

Raport stiintific

pentru perioada 1.01.2014-31.12.2014

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

1. Caracterizarea electrica si magnetica a structurilor de tip jonctiune TER si TMR
2. Prepararea structurilor core-shell

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

- 1.1. Masuratori electrice la diferite temperaturi; magnetorezistenta
- 1.2. Masuratori in camp magnetic; studiul cuplajului magnetoelectric sau magnetocapacitiv
- 2.1. Prepararea structurilor core-shell cu faza feroelectric si faza feromagnetica
- 2.2. Caracterizare structurala; investigarea cuplajului magnetoelectric si al prezentei multiferoicitatii

Rezultatele obtinute in urma desfasurarii celor patru activitati, in scopul indeplinirii celor doua obiective ale etapei pe 2014, vor fi prezentate in continuare pentru fiecare echipa de cercetare.

Echipe 0 (echipa directorului de proiect)

Echipe 0 a avut contributii la realizarea primului obiectiv, participand la activitatile 1.1 si 1.2 (in special pe partea de masuratori electrice la diferite temperaturi. Pentru masuratori in camp magnetic, pentru caracterizari structurale si pentru investigatii de compozitii s-a colaborat cu echipele 1, 2 si 3. Rezultatele principale au fost urmatoarele:

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 aceeasi 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
Φ_B^0 (eV) positive polarity	0.14	~0.1	0.11	0.38	0.26	0.21	0.22	0.19	0.92	0.31
Φ_B^0 (eV) negative polarity	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.

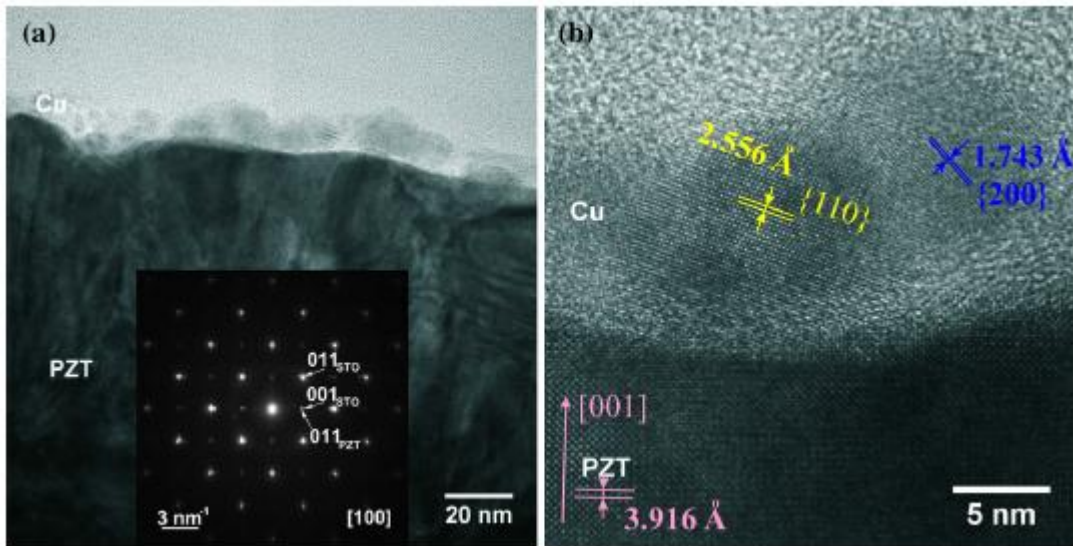


Fig. 1 Imagini TEM pentru un strat de Cu depus prin MBE pe suprafata unui strat epitaxial de PZT.

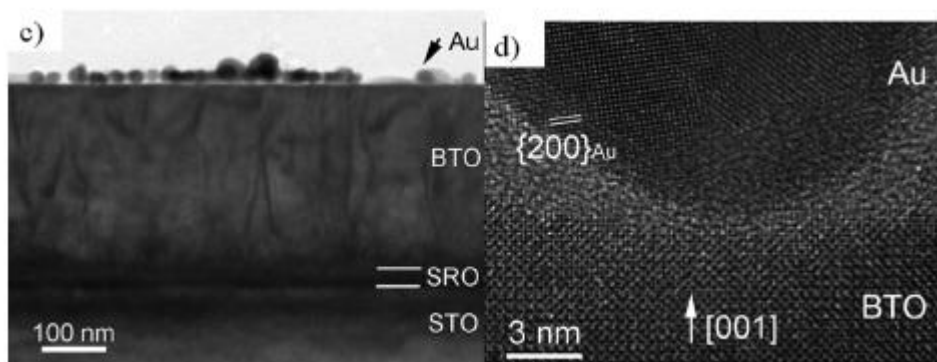


Fig. 2 TEM pentru un strat de Au depus prin MBE pe suprafata unui strat epitaxial de BTO.

2. 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 insa 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.

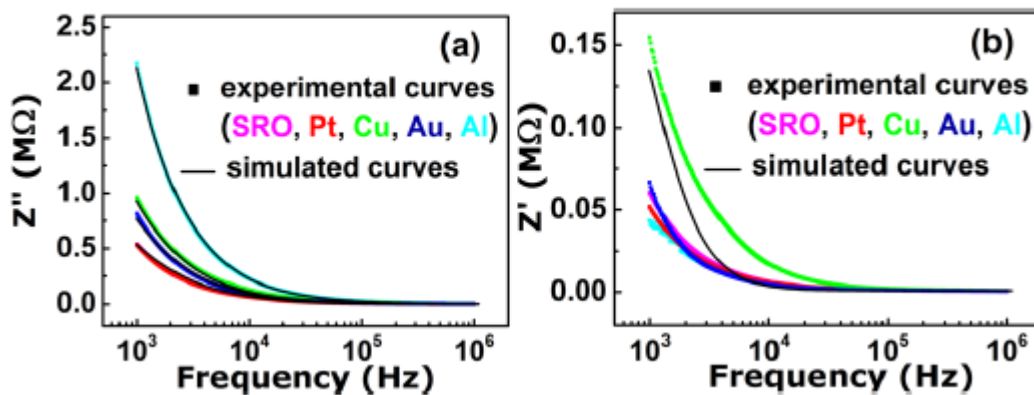


Fig. 3 Curbele simulate si cele experimentale pentru partea imaginara (a) si reala (b) a impedantei unui strat epitaxial de BTO cu diferite metale ca electrozi superiori.

3. 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.

Echipe 1 (responsabil Mariana Stefan)

Echipe 1 a contribuit la obiectivul 1 si partial la obiectivul 2. Rezultatele principale pot fi sintetizate astfel:

1. A fost pusa in evidenta existenta unei faze monoclinice in stratul de SRO depus pe suport monocristalin de STO cu orientare (001). Stratul de SRO joaca rol de electrod pentru filmele feroelectrice de PZT sau BTO.

2. Au fost investigate caracteristicile structurale a straturilor subtiri de PZT cu raport Zr/Ti egal cu 52/48 (granita morfotropica), depuse pe suport de STO monocristalin si pe suport 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 sleuire mecanica plan-parallel pe fetele laterale perpendicular pe directia cristalina [010] a substratului de SrTiO₃, urmate de subtiere ionica in fascicule ionice de 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 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 SrTiO_3 si de Si. Filmul de PZT se foloseste ca strat feroelectric in structuri cu aplicatii in nanotehnologie (ex: FeRAM). Structurile feroelectrice investigate sunt alcatuite din: substrat monocristalin de SrTiO_3 (sau STO) sau Si, electrod inferior de SrRuO_3 (sau SRO), strat feroelectric (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 feroelectric cat si microstructura interfetelor dintre straturi au o importanta primordiala in ceea ce priveste comportamentul feroelectric 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. 1a 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 SiO_2 nativ. Cele doua diagrame de difractie de electroni (Fig. 1b 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. 1b 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 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_{Si} si 020_{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. 1d). 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. 2a) 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_2 amorf de 4 nm grosime. In mod similar, imaginea HRTEM la interfetele STO-SRO si SRO-PZT arata cresterea epitaxiala a straturilor de SRO si

PZT, respectand relatia epitaxiala $(001)_{\text{PZT}} \parallel (\dots)_{\text{SRO}} \parallel (001)_{\text{STO}}$ si $(010)_{\text{PZT}} \parallel (\dots)_{\text{SRO}} \parallel (010)_{\text{STO}}$. Campul de deformari poate fi observat in imaginile HRTEM prin contrastul datorat dislocatiilor de nepotrivire de retea. Contrastul campului de deformari este vizibil, de asemenea, in imaginea la marire mica din Fig. 1a, în special de-a lungul interfetei SRO-PZT.

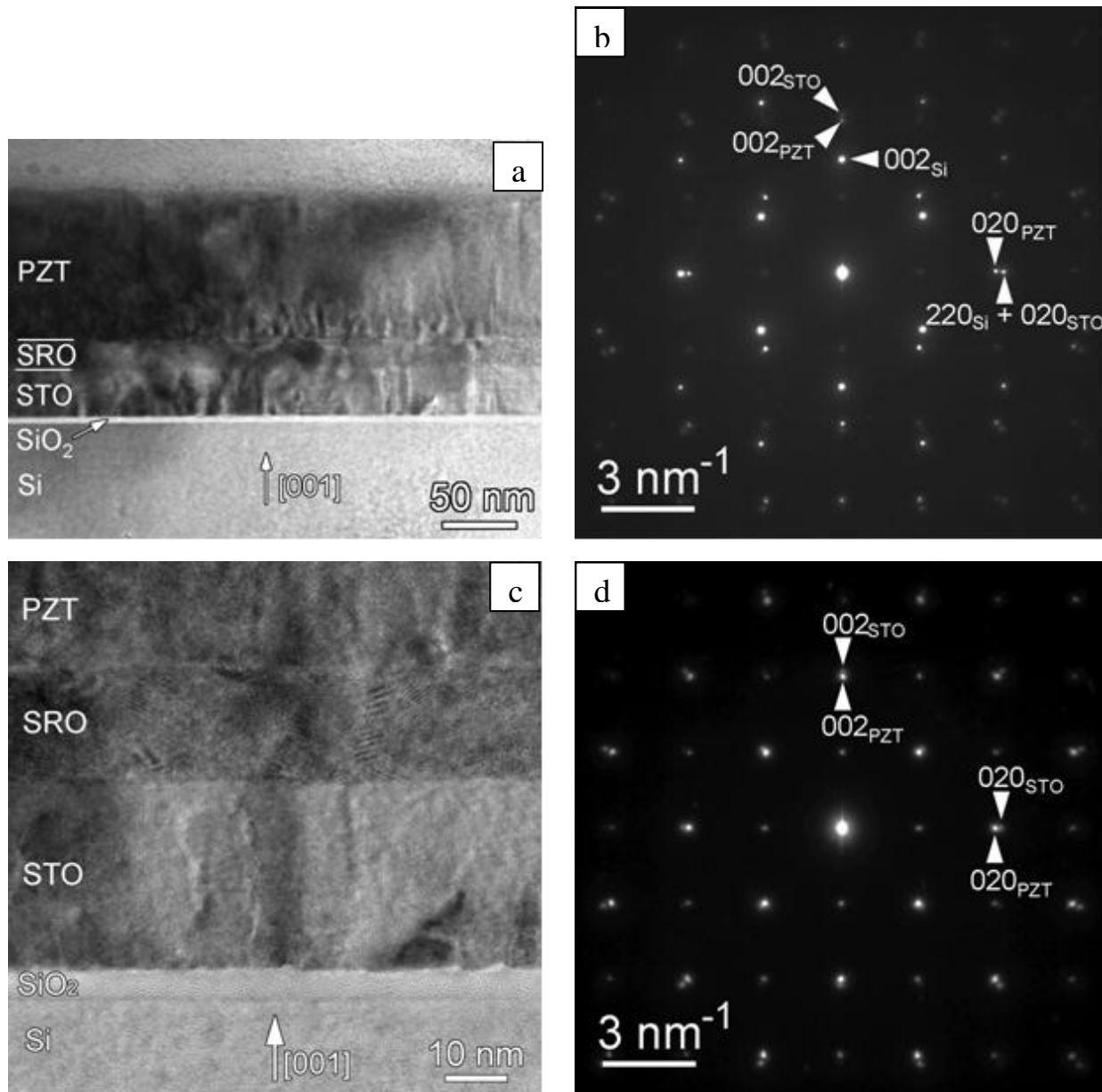


Figura 1. (a) Imagine TEM la marire mica aratand structura multistrat PZT/SRO/STO/Si. (b) Diagrama de difractie inregistrata pe o arie mare ce include substratul de Si si straturile depuse. (c) Imaginea TEM la marire mare aratand prezenta unui strat amorf de SiO₂ intre substratul de Si si stratul de STO. (d) Diagrama de difractie inregistrata pe o arie ce include doar straturile depuse.

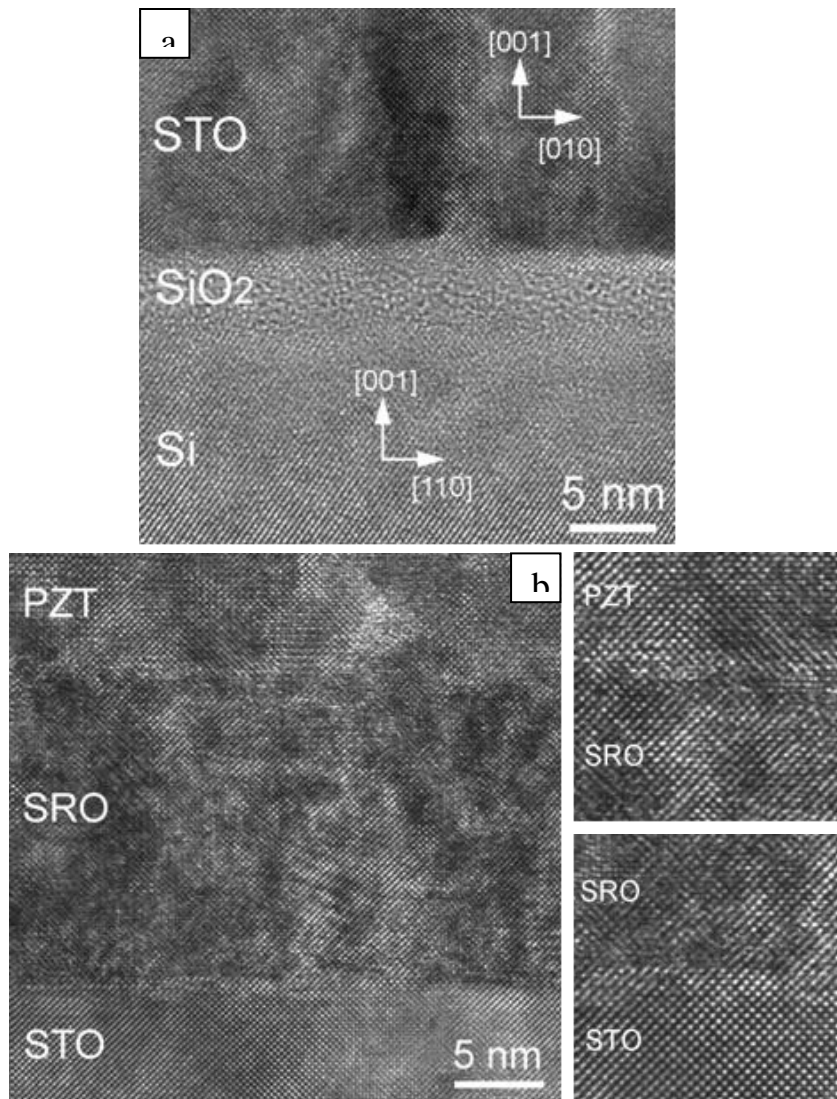


Figura 2. (a) Imaginea HRTEM la interfata Si-STO. (b) Imaginea HRTEM si detaliile marite ale interfetelor STO-SRO si SRO-PZT.

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. 3a contine o imagine HRTEM a probei multistrat, incluzand substratul de Si orientat de-a lungul axului de zona $[1-10]_{Si}$. Fig. 3a contine spectrul de putere corespunzator care este modulul patrat al transformatei Fourier a imaginii HRTEM, reproducand diagrama de difractie din Fig. 1b. 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. 3c 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 rețele in imaginea HRTEM. Aspectul de franje in ariile corespunzatoare straturilor STO, SRO si PZT se datoreaza normalizarii fazei geometrice in intervalul $[-\pi, +\pi]$. Franjele colorate corespund salturilor fazei de la $-\pi$ (albastru inchis) la $+\pi$ (galben deschis). Cu toate ca informatia cantitativa arata nu este usor de interpretat, imaginea de faza poate fi privita ca un model moiré ce reflecta nepotrivirea de retea dintre

substratul de Si (luat ca referinta) si straturile de PZT, SRO si STO. Distantele medii dintre franje masurate in imaginea de faza de-a lungul ariilor STO/SRO si PZT sunt de 10 nm si respectiv 3.3 nm. Aceste distante corespund spatierii D de 9.9 nm dintre franjele moiré pentru sistemul Si-STO si 3.4 nm pentru sistemul Si-PZT, conform relatiei $D = d_{Si}^2 / \delta d$, unde δd reprezinta variatia spatierii franjelor dintre 020_{STO} , 040_{SRO} si 020_{PZT} in raport cu spatierea franjelor corespunzatoare substratului 220_{Si} (d^{Si}).

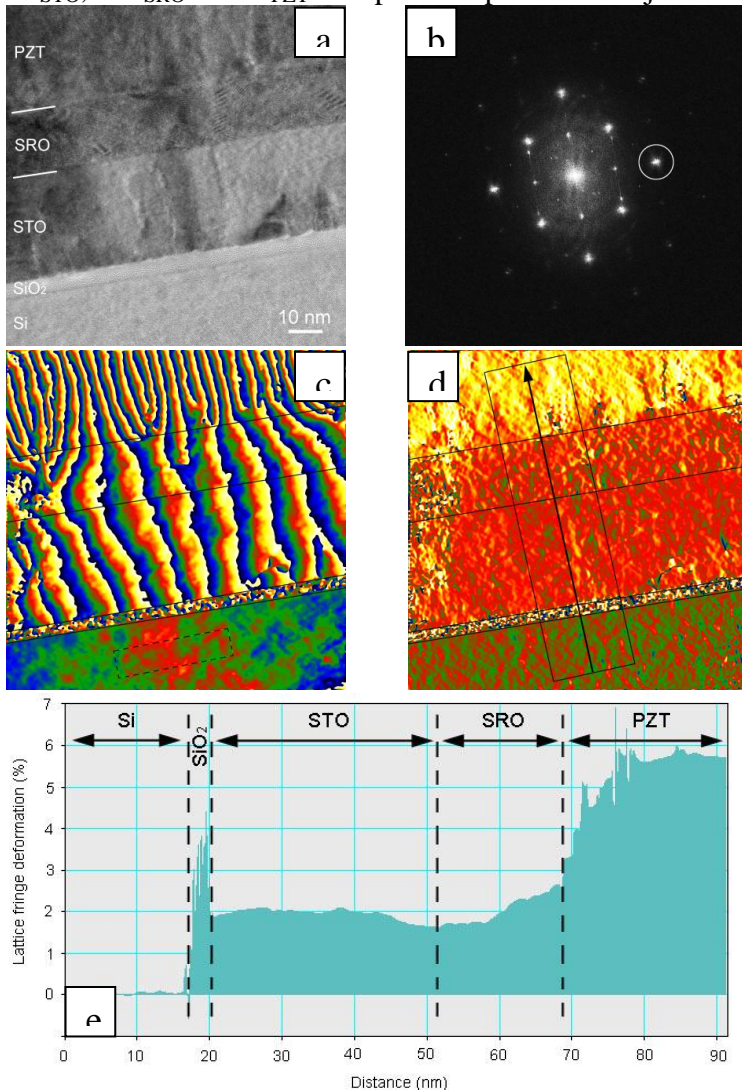


Figura 3. (a) Imagine HRTEM la marire mica a probei PZT/SRO/STO/Si; (b) Spectrul de putere corespunzator imaginii HRTEM din (a); spotul incercuit a fost folosit in analiza deformarii franjelor retelei; (c) harta fazei geometrice corespunzatoare spotului selectat in (b), in raport cu aria de referinta rectangulara marcata in interiorul substratului de Si; (d) harta deformarii franjelor retelei in raport cu planele retelei $(220)_{Si}$; (e) profilul liniar mediat al deformarii franjelor retelei de-a lungul sagetii 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 $(d-d_{220}^{Si})/d_{220}^{Si}$ 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. 3d. Liniile negre continue marcheaza urma interfetelor dintre straturi. Valorile numerice de-a lungul hartii pot fi citite pe profilele liniare in Fig. 3e plecand din substrat catre stratul de PZT (sageata neagra in Fig. 3e). 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. 3e, 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 fiecărei regiuni de interes folosind rutinele de analiza statistica din programul de microscopie electronica Digital Micrograph. Graficul deformarii rețelei in Fig. 3e 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: $d_{220}^{\text{Si}} = 0.1916$ nm, $d_{020}^{\text{STO}} = 0.1953$ nm. Pentru PZT am folosit valoarea $d_{020}^{\text{PZT}} = 0.2024$ 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. 3c).

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

Imaginea TEM la marire mica din Fig. 4a 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. 4b arata starea de cristalizare a straturilor depuse si relatia cristalografica $(001)_{\text{PZT}} \parallel (\dots)_{\text{SRO}} \parallel (001)_{\text{STO}}$ si $(010)_{\text{PZT}} \parallel (\dots)_{\text{SRO}} \parallel (010)_{\text{STO}}$ in raport cu substratul de STO. Nepotrivirea de rețea dintre STO si PZT conduce la o despicare a spoturilor (002) si (020) foarte vizibila in digrama de difractie din Fig. 4b. Masuratorile realizate in diagrama de difractie arata ca constantele de rețea 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. 5 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. 5) in detaliu prezinta cele doua interfete STO-SRO si SRO-PZT.

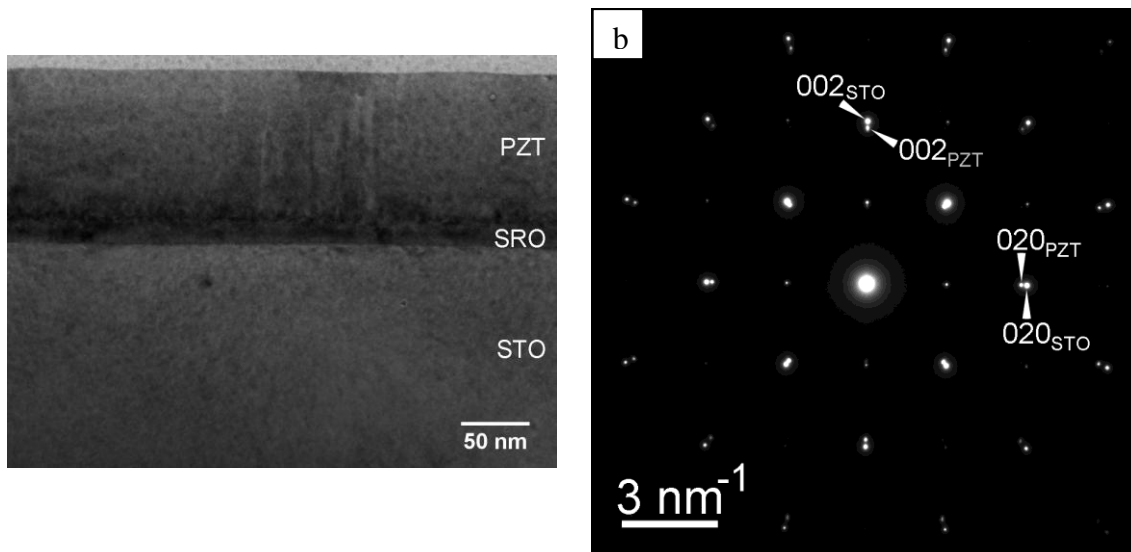


Figura 4. (a) Imagine TEM la marire mica aratand structura multistrat PZT/SRO/STO. (b) Diagrama de difractie inregistrata pe o arie mare ce include substratul de STO si straturile depuse de PZT si SRO.

