

**Contractor: INCDFM**  
**Cod fiscal : RO9068280**

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

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

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

## **RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI**

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

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

**Faza nr. 9: Efecte de interfata in structuri complexe feroelectric-feromagnetice**

**Termen: 12.08.2016**

### 1. Obiectivul proiectului:

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

### 2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

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

vedere cele cu proprietati semiconductoare, dielectrice/ feroelectrice/ multiferoice/ piroelectrice/piezoelectrice si supraconductoare. Un accent aparte va fi pus pe anduranta in exploatare, cost redus, flexibilitate, abundenta naturala a elementelor constitutive si amprenta redusa asupra mediului inconjurator

### 3. Obiectivul fazei:

Se urmareste cum schimbarea stratului care joaca rol de electrod de baza in structuri complexe feroelectric-feromagnetic afecteaza proprietatile structurale, electrice si magnetice. Se au in vedere materiale feroelectrice de tip PZT sau BTO si ferite de tip CFO sau NFO. Ca substrat va fi folosit STO monocristalin, iar electroda de baza va fi SRO sau LSMO. Astfel de structuri pot prezenta proprietati fizice multiple precum multifericitate, cuplaj megnetoelectric, bistabilitate rezistiva.

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

Pentru atingerea obiectivului se au in vedere urmatoarele: realizarea heterostructurilor epitaxiale de material feroelectric si material feromagnetic pe electrozi diferiti, utilizand ca metoda de depunere ablatia in fascicol laser pulsant; analiza structurala a heterostructurilor prin tehnici specifice cum ar fi difractia de raze X si microscopia electronica de transmisie; investigarea proprietatilor magnetice si electrice prin utilizarea unor metode specifice de masura (magnetometrie VSM si SQUID, masuratori de capacitate si impedanta, etc.). Datele obtinute vor fi utilizate la redactarea unei lucrari.

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

#### **Introducere**

In ultimii ani, unul dintre subiectele de interes stiintific crescut este reprezentat de sistemele multiferoice, in faza unica sau materiale composite, ce au cel putin doi parametri de ordonare, ca de exemplu polarizare feroelectrică si magnetizare spontana, fiecare dintre acesti parametri prezentand o curba de histerezis atunci cand probei i se aplica un camp extern electric sau respectiv magnetic [1], [2].

Materialele multiferoice compozite sunt studiate in special datorita valorilor mai mari ale coeficientilor de cuplaj magnetoelectric in comparatie cu cele obtinute in cazul materialelor in faza unica (ca de exemplu  $\text{BiFeO}_3$ ) [3], [4]. Cateva tipuri de structuri de filme subtiri multi-strat au fost studiate de-a lungul timpului, acestea continand straturi alternativ feroelectrice (de exemplu  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) sau  $\text{BaTiO}_3$  (BTO)) si feromagnetice (de exemplu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) sau  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  (LSMO)). Cresterea cuplajului magnetoelectric in astfel de structuri este explicat fie prin tensiuni mecanice ce apar la interfetele straturilor constituate (exemplu PZT/CFO) [5] fie prin efecte mediate de sarcini (exemplu heterostructurile PZT/LSMO) [6], [7].

Existenta interfetelor intre materiale cu proprietati diferite atat structurale cat si electrice/dielectrice sau magnetice, genereaza schimbari ale caracteristicilor structurilor multi-strat fata de cele ale materialelor constituate prin interactii mecanice (tensiuni in retelele cristaline ale filmelor), interactii electrostatice sau prin interactii de schimb magnetice.

Pentru acest studiu au fost depuse doua structuri tri-strat PZT/CFO/PZT pe substrat STO, folosind ca strat buffer si electrod de spate fie SRO fie LSMO. Proprietatile magnetice si cele dielectrice/ ferroelectrice au fost analizate raportandu-se fie la proprietatile straturilor constituate fie la schimbarile structurale si electrostatice induse de schimbarea electrodului de spate.

