce comportamentul antiferoelectric este asociat unei tranziții la faza tetragonală. Această transformare de fază poate fi influențată de temperatura de procesare, condițiile de stres mecanic, dimensiunea grăunților cristalini, grosimea filmului.

Figura 1. Imagine TEM (a) și HRTEM(b) în secțiune transversală a unui strat subțire de ZrO₂ cu o grosime de 5 nm crescut pe un substrat de Si cu electrod de Pt; (c) diagrama Fourier a imaginii HRTEM conținând spoturi corespunzătoare stratului de ZrO₂ și electrodului inferior de Pt; (d) imagine filtrată Fourier care arată distribuția spațială a fazelor structurale identificate în diagrama Fourier; (e) difractogramă de electroni simulată pe baza modelului atomic corespunzător structurii ortorombice a ZrO₂.

Figura 2. Curbe de polarizare P-E ale capacitorilor cu straturi subțiri dielectrice de ZrO_2 și HAO/ZrO_2 în funcție de grosimea stratului de HAO între 2 și 8 nm.

Această lucrare [1] demonstrează pentru utilizarea straturilor subțiri de ZrO_2 în capacitori pentru stocarea energiei electrice. Un strat subțire de HfO₂:Al₂O₃ (HAO) a fost inserat la interfața dintre filmul de ZrO_2 și electrodul superior pentru reducerea curenților de scurgere. Studiile prezentate în lucrare arată că grosimea stratului de HAO influențează semnificativ polarizarea și pierderile prin histerezis ale filmului de ZrO_2 . O atenție deosebită a fost acordată investigațiilor microstructurale în corelație cu proprietățile electrice ale capacitorilor realizați pe bază de filme subțiri de ZrO_2 și HAO/ZrO₂, în special în privința determinării structurii cristaline a straturilor subțiri nanometrice de ZrO_2 . Caracterizarea microstructurală s-a făcut prin microscopie electronică de înaltă rezoluție la INCDFM folosind microscopul electronic prin transmisie JEM ARM 200F. In figura 1 este ilustrată analiza unui strat subțire de ZrO_2 cu o grosime de 5 nm prin tehnici de microscopie electronică de înaltă rezoluție, procesare de imagine prin filtrare Fourier, modelare structurală și simulare a difractogramelor de electroni. Analiza transformatei Fourier a imaginii HRTEM din figura 1b coroborată cu imaginea filtrată și împreună cu rezultatele simulării structurale demonstrează formarea fazei ortorombice a ZrO_2 , grup spațial Pca2₁ și parametri de rețea a = 0.507 nm, b = 0.526 nm, c = 0.508 nm.

Inserarea unui strat subțire de HAO determină înclinarea și distorsionarea buclelor histerezis de polarizare ale filmelor feroelectrice de ZrO_2 . Proprietățile feroelectrice și eficiența privind stocarea de energie electrică sunt puternic influențate de grosimea stratului subțire de HAO. Cea mai mare densitate de energie, 54.3 J/cm³ s-a obținut în cazul inserării unor straturi subțiri de HAO cu o grosime de 2 nm. În cazul acestei structuri s-a observat de asemenea un bun comportament privind stabilitatea în timp, cu o degradare de ~10% dupa 10⁹ ciclări. Această lucrare demonstrează performanțele privind stocarea de energie electrică a unui capacitor pe baza ZrO₂ și potențialul oxizilor binari feroelectrici ca alternativă viabilă, ecologică de stocare a energiei electrice în cazul dispozitivelor electronice miniaturale operate în regim pulsat.

Bibliografie

1. J. P. B. Silva, J. M. B. Silva, K. C. Sekhar, H. Palneedi, M. C. Istrate, R. F. Negrea, C. Ghica, A. Chahboun, M. Pereira and M. J. M. Gomes, *J. Mater. Chem.* A, **8**, 14171 (2020).

Cuplajul polaronic la interfețe multiferoice este modulat de polarizarea feroelectrică

Realizarea de heterostructuri formate din oxizi cu ordonare feroica diferita, cum ar fi spre exemplu cele obtinute prin alăturarea dintre $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) – care este un semimetal feromagnetic și un material feroelectric (FE) cu orientarea polarizarii bine definită (P) oferă posibilitatea

optimizării nivelului de dopaj în proximitatea interfeței [1, 2]. Modificarea sarcinii la interfața LSMO apare pentru a compensa câmpul FE și sarcinile de depolarizare [3–5], localizarea spațială fiind controlată de lungimea de ecranare Thomas-Fermi [6]. Atunci cand compensarea polarizării FE se realizeaza prin intemediul purtatorilor de sarcina din materialul adiacent, aceasta presupune o sărăcire de sarcină în LSMO când direcția P este orientată către interfață și o acumulare de sarcină când aceasta este orientată în direcția opusă [2, 7, 8]. Pe de o parte, alinierea și curbarea benzilor depinde de inaltimea barierei Schottky dintre cele două materiale alăturate și de starea FE, prin urmare de acestea din urma va depinde și modificarea concentrației electronilor și golurilor implicați în compensarea fazei FE [3, 4, 9, 10]. În plus, suprapunerea gradelor de libertate (GL) orbital și cel legat de rețeaua cristalină (vibrație și stres indus epitaxial) [11, 12] se adaugă la deformarilor de tip feroelectric [5] și la rotirile octaedrelor de oxigen [13] ce se propaga în regiunea de interfață, modulând lungimea legăturii chimice Mn-O în comparație cu cea din bulk. Ridicarea degenerării orbitale conduce la o ocupare ce depinde de energia diferita a acestora, influențând astfel caracterului intinerant al purtătorilor prin intermediul ocuparii preferentiale a starilor cu anumita simetrie [7, 8, 14].

