

Titlu Proiect: Piroelectricitate in filme subtiri si multistraturi de PZT

Etapa I- Crestere straturi PZT pe suport Si si pe suport monocristal STO

Rezumat

In etapa I de realizare a proiectului activitatile au fost concentrate pe doua directii principale:

Activitate I.1-Pregatire suportii

Activitate I.2-Depunere straturi subtiri

Descriere

In aceasta etapa au fost realizate depuneri de straturi subtiri si multistraturi care includ PZT ca material feroelectric. Depunerile au fost realizate pe doua tipuri de substraturi:

- Monocristal de SrTiO₃ (STO) avand orientarea (001), grosime 0.5 mm, suprafata 5x10 mm²
- Plachete de Si monocristalin cu strat SiO₂/TiO₂/Pt, stratul feroelectric fiind depus pe electrodul de Pt

Pregatirea suportilor a constat in urmatoarele operatii:

- Suport STO: atac chimic in solutie buffer de acid fluorhidric (HF), durata 10-30 secunde; tratament termic de refacere a suprafetei la temperatura de 1000 grade Celsius, timp de 2-4 ore. Acest tratament este necesar pentru obtinerea teraselor care faciliteaza cresterea epitaxiala. Prezenta teraselor a fost pusa in evidenta cu ajutorul microscopiei de forta atomica (vezi figura 1).

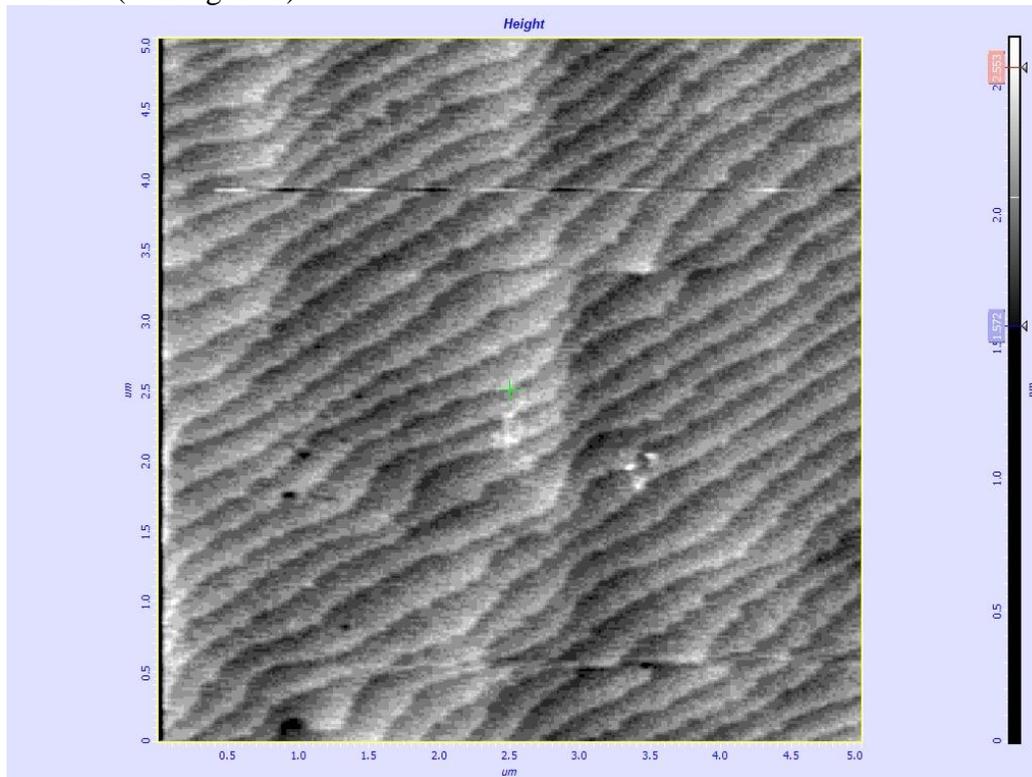


Fig. 1 Terasa cu inaltimea unei constante de retea (0.4 nm) puse in evidenta pe suprafata STO, cu ajutorul AFM, dupa tratamentul in HF si reconstructie la temperaturi inalte.

