

Raport stiintific

pentru perioada 1.01.2015-31.12.2015

In Planul de realizare al proiectului, aferent Actului Aditional pe 2015, au fost prevazute doua obiective principale:

1. Prepararea de nanofire sau structuri core-shell cu geometrie cilindrica
2. Caracterizarea electrica si magnetica a probelor nanostructurate

Rezultatele obtinute in urma desfasurarii activitatilor, in scopul indeplinirii celor doua obiective ale etapei pe 2015, vor fi prezentate in continuare pentru fiecare echipa de cercetare.

Echipa 0 (echipa directorului de proiect)

Echipa 0 a avut contributii la realizarea primului obiectiv.

1. Au fost crescute nanofire de ZnO printr-o metoda fara sablon. In prima etapa au fost realizati electrozi interdigitati de Au pe plachete de SiO_2/Si . Au a fost depus prin pulverizare catodica in radio-frecventa cu magnetron, dupa care structura de electrozi a fost realizata prin tehnici fotolitografice. Rezultatul este prezentat in figura 1.

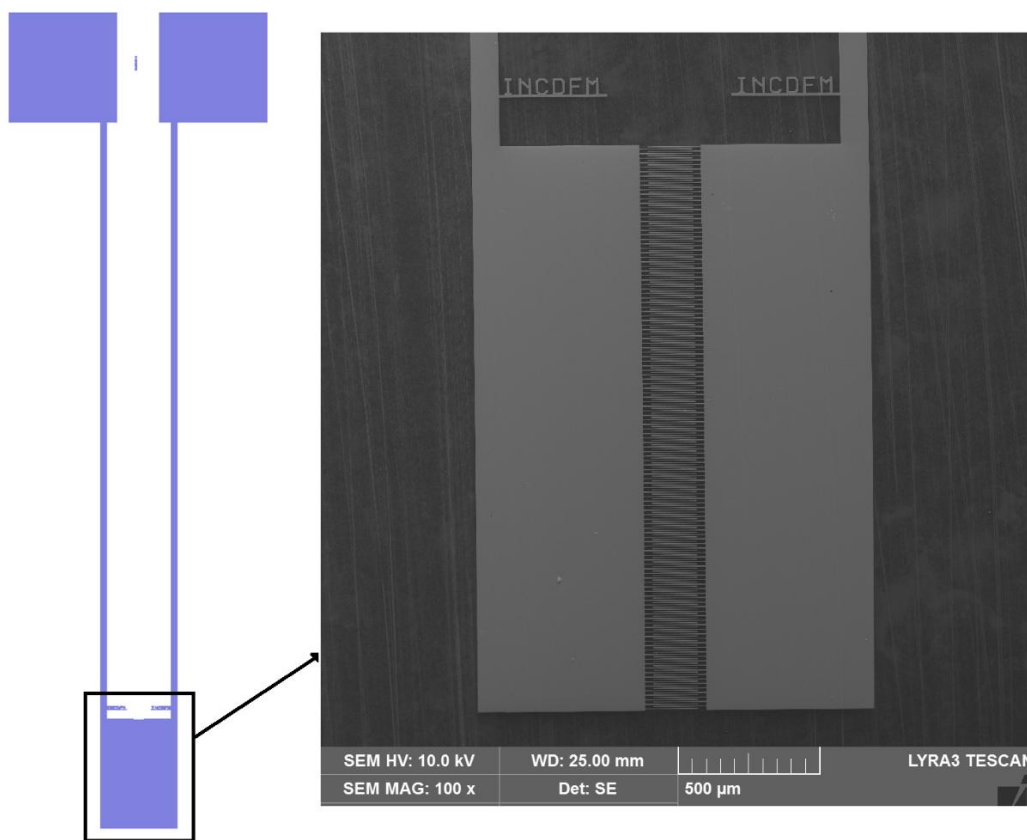


Fig. 1 Schita electrozilor interdigitati si imagine SEM pentru zona marcata cu chenar negru.

Nanofirele de ZnO au fost crescute prin metoda electrochimica, la mai multe potentiale aplicate pe electrozii din baia de depunere. Rezultatele sunt infatisate in imaginile SEM din figura 2.

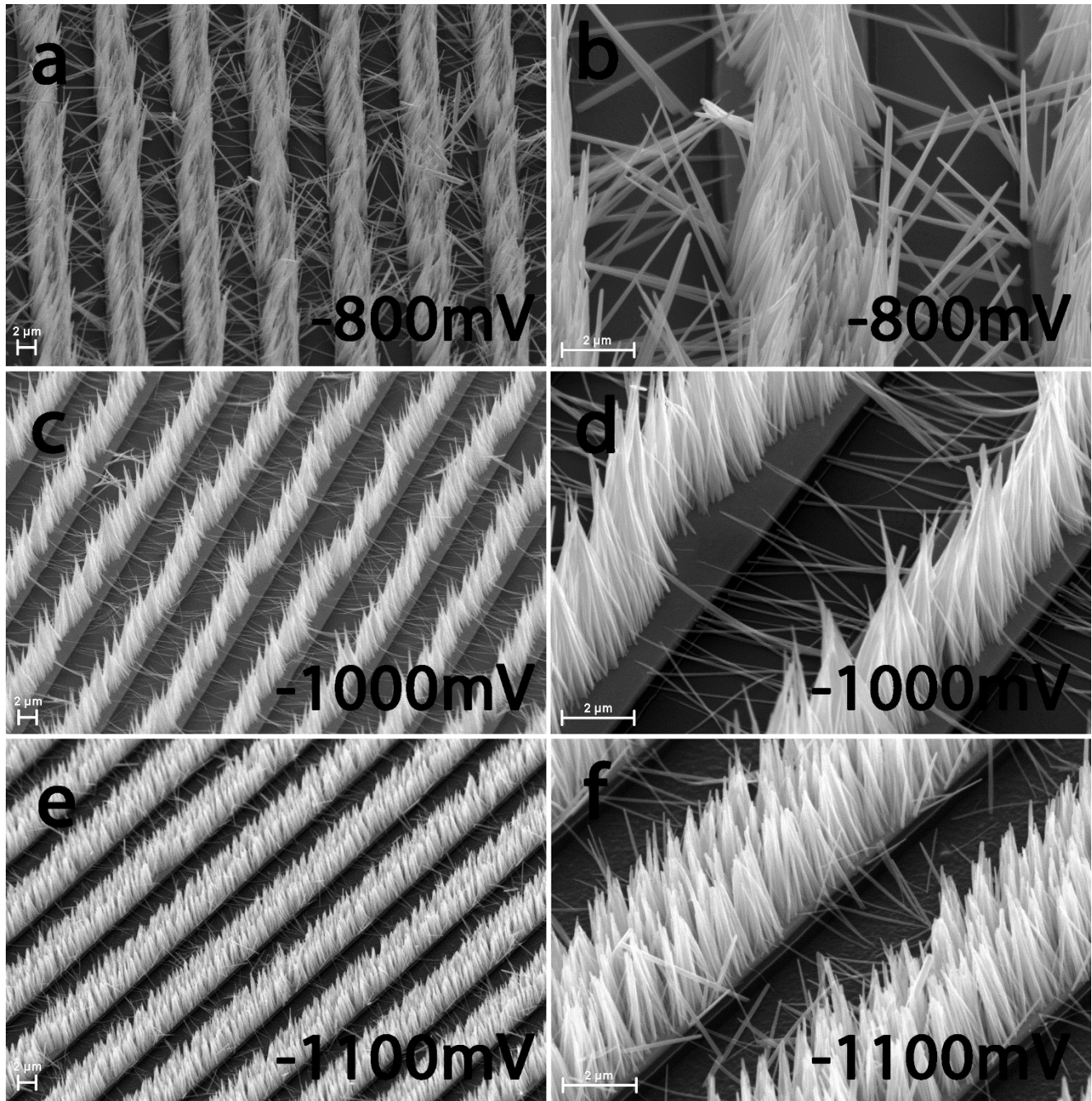


Fig. 2 Imagini SEM pentru nanofire de ZnO depuse electrochimic pe electrozi interdigitati de Au, la diferite potentiale aplicate pe electrozii din baia de depunere.

Investigatiile structurale efectuate prin difractie de raze X (XRD) au relevat faptul ca nanofirele de ZnO au structura wurtzit, cu o puternica texturare pe directia perpendiculara pe planul (0002). Din masuratori optice de transmisie-reflexie a fost determinate banda interzisa, valoarea obtinuta fiind in jur de 3.3 eV. Masuratorile de fotoluminiscenta au relevat prezenta a doua benzi de emisie in spectrul inregistrat, cu maxime centrate la 365 nm si 680 nm (vezi figura 3). Conform literaturii, primul maxim este de origine excitonica si corespunde excitarii de perechi electron-gol la energii apropiate de valoarea benzii interzise. Al doilea maxim corespunde unor defecte structurale inerente in structura ZnO. Un cristal de ZnO cu densitate mica de defecte structurale ar trebui sa aiba spectrul de fotoluminiscenta clar dominat de maximul asociat benzii de la 365 nm. In fapt, raportul intensitatilor celor doua benzi poate fi utilizat in evaluarea calitatii structurale a nanofirelor.

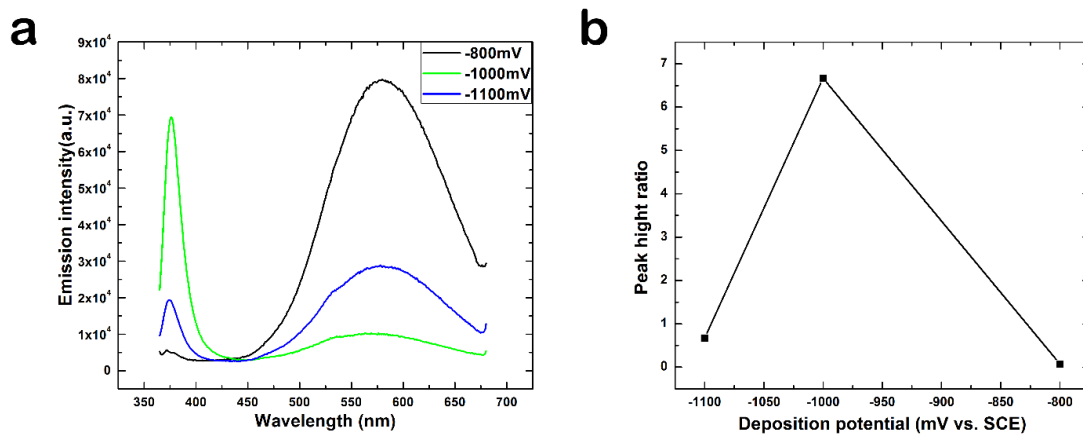


Fig. 3 a) spectrele de fotoluminiscenta inregistrate pentru nanofire de ZnO depuse la diferite potentiale aplicate pe baia de depunere; b) raportul intensitatilor maxime functie de potentialul aplicat pe baia de depunere.

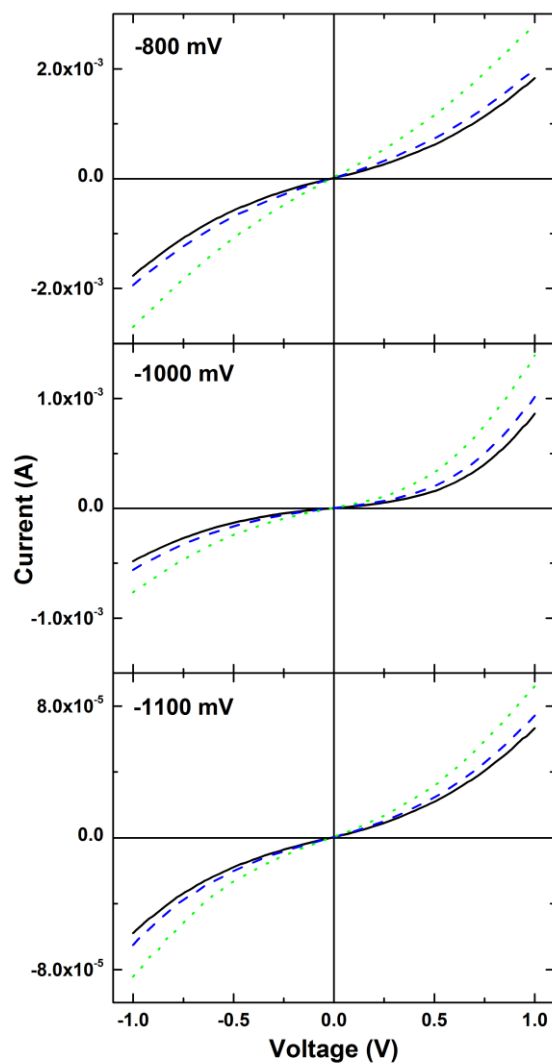


Fig. 4 Caracteristici I-V inregistrate pentru perii de nanofire de ZnO obtinute la diferite potentiale aplicate pe baia de depunere electrochimica.

Pe periile de nanofire prezentate in figura 2 au fost efectuate si masuratori de curent-tensiune (I-V) la diferite temperaturi. Rezultatele obtinute sunt prezentate in figura 4 pentru 3 temperaturi: 20 K-linii negre solide; 160 K-linie intrerupta; 320 K-linie punctata. Rezultatele au fost analizate asumand ca mecanismul de conductie este dominat de curenti limitati de sarcina spatiala (SCLC) cu diferite distributii de centri de captura pentru intervale de temperatura specifice. Reprerentarile log-log are caracteristicilor I-V, precum si $\ln(I/V) \sim V$ sunt prezentate in figura 5.

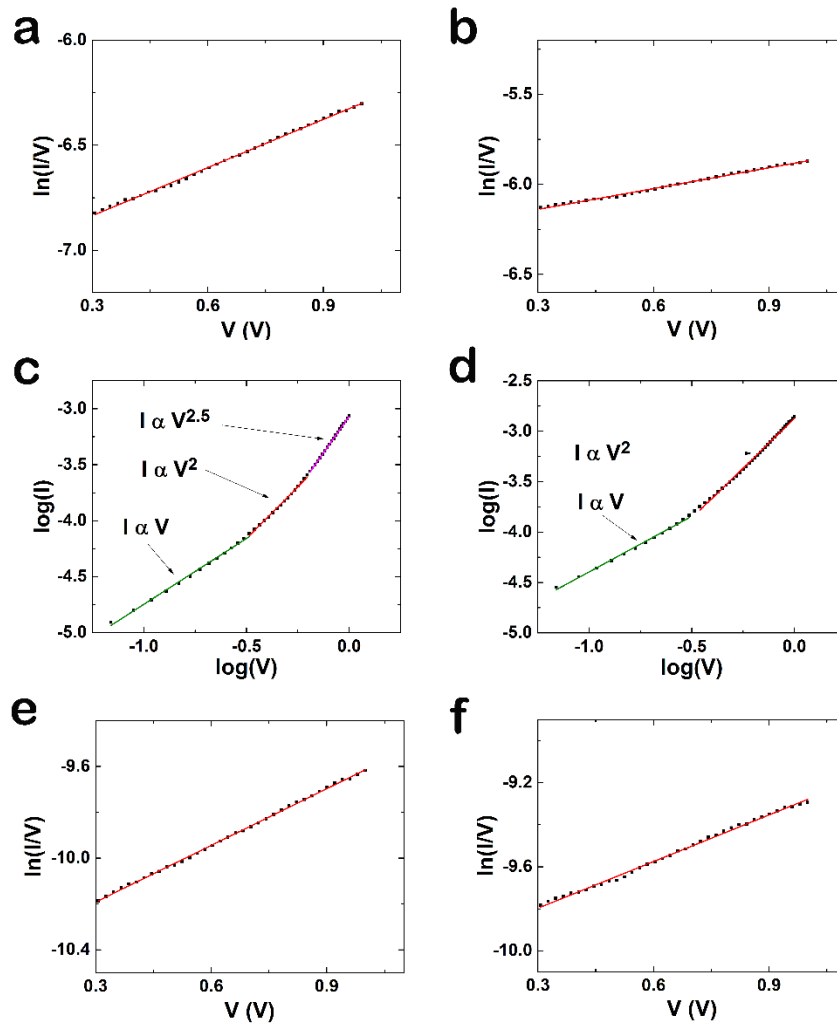


Fig. 5 Reprerentari log-log I-V pentru nanofire de ZnO crescute la -800 mV, 20 K (a) si 300 K (b); pentru nanofire de ZnO crescute la -1000 mV, 20 K (c) si 300 K (d); nanofire de ZnO crescute la -1100 mV, 20 K (e) si 300 K (f).

Se poate observa ca la potentiale de -800 mV si -1100 mV comportamentul este similar atat la temperaturi joase cat si la temperatura camerei si corespunde unei distributii uniforme de trape in banda interzisa, caracterizata de dependenta liniara a reprezentarii $\ln(I/V) \sim V$. La potentialul de -1000 mV comportamentul este diferit si corespunde unei distributii exponentiale de centri de captura. Rezultatele sunt in concordanta cu cele de la fotoluminiscenta, ambele sugerand ca nanofirele depuse la -1000 mV au o calitate structurala mai buna (mai putine defecte) comparativ cu nanofirele depuse la alte potentiale ale baii electrochimice.

2. Pentru a integra nanofirele de ZnO crescute electrochimic in dispozitive de tip tranzistori cu efect de camp care sa aiba posibile aplicatii in domeniul memoriilor non volatile sunt necesare mai multe etape de procesare a acestora. Titanat-zirconatul de plumb (PZT) este un material feroelectric cu o constanta dielectrica mare ce ar putea fi folosit ca si dielectric de poarta si mediu de stocare in acelasi timp.

Nanofirele de ZnO au fost preparate utilizand metoda electrodepunerii in sablon. Sabloanele nanoporoase din polimeri, obtinute prin iradierea cu ioni grei la energii cinetice mari (Au, 11.4 MeV/nucleon) si ulterior corodate, pot contine pori cu densitati cuprinse intre 1 por/proba si 10^9 pori/cm². Printr-o corodare chimica selectiva a membranelor de policarbonat (PC), prin imersarea probei intr-o solutie apoasa de 5 M NaOH si 10% vol. metanol la o temperatura de 50 °C, pot fi obtinuti pori cilindrici cu diametru controlabil. In vederea pregatirii membranelor pentru electrodepunerea ZnO, prima etapa consta in depunerea electrodului de lucru pe spatele membranei, prin pulverizarea catodica cu magnetron a unui film de Au. Ulterior, acesta este ingrosat prin depunerea electrochimica a unui film de cupru, in vederea obtinerii unei stabilitati mecanice mai bune a membranei. In **Figura 6 (a-c)** pot fi observate imaginile unei membrane in etapele procesului de preparare ale electrodului de lucru.

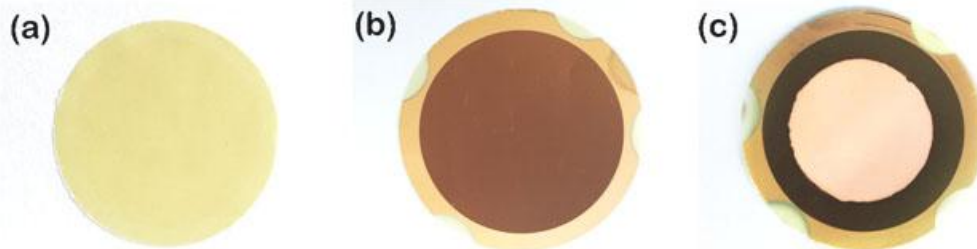


Figura 6. Imagini foto ale unei membrane de PC in etapele procesului de preparare ale electrodului de lucru: (a) dupa iradierea cu ioni grei la energii cinetice mari; (b) acoperita un film de Au; (c) acoperita cu un film de Cu.

Depunerea electrochimica a nanofirelor de ZnO a fost realizata intr-o celula electrochimica unde au fost folositi ca si electrozi: platina (electrod auxiliar), membrana de PC (electrod de lucru) si un electrod de calomel saturat (electrod de referinta). Nanofirele de ZnO au fost crescute dintr-o baie electrolitica (90°C) continand 0.1 M Zn(NO₃)₂, la un potential de -1V, putand fi observate in **Figura 7 (a, b)**.

Nanofirele de ZnO obtinute astfel au un diametru de 90 nm cu lungimi de pana la 30 μm si cu o suprafata neteda avand un raport mare suprafata la volum. Aceste proprietati le fac candidate ideale pentru a fi utilizate in aplicatii in electronica si optoelectronica.

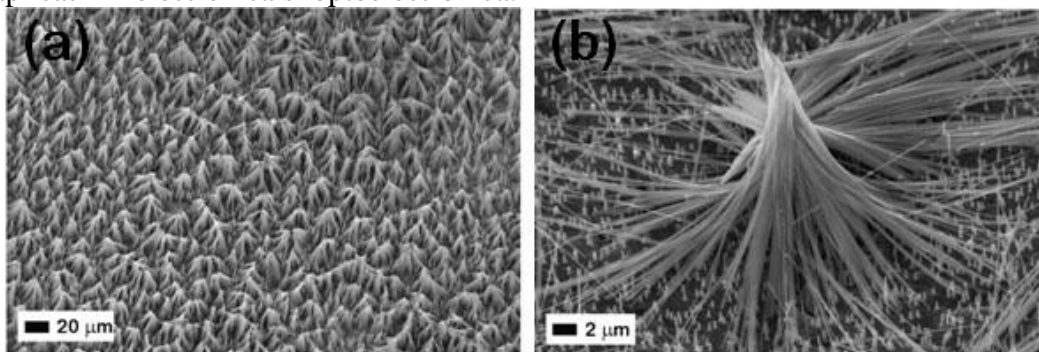


Figura 7. (a, b) Imagini SEM la mariri diferite ale unor nanofire de ZnO crescute electrochimic

Prima etapa pentru fabricarea unor tranzistori cu efect de camp care sa aiba ca si canal un nanofir de ZnO preparat electrochimic si ca dielectric de poarta PZT o reprezinta prepararea unor electrozi interdigitati pe substraturi de PZT/SRO/STO/Si cu ajutorul fotolitografiei (**Figura 8**). Prin utilizarea unui polimer de sacrificiu, prin fotolitografie, se pot fabrica electrozi metalici care sa conduca la posibilitatea masurarii proprietatilor unui singur nanofir. Pentru aceasta nanofirele sunt transferate intr-o solutie de alcool

izopropilic ultrapur prin ultrasonare si sunt plasate intre electrozii metalici interdigitati pentru a fi ulterior contactate prin litografie cu electroni (EBL).

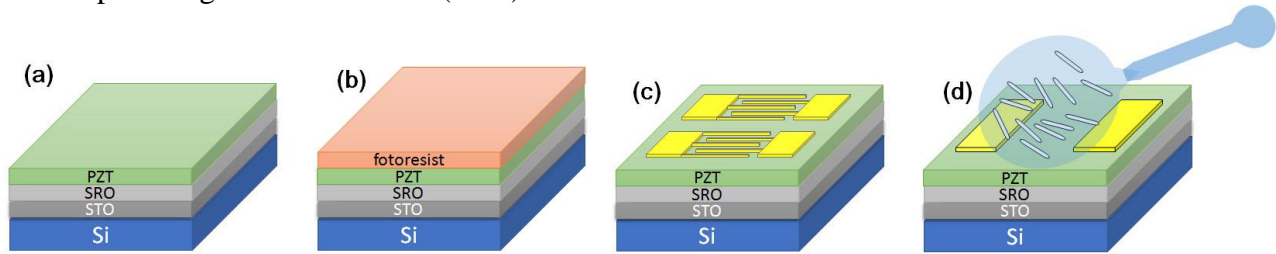


Figura 8. Reprezentare schematica procesului de fabricare a unor electrozi interdigitati si plasare a nanofirelor de ZnO pe substrat: (a) PZT/SRO/STO/Si; (b) depunerea polimerului de sacrificiu (fotorezist AZ5214E) care dupa iluminari in UV printr-o masca si tratamente termice succesive conduce la formarea unor tipare; (c) obtinerea electrozilor de Ti/Au (10/100 nm), dupa eliminarea fotorezistului, prin pulverizare catodica in magnetron si depunere termica in vid; (d) plasarea unei picaturi care contine nanofire de ZnO intre electrozii interdigitati

Nanofirele de ZnO plasate pe substratul de PZT/SRO/STO/Si pot fi vizualizate cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM) si selectate pentru contactare avand in vedere pozitionarea acestora fata de electrozii metalici interdigitati si lungimea acestora (**Figura 9 (a)**). Procesul de contactare cu ajutorul litografiei cu electroni presupune efectuarea mai multor alinieri ale substratului cu suportul de probe al microscopului electronic, folosirea unui polimer sensibil la electroni care sa fie iradiat in zone specifice (la capetele nanofirului), procese de developare si depuneri de straturi metalice. Pentru contactarea nanofirelor de ZnO au fost utilizat un strat de Ti/Au (100/300 nm) care sa faca legatura intre capetele nanofirului si electrozii preparati anterior prin fotolitografie. Din **Figura 9 (b-d)** se poate observa ca in acest caz contactul este unul care acopera in intregime capatul nanofirului.

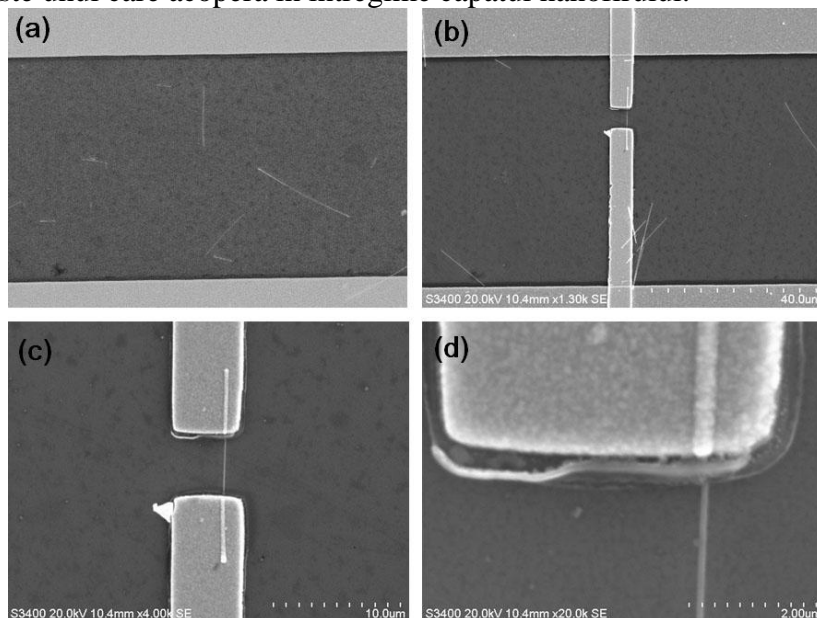


Figura 9. Imagini SEM ale unor nanofire de ZnO plasate pe un substrat de PZT/SRO/STO/Si: (a) inainte si (b-d) dupa contactare cu Ti/Au (100/300 nm) la mariri diferite.

Un tratament termic al nanofirelor de ZnO contactate ar trebui sa micșoreze bariera de potential prezenta la contactul metal/semiconductor si sa conduca la contacte ohmice, dar in cazul acesta, dupa cum se poate observa in **Figura 10 (b)**, caracteristicile curent-tensiune sunt neliniare.

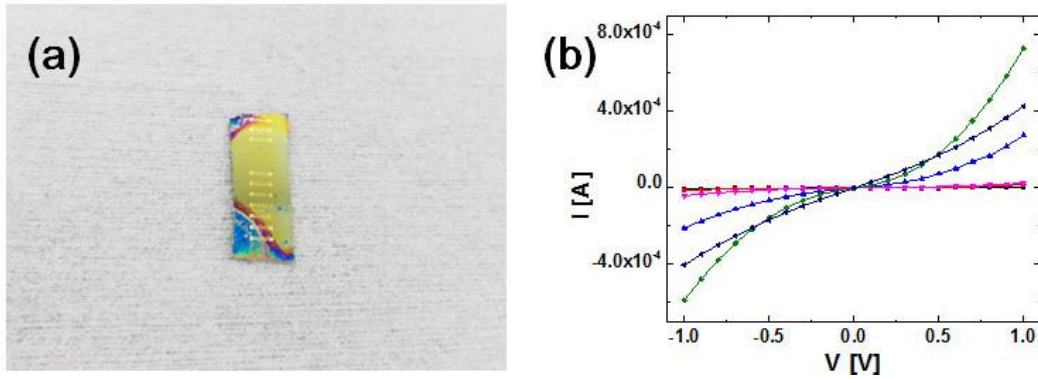


Figura 10.(a) Imaginea foto a unui substrat de PZT/SRO/STO/Si ce contine electrozi metalici interdigitati si nanofire de ZnO contactate si (b)caracteristicile curent-tensiune ale unor nanofire de ZnO crescute electrochimic

Neliniaritatea caracteristicilor curent-tensiune poate fi atribuita si unei interactii intre stratul de PZT, care ar putea sa aiba sarcina de polarizare orientata catre suprafata, nu numai contactului metal-semiconductor. Pentru a testa nanofirele ca si canale semiconductoare in tranzistori cu efect de camp acestea au fost masurate in configuratia cu poarta sub canal asa cum este ilustrat in **Figura 11 (a)**, unde stratul subtire de PZT reprezinta dielectricul de poarta.

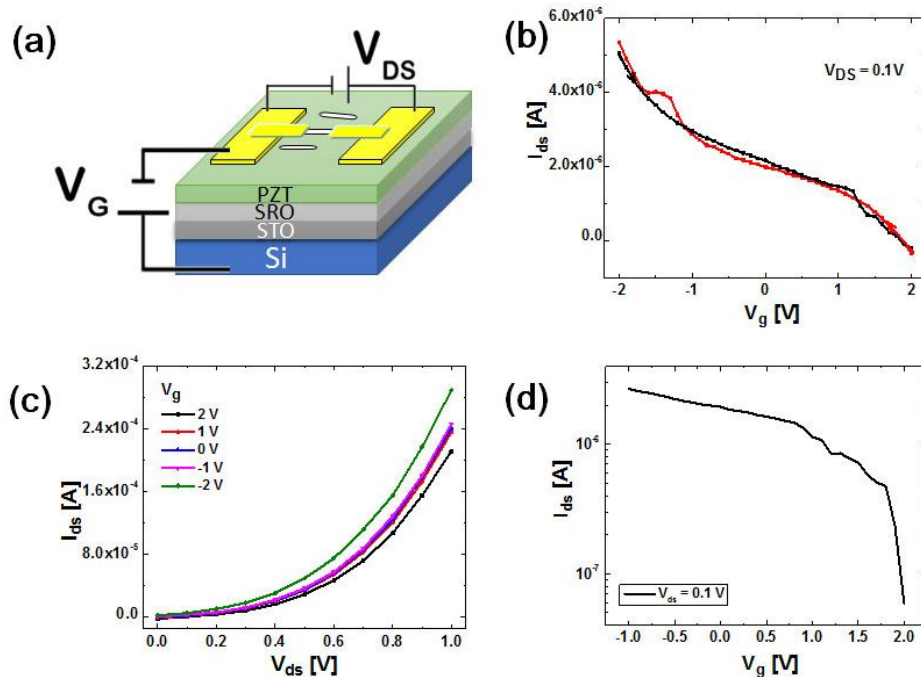


Figura 11.(a) Reprezentare schematica a unui tranzistor cu efect de camp avand ca si canal un nanofir de ZnO crescut electrochimic iar ca si dielectric de poarta un strat subtire de PZT, masurat in configuratia cu poarta sub canal; (b) Curba de histerzis a caracteristicii de transfer a tranzistorului cu efect de camp; (c) Caracteristicile de iesire ale tranzistorului cu efect de camp si (d) Caracteristica de transfer a transistorului cu efect de camp

Caracteristica de transfer a tranzistorului cu efect de camp avand ca si canal un nanofir de ZnO crescut electrochimic prezinta un efect de histerzis (**Figura 11 (b)**) datorat cel mai probabil prezentei stratului subtire de PZT ca si dielectric de poarta. In caracteristica de iesire se poate observa o variatie a caracteristicilor curent-tensiune cu aplicarea unei tensiuni de poarta, putand fi observata in **Figura 11 (c)** o marire a curentului intre sursa si drena cu scaderea tensiunii intre poarta si sursa. Din caracteristica de

transfer in scara logaritmica (**Figura 11 (d)**) putem estima o valoarea a curentului I_{ON}/I_{OFF} de aproximativ 100 la tensiuni de pana la 2V aplicate.

