

Raport stiintific

pentru perioada 1.01.2013-31.12.2013

In Planul de realizare al proiectului, aferent Actului Aditional pe 2013, au fost prevazute doua obiective principale:

1. Studiul constructiei interfetelor cu electrozii metalici in cazul structurilor metal-feroelectric-metal
2. Realizarea si caracterizarea structurala a structurilor oxidice complexe pentru jonctiuni TER si TMR

Corespunzator celor doua obiective, au fost duse la bun sfarsit patru (4) activitati:

- 1.1. Depuneri metalice prin MBE
- 1.2. Analiza XPS a interfetei metal-feroelectric
- 2.1. Depuneri de straturi subtiri feroelectrice si feromagnetice prin metode PLD sau chimice
- 2.2. Analiza structurala prin difractie de raze X si TEM de inalta rezolutie

Rezultatele obtinute in urma desfasurarii celor patru activitati, in scopul indeplinirii celor doua obiective ale etapei pe 2013, vor fi prezentate in continuare in relatie si cu pachetele de lucru corespunzatoare.

Activitati: 1.1. Depuneri metalice prin MBE si 1.2. Analiza XPS a interfetei metal-feroelectric

Aceasta activitate a avut ca scop studiul formarii interfetei electrod-feroelectric in cazul straturilor subtiri de PZT si BTO obtinute prin metoda PLD in cadrul etapei anterioare. Reamintim ca straturile au fost depuse pe suport monocristalin de STO, cu un electrod de baza de SRO avand o grosime de 18-20 nm. Dupa depunere si caracterizare structurala structurile STO/SRO/PZT, respectiv STO/SRO/BTO, au fost introduse in camera de depunere prin epitaxie in fascicol molecular (molecular beam epitaxy-MBE) care face parte din echipamentul complex de analiza a interfetelor si suprafetelor (vezi fig.1).



Fig. 1 Echipament complex de studio al interfetelor/suprafetelor dotat cu o camera MBE si cu analizor XPS/UPS.

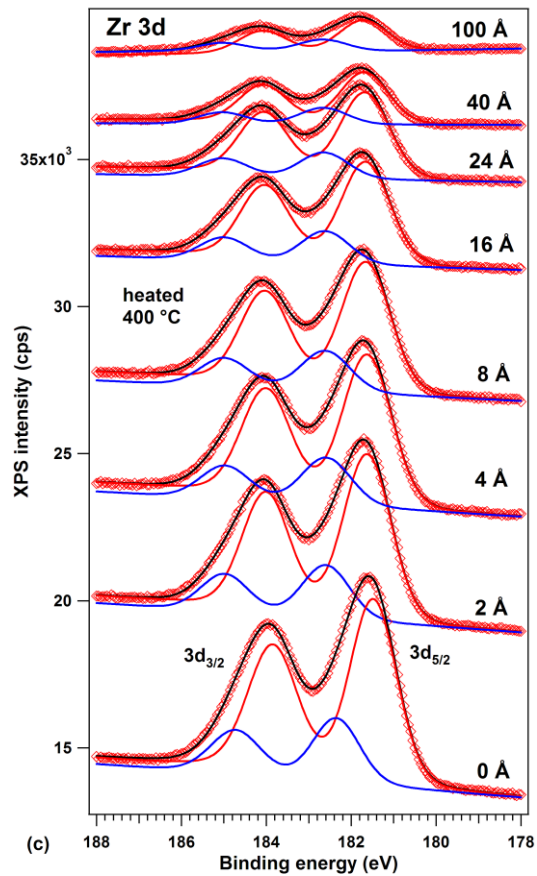
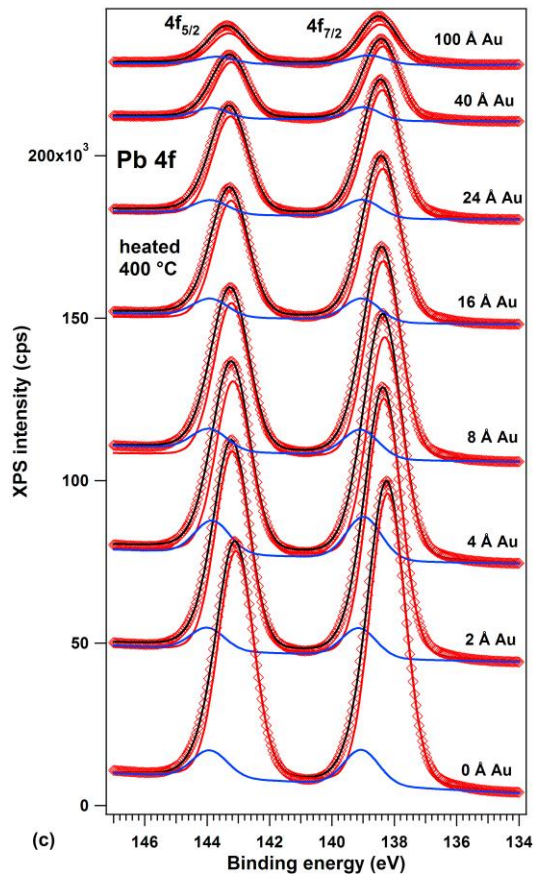
Dupa introducerea in camera MBE structura cu strat subtire de PZT sau BTO a fost tratata termica la 400 °C, in vid ultra-inalt, in scopul eliminarii contaminantilor de suprafata. Verificarea eliminarii contaminantilor s-a facut monitorizand prezenta maximului asociat C in spectrul XPS. Proba a fost mentinuta la temperatura de tratament pana ce maximul asociat carbonului a disparut din spectrul XPS. Dupa aceea a inceput depunerea metalului. Pe PZT au fost depuse 3 metal (Pt, Cu, Au) iar pe BTO doua (Cu, Au). Pentru fiecare metal depunerea a fost secventiala: au fost depuse mai intai 2 straturi monoatomice apoi s-a facut analiza XPS; au mai fost depuse 4 straturi monoatomice urmat de analiza XPS; procedura repetata pana grosimea stratului metalic a ajuns la 10 nm iar maximele corespunzatoare elementelor componente ale materialului feroelectric nu mai erau vizibile in spectrul XPS.

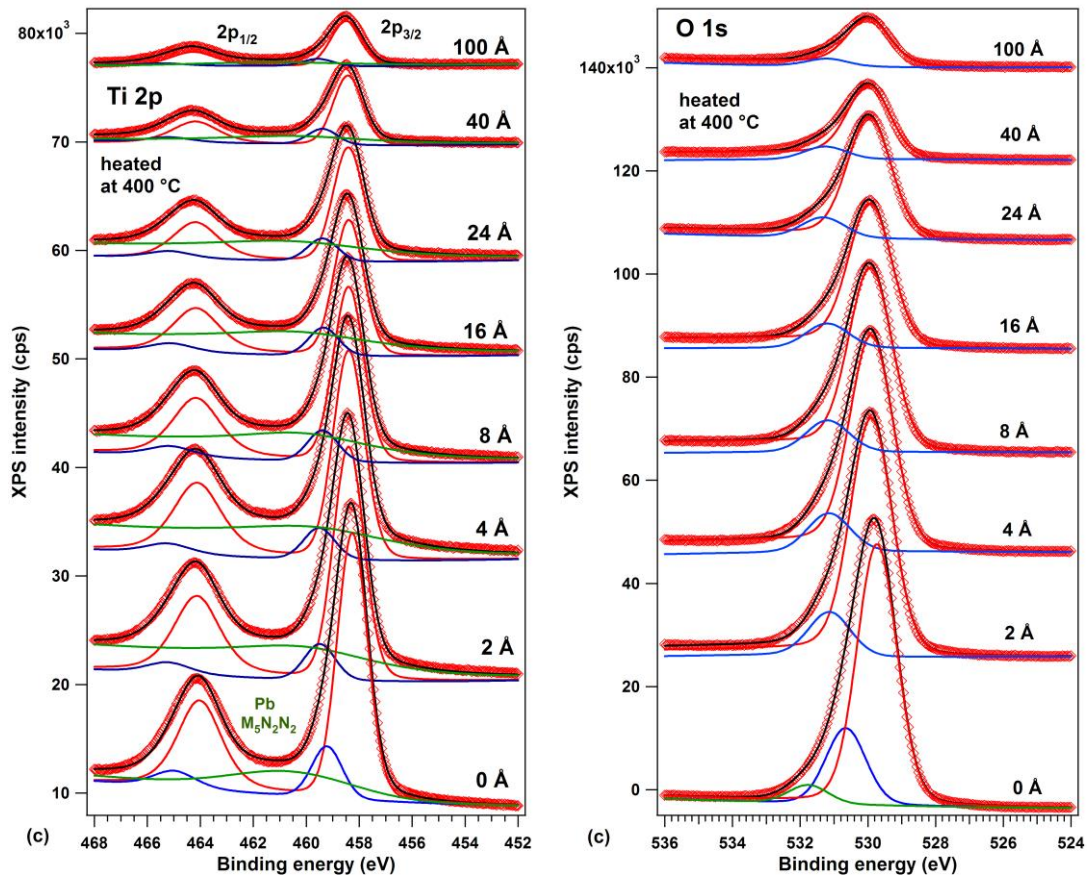
Analiza XPS a fost deosebit de complexa si consumatoare de timp. In urma acestei analize s-au putut extrage informatii foarte importante despre:

- Deplasarea energiilor de legatura in urma depunerii metalului
- Curbura de benzi la interfata metal-feroelectric
- Pozitia nivelului Fermi
- Compozitia chimica in stratul superficial.

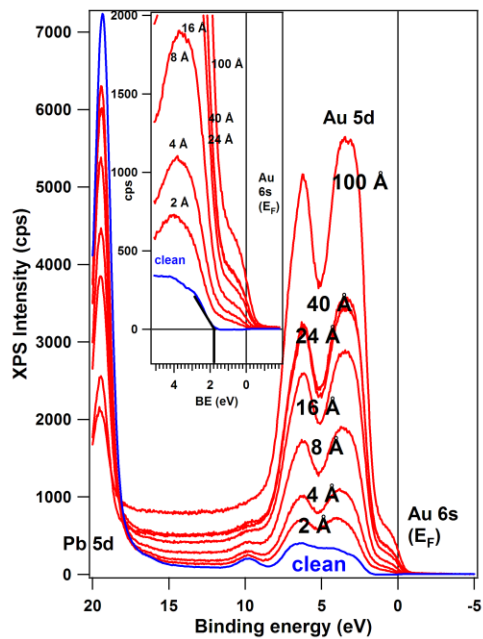
Mai jos este prezentata o sinteza a rezultatelor obtinute pentru Au si Cu pe PZT, respectiv BTO. Rezultatele pentru Pt sunt inca in lucru.

1. Au / PZT

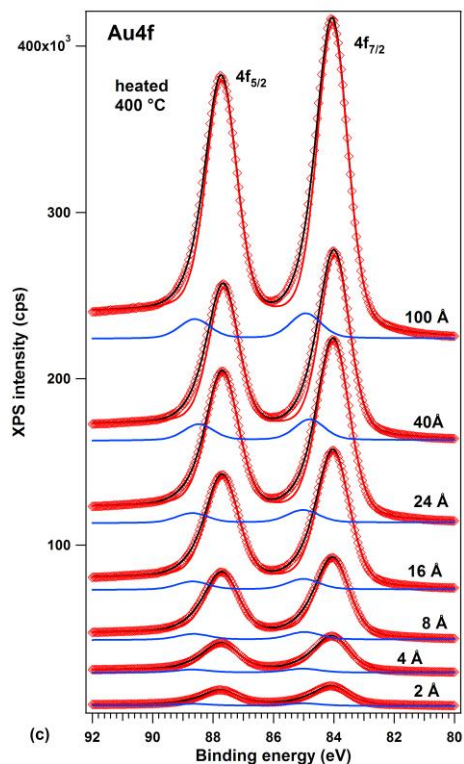




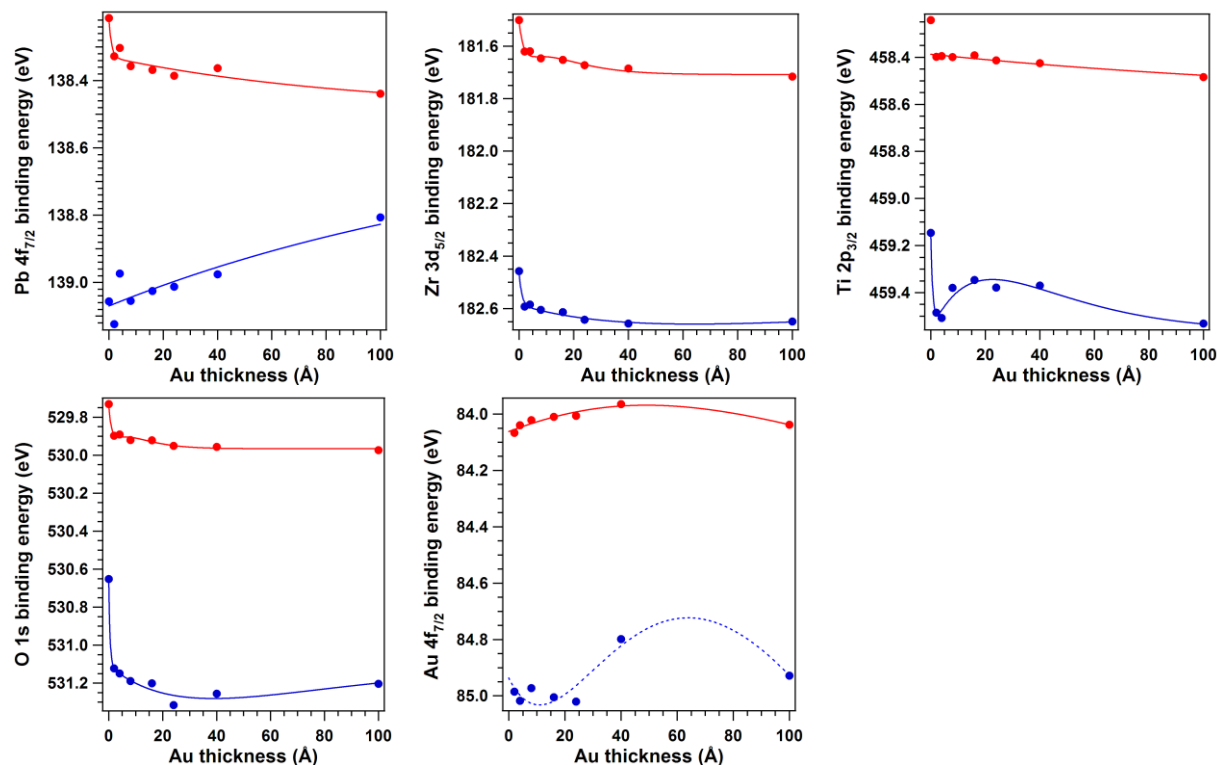
Spectrele XPS pentru elementele componente ale PZT, impreuna cu rezultatele deconvolutiei.



