

Contractor: INCDFM

Cod fiscal : RO9068280

anexa la procesul verbal de avizare interna nr.

De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr. Ionuț Enculescu

Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Lucian Pintilie

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 10N/10.03.2016; Act ad.1/2016

Proiectul PN16480103: Materiale funcționale și structuri cu impact tehnologic; noi dispozitive și metode de sinteză și de analiză.

Faza nr. 2: Adaptarea tehnicii de difracție de electroni lenți (LEED) pentru studiul *in situ* al polarizării feroelectrice a straturilor monocristaline.

Termen: 12.08.2016

1. Obiectivul proiectului:

Prezentul proiect isi propune realizarea de activități în sensul dezvoltării de aplicații având la bază materiale funcționale și nanomateriale sintetizate și caracterizate în INCDFM, dar să și dezvolte noi metode de sinteză, procesare și caracterizare de material, mergând până la elaborarea unor demonstratori pentru validarea ideii (conceptului).

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Principale ținte pe care ne propunem să le atingem prin implementarea proiectului :

Ținta 1. Dezvoltarea de echipamente și prototipuri

Obiective:

- a) Realizarea unei instalații pilot de tratamente termice rapide
- b) Dezvoltarea unui echipament ieftin de depunere de filme subțiri
- c) Realizarea unei instalații XPS prototip.

Ținta 2. Obținerea de rezultate brevetabile

Obiective:

- a) Obținerea de materiale noi cu aplicații speciale - ceramici, feroelectrici, materiale magnetice și termoelectrice.

- b) Dezvoltarea de materiale pentru dispozitive optoelectronice
 - c) Biomateriale, materiale și dispozitive cu aplicații în biologie.
- Ținta 3. Dezvoltarea de noi tehnici de investigare și caracterizare.

Obiective:

- a) Implementarea de măsurători MOKE *in situ* în incinta MBE.
- b) Adaptare tehnici de difracție de electroni lenți în studiul materialelor.
- c) Dezvoltarea unui sistem XPS cu funcționare la presiuni ridicate.

3. Obiectivul fazei:

Tehnica de difracție de electroni lenți (LEED) este una din tehnicile standard de caracterizare structurală a suprafețelor monocristaline. Recent, grupurile din INCDFM (Heterostructuri și Suprafețe) s-au dovedit a fi printre puținele din lume capabile să sintetizeze și să atingă un grad de curățenie extrem al straturilor feroelectrice monocristaline, astfel încât acestea să prezinte imagini LEED. Următorul pas va fi studiul interacțiunii electronilor împrăștiați de probă cu momentul dipolar macroscopic al probei, care conduce la deviații ale traiectoriei de la linia dreaptă și deci la poziții diferite ale spoturilor LEED față de cazul absenței polarizării. Studiul traiectoriei se va efectua teoretic și se va verifica experimental, iar rezultatul va fi o nouă posibilitate de a se determina starea de polarizare feroelectrică a probei, în funcție de deviația spoturilor LEED de la poziția lor în absența momentului dipolar macroscopic.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

- O teorie elementară pentru traiectoriile electronice pornind de la o suprafață feroelectrică în prezența unei polarizări P perpendiculare pe plan.
- Analiza figurilor LEED relevă detalii privind curbura de benzi la suprafață $eP\delta/\epsilon_0$ către vid.
- Valoarea experimentală a curburii de benzi la suprafață către vid este consistentă cu o grosime foarte redusă a probei unde dipolii necompensați generează câmpul extern.
- Dimensiunea scăzută a adâncimii la care se găsesc purtătorii de sarcină mobilă ce compensează câmpul de depolarizare (δ), prin comparație cu valorile derivate ale curburii de benzi în interiorul feroelectricului $eP\delta/(\epsilon_0\epsilon_r)$, înseamnă pentru majoritatea feroelectricilor o valoare a constantei dielectrice mult mai mică decât se consideră de obicei.