O imbunatatire a caracteristicilor curent-tensiune ale nanofirelor singulare contactate ar putea conduce la o imbunatatire semnificativa a caracteristicilor tranzistorilor cu efect de camp. De asemenea un studiu privind modificare grosimii stratului de PZT si calitatii acestuia ar putea duce la un control fin al tranzistorilor cu efect de camp din aceasta configuratia, putand ajunge la integrarea in aplicatii de tip memorii nevolatile.

Echipa 1

I. Investigatii microstructurale prin tehnici de microscopie electronica

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 $SrTiO_3$, urmate de subtiere ionica in fascicule ionice de Ar^+ pana la transparenta electronica cu ajutorul instalatiei Gatan PIPS.

ii. Preparare FIB: taiere, asamblare, sleuire 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. Achizitionarea si procesarea imaginilor si spectrelor s-a facut cu ajutorul programelor Digital Micrograph si Adobe Photoshop.

In cadrul aceste etape a proiectului au fost investigate 5 tipuri de probe multistrat bazate pe $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (sau PZT) cu grosimi ale stratului de PZT de 5 nm, 20 nm, 50 nm, 150 nm si 250 nm, depuse pe suport monocristalin de $SrTiO_3$. 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), electrod inferior de $SrRuO_3$ (sau SRO), strat feroelectric (PZT). Studiile de microscopie electronica analitica prin transmisie au avut ca scop verificarea unei abateri de la stoichiometrie a filmului subtire de PZT la diferite grosimi. Atat stoichiometria filmului depus cat si modul de crestere a stratului feroelectric si interfetele dintre straturi au o importanta primordiala in ceea ce priveste comportamentul feroelectric al structurii investigate.

Proba PZT/SRO/STO (PZT 5 nm)

Imaginea TEM la marire mica din Fig. 1a arata, in contrast de difractie, morfologia probei multistrat PZT/SRO/STO cu o grosime a filmului de PZT de 5 nm si a electrodului de SRO de 20 nm. Se observa o crestere continua atat a filmului de PZT cat si a electrodului de SRO. Diagrama SAED corespunzatoare imaginii TEM arata cresterea epitaxiala a straturilor de PZT si SRO pe substratul de STO. Tetragonalitatea filmului de PZT este pusa in evidenta prin despicarea spotului $001_{PZT/STO}$ in diagrama de difractie de electroni.

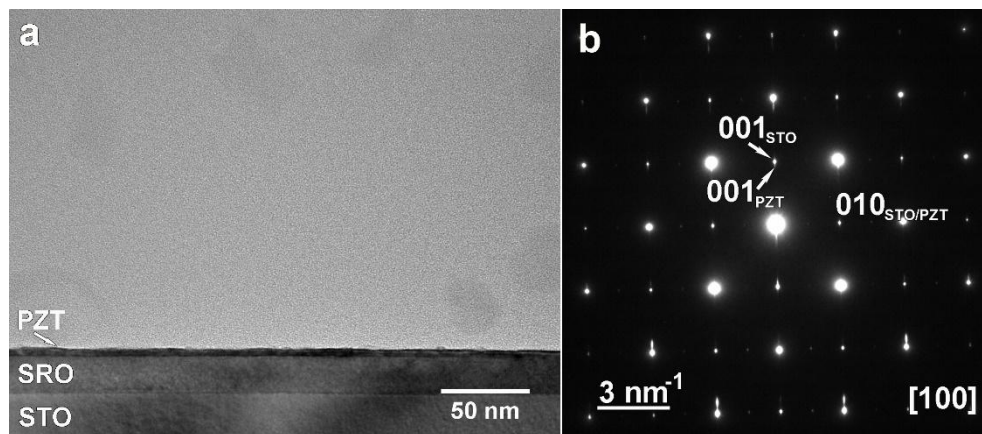


Figura 1. (a) imaginea TEM la marire mica a structurii PZT/SRO/STO aratand filmul subtire de PZT cu o grosime de 5 nm si electrodul inferior de SRO depuse pe substratul de STO (001) si (b) diagrama SAED inregistrata pe o arie mare ce include filmul de PZT, electrodul de SRO si substratul de STO.

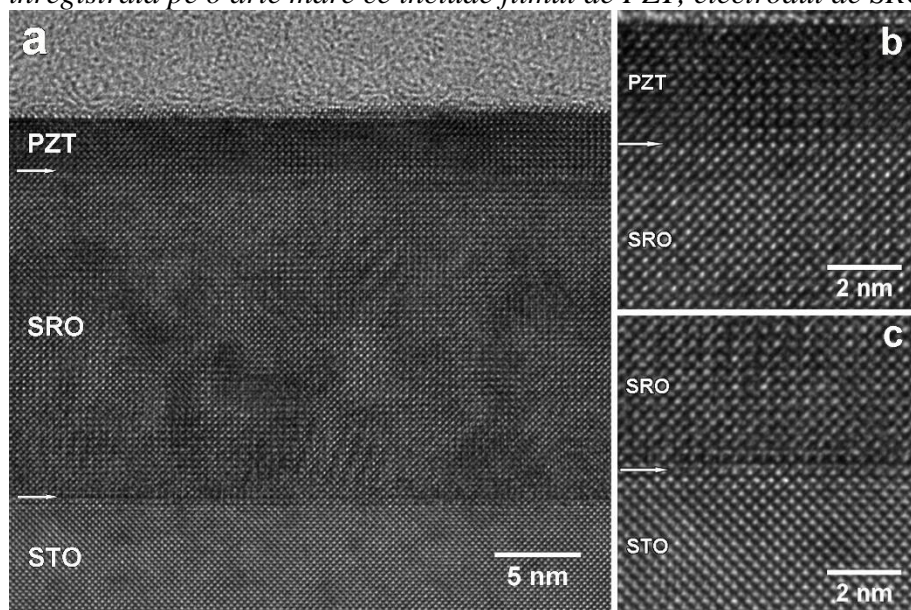


Figura 2. (a) imaginea HRTEM a structurii PZT/SRO/STO si (b), (c) imaginile HRTEM ale interfetelor PZT-SRO, respectiv SRO-STO.

In imaginile HRTEM (Fig. 2a-c) se observa la nivel atomic calitatea filmului depus si a interfetelor dintre straturi.

Proba PZT/SRO/STO (PZT 20 nm)

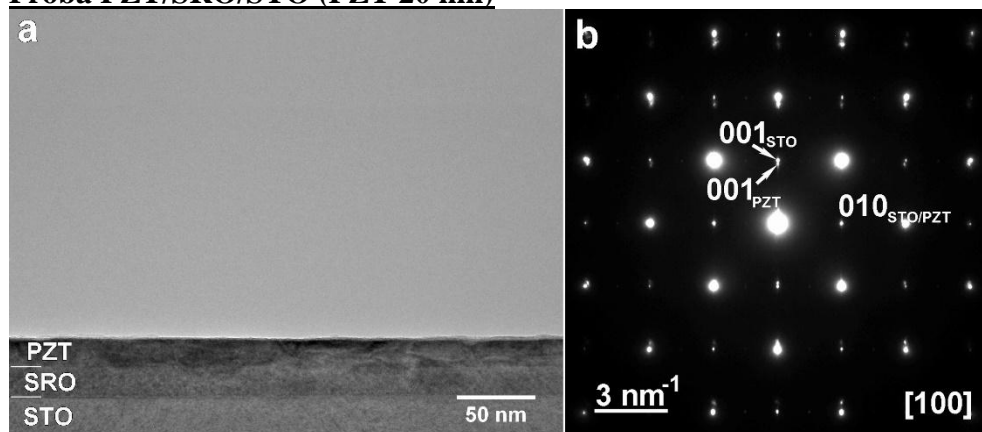


Figura 3. (a) imaginea TEM la marire mica a structurii PZT/SRO/STO aratand filmul subtire de PZT cu o grosime de 20 nm si electrodul inferior de SRO depuse pe substratul de STO (001) si (b) diagrama SAED inregistrata pe o arie mare ce include filmul de PZT, electrodul de SRO si substratul de STO.

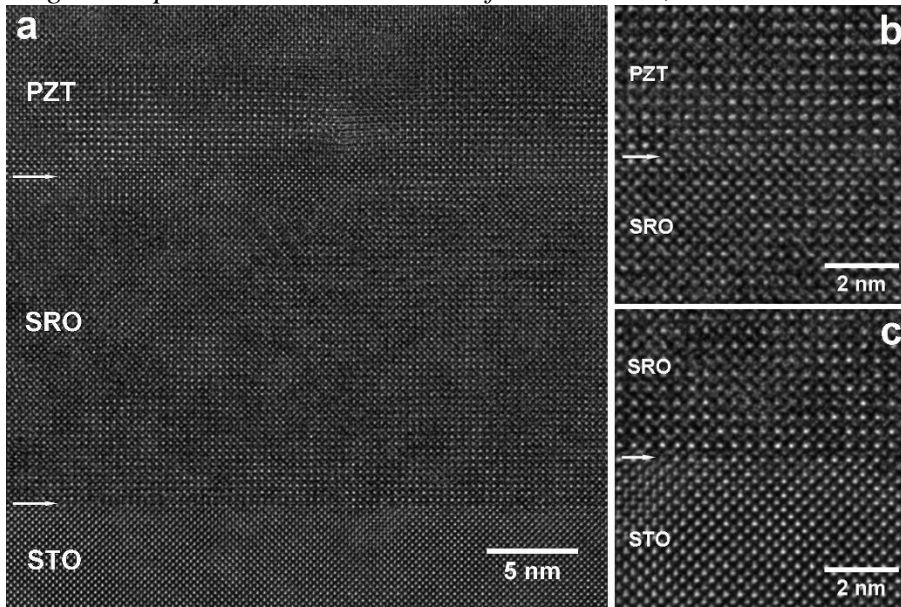


Figura 4. (a) imaginea HRTEM a structurii PZT/SRO/STO si (b), (c) imaginile HRTEM ale interfetelor PZT-SRO, respectiv SRO-STO.

Morfologia probei multistrat PZT/SRO/STO cu o grosime a filmului de PZT de 20 nm se poate observa in imaginea TEM la marire mica (Fig.3a). Se observa o crestere continua atat a filmului de PZT cat si a electrodului de SRO de 20 nm. Diagrama SAED (Fig.3b) corespunzatoare imaginii TEM arata atat cresterea epitaxiala a straturilor de PZT si SRO pe substratul de STO cat si tetragonalitatea filmului de PZT. Din imaginile HRTEM (Fig.4a-c) se observa, la nivel atomic, o buna calitate a straturilor depuse si a interfetelor dintre straturi.

Proba PZT/SRO/STO (PZT 50 nm)

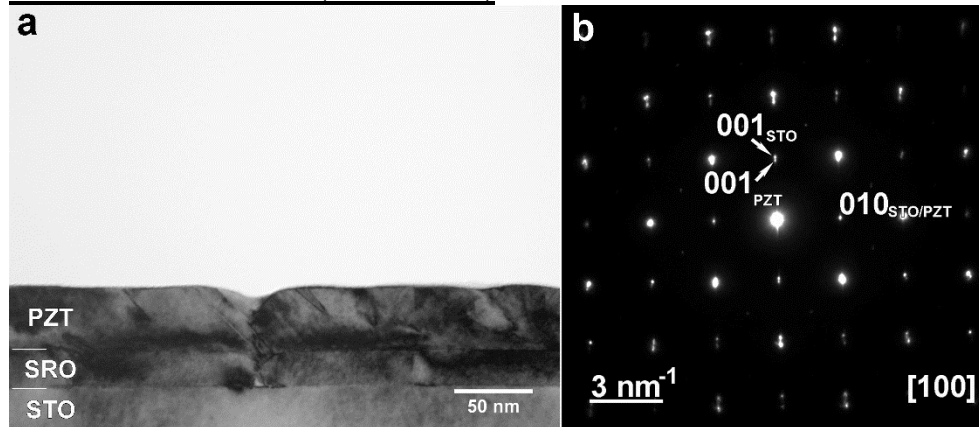


Figura 5. (a) imaginea TEM la marire mica a structurii PZT/SRO/STO aratand filmul subtire de PZT cu o grosime de 50 nm si electrodul inferior de SRO depuse pe substratul de STO (001) si (b) diagrama SAED inregistrata pe o arie mare ce include filmul de PZT, electrodul de SRO si substratul de STO.

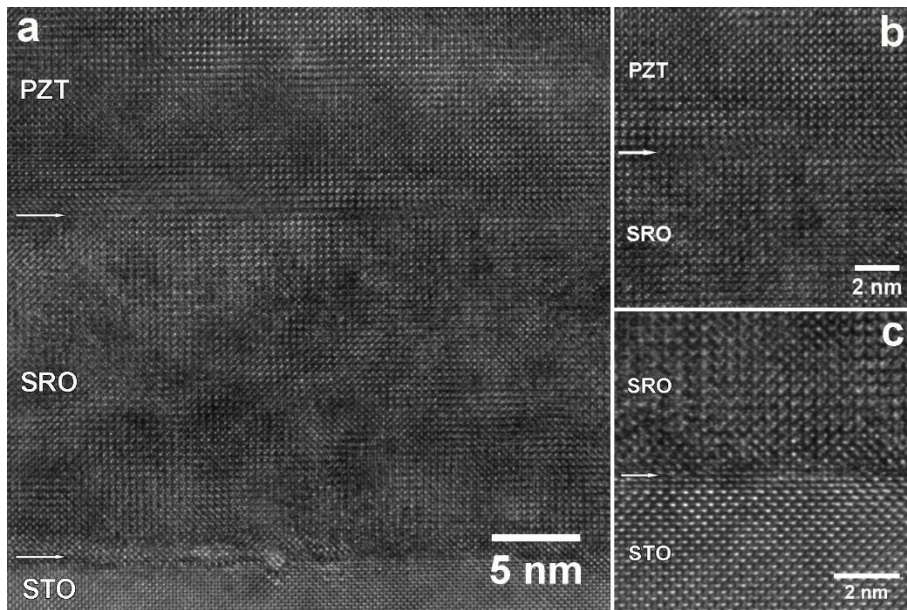


Figura 6. (a) imaginea HRTEM a structurii PZT/SRO/STO si (b), (c) imaginile HRTEM ale interfetelor PZT-SRO, respectiv SRO-STO.

In Fig.5a se poate observa morfologia filmelor depuse, PZT si SRO precum si prezenta defectelor in ambele filme. Filmul de 50 nm de PZT prezinta o rugozitate crescuta fata de celelalte probe cu grosimi mai mici. Tot aici se poate observa si formarea domeniilor structurale care pot fi asociate cu domenii ferroelectrice avand in vedere tipul materialului studiat. Din diagramele SAED rezulta cresterea epitaxiala a straturilor, PZT si SRO, pe substratul de STO si tetragonalitatea filmului de PZT. Din imaginile HRTEM (Fig.6a-c) se observa interfetele de buna calitate, PZT-SRO si SRO-STO pana la nivel atomic.

Proba PZT/SRO/STO (PZT 150 nm)

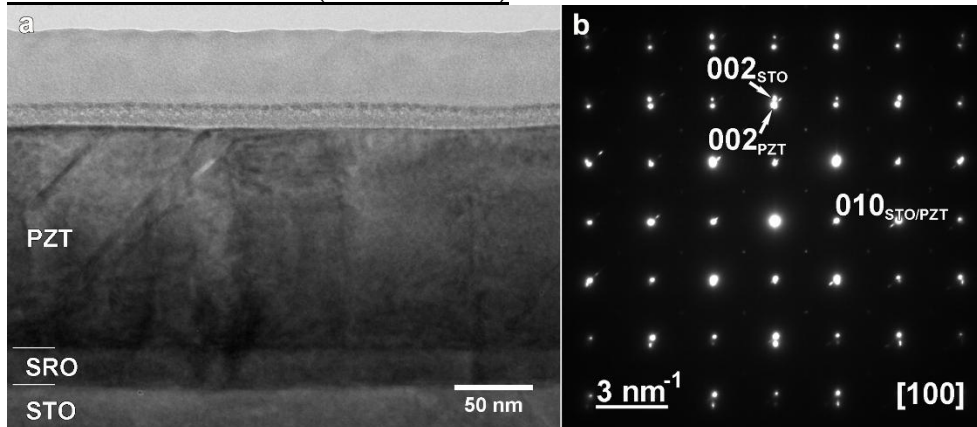


Figura 7. (a) imaginea TEM la marire mica a structurii PZT/SRO/STO aratand filmul subtire de PZT cu o grosime de 150 nm si electrodul inferior de SRO depuse pe substratul de STO (001) si (b) diagrama SAED inregistrata pe o arie mare ce include filmul de PZT, electrodul de SRO si substratul de STO.

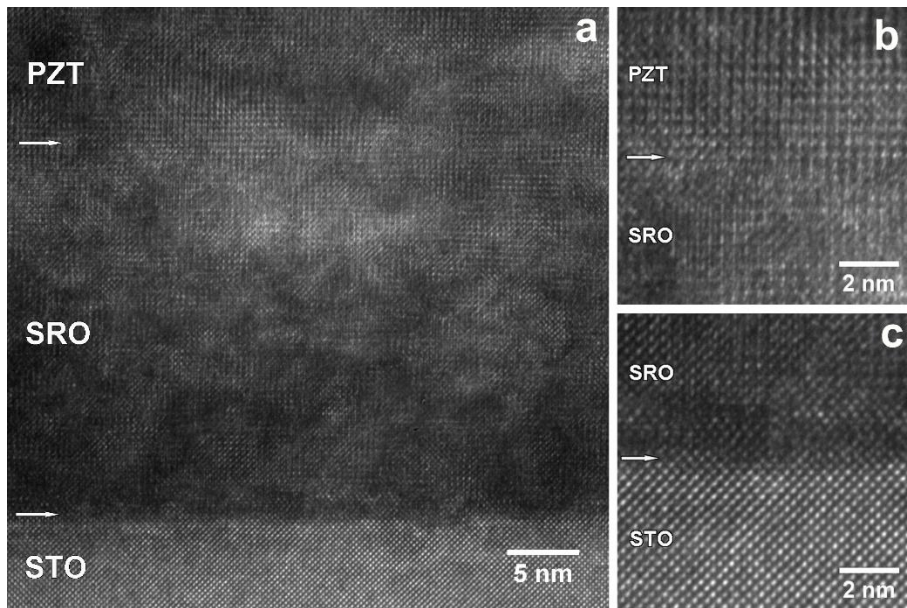


Figura 8. (a) imaginea HRTEM a structurii PZT/SRO/STO si (b), (c) imaginile HRTEM ale interfetelor PZT-SRO, respectiv SRO-STO.

Proba cu filmul feroelectric de PZT cu o grosime de 150 nm este prezentata in imaginea TEM la marire mica din Fig. 7a. Se observa existenta domeniilor structurale precum si un contrast mai intunecat in vecinatatea interfetelor datorita campului de deformari. Diagrama de difractie arata cresterea epitaxiala a straturilor pe substrat si tetragonalitatea filmului feroelectric depus. Imaginile TEM de inalta rezolutie (Fig. 8a-c) arata prezenta defectelor atat in straturile depuse cat si la interfetele dintre straturi.

Proba PZT/SRO/STO (PZT 250 nm)

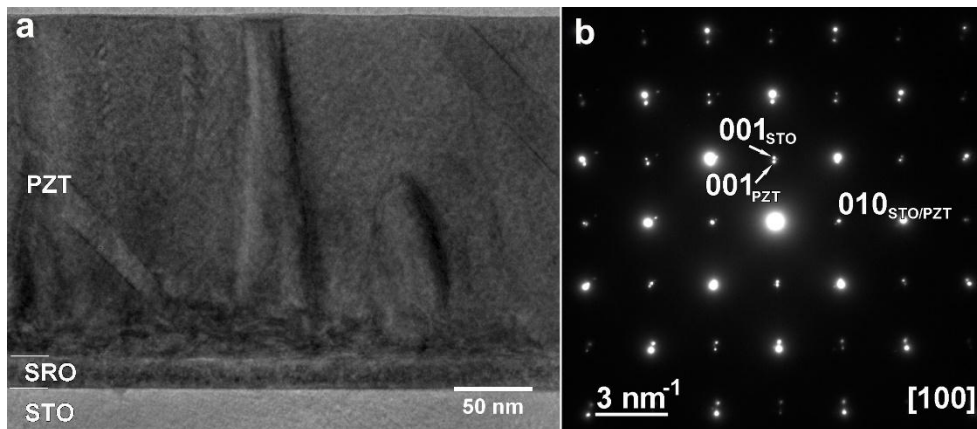


Figura 9. (a) imaginea TEM la marire mica a structurii PZT/SRO/STO aratand filmul subtire de PZT cu o grosime de 250 nm si electrodul inferior de SRO depuse pe substratul de STO (001) si (b) diagrama SAED inregistrata pe o arie mare ce include filmul de PZT, electrodul de SRO si substratul de STO.

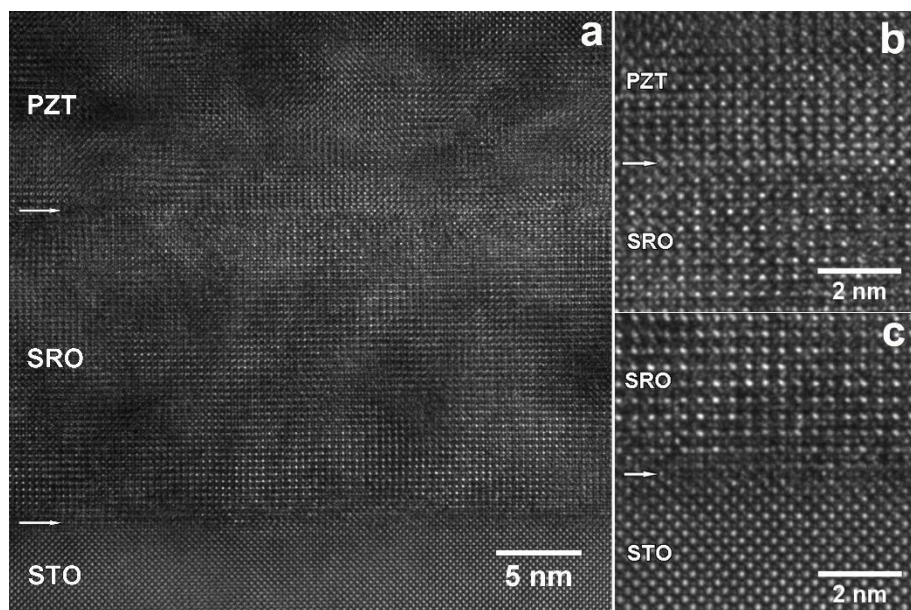


Figura 10. (a) imaginea HRTEM a structurii PZT/SRO/STO si (b), (c) imaginile HRTEM ale interfetelor PZT-SRO, respectiv SRO-STO.

Imaginea TEM la marire mica (Fig.10a) arata o grosime a filmului de PZT de 250 nm si prezenta defectelor atat in filmul de PZT cat si la interfete. Se poate observa si un puternic contrast datorat atat prezentei defectelor cat si campului de deformari. Epitaxialitatea filmului de PZT este demonstrata atat de diagrama de difractie (Fig. 9b) cat si de imaginile de inalta rezolutie (Fig. 10a-c). Calitatea interfetelor se poate observa in imaginile HRTEM din Fig. 10b-c.

Rezultate EELS si EDS

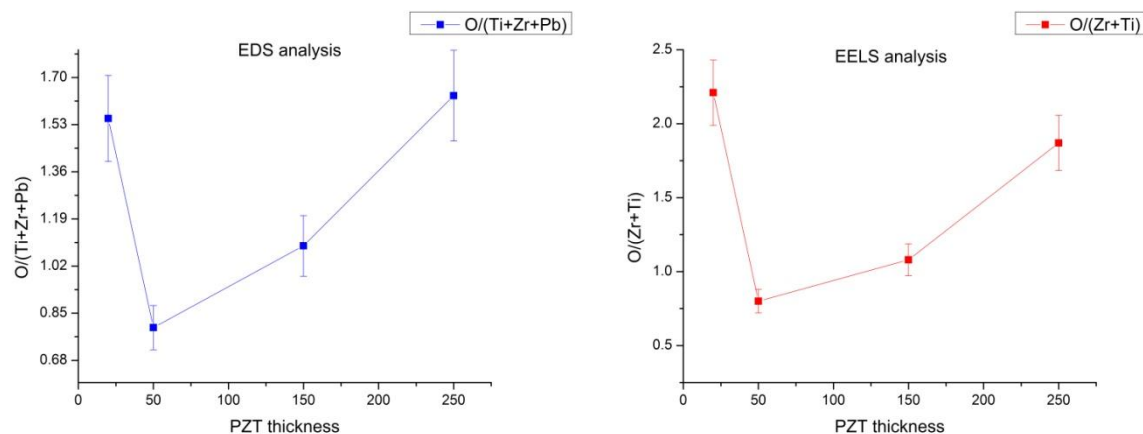


Figura 11. (a) raportul $O/(Ti+Zr+Pb)$ din analiza EDS si (b) raportul $O/(Ti+Zr)$ din analiza EELS pe filmele de PZT cu grosimi de 20 nm, 50 nm, 150 nm, 250 nm.

Raportul $O/(Ti+Zr+Pb)$ rezultat din cuantificarea spectrelor EDS a fost calculat pentru probele PZT/SRO/STO cu grosime ale PZT de 20 nm, 50 nm, 150 nm, 250 nm și reprezentate grafic. Fiecare punct de pe grafic (Fig.11a) a fost obținut prin medierea raportului $O/(Ti+Zr+Pb)$ pe mai multe spectre EDS extrase din diferite zone ale filmului subtire de PZT.

Folosind analiza EELS a fost calculat raportul $O/(Ti+Zr)$ rezultand graficul din Fig. 11b. Spectrele EELS au fost inregistrate utilizand o apertura condensator de 150 μm, o apertura de selectie de 10 μm, 60 cm lungimea camerei, 40 secunde timpul total de integrare si 20 de spectre insumate. Cuantificarea a fost

realizata prin indepartarea fondului folosind un model de fond de tip putere. In ambele cazuri, EDS si EELS, spectrele au fost achizitionate în zone subtiri ale filmului de PZT si evitand interfata cu electrodul inferior de SRO.

Analizele chimice au fost efectuate pentru a observa o abatere de la stoichiometrie in functie de grosimea filmului de PZT depus. Valoarea raportului O/(Ti+Zr+Pb) intr-un PZT stoichiometric este 1.5 si raportul O/(Ti+Zr) este 3. In cazul nostru valorile sunt mai mici, raportul O/(Ti+ Zr+Pb) scade de la valoarea de 1.63 ± 0.163 pentru proba cu 250 nm grosime PZT pana la 0.8 ± 0.08 pentru proba cu 50 nm grosime PZT si cu un salt la 1.55 ± 0.155 in cazul probei cu 20 nm grosime PZT. Raportul O/(Ti+Zr) scade de la valoarea 1.87 ± 0.187 pana la valoarea 0.8 ± 0.08 , cu un salt de la 2.21 ± 0.221 . Forma graficelor rezultate este aceeasi in ambele cazuri, EDS si EELS. Aceste rezultate conduc la concluzia ca exista o abatere de la stoichiometrie a filmului de PZT.

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

In cadrul acestei etape a proiectului a fost investigata distributia impuritatilor de mangan in trei filme subtiri de ZnO dopate cu diferite concentratii de Mn^{2+} , depuse pe substrat de safir monocristalin prin metoda de *pulverizare magnetron in regim de radiofrecventa* (RF magnetron sputtering), conform procedurii descrise in ref. [1]. Unul dintre filme contine $10^{-4}\%$ Mn prezent ca impuritate nativa in pulberea de ZnO folosita pentru prepararea prin presare a tinteii, in timp ce in cazul celorlalte doua probe pulberile de ZnO folosite pentru tinte au fost dopate cu 1% si respectiv 5% Mn.

Filmele au fost caracterizate structural cu tehnici de difractie de raze X (XRD), microscopie electronica in transmisie (TEM) si *spectroscopie* de raze X cu dispersie in *energie* (EDS). Difractogramele XRD corespund unor strate monofazice de ZnO, puternic texturate in lungul axei *c* [1]. Grosimile filmelor evaluate prin TEM in sectiune sunt de 580, 800 si 1000 nm pentru filmele de ZnO cu concentratii nominale de mangan de 0%, 1% si respectiv 5%. Din masuratori EDS s-au determinat concentratii de mangan de 0.95% si 4.7% in filmele de ZnO:1% Mn si respectiv ZnO:5% Mn.

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. Probele au fost introduse in tuburi de quart cu diametrul interior de 2 mm si diametrul exterior de 3 mm. Masuratorile RES pe cele trei probe au relevat prezenta a doua tipuri de centri paramagnetici, si anume ioni Mn^{2+} localizati substitutional in noduri de Zn^{2+} in ZnO si ioni Mn^{2+} aglomerati, cu puternice interactii magnetice dipolare.

Spectre corespunzatoare ionilor Mn^{2+} izolati in ZnO au fost observate doar in filmele de ZnO nominal pur si ZnO:1% Mn (Fig. 1). Analiza acestor spectre 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 ref. [2].

S-au obtinut urmatoarele valori ale parametrilor RES: $g = 2.0011$, $A = -73.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ si o distributie gaussiana de valori a parametrului de camp cristalin *D*, centrata la $D_0 = -225 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ si cu abaterea standard $\Delta(D) = 59\% D$. Aceste valori corespund ionilor Mn^{2+} localizati intr-o faza dezordonata de ZnO [3,4], aratand faptul ca toti ionii Mn^{2+} sunt segregati in regiunile intercristaline. In aceste zone concentratia locala de ioni Mn^{2+} este foarte ridicata, fapt care se reflecta in largirea liniilor RES datorita interactiilor magnetice dipolare dintre ionii aflati la distante mici unul de celalalt. Largimea de linie a

spectrelor RES creste de la 4 G in cazul filmului de ZnO nominal pur la 30 G in cazul filmului ZnO:1% Mn.

In cele doua filme de ZnO:1% Mn si ZnO:5% Mn se observa o linie RES cu forma Lorentziana, cu parametrii $g = 2.03$ si $\delta B = 385$ G, notata cu Mn_{aglom} in Fig. 12. Aceasta linie RES provine de la o faza secundara dezordonata, continand concentratii mari de mangan. Faza secundara este cantitativ sub limita de detectie prin XRD si este foarte probabil distribuita in regiunea intercrystalina.

Intensitatea spectrului RES al unui centru paramagnetic, calculata prin dubla integrare a spectrului, este proportionala cu concentratia acestuia in proba masurata. In cazul filmului de ZnO:1% Mn, deconvolutia spectrului experimental si dubla integrare a celor doua spectre componente a aratat ca ionii izolati de Mn^{2+} de la granitele graunilor cristalini de ZnO reprezinta 7% din totalul manganului observabil prin RES, 97% fiind reprezentat de manganul aglomerat in faza secundara.