- Suport Si/Pt: spalare cu alcool in baie de ultrasunete pentru indepartarea contaminantilor din atmosfera.

Depunerea straturilor subtiri a fost realizata prin doua metode:

1. Depunere in fascicol laser pulsant (PLD)-au fost realizate depuneri atat pe suport STO cat si pe suport Si/Pt. Pe suport STO s-a reusit obtinerea de straturi epitaxiale. Conditile de depunere au fost urmatoarele:

STO (100) - 52	SRO – Praxair PZT 20/80 – “Istec 2”	SRO: 700 ⁰ C, 2J/cm ² , 5Hz, d _{T-S} =6cm, PO ₂ = 0.133mbar, 1500 pulses PZT: 575 ⁰ C, 2J/cm ² , 5Hz, d _{T-S} =6cm, PO ₂ = 0.2 mbar, 5000 pulses
-------------------	--	---

Grosimea estimata a stratului de PZT este de 250 nm in timp ce grosimea stratului de SrRuO₃ (SRO), care joaca rolul de electrod de baza, este de aproximativ 20 nm. Calitatea epitaxiala a fost pusa in evidenta prin difractie de raze X (vezi figura 2).

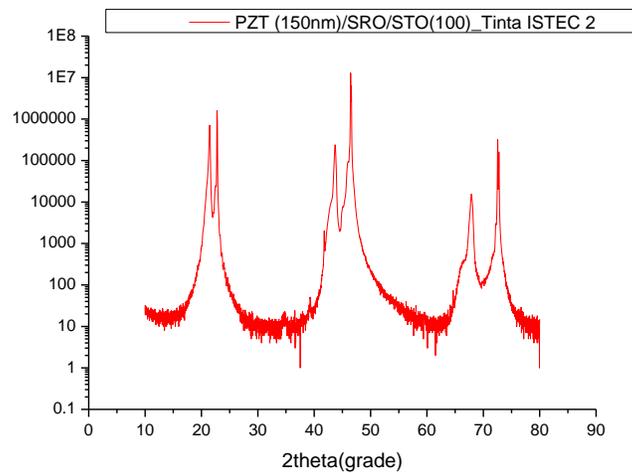


Fig. 2 Spectrul de difractie de raze X pentru un strat subtire de PZT depus pe suport monocristalin de STO.

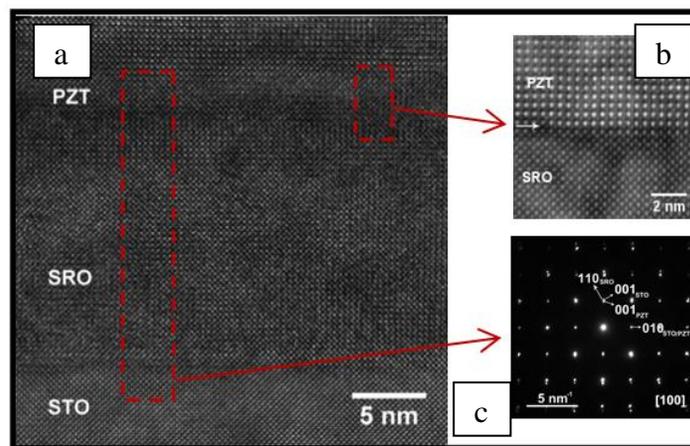


Fig. 3 Imagine TEM de joasa rezolutie (a), de inalta rezolutie (b) si difractia de electroni pe arie selectata (c), pentru un strat de PZT depus pe un suport monocristalin de STO cu strat buffer de SRO ca electrod.

Studiile TEM au confirmat calitatea epitaxiala a stratului PZT depus pe suport monocristalin de STO (vezi rezultatele prezentate in figura 3).

