

## Raport sintetic intermediar (iunie 2012-decembrie 2016)

In perioada scursa de la inceputul proiectului pana la inceputul anului 2015 au fost obtinute urmatoarele rezultate importante:

1. Combinand tehnici diferite (masuratori electrice, investigatii XPS si TEM) a fost pus in evidenta faptul ca polarizarea feroelectrică controleaza de fapt inaltimea barierei de potential la interfetele cu electrozii in structuri metal-feroelectric-metal (MFM) pe baza de straturi subtiri epitaxiale. Acest lucru se poate observa cel mai bine din tabelul de mai jos, in care se vede ca inaltimea barierei de potential este aproximativ aceeași in ciuda faptului ca au fost utilizati electrozi cu valori foarte diferite ale lucrului de extractie.

**Table 1** The height of potential barriers (in eV, at room temperature) for the SRO, Pt, Cu, Al and Au top contacts, and for the two polarities of the applied voltage on the top electrode. The work functions (in eV) are also given in the table.

Ferroelectric layer	PZT					BTO				
	SRO	Pt	Cu	Al	Au	SRO	Pt	Cu	Al	Au
Top contact $\Phi_B^+$ (eV)	0.14	~0.1	0.11	0.38	0.26	0.21	0.22	0.19	0.92	0.31
negative polarity $\Phi_B^-$ (eV)	0.17	0.16	0.11	-	0.3	0.22	0.19	0.23	0.79	-
Work function	4.7-4.9	5.65	4.65	4.28	5.1	4.7-4.9	5.65	4.65	4.28	5.1

O observatie interesanta a fost aceea cu electrozii metalici nu „uda” la fel suprafata feroelectricului in timpul depunerii. S-a constatat, din studii amanuntite TEM, ca metalele nobile precum Au si Pt au tendinta de a forma nanosfere pe suprafata atat a PZT cat si a BTO, ceea ce duce la o acoperire partiala a suprafetei feroelectricului. In schimb Cu acopera integral suprafata, formand un strat continuu. Acest lucru poate avea efect asupra proprietatilor electronice ale interfetei metal-feroelectric, in relatie cu stabilitatea polarizarii. Pentru exemplificare sunt date figurile urmatoare (Fig. 1 si 2).

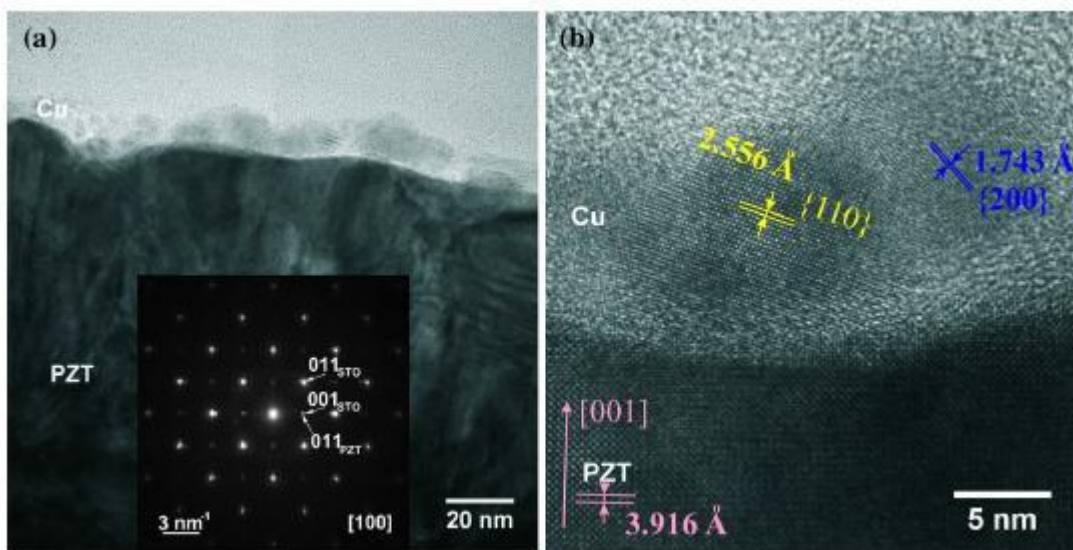


Fig. 1 Imagini TEM pentru un strat de Cu depus prin MBE pe suprafata unui strat epitaxial de PZT.

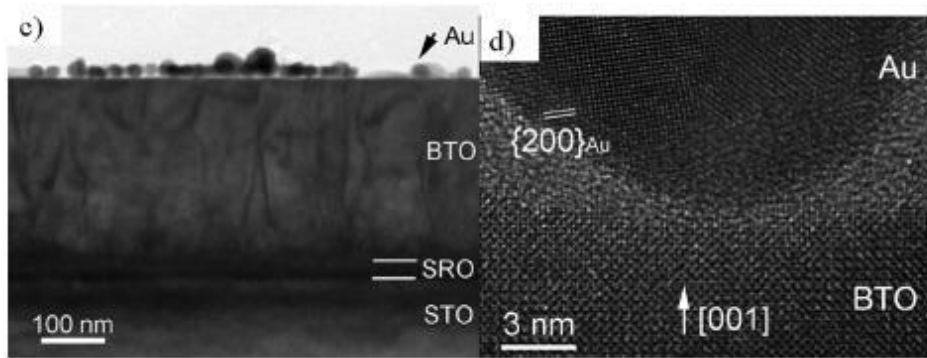


Fig. 2 TEM pentru un strat de Au depus prin MBE pe suprafata unui strat epitaxial de BTO.

2. Au fost efectuate masuratori electrice detaliate asupra straturilor subtiri feroelectrice cu electrod de baza unic (SRO) si cu diferite metale utilizate ca electrod superior. Figura urmatoare (Fig. 3) releva efectul pe care il are interfata cu electrodul superior asupra proprietatilor de transport in structuri de tip metal-feroelectric-metal. In functie de metalul utilizat se pot obtine caracteristici I-V de tip dioda sau caracteristic simetrice.

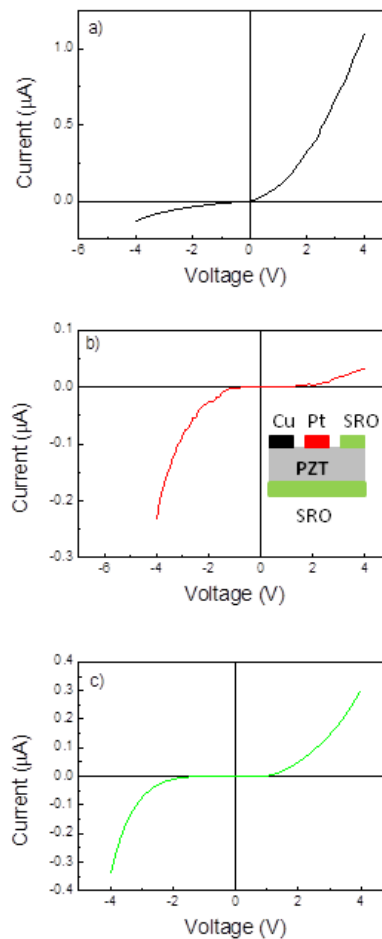


Fig. 3 Caracteristici I-V pentru capacitatoare PZT cu electrod comun de SRO si diferite alte metale utilizate ca electrod superior.

3. A fost dezvoltat un model de circuit echivalent generalizat pentru structuri MFM. Acesta a fost verificat pe doua timpuri de straturi epitaxiale, de PZT si BTO, cu doua tipuri de orientari cristaline ((0010 si (111)), si pentru mai multe tipuri de metale utilizate ca electrozi. Concluzia a fost ca o structura MFM epitaxiala poate fi modelata cu un circuit echivalent simplificat, in care o capacitate echivalenta cu legarea serie a capacitatii contactului Schottky si a capacitatii volumului feroelectric, este inseriata cu o rezistenta de contact. Ecuatiile corespunzatoare sunt urmatoarele:

$$Z' = \frac{R_c(\omega^2\tau_F^2 + 1) + R_F}{\omega^2\tau_F^2 + 1}$$

$$Z'' = \frac{1 + \omega^2\tau_F(C_S R_F + \tau_F)}{\omega C_S(\omega^2\tau_F^2 + 1)}$$

La frecvente peste 1 kHz ecuatiile de mai sus se reduc la:

$$Z' = R_c$$

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_S} \left[ 1 + \frac{C_S R_F}{\tau_F} \right] = \frac{1}{\omega} \left[ \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_F} \right] = \frac{1}{\omega C_e}$$

Ecuatiile de mai sus a fost utilizate pentru a simula datele experimentale. S-a constatat ca partea imaginara a impedantei este aproximata foarte bine de model. Partea reala inasa nu poate fi aproximata decat la frecvente mai mari de 100 kHz. La frecvente mai joase ecuatiile de mai sus nu mai pot simula partea reala intrucat ele nu iau in considerare prezenta defectelor electric active care pot afecta conductanta la frecvente joase, la care aceste defecte inca mai pot raspunde la campul electric alternativ aplicat pe proba. In figura urmatoare sunt prezentate curbele experimentale si cele simulate pentru un strat epitaxial feroelectric.

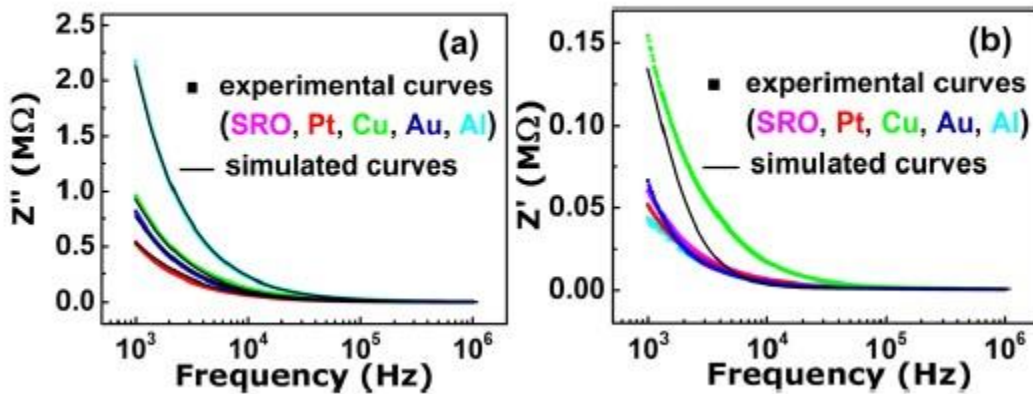


Fig. 4 Curbele simulate si cele experimentale pentru partea imaginara (a) si reala (b) a impedantei unui strat epitaxial de BTO cu diferite metale ca electrozi superiori.

4. Au fost realizate multistraturi LSMO-BTO-LSMO si LSMO-PZT-LSMO, in care straturile de LSMO au grosime fixa iar cele de BTO sau PZT au grosime care difera de la o proba la alta. Calitatea structurala epitaxiala a straturilor a fost verificata prin difractie de raze X si microscopie electronica de transmisie

(Fig. 5 si 6). Pe aceste structuri au fost efectuate caracterizari structurale si masuratori electrice, in special caracteristici I-V la diferite temperaturi.

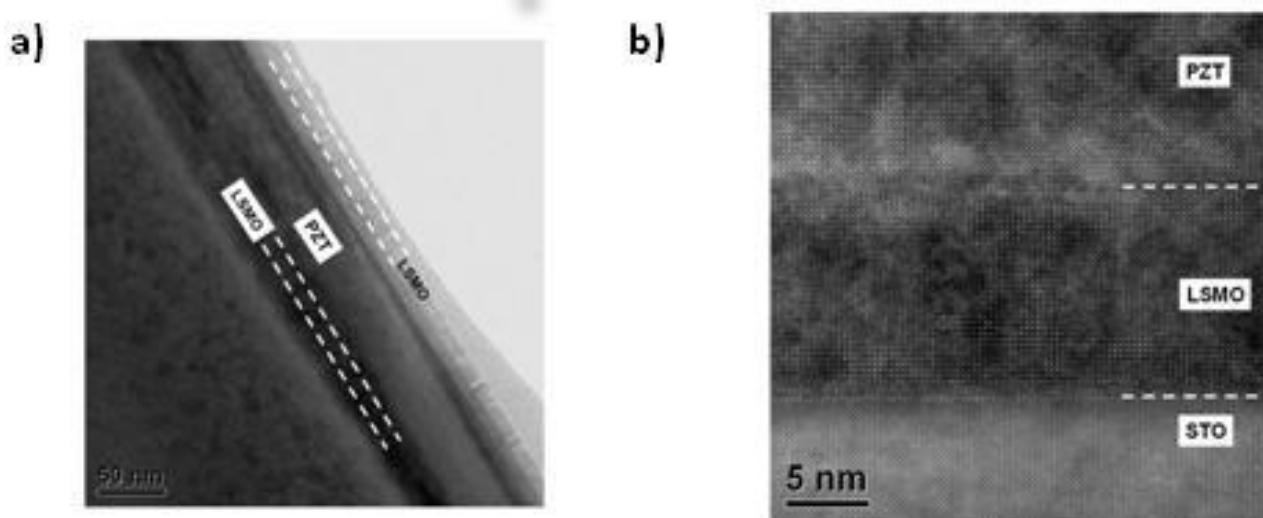


Fig. 5 Imagini TEM ale structurii LSMO-PZT-LSMO crescuta epitaxial pe un suport de STO.

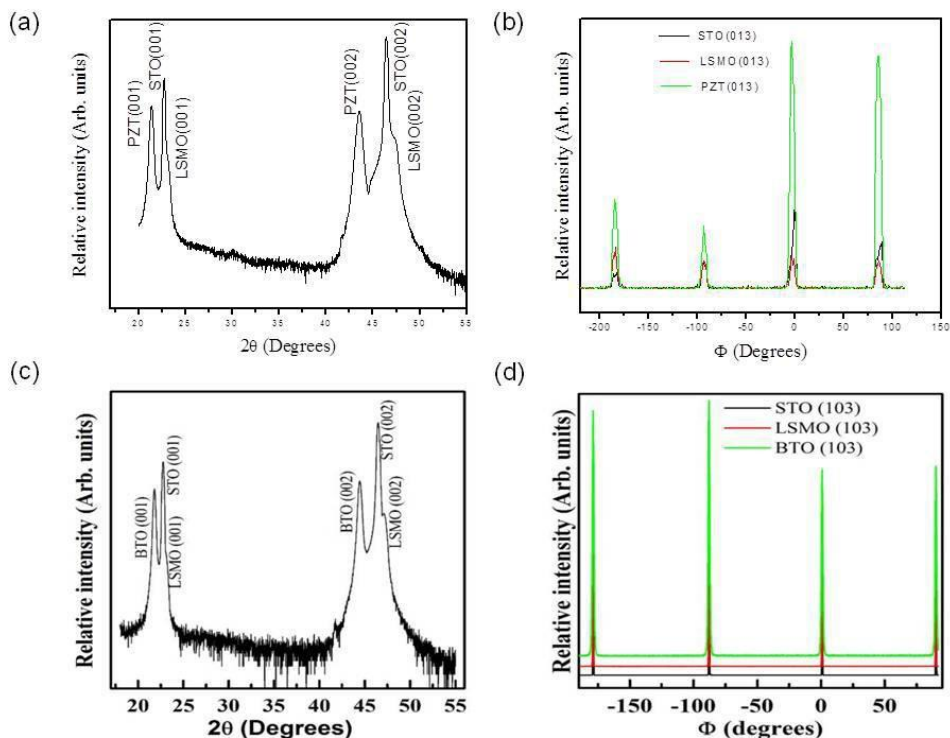


Fig. 6 Spectre de raze X pentru structurile LSMO-BTO-LSMO si LSMO-PZT-LSMO. In stanga sunt spectrele obtinute in urma baleiajului in geometrie  $\theta$ - $2\theta$ , iar in dreapta sunt spectrele obtinute in urma baleiajului dupa unghiul  $\phi$  pe directia perpendiculara pe familia de plane cristaline  $\{103\}$ .

Masuratorile I-V au relevat faptul ca mecanismele de conductie sunt diferite pentru PZT si BTO cu electrozi de LSMO. In cazul BTO este o combinatie de injectie de sarcina controlata de interfete in timp ce driftul in volum se face prin hopping. In cazul PZT se aplica destul de bine emisia termionica peste bariera de potential, cu injectie controlata de bariera de potential de la interfata si drift controlat de mobilitatea de volum a purtatorilor de sarcina.

Au fost efectuate si unele masuratori de magnetocapacitate, pe niste structuri multistrat de tip LSMO/feroelectric/LSMO. Nu au putut fi realizate decat masuratori cu camp magnetic aplicat perpendicular pe suprafata probei. Efectul magnetocapacitiv a fost observat doar la temperaturi joase, iar amplitudinea lui este mica, de doar 1-2 %. Acest lucru s-ar putea explica prin faptul ca directia de usoara magnetizare in LSMO este in planul filmului, in timp ce campul magnetic aplicat este perpendicular pe structura. Noi experimente sunt in curs iar datele vor fi analizate in viitorul apropiat.

5. Au fost realizate si caracterizate nanostructuri miez-invelis formate dintr-un miez feromagnetic (Co) si invelis antiferomagnetic (oxid de Co: CoO sau  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), in vederea inglobarii ulterioare a acestora intr-un mediu dielectric pentru a forma compozite magnetoelectrice. A fost efectuat un studiu microstructural detaliat al mecanismului de formare al stratului oxidic la suprafata nanoparticulelor de Co sub actiunea fasciculului de electroni al TEM (vezi figura 7), in functie de gradul de organizare la mezoscala pe substrat (particule izolate sau autoorganizate in structuri 2D) si de cristalinitatea acestora (policristale sau monocristale hcp).

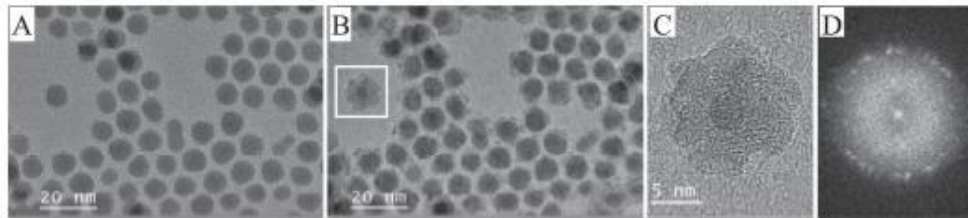


Fig. 7 Imagini HRTEM ale policristalelor dupa expunerea la fasciculul de electroni de mare energie al TEM timp de: (a) 0 min, (b) 15 min, (c) SAED al (b) dupa 16.5 min; (d) spectrul de putere al (c).

Principalul rezultat este acela ca atunci cand sunt expuse unui fascicul de electroni controlat de mare energie, particulele nanocristaline de Cobalt se oxideaza partial si formeaza o structura miez-invelis Co@oxid de Co. Natura stratului exterior se poate controla incat sa rezulte formarea oxizilor de Co: CoO sau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel, care sunt extrem de interesanti pentru diverse aplicatii precum stocare magnetica (CoO) sau baterii pe baza de ioni de Li ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel). S-a observat ca oxidarea este puternic inhibata daca particulele sunt nanocristaline sau structurate intr-o retea hexagonala (monocristal hcp), in timp ce nanoparticulele izolate pe substrat care au o cristalinitate redusa (policristale) tind sa oxideze rapid si sa formeze structuri miez-invelis. Ca rezultat al interdependentei intre stabilitatea nanoparticulelor si rata de oxidare cinetica, stratul oxidic format poate fi CoO sau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel. Acest rezultat a fost obtinut in colaborare cu Univ. Paris 6 (CNRS si UPMC) si Univ. Genova.

A mai fost realizat un studiu al proprietatilor de camp inalt intr-un sistem multiferoic ceramic de  $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ . A fost propusa o explicatie legata de contributia peretilor de domenii conductori la valorile mari ale tunabilitatii, impreuna cu caracterul neliniar dar reversibil (de tip Langevin) al dependentei  $P(E)$  (vezi figura urmatoare). Raspunsul neliniar  $\epsilon(E)$  contine multiple contributii a caror pondere este diferita pentru diferite aditii de Mn. Studiul a demonstrat faptul ca prin adaugarea de Mn la  $\text{BiFeO}_3$ , se observa o crestere a contributiei extrinseci la valoarea tunabilitatii (Fig. 8).



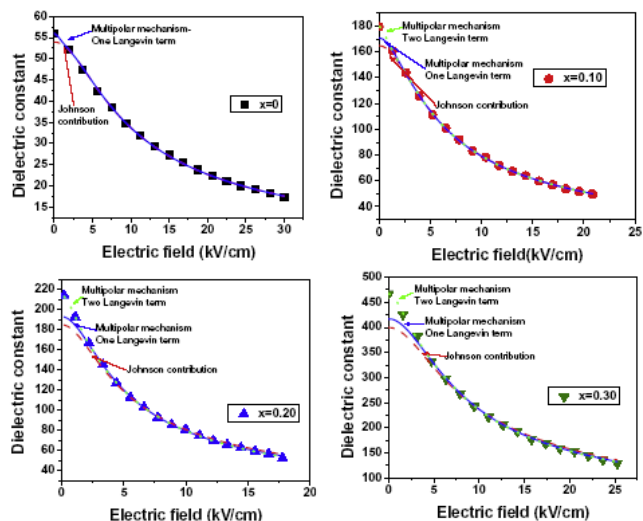


Fig. 8 Date de tunabilitate pentru  $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  si fituri pe baza modelului multipolar cu unul sau doi termeni Langevin si contributia Johnson.

Au mai fost investigate proprietatile magnetice si magnetoelectrice (experimente si calcule FORC) pentru compusul miez-invelis de  $\text{BaTiO}_3$  si  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Studiul a pus in evidenta un raspuns de maximum 0.05% la 5kOe, mai mare fata de valori raportate in literatura in nanocompozite magnetoelectrice formate din doturi sau heterostructuri bi-strat de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cu  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ .

6. Au realizate structuri core-shell in geometrie cilindrica. Pentru prepararea electrochimica a firelor de Fe s-a folosit o solutie apoasa care contine 120g/L  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 45g/L acid boric si 0.5g/L acid ascorbic. Electrocul de lucru este o membrana de policarbonat comerciala cu diametrul porilor de circa 800nm. Membrana a fost aurita pe o parte, stratul metalic fiind ingrosat electrochimic prin depunere de cupru. Electrocul de referinta a fost cel de Ag-AgCl. Firele de Fe au fost crescute in pulsuri de potential, cu durata fiecare de 3s, la potentialele de -1.3 V (ca potential de depunere a Fe) si -0.8V (potential de relaxare). Fire de Fe de pana la 10 $\mu\text{m}$  lungime au fost crescute dupa circa 400 pulsuri de depunere.

Fig.9 prezinta imaginile SEM reprezentative ale retelelor de fire de Fe crescute in membrana de policarbonat cu pori avand diametrul de circa 800nm.

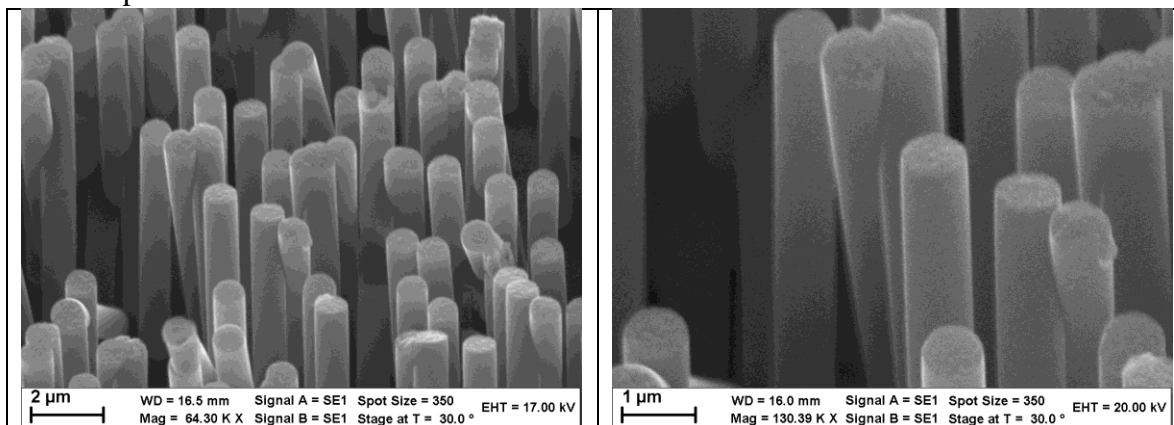


Fig.9. Imagini SEM ale rețelei de fire submicronice de Fe

Peste nanofirele de Fe a fost depus prin PLD un strat de PZT. Pentru obtinerea unui film PZT 20/80, conditiile de lucru au fost urmatoarele:  $T_{\text{substrat}} = 575^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Fl} = 2\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $\text{Freq} = 5\text{Hz}$ , distanta  $T\text{-S} = 6\text{cm}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.2\text{ mbar}$ , numar de pulsuri = 5000.

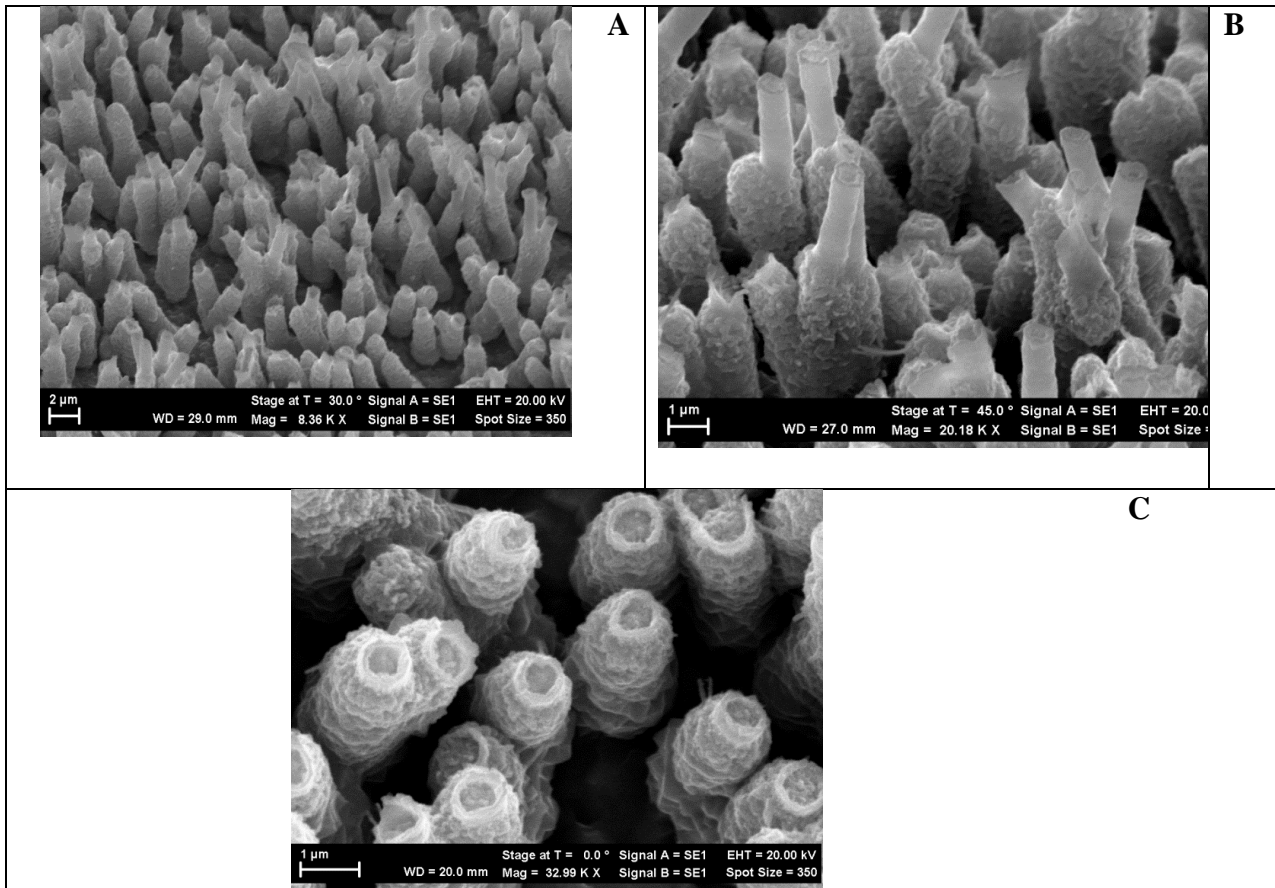


Fig.10. Imagini SEM ale rețelei de fire core/shell Fe/PZT obtinuta prin depunerea PZT prin PLD peste o retea de fire submicronice de fier.

In Fig. 10 sunt prezentate imaginile SEM ale unei rețele de fire submicronice de Fe acoperite cu un film de PZT. Conform Fig. 2A se disting doua tipuri de de structuri core/shell: una in care firele de Fe sunt partial acoperite cu PZT (Fig.2B) si o alta cu fire de Fe complet acoperite cu PZT (Fig. 2C). Fig. 11 prezinta spectrele Raman inregistrate la lungimea de excitare de 514 nm in zona rețelei de fire de Fe complet acoperita si respectiv partial acoperita cu filmul de PZT depus prin PLD. Principalele linii Raman ale firelor de Fe acoperite cu PZT sunt localizate la cca. 222, 243, 292, 410, 498 si 612-657  $\text{cm}^{-1}$  acestea fiind asociate modurilor de vibratie  $B_{1g}$  - Fe,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $E_g$  - Fe,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si  $\text{Fe-O}_2$  [7-15]. Functie de regiunea analizata se observa urmatoarele modificari ale spectrelor Raman: i) schimbarea raportului intre intensitatile relative a liniilor Raman situate la 292 si 410  $\text{cm}^{-1}$  de la 1 :1 (Fig. 11a) la 2 :1 (Fig. 11b) si ii) o crestere a intensitatii relative a benzii complexe din regiunea spectrala 612-657  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste modificari spectrale isi au originea in oxidarea firelor de Fe in atmosfera de  $\text{O}_2$  folosita la depunerea PZT prin metoda PLD. O prima concluzie este ca depunerea partiala a PZT prin PLD pe rețeaua de fire de Fe conduce la o depunere suplimentara a particulelor de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si a  $\text{Fe-O}_2$  pe suprafata firelor de Fe.

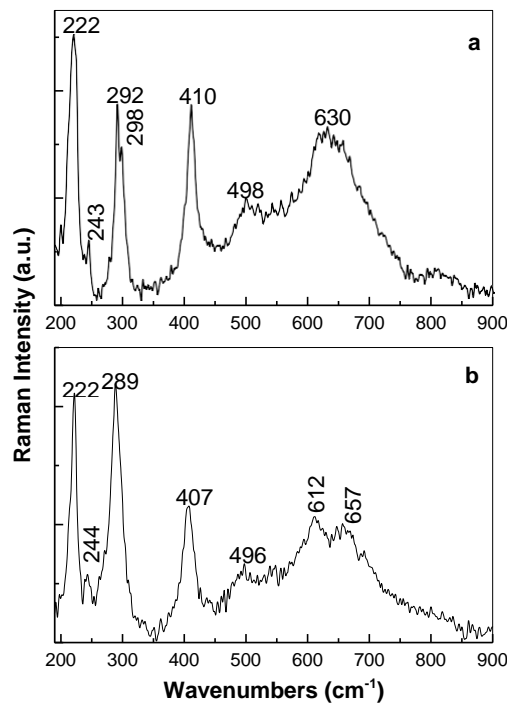


Fig.11. Spectrele Raman ale rețelei de fire core/shell Fe/PZT obtinuta prin depunerea PZT prin PLD peste o rețea de fire submicronice de fer. Figurile **a** si **b** prezinta spectrele Raman in regiunea partial acoperita si respective total acoperita cu PZT.

7. Au fost efectuate masuratori electrice si magnetice pe structuri de tip CFO-feroelectric simetrice si asimetrice, unde feroelectricul este PZT sau BTO. Figura urmatoare arata ca aceste structuri prezinta atat histerezis electric cat si histerezis magnetic, fiind deci structuri multiferice artificiale (figura 12).

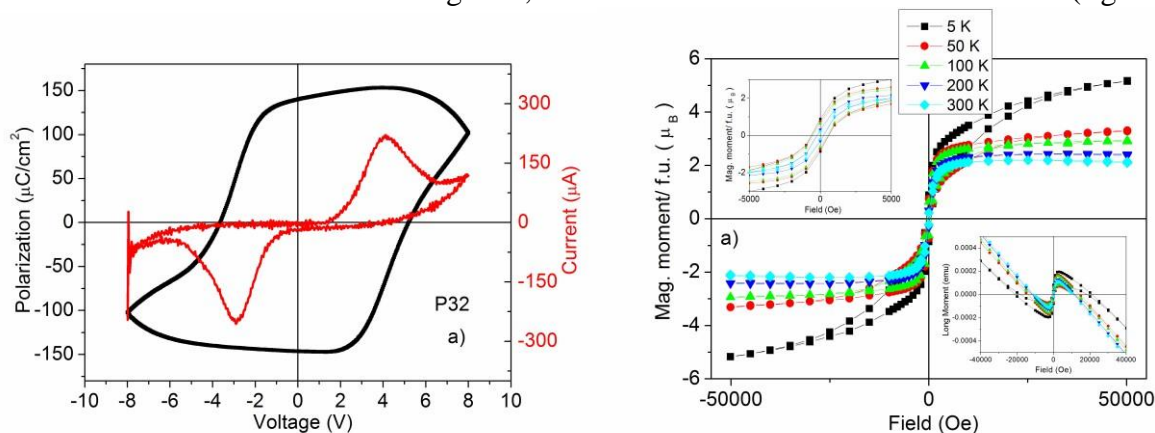


Fig. 12 Stanga-histerezis feroelectric; dreapta-histerezis magnetic. Ambele au fost inregistrate pe structuri PZT-CFO.

8. Au fost investigate caracteristicile structurale a straturilor subtiri de PZT cu raport Zr/Ti egal cu 52/48 (granita morfotropica), depuse pe suporti de STO monocristalin si pe suporti de Si cu strat buffer de STO. Investigatiile microstructurale asupra depunerilor multistrat s-au efectuat prin microscopie electronica analitica prin transmisie (TEM) utilizand microscopul electronic de inalta rezolutie JEM ARM 200F. Probele TEM au fost preparate in sectiune transversala folosind una din urmatoarele tehnici de preparare:



- i. Preparare prin subtiere ionica: taiere, asamblare si slefuire mecanica plan-parallel pe fetele laterale perpendicular pe directia cristalina [010] a substratului de  $\text{SrTiO}_3$ , urmate de subtiere ionica in fascicule ionice de  $\text{Ar}^+$  pana la transparenta electronica cu ajutorul instalatiei Gatan PIPS.
- ii. Preparare FIB: taiere, asamblare, slefuire mecanica pe o fata laterala perpendicular pe directia cristalina [010] a substratului de  $\text{SrTiO}_3$ , urmate de extragerea unei lamele subtiri cu ajutorul sistemului dual SEM-FIB Tescan Lyra III XMU.

Probele au fost examinate in microscopul electronic atat in modul conventional (difractie de electroni, imagistica in contrast de difractie) cat si in inalta rezolutie, atat cu fascicul fix (TEM/HRTEM) cat si in mod scanare (STEM). Informatiile legate de compozitia chimica au fost obtinute utilizand microscopul in modurile analitice EDS sau EELS. Achizitarea si procesarea imaginilor si spectrelor s-a facut cu ajutorul programelor Digital Micrograph, Geometrical Phase Analysis si Adobe Photoshop.

In cadrul aceste etape a proiectului au fost investigate doua tipuri de probe multistrat bazate pe  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (sau PZT) depuse pe suport monocristalin de  $\text{SrTiO}_3$  si de Si. Filmul de PZT se foloseste ca strat ferroelectric in structuri cu aplicatii in nanotehnologie (ex: FeRAM). Structurile ferroelectrice investigate sunt alcatuite din: substrat monocristalin de  $\text{SrTiO}_3$  (sau STO) sau Si, electrod inferior de  $\text{SrRuO}_3$  (sau SRO), strat ferroelectric (PZT). Studiile de microscopie electronica analitica prin transmisie au avut ca scop evidentierea modului de crestere a straturilor subtiri depuse pe cele doua tipuri de substrate, STO si Si. Atat modul de crestere a stratului ferroelectric cat si microstructura interfetelor dintre straturi au o importanta primordiala in ceea ce priveste comportamentul ferroelectric al structurii investigate.

#### Probe de tip $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Si}$

Imaginea TEM la marire mica din Fig. 13a arata, in contrast de difractie, morfologia probei multistrat PZT/SRO/STO/Si. Straturile de PZT, SRO si STO au o grosime de 100 nm, 20 nm si, respectiv, 33 nm. Un strat subtire mai intens (4 nm) se poate observa intre substratul de Si stratul de STO. Imaginea HRTEM din Fig. 1a arata natura amorfa a acestui strat care corespunde stratului de  $\text{SiO}_2$  nativ. Cele doua diagrame de difractie de electroni (Fig. 13b si d) corespund la doua arii selectate diferite: prima incluzand substratul si straturile depuse, iar cea de-a doua doar straturile depuse.

Diagrama de difractie de electroni pe arie selectata din Fig. 31b arata starea de cristalizare a straturilor depuse si relatia cristalografica in raport cu substratul de Si. Spoturile de difractie au fost marcate cu indicii Miller corespunzatori fiecarui material in parte, incluzand atat substratul de Si (spoturile cele mai intense) cat si straturile depuse. Diagrama de difractie arata cresterea monocristalina a straturilor de STO, SRO si PZT. Este interesant de observat faptul ca, in ciuda prezentei stratului amorf de  $\text{SiO}_2$ , exista o relatie clara de orientare intre planele cristaline ale stratului de STO si substratul de Si astfel  $(001)_{\text{STO}} \parallel (001)_{\text{Si}}$  si  $(010)_{\text{STO}} \parallel (110)_{\text{Si}}$ . Nepotrivirea de retea dintre planele  $(110)_{\text{Si}}$  ( $d_{110} = 0.1916$  nm) si  $(010)_{\text{STO}}$  ( $d_{010} = 0.1953$  nm) calculata in raport cu substratul de Si este de 1.9%, ceea ce face ca spoturile de difractie  $220_{\text{Si}}$  si  $020_{\text{STO}}$  sa se suprapuna in Fig. 1b. Pentru o mai buna vizibilitate a informatiei structurale cu privire la straturile depuse s-a inregistrat o a doua diagrama de difractie dintr-o arie ce contine doar cele trei straturi depuse (Fig. 13d). In Fig. 1d se poate constata ca toate spoturile de difractie apar dublate, aratand relatia epitaxiala dintre straturile de STO, SRO si PZT, precum si nepotrivirea de retea dintre PZT si STO/SRO.