Cuplajul dintre gradele de libertate de sarcina și cel legat de rețeaua cristalină include se poate exprima sub forma naturii polaronice a purtatorilor de sarcina, electroni si goluri, ce se propagă insotiti de distorsia rețelei cristaline din jurul acestora. O exprimare consacrata care descrie polaronii este aceea de quasiparticule in care electronii si/saug olurile sunt "imbracate" cu interactia pe care o sufera din partea retelei cristaline. Astfel de cuasiparticule explică mecanismul de formare a perechilor Cooper în supraconductorii conventionali [15], tranziția între mobilitatea ridicată și scăzută în materiale cu magnetorezistentă gigant [1] și localizarea puternică de sarcină ce insoteste tranziția metal-izolator în izolatorii Mott [16, 17]. Deci, pentru dezvoltarea de noi aplicatii avand la baza oxizii cu functionalitate avansata, este esențial să înțelegem cum interacția electron-fonon (EF) renormalizează masa efectivă și mobilitatea electronilor și golurilor (m_{eff}) . Putem extrage o astfel de informație din funcția spectrală $A(k,\omega)$ [18], care conține detalii despre efectul interacțiilor de tip multi-particulă (electron-electron și electron-bozon). Aceasta poate fi accesată direct prin spectroscopie de fotoelectroni rezolvată unghiular (ARPES), unde semnătura interactiei EF este dată de un umăr în $A(k,\omega)$, deplasat fata de maximul de la nivelul energiei Fermi cu energia corespunzatoare modului fononic, și de abaterea de la dispersia parabolică din benzile experimentale [18, 19] ce apare sub forma unui kink.

Figura 1. Proprietăți structurale și electronice. (A) Imagine de microscopie de electroni de inalta rezoluție a interfeței BTO/LSMO, și hărțile Ti L, Mn L, La M la nivel atomic. Harta RGB (în partea dreaptă) a fost obținută prin suprapunerea harților Ti, Mn și La. (B) Structura de benzi teoretică pentru LSMO pseudocubic și in inset densitatea locală de stări integrata ±0.2 eV în jurul punctelor Γ și A. (C) Suprafața Fermi calculată (SF) pentru LSMO cu structură tensionată la constanta din plan a STO. (D,F) SF în plan ale suprafetei LSMO în planurile ΓMX și X_ZAR înregistrate la hv = 643 eV și 708 eV. (E,G) SF ale LSMO\BTO, care arată o creștere a concentrației de electroni n_e și o scădere a celei de goluri n_h. (H) SF experimentale ale LSMO/BTO în planurile X_YMR și $\Gamma X_xM'$.

Noi am folosit spectroscopia de fotoemisie rezolvata unghiular cu fotoelectroni excitati cu raze X moi [20, 21], care poate sonda în spațiul **k** tridimensional al LSMO precum si în adâncime până in regiunea interfeței și care permite accesul la proprietățile electronice la interfața dintre LSMO peste care s-au depus straturi FE de BaTiO₃ (BTO) și PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ (PZT). Rezultatele noastre stabilesc coexistența polaronilor bidimensionali Frohlich datorati cuplajului dintre golurile cu masa efectiva mare si fononi si a polaronilor tridimensionali derivati din cuplajul electronilor cu masa efectiva mica cu vibratia retelei. Am aratat de asemenea ca taria cuplajului polaronic poate fi modificată prin intermediul orientarii polarizarii FE ce determina modularea sarcinii de la interfata in LSMO prin ocuparea preferențială a orbitalilor $e_g(3z^2-r^2)$ față de orbitalii $e_g(x^2-y^2)$. Tot pentru prima oara am evidentiat modul exact in care electronii si golurile participa la balanta de sarcina ce stabilizeaza orientarea bine definita a polarizarii feroelectrice din stratul adiacent.

Cel mai important aspect al experimentului este prepararea heterostructurilor multiferoice, cu un strat FE suficient de subțire pentru accesarea structurii electronice a interfeței folosind spectroscopia de raze fotoemisie cu raze X moi și păstrarea unei grosimi critice de \sim 3-6 celule unitate, pentru a conserva caracterul feroelectric al PZT și BTO [5, 23].

Interfața LSMO/FE este preparata astfel incat tranzitia de la LSMO la FE este LaSrO|TiO₂, astfel încât stresul și efectele date de terminația substratului să minimizeze despicarea Δe_g între orbitalii $3z^2 r^2$ și $x^2 y^2$ (12), cu **P** orientat către LSMO pentru a crește ocuparea stărilor $e_g(3z^2 r^2)$ [7, 8].

Figura 2. Banda cuasi-2D a golurilor și abaterea de la dispersia parabolică. (A,B) Vizualizarea structurii de benzi ale golurilor în LMSO în imaginile ARPES înregistrate la hv=708 eV de-a lungul direcției RAR (A), și la interfața LSMO|PZT (B). Maximele CDI (liniile punctate roșii), și CDI la E_F (liniile galbene) folosite pentru extragerea valorilor k_F . Liniile îngroșate arată structura de bandă calculate în cazul LSMO cu structură tensionată. (C, D) Maximele CDI la energie scăzută și fit-ul linear corespunzător dispersiilor parabolică și renormalizată la suprafața LSMO (C), și la interfața LSMO|PZT (D).