Straturile depuse prin PLD pe Si/Pt au o structura columnara, dupa cum se vede din imaginile SEM prezentate in figura 4. Din aceasta cauza probabilitatea de scurt-circuit la depunerea electrozilor superiori este destul de ridicata.

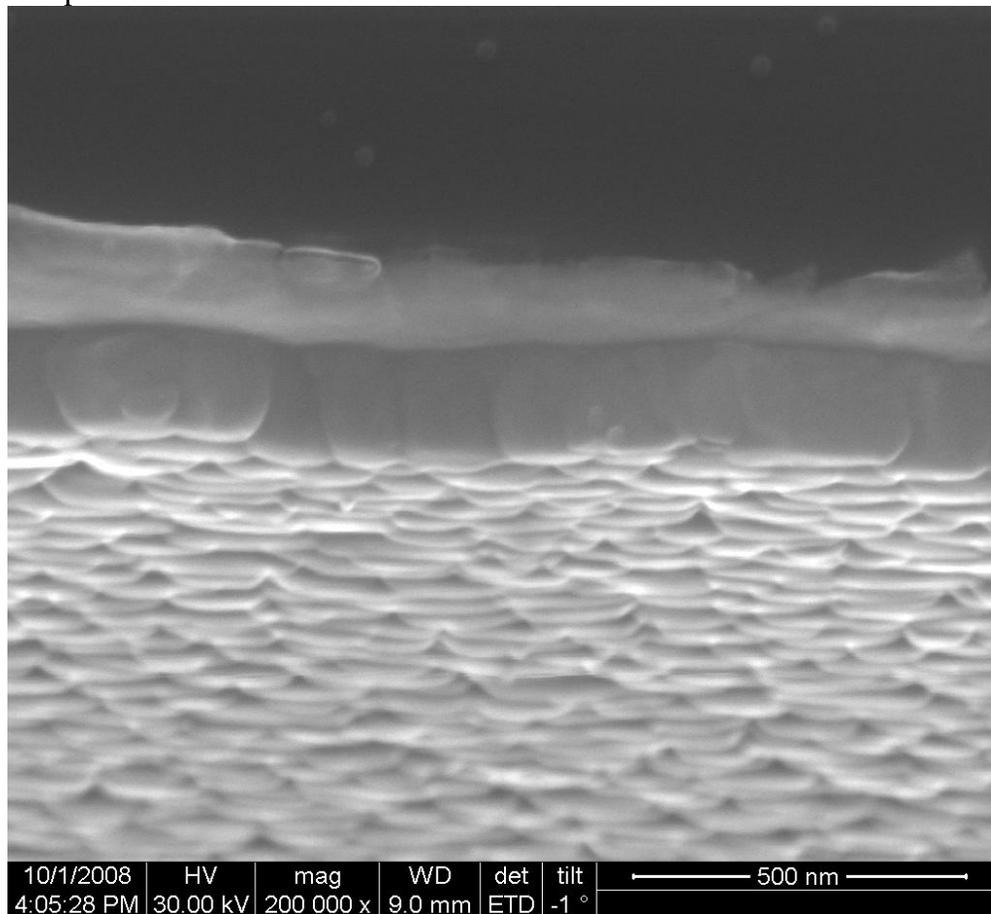


Fig. 3 Imagine SEM a unui strat de PZT depus pe un suport de Si/Pt prin metoda PLD. Se observa cresterea columnara a stratului. Canalele dintre coloane favorizeaza formarea scurturilor la depunerea electrodului metalic superior.

2. Depuneri prin metoda sol-gel (SG). Astfel de depuneri au fost realizate numai pe suporti Si/Pt. Au fost realizate atat depuneri de straturi PZT in faza unica cat si depuneri de tip multistrat combinand diferite materiale feroelectric si/sau polare. Exemple: multistraturi de PZT si BiFeO₃ (BFO); multistraturi de PZT si ZnO.