## Caracterizare structurala

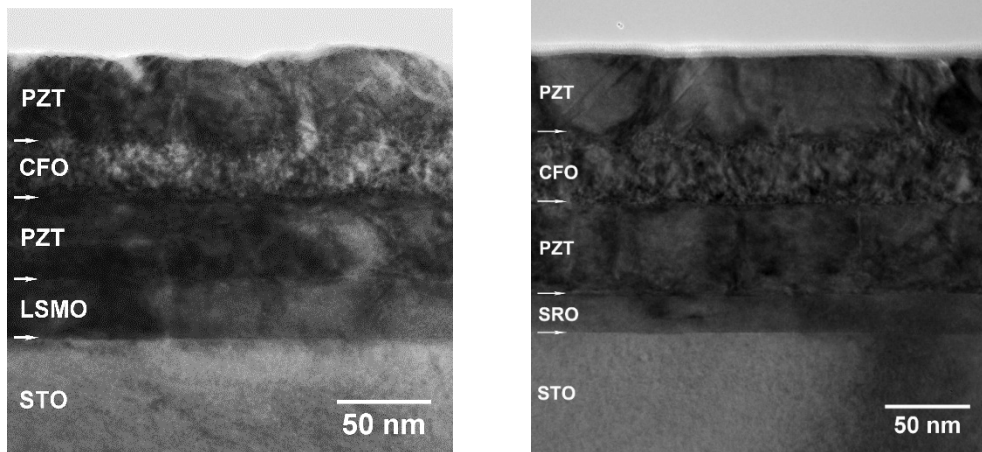


Figura 1 Imaginile TEM la marire mica ce evidentieaza heterostructurile a) PZT/CFO/PZT/LSMO/STO si b) PZT/CFO/PZT/SRO/STO;

Imaginile de microscopie TEM conventional (Fig.1 a) si b)) arata distributia si morfologia straturilor subtiri. Grosimea stratului de LSMO este de aproximativ 30nm, iar a stratului de SRO de 20nm. Pentru ambele structuri grosimile straturilor de PZT sunt de aproximativ 50nm, iar a stratului intermediar de CFO de aproximativ 30nm. Imaginile de difractie SAED (nu sunt prezente aici) confirma cresterea epitaxiala a tuturor straturilor depuse. Relatiia intre orientarile axelor cristalografice ale straturilor de PZT si CFO fata de substratul STO este urmatoarea:  $[011]_{STO} \parallel [011]_{PZT} \parallel [022]_{CFO}$ . In cazul structurii PZT/CFO/PZT/LSMO/STO straturile subtiri au o densitate de defecte mai mare, iar interfetele si suprafata probei sunt mult mai rugoase.

## Magnetism

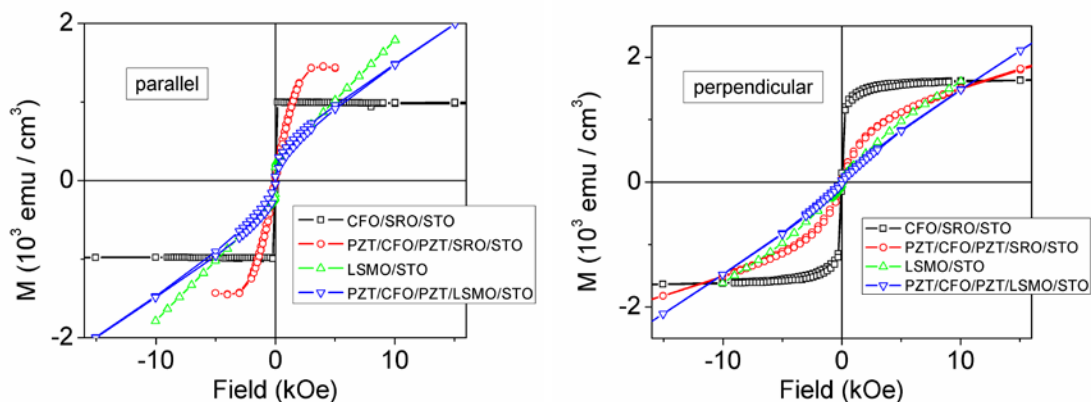


Figura 2 Curbele de histerezis (magnetizare in functie de camp mahnetic aplicat) in geometrie paralela si perpendiculara

Proprietatile magnetice ale acestor structuri sunt evidentiate prin curbele de histerezis (Figura 2), pentru care a fost scazuta componenta diamagnetica. Se obtin diferite valori ale campurilor

coercitive si diferite tendinte de saturare in functie de geometria de masura perpendiculara sau paralela, datorita existentei unor mecanisme de rotatie a spinilor precum si a anizotropiilor out-of plane diferite.