Mentionam ca nepotrivire de retea dintre STO si SRO in proba masiva (luand in considerare structura perovskit pseudocubic) este de aproximativ 1%, ceea ce face ca spoturile de difractie ale STO si SRO sa fie suprapuse. De aceea, pentru a evita supraincercarea figurii, indicele SRO a fost omis din indexarea spoturilor de difractie ai STO. Constanta retelei pseudocubice pentru stratul de PZT masurata pe diagrama de difractie de electroni (luand Si ca referinta) este 0,404 nm, ceea ce face ca nepotrivirea de retea în raport cu parametrul retelei STO sa fie de 3,6%. Prin urmare, spoturile de difractie corespunzătoare PZT si STO sunt separate, aparand ca dubleti.

Imaginea HRTEM la interfata STO-Si (Fig. 14a) confirma cresterea monocristalina a stratului subtire de STO si relatia de orientare cristalografica bine definită  $(001)_{\text{STO}} \parallel (001)_{\text{Si}}$  si  $(010)_{\text{STO}} \parallel (110)_{\text{Si}}$  în raport cu

substratul de Si (001), în ciuda prezentei stratului de SiO<sub>2</sub> amorf de 4 nm grosime. În mod similar, imaginea HRTEM la interfețele STO-SRO și SRO-PZT arată creșterea epitaxială a straturilor de SRO și PZT, respectând relația epitaxială (001)<sub>PZT</sub> || (...)SRO || (001)<sub>STO</sub> și (010)<sub>PZT</sub> || (...)SRO || (010)<sub>STO</sub>. Câmpul de deformări poate fi observat în imaginile HRTEM prin contrastul datorat dislocațiilor de nepotrivire de rețea. Contrastul câmpului de deformări este vizibil, de asemenea, în imaginea la mărirea mică din Fig. 1a, în special de-a lungul interfeței SRO-PZT.

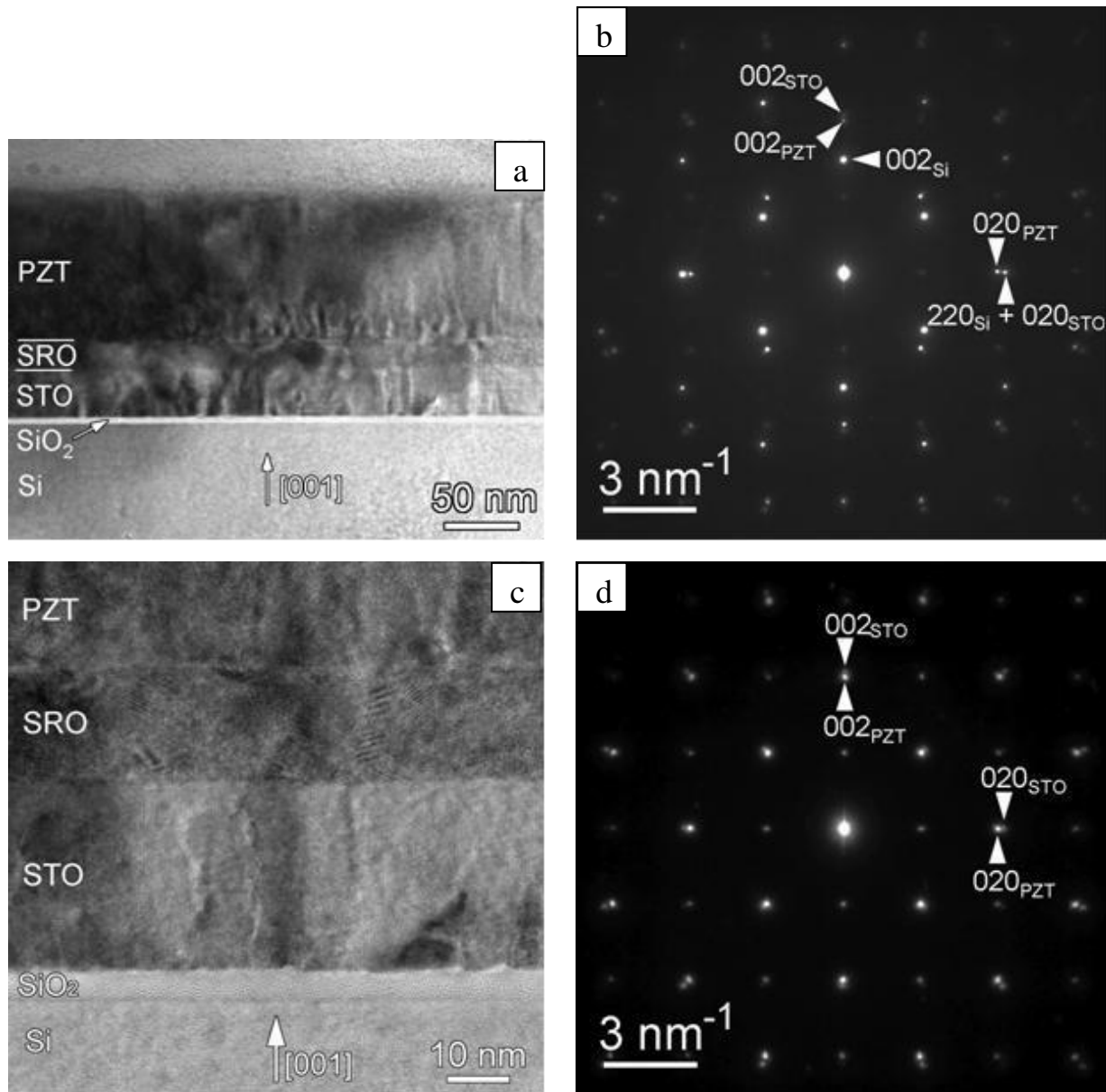


Fig. 13. (a) Imagine TEM la mărirea mică arătând structura multistrat PZT/SRO/STO/Si. (b) Diagrama de difracție înregistrată pe o arie mare ce include substratul de Si și straturile depuse. (c) Imaginea TEM la mărirea mare arătând prezența unui strat amorf de SiO<sub>2</sub> între substratul de Si și stratul de STO. (d) Diagrama de difracție înregistrată pe o arie ce include doar straturile depuse.

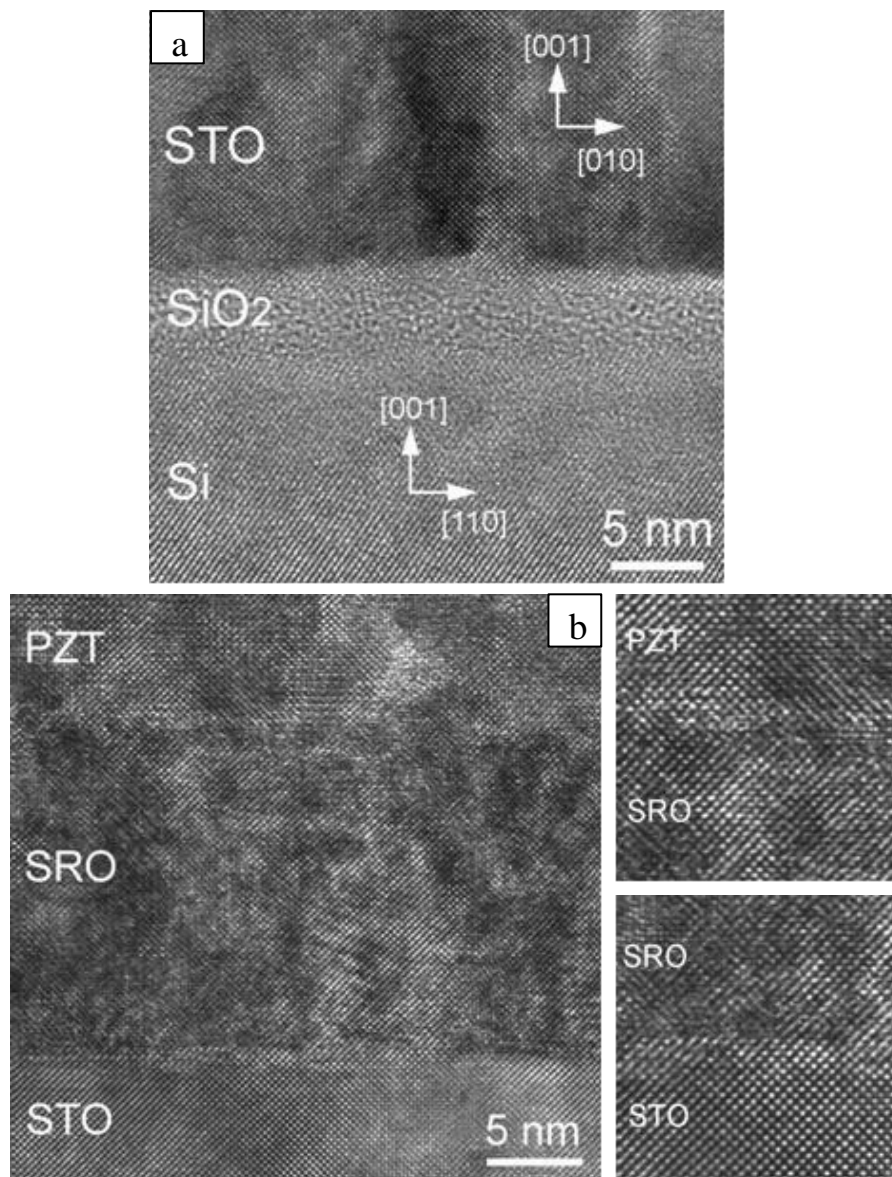


Fig.14. (a) Imaginea HRTEM la interfata Si-STO. (b) Imaginea HRTEM si detaliile marite ale interfetelor STO-SRO si SRO-PZT.

Cu scopul de a obtine o intelegere mai profunda asupra cresterii filmului epitaxial luand in considerare valorile nepotrivirii de retea mentionate, deformarea franjelor rețele corespunzatoare straturilor depuse a fost cartografiata cu ajutorul Analizei de Faza Geometrica (GPA) [1, 2]. Fig. 15a contine o imagine HRTEM a probei multistrat, incluzand substratul de Si orientat de-a lungul axului de zona  $[1-10]_{Si}$ . Fig. 15a contine spectrul de putere corespunzator care este modulul patrat al transformatei Fourier a imaginii HRTEM, reproducand diagrama de difractie din Fig. 13b. Spotul incercuit corespunde planelor cristaline  $220_{Si}$ ,  $020_{STO}$ ,  $040_{SRO}$  si  $020_{PZT}$ . Acest spot a fost selectat pentru a fi folosit in analiza ce urmeaza privind distorsiunea franjelor rețele in structura multistrat. Imaginea de faza geometrica a fost calculata in Fig. 15c luand ca referinta aria rectangulara punctata din interiorul substratului de Si. Imaginea arata faza geometrica  $2\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{u}$  a franjelor rețele mentionate in raport cu franjele rețele  $220_{Si}$ ; unde vectorul reciproc  $\mathbf{g}$  corespunde local planelor rețele  $020_{STO}$ ,  $040_{SRO}$  si  $020_{PZT}$  si  $\mathbf{u}$  se refera la pozitia geometrica a planelor

rețelei în imaginea HRTEM. Aspectul de franje în ariile corespunzătoare straturilor STO, SRO și PZT se datorează normalizării fazei geometrice în intervalul  $[-\pi, +\pi]$ . Franjele colorate corespund salturilor fazei de la  $-\pi$  (albastru închis) la  $+\pi$  (galben deschis). Cu toate că informația cantitativă arată nu este ușor de interpretat, imaginea de fază poate fi privită ca un model moiré ce reflectă nepotrivirea de rețea dintre substratul de Si (luat ca referință) și straturile de PZT, SRO și STO. Distanțele medii dintre franje măsurate în imaginea de fază de-a lungul ariilor STO/SRO și PZT sunt de 10 nm și respectiv 3.3 nm. Aceste distanțe corespund spațierii  $D$  de 9.9 nm dintre franjele moiré pentru sistemul Si-STO și 3.4 nm pentru sistemul Si-PZT, conform relației  $D = d_{Si}^2 / \delta d$ , unde  $\delta d$  reprezintă variația spațierii franjelor dintre  $020_{STO}$ ,  $040_{SRO}$  și  $020_{PZT}$  în raport cu spațierea franjelor corespunzătoare substratului  $220_{Si}$  ( $d^{Si}$ ).

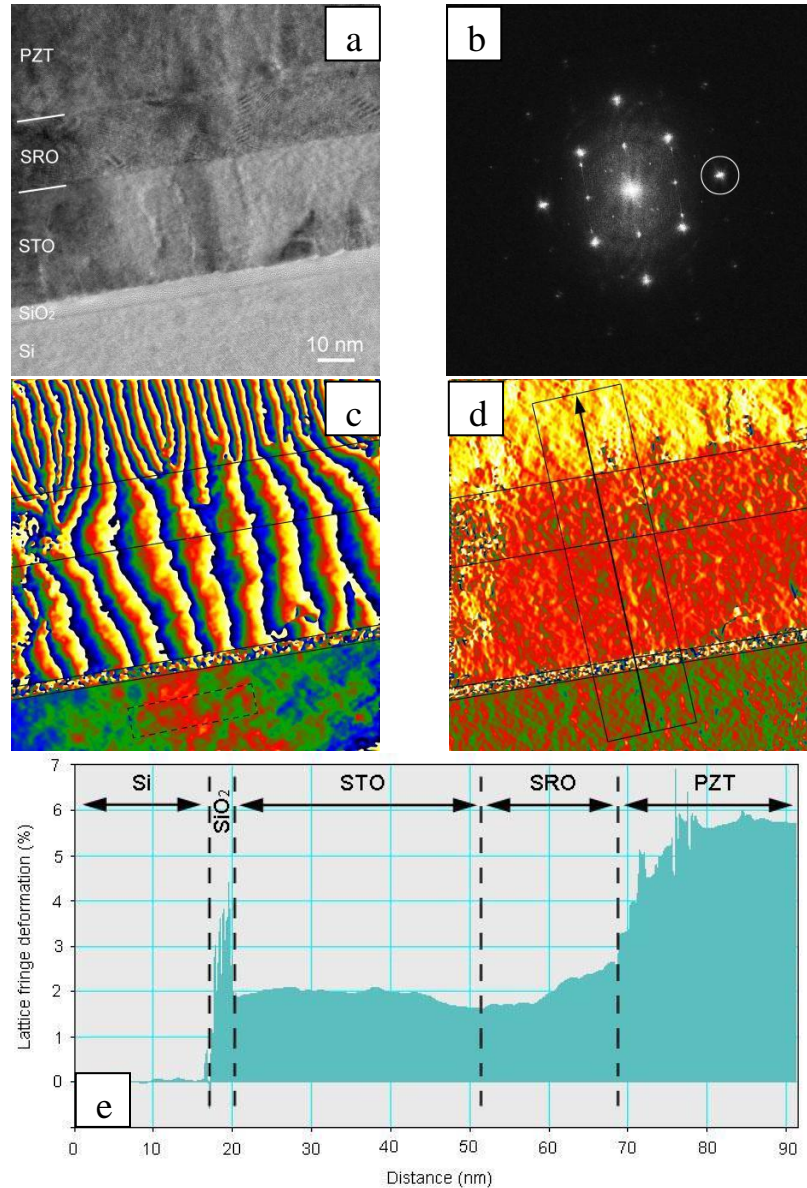


Fig. 15. (a) Imagine HRTEM la marire mica a probei PZT/SRO/STO/Si; (b) Spectrul de putere corespunzător imaginii HRTEM din (a); spotul încercuit a fost folosit în analiza deformării franjelor rețelei; (c) harta fazei geometrice corespunzătoare spotului selectat în (b), în raport cu aria de referință rectangulară marcată în interiorul substratului de Si; (d) harta deformării franjelor rețelei în raport cu planele rețelei ( $220_{Si}$ ); (e) profilul linear mediat al deformării franjelor rețelei de-a lungul săgeții negre din harta (d).

Un alt avantaj al imaginii de faza geometrica este ca permite, ca si franjele moiré, vizualizarea pozitiei dislocatiilor datorate nepotrivirii de retea (MD). In imaginea de faza aceste dislocatii se identifica prin aparitia de franje suplimentare. Acestea sunt situate de-a lungul interfetei SRO-PZT, fiind grupate în clusteri, separate la o distanta medie de 28 nm. Urmele interfetelor sunt marcate pe imaginea de faza cu linii negre continue ca un ghid pentru ochi.

Deformarea franjelor  $(d-d^{Si}_{220})/d^{Si}_{220}$  calculata in raport cu aria de referinta din Si, unde  $d$  se refera la

planele rețelei  $020_{STO}$ ,  $040_{SRO}$  si  $020_{PZT}$  a fost cartografiata in Fig. 15d. Liniile negre continue marcheaza urma interfetelor dintre straturi. Valorile numerice de-a lungul hartii pot fi citite pe profilele liniare in Fig. 15e plecand din substrat catre stratul de PZT (sageata neagra in Fig. 15e). Pentru a reduce fluctuatiile datorate zgomotului, profilul liniar a fost mediat pe o banda cu largimea de 24 nm, in jurul sagetii. Sunt indicate cinci intervale pe profilul liniar in Fig. 15e, corespunzatoare substratului de Si, stratului amorf de  $SiO_2$  si stratelor STO, SRO si PZT.

Valorile deformarii rețelei pot fi citite pe profilul liniar, sau pot fi masurate pe arii mari in interiorul fiecarei regiuni de interes folosind rutinele de analiza statistica din programul de microscopie electronica Digital Micrograph. Graficul deformarii rețelei in Fig. 15e incepe de la valoarea medie 0 in interiorul substratului de Si luat ca referinta. Banda de 4 nm cu valori irelevante nu este altceva decat zgomot datorat stratului de  $SiO_2$  amorf. Graficul arata un salt catre un platou in jurul valorii medii de  $(1.9 \pm 0.4)\%$  corespunzatoare straturilor STO si SRO, urmata de o crestere graduala de-a lungul a aprox. 10 nm pana la valoarea medie de  $(5.8 \pm 1.2)\%$  in interiorul stratului de PZT.

Valorile masurate ale deformarii franjelor corespunzatoare materialelor in proba masiva sunt 1.9% pentru planele  $220_{Si}$  si  $020_{STO}$ , 5.6% pentru  $220_{Si}$  si  $020_{PZT}$ , 3.6% pentru  $020_{STO}$  si  $020_{PZT}$ . Am luat in considerare urmatoarele valori ale distantei interplanare in proba masiva:  $d^{Si}_{220} = 0.1916$  nm,  $d^{STO}_{20} = 0.1953$  nm. Pentru PZT am folosit valoarea  $d^{PZT}_{020} = 0.2024$  nm masurata in diagrama de difractie de electroni considerand Si ca etalon.

Luand in considerare aceste rezultate cantitative, concluzionam ca rețeaua STO este relaxata in raport cu substratul de Si datorita prezentei stratului de  $SiO_2$  amorf la interfata, in timp ce stratul de PZT arata o compresie in plan, in primii 10 nm de la interfata cu stratul de SRO. Regiunea tensionata din interiorul stratului de PZT aproape de interfata cu SRO prezinta clusteri de dislocatii ca urmare a relaxarii stratului, dupa cum arata imaginea de fază geometrică (Fig. 15c).

#### Probe de tip $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3 / SrRuO_3 / SrTiO_3$

Imaginea TEM la marire mica din Fig. 16a arata morfologia probei multistrat PZT/SRO/STO cat si un contrast intunecat in vecinatatea interfetelor datorat campului de deformari epitaxial. Straturile de PZT si SRO au o grosimea de 100 nm si 20 nm si sunt depuse pe substratul monocristalin de STO. Diagrama de difractie de electroni pe arie selectata inregistrata pe o arie ce include atat substratul cat si cele doua straturi de PZT si SRO din Fig. 16b arata starea de cristalizare a straturilor depuse si relatia cristalografica  $(001)_{PZT} \parallel (\dots)_{SRO} \parallel (001)_{STO}$  si  $(010)_{PZT} \parallel (\dots)_{SRO} \parallel (010)_{STO}$  in raport cu substratul de STO. Nepotrivirea de retea dintre STO si PZT conduce la o despicare a spoturilor (002) si (020) foarte vizibila in digrama de difractie din Fig. 16b. Masuratorile realizate in diagrama de difractie arata ca constantele de retea au valorile  $a = 4.05$  Å si  $c = 4.10$  Å, care, comparativ cu valorile din literatura [3] unde  $a = 4.04$  Å si  $c = 4.138$  Å, indica o compresie de 0.9% a rețelei PZT pe directia perpendiculara pe interfata si o dilatare de 0.2 % in plan.

Imaginea HRTEM din Fig. 17 arata cresterea epitaxiala a electrodului inferior de SRO si a filmului subtire feroelectric de PZT pe substratul de STO. Contrastul campului de deformari este vizibil si in imaginea HRTEM, atat in vecinatatea interfetelor cat si in cele doua straturi depuse, SRO si PZT. Imaginile HRTEM (Fig. 17) in detaliu prezinta cele doua interfete STO-SRO si SRO-PZT.



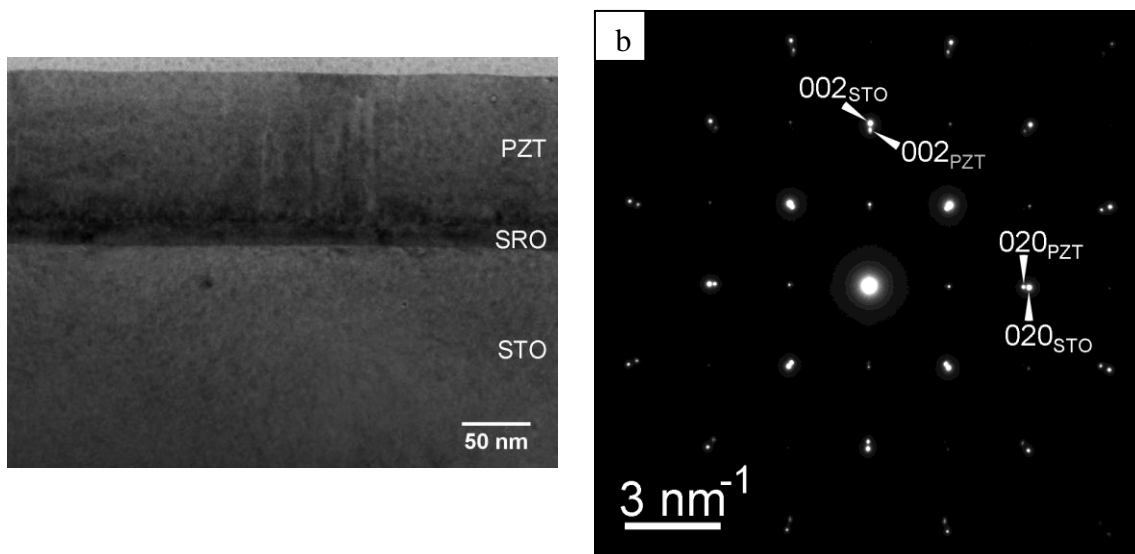


Fig.16. (a) Imagine TEM la marire mica aratand structura multistrat PZT/SRO/STO. (b) Diagrama de difractie inregistrata pe o arie mare ce include substratul de STO si straturile depuse de PZT si SRO.

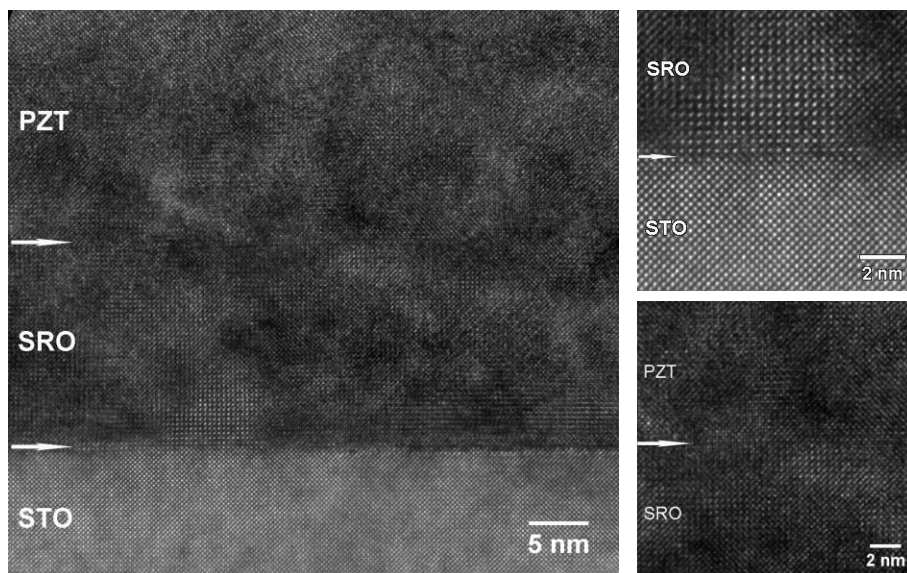


Fig. 17. Imaginea HRTEM a structurii PZT/SRO/STO si detaliile marite ale interfetelor STO-SRO si SRO-PZT.

### Concluzii

Comparand cele doua tipuri de probe rezulta ca cresterea filmului de PZT depus pe substrat de Si si pe substrat de STO este diferita, rezultand in primul caz o deformare compresiva in plan si o dilatare pe directia perpendiculara pe interfata cu valorile mentionate mai sus, iar in cel de-al doilea caz deformarea este inversa, cu compresie a retelei pe directia perpendiculara pe interfata si dilatare in plan.

### Bibliografie

- [1] M. J. Hÿtch, F. Snoeck, and R. Kilaas, Ultramicroscopy 74, 131 (1998).
- [2] M. J. Hÿtch, J.-L. Putaux, and J.-M. Pénisson, Nature 423, 270 (2003).
- [3] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox, G. Shirane, Phys Rev B 61 (13): 8687, 2000.

9. A fost investigat un strat subtire de ZnO, depus pe substrat de safir monocristalin prin metoda de pulverizare magnetron in regim de radiofrecventa (RF magnetron sputtering) intr-o instalatie de tip UVN-75R1. Filmul a fost depus in atmosfera de argon cu presiunea de 0.3 Pa, pe substrat neincalzit, cu o putere de RF de 80 W. Tinta folosita a fost preparata prin presarea unei pulberi de ZnO nominal pure (Sigma-Aldrich, puriss.). Filmul a fost caracterizat structural cu tehnici de difractie de raze X (XRD) si microscopie electronica de transmisie (TEM)/microscopie electronica de transmisie in inalta rezolutie (HRTEM). Difractograma XRD corespunde unui strat monofazic de ZnO, puternic texturat in lungul axei  $c$ , cu o dimensiune medie a domeniilor de coerenta in lungul axei  $[001]$  de 19 nm.

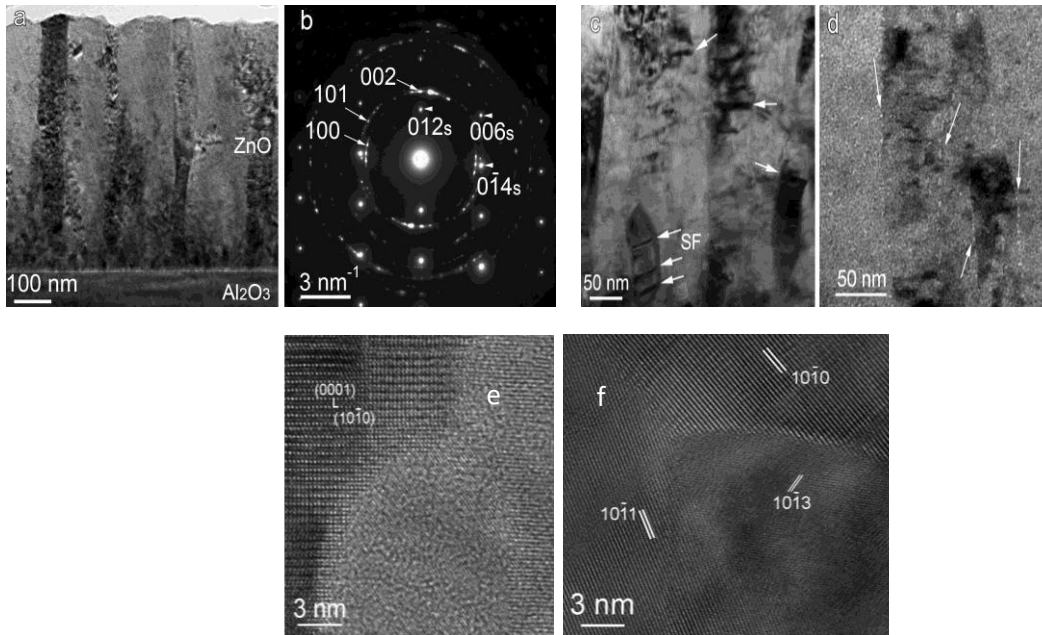


Fig. 18. (a) Imagine TEM transversala prezentand cresterea columnara a filmului de ZnO. (b) Imagine de difractie de electroni evidentiind orientarea cristalografica a filmului de ZnO texturat in raport cu substratul de safir (spoturi indexate cu s). (c) Defecte de impachetare in coloanele de ZnO (marcate cu sageti). (d) Siruri de incluziuni nanometrice de faza amorfa la interfete (marcate cu sageti). (e) Imagine HRTEM evidentiind prezenta fazei amorfe la interfata dintre coloanele de ZnO. (f) Imagine HRTEM aratand completa cristalizare a interfetelor dupa un tratament termic la 600 °C timp de 45 min.

Investigatiile TEM (Fig. 18) au aratat ca filmul de ZnO proaspat depus, cu o grosime de ~580 nm, prezinta o structura columnara (Fig. 1a), confirmand texturarea in lungul axei  $c$  (Fig. 18b). La interfata dintre coloanele cristaline de ZnO au fost observate incluziuni de material amorf cu dimensiuni de 2-5 nm (Fig. 18d si 18e). Aceste incluziuni de faza amorfa dispar in urma incalzirii filmului la 600 °C timp de 45 min. Tratamentul termic produce o reordonare atomica la granitele dintre grauntii cristalini si interfetele devin complet cristalizate (Fig. 18f).

Au fost efectuate masuratori de rezonanta electronica de spin (RES) in regim continuu in banda Q de frecventa (34 GHz) la temperatura camerei, folosind echipamentele existente in cadrul Centrului de cercetari prin tehnici RES avansate (CetRESav) din cadrul INCDFM. Proba a fost introdusa intr-un tub de cuarț cu diametrul interior de 2 mm/ diametrul exterior de 3 mm. Masuratorile RES efectuate atat pe proba proaspat depusa cat si pe proba supusa la tratamente termice in aer cu durata de 15 min. la temperaturile de 300, 400, 500 si respectiv 600 °C au relevat prezenta unor centri paramagnetici asociati ionilor  $Mn^{2+}$ , prezenti ca impuritate nativa. Concentratia acestor ioni estimata din spectrul RES este de ~1 ppm. Conform fisei de prezentare furnizate de producator, pulberea de ZnO din care s-a facut tinta poate

contine maximum 50 ppm  $\text{KMnO}_4$ . Deoarece pulberea de  $\text{ZnO}$  nu prezinta spectru RES, rezulta ca ionii  $\text{Mn}^{2+}$  au fost formati in decursul depunerii filmului.

Analiza spectrelor RES observate a fost efectuata folosind Hamiltonianul de Spin (HS) caracteristic ionilor paramagnetici  $\text{Mn}^{2+}$  cu spin electronic si nuclear  $S_I = I = 5/2$ , localizati in pozitii cu simetrie locala axiala:

$$H = g\mu_B S_z B_z + A S_z I_z + D S_z^2 - S(S+1) \mu_N g_N B_z I_z \quad (1)$$

unde primul si ultimul termen reprezinta interactiile Zeeman electronica si respectiv nucleara, al doilea termen reprezinta interactia hiperfina, iar termenul ramas reprezinta interactia cu campul cristalin cu simetrie axiala  $D$ . Determinarea parametrilor HS a fost efectuata folosind procedura detaliata in referinta [1].

Filmul de  $\text{ZnO}$  proaspat depus prezinta un spectru caracteristic ionilor de  $\text{Mn}^{2+}$  localizati substitutional in noduri de  $\text{Zn}^{2+}$  in  $\text{ZnO}$ . Figura 19a prezinta spectrul experimental precum si simularea efectuata cu parametrii  $g = 2.0011$ ,  $A = -73.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0 = -225 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma(D) = 59\% D$  si  $\Delta B = 4 \text{ G}$  [2,3].

Parametrul de largire a liniei RES  $\sigma(D)$  reprezinta deviatia standard a distributiei Gaussiene centrate pe valoarea  $D_0$  a parametrului de camp cristalin axial. O astfel de distributie in valorile parametrului  $D$  este determinata de fluctuatiile in campul cristalin local datorate dezordinii rețelei si prezentei tensiunilor mecanice. Valoarea lui  $\sigma(D)$  in acest caz corespunde unei faze complet dezordonate a  $\text{ZnO}$  [3], aratand faptul ca ionii impuritate de  $\text{Mn}^{2+}$  sunt localizati numai in incluziunile de faza amorfa de la granitele graunților cristalini.

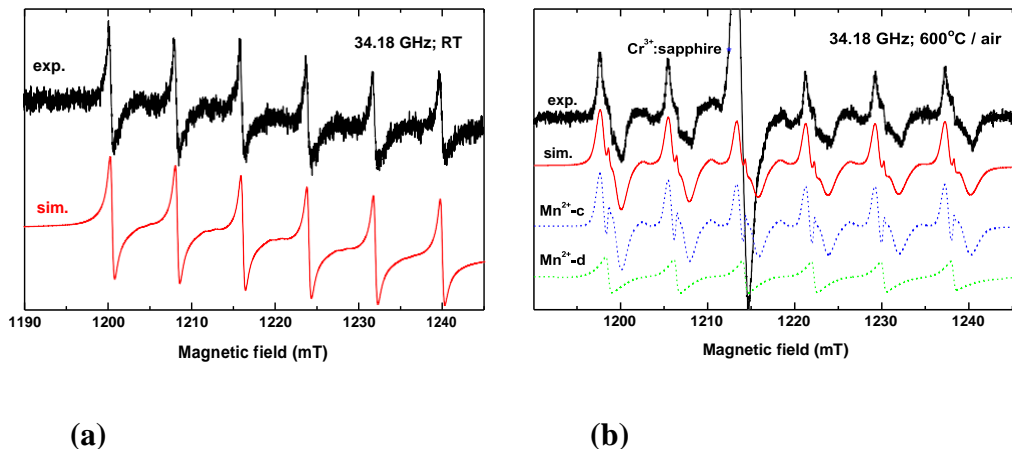


Fig.19. (a) Spectrul experimental (exp.) si cel simulat (sim) al ionilor de  $\text{Mn}^{2+}$  in filmul de  $\text{ZnO}$  proaspat depus.(b) Spectrul experimental (exp.) si cel simulat (sim) al ionilor de  $\text{Mn}^{2+}$  in filmul de  $\text{ZnO}$  dupa tratamentul termic la  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 45 min., rezultat din insumarea spectrelor individuale ale celor doi centri de  $\text{Mn}^{2+}$ .

In spectrul RES al filmului incalzit la  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 45 min. se observa prezenta unui alt centru corespunzator localizarii ionilor  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{ZnO}$  cristalin (denumit  $\text{Mn}^{2+}\text{-c}$  in Fig. 19b). Parametrii HS pentru acest centru sunt  $g = 2.0012$ ,  $A = -74 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0 = -225 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma(D) = 20\% D$  si  $\Delta B = 1.5 \text{ G}$  [2,3]. Centrul  $\text{Mn}^{2+}\text{-c}$  se formeaza dupa tratamentul termic de la  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  iar cresterea intensitatii spectrului sau, progresiv cu temperatura de tratament termic, este insotita de scaderea intensitatii spectrului centrului asociat fazei amorfe  $\text{Mn}^{2+}\text{-d}$ .

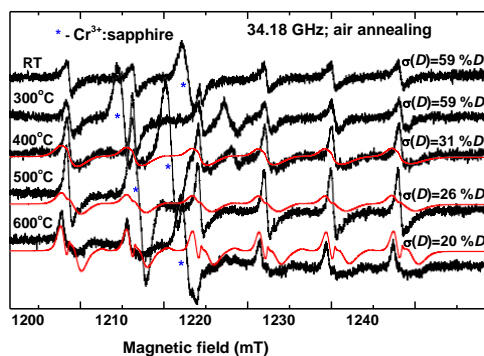


Fig.20. Spectrele experimentale ale ionilor de  $Mn^{2+}$  in filmul de ZnO supus tratamentelor termice (negru). Spectrele simulate ale centrilor  $Mn^{2+}$ -c (rosu) cu diferite valori ale parametrului de largire  $\sigma(D)$ .

Intensitatea spectrului RES al unui centru, calculata prin dubla integrare a spectrului, este proportionala cu concentratia acestuia in proba masurata. Cresterea concentratiei centrilor  $Mn^{2+}$ -c la  $T > 400^\circ C$ , precum si scaderea parametrului lor  $\sigma(D)$  (Fig. 20), se datoreaza atat cristalizarii fazei amorfe din zonele intercrystaline, cat si migratiei ionilor  $Mn^{2+}$  in interfete. Intr-adevar, temperatura de  $400^\circ C$  marcheaza o schimbare in mecanismul dominant de crestere al nanocrystalinelor de ZnO, prin cresterea contributiei difuziei atomilor in interfete si la granitele de graunti [3]. Valoarea relativ ridicata a parametrului  $\sigma(D) = 20\% D$  la  $600^\circ C$  arata faptul ca ionii  $Mn^{2+}$  raman localizati in straturile atomice exterioare ale coloanelor de ZnO, in apropierea granitelor de graunti, unde gradul de dezordine este considerabil mai mare decat in zonele centrale ale coloanelor. O evaluarea a intensitatii relative a celor doi centri de  $Mn^{2+}$  in filmul tratat la  $600^\circ C$  arata ca ionii de  $Mn^{2+}$  raman distribuiti neomogen in film, 37 % dintre ei fiind localizati la granitele de graunti ( $Mn^{2+}$ -d), in timp ce restul de 63 % ( $Mn^{2+}$ -c) sunt localizati in straturile periferice ale coloanelor de ZnO. Acest rezultat arata ca metoda RES poate fi folosita pentru o evaluare cantitativa rapida si nedistructiva a procesului de segregare a impuritatilor paramagnetice in filmele nanostructurate.