Spectrul utilizat pentru a extrage informatii despre pozitia nivelului Fermi fata de maximul benzii de valenta.



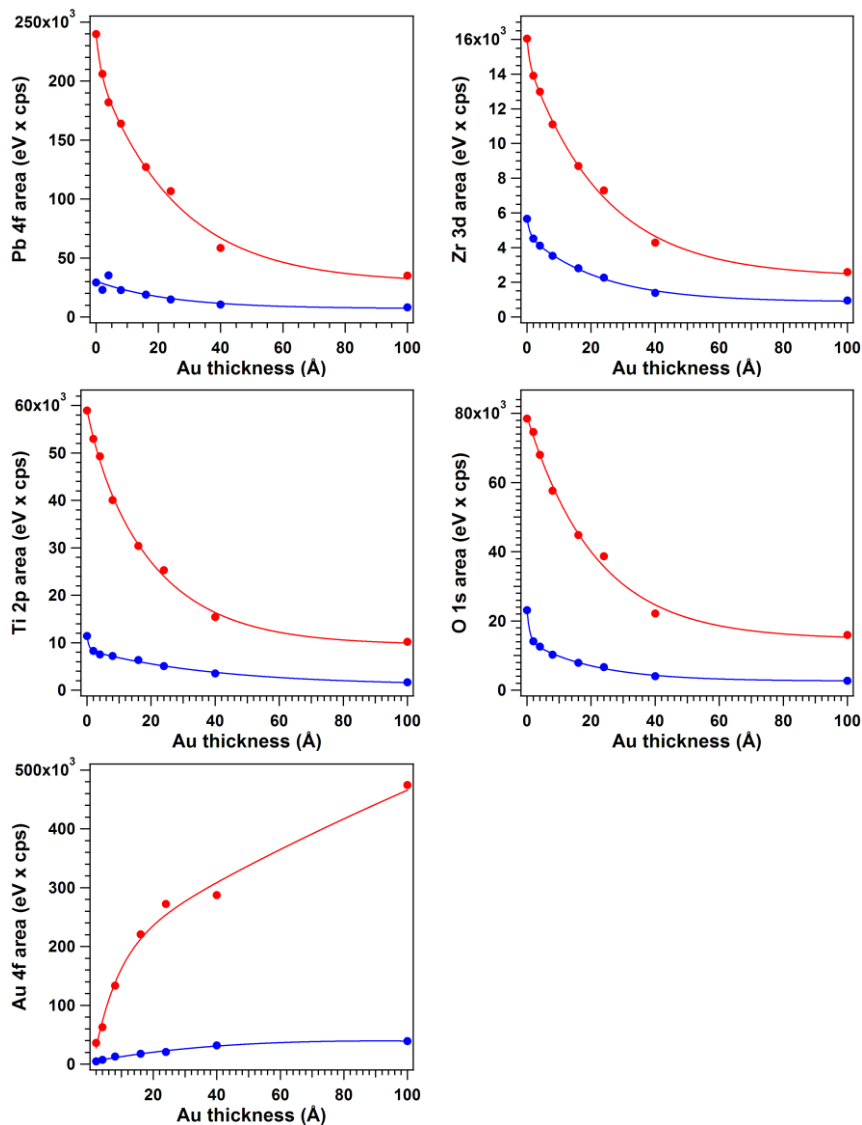
Spectrul XPS al Au. Se observa cum intensitatea semnalului XPS creste pe masura ce stratul de Au devine mai gros.



Variatia energiilor de legatura cu grosimea stratului de Au.

Se observa o curbura de benzi de ≈ 0.2 eV spre energii mai mici in valoare absoluta pentru toate componentele principale (rosu).

Analiza amplitudini



Reiese ca Au nu acopera complet suprafata de PZT.

Componenta principala (rosie, P⁽⁰⁾):

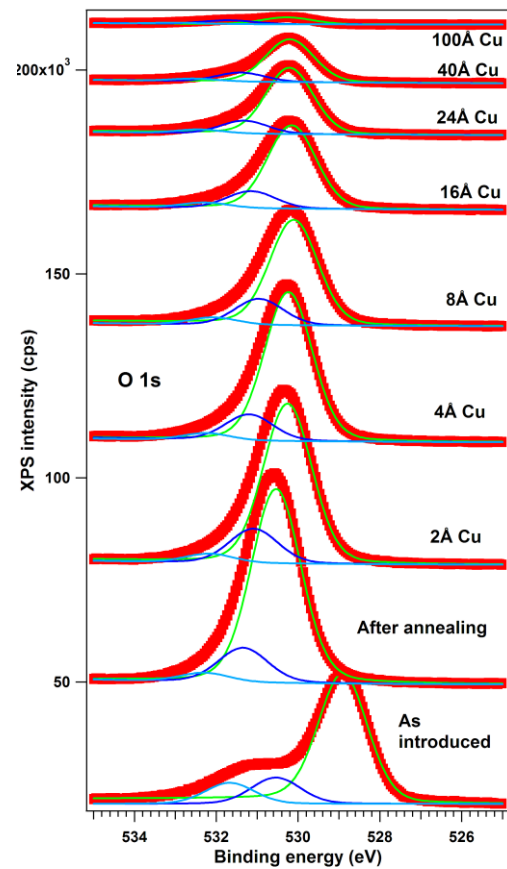
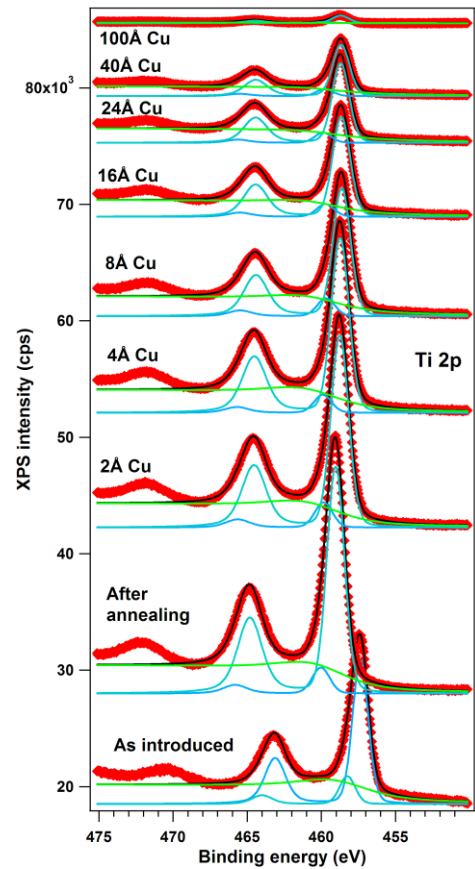
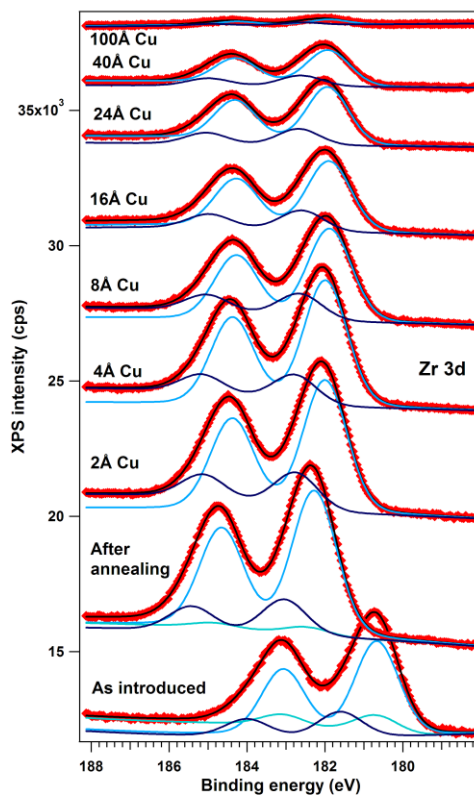
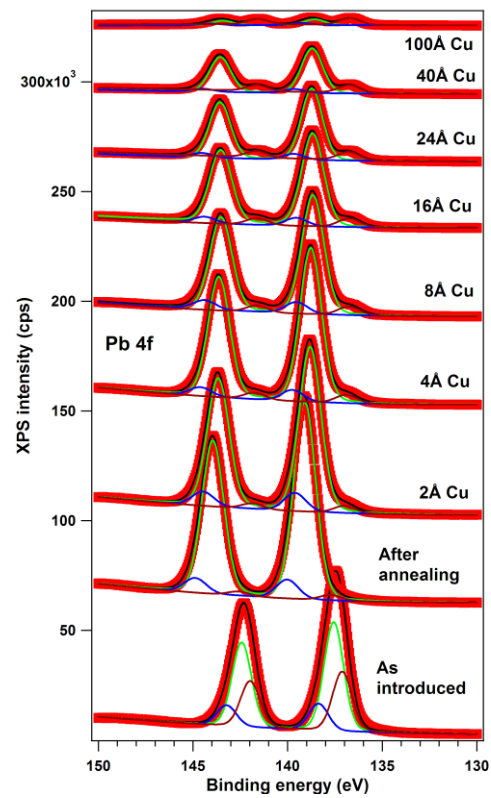
Au depus (Å)	Pb	Zr	Ti	O
0	0.886393	0.18921	0.81079	2.944071
2	0.852997	0.183656	0.816344	3.133225
4	0.809168	0.184361	0.815639	3.070346
8	0.888031	0.192022	0.807978	3.172443
16	0.901681	0.196773	0.803227	3.225037
24	0.908625	0.198439	0.801561	3.343238
40	0.824647	0.192288	0.807712	3.17179
100	0.76203	0.179592	0.820408	3.511074

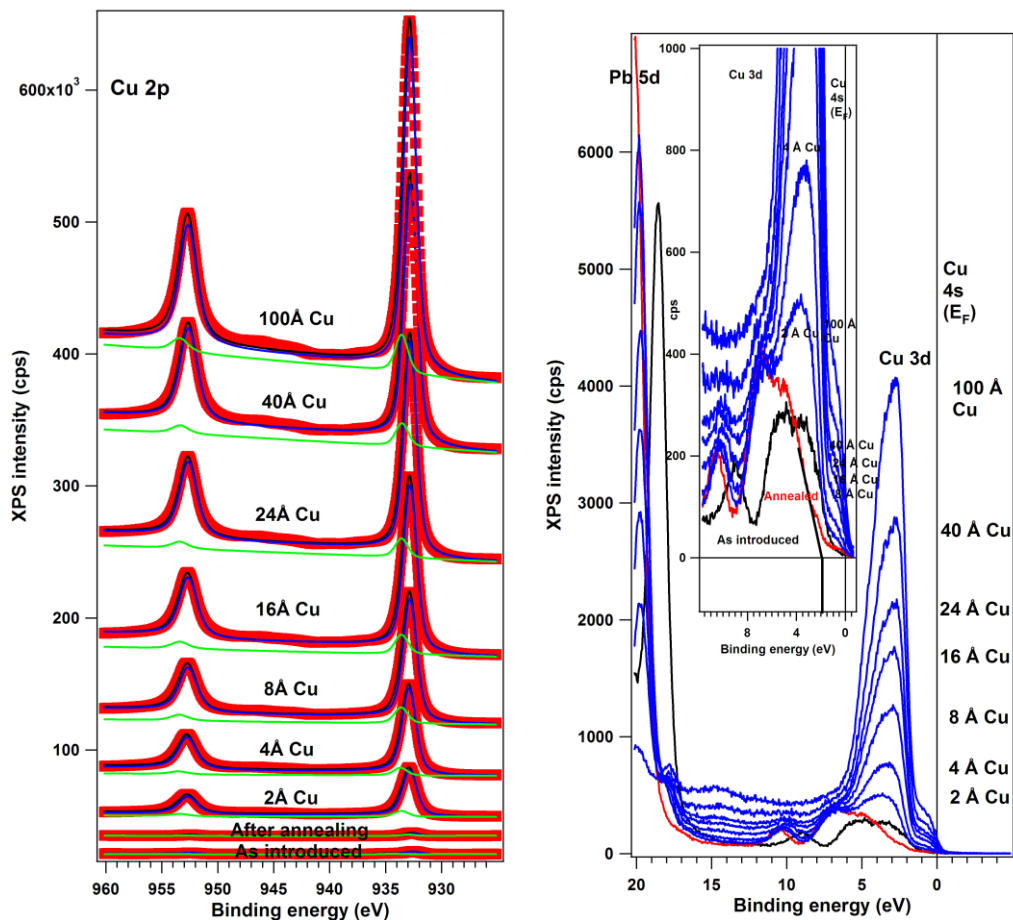
Componenta secundara (albastra, P⁽⁺⁾):