Investigatiile structurale au relevat faptul ca, in cazul multistraturilor PZT/BFO, apar si unele faze secundare (vezi figura 4). Acest lucru se datoreaza instabilitatii compusului BFO, provocata de volatilitatea atomilor de Bi. In cazul PZT/ZnO se obtin diagrame XRD corespunzatoare celor doi compusi, in timp ce in cazul PZT in faza unica se obtin maximele de difractie caracteristice structurii perovskit, fara a fi pusa in evidenta o orientare preferentiala (structura policristalina). Rezultatele investigatiilor XRD au fost confirmate de de imaginile SEM in sectiune (vezi figurile 5 si 6).

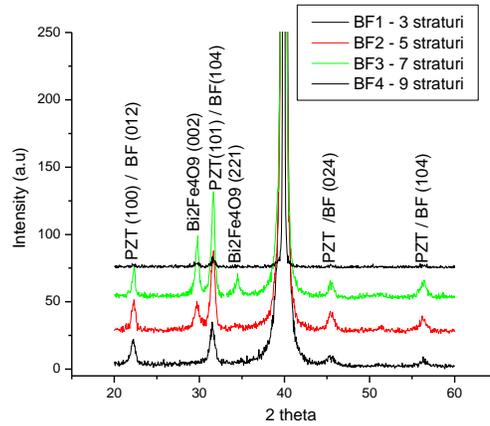


Fig. 4 Spectrele de raze X pentru multistraturi PZT/BFO (de la 3 la 9 straturi alternative, primul si ultimul fiind intotdeauna PZT).

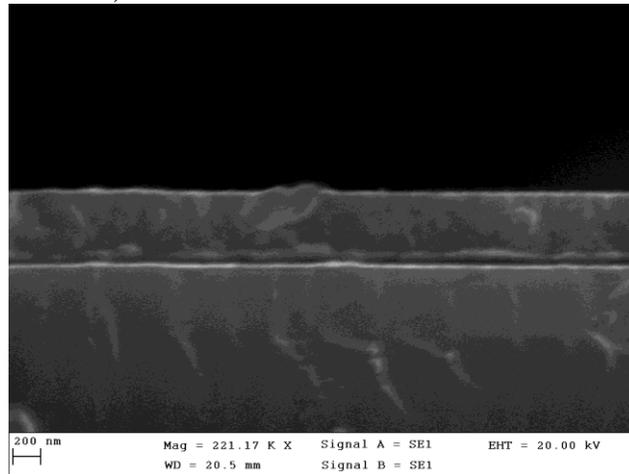


Fig. 5 Imagine SEM a unui multistrat BFO/PZT. Straturile individuale nu sunt vizibile clar din cauza unor cristalite de PZT supra-crescute. Structura pare mai degraba un amestec de faze decat un multistrat clar.

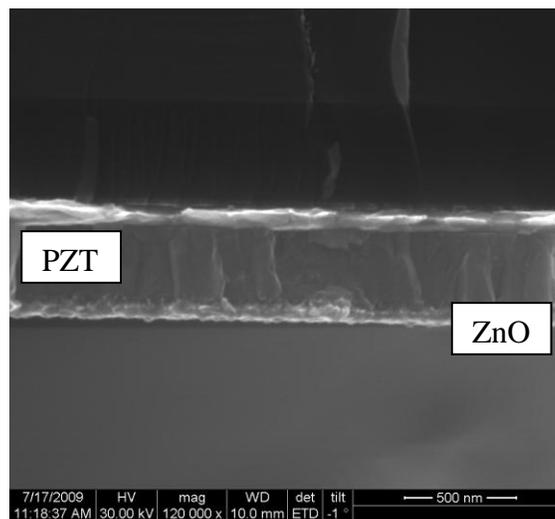


Fig. 6 Imagine SEM a unui bi-strat ZnO/PZT.

Pentru masuratori piroelectrice a fost conceput un stand alcatuit dintr-un modulator mecanic, o dioda laser de 800 nm si un amplificator de tip lock-in Stanford Research (vezi figura 7).



