

## Titlu Fază: Investigarea spectro-nanoscopica a suprafețelor feroelectrice

Obiective: Caracterizarea straturilor subțiri feroelectrice și a evoluției lor la variații de temperatură sau adsorbții moleculare prin nano-spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție spațială și unghiulară. Validarea unei noi metode multi-dimensionale de caracterizare corelată a materialelor feroelectrice din punct de vedere structural, al structurii de domenii, structurii electronice și transferului de sarcină ca urmare a adsorbțiilor moleculare la suprafață.

Rezultate estimate initial:

- a) Determinarea stărilor de polarizare a suprafețelor feroelectrice cu rezoluție nanoscopică.
- b) Determinarea structurii de benzi în straturile subțiri feroelectrice cu rezoluție nanoscopică.
- c) Determinarea evoluției caracteristicilor straturilor subțiri feroelectrice în funcție de temperatură, iradiere sau adsorbție de molecule pe suprafață.

Rezultate obținute (scurtă descriere a celor mai importante rezultate, cu 1-2 imagini/grafice de impact care susțin rezultatele):

Scopul actualului experiment a fost, pe de o parte, investiarea acestor procese cu o rezoluție spațială mai bună (100 nm față de  $> 0,6 \mu\text{m}$  în lucrările [1–3]), precum și, mai cu seamă, folosirea rezoluției unghiulare pentru analize mai fine. Pe linia de fascicul Antares de la facilitatea de radiație de sincrotron Soleil de la Saclay (Franța) se pot obține hipercuburi de date (4-dimensionale) ale intensității fotoelectronilor emiși în funcție de cele două coordonate spațiale pe suprafața probei analizată ( $x$  și  $y$ ), unghiul (polar) de emisie  $\theta$  și, bineînțeles, energia cinetică a fotoelectronilor  $E_k$ . Fasciculul de radiație de sincrotron poate fi focalizat folosindu-se plăci zonale Fresnel (Fresnel zone plates) până la dimensiunea spot-ului amintită anterior, 100 nm. Ideea principală a experimentului a fost stabilirea unor hărți ale pozițiilor energiilor de legătură în funcție de  $x$  și  $y$ ; apoi, pe zone corespunzând unor valori diferite ale componentei perpendiculare pe plan a polarizării, investigarea dependenței unghiulare a fotoelectronilor emiși, tratarea acestor dependențe printr-un formalism de difracție de fotoelectroni (XPD) [4]; de asemenea, înregistrarea de spectre de fotoelectroni din banda de valență rezolvate unghiular (ARUPS) conducând la determinarea experimentală a structurii de bandă pe regiuni cu polarizare bine definită, adică deducerea legilor de dispersie  $E(k_{\parallel})$ ,  $k_{\parallel}$  fiind componenta vectorului de undă al electronilor din banda de valență paralelă cu suprafața.

Ca exemplu, pentru proba de grosime de 200 nm, energiile de legătură Pb 5d<sub>5/2</sub> nanoscopic au fost 14.17 eV (presupuse regiuni cu polarizare orientată înspre interior P<sup>(-)</sup>) și 14.93 eV (regiuni unde am presupus polarizarea orientată înspre exterior P<sup>(+)</sup>). S-au extras atât figurile de difracție XPD, cât și structurile de bandă în mod diferențiat pe regiuni cu energii de legătură Pb 5d diferite. O hartă a energiilor de legătură a maximelor Pb 5d<sub>5/2</sub> este dată în Fig. 1(a). În Fig. 1(b,c) am reprezentat imaginile de difracție de fotoelectroni obținute în mod diferențiat prin sumarea semnalelor pe regiunile de tip A (minoritare) sau B (majoritare). Se observă că valorile maximelor XPD sunt aceleași, în ciuda diferențelor de energii de legătură, iar tetragonalitya poate fi calculată în ambele cazuri ca fiind  $c/a \approx 1.067$ . Aici apare un rezultat surprinzător, în sensul că tetragonalitya obținută pentru proba mai groasă este mai importantă decât pentru proba mai subțire, unde s-a dedus  $c/a \approx 1.058$ .