Imaginile de microscopie electronică cu rezoluție atomică și chimică (Fig. 1A) arată tranziția abrupta LaSrO|TiO₂ de la LSMO la BTO. În figura 1B sunt reprezentate calculele *abinitio* pe LSMO, tensionată epitaxial la valoarea din planul *ab* al substratului SrTO. Acestea indică coexistența a două tipuri de purtători de sarcină la nivelul Fermi *E*_F: electroni ușori (*m*_{eff}~0.4 *m*_e, unde *m*_e este masa electronului liber) în benzile 3D $e_g(3z^2-r^2)$, și goluri cu masă efectivă mare (*m*_{eff}~1.4) din benzile cuasi-2D $e_g(x^2-y^2)$, degenerate în punctul Γ . Suprafața Fermi corespunzătoare, reprezentată în Fig. 1C este similară din punct de vedere calitativ cu cele din lucrările anterioare [22, 26]. Ea reprezintă sferele 3D ale electronilor în spațiul k (în jurul punctului Γ), cu o ușoară anizotropie de masă de-a lungul direcțiilor ΓM și ΓX , având un caracter orbital mixt $e_g(3z^2-r^2)$ si $e_g(x^2-y^2)$. Golurile grele cu caracter cuasi-2D definesc cuburile în jurul punctului R din spatiul **k**, cu purtători predominanți in orbitalii $e_g(x^2-y^2)$ [26]. Suprafetele Fermi (SF) în planul k_x - k_y înregistrate la două energii diferite *hv* în apropierea planelor ΓXM și X_ZAR ale zonei Brillouin (ZB) sunt reprezentate în Fig. 1(D,F) pentru suprafata LSMO Fig. 1(E,G) si pentru interfata LSMO|BTO. SF calculate pentru LSMO tensionat sunt suprapuse peste datele experimentale. SF din Fig. 1H identifică caracterul 3D al electronilor de ela interfață. Volumul

Luttinger [27] al corespunzator electronilor și de golurilor cuantifică concetrațiile corespunzătoare ale electronilor (n_e) și golurilor (n_h). Astfel putem explora impactul variației densității de sarcină induse de către materialul FE asupra concentrației și renormalizării masei efective polaronice ale electronilor și golurilor. Această variație poate fi analizată din datele obtinute in ARPES.

Imaginile din Fig. 2A, B, înregistrate folosind energia de 708 eV, reprezintă dispersia benzilor în cuboidul format de goluri în spațiul **k** de-a lungul direcției RAR din ZB pentru suprafata LSMO (A) si pentru interfața PZT|LSMO. Maximele curbelor de distribuție ale impulsului (CDI) sunt suprapuse peste rezultatele experimentale cu linii roșii, iar CDI la nivelul E_F cu linii galbene permit extragerea vectorul de undă Fermi k_F folosit în calcularea densităților de sarcină.

În Tabelul 1 sunt raportate densitățile de purtatori experimentale calculate din valorile $k_{\rm F}$. Acest rezultat demonstrează că polarizarea FE saraceste semnificativ concentratia de goluri $n_{\rm h}$ la interfața LSMO|FE față de suprafața LSMO. Scăderea graduală a $n_{\rm h}$ manifestă starea așteptată de sărăcirea de purtatori indusă în LSMO de catre starea **P**⁻ a stratului superior de FE, unde câmpul FE este compensat de purtătorii din LSMO [2, 4]. Această evoluție măsoară direct mărimea **P**, cu **P**_{BTO} ~ 20 - 30 µC/cm [3] si **P**_{PZT} ~ 60 - 80 µC/cm² [5, 24].

<u> </u>	$5 50 \mu c/cm [5] $ $(1 FZ) 50 50 \mu c/cm [5, 24]$				
		LSMO	LSMO BTO	LSMO PZT	
k_F (Å ⁻¹)	Banda de goluri	0.22 ± 0.08	0.23± 0.11	0.25±0.10	
- 、 /	Banda de electroni	0.30±0.05	0.35 ±0.08	0.36 ± 0.07	
$n (\text{cm}^3)$	Banda de goluri	6.42×10 ²¹	6.18×10^{21}	5.65×10^{21}	
	Banda de electroni	0.46×10 ²¹	0.75×10 ²¹	0.82×10^{21}	

Tabelul 1 Variația concetrației purtătorilor. Vectorii de undă Fermi experimentali extrași din CDI la E_F pentru benzile care definesc sferele de goluri și de electroni; densitățiile de goluri și de electroni corespunzătoare LSMO comaprativ cu interfața LSMO|FE.

Mecanismul microscopic de cuplaj la interfață este rezultat în urma:

a) acumulării de sarcină în LSMO la interfața cu FE pentru a compensa sarcinile din FE și câmpul de depolarizare rezultat stabilizând o orientare bine definită a P [9]. Această acumulare de sarcină depinde de mărimea P și de compensarea internă a sarcinilor deja prezente în FE printr-un mecanism de autodopaj [24].

b) instabilitatatii FE ce constă în deplasarea cationilor din poziția centrosimetrica, modificarea tetragonalității și a octaedralității în stratul superior care se propagă în LSMO în primele celule unitate, reducând energia orbitalilor e_g și favorizând o ocupare preferențială [6–8]. Acest efect a fost, de asemenea, asociat cu o scalare a mărimii **P** legată de deplasarea cationului ținând cont de configurația centro-simetrică și în LSMO.