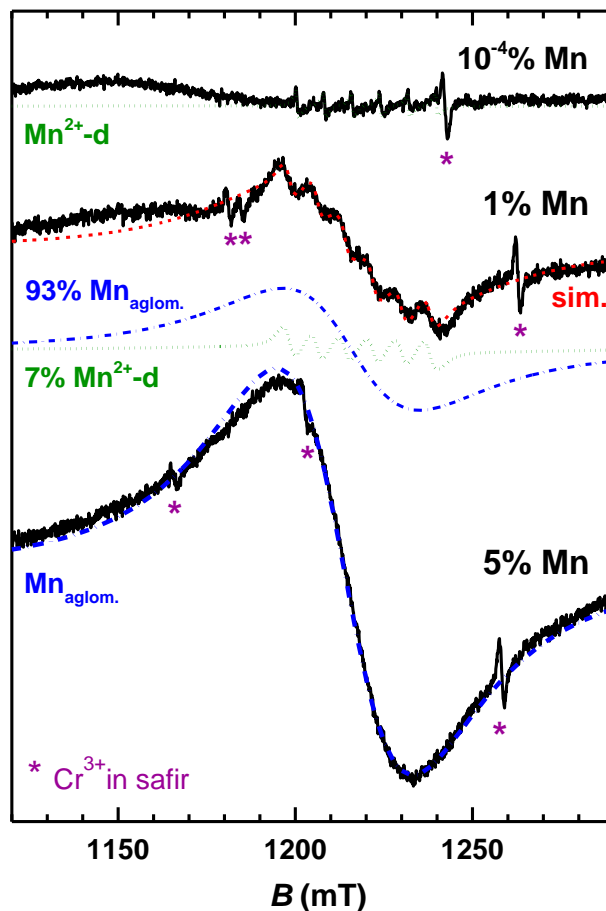


Figura 12. Spectrele experimentale ale celor trei filme de ZnO dopate cu Mn, depuse pe substrat de safir, impreuna cu spectrele simulate ale contributiilor diferitelor centri de Mn. Filmele de ZnO nominal pur ($10^{-4}\%$ Mn) si ZnO:5% Mn contin cate un singur tip de centru de Mn^{2+} , in timp ce filmul de ZnO:1% Mn contine contributiile de la ambii centri. Suma contributiilor acestor centri este spectrul simulat sim.

Concluzii

Cercetarile noastre au aratat ca in filmele nanostructurate chiar si impuritati foarte solubile, precum Mn^{2+} in ZnO, se aglomereaza la granitele de graunți cristalini, ramanand distribuite neomogen in apropierea acestora. Aceasta segregare conduce la concentratii locale foarte ridicate si formarea de faze secundare, care pot afecta in mod semnificativ proprietatile magnetice si electrice ale filmelor. Metoda RES permite observarea unor astfel de faze, aflate cantitativ sub limita de detectie prin XRD.

Bibliografie

- [1] D. Ghica, M. Stefan, C. Ghica, G.E. Stan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 14231 (2014)
- [2] M. Stefan, S. V. Nistor, Barascu, N. J. *J. Magn. Reson.* **210**, 200 (2011)
- [3] S.V. Nistor, L.C. Nistor, M. Stefan, D. Ghica, Gh. Aldica, J.N. Barascu, *Cryst. Growth Des.* **11**, 5030 (2011)
- [4] M. Stefan, S. V. Nistor, D. Ghica, *Cryst. Growth Des.* **13**, 1350 (2013)

Echipa 2

1. Prezentare generală

În decursul anului 2015, Echipa 2 a realizat următoarele cercetări:

1. În colaborare cu echipele 0 și 1, s-a studiat efectul de “self-doping” în straturi subțiri feroelectrice, care constă în generarea de vacanțe (și de alte defecte) în aceste straturi, astfel încât să se poată produce purtători de sarcină liberi (electroni și goluri) care să compenseze câmpul de depolarizare și să stabilizeze starea monodomeniu a stratului subțire cu polarizarea orientată perpendicular pe suprafață. Echipa 2 a analizat prin spectroscopie de fotoelectroni compoziția chimică în funcție de grosimea straturilor și a pus în evidență deviații considerabile de stoichiometrie pentru probele foarte subțiri, mai concret densitatea de vacanțe de oxigen crește odată cu scăderea grosimii straturilor. Având în vedere că vacanțele de oxigen sunt impurități donoare, observația dinainte este în acord cu necesitatea ca un volum mai mic de probă să poată produce aceeași densitate de sarcină de suprafață, egală numeric cu valoarea polarizării stratului. Având în vedere că promotorii principali ai acestui studiu sunt membrii echipei 0, acest studiu nu va fi detaliat în continuare.

2. A fost finalizată analiza și publicarea rezultatelor de spectroscopie de fotoelectroni și de spectromicroscopie de fotoelectroni pe straturi subțiri monocristaline de PZT/SRO/STO(001) și PZT/SRO/STO(111). Experiențele pe primul sistem au fost expuse pe larg în raportul anterior, deoarece articolul a fost acceptat în anul 2014, însă publicarea finală a avut loc într-un număr din 2015. Experiențele pe al doilea sistem, care erau doar la stadiul de manuscris în 2014, au fost acceptate și publicate în 2015 și vor fi detaliate în continuare (Capitolul 2).

3. O altă lucrare acceptată și publicată în 2015 a reluat comparativ analiza experiențelor mai vechi de spectroscopie de fotoelectroni pe Cu/PZT și Au/PZT, corelând observațiile XPS cu microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM). Într-o lucrare raportată în anul 2014, se ajunsese la concluzia că, la depunerea unui strat de Cu care realizează contactul la masă al suprafeței, curbura de bandă datorată polarizării dispare, însă nu era foarte clar dacă această anulare a curburii de bandă era datorată unei „înclinări” a benzilor energetice astfel încât punctele extreme (cele două extremități ale stratului feroelectric) să aibă avelași potențial, sau dacă efectiv se pierde polarizarea din straturile de la suprafață. Coroborarea cu microscopia electronică ne-a permis să deducem că al doilea mecanism este cel mai probabil. Și aceste rezultate vor fi detaliate în continuare (Capitolul 3).

4. A fost efectuată o ultimă sesiune de experiențe la sincrotronul Elettra, pe proiectul care urmărea creșterea de straturi de carbon bidimensionale (grafene) pe suprafețe feroelectrice. Rezultatul a fost că nu se formează chiar grafenă, însă stratul de carbon este bidimensional, nu se formează legături chimice cu substratul, iar compoziția chimică de suprafață a feroelectricului se schimbă drastic, în sensul că plumbul migrează înspre interiorul probei. Aceste rezultate vor fi detaliate în Capitolul 4 și vor constitui, fără îndoială, nucleul cel puțin al unui nou manuscris.

5. A fost efectuată o serie de măsurători de spectroscopie de fotoelectroni pe probe PZT depuse pe substraturi cu diferite conductivități (grade de dopare). S-a analizat efectul dopării substratului (decă a densității de purtători din substrat) asupra stării de polarizare de suprafață. Aceste rezultate sunt detaliate în Capitolul 5 și vor face și ele, probabil, obiectul unei publicații.

6. A fost achiziționat un calculator performant (i7 16 cores 3.5 GHz, 64 GByte RAM, 6 TByte HDD) pentru calcule *ab initio*. S-a instalat și s-a pus în funcțiune programul Gaussian achiziționat în institut cu 7

ani în urmă. Un nou angajat cu experiență în domeniu a început recent simulările pentru structuri feroelectrice și suprafețe feroelectrice cu diferiți adsorbați.

2. Spectroscopie de fotoelectroni si spectromicroscopie cu contrast de energie de legătura efectuate pe stratul feroelectric SrTiO₃/SrRuO₃/PbZr_xTi_{1-x}O₃(111), folosind radiație de sincrotron

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

Fiind vorba de folosirea corelată atât a spectroscopiei de fotoelectroni cât și a microscopiei cu contrast de energie de legătură, am putut determina nu doar compoziția suprafeței sau deplasările chimice asociate diverselor stări de polarizare, ci în mod suplimentar, am putut vizualiza în mod direct regiunile asociate cu astfel de fenomene, înregistrând în același timp și dinamica stărilor electronice ce însoțesc expunerea prelungită la radiația intensă de sincrotron.

Pentru suprafețele cu orientarea (111), structura de domenii feroelectrice este mult mai bogată decât în cazul corespondentului său mult mai studiat - suprafețele (001). Figurile 2.1a, b ilustrează geometria ideală asociată acestor orientări: (001) – a) și (111) - b). Fig1a) prezintă situația mult mai cunoscută a orientării (001), în care distorsia tetragonală, atunci când se manifestă prin deplasarea cationului central (Ti) din poziția paraelectrică, conduce la apariția unei polarizări feroelectrice fie înspre suprafață (P-), fie în direcția opusă (P+). În cazul orientării (111) – Fig 2.1b, este de așteptat ca situația să fie diferită în condițiile în care:

- i) spre deosebire de orientarea (001), cazul (111) se asociază cu terminații polare ce poartă fie sarcină negativă (PbO₃)⁴⁻ fie Ti/Zr⁴⁺ - încărcată pozitiv, fapt ce conduce automat la apariția unui moment de dipol la suprafață care ar trebui să fie compensat printr-o acumulare suplimentară de sarcină, analog situației SrTiO₃ cu terminația polară TiO₂,
- ii) competiției dintre câmpul de depolarizare și polarizarea feroelectrică, care în acest caz au orientări diferite: câmpul de depolarizare acționează pe direcția perpendiculară suprafeței în timp ce vectorul polarizării feroelectrice este orientat după direcția cristalografică <001>. Acest fapt presupune apariția unui moment între cei doi vectori și se asociază cu o dinamică particulară a domeniilor feroelectrice.

Experimental, probele de Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ având grosimi de 20-100 nm au fost obținute folosind depunerea cu laser pulsant, pe substrat de SrTiO₃(111) și un strat tampon subțire de SrRuO₃ și apoi transportate la linia de sincrotron Elettra de la Trieste, Italia.

Pentru măsurătorile cu rezoluție spațială, s-a folosit radiație X cu energia de 74 eV la linia de fascicul Spectromicroscopy iar cele de spectroscopie de fotoelectroni la stația COSMOS instalată la linia de fascicul SuperESCA. Probele au fost investigate atât imediat după ce au fost introduse, cât și după curățarea lor prin încălzire la 400°C în atmosfera de oxigen, la o presiune de 5x10⁻⁵ mbar. Acest tratament a permis obținerea unei suprafețe PZT(111) cristaline, curate – având o contaminare cu carbon de <1% pentru un strat atomic.

Ordinea cristalină asociată orientării (111) este confirmată de imaginea de difracție de electroni de energie joasă, obținută în urma procedurii de curățare (Figura 1b) pe stratul având grosimea de 20 nm.

Figurile 2.2-2.4 prezintă rezultatele obținute în urma măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni pe proba de PZT cu grosimea de 20 nm, introdusă în camera de analiză fără un tratament prealabil de curățare termică.

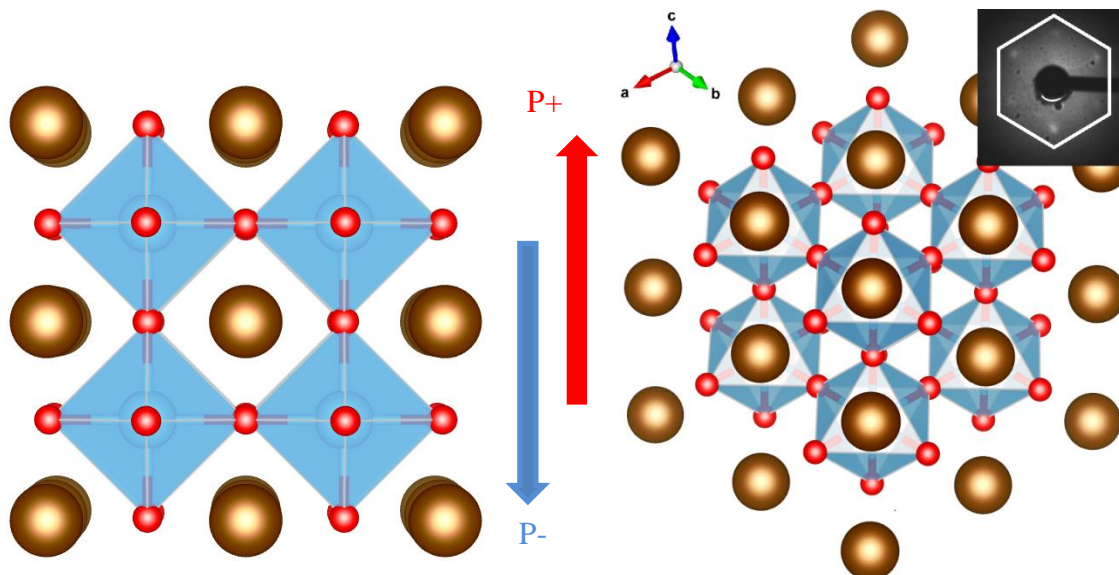


Figura 2.1a
Situatia ideala a unei suprafete orientate (001) si terminate in PbO. Directia polarizarii feroelectrice (P-/P+) depinde de deplasarea relativa a cationului central in raport cu atomii de oxygen din acelasi plan.

Figura 2.1b
Situatia ideala a unei suprafete orientate (111) cu terminatie incarcata negativ - $(\text{PbO}_3)^-$ vazuta din directia perpendiculara pe suprafata

In cazul spectrului Pb 4f – care a fost fitat cu trei linii Voigt de tip dublet, se observa o deplasare spre energii de legatura mai mari a tuturor celor trei componente in primele 500s, dupa care valorile energiilor de legatura se stabilizeaza (Fig 2.2b). Pe de alta parte, analiza intensitatilor prezentata in Fig 2.3c) indica faptul ca in timp ce maximul de la energia de legatura mai mica ramane aproximativ constant, intensitatea maximului principal creste in timp. Aceasta crestere a intensitatii semnaleaza procese de foto-desorbție a contaminantilor stimulate de radiatia X incidenta pe proba. Stoflea *et al.* au arata in referinta [J. Mater. Chem. A, 2, 14386–14392 (2014)] ca adsorbția contaminantilor polari are loc preferential pe regiuni ale feroelectricului in care orientarea polarizarii este in afara planului suprafetei. Ca urmare are sens sa atribuim maximul principal al Pb 4f unor domenii in care polarizarea feroelectrica este orientate in afara planului suprafetei (chiar daca in cazul orientari 111 nu mai este o orientare perpendiculara pe planul suprafetei).

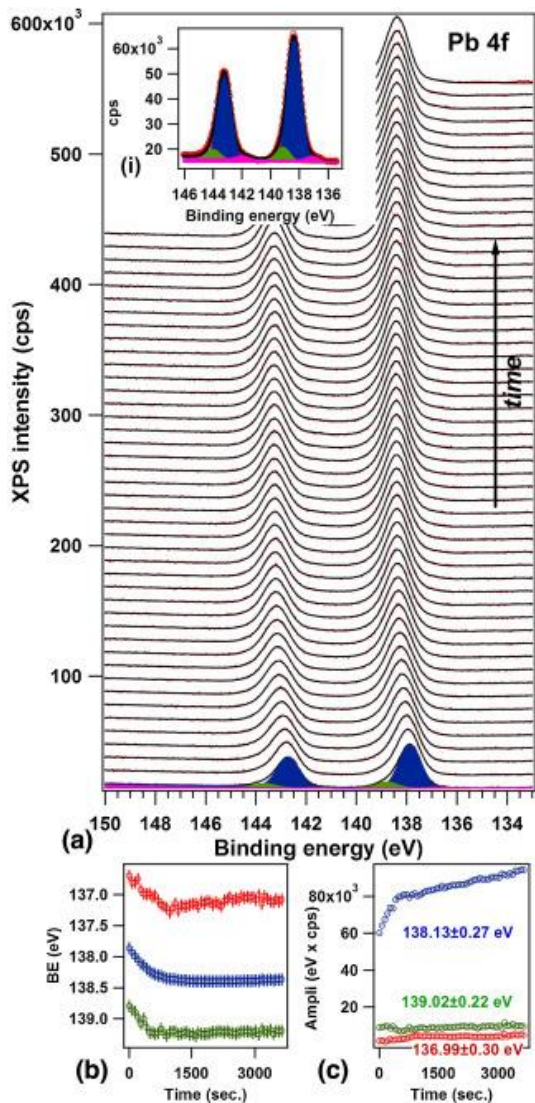


Figura 2.2
Evoluția spectrelor de fotoemisie pentru nivelul Pb 4f. Spectrele sunt fitate cu trei linii Voigt având desplicare spin-orbita de 4.88 eV - a). În b) și c) sunt prezentate evoluțiile intensitatilor și a energiilor de legatură pentru cele trei componente

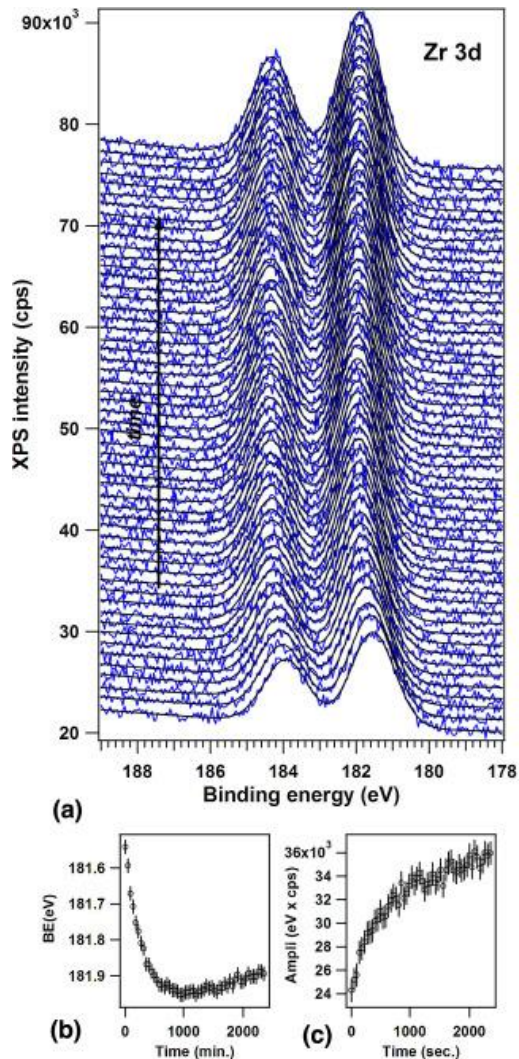


Figura 2.3
Evoluția spectrelor de fotoemisie pentru nivelul Zr 3d. Spectrele sunt fitate cu o singură linie Voigt având desplicare spin-orbita de 2.43 eV - a). În b) și c) sunt prezentate evoluțiile intensitatilor și a energiilor de legatură corespunzătoare

Figura 2.3 prezintă evoluția în timp a nivelului 3d a zirconului, care este descris în mod complet satisfactor de o singură componentă cu desplicare spin-orbita de 2.43 eV. Ca și în cazul Pb 4f, se remarcă aceeași deplasare spre energii de legatură mai mari, cu aproximativ 0.4 eV în primele 500-600 s de măsuratori. De asemenea, în mod similar are loc un proces de decontaminare a zonei inspectate, urmare a acțiunii radiației X. Rata de creștere este însă mai mare în acest caz decât în situația Pb 4f.

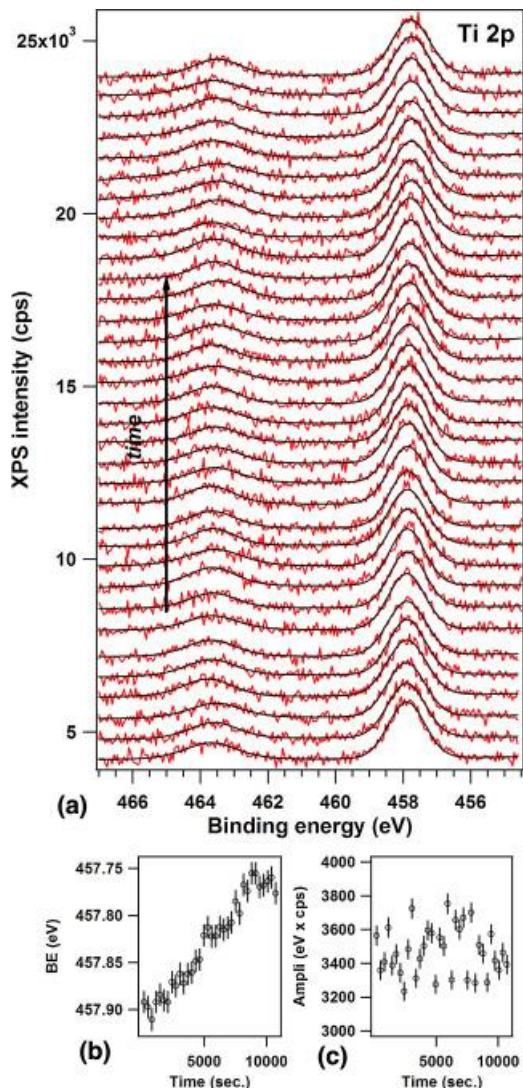


Figura 2.4
 Evolutia spectrelor de fotoemisie pentru nivelul Ti 2p. Spectrele sunt fitate cu o singura linie Voigt avand despicarea spin-orbita de 5.6 eV – a). In b) si c) sunt prezentate evolutiile intensitatilor si a energiilor corespunzatoare

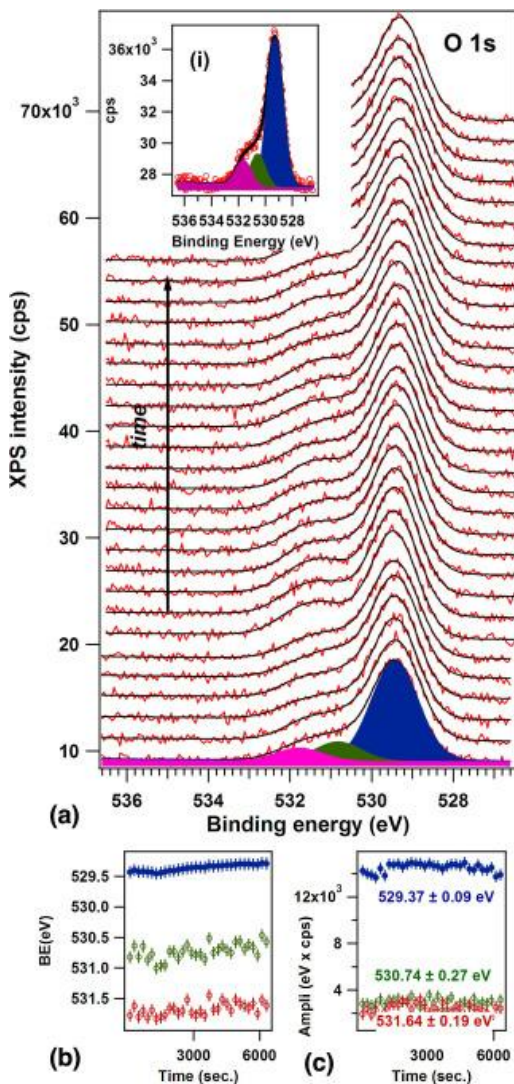


Figura 2.5
 Evolutia spectrelor de fotoemisie pentru nivelul O1s. Spectrele sunt fitate cu trei linii Voigt de tip singlet - a). In b) si c) sunt prezentate evolutiile intensitatilor si a energiilor de legatura pentru cele trei componente

Figurile 2.4 si 2.5 prezinta evolutiile intensitatilor si energiilor de legatura pentru nivelurile Ti 2p – fitat cu un singur dublet Voigt si O1s fitat cu trei componente de tip singlet. Este evident ca in aceste doua cazuri cresterea amplitudinilor integrale si a energiilor de legatura nu mai sunt atat de spectaculoase ca in cazul Pb 4f si Zr 3d.

In baza amplitudinilor integrale asociate maximului principal ale Pb 4f, O 1s, Ti si Zr corectate cu sectiunile eficace de fotoionizare se poate observa in Figura 2.6 ca dupa aproximativ 500 s raportul O/Pb se stabilizeaza aproape de valoarea teoretica 3, raportul Pb/(Zr+Ti) aproape de valoarea 1 a unei stoichiometriei ideale, iar valoarea dopajului cu Zr este de asemenea in vecinatatea valorii 0.2. Ca urmare aspectul necunoscut este cel dinamic, asociat primelor cicluri de masuratori – imediat dupa introducerea in camera de analiza – fapt ce are legatura si cu deplasarea neobisnuita a energiilor de legatura in acest interval de timp.

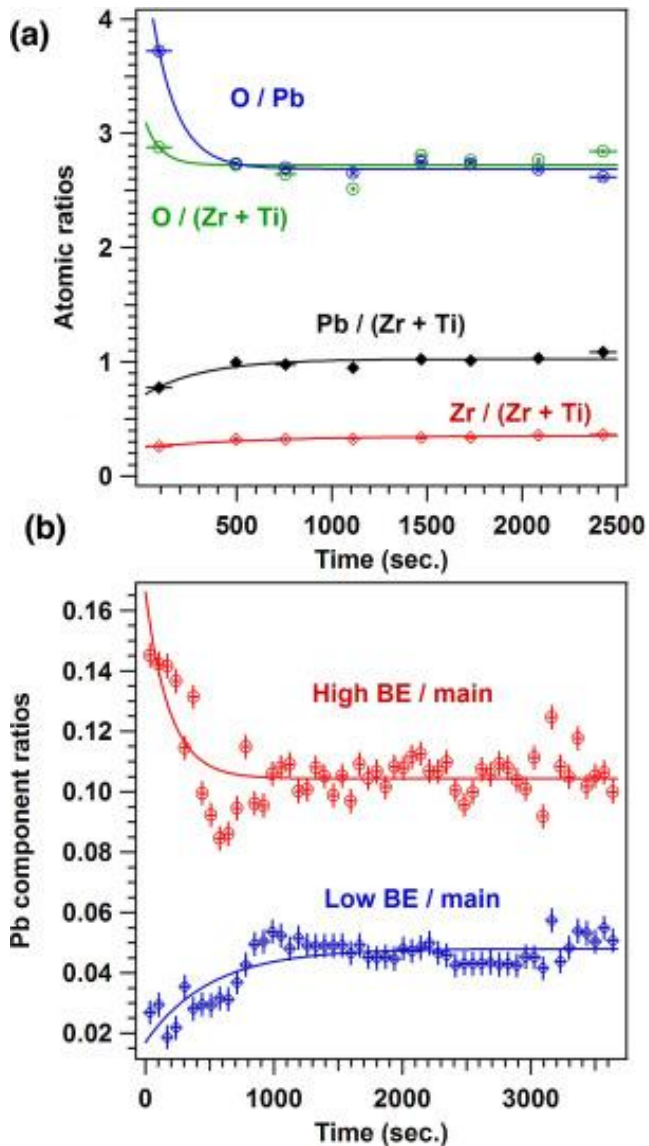


Figura 2.6 a) Raporturile atomice obtinute din analiza amplitudinilor integrale derivate din figurile 2-5 iar in b) sunt prezentate raporturile de intensitate intre amplitudinile integrale ale componentelor de intensitate mai mica ale Pb4f raportate la maximul principal

Pentru a intelege variatia diferita a intensitatilor liniilor Pb, Zr, Ti si O merita intai observant faptul ca spectrele Pb 4f si Zr 3d sunt obtinute folosind radiatie incidenta cu energia de 300 eV pe cand cele ale O1s si Ti 2p folosind o energie mai mare (600 eV). Pe de alta parte sectiunile eficace de fotoionizare pentru Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p si respectiv O 1s la energiile cinetice corespunzatoare sunt 3.761, 4.525, 1.202 si 0.412 Mbarn. Mai mult, raportul dintre intensitatea fasciculului de radiatie la 300 eV si 600 eV a fost masurat si este ~ 1.7 . Spre exemplu acest fapt conduce pentru cazul Ti 2p la o probabilitate de creare a unei vacante profunde de doar $1.202/(4.525 \times 1.72) \approx 15\%$ in raport cu situatia Zr 3d. In aceasta situatie are sens sa corelam deplasările in energiile de legatura cu purtatorii de sarcina fotogenerati de fasciculul de raze X. In mod suplimentar ne putem astepta ca si electronii secundari sa joace un rol cel puțin la fel de important in procesele de ecranare, depolarizare, incarcare, etc. Ca urmare, estimarea precedent ar trebui corectata cu sectiunea eficace combinata a tuturor proceselor Auger care isi au originea in vacanta profunda in discutie. Este clar ca procesul Auger are o intensitate mai mica pe masura ce distanta dintre nivelul initial – al vacantei profunde si cel al electronului secundar este mai mare ca urmare a unei mai slabe suprapunerii a functiilor de unda. Ca urmare este perfect plauzibil ca aceste procese, insumate sa

produca mult mai putini electroni secundari in cazul nivelelor mai inalte (O 1s and Ti 2p), in comparatie cu cele de energie mai mica (Pb 4f and Zr 3d). Acest argument stabileste faptul ca deplasările in energiile de legatura pot fi asociate cu un mecanism ce implica purtatorii de sarcina fotogenerati.

Pe de de alta parte, indiferent de orientarea polarizării feroelectrice in raport cu suprafata, adica chiar si atunci candnu este perpendicular pe planul acesteia, un camp de depolarizare necompensat va avea drept consecinta separarea dintre electroni si goluri, iar acesti purtatori vor fi atrasi in vecinatatea suprafetelor sau a peretilor domeniilor pentru a mentine campul de depolarizare. Ca urmare ne putem astepta ca odata cu aceasta acumulare de sarcina, intensitatea campului de depolarizare sa scada. In continuare aratam ca intr-adevar, reducerea in intensitate a campului de depolarizare se reflecta in cresterea energiei de legatura observata de noi.

Un model idealizat pentru suprafata PZT(111) este prezentat in Figura 2.7. Se cunoaste deja faptul ca domeniile feroelectrice la suprafata PZT(111) formeaza fasii lungi de-a lungul directiilor $\langle 011 \rangle$ sau $\langle 012 \rangle$ [I. Krug et al. Appl. Phys. Lett. **97**, 222903 (2010)]. Astfel Fig. 2.7 reprezinta o sectiune transversala prin aceste fasii in vecinatatea suprafetei, indicand si cum campul de depolarizare mediu exercita un moment asupra vectorului de polarizare orientat dupa directia $\langle 001 \rangle$. Determinand ca urmare rotirea sa in sens orar, iar orientarea sa finala se schimba de la cea initiala (deseanta cin portocaliu) la cea finala sugerata cu sageata rosie. Drept consecinta, componenta pe directia perpendiculara pe planul suprafetei scade in valoare absoluta, rezultand astfel ca o scadere a valorii campului de depolarizare va conduce la cresterea componentei P_{\perp} . Ca urmare, purtatorii de sarcina fotogenerati, ce compenseaza gradual campul de depolarizare vor induce o crestere a energiei de legatura pentru regiunile in care polarizarea este orientate in afara planului suprafetei in directia pozitiva sau o scadere acolo unde polarizarea este P-.

Acest model permite spre exemplu intelegerea originii celor trei componente din spectrul Pb 4f.(Fig. 2.7b). Astfel, in regiune suprafetei notate cu HiBE, acolo unde campul de depolarizare este coliniar cu vectorul de polarizare, momentul este nul. Ne-am putea astepta ca daca campul de depolarizare nu este suficient de puternic incat sa reorienteze polarizarea domeniului ferroelectric atunci componenta cu polarizarea indreptata spre exteriorul suprafetei sa fie maxim. Ca urmare aceste regiuni vor avea energia de legatura cea mai mare – corespunzand componentei trasata cu verde in spectrul Pb 4f. In regiunile din suprafata notate LoBE, polarizarea feroelectrica este orientate inspre planul suprafetei. Pe de alta parte, acolo, purtatorii fotogenerati, conform Fig 2.6b vor produce o micsorare ariei HiBE in favoarea regiunii LoBE. Acest process poate fi inteles ca o deplasare a peretelui doemniului din stanga imaginii 7b catre dreapta. Desigur, purtatorii generate sub actiunea radiatiei X vor produce o scadere a campului de depolarizare si in regiunea LoBE, dar de vreme ce aria acestui domeniu devine tot mai mare iar purtatorii sunt generate langa suprafata, este foarte probabil ca densitatea acestora sa nu fie suficienta pentru a reduce amplitudinea campului de depolarizare. Ca urmare, momentul ce actioneaza asupra polarizării scade iar component perpendicular pe plan creste in intensitate. Aceasta inseamna o deplasare mai slaba catre energii de legatura mai mici, adica o deplasare catre energii de legatura mai mari.