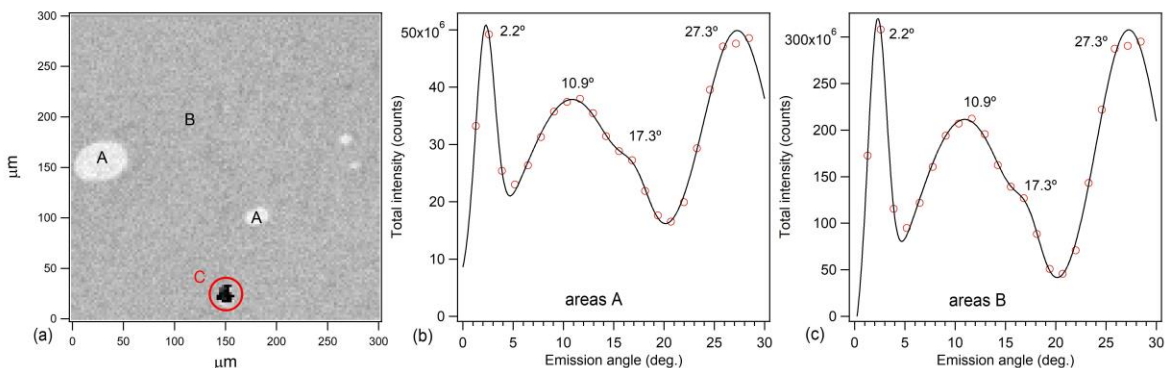


Fig. 1. (a) Harta energiilor de legătură ale maximului Pb 5d<sub>5/2</sub> obținute pentru proba de 200 nm PZT(001); (b,c) imagini de difracție de fotoelectroni obținute în mod diferențiat sumând pe regiunile de tip A sau B, identificate în (a).

În final, probele au fost dozate cu apă (absorbant polar) și s-au reluat experimentele, evidențiindu-se deplasări foarte importante, de 6–8 eV pentru proba mai groasă (200 nm). Se poate presupune, de exemplu, că prezența câmpului electric la suprafață disociază molecula de apă, iar electroni, protoni sau radicali OH<sup>-</sup> migrează înspre interiorul probei, neutralizând stratul de compensare.

#### Bibliografie:

- [1] D. G. Popescu, M. A. Hușanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C. M. Teodorescu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 509–520 (2015).
- [2] M. A. Hușanu, D. G. Popescu, C. A. Tache, N. G. Apostol, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C. M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* 352, 73–81 (2015).
- [3] L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, A. Barinov, N. G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *Nanoscale* 9, 11055–11067 (2017).
- [4] A. Pancotti, J. Wang, P. Chen, L. Tortech, C. M. Teodorescu, E. Frantzeskakis, N. Barrett, *Phys. Rev. B* 87, 184116 (2013).

#### Concluzii si perspective:

S-a realizat caracterizarea completă a interdependenței dintre structură, starea de polarizare și structura electronică în materialele feroelectrice. De asemenea, influența temperaturii și a adsorbției moleculare duc la așteptări considerabile în domeniul proprietăților catalitice și fotocatalitice ale acestor suprafețe. Obținerea deplasărilor semnificative spre energii de legătură mai ridicate după adsorbția apei pe suprafețe pre-polarizate este un efect extrem de important și care ar putea avea aplicații importante în cataliză, fotocataliză și efecte fotovoltaice.

Continuarea cercetărilor presupune investigarea și a altor probe, cu diferite stări de polarizare, de exemplu pornindu-se de la PZT(001) sintetizat pe substraturi de SrTiO<sub>3</sub> dopat cu Nb (STON), unde polarizarea majoritară ar trebui să fie orientată înspre exteriorul probei, față de cazul PZT sintetizat pe SrRuO<sub>3</sub>, unde polarizarea majoritară s-a obținut orientată înspre interior. De asemenea, pentru aplicații domestice ar trebui să se înceapă investigarea materialelor feroelectrice fără Pb, de exemplu a BaTiO<sub>3</sub> sau a LiNbO<sub>3</sub>.