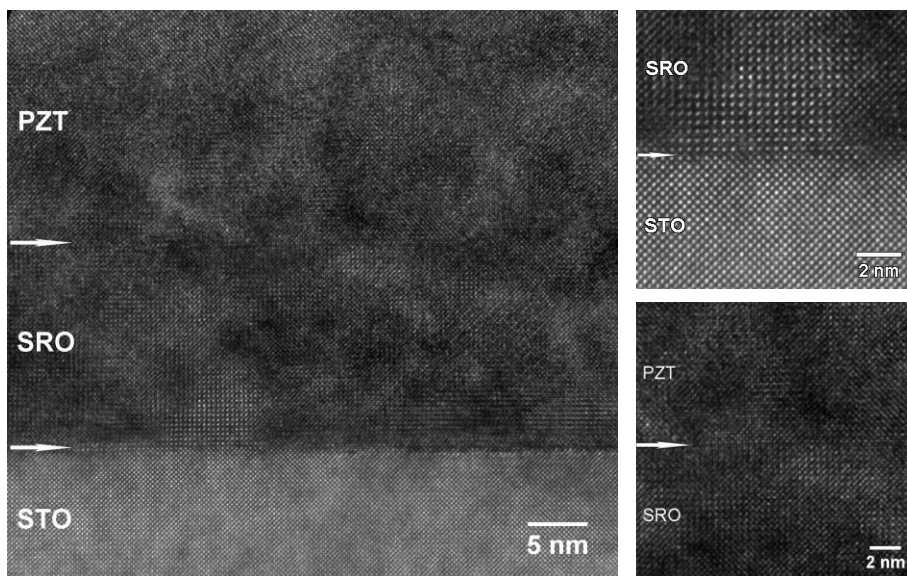


Figura 5. Imaginea HRTEM a structurii PZT/SRO/STO si detaliile marite ale interfetelor STO-SRO si SRO-PZT.

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.

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

In cadrul acestei etape a proiectului 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.).

Rezultatele investigatiilor structurale

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.

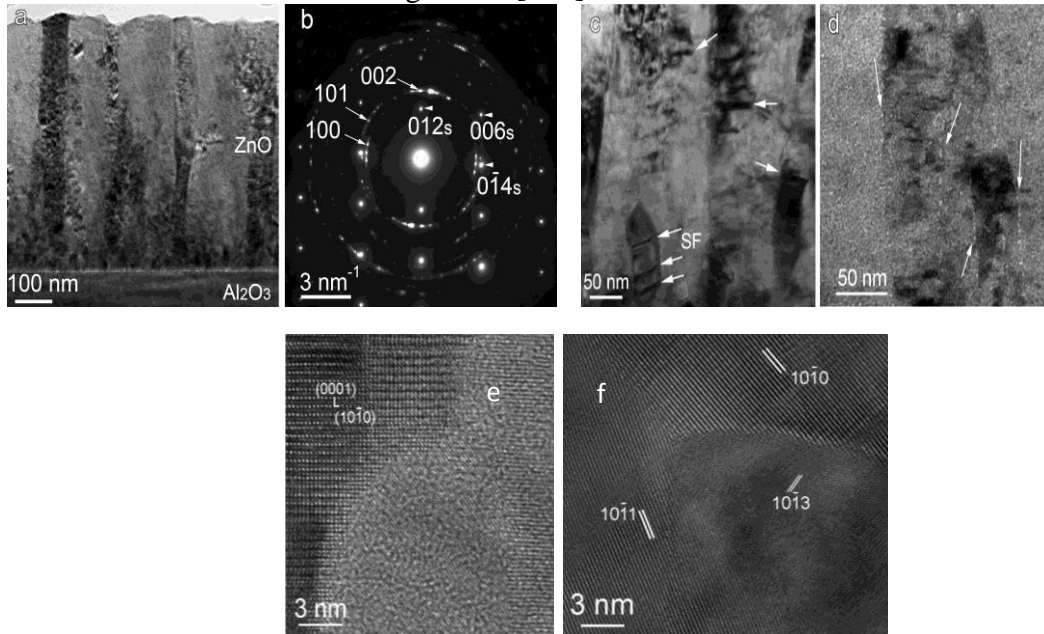


Figura 1. (a) Imagine TEM transversala prezentand cresterea columnara a filmului de ZnO. (b) Imagine de difractie de electroni evidentiind orientarea cristalografica a filmului de ZnO texturat in raport cu substratul de safir (spoturi indexate cu s). (c) Defecte de impachetare in coloanele de ZnO (marcate 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. 1) 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. 1b). La interfata dintre coloanele cristaline de ZnO au fost observate incluziuni de material amorf cu dimensiuni de 2-5 nm (Fig. 1d si 1e). 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. 1f).

Rezultatele investigatiilor RES

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

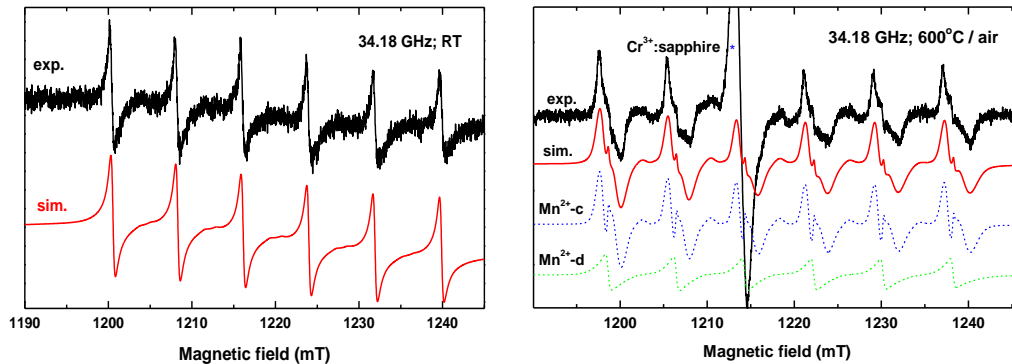
cuart cu diametrul interior de 2 mm/ diametrul exterior de 3 mm. Masuratorile RES efectuate atat pe proba proaspat depusa cat si pe proba supusa la tratamente termice in aer cu durata de 15 min. la temperaturile de 300, 400, 500 si respectiv 600 °C au relevat prezenta unor centri paramagnetici asociati 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 $KMnO_4$. Deoarece pulberea de ZnO nu prezinta spectru RES, rezulta ca ionii Mn^{2+} au fost formati in decursul depunerii filmului.

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

$$H = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} + A\vec{S} \cdot \vec{I} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] - \mu_N g_N \vec{B} \cdot \vec{I} \quad (1)$$

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 ZnO proaspat depus prezinta un spectru caracteristic ionilor de Mn^{2+} localizati substitutional in noduri de Zn^{2+} in ZnO. Figura 2a 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 ZnO [3], aratand faptul ca ionii impuritate de Mn^{2+} sunt localizati numai in incluziunile de faza amorfa de la granitele grauntilor cristalini.



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

In spectrul RES al filmului incalzit la 600 °C timp de 45 min. se observa prezenta unui alt centru corespunzator localizarii ionilor Mn^{2+} in ZnO cristalin (denumit Mn^{2+} -c in Fig. 2b). 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 Mn^{2+} -c se formeaza dupa tratamentul termic de la 400 °C iar cresterea intensitatii spectrului sau, progresiv cu temperatura de tratament termic, este insotita de scaderea intensitatii spectrului centrului asociat fazei amorfe Mn^{2+} -d.

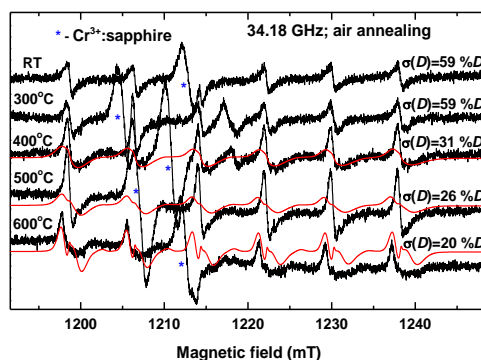


Figura 3. Spectrele experimentale ale ionilor de Mn^{2+} in filmul de ZnO supus tratamentelor termice (negru). Spectrele simulate ale centrilor Mn^{2+} -c (rosu) cu diferite valori ale parametrului de largire $\sigma(D)$.

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. 3), se datoreaza atat cristalizarii fazei amorse 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.

Concluzii

Cercetarile noastre au aratat ca, in filmele nanostructurate, chiar si impuritati foarte solubile precum Mn^{2+} in ZnO se aglomereaza la granitele de graunti, ramanand distribuite neomogen in apropierea acestora chiar si in urma unor tratamente termice, daca tratamentele au loc la temperaturi la care difuzia de volum este slaba. Aceste rezultate arata faptul ca, in cazul filmelor nanostructurate, impuritatile prezente pot ajunge la concentratii locale suficient de ridicate pentru a afecta proprietatile magnetice si de conductivitate electrica, chiar daca concentratia lor raportata la intreg filmul este foarte scazuta.

Unul dintre cele mai importante rezultate este dezvoltarea unei metode simple, statistic relevante si nedistructive de determinare a impuritatilor paramagnetice segregate la granitele de graunti in filme nanostructurate izolatoare si semiconductoare.

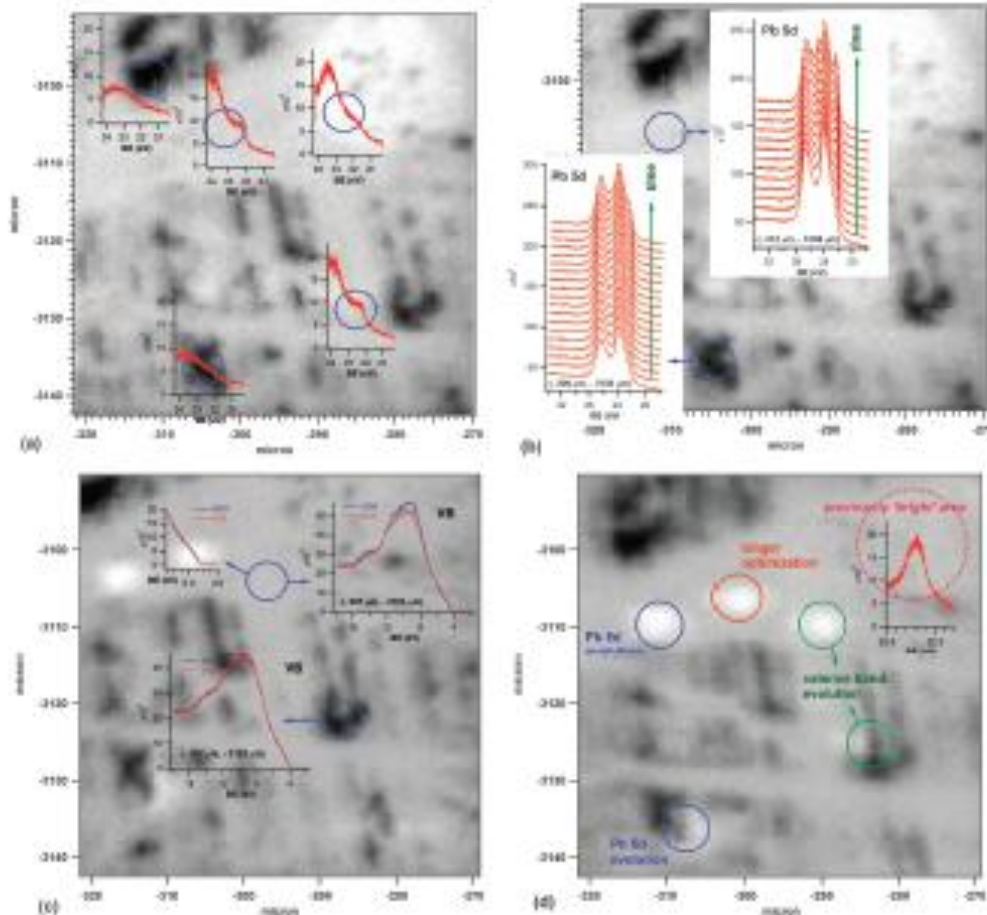
Bibliografie

- [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)

Echipa 2 (responsabil Cristian Mihail Teodorescu)

Echipa 2 a colaborat cu echipele 0 si 1 la realizarea obiectivului 1. Pe langa rezultatele prezentate mai sus, echipa 2 a intreprins in premiera studii de spectro-microscopie cu fotoemisie de electroni pe straturi subtiri feroelectrice, utilizand radiatie sincrotron la facilitatea Sincrotron ELETTRA Trieste, Italia.

Rezultatele au pus in evidenta existenta de arii cu sarcina de polarizare necompensata, ceea ce ar putea fi util in aplicatii de fotocataliza. Un exemplu de imagine obtinuta prin acest experiment este prezentat in figura urmatoare.



Date de spectromicroscopie obtinute pe un strat subtire de PZT cu grosime de 250 nm. Petele mai intunecate denota o intensitate mai mica a fotoelectronilor emisi, ceea ce sugereaza modificari in structura electronica a suprafetei.

Echipa 3 (responsabil Petre Badica).

Aceasta echipa a contribuit atat la obiectivul 1 cat si la obiectivul 2, colaborand cu echipele 0 si 4.

Rezultatele obtinute sunt prezentate mai jos.

S-au abordat 2 cai vizand studiul cuplajului magnetic si magneto-electric la interfete de tip FE/FM si anume: **(a)** modificarea caracteristicilor magnetice intr-un strat subtire FM (grosimi de zeci de nm) cuplat interfacial cu un material FE, atunci cand se modifica starea de polarizare in FE si respectiv **(b)** studiul fenomenelor de magneto-transport in structuri FM bidimensionale cuplate la structuri FE.

i: Sistemul $\text{FeNi}(100 \text{ nm})/\text{PMN-PT}/^{57}\text{Fe}(40\text{nm})/\text{FeNi}(20 \text{ nm})$

Structura de tip $\text{FeNi}/\text{PMN-PT}/\text{Fe}/\text{FeNi}$ a fost preparata prin depunerea in pulverizare (DC si RF) a filmelor de FeNi si, respectiv, Fe pe o placuta comerciala de PMN-PT. Acesta este un substrat monocristalin de $72\% \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 28\% \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), cu grosimea de 300 de microni si cu orientarile $\langle 001 \rangle$ in lungime, $\langle 0-11 \rangle$ in latime si $\langle 011 \rangle$ in grosime. Un prim electrod de FeNi de 100 nm a depus pe substratul de PMN-PT. Pe cealalta parte a placutei de PMN-PT (de grosime 300 microni) s-a

depus un strat de Fe (imbogatit in izotopul de ^{57}Fe) acoperit ulterior cu un strat subtire de FeNi (pentru protective). Grosimile stratului de Fe si respectiv ale acoperirii de FeNi au fost alese a.i. sa se poata obtine spectre CEMS si semnale MOKE, sa permita obtinerea de electrozi uniformi si sa fie suficient de subtiri pentru a simti cuplaje interfaciale. Masuratorile electrice au fost realizate cu un ferotester, utilizand un semnal triunghiular, iar tensiunea maxima aplicata a fost de 200 V. Depolarea electrica a fost realizata prin aplicarea unui camp de polarizare descrescator, precum este aratat in Figura i.1., unde este prezentata si curba de polarizare.

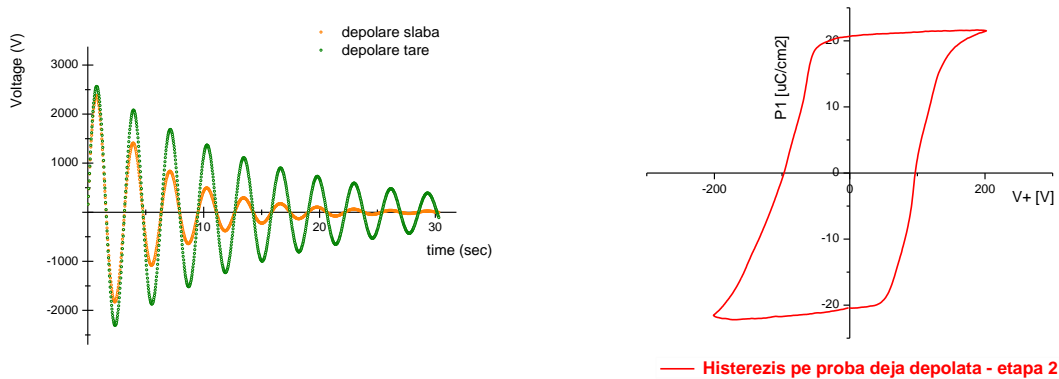


Figura i.1. Forma tensiunii electrice de depolare pentru 2 variante: una slaba (decrement mare), si una tare (decrement mai mic). In dreapta este histerezisul de polarizare.

Masuratorile magneto-optice au fost realizate cu un dispozitiv miniMOKE, utilizand o sursa de tip dioda laser ($\lambda=640$ nm). Au fost obtinute curbe de histerezis dupa o polare si respectiv dupa o depolare partiala a placutei FE (cu electrozi FM).

Curbele de histerezis MOKE ale probei FeNi/PMN-PT/Fe/FeNi, achizitionate pe fata Fe/FeNi, dupa polarea la 200 V (stanga), si dupa depolare partiala (dreapta), sunt prezentate in Fig.i.2. S-au considerat diverse orientari ale campului aplicat in raport cu o axa fixa din planul filmului FM (unghiurile sunt mentionate in legende).

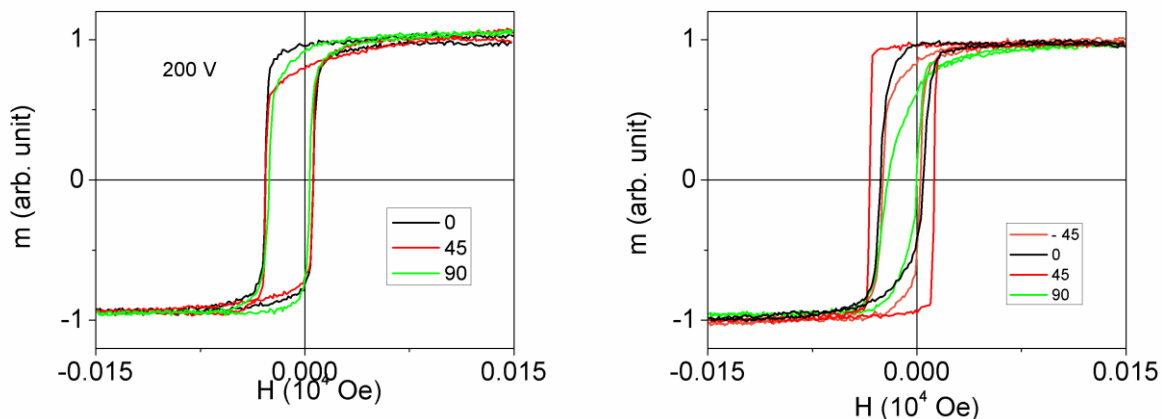


Figura i.2. Curbele de histerezis MOKE ale probei FeNi/PMN-PT/Fe/FeNi, achizitionate pe fata Fe/FeNi, dupa polarea la 200 V (stanga), si dupa depolare partiala (dreapta), in diferite orientari: perpendicular pe camp (linia neagra), la 45 de grade (linia rosie) si paralel cu campul aplicat (linia verde). Deplasarea centrului curbelor de histerezis, spre stanga cu aprox 10 Oe este legata de campul remanent al a electromagnetului.

Se urmaresc in principal 2 parametri si anume: (i) modificarea gradului de texturare a filmului magnetic si (ii) modificarea campului coercitiv. De mentionat ca o proba se considera perfect texturata daca isi modifica forma ciclului (in urma rotirii campului fata de directia de magnetizare usoara) de la un aspect rectangular la un aspect liniar si respectiv netexturata magnetic daca forma ciclului ramane nemodificata prin rotirea campului. Rationamentul este valabil in cazul filmelor de tip monodomenii magnetice (sau ansamble de monodomenii), ceea ce s-a probat a fi valabil in cazul filmelor suficient de subtiri, cu spinii orientati in planul filmului. Acest aspect este evidentiat de fapt prin spectrul Mossbauer corespunzator unui sistem similar (diferentiat datorita unui strat de acoperire de FeNi mai redus, care sa permita scaparea electronilor de conversie din stratul de Fe), prezentat in fig.i.3. Spectrul evidentiaza o componenta majoritara magnetica, cu o contributie spectrala de 78 %, atribuita fazei α -Fe (atestand formarea unui film de fier bine structurat). Sunt prezente insa si doua componente secundare (una magnetica si una nemagnetica), cu o contributie spectrala de aproximativ 15 si 7 %. Prima este atribuita fierului din filmul de Fe-Ni, iar cea de a doua unor pozitii de Fe^{3+} datorate patrunderii atomilor de la interfata dinspre filmul de Fe inspre stratul oxidic PNM-PT. Tinand cont de componenta spectrala, se poate deduce ca au difuzat atomi de fier din filmul metalic, dintr-o grosime efectiva de aprox 1/10 din grosimea filmului de Fe. In aceste conditii avem de a face cu o interfata relativ larga, care poate fi daunatoare inducerii unui cuplaj magneto-electric efficient (se va urmari obtinerea unor interfete cat mai netede). Pe de alta parte, spectrele Mossbauer arata clar (prin intermediul intensitatilor liniilor spectrale implicate), orientarea momentelor magnetice din patura de Fe bcc, strict in planul filmului.

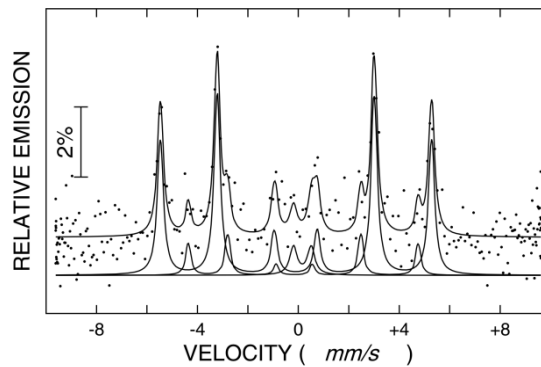


Fig. i.3. Spectrul Mossbauer cu electroni de conversie, obtinuti pe o proba similara, dar cu un strat de acoperire de FeNi, mai redus in grosime, pentru a permite scaparea electronilor de conversie generati in filmul de Fe, in urma evenimentelor de absorbtie Mossbauer.

Ca urmare, s-a apelat la procedura rotirii filmului de Fe in propriul plan, pentru a modifica unghiul dintre o directie de referinta din planul filmului si directia campului aplicat in timpul achizitionarii ciclului de histerezis. In acest sens rotirea s-a facut pentru a proba eventuale modificari in textura magnetica (directia de referinta din planul filmului avand urmatoarele orientari: perpendiculara pe camp, la 45 de grade si paralela cu campul aplicat).

Figura i.2 evidentiaza situatia in care prin polare se reduce gradul de textura magnetica in timp ce depolarea partiala induce cresterea sensibila a texturii magnetice (modificarea evidenta a formei ciclului la rotirea probei in raport cu campul aplicat, trecerea facandu-se de la o forma rectangulara la o forma diagonala aplatizata). Campul coercitiv maxim, corespunzator directiei de usoara magnetizare -in cazul existentei texturii- creste usor (de la 20 Oe la aprox 24 Oe) in cazul probei partial depolate. In concluzie, aceste masuratori permit studiul cuplajului interfacial FM/FE prin intermediul observarii influentei gradului de polarizare a materialului FE asupra texturii magnetice a filmului FM.

ii: Sistemul STO(1 0 0)/SRO(20 nm)/BFO(100 nm)/⁵⁷Fe(30 nm)/FeNi(20 nm).