Revenind la rezultatele ARPES pentru $e_g(3z^2-r^2)$ din banda electronică (Fig. 3) pentru LSMO și interfața LSMO|PZT, observăm că dispersia lor în regiunea de energie joasă, mărită în (B,E), arată o abatere de la dispersia parabolică asemănătoare cu cea din benzile de goluri. În hărțile maximelor CDI din (C,F), abaterea apare la aproximativ aceeași energie ca în benzile de goluri, indicând originea lor în cuplajul cu acelasi mod fononic.

Figura 3. Benzi electronice 3D și abaterea de la dispersia parabolică. Imaginile ARPES înregistrate la hv = 643 de-a lungul direcției ΓX , vizualizând benzile electronice ale LSMO (A) și interfața LSMO/PZT (D). CDI la E_F (liniile galbene) utilizate la extragerea valorilor k_F . Imaginile (A,D) ARPES în detaliu (B,E), cu maximele CDI (liniile roșii punctate). Maximele CDI la energie scazută și linia de fit corespunzătoare dispersiilor parabolică și renormalizată în LSMO (C) și la interfața LSMO|PZT (F).

În timp ce în LSMO, abaterea și renormalizarea corespunzătoare a m_{eff} sunt bine vizibile, la interfața cu PZT efectele de renormalizare sunt aproape inexistente. Din fit-ul linear al dispersiilor benzilor in regiunea abaterii de la forma parabolica am extras vitezele Fermi corespunzătoare a benzilor nemodificate și renormalizate ale LSMO și la interfața LSMO|PZT (Tabel 2). Parametrii de cuplaj corespunzători α^{3D} , extrasi din calcule diagramatice Monte Carlo în cazul 3D, sunt prezentate în Tabelul 2. Similar benzilor de goluri, valorile α^{3D} se modifică de la un regim de cuplaj intermediar în LSMO (α^{3D} ~4.1) la un cuplaj slab la interfața LSMO|PZT (α ~1.5). Acestă evoluție arată că variația n_e datorată polarizării FE conduce la o ecranare mai bună a interactiei EF.

			LSMO	LSMO PZT
Banda goluri	de	m_{eff}/m_e	3.04±0.8	1.61±0.3
		α^{2D}	3.38	1.05
Banda electroni	de	m_{eff}/m_e	2.5±0.8	1.3±0.4
		α^{3D}	4.07	1.5

Tabel 2 Renormalizarea masei efective și taria cuplajului EF. Masele efective ale electronilor obtinute folosind un fit linear al dispersiilor de bandă în regiunea abaterii de la dispersia

parabolica si in afara acesteia. Constanta de cuplaj polaronic $a^{2D,3D}$ pentru polaroni Frohlich (golurile 2D și electronii 3D).

Aceste rezultate sunt incluse in manuscrisul "Ferroelectricity modulates polaronic coupling at multiferroic interfaces", trimis la jurnalul Science Advances si aflat in revizie.

Bibliografie:

1. H. J. A. Molegraaf, J. Hoffman, C. A. F. Vaz, S. Gariglio, D. van der Marel, C. H. Ahn, J.-M. Triscone, Magnetoelectric Effects in Complex Oxides with Competing Ground States. *Advanced Materials*. **21** (2009), pp. 3470–3474.

2. C. A. F. Vaz, J. Hoffman, Y. Segal, J. W. Reiner, R. D. Grober, Z. Zhang, C. H. Ahn, F. J. Walker, Origin of the magnetoelectric coupling effect in $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ multiferroic heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010)127202s.

3. I. Pintilie, C. M. Teodorescu, C. Ghica, C. Chirila, A. G. Boni, L. Hrib, I. Pasuk, R. Negrea, N. Apostol, L. Pintilie, Polarization-Control of the Potential Barrier at the Electrode Interfaces in Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 6 (2014), pp. 2929–2939.

4. D. G. Popescu, N. Barrett, C. Chirila, I. Pasuk, M. A. Husanu, Influence of hole depletion and depolarizing field on the BaTiO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ interface electronic structure revealed by photoelectron spectroscopy and first-principles calculations. *Physical Review B*. **92** (2015) 235442.

5. J. J. P. Peters, G. Apachitei, R. Beanland, M. Alexe, A. M. Sanchez, Polarization curling and flux closures in multiferroic tunnel junctions. *Nature Communications*. **7** (2016)13484.

6. J. M. Pruneda, V. Ferrari, R. Rurali, P. B. Littlewood, N. A. Spaldin, E. Artacho, Ferrodistortive Instability at the (001) Surface of Half-Metallic Manganites. *Physical Review Letters* **99** (2007) 226101.

7. D. Preziosi, M. Alexe, D. Hesse, M. Salluzzo, Electric-Field Control of the Orbital Occupancy and Magnetic Moment of a Transition-Metal Oxide. *Physical Review Letters* **115** (2015) 157401.

8. H. Chen, Q. Qiao, M. S. J. Marshall, A. B. Georgescu, A. Gulec, P. J. Phillips, R. F. Klie, F. J. Walker, C. H. Ahn, S. Ismail-Beigi, Reversible Modulation of Orbital Occupations via an Interface-Induced Polar State in Metallic Manganites. *Nano Letters*. **14** (2014), pp. 4965–4970.

9. L. C. Tănase, L. E. Abramiuc, D. G. Popescu, A.-M. Trandafir, N. G. Apostol, I. C. Bucur, L. Hrib, L. Pintilie, I. Pasuk, L. Trupină, C. M. Teodorescu, Polarization Orientation in Lead Zirconate Titanate (001) Thin Films Driven by the Interface with the Substrate. *Physical Review Applied*. **10** (2018) 034020.