Au depus (Å)	Pb	Zr	Ti	O
0	0.482979	0.298404	0.701596	3.880001
2	0.511735	0.319561	0.680439	3.168685
4	0.856361	0.319784	0.680216	3.114377
8	0.600731	0.29526	0.70474	2.734539
16	0.582646	0.275622	0.724378	2.454235
24	0.571085	0.276231	0.723769	2.573748
40	0.596681	0.253919	0.746081	2.345059
100	0.886205	0.329353	0.670647	3.0201

Compozitia evolueaza astfel $\text{Pb}_{0.89}\text{Zr}_{0.19}\text{Ti}_{0.81}\text{O}_{2.94} \rightarrow \text{Pb}_{0.82}\text{Zr}_{0.19}\text{Ti}_{0.81}\text{O}_{3.17}$

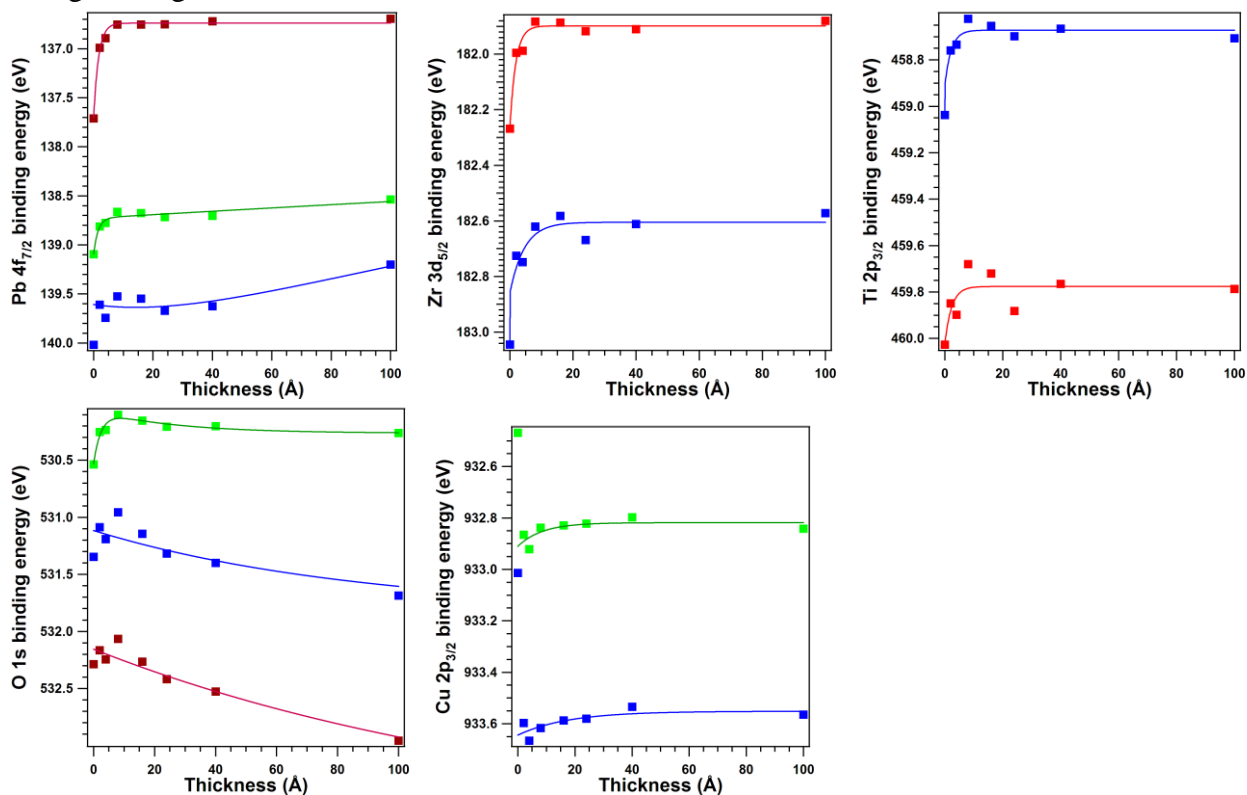
2. Cu/PZT





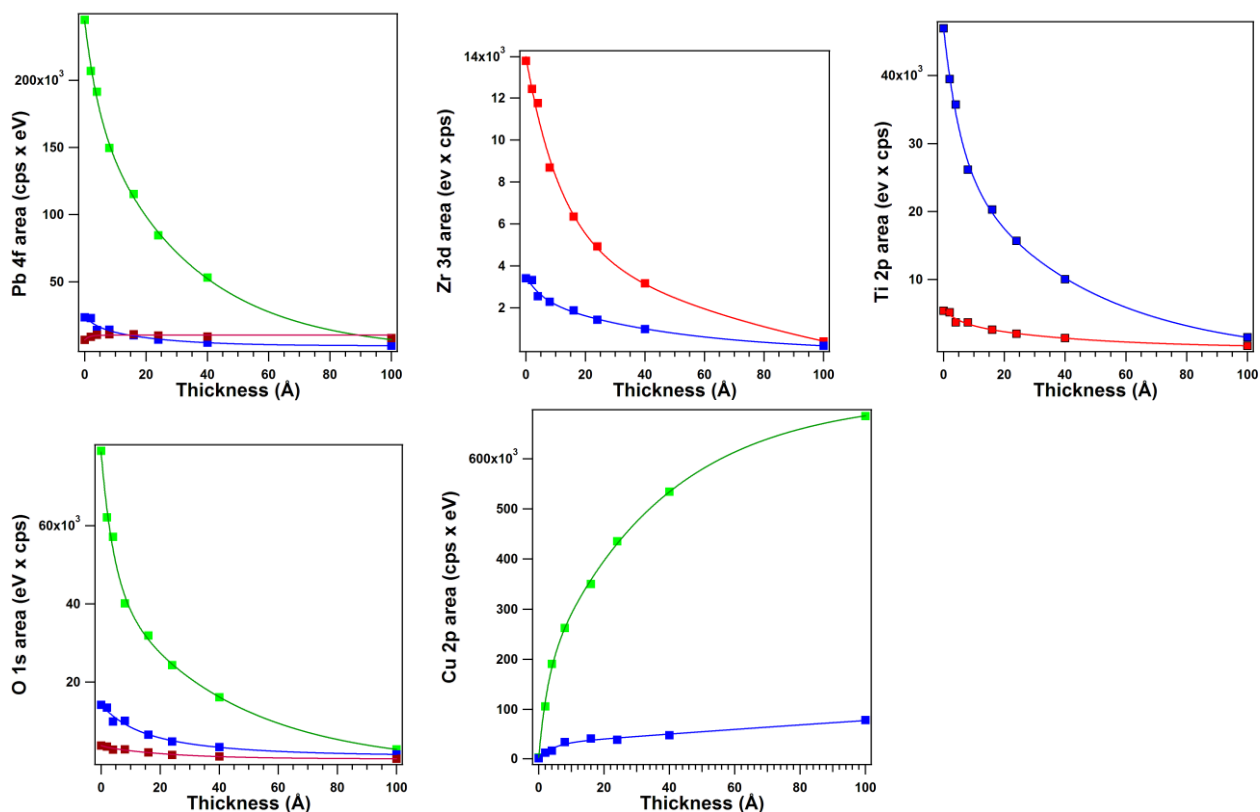
Pozitia nivelului Fermi: $E_F - E_{VBM} = \text{cca. } 1,9 \text{ eV}$

Energii de legatura:



Rezulta o curbura de cca. 0.4 eV spre energii mai ridicate (in valoare absoluta).

Analiza amplitudini:



Cu acopera complet suprafata, intensitatile scad aproape la 0.

Compozitii:

Componenta principala:

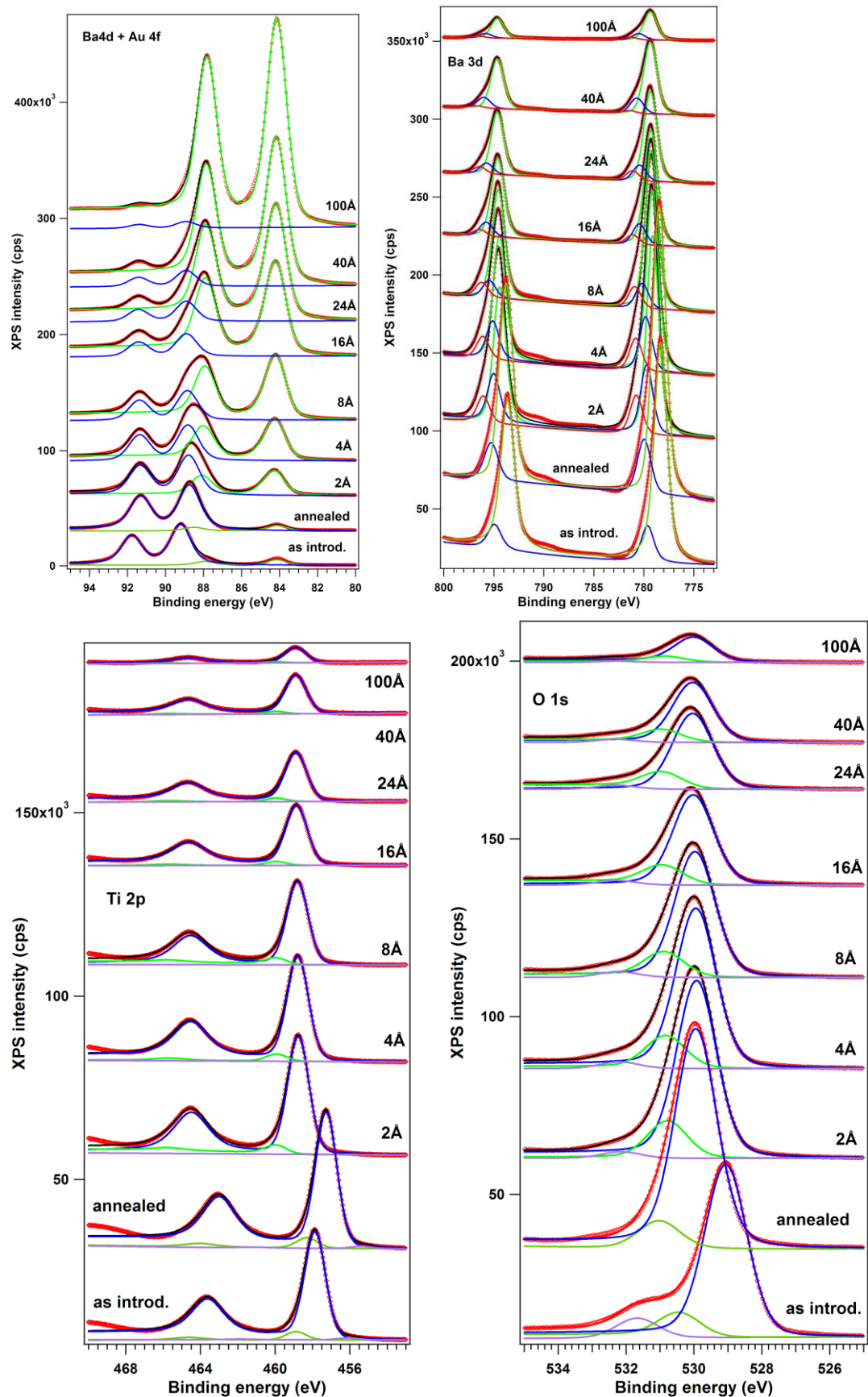
Au deus (Å)	Pb	Zr	Ti	O
0	1.119915	0.200938	0.799062	3.673225
2	1.109119	0.212609	0.787391	3.378436
4	1.122835	0.21996	0.78004	3.40044
8	1.195764	0.221431	0.778569	3.257083
16	1.203435	0.21142	0.78858	3.377724
24	1.14155	0.212164	0.787836	3.336417
40	1.121027	0.212756	0.787244	3.450749
100	0.98981	0.180937	0.819063	4.119484

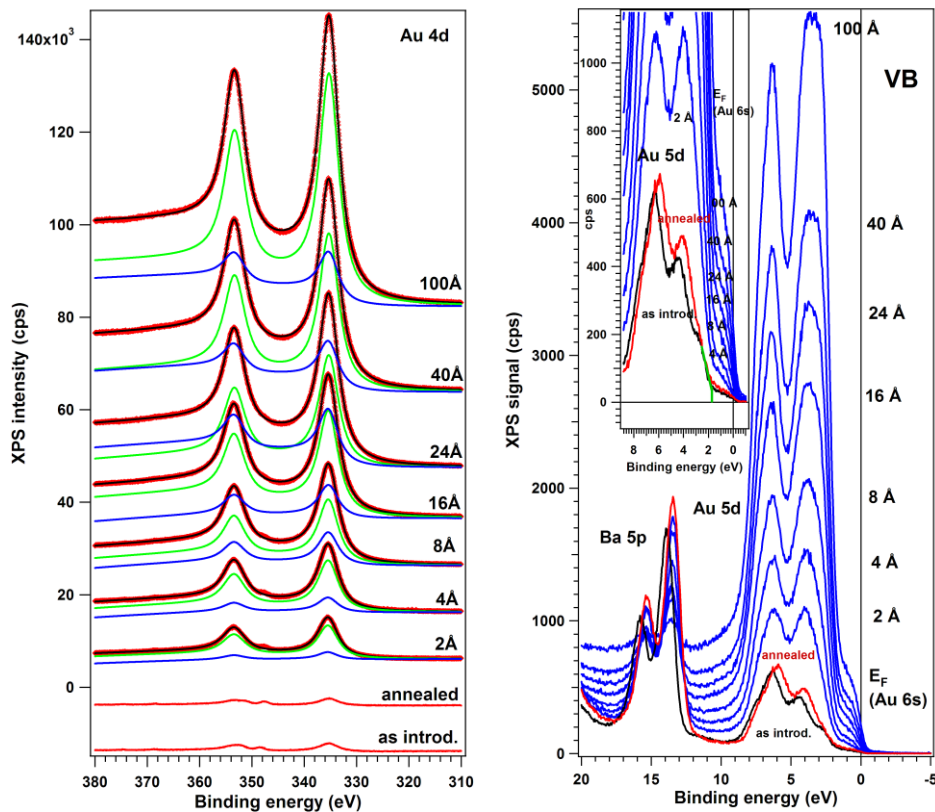
Componenta secundara:

Au deus (Å)	Pb	Zr	Ti	O
0	0.760365	0.351706	0.648294	4.645575
2	0.765549	0.354132	0.645868	4.559512
4	0.640586	0.371079	0.628921	4.594433
8	0.677752	0.345569	0.654431	4.859424
16	0.650839	0.381059	0.618941	4.253342
24	0.569471	0.379523	0.620477	4.038972
40	0.54687	0.376764	0.623236	4.114725
100	1.602596	0.401703	0.598297	9.871655

Compozitia evolueaza astfel $\text{PbZr}_{0.36}\text{Ti}_{0.64}\text{O}_{2.98} \rightarrow \text{Pb}_{1.49}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{2.50}$

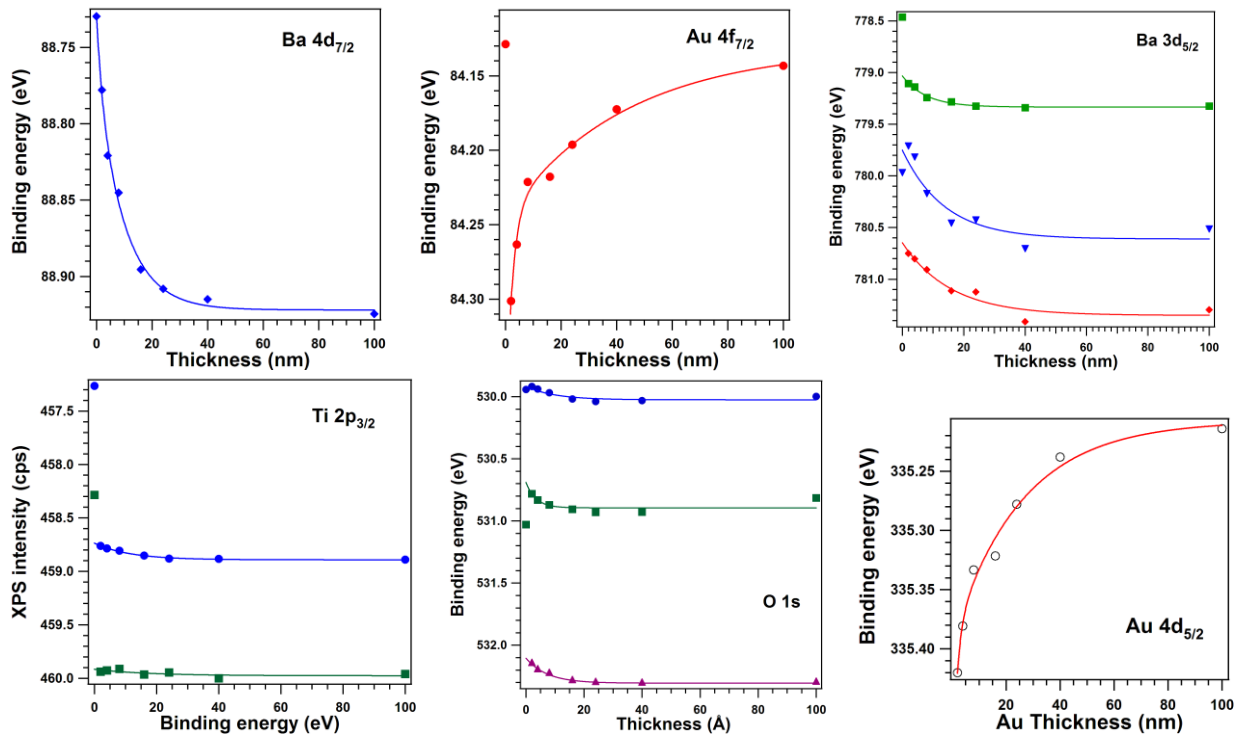
3. Au/BTO (annealed)





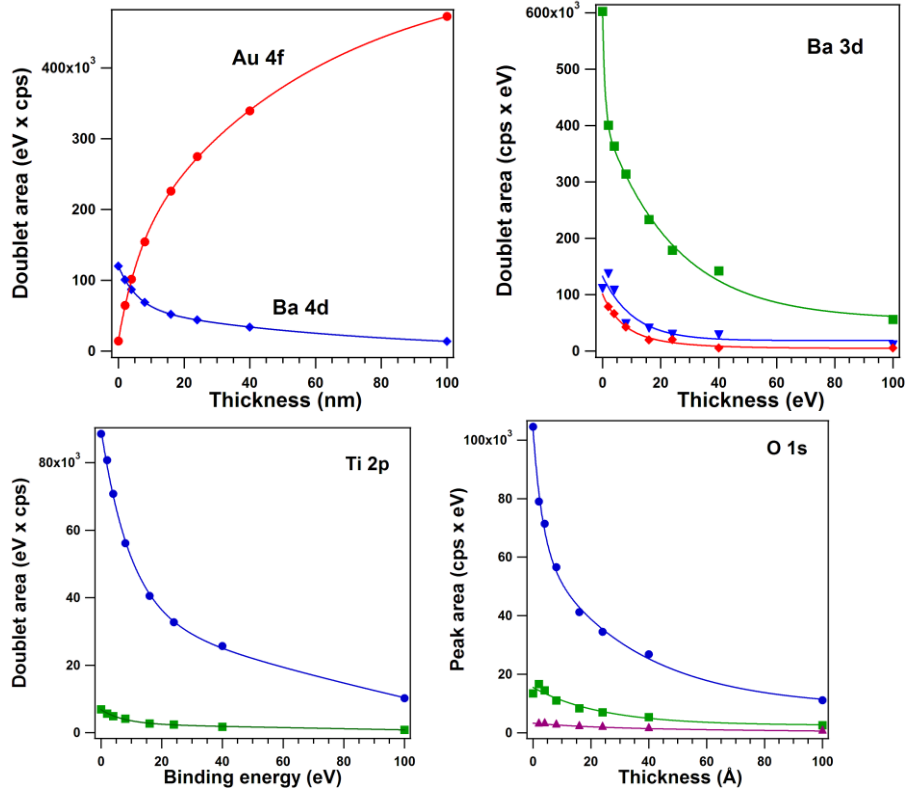
Reiese $E_F - E_{VBM} \approx 1.8$ eV.

Energii de legatura:



In rezumat, se gaseste un band bending mic, de 0.2 eV spre energii mai mici in valoare absoluta.

Intensitati:

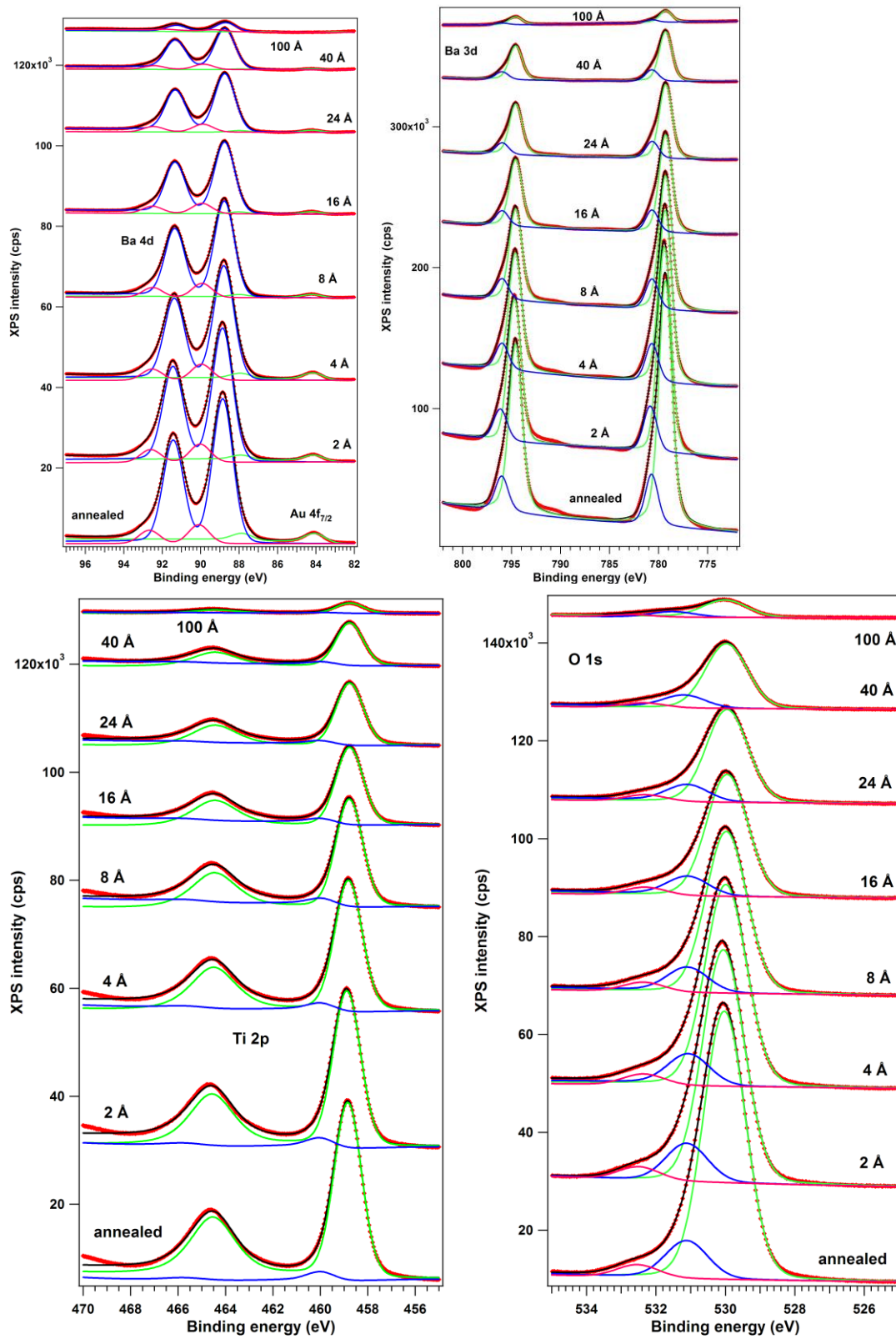


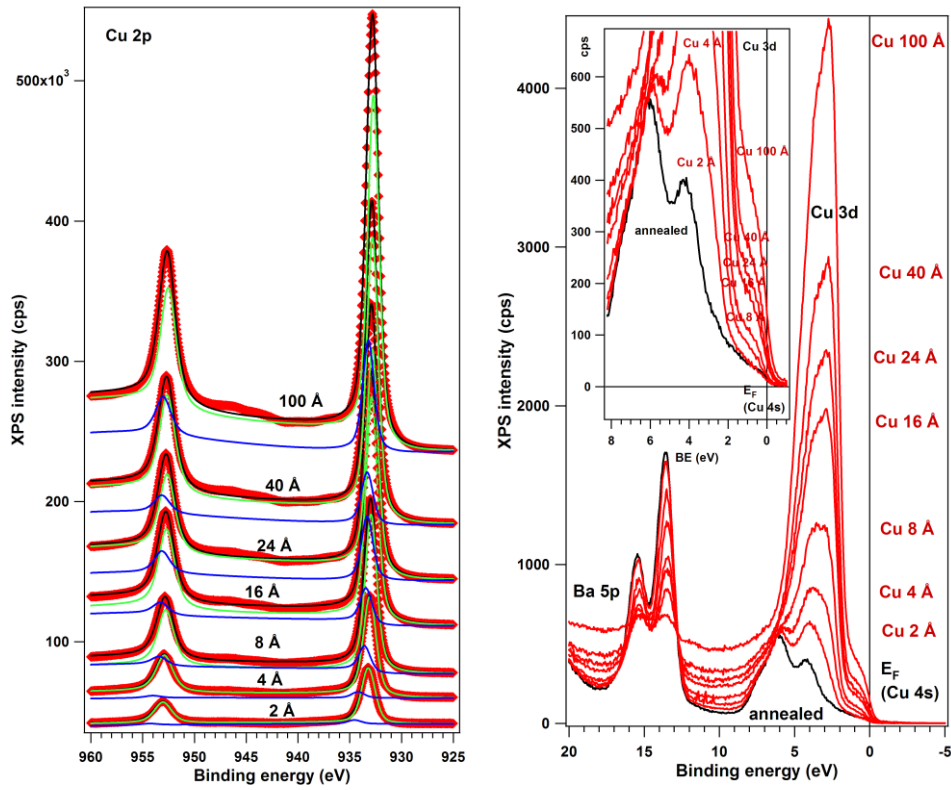
Compozitii:

Au depus (Å)	Ba	Ti	O
0	1.040418	1	3.219583
2	0.958524	1	2.668393
4	0.944133	1	2.753454
8	0.940718	1	2.748767
16	0.981456	1	2.77611
24	1.033376	1	2.870517
40	1.012234	1	2.842173
100	1.036094	1	2.980522

Concluzia: deficit de oxigen.