Un argument similar care sa valideze acest rationament ar trebui sa poata fi aplicat si in cazul spectrului Zr 3d – in ipoteza ca excludem acest scenario pentru O 1s si Ti 2p datorita sectiunii de fotoionizare mici si probabilitatii mai scazute de generare a electronilor secundari prin procese Auger. Din pacate, statistica spectrului Zr 3d precum si largimea sa nu justifica introducerea unei componente suplimentare. Totusi, stratul cel mai sensibil la procese de acumulare de sarcina si curbura de benzi este cel de la suprafata, si de asemenea parcursul liber mediu de 0.6-0.8 nm pentru Pb4f, Zr 3d si Ti 2p si 0.5-0.7 nm pe O1s favorizeaza cu precadere emisia din primul strat de la suprafata. In conditiile in care suprafata ar putea fi terminata fie in PbO_3 fie in Ti/Zr, iar spectrele Ti si Zr au putut fi fitate doar cu o singura component, aceasta nu poate sugera decat ca nu exista stari de suprafata pentru Ti si Zr si doar scenariul unei suprafete terminate in PbO_3 explica satisfactor diferentele de energii de legatura observate cu precadere in spectrele Pb 4f. Acest fapt este de asemenea in concordanta cu faptul ca in situatia feroelectricilor

pseudocubici de tipul ABO_3 orientati (111), terminatia AO_3 este in mod sistematic mult mai intalnita decat cea in cationi de tip B [Y. Li et al. J. Phys. C 27, 095901 (2015)].

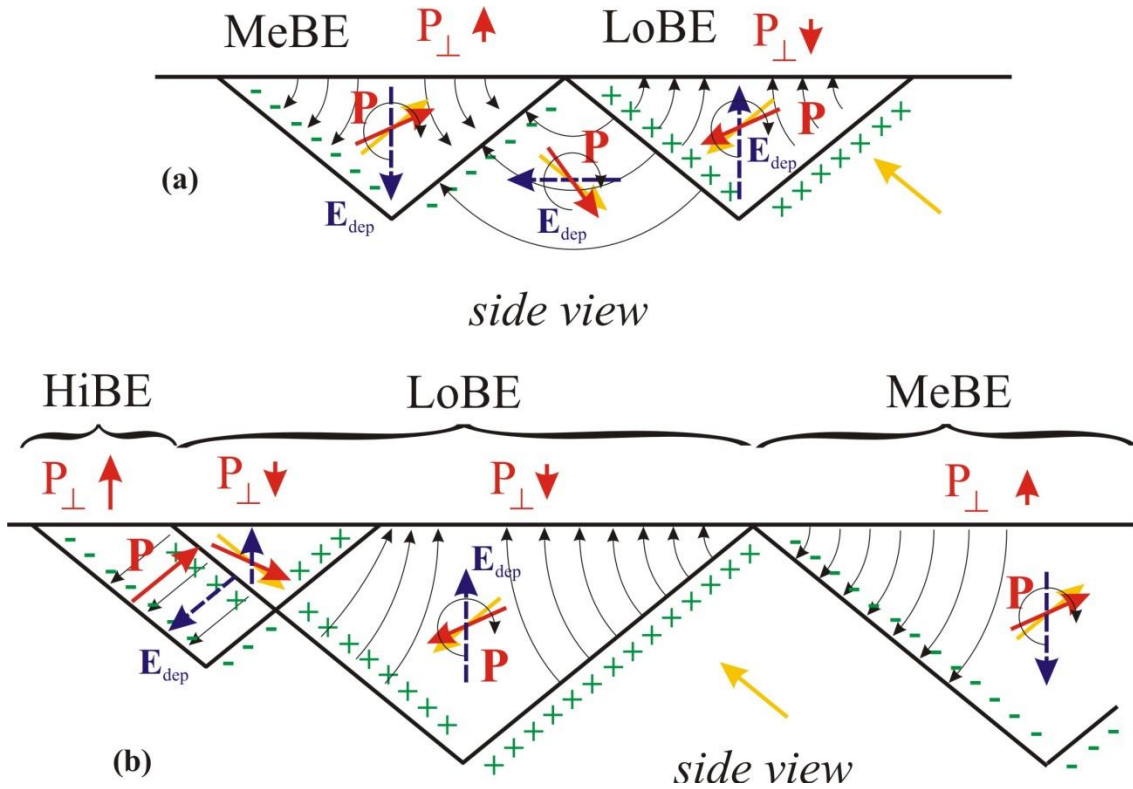


Figura 2.7. Vedere laterala a filmului PZT (111) din directia $\langle 011 \rangle$. (a) Prezinta cazul in care alterneaza domeniile cu componente nenule ale polarizarii, perpendicular pe planul suprafetei. Simbolurile verzi desemneaza sarcinile fixe iar sagetile negre sugereaza directia campului electric. Campul de depolarizare mediu si momentele ce actioneaza asupra vectorilor de polarizare in fiecare domeniu sunt de asemenea. (b) Reprezinta o solutie la problema celor trei componente ale Pb 4f.

Figura 2.8 prezinta sintetic datele obtinute pe proba de PZT (111) avand grosimea de 100 nm –proaspat introdusa in camera de analiza. Se poate observa in Fig. 8a ca domeniile sunt intr-adevar fasii lungi, uneori de lungime de cateva zeci de micrometri. Intersectia familiei de plane $\{100\}$ cu suprafata (111) are loc in 6 directii: $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$, $[01\bar{1}]$, si $[0\bar{1}1]$, desemnate generic $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Unghiurile dintre aceste directii intr-o structura cubica perfecta este de 60° . Daca filmul este caracterizat de o distorsie tetragonala, dupa una din axe (spre exemplu $[100]$) astfel ca $c/a > 1$, cu c constanta de retea de-a lungul directiei deformarii iar a de-a lungul celorlalte 2 directii: $[100]$ si $[010]$, atunci triunghiul echilateral format de $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$ si $[0\bar{1}1]$ devine isoscel cu un unghi mai mic de 60° , dat de urmatoarea ecuatie:

$$\alpha\left(\frac{c}{a}\right) = 2\sin^{-1}\frac{1}{\sqrt{2(1-(c^2/a^2))}} \approx 60^\circ - \frac{180^\circ}{\pi\sqrt{3}}\left(\frac{c}{a} - 1\right) - \frac{60^\circ}{\pi\sqrt{3}}\left(\frac{c}{a} - 1\right)^2 \quad (1)$$

Aceste axe se pot identifica in Fig 2.8a impreuna cu unghiurile dintre ele. Considerand erorile experimentale provenind din alinierea probei de aproximativ $\pm 0.5^\circ$, unghiurile identificate sunt de $58 \pm 2^\circ$. Revenind la formula (1) obtinem valoarea distorsiei tetragonale $c/a = 1.062$, si raportandu-ne la valoarea constantei de retea a $SrTiO_3$, $a = 3.905 \text{ \AA}$, obtinem valoarea de-a lungul axei $[001]$ $c = 4.14 \text{ \AA}$, valoare care este foarte apropiata de parametrul 4.11 \AA pentru $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ crescut pe

SrRuO₃/SrTiO₃(0 0 1) obținut prin microscopie de transmisie de înaltă rezoluție. Ca urmare, cel puțin calitativ datele de spectromicroscopie pot fi folosite pentru a cuantifica distorsia tetragonală în probele orientate (111), fapt ce comparat cu observațiile formulate anterior pentru probele orientate (001) constituie o noutate.

Evoluția temporală a spectrelor Pb 5d este reprezentată în Fig. 2.8b și se poate vedea, la fel ca în cazul PZT(001), apariția unei componente la energii de legătură mai mici atribuită Pb metallic. Spre deosebire de situația raportată anterior [D.G. Popescu, M.A. Hușanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, **Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in Pb(Zr,Ti)O₃(0 0 1) layers**, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015), pp. 509–520] contribuția Pb metallic crește gradual. Fluxul de fotoni la linia Spectromicroscopy este de aproximativ 4×10^{11} photons/(s μm), cu două ordine de mărime peste cel de la linia SuperESCA pe care au avut loc experimentele anterioare. Ca urmare este plauzibil ca surplusul de fotoelectroni generează reducerea Pb ca urmare a fluxului mai mare de electroni secundari.

De asemenea a fost înregistrată și evoluția benzii de valență, dar nu se observă modificări majore în timp. Doar primul și ultimul spectru dintr-o serie de câteva zeci de spectre sunt prezentate în Fig. 2.8c. Maximul benzii de valență este stabil, doar densitatea de stări crescând ușor. Acest fapt poate semnala formarea de clusteri de Pb metallic care nu sunt conectați la masa sistemului deoarece în caz contrar ar fi trebuit să fie vizibil un nivel Fermi.

Energia de legătură a componentei principale a Pb 5d nu se modifică în timp, în schimb componenta de la energii de legătură mai mici este cea care de această dată se deplasează spre energii de legătură mai mici (contrar concluziilor din Fig. 2b). Dacă componenta cu energia de legătură cea mai mică (curba albastră) ar fi asociată Pb metallic, acesta ar putea fi un semn că clusterii de Pb devin încărcați negativ, un efect similar cu cel raportat anterior. Componenta de energii de legătură intermediară ar trebui să corespundă regiunii LoBE din Fig. 2.7. În acest caz, componenta se deplasează către energii de legătură mai mici care semnifică faptul că componenta polarizării în afara planului crește în valoare absolută. Un mecanism similar cu cel discutat anterior se poate aplica și în acest caz, menționând posibilitatea ca o scădere a câmpului de depolarizare este posibilă deoarece în acest caz purtătorii de sarcină fotogenerați sunt mai mulți (secțiunea de ionizare în cazul Pb 5d este 11.78 Mbarn – de trei ori mai mare decât în cazul Pb 4f).

Ca urmare există argumente suficiente pentru a presupune că în acest caz câmpul de depolarizare se va manifesta prin scăderea momentului asupra vectorului de polarizare lângă suprafața și ca urmare o creștere a componentei perpendiculară pe suprafața planului.

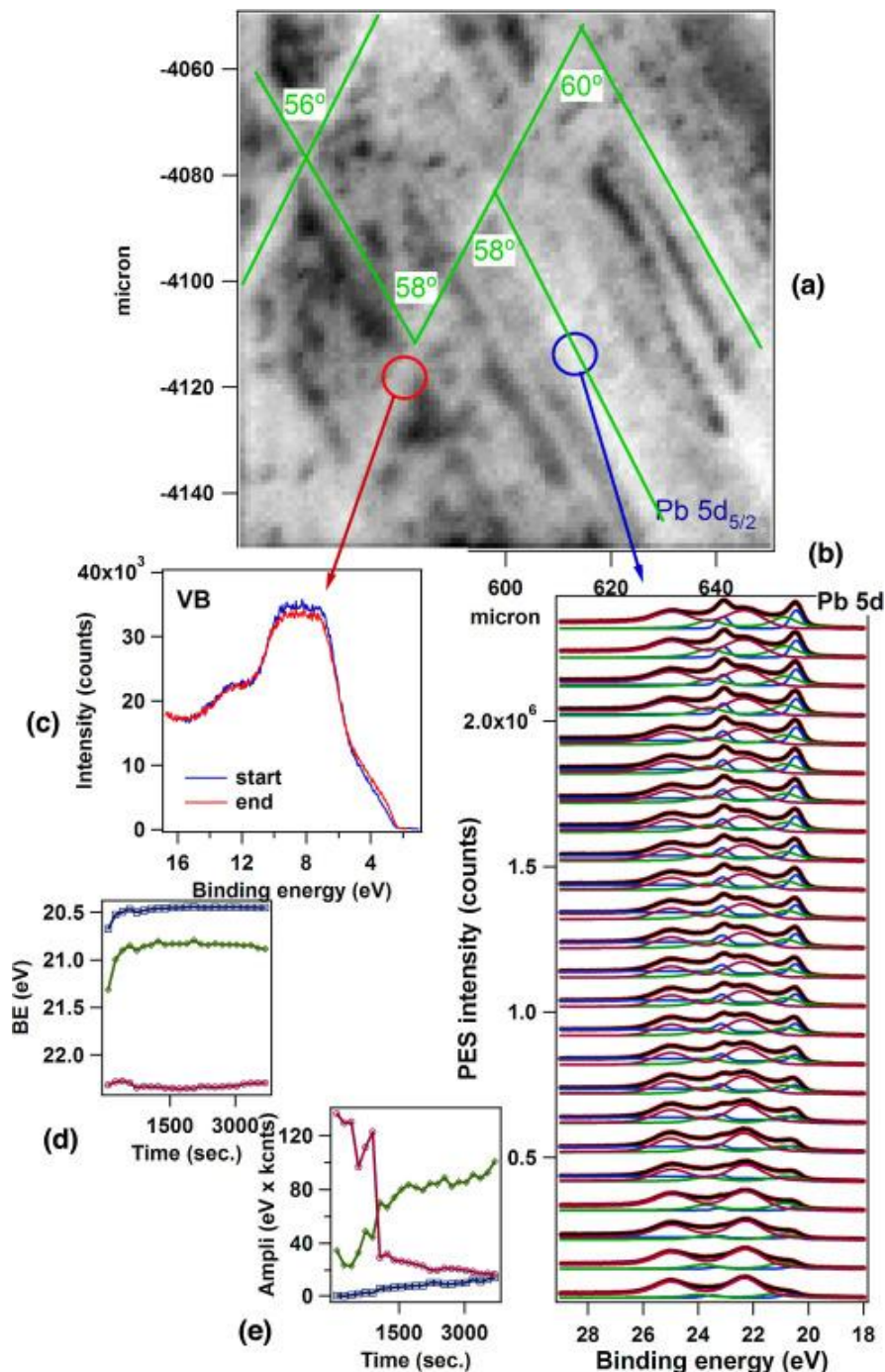


Figura 2.8 Imagini de spectromicroscopie pentru Pb 5d pe proba PZT(111) proaspat introdusa. Energia fotonilor este 74 eV. (a) Prezinta imaginea asociata intensitatii totale inregistrata in regiunea Pb 5d_{5/2} (21–25 eV energie de legatura); curbele verzi sunt directiile <110> impreuna cu unghiurile masurate (specificate cu o eroare de ±1°); (b) prezinta evolutia temporala a spectrelor Pb 5d culese in regiunile marcate; (c) evolutia benzii de valenta intr-o alta regiune, (d) evolutia energiei de legatura dedusa din (b); si (e) evolutia amplitudinilor integrale a celor 3 componente folosite in deconvolutie.

In acelasi timp este posibil ca odata ce campul de depolarizare a devenit complet compensate, electronii secundari generati in continuare vor reduce Pb la suprafata. Intrebarea care poate aparea este de ce in cazul altor cationi (Ti⁴⁺, Zr⁴⁺) nu observam fenomene similar. Un prim argument ar fi ca absenta lor se asociaza cu o suprafata terminate PbO₃ iar datele obtinute folosind radiatie de 74 eV sunt sensibile la

primul strat de la suprafata. In al doilea rand taria legaturii Pb-O (382.0 ± 12.6 kJ/mol) este mai mica decat cea a legaturii Ti—O (672.4 ± 9.2 kJ/mol) sau a celei Zr—O (776.1 ± 13.4 kJ/mol) in faza gaz; iar reminiscente ale acestui comportament ar trebui sa se pastreze si in faza solida.

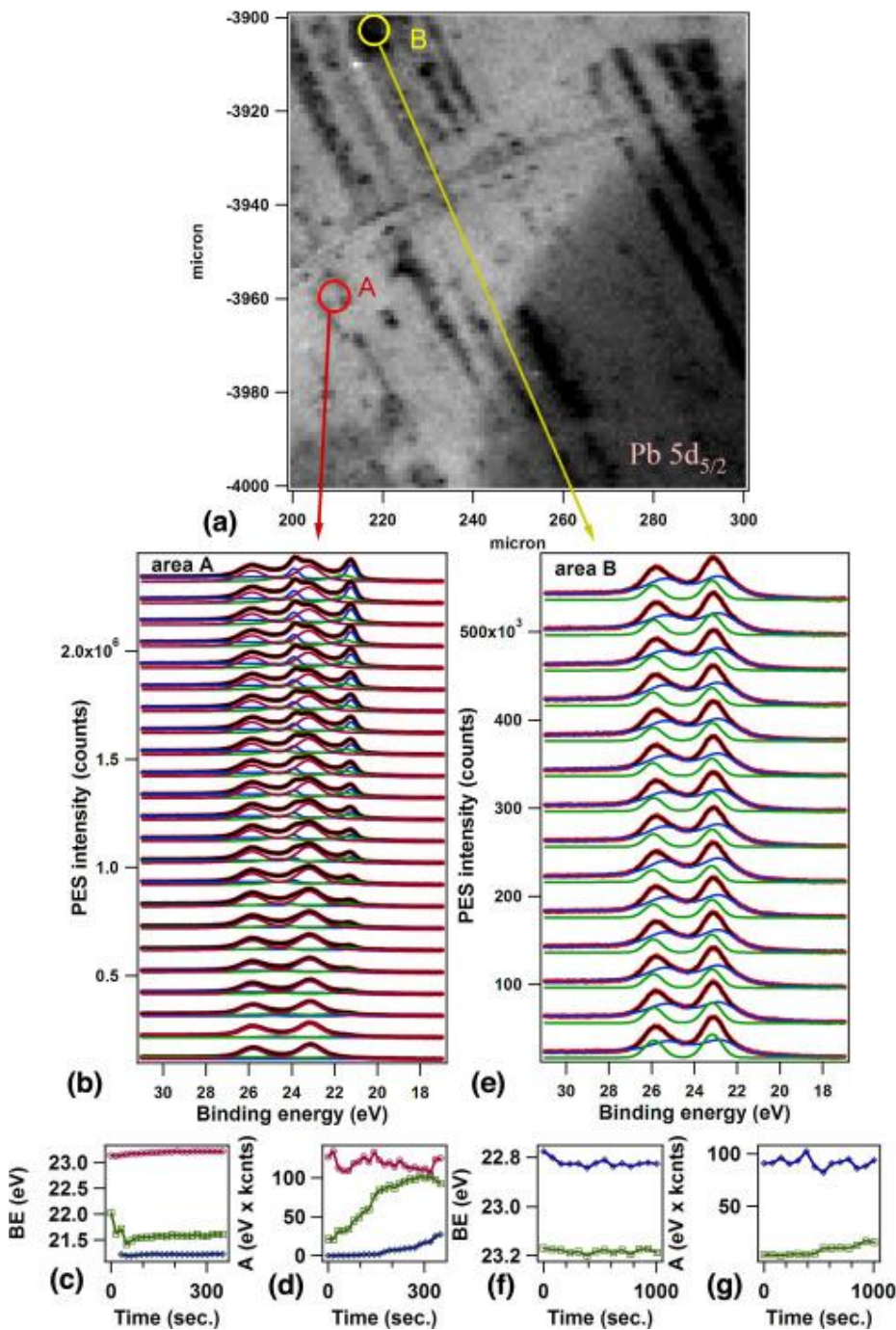


Figura 2.9

Date de spectromicroscopie pentru Pb 5d in proba incalzita PZT (111). Energia fotonilor incidenti 74 eV. (a) Imaginea cu contrast de intensitatea a Pb 5d_{5/2}, (b) evolutia temporala a Pb 5d inregistrat in regiunea (A), (c) evolutia energiilor de legatura deduse din analiza (b), (d) evolutia amplitudinilor integrale din (b), (e) evolutia in timp a Pb 5d inregistrat in zona (B), (f) evolutia in timp a energiilor de legatura deduse din (e); si (g) evolutia temporala a amplitudinilor integrale din (e)

Dupa incalzire in atmosfera de oxigen proba a fost din nou analizata iar rezultatele sunt prezentate in Fig. 2.9. Din Fig. 2.9(a) se observa ca domeniile au devenit mai inguste si dispuse in fasii ordonate. Aceasta observatie este foarte utila pentru aplicatii de tip lab-on-chip. De asemenea, evolutia spectrelor Pb 5d in diferite regiuni releva rezultate diferite. In regiunile cu intensitate mare - "albe" (A), evolutia in timp (Fig. 2.9b) este caracterizata de formarea Pb metallic, o crestere usoara a componentei principale (MeBE) si o scadere brusca atribuita zonelor LoBE (Fig. 2.9c). Ca urmare, fenomenele de migrare a peretilor domeniilor poate fi invocate si in acest caz pentru regiunea investigata cu raze X. Campul de depolarizare in regiunea LoBE evolueaza probabil catre o valoare mica (posibil nula), iar apoi noi sarcini sunt fotogenerate extinzand aceasta regiune.

In regiunile inchise la culoare (B), evolutia in timp a spectrelor nu releva formarea de Pb metallic. Evolutia energiei de legatura din Fig.9e arata o crestere treptata a energiei de legatura a ambelor componente, care se incadreaza in rationamentul formulat in legatura cu scadere campului de depolarizare in zonele cu MeBE, moment scazut si valoare mare a polarizarii. Amplitudinile sunt aproape constante, cu exceptia componentei HiBE care creste usor. Ca urmare radiatia X nu produce efecte majore asupra zonelor LoBE.

Si acest fapt poate fi inteles folosind figura 2.7, de vreme ce in aceste regiuni campul de depolarizare este orientat catre suprafata probei si ca urmare electronii secundari vor fi asociati catre volum si o fractiune considerabil mai mica raman disponibili pentru a reduce Pb la suprafata. In mod alternative, anterior [D.G. Popescu, M.A. Huşanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, **Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in Pb(Zr,Ti)O₃(0 0 1) layers**, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015), pp. 509–520] am propus un mecanism de migrare a clusterilor de Pb catre suprafata PZT in care in mod firesc acestia tind sa se asocieze preferential cu zonele avand polarizare feroelectrică in afara planului. Ca urmare nu putem exclude formarea de Pb metallic sub forma de clusteri, inasa ei nu se vor afla in zona investigata de vreme ce asasta este preponderant LoBE cu polarizare feroelectrică negativa.

In concluzie, am aratat ca masuratorile de spectromicroscopie pot discrimina intre diferite domenii feroelectrice. Experimente combinate de spectroscopie de fotoelectroni "standard" si spectromicroscopie cu rezolutie submicronica au dezvaluit mecanismele asociate modului in care competitia dintre campul de depolarizare si polarizarea feroelectrică se manifesta sub actiunea radiatiei X la suprafetele de PZT (111). Ca regula generala, purtatorii fotogenerati duc la o scadere a valorii campului de depolarizare si a momentului aplicat polarizarii feroelectrice. In anumite cazuri acestea se pot asocia cu migrarea peretilor domeniilor feroelectrice. Am propus un model intuitiv pentru a explica majoritatea observatiilor experimentale. Experimentele actuale indica faptul ca acest tip de suprafete pot fi substratul unor aplicatii tehnologice. Formarea fasiilor lungi cu polarizare feroelectrică constanta este una dintre acestea. Faptul ca pe domeniile cu polarizare preponderent negativa nu apare semnatura Pb metallic este asociat migrarii acestuia din aceste regiuni. De asemenea am aratat ca datele de spectromicroscopie pot fi folosite pe viitor pentru a cuantifica structura atomica locala la suprafata.

3. Investigarea curburilor de benzi la interfața Cu și Au pe Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) evidențiate prin spectroscopie de fotoelectroni generați de raze X (XPS)

În acest studiu au fost efectuate măsuratori de XPS pe straturi subțiri de PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃(001) pe care s-au depus succesiv straturi de 2, 4, 8, 16, 24, 40 Å de Cu și Au prin epitaxie în fascicul molecular (MBE). Stratul de PZT (100 nm) a fost crescut pe SrTiO₃(001) cu un strat tampon SrRuO₃(001), prin depunere prin ablație laser (PLD). Imaginile de microscopie de forță atomică (PFM) efectuate pe probe similare, au demonstrat că straturile inițiale de PZT(001) prezentau polarizare orientată spre exterior, P⁽⁺⁾ (dinspre feroelectric spre vid) [1].

Scopul acestor experimente a fost de a investiga interfețele formate între metale cu lucru de extracție diferit Cu ($\square_{Cu} = 4.5-5.0$ eV) și Au ($\square_{Au} = 5.1-5.5$ eV) și straturi de PZT(001) cu o polarizare bine definită.

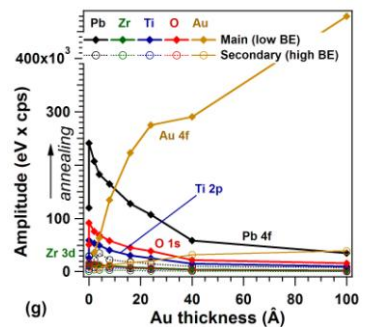
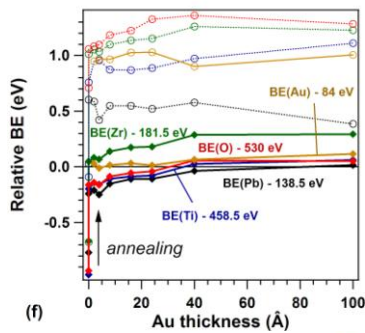
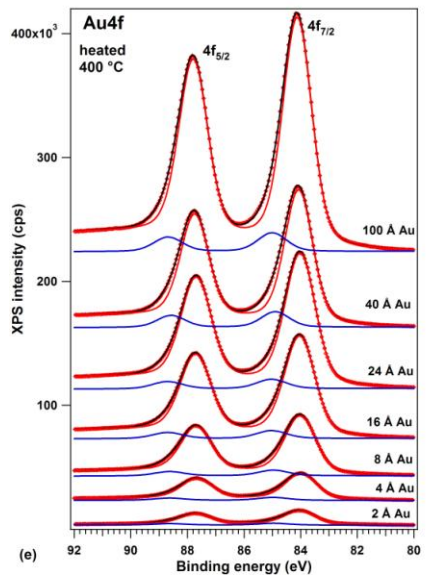
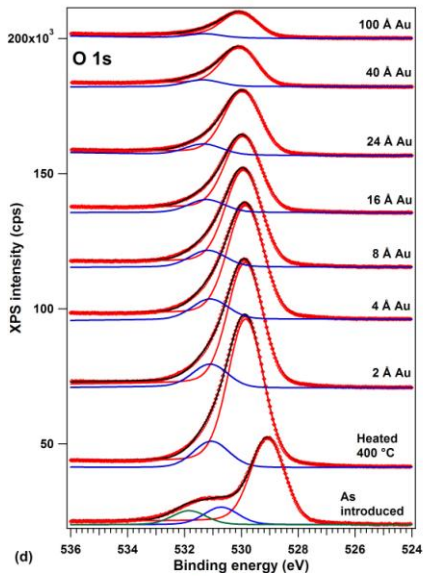
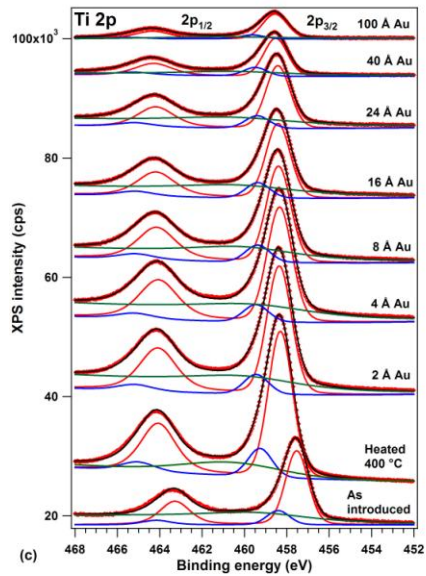
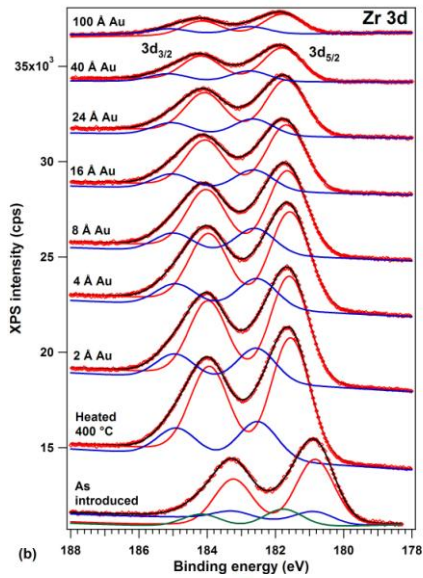
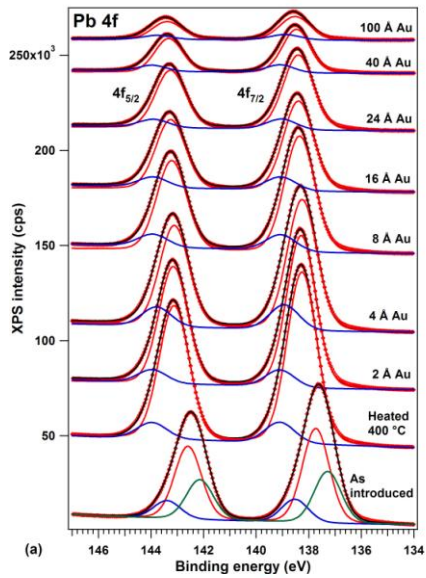


Figura 3.1. (pagina anterioara) Spectrele XPS pentru cazul depunerii de 2, 4, 8, 16, 24, 40 Å de Au pe Pb(Zr,Ti)O₃, împreună cu datele obținute pentru PZT *as introduced* și după încălzirea în vid ultra-înalt la 400 °C. Evoluția nivelurilor profunde: (a) Pb 4f; (b) Zr 3d; (c) Ti 2p; (d) O 1s; (e) Au 4f. Simbolurile roșii reprezintă datele experimentale, curba neagră fitul și curbele roșii și albastre reprezintă fiecare componentă în parte. (f) reprezintă evoluția energiilor de legătură în funcție de grosime și (g) evoluția amplitudinilor în funcție de grosime.

Fig. 3.1 prezintă rezultatele XPS obținute în cazul depunerii de Au/PZT(001). O primă concluzie este că stratul de Au nu este continuu și că există zone neacoperite, dat fiind faptul că semnalul nivelurilor profunde nu este complet atenuat după 100 Å de Au. O altă observație este că toate spectrele sunt simulate cu două componente, una principală de energii de legătură (BE) mici și una secundară la BE mari, excepție făcând spectrele obținute în cazul probei imediat introduse (*as introduced*).

Componenta principală este atribuită zonelor de pe probă cu polarizare spre exterior P(+), în timp ce componenta secundară aparține regiunilor incomplet compensate de câmpul de depolarizare P(++) [2], dat fiind faptul că raportul dintre cele două componente este constant la fiecare etapă de depunere. Din Fig. 1(f), se observă o curbă a benzilor în jos, către energii mai mici (în valoare absolută) pe măsură ce Au se depune. Această evoluție este în acord cu efectul Schottky unde $\Phi_{\text{PZT}} - \Phi_{\text{Au}} \approx 0.28$ eV. Astfel, lucrul mecanic de extracție al PZT are valori cuprinse în domeniul 5.4-5.8 eV.

Fig. 3.2 prezintă datele de XPS pentru studiul Cu/PZT(001). O observație imediată este că stratul de metal este continuu dat fiind faptul că nivelurile profunde sunt puternic atenuate după 100 Å Cu. Imaginile de microscopie electronică de înaltă rezoluție (HRTEM) au confirmat formarea de nanoparticule de Cu în primele etape de depunere, urmată de fuzionarea acestora după ultimul strat. Remarcăm de asemenea prezența unei componente suplimentare, la BE mai mici, în cazul Pb 4f care poate fi atribuită Pb metalic [3].

Făcând o comparație între cele două cazuri (Fig. 3.3), în funcție de succesiunea spectrelor XPS ale Pb 4f, folosite pentru a se deduce curbura de bandă, se observă faptul aceasta se petrece spre valori mai ridicate ale energiilor de legătură (deci, în jos) în cazul Au, ceea ce corespunde unui contact metal-semiconductor cu lucrul de extracție al semiconductorului mai ridicat. În cazul depunerii de Cu, unde lucrul mecanic de extracție al metalului este mai scăzut decât pentru Au, ar trebui ca această deplasare spre energii de legătură mai ridicate să fie încă și mai pronunțată decât Au/PZT(001). Cu toate acestea, deplasarea are loc în sens invers, iar acest lucru este datorat faptului că insulele de Cu formează un strat continuu, care scurt-circuitează suprafața PZT și pot produce purtători de sarcină (electroni) în cantitate suficientă, până la pierderea polarizării la suprafața feroelectricului. Acest lucru este vizibil și analizându-se distanțele dintre planele {001} ale PZT (Fig. 3.4), distanță care scade puternic în cazul depunerii de Cu (3,92 Å față de 4,11 Å). Valoarea obținută în urma depunerii de Cu este, practic, aproape similară cu parametrul de rețea al substratului de SrTiO₃ [1]. Pierderea distorsiei tetragonale după depunerea poate fi ușor conectată cu pierderea polarizării feroelectrice, modelul propus, de asemenea, în Ref. [1].