### Bibliografie

- [1] M. Stefan, S. V. Nistor, Barascu, N. J. *J. Magn. Reson.* **210**, 200 (2011)
- [2] S.V. Nistor, L.C. Nistor, M. Stefan, D. Ghica, Gh. Aldica, J.N. Barascu, *Cryst. Growth Des.* **11**, 5030 (2011)
- [3] M. Stefan, S. V. Nistor, D. Ghica, *Cryst. Growth Des.* **13**, 1350 (2013)

10. A fost pus in evidenta fenomenul de auto-dopaj in straturi subtiri feroelectrice de tip PZT. Acest fenomen a fost constatat in urma masuratorilor electrice efectuate pe un set de straturi subtiri epitaxiale cu grosimi diferite. Astfel, din masuratori C-V a fost determinata concentratia de purtatori si s-a constatat ca valoarea acesteia creste pe masura ce grosimea stratului scade (vezi figura 21). Cum polarizarea ramane aproximativ constanta cu grosimea, se poate presupune ca purtatorii liberi din strat participa la compensarea campului de depolarizare, deci pe masura ce stratul devine mai subtire este nevoie de o concentratie mai mare de purtatori liberi pentru a compensa aceeaasi sarcina legata de polarizare. Calitatea epitaxiala a straturilor investigate a fost testata atat prin difractie de raze X de inalta rezolutie, cat si prin TEM de inalta rezolutie (vezi figura 22). Corelarea investigatiilor structurale, cu masuratori de tip PFM si electrice, au aratat ca straturile PZT pe suport SRO/STO cresc cu polarizare orientata preponderent spre suprafata libera (suprafata de crestere), ceea ce inseamna ca in strat exista in permanenta un camp de depolarizare care nu poate fi anihilat decat prin generare de purtatori liberi in strat in timpul cresterii. Aceasta inseamna generarea preferentiala a unor defecte, cel mai probabil vacante cationice sau vacante de oxigen. Acest lucru a fost confirmat de masuratori EDS, EELS si XPS (vezi figura 23).

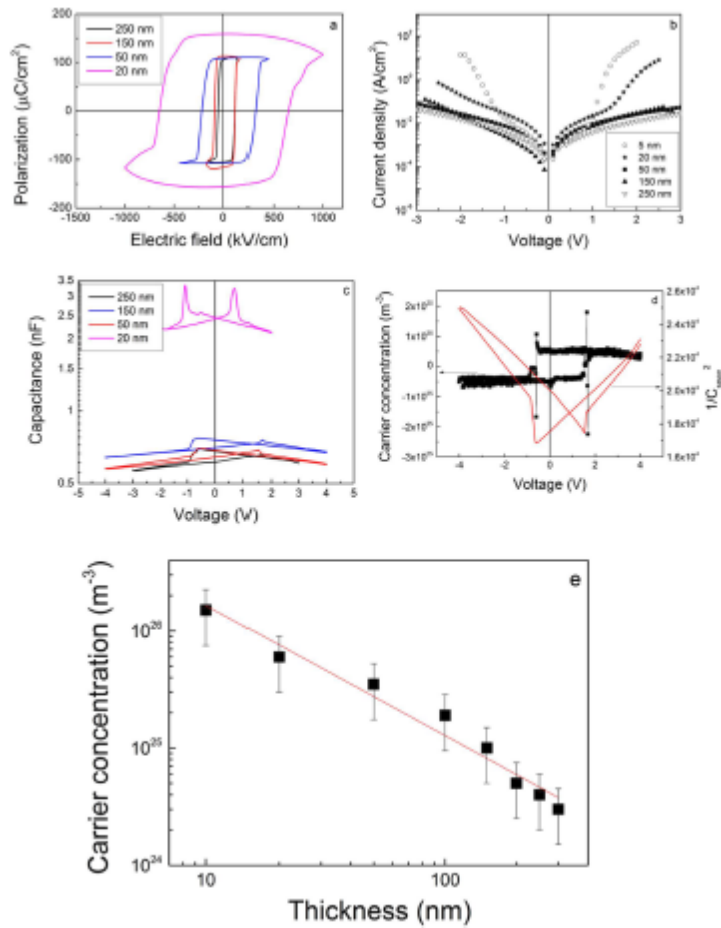


Fig. 22 Rezultatele masuratorilor de histerzis (a), current-tensiune (b) si capacitate-tensiune (c) efectuate pe straturi subtiri cu grosimi diferite. In (d) se arata cum se determina concentratia de purtatori liberi din curbele C-V, iar in (e) este aratata dependent de grosime a concentratie de purtatori liberi.

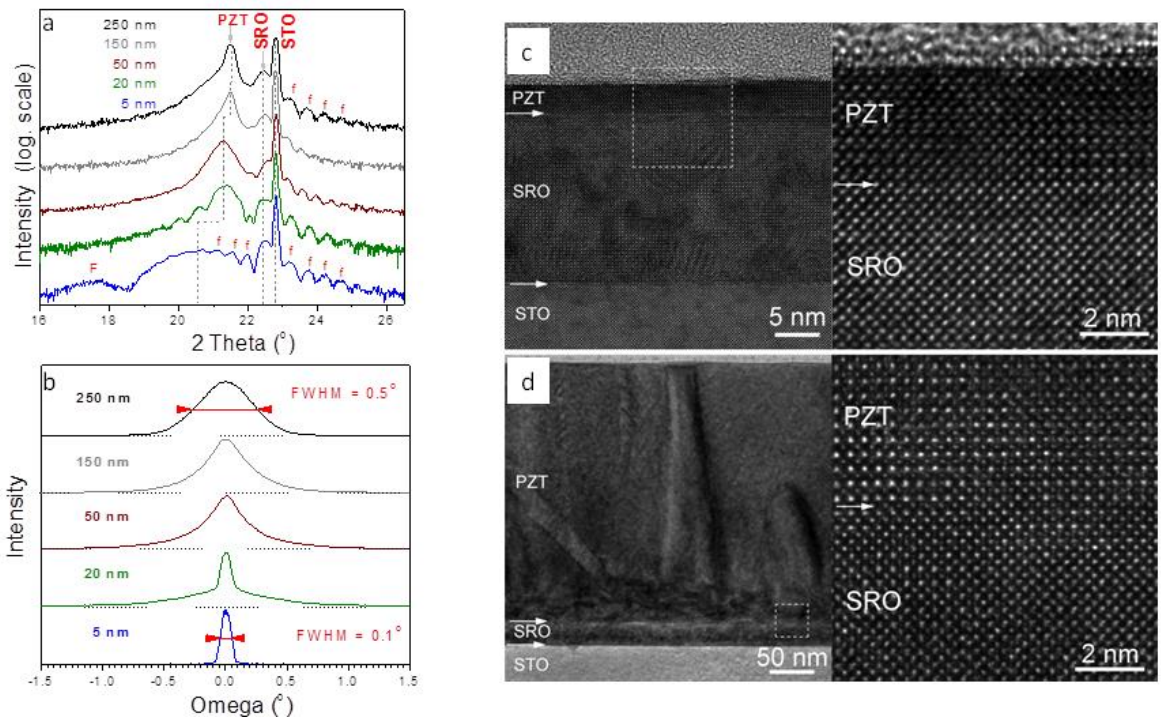


Fig. 22 Rezultatele masuratorilor XRD si TEM efectuate pe straturi epitaxiale de PZT cu grosimi diferite.



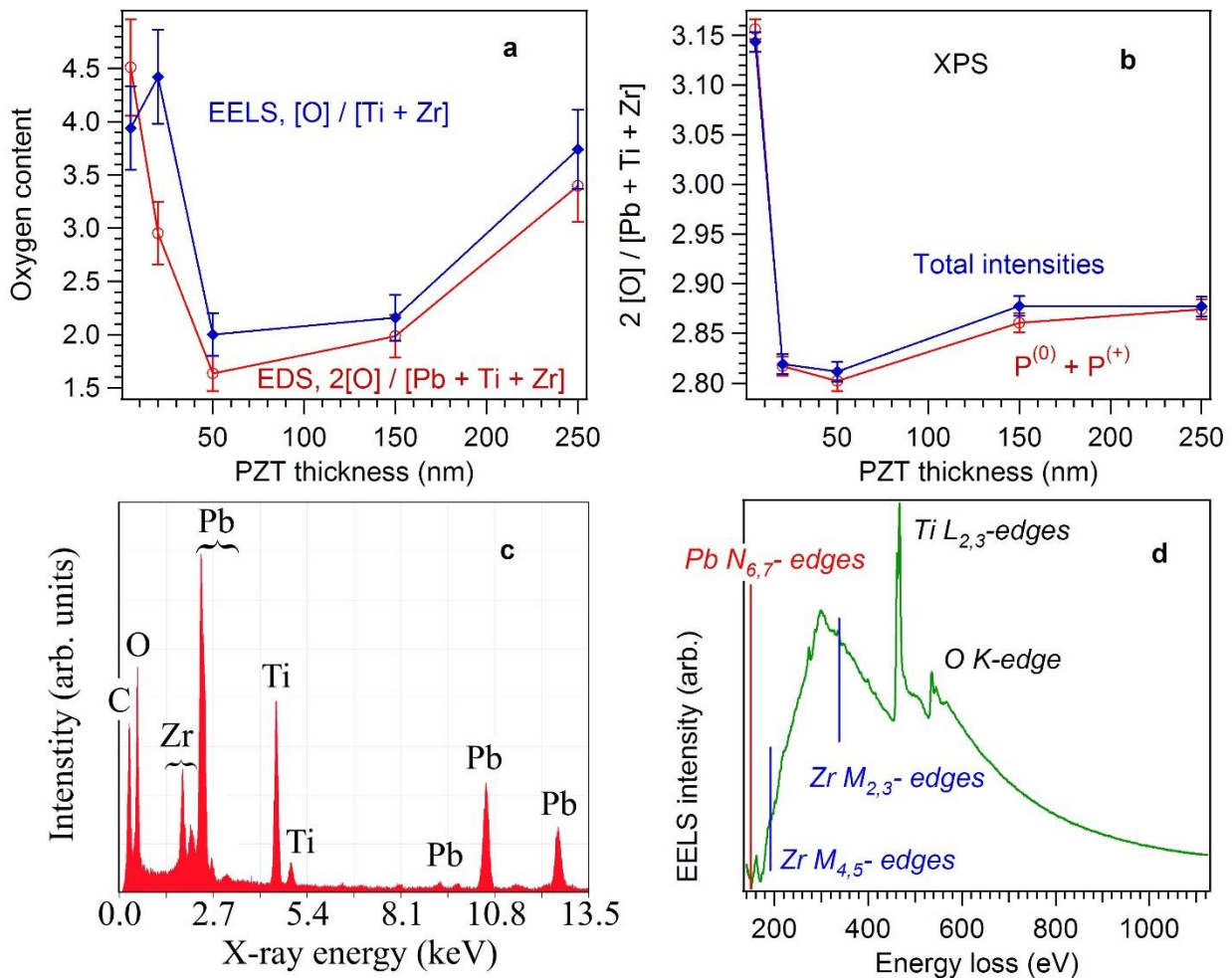


Fig. 23 Rezultatele masuratorilor EDS, EELS si XPS care arata ca vacantele de oxygen au o anumita dependent de grosime.

11. Pentru a integra nanofirele de ZnO crescute electrochimic in dispozitive de tip tranzistori cu efect de camp care sa aiba posibile aplicatii in domeniul memoriilor non volatile sunt necesare mai multe etape de procesare a acestora. Titanat-zirconatul de plumb (PZT) este un material feroelectric cu o constanta dielectrica mare ce ar putea fi folosit ca si dielectric de poarta si mediu de stocare in acelasi timp. Nanofirele de ZnO au fost preparate utilizand metoda electrodepunerii in sablon. Sabloanele nanoporoase din polimeri, obtinute prin iradierea cu ioni grei la energii cinetice mari (Au, 11.4 MeV/nucleon) si ulterior corodate, pot contine pori cu densitati cuprinse intre 1 por/proba si 109 pori/cm<sup>2</sup>. Printr-o corodare chimica selectiva a membranelor de policarbonat (PC), prin imersarea probei intr-o solutie apoasa de 5 M NaOH si 10% vol. metanol la o temperatura de 50 °C, pot fi obtinuti pori cilindrici cu diametru controlabil. In vederea pregatirii membranelor pentru electrodepunerea ZnO, prima etapa consta in depunerea electrodului de lucru pe spatele membranei, prin pulverizarea catodica cu magnetron a unui film de Au. Ulterior, acesta este ingrosat prin depunerea electrochimica a unui film de cupru, in vederea obtinerii unei stabilitati mecanice mai bune a membranei. Depunerea electrochimica a nanofirelor de ZnO a fost realizata intr-o celula electrochimica unde au fost folositi ca si electrozi: platina (electrod auxiliar), membrana de PC (electrod de lucru) si un electrod de calomel saturat (electrod de referinta). Nanofirele de ZnO au fost crescute dintr-o baie electrolitica (90°C) continand 0.1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, la un potential de -1V, putand fi observate in figura 24. Nanofirele de ZnO obtinute astfel au un diametru de 90 nm cu lungimi de pana la 30 μm si cu o suprafata neteda avand un raport mare suprafata la volum. Aceste proprietati le fac candidate ideale pentru a fi utilizate in aplicatii in electronica si optoelectronica.

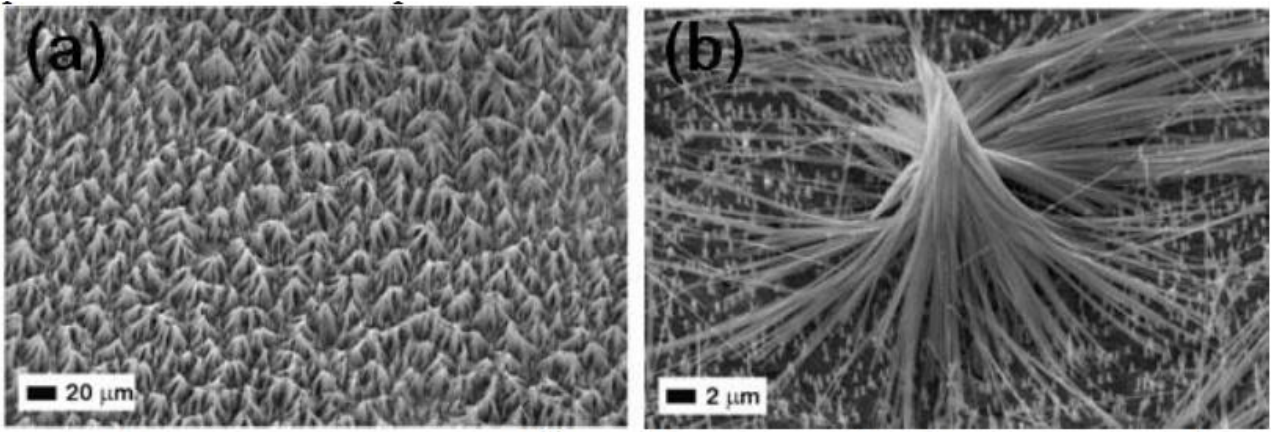


Fig. 24 Imagini SEM la mariri diferite ale unor nanofire de ZnO crescute electrochimic

Prima etapa pentru fabricarea unor tranzistori cu efect de camp care sa aiba ca si canal un nanofir de ZnO preparat electrochimic si ca dielectric de poarta PZT o reprezinta prepararea unor electrozi interdigitati pe substraturi de PZT/SRO/STO/Si cu ajutorul fotolitografiei (figura 25). Prin utilizarea unui polimer de sacrificiu, prin fotolitografie, se pot fabrica electrozi metalici care sa conduca la posibilitatea masurarii proprietatilor unui singur nanofir. Pentru aceasta nanofirele sunt transferate intr-o solutie de alcool izopropilic ultrapur prin ultrasonare si sunt plasate intre electrozii metalici interdigitati pentru a fi ulterior contactate prin litografie cu electroni (EBL).

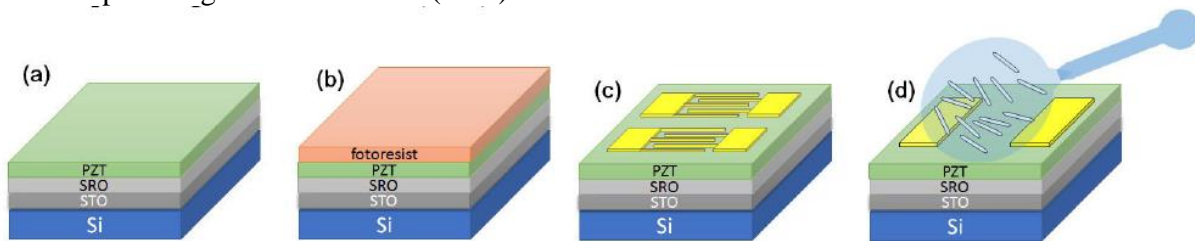


Fig. 25 Reprezentare schematica procesului de fabricare a unor electrozi interdigitati si plasare a nanofirelor de ZnO pe substrat: (a) PZT/SRO/STO/Si; (b) depunerea polimerului de sacrificiu (fotorezist AZ5214E) care dupa iluminari in UV printr-o masca si tratamente termice succesive conduce la formarea unor tipare; (c) obtinerea electrozilor de Ti/Au (10/100 nm), dupa eliminarea fotorezistului, prin pulverizare catodica in magnetron si depunere termica in vid; (d) plasarea unei picaturi care contine nanofire de ZnO intre electrozii interdigitate.

Procesul de contactare cu ajutorul litografiei cu electroni presupune efectuarea mai multor alinieri ale substratului cu suportul de probe al microscopului electronic, folosirea unui polimer sensibil la electroni care sa fie iradiat in zone specifice (la capetele nanofirului), procese de dezvoltare si depuneri de straturi metalice. Pentru contactarea nanofirelor de ZnO au fost utilizat un strat de Ti/Au (100/300 nm) care sa faca legatura intre capetele nanofirului si electrozii preparati anterior prin fotolitografie. Un tratament termic al nanofirelor de ZnO contactate ar trebui sa micsoreze bariera de potential prezenta la contactul metal/semiconductor si sa conduca la contacte ohmice, dar in cazul acesta, dupa cum se poate observa in figura 26, caracteristicile curent-tensiune sunt neliniare.

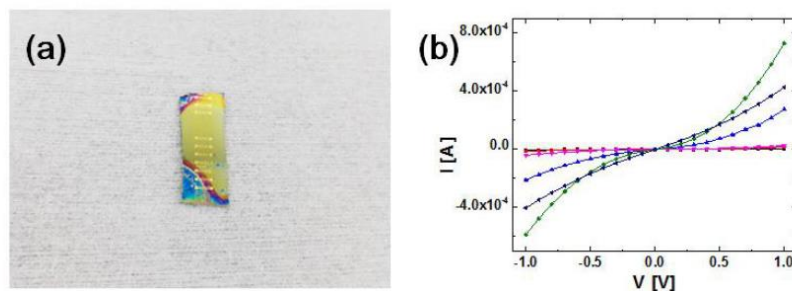
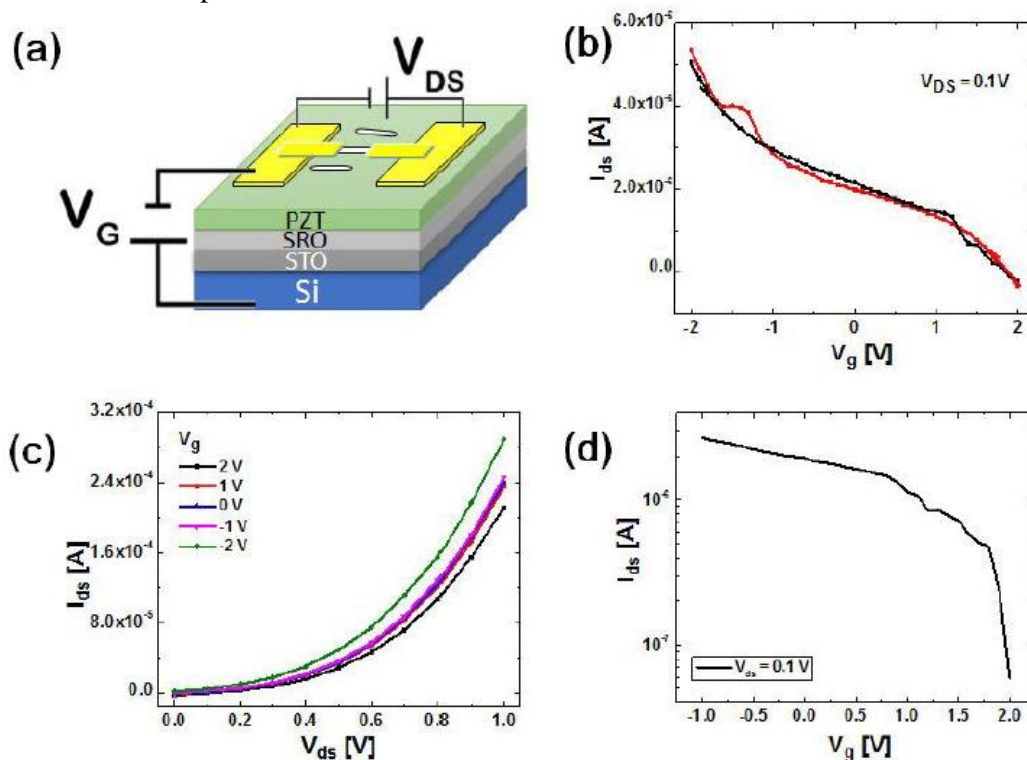


Fig. 26. (a) Imaginea foto a unui substrat de PZT/SRO/STO/Si ce contine electrozi metalici interdigitati si nanofire de ZnO contactate si (b) caracteristicile curent-tensiune ale unor nanofire de ZnO crescute electrochimic

Neliniaritatea caracteristicilor curent-tensiune poate fi atribuita si unei interactii între stratul de PZT, care ar putea sa aiba sarcina de polarizare orientata catre suprafata, nu numai contactului metal-semiconductor. Pentru a testa nanofirele ca si canale semiconductoare în tranzistori cu efect de camp acestea au fost masurate în configuratia cu poarta sub canal asa cum este ilustrat în figura 27, unde stratul subtire de PZT reprezinta dielectricul de poarta.



**Fig. 27.** (a) Reprezentare schematica a unui tranzistor cu efect de camp avand ca si canal un nanofir de ZnO crescut electrochimic iar ca si dielectric de poarta un strat subtire de PZT, masurat în configuratia cu poarta sub canal; (b) Curba de histerzis a caracteristicii de transfer a tranzistorului cu efect de camp; (c) Caracteristicile de iesire ale tranzistorului cu efect de camp.

Din caracteristica de transfer în scara logaritmica (fig. 27 (d)) putem estima o valoarea a curentului  $I_{ON}/I_{OFF}$  de aproximativ 100 la tensiuni de pana la 2V aplicate.

## 12. Spectroscopie de fotoelectroni si spectromicroscopie cu contrast de energie de legătura efectuate pe stratul feroelectric $SrTiO_3/SrRuO_3/PbZr_xTi_{1-x}O_3(111)$ , folosind radiație de sincrotron

Experimentul desfășurat la linia de sincrotron Spectromicroscopy de la Elettra – Trieste a avut ca scop studierea cu rezoluție laterală sub-micronică a structurii, compoziției si formei domeniilor feroelectrice precum si a particularităților asociate investigării acestora prin tehnici de microscopie si spectroscopie folosind radiație X de sincrotron. Experiment desfășurat a fost o premiera pe plan mondial, si ca urmare am avut în vedere colectarea date suplimentare vizând comportamentul straturilor feroelectrice orientate (111) ce rezultă din fenomene adiționale de curbura de benzi la suprafața stratului feroelectric, de încărcare asociată purtătorilor de sarcină fotogenerați si modificare a câmpului de depolarizare care se reflecta în reactivitatea diferită a suprafeței.

Fiind vorba de folosirea corelată atât a spectroscopiei de fotoelectroni cât și a microscopiei cu contrast de energie de legătură, am putut determina nu doar compoziția suprafeței sau deplasările chimice asociate diverselor stări de polarizare, ci în mod suplimentar, am putut vizualiza în mod direct regiunile asociate cu astfel de fenomene, înregistrând în același timp și dinamica stărilor electronice ce însoțesc expunerea prelungită la radiația intensă de sincrotron. Experimental, probele de  $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$  având grosimi de 20-100 nm au fost obtinute folosind depunerea cu laser pulsant, pe substrat de  $SrTiO_3(111)$  si un strat tampon subtire de  $SrRuO_3$  si apoi transportate la linia de sincrotron Elettra de la Trieste, Italia.

Figura 28 prezinta sintetic datele obtinute pe proba de PZT (111) avand grosimea de 100 nm –proaspat introdusa în camera de analiza. Se poate observa în Fig. 28a ca domeniile sunt într-adevar fasii lungi, uneori de lungime de cateva zeci de micrometri. Intersectia familiei de plane  $\{100\}$  cu suprafața (111) are



loc in 6 directii, desemnate generic  $\{1,-1,0\}$ . Unghiurile dintre aceste directii intr-o structura cubica perfecta este de  $60^\circ$ . Daca filmul este caracterizat de o distorsie tetragonala, dupa una din axe (spre exemplu  $[100]$ ) astfel ca  $c/a > 1$ , cu  $c$  constanta de retea de-a lungul directiei deformarii iar  $a$  de-a lungul celorlalte 2 directii:  $[1\ 0\ 0]$  si  $[0\ 1\ 0]$ , atunci triunghiul echilateral devine isoscel cu un unghi mai mic de  $60^\circ$ . Aceste axe se pot identifica in Fig 2.8a impreuna cu unghiurile dintre ele. Considerand erorile experimentale provenind din alinierea probei de aproximativ  $\pm 0.5^\circ$ , unghiurile identificate sunt de  $58 \pm 2^\circ$ . Revenind la formula (1) obtinem valoarea distorsiei tetragonale  $c/a = 1.062$ , si raportandu-ne la valoarea constantei de retea a  $\text{SrTiO}_3$ ,  $a = 3.905 \text{ \AA}$ , obtinem valoarea de-a lungul axei  $[0\ 0\ 1]$   $c = 4.14 \text{ \AA}$ , valoare care este foarte apropiata de parametrul  $4.11 \text{ \AA}$  pentru  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  crescut pe  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(0\ 0\ 1)$  obtinut prin microscopie de transmisie de inalta rezolutie. Ca urmare, cel putin calitativ datele de spectromicroscopie pot fi folosite pentru a cuantifica distorsia tetragonala in probele orientate (111), fapt ce comparat cu observatiile formulate anterior pentru probele orientate (001) constituie o nouate.

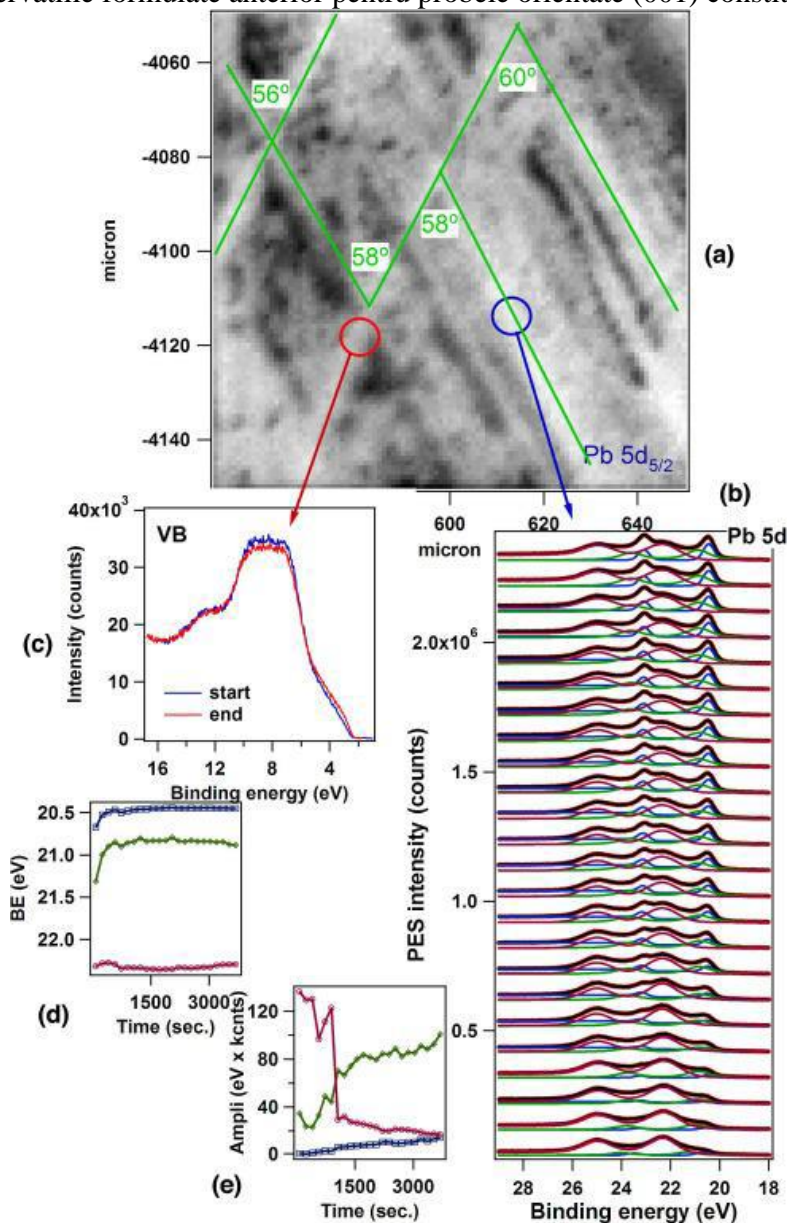


Figura 28 Imagini de spectromicroscopie pentru Pb 5d pe proba PZT(111) proaspat introdusa. Energia fotonilor este 74 eV. (a) Prezinta imaginea asociata intensitatii totale inregistrata in regiunea Pb 5d<sub>5/2</sub> (21–25 eV energie de legatura); curbele verzi sunt directiile  $\langle 110 \rangle$  impreuna cu unghiurile masurate (specificate cu o eroare de  $\pm 1^\circ$ ); (b) prezinta evolutia temporala a spectrului Pb 5d culesa in regiunile marcate; (c) evolutia benzii de valenta intr-o alta regiune, (d) evolutia energiei de legatura dedusa din (b); si (e) evolutia amplitudinilor integrale a celor 3 componente folosite in deconvolutie.

13. In acest studiu au fost investigate proprietatile magnetice si de structura locala a unei heterostructuri multiferoice de tipul 1-3 (fire magnetice in matrice feroelectrică). Au fost depuse prin electrodepunere (metoda sablonului polimeric) fire de Fe. Dupa dizolvarea polimerului, peste firele de Fe a fost depus un film PZT prin metoda PLD. Heterostructurile astfel formate au fost analizate prin difractie, spectroscopie Mössbauer si prin magnetometrie. A fost evidentiata faza unica  $\alpha$ -Fe bcc pentru o parte din probe, in toate fazele prepararii si procesarii. De asemenea, a fost probat caracterul feromagnetic al firelor de Fe, in geometrie paralela si perpendiculara privind orientarea firelor fata de campul aplicat, si a fost determinata evolutia campului coercitiv cu temperatura.

In cazul prepararii de tip 1, urmate de depunerea filmului de PZT (dupa indepartarea polimerului) s-a evidentiat indirect o puternica realipire a firelor de Fe si o oxidare pe adancimi de pana in 10 nm la suprafata firelor datorata depunerii PZT (se asteapta astfel o interfata Fe/PZT de calitate foarte proasta si de extensie foarte scazuta, conducand posibil la un cuplaj magneto-electric foarte scazut). Daca se recurge la un tratament termic al firelor de Fe, procesul de oxidare al acestora este complet (cu formarea de magnetite). Oxidarea se poate reduce masiv printr-un proces de hidrogenare (cu formare integral de Fe metalic la suprafata firelor). Depunerea PZT-ului pe aceste structuri reintroduce oxidarea la suprafata firelor de Fe (cu formarea de faze cu grad de oxidare relativ scazut) pe adancimi de zeci de nm, cu efect distructiv asupra unui posibil cuplaj magneto-electric.

Tabel cu probele preparate, nanofire de Fe care au fost ulterior invelite in PZT.

Serie	Notatii probe	Notatii vechi probe	Conditii de depunere		Conditii de procesare		Observatii	Lungime fire Fe ( $\mu\text{m}$ )
			Tip	Timp	Tratament termic	Ultrasonare		
1	1_1	A(20.06.20 13)	pulsuri de 3 s (200 cicluri)		-	-	-	<10
	1_2	B(20.06.20 13)	pulsuri de 3 s (100 cicluri)		-	-	-	<10
2	2_2	S2	pulsuri de 3 s	8h	-	-	-	30-40
	2_3	S3 (a,b)	pulsuri de 3 s	8h	S2 la 450°C (a) si la 600°C (b)	-	-	30-40
	2_4	S4	pulsuri de 3 s	8h	-	proba 2_3 ultrasonata	-	30-40
	2_5	S5 (4.04)	pulsuri de 3 s (150 cicluri)	2h+1/2	-	-	-	
	2_6	S6	potential constant		-	-	-	
	2_7	S7_12.03	potential constant: -1.3 V / Ag/AgCl	3h	-	-	fara Cu	
	2_9	S9			-	-	AM2010	
3	3_1	pH2.5_9.05	pulsuri de 3s (240 cicluri)	2h	-	-	-	
	3_2	pH3_14.05	pulsuri de 3 s (240 cicluri)	2h	-	-	-	
	3_3	pH3_16.05	potential constant: -0.933 V / Ag/AgCl	2h	-	ultrasonata	-	
	3_4	10*_11.06 pH3	potential constant: -1.0558 V / Ag/AgCl	10 minute	-	-	-	1-2

Exemple de cicluri de histerezis magnetic obtinute pe probele preparate sunt prezentate in figura 29. Depunerea stratului de PZT peste structura de fire de Fe cu polimerul indepartat, arata pe de o parte un proces de oxidare in suprafata firelor de Fe (cele 5 % de wustit fiind echivalente o o oxidare puternica pe o adancime de cel putin 5-10 nm la suprafata firelor) sip e de alta parte, efectul redus indica un proces puternic de alipire a firelor de Fe, ceea ce induce cel mai probabil o interfata active de tipul Fe/PZT extreme de redusa.



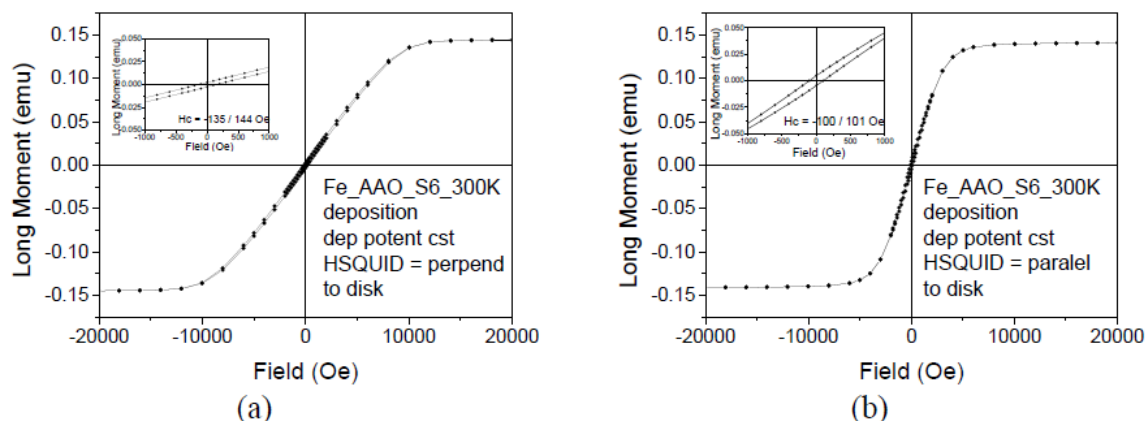
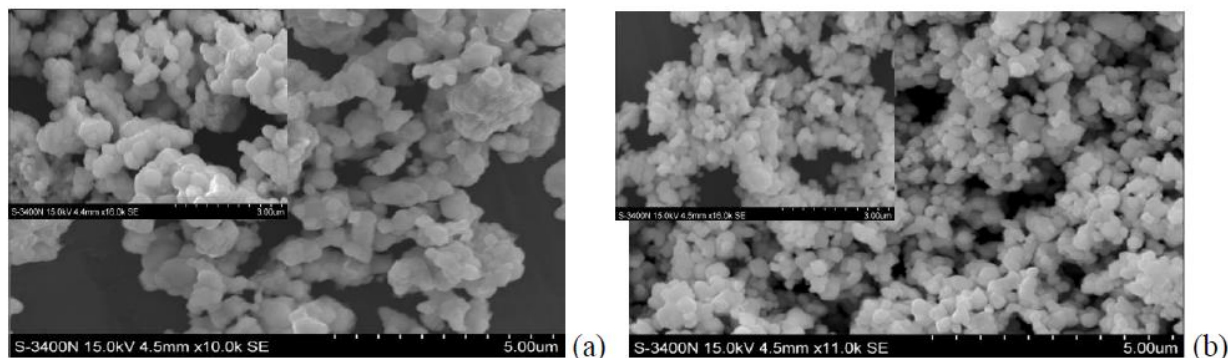


Fig. 29 Curbele de histerezis ale probei 2\_6 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (a) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (b).

#### 14. Prepararea de nanoparticule și nanostructuri miez-inveliș. Prepararea de ținte ceramice oxidice pentru depuneri prin PLD

În această etapă au fost preparate și caracterizate structural pulberi și ceramici cu compoziția  $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  atât în zona suprapunerii de faze (morphotropic phase boundary) ( $x=0.32; 0.33$ ) cât și în zona compozițională bogată în  $\text{PbTiO}_3$ :  $x=0.80$ . Prepararea pulberilor s-a realizat prin metoda reacției în faza solidă folosind drept precursori  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) și  $\text{PbTiO}_3$  (PT). Precursorii au fost amestecați în cantități stoechiometrice timp de o oră, apoi calcinați la  $850^\circ\text{C}/2\text{h}$ , apoi măcinate și compactate sub formă de discuri și sinterizate la  $1150^\circ\text{C}/3\text{h}$  ( $x=0.32$ ) și la  $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$  ( $x=0.33; 0.80$ ). S-au folosit creuzete închise, eșantioanele fiind acoperite cu pulbere de aceeași compoziție pentru a evita evaporarea  $\text{PbO}$  în timpul tratamentului termic. Microstructurile pulberilor de PMN și soluțiile solide calcinate la  $850^\circ\text{C}/2\text{h}$  au fost caracterizate microstructural cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (Fig. 2). Pulberile precursorare de PMN și PT (Fig. 30 a și b) sunt alcătuite din particule neuniforme sferice cu dimensiuni diferite de  $\sim 400$  nm (PMN) și  $\sim 200$  nm (PT). Pulberile soluțiilor solide ca de exemplu 0.33PT-0.67PMN (Fig. 30 c) calcinate la  $850^\circ\text{C}/2\text{h}$  indică o bună amestecare a fazelor precum și o ușoară tendință de aglomerare a particulelor ca urmare a tratamentului termic aplicat. Ceramicile cu aceleași compoziții au fost obținute prin presare și sinterizare și sunt în curs de analizare din punct de vedere microstructural. Pulberile feroelectrice de PMN (relaxor), PT (feroelectric) și PMN-PT cu diverse compoziții vor fi folosite la realizarea de compozite ceramice împreună cu ferite și în stare pură vor fi realizate ținte ceramice cu densitate peste 95% pentru a fi folosite ca ținte pentru depuneri PLD. De asemenea, aceste pulberi compozite au fost furnizate partenerului CO pentru a testa posibilitatea obținerii de filme subțiri din suspensii folosind pulberile compozite existente.