Filmul de BFO (grosime de aproximativ 100 nm) a fost depus prin PLD pe substrat de STO(1 0 0), cu strat intermediar de SRO (grosime de aproximativ 20 nm). Filmul de Fe a fost depus prin pulverizare in RF pe filmul de BFO si a fost acoperit ulterior cu un strat subtire de Fe_{0.2}Ni_{0.8}, depus prin pulverizare in DC (pentru a se evita oxidarea filmului de Fe). Filmul de Fe a fost imbogatit in izotopul ⁵⁷Fe in timpul depunerii prin pulverizare in RF. Masuratorile magneto-optice au fost realizate cu un dispozitiv miniMOKE, utilizand o sursa de tip dioda laser (λ=640 nm). Masuratorile magnetice la temperatura scazuta s-au efectuat prin magnetometrie SQUID. Masuratorile de Spectroscopie Mössbauer de electroni de conversie au fost realizate in geometrie perpendiculara (directia radiatiei γ perpendiculara pe planul probei).

Figura ii.1 prezinta curbele de histerezis MOKE ale probei STO(1 0 0)/SRO/BFO/Fe/FeNi, colectate la temperatura camerei, cu diverse orientari ale campului in raport cu o directie fixa din planul filmului si anume: la 0 grade, la 45 de grade si la 90 de grade. Se observa quasi-invarianta formei ciclui la rotirea probei, ceea ce implica lipsa texturii magnetice. Campul coercitiv este de aprox 60 Oe, aproape triplu fata de cel din cazul filmului precedent, lucru care poate oferi o prima indicatie asupra unui cuplaj interfacial FM/FE, diferit de cazul precedent.

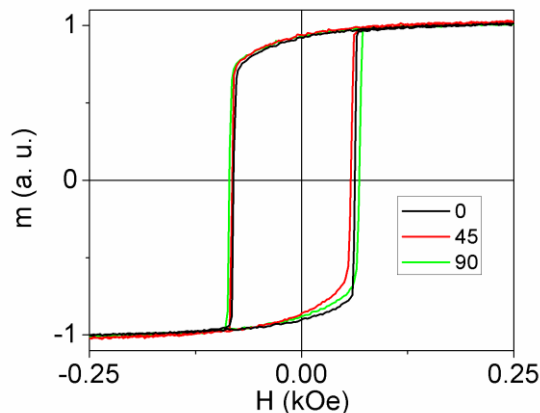


Figura ii.1. Curbe de histerezis MOKE ale probei STO(1 0 0)/SRO/BFO/Fe/FeNi, colectate la temperatura camerei, in diverse orientari ale campului fata de o axa de referinta, in planul filmului. Deplasarea centrului curbelor de histerezis, spre stanga cu aprox 10 Oe este legata de campul remanent al a electromagnetului.

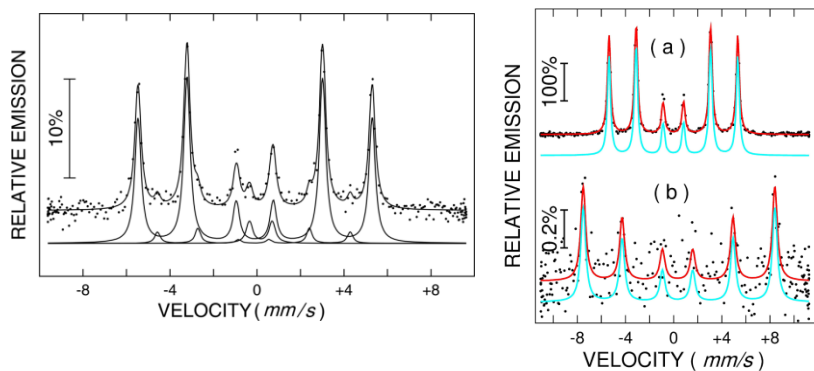


Figura ii.2. Spectre CEMS obtinute pe sistemul STO(1 0 0)/SRO/BFO/⁵⁷Fe/FeNi (stanga) respectiv pe foita Fe metalic (structura bcc ideala) si BFO (structura perovskitica)

Pentru a analiza mai in detaliu aspectele legate de interfata FM/FE s-a procedat la studierea filmului FM (imbogatit in izotopul ^{57}Fe) prin spectroscopie Mossbauer cu electroni de conversie (CEMS). Spectrul obtinut pe acest sistem este prezentat in Fig. ii.2 (stanga). In partea dreapta a aceleiasi figuri, sunt prezentate spre comparatie spectrele CEMS obtinute pe o foie de Fe bcc de calibrare, respectiv pe un film mai gros de BFO. Se observa clar prezenta in film a 2 faze magnetice, dintre care una (net majoritara) are parametrii foarte apropiati de ai Fe bcc si este atribuita filmului de Fe, cea de a doua, de camp hiperfin mai mic este atribuita fazei fcc Fe-Ni (din patura de acoperire). In sfarsit, exista si o faza paramagnetica (contributie spectral de numai cateva procente) atribuita atomilor de Fe care au difuzat in structura oxidica (din contributia spectrala se poate estima ca interfata defectata (patura efectiva de atomi de Fe care au difuzat in FE) este de maximum 1 nm. Nu se observa semnal venit din stratul de BFO, care contine si el fier (spectrul magnetic al acestuia implicand insa un camp hiperfin mult mai mare –a se vedea spectrul CEMS pe filmul BFO simplu). Conform spectrului mentionat, spinii Fe sunt complet orientati in planul filmului, ceea ce permite o interpretare bidimensionala a evolutiilor magnetizarii. In acest punct este de mentionat ca filmul de BFO este atat un feroelectric (FE) cat si un antiferomagnet (AF) la camera.

Dependenta magnetizarii intregului sistem in functie de temperature este prezentata in figura ii.3. Experimentul propus este urmatorul. Se aplica la camera un camp dat (reprezentate sunt cazurile unui camp de 0.1 T respectiv de 1 T), se incalzeste sistemul spre temperatura Neel a AF-ului apoi se raceste in acest camp pana la temperaturi scazute (se inregistreaza evolutia magnetizarii pe intregul process. In primul rand se observa usoara divergenta a celor 2 curbe de magnetizare pe intervalul comun de temperatura (300 K – 390 K), subliniind pe de o parte cuplajul paturii FM la patura AF si pe de alta parte neatingerea temperaturii Neel a filmului AF ($T_N > 390$ K).

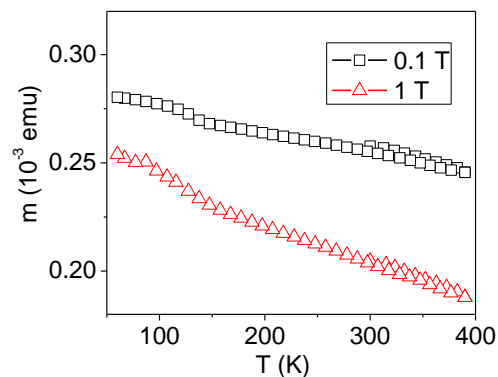


Figura ii. 3. Dependenta momentului magnetic de temperatura pentru proba STO(1 0 0)/SRO/BFO/Fe/FeNi, in camp magnetic aplicat de: 0.1 T si 1 T.

Faptul ca magnetizarea pe curba de racire este usor inferioara celei de pe curba de incalzire, arata predispozitia filmului BFO de a se afla in starea AF sub un camp crescut (daca sistemul se afla in apropierea temp de tranzitie). Argumentul este sustinut si de scaderea mai rapida a magnetizarii in proba pe care se aplica un camp mai mare. Se observa de asemenea metatranzitia spre o stare partial feromagnetica la o temp de aprox 120 K (raportata intr-unul din articolele precedente). De mentionat ca: (i) interpretam aceste comportari ca fiind legate de comportarea BFO si nu de cea a filmului de Fe si (ii) valoarea mai scazuta a magnetizarii in sistemul supus unui camp mai mare se datoreaza existentei unei componente diamagnetice provenind de la substrat.

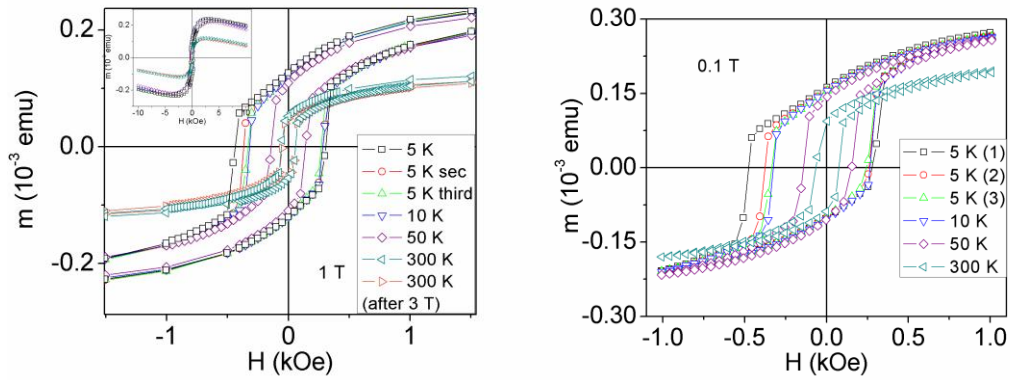


Figura ii.4. Curbe de histerezis magnetic ale probei STO(1 0 0)/SRO/BFO/Fe/FeNi achizitionate la temperaturile: 5 K (3 cicluri consecutive), 10 K, 50 K si 300 K, dupa racirea in camp de 1000 Oe (stanga), respective 10.000 Oe (dreapta).

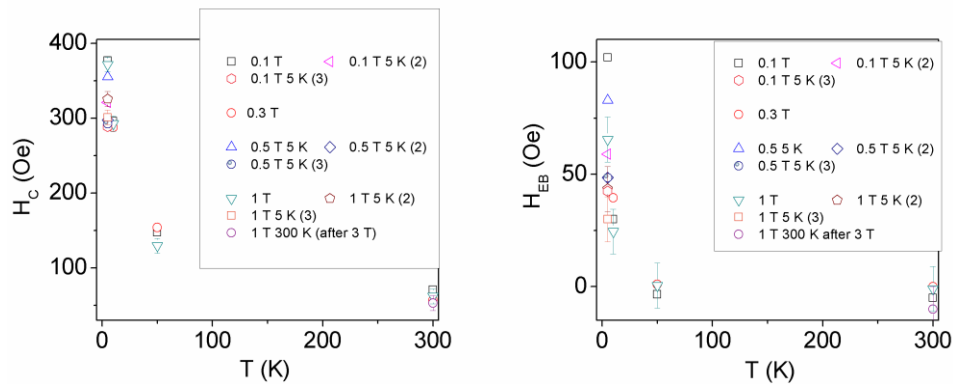


Figura ii.5. Dependenta de temperature/training/camp de racire a cuplajului unidirectional de schimb al probei STO(1 0 0)/SRO/BFO/Fe/FeNi (stanga), respectiv a celui uniaxial (dreapta)

Curbele de histerezis obtinute la temperaturi crescatoare, dupa racirea in camp (0.1 T respectiv 1 T) pana la 5 K, sunt prezentate in fig ii4 (stanga si respectiv dreapta) . Ca o prima observatie este de mentionat deplasarea pronuntata a ciclului de histerezis la temp scazute, spre valori negative de camp, ceea ce implica existent unui fenomen de exchange-bias, ca dovada certa a existentei cuplajului interfacial intre cele doua paturi FM/FE. De mentionat ca la originea acestui cuplaj nu sta atat particularitatea de FE a filmului de BFO cat mai ales cea de AF (deci discutam de un cuplaj de schimb la interfata, de natura pur magnetica). Odata evidentiata acest cuplaj se pune problema dependentei lui de temperatura, de marimea campului de raciere si respectiv de efectele de training. Acestea pot fi urmarite prin figurile ii.5 (stanga-dependenta campului de exchange bias, dreapta - dependenta coercitivitatii).

Sumarizat, aceste dependente indica urmatoarele: (i) cuplajul unidirectional este prezent numai pt temperaturi scazute (pana in 10 K), (ii) cuplajul unidirectional are un optim in functie de campul aplicat (el scade continuu pt raciri in campuri de peste 0.1 T) (iii) efectele de training au tendinta de saturare la valori maxime ale campului de exchange bias de aprox -50 Oe, (iv) este posibila obtinerea unor campuri de exchange bias pozitive daca racirea se face sub campuri foarte intense, (v) campul coercitiv scade foarte rapid cu temperatura pana in 50 K si mult mai lent peste 50 K, proband astfel variatia datorata unui cuplaj uniaxial la interfata. Valoarea campului corcitiv la camera de aprox 60 Oe dupa racierea in camp, comparata cu aprox aceeasi valoare inainte de racirea in camp, arata anularea oricarui tip de cuplaj interfacial (unidirectional sau uniaxial) la aceasta temperatura. Deoarece, pentru aplicatii ar fi de interes pastrarea acestui cuplaj (daca se poate, implicand ambele componente) inclusiv la camera, se vor cauta

posibilitati de preparare respective raciere adecvata in camp (spre exemplu, plecand de deasupra T_N sau aplicand campuri foarte mari).

iii: Sistemul STO(1 0 0)/LSMO(x)/PZT/⁵⁷Fe(20 nm)

S-a intentionat studiul interfetei FE/FM atat prin observarea modificarilor magnetice cat si a fenomenelor de magneto-transport in filmul FM, induse de interfatarea cu filmul FE. Deoarece filmul LSMO din structura poate prezenta el insusi proprietati magneto-rezistive si respectiv magnetice, s-a inceput cu studiul filmului de baza LSMO, crescut pe STO. Pentru inceput s-a studiat un film de LSMO cu grosimea de 40 nm (s-au crescut prin PLD si sisteme cu grosimi de 20 si respectiv 100 nm). Masuratorile de magneto-transport s-au facut pe un sistem PPMS (Quantum Design), intr-un montaj in 4 puncte (in geometrie CIP), aplicand campul perpendicular pe planul probei si evident perpendicular pe directia de curgere a curentului. Masuratorile magnetice s-au facut pe SQUID.

Este cunoscut faptul ca oxidul cu structura perovskitica de tip LSMO prezinta pe de o parte un caracter de half metal (curent polarizat de spin, cu potential ridicat de aplicare in spintronica), cu temperatura critica, T_C , spre dezordinea magnetica, deasupra temp camerei si pe de alta parte prezinta un efect interesant de magnetorezistenta colosala (CMR). Din pacate efectul de CMR implica aplicarea unor campuri mari, ceea ce limiteaza posibilele aplicatii. S-a raportat recent ca aceste sisteme pot prezenta si un efect de magnetorezistenta in campuri mici (interpretat ca un fenomen de magnetorezistenta legat de anizotropia magnetica –AMR-). In timp ce existenta fenomenului de CMR a fost atribuita imprastierii electronilor polarizati pe momentele locale din interiorul grauntilor magnetici, existenta fenomenului de AMR a fost atribuita imprastierii electronilor polarizati pe marginea grauntilor ordonati magnetic. Cum in prezenta campurilor mari apropierea de temperatura critica permite usor maximalizarea momentului magnetic pe unitatea de formula, este de asteptat ca efectul CMR sa creasca in apropierea tranzitiei, in timp ce in campuri mici, apropierea de temp critica reduce momentul magnetic pe graunte si ca urmare si efectul AMR. Cu mentiunea ca existent unui cuplaj magneto-electric ar influenta mult mai usor starea de magnetizare a grauntelui magnetic comparativ cu modificarea comportarii momentului magnetic localizat, este evident faptul ca un astfel de efect s-ar simti mai usor la nivelul modificarii efectului AMR. Pentru a studia aceste aspect, s-a incercat initial gasirea temperaturii de tranzitie pe filme LSMO puternic texturate (prin masuratori termomagnetice) si abia apoi observarea efectelor magnetorezistive in astfel de structuri simple, de tip STO/LSMO (rezultate obtinute pe proba CP-32). Curbele termomagnetice arata scaderea magnetizarii la zero la o temperature T_C , de aprox 350 K, ceea ce a condus la ideea anizei caracteristicilor de MR putin sub aceasta temperatura.

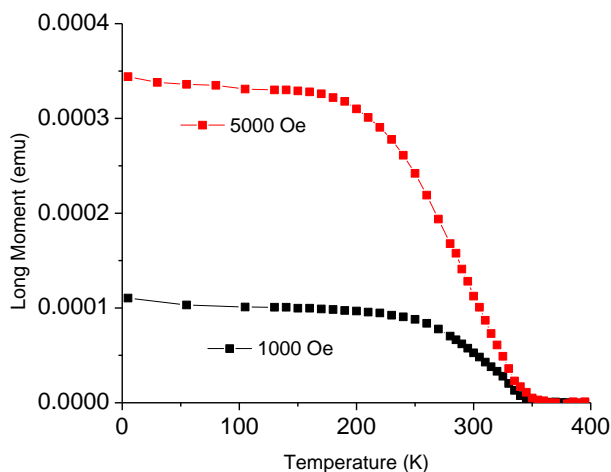


Fig. iii.1. Curbe termomagnetice (in 2 campuri aplicate) obtinute pe o structura de tip STO/LSMO (rezultate obtinute pe proba CP-32).

Evolutiile rezistentei in functie de campul aplicat la 2 temperaturi (300 K si 325 K) sunt prezentate in Fig. iii.2 (stanga, respective dreapta).

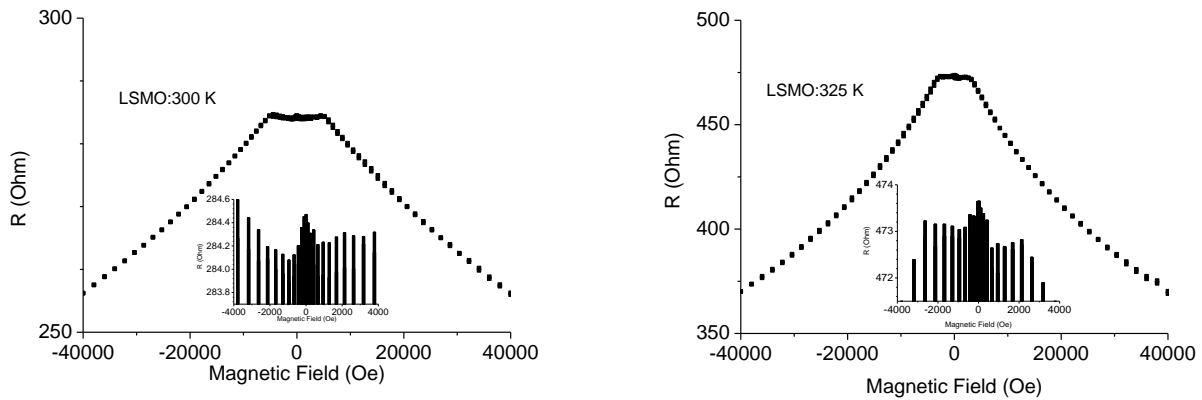


Fig. iii.2. Curbe de magnetorezistenta (dependenta rezistentei de campul aplicat), obtinute pe sistemul STO/LSMO (40 nm), la 300 K (stanga) si la 325 K (dreapta). Campul s-a aplicat perpendicular pe planul filmului.

Figurile iii.2 evidentiaza clar un effect CMR care creste cu cresterea temperaturii (de la aprox 10% in camp de 4 T, la 300 K, la aprox 28% la 325 K), dar si un effect AMR, care se manifesta la campuri de sub 500 Oe (vezi inseturi) si care variaza foarte putin cu temperatura, scazand de la aprox 0.09% la 300 K la aprox 0.08% la 325 K. Ambele efecte sunt legate de existenta electronilor polarizati si pot avea aplicatii potentiale in conditiile maximalizarii lor prin optimizarea sistemului respectiv. Ca idee generala, efectul AMR ar trebui sa fie cu atat mai puternic cu cat creste densitatea de graunti perovskitici in film, pe directia de curgere a curentului. Existenta curentului de electroni polarizati (si caracterul half-metalic) este dealtfel probata si de evolutia rezistentei sistemului in functie de temperature, prezentata in fig iii.3.

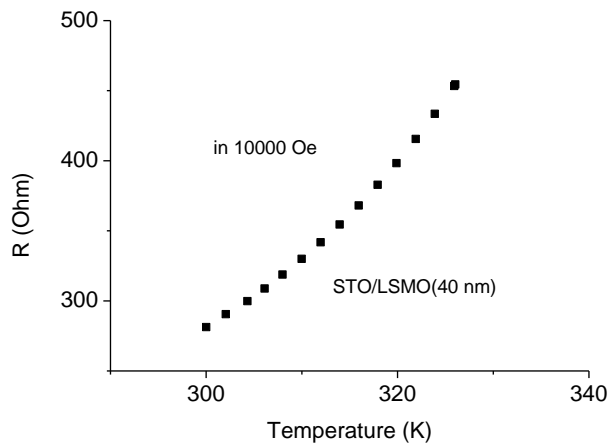


Figura iii.3. Dependenta rezistentei de temperatura, masurata intr-un camp de 10000 Oe aplicat perpendicular pe planul filmului.

Deoarece este de asteptat ca efectul interfetei FM/FE se fie mult mai pronuntat pe procesul de AMR decat pe cel de CMR, iar efectul AMR este foarte mic in filmul de LSMO interfatat cu filmul FE, s-a considerat ca un studiu mai eficient se poate face pe un al doilea electrod, care sa prezinte un effect AMR clasic si anume pe un film de Fe deus pe PZT.

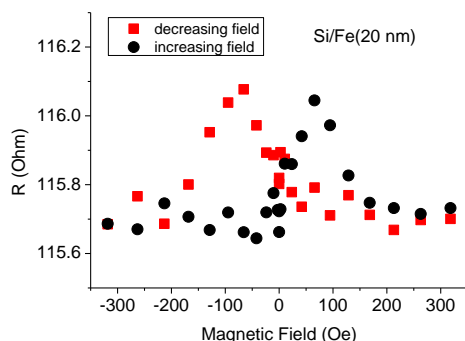


Figura iii.4: Dependenta rezistentei de campul aplicat, pem un film de Fe(20nm) depus pe Si.

Filmul de Fe(20 nm) s-a depus prin rf sputtering pe o structura STO/LSMO/PZT, depusa prin PLD. Pentru referinta s-a luat cazul unui film de Fe(20nm) depus in conditii identice, dar pe substrat de Si. Pe acesta s-a observat la camera un effect MR de aprox 0.2 %,deci dublu fata de sistemul LSMO (fig iii.4). Din pacate, pe sistemul similar de tip PZT/Fe(20nm), nu s-a putut obtine nici un effect MR in limita rezolutiei experimentale), aplicandu-se campul atat perpendicular cat si paralel cu planul filmului (conditii de masura identice cu cazul cazul filmului de Si/Fe(20 nm)). De fapt, dependenta rezistentei de temperatura, obtinuta pe acest sistem si prezentata in figura iii.5 (stanga), indica clar pierderea caracterului metalic al filmului de Fe, cel mai probabil datorita prezentei unei interfete foarte defecte.