In geometrie paralela, magnetizarea structurilor CFO/SRO si PZT/CFO/PZT/SRO sunt saturate, avand o contributie semnificativa a filmul paramagnetic SRO. Magnetizarea de saturatie in cazul CFO/SRO este mai mica in comparatie cu cea a probei PZT/CFO/PZT/SRO, aratand ca momentul magnetic per unitate de formula a stratului de CFO este mai mic in primul caz (o structura de spin mai dezordonata). In cazul CFO depus pe LSMO, structura de spin pare sa fie mult mai dezordonata, la fel cum se observa si in cazul filmului de LSMO, spinii magnetici se reorienteza foarte greu in lungul directiei campului aplicat. Aceste observatii se pot interpreta fie presupunand ca o mare parte din atomii magnetici sunt in stare paramagnetica datorita interactiilor chimice locale, fie axele de usoara magnetizare sunt orientate aleator.

Filmul subtire de CFO depus direct pe stratul buffer SRO, prezinta o coercitivitate mai mare in comparatie cu restul probelor multistrat datorita proprietatilor structurale- apropiate de cazul ideal –structura de tip invers-spinel.

### Caracterizarea electrica

In Figura 3 sunt prezentate curbele de histerezis a polarizarii in functie de tensiunea aplicata pentru heterostructura PZT/CFO/PZT depusa fie pe electrod de spate SRO fie LSMO. Curbele rectangulare obtinute demonstreaza proprietatea de feroelectricitate. In cazul structurii depuse pe LSMO valoarea polarizarii remanente este  $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , iar in cazul structurii depuse pe SRO polarizare remanenta are valoarea de  $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

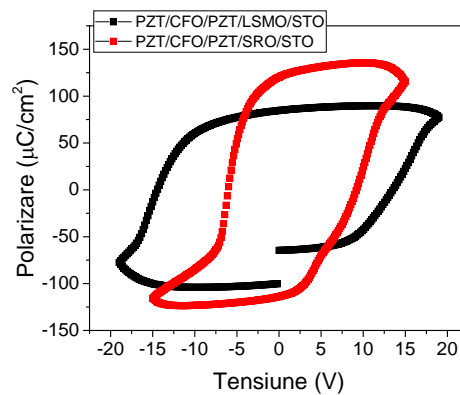


Figura 3 Curbele de histerezis feroelectric inregistrate pe cele doua heterostructuri studiate

Figura 4 a) si b) prezinta comparativ pentru ambele structuri dependenta capacitatii ( $C_p$ ) si a pierderilor dielectrice ( $\tan(\delta)$ ) in functie de frecventa, aceste rezultate putand fi comparate cu cele obtinute pe filme subtiri de PZT si CFO, depuse pe substrat STO cu electrod de spate SRO (Figura 4c) si d)). Pentru stratul PZT in faza unica, caracteristica dielectrica este specifica pentru un material feroelectric: capacitatea are o mica variatie cu frecventa, iar pierderile dielectrice sunt mici [8]. In cazul stratului simplu CFO, de asemenea obtinem un comportament specific feritelor: capacitatea prezinta o variatie de aproximativ un ordin de marime atunci cand frecventa creste de la 100Hz la 1MHz, iar pierderile dielectrice prezinta o descrestere abrupta la frecvente mici, urmata de un maxim in jurul frecventei de 1kHz, apoi o crestere cu cresterea frecventei [9], [10]. Mecanismele de polarizare care influenteaza caracteristica dielectrica in acest interval de frecvente in cazul CFO sunt fie prezenta sarcinilor de conductie, zonele de saracire de sarcina