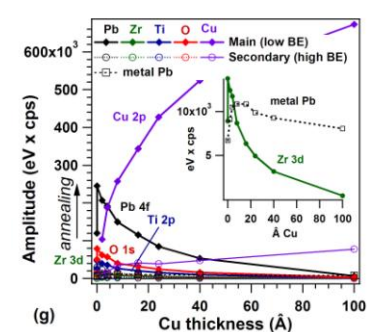
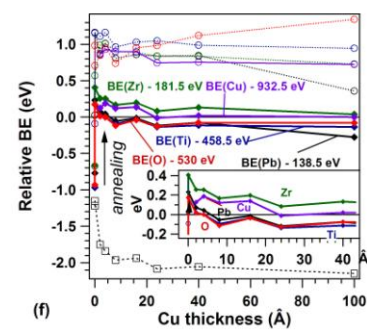
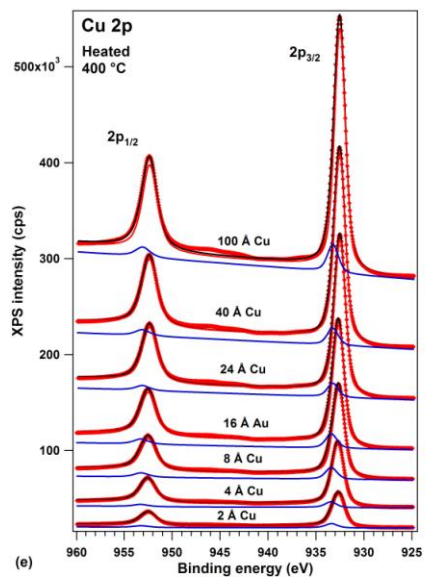
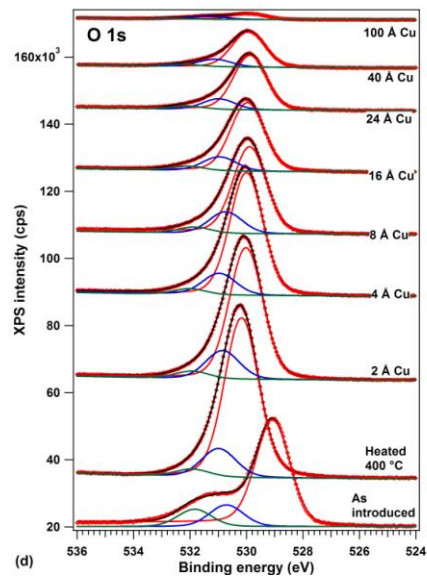
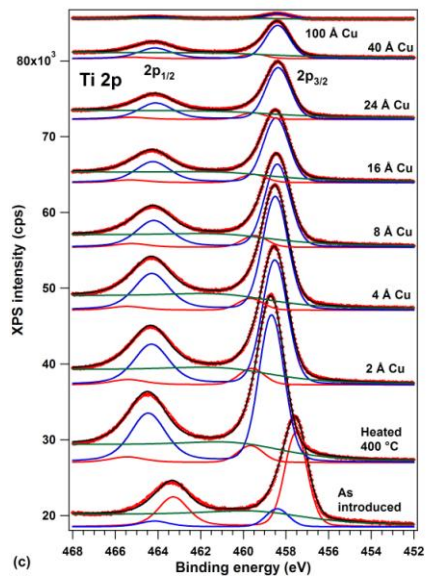
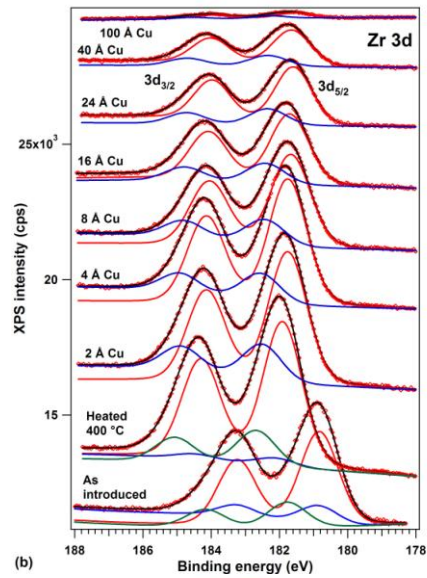
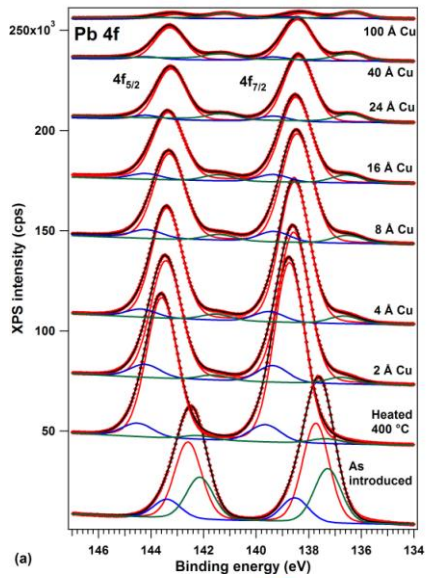


Figura 3.2. (pagina de mai sus) Spectele XPS în cazul Cu/PZT(001). Atribuirea graficelor este similară cu cea din Fig.1.

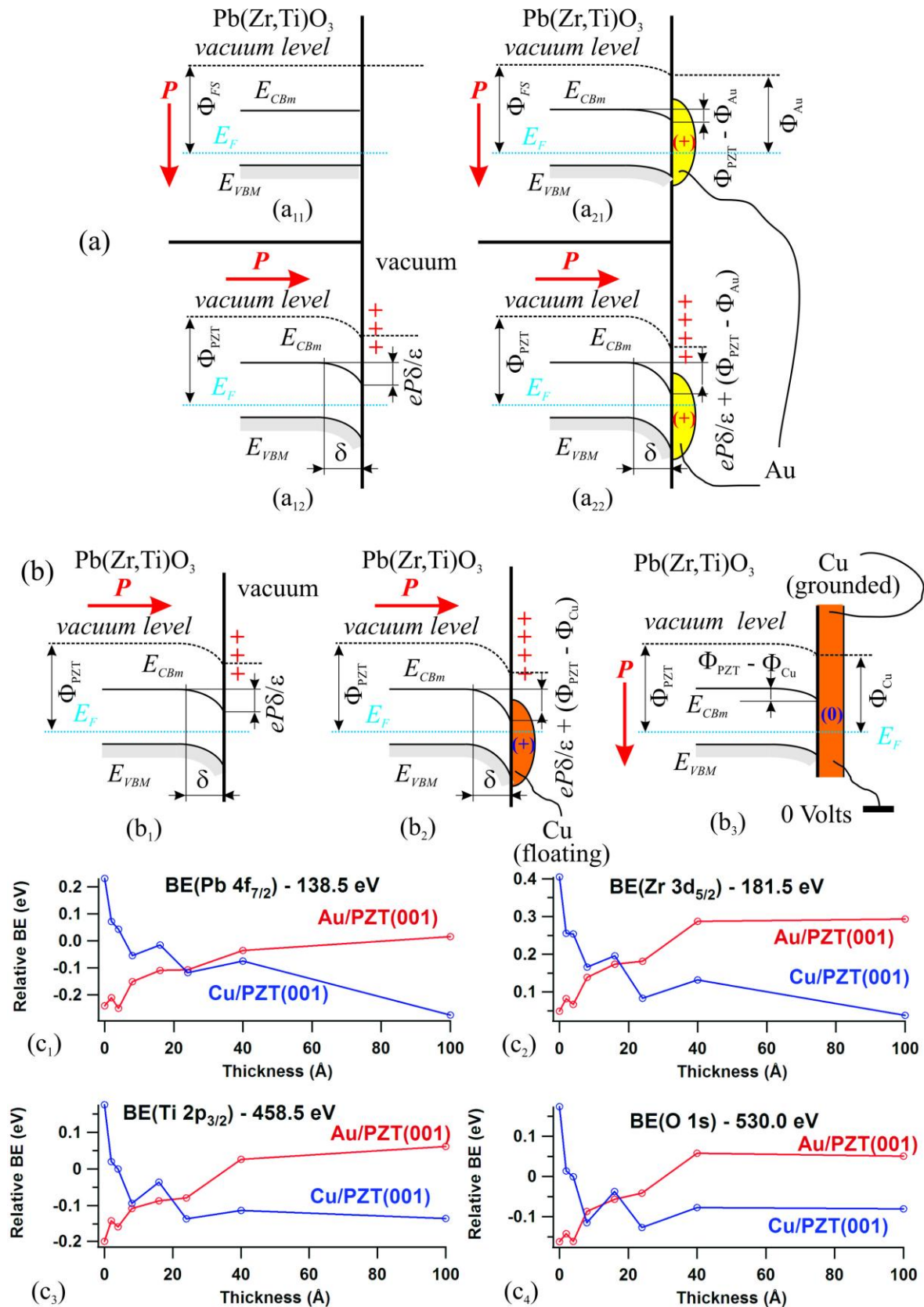


Figura 3.3. (pagina de mai sus) Modelul propus pentru a explica evoluția energiilor de legătură observată în Fig. 1(f) și Fig. 2(f). (a) cazul Au/PZT, (b) cazul Cu/PZT, (a₁₁) reprezintă cazul stratului de PZT fără polarizare feroelectrică, (a₂₁) reprezintă curbura de bandă datorată efectului Schottky care apare la interfața Au/PZT, (a₁₂) reprezintă cazul stratului de PZT ce manifestă polarizare orientată spre exterior, cu curbura de bandă asociată, (a₂₂) reprezintă cazul în care feroelectricul își păstrează polarizarea și manifestă o curbură suplimentară datorată efectelor Schottky. (b₁) este similar cu (a₁₂). b₂ este similar cu (a₂₂) dar pentru cazul Cu/PZT. (b₃) reprezintă cazul în care insulele de Cu se unesc într-un strat continuu, stabilind același potențial la suprafață ca al electrodului. Prin urmare curbura de bandă datorată polarizării feroelectricului dispare rămânând doar curbura datorată efectului Schottky. (c₁-c₄) reprezintă evoluția BE în funcție de grosimea stratului, a componentei principale, în cazul nivelurilor profunde (Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p, O 1s), extrase din Fig. 3.1(f) și Fig. 3.2(f).

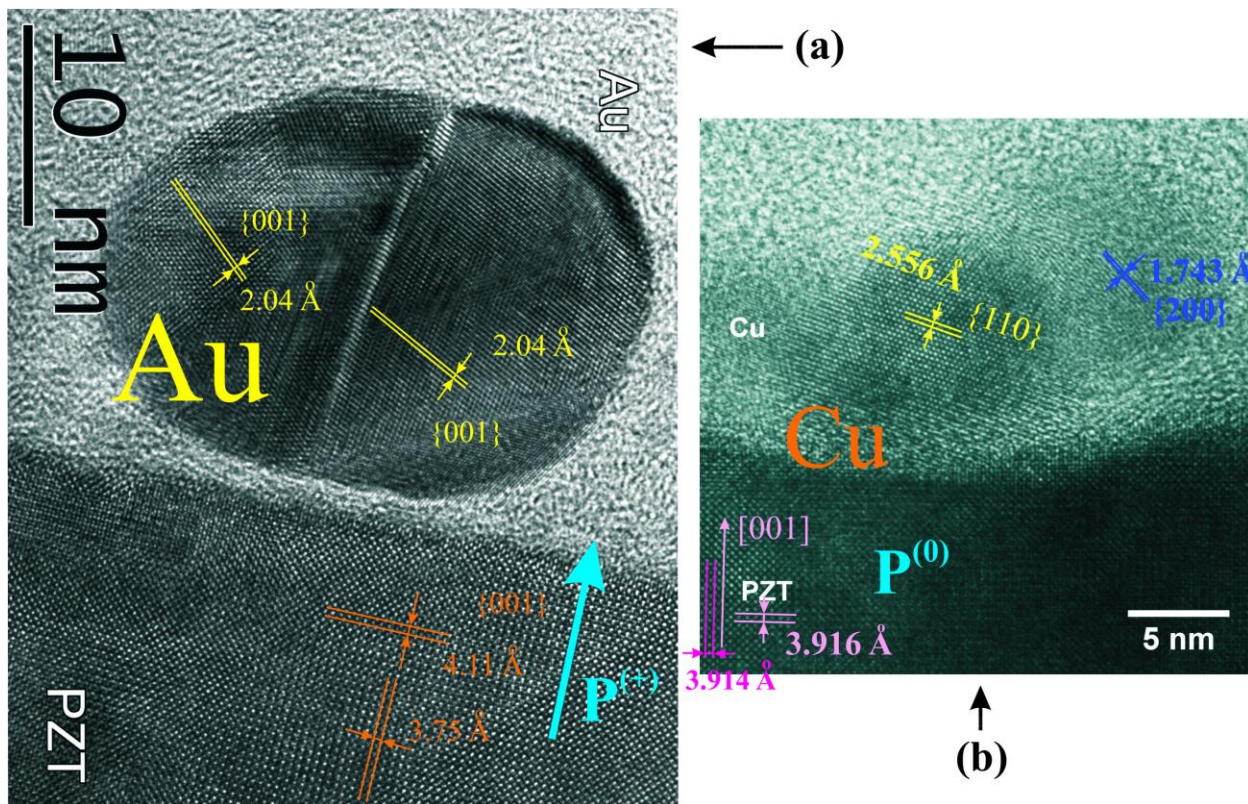


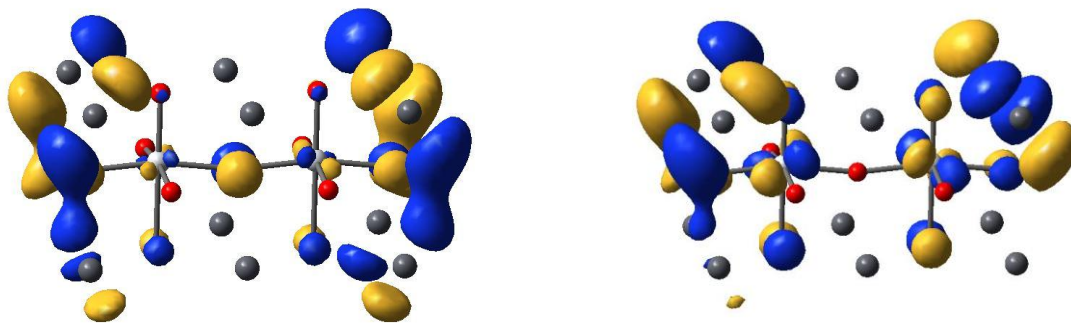
Figura 3.4. Imaginile de HRTEM pentru Au/PZT (a) și Cu/PZT (b), după 100 Å de metal depus. În (a) se observă nanoparticule individuale de Au în timp ce în (b) se remarcă nanoparticule unite într-un strat continuu. De asemenea distanța dintre plane în lungul direcției [001] este mai mare în primul caz decât în cel de-al doilea, semn al distorsiunii tetragonale.

4. Concluzii

Au fost publicate 4 articole ISI, cu factor de impact cumulativ 15.493. Două observații. Unul dintre articole (PCCP) era acceptat de anul trecut. De asemenea, pentru articolul din Scientific Reports, grupul a contribuit numai parțial. Dacă se elimină articolul acceptat anul trecut și se consideră o treime din factorul de impact al Scientific Reports, factorul de impact realizat de grup ar fi de cca. 7.281. Dacă se normalizează și la numărul de proiecte cuprinse în Acknowledgements, atunci contribuția grupului scade la 5.926. A apărut și cartea la editura Springer cu capitolul nostru acceptat, de asemenea, în 2014.

În momentul de față, se lucrează la 3 articole. Dat fiind ca am terminat analiza datelor, în momentul de față se fac eforturi de interpretare completă a experimentelor Carbon/PZT și al experimentelor desfășurate pe PZT depus pe suporturi cu diferite conductivități. Este de presupus că vor rezulta 2 articole pentru primul set de date și 1 articol pentru al doilea set de date.

În final, în Figura 4.1. prezentăm primele rezultate pentru orbitalii moleculari (HOMO și LUMO) obținuți pe o structură moleculară care simulează două celule elementare de PZT. Menționăm faptul că programul și calculatorul au fost instalate în urmă cu 36 de ore. Există speranțe că abilitățile noi ale grupului în domeniul fizicii computaționale să contribuie definitiv la înțelegerea proceselor pe care le observăm experimental, cum ar fi migrarea Pb în volum atunci când se depune carbon, faptul că molecula de CO este adsorbită numai de suprafețe P(-), faptul că molecula de CO₂ nu se adsorbe deloc pe suprafețele PZT etc. De exemplu, se observă că, din punctul de vedere al orbitalilor HOMO și LUMO, există rânduri de atomi de Pb care prezintă un moment dipolar, intercalate cu rânduri de atomi de Pb care nu prezintă acumulare de sarcină. Adăugarea de asemenea evaluări teoretice articolelor noastre pur experimentale este de presupus că va contribui la creșterea rank-ului revistelor în care vom publica noile rezultate experimentale.



(a)

(b)

Figura 4.1. Orbitali moleculari LUMO (a) și HOMO (b) obținuți prin calcule self-consistente folosind Gaussian pe o structură formată din două celule elementare de PZT. Zonele galbene reprezintă sarcină pozitivă, zonele albastre sarcină negativă.

Rezultatele au fost diseminate și prin participarea la 6 conferințe internaționale, cu contribuții invitate sau orale.

Echipa 3

Heterostructuri multiferoice complexe PZT-Fe de tipul 1-3

Efectul magnetoelectric a fost evidențiat în heterostructuri complexe inovative formate din fire magnetice în matrici feroelectrice, de tipul 1-3 [1], prin observarea schimbării direcției magnetizării la reversia polarizării feroelectrice. O condiție pentru a avea cuplaj magnetoelectric ridicat este ca fazele magnetice și feroelectrice să aibă susceptibilități ridicate. În acest sens, este propusă o heterostructură de tip 1-3 formată din fire de Fe și film PZT, studiată în forma core-shell și în referința [2].

În acest studiu au fost abordate aspecte legate de proprietățile magnetice și de structura locală ale unor structuri complexe constând în filme PZT depuse prin PLD pe fire de Fe preparate electrochimic pe substrat de titan, cu strat intermediar de aur. Au fost realizate investigații complexe, atât structural (prin XRD) cât și în privința comportamentului magnetic (prin spectroscopie Mössbauer și magnetometrie). U sunt vizate în special aspectele legate de fenomenele de oxidare cu formarea unor faze magnetice distincte la suprafața firelor de Fe cât și fenomenele de difuzie interatomică la interfața Fe cu PZT.

Detalii experimentale

Fire de Fe diametre de sute de nanometri si lungimi de pana la 40 de micrometri au fost preparate prin metoda de electrodepunere orientata prin metoda sablon. Electrodepunerea a fost realizata potentiostatic intr-o configuratie de celula cu trei electrozi, la temperatura camerei. Procesul electrochimic a fost realizat cu un potentiostat Autolab PGSTAT 30. Au fost utilizate trei metode diferite (seriile 1, 2 si 3), detaliate in cele ce urmeaza.

Fire de Fe din seria 1, de diametru aproximativ de 800 nm si inaltime de pana in 10 micrometri, au fost sintetizate in membrana de policarbonat, cu diametrul porilor de 800 nm si avand densitatea porilor de 10^8 cm^{-2} . Inainte de electrodepunere, membrana a fost acoperita cu un strat nanometric de Au prin pulverizare. Peste acest film s-a depus electrochimic si un strat micronic de Cu. Reteaua de fire de Fe a fost preparata dintr-o solutie apoasa continand $120 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 45 g L^{-1} acid boric si 0.5 g L^{-1} acid ascorbic [2,3]. Dupa procesul de electrodepunere, polimerul a fost dizolvat in diclorometan. Ulterior, dupa inlaturarea polimerului, peste firele de Fe s-a depus un film de PZT prin metoda PLD la 500°C .

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

Firele de Fe din seria 2 au fost sintetizate in membrane de alumina anodica, folosite ca sabloane. Inainte de electrodepunere, membrana de grosime de 60 micrometri si cu diametrul porilor intre 100 si 200 nm, avand densitatea porilor de 10^8 cm^{-2} , a fost acoperita cu un strat subtire de Au (20-30 nm) prin

pulverizare. Peste acest film s-a depus electrochimic si un strat gros de Cu de 7 micrometri. Reteaua de fire de Fe a fost preparata dintr-o solutie apoasa, dupa modelul firelor din seria 1. In cazul firelor din seria 3, a fost utilizata o solutie apoasa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, cu diferite concentratii (0.1, 0.5 si 1 M) si 0.525 M Na_2SO_4 [4]. Ulterior, electrolitul a fost variat prin aditia unei solutii de 0.4 M H_3BO_3 . PH-ul a fost ajustat la 3.0 prin aditia unei solutii diluate de H_2SO_4 sau NaOH . Masuratorile de difractie au fost realizate cu un diffractometru de tip Bruker. Masuratorile magnetice au fost investigate cu un magnetometru SQUID la temperatura camerei, in geometrie cu discul paralel (si firele de Fe perpendiculare) si cu discul perpendicular (si firele de Fe paralele) cu campul magnetic aplicat. Structura locala a Fe a fost studiata prin intermediul spectroscopiei Mössbauer in transmisie, la temperatura camerei. Prelucrarea spectrelor prin metoda celor mai mici patrate a fost realizata prin programul NORMOS [5]. Valorile deplasarii izomere sunt raportate fata de faza α -Fe la temperatura camerei.

Rezultate si discutii

Intr-o prima faza au fost analizate firele de Fe simple (obtinate in diverse conditii).

In Figurile 1 si 2 sunt prezentate profilurile de difractie ale probelor din seria a 2-a si a 3-a. Toate probele din seria a 2-a, 2_2 – 2_7, arata orientarea preferentiala Fe (211), si pentru timp de depunere mai redus (2h), si pentru timp mai ridicat (8h). Ultrasonarea determina disparitia picurilor asociate Cu in proba 2_4. Dupa oxidare, mai este observat picul Fe (211) inasa, in exterior, firele se oxideaza in special la magnetita. Proba pentru care nu s-a depus Cu (2_7), precum si proba depusa la potential constant (2_6) arata, de asemenea, orientarea preferentiala pentru Fe (211), desi orientarea Fe (110), care este axa de usoara magnetizare, ar fi fost de dorit. Probele din seria a 3-a nu mai prezinta orientarea preferentiala Fe (211), ci orientarea pare sa fie in raportul izotrop de la pulberi pentru timp mai lung de depunere. Cu toate acestea, proba cu timp de depunere de doar 10 minute, 3_4, pare sa indice orientarea preferentiala (110).

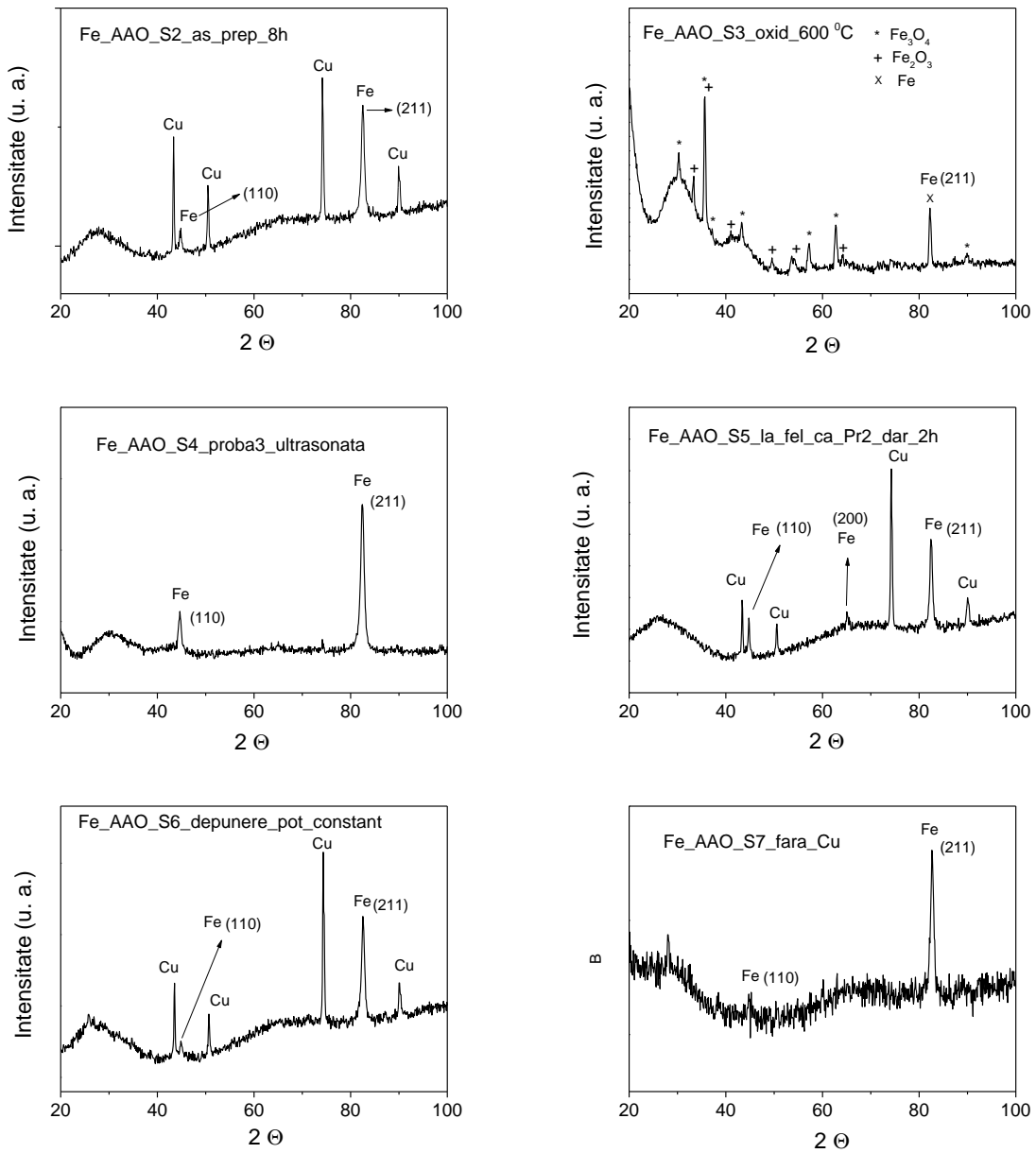


Figura 1 Profilurile XRD ale probelor din seria a 2-a: 2_2, 2_3(b), 2_4, 2_6 si 2_7.

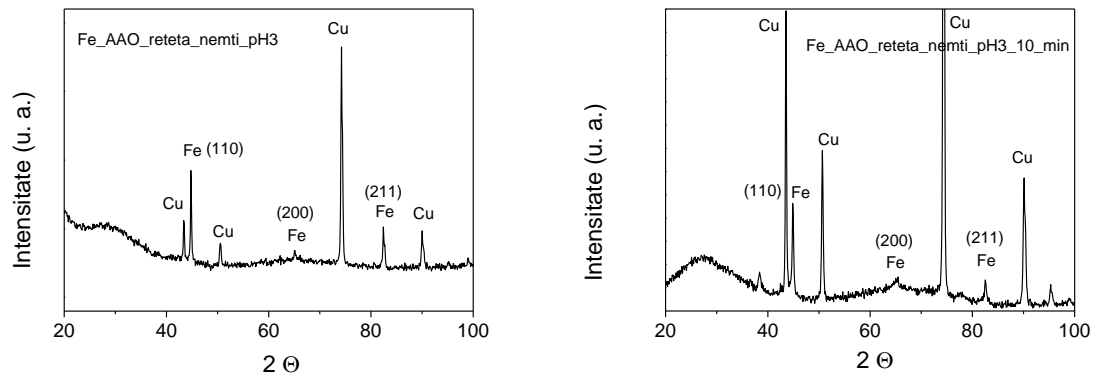


Figura 2 Profilurile XRD ale probelor din seria a 3-a.

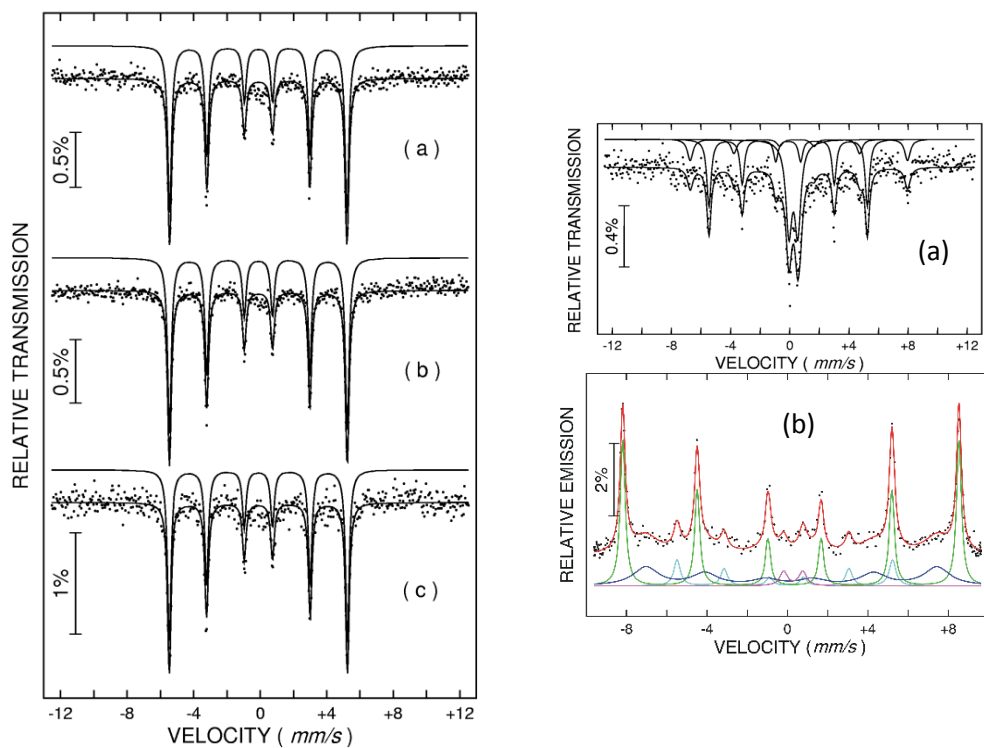


Figura 3 (stanga). Spectrele Mössbauer ale probei 1_1 (seria 1): cu polimer (a), fara polimer (b) si fara polimer cu film PZT (c). (dreapta) Spectrele Mössbauer ale probei 1_2 (seria 1) cu polimer (a), si cu film PZT (b).

Figura 3 (stanga) prezinta spectrele Mössbauer ale probei 1_1 din prima serie inainte si dupa dizolvarea polimerului, precum si dupa depunerea PZT. In toate aceste etape ale procesarii, este evidentiata faza unica α -Fe bcc. Astfel, procesul de dizolvare a polimerului, precum si depunerea filmului de PZT nu modifica caracterul magnetic al firelor de Fe.

Spectrul Mössbauer al probei 1_2 (Figura 3 dreapta) cu polimer prezinta, in plus fata de faza α -Fe bcc, doua componente atribuite unor oxizi de Fe (maghemita magnetica si superparamagnetica).