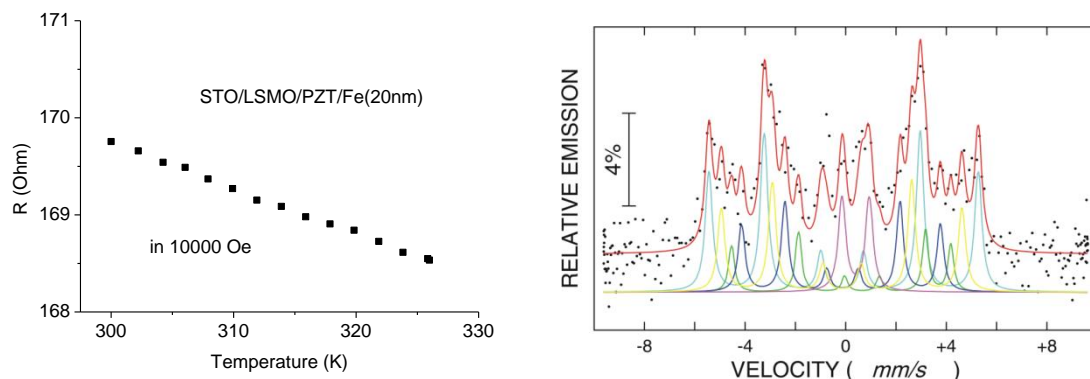


Fig.iii.5: Dependenta rezistentei functie de temperature pe filmul de Fe crescut pe PZT (stanga) si respectiv spectrul CEMS obtinut pe un astfel de film (dreapta).

Pentru a sonda aspectele microscopice ale interfetei FM/FE s-a acumulat spectrul CEMS (figura iii.5 (dreapta). Acesta arata clar ca pe langa prezenta sextetului cu parametrii hiperfini specifici Fe bcc (in proportie de numai 35%), sunt prezente retele magnetice specifice unor faze de fier puternic impurificate cu alte elemente tranzitionale provenite din FE (in proportie spectrala de 55%), ca si o fractie de 10% de Fe^{3+} , datorata difuziei Fe metalic in Fe. Ca urmare, interfata acestui sistem este deosebit de proasta, datorita interdifuziei atomice intre filmele FE si FM, ceea ce explica pe de o parte pierderea caracteristicilor metalice ale filmului FM si pe de alta parte sugereaza imposibilitatea introducerii oricarui tip eficient de cuplaj. In acest sens, cercetarile ulterioare vor fi indreptate in sensul optimizarii calitatii interfetei in astfel de sistem.

Echipa 4 (responsabil Mihaela Baibarac)

Echipa 4 a contribuit partial la ambele obiective, studiile s-au concentrat pe intelegerea fenomenelor care au loc la interfata intre un oxid polar si alt material. Rezultatele sunt prezentate mai jos.

In aceasta etapa atentia este focalizata pe studiul proprietatilor optice ale nanoparticulelor de ZnO sintetizate prin: i) oxidarea electrochimica a aliajului de ZnMn si ii) prin reactia hidrotermala in prezenta fulerenei (C_{60}). Cele doua metode de sinteza conduc la particule de ZnO unidimensionale de tip "needles" si respective flori, a caror proprietati optice sunt studiate prin spectroscopie Raman, fotoluminescenta si microscopie electronica de baleiaj (SEM). In conformitate cu studiile prezentate mai jos sinteza electrochimica conduce la ZnO dopat cu Mn in timp ce sinteza hidrotermala conduce la compozite de tip ZnO/ C_{60} .

2.1 Proprietatile optice ale particulelor de ZnO sintetizate in prezenta C_{60}

Sinteza compozitelor bazate pe nanoparticule de ZnO si nanoparticule de carbon, cum sunt: nanotuburile de carbon cu mai multi pereti [1], nanotuburile de carbon cu un singur perete [2, 3], grafena [4] si fulerena [5] si studiul proprietatilor optice este un subiect de cercetare dezvoltat incepand cu anul 2002. Interesul pentru aceste materiale compozite a avut in vedere aplicatii in domeniul senzorilor cu gaz [6], bateriilor reincarcabile cu ioni de litiu [7], fotocatalizei [8], supercapacitorilor [9, 10], celulelor solare [11, 12], dispozitivelor fotovoltaice hibride organic/anorganic [13], etc. Principalele metode de preparare a compozitelor de tip ZnO/ C_{60} folosite pana in prezent sunt: i) interactia chimica la temperatura de $700^{\circ}C$ a nanofirelor de C_{60} cu particule de ZnO sintetizate prin metoda sono-chimica [14-16]; ii) dispersarea pudrei de ZnO in solutia de toluen cu C_{60} urmata de evaporarea toluenului la $80^{\circ}C$ [5] si iii) depunerea de C_{60} prin spin-coating pe nanofire de ZnO, folosind o solutie de C_{60} in clorobenzen [13]. Tehnicile experimentale cel mai des folosite pentru caracterizarea compozitelor de tip ZnO/ C_{60} obtinute prin intermediul metodelor de preparare mentionate mai sus sunt: microscopia electronica de baleiaj (SEM), difractia de raze X (XRD), spectroscopiade absorbtie UV-VIS si FTIR, difuzia Raman si fotoluminescenta (PL). [5, 13-15] Cele trei tipuri de compozite preparate prin metodele descrise in Ref. [5, 13-15] sunt: i) filme de C_{60} adsorbite fizic pe nanoparticule de ZnO [13], ii) nanoparticule de ZnO sub forma de fire inconjurate de fragmente de C_{60} [14-16] si iii) nanoparticule de ZnO hibridizate cu C_{60} ca rezultat al transferului partial de electroni de la ZnO la C_{60} evidentiat prin schimbarea caracteristicilor vibrationale ale C_{60} [5]. In comparatie cu aceste studii, in prezentul raport va fi studiata influenta adaugarii fulerenei in timpul cresterii particulelor de ZnO cu structura unidimensionala precum si proprietatile optice ale materialului compozit obtinut. In acest scop vor fi efectuate studii de microscopie electronica de baleiaj (SEM), fotoluminescenta si difuzie Raman. Studiile prezentate demonstreaza ca adaugarea C_{60} in timpul sintezei structurilor unidimensionale de ZnO etichetate ca "nano-needles" conduce la schimbarea structurii morfologice a particulelor de ZnO, obtinandu-se structuri morfologice de tip flori. Organizarea nanoparticulelor de ZnO de tip "nano-needles" in flori are ca origine formarea unui produs de reactie secundar, de tipul oxid de fulerena ($C_{60}O$, $C_{120}O$), care era obtinut prin oxidarea in aer a produsului intermediar ZnC_{60} . Pentru explicarea procesului de asamblare a nanoparticulelor de ZnO in prezenta C_{60} in structuri morfologice de tip flori se propune un mecanism chimic pentru formarea compozitului ZnO/ C_{60} .

In acest context, cresterea nanofirelor de ZnO a fost realizata conform procedurii descrise in Ref. 17. Pentru sinteza compozitelor ZnO/ C_{60} a fost utilizata o procedura similara, diferenta constand in adaugarea de C_{60} la amestecul de reactie. Pe scurt, cantitati diferite de C_{60} , cca. 2 si respectiv 10 mg, au fost adaugate la doua solutii apoase de 5 ml de dodecil sulfat de sodiu (SDS) 0.2M care au fost ulterior ultrasonate pentru 30 de minute. Fiecare solutie apoasa de C_{60} -SDS a fost amestecata cu o solutie de NaOH (30 ml, 4M), urmand a fi adaugata prin picurare la solutia apoasa de $ZnCl_2$ (20 ml, 1M) si pastrata pentru 15 minute la $3^{\circ}C$ sub agitare. In continuare, cele doua amestecuri de reactie au fost diluate cu 50 ml apa si agitate la temperatura camerei pentru 1.5 ore. Amestecurile de reactie au fost lasate timp de 5 ore la $85^{\circ}C$ iar precipitatul de culoare alba a fost filtrat si ulterior spalut cu apa deionizata. Compusul

rezultat corespunde unui amestec de C_{60} si $Na_2Zn(OH)_4$ [17]. Pentru a obtine ZnO, pudra compusa din $Na_2Zn(OH)_4$ si C_{60} a fost supusa uscarii la temperatura de $100^{\circ}C$. In final, in prezenta a 2 si respectiv 10 mg de C_{60} , au fost obtinute cca 0.398 g si respectiv 0.416 g de material compozit. Concentratia C_{60} in materialele compozite ZnO/ C_{60} este de 0.5 si respectiv 2.5 %. Aceste probe au fost etichetate ca proba A si respectiv proba B. Alte probe preparate in cadrul acestui raport au fost :

i) probe obtinute prin interactia chimica in faza solida a C_{60} (2 mg) cu $Na_2Zn(OH)_4$ (0.2 g) care au fost etichetate ca probe C.

ii) probe obtinute prin interactia mecano-chimica a C_{60} cu nanoparticulele de ZnO si respectiv cu pudra de Zn prin compresie nehidrostatica timp de 5 minute la o presiune de 0.58 GPa cand au fost obtinute probe sub forma de plachete. Probele denumite D, E si F corespund plachetelor de ZnO cu concentratia de C_{60} de 0.5, 1 si respectiv 5%. Probele G, H si J corespund plachetelor de Zn avand concentratia de C_{60} de 0.125, 0.25 si respectiv 0.5 %.

Spectrele Raman ale compozitelor ZnO/ C_{60} rezultate din interactia chimica/mecono-chimica a C_{60} cu $Na_2Zn(OH)_4$, cu nanoparticulele de ZnO sau cu pudra de Zn au fost inregistrate intr-o geometria "backscattering" la lungimea de unda de excitare de 1064 nm folosind un spectrofotometru FT Raman de la Bruker, model RFS 100.

Spectrele de fotoluminescenta (PL), incluzand spectrele de emisie si de excitare, au fost inregistrate la temperatura camerei (RT) in geometrie la unghi drept folosind un spectrofotometru Fluorolog-3 de la Horiba Jobin Yvon, model FL 3-22.

Imaginile SEM ale particulelor de ZnO cu structura morfologica unidimensionala si respectiv de tip floare au fost inregistrate folosind un microscop Philips SEM 505.

Cunoasterea procesului de crestere a particulelor de ZnO in prezenta C_{60} cat si a proprietatilor optice caracteristice acestor tipuri de structuri deschid noi oportunitati in domeniul aplicatiilor. Fig. 1a prezinta spectrele de PL ale nanoparticulelor unidimensionale de ZnO si ale compozitului ZnO/ C_{60} . Conform Fig. 1a, forma spectrelor de PL a celor doi compusi este similara, fiecare spectru fiind caracterizat printr-o banda de emisie la 390 nm (3.18 eV) de intensitate mica si o banda de emisie cu maximul la 590 nm (2.1 eV) de intensitate mare. Banda PL de la 3.18 eV este asociata recombinarii excitonilor [18, 19], iar banda de PL larga de la 2.1 eV poate fi descompusa in doua componente in verde si portocaliu. Banda de PL de la 3.18 eV isi are originea in recombinarea radiativa a purtatorilor de sarcina liberi capturati in diferitele defecte ale cristalului de volum si suprafata [20-25]. Emisia in verde este asociata vacantelor de oxigen cat si deficientelor de oxigen [20-24], iar emisia in portocaliu este datorata excesului de oxigen si zincului interstitial [24, 25].

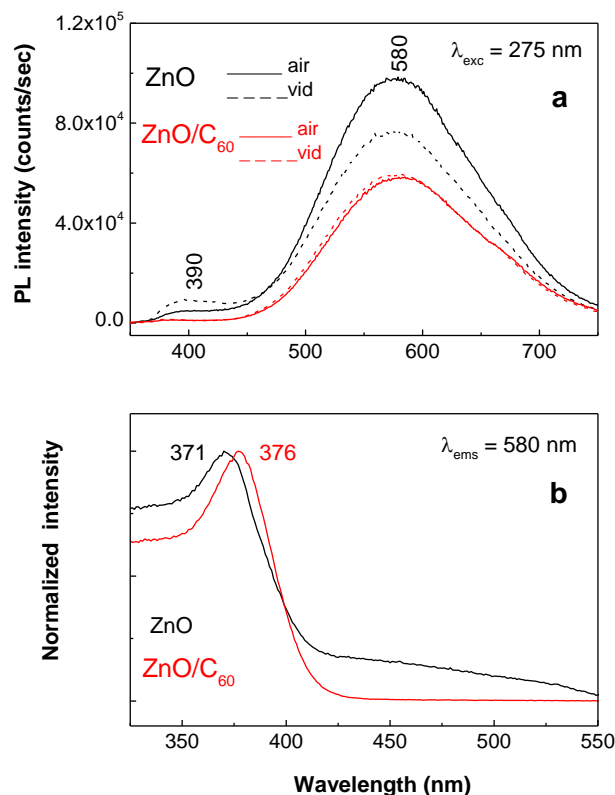


Fig.1 Spectrele de fotoluminescenta ale nanofirelor de ZnO (curbele negre) si ale particulelor de ZnO de tip floare sintetizate in prezenta C₆₀ (curbele rosii) inregistrate la lungimea de excitare de 275 nm in aer si vid (a). Spectrele de excitare ale nanoparticulelor ZnO de tip ‘needle’ si floare sintetizate in prezenta C₆₀ inregistrate la lungimea de unda de emisie 580 nm (b)

In Fig. 2a este ilustrata variatia spectrelor PL ale nanoparticulelor uni-dimensionale de ZnO prin procesul de desorbție a oxigenului de la suprafata particulelor. Acest tip de variatie este ilustrat prin masuratori succesive efectuate la temperatura camerei (RT) in aer si in vid (5.4×10^{-5} mbar). Scaderea intensitatii PL cand spectrele de emisie sunt inregistrate la presiunea de 5.4×10^{-5} mbar este datorata inlaturarii moleculelor de oxigen adsorbite la suprafata particulelor, fapt care conduce la reducerea numarului de centrii de captura ai electronilor si golurilor. In cazul particulelor de ZnO sintetizate in prezenta C₆₀ se observa un comportament diferit. In acest ultim caz, invarianta intensitatii PL atunci cand masuratorile sunt efectuate in aer sau la presiunea de 5.4×10^{-5} mbar indica absenta centrilor de recombinare la suprafata particulelor de ZnO. Aceasta inseamna ca centrii de captura a oxigenului din aer sunt inhibati prin prezenta C₆₀. Acest rationament este sustinut prin modificarea spectrelor de excitare a PL care sunt prezentate in Figura 1. Deplasarea spectrului de excitare a PL de la 3.31 la 3.29 eV, observata atunci cand C₆₀ este adaugat matricei de ZnO, indica o crestere a dimensiunii nanoparticulelor de ZnO. Cresterea in volum a particulelor de ZnO induce atat o deplasare spre valori mai mici a limitei benzii de absorbtie fundamentala cat si o intensitate mai mica a cozii de stari ca rezultat al eliminarii defectelor de suprafata (Figura 1b).

Influenta C₆₀ asupra formei particulelor ZnO este demonstrata in Fig. 2, prin imaginile SEM ale particulelor de ZnO sintetizate in absenta (a₁, a₂) si respectiv in prezenta a 10 mg C₆₀ (b₁, b₂).

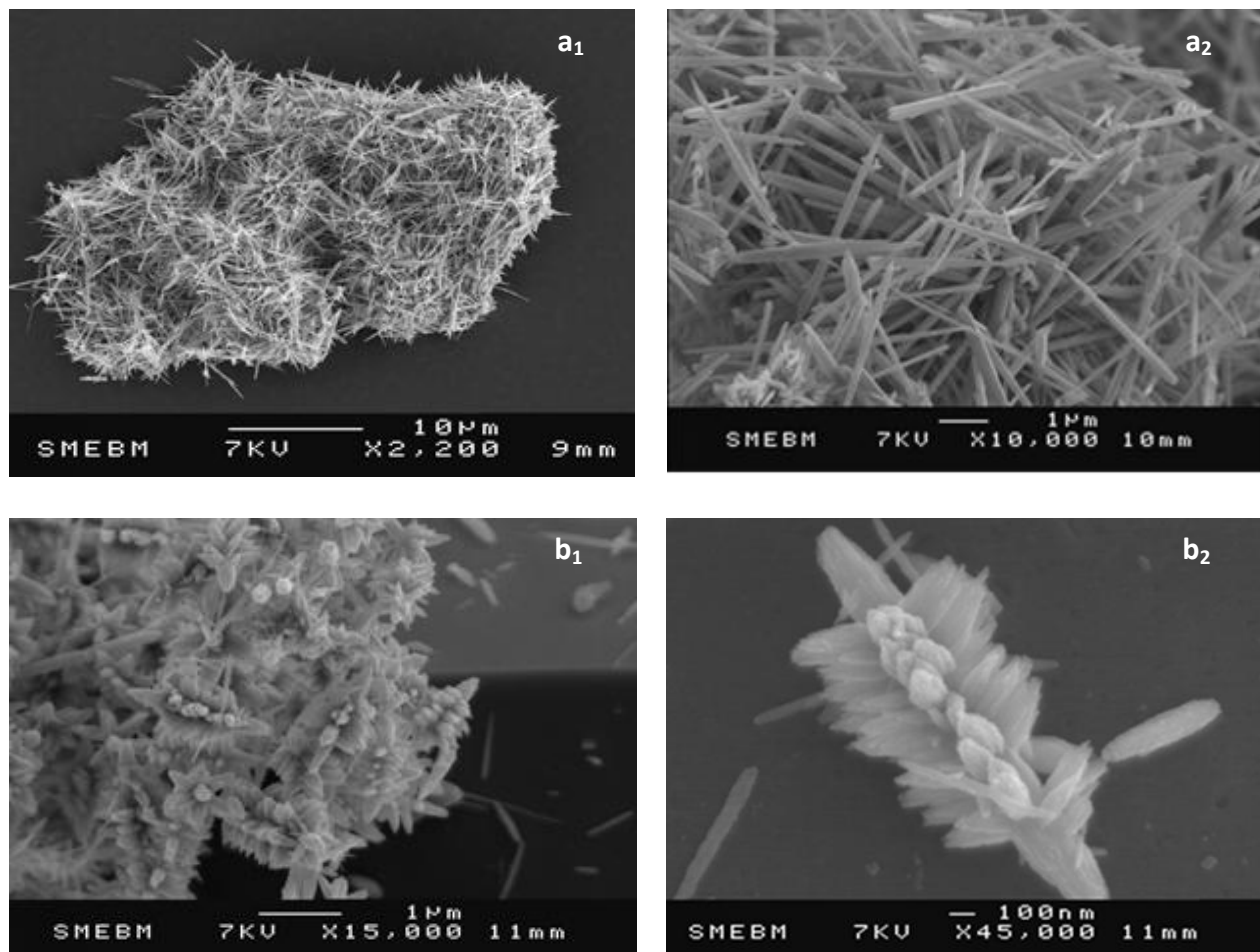


Fig.2 Imaginile SEM ale nano-particulelor de ZnO sintetizate in absenta C₆₀ (**a₁**, **a₂**) si respectiv in prezenta C₆₀ (**b₁**, **b₂**).

Figurile 2 a₁, a₂ prezinta probele de ZnO sintetizate in absenta C₆₀ care au forma de structi unidimensionale de diferite lungimi cu diametre de aproximativ 100 nm. Acest rezultat este in concordanta cu studiile descrise in Ref. 7 si 17. Fig 2 b₁, b₂ evidentiaza structura morfologica de tip floare a particulelor de ZnO sintetizate in prezenta C₆₀. O evidenta a prezentei C₆₀ in matricea de ZnO este prezentata in cele ce urmeaza prin spectroscopie Raman, Fig. 3.

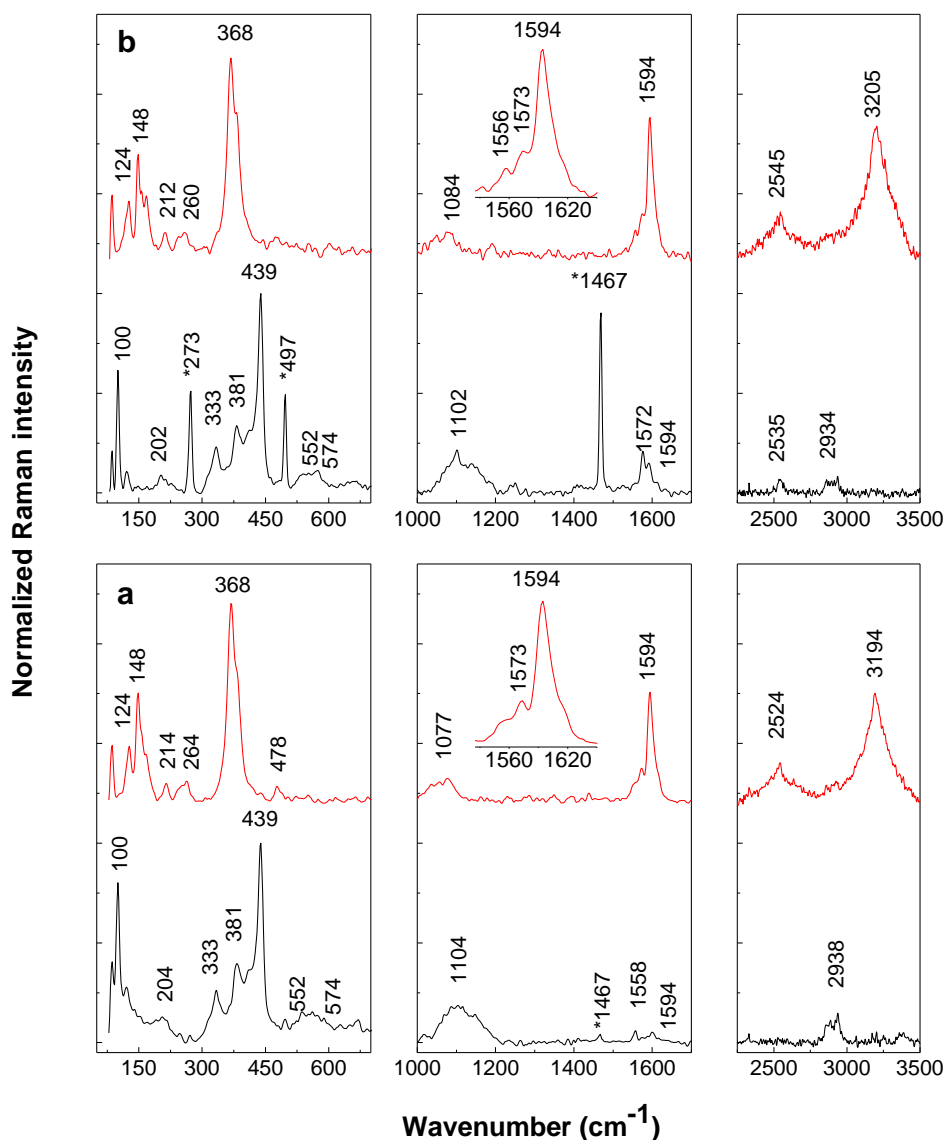


Fig.3 Spectrele Raman ale probelor A (a) si B (b) inregistrate la lungimea de unda de excitare de 1064 nm in etapele formarii $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ in prezenta C_{60} (curbele de culoare rosie) si dupa tratamentul termic al celor doua compozite la 100°C in aer (curbele negre).