spatiale la interfața cu electrozii [9], fie procese de hopping a electronilor între inonii de  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  în direcția câmpului aplicat [11]. Se observă ușor că comportamentul dielectric al structurilor tri-strat este diferit față de cel al straturilor în faza unică de PZT sau CFO. Deși caracteristicile dielectrice sunt influențate în special de prezența stratului de CFO în comparație cu stratul simplu de PZT (descreșterea de tip “step-like” a capacității și prezența maximumului în pierderile dielectrice), totuși acestea sunt puternic influențate de existența interfețelor între CFO și straturile PZT de rezistivitate mare (pierderile dielectrice sunt mult mai mici în comparație cu cele ale filmelor în faza unică CFO). De asemenea, la frecvențe mici, valoarea constantei dielectrice aproximată din valoarea capacității măsurate pentru structurile multi-strat este mai mare (220 la 100Hz în cazul electrodului de spate LSMO) în comparație cu cea pentru PZT în faza unică (80-120 în funcție de calitatea structurală [12]). Această creștere a capacității la frecvențe mici este asociată cu existența unei polarizări interfaciale, datorată numărului mare de interfețe între materiale cu rezistivitate și permitivitate diferită [13]. Comportamentul dielectric al structurilor tri-strat este afectat și de natura electrodului de spate. Astfel, în cazul electrodului de spate LSMO, densitatea de sarcini libere este mai mare în comparație cu cazul structurii cu electrod de spate SRO (curenți de scurgere mai mari în primul caz), ceea ce explică creșterea valorilor pierderilor dielectrice în primul caz. Valorile crescute ale capacității în cazul structurii depuse pe electrod de spate LSMO pot fi legate de diferențele structurale. Filmele de PZT depuse pe SRO prezintă în general o polarizare orientată către suprafața superioară [14], așa cum probabil se întâmplă și în cazul primului strat de PZT din structura multi-strat depusă pe SRO. Aceste straturi pot avea un răspuns mai slab la câmpurile electrice aplicate, în comparație cu cazul în care straturile de PZT sunt total relaxate (structura depusă pe LSMO).

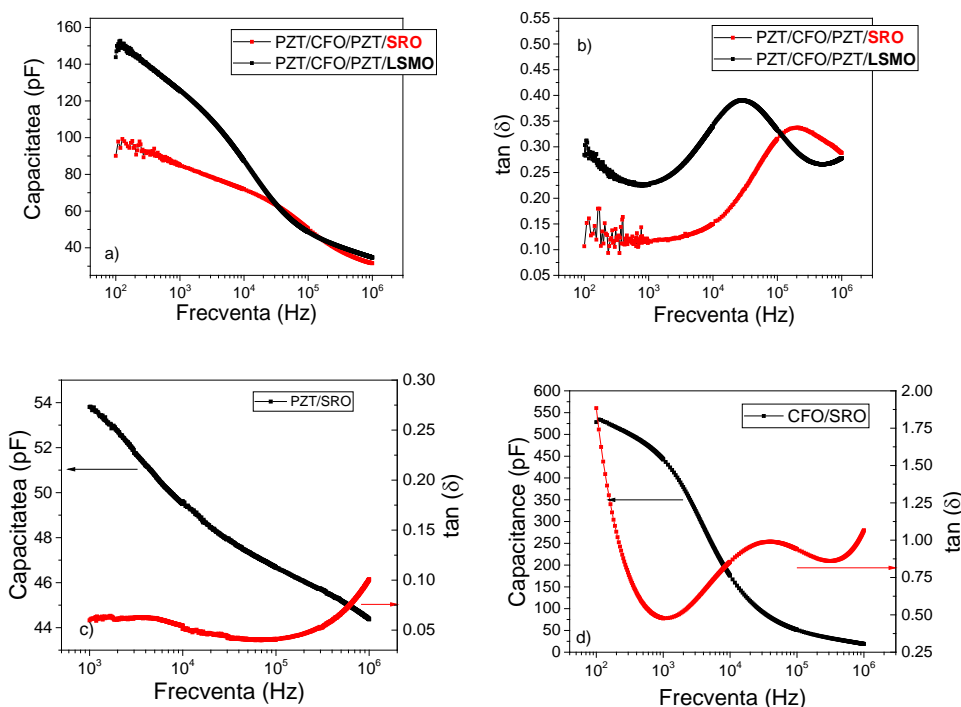


Figura 4 a) Caracteristica capacitate în funcție de frecvență; b) dependența pierderilor în funcție de frecvență; c) caracteristica capacitate/pierderi în funcție de frecvență pentru un strat de PZT; d) caracteristica capacitate/pierderi în funcție de frecvență pentru un strat de CFO;

Pentru frecvente mai mari de 50 kHz contributia efectelor de interfata scade (relaxare), ramane doar raspunsul volumului, si se observa ca valorile capacitatilor este aproximativ egala pentru ambele structuri. Pentru frecventa de 100 kHz caracteristica capacitate-tensiune (C-V) a fost inregistrata pentru diferite temperaturi in intervalul 150K-400K. Comportametul feroelectric este confirmat prin forma de tip fluture.