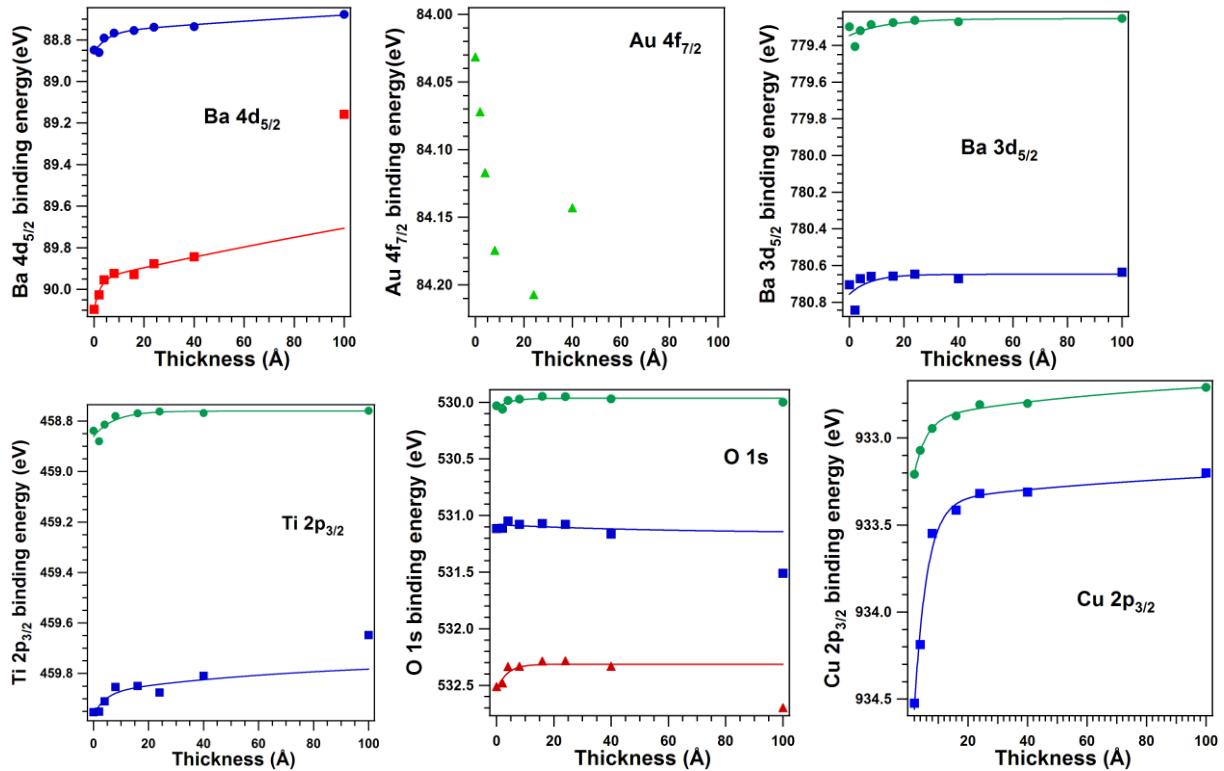
4. Cu/BTO (annealed)





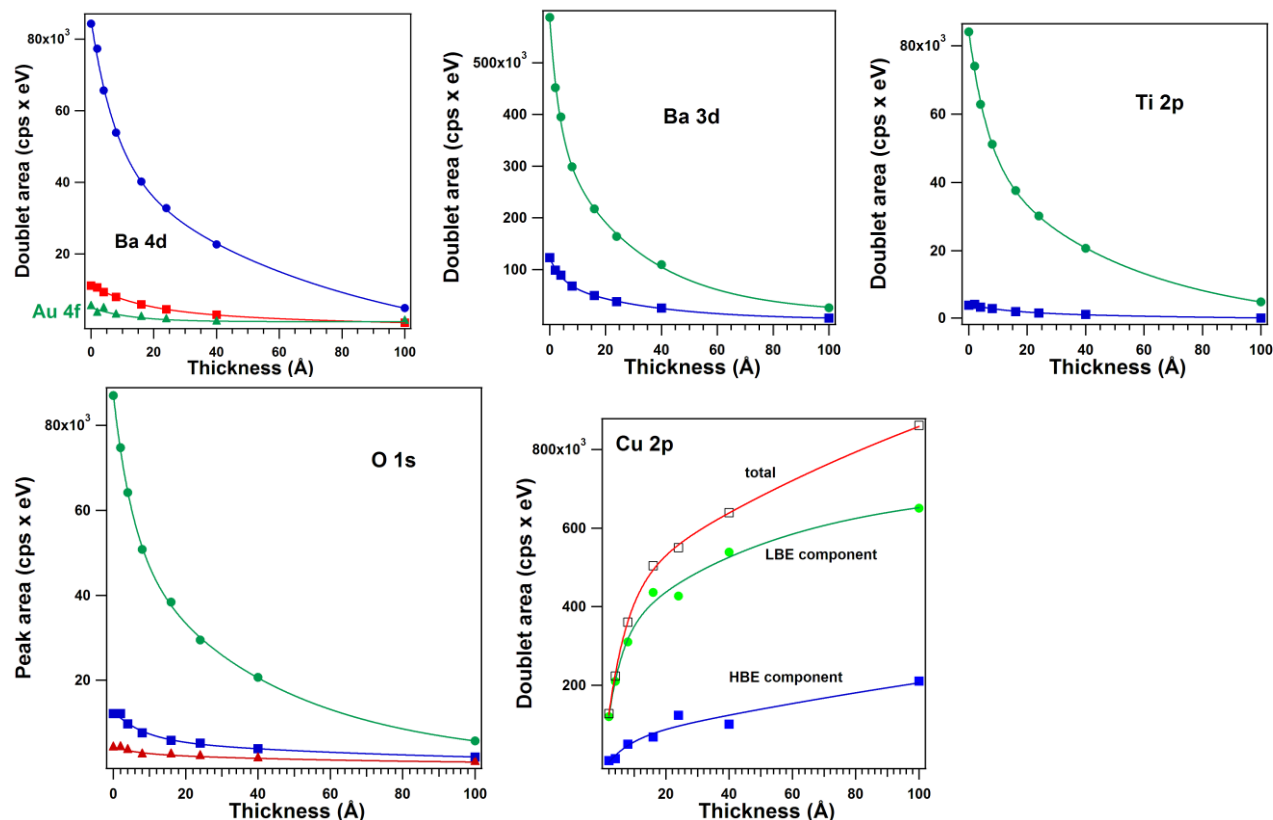
Iarasi, Cu acopera bine suprafata.

Energii de legatura:



Rezultate similar cu cele de la depunerea Cu/PZT. Deplasare spre energii mai mari in valoare absoluta pe masura ce se depune Cu.

Amplitudini:



Compozitii:

Au (Å)	Ba4d(1)/Ti2p(1)	Ba3d(1)/Ti2p(1)	O1s(1)/Ti2p(1)	O1s(2)/Ti2p(2)	Ba4dtot/Ti	Ba3dtot/Ti
0	0.767912	0.955295	2.823487	8.136302	0.869485	1.155653
2	0.799776	0.834376	2.753746	7.77065	0.910124	1.017287
4	0.799793	0.858702	2.784215	7.627928	0.91379	1.052133
8	0.806246	0.798754	2.706178	6.713347	0.926242	0.980972
16	0.820116	0.791346	2.787988	7.268201	0.940553	0.972945
24	0.832354	0.742184	2.659993	8.186082	0.947194	0.914461
40	0.838728	0.723444	2.723457	7.834111	0.950198	0.891947
100	0.745763	0.716077	3.099428	17.6021	0.87085	0.886352

Din nou se obtine un deficit de oxigen

Tabel sintetic cu deplasările energiilor de legatură și cu poziția nivelului Fermi

Proba	$E_F - E_{VBM}$ (eV)	$\Delta\Phi$ (Pb sau Ba) (eV)	$\Delta\Phi$ (Zr) (eV)	$\Delta\Phi$ (Ti) (eV)	$\Delta\Phi$ (O) (eV)
Au/PZT tratat termic	~ 1.8	- 0.225	- 0.215	- 0.242	- 0.243
Cu/PZT tratat termic	~ 1.9	+ 0.557	+ 0.388	+ 0.240	+ 0.275
Au/BT tratat termic	~ 1.8	- 0.862	-	-1.625 (- 0.128)	- 0.056 (-0.080)
Cu/BT tratat termic	~ 1.6	+ 0.045	-	+ 0.079	+ 0.032
Pt/PZT tratat termic	nedeterminat	- 1.207	- 1.372	- 1.281	-1.258

În legătură cu acest obiectiv și cu cele 2 activități au fost publicate 4 articole, iar unul este în curs de evaluare:

1. "Charge transfer and band bending at Au/Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ interfaces investigated by photoelectron spectroscopy"

N.G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R. F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C. M. Teodorescu

Applied Surface Science 273 (2013) 415– 425, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.056>

2. "Band bending at free Pb(Zr,Ti)O₃ surfaces analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy"
 N. G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, C. A. Tache, D. G. Popescu, L. Pintilie, C. M. Teodorescu
 Materials Science and Engineering B xxx (2013) xxx– xxx, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.02.007>,
 published on-line
3. "Influence of orbital contributions to valence band alignment of Bi₂O₃, Fe₂O₃, BiFeO₃, and Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃"
 Shunyi Li, Jan Morasch, Andreas Klein, Christina Chirila, Lucian Pintilie, Lichao Jia, Klaus Ellmer, Michael Naderer, Klaus Reichmann, Melanie Gröting, Karsten Albe
 Physical Review B, 88, 045428 (2013), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045428>
4. "Band bending in Au/Pb(Zr,Ti)O₃ investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: dependence on the initial state of the film"
 N. G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, L. C. Tanase, C. Chirila, L. Frunza, L. Pintilie, and C. M. Teodorescu
 Thin Solid Films 545, 13-21 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.092>
5. "Schottky barrier versus surface ferroelectric depolarization at Cu/Pb(Zr,Ti)O₃ interfaces"
 Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, Cristina Chirila, Lucian Trupina, Raluca Negrea, Lucian Pintilie, Cristian M. Teodorescu
 ACS Applied Materials & Interfaces, Revised manuscript

Trebuie mentionat ca la publicarea lucrarilor mai sus mentionate si-au adus o contributie substantiala echipele 0, 1 si 2. Activitatile descrise mai sus sunt relevante pentru pachetele de lucru 1, 2 si 3.

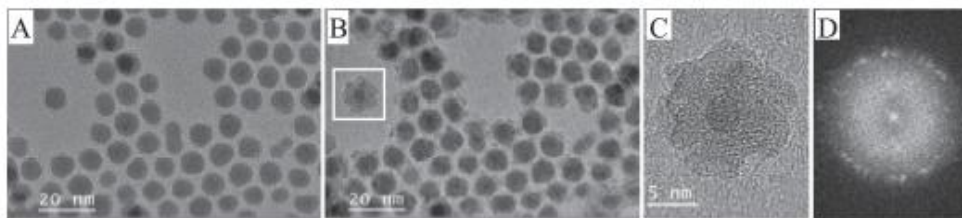
Activitati: 2.1. Depuneri de straturi subtiri feroelectrice si feromagnetice prin metode PLD sau chimice

2.2. Analiza structurala prin difractie de raze X si TEM de inalta rezolutie

Rezultatele aferente acestor activitati pot fi grupate in 3 directii tematice:

a) producerea de particule miez-invelis (core-shell) cu simetrie sferica.

In aceasta etapa s-a inceput prepararea unui alt tip de nanostructuri miez-invelis formate dintr-un miez feromagnetic (Co) si invelis antiferomagnetic (oxid de Co: CoO sau Co₃O₄), 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 urmatoare), 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).

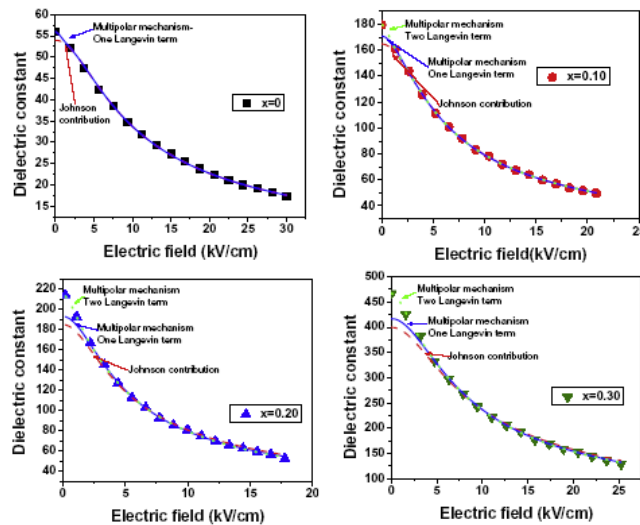


Imagini HRTEM ale policristalelor dupa expunerea la fasciculul de electroni de mare energie al TEM timp de: (a) 0 min, (b) 15 min, (c) SAED al (b) dupa 16.5 min; (d) spectrul de putere al (c).

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 oxidilor de Co: CoO sau Co₃O₄ spinel, care sunt extrem de interesanti pentru diverse aplicatii precum stocare magnetica (CoO) sau baterii pe baza de ioni de Li (Co₃O₄ 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 între stabilitatea nanoparticulelor și rata de oxidare cinetică, stratul oxidic format poate fi CoO sau Co_3O_4 spinel. Acest rezultat a fost obținut în colaborare cu Univ. Paris 6 (CNRS și UPMC) și Univ. Genova.

A mai fost realizat un studiu al proprietăților de câmp înalt într-un sistem multiferic ceramic de $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$. A fost propusă o explicație legată de contribuția peretilor de domenii conductori la valorile mari ale tunabilității, împreună cu caracterul neliniar dar reversibil (de tip Langevin) al dependenței $P(E)$ (vezi figura următoare). Răspunsul neliniar $\epsilon(E)$ conține multiple contribuții a căror pondere este diferită pentru diferite aditii de Mn. Studiul a demonstrat faptul că prin adăugarea de Mn la BiFeO_3 , se observă o creștere a contribuției extrinseci la valoarea tunabilității.