Curbele negre in Fig. 3a si b corespund spectrelor Raman ale probelor A si B. Liniile Raman asociate maximelor de la 100, 202-204, 333, 381, 439, 552, 574 si $1102\text{-}1104\text{ cm}^{-1}$ sunt caracteristice ZnO si sunt atribuite urmatoarelor moduri vibrationale: E_2 (frecventa joasa), 2E_2 (frecventa joasa), proces de imprastiere cu mai multi fononi (E_2 (frecventa inalta)- E_2 (frecventa joasa)), $\text{A}_1(\text{TO})$, E_2 (frecventa inalta), 2B_1 (frecventa joasa), $\text{A}_1(\text{LO})$ si modul 2B_1 (frecventa joasa) amplificat [26]. Liniile Raman de la 273, 497, 1467 si $1558\text{-}1572\text{ cm}^{-1}$ observate pe curbele negre in Fig. 3, apartin C_{60} , fiind atribuite urmatoarelor moduri vibrationale: $\text{H}_g(1)$, $\text{A}_g(1)$, ciclul pentagonal $\text{A}_g(2)$ si respectiv $\text{H}_g(8)$ [27]. In conformitate cu studiile anterioare cu privire la agregarea C_{60} [28], benzile Raman situate la $2934\text{-}2938$ si 2535 cm^{-1} , avand valori mici ale intensitatilor relative (curba neagra in Fig. 3b), apartin agregatelor C_{60} . In acest context este important a mentiona prezenta umarului de la 1594 cm^{-1} asociat liniei Raman de la $1572\text{-}1558\text{ cm}^{-1}$. Linia Raman de la 1594 cm^{-1} este observata a fi mai intensa in cazul formarii $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$. In aceasta etapa a studiilor noastre este important a nota ca linia Raman de la 1594 cm^{-1} nu apartine ZnO, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sau a moleculelor izolate de C_{60} . Principalele linii Raman ale

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ (curbele rosii din Fig. 3a si b) sunt situate la aprox 124, 148, 212/214-260/264, 368-373, 1077-1084 si 3194-3205 cm^{-1} si sunt asociate modurilor vibrationale de dedeformarea Zn-O, de translata H_2O , de rotatia HOH, modul de intindere simetrica $v\text{-ZnO}_6$, modulii de oscilatie a ionilor OH⁻ si vibratiile de intindere ale apei [29-32]. Banda Raman situata in domeniul spectral 2250-2750 cm^{-1} avand maximul la cca. 2524 / 2545 cm^{-1} (curba rosie in Fig. 3) in cazul probelor A si respectiv B, nu apartin $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ sau $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ [29]. Aceasta banda a fost adesa raportata ca fiind o caracteristica vibrationala a agregarii C_{60} in diferiti compusi organici prezentand grupari functionale de tip amina si amida. [28] La prima vedere, valoarea mai mare a intensitatii liniei Raman de la 1594 cm^{-1} (curba rosie in Fig. 3) indica o interactie chimica intre $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ si fulerena. Pentru a demonstra aceasta ipoteza, Fig. 4c ilustreaza spectrul Raman al compusului rezultat din interactia chimica dintre $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ si C_{60} . In Fig. 4a sunt ilustrate liniile Raman caracteristice C_{60} avand maximele situate la: 272, 432, 495, 1422, 1467 si 1573 cm^{-1} , care sunt asociate modurilor vibrationale $\text{H}_g(1)$, $\text{H}_g(2)$, $\text{A}_g(1)$, $\text{H}_g(7)$, $\text{A}_g(2)$ si respectiv $\text{H}_g(8)$ [27]. Interactia $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ cu C_{60} conduce la urmatoarele modificari in spectrele Raman ale celor doi constituinti (Fig. 4): i) o deplasare catre energii mari a liniilor Raman ale $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ de la 148 si 213 cm^{-1} (Fig.4b) la 171 si respectiv 219 cm^{-1} (Fig.4c); ii) o deplasare catre energii mici a liniei Raman a C_{60} de la 432 cm^{-1} (Fig. 4a) la 420 cm^{-1} (Fig.4c); iii) conform Fig. 4b, banda Raman complexa a $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$, situata in domeniul spectral 325-420 cm^{-1} , este formata din doua linii cu maximele la 368 si 379 cm^{-1} caracterizate printr-un raport al intensitatilor relative de 1:0.6. Conform Fig.4c, interactia $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ cu C_{60} conduce la disparitia liniei Raman de la 368 cm^{-1} , cea mai intensa linie Raman fiind aceea situata la 379 cm^{-1} si iv) Fig. 4c prezinta de asemenea aparitia a doua benzi Raman in domeniul spectral 1500-1650 cm^{-1} , cu maximele la 1529 si 1591 cm^{-1} .

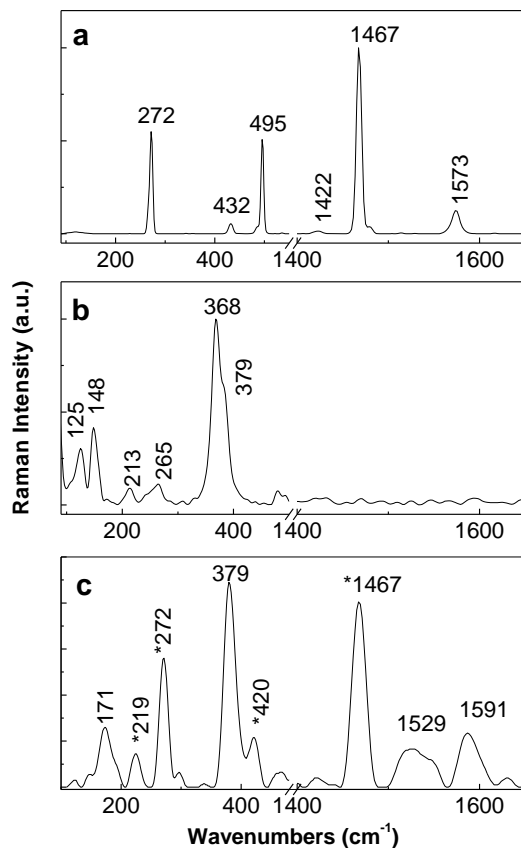
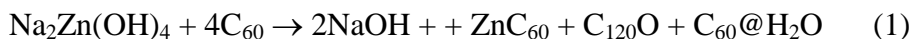


Fig.4 Spectrele Raman la $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ale C_{60} (a), $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ (b) si compozitului rezultat prin interactia chimica a $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ cu C_{60} (c).

Aceste modificari indica faptul ca reactia chimica dintre cei doi constituinti are loc conform ecuatiei (1) :



Disparitia liniei Raman de la 368 cm^{-1} asociata modului vibrational de translatie a moleculei de H_2O cat si deplasarea spre energii mici a liniei Raman asociata modului vibrational $\text{H}_g(2)$ (432 cm^{-1}) al C_{60} confirma formarea unor molecule izolate de C_{60} in stare hidratata, notata $\text{C}_{60}@\text{H}_2\text{O}$ [33]. Spectrele Raman ale oxidului de fulerena C_{120}O este identic cu cel al C_{60} izolat [34]. Referitor la liniile Raman de la 1529 si 1591 cm^{-1} , acestea apartin compusului ZnC_{60} . Aceasta afirmatie este sustinuta de Fig. 5, in care sunt prezentate spectrele Raman ale Zn interactionat mecano-chimic cu C_{60} .

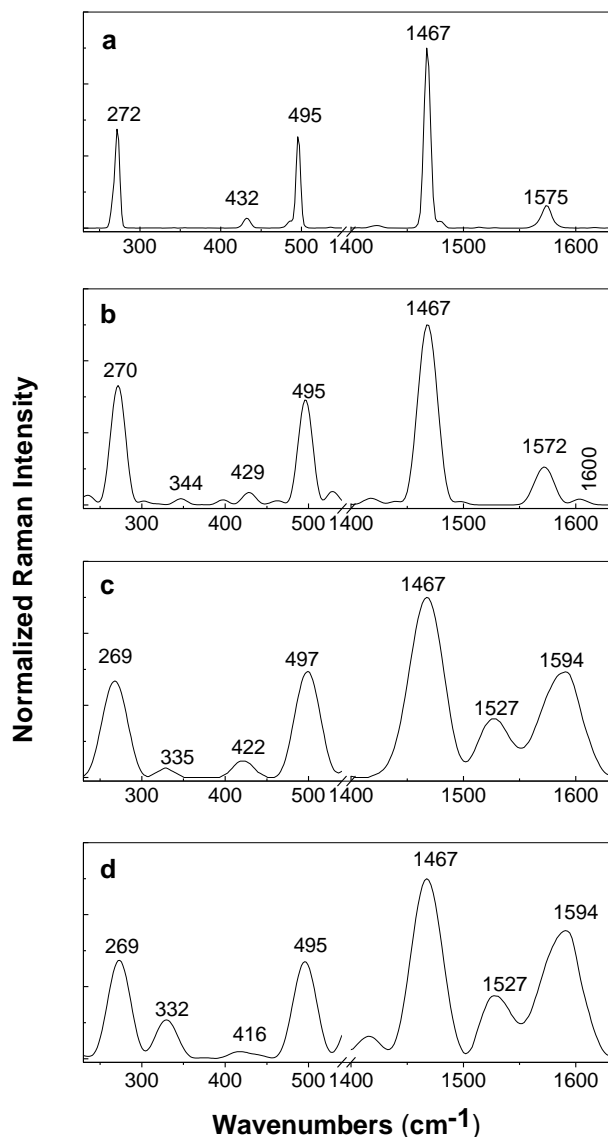


Fig.5 Spectrele Raman la $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ale C_{60} (a) si ale compozitelor notate cu J (b), H (c) si G(d) rezultate prin interactia mecano-chimice a Zn cu C_{60} .

Prezenta liniilor Raman de la 1529 si 1591 cm^{-1} in Fig. 5 este insotita de o deplasare graduala spre energii mici a liniei Raman a C_{60} atribuita modului vibrational $\text{H}_g(2)$ de la 432 la 416 cm^{-1} simultan cu aparitia unei linii noi Raman cu maximul la aproximativ $332\text{-}344 \text{ cm}^{-1}$. Linia Raman, situata in domeniul $300\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$, este caracteristica C_{60} adsorbite pe diferite suprafete metalice (de exemplu suportul de Au, Ref. 32), aceasta fiind asociata modului vibrational metal-fulerena [35]. Acest detaliu este un argument convingator pentru a considera prezenta liniei Raman de la $332\text{-}344 \text{ cm}^{-1}$ ca dovada a existentei modului

vibrational de interfata Zn-C₆₀ in compusul ZnC₆₀. O concluzie privind rezultatele de mai sus este ca compusul ZnC₆₀ este caracterizat prin liniile Raman avand maximele la 332-344, 416, 1529 si 1591 cm⁻¹. Revenind la Fig. 3, prezenta umarului de la 1591 cm⁻¹ poate fi explicata fie ca un rezultat al oxidarii partiale a compusului ZnC₆₀ in urma unui tratamentului termic la 100 °C, fie ca o interactie dintre ZnO si C₆₀. Pentru a argumenta cea de-a doua afirmatie, in Fig. 6 sunt reprezentate spectrele Raman ale nanoparticulelor de ZnO interactionate mecano-chimic cu C₆₀.

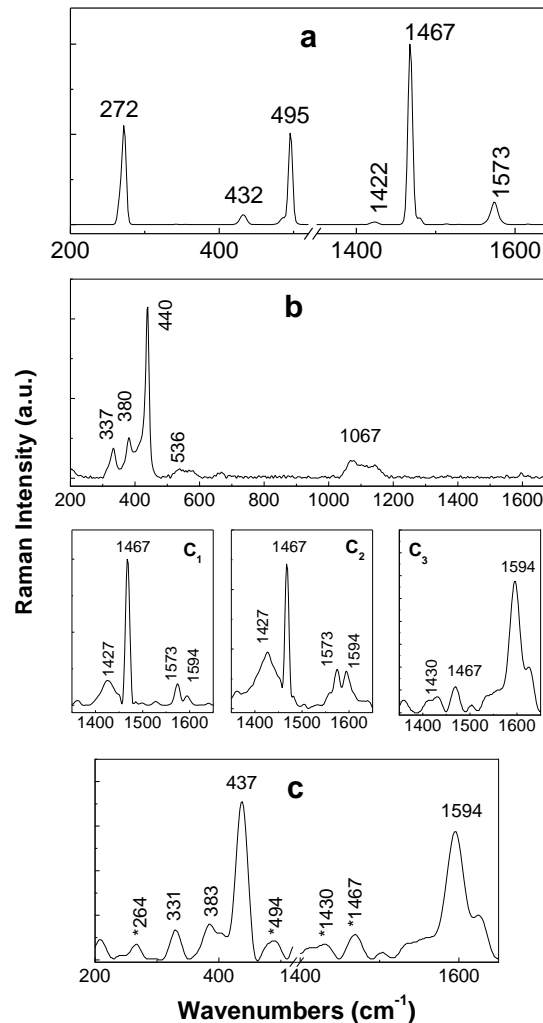


Fig.6 Spectrele Raman la $\lambda_{exc} = 1064$ nm ale C₆₀ (a), nanoparticulelor de ZnO (b) si ale compozitului D (c) rezultat din interactia mecano-chimica a ZnO cu C₆₀. Figurile c₁, c₂ si c₃ prezinta modificarea spectrelor Raman in domeniul spectral 1300-1700 cm⁻¹ in cazul compozitelor notate cu F, E si D.

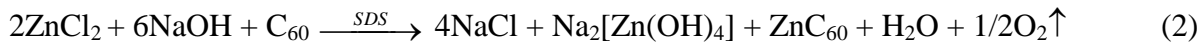
Cele mai importante variatii induse in spectrele Raman ale celor doi constituinti in urma interactiei mecano-chimica a nanoparticulelor de ZnO si diferitele cantitati de C₆₀ sunt inregistrate in domeniul spectral 1350-1650 cm⁻¹. Astfel in Fig. 6c₁, c₂ si c₃ se observa urmatoarele variatii:

- i) prezenta liniei Raman de la 1594 cm⁻¹ care creste gradual in intensitate o data cu cresterea cantitatii de C₆₀ interactionate cu nanoparticulele de ZnO; astfel, in cazul probelor G, H si J, raportul dintre intensitatile relative ale liniilor Raman de la 1467 si 1594 cm⁻¹ (I_{1467}/I_{1594}) este 17, 3.8 si respectiv, 0.2.
- ii) o deplasare graduala spre energii mari a liniei Raman a C₆₀ atribuita modului vibrational H_g(7) de la 1422 (Fig. 6a) la 1427 (Fig.6c₁, c₂) si 1430 cm⁻¹ (Fig. 6c₃) simultan cu modificarea raportului aferent intensitatilor relative ale liniilor Raman atribuite modurilor vibrationale ale ciclului pentagonal A_g(2) si H_g(7). In acest context observam ca pentru probele G, H si J valoarea raportului I_{1422}/I_{1464} este egal cu 0.17, 0.4 si respectiv 0.64. Trebuie mentionat ca liniile Raman de la 1427 si 1430 cm⁻¹ au fost considerate

moduri vibrationale caracteristice oxizilor de fulerena ($C_{60}O$, $C_{120}O$, etc.) [34] precum si fazei polimerice 1D- ortorombice a C_{60} [36].

iii) o deplasare spre energii mici a modului vibrational $H_g(1)$ a C_{60} de la 272 cm^{-1} (Fig.6a) la 264 cm^{-1} (Fig.6c). Aceasta modificare are loc simultan cu deplasarea spre energii mici a modurilor vibrationale ale ZnO, [E_2 (frecvente inalte) – E_2 (frecvente joase)] si E_2 (frecvente inalte), de la 337 si 440 cm^{-1} (Fig. 6b) la 331 si respectiv 437 cm^{-1} (Fig.6c).

Aceste variatii indica faptul ca interactia mecano-chimica a nanoparticulelor de ZnO cu C_{60} conduce la produsii de reactie ZnC_{60} , oxizi de fulerena si/sau a unei faze polimerice de C_{60} . Mecanismul chimic prpus pentru cresterea particulelor de ZnO in prezenta C_{60} implica doua etape descriese prin urmatoarele reactii:



In opinia noastra, acest mecanism explica:

- i) prezenta liniei Raman de la 1594 cm^{-1} care este caracteristica compusului ZnC_{60} obtinut in etapele de formare a $Na_2[Zn(OH)_4]$; prezenta acestei linii Raman de intensitate mica in etapele de formare a ZnO poate fi explicate ca o consecinta a oxidarii pariale a compusului ZnC_{60} ;
- ii) prezenta benzilor Raman situate la 2524 si 2545 cm^{-1} in cazul probelor A si B confirma ca etapa de formare a $Na_2[Zn(OH)_4]$ implica un process de agregare a C_{60} similar cu acela raportat in Ref. [31];
- iii) prezenta benzii Raman de la $2934-2938\text{ cm}^{-1}$ in probele formate din $Na_2[Zn(OH)_4]$ si ZnC_{60} dupa realizarea unui tratament termic la $100^\circ C$. Banda Raman de la $2934-2938\text{ cm}^{-1}$ indica formarea de noi legaturi covalente intre moleculele de oxizi de fulerena via inelele benzenice care conduc la formare unor structuri polimerice de oxizi de fulerena.

Insumand cele de mai sus, rezultata urmatoarele concluzii :

- i) adaugarea fulerenei in timpul sintezei particulelor de ZnO conduce la obtinerea de particule cu structura morfologica de tip floare care prezinta o PL mai mica in comparatie cu cea a nanoparticulelor unidimensionale de ZnO ;
- ii) linia Raman de la 1594 cm^{-1} este o vibratie caracteristica compusului ZnC_{60} . Trei reactii chimice pot conduce la acest produs de reactie folosind urmatorii reactanti : a) $ZnCl_2$, NaOH, C_{60} si SDS; b) C_{60} si $Na_2Zn(OH)_4$ si iii) C_{60} interactionat mecano-chimic cu Zn.
- iii) benzilor Raman avand maximele la cca. $2524-2545\text{ cm}^{-1}$ si $2934-2938\text{ cm}^{-1}$ corespund C_{60} in stare agregata si respectiv structurilor polimerice de oxizi de fulerena.

2.2 Proprietatile optice ale particulelor de ZnO dopate cu Mn

ZnO are o banda interzisa larga (3.37 eV) si o valoare mare a energiei de legatura a excitonului (60 meV) la temperatura camerei, care il face un material gazda excelent pentru doparea cu ioni metalici tranzitionali [37]. Mn este o impuritate izovalenta pentru Zn, iar raza ionului Mn^{2+} (0.08 nm) este comparabila cu raza ionului Zn^{2+} (0.074 nm) [38], care asigura o limita de solubilitate teoretica de 35% [39] si care permite obtinerea structurii hexagonale (wurtzite). Majoritatea studiilor efectuate pe ZnO dopat cu Mn s-au bazat pe proprietatile magnetice si spintronice, datorita comportamentului pe care acest compus il are ca un semiconductor magnetic diluat [40].

Studii teoretice si experimentale care au confirmat existenta feromagnetismului in ZnO dopat cu Mn (Mn-ZnO) au facut obiectul lucrurilor raportate in Referintele [41,42]. Aceste lucruri au aratat ca feromagnetismul isi are originea in interactia de schimb dintre momentele magnetice localizate la starile Mn mediate de purtatorii liberi de sarcina. Studii privind feromagnetismul nanofirelor si filmelor de ZnO dopate cu Mn in proportie de 1.3 si 2% si respectiv 4% au fost publicate in mai multe articole, un exemplu fiind Referintele [43] si [44]. O faza secundara a fost evidentiata prin difractia de raze X, atunci cand concentratia manganului in matricea de ZnO este mai mare de 3%. [45]. In conformitate cu Referinta [45] pentru o concentratie de mangan mai mare de 3% numai o parte din ionii de mangan sunt inserati in matricea ZnO.

Pentru sinteza nanostructurilor de ZnO dopate cu Mn se cunosc mai multe metode cum ar fi metoda solvotermala [46,47], metoda sol-gel [48], depunerea chimica prin vapori [43,49], metoda hidrotermala [50,51] si depunerea electrochimica [52,53]. Inserarea Mn in reseaua ZnO prin metoda temperaturii scazute este inca greu de realizat, deoarece energia de legatura a Mn-O este mai mare decat cea a Zn-O, prin urmare este necesara o cantitate mai mare de energie pentru a inlocui Zn^{2+} cu Mn^{2+} in reseaua ZnO [54]. Metoda temperaturii inalte (cum ar fi depunerea chimica prin vapori), implica o difuzie mai eficienta a ionilor de Mn^{2+} din starea de vapori in reseaua gazda. Aceasta metoda consta in oxidarea termica a filmelor sau particulelor de Zn, fiind folosita in prezent obtinerea filmelor subtiri de ZnO prin oxidarea termica a filmelor metalice de zinc [55-59]. In acest context nota ca, nici o lucrare nu s-a axat pana in prezent pe studierea filmelor si a firelor obtinute prin oxidare termica a aliajelor ZnMn. Printre tehnicile experimentale utilizate pentru a demonstra insertia ionilor de Mn^{2+} in reseaua cristalina a ZnO au fost folosite: difractia de raze X, difuzia Raman si fotoluminescenta [60, 61]. Conform Referintelor [62] si [63], feromagnetismul filmelor subtiri de ZnO dopate cu Mn este controlat de concentratia vacantelor de oxigen iar imbunatatirea feromagnetismului a fost corelata cu cresterea numarului de vacante de oxigen in ZnO. Alti autori [64,65] au sugerat ca prin inlocuirea Zn cu Mn in reseaua ZnO, oxigenul ca defect interstitial are un rol important in proprietatile feromagnetice. Pentru a studia defectele structurale ale ZnO a fost folosita fotoluminescenta.

In studiu prezentat in acest raport de cercetare, filmele si firele de ZnO dopate cu Mn au fost sintetizate in doua etape. Prima etapa implica depunerea electrochimica a aliajului ZnMn, sub forma de filme si de fire, si cea de a doua etapa prevede oxidarea rapida via un tratament termic. Proprietatile optice ale structurile oxidice ale aliajului ZnMn sunt evidentiate prin studii de fotoluminescenta si spectroscopie Raman. Filmele de Zn si de ZnMn au fost obtinute prin electrodepunere la curent pulsant folosindu-se amestecurile de reactie prezentate in Tabelul 1, care au fost preparate conform procedurii descrise anterior [66].

Tabelul 1. Compozitia chimica a solutiilor folosite pentru electrodepunerea filmelor si firelor de Zn si aliajului de ZnMn si concentratia de Mn folosita pentru obtinerea filmelor de ZnMn.

Solutii	Compozitia solutiilor	Filmele de ZnMn cu diferite concentratii de Mn (atomic%)
1	Complex Zn(II)-EDTA, 0.2M, pH 5.8	-
2	Complex Zn(II)-EDTA, 0.2M , 40mM MnSO ₄ , 60mM citrat de sodiu, pH 5.8	2
3	Complex Zn(II)-EDTA, 0.2M ,60mM MnSO ₄ , 0.12M, citrat de sodiu ,pH 5.8	7.5
4	Complex Zn(II)-EDTA, 0.2M, 20mM MnSO ₄ , 0.18M citrate de sodiu, pH 5.8	15

Metoda electrochimica a fost folosita pentru cresterea firelor submicrometrice de ZnMn in porii membranei de policarbonat comercial folosite ca sablon. Este cunoscut faptul ca depunerea electrochimica in curent pulsant poate imbunatati proprietatile fizice ale invelisurilor nanoparticulelor [67] si favorizeaza cresterea omogena a nanofirelor [68]. O scurta prezentare a metodei de preparare a firelor de ZnMn este necesara a fi precizata in cele ce urmeaza. Anterior electrodepunerii, membrana cu o grosime de aproximativ 10 μ m, cu diametrul mediu al porilor de 800 nm si cu densitatea porilor de 10^8 cm^{-2} a fost acoperita prin pulverizare cu un film subtire de aur. Acest film a fost ingrosat prin depunerea electrochimica a unor straturi de cupru. Dupa procesul de electrodepunere, membrana polimerica a fost dizolvata in diclorometan. Electrodepunerea a avut loc intr-o celula conventionala cu trei electrozi la temperatura camerei. Electrocul auxiliar este o folie de platina si ca electrod de refeinta s-a folosit electrodul de Ag/AgCl in solutie saturata de KCl. Procesul electrochimic a fost realizat folosindu-se un potentiostat Autolab PGSTAT 30 controlat digital de un calculator. Filmele si firele de Zn si ZnMn preparate au fost supuse oxidarii termice intr-un cuptorul electric pentru a obtine un proces de oxidare rapida.