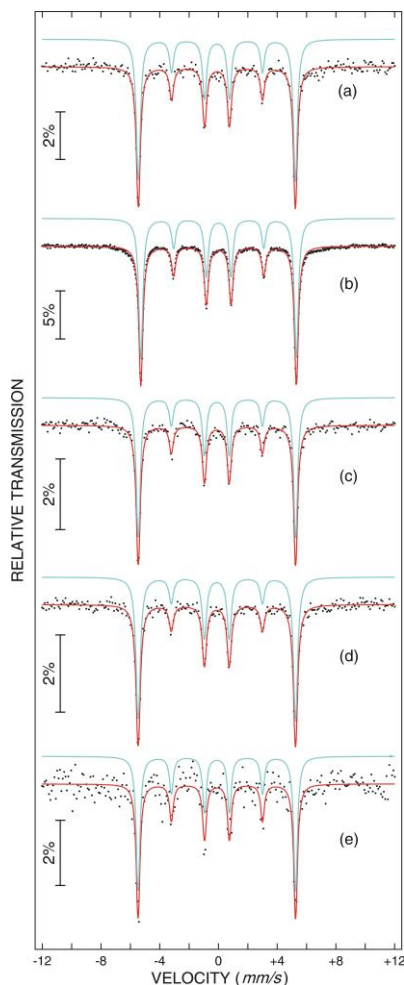
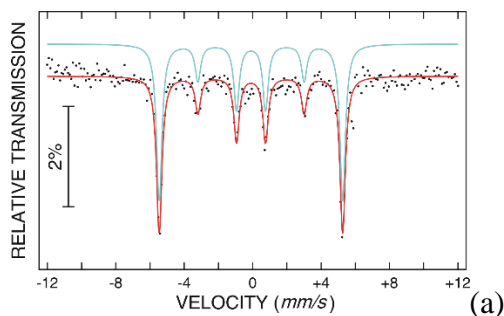


Figura 4 Spectrele Mössbauer ale probelor: 2_2 la temperatura camerei (a), 2_4 la 5 K (b), 2_4 la temperatura camerei nerotita (c), 2_4 la temperatura camerei rotita la 10° (d), 2_4 la temperatura camerei rotita la -10° (e).

Figura 4 arata spectrele Mössbauer ale probelor: 2_2 la temperatura camerei (a), 2_4 la 5 K (b), 2_4 la temperatura camerei nerotita (c), 2_4 la temperatura camerei rotita la 10° (d), 2_4 la temperatura camerei rotita la -10° (e). Toate aceste spectre prezinta faza unica α -Fe bcc, singura diferenta fiind raportul de intensitati dintre liniile sextetului. Astfel, in cazul probei 2_4 la temperatura camerei, raportul dintre intensitatile liniilor 2 si 3 variaza de la 0.5 in cazul nerotit, pana la 0.4 pentru rotirea la $+10^\circ$ si la 0.7 in cazul rotirii la -10° .



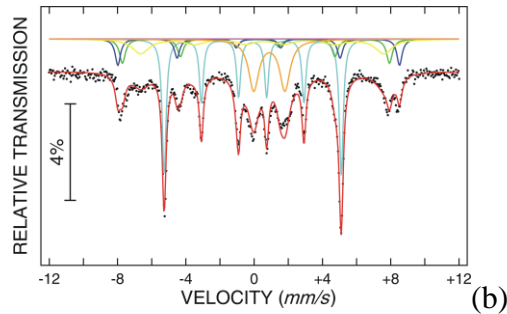


Figura 5 Spectrele Mössbauer ale probelor 2_3(a) oxidata la 450°C (a) si 2_3(b) oxidata la 600°C (b) achizitionate la temperatura camerei.

In Figura 5 sunt prezentate spectrele Mössbauer ale probelor 2_3(a) oxidata la 450°C si 2_3(b) oxidata la 600°C. In cazul oxidarii la 450°C se pastreaza faza unica α -Fe bcc. In cazul probei 2_3(b) sunt prezente faze magnetice de oxizi de Fe, precum si o faza magnetica cu camp magnetic hiperfin redus. De asemenea, contributia paramagnetica este datorata interactiei firelor de fier cu alumina (Al_2O_3).

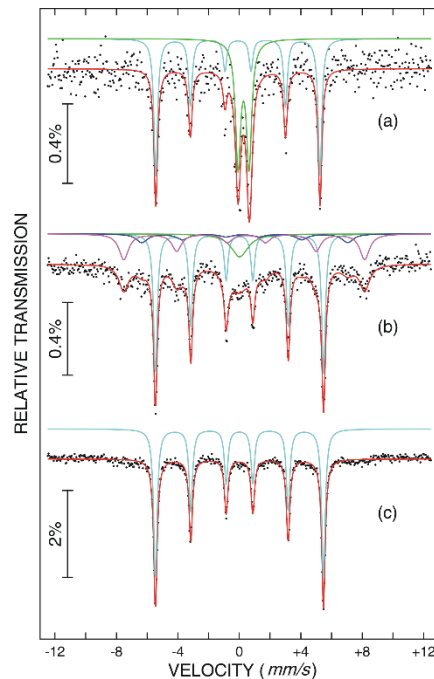


Figura 6 Spectrele Mössbauer ale probelor din seria 3: 3_4 la 295 K (a), la 11 K (b) si pH3 (3_2 sau 3_3) la 11 K (c).

Spectrele Mössbauer ale probelor din seria 3, 3_4 la 295 K, la 11 K si pH3 (3_2 sau 3_3) la 11 K sunt aratate in Figura 6. Spectrul probei subtiri, 3_4 la temperatura camerei (a) este partial oxidata, pe langa faza principala de α -Fe bcc existand si un oxid superparamagnetic de Fe (maghemita). La temperatura scazuta de 5 K (b), dubletul superparamagnetic colapseaza in mare parte, in favoarea caracterului magnetic al oxizilor de Fe (doi sexteti magnetici). Proba pH3 (3_2 sau 3_3) la 11 K este de faza unica α -Fe bcc.

In figura 7 sunt prezentate curbele de histeresis ale probei 1_1, precum si evolutia campului coercitiv cu temperatura. Este evidentiat caracterul tipic feromagnetic al firelor, iar coercitivitatea scade de la 235 Oe la 5 K pana la 100 Oe la temperatura camerei.

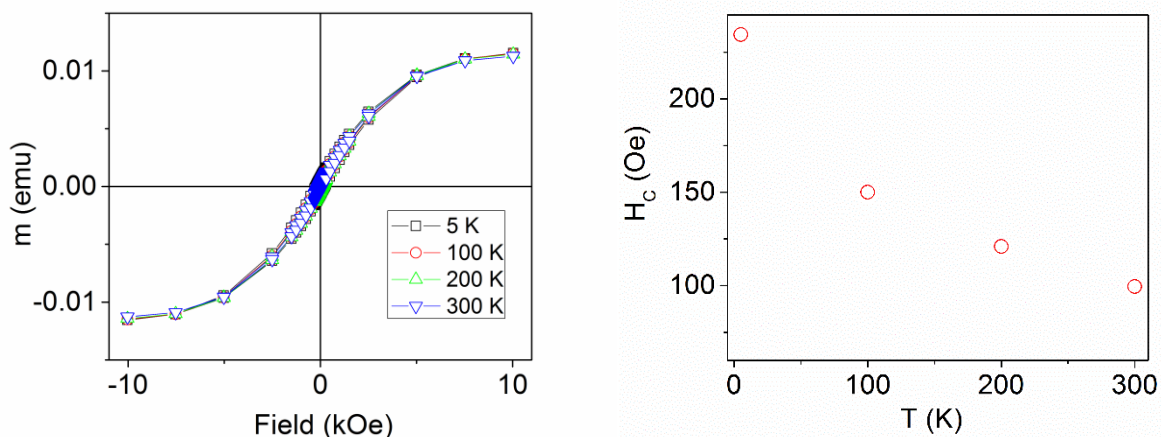


Figura 7 Curbe de histerzis ale probei 1_1 achizitionate la 5 (linia neagra), 100 (linia rosie), 200 (linia verde) si 300 (linia albastra) K (stanga). Dependenta de temperatura a campului coercitiv pentru proba de fire de Fe intre 5 si 300 K (dreapta).

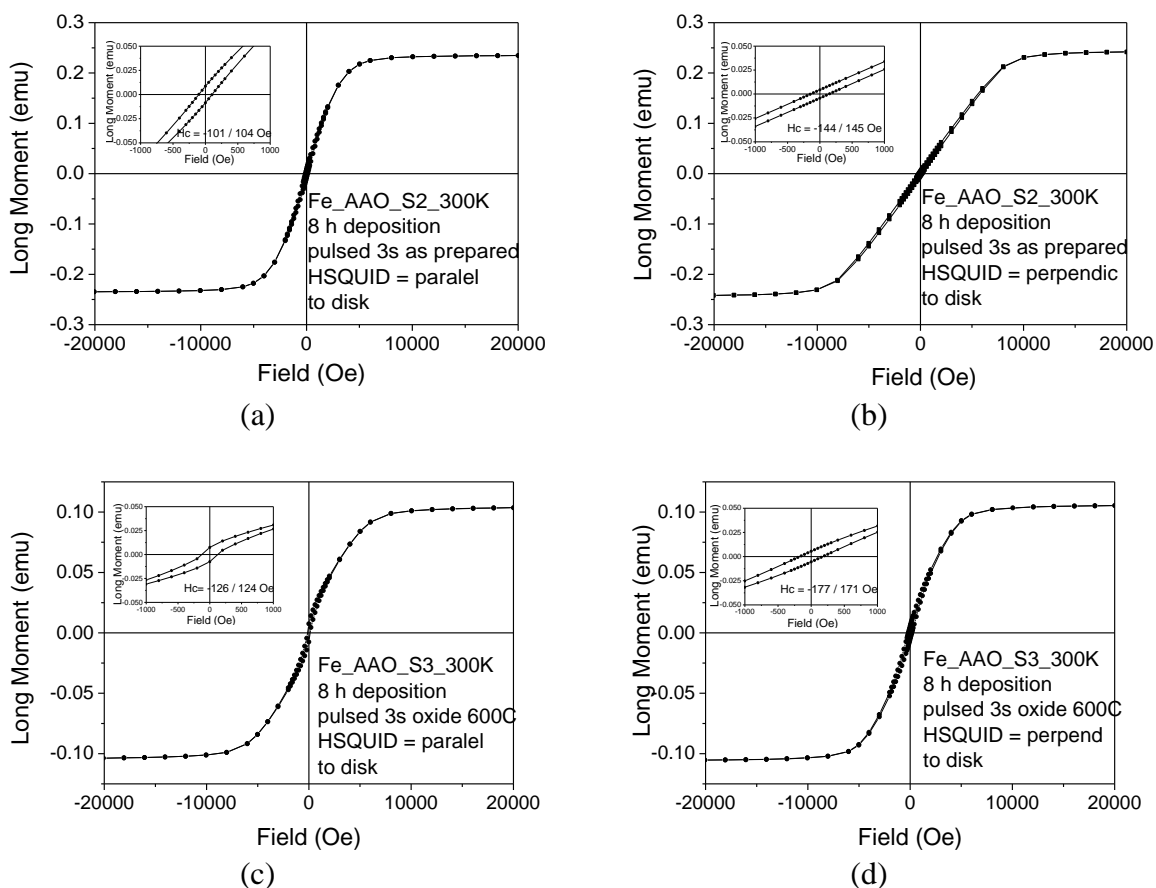


Figura 8 Curbele de histerzis ale probei 2_2 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (a) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (b), precum si ale probei 2_3 (proba 2_2 oxidata) avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (c) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (d).

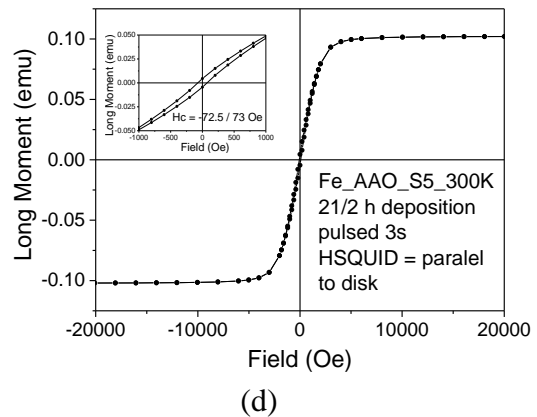
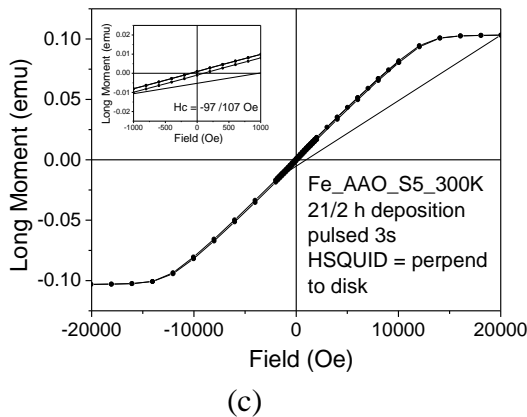
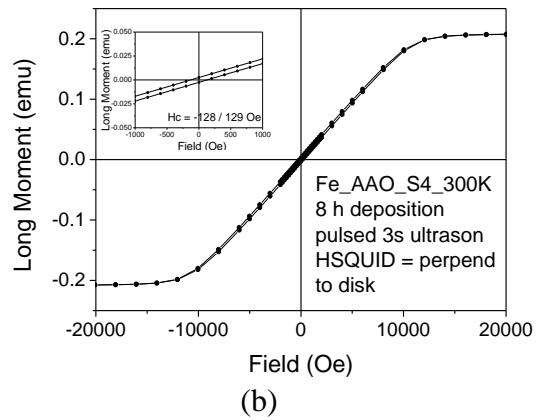
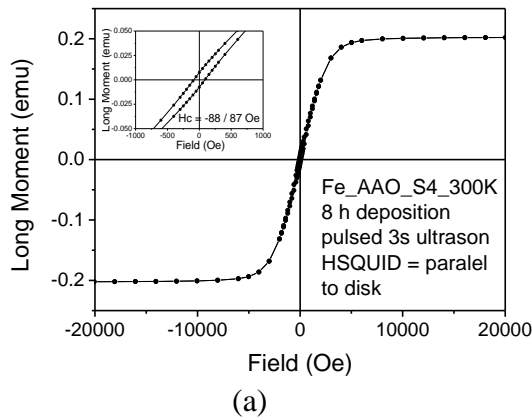


Figura 9 Curbele de histerzis ale probei 2_4 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (a) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (b), precum si ale probei 2_5 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (c) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (d).

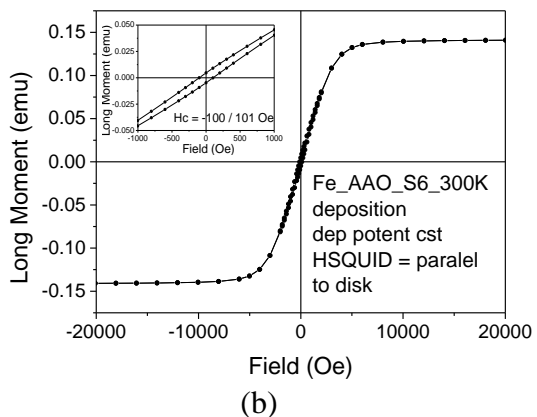
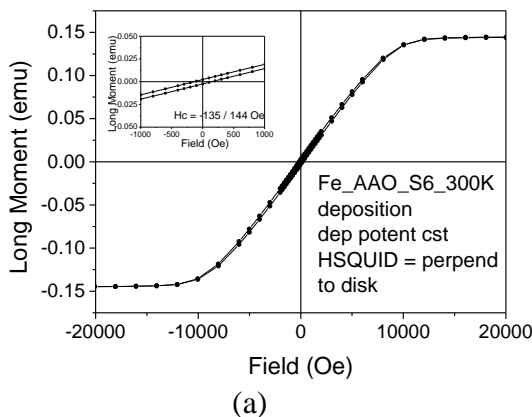


Figura 10 Curbele de histerzis ale probei 2_6 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (a) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (b).

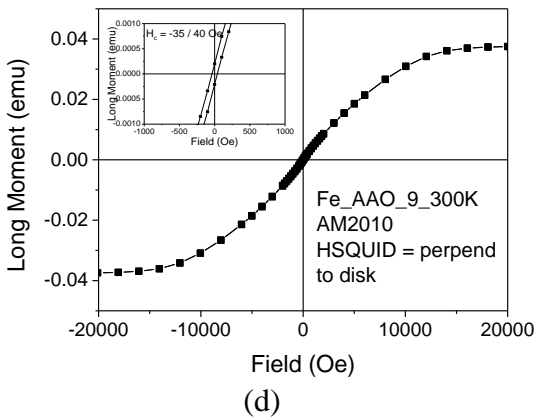
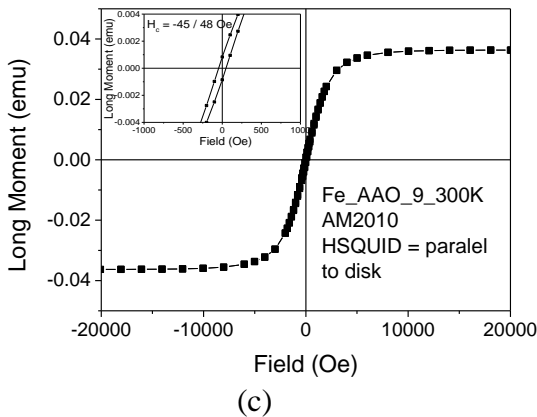
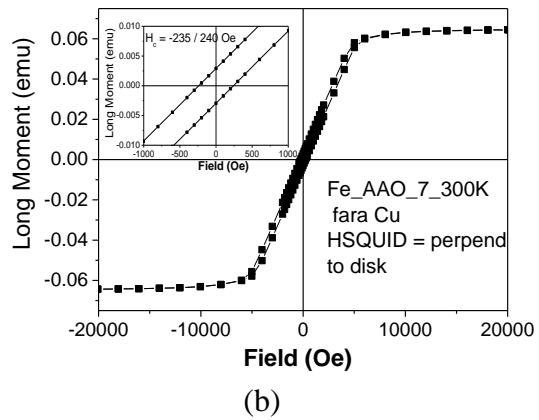
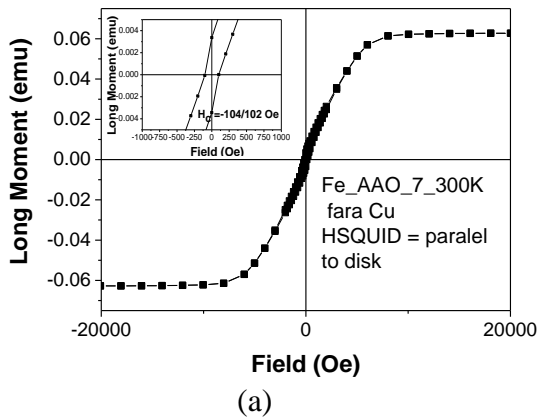
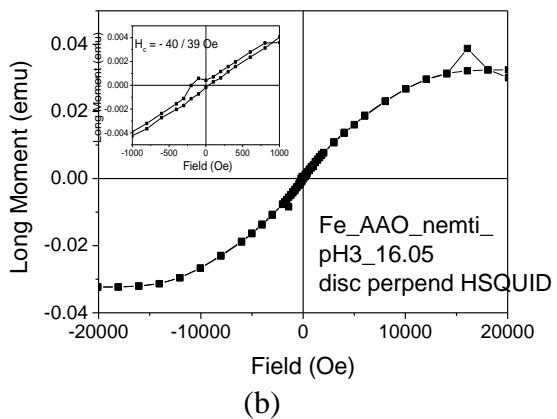
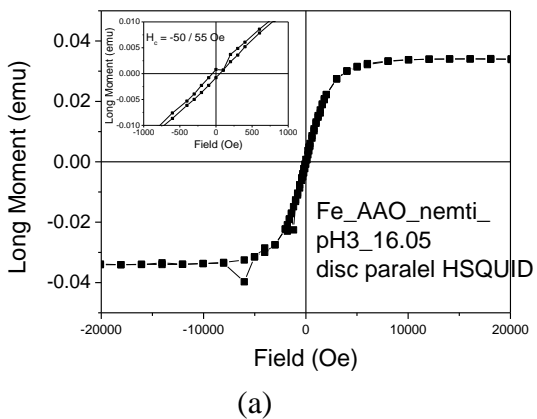


Figura 11 Curbele de histerzis ale probei 2_7 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (a) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (b), precum si ale probei 2_9 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (c) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (d).



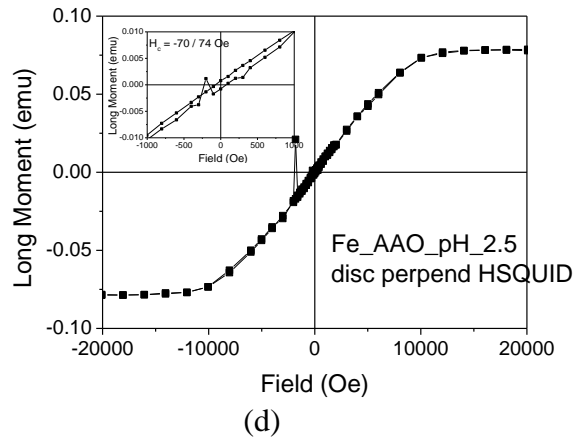
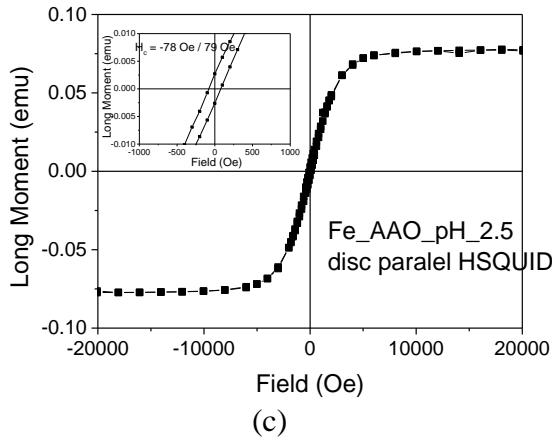


Figura 12 Curbele de histerzis ale probei 3_3 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (a) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (b), precum si ale probei 3_1 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (c) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (d).

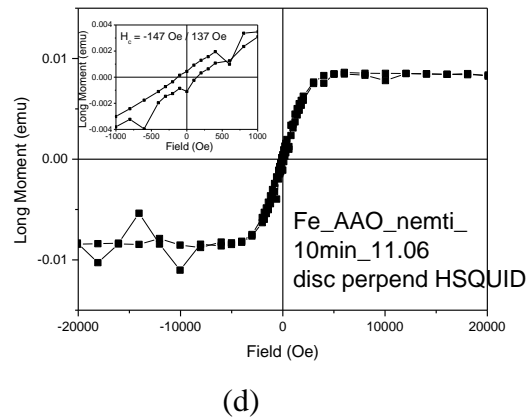
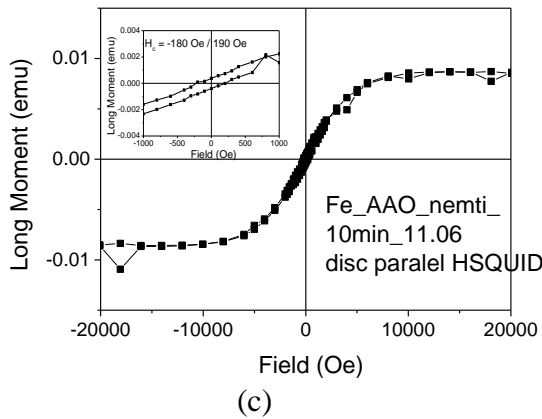
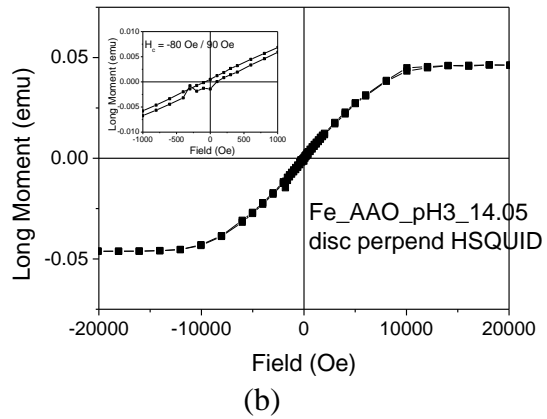
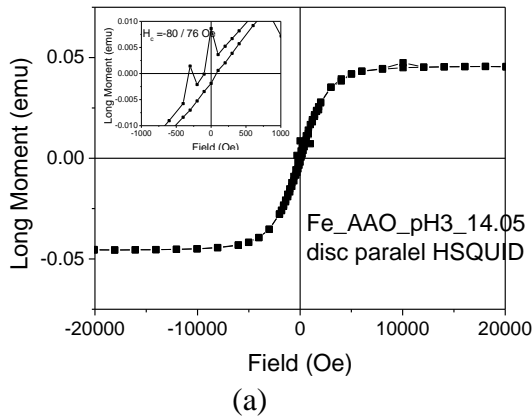


Figura 13 Curbele de histerzis ale probei 3_2 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (a) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (b), precum si ale probei 3_4 avand campul magnetic paralel cu discul (perpendicular pe fire) (c) si perpendicular cu discul (paralel cu firele) (d).

Figurile 8-11 prezinta curbele de histerzis ale probelor din seria 2. De asemenea, curbele de histerzis ale probelor din seria 3 sunt prezentate in Figurile 12 si 13. Comportamentul magnetic al firelor in geometria cu discul paralel (firele perpendiculare) si discul perpendicular (firele paralele) pe directia campului

magnetic este inversata decat ar fi de asteptat. In cazul geometriei cu discul perpendicular (firele paralele) pe camp, rectangularitatea ciclului de histererezis ar trebui sa fie mai ridicata decat in cazul geometriei cu discul paralel (firele perpendiculare) cu campul, inasa rezultatele obtinute in acest studiu sunt contrare. Exceptia de la aceasta comportare inversata o face proba depusa timp de 10 minute (proba 3_4), probabil ca, pentru timp scurt de depunere, anizotropia are comportament tipic.

In cazul probei 2_4, momentul magnetic este de 0.25 emu, iar in cazul probei 2_5, care are timp de depunere mai redus, momentul magnetic este de 0.10 emu. Trebuie avut in vedere ca suprafetele discurilor nu sunt egale.

Proba 2_7, preparata fara depunere de Cu pe fata discului (pentru sporirea rezistentei mecanice), are cea mai mare coercivitate (in geometria de camp perpendicular pe disc sau fire paralele cu campul), dupa cum este de asteptat. In acest caz, forma histererezisului este asemanatoare in cazul geometriei paralele si perpendiculare.

Coercivitatea in geometria cu disc paralel (firele perpendiculare) cu campul este mai mica (sau apropiata) decat coercivitatea in geometria cu disc perpendicular (firele paralele) cu campul pentru aproape toate probele, cu exceptia celei depuse timp de 10 minute (3_4).

In cea de a doua faza a fost analizata influenta stratului de PZT asupra fireslor de Fe obtinute prin metoda 1. Intr-o prima faza a fost preferata analiza CEMS (Conversion Electron Mossbauer Spectroscopy), ca tehnica sensibila la suprafata

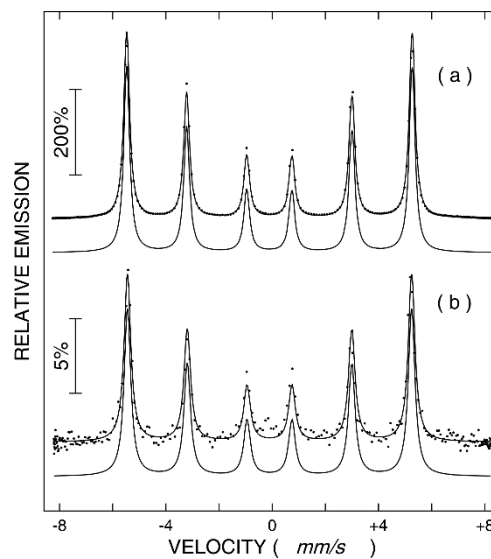


Figura 14. Spectrul Mössbauer al probei cu fire de Fe cu polimer (a) si fara polimer (b). (C3039; C3044)

Spectrele CEMS ale acestor fire arata clar formarea integrala a fazelor de Fe metallic bcc, cu o fractiune neobservabila de oxid de Fe. Efectul neasteptat de mare in proba cu polimer (de 200%) este interpretat ca fiind legat de suprafata specifica mult marita a Fe in aceste sisteme (adancimea de scapare a electronilor din polimer fiind mult crescuta). Efectul mult mai mic in proba fara polimer confirma procesul puternic de alipire a firelor metalice la dizolvarea polimerului.

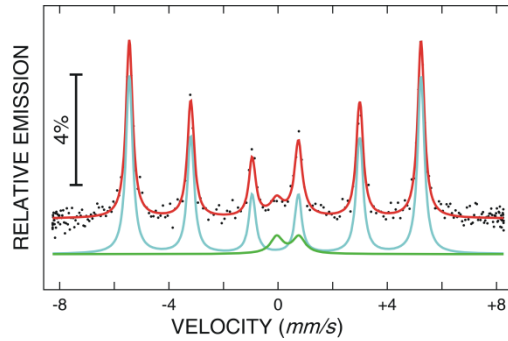


Figura 15 . Spectrul Mössbauer al probei cu fire de Fe cu PZT.

Depunerea stratului de PZT peste structura de fire de Fe cu polymerul indepartat, arata pe de o parte un process de oxidare in suprafata firelor de Fe (cele 5 % de wustit fiind echivalente o o oxidare puternica pe o adancime de cel putin 5-10 nm la suprafata firelor) sip e de alta parte, efectul redus indica un process puternic de alipire a firelor de Fe, ceea ce induce cel mai probabil o interfata active de tipul Fe/PZT extreme de redusa.

Spectrele prin transmise obtinute pe fire in urma unui tratament termic (a), a unui process de hidrogenare (b) si apoi a procesului de depunere de PZT (c) (a se vedea figura 16), arata o oxidare complete a firelor in urma tratamentului termic (cu formarea magnetitei), reducerea majora a Fe in urma hidrogenarii (cu pastrare a numai catorva procente de oxid de Fe in miezul firelor) si reoxidarea partial la suprafata a firelor (pe adancimi de ordinal zecilor de nm) la depunerea filmelor de PZT.

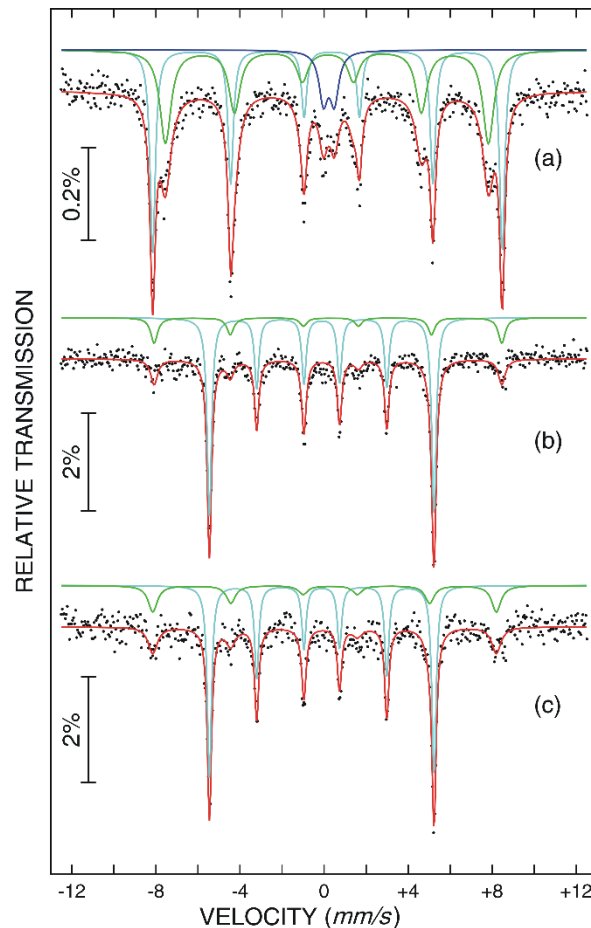


Figura 16. Spectrele Mössbauer ale probei cu fire de Fe cu PZT (seria 1) tratata termic (a) dupa hidrogenare (b), si dupa depunerea filmului de PZT (c).

Concluzii

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

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

Bibliografie

- [1] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Science 303 (2004) 661.
- [2] M. Baibarac, M. Sima, E. Matei, I. Pasuk, L. Mihut, Phys. Status Solidi A 211 (2014) 200.
- [3] D. Borissov, S. Isik-Uppenkamp, and M. Rohwerder, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 3133.
- [4] V. Haehnel, S. Fahler, P. Schaaf, M. Migliorini, C. Mickel, L. Schultz, H. Schlorb, Acta Materialia 58 (2010) 2330.
- [5] R.A. Brand, Nucl.Instr. Meth. Phys. Res. B 28 (1987) 398.