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

Au mai fost investigate proprietățile magnetice și magnetoelectrice (experimente și calcule FORC) pentru compusul miez-invelis de BaTiO_3 și $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Studiul a pus în evidență un răspuns de maximum 0.05% la 5kOe, mai mare față de valori raportate în literatură în nanocompozite magnetoelectrice formate din doturi sau heterostructuri bi-strat de CoFe_2O_4 cu $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$.

b) producerea de particule miez-invelis (core-shell) cu simetrie cilindrică.

Cresterea electrochimică prin metoda template a unei rețele de fire de Fe

Pentru prepararea electrochimică a firelor de Fe s-a folosit o soluție apoasă care conține 120g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 45g/L acid boric și 0.5g/L acid ascorbic. Electroful de lucru este o membrană de policarbonat comercială cu diametrul porilor de circa 800nm. Membrana a fost aurită pe o parte, stratul metalic fiind îngrosat electrochimic prin depunere de cupru. Electroful de referință a fost cel de Ag-AgCl. Firele de Fe au fost crescute în pulsuri de potențial, cu durata fiecăre de 3s, la potențialele de -1.3 V (ca potențial de depunere a Fe) și -0.8V (potențial de relaxare). Fire de Fe de până la 10 μm lungime au fost crescute după circa 400 pulsuri de depunere.

Fig.1 prezintă imaginile SEM reprezentative ale rețelelor de fire de Fe crescute în membrana de policarbonat cu pori având diametrul de circa 800nm.

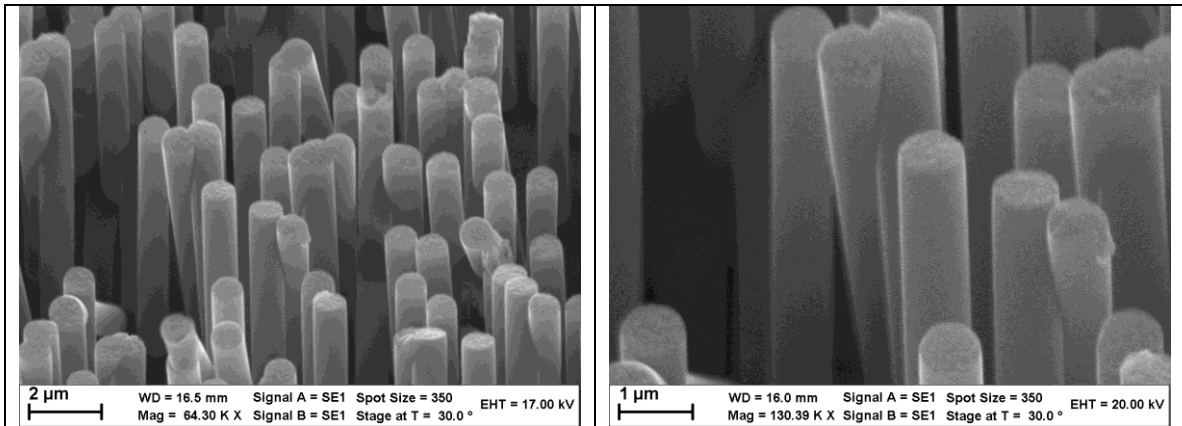
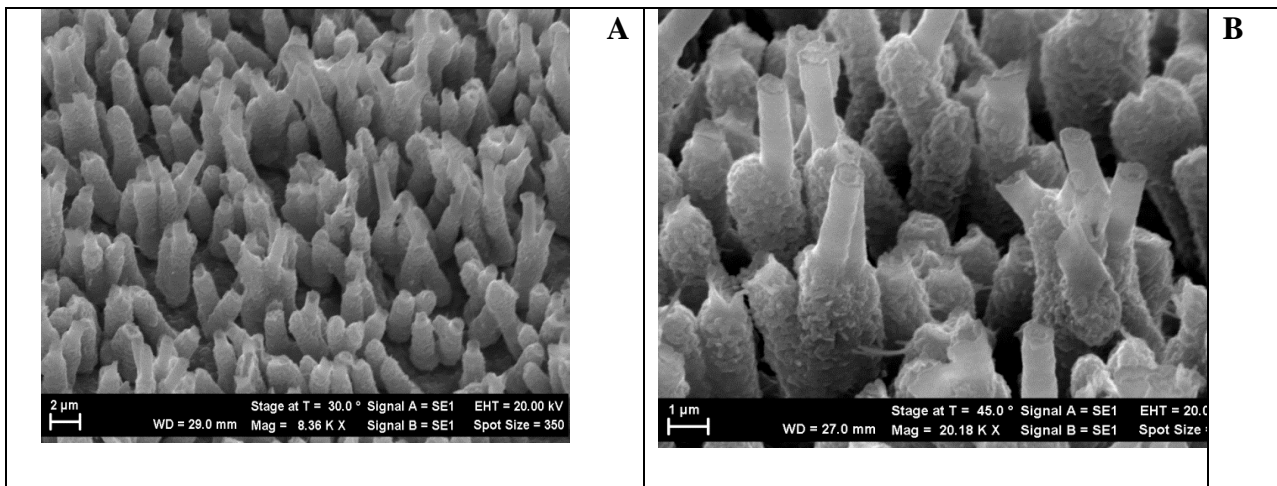


Fig.1. Imagini SEM ale rețelei de fire submicronice de Fe

Filmele de Fe au fost preparate în condiții similare utilizând ca electrod de lucru un film de Au depus prin evaporare în vid.

Depunerea prin metoda *pulsed laser deposition* (PLD) a unui film subțire de PZT peste fire de fer .

În metoda PLD, materialul țintei este evaporat cu un laser pulsant de mare putere astfel încât stoichiometria materialului depus este păstrată atunci când speciile constituente interacționează pe suprafață. În esență, un jet supersonic de particule este direcționat normal la suprafața țintei. Acest jet este trimis spre substrat unde speciile condensează. Principalul avantaj al metodei PLD este capacitatea de a crea surse de particule de energie înaltă, care permit creșterea unui film de înaltă calitate la temperaturi reduse ale substratului, de obicei între 200 și 800°C operând la o presiune a gazului ambiant de 10^{-5} - 10^{-1} tor. Pentru obținerea unui film PZT 20/80, condițiile de lucru au fost următoarele: $T_{\text{substrat}} = 575^{\circ}\text{C}$, $Fl = 2\text{J/cm}^2$, $Freq = 5\text{Hz}$, distanța $T-S = 6\text{cm}$, $P_{O_2} = 0.2\text{ mbar}$, număr de pulsuri = 5000.



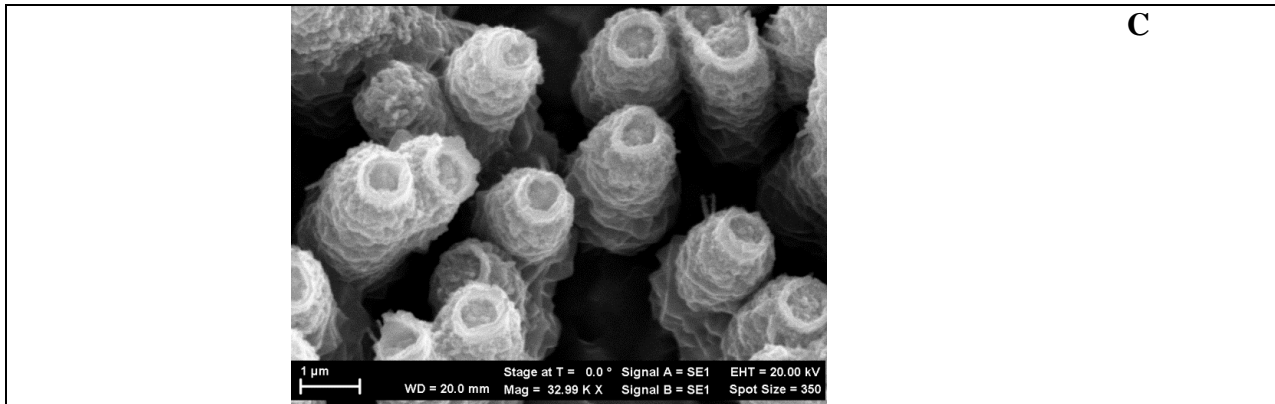


Fig.2. Imagini SEM ale rețelei de fire core/shell Fe/PZT obtinuta prin depunerea PZT prin PLD peste o retea de fire submicronice de fer.

In Fig. 2 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)

In Fig 3 sunt prezentate imaginile SEM ale unui film de fer pe care este depus neuniform un film de PZT. Depunerea PLD pe suprafata filmului de Fe s-a efectuat in aceleasi conditii ca si in cazul rețelei cu fire de Fe. Conform Fig. 3, depunerea PZT prin PLD pe suprafata filmului de Fe conduce la zone neuniforme, care contin atat aglomerari de foite de PZT (Fig. 3B) cat si foite de PZT izolate (Fig. 3C) orientate aleatoriu pe filmul de Fe.

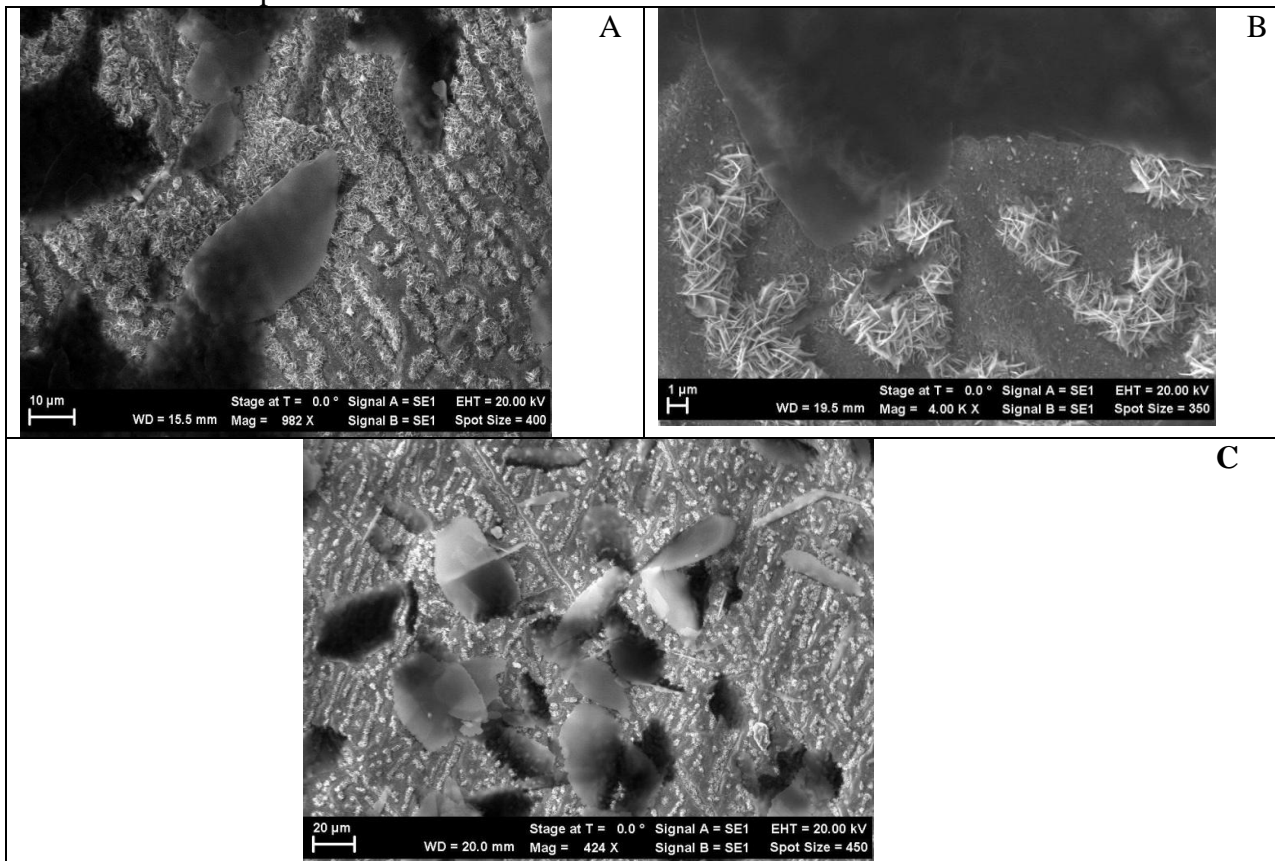


Fig.3. Imagini SEM ale filmului de PZT preparat prin PLD pe un film de fer depus electrochimic pe un suport de Au.

Rezultate si discutii

Studii de spectroscopie Raman pe probe de PZT depus prin PLD pe retea de fire de Fe

Fig. 4 prezinta spectrele Raman inregistrate la lungimea de excitare de 514 nm in zona retelei 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 cm^{-1} acestea fiind asociate modurilor de vibratie B_{1g} - Fe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, E_g - Fe, Fe^{2+} , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ si 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 cm^{-1} de la 1 :1 (Fig. 4a) la 2 :1 (Fig. 4b) si ii) o crestere a intensitatii relative a benzii complexe din regiunea spectrala 612-657 cm^{-1} . Aceste modificari spectrale isi au originea in oxidarea firelor de Fe in atmosfera de O_2 folosita la depunerea PZT prin metoda PLD. O prima concluzie este ca depunerea partiala a PZT prin PLD pe retea de fire de Fe conduce la o depunere suplimentara a particulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ si a Fe-O_2 pe suprafata firelor de Fe.