Fig. 7 Standul experimental utilizat pentru masurarea activitatii piroelectrice in straturi subtiri si multistraturi care includ PZT.

Rezultatele preliminare obtinute pentru straturi epitaxiale si policristaline sunt prezentate in figura 8.

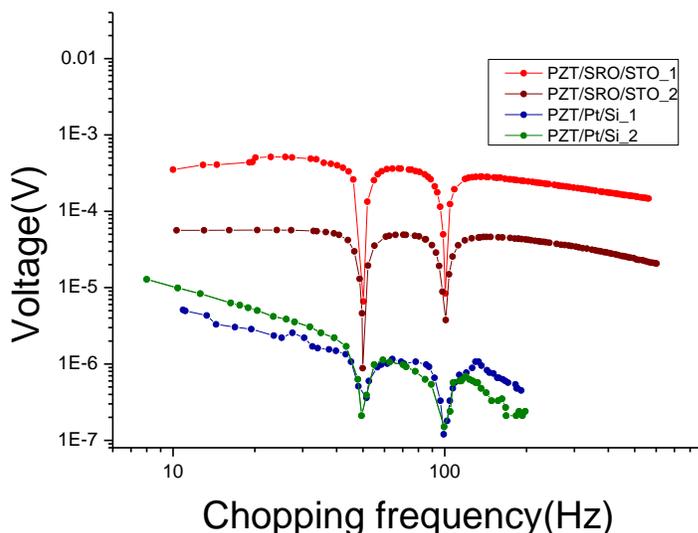


Fig. 8 Dependenta semnalului piroelectric de frecventa de modulare a radiatiei incidente. Marimea semnalului este semnificativ mai buna in cazul straturilor epitaxiale de PZT.

Diseminare rezultate:

Lucrare publicata:

L. Pintilie, M. Botea, and A. Iuga

Enhancement of pyroelectric signal by continuous ultraviolet illumination of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ films

Applied Physics Letters **105**, 132901 (2014); doi: 10.1063/1.4896855

Prezentari conferinte

L. Pintilie

Photovoltaic and Pyroelectric properties of ferroelectric thin films

E-MRS Fall Meeting 15-18 September, Varsovia, Polonia-prezentare invitata

L. Pintilie, Alin Iuga, Cristina Chirila, Mihaela Botea, Lucian Trupina, Ioana Pintilie, Andra Georgia Boni, Luminita Hrib, Iuliana Pasuk, Corneliu Ghica, Raluca Negrea

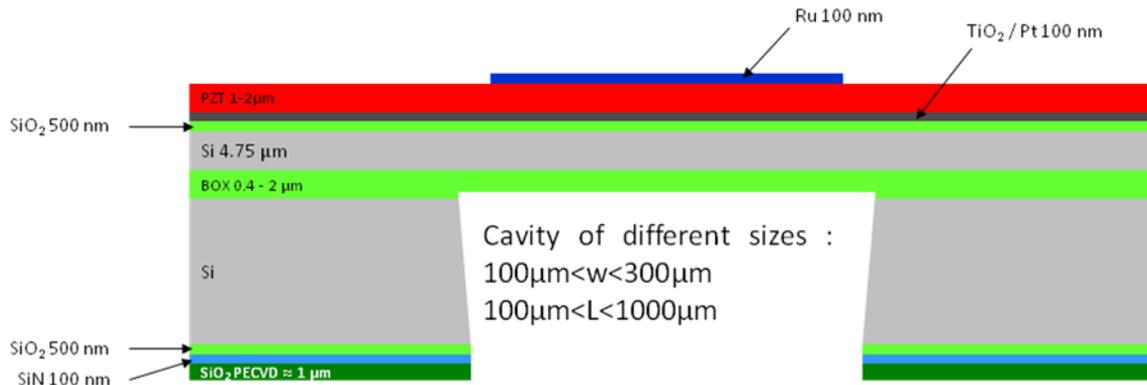
Photovoltaic and Pyroelectric properties of ferroelectric thin films and multilayers