Echipa 4

In aceasta etapa atentia este focalizata pe: i) fabricarea unei structuri core-shell bazate pe oxid de zinc dopat cu mangan si titanat de bariu si caracterizarea ei prin microscopie electronica de transmisie si imprastiere Raman si ii) sinteza si proprietatile vibrationale ale compozitelor de tipul nanotuburilor de carbon cu un singur perete si poli fluorurii de vinil.

i) Fabricarea unei structuri core-shell bazate pe oxid de zinc dopat cu mangan si titanat de bariu si caracterizarea ei prin microscopie electronica de transmisie si imprastiere Raman

Cercetarea materialelor multiferoice a atras un interes in crestere datorita aplicatiilor lor tehnologice cum sunt senzorii si stocarea de informatii considerand si avantajul proprietatilor feroice cuplate. De obicei, sunt considerate materialele multiferoice acele materiale in care ordinea feromagnetica si cea feroelectrică coexista si sunt cuplate [1-3]. Cuplarea magnetoelectrica (ME) in heterostructurile multiferoice este interfaciala si poate fi datorata deformarii elastice, sarcinii si interactiilor de schimb [4]. Materialele compozite cu dimensiuni reduse pot furniza cuplaje stranse intre fazele feroelectrice si feromagnetice si ofera grade suplimentare de libertate in controlul dimensiunii, interfetei si a deformarii epitaxiale pentru a imbunatati cuplarea magnetoelectrica [5]. O recenta analiza teoretica arata ca nanofirele compozite multiferoice prezinta raspunsuri magnetoelectrice mai mari decat filmele subtiri de compozitie similara [6] datorita influentei substantial reduse a substratului asupra lor. Pentru dezvoltarile viitoare ale

tehnologiei spintronice este important controlul magnetizarii cu un camp electric si nu cu un curent electric or cu camp magnetic pentru a evita problemele cu disiparea caldurii si cu campul magnetic parazit. Dezvoltarile recente in controlul magnetismului heterostructurilor multiferoice cu ajutorul campului electric prezentate in [7] pot inspira posibile aplicatii in spintronica de mica putere. Astfel, a fost observat ca aplicarea unei mici tensiuni peste substratul de titanat de bariu a schimbat ordinea magnetica in filmul subtire ferromagnetic de FeRh crescut pe acest substrat. Mica tensiune electrica aplicata pe substratul de titanat de bariu deformeaza structura lui cristalina prin intermediul efectului feroelastic creind o tensiune mecanica. Aceasta tensiune este transferata filmului FeRh, influentand astfel ordinea lui magnetica. Tensiunea din substratul de titanat de bariu modifica temperatura de tranzitie a filmului de FeRh, o temperatura caracteristica ce separa ordinea antiferomagnetica de cea feromagnetica. Eficienta transferarii tensiunii generate prin interfete determina gradul de control al parametrilor ordinii feroice in compozitele magnetoelectrice. Unele caracteristici ca stresul superficial, curbura suprafetei [8] suprafata de contact si caracteristici ale interfetelor la scara atomica sunt factori importanti pentru imbunatatirea cuplarii magnetoelectrice. O problema este faptul ca interfata imperfecta va reduce transferul tensiunii elastice intre fazele magnetostrictive si feroelectrice. Aceasta va conduce la o scadere a raspunsului magnetoelectric al nanocompozitelor. In plus, formarea de faze nedorite ca rezultat al topirii impreuna si/sau reactiilor chimice din timpul tratamentului termic, nepotrivirile in expansiune termica a fazelor precum si prezenta de goluri, resturi de cristalite, porozitati, marginile fazelor, dislocatii [9, 10] pot impiedeca stabilirea de cuplari elastice intre fazele constituinte.

ZnO este un semiconductor de banda larga ce a fost intens studiat ca un material de perspectiva pentru crearea de semiconductori magnetici diluati. Acesti semiconductori dopati cu ioni de metale tranzitionale in concentratii mici, in care spinul este un nou grad de libertate pentru electron, prezinta o faza feromagnetica la temperatura camerei si sunt candidati pentru realizarea de dispozitive spintronice. In acest context, nanostructurile de ZnO dopat cu mangan au fost investigate in special pentru folosirea in dispozitivele magnetice si spintronice. Existenta feromagnetismului la temperatura camerei in nanobaghetele de ZnO dopat cu mangan pentru concentratii de mangan de 1.3 si 2% [11] a fost anterior raportata. Chiar si filmele de ZnO dopat cu mangan cu concentratii de Mn de 8%, sintetizate prin PLD prezinta feromagnetism si coercivitate mare [12]. A fost observat feromagnetism la temperatura camerei datorita defectelor induse la filmele $Zn_{0.995}Mn_{0.005}O$ preparate prin sol-gel [13] si chiar la filmele nedopate de ZnO [14] preparate prin electrospinning si tratament termic. Recent, nanocabluri coaxiale de $Zn_{1-x}Mn_xO/ZnO$ ce au aratat proprietati feromagnetice la temperatura camerei au fost fabricate prin depunerea prin sputtering de filme $Zn_{1-x}Mn_xO$ pe suprafata nanofirelor de ZnO [15]. Similar, cuplarea filmului subtire de $Zn_{1-x}Mn_xO$ feromagnetic cu un material feroelectric, cum este filmul de titanat de bariu poate permite controlul electric al magnetismului. Filmele de titanat de bariu au fost studiate pe larg datorita proprietatilor lor interesante dielectrice [16], feroelectrice [17], piezoelectrice si electro-optice [18] iar recent titanatul de bariu a fost folosit la prepararea de heterostructuri multiferoice [7, 19].

In acest raport prezentam o cale de a prepara retele core-shell de nanobaghete de $ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO/BaTiO_3$. Cum calitatea cuplarii magnetoelectrice depinde de proprietatile fizice si chimice ale acestei interfete au fost studiate prin microscopie electronica de transmisie si imprastiere Raman caracteristicile interfetei dintre nanobaghetele de $ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO$ si filmul de $BaTiO_3$ de pe ele.

Reteaua de nanofire de ZnO a fost preparata prin procese hidrotermal-electrochimice pe suprafata unui substrat FTO, folosind o solutie apoasa ce contine 5mM $Zn(NO_3)_2$ si 5mM hexametilentetramina la $95^{\circ}C$ si densitate de curent de -0.25 mA cm^{-2} [20]. Celula electrochimica mai contine un electrod auxiliar de platina si un electrod de referinta de Ag/AgCl. Procesele electrochimice au fost realizate cu un potentiostat Autolab PGSTAT 30 controlat digital de un computer. Pentru studiile comparative de difractie de raze X (XRD) si fotoluminescenta (PL) am folosit retele de nanofire de ZnO tratate termic la $600^{\circ}C$ timp de 30 min. Precursorul de ZnO dopat cu mangan a fost deus prin metoda spin coating pe nanobaghetele de ZnO, la viteza la centrifugare de 4000 rpm, timp de 45s. Solul a fost preparat din $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.5M) si $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.02M) dizolvate prin agitare 30min la temperatura camerei

in 2-metoxietanol cu etanolamina (0.5M) [21]. Reteaua de nanobaghetete de ZnO, avand fiecare nanobagheteta acoperita cu o coaja de precursor de ZnO dopat cu mangan a fost uscata timp de 10 min la 100°C dupa care a fost tratata termic la 400°C timp de 10 min si la 600°C, 30 min. Separat, a fost depus un film de Zn_{1-x}Mn_xO prin spin coating (1000 rpm, 30 s) pe substrat de FTO dupa care a fost tratat ca mai sus. Compozitia precursorului de titanat de bariu (0.2M) a fost obtinuta prin picurarea solutiei de 1.137 g izopropoxid de titan dizolvat in 10 ml etanol absolut peste solutia de 1.022 g acetat de bariu dizolvat la 62°C in 10 ml acid acetic [22, 23]. Solutia rezultata a fost agitata 2 ore la temperatura camerei inainte de a fi depusa prin spin coating (4500 rpm, 45 s) pe suprafata nanobaghetelor de ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO. In etapa urmatoare, reseaua de nanobaghetete a fost incalzita la 350°C timp de 20 min pentru a elimina componentele organice. Depunerea prin spin coating a fost repetata inca o data dupa care reseaua de nanocabluri a fost tratata o ora la 700°C in aer.

Morfologiile micro si nanostructurilor preparate au fost observate folosind microscopia electronica de baleiaj (SEM) si cea de transmisie (TEM). Pentru masuratorile TEM s-a folosit o sita de cupru acoperit cu carbon de 400 mesh care a fost deplasata prin reseaua de nanobaghetete core-shell de ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO/BaTiO₃. In acest fel au fost colectate pe sita nanobaghetete rupte. De asemenea au fost realizate masuratori de difractie de raze X, masuratori XPS si fotoluminescenta. Pentru masuratorile XPS linia C(1s) (285 eV), corespunzand legaturii C-C a fost folosita ca referinta pentru energia de legatura. In cazul fotoluminescentei, excitarea a fost realizata cu lungimea de unda de 335 nm. Spectrele Raman au fost inregistrate in geometria backscattering folosind ca lungime de unda de excitare de 514.5 nm.

1.1 Nanobaghetete core-shell ZnO/ Zn_{1-x}Mn_xO

Morfologia tipica SEM a retelei de nanobaghetete de ZnO este prezentata in Fig.1a. Lungimea nanobaghetelor depuse timp de 2000s la -0.25 mA cm⁻² a fost de 2 µm. In Fig.1b sunt prezentate nanobaghetetele ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO; se poate observa stratul de oxid de zinc dopat cu mangan depus pe nanobaghetetele de ZnO. Masuratorile de analiza de raze X (EDX) ale filmului de Zn_{1-x}Mn_xO depus pe FTO au aratat ca x are o valoare de 0.07 (Fig.2), care este mai mare decat valoarea x pentru precursorul Zn_{1-x}Mn_xO (~0.04). Eroarea mare rezultata in aceasta masuratoare EDX a fost probabil cauzata de grosimea redusa a filmului de Zn_{1-x}Mn_xO.

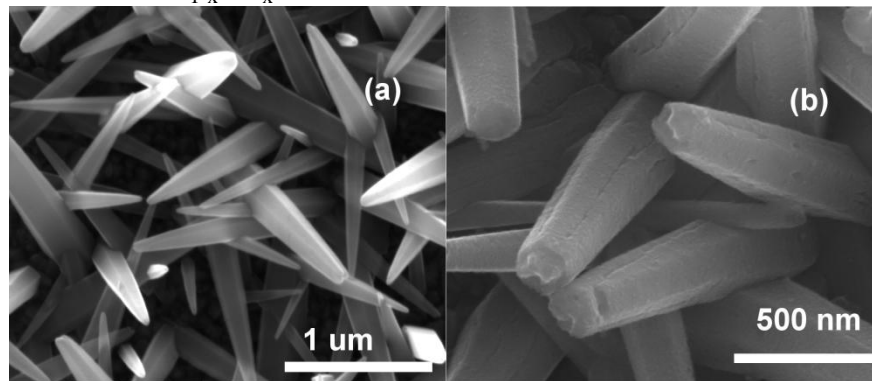


Fig. 1. Imaginile FESEM ale retelelor de nanobaghetete de ZnO (a) si ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO (b).

Fig.3 ilustreaza analiza XRD a nanobaghetelor de ZnO si ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO. Picurile principale ale nanobaghetelor de ZnO sunt localizate la 31.8, 34.5 si 36.4°. S-a gasit ca intensitatea relativa a picului (002) din difractograma retelei de nanobaghetete de ZnO este mai mare decat celelalte, considerand datele de difractie standard pentru pudra [24]. In contrast cu aceasta, intensitatile relative ale picurilor de difractie ale nanobaghetelor de ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO indica faptul ca nu exista o anizotropie in distributia directiilor cristalografice. O comportare similara este observata pentru filmul de Zn_{1-x}Mn_xO depus pe substrat FTO (Fig.3c). Figura inserata indica prezenta unor picuri largi localizate intre 30 si 37°. O asemenea largire a picurilor de difractie nu a fost insa observata in cazul nanostructurii ZnO/ Zn_{1-x}Mn_xO, in care filmul de Zn_{1-x}Mn_xO depus pe nanobaghetetele de ZnO are grosime mica.

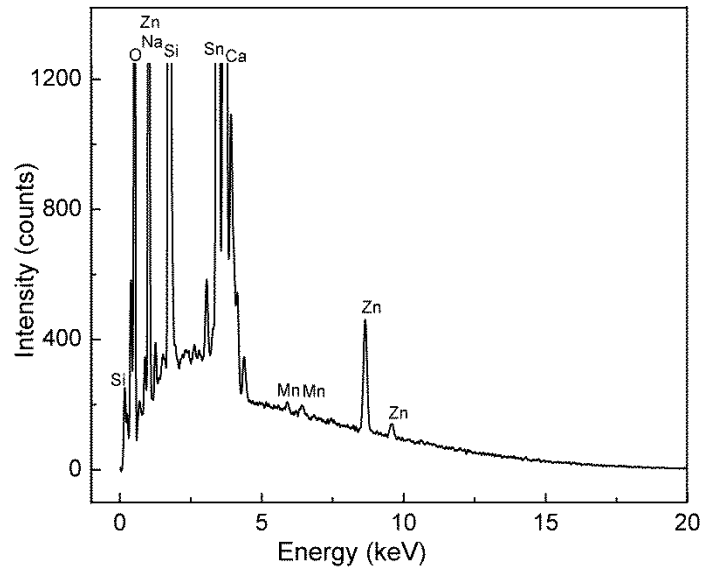


Fig. 2. Analiza elementală a filmului de $Zn_{1-x}Mn_xO$ depus pe substrat FTO.

Pe de altă parte, au fost observate numai picurile de difracție ce corespund ZnO wurtzite și nu și altor faze de Mn sau oxizi de mangan. Comparând difractogramele rețelei de nanobaghetă de ZnO (Fig.3a) și a filmului de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (Fig.3c) am observat o ușoară deplasare către unghiuri mai mici a picului (002) al filmului de $Zn_{1-x}Mn_xO$. Deplasarea poziției picurilor oxidului de zinc dopat cu mangan către unghiuri de difracție mici odată cu creșterea concentrației de mangan a fost anterior raportată [13, 25]. Ea a fost atribuită expansiunii parametrilor rețelei odată cu creșterea concentrației ionului dopant de mangan [26].

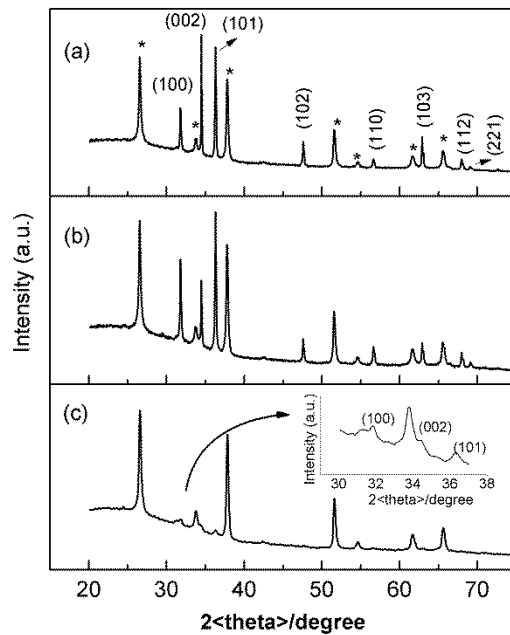


Fig. 3. Difractogramele rețelelor de nanobaghetă de ZnO (a) și $ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO$ (b) și cea a filmului de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (c) depus pe substrat FTO. Picurile de difracție ale substratului sunt indicate “*”.

Spectrul XPS a fost masurat pentru estimarea concentratiei de mangan si a configuratiei legaturilor chimice in filmul de $Zn_{1-x}Mn_xO$ depus pe suprafata nanobaghetelor de ZnO. In Fig.4a sunt observate doua picuri importante la 1021.8 si 1044.9 eV care sunt corelate cu energiile de legatura ale starilor Zn $2p_{3/2}$ respectiv Zn $2p_{1/2}$. Splitarea spin-orbita de 23.1eV confirma faptul ca zincul este prezent ca Zn^{2+} . In Fig.4b, spectrul larg si asimetric al O1s poate fi fitat prin doua picuri gaussiene apropiate situate la energiile de legatura de aproximativ 530.2 si 531.7 eV. Picul mai pronuntat de la 530.2 eV poate fi atribuit oxigenului rețelei in $Zn_{1-x}Mn_xO$, in timp ce picul de la energie mai mare este asociat cu zonele mai sarace in oxigen in rețeaua $Zn_{1-x}Mn_xO$ [27, 28]. Picul atribuit oxigenului chemisorbit a fost prea mic si nu a fost considerat. Energia de legatura a starii Mn $2p_{3/2}$ este de 641 eV (Fig.4c), indicand ca starea manganului este Mn^{2+} [29]. Se poate observa ca cele doua picuri XPS din Fig. 4c sunt foarte mici, indicand o concentratie mica in ioni de mangan la suprafata probei.

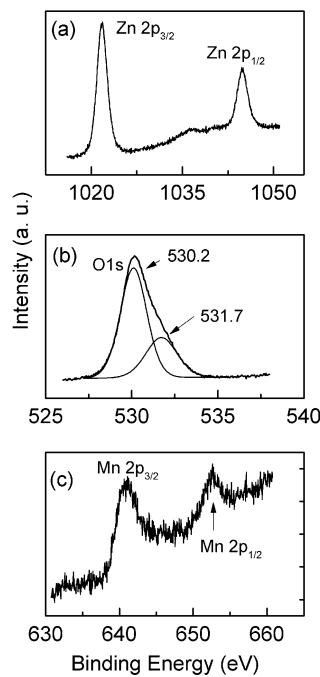


Fig. 4. Spectrele XPS ale starilor Zn 2p (a), O1s (b) si Mn 2p (c) pentru filmul $Zn_{1-x}Mn_xO$ depus pe suprafata nanobaghetelor de ZnO.

Concentratia atomica a manganului x_{Mn} a fost estimata din spectrele XPS pentru picurile Zn $2p_{3/2}$ and Mn $2p_{3/2}$ folosind urmatoarea ecuatie [30]:

$$x_{Mn} = \frac{\frac{I_{Mn2p_{3/2}}}{RSF_{Mn2p_{3/2}}}}{\frac{I_{Mn2p_{3/2}}}{RSF_{Mn2p_{3/2}}} + \frac{I_{Zn2p_{3/2}}}{RSF_{Zn2p_{3/2}}}}$$

in care $I_{Mn2p_{3/2}}$ si $I_{Zn2p_{3/2}}$ sunt arile picurilor Mn $2p_{3/2}$ si Zn $2p_{3/2}$ din spectrele XPS. $RSF_{Mn2p_{3/2}} = 1.7$ si $RSF_{Zn2p_{3/2}} = 4.8$ sunt factorii relativi de sensibilitate pentru picurile Mn $2p_{3/2}$ si Zn $2p_{3/2}$. Valoarea obtinuta pentru x_{Mn} in proba este 0.01, care este mai mica decat valoarea x_{Mn} in precursorul de $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Este binecunoscut faptul ca spectrele de fotoluminescenta ale filmului si nanobaghetelor de ZnO prezinta doua benzi la temperatura camerei, o banda de emisie in ultraviolet atribuita recombinarii excitonilor liberi si o banda a defectelor care apare datorita recombinarii electron gol si este legata de defectele intrinseci. In cazul nostru (Fig.5a) spectrul de fotoluminescenta al retelei de nanobaghetete de ZnO prezinta numai banda foarte mare de la 378 nm (3.28 eV). Pe de alta parte, spectrul de PL al retelei de nanobaghetete core-shell ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO consta dintr-un maxim de intensitate foarte mic centrat la 380 nm (3.26 eV) si o banda larga a defectelor centrata la 603 nm (Fig.5b).

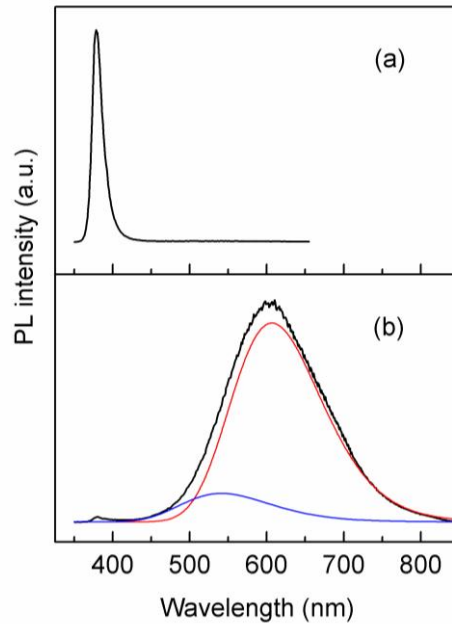


Fig. 5. Spectrele de emisie ale retelelor de nanobaghetete de ZnO (a) and ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO (b) inregistrate la temperatura camerei, cu excitare la lungimea de unda de 335 nm.

Se poate observa ca banda de emisie din UV a retelei de nanobaghetete cu structura morfologica de tip core-shell a ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO este deplasata catre lungimi de unda mai mari. Aceasta diminuare a benzii interzise a mai fost raportata pentru alte probe de ZnO dopate cu Mn avand concentratie redusa in mangan [31]. In Fig.5b este prezentata si deconvolutia spectrului PL al probei de nanobaghetete core-shell de ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO. Benzile de emisie din vizibil de la 541 nm (2.29 eV) si 606 nm (2.04 eV) pot fi atribuite luminescentei verzi, respectiv luminescentei galbene deplasata spre rosu. Unele grupuri au atribuit luminescenta verde vacantelor de oxigen (V_O) [32, 33] iar altele au considerat fenomenul legat de defecte de oxigen anti-site (O_{Zn}) [34]. A fost aratat ca luminescenta galbena centrata la 590 nm este legata de defectele de oxigen interstitial (O_i) [32]. Unii autori au gasit ca ordinea feromagnetica din probele de Zn_{1-x}Mn_xO este mediata de defecte [13, 35], in principal de vacantele de oxygen [11, 36].

1.2 Nanobaghetete ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO /BaTiO₃

Fig. 6 prezinta difractograma filmului subtire de BaTiO₃ tratat termic la 700⁰C. Filmul subtire de BaTiO₃ a fost depus pe o placheta de siliciu folosind procesul sol-gel descris in partea experimentală. S-a constatat ca structura filmului subtire preparat corespunde fazei tetragonale ferroelectrice a titanatului de bariu.

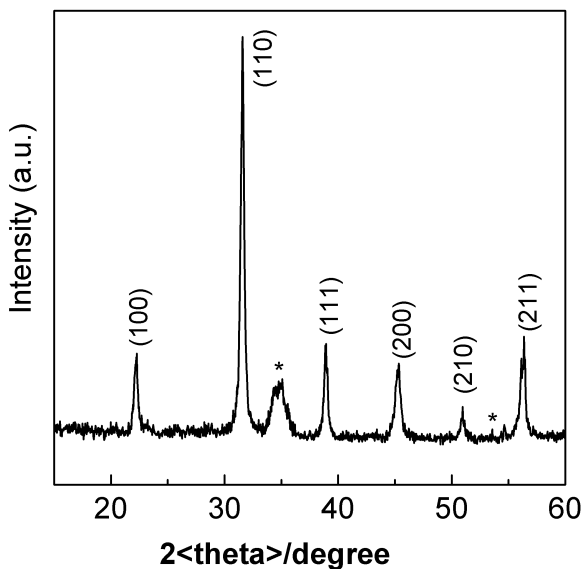


Fig. 6. Difractograma filmului subtire de BaTiO₃ depus pe substrat de siliciu. Picurile de difractie ale substratului sunt indicate prin “*”.

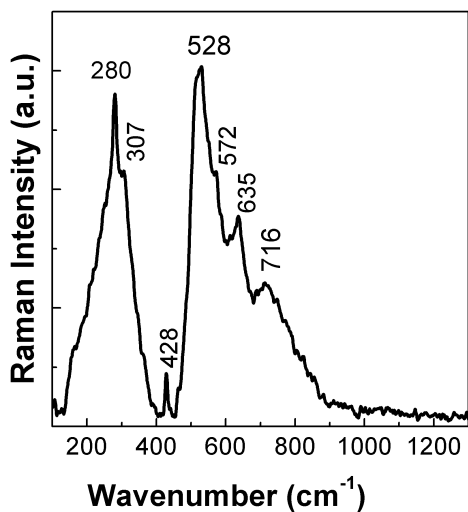


Fig. 7. Spectrul Raman al filmului subtire de BaTiO₃ depus pe substrat de siliciu.

In acord cu Fig.7, spectrul Raman al filmului subtire de BaTiO₃ este caracterizat prin doua benzi largi si complexe ce contin linii Raman la aproximativ 280, 307, 528-572 si 716 cm⁻¹ atribuite modurilor vibrationala A₁(TiO₂), B₁ + E (TO+LO), A₁ (TiO₃) si A₁ (TiO₆ octaedric) + defecte Ba²⁺ in retea tetragonala a BaTiO₃ [37-39]. Liniile Raman de la 428 si 635 cm⁻¹ au fost adesea raportate pentru proba dopata de BaTiO₃ [40] respectiv proba de BaTiO₃ tratata termic [39, 41].

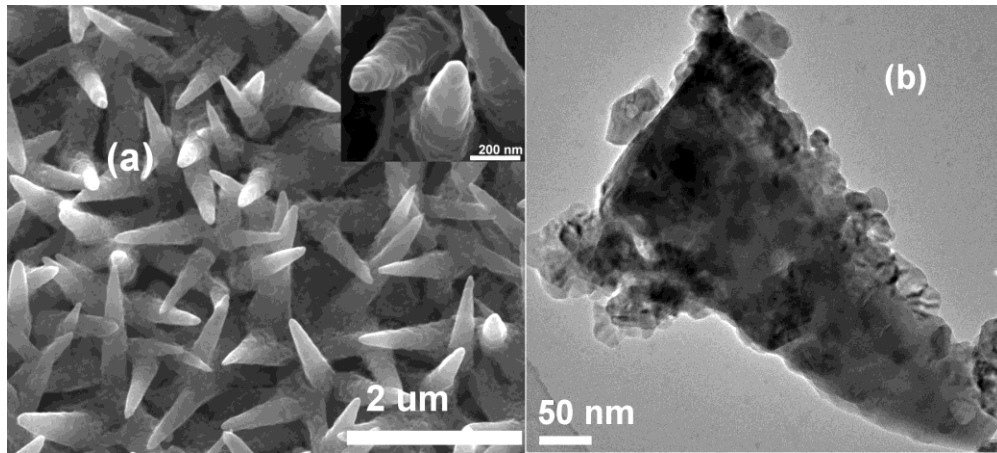


Fig. 8. (a) Imagini FESEM ale unei rețele de nanobaghetete de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ (b) Imaginea TEM a unui varf de nanobagheteta de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$.

Imaginile SEM din Fig.8a arata ca nanobaghetetele de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ pastreaza morfologia nanobaghetelor core-shell de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (Fig.1b). Fig.8b prezinta imaginea TEM a unui varf de nanobagheteta $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$. Se poate observa ca stratul de BaTiO_3 a fost partial detasat de pe nanobagheteta core-shell de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ in timpul pregatirii probei pentru masuratorile TEM. Se poate observa cu claritate interfata dintre $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ core si BaTiO_3 shell. Grosimea stratului de BaTiO_3 depe pe nanobagheteta de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ a fost de aproximativ 30 nm, comparabil cu grosimea filmelor ferroelectrice folosite in alte heterostructuri magnetoelectrice [5, 42-44]. Este cunoscut ca nanoparticulele de BaTiO_3 cu diametre mai mari de 100 nm sunt in mod obisnuit acceptate ca avand proprietati ca ale materialului bulk. Totusi, intr-un recent studiu, s-a aratat ca deviatiile de la proprietatile materialului bulk au aparut pentru nanoparticulele de titanat de bariu cu diametre sub 30 nm [45].

Elementele Zn, Mn, O, Ti si Ba au fost gasite in varful de nanobagheteta de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ (Fig.7b) prin masuratori EDX (Fig.9).

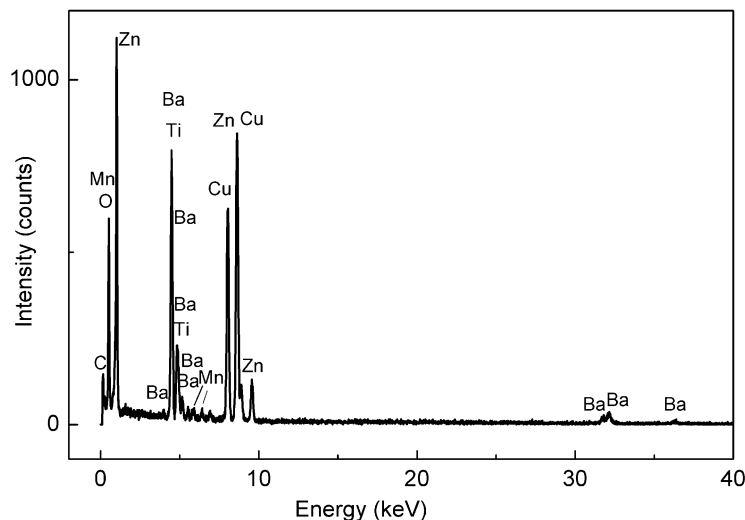


Fig. 9. Analiza elementala a varfului de nanobagheteta de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ din Fig.8b realizata prin masuratore EDX.

Date suplimentare referitoare la nanobaghetetele de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ sunt prezentate in Fig.10. Opt linii Raman sunt observate in domeniul spectral $75\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ pentru ZnO in forma wurtzite (Fig.10a).

Acestea sunt situate la aproximativ 99, 248, 330, 380, 437, 564, 627 and 1100 cm^{-1} , fiind atribuite la urmatoarele moduri vibrationale, respectiv E_2 (low), B_1 (low), E_2 (high)- E_2 (low), A_1 (TO), E_2 (high), E_1 (LO), procesele multi-fononice TA+LO si secundara E_1 (LO) [46-52]. Conform cu Fig.10b, doparea oxidului de zinc cu ioni de mangan induce in spectrul Raman al matricii de ZnO o crestere in intensitatea relativa a benzilor Raman situate in domeniul spectral 500-750 cm^{-1} simultan cu deplasarea a doua componente de la 564 si 627 cm^{-1} la respectiv 582 and 633 cm^{-1} . Aceasta comportare este datorata defectelor intrinseci induse de doparea matricii de ZnO [53, 54], cand, ca o consecinta a doparii pariale cu ioni de mangan a filmului de ZnO a rezultat reseaua de nanobaghetete core-shell ZnO/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

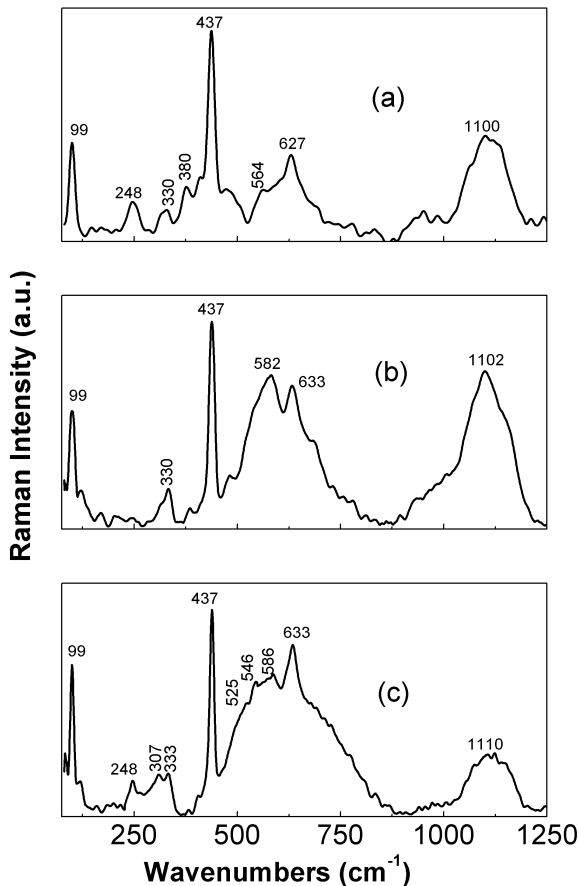


Fig. 10. Spectrele Raman ale retelelor de nanobaghetete de ZnO (a), $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (b) si $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ (c)

In Fig.10c este observata o largire a benzii Raman situate in domeniul spectral 500-750 cm^{-1} . Aceasta comportare este o consecinta a prezentei BaTiO_3 pe suprafata nanobaghetetelor core-shell de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Cele doua linii Raman de la 307 si 525 cm^{-1} atribuite formeii tetragonale a BaTiO_3 sunt observate in spectrul Raman al retelei de nanobaghetete $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ alaturi de picurile nanobaghetetelor de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (Fig.10c). Linia Raman de la 525 cm^{-1} este foarte aproape de linia Raman cu mximul la 528 cm^{-1} atribuita modului vibrational A_1 (TiO_3).