Au mai fost realizate pulberi compozite de tip miez-înveliș folosind faza feroelectrică (PT) sau relaxoare (PMN) ca suport (template) pe care s-a realizat creșterea de ferită de Co și Ni prin metode umede. Folosind procedura combinată (metode umede-reacție în stare solidă) descrisă la raportările anterioare, au fost obținute pulberi miez-înveliș de  $\text{BaTiO}_3@(\text{Co,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (BT@CZF) folosind BT ca miez (Fig. 31) și  $\text{BaTiO}_3@\text{Fe}_2\text{O}_3$  care au fost caracterizate și trimise partenerului coordonator pentru a realiza depunerea de filme subțiri din suspensie.



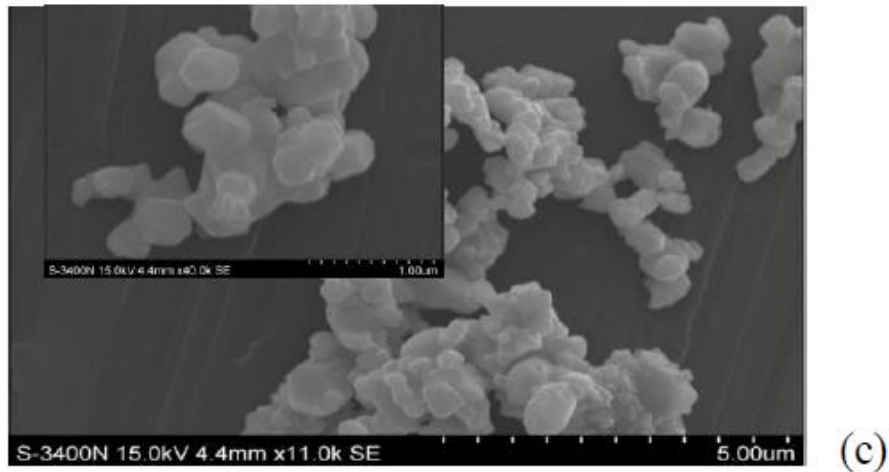


Fig. 30. Imaginile SEM ale pulberilor: a) PMN; b) PT; c) 0.33PT-0.67 PMN calcinată la 850°C timp de 2h.

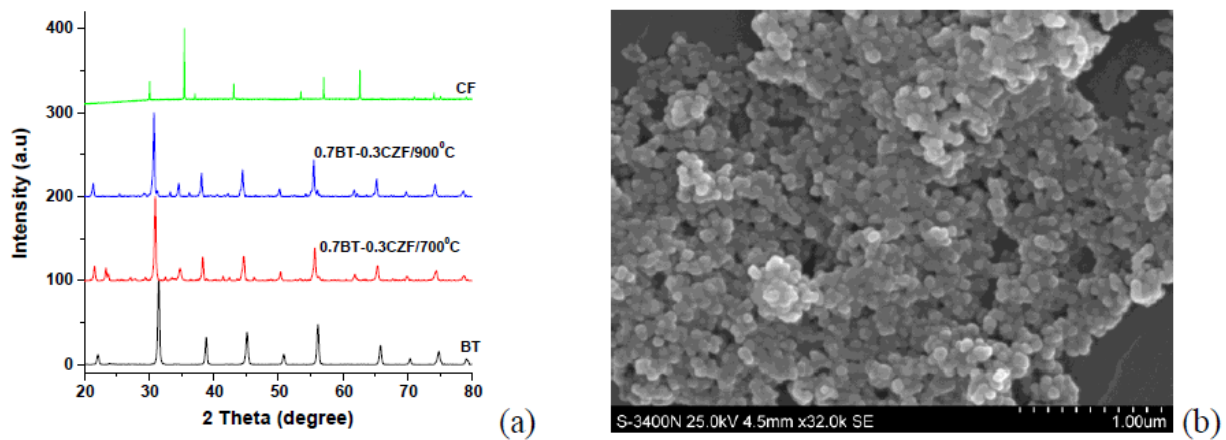


Fig. 31 (a) Difractogramele și (b) microstructura pulberilor compozite BT-CZF miez-înveliș, după calcinare la 700°C și respectiv 900°C.

Rezultate obtinute in 2016

<b>Activitate 5.1.1</b>	<b>Denumire Activitate:</b> Modelare si simulare
<b>Activitate 5.1.2</b>	<b>Denumire Activitate:</b> Comparatie cu datele experimentale; inginerie de interfete
<b>Activitate 5.2.1</b>	<b>Denumire Activitate:</b> Comparare rezultate electrice, magnetice, magnetoelectrice
<b>Activitate 5.2.2</b>	<b>Denumire Activitate:</b> Investigarea efectului de memorie in structuri de tip dioda sau FET

Activitatile au fost realizate prin efortul echipelor angrenate in proiect. In continuare vor fi prezentate doar cateva rezultate mai importante. Majoritatea rezultatelor au fost deja publicate sau sunt in curs de publicare (manuscrite in evaluare sau abia submise).

Echipa 0 (activitatile 5.1.1, 5.1.2 si 5.2.2)

A desfasurat mai mult activitati pe partea de modelare a caracteristicilor I-V si simulare a datelor experimentale. Figura 32 prezinta a schema a structurii MFM si a zonelor luate in considerare la modelare: zona interfetelor cu electrozii; zonele golite de sarcini libere; volumul ferroelectric al probei.

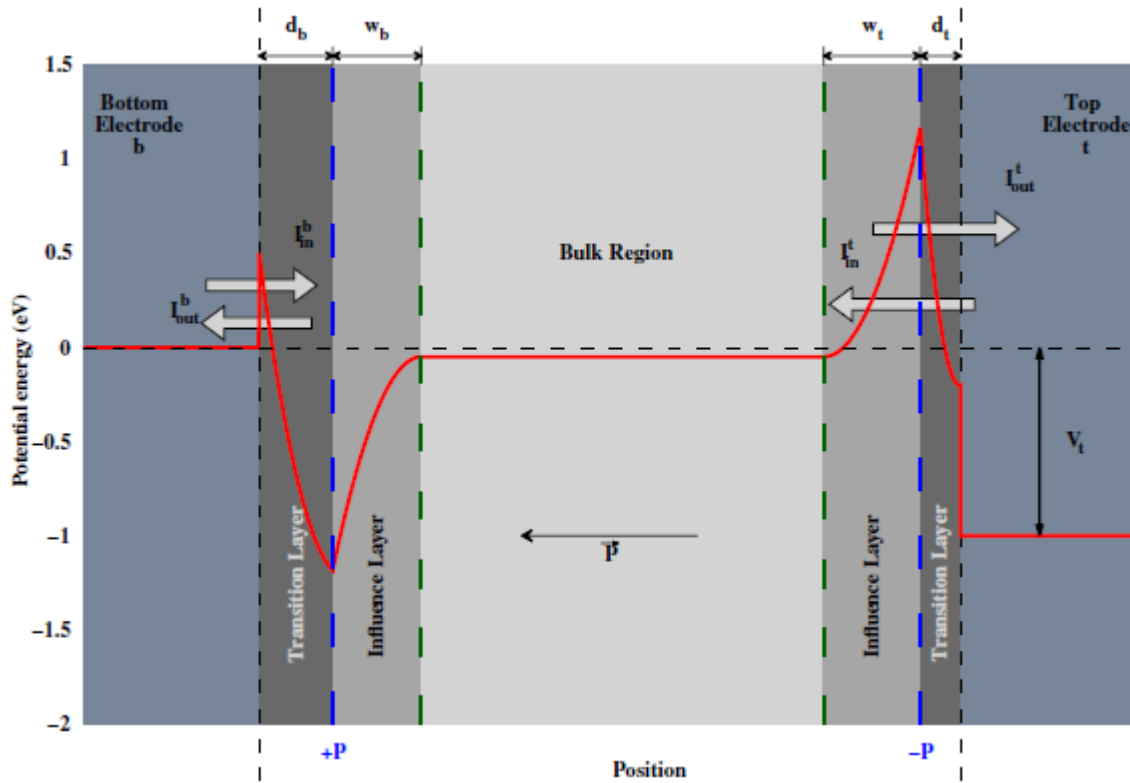


Fig. 32 Schem structurii MFM utilizata pentru modelare. TL-strat de tranzitie, eventual depletat de purtatori liberi. IL-strat de interfata.

Ecuatiile modelarii sunt prezentate mai jos.

-electrod de jos TL

$$\begin{cases} W_b(x) = \frac{e N_d}{2 \varepsilon_d^b \varepsilon_0} x^2 + A_b x + B_b \\ E_b(x) = \frac{e N_d}{\varepsilon_d^b \varepsilon_0} x + A_b. \end{cases}$$

-electrod de jos IL

$$\begin{cases} W_p(x) = \frac{q_b}{2 \varepsilon \varepsilon_0} x^2 + A_p x + B_p \\ E_p(x) = \frac{q_b}{\varepsilon \varepsilon_0} x + A_p, \end{cases}$$

-electrod de sus TL

$$\begin{cases} W_t(x) = \frac{e N_d}{2 \varepsilon_d^t \varepsilon_0} x^2 + A_t x + B_t \\ E_t(x) = \frac{e N_d}{\varepsilon_d^t \varepsilon_0} x + A_t, \end{cases}$$

-electrod de sus IL

$$\begin{cases} W_n(x) = \frac{q_t}{2 \varepsilon \varepsilon_0} x^2 + A_n x + B_n \\ E_n(x) = \frac{q_t}{\varepsilon \varepsilon_0} x + A_n, \end{cases}$$

Notatiile sunt cele obisnuite. Indicia p si n se refera la semnul sarcinii de polarizare din vecinatatea interfetei respective. Condițiile de margine si de continuitate sunt:

$$\begin{cases} W_b(0) = \Phi_b \\ W_t(d) = \Phi_t - V_a, \end{cases}$$

$$\begin{cases} W_b(d_b) = W_p(d_b) \\ W_n(d - d_t) = W_t(d - d_t) \\ W_p(d_b + w_b) = W_{bulk} = W_n(d - d_t - w_t), \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_p(d_b + w_b) = 0 \\ E_n(d - d_t - w_t) = 0. \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varepsilon \varepsilon_0 E_p(d_b) - \varepsilon_d^b \varepsilon_0 E_b(d_b) & = +P \\ \varepsilon_d^t \varepsilon_0 E_t(d - d_t) - \varepsilon \varepsilon_0 E_n(d - d_t) & = -P. \end{cases}$$

Curentul care strabate structura MFM va fi dat de diferenta dintre curentul care intra sic el care iese din proba:

$$I_{leak}(V) = I_{out}^t(V, \mu_0(V)) - I_{in}^t(V, \mu_0(V)).$$

Modelarea numerica a dus la curbe I-V ca cele prezentate in figura 33. In aceasta figura este prezentata si influenta parametrilor de model asupra caracteristicilor I-V. Curbele experimentale sunt reprezentate cu simboluri iar cele simulate cu linii. Valorile parametrilor pentru electrodul de jos au fost variate pentru a obtine cel mai bun fit cu datele experimentale, in timp ce restul parametrilor raman neschimbati. In (a) se variaza constanta dielectrica in TL, in (b) bariera de potential, in (c) grosimea stratului TL, iar in (d) latimea stratului IL.

Valorile parametrilor pentru care se obtin cele mai bine fituri sunt trecute in tabelul de mai jos.

Bottom electrode				Top electrode			
$\varepsilon_d^b$	$d_b$ (nm)	$w_b$ (nm)	$\Phi_b$ (eV)	$\varepsilon_d^t$	$d_t$ (nm)	$w_t$ (nm)	$\Phi_t$ (eV)
		SRO				SRO	
5.93	4	5.08	0.5	2.4	3.23	5.32	0.8
		SRO				Cu	
2.23	3.2	4.94	0.5	2.2	4	4.85	0.7
		SRO				Pt	
8.23	3.8	5.12	0.5	2.16	1.96	5.3	1

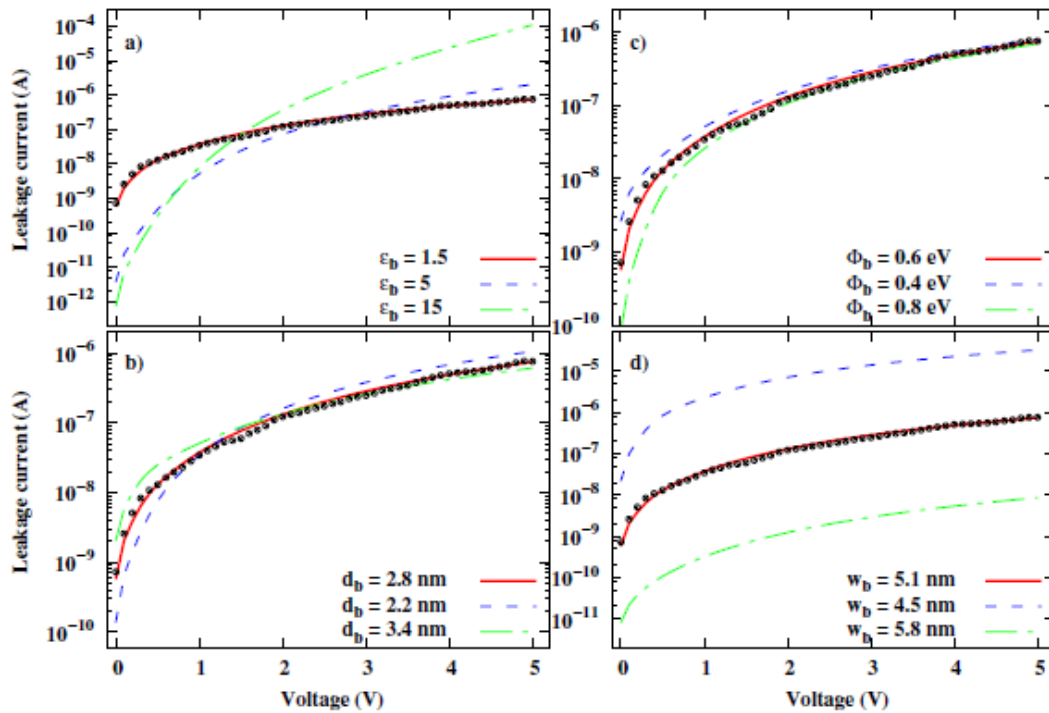


Fig. 33 Caracteristici I-V experimentale si simulate.

Tot echipa 0 a dezvoltat si niste structuri multistrat cu stari multiple de polarizare, care ar putea sta la baza unor memorii cu stari multiple. Un exemplu este dat in figura 34 pentru o structura PZT/CFO/PZT.

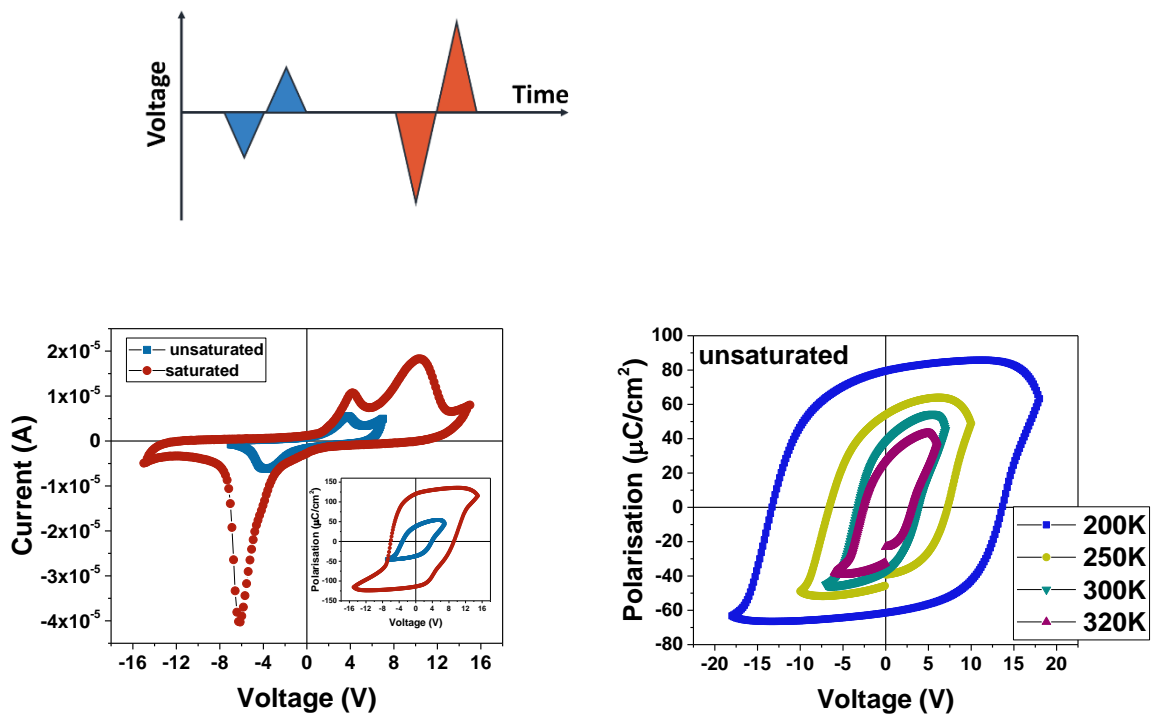


Fig. 34 Exemplu de histerezis cu stari multiple de polarizare (3), marcate prin mai multe maxime de comutare.

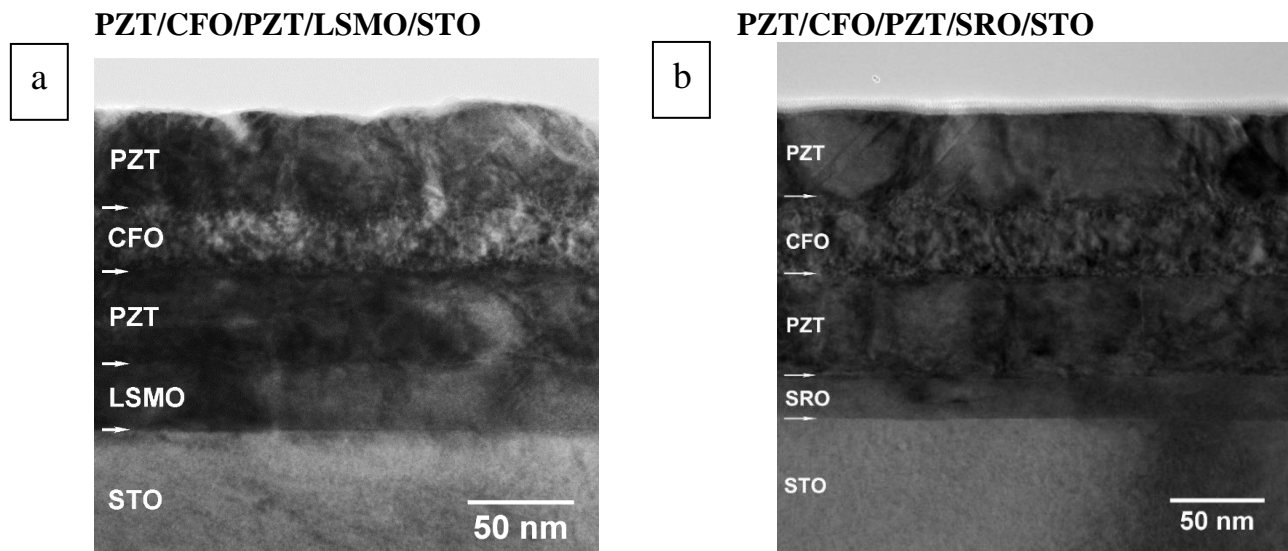


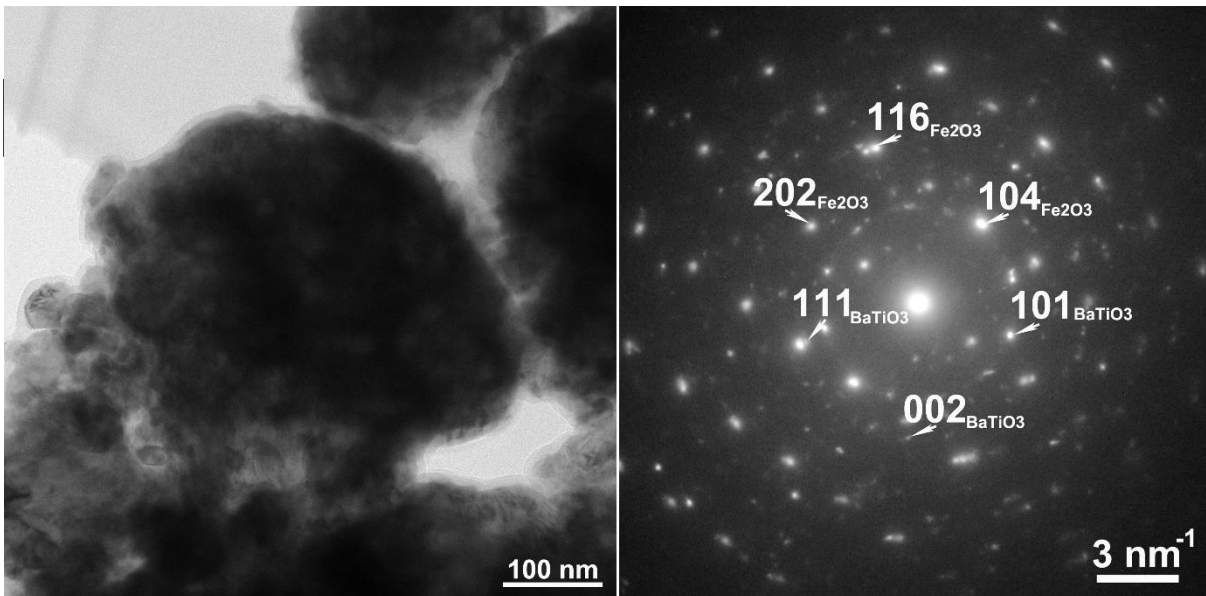
Echipa 1 (activitate 5.2.1)

### Heterostructuri PZT/CFO/PZT/LSMO/STO si PZT/CFO/PZT/SRO/STO

Investigatiile TEM au fost realizate folosind un microscop electronic prin transmisie JEM ARM 200F dotata cu corector al aberatiei de sfericitate. Probele in sectiune transversala au fost preparate pentru analizele TEM prin slefuire mecanica urmata de subtiere ionica la unghi mic intr-o instalatie PIPS Gatan. Imaginile TEM (Fig. 35.1a, b) la marire mica arata atat morfologia filmelor subtiri depuse cat si morfologia heterostructurilor PZT/CFO/PZT/LSMO/STO si PZT/CFO/PZT/SRO/STO in ansamblu. In heterostructura PZT/CFO/PZT/LSMO/STO grosimea stratului de LSMO este de 30 nm, ambele filme de PZT au grosimea de 50 nm fiecare si stratul de CFO de 30 nm. Diagramele de difractie de electroni (Fig. 35.1c, d) inregistrate pe intreaga structura au demonstrat cresterea epitaxiala a straturilor de LSMO/SRO, CFO si PZT pe substratul de STO (001).

Pentru heterostructura PZT/CFO/PZT/SRO/STO grosimea stratului de SRO este de 20 nm, a stratului de CFO este de 35 nm, iar ambele filme de PZT au 50 nm fiecare. In ambele cazuri imaginile TEM au fost achizitionate in lungul axului de zona  $[100]_{\text{STO}}$  al structurii perovskitice cubice. Diagramele de difractie de electroni (Fig. 1.1c, d) arata ca structura filmului subtire de PZT este tetragonala, chiar daca a fost crescut pe SRO sau LSMO. Structura stratului epitaxial de LSMO este tetragonala cu grupul spatial  $I4/mcm$  si a SRO ortorombica cu grupul spatial  $Pbnm$ . Stratul de CFO dintre fileme de PZT are structura cubica cu  $a=b=c=8.39 \text{ \AA}$  si grupul spatial  $Fd3m$ . Dublarea spotului (001) in ambele diagrame de difractie arata nepotrivirea de retea dintre filmele de PZT si substratul de STO (001). Relatia cristalografica dintre CFO si PZT in raport cu substratul STO, pentru ambele structuri, este  $[011]_{\text{STO}} \parallel [011]_{\text{PZT}} \parallel [022]_{\text{CFO}}$ . Nepotrivirea de retea dintre LSMO/SRO si substratul de STO este de 1%, rezultand o suprapunere aproape perfecta a spoturilor de difractie in diagramele de difractie de electroni. Din imaginea de TEM conventional se poate observa ca in heterostructura PZT/CFO/PZT/SRO/STO suprafata si interfetele sunt netede si ca filmele de PZT au crescut uniform, fara multe defecte. Stratul de CFO este uniform, cu o rugozitate scazuta, dar cu aceeasi crestere piramidala. In cazul heterostructurii PZT/CFO/PZT/LSMO/STO filmele subtiri au numeroase defecte, iar suprafata si interfetele au rugozitate crescuta. Prezenta unui numar mare de defecte se poate datora efectelor de relaxare in cazul unui camp de deformari crescut.





*PZT/CFO/PZT/SRO/STO; (c) si (d) diagramele de difractie de electroni corespunzatoare imaginilor TEM (a) si (b).*

### **Pulberi compozit BaTiO<sub>3</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu structura de tip core-shell**

Au fost investigate doua pulberi cu aceeasi compozitie, 30% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FO) si 70% BaTiO<sub>3</sub> (BTO). Probele analizate au fost pregatite pentru analiza TEM prin imersarea pulberii de BTO-FO in etanol, iar suspensia astfel obtinuta s-a picurat pe o grila de microscopie depusa initial cu o membrane de carbon. Rezultatele TEM au fost obtinute folosind microscopul electronic prin transmisie analitic JEOL 2100, la tensiunea de accelerare 200 kV si dotat cu unitate EDS.

Din imaginea TEM (Fig. 36) la marire mica se poate observa o particula centrala de aproximativ 400 nm inconjurata de particule mai mici cu dimensiuni variabile intre 20 si 50 nm. Diagrama de difractie de electroni (Fig. 36-dreapta) inregistrata pe particula centrala din imaginea TEM, incluzand atat particula de 400 nm cat si cristalitele mai mici care inconjoara particula, arata doua faze cristaline, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avand structura romboedrica cu grupul spatial R-3c (127) si constantele de retea a=b=5.039 Å si c=13.77 Å, si BaTiO<sub>3</sub> cu structura tetragonala cu grupul spatial P4mn (99) si constantele de retea a=b=3.994 Å si c=4.033 Å. Din SAED se poate observa prezenta atat a inelelor de difractie provenite in mod clar de la cristalitele mai mici, cat si a spoturilor de difractie caracteristice unui monocristal provenite de la particula mare de 400 nm. De aici se poate trage concluzia ca particula are caracter core-shell, in care miezul (core) este un monocristal de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si invelisul (shell) este format din cristalite mai mici de BaTiO<sub>3</sub>. Pentru a sustine acest rezultat s-au cartografiat doua arii diferite din proba folosind tehnica EDS. In imaginea HHADF-STEM (Fig. 37) se poate observa o particula individuala in contrast de masa-grosime in interiorul careia variaza intensitatea, adica exista arii de intensitate crescuta si alte arii cu intensitate mai scazuta, insemnand ca grosimea probei variaza in interiorul acelei particule, avand un caracter poros. Din hartile elementale rezulta ca centrul particulei este format din Fe si O (vezi harta Fe K-mov si O K-rosu), elemente care provin de la Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iar particulele care inconjoara particula mare si formeaza shell-ul au compozitia Ba, Ti si O (vezi harta Ba L-verde, Ti L-galben si O K-rosu). Prin suprapunerea hartii Fe K cu Ba L s-a demonstrat caracterul core-shell al probei BTO-FO (1). Din cartografierea ariei doi (Fig. 38) se poate observa ca particulele cu caracter core-shell tind sa se aglomereze si au dimensiuni variable, pornind de la 100 nm pana la 500 nm. O alta observatie care se mai poate face este ca invelisul de BaTiO<sub>3</sub> nu este continuu. Figura 38 arata si prezenta unor particule individuale de BaTiO<sub>3</sub>, neatasate de particule de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

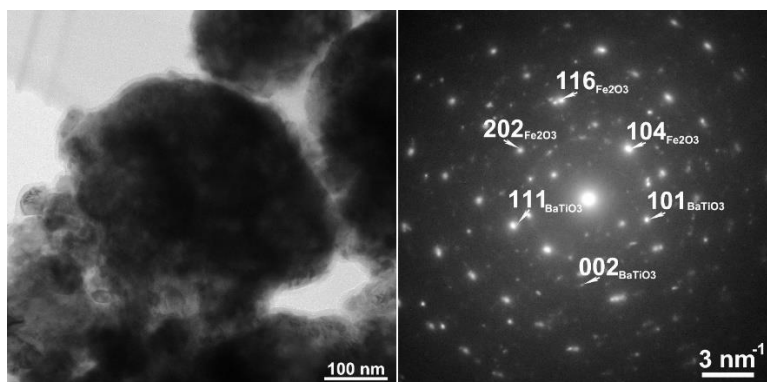


Figura 36. Imaginea TEM la marire mica obtinuta pe proba BTO-FO (1) si diagrama SAED corespunzatoare imaginii TEM.

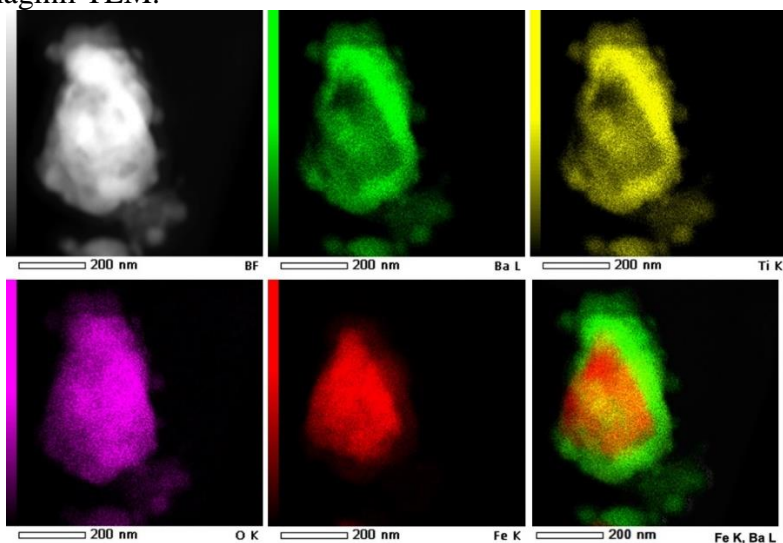


Figura 37. Imaginea HAADF-STEM la marire mica obtinuta pe proba BTO-FO (1) si hartile elementale obtinute prin cartografiere EDS corespunzatoare imaginii HAADF-STEM. Ultima imagine a fost obtinuta prin suprapunerea hartilor Fe si Ba pentru a evidentia caracterul core-shell al probei.

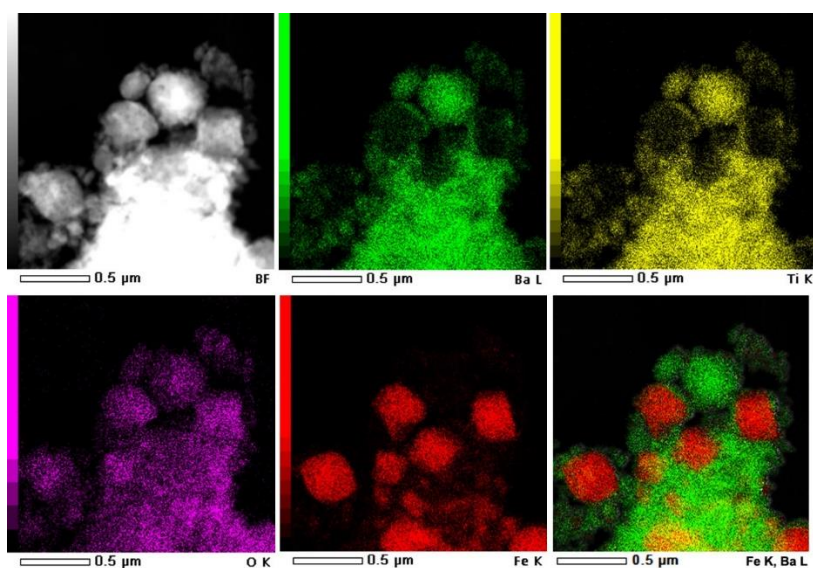


Figura 38. Imaginea HAADF-STEM la marire mica obtinuta pe proba BTO-FO (1) si hartile elementale obtinute prin cartografiere EDS corespunzatoare imaginii HAADF-STEM. Ultima imagine a fost obtinuta prin suprapunerea hartilor Fe si Ba pentru a evidentia caracterul core-shell al probei.

In cazul probei (2) rezultatele TEM sunt similare. Diagrama SAED arata aceeasi structura romboedrica a miezului de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si tetragonala a invelisului de  $\text{BaTiO}_3$ . Particulele par a avea o dimensiune mai crescuta decat in cazul primei probe, intre 450 nm si 600 nm. Din imaginea HAADF-STEM la marire mica se observa aspectul poros al particulelor de BTO-FO (2), cu pori de pana la 20 nm. Hartile EDS arata caracterul core-shell al particulelor din proba (2) precum si o uniformitate crescuta a invelisului de  $\text{BaTiO}_3$ . Suprapunerea hartilor Fe K si Ba L arata concret disponerea celor doua materiale,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  acoperit de  $\text{BaTiO}_3$ , caracteristica particulelor core-shell.

## II. Investigatii microstructurale prin tehnici de rezonanta electronica de spin (RES)

In cadrul acestei etape a proiectului au fost investigate prin spectroscopie de rezonanta electronica de spin (RES) in multifrecventa doua pulberi compozit de 70%  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) si 30% hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (FO) si o pulbere compozit de 70%  $\text{BaTiO}_3$  si 30%  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (CZF). Proba BTO-CZF consta din particule de BTO pe care s-au depus nanoparticule de CZF. Pulberile BTO-FO au fost caracterizate structural prin tehnici de microscopie electronica in transmisie (TEM) si *spectroscopie* de raze X cu dispersie in *energie* (EDS). Rezultatele TEM arata ca pulberile BTO-FO constau din particule de FO acoperite de nanoparticule de BTO, formand o structura de tip „core-shell”. Particulele de FO au o structura poroasa. In cazul probei BTO-FO (1) particulele de FO au dimensiuni de 100-500 nm iar nanoparticulele de BTO dimensiuni de 20 - 50 nm. In cazul probei BTO-FO (2) particulele de FO au dimensiuni de 450 -600 nm, iar stratul de BTO este mai uniform decat in cazul probei (1).

### Rezultatele investigatiilor RES

Au fost efectuate masuratori RES in regim continuu in benzile de frecventa X (9.7 GHz) si Q (34 GHz) in domeniul de temperaturi 100 K – 295 K (RT), folosind echipamentele existente in cadrul Centrului de cercetari prin tehnici RES avansate (CetRESav) din cadrul INCDFM. Probele au fost introduse in tuburi de quart cu diametrul interior/diametrul exterior de 2 mm/3 mm si respectiv 1 mm/1.6 mm pentru masuratori in cele doua benzi de frecventa. Spectrele RES pe cele trei probe au relevat prezenta unor linii foarte largi si intense, asociate fenomenului de rezonanta feromagnetica.

**BTO-CZF:** Figura 40 prezinta spectrele RES ale probei BTO-CZF in cele doua benzi de frecventa de microunde. Spectrele constau dintr-o linie foarte larga, cu  $g \sim 2.10$ . Largimea varf-la-varf a liniei la RT este  $\sim 1250$  G in banda X si  $\sim 5200$  G in banda Q. Odata cu scaderea temperaturii linia se largeste si campul de tranzitie se deplaseaza spre valori mici. Acest comportament este mai puternic in cazul sistemelor de nanoparticule fero/ferimagnetice si se datoreaza cresterii contributiilor interactiunii de schimb si anizotropiei magnetice. Spectrul RES la RT este foarte asemanator cu spectrul raportat in ref. [1] pentru  $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , care are o largime de linie intrinseca  $\Delta = 1200$  G. Pentru aceasta proba autorii au determinat o valoare a campului de anizotropie  $H_A = 600$  G si a constantei de anizotropie magnetocristalina  $K = 2.79 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>.

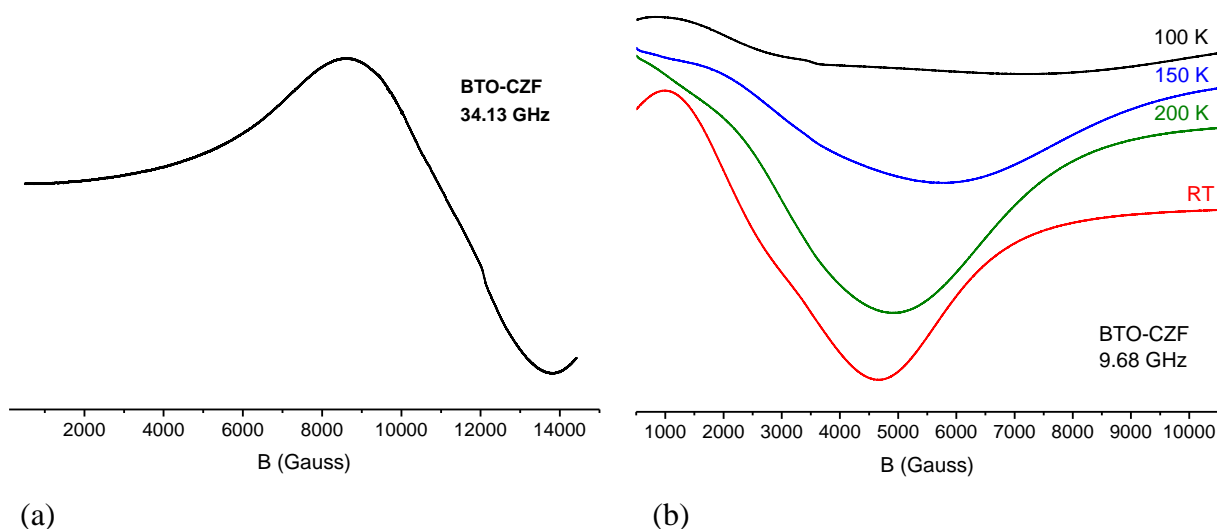


Figura 40. Spectrele RES ale probei de BTO-CZF masurate in benzile (a) Q la RT si (b) X la diferite temperaturi.