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pag)

În momentul de față, filmele subțiri feroelectrice sunt sintetizate prin metode avansate, ce produc structuri plane, monocristaline și compuse în majoritatea cazurilor dintr-un singur domeniu, cu o polarizare bine-definită perpendiculară pe plan. Se știe deja de mai bine de un deceniu că, pentru a stabili starea cu un singur domeniu, câmpul de depolarizare în interiorul feroelectricului trebuie să fie compensat de acumularea de purtători de sarcină mobilă în apropierea suprafeței externe [1,2]. În interiorul feroelectricului, curbura de benzi la suprafață are loc datorită efectului combinat al câmpului de depolarizare și acumulării de sarcină mobilă, care este notat ca $eP\delta/(\epsilon_0\epsilon_r)$ [1], unde e este sarcina elementară, P este valoarea polarizării perpendiculare pe plan, δ este distanța de la suprafață la centrul plăcii de sarcină mobilă, ϵ_0 este permitivitatea vidului și ϵ_r constanta dielectrică a stratului subțire. Bariera la interfață asociată poate fi dedusă folosind formalismul Schottky-Simmons din curbe I - V cu dependență de temperatură [3]; recent, curbura de benzi la suprafețe feroelectrice a început să fie investigată prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS),

presupunând că pozițiile nivelurilor adânci sunt deplasate rigid odată cu benzile (sau cu nivelul vidului) [4-7]. Acest lucru a fost confirmat și prin imagistica spectro-microscopică de fotoelectroni pe suprafețe feroelectrice cu contrast al energiilor de legătură [8,9]. În mod specific, deplasări în energii ale nivelurilor profunde de 0.8 – 1 eV sunt deduse pentru un feroelectric cu o polarizare perpendiculară pe plan puternică, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ cu $\sim 1 \text{ C/m}^2$ [6,7], dând un raport $\delta/\epsilon_r \sim 7 - 9 \times 10^{-12} \text{ m}$. Luând în considerare o valoare a constantei dielectrice în jur de 200, parametrul δ obținut este de aproximativ 1.5 – 2 nm. În același timp este clar că pentru un feroelectric cu o dependență $P(E)$ neliniară, definiția constantei dielectrice va avea unele restricții; adăugarea contactelor metalice complică și mai mult problema din cauza dipolilor de interfață și sarcinilor imagine. În fapt, studii extensive asupra metalelor depuse pe feroelectrice au arătat o mulțime de fenomene, începând de la particule metalice izolate care se încarcă negativ [10] și până la variații non-uniforme ale curburii de benzi în funcție de structura metalului la scara mezosopică [11-13]. Astfel, pe viitor va fi de primă importanță pentru ingineria dispozitivelor să clarificăm mai departe originea curburii de benzi la suprafață, mecanismul de ecranare a câmpului de depolarizare și valorile parametrilor relevanți. Până acum, mai multe lucrări au raportat LEED pe feroelectrice, dar nimeni nu a abordat problema traiectoriilor electronice în prezența unui câmp generat de un material feroelectric. Cele mai vechi experimente cu difracție de electroni de pe probe feroelectrice au fost începute acum aproximativ două decenii [14], efectuate în principal pentru a demonstra mecanismul de heteroepitaxie. De asemenea, un studiu de pionierat folosind o analiză detaliată a curbelor $I-V$ de LEED a determinat formarea unui moment de dipol static permanent la primul strat de suprafață („surface puckering”) în SrTiO_3 paraelectric [15]. Analiza structurală a dus la determinarea unei polarizări la suprafață de $0,17 \text{ C/m}^2$, apropiată de valoarea de volum. O analiză mai recentă și mult mai detaliată a curbelor $I-V$ de LEED pentru (4 și 10 ML) BaTiO_3 /(15 nm) SrRuO_3 / SrTiO_3 (001) sintetizat prin depunere din pulsuri laser (pulsed laser deposition, PLD) a demonstrat formarea unor spoturi LEED bine conturate. Evoluția intensității acestor spoturi a fost simulată prin calcule de împrăștieri multiple, folosind factorul „Pendry R-factor” pentru a cuantifica acuratețea modelelor structurale. S-a determinat că polarizarea „în sus” (cu sau fără optimizarea structurii de suprafață) duce la cele mai bune rezultate [16]. Luând în considerare cercetarea prezentată aici, se pot obține informații similare dintr-o analiză mult mai simplă începând cu aceleași imagini LEED înregistrate la diferite energii cinetice ale electronilor, doar cu ajutorul unei proceduri de fitare, fără a mai fi nevoie de calcule sofisticate de împrăștieri multiple, ce pot dura uneori câteva luni [17]. În Ref. [18] se afirmă că spoturile LEED (la o singură energie electronică, 102 eV) pentru fața polată pozitiv a unei probe feroelectrice de LiNbO_3 , tăiată în „Z-cut”, pe direcția (0001), au fost similare cu spoturile LEED ale feței opuse, dar imaginea nu este inclusă. De notat că în aceasta referință analiza XPS arată deplasări clare ale energiilor de legătură datorate curburilor de benzi diferite asociate cu diferite stări de polarizare, cu mult înaintea referințelor [4-13], dar în acea lucrare aceste deplasări nu au fost asociate stării feroelectrice. Alte lucrări recente care raportează experimente de LEED pe feroelectrice folosesc această metodă doar pentru a evalua calitatea suprafețelor [19-22], inclusiv, de exemplu, formarea unei superstructuri $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ în BaTiO_3 sintetizat prin depunere prin pulverizare magnetron în regim de radio-frecvență pe Pt(111) [19] sau alte superstructuri $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ și $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ datorate diferitor distribuții de vacanțe de cationi în monocristale de $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6(001)$ [20]. În concluzie, niciun raport existent în literatură privind imagini LEED nu a analizat distribuția spațială a spoturilor de difracție în funcție de energia cinetica a electronilor, sau încercat să derive parametrii electrostatici relevanți din această distribuție.