Morfologiile filmelor si firelor preparate au fost analizate prin microscopie electronica de baleiaj cu emisie de camp, utilizand un microscop QuantaInspectF echipat cu un dispozitiv EDX de la EDAX pentru masuratori de compozitie chimica. Analizele XRD au fost realizate cu un difractometru de raze X Bruker D8 Advance, in geometrie de focalizare, echipat cu un tub de raze X cu tinta de cupru si un detector unidimensional LynxEye. Spectrele de fotoluminiscenta au fost inregistrate la temperatura camerei si in conditii de vid inalt (10^{-5} mbar) cu lungimea de unda de excitare 335 nm in geometrie la unghi drept folosindu-se un spectrometru Horiba Jobin Yvon Fluorolog-2. Spectrele Raman au fost inregistrate in geometria de tip backscattering, la lungimea de unda de excitare de 514.5 nm folosindu-se un spetrofotometru Raman Jobin Yvon model T64000.

Filmele de ZnO si de ZnO dopate cu Mn au fost sintetizate pe un suport de Si(001) acoperit cu film de aur. Filmele de Zn si ale aliajului ZnMn au fost depuse electrochimic pe suporti de Si acoperiti cu un film de Au prin depunere timp de 12 minute la o densitate de curent de 17 mAcm^{-2} a pulsului catodic aplicat timp de 50 ms (durata de pulsatie), urmat de un timp de relaxare de 20ms. Continutul de mangan al filmelor de ZnMn depuse electrochimic este deasemenea prezentat in acest studiu. Aceste probe au fost oxidate prin plasarea rapida in cuptor la temperatura de 530°C si incalzite timp de 15 minute. Dupa acest tratament, probele au fost scoase din cuptor si au fost lasate sa se raceasca la temperatura camerei [59]. Filmele metalice obtinute din solutiile 1,2,3,4 descrise in Tabelul 1 au condus in urma tratamentului termic la filme oxidate etichetate ca probe F1, F2, F3 si respectiv F4. Morfologia filmelor F1-F4 este ilustrata in Fig. 7A-D. Filmul de ZnO (Fig.7A) prezinta structuri de straturi impachetate cu grosimea nanostructurilor de 30 nm. O morfologie similara este ilustrata si pentru filmul F3 (Fig.7C). Cu toate acestea, pentru proba F3 grosimea nanostraturilor este mai mare. Proba F2 (Fig.7B) prezinta un strat de nanoparticule cu diametru de 20-25 nm partial acoperit cu un strat de oxizi in timp ce in cazul probei F4 (Fig.7D) filmul de ZnMn prezinta un strat omogen continuu de oxizi.

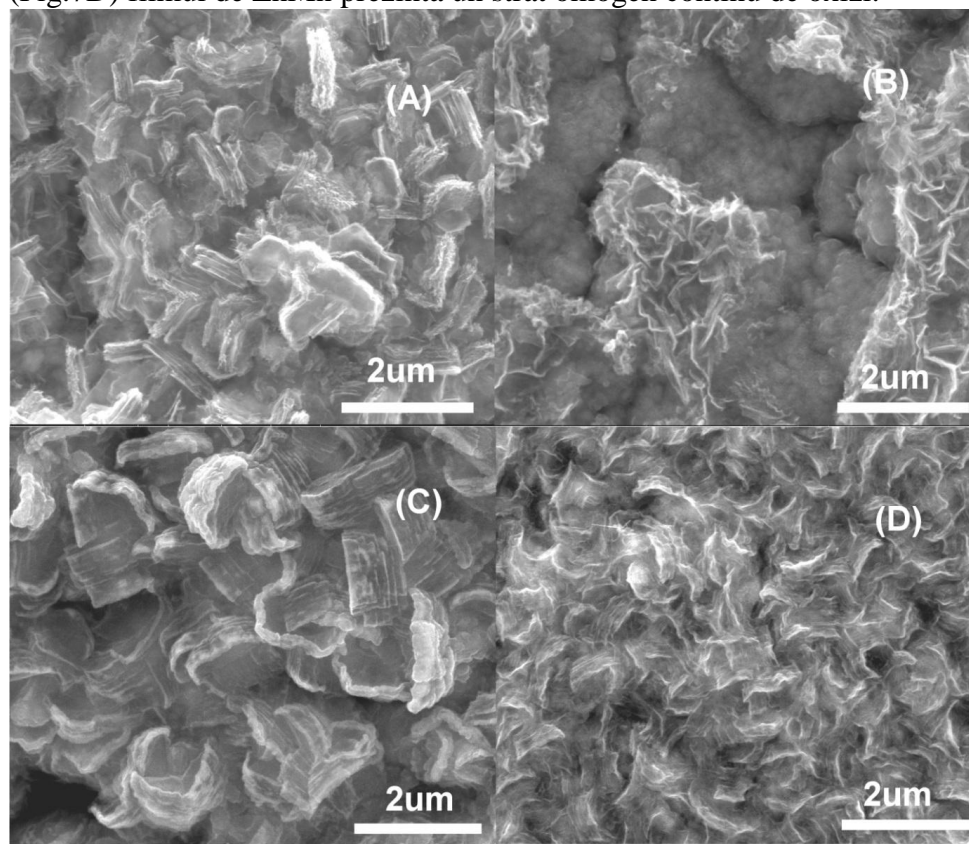


Fig.7. Imaginile FESEM ale probelor obtinute prin oxidarea termica in aer la 530°C a filmelor de ZnMn depuse electrochimic din solutiile 1, 2, 3, 4 (Table 1): (A) F1, (B) F2, (C) F3 si (D) F4

Difractogramele XRD ale probelor F1-F4 au fost comparate (Fig.8 si 9) cu datele standard de la ICDD(International Centre for Diffraction Data). Principalele maxime de difractie ale ZnO cu structura wurtzita sunt situate la 31.96°, 34.67° si 36.54° care corespund planurilor (100), (002) si (101) precum si maximele de difractie datorate aliajelor metalice Au-Zn si Au-Mn care apar la interfața substrat-filme oxidate. Filmele oxidate contin de asemenea si faza metalica a Zn. Difractogramele XRD ale filmului F3 arata prezenta fazei binare de ZnMn in acesta proba. Surprinzator, difractogramele probei F4 sugereaza prezenta ZnO cubic in acest film.

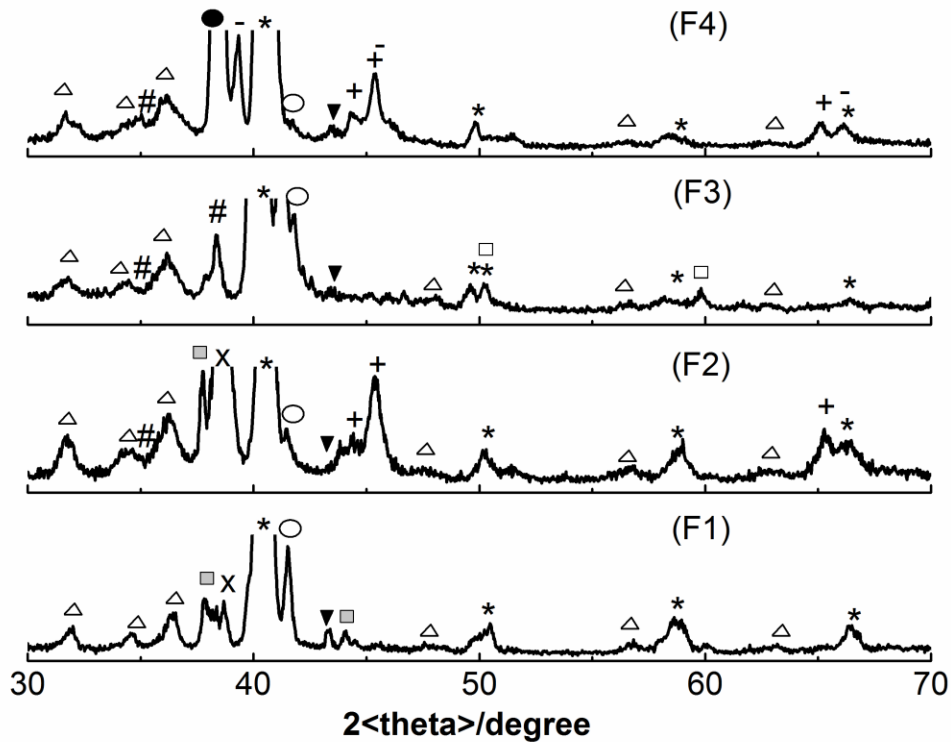


Fig.8. Rezultatele XRD ale probelor F1, F2, F3 si F4 reprezentand starea nedopata si dopata a filmelor de ZnO dopate cu Mn avand concentratii de 2%, 7.5% si respectiv 15%. ICDD PDF: (Δ) - ZnO de tip wurtzite (04-004-4531); ($*$) - AuZn (04-002-3135); (\square) - Au (04-011-7355); (\circ) - $\text{Au}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}$ (04-003-2185); ($+$) - $\text{Au}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}$ (04-006-6510); (x) - $\text{Au}_{1.48}\text{Zn}_{0.52}$ (04-006-6512); (∇) - Zn (01-078-7027); (\bullet) - $\text{Au}_{0.76}\text{Mn}_{0.24}$ (04-007-4053); ($\text{ } \text{)$ - $\text{Mn}_{3.4}\text{Zn}_{0.6}$ (04-006-6412); ($\#$) - (Au, Mn) (00-017-0676); ($-$) - ZnO-fcc (01-078-4608).

\square

Comparand rezultatele difractiei de raze X ale probelor F1-F4 s-a observat o deplasare a maximelor de difractie a ZnO wurtzite spre valori mai mici ale unghiurilor de difractie o data cu cresterea concentratiei de ioni dopanti de Mn^{2+} (Fig.9). Acest lucru se datoreaza substituirii Zn^{2+} cu Mn^{2+} in rețeaua gazda a ZnO deoarece diametrul ionului Mn^{2+} este mai mare decat cea a Zn^{2+} . Pe de alta parte, maximele de difractie ale ZnO sunt extinse, datorita formarii cristalitelor de mici dimensiuni in timpul procesului de oxidare rapida.

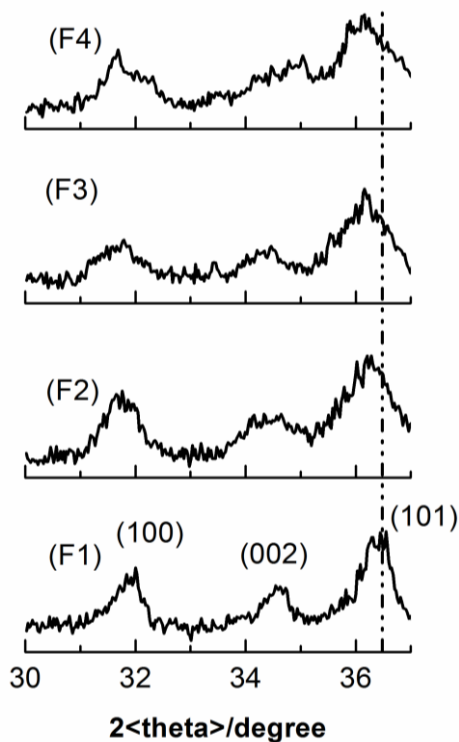


Fig.9. Difractogramele XRD ale probelor F1-F4, pentru unghiul 2θ între 30 și 37° .

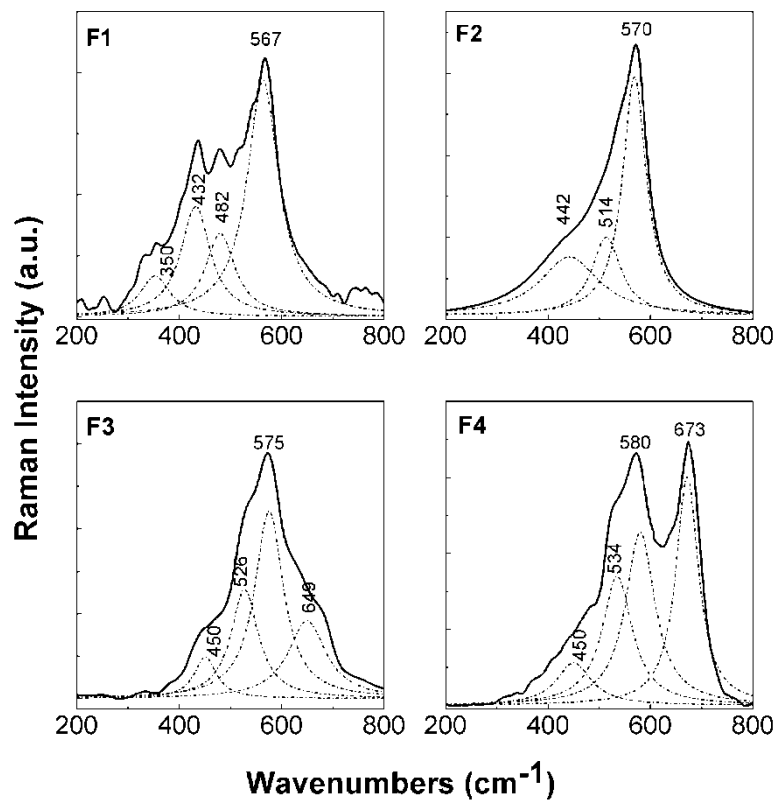


Fig. 10. Spectrele Raman ale probelor F1, F2, F3 și F4 reprezentând starea nedopată și dopată a filmelor de ZnO cu ioni de Mn^{2+} având concentrația de Mn^{2+} de 2%, 7.5% și respectiv 15% .

Spectre Raman ale filmelor de ZnO dopate cu Mn sunt prezentate în Fig.10. Spectrul Raman al ZnO (proba F1) prezintă în domeniul spectral 200-800 cm^{-1} , patru linii Raman cu maximele la cca. 350, 432, 482 și 567 cm^{-1} , care sunt atribuite următoarelor moduri vibrationale $A_1(\text{TO})$, E_2 (frecvențe înalte), 2LA și respectiv $A_1(\text{LO})$ [69]. Pe măsura ce concentrației de Mn în filmul de ZnO crește de la 2 la 15%, se observă următoarele modificări în Fig.10:

- i) dispariția modului vibrational $A_1(\text{TO})$;
- ii) deplasarea spre energii mari a modurilor vibrationale E_2 (frecvențe înalte), 2LA și $A_1(\text{LO})$ de la 432, 482 și 567 cm^{-1} la 450, 534 și respectiv 580 cm^{-1} ;
- iii) prezenta unei linii Raman în domeniul spectral 600-800 cm^{-1} , care crește în intensitatea relativă simultan cu deplasarea sa spre energii mari când concentrația de Mn^{2+} este de 7.5 și 15% în masa filmului de ZnO. Această linie Raman este atribuită modului vibrational TA+LO al ZnO [69].

Creșterea graduală în intensitatea relativă a liniilor Raman atribuite modurilor vibrationale 2LA și TA+LO provine de la defectele intrinseci ale matricei gazdă induse prin doparea ZnO [70, 71]. Liniile Raman atribuite modurilor vibrationale 2LA și TA+LO au fost raportate în cazul nanoparticulelor de ZnO dopat cu Mn cu structura de tip floare [72], cristalelor ZnO dopate cu ioni de Mn^{2+} [60, 61], nanocristalitelor de ZnO dopate cu ioni de Sb^{2+} [70] și particulelor sferice de ZnO dopat cu ioni de Cu^{2+} [71]. Fig. 11. prezintă spectrele PL ale probelor F1-F4. Spectrul PL al probei F1 este format din două emisii în ultraviolet și vizibil, primul maxim fiind asociat emisiei excitonice a ZnO, iar banda largă din vizibil este asociată defectelor de rețea și impurităților [73]. Diverse defecte intrinseci în ZnO, cum ar fi vacanțele de oxigen (V_{O}), zinc interstitial (Zn_i), exces de zinc (Zn_{O}), vacanțele de zinc (V_{Zn}), oxigenul interstitial (O_i), și exces de oxigen (O_{Zn}) [70] sunt asociate emisiei în vizibil. În Fig.11 este prezentat spectrul PL al probei F5. Benzile de PL în domeniul vizibil de la 2.44 eV (508 nm) și 2.05 eV (604 nm) aparțin unei benzi în verde și respectiv, o bandă în galben deplasată spre roșu. Conform literaturii aferente acestui subiect, luminescența din regiunea spectrală verde a fost atribuită vacanței de oxigen V_{O} [75, 76] și excesului de oxigen O_{Zn} [77]. Luminescența din regiunea spectrală galbenă de la 590 nm a fost atribuită oxigenului interstitial O_i [76]. Maximul în domeniul UV al spectrului de PL al probei F1 a fost descompus în două maxime la 3.29 eV (377 nm) și respective 3.19 eV (389 nm).

Primul maxim situat la cca. 3.29 eV este atribuit tranziției donor-exciton legat, iar maximul de la 3.19 eV este atribuit tranziției acceptor-exciton legat [78]. Intensitatea PL din domeniul UV a probelor dopate, F2-F4 scade considerabil, de aproximativ 20 de ori, o dată cu creșterea conținutului de mangan. Studiile de luminescență efectuate pe filmele subțiri de ZnO dopate cu ioni de Mn^{2+} au evidențiat un proces de stingere a fotoluminescenței în domeniul UV care poate fi cauzat de introducerea de noi centri de recombinare neradiative o dată cu creșterea concentrației de mangan în film. Reducerea luminescenței în cazul probei F2, caracterizată printr-o concentrație scăzută de mangan, este pronunțată în domeniul vizibil. Valorile raportului între intensitățile relative corespunzătoare emisiei în UV (3.29 eV) și emisiei în verde sunt adesea folosite [79] pentru a descrie numărul de defecte localizate în nivele adânci ale ZnO. Pentru probele F1, F2, F3 și F4, valorile raportului $I_{\text{emisie UV}} / I_{\text{emisie verde}}$ sunt: 1.2, 2.7, 6.5 și respectiv 5.7. Valorile mari obținute pentru filmele F3 și F4 arată o scădere semnificativă a concentrației de defecte în aceste probe. Prezența atomilor de mangan ar putea determina compensarea vacanțelor de oxigen astfel încât procesele de recombinare neradiativă să devină dominante. Spectrele de PL ale filmelor F2-F4 prezintă un maxim la 2.9 eV (427 nm) care este asociat luminescenței în domeniul violet. Această bandă de PL indică formarea defectelor de zinc interstitial în aceste probe [80]. Se poate observa că emisia în violet apare doar în spectrele probelor care conțin mangan (F2-F4). Cu toate acestea, la o concentrație mai mare a manganului scade intensitatea emisiei în violet. Probabil, prezența atomilor de mangan în filmul metalic de ZnMn induce formarea nestoichiometrică a ZnO pe durata tratamentului termic. O astfel de structură nestoichiometrică a fost propusă pentru explicarea prezentei emisiei violetă de la 420 nm în spectrul PL al Zn poros [81]. Scăderea intensității emisiei din violet ar putea fi legată de compensarea defectelor zincului interstitial (Zn_i) în filmele F2-F4 la o concentrație mai ridicată a manganului.

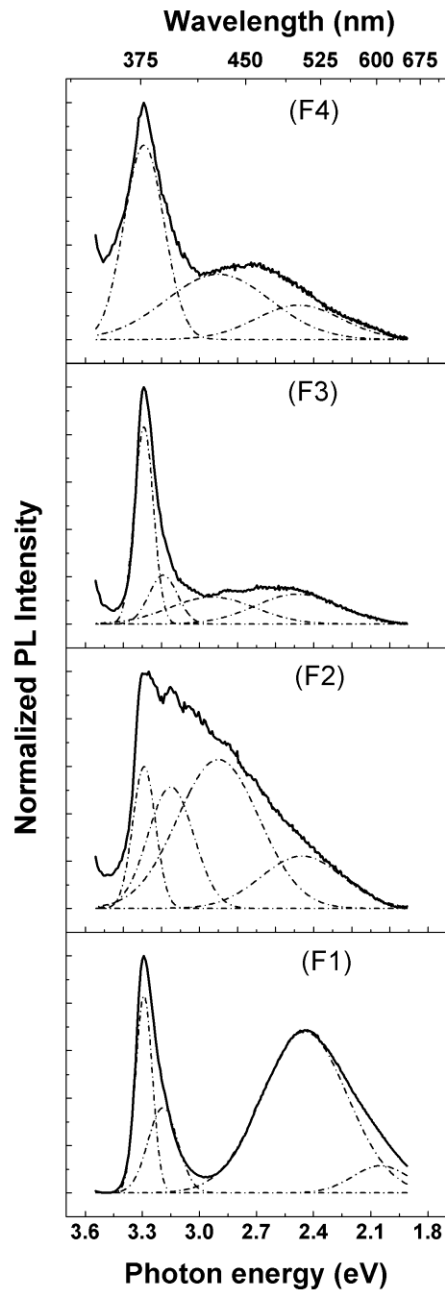


Fig.11. Spectrele de PL ale probelor F1-F4 inregistrate la temperatura camerei la lungimea de unda excitare de 335 nm

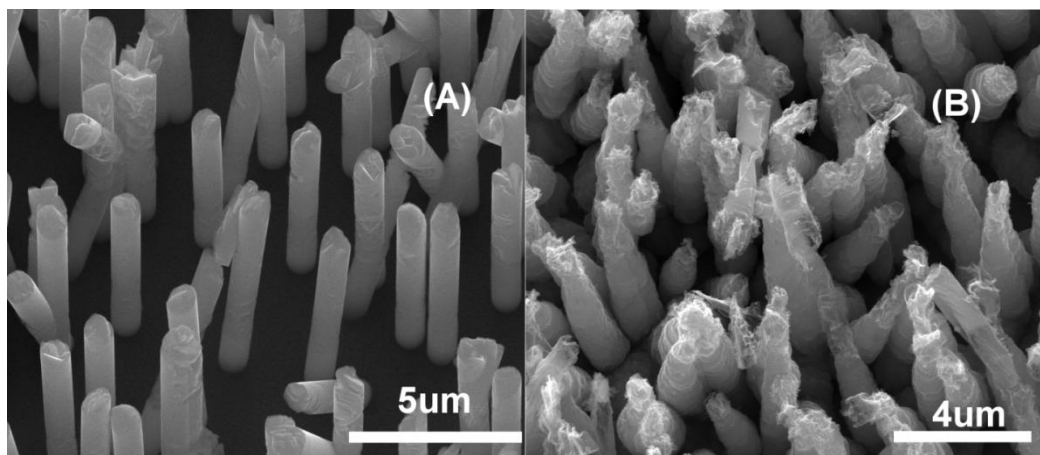


Fig.12. (A) Imaginile SEM ale firelor de ZnMn crescute in porii membranei de policarbonat. (B) Morfologia firelor de ZnMn oxidate termic la 300⁰C timp de 4 ore.

Fig.12A arata imaginea FESEM a firelor submicronice ale aliajului ZnMn crescute utilizand amestecul de reactie descris in Tabelul 1- solutia 2 folosind tehnica de depunere in curent pulsat la o densitate de current de -3.2 mAcm^{-2} (on time 50ms, off-time 20ms). Continutul de mangan din firele de ZnMn a fost de 1.45at%. Firele aliajului ZnMn tratate termic la 300⁰C timp de 4 ore sunt oxidate si aspectul acestora este cel ilustrat in Fig.12B. Efectuarea acestui proces la 400⁰C a condus la topirea completa a firelor de ZnMn si disparitia matricei firelor ZnMn.