10. J. E. Rault, G. Agnus, T. Maroutian, V. Pillard, P. Lecoeur, G. Niu, B. Vilquin, M. G. Silly, A. Bendounan, F. Sirotti, N. Barrett, Interface electronic structure in a metal/ferroelectric heterostructure under applied bias. *Physical Review B.* **87** (2013) 155146.

11. A. Tebano, C. Aruta, S. Sanna, P. G. Medaglia, G. Balestrino, A. A. Sidorenko, R. De Renzi, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, V. Bisogni, N. B. Brookes, Evidence of Orbital Reconstruction at Interfaces in UltrathinLa_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Films. *Physical Review Letters*. **100** (2008) 137401.

12. D. Pesquera, G. Herranz, A. Barla, E. Pellegrin, F. Bondino, E. Magnano, F. Sánchez, J. Fontcuberta, Surface symmetry-breaking and strain effects on orbital occupancy in transition metal perovskite epitaxial films. *Nature Communications*. **3** (2012) 2189.

13. E. J. Moon, P. V. Balachandran, B. J. Kirby, D. J. Keavney, R. J. Sichel-Tissot, C. M. Schlepütz, E. Karapetrova, X. M. Cheng, J. M. Rondinelli, S. J. May, Effect of Interfacial Octahedral Behavior in Ultrathin Manganite Films. *Nano Letters*. **14** (2014), pp. 2509–2514.

14. B. Cui, C. Song, H. Mao, Y. Yan, F. Li, S. Gao, J. Peng, F. Zeng, F. Pan, Manipulation of Electric Field Effect by Orbital Switch. *Advanced Functional Materials*. **26** (2016), pp. 753–759.

15. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity. *Physical Review*. **108** (1957), pp. 1175–1204.

16. M. A. Husanu, L. Vistoli, C. Verdi, A. Sander, V. Garcia, J. Rault, F. Bisti, L. L. Lev, T. Schmitt, F. Giustino, A. S. Mishchencko, M. Bibes. V. N. Strocov, Electron-polaron dichotomy of charge carriers in perovskite oxides, *Communication Physics* **3** (2020) 62.

17. H. Yamada, M. Marinova, P. Altuntas, A. Crassous, L. Bégon-Lours, S. Fusil, E. Jacquet, V. Garcia, K. Bouzehouane, A. Gloter, J. E. Villegas, A. Barthélémy, M. Bibes, Ferroelectric control of a Mott insulator. *Sci. Rep.* **3** (2013) 2834.

18. C. Cancellieri, A. S. Mishchenko, U. Aschauer, A. Filippetti, C. Faber, O. S. Barišić, V. A. Rogalev, T. Schmitt, N. Nagaosa, V. N. Strocov, Polaronic metal state at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nature Communications*. **7** (2016) 10386.

19. C. Verdi, F. Caruso, F. Giustino, Origin of the crossover from polarons to Fermi liquids in transition metal oxides. *Nature Communications*. **8** (2017) 15769.

20. V. N. Strocov, Intrinsic accuracy in 3-dimensional photoemission band mapping. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **130** (2003), pp. 65–78.

21. V. N. Strocov, X. Wang, M. Shi, M. Kobayashi, J. Krempasky, C. Hess, T. Schmitt, L. Patthey, Soft-X-ray ARPES facility at the ADRESS beamline of the SLS: concepts, technical realisation and scientific applications. *Journal of Synchrotron Radiation*. **21** (2014), pp. 32–44.

22. K. Horiba, M. Kitamura, K. Yoshimatsu, M. Minohara, E. Sakai, M. Kobayashi, A. Fujimori, H. Kumigashira, Isotropic Kink and Quasiparticle Excitations in the Three-Dimensional Perovskite ManganiteLa0.6Sr0.4MnO3. *Physical Review Letters*. **116** (2016) 076401.

23. Y. J. Shin, Y. Kim, S.-J. Kang, H.-H. Nahm, P. Murugavel, J. R. Kim, M. R. Cho, L. Wang, S. M. Yang, J.-G. Yoon, J.-S. Chung, M. Kim, H. Zhou, S. H. Chang, T. W. Noh, Interface Control of Ferroelectricity in an SrRuO3 /BaTiO3 /SrRuO3 Capacitor and its Critical Thickness. *Advanced Materials*. **29** (2017), p. 1602795.

24. 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, Polarization induced self-doping in epitaxial Pb(Zr0.20Ti0.80)O3 thin films. *Scientific Reports*. **5** (2015) 14974.

25. S. Merten, V. Bruchmann-Bamberg, B. Damaschke, K. Samwer, V. Moshnyaga, Jahn-Teller reconstructed surface of the doped manganites shown by means of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Physical Review Materials*. **3** (2019) 060401.

26. L. L. Lev, J. Krempaský, U. Staub, V. A. Rogalev, T. Schmitt, M. Shi, P. Blaha, A. S. Mishchenko, A. A. Veligzhanin, Y. V. Zubavichus, M. B. Tsetlin, H. Volfová, J. Braun, J. Minár, V. N. Strocov, Fermi Surface of Three-DimensionalLa1–xSrxMnO3Explored by Soft-X-Ray ARPES: Rhombohedral Lattice Distortion and its Effect on Magnetoresistance. *Physical Review Letters*. **114** (2015) 237601.

Act. 3.5

Denumire Activitate:

Caracterizari electrice pentru a pune in evidenta legatura dintre dopaj si proprietatile macroscopice.