**BTO-FO:** Spectrele RES ale probelor de BTO-FO in cele doua benzi de frecventa de microunde au caracteristici foarte diferite (Fig. 41). Spectrele in banda X ale celor doua probe (Fig. 41b), inregistrate cu aceiasi parametri de masura, au fost normate la masa probelor si la factorul de calitate al cavitatii rezonante pentru a putea compara intensitatea semnalelor. Linia compusa de la  $g \sim 2$  are forma si largime diferita in spectrele celor doua probe. Proba (1) prezinta o linie L1, foarte larga si intensa, a carei pozitie si largime variaza cu frecventa radiatiei de microunde. Spectrul din banda X al probei (2) prezinta o linie L2 la camp foarte jos. Figura 42 prezinta variatiile cu temperatura ale spectrelor RES in banda X ale celor doua probe. Odata cu scaderea temperaturii linia L1 din proba (1) (Fig. 42sus) si linia L2 din proba (2) (Fig. 42jos) se largesc si se muta spre campuri mai joase. In cazul probei (1) linia L1 este asociata prezentei unei puternice anizotropii magnetice de forma. O astfel de contributie poate apare in cazul aglomerarii particulelor magnetice in agregate puternic anizotrope (de ex. lanturi). Conform datelor TEM, particulele de FO din aceasta proba sunt acoperite neuniform cu nanoparticule de BTO, prezentand portiuni de suprafata cu strat de BTO foarte subtire, posibil inexistent. Interactiunile interparticule pot fi suficient de puternice pentru a duce la formarea unor astfel de agregate. Acest lucru poate explica si absenta acestei linii in spectrul probei (2), unde particulele de FO sunt acoperite de un strat uniform de BTO. Tranzitia L2 de la camp jos din spectrul probei (2), observata si de F.J. Owens in spectrul unor nanoparticule de hematita [2], este asociata proprietatilor feromagnetice.

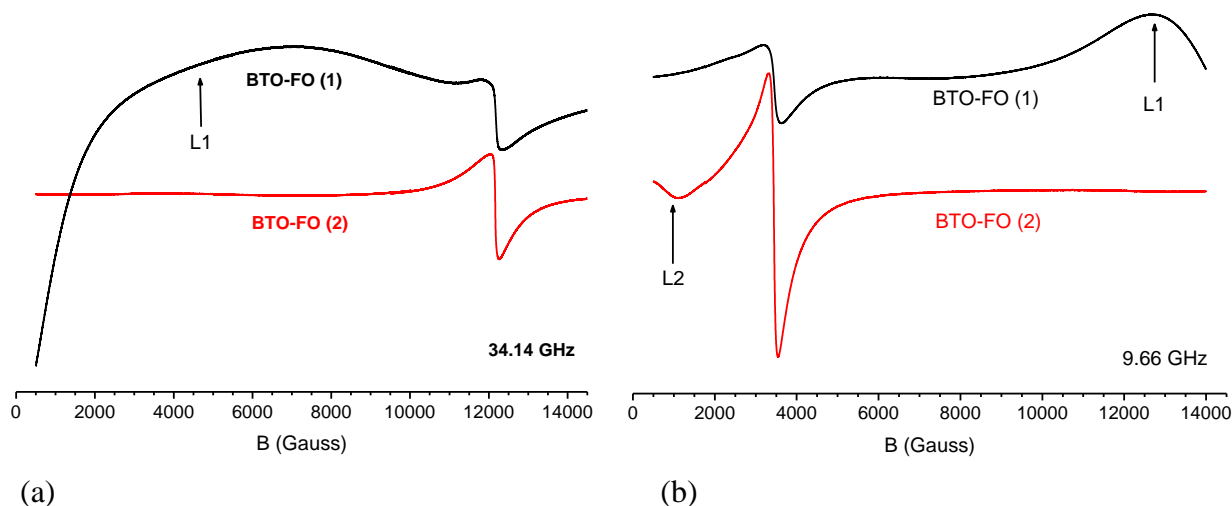


Figura 41. Spectrele RES ale probelor de BTO-FO masurate in benzile (a) Q si (b) X la RT.

Figura 43 detaliaza linia de la  $g \sim 2$  din spectrele celor doua probe. In cazul probei (1) linia este mai ingusta si mai simetrica decat in spectrul probei (2). In ambele cazuri linia este rezultatul suprapunerii a doua componente. Componenta situata la  $g \sim 2.005$ , cu o largime de linie mai mica, de  $\sim 420$  G pentru proba (1) si 225 G pentru proba (2), si forma Lorentziana nu isi schimba pozitia in intervalul de temperatura investigat. Componenta mai larga, situata la valori ale factorului  $g > 2.05$ , creste in intensitate, se largeste si se muta spre campuri mai joase odata cu scaderea temperaturii. Prima componenta este asociata cu modul de rezonanta uniform, in timp ce cea de a doua reflecta contributiile anizotropiei magnetocristaline si de forma a particulelor [3]. Tinand cont de dimensiunile relativ mari ale particulelor de FO, ar fi fost de asteptat ca spectrele celor doua probe sa se largeasca si scada in intensitate sub temperatura de 260 K, asociata tranzitiei Morin in FO masiv [2]. Comportamentul neobisnuit cu temperatura poate fi explicat prin faptul ca ambele probe constau din particule de FO cu distributii largi de dimensiuni si forme, care pot face ca tranzitia sa se mute la temperaturi mai joase [2] si sa aiba loc intr-un interval de temperatura in loc de o valoare fixa. In plus, structura poroasa a particulelor poate cauza o contributie crescuta a efectelor de suprafata la campul intern.



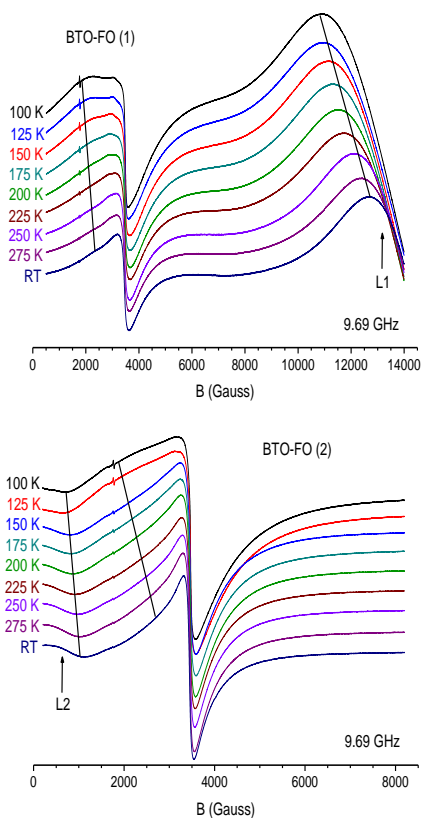
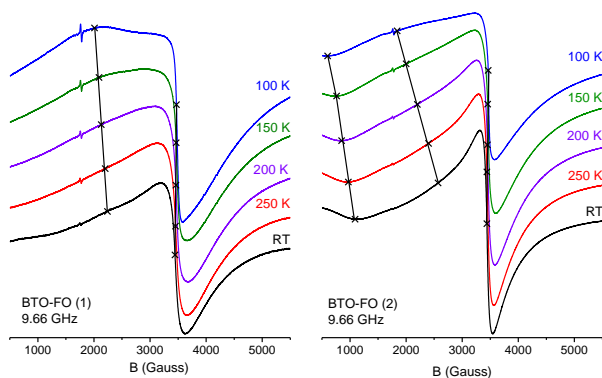


Figura 42. Dependenta de temperatura a spectrelor RES in banda X ale probelor (sus) BTO-FO (1) si (jos) BTO-FO (2).

Distributiile diferite de forme si dimensiuni pot explica si diferentele aparente intre spectrele celor doua probe. Largimea de linie mai mare din spectrul probei (1) se poate datora si unei contributii mai mari din partea interactiunilor interparticule.



a) (b)  
Figura 43. Detalii ale liniilor de camp jos ale spectrelor RES in banda X ale probelor (a) BTO-FO (1) si (b) BTO-FO (2) la diferite temperaturi.

### Referinte

- [1] R. S. de Biasi, L. H. G. Cardoso, Phys. B 407 (2012) 3893
- [2] F. J. Owens, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 2386
- [3] D. Ortega, J.S. Garitaonandia, C. Barrera-Solano, M. Dominguez, Sensors Actuat. A 142 (2008) 554

Echipa 2 (activitati 5.1.1, 5.1.2)

## Difractie de electroni lenti pe suprafete feroelectrice. “Straturi moarte” si dipoli de suprafata pe probe Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001) ultracurate

### 2.1. Introducere

Straturile subtiri feroelectrice sunt sintetizate actualemnete prin metode performante, permitandu-se obtinerea de structuri monocristaline, fara rugozitate si monodomeniu in cele mai multe cazuri, cu o polarizare bine definita orientata in afara planului suprafetei. Asemenea sisteme permit determinarea unor aspecte fundamentale ale materialului impreuna cu procesele care intervin la diferitele interfete ale acestor materiale. Recapitulam ca, acum mai bine de un deceniu, s-a aratat ca, pentru ca starea mono-domeniu sa fie stabila, campul de depolarizare al feroelectricului trebuie sa fie compensat de acumulara de purtatori de sarcina mobili in vecinatatea suprafetelor externe [1,2]. In interiorul unui feroelectric, apare o curbura a benzilor energetice datorata efectului combinat al campului de depolarizare si al acumularii de purtatori mobili, care poate fi exprimat ca:

$$V_B = -\frac{eP\delta}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1)$$

unde  $e$  este sarcina electrica elementara,  $P$  este valoarea polarizarii orientata in afara planului (pozitiva atunci cand este orientata inspre exterior),  $\delta$  este distanta de la suprafata pana la centrul stratului de purtatori de sarcina mobili, iar  $\epsilon_r$  este constanta dielectrica a stratului. Straturi care prezinta polarizari orientate inspre exterior ( $P^{(+)}$ ), prezinta o curbura a benzilor spre energii mai joase (sau energii de legatura mai ridicate) in vecinatatea suprafetelor, iar straturi prezentand polarizarea  $P^{(-)}$  prezinta o curbura a benzilor de energie orientata in sens invers. Barierele de potential la interfete pot fi determinate prin formalismul Schottky-Simmons folosindu-se dependenta de temperatura a curbelor curent-tensiune ( $I-V$ ) [3], iar curbura de banda la suprafetele feroelectrice libere se analizeaza folosindu-se spectroscopia de fotoelectroni (XPS), presupunandu-se ca energiile de legatura ale nivelurilor electronice profunde urmaresc in mod unitar nivelul de vid, adica evolutia benzilor energetice [4-7]. Aceste presupuneri au fost confirmate si prin spectro-microscopie de fotoelectroni cu contrast de energie de legatura [8] (v. si Rapoartele anterioare). Deplasari in energia de legatura de ordinul a 0,6-1 eV au fost determinate pentru feroelectrici cu polarizare puternica orientata in afara planului, Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> (PZT) unde  $P \sim 0.8-1.0$  C/m<sup>2</sup> [6,7]. Considerandu-se valoarea  $\epsilon_r$  in jur de 200,  $\delta$  rezulta aproximativ 1.5-2.0 nm. Insa este clar ca pentru un feroelectric cu o dependenta neliniara  $P(E)$  definitia unei constante dielectrice este restrictionata; in plus, contactele metalice fac problema mai complicata, datorita dipolilor de interfata si a sarcinilor imagine. Studiile metalelor depuse pe feroelectrici au evidentiat o multitudine de fenomene, de la nanoparticule metalice izolate incarcate negativ [9] pana la variatii ne-uniforme a curburilor de banda, dependente de morfologia metalului [10-11].

Recent (anul acesta) s-a avansat o alta ipoteza, si anume ca sarcinile necesare compensarii campului de depolarizare ar fi localizate *in afara* feroelectricului [12,13], in exteriorul sistemului de sarcini ionice, implicand de asemenea moleculele adsorbite pe substrat. Acest scenariu produce o curbura de banda opusa celei discutate inainte, cu parametrul  $\delta$  fiind de data aceasta distanta de la suprafata la sarcina mobila de compensare din exterior, oricare ar fi originea acestei sarcini. Acest model s-a utilizat si in cresterea de straturi de grafene pe feroelectrici [14,15] (v. si capitolul anterior), desi am mentionat ca in aceste cazuri fenomene mai complicate trebuie luate in calcul in forma detectata a ciclului de histerezis al rezistentei, implicand moleculele de contaminant [16]. Am mentionat si anterior ca este de dorit sa se clarifice originea curburii de banda de suprafata si mecanismul de ecranare al campului de depolarizare.

In cadrul acestui Proiect, am aratat intr-un Raport anterior ca purtatorii de compensare pot fi generati prin defecte care apar in timpul sintezei unui strat feroelectric printr-un mecanism de „autodopare” [17]. In consecinta, ne-am putea imagina ca valoarea campului electric produs de feroelectric in exterior ar fi data in principal de un strat feroelectric foarte subtire, unde campul produs de dipolii elementari nu este ecranat de purtatorii mobili. Daca am reusi sa evaluam aceasta „grosime efectiva” a feroelectricului prin evaluarea campului produs in *exterior*, aceasta ne-ar conduce la concluzii interesante despre ceea ce se intampla *in interiorul* materialului. Mai departe, cuantificarea corecta a acestui camp extern ne poate ajuta sa intelegem rolul jucat de feroelectricitate in ceea ce priveste proprietatile catalitice remarcabile ale acestor suprafate [18] sau a altor procese de transfer de sarcina [19]. Deoarece tehnica de difractie de electroni lenti (LEED) analizeaza electroni imprastiati de proba, aceasta tehnica pare a fi un bun candidat pentru a se investiga campul extern al feroelectricului.

Dupa cum mentionam mai inainte, probleme inca neclarificate sunt legate de notiunea de „constanta dielectrica” a materialelor feroelectrice, ca o constanta presupusa a depinde numai de material si nu de

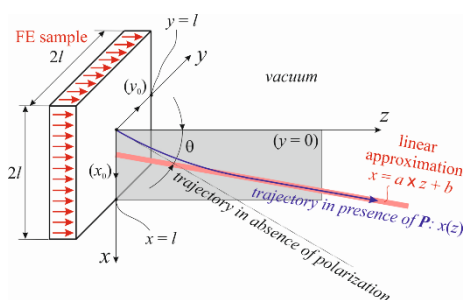
procesare, morfologie, geometrie sau interfete si „stratul mort” (constanta dielectrica si/sau polarizare feroelectrică scazute) prezent fie la suprafețe feroelectrice libere sau la interfete cu metalele. Cele mai multe studii experimentale si teoretice s-au concentrat pe structuri de tip capacitor. Valori ale constantei dielectrice de cateva sute sunt utilizate de cele mai multe grupuri din domeniul feroelectricilor; totusi, pentru PZT, calculele teoretice au obtinut valori mult mai reduse, cum ar fi 37 (*c*-axis) sau 67 (*a*-axis) [20]. Spectroscopia Raman a propus, de asemenea, constante dielectrice de ordinul a 41 (*c*-axis) [21], in timp ce, mai recent, o investigare complexa de masuratori electrice a dedus o constanta dielectrica “intrinseca” de cca. 27–56, atunci cand toate fenomenele de “trapping” si de interfata sunt luate in considerare [22]. Unele raportari sunt de acord ca “straturile moarte” exista, cu efecte negative asupra proprietatilor dielectrice si feroelectrice, in timp ce alte raportari opineaza ca nu exista “straturi moarte”, iar proprietatile feroelectrice ar putea fi chiar mai puternice la interfete [23-30]. Cu timpul, valoarea banuita pentru grosimea “stratului mort” s-a redus de la cativa nanometri la 2–3 celule unitate, pe masura ce calitatea epitaxiala a probelor analizate s-a imbunatatit [26,29,31]. Alte studii recente au atras atentia ca modelul de capacitori in serie care este folosit pentru includerea efectelor de “strat mort” ar putea sa nu fie valid [32]. Foarte putine studii abordeaza problema “stratului mort” la suprafata libera a unui material feroelectric [33-35]. Daca se considera un strat feroelectric epitaxial monodomeniu, este clar ca proprietatile stratului vor fi diferite de acelea ale volumului, in special atunci cand proba este necontaminata si amplasata in ultravid. Cel mai probabil, polarizarea ar trebui sa scada spre suprafata [29], uneori chiar rezultand in straturi ultra-subtiri cu polarizare inversata [23]. De asemenea, la interfetele cu metalele, detalii ale interactiunii chimice dintre primele straturi atomice ale feroelectricului, impreuna cu mecanismul de ecranare din metale, influenteaza puternic formarea de “straturi moarte” [23-25,28]. Rezulta ca informatia privind grosimea finita a acestui strat de suprafata este foarte importanta in intelegerea straturilor feroelectrice ultrasubtiri si a heterostructurilor formate de acestea, pentru cele mai multe aplicatii [24,27].

Nu s-au raportat pana in prezent solutii pentru traiectorii ale electronilor in prezenta unui camp generat de un material feroelectric. Evidenta prin difractie de electroni lenti ale straturilor feroelectrice poate fi gasita chiar si acum doua decenii [36], in principal pentru a urmari mecanismul de heteroepitaxie. O lucrare de pionierat a prezentat analiza curbelor LEED *I*–*V* pentru a pune in evidenta formarea unui dipol permanent static pentru primul strat atomic de la suprafata (surface puckering) intr-un material paraelectric, SrTiO<sub>3</sub> [37]. Un alt raport, mai detaliat, prezentand curbe LEED *I*–*V* pentru (4 si 10 straturi atomice, ML) BaTiO<sub>3</sub>/(15 nm)SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) (BTO/SRO/STO) sintetizat prin depunere din pulsuri laser (PLD) a aratat spoturi LEED clare, care au fost analizate prin formalismul de imprastieri multiple, pentru a se deduce, in final, polarizarea orientata inspre exterior [34]. Vom arata in continuare ca informatii similare pot fi obtinute de o maniera mult mai simpla plecandu-se de la imaginile LEED inregistrate la diferite energii cinetice ale electronilor, fara a se mai efectua calcule de imprastiere multipla, de multe ori oneroase ca timp [38]. Mai exista raportari privind fetele cu polarizare pozitiva ale LiNbO<sub>3</sub>(0001) care ar prezenta imagini LEED similare cu fetele cu polarizare negativa, insa imaginile nu sunt aratate in lucrarea [39]. Alte raportari recente de LEED pe feroelectrice folosesc aceasta tehnica in principal pentru a cuantifica cristalinitatea suprafetelor [40-43], formarea unor reconstructii cum ar fi ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° pe BaTiO<sub>3</sub> crescut prin pulverizare magnetron pe Pt(111) [40] sau a altor suprastructuri de tipul  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ R26.6° si ( $5\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45° datorate unor distributii diferite de vacante cationice in monocristalele de Sr<sub>0.63</sub>Ba<sub>0.37</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(001) [41].

## 2.2. Rezultate

Parametrul important pentru dinamica electronilor LEED, care va fi folosit in continuare, vezi subcapitolul de Metode, este energia potentiala de suprafata  $V_0$  a unei distributii de dipoli pe suprafata probei, intr-un strat de grosime  $d$  (Figura 2.1)

$$V_0 = -\frac{ePd}{2\epsilon_0} \quad (2)$$



**Figura 2.1.** Parametri relevanti ai unei probe feroelectrice vazute ca o distributie de dipoli, si influenta acestora asupra traiectoriei electronului imprastiat de proba.

Alti parametri (vezi Metode) sunt  $a_0$ , distanta din spatiul real asociata unui spot LEED, unghiul maxim de vizualizare  $\theta_0$  si deviatia relativa a pozitiei probei din centrul sistemului LEED,  $\zeta$ . Fitul pozitiei spoturilor LEED pentru Ge ne-feroelectric a aratat o valoare foarte mica a energiei potentiale de suprafata, care a fost atribuita incarcarii suprafetei in urma fluxului de electroni incidenti.

Figura 2.2 prezinta imagini LEED obtinute pe un strat de 100 nm PZT/SRO/STO(001); analize similare s-au efectuat si pe straturi de 10 si de 50 nm (vezi Tabelul 2.1). Figura 2.3 analizeaza distributiile spatiale ale spoturilor LEED in functie de energia cinetica a tuturor straturilor analizate. Valorile unghiului maxim de vizualizare  $2\theta_0$  sunt consistente cu specificatiile tehnice ale sistemelor LEED ( $84^\circ$  pentru sistemul (A) si  $104^\circ$  pentru sistemul (B), vezi Metode),  $a_0 = 3.82 \text{ \AA}$  pentru 10 si 50 nm PZT/SRO/STO(001), iar pentru 100 nm PZT/LSMO/STO(001) rezulta  $3.91 \text{ \AA}$ , ultima valoare fiind foarte apropiata de constanta de retea relaxata de  $3.916 \text{ \AA}$  masurata prin microscopie de transmisie de inalta rezolutie HRTEM [11] pentru un strat tot de 100 nm, preparat printr-o tehnica similara. Cel mai important parametru din acest studiu,  $V_0 = 4.7\text{--}8.1 \text{ eV}$ . Parametrul  $\zeta$ , introdus pentru a se tine cont de o eventuala dezalinieare a probei din centrul sistemului, este neglijabil in toate cazurile. Parametrii de fitare sunt prezentati in Tabelul 2.1. Daca se constrange valoarea  $V_0 = 0$ , fixata, fitul nu da rezultate relevante.

**Tabelul 2.1.** Parametrii relevanti de fitare a distantelor dintre spot-urile LEED pentru trei suprafete PZT(001). Energiile de legatura reprezentate corespund maximelor liniilor XPS Pb  $4f_{7/2}$  (Figura 2.4), si sunt introduse pentru a se evidientia polarizarea  $P^{(-)}$  a acestor straturi.

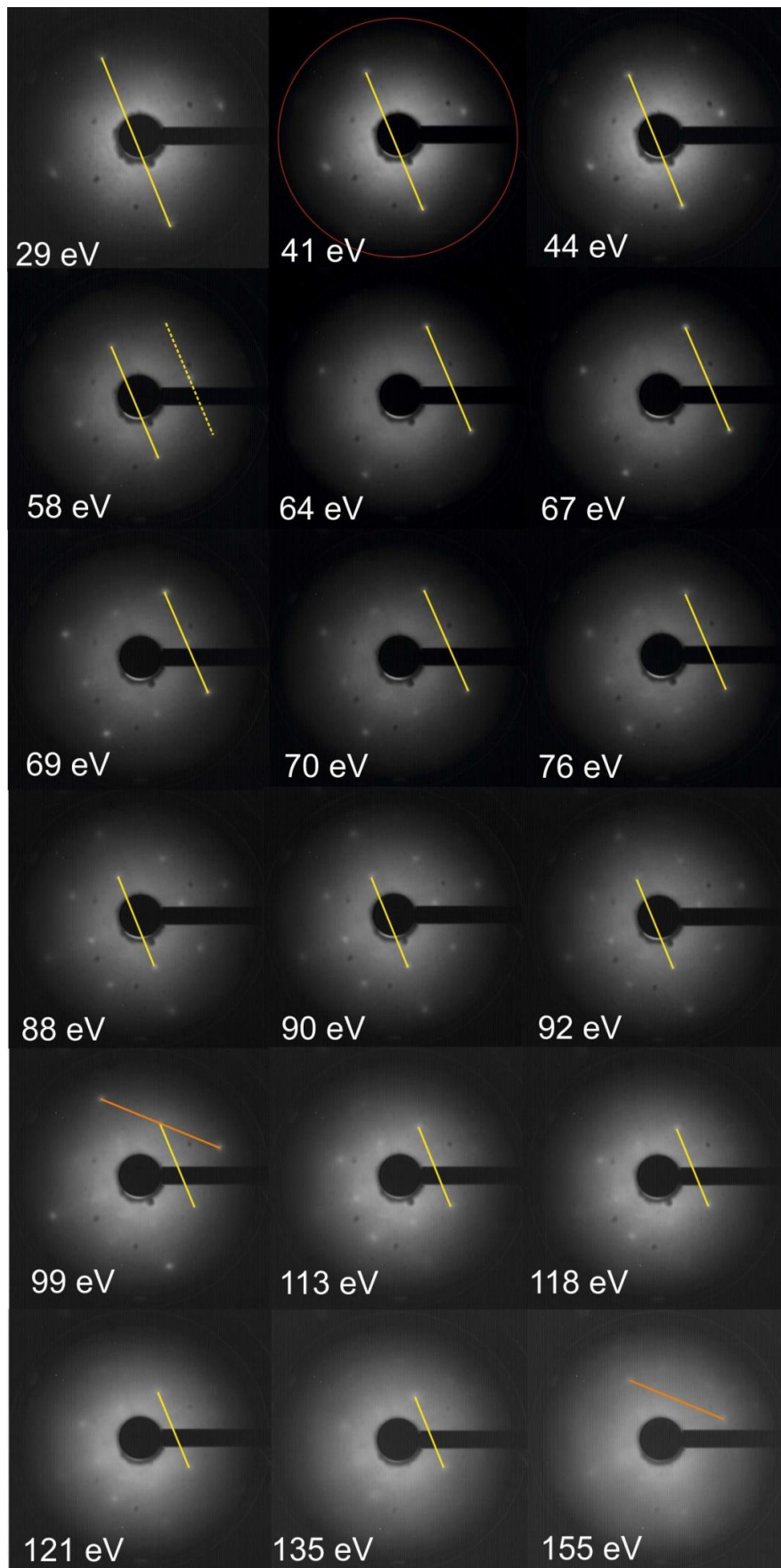
Proba Parametru	PZT(001), 10nm/SRO	PZT(001), 50nm/SRO	PZT(001), 100nm/LSMO
$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	3.82	3.82	3.91
$\theta_0$ (grade)	42.0	50.5	50.9
$V_0$ (eV)	4.69	5.15	8.10
$\zeta$	- 0.02	- 0.11	- 0.08
Pb $4f_{7/2}$ (eV)	137.849	137.327	137.365

### 2.3. Discutii

Spectrele de fotoelectroni masurate pe aceleasi probe (Figura 2.4) au aratat ca pentru probele care au suferit cel putin doua tratamente termice de 2 ore, la  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , in atmosfera de oxigen ( $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ), inaintea analizei prin LEED, s-a obtinut o stare de polarizare  $P^{(-)}$ . Indiferent daca prima recoacere s-a efectuat in atmosfera de oxigen sau in ultravid, aceasta creeaza vacante de oxigen si stabilizeaza starea de polarizare  $P^{(+)}$  [17]; in acest timp, straturile inca prezinta o usoara contaminare. Dupa cum am raportat in alta lucrare [18], atunci cand suprafata devine libera de contaminanti, starea  $P^{(-)}$  se stabilizeaza.

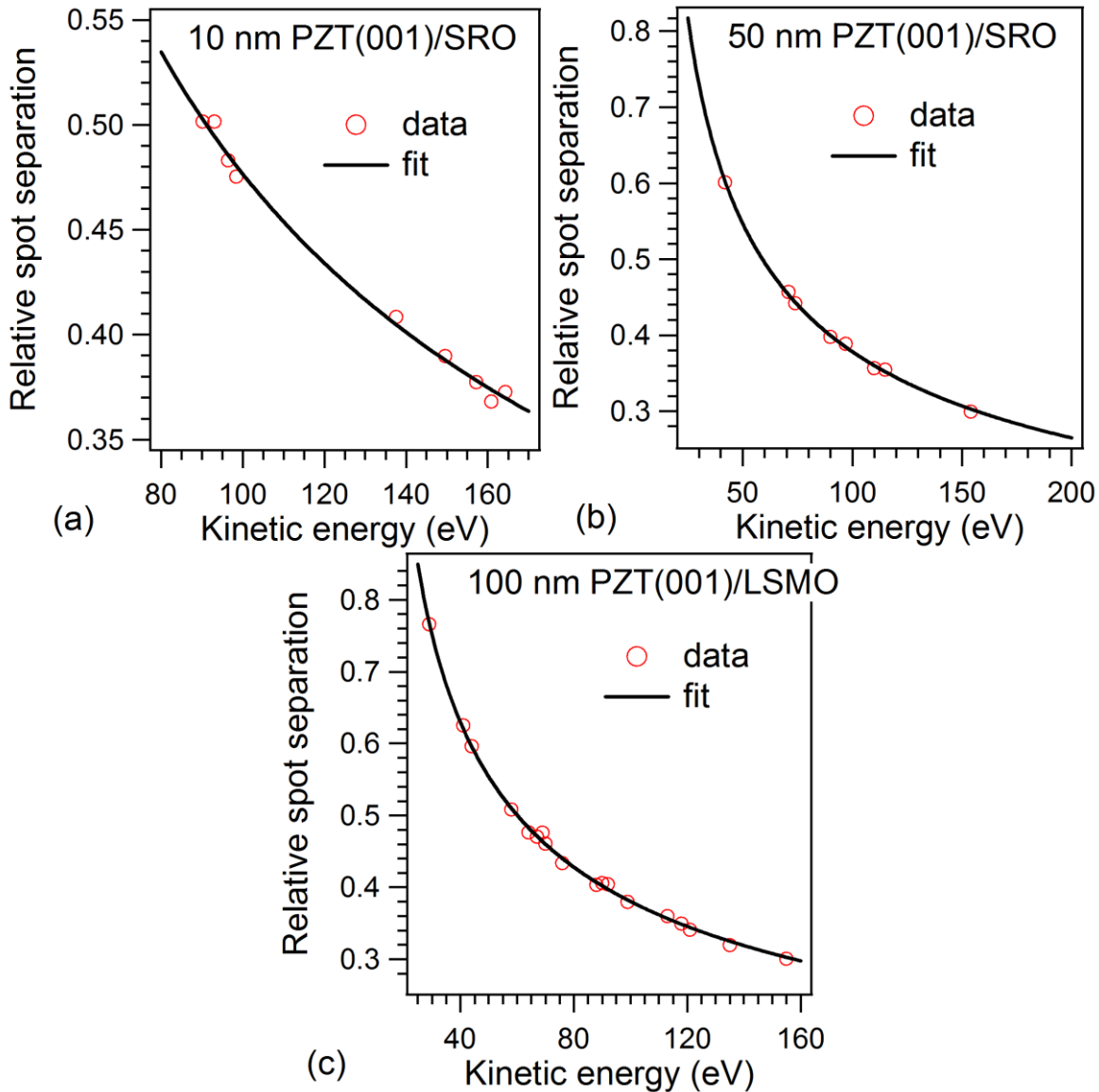
Valorile obtinute pentru  $V_0$  sunt cele asteptate de la perturbarea traiectoriei de catre feroelectric. Daca se foloseste ecuatia (2), se obtine  $d \approx 0.8\text{--}1.8 \text{ \AA}$ , valoare mai scazuta chiar decat o jumatate din constanta de retea si cel putin cu un ordin de marime decat valorile parametrului  $\theta_0$  raportate anterior [2] pentru aceasta compozitie a probei ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ).

De fapt, parametrul relevant al teoriei este produsul  $Pd$ , care poate fi vazut si ca o densitate superficiala de dipoli  $Pd = 2\epsilon_0 V_0/e = p/a_0^2$ , unde  $p$  este momentul dipolar corespunzand unei celule elementare de suprafata (inteles ca suma tuturor dipolilor de sub suprafata, necompensati de stratul de purtatori mobili). Se obtine valoarea  $p \approx 0.75\text{--}1.36 \text{ e\AA}$ , mult mai scazuta decat momentul de dipol teoretic corespunzator unei singure celule elementare (de volum), care este cca.  $3.0\text{--}3.9 \text{ e\AA}$  pentru  $P = 0.8\text{--}1 \text{ C/m}^2$ . Aceste constatari ar putea fi explicate prin doua mecanisme: (a) momentul de dipol in vecinatatea suprafetelor este considerabil mai scazut decat valoarea corespunzatoare volumului, dedusa din masuratori macroscopice de tipul  $P\text{--}V$ ; (b) ecranarea campului distributiei de dipoli are loc in imediata vecinatate a suprafetei.



**Figura 2.2** (pagina anterioara). Imagini LEED obtinute pe suprafata unui strat de 100 nm PZT/LaSrMnO<sub>4</sub>(001) surface, la energii ale electronilor specificate in fiecare imagine, folosindu-se un dispozitiv VG RVL900 (B). Liniile galbene figureaza distantele dintre spoturi de tipul (01) si (0 $\bar{1}$ ), sau dintre spoturi (11) si (1 $\bar{1}$ ). Liniile portocalii arata distante dintre spoturi (0 $\bar{2}$ ) si (20), care in principiu sunt mai mari cu un  $\sqrt{2}$ . Cercul rosu pe una in figuri arata diametrul maxim al ecranului  $R_0$ .



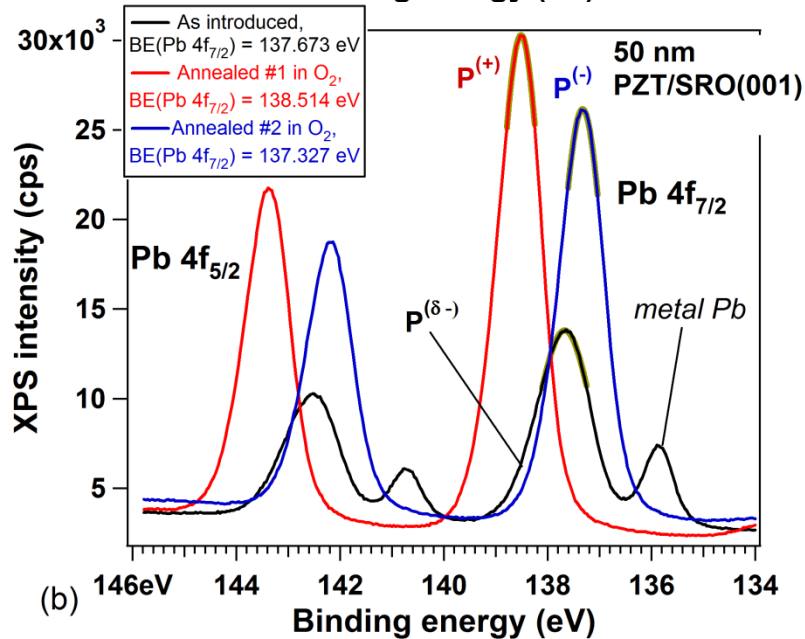
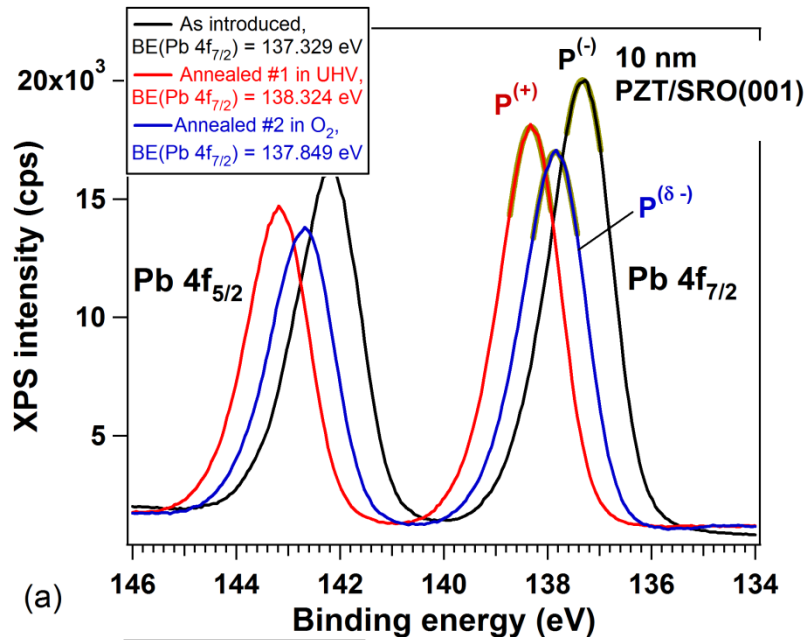


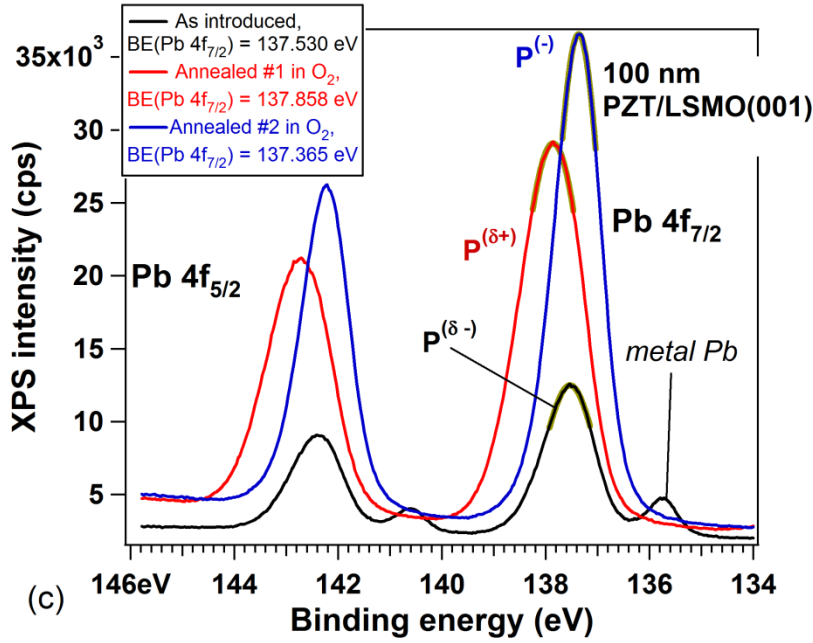
**Figura 2.3.** Simularea spatiului dintre spoturile (01) ale PZT(001) folosindu-se ecuatiile (5–7). (a) 10 nm PZT/SRO/STO(001), sistemul (A); (b) 50 nm PZT/SRO/STO(001), sistemul (B); (c) 100 nm PZT/LSMO/STO(001), sistemul (B).