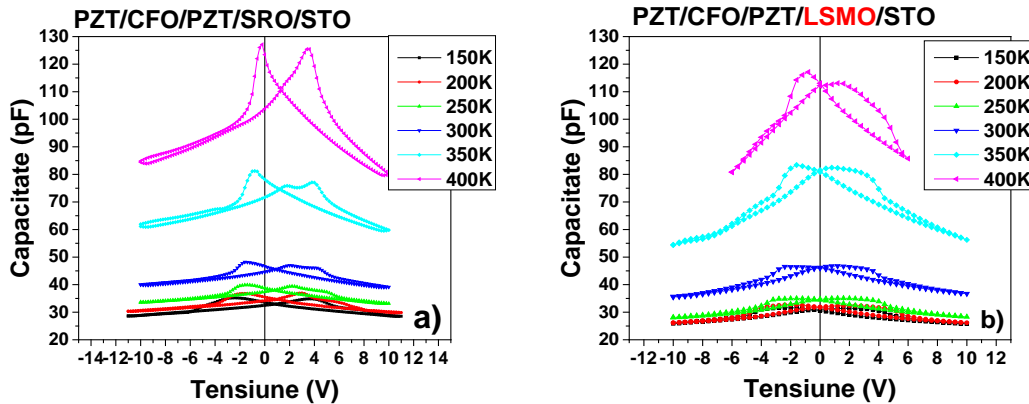
Pentru tensiuni mai mari ca tensiunea coercitiva, unde polarizarea este saturata si nu exsita reversare a polarizarii, dependenta capacitatii de tensiune este tipica unui contact Schottky [15], ceea ce inseamna ca reprezentarea  $\frac{1}{C^2} = f(V)$  este liniara, iar din panta acestei reprezentari se obtine densitatea de sarcini libere (generate de donori/acceptori si sarcini capturate pe nivele de captura). Astfel, in cazul structurii PZT/CFO/PZT depusa pe LSMO,  $N_{eff}$  calculat este aproximativ  $2 * 10^{24} m^{-3}$  pentru ambele polaritati iar in cazul structurii depuse pe SRO, densitatea efectiva de sarcine este  $5 * 10^{25} m^{-3}$  si  $8 * 10^{25} m^{-3}$  pentru tensiuni pozitive respectiv tensiuni negative. Aceste diferente pot fi legate in special de calitatea structurala a straturilor de PZT.

In figura 5c) este reprezentata depedenta constantei dielectrice in functie de temperatura pentru ambele structuri. Se observa ca pentru temperaturi mai mici de 300K, constanta dielectrica creste usor cu cresterea temperaturi, pe cand pentru temperaturi mai mari aceasta prezinta o crestere rapida asociata cu descresterea impedantei stratului de CFO (figura inset).

Pentru temperatura 300K, constanta dielectrica calculata pentru aceste structuri este aproximativ 60, ceea ce este o valoare mult mai mica in comparatie cu cea a unui strat simplu de PZT. Acest rezultat este explicat daca se considera structurile ca fiind doi condensatori conectati in serie, unul

atribuit straturilor de PZT, iar celalalt stratului de CFO:  $\frac{\epsilon}{d} = \frac{\frac{\epsilon_{PZT} * \epsilon_{CFO}}{d_{PZT} * d_{CFO}}}{\frac{\epsilon_{PZT}}{d_{PZT}} + \frac{\epsilon_{CFO}}{d_{CFO}}}$ , unde  $\epsilon = 60$  este

constanta dielectrica a structurii.  $\epsilon_{PZT} = 120$ ,  $\epsilon_{CFO} = 20$  [6] [8],  $d_{PZT} = 100 nm$  grosimea straturilor de PZT,  $d_{CFO} = 30 nm$  grosimea stratului de CFO.