Suprafața feroelectrică este modelată în funcție de densitatea de suprafață a dipolilor elementari, conform Figurii 1. Dacă P este polarizarea, A – aria suprafeței și d – grosimea, atunci momentul dipolar total este $\mathbf{p}_{tot} = \mathbf{P} \cdot A \cdot d$, și densitatea de suprafață a dipolilor este $\mathbf{P} \cdot d$. Alegem (x, y, z) coordonatele unui punct în spațiu ($z > 0$) și $(x_0, y_0, 0)$ coordonatele care descriu suprafața feroelectrică cu aria $(2l) \times (2l)$, astfel încât $-l < x_0 < l$, $-l < y_0 < l$. Astfel, z este coordonata normală la suprafața feroelectrică (Fig. 1). Potențialul produs de un dipol este:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

Energia potențială resimțită de un electron situat la (x, y, z) în spațiul liber, poate fi obținută prin integrarea potențialului densității dipolilor pe întreaga suprafață a feroelectricului.

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= -\frac{ePd}{4\pi\epsilon_0} \int_{-l}^l dx_0 \int_{-l}^l dy_0 \frac{\cos \theta}{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + z^2} \\ &= -\frac{ePd}{4\pi\epsilon_0} \int_{-l}^l dx_0 \int_{-l}^l \frac{dy_0}{\{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + z^2\}^{3/2}} \end{aligned} \quad (2)$$

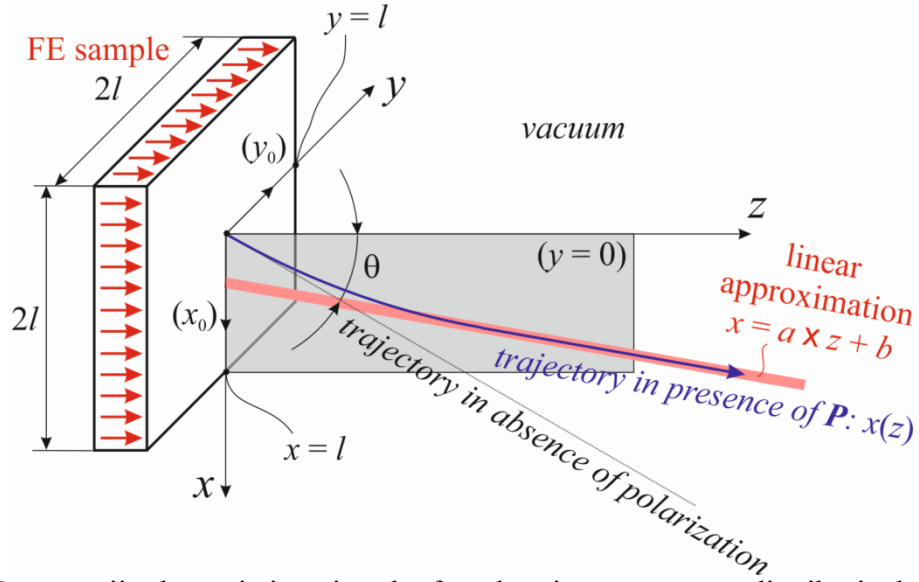


Figura 1. Parametrii relevanți ai unei probe feroelectrice văzută ca o distribuție de dipoli, și influența sa asupra unui electron la ieșire.