Din XPS, se deduc diferente in energiile de legatura intre stările cu polarizari  $P^{(+)}$  si  $P^{(-)}$  de cca. 1.2 eV, ceea ce implica o valoare a curburii de banda in vecinatatea suprafetei de cca.  $V_B = eP\delta/\epsilon \approx 0.6$  eV. Introducandu-se valori ale polarizarii macroscopice de 0.8–1 C/m<sup>2</sup> [3,17], se obtin valori ale raportului  $\delta/\epsilon_r \approx 5.3\text{--}6.6 \times 10^{-2}$  Å. Presupunerea ca  $\delta = d$  (din modelul actual)  $\approx 1.8$  Å nu poate fi justificata decat printr-o valoare mult mai scazuta a constantei  $\epsilon_r \approx 27\text{--}34$ . Daca mai presupunem si ca polarizarea straturilor externe descreste cu un factor 2–2.5, dupa cum s-a dedus prin masuratori de difractie de fotoelectroni [38] sau prin calcule *ab initio* [29], tot modelul se potriveste cu o constanta dielectrica de cca. 54–85. De notat ca valori de acelasi tip au fost deduse din dependenta de temperatura a adsorbției de CO pe suprafete PZT(001) [18] sau pentru „straturi moarte” ale feroelectricilor cu diferite contacte metalice [30,31,44,45]. De asemenea, am semnalat in Introducere o lucrare bazata pe masuratori electrice care a dedus o constanta dielectrica „de material” (independenta de grosime sau de interfata) pentru  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  de cca. 27–56 [22], iar valori similare au fost estimate teoretic [20] sau deduse din spectroscopia Raman [21]. Aceste valori sunt in acord si cu valori deduse mai recent din caracteristicile  $I\text{--}V$  pentru condensatori feroelectrici. Cu toate acestea, grosimea “stratului mort” din toate evaluarile dinainte varia de la 5–8 Å la 2–4 nm. Daca, de exemplu, se presupune o grosime de 3 parametri de retea (cca. 12 Å) pentru “stratul mort” dinauntru stratului de PZT, permitivitatea relativa in acest “strat mort” ar fi de cca. 145, valoare apropiata de ceea ce se obtine din masuratori capacitate-tensiune  $C\text{--}V$

[25]. In acest caz, “stratul mort” ar parea sa fie numai o parte din stratul saracit de purtatori existent la suprafata / interfata straturilor feroelectrice. Un model care se bazeaza pe contacte de tip Schottky poate simula acceptabil caracteristicile  $C-V$  characteristics [45], insa nu reuseste sa simuleze caracteristicile  $I-V$ . Din cauza grosimii scazute ale “stratului mort”, in ciuda constantei dielectrice reduse, capacitatea acestui strat superficial este destul de ridicata ca sa nu afecteze caracteristicile  $C-V$ , precum in cazul caracteristicilor  $I-V$ , unde electronii injectati sunt foarte sensibili la proprietatile de interfata. Se poate deduce ca valoarea pe care am extras-o din noile experimente LEED reprezinta o limita inferioara pentru grosimea “stratului mort” din interiorul unui feroelectric monocristalin cu suprafata in ultravid. Grosimea “stratului mort” poate fi mai ridicata daca se depune o electroda, din cauza starilor de interfata inerente si a defectelor structurale, care altereaza forma potentialului si gradientul polarizarii in vecinatatea interfetei. Din analiza actuala, se deduce o valoare scazuta a produsului  $P\delta \approx Pd = 2\epsilon_0 V_0$ . Daca polarizarea variaza neuniform cu adancimea cu o dependenta  $P(z)$  pentru  $z < 0$ , si luandu-se in considerare si densitatea de sarcina a purtatorilor depolarizanti  $\square(z)$ , acest produs poate fi scris ca:

$$'Pd' \equiv \int_{-\infty}^0 \left\{ P(z) - \int_{-\infty}^z \rho(z') dz' \right\} dz = 2\epsilon_0 V_0 \quad (3)$$





**Figura 2.4.** Spectroscopie de fotoelectroni Pb 4f: (a) 10 nm PZT/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001); (b) 50 nm PZT/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001); 10 nm PZT/ LaSrMnO<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001). (a) este obtinuta folosindu-se radiatie X monocromatica Al K<sub>α</sub> ( $h\nu = 1486.74$  eV), in timp ce (b,c) sunt obtinute folosindu-se radiatie de sincrotron cu  $h\nu = 260$  eV. Toate spectrele sunt corectate de energia Fermi. Pic-urile  $4f_{7/2}$  sunt fitate cu parabole pentru determinarea mai precisa a pozitiei maximelor, reprezentate pe fiecare grafic.

in timp ce energia potentiala (curbura de banda) interna (1) se poate scrie luand in considerare si variatia posibila a constantei dielectrice cu adancimea:

$$V_B' \equiv -\frac{e}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^0 \frac{1}{\epsilon_r(z)} \left\{ P(z) - \int_{-\infty}^z \rho(z') dz' \right\} dz \quad (4)$$

Un model electrostatic al unui feroelectric in vecinatatea suprafetei libere ar trebui sa plece de la modelarea microscopica a interdependentei dintre polarizare  $P(z)$  si polarizabilitate (respectiv, constanta dielectrica  $\epsilon_r(z)$ ) *via* ecuatia Lorentz-Lorenz) de densitatea de sarcina, data de purtatori liberi si/sau de impuritatile ionizate, impreuna cu dependenta acestor densitati de sarcina de energia potentiala  $V(z) = -e\Phi(z)$  (folosindu-se procedeele statistice standard din fizica semiconductorilor), se pot apoi introduce toate aceste dependente in ecuatia Poisson  $\text{div}(-\epsilon\nabla\Phi + P) = \rho$  si se poate rezolva aceasta ecuatie cu conditiile la limita aferente [46]. In analiza dinainte, am obtinut o discrepanta de aproape un ordin de marime intre energia potentiala interna  $V_B$  si energia potentiala externa  $V_0$ . S notam prin  $\Delta V = V_0 - V_B$ . Este rezonabil sa ne inchipuim ca aceasta discontinuitate este in realitate extinsa pe o distanta data  $\square$ . Campul din aceasta regiune poate fi privit ca fiind generat de doua straturi paralele de sarcina cu o densitate de suprafata  $\square [e/\text{\AA}^2] \approx 0.55 \square V [\text{eV}]/\square [\text{\AA}]$ . Pentru  $\square V = 8.1 - 0.6 = 7.5$  eV, o valoare  $\square \approx 1$  \AA rezulta intr-o densitate de cca.  $4e$  per arie  $a_0^2$ . Daca anumiti ioni ar fi responsabili pentru sarcina negativa necesara pentru a se obtine o valoare atat de ridicata a  $\square V$ , atunci speciile atomice ar trebui sa arate in spectrele de fotoelectroni componente cu energii de legatura neobisnuit de mici. Din cauza faptului ca, experimental, nicio asemenea componenta nu a fost observata in XPS cu atat de joase energii de legatura, singura ipoteza rezonabila este formarea unui gaz electronic pe extremitatea libera a filmului feroelectric. Sarcina pozitiva ar putea sa fie formata din ultimul strat de cationi ( $\text{Ti}^{4+}$  or  $\text{Zr}^{4+}$ ). Stratul acesta de electroni ar putea fi cauzat si de o cantitate mare de vacante de oxigen din primul strat atomic. Acest strat electronic ar putea explica si faptul ca probele ultracurate prezinta polarizare de tip  $P^{(-)}$ : pentru ca sa fie realizat cazul contrar, va fi nevoie sa se realizeze un strat de sarcini pozitive in afara filmului, care poate fi produs numai folosindu-se ioni (de exemplu, din moleculele de contaminant). Intr-adevar, se observa adesea semnale C 1s deplasate cu 4–5 eV spre energii de legatura mai ridicate pe straturi partial contaminate care prezinta polarizare  $P^{(+)}$ , iar aceste componente sunt atribuite, de regula, unor legaturi de tipul O–C=O [47]; insa, in lumina discutiei dinainte, ar putea fi posibil ca aceste componente sa fie in realitate carbon ionizat pozitiv din acest strat de sarcina necesar stabilizarii polarizarii  $P^{(+)}$  monodomeniu. Am mentionat in Introducere cum ecranarea campului de depolarizare implicand moleculele contaminante este un mecanism care a fost

propus alternativ fata de ecranarea interna cu purtatori mobili [12,13]. In cazul straturilor PZT(001) cu polarizare  $P^{(+)}$ , o lucrare a grupului nostru raportata anterior [8] a detectat componente ale nivelului Pb 5d la eenergiile de legatura cu 8.9 eV mai ridicate decat valoarea nominala, iar aceasta componenta a fost atribuita unor arii cu o compensare incompleta a campului de depolarizare; insa aceste componente ar putea fi atribuite si ionilor pozitivi de Pb care se formeaza la suprafata.

## 2.4. Concluzii

S-a calculat energia potentiala produsa de o distributie de momente dipolare localizate care emuleaza un strat feroelectric de grosime  $d$ , apoi s-au determinat traiectoriile electronilor reflectati de suprafata. Pozitia spoturilor LEED este obtinuta in functie de energia cinetica a electronilor, cu un parametru reprezentand energia potentiala a suprafetei, care poate fi scrisa sub forma  $V_0 = -ePd/(2\epsilon_0)$ . Prin fitarea pozitiilor spoturilor LEED in functie de energia cinetica a electronilor si cunoscandu-se valoarea polarizarii probei, putem deduce parametrul  $d$ , care este neobisnuit de scazut (sub 2 Å) pentru cazurile practice analizate, straturi subtiri feroelectrice monocristaline PZT(001) de diferite grosimi. Daca parametrul  $d$  este interpretat ca fiind similar cu distanta de la suprafata a stratului format de purtatorii mobili in vederea ecranarii campului de depolarizare, in interiorul feroelectricului ( $\square$ ), atunci curbura de benzi din vecinatatea suprafetei feroelectricului poate fi in acord cu aceste valori scazute ale lui  $d$  folosindu-se o valoare foarte scazuta a constantei dielectrice,  $30 \pm 4$ , sau intre 27–85 daca modelul permite introducerea de valori mai scazute ale polarizarii. Aceasta implica (a) fie intregul material, in absenta contactelor metalice si eliminandu-se efectele de interfata, capcane (etc.), are o constanta dielectrica scazuta (dupa  $c$ -axis); sau (b) „straturile moarte” cu constante dielectrice si/sau polarizari scazute se manifesta *chiar si pentru suprafete feroelectrice libere*. De asemenea, valoarea energiei potentiale poate fi explicata prin formarea unui strat dublu de sarcina peste suprafata feroelectricului, implicand electroni liberi pe suprafata pe extremitatea dinspre vid. Aceasta sugereaza de ce straturile ultracurcate stabilizeaza polarizarea orientata inspre material, in timp ce marea majoritate a straturilor contaminate prezinta polarizarea orientata spre exterior, deoarece in acest din urma caz este nevoie de un suport pentru sarcina pozitiva, cum ar fi moleculele adsorbite.

- [1]. Pintilie, L. & Alexe, M. *J. Appl. Phys.* **98**, 124103 (2005).
- [2]. Pintilie, L. *et al. J. Appl. Phys.* **98**, 124104 (2005).
- [3]. Pintilie, I. *et al., ACS Appl. Mater. Interf.* **6**, 2929–2939 (2014).
- [4]. Chen, F., Schafranek, R., Wu, W. B. & Klein, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 255301 (2011).
- [5]. Chen, F. & Klein, A. *Phys. Rev. B* **86**, 094105 (2012).
- [6]. Apostol, N. G. *et al. Mater. Sci. Eng. B* **178**, 1317–1322 (2013).
- [7]. Ștoflea, L. E., Apostol, N. G., Trupină, L. & Teodorescu, C. M. *J. Mater. Chem. A* **2**, 14386–14392 (2014).
- [8]. Popescu, D. G. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 509–520 (2015).
- [9]. Apostol, N. G. *et al. Appl. Surf. Sci.* **273**, 415–425 (2013).
- [10]. Ștoflea, L. E. *et al. J. Mater. Sci.* **49**, 3337–3351 (2014).
- [11]. Apostol, N. G. *et al. Appl. Surf. Sci.* **354**, 459–468 (2015).
- [12]. Khan, M. A., Nadeem, M. A. & Idriss, H. *Surf. Sci. Rep.* **71**, 1–31 (2016).
- [13]. Kakekhani, A., Ismail-Beigi, S. & Altman, E. I. *Surf. Sci.* **650**, 302–316 (2016).
- [14]. Baeumer, C. *et al. Nature Commun.* **6**, 6136 (2015).
- [15]. Rajapitamahuni, A., Hoffman, J., Ahn, C. H. & Hong, X. *Nano Lett.* **13**, 4374–4379 (2013).
- [16]. Hong, X. *et al. Appl. Phys. Lett.* **97**, 033114 (2010).
- [17]. Pintilie, L. *et al. Sci. Rep.* **5**, 14974 (2015).
- [18]. Tănase, L. C. *et al. Sci. Rep.* **6**, 35301 (2016).
- [19]. Apostol, N. G. *et al. RSC Adv.* **6**, 67883–67887 (2016).
- [20]. Sai, N., Rabe, K. M. & Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **66**, 104108 (2002).
- [21]. Sanjurjo, J. A., López-Cruz, E., Burns, G. *Phys. Rev. B* **28**, 7261–7268 (1983).
- [22]. Pintilie, L. *et al., Phys. Rev. B* **75**, 224113 (2007).
- [23]. Yang, Q. *et al. Acta Materialia* **112**, 216–223 (2016).
- [24]. Yamada, H. *et al. Adv. Funct. Mater.* **25**, 2708–2714 (2015).
- [25]. Sun, P. *et al. J. Appl. Phys.* **113**, 174101 (2013).
- [26]. Maksymovych, P. *et al. Phys. Rev. B* **85**, 014119 (2012).
- [27]. Stengel, M. & Spaldin, N. A. *Nature* **443**, 679–682 (2006).

- [28]. Stengel, M., Vanderbilt, D. & Spaldin, N. A. *Nature Mater.* **8**, 392–397 (2009).
- [29]. Cai, M.-Q., Zheng, Y., Ma, P.-W. & Woo, C. H. *J. Appl. Phys.* **109**, 024103 (2011).
- [30]. Chang, L.-W., Alexe, M., Scott, J. F. & Gregg, J. M. *Adv. Mater.* **21**, 4911–4914 (2009).
- [31]. Sinnamoni, L. J., Bowman, R. M. & Gregg, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1724–1726 (2001).
- [32]. Sun, F.-C., Kesim, M. T., Espinal, Y. & Alpay, S. P. *J. Mater. Sci.* **51**, 499–505 (2016).
- [33]. Watanabe, Y. *Ferroelectrics* **419**, 28–32 (2011).
- [34]. Shin, J. S. *et al. Phys. Rev. B* **77**, 245437 (2008).
- [35]. Despont, L. *et al. Phys. Rev. B* **73**, 094110 (2006).
- [36]. Tachiki, M. *et al. Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1145–L1147 (1995).
- [37]. Bickel, N., Schmidt, G., Heinz, K. & Müller, K. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2009–2011 (1989).
- [38]. Pancotti, A. *et al. Phys. Rev. B* **87**, 184116 (2013).
- [39]. Bharath, S. C. *et al. Appl. Surf. Sci.* **254**, 2048–2053 (2008).
- [40]. Förster, S. & Widdra, W. *Surf. Sci.* **604**, 2163–2169 (2010).
- [41]. Wang, J. L. *et al. Appl. Phys. Lett.* **106**, 242901 (2015).
- [42]. Rault, J. E. *et al. Phys. Rev. Lett.* **111**, 127602 (2013).
- [43]. Rault, J. E., Menteş, T. O., Locatelli, A. & Barrett, N. *Sci. Rep.* **4**, 6792 (2014).
- [44]. Filip, L. D. & Pintilie, L. *Eur. Phys. J. B* **89**, 44 (2016).
- [45]. Filip, L. D., Pintilie, L., Stancu, V. & Pintilie, I. *Thin Solid Films* **592**, 200–206 (2015).
- [46]. Apostol, N. G. & Teodorescu, C. M. in *Surface Science Characterization Techniques for Nanomaterials*, C. Kumar (Ed.), (Springer, Berlin, 2015), pp. 405–461.
- [47]. Iliut, M. *et al. J. Mater. Chem. C* **1**, 4094–4104 (2013).
- [48]. Lungu, G. A. *et al. Materials* **7**, 106–129 (2014).
- [49]. Tănase, L. C. *et al. Surf. Sci.* **653**, 97–106 (2016).
- [50]. Krug, I. *et al. Appl. Phys. Lett.* **97**, 222903 (2010).

### Echipa 3 (activitati 5.2.1)

In acest an, in cadrul acestui proiect au fost abordate trei directii:

**(i) studiul multistraturilor subtiri de tip FE/FM,**

**(ii) metodologie de determinare a constantei de cuplaj intre o componenta FE si una FM**

**(iii) studiul proprietatilor magnetice ale firelor FM inconjurate de o patura FE** (aceasta ultima directive probabil ati primit-o de la dl Sima, incluzand si datele magnetice).

**(i) Studiul multistraturilor subtiri de tip FE/FM,**

Detalii experimentale. Au fost preparate si investigate din punct de vedere al proprietatilor magnetice urmatoarele multistraturi:

Codul probelor	Structura
15	STO(0 0 1)/SRO(20 nm)/PZT(50 nm)/CFO(20 nm)/PZT (50 nm)
46	STO(0 0 1)/LSMO(20 nm)/CFO(20 nm)/PZT(50 nm)/CFO(20 nm)
47	STO(0 0 1)/LSMO(20 nm)/PZT(50 nm)/CFO(20 nm)/PZT(50 nm)

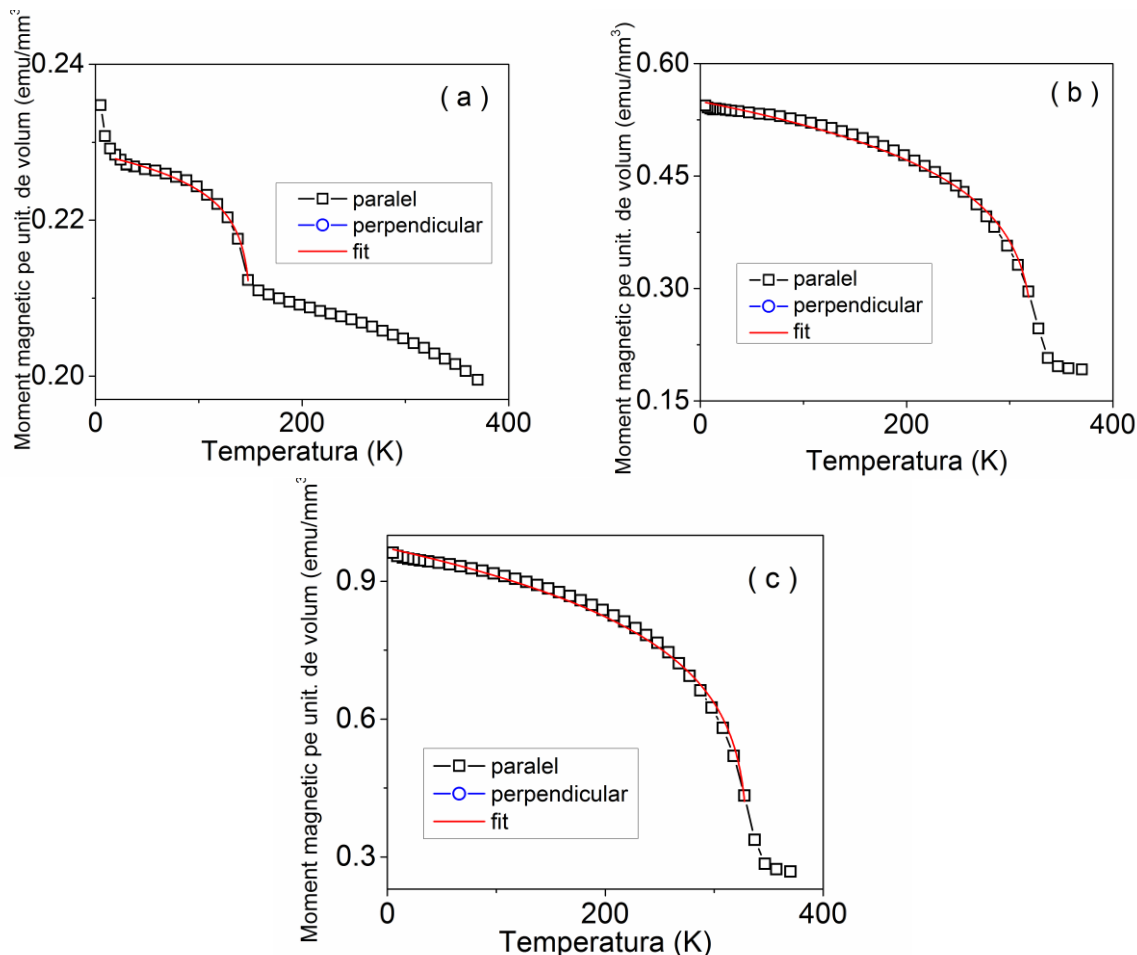
**Tabel 1** Codul probelor, structura geometrica si grosimea filmelor.

Proprietatile magnetice au fost investigate folosind un dispozitiv SQUID, cu optiunea RSO, intr-un interval larg de temperatura (5 – 370 K), in geometria in plan (directia campului magnetic aplicat fiind paralela cu planul filmului). Curbele M(H) au fost prelucrate prin extragerea contributiei diamagnetice a substratului STO(0 0 1) si a straturilor intermediare (SRO sau LSMO, respectiv), in urma masurarii filmelor buffer de grosimi identice pe substraturi STO(0 0 1) similar si de arii si dimensiuni apropiate celor din cazul structurilor multistrat.

Rezultate si discutii: **Figura 1** prezinta dependenta de temperatura a momentului magnetic normal la unitatea de volum, in camp aplicat de 1 kOe, pentru probele 15, 46 si respectiv 47. In cazul probei 15, scaderea abrupta a momentului magnetic la temperaturi joase este legata de tranzitia magnetica a fazei SRO, in timp ce in cazul probelor 46 si 47, reducerea momentului magnetic la temperaturi



ridicate este atribuita tranzitiei magnetice a fazei LSMO. Datele experimentale au fost fitate prin relatia  $m(T) \sim (T_C - T)^\beta$  [S.C. Gausepohl, M. Lee, K. Char, R.A. Rao, C.B. Eom, Phys. Rev. B 52 (1995) 3459] (linii rosii in figura 1), deducand temperatura de tranzitie a fazei SRO in proba 15 ca fiind  $151(\pm 1)$  K, in timp ce temperaturile de tranzitie corespunzatoare fazei LSMO au fost  $326.5(\pm 2.5)$  K pentru proba 46 si  $330.75(\pm 0.25)$  K pentru proba 47. Exponentul critic  $\beta$  a fost 0.019 pentru proba 15 si in intervalul 0.15-0.19 pentru probele 46 si 47.



**Figura 1** Dependenta de temperatura a momentului magnetic pe unitatea de volum, intr-un camp aplicat de 1 kOe, pentru probele 15 (a), 46 (b) si 47 (c). Liniile rosii sunt fitari ale datelor experimentale cu relatia:  $m(T) \sim (T_C - T)^\beta$ .

Curbele de histerezis magnetic ale probei 15, sub un camp aplicat de 40 kOe, sunt aratate in figura 2 (a). De mentionat ca acesta corespunde strict structurii de interes CFO/PZT/CFO, contributia substartului si a filmului buffer fiind extrasa. Momentul magnetic a fost normalat la unitatea de volum. Ciclurile complexe, observate la temperature distincte pot fi explicate in ipoteza ca filmul CFO poate creste neregulat pe PZT si pot sa apara faze secundare (la interfata), spre deosebire de cazul unui film CFO depus direct pe stratul intermediar SRO (nu este aratat aici). Pe masura ce creste temperatura (temperatura camerei sau mai mult), aceste contributii secundare nu se mai observa in mod distinct. Aceasta ipoteza este sustinuta de formele complexe ale histerezisului la temperaturi de 5 K si 50 K, indicand suprapunerea mai multor contributii magnetice. Faza principala, de coercitivitate redusa si magnetizare mai ridicata, este atribuita zonei centrale (de volum) a filmului CFO. Fazele secundare, de coercitivitate mai mare, sunt legate de contributii magnetice dezordonate, de anizotropie ridicata, asociate cu zonele de la interfata CFO cu filmele de PZT (in cazul de fata exista 2 zone de interfata). Spre exemplu, nu este exclus ca la interfata, imilar cu studiul [C. Chirila, G. Ibanescu, L. Hrib, R. Negrea, I. Pasuk, V. Kuncser, I. Pintilie, L. Pintilie, Thin Solid Films 545 (2013) 2–7] in care au fost investigate multistraturi asemanatoare (STO/SRO/PZT/CFO/PZT si STO/SRO/PZT/CFO), sa poata

apare contributii ale fazei  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca rezultat al migrarii atomilor de fier in volume locale apropiate.

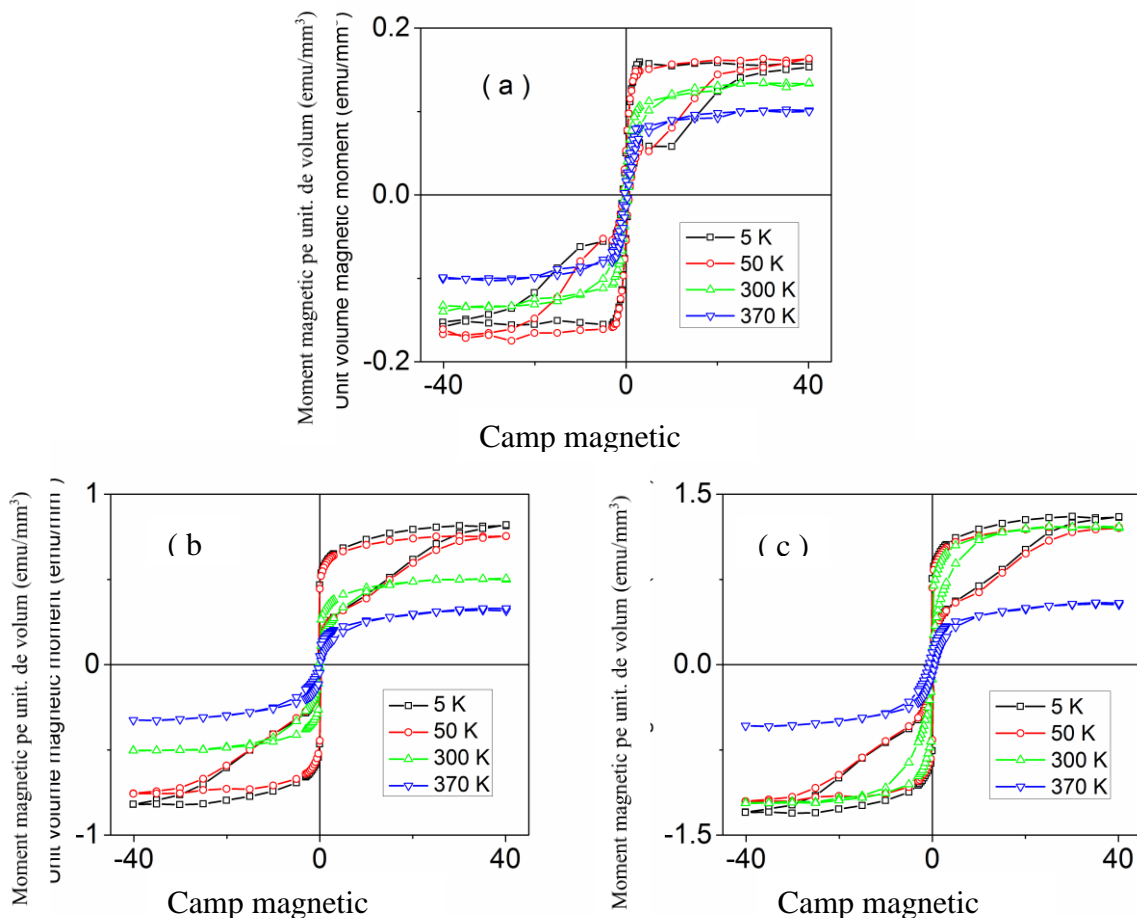


Figura 2 Curbele de histerezis magnetic ale probelor 15 (a), 46 (b) și 47 (c), sub un camp aplicat de 40 kOe.

Curbele de histerezis magnetic ale probelor 46 și 47, sub un camp aplicat de 40 kOe, sunt prezentate în figurile 2 (c) și (d), respectiv. Contributiile magnetice multiple indicate de formele complexe ale curbelor de histerezis la temperaturi scăzute pot fi atribuite și de aceasta dată zonelor de volum ale filmelor de CFO și respective zonelor de la interfața CFO-PZT și CFO-LSMO.

Deși nu se poate estima exact și numeric procentajul de fază magnetică dezordonată (datorat zonei/zonelor de interfață), cel puțin calitativ se poate spune că proba 15 conține cea mai mare proporție. Aceasta este cuplata inclusiv cu valoarea magnetizării totale de saturatie, care este cea mai mică în această probă (aprox 0.17 emu/mm<sup>3</sup>) comparativ cu o valoare de aprox 0.8 emu/mm<sup>3</sup> în proba 46 și respective 0.12 emu/mm<sup>3</sup> în proba 47 (toate la 5 K). *Dacă considerăm că valorile magnetizării de saturatie sunt cu atât mai mici cu cât dezordinea magnetică (posibil cu origini structurale) este mai mare, am putea să deducem următoarea secvență privind modul de creștere (și netezimea interfeței) în cele 3 situații: (i) CFO crește mult mai bine pe PZT decât pe LSMO, (ii) PZT crește mult mai bine pe LSMO decât pe SRO și posibil (iii) PZT crește mai prost pe CFO decât pe LSMO dar mai bine decât pe SRO.*

## (ii) metodologie de determinare a constantei de cuplaj între o componentă FE și una FM

Detalii experimentale: A fost pusă la punct o metodologie de determinare a constantei de cuplaj între o componentă FE și una FM, pe materiale tip bulk (heterostructuri și nanocomposite)

Heterostructurile (succesiuni de straturi FE și FM aflate în contact) și materialele composite constând din granule FM dispersate în matrici FE au fost dezvoltate tocmai pentru atingerea unui efect ME consistent la temperaturi acceptabile (peste temperaturi camerei), în general posibil de atins prin combinarea efectului de piezoelectricitate/electrostricțiune și respectiv

piezomagnetism/magnetostrictiune. . Deoarece intr-un astfel de composit multiferoic cele 2 faze sunt cuplate artificial prin intermediul deformatiilor, coeficientul de cuplaj ME,  $\alpha$  (se presupune un sistem izotrop, deci multicristalin), se exprima astfel:

$$\alpha = \partial E / \partial H = \partial E / \partial z \times \partial z / \partial H$$

unde primul factor este legat de generarea piezoelectrica a unei sarcini electrice, iar al doilea este legat de deformarea piezomagnetica. Ideea unui experiment de determinare a cuplajului s-ar baza pe inducerea unei deformari induse prin aplicarea unui camp magnetic si masurarea sarcinii formate sau prin aplicarea unei polarizari electrice si observarea schimbarii in configuratia magnetica transmisa prin efectul piezomagnetice. Experimentele efectuate pe parcursul etapelor anterioare au aratat ca deformatiile statice nu au permis obtinerea de informatii credibile asupra coeficientului de cuplaj, experimentul tipic fiind de masurare a configuratiei de spin prin spectroscopie Mossbauer, intr-un film ferromagnetic depus pe o placuta feroelectrică (nu –su vazut modificari majore in configuratia magnetica a filmului de Fe, in starea nepolata si respectiv polata a feroelectricului). De aceea s-au cautat metode dinamice de analiza, in speta fiind preferata determinarea voltajului intr-un circuit deschis indusa la bornele unui ansamblu FE/FM, prin aplicarea unui camp magnetic variabil de amplitudine  $h$  si frecventa  $f$ . In aceste conditii coeficientul de cuplaj poate fi determinat prin intermediul relatiei:

$$\alpha = \partial E / \partial H = (1/d) \cdot \partial V / \partial H = (1/d) \cdot V_c / h$$

unde  $d$  este grosimea sistemului,  $V_c$  este amplitudinea tensiunii colectate (semnal oscilator) iar  $h$  este amplitudinea campului oscilator.

Montajul utilizat este prezentat in Figura 3 si consta din: (i) incinta probei realizata dintr-un material metallic pentru o cat mai buna ecranare electrica, in care se moneaza proba, constand in cazul de fata dintr-un disc de PZT (FE) cu diametrul de 18 mm si grosimea de 1 mm, sub care este lipita printr-un polimer conductor o placuta de Ni (FM) cu acelasi diametru si grosimea de 0.5 mm, aflata in contact cu cutia probei (la masa) si peste care este un electrod de Ag folosit la polarizare si respectiv la colectarea semnalului electric generat, (ii) un electromagnet ce genereaza un camp continuu si intre polii caruia se aseaza cutia probei a.i. campul constant sa fie in planul probei, (iii) o sursa de current si un amplificator de current care alimenteaza o bobina ce genereaza un camp magnetic alternate, tot in planul probei, (iii) partea de detectie constand intr-un lock-in amplifier sincronizat pe frecventa campului magnetic oscillator si un osciloscop, pentru vizualizarea formei semnalelor.



Figura 3: Montaj experimental pentru determinarea constantei de cuplaj ME.

Pentru estimarea campurilor magnetice (continuu si alternative) s-a recurs la o calibrare camp-curent, campul fiind masurat cu o sonda Hall.

Dependenta semnalului de tensiune de campul constant aplicat pe heterosistemul descries, atat inainte cat si dupa polare (polarizatia remanenta fiind consistenta

pentru sistemul de fata) este prezentata in Fig. 4

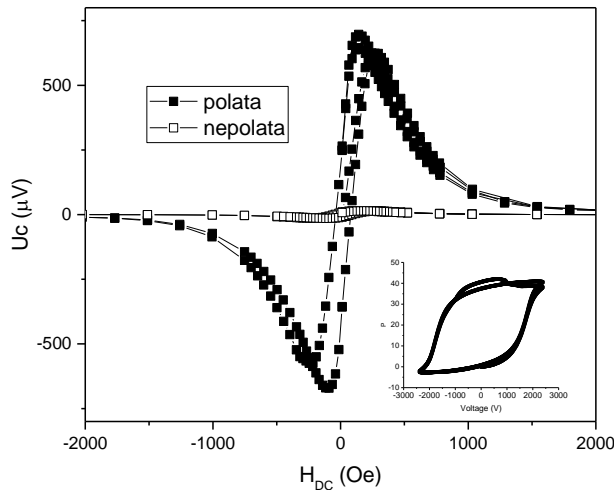


Fig. 4. Semnal de tensiune ac colectat pe proba polata si nepolata, in functie de marimea campului constant (curent alternative de excitare de 100 mA, frecventa de 35 Hz)

Se observa ca semnalul in proba polata este cu ordine de marime mai mare decat in cea nepolata, si ca semnalul meste maxim pentru valori bine precizate ale campului constant. Pentru determinarea coeficientului de cuplaj ME, s-a obtinut dependent semnalului in functie de amplitudinea campului alternative (Fig.5). Coeficientul maxim se obtine evident pentru valoarea campului static corespunzatoare maximului din Fig 4.

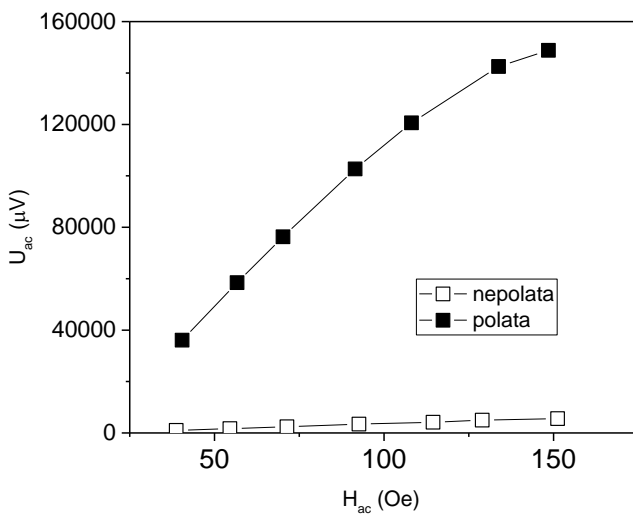


Fig. 5. Dependenta semnalului de tensiune ac in functie de amplitudinea campului excitant, pentru proba polata si respective nepolata. Dependentele au fost obtinute pentru o frecventa a campului alternativ de 35 Hz si la o valoare a campului de DC corespunzand maximului de semnal din figura precedent.

Si in acest caz semnalele ac sunt cu ordine de marime mai mari in cazul probei polate. Pe baza acestor date se poate estima usor un coeficient maxim de cuplaj in proba polata de 13.3 mV/cm/Oe (numai zona de dependenta liniara a fost utilizata). De mentionat ca acest coeficient poate fi optimizat, in functie atat de feroelectricul si de feromagnetul ales cat si de parametrii experimentului (de exemplu frecventa) sau geometria probei.

Echipa 4 (activitate 5.2.1, 5.1.2)

În această etapă activitatea a fost focalizată pe realizarea unor rețele de nanofire core-shell de tip nichel- polifluorura de viniliden (Ni-PVDF) preparate printr-o metodă template și evidențierea prăceselor optice și magnetice de la interfața celor doi constituenți.

### 1. Introducere

Sinteza template este o abordare elegantă, chimică sau electrochimică, în prepararea nanomaterialelor, în special datorită flexibilității ei în producerea de nanofire cu compoziții diferite. Fibrele sau tuburile preparate pot fi compuse din metale, semiconductori, carbon, polimeri sau alte materiale. Metoda presupune umplerea cu material a porilor submicronici ai unor membrane și separarea rețelei de nanofire prin dizolvarea membranei. Proprietățile intrinseci ale rețelei de nanofire sunt direct legate de proprietățile sablonului (template-ului) nanoporos, cum ar fi orientarea relativă a porilor, distribuția dimensiunilor porilor și rugozitatea porilor.

Alumina obținută prin anodizarea aluminiului (AAO) într-o soluție acidă este o structură auto-organizată, cu o rețea ordonată de pori cu aceleași dimensiuni. Ordonarea în alumina poroasă își are originea în structura sa unică, ce constă în împachetarea strânsă de celule, fiecare celulă conținând un por cilindru-drept în centrul ei. Membranele de alumina comerciale au grosimi de 60 μm, pori cu diametrul 20-200 nm, densitatea porilor  $10^{11}$ - $10^9$  pori/cm<sup>2</sup>. Rețele de nanofire de materiale diferite au fost fabricate folosind ca template membrane de alumina [1-8].