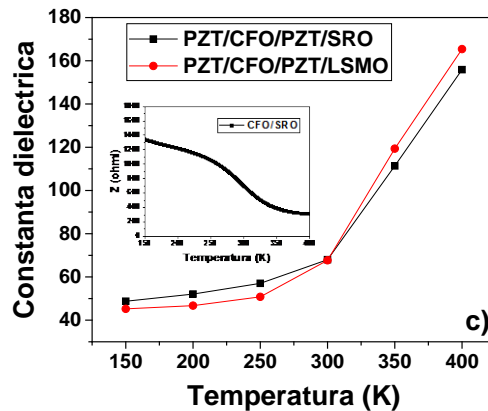


Figura 5 a)b) Caracteristica capacitate-tensiune pentru cele doua structuri studiate si c) dependenta constantei dielectrice in functie de temperatura pentru cele doua structuri (inset- dependenta impedantei in functie de temperatura pentru un strat de CFO)

### Bibliografie

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, Aug. 2006.
- [2] M. Bibes and A. Barthélémy, "Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 425–426, Jun. 2008.
- [3] L. W. Martin, S. P. Crane, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, and R. Ramesh, "Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434220, Oct. 2008.
- [4] M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M. J. V. Bael, K. Temst, A. Vantomme, and M. Grundmann, "Multiferroic BaTiO<sub>3</sub>–BiFeO<sub>3</sub> composite thin films and multilayers: strain engineering and magnetoelectric coupling," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 13, p. 135303, Apr. 2014.
- [5] Z. Li, Y. Gao, B. Yang, Y. Lin, R. Yu, and C.-W. Nan, "Influence of Stress and Orientation on Magnetoelectric Coupling of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>–CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Bilayer Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 4, pp. 1060–1066, Apr. 2011.
- [6] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, Y. Segal, J. W. Reiner, R. D. Grober, Z. Zhang, C. H. Ahn, and F. J. Walker, "Origin of the Magnetoelectric Coupling Effect in PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> Multiferroic Heterostructures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 12, p. 127202, Mar. 2010.
- [7] J. M. Rondinelli, M. Stengel, and N. A. Spaldin, "Carrier-mediated magnetoelectricity in complex oxide heterostructures," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 46–50, Jan. 2008.
- [8] C. S. Hwang, B. T. Lee, C. S. Kang, K. H. Lee, H.-J. Cho, H. Hideki, W. D. Kim, S. I. Lee, and M. Y. Lee, "Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 287–295, Jan. 1999.
- [9] D. Gutiérrez, M. Foerster, I. Fina, J. Fontcuberta, D. Fritsch, and C. Ederer, "Dielectric response of epitaxially strained CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 12, p. 125309, Sep. 2012.
- [10] A. M. M. Farea, S. Kumar, K. M. Batoo, A. Yousef, C. G. Lee, and Alimuddin, "Structure and electrical properties of Co<sub>0.5</sub>CdxFe<sub>2.5-x</sub>O<sub>4</sub> ferrites," *J. Alloys Compd.*, vol. 464, no. 1–2, pp. 361–369, Sep. 2008.

- [11] K. Iwachi, "Dielectric Properties of Fine Particles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Some Ferrites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 11, pp. 1520–1528, Nov. 1971.
- [12] I. Vrejoiu, G. Le Rhun, L. Pintilie, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, "Intrinsic Ferroelectric Properties of Strained Tetragonal  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  Obtained on Layer-by-Layer Grown, Defect-Free Single-Crystalline Films," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 13, pp. 1657–1661, Jul. 2006.
- [13] A. R. V. Hippel, *Dielectrics and Waves*. Boston; London: Artech House Print on Demand, 1995.
- [14] L. Pintilie, C. Ghica, C. M. Teodorescu, I. Pintilie, C. Chirila, I. Pasuk, L. Trupina, L. Hrib, A. G. Boni, N. Georgiana Apostol, L. E. Abramiuc, R. Negrea, M. Stefan, and D. Ghica, "Polarization induced self-doping in epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  thin films," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 14974, Oct. 2015.
- [15] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition. John Wiley & Sons.

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

Toate activitatile propuse in aceasta faza de nucleu au fost derulate, iar obiectivul fazei a fost atins. Un articol cu titlul „The influence of the bottom electrode on structural, electric and magnetic properties of PZT-CFO-PZT multilayered structure” pe acest studiu este in elaborare, ce va fi trimis catre un jurnal cotate ISI.

Responsabil proiect

Dr.Adrian Crisan

Responsabil faza

Dr.A.Boni, Dr.L.Hrib, Dr.ChirilaL.Pintilie