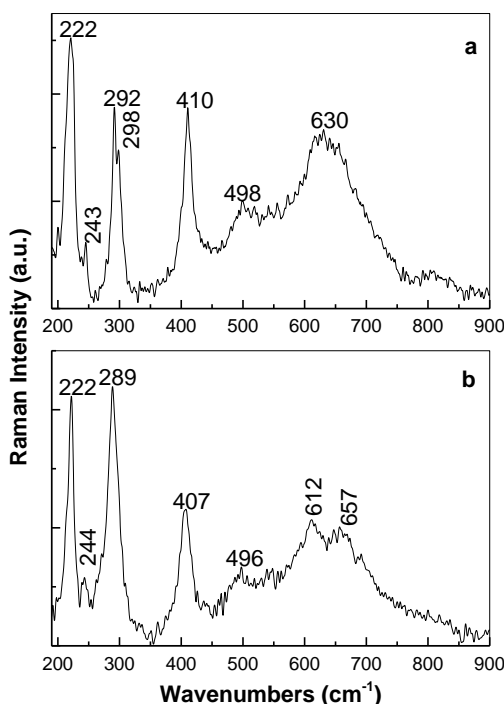


Fig.4. Spectrele Raman ale retelei de fire core/shell Fe/PZT obtinuta prin depunerea PZT prin PLD peste o retea de fire submicronice de fer. Figurile **a** si **b** prezinta spectrele Raman in regiunea partial acoperita si respective total acoperita cu PZT.

Studii de spectroscopie Raman pe probe de PZT depus prin PLD pe filme de Fe

Figurile 5 si 6 prezinta spectrele Raman inregistrate la lungimile de unda de excitare de 647 si 1064 nm ale PZT depus pe filmul de Fe. Trei regiuni au fost alese in acest scop : a) aglomerari de foite de PZT similare celor observate in Fig. 3B, b) foite mai putin aglomerate precum cele observate in Fig. 3C si c) foite izolate ca in Fig. 3A.

Variatii similare celor raportate in Fig. 4 pot fi observat in spectrele Raman prezentate in Figurile 5 si 6. Cresterea ponderii foitelor de PZT pe surafata filmului de Fe conduce la modificari privind rapoartele intre intensitatile relative ale liniilor Raman situate in regiunile spectrale 280-310 cm^{-1} si 400-420 cm^{-1} (I_{292}/I_{411}) si respectiv 590-700 cm^{-1} ($I_{292}/I_{590-700}$). Pentru aceiasi regiune a probei schimbarea lungimii de unda de excitare de la 647 la 1064 nm pentru inregistrarea spectrelor Raman induce: i) modificarea intensitatilor relative a liniei Raman avand maximul la 225-227 cm^{-1} , ii) o schimbare a pozitiei linie

Raman de la 496 la 505 cm^{-1} si iii) prezenta unei noi linii Raman a carui maxim migreaza de la 564 la 555 cm^{-1} functie de ponderea foilor pe suprafata filmului de Fe.

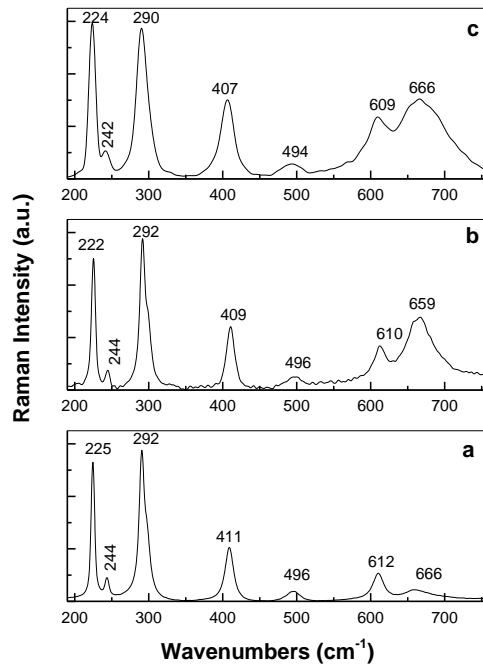


Fig.5. Spectrele Raman la $\lambda_{\text{exc}} = 647 \text{ nm}$ ale PZT depus prin PLD pe filmul de fer. Figurile **a**, **b** si **c** prezinta spectrele Raman ale PZT depuse pe suprafata filmului de Fe sub forma de foite aglomerate (a), dispersate (b) si izolate (c).

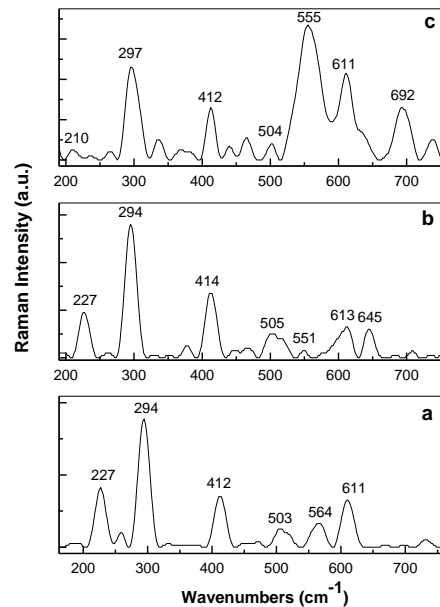


Fig.6. Spectrele Raman la $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ale PZT depus prin PLD pe filmul de fer. Figurile **a**, **b** si **c** prezinta spectrele Raman ale PZT depuse pe suprafata filmului de Fe sub forma de foite aglomerate (a), dispersate (b) si izolate (c).

In opinia noastra, modificarile vibrationale raportate pentru spectrele Raman intregistrate la lungimile de unda de excitare egale cu 647 si 1064 nm isi au originea in conditiile de excitare rezonanta si nerezonanta ca rezultat al modificarii absorbantei structurii core-shell preparata prin metoda cresterii electrochimice a firelor de Fe care este acompaniata de depunerea PZT prin PLD. In aceasta etapa a studiilor noastre, gasirea unei metode care sa permita obtinerea unei interfete intre firele de Fe si PZT care sa nu contina si particule de Fe_2O_3 si FeO ramane un obiectiv important pentru aceasta clasa de materiale. Incercarile preliminare care au vizat reducerea in atmosfera de hidrogen a particulelor de Fe_2O_3 si FeO de pe suprafata firelor de Fe acoperite cu un film de PZT a condus la reducerea inclusiv a PZT, motiv pentru care consideram ca o alta strategie trebui adoptata in perioada urmatoare.

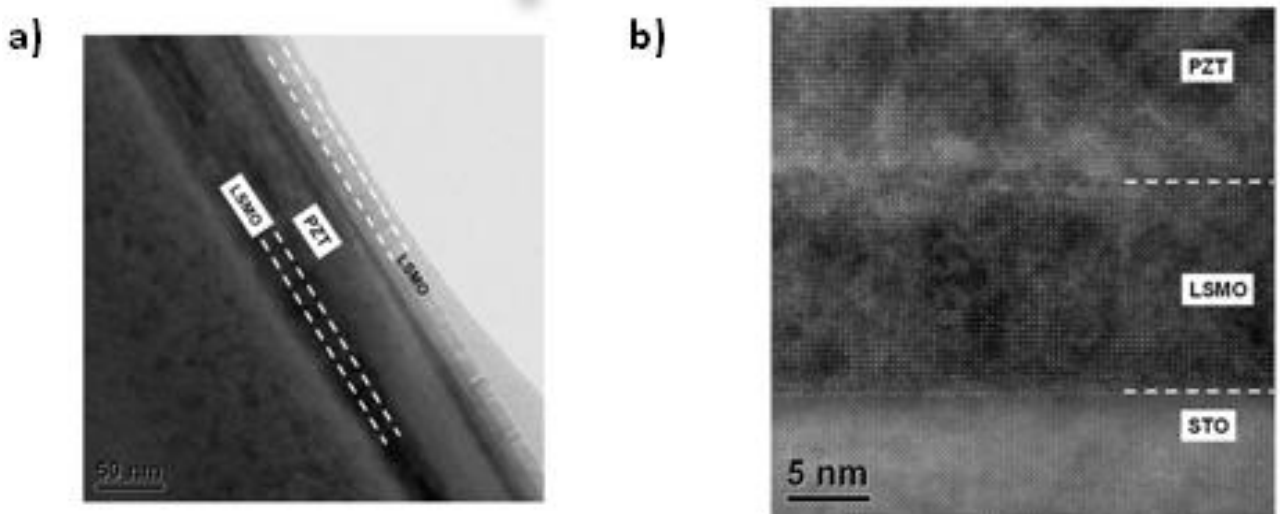
Concluzii

In acest raport de cercetare sunt prezentate noi date obtinute prin spectroscopie Raman si SEM privind depunerea prin PLD a filmului de PZT pe reseaua de fire de Fe si respectiv pe filmul de Fe. Principalele concluzii ale acestor studii sunt :

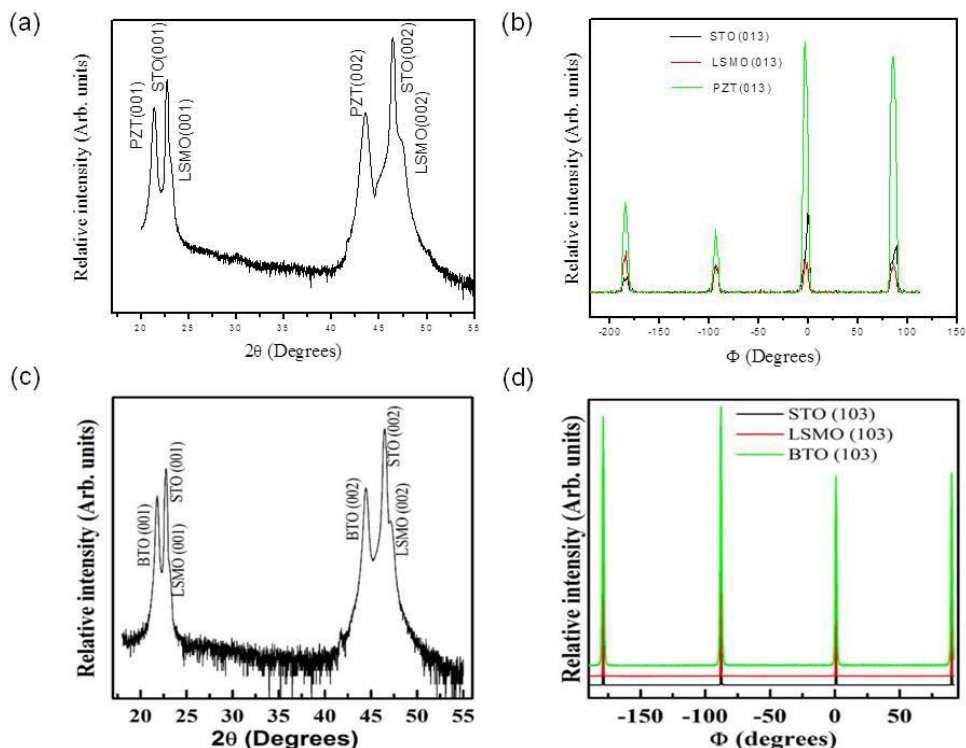
- i) depunerea PZT prin metoda PLD pe reseaua firelor de Fe conduce la structuri core-shell de tipul Fe decorat cu Fe_2O_3 si FeO pe care se afla deasupra filmului de PZT;
- ii) depunerea partiala a PZT pe suprafata Fe prin metoda PLD conduce la o oxidare suplimentara a firelor de Fe cu particule de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ si Fe-O_2 . In scopul evitarii acestui inconvenient o optimizare a conditiilor de depunere a PZT pe suprafata Fe este necesara in perioada urmatoare;
- iii) depunerea prin PLD a PZT pe filmul de Fe conduce la formarea unor structuri cu morfologie de tip foita.

c) depuneri de multistraturi feromagnetice-feroelectrice (colaborare cu MPI Halle, Germania)

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



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



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

Rezultatele aferente obiectivului 2 al etapei pe 2013, rezultate in urma activitatilor prezentate mai sus, au fost valorificate sub forma a 5 lucrari stiintifice publicate in jurnale ISI:

1. "Tunable dielectric characteristics of Mn-doped BiFeO₃ multiferroic ceramics"

F. Gheorghiu, L. Curecheriu, A. Ianculescu, M. Calugaru, L. Mitoseriu

Scripta Materialia 68, 305 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.050>

2. "BaTiO₃ – ferrite composites with magnetocapacitance and hard/soft magnetic properties"

L. Curecheriu, P. Postolache, V. Buscaglia, M. Alexe, L. Mitoseriu

Phase Transitions, published on-line, <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2012.756879>

3. "Electronic transport in (La,Sr)MnO₃-ferroelectric-(La,Sr)MnO₃ epitaxial structures"

G. A. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Preziosi, H. Deniz, M. Alexe

J. Appl. Phys. 113, 224103 (2013); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4808335>

4. "Co NCs self-organization and/or nanocrystallinity effects on the oxidation process using high-energy electron beam"

A. Cazacu, C. Larosa, P. Beaunier, G. Laurent, P. Nanni, L. Mitoseriu, I. Lisiecki

Advanced Functional Materials, published on-line, DOI: 10.1002/adfm.201301465

5. "Synthesis and Raman scattering of multiferroic Fe-Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ core-shell wire arrays"

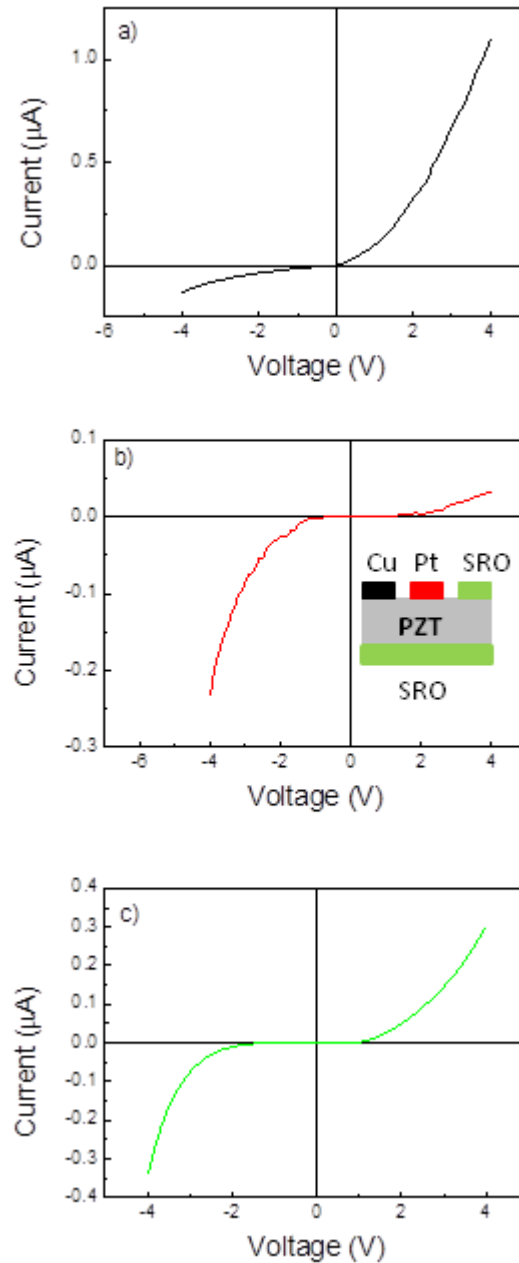
Mihaela Baibarac, Marian Sima, Elena Matei, Iuliana Pasuk, Lucian Mihut

Physica Status Solidi A, in curs de publicare; DOI 10.1002/pssa.201330062

Activitatile aferente obiectivului 2 sunt incadrate in pachetele de lucru 1, 2, 4, 5 si 6. Toate lucrarile publicate au inclus, pe langa detalii despre preparare si caracterizare structural si masuratori electrice/magnetice, precum si modelari/simulari teoretice.