Electrodepunerea nanofirelor metalice și semiconductoare folosind metoda template garantează continuitatea electrică, face posibil controlul unei largi game de compoziții, permite realizarea unei rețele cu densitate mare de nanofire cu același diametru și este un proces relativ ieftin, ce poate fi ușor implementat în aplicații industriale. Depunerea obținută electrochimic este adesea policristalină, totuși sinteza realizată în spații restrânse, de dimensiuni nanometrice, poate crește gradul de ordine a materialului obținut. Rețelele de nanofire preparate prin electrodepunerea de metale magnetice [1, 4, 5] în porii template-ului AAO prezintă răspuns magnetic înalt iar procesul de fabricare este atractiv datorită costului redus la fabricarea acestor nanostructuri. Pe de altă parte, nanostructurile metalice au fost legate direct cu molecule organice [9] formând monostraturi autoasamblate sau au fost sintetizate nanofire core/shell folosind ca shell un polimer [10, 11] care ulterior este funcționalizat cu compusi organici. Polifluorura de viniliden, PVDF este unul din cele mai importante materiale polimerice pentru aplicații avansate datorită proprietăților lui piezoelectrice și feroelectrice. În plus, PVDF este ușor procesabil și are bună rezistență chimică și bună stabilitate termică [12, 13]. El poate exista în patru forme cristaline ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  și  $\delta$ ). Faza  $\beta$  este cea care prezintă cele mai bune proprietăți piezoelectrice și feroelectrice. Pentru a obține această fază cristalină s-au folosit diferite metode precum întindere mecanică a filmului polimeric [14], aplicarea unui câmp electric [15] sau incorporarea de diverși aditivi [16, 17]. De asemenea a fost fabricată o rețea de nanotuburi PVDF cu fază feroelectrică  $\beta$  folosind o membrană de alumina ca template [18].

Proprietățile electrice ale compozitelor constituite din nanoparticule de Ni și PVDF au fost investigate; în particular a fost demonstrat că efectul coeficientului de temperatură pozitiv al rezistivității electrice se observă chiar la temperaturi mai mici decât temperatura de topire a polimerului [19]. Datorită stabilității lui chimice, nichelul a fost folosit ca material de umplutură în compozite cu PVDF, care sunt utilizate pentru atenuarea consecințelor nedorite ale interferențelor electromagnetice [20]. Într-o altă lucrare [21] a fost dezvoltată o metodă nouă de îmbunătățire a cuplării magneto-dielectrice în nanocompozitele ce constau din nanoparticule feromagnetice de Ni și PVDF feroelectric.

În această lucrare, au fost fabricate prin metode combinate chimice și electrochimice rețele de nanofire de nichel ce prezintă ordine feromagnetică înconjurate de nanotuburi de PVDF cu structură adecvată pentru proprietăți feroelectrice. Caracterizarile structurale și magnetice ulterioare care sprijină calitatea probelor au fost realizate prin masuratori SEM, EDX, difracție de raze X, FTIR și magnetometrice.

### 2. Partea experimentală

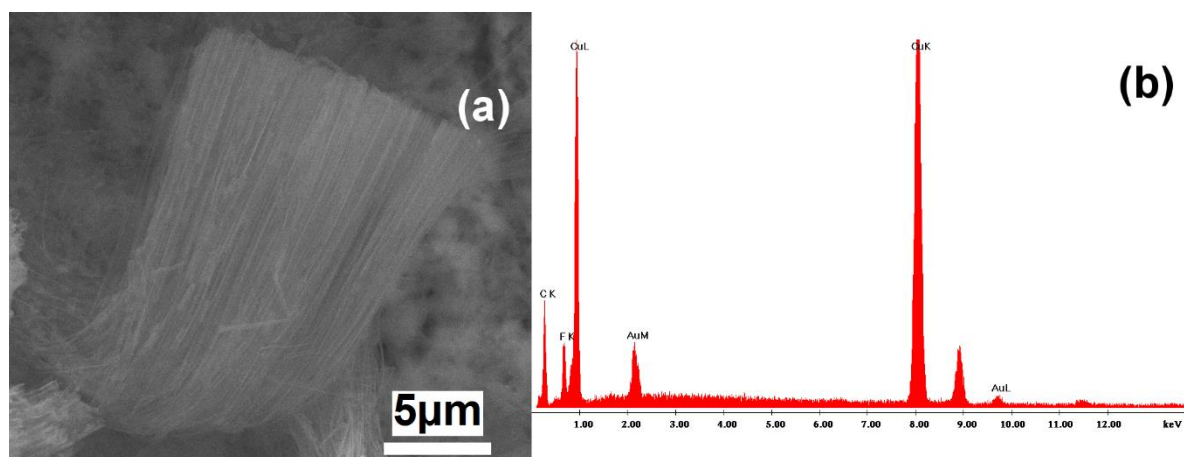
Pentru fabricarea nanofirelor core-shell magnetice s-au folosit membrane de alumina disponibile comercial (Whatman Anodisc filters) cu grosime de 60 μm și pori cu diametrul de aproximativ 200



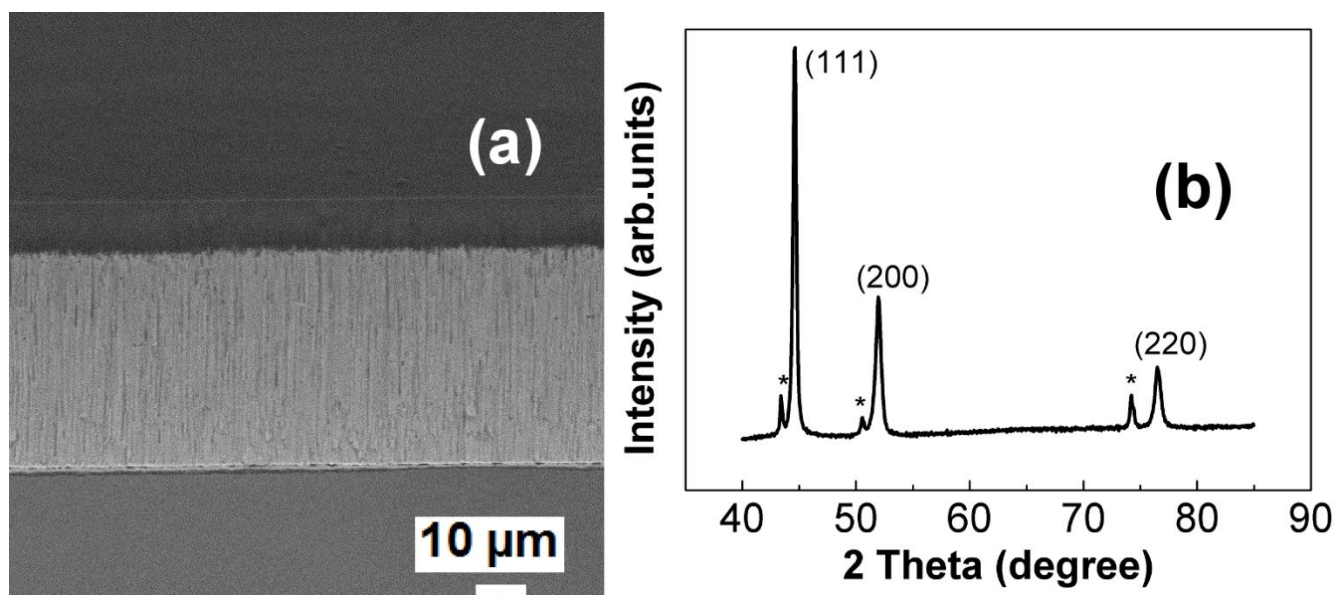
nm. Inainte de folosire ca template, membrana AAO a fost imersata in solutie 3M NaOH pentru un minut, spalata prin filtrare si uscata la 80°C. Tuburile polimerice au fost obtinute in porii usor largiti, prin filtrare in vid a solutiei de PVDF preparata la o concentratie de 10 % in amestecul de solventi dimetilformamida (DMF)/acetona (1:1 in volume). Stratul rezidual de PVDF de pe membrana a fost curatat cu DMF. Membrana continand filmul de PVDF a fost uscata la 80°C timp de 10min. Pentru masuratorile de microscopie electronica (SEM) si spectroscopie EDX, membrana cu tuburi PVDF a fost acoperita pe o parte prin sputtering cu un film subtire de aur, ingrosat ulterior cu cupru electrochimic. Structura rezultata a fost dizolvata in solutie 4M NaOH pentru a elibera tuburile de PVDF care au fost depuse in pori. Sinteza firelor de Ni a fost realizata folosind templetul AAO ce contine tuburile de PVDF. Acesta a fost acoperit pe o parte cu un film de aur si cupru care a servit ca electrod pentru electrodepunerea nanofirelor de nichel. Electrodepunerea nanofirelor de Ni a fost realizata potentiostatic intr-o celula cu trei electrozi, la temperatura camerei folosind o baie de tip Watts [11]. Compozitia baii a fost 0.76 M NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.17 M NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, and 0.65 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> iar potentialul folosit la electrodepunere a fost -1.0 V vs Ag/AgCl. Pentru masuratorile SEM, dupa electrodepunere, membrane AAO a fost dizolvata in solutia apoasa de 4M NaOH. Procesele electrochimice au fost realizate cu un potentiostat Autolab PGSTAT 30 controlat cu un computer. Morfologiile nanostructurilor preparate au fost studiate folosind un microscop electronic de baleiaj Quanta InspectF echipat pentru masuratori de compozitie chimica cu un dispozitiv EDX. Difractogramele de raze X au fost obtinute cu un difractometru Bruker D8 Advance. Masuratorile FTIR ale nanotuburilor si foliei PVDF au fost realizate cu un spectrofotometru Bruker, model Vertex 80. Curbele de histererezis au fost obtinute pe un magnetometru SQUID 7T MPMS de la Quandum Design. Proba a fost sub forma de disc cu aria totala de 8 mm<sup>2</sup>, axul discului fiind orientat atat perpendicular cat si paralel cu campul aplicat.

### 3. Rezultate si discutii

Nanotuburile preparate in porii membranei AAO au fost examinate prin microscopie electronica de baleiaj. Fig. 1a prezinta un pachet de nanotuburi de PVDF cu lungimea de 20 μm si avand pana la 400 nm in diametru. EDX a fost folosit pentru a confirma prezenta nanotuburilor de PVDF. In spectrul EDX din Fig.1b sunt observate picurile fluorului si carbonului. Celelalte picuri sunt ale cuprului si aurului aflate in substrat. Fig. 2a prezinta nanofirele de Ni-PVDF de aproximativ 50 μm lungime preparate in porii membranei AAO. Difractograma nanofirelor de Ni aflate in membrana AAO este prezentata in Fig.2b. Sunt observate trei picuri de difractie care pot fi indexate reflexiilor planelor (111), (200) si (220) ale fazei de Ni cubic cu fete centrate (JCPDS, No 04-0850). Fig.3 prezinta o retea de nanofire de Ni cu diametre intre 220 si 400 nm inconjurate de nanotuburi de PVDF (grosime perete nanotub aproximativ 20 nm). Difractogramele de raze X ale structurilor Ni-PVDF si foliei de PVDF pur sunt prezentate in Fig.4. Cel mai intens pic, de la 20.7° de pe difractograma nanofirelor Ni-PVDF este caracteristic fazei β din PVDF, corespunzand planurilor de difractie β (110) (200) [22-24].

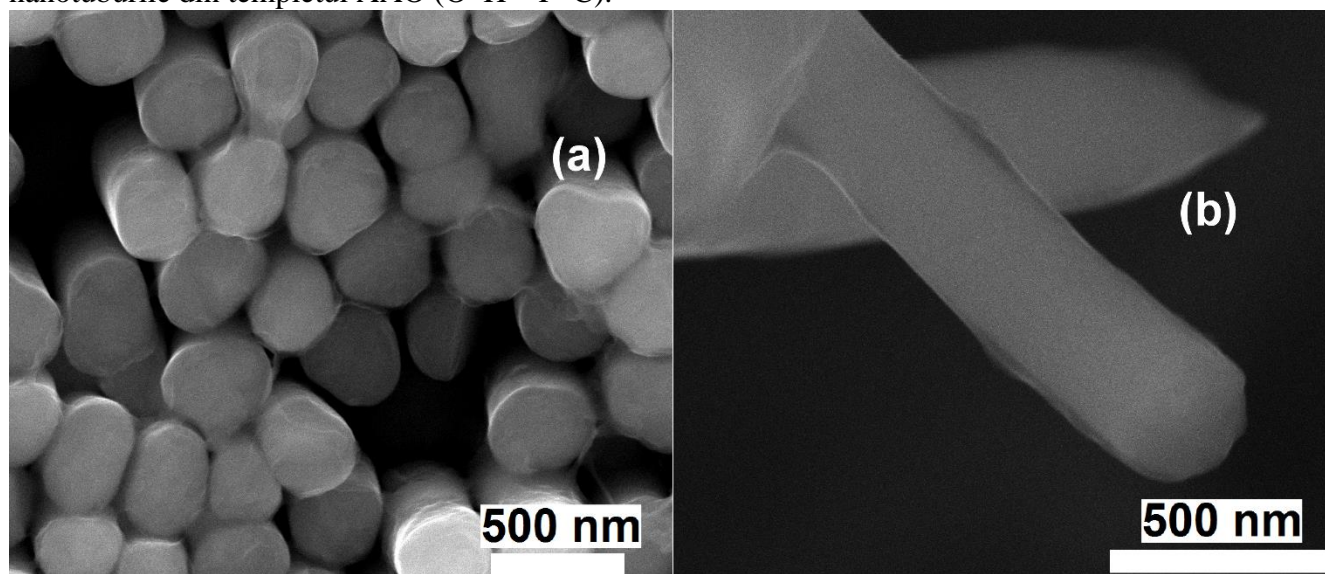


**Fig.1** a) Imaginea SEM a nanofirelor de PVDF eliberate dupa dizolvarea membranei; b) Spectrul EDX al nanotuburilor de PVDF.



**Fig.2.** a) Imaginea SEM a membranei AAO fracturate avand porii umpluti cu nanofire Ni-PVDF; b) Difractogramananofirelor de Ni (\*indica picurile substratului de Cu)

Comparativ, o folie PVDF obtinuta din solutie, prin turnare pe o placheta de sticla si incalzita ulterior la  $80^{\circ}\text{C}$  prezinta picuri de difractie la  $17.7^{\circ}$ ,  $18.5^{\circ}$ ,  $20.3^{\circ}$  si  $26.8^{\circ}$  care corespund respectiv planelor cristaline (100), (020), (110) si (021) ale fazei  $\alpha$  (ICDD PDF 00-061-1403). Cresterea cantitatii de faza polara  $\beta$  in PVDF din structura Ni-PVDF poate fi atribuita interactiei nanotuburilor de PVDF atat cu membrana AAO cat si cu nanofirele de Ni [21]. Intr-adevar este cunoscut ca moleculele de PVDF formeaza legaturi intermoleculare cu alte molecule ce au grupe polare [16, 17]. Aceste interactii pot induce formarea fazei  $\beta$ . In cazul nostru, formarea fazei  $\beta$  este o consecinta a interactiei prin legaturi de hidrogen intre atomii de fluor ai moleculei de PVDF si grupele hidroxil de pe nanotuburile din templetul AAO ( $\text{O-H}\cdots\text{F-C}$ ).

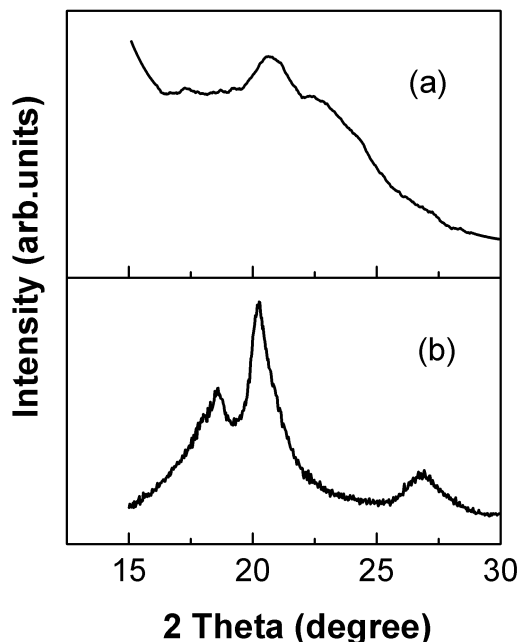


**Fig.3.** a) Imaginea SEM a nanofirelor Ni-PVDF, vedere de sus; b) Imaginea SEM a unui singur fir Ni-PVDF.

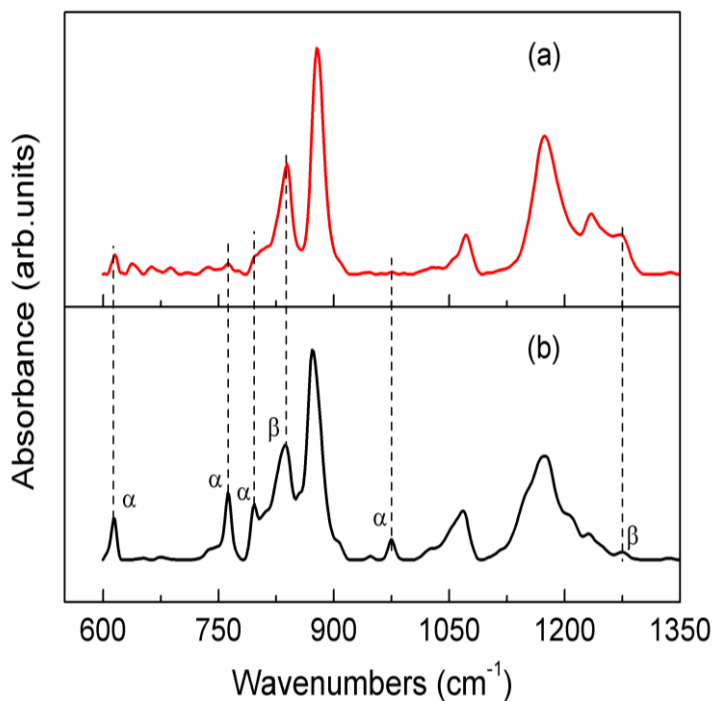
Studiul FTIR a fost realizat pe suprafata foliei de PVDF si a nanotuburilor PVDF preparate cu membrana AAO. Cele doua spectre din Fig. 5 arata prezenta fazelor cristaline si amorfie ale PVDF. A fost recent acceptat ca benzile observate la  $613$ ,  $762$ ,  $795$  si  $975\text{ cm}^{-1}$  corespund fazei  $\alpha$  a PVDF in timp ce benzile de la  $837$  si  $1275\text{ cm}^{-1}$  indica prezenta fazei  $\beta$  a PVDF [25]. Celelalte benzi din Fig.5

au fost atribuite fazei cristaline  $\gamma$  si celei amorfe ale probei de PVDF [25-27].

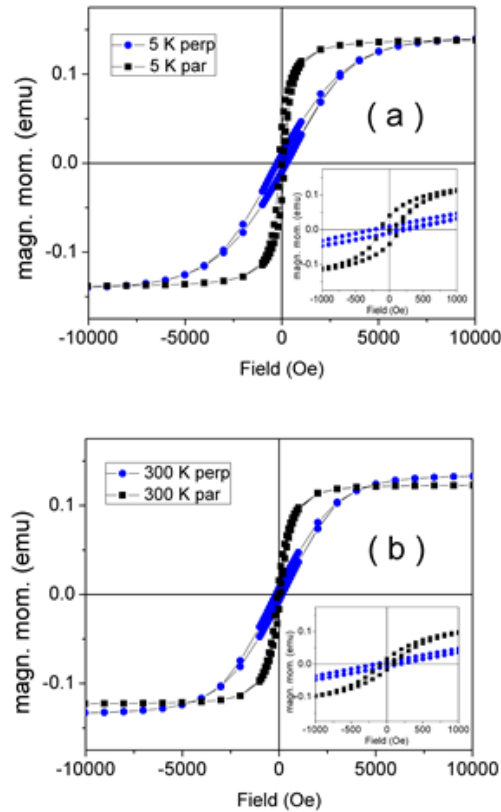
Fractia de faza  $\beta$  prezenta in filmele de PVDF a fost estimata prin calcularea raportului relativ al intensitatii picurilor caracteritice fazelor  $\alpha$  ( $762\text{ cm}^{-1}$ ) si  $\beta$  ( $837\text{ cm}^{-1}$ ) [28]. Raportul  $I_{837}/I_{762}$  pentru folia de PVDF si nanotuburile de PVDF este gasit a fi 1.8, respectiv 10.3, aceasta sugerand cresterea cantitatii de faza polara in proba preparata cu membrana AAO.



**Fig.4.** Difractogramele nanofirelor de Ni-PVDF (a) si foliei de PVDF (b)



**Fig.5.** Spectrele FTIR ale nanotuburilor de PVDF (a) si foliei de PVDF (b)



**Fig.6.** Curbele de histerzis magnetic masurate in geometrie paralela si perpendiculara respectiv la 5 K (a) si 300 K (b)

Curbele de histerzis colectate in doua geometrii la 5 k si 300 k sunt prezentate in Fig. 6 (a si b). Se poate observa din Fig. 6a, specific masuratorilor la 5 K in care orice relaxare magnetica este anulata, forme diferite de curbe pentru cele doua geometrii, cu comportari la saturatie diferite si camp coercitiv diferit. Campul de saturatie mult mai mare (3800(50)Oe) in cazul geometriei perpendiculare fata de cel a geometriei paralele arata clar o anizotropie magnetica a sistemului cu axa de usoara magnetizare paralela cu axa firelor, totusi conectata la anizotropia de forma a firelor. Lipsa formelor rectangulare si lineare ale curbelor in geometrie paralela si perpendiculara sustine pe de alta parte ideea unui mecanism de magnetizare inversa prin formarea de perete de domeniu, de asteptat in cazul firelor cu astfel de diametre mari.

De mentionat ca pentru geometria in paralel campul coercitiv este de 140(10) Oe iar pentru cea perpendiculara acesta este de 230(10) Oe, dovedind ca anizotropia magnetica este legata de anizotropia vascozitatii magnetice a peretilor de domenii a sistemelor. Momentul magnetic al probei este 0.137 la 5 K, care, tinand cont de suprafata probei si de densitatea in AAO ( $10^9$ pori/cm<sup>2</sup>), ar trebui sa contina  $8 \times 10^7$  fire/proba. De aici rezulta ca se obtine un moment magnetic pentru un fir de  $17 \times 10^{-10}$  emu =  $18 \times 10^{10}$  magneton Bohr ( $\mu_B$ ). Daca presupunem un moment magnetic de  $0.62 \mu_B$  pentru fiecare atom de Ni (valoarea teoretica) atunci ar rezulta un numar de  $3 \times 10^{11}$  atomi de Ni cu masa corespunzatoare de  $30 \times 10^{-2}$  g si un volum echivalent de (densitatea Ni a fost luata  $8.9$  g/cm<sup>3</sup>)  $3.1(2) \times 10^9$  nm<sup>3</sup>. Aceasta valoare corespunde la lungime minima a nanofirelor de  $50 \mu m$  si un diametru minim al firului de  $280$  nm. Este de observat ca in acord cu densitatea porilor, distanta intre fire este in medie de  $300$  nm, ceea ce inseamna ca firele sunt aproape in contact, singurul strat ce permite evitarea contactului fizic al structurilor magnetice fiind cel de PVDF ( $\sim 20$  nm). Totusi, chiar daca nu exista contact fizic intre fire, interactiile dipolare trebuie sa fie semnificative, cu o puternica influenta asupra inversarii magnetizarii si comportarii histerzice. In final ar trebui mentionata aceeasi specificitate a curbelor la 300 K (o mult mai mare dificultate de saturare in geometria perpendiculara). Campurile coercitive sunt in acest caz de  $90(10)$  Oe in geometria paralela si  $160(10)$



in cea perpendiculara, dovedind inca o data ca ele trebuie sa fie conectate la evolutiile conduse de camp ale peretilor domeniilor iar descresterea lor specifica cu temperatura depinde de relaxarea magnetica a peretilor.

Valoarea mai mica a magnetizarii in geometrie paralela (0.122 emu la 300K in comparatie cu 0.137 emu la 5 K) poate fi explicata prin descresterea specifica a momentului magnetic cu temperatura, care in cazul Ni este de aproximativ 10%.

## Concluzii

In prezenta etapa a fost preparata o retea core-shell de nanofire Ni-PVDF prin etape de procesare simple. Fazele specifice feroelectrice (faza  $\beta$  a PVDF) si feromagnetice (Ni metalic cubic cu fete centrate) cu interfete cvasi-cilindrice au fost obtinute. Rezultatele XRD si FTIR au demonstrat prezenta fazei dominante  $\beta$  in nanotuburile PVDF crescute in porii AAO ai template-ului. Rezultatele magnetometrice obtinute ale compozitului Ni-PVDF sprijina caracterul feromagnetic al firelor de Ni care poseda anizotropie magnetica cu axa de usoara magnetizare paralela cu axa firelor. Firele-miez de Ni sunt inconjurate de 20 nm grosime coaja cilindrica de PVDF, suficient de subtire sa permita interactii magnetice dipolare puternice intre miezurile magnetice anizotropice, cu influenta sensibila asupra mecanismului invers de magnetizare, care ar putea fi folosite pentru caracterizarea efectelor cuplarii magnetoelectrice.

## Bibliografie

1. K. Nielsch, F. Muller, A. Li, U. Gosele, Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition, *Adv. Mater.* 12 (2000) 582-586.
2. [G. Sauer](#), [G. Brehm](#), [S. Schneider](#), [K. Nielsch](#), [R. B. Wehrspohn](#), [J. Choi](#), [H. Hofmeister](#), [U. Gösele](#), Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays, *J Appl. Phys.* 91 (2002) 3243-3247.
3. C.J. Brumlik, V.P. Menon, C.R. Martin, Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical, and vacuum deposition techniques, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1174-1183.
4. H. Zeng, M. Zheng, R. Skomki, J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, S. Bandyopadhyay, Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4718-4720.
5. F. Li, R. Metzger, W. Doyle, Influence of particle size on the magnetic viscosity and activation volume of a-Fe nanowires in aluminite films *IEEE Trans. Magn.* 33 (1997) 3715-3717.
6. V. M. Cepak, C. R. Martin, Preparation of polymeric micro-and nanostructures using a template-based deposition method, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1363-1367.
7. B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro-and nanostructures, *Chem. Mater.* 1997, 9, 2544-2550.
8. Y. Li, G.W. Meng, L.D. Zhang, F. Phillipp, Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2011-2013.
9. T. K. Mandal, M. S. Fleming, D. R. Walt, Preparation of polymer coated gold nanoparticles by surface-confined living radical polymerization at ambient temperature *Nano Lett.* 2 (2002) 3-7
10. M. Zhou, J. Yuan, W. Yuan, Y. Yin, X. Hong, Functionalization of lanthanum hydroxide nanowires by atom transfer radical polymerization, *Nanotechnology* 18 (2007) 405704 (7pp)
11. B. Sanz, E. M. Palmero, R. P. del Real, M. Vazquez, C. Mijangos, Arrays of magnetic Ni nanowires grown inside polystyrene nanotubes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 13005-13008.
12. M. Panda, A. K. Thakur, V. Srinivas, Thermal effects on the percolation behavior of polyvinylidene fluoride/nickel composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 3023-3027.
13. H. Gargama, A. K. Thakur, S. K. Chaturvedi, Polyvinylidene fluoride/nickel composite materials for charge storing, electromagnetic interference absorption, and shielding applications, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 224903



14. V. Sencadas, R. Gregorio Filho, S. Lanceros-Mendez,  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch, *J. Macromol. Sci. B* 48 (2009) 514-525.
15. G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, S. C. Roth, Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride), *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 4998-5002.
16. P. Martins, C. M. Costa, S. Lanceros-Mendez, Nucleation of electroactive  $\beta$ -phase poly(vinylidene fluoride) with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofillers: A new method for the preparation of multiferroic nanocomposites, *Appl. Phys. A* 103 (2011) 233-237.
17. M. Nasir, H. Matsumoto, M. Minagawa, A. Tanioka, T. Danno, H. Horibe, Preparation of porous PVDF nanofiber from PVDF/PVP blend by electrospray deposition, *Polym. J.* 39 (2007) 670–674.
18. X. Li, Y-F Lim, K. Yao, F. E. H. Tay, K. H. Seah, Ferroelectric poly(vinylidene fluoride) homopolymer nanotubes derived from solution in anodic alumina membrane template, *Chem. Mater.* 25 (2013) 524-529.
19. A. Kono, K. Shimizu, H. Nakano, Y. Goto, Y. Kobayashi, T. Ougizawa, H. Horibe, Positive-temperature-coefficient effect of electrical resistivity below melting point of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in Ni particle-dispersed PVDF composites, *Polymer* 53 (2012) 1760-1764.
20. S.M. Lebedev, O.S. Gefle, S.N. Tkachenko, Metal-polymer PVDF/nickel composites and evaluation of their dielectric and thermal properties, *J. Electrostat.* 68 (2010) 122-127.
21. B. P. Mandal, K. Vasundhara, E. Abdelhamid, G. Lawes, H. G. Salunke, A. K. Tyagi, Improvement of magnetodielectric coupling by surface functionalization of nickel nanoparticles in Ni and polyvinylidene fluoride nanohybrids, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 20819-20825.
22. S. Chen, K. Yao, F.E.H. Tay, C.L. Liow, Ferroelectric polyvinylidene fluoride thin films on Si substrate with the phase promoted by hydrated magnesium nitrate, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 104108 (7pp).
23. R.J. Gregorio, Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions, *J Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 3272-3279.
24. J. Buckley, P. Cebe, D. Cherdack, J. Crawford, I.B. Seyhan, M. Jenkins, J. Pan, M. Reveley, N. Washington, N. Wolchover, Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with organically modified silicate, *Polymer* 47 (2006) 2411-2422.
25. T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy, *J. Membrane Sci.* 210 (2002) 315-329.
26. R. Imamura, A.B. Silva, R. Gregorio Jr,  $\gamma \rightarrow \beta$  Phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching. *J. Appl. Polym. Sci* 110 (2008) 3242-3246.
27. P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride):Determination, processing and applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 683-706.
28. A. Salami A. A. Yousefi, FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films, *Polym. Test* 22 (2003) 699–704.

In anul bugetar 2016, rezultatele experimentale au facut obiectul urmatoarelor articole:

Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Highly Separated in Semiconducting and Metallic Tubes Functionalized with Poly(Vinylidene Fluoride), A Matea, M Baibarac, I Baltog, **Journal of Molecular Structure**, 1130, 38-45, 2017

Arrays of core-shell Ni-PVDF nanowires via a template method, M. Sima, M. Baibarac, E. Vasile, Ma. Sima, G.A. Schinteie, V. Kuncser, trimisa spre publicare la **Materials Chemistry and Physics**, 2016

Echipa 5 (activitate 5.1.1, 5.1.2)

In perioada de raportare, P5 a contribuit in cadrul pachetelor **WP1** Preparare/Crestere (Preparare de particule “core-shell” in diferite combinatii; Prepararea de tinte de oxizi pentru depunere de filme subtiri), **WP 5**: Teorie (Simulari FORC – feroelectric, magnetic; Modele de camp efectiv si simulari Monte Carlo) si **WP8** (Diseminare), la realizarea urmatoarelor activitati:

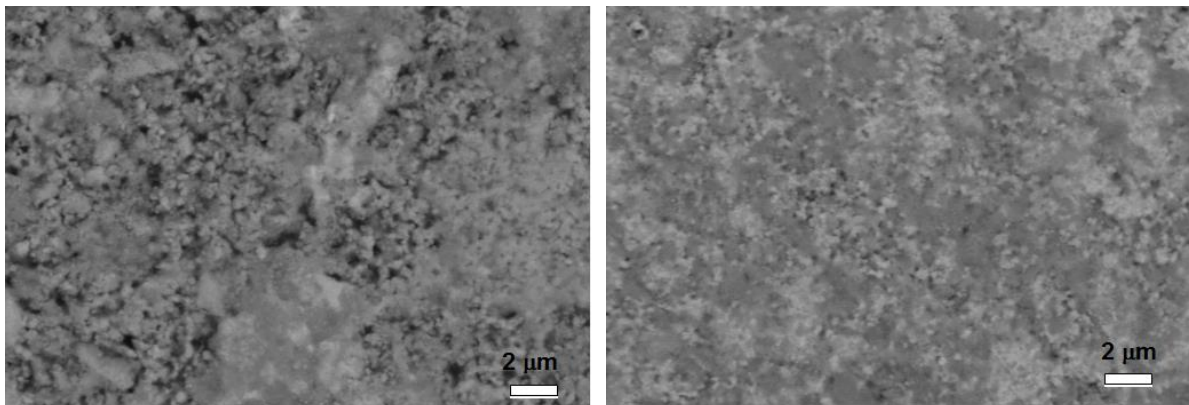
## I. Prepararea de nanoparticule si nanostructuri miez-invelis. II. Prepararea de tinte ceramice oxidice pentru depuneri prin PLD

Calculule pe baza modelelor de element finit (FEM) [ L. Padurariu et al., *Tailoring non-linear dielectric properties by local field engineering in anisotropic porous ferroelectric structures*, *Appl. Phys. Lett.* 100, 252905 (2012); C.E. Ciomaga et al., *Low field permittivity of ferroelectric-ferrite ceramic composites: Experiment and modeling*, *J. Appl. Phys.* 112, 094103 (2012)] au indicat faptul ca in structuri feroelectrice neomogene campul electric local poate fi mult diferit fata de cel aplicat si poate fi concentrat in zone active din materialul feroelectric pentru a creste raspunsul acestuia si a obtine proprietati superioare prin introducerea controlata de incluziuni (dielectrice, conductive, pori de aer, etc.) cu proprietati electrice complet diferite (conductivitate si permitivitate). Intr-un astfel de compozit se pot controla permitivitatea si conductivitatea efectiva cu conditia unui control strict al microstructurilor. Simularile si experimentele au aratat ca o metoda efectiva de a creste tunabilitatea unui dielectric este folosirea de incluziuni conductoare intr-un polimer dielectric [A. Cazacu et al., *Tunable gold-chitosan nanocomposites by local field engineering*, *Appl. Phys. Lett.* 102, 222903 (2013)]. In aceste sisteme si permitivitatea creste in compozit intr-o oarecare masura (de la unitati, caracteristica polimerului, la valori de zeci). In scopul obtinerii unor permitivitati si mai mari, s-a incercat prepararea unui compozit mai complex, multifazic, pornind de la o matrice feroelectrică (dielectric neliniar cu permitivitate mare, de cateva mii). Intr-un astfel de material este necesara o izolare perfecta a regiunilor conductoare de catre dielectric (conectivitate 0-3), iar acest lucru poate fi controlat cel mai bine in structuri miez-invelis ("core-shell") in care particulele conductoare sunt acoperite perfect de un strat dielectric si apoi dispersate in matricea dielectrica [L. Curecheriu et al., *Novel magnetoelectric ceramic composites by control of the interface reactions in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@BaTiO<sub>3</sub> core-shell structures*, *J. Appl. Phys.* 116, 084102 (2014)]. Dintre structurile perovskitice conductoare compatibile cu cele ale feroelectricilor din familia BaTiO<sub>3</sub> (BT), sistemul BaPbO<sub>3</sub> (BPO) cu o resistivitate de  $(3-8) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  la temperatura camerei este un compus stabil in oxigen la temperaturi inalte. Prezenta acestuia ca electrod in heterostructuri conduc la imbunatatiri ale proprietatilor electrice datorita reducerii curentilor de pierderi (*leakage*) prin conductie. Din studiile preliminare ale grupului [L. Curecheriu et al., *Design of tunable materials: ferroelectric-antiferroelectric composite with core-shell structure*, *Appl. Phys. Lett.* 105, 252901 (2014)] in care au fost realizati compusi ceramici ferroelectric-antiferroelectric (PLZT-BT), a rezultat posibilitatea formarii compusului conductor BPO prin reactii secundare la interfete intre PLZT si BT in faza de sinterizare. Tinand cont de aceasta idee, in scopul investigarii posibilitatii de a induce formarea compusului conductor BPO prin reactie la interfete intre BT si PLZT si a influentei acestuia asupra proprietatilor functionale, a fost realizat un studiu comparativ a doua sisteme ceramice compozite cu aceeasi compozitie 50% PLZT-50% BT (50 vol.% La<sub>0.08</sub>Pb<sub>0.92</sub>Ti<sub>0.20</sub>Zr<sub>0.80</sub>O<sub>3</sub> – 50 vol.% BaTiO<sub>3</sub>) preparate prin doua metode diferite: (i) din pulberi miez-invelis (notate cu PLZT@BT) si (ii) prin amestec conventional al pulberilor produse prin reactie in stare solida (notate cu PLZT-BT). Tinand cont de faptul ca cele doua tipuri diferite de conectivitati si amestec de faze pot conduce la formarea a unor faze secundare diferite in cantitati diferite, este de asteptat ca si proprietatile functionale sa fie diferite.

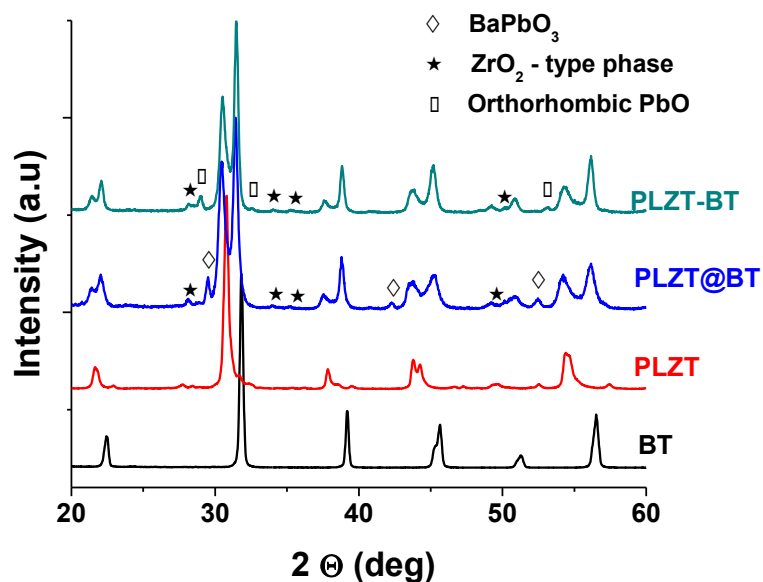
### **1. Prepararea compozitelor, microstructura si analiza fazala**

Pulberile compozite formate dintr-un miez de La<sub>0.08</sub>Pb<sub>0.92</sub>Ti<sub>0.20</sub>Zr<sub>0.80</sub>O<sub>3</sub> (PLZT) produse de EPCOS-TDK (Deutschlandsberg, Austria) au fost acoperite de un strat subtire de BaTiO<sub>3</sub> (BT) ultrafin printr-o metoda umeda ("soft chemistry" method) [M.T. Buscaglia et al., *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@BaTiO<sub>3</sub> core-shell particles as reactive precursors for the preparation of multifunctional composites containing different magnetic phases*, *Chem. Mater.* 22, 4740-4748 (2010)]: pulberea de PLZT a fost introdusa intr-o solutie alcalina pe baza de Ti (IV) obtinuta prin adaugarea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) intr-o solutie de TiCl<sub>4</sub> in apa (pH-ul solutiei a fost mentinut la  $\approx 10$  prin adaugarea de amoniac). Prin incalzire lenta la 95°C urmata de maturare timp de 5h la aceeasi temperatura induce formarea unui strat de TiO<sub>2</sub> pe particulele de PLZT (particule miez-invelis de PLZT@TiO<sub>2</sub>). O suspensie de nanoparticule de BaCO<sub>3</sub> (suprafata specifica: 28 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, dimensiune de particula de 55 nm) obtinuta prin ultrasonare la aceeasi

temperature a fost adaugata lent peste suspensia de particule de PLZT@TiO<sub>2</sub>. Particulele de carbonat adera preferential pe suprafata de TiO<sub>2</sub> iar dupa separarea fazei solide, spalare, uscare si calcinare la 700°C/4h are loc reactia intre stratul de TiO<sub>2</sub> si cel de BaCO<sub>3</sub>, cu formarea compozitelor miez-invelis de PLZT@BaTiO<sub>3</sub> (50 vol%BaTiO<sub>3</sub>). Pentru comparatie, aceeasi compozitie a fost produsa prin amestecarea pulberii de PLZT cu pulbere de BT (dimensiuni de 300-600nm) obtinuta prin reactie in stare solida la 900°C/4h din pulberi de BaCO<sub>3</sub> (Solvay BCL 500F) si TiO<sub>2</sub> (Toho). Pulberile compozite au fost presate si sinterizate prin SPS (spark plasma sintering) la 1000°C/5 min la presiunea de 10<sup>-1</sup>Torr si apoi reoxidate la 600°C/24 h in aer. Microstructurile compozitelor miez-invelis PLZT@BT (densitate de 88%) si ale celor conventionale PLZT-BT (densitate relativa de 92%) sunt indicate in Fig. 1.