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= -\frac{ePd}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{(x-l)(y-l)}{z\sqrt{(x-l)^2 + (y-l)^2 + z^2}} \right] \right. \\ &\quad + \tan^{-1} \left[\frac{(x+l)(y+l)}{z\sqrt{(x+l)^2 + (y+l)^2 + z^2}} \right] \\ &\quad \left. - \tan^{-1} \left[\frac{(x-l)(y+l)}{z\sqrt{(x-l)^2 + (y+l)^2 + z^2}} \right] - \tan^{-1} \left[\frac{(x+l)(y-l)}{z\sqrt{(x+l)^2 + (y-l)^2 + z^2}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

A fost verificată consistența acestei formulă pentru diferite regiuni, cum ar fi $y < -l$, $y \in [-l, l]$ și $y \geq l$. În origine ($x = y = z = 0$) se obține:

$$V(0,0,0) \equiv V_0 = -\frac{ePd}{2\epsilon_0} \quad (4)$$

în timp ce, atunci când $z \rightarrow \infty$, $V \rightarrow 0$. Aceasta exprimă imediat curbura de benzi la suprafață resimțită de un electron în vid, ecuația (4). Reamintim curbura de benzi aproape de suprafață în interiorul stratului ferroelectric:

$$V_{\text{inside}} = -\frac{eP\delta}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (5)$$

unde δ este distanța între suprafață și stratul de sarcini mobile care contribuie la ecranarea câmpului de depolarizare [1]. Astfel, dacă aceste curburi de benzi ar fi egale, $d = 2\delta/\epsilon_r$. δ este în intervalul 3 – 30 nm [2], ϵ_r în intervalul 200 – 300, astfel $d = 0.2\text{--}3 \text{ \AA}$. În consecință d poate avea o valoare fie apropiată de valoarea parametrului de rețea, fie de valoarea deplasărilor atomice din interiorul celulei unitate. Analiza imaginilor experimentale LEED ne va ajuta să decidem cu privire la interpretarea d .

Următorul pas este să simplificăm problema prin calcularea potențialului și ecuația de mișcare pentru un electron la ieșire într-un plan median al probei, de ex. ($y = 0$). În acest caz:

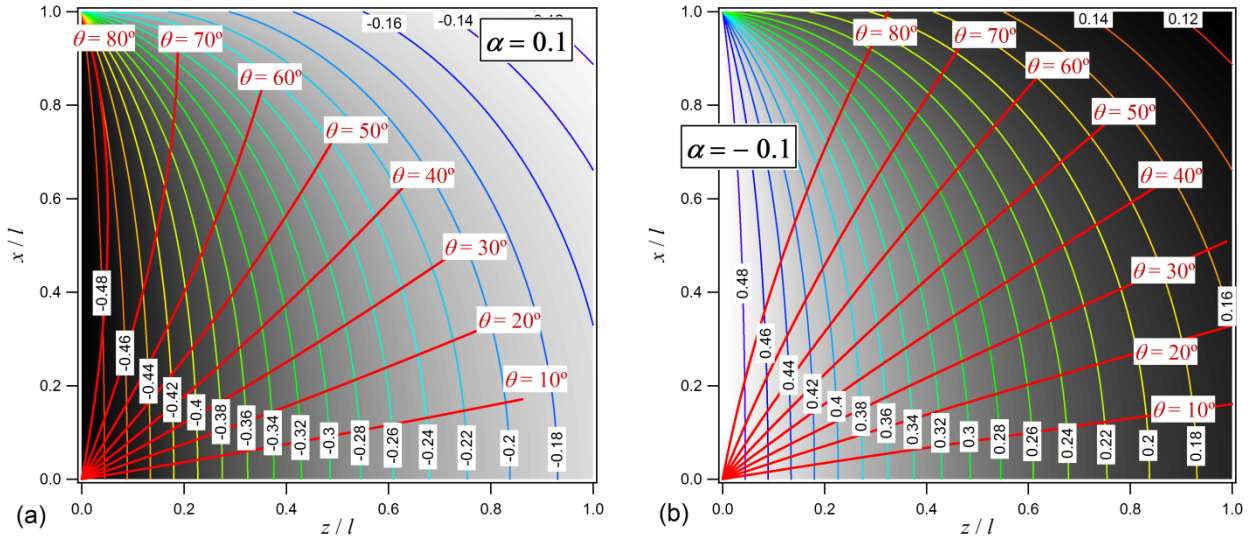


Figura 2. Grafice de contur și imagini: distribuția energiei potențiale a distribuției dipolilor schematizați în Figura 1. Curbele roșii: traiectorii de electroni. Parametrul α este definit de ecuația (8). Cazul (a) corespunde unei polarizări pozitive (orientată spre exterior, electronii sunt încetiniți), cazul (b) corespunde unei polarizări negative (orientată spre interior, electronii sunt respinși de suprafață).

$$V_m(x, z) = V(x, 0, z) = -\frac{ePd}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{l(x+l)}{z\sqrt{l^2 + (x+l)^2 + z^2}} \right] - \tan^{-1} \left[\frac{l(x-l)}{z\sqrt{l^2 + (x-l)^2 + z^2}} \right] \right\} \quad (7)$$

În Figura 2, sunt reprezentate graficele suprafeței și conturul potențialului în vecinătatea suprafeței probei, pentru mai multe valori ale parametrului α , definit de:

$$\alpha = \frac{ePd}{2\pi\epsilon_0 m v_0^2} = -\frac{V_0}{2\pi E_0} \quad (8)$$

Forțele (axială, componenta z , și tangențială, componenta x) sunt calculate astfel:

$$\begin{aligned} F_z(x, z) &= -\frac{\partial V_m}{\partial z} = \\ &= \frac{ePdl}{2\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{(x-l)[l^2 + (x-l)^2 + 2z^2]}{\sqrt{l^2 + (x-l)^2 + z^2}[z^2 l^2 + (x-l)^2(z^2 + l^2) + z^4]} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(x+l)[l^2 + (x+l)^2 + 2z^2]}{\sqrt{l^2 + (x+l)^2 + z^2}[z^2 l^2 + (x+l)^2(z^2 - l^2) + z^4]} \right\} \end{aligned} \quad (9.1)$$

$$\begin{aligned} F_x(x, z) &= -\frac{\partial V_m}{\partial x} = \\ &= \frac{ePdl}{2\pi\epsilon_0 z} \left\{ \frac{z^2(l^2 + z^2)}{\sqrt{l^2 + (x+l)^2 + z^2}[z^2 l^2 + (x+l)^2(z^2 + l^2) + z^4]} \right. \\ &\quad \left. - \frac{z^2(l^2 + z^2)}{\sqrt{l^2 + (x-l)^2 + z^2}[z^2 l^2 + (x-l)^2(z^2 - l^2) + z^4]} \right\} \end{aligned} \quad (9.2)$$

Presupunem că electronul este împrăștiat la un unghi θ față de normala la suprafață. Traiectoria poate fi determinată prin integrarea ecuațiilor Newton ale mișcării (t fiind timpul scurs de la impactul cu suprafața, m masa electronului):

$$x(t) = v_0 t \sin \theta + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' F_x(x(t''), z(t'')) \quad (10.1)$$

$$z(t) = v_0 t \cos \theta + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' F_z(x(t''), z(t'')) \quad (10.2)$$

Ecuția triaectoriei se poate parametriza în funcție de unghiul θ și α . În Raportul Extins se arată următoarele:

- Ecuția triaectoriei se poate determina prin iterații;
- La distanțe mari de probă $R/l \gg 1$, ceea ce se verifică în cazul practic, triaectoria asimptotică poate fi aproximată ca o linie dreaptă;
- Se pot determina parametrii triaectoriei asimtotice ca funcții de θ și α . Se propun aproximații analitice pentru aceste funcții;
- În consecință, se poate determina ușor poziția spoturilor LEED ca o funcție analitică de θ și α .
- θ este cunoscut din condiția de difracție, așadar din analiza poziției spoturilor LEED se poate determina α . Energia cinetică a electronilor, iarăși, este cunoscută, deci putem deduce parametrul V_0 , caracteristică intrinsecă a materialului feroelectric.

În continuare, s-au analizat situațiile experimentale ale unui substrat ne-feroelectric Ge(001) și ale unor probe feroelectrice Pb(Zr,Ti)O₃(001) (PZT).