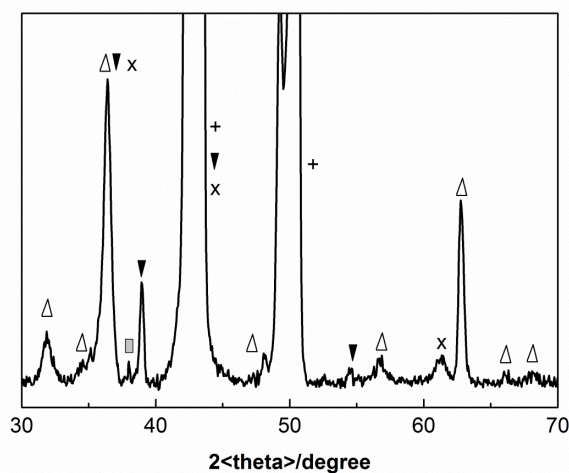


Fig.13. Rezultatele XRD ale firelor de aliaj ZnMn oxidate termic la 300⁰C. ICDD PDF: (Δ) – ZnO de tip wurtzite (01-089-0510); (□) - Au (01-071-4614); (+) - Cu (01-071-7905) ; (x) - Cu₂O (01-078-2076); (▼) - Zn (03-065-5973)

Rezultatele XRD aferente firelor de ZnMn oxidate termic la 300⁰C timp de 4 ore sunt prezentate in Fig.13. Analiza XRD releva prezenta unui set de maxime atribuite structurii cristaline a ZnO wurtzite, fara o orientare preferentiala. Maximele de difractie corespunzatoare unghiului de difractie 2theta: 31.79⁰, 34.54⁰ si 36.23⁰ sunt deplasate spre unghiuri de difractie mai mici comparativ cu cele ale ZnO wurtzite pur (ICDD PDF:04-004-4531), indicand introducerea ionului de Mn²⁺ in locul ionului Zn²⁺. Conform Fig. 13 nu au fost observate faze de oxid de mangan sau faze binare ale ZnMn ceea ce confirma ca procesul de oxidare a condus doar la un proces de substituie a Zn²⁺ cu Mn²⁺ in reseaua ZnO. Celelalte maxime remarcate in Fig.13 apartin fazei metalice a Zn.

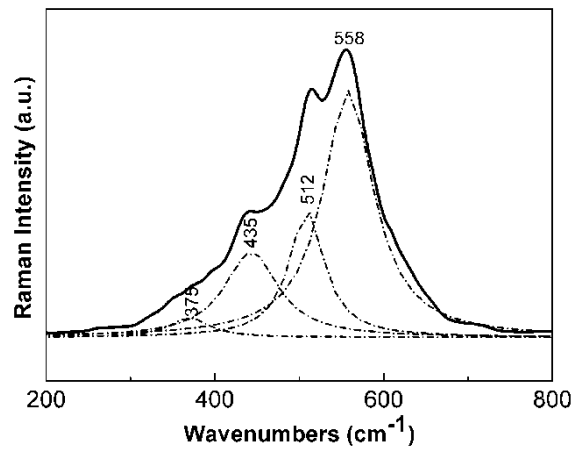


Fig.14. Spectrul Raman al firelor de ZnO dopate cu ioni de Mn^{2+} ($\lambda_{exc} = 514$ nm) proba caracterizata printr-o concentratie de Mn^{2+} de $\sim 1.45\%$

Comparand Figurile 14 si 10, notam ca ionul de Mn^{2+} induce in spectrul Raman al firelor de ZnO modificari importante in pozitia liniilor Raman atribuita modului LA este la 514 cm^{-1} si a celor aferente modurilor vibrationale $A_1(TO)$ si $A_1(LO)$.

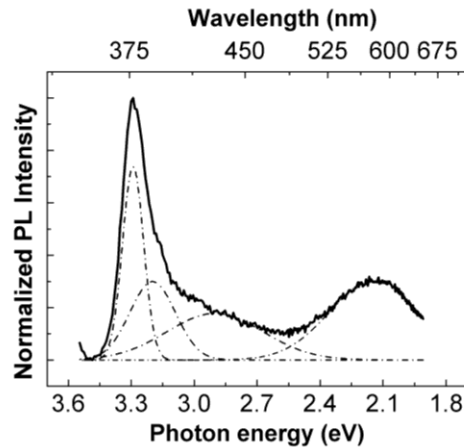


Fig.15. Spectrele de emisie ale firelor de ZnMn oxidate termic la $300^{\circ}C$, inregistrate la temperatura camerei cu lungimea de unda de excitare de 335 nm.

Conform Fig. 15, schimbari importante sunt notate si in spectrul de PL al ZnMn oxidat termic. Spectrul PL al firelor aliajului ZnMn oxidat termic la $300^{\circ}C$ prezinta doua benzi in UV la 3.29 eV si 3.2 eV , o banda in violet la 2.9 eV si o alta in galben-verde la 2.14 eV . Diferitele tratamente termice pot determina modificari in domeniul galben-verde ale spectrului PL spre deosebire de proba F2. Datorita timpului mai lung al tratamentului termic si datorita suprafetei specifice mari a probei, concentratia vacantelor de oxigen a fost redusa chiar si in cazul concentratiilor mici de mangan.

Rezultatele de mai sus conduc la urmatoarele concluzii ;

i) Toate probele de ZnMn au o structură de tip wurtzite. Rezultatele XRD au demonstrat insertia ionilor de Mn^{2+} in locul ionilor de Zn^{2+} in retea ZnO.

ii) Vacantele de oxigen care au contribuit la emisia in verde in filmele oxidate sunt compensate cand proba prezinta o concentratie mai mare de mangan. Studiile de PL prezentate in acest raport de cercetare au evidentiat o emisia in violet care este atribuita formarii defectelor de zinc interstitial (Zn_i) numai in cazul probelor ce contin atomi de mangan. La concentratii mai mari de mangan emisia in violet scade in intensitate. Spectrul de PL al firelor de ZnMn oxidate termic, de dimensiunea submicrometrica,

este similara cu cea a filmului cu concentratie scazuta de mangan. Cu toate acestea, timpul lung folosit pentru tratament termic si suprafata mare a probei a determinat stingerea luminescentei caracteristica emisiei verde.

iii) In cazul filmelor de ZnO dopate cu Mn care au concentratia de Mn intre 2 si 15% apare o deplasare graduala a linilor Raman atribuite modurilor vibrationale $2LA_1$ si $A_1(LO)$ de la 482 si 567 cm^{-1} la 532 si respectiv 580 cm^{-1} . In cazul filmelor de ZnO dopat cu ioni de Mn^{2+} care prezinta o concentratie a ionilor de Mn^{2+} intre 7 si 15%, spectrul Raman prezinta o crestere a intensitatii liniei Raman a ZnO atribuita modului de vibratie TA+LO situat in domeniul spectral 600-750 cm^{-1} .

iv) Prezenta liniei Raman de la 527 cm^{-1} in cazul firelor de ZnO dopate cu ioni de Mn^{2+} confirma introducerea ionilor de Mn^{2+} in retea ZnO.

Referinte

- [1] Kim H, Sigmund W, Appl. Phys. Lett. (2002), 81, 2085-2087.
- [2] Min YS, Base EJ, Kim UJ, Park W, Hwang CS, Appl. Phys. Lett. (2006), 89, 113-116.
- [3] Baibarac M, Baltog I, Lefrant S, Mevellec JY, Husanu M, Physica E (2008), 40, 2556-2564.
- [4] Zhang WT, Ho YM, Tian HW, Wen M, Qi JL, Li YA, J. Phys. Chem. C (2009), 113, 9164-9168.
- [5] Fu HB, Ku TG, Zhu SB, Zhu YF, Environ. Sci. Technol. (2008), 42, 8064-8069.
- [6] Hernandez SC, Kakronli B, Lin JH, Mubeen S, Hangater CM, Mulchandani A, Myung NV, Electroanalysis (2012), 24, 1613-1620.
- [7] Baibarac M, Baltog I, Velula T, Pasuk I, Lefrant S, Gautier N, J. Phys. Condens Mater (2009), 21, 445801.
- [8] Liu P, Guo YQ, Xu QW, Wang FG, Li YB, Shao KR, Ceram Int. (2014), 40, 5629-5633.
- [9] Zhang Y, Sun K, Pan L, Li H, Sun Z, Sun C, Tay BK, J. Alloys & Compounds (2009), 480, L17-L19.
- [10] Haldorai Y, Voit W, Shim JJ, Electrochim. Acta (2014), 120, 65-74.
- [11] Bu Ian YY, Opt. Mater. (2013), 36, 299-303.
- [12] Stubhan T, Sainas M, Ebel A, Kubs FC, Hirsch A, Halik M, Brabec CJ, Adv.Eng. Mater. (2012), 2, 532-535.
- [13] Chen CT, Hsu FC, Kuan SW, Chen YF, Sol. Energ. Mat Sol. C. (2011), 95, 740-744.
- [14] Hong SK, Lu JH, Ko WB, J. Nanoscience & Nanotechnology (2011), 11, 6049-6056.
- [15] Cho BH, Lee KB, Miyazawa, Ko WB, Asian J.Chem. (2013), 14, 8027-8030.
- [16] Hong SK, Lee JH, Cho BH, Ko WB, J. Ceram. Process. Res. (2011), 12, 212-217.
- [17] Li P, Wei Y, Liu H, Wang X, Chem. Commun. (2004), 2856-2857.
- [18] Stikant V, Clarke DR, J. Appl. Phys. (1998), 83, 5447-5451.
- [19] Lyu SC, Zhang Y, Ruh H, Le HJ, Shim HW, Suh EK, Lee CJ, Chem. Phys. Lett. (2002), 363, 134-138
- [20] Koao LF, Dejene BF, Swart HC, Physica B (2014), 439, 173-176.
- [21] Tim KH, Cheung CK, Leung YH, Djurisic AB, Ding Ling L, Ge WK, J. Phys Chem. B (2006), 110, 20865 – 20871
- [22] Li D, Leung YH, Djurisic AB, Liu ZT, Xie MH, Shi SL, Xu SJ, Chan WK, Appl. Phys. Lett. (2004), 85, 1601-1603.
- [23] Kwok WM, Djurisic Ab, Leung YH, Chan WK, Philips DL, Appl. Phys. Lett.(2005), 87, 223111-3.
- [24] Studenikin SA, Golego N, Cocivera M, J. Appl. Phys. (1998), 84, 2287-2294.
- [25] Hssu JWP, Tallant DR, Simpson RL, Missert NA, Copeland RG, Appl. Phys. Lett. (2006), 252103.
- [26] Cusco R, Alarcon-Llado E, Ibanez J, Artus L, Jimenez J, Wang B, Callahan MJ, Phys. Rev. B (2007), 75, 165202.

- [27] Bethune DS, Meijer G, Tang WC, Rosen HJ, Golden WG, Seki H, Brown CA, de Vries MS, *Chem Phys. Lett.* (1991), 179, 181-186.
- [28] Baibarac M, Mihut L, Preda N, Baltog I, Mevellec JY, Lefrant S, *Carbon* (2005), 43, 1-9.
- [29] Lutz HD, Jung C, Mortel R, Jacob H, Stahl R, *Spectrochim. Acta A* (1998), 54, 893-901.
- [30] Rudolph WW, Pye CC, *J. Solution Chem.* (1999), 28, 1045-1070.
- [31] Kolesov B, *American Mineralogist* (2006), 91, 1355-1362.
- [32] Frost RL, Scholz R, Lopes A, Xi Y, Gobac ZZ, Horta LFC, *Spectrochim. Acta A.* (2013), 116, 491-496.
- [33] Andrievsky GV, Klochkov VK, Bordyuh Ab, Dovbeshko GI, *Chem. Phys. Lett.* (2002), 364, 8-17.
- [34] Krause M, Dunsch L, Seifert G, Fowler PW, Gromov A, Kratschmer W, Gutierrez R, Porezag D, Frauenheim T, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1998), 94, 2287-2294.
- [35] Garrell RL, Herne TM, Szafranski CA, Diederich F, Ettl F, Whetten RL, *J. Am. Chem. Soc.* (1991), 113, 6302-6303.
- [36] Meletov KP, Davydov VA, Rakhmanina AV, Agafonov V, Kowrouklis GA, *Chem. Phys. Lett.* (2005), 416, 220-224.
- [37] Ozgur U, Alivov Y.I, Liu C, Take A, Reshchikov M.A, Dogan S, Avrutin V, Cho S.J, Markoc H, *J. Appl. Phys.* 98(2005) 041301
- [38] Chikoidze E, Dumont Y, Von Bardeleben H.J, Pacuski W, Gorochoy O, *Superlattices Microst.* 42 (2007) 176
- [39] Fukumura T, Jin Z, Ohtomo A, Koinuma H, Kawasaki M, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3366.
- [40] Liu J.J, Yu M. H., Zhou W. L, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08M119.
- [41] Venkatesan M, Fitzgerald C.B, Coey J.M.D, *Nature (London)* 430 (2004) 630.
- [42] Coey J. M. D, Venkatesan M, Fitzgerald C. B, *Nat. Mater.* 4 (2005) 173
- [43] The-Long Phan, S.C. Yu, *J.Phys. Chem. C* 117 (2013) 6443-6453.
- [44] Wang X. L, Luan C. Y, Shao Q, Pruna A, Leung C. W, Lortz R, Zapien J. A, Ruotolo A, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 102112-102124.
- [45] Rajalakshmi R, Angappane S, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 1068–1075
- [46] Zhang L. J, Wang J. Q, Li J, Zhang S, Jiang Z, Zhou J, Cheng J, Hu T. D, Yan W. S, Wei X. G, Wu Z, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1676.
- [47] Vethanathan S. J. K, Brightson M, Sundar S. M, Perumal S, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 872.
- [48] Jiang Y. J, Wang W, Jing C. B, Cao C. Y, Chu J. H, *Mater. Sci. Eng., B* 176 (2011) 1301.
- [49] Yan H. L, Wang J. B, Zhong X. L, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5017
- [50] Zhang H. W, Shi E. W, Chen Z. Z, Liu X. C, Xiao B, *Solid State Commun.* 137 (2006) 272.
- [51] Yuan M., Fu W, Yang H, Yu Q, Liu S, Zhao Q, Sui Y, Ma D, P.Sun, Zhang Y, Luo B, *Mater Lett.* 63 (2009) 1574
- [52] Mollar M, Tortosa M, Casaus R, B.Mari, *Microelectron. J.* 40 (2009) 276
- [53] Kim H, Moon J.Y, Lee H.S, *Electron. Mater. Lett.* 7 (2011) 59.
- [54] Singh A. K, Thool G. S, Bangal P. R, Madhavendra S. S, Singh S. P, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014)9383
- [55] Razak W.K. Tan K. A, Ibrahim K, Lockman Z, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6806.
- [56] Rusu G.G, Rambu A.P, Buta V.E, Dobromir M, Luca D,Rusu M, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 314
- [57] Tiwari P, Srivastava H, Srivastava A.K, Deb S.K, *J. Alloys Compd.* 611 (2014) 117–124
- [58] Hong R, Xu L, Wen H., Chen J, Liao J, You W, *Opt. Mater.* 34 (2012) 786.
- [59] Mihailova I, Gerbreder V, Tamanis E, Sledevskis E, Viter R, Sarajevs P, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2013) 212.
- [60] Kumar S, Chatterjee S, Chattopadhyay K.K, Ghosh A.K, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 16700.

- [61] Chen Y, Hao W, Xu H, Yu YX, Wang T, Chen R, Zhang L, Du Y, Wang XL, Dou SX, ACS Appl Materials & Interfaces 4 (2012) 4470.
- [62] Ramachandran S, Narayan J, Prater J. T, Appl. Phys Lett. 88 (2006) 242503.
- [63] Hsu H. S, Huang J. C. A, Huang Y. H, Liao Y. F, Lin M. Z, Lee C. H, Lee J. F, Chen S. F, Lai L. Y, Liu C. P, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 242507
- [64] Khalil B, Labrim H, Mounkachi O, Belhorma B, Benyoussef A, Kenz A. El, Belha A, J Supercond Nov Magn, 26 (2013) 151.
- [65] Chen J-H, Lin Y-J, Chang H-C, Chen Y-H, Horng L, Chang C-C, Solid State Commun, 155 (2013) 25.
- [66] Muller C, Sarret M, Andreu T, Electrochim. Acta 48 (2003) 2397
- [67] Puipe J.C, Leaman F, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, FL, 1986.
- [68] Lee J, Farhangfar S, Lee J, Cagnon L, Scholz R., Gosele U, Nielsch K, Nanotechnology 19 (2008) 365701.
- [69] Cusco R, Alarcon-Llado E, Ibanez J, Artus L, Jimenez J, Wang B, Callahan M L, Phys Rev B 75 (2007) 165202
- [70] Zuo J, Xu C, Zhang L, Xu B, Wu R, J Raman Spectroscopy 32 (2001) 979.
- [71] Xu D H, Shen W Z, J Phys Chem C 116 (2012) 13368
- [72] Shuanf D, Wang JB, Zhong XL, Yan HL, Mat. Sci. Semicon. Proc.10 (2007) 97.
- [73] Mhlongo G. H, Motaung D. E, Nkosi S. S, Swart H. C, Malgas G. F, Hillie K. T., Mwakikunga B. W, Appl. Surf. Sci. 293 (2014) 62
- [74] Morkoc H, Ozgur U, Zinc oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2009,chapter 3 p180.
- [75] Vanheusden K, Seager C.H, Warren W.L, Tallant D.R, Voigt J.A, Appl. Phys. Lett. 68 (1995) 403.
- [76] Wu X.L, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2285.
- [77] Lin B.X, Fu Z.X, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943.
- [78] Hamdani F, Yeadon M, Smith D.J, Tang H, Kim W, Salvador A, Botchkarev A.W, Gibson J.M, Poliakov A.Y, Skowronski M., Morkoc M, J.Appl. Phys. 83 (1998) 983.
- [79] Shuang D, Zhu X.X, Wang J.B, Zhong L, Huang G.J, He C, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 6085.
- [80] Zeng H, Cai W, Hu J, Duan G, Liu P, Li Y, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 171910.
- [81] Chang S.S, Yoon S.O, Park H.J, Sakai A, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) 330.

Echipa 5 (responsabil Liliana Mitoseriu)

Echipa 5 si-a adus contributiile la indeplinirea obiectivului 2. Rezultatele principale sunt prezentate mai jos.

I. Prepararea de nanoparticule si nanostructuri miez-invelis

S-a finalizat studiul unor nanostructuri miez-invelis (Co feromagnetic - invelis antiferomagnetic: CoO sau Co₃O₄). In principal, rezultatele se refera la studiul microstructural al mecanismului de formare al stratului oxidic la suprafata nanoparticulelor de Co sub actiunea fasciculului de electroni al TEM. Rezultatele au fost publicate in Adv. Funct. Mater. [1].

II. Prepararea de tinte ceramice oxidice pentru depuneri prin PLD

Au fost preparate tinte ceramice (discuri cu grosimea de 3 mm și diametrul de 20 mm.) pentru depuneri prin PLD, din familia Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) cu compozitii: (i) in vecinatatea suprapunerii de faze (Morphotropic Phase Boundary: MPB): 0.68PMN-0.32PT, (ii) in zona de compozitie bogata in PT (feroelectrica): 0.20PMN-0.80PT. Esantioanele au fost realizate din pulberi produse prin reactie in stare solida sinterizate la 1050-1150⁰C/3h. Ceramica cu compozitie in zona MPB contine si o cantitate insemnata de piroclor ca faza secundara. Densitatile relative ale ceramicelor sunt in domeniul 92-95%.

III. Dezvoltare de modele Preisach/FORC pentru feroelectrici neomogeni si compozite

A fost dezvoltat un model pentru a descrie proprietatile feroelectrice in medii neomogene (ex: medii poroase, cu faze segregate, cu gradient compozitional, compusi polifazici), bazat pe combinarea modelului clasic Preisach (CPM) cu calcule prin element finit (FEM) prin care se determina valorile campului local in functie de microstructura. Modelul Preisach descrie comutarea si fenomene histeretice in medii magnetice si feroelectrice, admitand existenta unei distributii de entitati microscopice comutabile (histeroni), caracterizate prin cicluri de histerezis rectangulare care comuta la diferite valori de camp (distributie de histeroni in planul Preisach: distributia Preisach, Fig. 1a). Distributia histeronilor in feroelectrici are doua componente care descriu partea ireversibila (Fig. 1b), respectiv reversibila (Fig. 1c) care se pot determina prin metoda analizei FORC (first-order reversal curves).

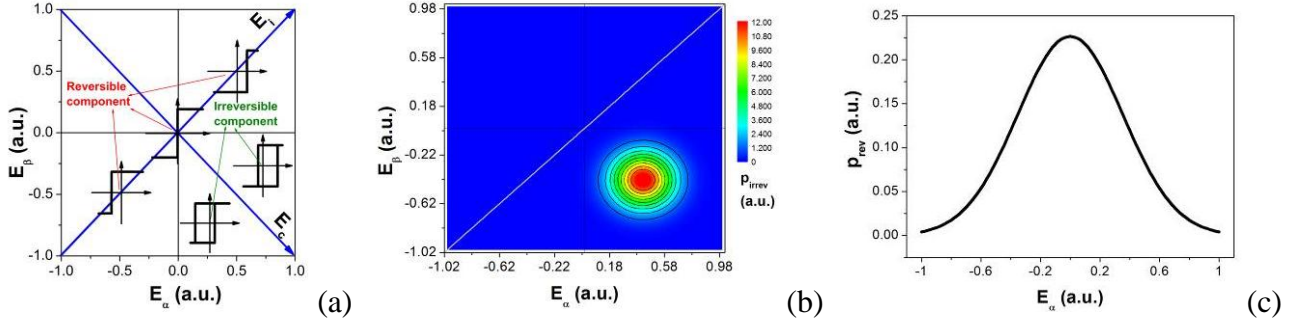


Fig.1 Histeroni in planul Preisach (a) si distributia acestora: (b) component ireversibila (comutabila), (c) componenta reversibila.

Polarizatia sistemului se calculeaza pe baza integralei Everett:

$$e(E_\alpha, E_\beta) = \int_{E_\beta}^{E_\alpha} \left[\int_{E_\beta}^a p_{irrev}(a, b) db \right] da + \int_{E_\beta}^{E_\alpha} p_{rev}(a) da, \quad (1)$$

iar maximul polarizatiei este:

$$P_{max}(E_{max}) = e(E_{max}, -E_{max}) = \int_{-E_{max}}^{E_{max}} \left[\int_{-E_{max}}^a p_{irrev}(a, b) db \right] da + \int_{-E_{max}}^{E_{max}} p_{rev}(a) da, \quad (2)$$

considerata cu “-” pentru partea descendenta (Fig. 2a) si cu “+” pentru partea ascendenta (Fig. 2b). Polarizatia sistemului pe curba descendenta la un camp dat E este:

$$P_{up \rightarrow down}(E, E_{max}) = e(E_{max}, -E_{max}) - 2 \cdot e(E_{max}, E) \quad (3)$$

iar pe curba ascendenta este: $e(E, -E_{max})$ iar polarizatia totala a sistemului:

$$P_{down \rightarrow up}(E, E_{max}) = -e(E_{max}, -E_{max}) + 2 \cdot e(E, -E_{max}) \quad (4)$$

Cu schimbarea de variabila: $E_c = (E_\alpha - E_\beta)/\sqrt{2}$, $E_i = (E_\alpha + E_\beta)/\sqrt{2}$ (E_c - camp coercitiv, E_i - camp de interactiune), distributia descrie distributia histeronilor in planul Preisach. Intr-o prima aproximatie, s-a folosit ca input pentru distributia Preisach o dubla Gaussiana a componentei ireversibile ca functie de campul coercitiv si cel de interactiune:

$$p_{irrev}(E_c, E_i) = \frac{1}{\sigma_c \sigma_i} \exp\left(-\frac{E_c^2}{2\sigma_c^2} - \frac{E_i^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (5)$$

unde: $\sigma_c = 0.15 a.u.$, $\sigma_i = 0.15 a.u.$, $E_{c0} = 0.6 a.u.$; $\sigma_r = 0.5 a.u.$ Pe baza acestui model au fost simulate mai intai cicluri de histerezis P(E) minore si majore, in ipoteza campului omogen in tot esantionul (Fig. 2e).