**Fig. 1** Microstructura compozitelor ceramice: (a) PLZT@BT, (b) PLZT-BT. (Gri deschis: PLZT; gri inchis: BaTiO<sub>3</sub>; negru: pori.)



**Fig 2.** Difractogramele compozitelor PLZT-BT si PLZT@BT dupa reoxidare si ale pulberilor initiale de PLZT si BT.

Difractogramele pulberilor initiale (PLZT, BT) si ale ceramicelor compozite dupa tratamentul de reoxidare la 600°C/24 h (Fig. 2) arata formarea compozitelor cu prezenta predominanta a fazelor initiale (PLZT si BT) in raport stoichiometric 50%-50%. PLZT contine un amestec de faze romboedrale (R) si ortorombica (O) predominanta. In afara de fazele initiale, in special in compozitele cu structura miez-invelis are loc o interdifuzie mai puternica datorita contactului intim al fazelor BT si PLZT, care rezulta in formarea de: (i) BaPbO<sub>3</sub> cubic si (ii) ZrO<sub>2</sub> cu structura de tip fluorit. In

compozitul PLZT-BT se observa doar cateva mici maxime asociate fazelor de  $ZrO_2$  si  $PbO$  cubic si ortorombic.

## 2. Proprietati electrice ale compozitelor

A fost analizata comparativ dependenta de frecventa si de temperatura a proprietatilor electrice (dielectrice si de conductie) in cele doua tipuri de compozite (Fig. 3). Compozitele cu structura miez-invelis prezinta permitivitati mai mari in tot domeniul de frecvente (de exemplu la 1kHz, permitivitatea PLZT@BT are valori de 2925 la  $35^\circ C$  si 3742 la  $240^\circ C$ , in timp ce ceramicile traditionale au valori de 982 si respectiv de 642 la aceleasi temperaturi) si o relaxare de tip Debye (Fig. 3 (a)), cu fenomene Maxwell-Wagner la frecvente joase si temperature inalte, in timp ce compozitul conventional nu are dispersie in frecventa. Partea imaginara (Fig. 3(b)-(d)) indica o scadere cu frecventa de la 3000 la 1000 in PLZT@BT si de la 400 la 100 in PLZT-BT, la frecvente intre 10Hz si 1MHz. Procesarea prin metoda miez-invelis conduce la o crestere a partii reale a permitivitatii, in special la frecvente joase si temperature inalte. Compozitele PLZT@BT prezinta si maxime in domeniul  $10^5$  Hz –  $10^6$  Hz (Fig. 3(b)), care se deplaseaza inspre frecvente mai mari cu cresterea temperaturii (fenomene de conductie activate termic care sunt limitate in compusul preparat prin metoda clasica).

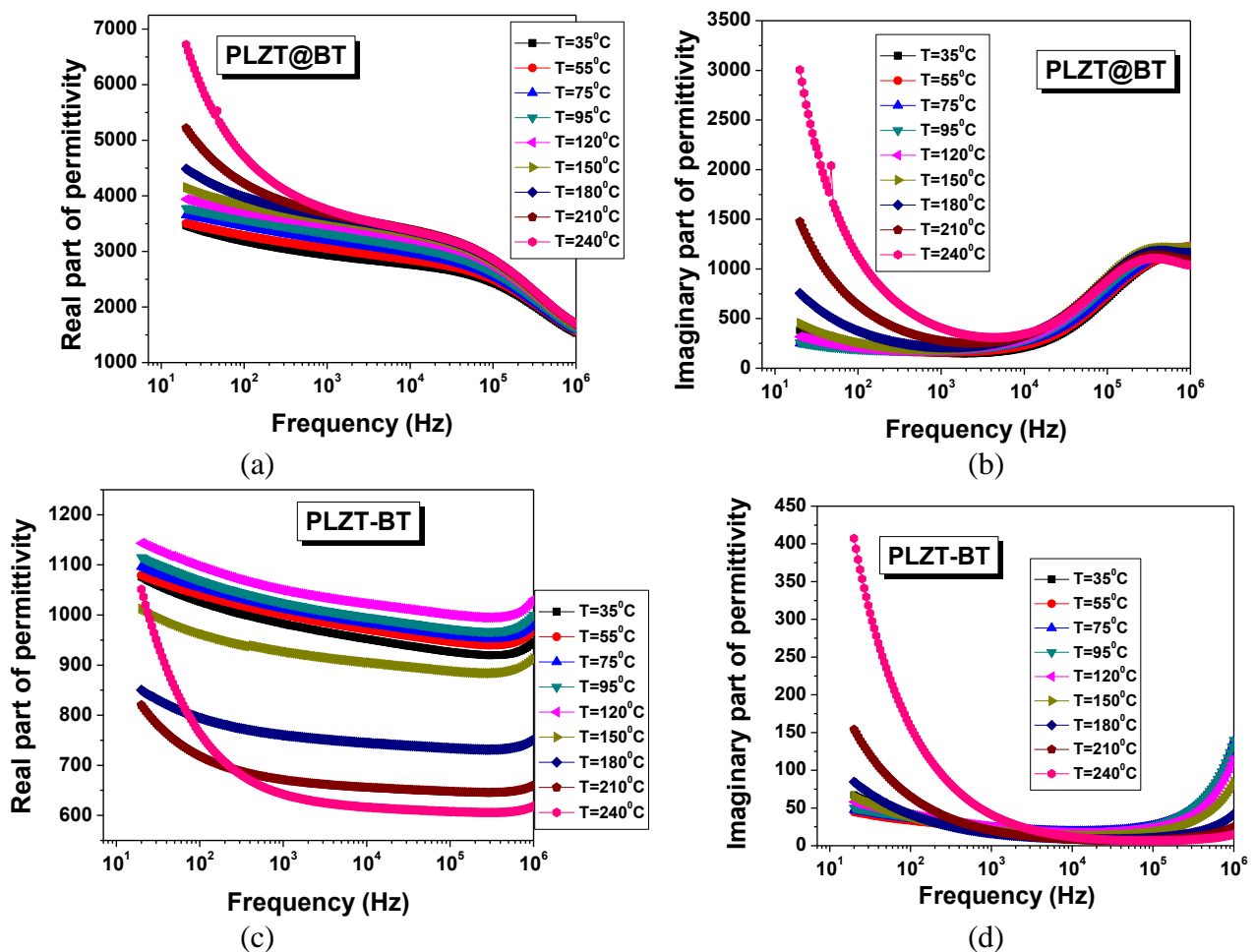


Fig.3 Dispersia dielectrica la cateva temperaturi: (a-b) ceramica miez-invelis PLZT@BT: (a) partea reala a permitivitatii si (b) partea imaginara a permitivitatii; (c-d) compozitul PLZT-BT: (c) partea reala si (d) partea imaginara a permitivitatii.

Diferenta intre proprietatile dielectrice ale celor doua tipuri de ceramici compozite poate fi explicata tinand cont de diferentele microstructurale si compositionale dintre PLZT@BT si PLZT-BT. Prezenta unor cantitati mai mari ale fazei conductoare perovskitice de  $BaPbO_3$  in structurile miez-invelis determina o crestere a permitivitatii. Si pierderile dielectrice cresc intr-o oarecare masura, in special la frecvente joase si temperature inalte, in timp ce procesarea prin metoda miez-invelis limiteaza aceste pierderi, datorita izolarii complete a fazei conductoare in matricea dielectrica.

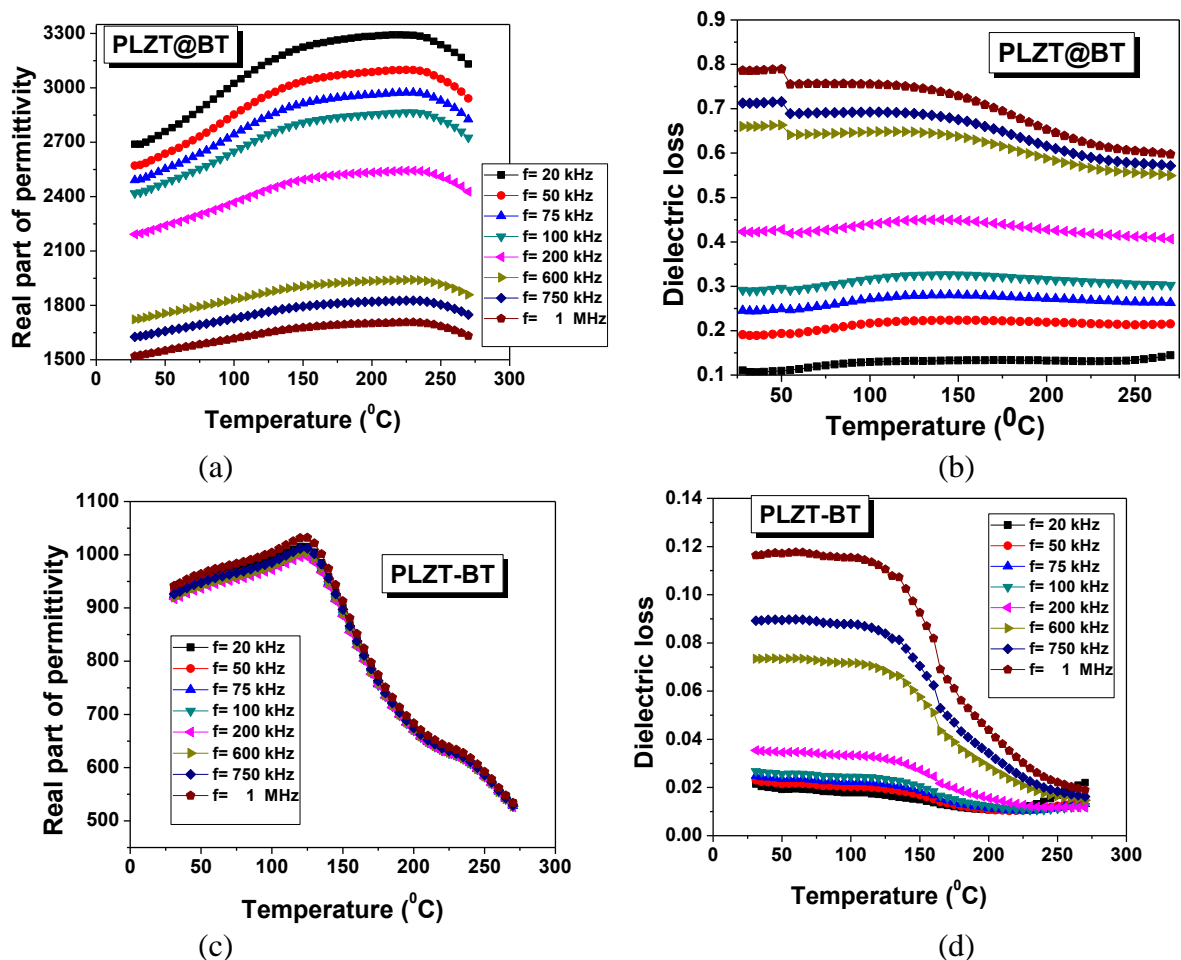


Fig. 4 Dependenta de temperatura a permitivitatii dielectrice si tangentei unghiului de pierderi la cateva frecvente: (a-b) ceramica PLZT@BT cu structura miez-invelis; (c-d) ceramica PLZT-BT preparata prin amestec de pulberi.

Ceramica cu structura miez-invelis PLZT@BT (Fig. 4 (a)) prezinta o variatie slaba cu temperatura a permitivitatii, inasa cu o dispersie puternica in frecventa: la 1MHz doar 12% variatie intre valorile la temperatura camerei si temperatura corespunzatoare maximului permitivitatii. Structura miez-invelis asigura o stabilitate termica mai buna a proprietatilor dielectrice (permitivitate intre 2000-3000 in domeniul kHz) datorita variatiilor compositionale cauzate de interdifuzia pronuntata intre BT si PLZT favorizata de aranjamentul de tip miez-invelis. Ceramica PLZT-BT prezinta doua maxime bine definite ale dependentei  $\epsilon(T)$  la  $\sim 123^{\circ}\text{C}$  (corespunzator tranzitiei ferro-para a BT) si  $\sim 237^{\circ}\text{C}$  (corespunzator tranzitiei antifero-para a PLZT) (Fig. 4 (c)), fara dispersie in frecventa. In acest tip de compozit, interdifuzia fazelor este limitata iar proprietatile compozitului sunt date de suma ponderata a proprietatilor componentelor. Temperaturile de tranzitie sunt apropiate de cele ale fazelor componente, ceea ce inseamna ca interdifuzia fazelor a fost destul de limitata. Conductivitatea ac de asemenea creste cu circa un ordin de marime in compozitele realizate prin amestec (de la  $2.5 \times 10^{-7}$  S/m in PLZT@BT la  $4 \times 10^{-8}$  S/m in PLZT-BT). Aceste investigatii vor fi completate cu studiul proprietatilor la camp inalt (tunabilitate, histerezis, FORC) si evaluarea energiei electrostatice stocate. Rezultatele obtinute indica faptul ca prezenta de faze secundare conductoare poate fi stimulata in compozite fero-antifero de PLZT cu BT prin aranjamentul de tip miez-invelis, iar prezenta acestora poate influenta mult proprietatile electrice, conducand la o crestere a permitivitatii.



Lista lucrari (la 22 noiembrie 2016)

Nr	Titlu	Autori	Jurnal	Status	FI
1	The impact of the Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> -ZnO interface quality on the hysteretic properties of a metal-ferroelectric-semiconductor structure	<u>I. Pintilie, I. Pasuk, G. A. Ibanescu, R. Negrea, C. Chirila, E. Vasile, L. Pintilie</u>	J. Appl. Phys. 112, 104103 (2012); doi: 10.1063/1.4765723	Publicat	2.168
2	Growth Aspects of Thin-Film Composite Heterostructures of Oxide Multicomponent Perovskites for Electronics	Kazuhiro Endo, <u>Petre Badica</u> , Shunichi Arisawa, Hiroshi Kezuka, Tamio Endo	Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 11PG09	Publicat	1.058
3	Tailoring non-linear dielectric properties by local field engineering in anisotropic porous ferroelectric structures	<u>L. Padurariu, L. Curecheriu, C. Galassi, L. Mitoseriu</u>	Appl. Phys. Lett. 100, 252905 (2012)	Publicat	3.844
4	Grain Size-Dependent Properties of Dense Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics	<u>L.P. Curecheriu, S.B. Balmus, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, A. Ianculescu, L. Mitoseriu</u>	J. Am. Ceram. Soc., 95, 3912-3921 (2012)	Publicat	1.136
5	BaTiO <sub>3</sub> -ferrite composites with magnetocapacitance and hard/soft magnetic properties	<u>L. Curecheriu, P. Postolache, V. Buscaglia, M. Alexe, N. Horchidan and L. Mitoseriu</u>	Phase Transitions 86, No. 7, 670–680 (2013),	Publicat	0.863
6	Tunable dielectric characteristics of Mn-doped BiFeO <sub>3</sub> multiferroic ceramics	<u>F. Gheorghiu, L. Curecheriu, A. Ianculescu, M. Calugaru, L. Mitoseriu</u>	Scripta Materialia 68 (2013) 305–308	Publicat	1.4015
7	Charge transfer and band bending at Au/Pb(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> interfaces investigated by photoelectron spectroscopy	<u>Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, George A. Lungu, Cristina Chirila, Lucian Trupina, Raluca F. Negrea, Corneliu Ghica, Lucian Pintilie, Cristian M. Teodorescu</u>	Applied Surface Science 273 (2013) 415–425	Publicat	2.112
8	Band bending at free Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> surfaces analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy	<u>Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, George A. Lungu, Cristian A. Tache, Dana G. Popescu, Lucian Pintilie, Cristian M. Teodorescu</u>	Materials Science and Engineering B 178 (2013) 1317–1322 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.02.007">http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.02.007</a>	Publicat	1.846
9	Room and high temperature toughening in directionally solidified 4 B4C–TiB <sub>2</sub> eutectic composites by Si doping	<u>I. Bogomol, P. Badica, Y. Shen, T. Nishimura, P. Loboda, O. Vasylykiv</u>	Journal of Alloys and Compounds 570 (2013) 94–99 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.084">http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.084</a>	Publicat on-line	2.390
10	Band bending in Au/Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: dependence on the initial state of the film	<u>Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, George A. Lungu, Liviu C. Tanase, Cristina Chirila, Ligia Frunza, Lucian Pintilie, and Cristian M. Teodorescu</u>	Thin Solid Films 545 (2013) 13–21 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.092">http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.092</a>	Publicat	1.604
11	Structural, electric and magnetic properties of Pb(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> – CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> heterostructures	<u>C. Chirila, G. Ibanescu, L. Hrib, R. Negrea, I. Pasuk, V. Kuncser, I. Pintilie and L. Pintilie</u>	Thin Solid Films 545 (2013) 2–7 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.033">http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.033</a>	Publicat	1.604
12	Electrode interface control of the Schottky diode-like behavior in epitaxial Pb(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> thin films: a critical analysis	<u>L. Hrib, G. A. Boni, C. Chirila, I. Pasuk, I. Pintilie, and L. Pintilie</u>	J. Appl. Phys. <b>113</b> , 214108 (2013); <a href="http://dx.doi.org/10.1063/1.4808464">http://dx.doi.org/10.1063/1.4808464</a>	Publicat	2.210
13	Electronic transport in (La,Sr)MnO <sub>3</sub> -ferroelectric-(La,Sr)MnO <sub>3</sub> epitaxial structures	<u>G. A. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Preziosi, H. Deniz, M. Alexe</u>	J. Appl. Phys. 113, 224103 (2013); <a href="http://dx.doi.org/10.1063/1.4808335">http://dx.doi.org/10.1063/1.4808335</a>	Publicat	1.105
14	Self-Organization and/or Nanocrystallinity of Co	Ana Cazacu, Claudio	Advanced Functional Materials 24, 1, 164-170, 2014	Publicat	9.765

	Nanocrystals Effects on the Oxidation Process Using High-Energy Electron Beam	Larosa, Patricia Beaunier, Guillaume Laurent, Paolo Nanni, <u>Liliana Mitoseriu</u> , Isabelle Lisiecki			
15	Influence of orbital contributions to valence band alignment of Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> , and Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub>	Shunyi Li, Jan Morasch, Andreas Klein, <u>Christina Chirila</u> , <u>Lucian Pintilie</u> , Lichao Jia, Klaus Ellmer, Michael Naderer, Klaus Reichmann, Melanie Gröting, Karsten Albe	Physical Review B, 88, 045428 (2013), <a href="http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045428">http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045428</a>	Publicat	3.767
16	Synthesis and Raman scattering of multiferroic Fe-Pb(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> core-shell wire arrays	<u>Mihaela Baibarac</u> , <u>Marian Sima</u> , Elena Matei, <u>Iuliana Pasuk</u> , <u>Lucian Mihut</u>	Phys. Status Solidi A, 1–6 (2013) / DOI 10.1002/pssa.201330062	Publicat on-line	1.469
17	Giant pyroelectric coefficient determined from the frequency dependence of the pyroelectric signal generated by epitaxial Pb(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> layers grown on single crystal SrTiO <sub>3</sub> substrates	<u>M. Botea</u> , A. Iuga, <u>L. Pintilie</u>	Applied Physics Letters 103, 232902 (2013) DOI: 10.1063/1.4838035	Publicat	1.897
18	Schottky barrier versus surface ferroelectric depolarization at Cu/Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> interfaces	<u>Nicoleta G. Apostol</u> , Laura E. Stoflea, <u>Cristina Chirila</u> , <u>Lucian Trupina</u> , <u>Raluca Negrea</u> , <u>Lucian Pintilie</u> , <u>Cristian M. Teodorescu</u>	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 49(9), 3337-3351 (2014)	Publicat	2.163
19	Epitaxial growth of Au on Ge(001) surface: Photoelectron spectroscopy measurements and first-principles calculations	Dana G. Popescu, <u>Marius A. Husanu</u>	Thin Solid Films 552 (2014) 241–249	Publicat	1.604
20	Polarization-control of the potential barrier at the electrode interfaces in epitaxial ferroelectric thin films	<u>Ioana Pintilie</u> , <u>Cristian Mihail Teodorescu</u> , <u>Corneliu Ghica</u> , <u>Cristina Chirila</u> , <u>Andra Georgia Boni</u> , <u>Luminita Hrib</u> , <u>Iuliana Pasuk</u> , <u>Raluca Damian</u> , <u>Nicoleta Apostol</u> , <u>Lucian Pintilie</u>	ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 6(4), 2936-2946 (2014)	Publicat	5.008
21	Intrinsic Energy Band Alignment of Functional Oxides	Shunyi Li, Feng Chen, Robert Schafrnek, Thorsten Bayer, Karsten Rachut, Anne Fuchs, Sebastian Siol, Mirko Weidner, Verena Pfeifer, Jan Morasch, Cosmina Ghinea, Emmanuel Arveux, Richard Günzler, Jürgen Gassmann, Christoph Körber, Yvonne Gassenbauer, Frank Säuberlich, Gutlapalli Venkata Rao, Sandrine Payan, Mario Maglione, <u>Cristina Chirila</u> <u>Lucian Pintilie</u> , Lichao Jia, Klaus Ellmer, Michael Naderer, Klaus Reichmann, Ulrich Böttger, Raluca Frunza, Hana Uršič, Barbara Malič, Wen-Bin Wu, Paul Erhart and Andreas Klein	PHYSICA STATUS SOLIDI-RAPID RESEARCH LETTERS 8(6), 571-576 (2014)	Publicat	2.388
22	Electric-field-induced transformations in epitaxial relaxor ferroelectric PbMg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> O <sub>3</sub> films	M. Tyunina, <u>I. Pintilie</u> , A. Iuga, and <u>L. Pintilie</u>	PHYSICAL REVIEW B 89(9), 094106 (2014)	Publicat	3.767
23	Tough and dense boron carbide obtained by high-	<u>Petre BADICA</u> , Salvatore GRASSO, Hanna	Journal of the Ceramic Society of Japan 122 [4] 1-5 2014	Publicat	0.940

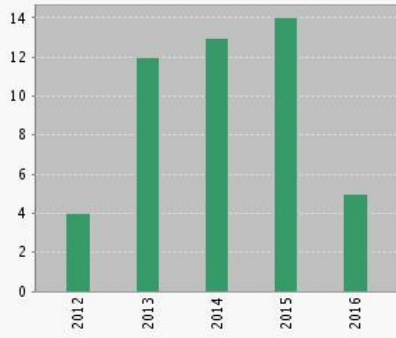
	pressure (300MPa) and low-temperature (1600°C) spark plasma sintering	BORODIANSKA, Sky Shumao XIE, Peifeng LI, Peter TATARKO, Mike J. REECE, Yoshio SAKKA and Oleg VASYLKIV			
24	Influence of the Carbo-Chromization Process on the Microstructural, Hardness, and Corrosion Properties of 316L Sintered Stainless Steel	SORIN IORGA, MIHAI COJOCARU, ADRIANA CHIVU, SORIN CIUCA, <u>MIHAIL BURDUSEL</u> , <u>PETRE BADICA</u> , CE' DRIC LEUVREY, GUY SCHMERBER, CORINNE ULHAQ-BOUILLET, and SILVIU COLIS	METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A DOI: 10.1007/s11661-014-2247-8	Publicat on-line	1.6127
25	Nanoscale monoclinic domains in epitaxial SrRuO <sub>3</sub> thin films deposited by pulsed laser deposition	<u>C. Ghica</u> , <u>R.F. Negrea</u> , <u>L. C. Nistor</u> , <u>F. C. Chirila</u> , <u>L. Pintilie</u>	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116(2), 023516 (2014)	Publicat	2.210
26	Frustration of ferroelectricity in epitaxial film of relaxor ferroelectric PbSc <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>	Tyunina, M; <u>Pintilie, Ioana</u> ; Iuga, A; Stratulat, M; <u>Pintilie, L</u>	J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 325901	Publicat	2.355
27	General equivalent circuit derived from capacitance and impedance measurements performed on epitaxial ferroelectric thin films	<u>L. Pintilie</u> , <u>L. Hrib</u> , <u>I. Pasuk</u> , <u>C. Ghica</u> , <u>A. Iuga</u> , <u>I. Pintilie</u>	Journal of Applied Physics <b>116</b> , 044108 (2014);	Publicat	2.210
28	Quasi-static electric field – temperature diagrams in epitaxial relaxor ferroelectric films	M. Tyunina, <u>I. Pintilie</u> , J. Levoska, <u>L. Pintilie</u>	Phase Transitions, 2014 <a href="http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2014.961151">http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2014.961151</a>	Publicat on-line	0.863
29	Evaluation of the Paramagnetic Impurities Segregation at Grain Boundaries in Nanostructured ZnO Films	<u>D. Ghica</u> , <u>M. Stefan</u> , <u>C. Ghica</u> , <u>G. Stan</u>	<i>ACS Applied Materials &amp; Interfaces</i> 2014, 6 (16), pp 14231–14238 <b>DOI:</b> 10.1021/am5035329	Publicat	5.008
30	Enhancement of pyroelectric signal by continuous ultraviolet illumination of epitaxial Pb(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> films	<u>L. Pintilie</u> , <u>M. Botea</u> , <u>A. Iuga</u>	Applied Physics Letters <b>105</b> , 132901 (2014);	Publicat	3.515
31	Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (001) layers	Dana Georgeta Popescu, <u>Marius Adrian Husanu</u> , <u>Lucian Trupina</u> , <u>Luminita Hrib</u> , <u>Lucian Pintilie</u> , Alexei Barinov, Silvano Lizzit, Paolo Lacovig and <u>Cristian Mihail Teodorescu</u>	<i>Phys. Chem. Chem. Phys</i> 10.1039/c4cp04546g	Publicat	4.198
32	Effects of annealing in Be/W and Be/C bilayers deposited on Si(0 0 1) substrates with Fe buffer layers	<u>G. Schinteie</u> , <u>S.G. Greculeasa</u> , P. Palade, G.A. Lungu, C. Porosnicu, I. Jepu, C.P. Lungu, G. Filoti and <u>V. Kuncser</u>	J Nucl Mater 457 (2015) 220–226	Publicata	2.016
33	Magnetic and Mössbauer spectroscopy STUDY of Fe-Cr-Al thin films sputtered on Si substrates	<u>S.G. Greculeasa</u> , <u>G. Schinteie</u> , P.Palade, G.Filoti, <u>I.S. Ghita</u> and <u>V. Kuncser</u>	Romanian Reports in Physics 2015, A21	Publicata on-line	1.137
34	Raman scattering and photoluminescence studies of ZnO nanowhiskers assembled as flowers in the presence of fullerene	<u>Baibarac Mihaela</u> , Baltog Ion, Matea A., Lefrant Serge	Journal of Crystal Growth 419(2015)158–164	Publicata	1.698
35	Polarization induced self-doping in epitaxial Pb(Zr <sub>0.20</sub> Ti <sub>0.80</sub> )O <sub>3</sub> thin films	<u>Lucian Pintilie</u> , <u>Corneliu Ghica</u> , <u>Cristian Mihail Teodorescu</u> , <u>Ioana Pintilie</u> , <u>Cristina Chirila</u> ,	Scientific Reports   5:14974   DOI: 10.1038/srep14974, 2015	Publicata	5.578

		<u>Iuliana Pasuk, Lucian Trupina, Luminita Hrib, Andra Georgia Boni, Nicoleta Georgiana Apostol, Laura Elena Abramiuc, Raluca Negrea, Mariana Stefan &amp; Daniela Ghica</u>			
36	Photoelectron spectroscopy and spectro-microscopy of Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (111) thin layers: Imaging ferroelectric domains with binding energy contrast	<u>Marius A. Husanu, Dana G. Popescu, Cristian A. Tache, Nicoleta G. Apostol, Alexei Barinov, Silvano Lizzit, Paolo Lacovig, Cristian M. Teodorescu</u>	Applied Surface Science 352 (2015) 73–81	Publicata	2.711
37	Band bending at copper and gold interfaces with ferroelectric Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> investigated by photoelectron spectroscopy	<u>Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, Liviu C. Tanase, Ioana Cristina Bucur, Cristina Chirila, Raluca F. Negrea, Cristian M. Teodorescu</u>	Applied Surface Science 354 (2015) 459–468	Publicata	2.711
38	Magnetic properties of Ba <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (x=0.05-0.35) ferrites prepared by different methods	<u>Marin Cernea, Simona-Gabriela Sandu, Carmen Galassi, Roxana Radu, Victor Kuncser</u>	Journal of Alloys and Compounds 561 (2013) 121–128	Publicata	2.999
39	Improvement of impedance spectroscopy methods: resonance analysis of samples	<u>Sorin-Bogdan Balmus, Cristina E Ciomaga, Nadejda Horchidan, Liliana Mitoseriu and Ioan Dumitru</u>	Meas. Sci. Technol. 26 (2015) 065601 (8pp)	Publicata	1.433
40	Optical properties of Mn doped ZnO films and wires synthesized by thermal oxidation of ZnMn alloy	<u>M. Sima, L. Mihut, E. Vasile, Ma. Sima, C. Logofatu</u>	Thin Solid Films 590 (2015) 141–147	Publicata	1.759
41	Comparison between the ferroelectric/electric properties of the PbZr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> O <sub>3</sub> films grown on Si (100) and on STO (100) substrates	<u>Cristina Chirila<sup>1</sup>, Andra Georgia Boni<sup>1,4</sup>, Iuliana Pasuk<sup>1</sup>, Raluca Negrea<sup>1</sup>, Lucian Trupina<sup>1</sup>, Gwenael Le Rhun<sup>2</sup>, Shi Yin<sup>2,3</sup>, Bertrand Vilquin<sup>3</sup>, Ioana Pintilie<sup>1</sup>, Lucian Pintilie<sup>1</sup></u>	J Mater Sci DOI 10.1007/s10853-015-8907-2	Publicat	2.371
42	Electrode interface controlled electrical properties in quasi-epitaxial Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub> films grown on Si substrates with SrTiO <sub>3</sub> buffer layer	<u>Andra Georgia Boni, Cristina Chirila, Iuliana Pasuk, Raluca Negrea, Lucian Trupina, Gwenael Le Rhun, Bertrand Vilquin, Ioana Pintilie, Lucian Pintilie</u>	Thin Solid Films 593 (2015) 124–130	Publicat	1.759
43	Fabrication and Raman scattering of a core-shell structure based on Mn doped ZnO and barium titanate	<u>M. Sima, M. Baibarac, E. Vasile, Ma. Sima, L. Mihut</u>	Applied Surface Science 355 (2015) 1057–1062	Publicat	2.711
44	Electrical properties of templateless electrodeposited ZnO nanowires	<u>Elena Matei, Andreea Costas, Camelia Florica, Ioana Pintilie, Lucian Pintilie, Ionut Enculescu</u>	Materials Science in Semiconductor Processing	Acceptata	1.955
45	Non-interacting, sp(2) carbon on a ferroelectric lead zirconate: towards graphene synthesis on ferroelectrics in ultrahigh vacuum	<u>Apostol, N. G.; Lungu, G.; Bucur, I.; Tache, C. A.; Hrib, L.; Pintilie, L.; Macovei, D.; Teodorescu, C. M.</u>	RSC ADVANCES Volume: 6 Issue: 72 Pages: 67883-67887 Published: 2016	Publicat	3.289
46	Metal-ferroelectric-metal current-voltage characteristics: A charge flow balance through interfaces approach	<u>Filip, Lucian Dragos; Pintilie, Lucian</u>	EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B Volume: 89 Issue: 2 Article Number: 44 Published: FEB 15 2016	Publicat	1.223
47	Characterization by X-Ray Diffraction of Non-c-Axis Epitaxial	<u>Endo, K.; Arisawa, S.; Kaneko, T.; Tsuyumoto, I.; Tateno, Y.; Badica, P.</u>	IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY Volu	Publicat	1.092

	BiSr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +delta Thin Films		me: 26 Issue: 3 Article Number: 7500104 Published: APR 2016		
48	STUDY OF THE LEAKAGE CURRENT IN EPITAXIAL FERROELECTRIC Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub> LAYER WITH SrRuO <sub>3</sub> BOTTOM ELECTRODE AND DIFFERENT METALS AS TOP CONTACTS	<i>Boni, A. G.; Chirila, C.; Hrib, L.; Pintilie, I.; Pintilie, L.</i>	DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES Volume: 10 Issue: 4 Pages: 1257-1265 Published: OCT-DEC 2015	Publicat	0.756
49	Electrical properties of NiFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> epitaxial ultra-thin films	<i>G. A. Boni<sup>1</sup>, L. Hrib<sup>1</sup>, S. B. Porter<sup>2</sup>, G. Atcheson<sup>2</sup>, I. Pintilie<sup>1</sup>, K. Rode<sup>2</sup>, L. Pintilie<sup>1</sup></i>	Journal of Materials Science	Publicata on-line	2.302
50	Influence of hole depletion and depolarizing field on the BaTiO <sub>3</sub> /La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub> interface electronic structure revealed by photoelectron spectroscopy and first-principles calculations	<i>Dana G. Popescu, Nicholas Barrett, <u>Cristina Chirila</u>, <u>Iuliana Pasuk</u>, and <u>Marius A. Husanu</u></i>	PHYSICAL REVIEW B Volume: 92 Issue: 23 Article Number: 235442 Published: DEC 28 2015	Publicata	3.718
51	Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirconate (001) surfaces	<i>Liviu Cristian Tănase, <u>Nicoleta Georgiana Apostol</u>, <u>Laura Elena Abramiuc</u>, <u>Cristian Alexandru Tache</u>, <u>Luminita Hrib</u>, <u>Lucian Trupină</u>, <u>Lucian Pintilie</u> &amp; <u>Cristian Mihail Teodorescu</u></i>	Scientific Reports   6:35301   DOI: 10.1038/srep35301	Publicata	5.228
52	High performance FETs based on ZnO nanowires synthesized by low cost methods	<i><u>Camelia Florica</u>, <u>Andreea Costas</u>, <u>Andrei Kuncser</u>, <u>Nicoleta Preda</u> and <u>Ionut Enculescu</u></i>	Nanotechnology 27 (2016) 475303	Publicata	3.573
53	Be/W and W/Be bilayers deposited on Si substrates with hydrogenated Fe-Cr and Fe-Cr-Al interlayers for plasma facing components	<i><u>S.G. Greculeasa</u>, P. Palade, G. Schinteie, G.A. Lungu, C. Porosnicu, I. Jepu, C.P. Lungu, <u>V. Kuncser</u></i>	Journal of Nuclear Materials 481 (2016) 73-80	Publicata	2.199
54	A general perspective of the magnetization reversal in cylindrical soft magnetic nanowires with dominant shape anisotropy	<i>A. Kuncser, S. Antohe, <u>V. Kuncser</u></i>	<a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.066">http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.066</a> , to be published in J. Magn. Magn. Mat	Publicata on-line	2.357
55	Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Highly Separated in Semiconducting and Metallic Tubes Functionalized with Poly(Vinylidene Fluoride)	<i>A Matea, <u>M Baibarac</u>, I Baltog</i>	Journal of Molecular Structure, 1130, 38-45, 2017	Publicata	1.780
56	Arrays of core-shell Ni-PVDF nanowires via a template method	<i>M. Sima, <u>M. Baibarac</u>, E. Vasile, Ma. Sima, G.A. Schinteie, <u>V. Kuncser</u></i>	Materials Chemistry and Physics	Submisa	
57	Low energy electron diffraction from ferroelectric surfaces. Dead layers and surface dipoles in ultraclean Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (001),	<i><u>C.M. Teodorescu</u>, <u>L. Pintilie</u>, <u>N.G. Apostol</u>, L.C. Tănase, I.C. Bucur, A.E. Bocîrnea, R.M. Costescu, G.A. Lungu, <u>L. Hrib</u>, <u>C.A. Tache</u>,</i>	Nature Phys.	Submisa	
58	Morphology and thermal properties of high temperature SPS-ed SIC	<i>M. Galatanu, M. Enculescu, G. Ruiu, <u>A. Galatanu</u></i>	Ceramics International	Submisa	
TOTAL F.I. lucrari publicate					<b>137.80 32</b>

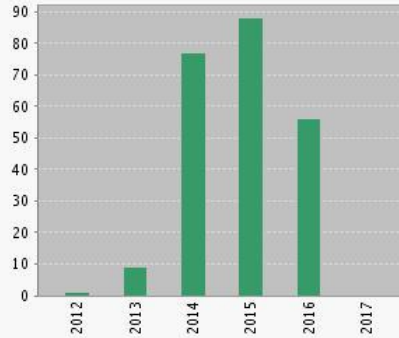


Published Items in Each Year



The latest 20 years are displayed.

Citations in Each Year



The latest 20 years are displayed.

Results found: 48

Sum of the Times Cited [?]: 231

Sum of Times Cited without self-citations [?]: 188

Citing Articles [?]: 175

Citing Articles without self-citations [?]: 157

Average Citations per Item [?]: 4.81

h-index [?]: 9