Probele PZT(20 nm)/ SrRuO₃/SrTiO₃(001) au fost preparate prin PLD folosind un laser cu KrF [3,10]. Instalația PLD nu este conectată la clusterul de vid ultraînalt; astfel a fost necesară găsirea unei proceduri de curățare: încălzirea la 400 °C în presiune de 5×10^{-5} mbar O₂, pentru 3 – 6 ore, conform Ref. [23,24]. Rezultatul acestei proceduri constă în obținerea unei bune stoichiometriei, Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{~2.84}, rezultată din măsurători XPS. Observăm că există vacanțe de oxigen, așa cum ne așteptam, acestea fiind necesare ecranării câmpului de depolarizare [25]. Acest lucru înseamnă că concentrația de purtători liberi este destul de mare în PZT, 10^{21} cm⁻³. Astfel, ne așteptăm la un efect slab de încărcare la suprafață; acest lucru a fost testat în timpul experimentelor de fotoemisie prin variația intensității tunului de neutralizare și s-a observat o deplasare mică (sub 0.02 eV) între situația când nu folosim tunul de neutralizare și atunci când avem un curent de 2 mA. Măsurătorile XPS au arătat polarizare orientată înspre exterior.

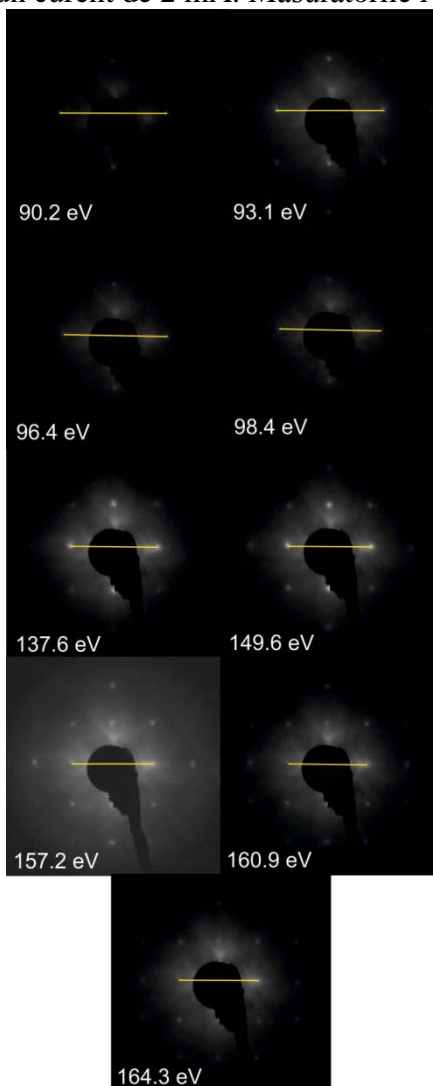


Figura 3. Imagini LEED obținute pe PZT(001) la diferite energii, specificate pe fiecare imagine.

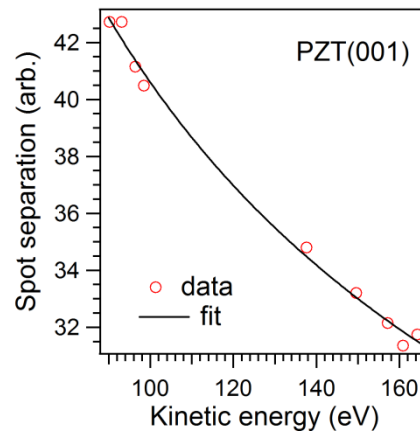


Figura 4. Fitul distanței între spoturile (01) pentru PZT (001).