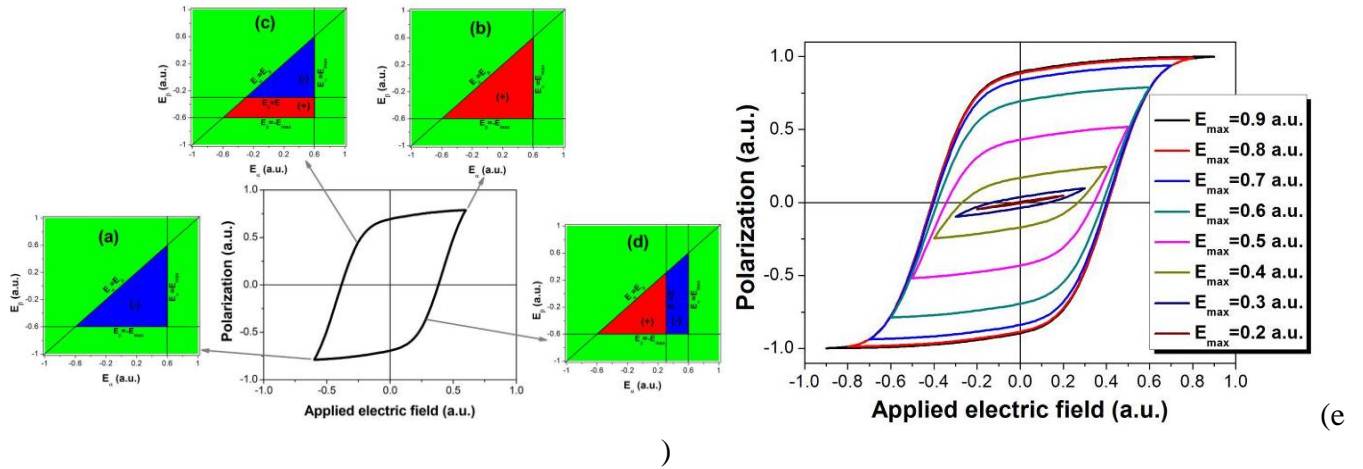


Fig. 2 Reprezentarea starii histeronilor pentru diferite valori ale campului aplicat: (a) $E = -E_{\max}$, (b) $E = E_{\max}$, (c) $-E_{\max} < E < E_{\max}$ pentru curba descendenta, (d) $-E_{\max} < E < E_{\max}$ pentru curba ascendenta. (e) Cicluri de histererezis simulate $P(E)$ minore si majore pentru diferite amplitudini ale campului aplicat.

In continuare, a fost luat in calcul faptul ca intr-un mediu ferroelectric neomogen, histeronii evolueaza sub actiunea campului local (puternic neomogen), determinat de microstructura esantionului. Pasul urmat in modelare a fost introducerea campului local si medierea raspunsului polarizatiei efective. Distributia dupa campuri a fost determinata prin calcule FEM, considerand caracteristicile microstructurale ale sistemului. Un exemplu de calcul este aratat in Fig. 3, in care s-a studiat efectul granulatiei asupra proprietatilor de comutare $P(E)$ in ceramici nanostructurate, in care neomogenitatea campului deriva din faptul ca s-au considerat proprietati electrice diferite ale granulelor si ale granitelor acestora in ceramica. Cu acest model au fost descrise efectele scaderii granulatiei asupra ciclului de histererezis ferroelectric si al caracteristicilor acestuia care au fost observate si experimental (scaderea polarizatiei de saturatie si remanente, a ariei ciclului si factorului de rectangularitate).

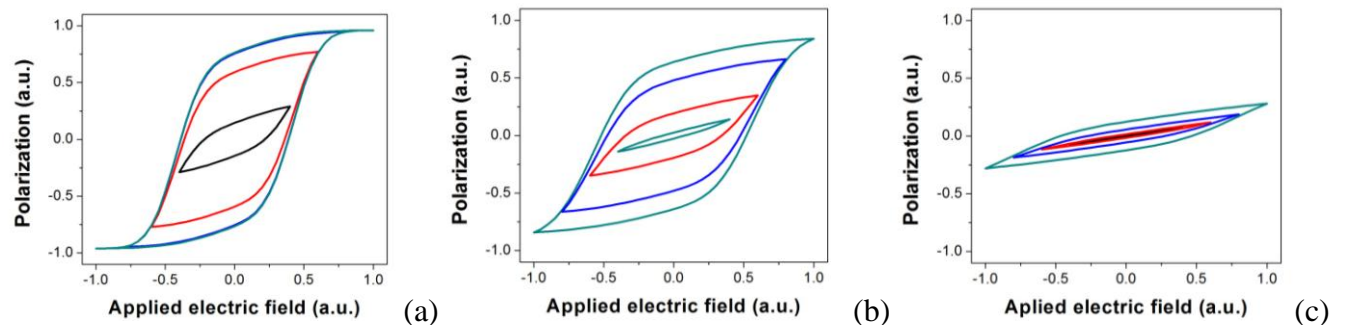


Fig. 3 Cicluri minore/majore calculate cu modelul combinat CPM/FEM pentru feroelectrici cu diferite granulatii: (a) monocristal, (b) $GS=100$ a.u. si (c) $GS = 30$ a.u.

Rezultate/Diseminare

Rezultatele stiintifice obtinute de la inceputul proiectului au fost diseminate in felul urmat:

33 de lucrari publicate sau acceptate pentru publicat, cu un factor de impact cumulativ de 81,234

5 lucrari submise la publicat sau in pregatire, cu un factor de impact cumulativ de 9,789

1 capitol de carte publicat la Editura Springer

1 capitol de carte in presa la Flogen Star Outreach

1 capitol de carte in pregatire la Wiley

Lista lucrarilor

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	<u>I. Pintilie</u> , <u>I. Pasuk</u> , <u>G. A. Ibanescu</u> , <u>R. Negrea</u> , <u>C. Chirila</u> , <u>E. Vasile</u> , <u>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</u> , <u>L. Curecheriu</u> , <u>C. Galassi</u> , <u>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</u> , <u>S.B. Balmus</u> , <u>M.T. Buscaglia</u> , <u>V. Buscaglia</u> , <u>A. Ianculescu</u> , <u>L. Mitoseriu</u>	J. Am. Ceram. Soc., 95, 3912-3921 (2012)	Publicat	1.136
5	BaTiO ₃ -ferrite composites with magnetocapacitance and hard/soft magnetic properties	<u>L. Curecheriu</u> , <u>P. Postolache</u> , <u>V. Buscaglia</u> , <u>M. Alexe</u> , <u>N. Horchidan</u> and <u>L. Mitoseriu</u>	Phase Transitions 86, No. 7, 670–680 (2013),	Publicat	0.863
6	Tunable dielectric characteristics of Mn-doped BiFeO ₃ multiferroic ceramics	<u>F. Gheorghiu</u> , <u>L. Curecheriu</u> , <u>A. Ianculescu</u> , <u>M. Calugaru</u> , <u>L. Mitoseriu</u>	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	<u>Nicoleta G. Apostol</u> , <u>Laura E. Stoflea</u> , <u>George A. Lungu</u> , <u>Cristina Chirila</u> , <u>Lucian Trupina</u> , <u>Raluca F. Negrea</u> , <u>Corneliu Ghica</u> , <u>Lucian Pintilie</u> , <u>Cristian M. Teodorescu</u>	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 photoelectron spectroscopy	<u>Nicoleta G. Apostol</u> , <u>Laura E. Stoflea</u> , <u>George A. Lungu</u> , <u>Cristian A. Tache</u> , <u>Dana G. Popescu</u> , <u>Lucian Pintilie</u> , <u>Cristian M. Teodorescu</u>	Materials Science and Engineering B 178 (2013) 1317– 1322 http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.02.007	Publicat	1.846
9	Room and high temperature toughening in directionally solidified 4 B ₄ C–TiB ₂ eutectic composites by Si doping	<u>I. Bogomol</u> , <u>P. Badica</u> , <u>Y. Shen</u> , <u>T. Nishimura</u> , <u>P. Loboda</u> , <u>O. Vasylykiv</u>	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)O ₃ investigated by X-ray photoelectron spectroscopy:	<u>Nicoleta G. Apostol</u> , <u>Laura E. Stoflea</u> , <u>George A. Lungu</u> , <u>Liviu C. Tanase</u> , <u>Cristina Chirila</u> ,	Thin Solid Films 545 (2013) 13–21 http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.007	Publicat	1.604

	dependence on the initial state of the film	<u>Ligia Frunza, Lucian Pintilie, and Cristian M. Teodorescu</u>	16/j.tsf.2013.04.092		
11	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	<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 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 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films: a critical analysis	<u>L. Hrib, G. A. Boni, C. Chirila, I. Pasuk, I. Pintilie, and L. Pintilie</u>	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	<u>G. A. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Preziosi, H. Deniz, M. Alexe</u>	J. Appl. Phys. 113, 224103 (2013); http://dx.doi.org/10.1063/1.4808335	Publicat	1.105
14	Self-Organization and/or Nanocrystallinity of Co Nanocrystals Effects on the Oxidation Process Using High-Energy Electron Beam	Ana Cazacu, Claudio Larosa, Patricia Beaunier, Guillaume Laurent, Paolo Nanni, <u>Liliana Mitoseriu, Isabelle Lisiecki</u>	Advanced Functional Materials 24, 1, 164-170, 2014	Publicat	9.765
15	Influence of orbital contributions to valence band alignment of Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BiFeO_3 , and $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	Shunyi Li, Jan Morasch, Andreas Klein, <u>Christina Chirila, Lucian Pintilie</u> , 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	Publicat	3.767
16	Synthesis and Raman scattering of multiferroic Fe-Pb($\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}$)O ₃ core-shell wire arrays	<u>Mihaela Baibarac, Marian Sima, Elena Matei, Iuliana Pasuk, 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 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ layers grown on single crystal SrTiO_3 substrates	<u>M. Botea, A. Iuga, 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 $\text{Cu}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ interfaces	<u>Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, Cristina Chirila, Lucian Trupina, Raluca Negrea, Lucian Pintilie, 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, Cristian Mihail Teodorescu, Corneliu Ghica, Cristina Chirila, Andra Georgia Boni, Luminita Hrib, Iuliana Pasuk, Raluca Damian, Nicoleta Apostol, 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 Schafrank, 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 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ films	M. Tyunina, I. Pintilie, A. Iuga, and L. Pintilie	PHYSICAL REVIEW B 89(9), 094106 (2014)	Publicat	3.767
23	Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300MPa) and low-temperature (1600°C) spark plasma sintering	Petre BADICA, Salvatore GRASSO, Hanna BORODIANSKA, Sky Shumao XIE, Peifeng LI, Peter TATARKO, Mike J. REECE, Yoshio SAKKA and Oleg VASYLKIV	Journal of the Ceramic Society of Japan 122 [4] 1-5 2014	Publicat	0.940
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, MIHAIL BURDUSEL, PETRE BADICA, CE' DRIC LEUVREY, GUY SCHMERBER, CORINNE ULHAQ-BOUILLET, and	METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A DOI: 10.1007/s11661-014-2247-8	Publicat on-line	1.6127

		SILVIU COLIS			
25	Strain-driven formation of monoclinic nano-domains in epitaxial SrRuO ₃ thin films	<u>C. Ghica, R.F. Negrea, L. C. Nistor, F. C. Chirila, 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 _{1/2} Nb _{1/2} O ₃	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, L. Hrib, I. Pasuk, C. Ghica, A. Iuga, I. Pintilie</u>	Journal of Applied Physics 116 , 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 http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2014.961151	Publicat on-line	0.863
29	Evaluation of the Paramagnetic Impurities Segregation at Grain Boundaries in Nanostructured ZnO Films	<u>D. Ghica, M. Stefan, C. Ghica, G. Stan</u>	<i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> 2014, 6 (16), pp 14231–14238 DOI: 10.1021/am5035329	Publicat	5.008
30	Enhancement of pyroelectric signal by continuous ultraviolet illumination of epitaxial Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ films	L. Pintilie ¹ , M. Botea ^{1,2} , A. Iuga ¹	Applied Physics Letters 105 , 132901 (2014);	Publicat	3.515
31	Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in Pb(Zr,Ti)O ₃ (001) layers	Dana Georgeta Popescu, Marius Adrian Hus-anu, Lucian Trupina [✓] , Luminita Hrib, Lucian Pintilie, Alexei Barinov, Silvano Lizzit, Paolo Lacovig and Cristian Mihail Teodorescu	<i>Phys. Chem. Chem. Phys</i> 10.1039/c4cp04546g	Publicat on-line	4.198
32	Effects of annealing in Be/W and Be/C bilayers deposited on Si(0 0 1) substrates with Fe buffer layers	G. Schinteie, S.G. Greculeasa, P. Palade, G.A. Lungu, C. Porosnicu, I. Jepu, C.P. Lungu, G. Filoti and V. Kuncser	J Nucl Mater	Acceptat	2.016
33	Magnetic and Mössbauer spectroscopy STUDY of Fe-Cr-Al thin films sputtered on	S.G. Greculeasa, G. Schinteie, P.Palade, G.Filoti, I.S. Ghita and V.	Romanian Reports in Physics	Acceptat	1.137

	Si substrates	Kuncser			
TOTAL F.I. lucrari publicate					81.2342
34	Electrode interface controlled electrical properties in quasi-epitaxial Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ films grown on Si substrates with SrTiO ₃ 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	Submis	1.867
35	Comparison between the ferroelectric/electric properties of the PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃ films grown on Si (100) and on STO (100) substrates	<u>Cristina Chirila¹, Andra Georgia Boni^{1,4}, Iuliana Pasuk¹, Raluca Negrea¹, Lucian Trupina¹, Gwenael Le Rhun², Shi Yin^{2,3}, Bertrand Vilquin³, Ioana Pintilie¹, Lucian Pintilie¹</u>	Journal of Materials Science	submis	2.163
36	Raman scattering and photoluminescence studies of ZnO nanoneedels assembled as flowers in the presence of fullerene	<u>M. Baibarac, I. Baltog, A. Matea, S. Lefrant</u>	Journal of Crystal Growth	submisa	1.693
37	Optical properties of Mn doped ZnO films and wires synthesized by thermal oxidation of ZnMn alloy	<u>M. Baibarac, M.Sima, V.Eugeniu, L. Mihut, Ma.Sima</u>	Journal of Non-Crystalline Solids	In pregatire	1.597
38	Array of ZnO/ZnOMn/ BaTiO ₃ nanocables: synthesis and optical properties	<u>M. Sima, M. Baibarac, E. Vasile, C. Logofatu, Ma.Sima, L. Mihut</u>	Applied Surface Science	submisa	2.469
TOTAL F.I. lucrari trimise la publicat					9.789

Nr. Publicatii pe an:

2012-4

2013-12

2014-15 publicate, 2 acceptate si 4 submise

Avand in vedere cele de mai sus consideram ca obiectivele de etapa au fost indeplinite.

Capitol de carte publicat

Titlu carte: Size Effects in Nanostructures

Springer Series in Materials Science

Volume 205, 2014, pp 77-108

Date: 02 Nov 2014

Titlu capitol: Oxide Thin Films and Nano-heterostructures for Microelectronics (MOS Structures, Ferroelectric Materials and Multiferroic Heterostructures)

Autori: I. Pintilie, L. Pintilie, L. D. Filip, L. C. Nistor, C. Ghica

Pages: pp 77-108

DOI:10.1007/978-3-662-44479-5_4

Print ISBN: 978-3-662-44478-8

Capitol carte in presa:

Titlu capitol: INTERFACES IN EPITAXIAL STRUCTURES BASED ON OXIDE FERROELECTRICS

Autori: Lucian Pintilie, Ioana Pintilie, Cristian Mihail Teodorescu, Corneliu Ghica, Luminita Hrib, Cristina Chirila, Lucian Trupina, Andra Georgia Boni, Alin Iuga, Raluca Negrea, Iuliana Pasuk, Mihaela Botea, Lucian Dragos Filip, Victor Kuncser, Gabriel Schinteie

Capitol de carte in pregatire:

Titlu volum: Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization issues, and Nanoscale Effects

Titlu capitol: Interfaces in epitaxial ferroelectric layers/multilayers and their effect on the macroscopic electrical properties

Autori: Lucian Pintilie, Andra Georgia Boni, Cristina Chirila, Luminita Mirela Hrib, Alin Iuga, Lucian Trupina, Ioana Pintilie, Iuliana Pasuk, Raluca Negrea, Corneliu Ghica, Mihaela Botea, Nicoleta Apostol and Cristian Mihail Teodorescu

Diseminarea s-a facut si prin prezentari la conferinte:

1 prezentare invitata

6 prezentari orale

13 prezentari poster

Nr.	Conferinta	Titlu prezentare	Autori	Tip prezentare
1	Shechtman International Symposium, 29 iunie-4 iulie 2014, Cancun, Mexic	INTERFACES IN EPITAXIAL STRUCTURES BASED ON OXIDE FERROELECTRICS	<u>Lucian Pintilie, Ioana Pintilie, Cristian Mihail Teodorescu, Corneliu Ghica, Luminita Hrib, Cristina Chirila, Lucian Trupina, Andra Georgia Boni, Alin Iuga, Raluca Negrea, Iuliana Pasuk, Mihaela Botea, Lucian Dragos Filip, Victor Kuncser, Gabriel Schinteie</u>	Invitata
2	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Microstructural studies by advanced transmission electron microscopy of interfaces in multilayered structure based on $Pb_{(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O_3}$	<u>R.F. Negrea, C. Ghica, V.S. Teodorescu, V.A. Maraloiu, C. Chirila, L. Pintilie</u>	Orala

3	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Preparation of multifunctional composites by using SrTiO ₃ @BaTiO ₃ core-shell particles as reactive precursors	M. Airimioaei, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, <u>C.E. Ciomaga</u> , <u>L. Mitoseriu</u>	Orala
4	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Tailoring properties by nanostructured and local field engineering in multifunctional oxides composites	<u>L. Mitoseriu</u> , V. Buscaglia, C. Galassi	Orala
5	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	General equivalent circuit and polarization controlled interface properties 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> , A. Iuga, <u>I. Pintilie</u>	Orala
6	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	The effect of the different top electrodes on the electrical properties of epitaxial Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ deposited by PLD on Si substrate with SrTiO ₃ buffer layer	<u>G. Boni</u> , <u>C. Dragoi</u> , Y. Shi, B. Vilquin, G. Saint-Girons, Y. Robach, G. Le Rhun, <u>I. Pintilie</u> , <u>L. Pintilie</u>	Orala
7	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Theoretical current-voltage characteristics for the symmetric metal-ferroelectric-metal heterostructure	<u>L. D. Filip</u> , <u>L. Pintilie</u>	Orala
8	COST MP0904 SIMUFER Conference and final MC meeting „Single-and multiphase ferroics & multiferroics with restricted geometries” Inst. of Energetics & Interphases CNR Genoa (IT) January 30 th - February 1 st	Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties in composite materials	<u>C.E. Ciomaga</u> , M. Airimioaei, G. Schileo, C. Galassi, <u>L. Mitoseriu</u>	Orala
9	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Comparison between the ferroelectric/electric properties of the PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃ films grown on Si (100) and on STO (100) substrates	<u>C. Chirila</u> , <u>A. Boni</u> , Y. Shi, <u>L. Trupina</u> , <u>I. Pasuk</u> , <u>I. Pintilie</u> , B. Vilquin, G. Saint-Girons, Y. Robach, G. Le Rhun and <u>L. Pintilie</u>	Poster
10	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Localization and dynamics of magnetic impurities in nanostructured ZnO films	<u>D. Ghica</u> , <u>M. Stefan</u> , <u>C. Ghica</u> , G.E. Stan	Poster
11	Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM2014) 13 - 19 iulie 2014, Canterbury, Marea Britanie	Atomic scale STEM and EELS characterization of BaTiO ₃ /SrRuO ₃ /SrTiO ₃ ferroelectric heterostructure	<u>R.F. Negrea</u> , <u>C. Ghica</u> , L. C. Nistor si <u>L. Pintilie</u>	Poster
12	International Microscopy Congress (IMC2014) 7 - 12 septembrie 2014 Praga, Cehia	HRTEM/STEM characterization of interfaces and strain-related distortions in epitaxial perovskite heterostructures	<u>R.F. Negrea</u> , <u>C. Ghica</u> , V.S. Teodorescu, V.A. Maraloiu, L.C. Nistor	Poster
13	COST MP0904 SIMUFER	Novel approach to fabricate	<u>L. Curecheriu</u> , M.T.	Poster

	Conference and final MC meeting „Single-and multiphase ferroics and multiferroics with restricted geometries” Inst. of Energetics & Interphases CNR Genoa (IT) January 30 th - February 1 st	magnetolectric ceramic by control interface reactions in Fe ₂ O ₃ @BaTiO ₃ composite	Buscaglia, V. Buscaglia, A. Ianculescu, <u>L. Mitoseriu</u>	
14	COST MP0904 SIMUFER Conference and final MC meeting „Single-and multiphase ferroics and multiferroics with restricted geometries” Inst. of Energetics & Interphases CNR Genoa (IT) January 30 th - February 1 st	Nonlinear responses in circuits with ferroelectric capacitor	<u>G. Ciobanu, L. Mitoseriu</u>	Poster
15	COST MP0904 SIMUFER Conference and final MC meeting „Single-and multiphase ferroics and multiferroics with restricted geometries” Inst. of Energetics & Interphases CNR Genoa (IT) January 30 th - February 1 st	Influence of the length scale mixing degree and sintering method on functional properties of PZT composites with soft/hard counterparts	<u>N. Horchidan, C. Galassi, C. Capiani, H. Ursic, B. Malic, M.V. Pop, L. Padurariu, L. Mitoseriu</u>	Poster
16	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Functional properties of PZT based composite materials with soft/hard counterparts	<u>N. Horchidan, C. Galassi, C. Capiani, M.V. Pop, L. Padurariu, L. Curecheriu, L. Mitoseriu</u>	Poster
17	European Conference on Application of Polar Dielectrics ECAPD, July 7-11, 2014, Vilnius, Lithuania	The influence of microstructure on functional properties of Ba(SnxTi1-x)O ₃ ceramics	<u>N. Horchidan, A. Ianculescu, H. Ursic, B. Malic, M. Deluca, L. Curecheriu, L. Padurariu, L. Mitoseriu</u>	Poster
18	A XLIII-a Conferinta Nationala FTEM 2014, Iasi, 16 Mai 2014	Preparation and electrical characterization of Multiwall Carbon Nanotubes - chitosan nanocomposites	O.A. Condurache, A.M. Hanganu, <u>C.E. Ciomaga, A. Cazacu, L. Mitoseriu</u>	Poster
19	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	Pyroelectric properties of the Pb(Zr,Ti)O ₃ -based structures	<u>Mihaela Botea, Alin Iuga, Viorica Stancu, Lucian Pintilie</u>	Poster
20	ELECTROCERAMICS XIV, 16-20 iunie, Bucuresti, Romania	ZnO-based homo and hetero-structures – assembling and characterization	Liliana M. Trinca, <u>V. Stancu, Aurelian C. Galca, L. Pintilie</u>	Poster