Alte activitati:

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 releva efectul pe care il are interfata cu electrodul superior asupra proprietatilor de transport in structuri de tip metal-feroelectric-metal.



Rezultatele au fost publicate in lucrarea:

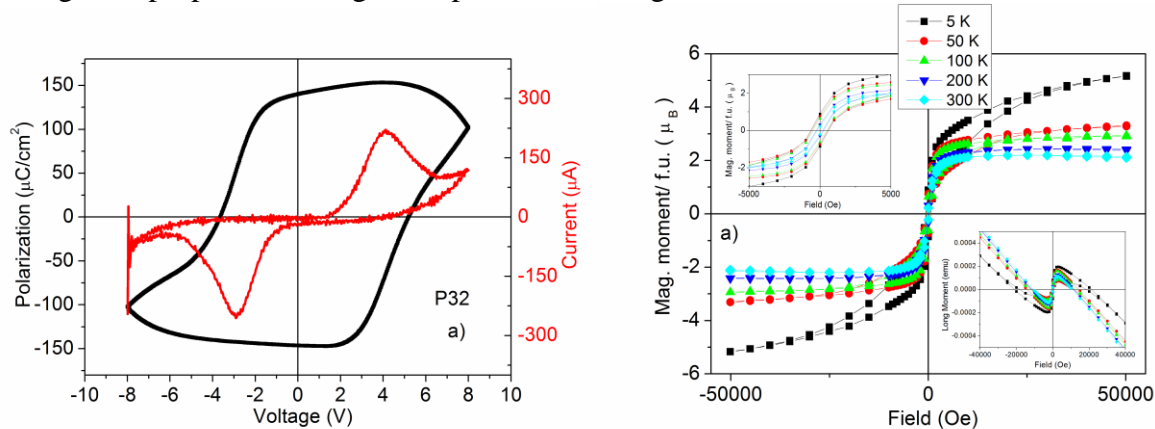
"Electrode interface control of the Schottky diode-like behavior in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films: a critical analysis"

L. Hrib, G. A. Boni, C. Chirila, I. Pasuk, I. Pintilie, and L. Pintilie

J. Appl. Phys. **113**, 214108 (2013); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4808464>

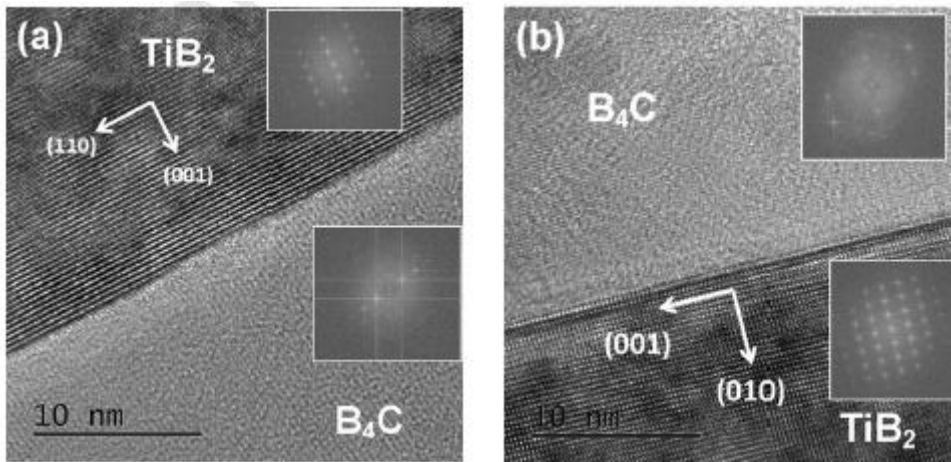
Au fost efectuate masuratori electrice si magnetice pe structuri de tip CFO-feroelectric simetrice si asimetrice, unde feroelectricul este PZT sau BTO. Figura urmatoare arata ca aceste structuri prezinta atat

histerezis electric cat si histerezis magnetic, fiind deci structuri multiferoice artificiale. Urmeaza a fi investigate si proprietatile magnetocapacitive sau magnetoelectrice.



Rezultatele, impreuna cu caracterizarile structurale prezentate in etapa precedent, au fost publicate in: "Structural, electric and magnetic properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ heterostructures" C.Chirila, G.Ibanescu, L. Hrib, R. Negrea, I.Pasuk, V. Kuncser, I. Pintilie and L.Pintilie Thin Solid Films 545, 2-7 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.033>

Additional, studiul efectului interfetelor asupra proprietatilor macroscopice a fost extins, de la transportul de sarcina, si catre alte tipuri de proprietati cum ar fi duritatea. S-a remarcat faptul ca o structura lamelara de tip $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ dopata cu Si poate avea o duritate mai mare decat una nedopata. Mai jos este prezentata o poza TEM a acestor structuri.



Rezultatele au fost publicate in: "Room and high temperature toughening in directionally solidified $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ eutectic composites by Si doping" I.Bogomol, P. Badica, Y. Shen, T. Nishimura, P. Loboda, O. Vasykiv Journal of Alloys and Compounds xxx (2013) xxx-xxx, published, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.084>

Concluzii

Obiectivele etapei au fost indeplinite iar activitatile aferente realizate. De la inceputul proiectului au fost publicate 13 lucrari, 3 sunt in curs de publicare iar 4 au fost submise spre publicare si sunt in procesul de evaluare:

Nr.	Titlu	Autori	Jurnal	Status	FI
1	The impact of the Pb(Zr,Ti)O ₃ -ZnO interface quality on the hysteretic properties of a metal-ferroelectric-semiconductor structure	I. Pintilie, I. Pasuk, G. A. Ibanescu, R. Negrea, C. Chirila, E. Vasile, L. Pintilie	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, Petre Badica, 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	L. Padurariu, L. Curecheriu, C. Galassi, L. Mitoseriu	Appl. Phys. Lett. 100, 252905 (2012)	Publicat	3.844
4	Grain Size-Dependent Properties of Dense Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics	L.P. Curecheriu, S.B. Balmus, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, A. Ianculescu, L. Mitoseriu	J. Am. Ceram. Soc., 1–10 (2012) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05409.x	Publicat	1.136
5	BaTiO ₃ -ferrite composites with magnetocapacitance and hard/soft magnetic properties	L. Curecheriu, P. Postolache, V. Buscaglia, M. Alexe and L. Mitoseriu	Phase Transitions 86, No. 7, 670–680 (2013), http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2012.756879	Publicat	0.863
6	Tunable dielectric characteristics of Mn-doped BiFeO ₃ multiferroic ceramics	F. Gheorghiu, L. Curecheriu, A. Ianculescu, M. Calugaru, L. Mitoseriu	Scripta Materialia 68 (2013) 305–308	Publicat	1.4015
7	Charge transfer and band bending at Au/Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ interfaces investigated by photoelectron spectroscopy	Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, George A. Lungu, Cristina Chirila, Lucian Trupina, Raluca F. Negrea, Corneliu Ghica, Lucian Pintilie, Cristian M. Teodorescu	Applied Surface Science 273 (2013) 415–425	Publicat	2.112
8	Band bending at free Pb(Zr,Ti)O ₃ surfaces analyzed by X-ray	Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, George A. Lungu,	Materials Science and Engineering B	Publicat	1.846

	photoelectron spectroscopy	Cristian A. Tache, Dana G. Popescu, Lucian Pintilie, Cristian M. Teodorescu	178 (2013) 1317– 1322 http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.02.007		
9	Room and high temperature toughening in directionally solidified 4 B4C–TiB2 eutectic composites by Si doping	I.Bogomol, P. Badica, Y. Shen, T. Nishimura, P. Loboda, O. Vasykiv	Journal of Alloys and Compounds 570 (2013) 94–99 http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.084	Publicat on-line	2.390
10	Band bending in Au/Pb(Zr,Ti)O3 investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: dependence on the initial state of the film	Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, George A. Lungu, Liviu C. Tanase, Cristina Chirila, Ligia Frunza, Lucian Pintilie, and Cristian M. Teodorescu	Thin Solid Films 545 (2013) 13–21 http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.092	Publicat	1.604
11	Structural, electric and magnetic properties of Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ – CoFe ₂ O ₄ heterostructures	C.Chirila, G.Ibanescu, L. Hrib, R. Negrea, I.Pasuk, V. Kuncser, I. Pintilie and L.Pintilie	Thin Solid Films 545 (2013) 2–7 http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.033	Publicat	1.604
12	Electrode interface control of the Schottky diode-like behavior in epitaxial Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ thin films: a critical analysis	L. Hrib, G. A. Boni, C. Chirila, I. Pasuk, I. Pintilie, and L. Pintilie	J. Appl. Phys. 113 , 214108 (2013); http://dx.doi.org/10.1063/1.4808464	Publicat	2.210
13	Electronic transport in (La,Sr)MnO ₃ -ferroelectric-(La,Sr)MnO ₃ epitaxial structures	G. A. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Preziosi, H. Deniz, M. Alexe	J. Appl. Phys. 113, 224103 (2013); http://dx.doi.org/10.1063/1.4808335	Publicat	1.105
14	Co NCs self-organization and/or nanocrystallinity effects on the oxidation process using high-energy electron beam	Ana Cazacu, Claudio Larosa, Patricia Beauquier, Guillaume Laurent, Paolo Nanni, Liliana Mitoseriu, Isabelle Lisiecki	Advanced Functional Materials DOI: 10.1002/adfm.201301465	Published on line	9.765
15	Influence of orbital contributions to valence band alignment of Bi ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , BiFeO ₃ , and Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	Shunyi Li, Jan Morasch, Andreas Klein, Christina Chirila, Lucian Pintilie, Lichao Jia, Klaus Ellmer, Michael Naderer, Klaus Reichmann,	Physical Review B, 88, 045428 (2013), http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045428	Publicat	3.767

		Melanie Grötting, Karsten Albe			
16	Synthesis and Raman scattering of multiferroic Fe-Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ core-shell wire arrays	Mihaela Baibarac, Marian Sima, Elena Matei, Iuliana Pasuk, Lucian Mihut	Phys. Status Solidi A, 1–6 (2013) / DOI 10.1002/pssa.201330062	Publicat on-line	1.469
TOTAL F.I. lucrari publicate					38.3425
17	Strain-driven formation of monoclinic nano-domains in epitaxial SrRuO ₃ thin films	C. Ghica, R.F. Negrea, L. C. Nistor, F. C. Chirila, L. Pintilie	Microscopy and Microanalysis	Trimisa	2.495
18	Schottky barrier versus surface ferroelectric depolarization at Cu/Pb(Zr,Ti)O ₃ interfaces	Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, Cristina Chirila, Lucian Trupina, Raluca Negrea, Lucian Pintilie, Cristian M. Teodorescu	ACS Applied Materials & Interfaces	In evaluare	5.008
19	The effect of the top electrode interface on the dielectric properties of epitaxial BaTiO ₃ thin films	L. Pintilie, L. Hrib, G. A. Boni, C. Chirila, I. Pasuk, I. Pintilie	Applied Physics Letters	In evaluare	3.794
20	Giant pyroelectric coefficient determined from the frequency dependence of the pyroelectric signal generated by epitaxial Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ layers grown on single crystal SrTiO ₃ substrates	M. Botea, A. Iuga, L. Pintilie	Applied Physics Letters	In evaluare	1.897
TOTAL F.I. lucrari trimise la publicat					<i>13.194</i>
TOTAL F. I. lucrari trimise sau publicate					51.536

Consider ca dupa 17 luni de la inceperea proiectului rezultatele raportate sunt peste asteptari, avand in vedere reducerea bugetului cu 50 % in anul 2013 fata de planificarea initiala. Pericolul ajustarilor bugetare negative se va reflecta in dificultatea de a mentine angajati tinerii angajati in urma concursurilor organizate pentru ocuparea pozitiilor de student la doctorat si post-doc.

Director de proiect
Dr. Lucian Pintilie