În Figura 3 sunt prezentate imagini LEED, obținute la diferite energii și Figura 4, prezintă distribuția spațială a spoturilor LEED în funcție de energia cinetică a electronilor. În acest caz, $l = 2.5$ mm (știut) și în urma fitului a rezultat $R = 128.35$ mm (în loc de 125 mm), $a_0 = 3.96$ Å (aproape de valoarea constantei de rețea în plan, 3.91 Å, măsurată prin microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție [13]) și cel mai important parametru din acest studiu $V_0 = -3.75$ eV. Simplul fapt că s-au găsit valori mari pentru PZT, implică faptul că ipotezele noastre de perturbație a traiectoriilor de electroni prin prezența polarizării ferroelectrice este rezonabilă. Mai mult, știm valoarea polarizării ferroelectrice care este aprox. 1 C/m², așa cum este determinată în mod obișnuit pe toate probele sintetizate prin aceeași procedură [3,25]. Astfel, putem folosi ec. (4) pentru a obține valoarea parametrului $d \approx 0.66$ Å. Este un factor aprox. 45 între acest parametru d și δ raportat în Ref. [2] pentru această compoziție a probei (20 Å). Din spectrele XPS, se observă că Pb 4f prezintă 2 componente, una cu energia de legătură la 137.79 eV și cealaltă la 138.72 eV, cu raport de aprox. 5:1. În comparație cu măsurătorile anterioare (detalii în materialul suplimentar al Ref. [23]), componenta la energie de legătură mai mare este atribuită polarizării P⁽⁺⁾ și componenta mai mare este atribuită stării P⁽⁰⁾, curbura de benzi de 0.93 eV împreună cu valorile măsurate de polarizare 1 C/m² [3,25] implică un raport $\delta/\epsilon_r \approx 8.2 \times 10^{-2}$ Å. Introducând $\delta \approx 20$ Å ca în Ref. [2] rezultă o valoare relativ ridicată a constantei dielectrice $\epsilon_r \approx 244$. Presupunând că $\delta = d$ (din modelul actual) = 0.66 Å rezultă o valoare mult mai mică a constantei dielectrice $\epsilon_r \approx 8$.

Bibliografie:

- [1] L. Pintilie and M. Alexe, Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 124103(1-8).
- [2] L. Pintilie, I. Boerasu, M.J.M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh, M. Alexe, Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 124104(1-9).
- [3] I. Pintilie, C.M. Teodorescu, C. Ghica, C. Chirila, A.G. Boni, L. Hrib, I. Pasuk, R. Negrea, N.G. Apostol, L. Pintilie, Polarization-control of the potential barrier at the electrode interfaces in epitaxial ferroelectric thin films, *ACS Appl. Mater. Interf.* 6 (2014) 2929-2939.
- [4] F. Chen, R. Schafrank, W.B. Wu, A. Klein, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 255301(1-7).
- [5] F. Chen and A. Klein, Polarization dependence of Schottky barrier heights at interfaces of ferroelectrics determined by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 094105(1-7).
- [6] N.G. Apostol, L.E. Ștoflea, G.A. Lungu, C.A. Tache, D.G. Popescu, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Band bending at free Pb(Zr,Ti)O₃ surfaces analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 1317-1322.
- [7] L.E. Ștoflea, N.G. Apostol, L. Trupină, C.M. Teodorescu, Selective adsorption of contaminants on Pb(Zr,Ti)O₃ surfaces shown by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 14386-14392.
- [8] D.G. Popescu, M.A. Hușanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in Pb(Zr,Ti)O₃(001) layers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 509 - 520.
- [9] M.A. Hușanu, D.G. Popescu, C.A. Tache, N.G. Apostol, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, Photoelectron spectroscopy and spectro-microscopy of Pb(Zr,Ti)O₃ (111) thin

layers: imaging ferroelectric domains with binding energy contrast, *Appl. Surf. Sci.* 352 (2015) 73-81.

[10] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R.F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Charge transfer and band bending at Au/Pb(Zr,Ti)O₃ interfaces investigated by photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 415-425.

[11] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, L.C. Tanase, C. Chirila, L. Frunza, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Band bending in Au/Pb(Zr,Ti)O₃ investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: dependence on the initial state of the film, *Thin Solid Films* 545 (2013) 13-21.

[12] L.E. Stoflea, N.G. Apostol, C. Chirila, L. Trupina, R. Negrea, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Schottky barrier versus surface ferroelectric depolarization at Cu/Pb(Zr,Ti)O₃ interfaces, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 3337-3351.

[13] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, L.C. Tănase, I.C. Bucur, C. Chirilă, R.F. Negrea, C.M. Teodorescu, Band bending at copper and gold interfaces with ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ investigated by photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 459-468 (2015).

[14] M. Tachiki, M. Matsutani, T. Fujii, Y. Sakaguchi, T. Kobayashi, Heteroepitaxial growth of SrBi₄Ti₄O₁₅/Bi₂Sr₂CuO_{6+y} structure by ArF excimer ablation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) L1145-L1147.