Insumand rezultatele prezentate mai sus, urmatoarele concluzii pot fi evidentiate in ceea ce priveste reseaua de nanobaghetete de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ preparata pe suprafata substratului de FTO folosind

depuneri succesive de precursori de $Zn_{1-x}Mn_xO$ si $BaTiO_3$ prin spin coating pe suprafata nanobaghetelor de ZnO:

a) Masuratorile de XPS, fotoluminescenta si spectroscopie Raman au indicat existenta defectelor intrinseci, in special a vacantelor de oxigen in nanostructura $ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO$. Prezenta acestor defecte poate fi asociata cu prezenta ordinii feromagnetice in aceasta proba.

b) In cazul nanostructurii $ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO/BaTiO_3$ masuratorile XRD cat si studiile de spectroscopie Raman au aratat formarea unui strat de $BaTiO_3$ cu structura ce corespunde fazei tetragonale feroelectrice.

c) Prezenta principalelor linii Raman ale nanostructurii de $ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO$ cat si a $BaTiO_3$, fara deplasari semnificative in spectrul Raman al nanostructurii $ZnO/Zn_{1-x}Mn_xO/BaTiO_3$ sugereaza lipsa fazelor nedorite, care ar rezulta prin inter-topire sau reactii chimice, la interfete.

Referinte

1. N.A. Hill, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6694-6709.
2. M. Figbig, T. Lottermoser, D. Frohlich, A.V. Golstev, R.V. Pisarev, Nature 419 (2002) 818-820.
3. R. Ramesh, N.A. Spaldin, Nat. Mater. 6 (2007) 21-29.
4. C. A. F. Vaz, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 333201.
5. Y. Xie, Y. Ou, F. Ma, Q. Yang, X. Tan, S. Xie, Nanosci. Nanotechnol. Lett. 5 (2013) 546-551.
6. C. L. Zhang, W. Q. Chen, S. H. Xie, J. S. Yang, J. Y. Li, Appl. Phys. Lett. 94, (2009) 102907.
7. L. C. Phillips, R. O. Cherifi, V. Ivanovskaya, A. Zobelli, I. C. Infante, E. Jacquet, N. Guiblin, A. A. Ünal, F. Kronast, B. Dkhil, A. Barthélémy, M. Bibes, S. Valencia, Sci. Rep. 5 (2015) 1-8.
8. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, and E.A. Eliseev, Phys. Rev. B 76 (2007) 014102.
9. R. Sun, B. Fang, L. Zhou, Q. Zhang, X. Zhao, H. Luo, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 37-42.
10. C.W. Nan, G. Liu, Y.H. Lin, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4366-4368.
11. T-L. Phan, S.C. Yu, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 6443-6453.
12. Q. Shao, P.S. Ku, X. L. Wang, J.A. Zapien, C.W. Leung, F. Borgatti, A. Gambardella, V. Dediu, R. Ciprian, A. Ruotolo, J. Appl. Phys. 115 (2014) 153902.
13. R.Karmakar, S.K. Neogi, A.Banerjee, S. Bandyopadhyay, Appl. Surf. Sci. 263 (2012) 671-677.
14. A.K. Das, M. Kar, A. Srinivasan, Physica B 448 (2014) 112.
15. D. Wang, S. Park, Y. Lee, T. Eom, S. Lee, Y.P. Lee, C. Choi, J. Li, C. Liu, Cryst. Growth Des. 9 (2009) 2124-2127.
16. B.K. Roy, J. Cho J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012)1189-1192.
17. D. Xiangyun, G. Xiaofen, C.L. Ping Chen, T. Zhongwen, L. Dejun, L. Jianbao, W. Xiaohui, L. Longtu, Thin Solid Films 518 (2010) e75-e77.
18. D.Y. Wang, J. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Integr. Ferroelectr. 88 (2007) 12-20.
19. X. Lu, Y. Kim, S. Goetze, X. Li, S. Dong, P. Werner, M. Alexe, D. Hesse, Nano Lett. 11 (2011) 3202-3206.
20. Ma. Sima, E. Vasile, M. Sima, Thin Solid Films 520 (2012) 4632-4636.
21. G. Srinivasan, J. Kumar, J. Cryst. Growth 310 (2008) 1841-1846.
22. J.P. George, J. Beeckman, W. Woestenborghs, P.F. Smet, W. Bogaerts, K. Neyts Nanoscale Res Lett 8 (2013) 62.
23. W. Wang, L. Cao, W. Liu, G. Su, W. Zhang, Ceram. Int. 39 (2013) 7127-7134.
24. E.H. Kisi, M.M. Elcombe, Acta Crystallogr. Sec. C 45 (1989) 1967-1870, Pattern No.79-2205.
25. K.J. Kim, Y.R. Park, J. Appl. Phys. 94 (2003) 867-869.
26. C. Suryanarayan, M.Grant Norton, Plenum Press, New York, 1998.
27. W. Liu, X. Tang, Z. Tang, J. Appl. Phys. 114 (2013) 12391-6.
28. L.Q. Jing, Z.L. Lu, J. Shang, X. Sun, W. Cai, H. Guo, Mater. Sci. Eng. A 332 (2002) 356-361.

29. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
30. Z. Yang, Z. Zuo, H.M. Zhou, W.P. Beyermann, J.L. Liu, *J. Cryst. Growth* 314 (2011) 97-103.
31. X.L. Wang, C.Y. Luan, Q. Shao, A. Pruna, C.W. Leung, R. Lortz, J.A. Zapien, A. Ruotolo, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 102112.
32. K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, *Appl Phys Lett* 68 (1995) 403-405.
33. X.L. Wu, C.L. Fu, H.C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285-2287.
34. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 943-945.
35. N. Rajamanickam, R.N. Mariammal, S. Rajashbala, K. Ramachandran, *J. Alloys Compd.* 614 (2014) 151-164.
36. X.Y. Xu, C.X. Xu, J. Dai, J.G. Hu, F.G. Li, S. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 8813-8818.
37. O.A. Maslova, F.V. Shirokov, Yu. I. Yuzyuk, M.E. Marssi, M. Jain, N. Ortenga, R.S. Katiyar, *Phys. Solid State* 56 (2014) 310-316.
38. Y. Cao, K. Zhu, J. Liu, J. Qiu, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 853-858.
39. D.D. Han, D.Y. Lu, X.Y. Sun, *J. Alloys Compd.* 576 (2013) 24-29.
40. D.Y. Lu, Zhang L, X.Y. Sun, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6369-6377.
41. T. Komatsu, T. Oikawa, T. Honma, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 121 (2013) 583-588.
42. V. Corral-Flores, D. Bueno-Baques, R.F. Ziolo, *Acta Mater.* 58 (2010) 764–769.
43. L. Ming, L. Xin, I. Hassan, C. Yajie, G. Trevor, C. Zhuhua, K. S. Zieme, J. Y. Huang, N. X. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 152501.
44. S. Mornet, C. Elissalde, O. Bidault, F. Weil, E. Seiller, O. Nguyen, M. Maglione, *Chem. Mater.* 19 (2007) 987-992.
45. E. Kim, A. Steinbruck, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, T. Pertsch, R. Grange, *ACS Nano* 7 (2013) 5343-5349
46. T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570-574.
47. R. Zhang, P.G. Yin, N. Wang, L. Guo, *Solid State Sci.* 11(2009) 865-869.
48. J.M. Calleja, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3753-3761.
49. R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang, M. Callahan, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 165202-11.
50. C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, *Phys. Rev.* 181(1969) 1351-1363.
51. N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakehiva, H. Arwin, B. Monema, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 126-133.
52. K.A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shansa, A.A. Balandin, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 124313-124317.
53. J. Zuo, C. Xu, L. Zhang, B. Xu, R. Wu, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 979-981.
54. D.H. Xu, W.Z. Shen, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13368-13373.

Echipa 5

În perioada de raportare, P5 a contribuit în cadrul pachetelor **WP1** Preparare/Creștere (Preparare de particule “core-shell” în diferite combinații; Prepararea de ținte de oxizi pentru depunere de filme subțiri), **WP 5**: Teorie (Simulări FORC – ferroelectric, magnetic; Modele de câmp efectiv și simulări Monte Carlo) și **WP8** (Diseminare), la realizarea următoarelor activități:

I. Prepararea de nanoparticule și nanostructuri miez-inveliș.

II. Prepararea de ținte ceramice oxidice pentru depuneri prin PLD

În această etapă au fost preparate și caracterizate structural pulberi și ceramici cu compoziția $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ atât în zona suprapunerii de faze (morphotropic phase boundary) ($x=0.32; 0.33$) cât și în zona compozițională bogată în PbTiO_3 : $x=0.80$. Prepararea pulberilor s-a realizat prin metoda

reacției în faza solidă folosind drept precursori $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) și PbTiO_3 (PT). Precursorii au fost amestecați în cantități stoichiometrice timp de o oră, apoi calcinați la $850^\circ\text{C}/2\text{h}$, apoi măcinate și compactate sub formă de discuri și sinterizate la $1150^\circ\text{C}/3\text{h}$ ($x=0.32$) și la $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$ ($x=0.33; 0.80$). S-au folosit creuzete închise, eșantioanele fiind acoperite cu pulbere de aceeași compoziție pentru a evita evaporarea PbO în timpul tratamentului termic.

Difractogramele (Fig. 1) arată existența unei cantități mici de fază piroclor ($\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$) în pulberea precursoră de PMN (Sigma-Aldrich), în afara de faza perovskitică majoritară. Ca urmare a tratamentului termic la $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$ în cazul compozițiilor cu $x=0.33; 0.80$ are loc o reducere a conținutului de piroclor în timp ce în cazul compoziției cu $x=0.32$ tratată termic la $1150^\circ\text{C}/3\text{h}$, tratamentul termic îndelungat la temperatura ridicată determină creșterea conținutului în fază piroclor ca urmare a evaporării PbO . Odată cu creșterea conținutului în PT, în difractograme unele maxime de difracție sunt despicate, indiciu clar al simetriei tetragonale. În continuare se va lucra la optimizarea tratamentelor termice (temperatură, timp, măcinări intermediare) în vederea obținerii purității de fază în toate compozițiile de interes.

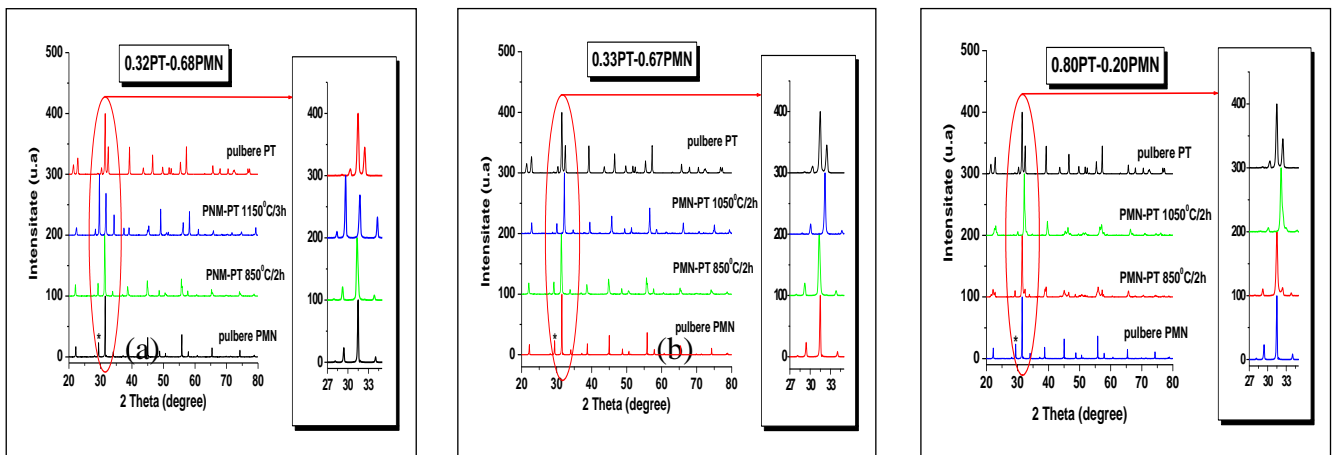
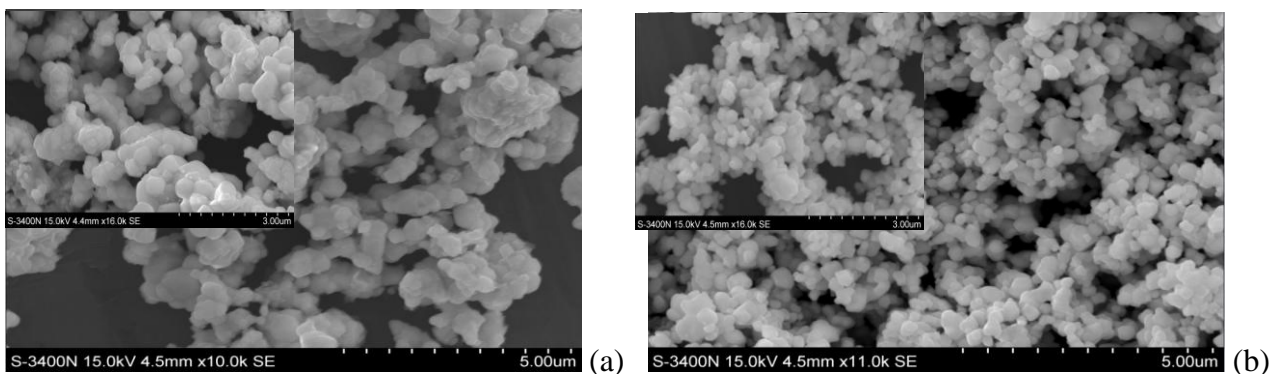


Fig. 1. Difractogramele pulberilor precursoare și ale materialelor ceramice din familia soluției solide $x\text{PT}-(1-x)\text{PMN}$: a) $x=0.32$; b) $x=0.33$; c) $x=0.80$.



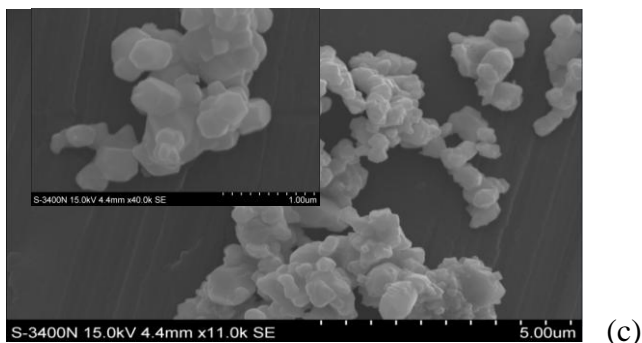


Fig. 2. Imaginile SEM ale pulberilor: a) PMN; b) PT; c) 0.33PT-0.67 PMN calcinată la 850⁰C timp de 2h.

Microstructurile pulberilor de PMN și soluțiile solide calcinate la 850⁰C/2h au fost caracterizate microstructural cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (Fig. 2). Pulberile precursor de PMN și PT (Fig. 2 a și b) sunt alcătuite din particule neuniforme sferice cu dimensiuni diferite de ~ 400 nm (PMN) și ~ 200 nm (PT). Pulberile soluțiilor solide ca de exemplu 0.33PT-0.67PMN (Fig. 2 c) calcinate la 850⁰C/2h indică o bună amestecare a fazelor precum și o ușoară tendință de aglomerare a particulelor ca urmare a tratamentului termic aplicat. Ceramicile cu aceleași compoziții au fost obținute prin presare și sinterizare și sunt în curs de analizare din punct de vedere microstructural. Pulberile feroelectrice de PMN (relaxor), PT (feroelectric) și PMN-PT cu diverse compoziții vor fi folosite la realizarea de compozite ceramice împreună cu ferite și în stare pură vor fi realizate ținte ceramice cu densitate peste 95% pentru a fi folosite ca ținte pentru depuneri PLD. De asemenea, aceste pulberi compozite au fost furnizate partenerului CO pentru a testa posibilitatea obținerii de filme subțiri din suspensii folosind pulberile compozite existente.

Au mai fost realizate pulberi compozite de tip miez-înveliș folosind faza feroelectrică (PT) sau relaxoare (PMN) ca suport (template) pe care s-a realizat creșterea de ferită de Co și Ni prin metode umede. Folosind procedura combinată (metode umede-reacție în stare solidă) descrisă la raportările anterioare, au fost obținute pulberi miez-înveliș de BaTiO₃@(Co,Zn)Fe₂O₄ (BT@CZF) folosind BT ca miez (Fig. 3) și BaTiO₃@Fe₂O₃ care au fost caracterizate și trimise partenerului coordonator pentru a realiza depunerea de filme subțiri din suspensie.

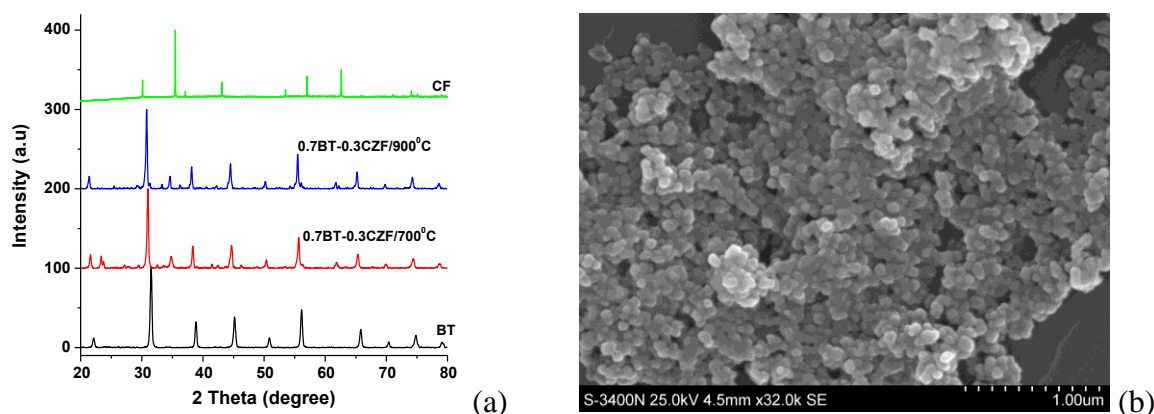


Fig. 3 (a) Difractogramele și (b) microstructura pulberilor compozite BT-CZF miez-înveliș, după calcinare la 700⁰C și respectiv 900⁰C.

De asemenea, au fost efectuate măsurători de spectroscopie de impedanță în diferite ceramici feroelectrice și compozite magnetoelectrice realizate în etapele anterioare ale acestui proiect și a fost propusă o metodă de scalare pe baza unui model de cavitate dielectrică rezonantă pentru a corecta rezultatele măsurătorilor de permitivitate în astfel de materiale în radiofrecvență și microunde și a extinde domeniul de măsurare al

analizelor tip Agilent E4991 A RF Impedance/Material Analyser. Această componentă a cercetării a fost materializată în lucrarea [1].

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

În cadrul acestui obiectiv și în continuarea etapei anterioare, s-a dezvoltat un model combinat Preisach-FEM pentru a descrie efectul porozității asupra proprietăților de comutare feroelectrică. Ideea originală a acestei abordări este de a considera în modelul Preisach/FORC pentru fiecare entitate (hysteron) câmpul local ce acționează în material. Acest câmp este evaluat ținând cont de microstructura și compoziția specifică a materialului folosind tehnici numerice de element finit (FEM). Apoi, aceste valori de câmp sunt folosite ca input în modelul Preisach cu care se determină proprietățile de comutare ale sistemului. Au fost generate numeric structuri feroelectrice poroase (porozități în domeniul 0-40%) și a fost determinat prin FEM distribuția de câmp local (Fig. 4). Aplicând modelul Preisach local, au fost calculate dependențele $P(E)$ pentru diferite porozități (Fig. 5 a). Forma și parametrii ciclului de histerzis sunt influențați puternic de porozitate prin intermediul neomogenității de câmp local Fig. 5 b.

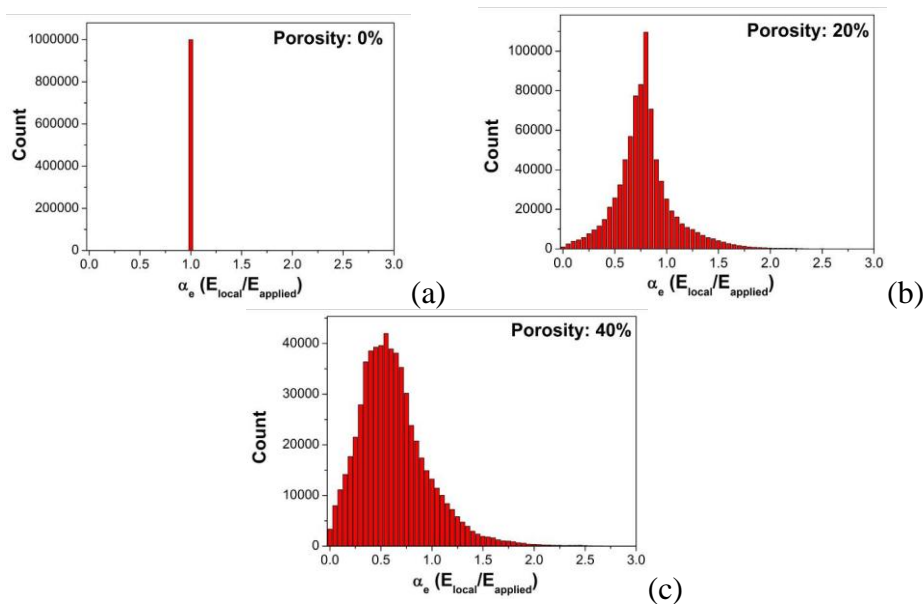


Fig. 4 Distribuții de câmp local calculate prin FEM pentru diferite porozități: (a) 0%, (b) 20%, (c) 40%.

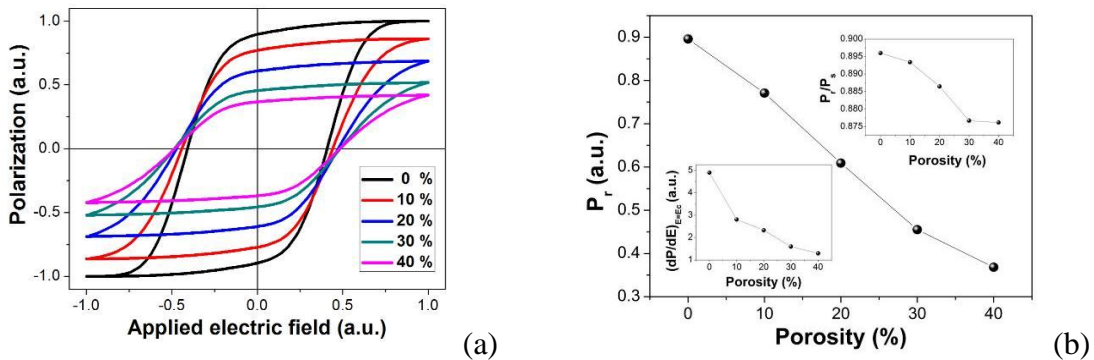


Fig. 5 (a) Cicluri de histerzis $P(E)$ simulate pentru diferite porozități ale ceramicilor feroelectrice și (b) dependența polarizației remanente și a factorului de rectangularitate (inset) de porozitate.

Această abordare teoretică este generală și se poate aplica pentru a descrie comutarea și efectele neliniare în orice fel de combinații de materiale diferite în orice tip de structură (grad de interconectivitate), ca de exemplu în compozite feroelectric-magnetic, structuri multistrat, ceramici cu diferite grade de

interconectivități fazale, etc. Studiul teoretic realizat în cadrul obiectivului III a fost materializat într-un capitol de carte [2] aflat în curs de apariție în editura Wiley.

Rezultate/Diseminare

Rezultatele științifice obținute de la începutul proiectului au fost diseminate în felul următor:

4 de lucrări publicate sau acceptate pentru publicat, cu un factor de impact cumulat de ~109

3 capitole de carte publicat la Editura Springer

1 capitol de carte publicat la Flogen Star Outreach

1 capitol de carte publicat la Editura Academiei

1 capitol de carte în pregătire 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> , S.B. Balmus, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, A. Ianculescu, <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> , P. Postolache, V. Buscaglia, M. Alexe, N. Horchidan 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	I. Bogomol, <u>P. Badica</u> , Y. Shen, T. Nishimura, P. Loboda, O. Vasylykiv	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 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ – CoFe_2O_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 PbMg _{1/3} Nb _{2/3} 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	<u>L. Pintilie, M. Botea, A. Iuga</u>	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, <u>Marius Adrian Husanu, Lucian Trupina, Luminita Hrib, Lucian Pintilie</u> , Alexei Barinov, Silvano Lizzit, Paolo Lacovig and <u>Cristian Mihail Teodorescu</u>	<i>Phys. Chem. Chem. Phys</i> 10.1039/c4cp04546g	Publicat	4.198
32	Effects of annealing in Be/W and Be/C bilayers deposited on Si(0 0 1) substrates with Fe buffer layers	<u>G. Schinteie, S.G. Greculeasa, P. Palade, G.A. Lungu, C. Porosnicu, I. Jepu, C.P. Lungu, G. Filoti and V. Kuncser</u>	J Nucl Mater 457 (2015) 220–226	Publicata	2.016
33	Magnetic and Mössbauer spectroscopy	<u>S.G. Greculeasa, G. Schinteie,</u>	Romanian Reports in	Publicata on-	1.137

	STUDY of Fe-Cr-Al thin films sputtered on Si substrates	P.Palade, G.Filoti, <u>I.S. Ghita and V. Kuncser</u>	Physics 2015, A21	line	
34	Raman scattering and photoluminescence studies of ZnO nanowhiskers assembled as flowers in the presence of fullerene	<u>Baibarac Mihaela</u> , Baltog Ion, Matea A., Lefrant Serge	Journal of Crystal Growth 419 (2015) 158–164	Publicata	1.698
35	Polarization induced self-doping in epitaxial Pb(Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ thin films	<u>Lucian Pintilie, Corneliu Ghica, Cristian Mihail Teodorescu, Ioana Pintilie, Cristina Chirila, Iuliana Pasuk, Lucian Trupina, Luminita Hrib, Andra Georgia Boni, Nicoleta Georgiana Apostol, Laura Elena Abramiuc, Raluca Negrea, Mariana Stefan & Daniela Ghica</u>	Scientific Reports 5:14974 DOI: 10.1038/srep14974, 2015	Publicata	5.578
36	Photoelectron spectroscopy and spectro-microscopy of Pb(Zr,Ti)O ₃ (111) thin layers: Imaging ferroelectric domains with binding energy contrast	<u>Marius A. Husanu, Dana G. Popescu, Cristian A. Tache, Nicoleta G. Apostol, Alexei Barinov, Silvano Lizzit, Paolo Lacovig, Cristian M. Teodorescu</u>	Applied Surface Science 352 (2015) 73–81	Publicata	2.711
37	Band bending at copper and gold interfaces with ferroelectric Pb(Zr,Ti)O ₃ investigated by photoelectron spectroscopy	<u>Nicoleta G. Apostol, Laura E. Stoflea, Liviu C. Tanase, Ioana Cristina Bucur, Cristina Chirila, Raluca F. Negrea, Cristian M. Teodorescu</u>	Applied Surface Science 354 (2015) 459–468	Publicata	2.711
38	Magnetic properties of Ba _x Sr _{1-x} Fe ₂ O ₇ (x=0.05-0.35) ferrites prepared by different methods	Marin Cernea, <u>Simona-Gabriela Sandu</u> , Carmen Galassi, Roxana Radu, <u>Victor Kuncser</u>	Journal of Alloys and Compounds 561 (2013) 121–128	Publicata	2.999
39	Improvement of impedance spectroscopy methods: resonance analysis of samples	Sorin-Bogdan Balmus, <u>Cristina E Ciomaga, Nadejda Horchidan, Liliana Mitoseriu and Ioan Dumitru</u>	Meas. Sci. Technol. 26 (2015) 065601 (8pp)	Publicata	1.433
40	Optical properties of Mn doped ZnO films and wires synthesized by thermal oxidation of ZnMn alloy	<u>M. Sima, L.Mihut, E. Vasile, Ma. Sima, C. Logofatu</u>	Thin Solid Films 590 (2015) 141–147	Publicata	1.759
41	Comparison between the ferroelectric/electric properties of the	<u>Cristina Chirila¹, Andra Georgia Boni^{1,4}, Iuliana Pasuk¹, Raluca</u>	J Mater Sci DOI	Publicat	2.371

	PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃ films grown on Si (100) and on STO (100) substrates	<u>Negrea¹, Lucian Trupina¹</u> , Gwenael Le Rhun ² , Shi Yin ^{2,3} , Bertrand Vilquin ³ , <u>Ioana Pintilie¹, Lucian Pintilie¹</u>	10.1007/s10853-015-8907-2		
42	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</u> , Gwenael Le Rhun, Bertrand Vilquin, <u>Ioana Pintilie, Lucian Pintilie</u>	Thin Solid Films 593 (2015) 124–130	Publicat	1.759
43	Fabrication and Raman scattering of a core–shell structure based on Mn doped ZnO and barium titanate	<u>M. Sima, M. Baibarac, E. Vasile, Ma. Sima, L. Mihut</u>	Applied Surface Science 355 (2015) 1057–1062	Publicat	2.711
44	Electrical properties of templateless electrodeposited ZnO nanowires	Elena Matei, <u>Andreea Costas, Camelia Florica, Ioana Pintilie, Lucian Pintilie, Ionut Enculescu</u>	Materials Science in Semiconductor Processing	Acceptata	1.955
TOTAL F.I. lucrari publicate					108.9192

Capitole de carte publicate

Titlu carte: Size Effects in Nanostructures: Basics and Applications

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

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

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

Titlu carte: 2014-Sustainable Industrial Processing summit/Shechtman International Symposium

Volumul 5: Composite, quasi-crystals, nanomaterials, high temperature protection coatings, pp 187-214

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

ISBN: 978-1-987820-11-9

Titlu carte: Size Effects in Nanostructures: Basics and Applications

Springer Series in Materials Science

Volume 205, 2014, pp 169-237

Date: 02 Nov 2014

Chapter 7: Engineering Magnetic Properties of Nanostructures via Size Effects and Interphase Interactions

Autori: V. Kuncser, P. Palade, A. Kuncser, S. Greculeasa and G. Schinteie

Titlu carte: Surface Science Characterization Techniques for Nanomaterials

C. Kumar (Ed.), Springer, Berlin, pp. 405-461 (2015)

Titlu capitol: Band bending at metal-semiconductor interfaces, ferroelectric surfaces and metal-ferroelectric interfaces investigated by photoelectron spectroscopy

Autori: N.G. Apostol, C.M. Teodorescu,

ISBN: 978-3-662-44550-1.

Titlu carte: On form and Pattern

Editura academiei 2015, pp 101-140

Titlu capitol: Shapes and Patterns in Matter and Fields: inter-related microscopic and macroscopic physical properties

Autori: I. Pintilie, P. Badica, M. Bulinski, V. Kuncser

ISBN: 978-973-27-2531-3

Capitol de carte in pregatire:

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

Wiley, scheduled for beginning of 2016

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, in 2015:
17 prezentari orale (dintre care 7 lectii invitate)
2 prezentari poster