Comparatie intre proprietatile electrice ale unor filme de PZT despuse din tinta pura preparata in cadrul proiectului (puritate 99.99 %) si o tinta comerciala achizitionata de la Pi-Kem (puritate 99.9 %)

Straturi epitaxial de PZT au fost crescute prin PLD pe suporti monocristalini de STO, cu electrode de baza din SRO, din doua tinte: una preparata din precursori cat mai puri in cadrul proiectului (colaborae CO si P3), pe care o vom denumi in continuare tinta pura, si una achizitionata de la firma Pi-Kem, pe care o vom denumi in continuare tinta pura are puritate de 99.99 % iar cea comerciala de 99.9%. Diferenta de puritate este de 0.01 %, iar impuritatile din tinta comerciala este de asteptat sa se regaseasca si in stratul PZT depus. Aceste impuritati pot substitui atomii de Pb si Zr/Ti si pot actiona ca centri donori sau acceptori daca au valente diferite de cele ale atomilor component ai PZT. Este de asteptat deci ca diferenta de puritate sa afecteze proprietatile electrice ale straturilor de PZT depuse din tinta pura si tinta comerciala.

Inainte de a prezenta rezultatele masuratorilor electrice, trebuie mentionat ca aceste imuritati au influenta si asupra structurii cistaline a PZT, din analize de raze X constatandu-se ca straturile PZT depuse din tinta comerciala au o constanta de retea out-of-plane ceva mai mare decat cea a straturilor PZT depuse din tinta pura, in timp ce constanta in-plane ramane aproximativ aceeasi. Rezulta ca tetragonalitatea este mai mare in PZT depus din tinta comerciala fata de cel depus din tinta pura, cee ace poate duce la o valoare mai mare a poarizarii feroelectrice.

Intr-adevar, masuratorile de histerezis au relevant ca polarizarea in PZT-comercial este de 85-90 μ C/cm², in timp ce in PZT-put polarizarea este de 75-80 μ C/cm² (vezi si figura 1).

Fig. 1 Curbe de hysteresis pentru PZT- commercial (a) si PZT-pur (b).

Diferente s-au gasit si in valorile constantelor dielectrice, asa cum rezulta din caracteristicile C-V prezentte in figura 2.

Fig. 2 Dependenta de tensiune a constantei dielectrice si pierderilor pentru PZT-put (a si b) si PZT-comercial (c si d).

Constnata dielectic este mai mare in PZT-pur, probabil datorita prezentei unei cantitati mai mari de domenii a-c, dupa cum releva studiile PFM prezentate in figura 3.

Fig. 3 Topografia, harta de polare, amplitudinea si faza semnalului PFM pentru PZT-comercial (stanga) si PZT-pur (dreapta).

Din figura 3 se observa ca PZT-comercial este aproape mon-domeniu, cu o pondere foarte mica de domenii a, in timp ce PZT-pur are numerose domenii a-c care pot raspunde usor la orice semnal electric a.c., cee ace poate duce la valori ridicate ale constantei dielectrice.

Caracteristicile I-V sunt prezentate in figura 4.

Fig. 4 caracteristici I-V pentru PZT-comercial (linie) si PZT-pur (markere).

Din. Figura 4 se poate observa ca PZT-pur are un current de scurgeri cu un ordin de marime mai mic decat PZT-comercial.

Masuratorile I-V cu temperature au fost utilizate pentu a extrage estimari pentru inaltimea barierelor de potential la interfetle cu electrozii. Rezultatele sunt sintetizate in tabelul urmator.

Sample	$\phi_B^{0V}(eV)$		
	Positive voltage	Negative voltage	

PZT-IH	AD	0.285	0.273
	P+	0.136	0.153
	P-	0.153	0.149
PZT-CO	AD	0.113	0.209
	P+	0.118	0.114
	P-	0.127	0.121

Se poate observa ca barierele de potential in PZT-pur sunt mai mari decat in PZT-comercial, indifferent de starea de polarizare. Acest rezultat poate fi explicat prin faptul de impuritatile din PZT-comecial induc nivele energetice in banda interzisa care modifica pozitia nivelului Fermi fata de PZT-pur.

Rezultatele au fost colectate si prezentate intr-un manuscris submis pentru consideratie la Journal of Applied Physics. Un jurnal alternative ar fi Nanomaterials.

Rezultate preliminare privind proprietatile electrice ale straturilor PZT dopate cu Fe sau Nb prin codepunere (vezi si activitatea 3.3)

Rezultatele masuratorilor electrice sunt prezentate in figurile urmatoare.

Fig. 5 Curbe de histerezis pentru PZT-pure, PZT-Fe (dopat cu ~1 % Fe) si PZT-Nb (dopat cu ~1 % Nb).


Fig. 6 Caracteristici C-V inregistrate la temperature camerei si diferite frecvente pentru PZT-pur, PZT-Fe si PZT-Nb.



Fig. 7 Caracteristici I-V inregistrate la temperature camerei si diferite stari de polarizare pentru PZT-pur, PZT-Fe si PZT-Nb.

Din masuratorile I-V cu temperatura au fost estimate inaltimile barierelor de potential, iar rezultatele sunt prezentate in tabelul urmator.

Sample		$\phi_{B}^{0V}\left(eV ight)$	
		Positive voltage	Negative voltage
PZT	AD	0.285	0.273

	P+	0.36	0.15
	P-	1.09	1.04
PZT+Nb	AD	0.15	0.148
	P+	0.173	0.17
	P-	0.173	0.169
PZT+Fe	AD	0.146	0.139
	P+	0.124	0.122
	P-	0.134	0.133

Rezultatele urmeaza a fi pocesate si analizate pentru a putea fi prezentate sub forma unui manuscris ce va fi trimis spre publicare in prima jumatate a anului viitor.