[15] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, K. Müller, Ferroelectric relaxation of the SrTiO₃(001) surface, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2009-2011.

[16] J.S. Shin, V.B. Nascimento, A.Y. Borisevich, E.W. Plummer, S.V. Kalinin, A.P. Baddorf, Polar distortion in ultrathin BaTiO₃ films studied by *in situ* LEED *I-V*, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 245437(1-8).

[17] A. Pancotti, J. Wang, P. Chen, L. Tortech, C.M. Teodorescu, E. Frantzeskakis, N. Barrett, X-ray photoelectron diffraction study of relaxation and rumpling of ferroelectric domains in BaTiO₃(001), *Phys. Rev. B* 87 (2013) 184116(1-10).

[18] S.C. Bharath, K.R. Pimputkar, A.M. Pronschinske, T.P. Pearl, Liquid crystal deposition on poled, single crystalline lithium niobate, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2048-2053.

[19] S. Förster, W. Widdra, Growth, structure, and thermal stability of epitaxial BaTiO₃ films on Pt(111), *Surf. Sci.* 604 (2010) 2163-2169.

[20] J. L. Wang, B. Vilquin, B. Gautier, G. Dezanneau, N. Barrett, Surface atomic and chemical structure of relaxor Sr_{0.63}Ba_{0.37}Nb₂O₆(001), *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 242901(1-4).

[21] J.E. Rault, J. Dionot, C. Mathieu, V. Feyer, C.M. Schneider, G. Geneste, N. Barrett, Polarization Sensitive Surface Band Structure of Doped BaTiO₃(001), *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 127602(1-5).

[22] J. E. Rault, T. O. Menteş, A. Locatelli, N. Barrett, Reversible switching of in-plane polarized ferroelectric domains in BaTiO₃(001) with very low energy electrons, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6792(1-7).

[23] L.C. Tănase, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirco-titanate (001) surfaces, *Sci. Rep.*, submitted (2016).

[24] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T.O. Mentes, M.A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, and C.M. Schneider, Extrinsic screening of ferroelectric domains in Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 222903(1-3).

[25] 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(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃ thin films, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14974(1-14).

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).

Pornind de la o distribuție de momente ale dipolilor localizați ce imită o probă feroelectrică de grosime d , am derivat un potențial produs in vid de aceasta distribuție și calculat traiectoriile electronilor reflectați de o astfel de suprafață. Aceste traiectorii au fost parametrizate astfel încât să putem deriva dependența pozițiilor spoturilor LEED în funcție de energia cinetică a electronilor, folosind un parametru legat de potențialul la suprafață, care poate fi exprimat ca $-ePd/(2\epsilon_0)$. Fitarea pozițiilor spoturilor LEED în funcție de energiile cinetice electronice, cu polarizarea probei știută, permite derivarea parametrului d , care este neobișnuit de mic (sub 1 Å) pentru un caz practic analizat, cel al feroelectricului PZT(001). Dacă acest parametru d este interpretat ca fiind depolarizarea în interiorul feroelectricului (δ), atunci valorile obișnuite obținute pentru curbura de benzi la suprafață în interiorul feroelectricului ar putea fi acomodate de această valoare scăzută a lui d folosind o valoare mai mică (cu un factor de 10 – 50 pentru PZT) a constantei dielectrice. Obiectivele fazei au fost realizate integral. Ne așteptăm ca acest formalism să fi util, dat fiind numărul mare de studii de știința suprafețelor pe straturi feroelectrice monocristaline ultrasubțiri. A fost elaborat manuscrisul *LEED from ferroelectric surfaces*, autori Nicoleta G. Apostol, Liviu C. Tănase, Ioana C. Bucur, Amelia E. Bocârnea, Ruxandra M. Costescu, George A. Lungu, Luminița Hrib, Lucian Pintilie, Cristian M. Teodorescu, urmează a fi trimis la Applied Surface Science sau la Surface Science. Metoda care a fost pusa la punct în cursul acestui studiu va fi utilizată pe scară largă de acum încolo și sperăm că nu numai de grupul nostru.

Responsabil proiect

Dr. Silviu Polosan

Responsabili Faza

Dr. Nicoleta G. Apostol

Dr. Cristian M. Teodorescu