Studii privind integrarea PZT pe suporti de Si.

Avand in vedere importanta integrarii feroelectricilor in tehnologii semiconductoare, au fost intreprinse studii privind proprietatile straturilor PZT20/80 crescute pe Si cu strat buffer de STO. Acesta din urma a fost crescut prin MBE de catre colaboratotorii nostril din Franta. Rezultatele au fost comparate cu cele obtinute in cazul PZT depus pe support de STO monocristalin. In ambele cazuri stratul de PZT a fost depus din tinta comerciala.

Masuratorile electrice au relevant faptul ca PZT depus pe STO/Si are polarizare mai mica si constanta dielectrica mai mare, cee ace se explica prin faptul ca ponderea domeniilor in-plane (domenii a) este mai mare decat pentru PZT depus pe suport STO monocristalin. Cu toate acestea, rezultatele sunt promitatoare si arata ca PZT poate fi integrat pe Si folosind straturi buffer adecvate,



Fig. 8 Sinteza analizelor structural XRD si TEM pentru PZT depus pe STO/Si, care arata calitatea epitaxial buna a stratului ferroelectric.



Fig. 9 Sinteza studiilor PFM pentru PZT depus pe STO monocristalin (stanga) si pe STO/Si (dreapta), care arata o pondere mare de domenii a-c in PZT depus pe STO/Si, cee ace poate explica valoarea mai mica a polarizarii.



Fig. 10 Sinteza comparative a masuratorilor electrice effectuate pe PZT depus pe STO monocristalin (stanga) si pe STO/Si. Se constata si prezenta unui effect pyroelectric insemnat pentru PZT depus pe STO/Si, cu un coefficient pyroelectric comparabil cu cel al PZT crescut pe STO monocristalin. Aceasta ofera posibilitatea integrarii ariilor de detector pioelectrici direct pe suporti de Si.

Rezultatele de mai sus fac obiectul unui articol cu evaluare favorabila la Materials Science and Engineering B (revizia este in curs de finalizare si submisie).

Studii preliminare privind existent unor posibile faze feroelectrice in cristale MAPI, material utilizat pentru cellule solare perovskite

Au fost effectuate masuratori de spectroscopie de impedanta pe cristale MAPI. Rezultatele, correlate cu cele obtinute din studii XRD, sugereaza prezenta unei posibile tranzitii de faza de la o structura cubica la una tetragonala, cee ace ar sugera si o posibila prezenta a feroelectricitatii in MAPI, mai vizibila la frecvente foarte joase. Manifestarea prin curba de histerezis este, cel mai

probabil, mascata de prezenta unei conducti ionice importante in domeniul frecventelor joase. Rezultatele au fost sintetizate intr-un manuscris ce va fi submis in urmatoarele luni la un jurnal ISI cu factor de impact cat mai ridicat.



Spectre de raze X care arata o splitare specifica fazei tetragonale, cu o temperature de tranzitie in jur de 60 0 C.



Reprezentare 3D a constantei dielectrice, functie de frecventa si temperature, aratand un maxim important la temperature in jure de 60-70 0 C, c ear putea fi asiciat unei tranzitii de faza feroelectrice.

Act. 3.6 Denumire Activitate:

Raportare, publicare, prezentari conferinte.

Au fost publicate 4 lucrari, iar alte 6 sunt submise si se aflta in process de revizie sau evaluare. Mai sunt in pregatire alte 4 manuscrise. Mai jos este lista cumulate de lucrari publicate sau submise in vederea publicarii.

Lista lucrari

Nr.	Titlu, jurnal, etc.	Autori	IF	AIS
1	Memcomputing and Nondestructive Reading in	Georgia A. Boni, Lucian D.	4.532	1.832
	Functional Ferroelectric	Filip ,* Cristina Chirila,		
	Heterostructures	Alin Iuga, Iuliana Pasuk,		
	PHYSICAL REVIEW APPLIED 12 , 024053 (2019)	Luminita Hrib,		
		Lucian Trupina, Ioana Dintilio and Lucian Dintilio		
2	Polarization branches and optimization calculation	Filin, Lucian D.: Plugaru.	1 826	0.672
-	strategy applied to ABO(3) ferroelectrics	Neculai; Pintilie, Lucian	11020	0.072
	MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS			
	SCIENCE AND			
	ENGINEERING Volume: 27 Issue: 4 Article			
	Number: 045008 Published: JUN 2019			
3	Low value for the static background	Georgia Andra Boni,	4.011	1.286
	dielectric constant in epitaxial PZT	Cristina Florentina Chirila,		
	thin films	Luminita Hrib, Raluca		
	Scientific Reports (2019) 9:14698	Negrea,		
	https://doi.org/10.1038/s41598-019-51312-8	Lucian Dragos Filip, Ioana		
4		Pintilie & Lucian Pintilie	2 702	1 400
4	Designing functional terroelectric interfaces from	Rusu, Dorin; Filip, Lucian;	3.783	1.489
	hirst-principles: Dipoles and band bending at oxide	Pinulle, L; Butler, Kelth;		
	2019 New I	r iugaru, Neculai		
	<i>Phys</i> 21 113005 https://doi.org/10.1088/1367-			
	2630/ab4d8b			
5	Impact on Ferroelectricity and Band Alignment of	Popescu, Dana	3.729	0.790
	Gradually Grown Au on BaTiO3	Georgeta; Husanu, Marius		
	PHYSICA STATUS SOLIDI-RAPID RESEARCH	Adrian; Chirila,		
	LETTERS Volume: 13 Issue: 7 Article	Cristina; Pintilie,		
	Number: 1900077 Published: JUL 2019	Lucian; Teodorescu,		
		Cristian Mihail		0.1=1
6	The interplay of work function and polarization	D.G. Popescu ^{1,*} , M.A.	5.155	0.671
	state at the Schottky barriers height for Cu/BaTiO3	Husanu ¹ , C. Chirila ¹ , L.		
	Interface	Pintille ² and C.M.		
	Applied Surface Science $502, 144101, (2020)$	Teodorescu		
	502,177101 (2020)			
7	(Ba,Sr)TiO ₃ solid solutions sintered from sol-gel	Roxana Elena Patru ¹ .	3.450	0.454
	derived powders: An insight into the composition	Constantin Paul Ganea ¹ ,		-
	and temperature dependent dielectric behavior	Catalina-Andreea Stanciu ² ,		
	Ceramics International	Vasile-Adrian Surdu ² ,		
	46(4), pp. 4180-4190 (2020)	Roxana Trusca ² , Adelina-		
		Carmen Ianculescu ^{2*} , Ioana		
		Pintilie ^{1*} , Lucian Pintilie ¹		
0	Delemination Caritabing and New York Correction	Lucion Distilia Councie	4 10 4	1 6 40
ð	rolarization Switching and Negative Capacitance in Epitewial Db/Zr0 2Ti0 803	Andro Roni Cristino	4.194	1.049
	Thin Films	Chirila I uminita Hrib		
	PHYSICAL REVIEW APPLIED 14 014080 (2020)	Lucian Trunina Lucian		
	······································	Dragos Filip, and Ioana		
		Pintilie		

9	Resistance hysteresis correlated with synchrotron radiation surface studies in atomic sp2 layers of carbon synthesized on ferroelectric (001) lead zirconate titanate in an ultrahigh vacuum RSC Adv., 2020, 10, 1522	Nicoleta Georgiana Apostol, Daniel Lizzit, George Adrian Lungu, Paolo Lacovig, Cristina Florentina Chiril'a, Lucian Pintilie, Silvano Lizzit and Cristian Mihai Teodorescu	3.119	0.516
10	Energy storage performance of ferroelectric ZrO ₂ film capacitors: effect of HfO ₂ :Al ₂ O ₃ dielectric insert layer, Journal of Materials Chemistry A 8 , 14171–14177 (2020). DOI: 10.1039/d0ta04984k WOS:000551538000029	J. P. B. Silva*, J. M. B. Silva, K. C. Sekhar*, H. Palneedi*, M. C. Istrate, R. F. Negrea, C. Ghica , A. Chahboun, M. Pereira and M. J. M. Gomes,	11.301	1.999
11	Polarization-dependent magnetism of the Ni/BaTiO ₃ interface, Physical Review Materials 4 , 034402 (11 pp.) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.034402 WOS:000517972500002	A. E. Bocirnea, D. G. Popescu*, C. Chirila, R. M. Costescu, V. Kuncser, V. Stancu, L. Trupina, I. Pasuk, A. M. Vlaicu, M. A. Husanu and C. M. Teodorescu	3.337	1.154
12	Ferroelectricity modulates polaronic coupling at multiferroic interfaces Science Advances, in revizie	Marius A. Husanu, Dana G. Popescu, Federico Bisti , Luminita Hrib, Lucian Filip, Lucian Pintilie, Iuliana Pasuk , Raluca Negrea, Leonid Lev, Thorsten Schmitt, Andrey S. Mishchenko, Cristian M. Teodorescu and Vladimir N. Strocov	13.116	5.683
13	Effect of strain and stoichiometry on the ferroelectric and pyroelectric properties of the epitaxial Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ films deposited on Si wafers Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, in revizie	C. Chirila, G. A. Boni, L. D. Filip, M. A. Husanu, S. Neatu, C. Istrate, L. G. Le Rhun, B. Vilquin, L. Trupina, I. Pasuk, M. Botea, I. Pintilie, L. Pintilie	4.706	0.605
14	Negative capacitance in epitaxial ferroelectric capacitors evidenced by dynamic dielectric characterization Materials Today Communications, in revizie	G. A. Boni, C. F. Chirila, L. D. Filip, I. Pintilie, L. Pintilie	2.678	0
15	The role of interface defect states in n and p-type Ge Metal-Ferroelectric-Semiconductor structures with Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ferroelectric Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, revizie submisa	Georgia A. Boni, Cosmin M. Istrate, Christina Zacharaki, Polychronis Tsipas, Stefanos Chaitoglou, Evangelos K. Evangelou, Athanasios Dimoulas, Ioana Pintilie, Lucian Pintilie	1.759	0.471
16	Ferroelectricity in thin films driven by charges accumulated at interfaces, Physical Chemistry Chemical Physics, under review (2020).	C. M. Teodorescu	3.430	0.854
17	Band ferromagnetism of 3d metals,	C. M. Teodorescu	3.998	1.261

Scientific Reports, under review (2020).		
	78.124	21.386

In cee ace priveste participarea la conferinte, aceasta a fost puternic limitat de pandemia COVID-19. Au fost doar cateva participari la conferinte organizate virtual.

Ar mai fi de mentionat ca directorul de proiect este editor invitat la numare speciale ale jurnalelor Nanomaterials si Electronic Materials (MDPI). A devenit si membru al colectivului editorial pentru jurnalul Electronic Materials (MDPI).