TIM-14, 21-23 noiembrie, Timisoara, Romania-prezentare invitata

Contributia partenerului francez:

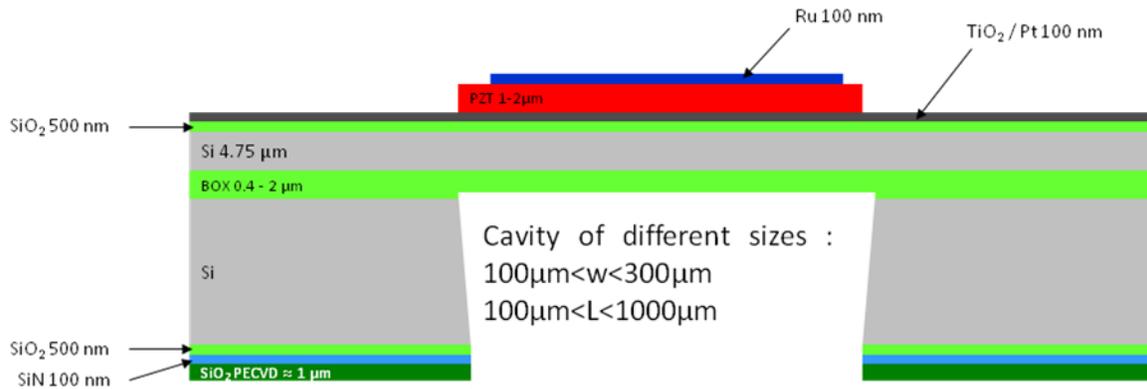
Partenerul francez a realizat studii privind corodarea suportului de Si prin RIE (reactive ion etching). Pe langa aceasta, partenerul francez a intrepris studii privind depunerile chimice de straturi subtiri din materiale de tip PZT pe suporturi de Si cu electrod de Pt, cu si fara membrana de SiO₂. El va pune la dispozitia partenerului roman 3 tipuri de probe, conform schemelor de mai jos.

- Only top electrode patterned
- SOI membrane



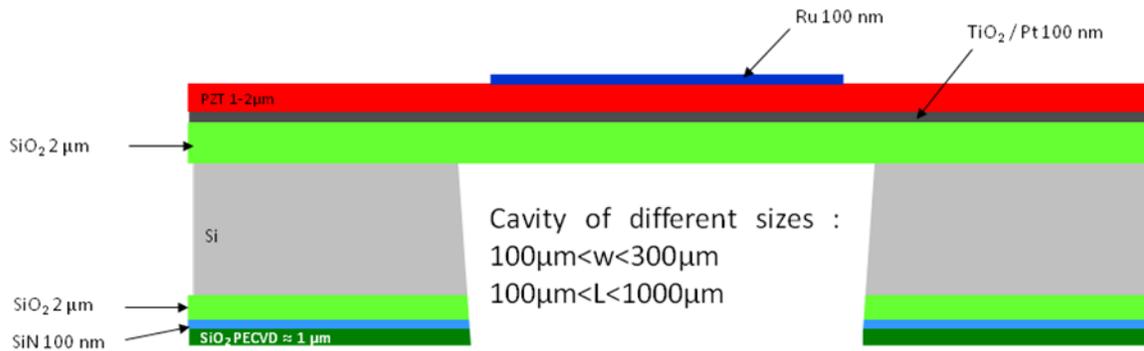
Proba cu strat de PZT continuu pe membrane de tip SOI si cu electrozi superiori de Ru separati prin fotolitografie.

- Both top electrode and PZT patterned
- SOI membrane



Proba cu strat de PZT procesat prin litografie, pe membrane de tip SOI, si cu electrozi superiori de Ru separati prin fotolitografie.

- Only top electrode patterned
- SiO₂ membrane
- Note that in this case PZT membranes are strongly stained (leading to broken membranes)



Proba cu strat de PZT continuu pe membrane de tip SiO₂ si cu electrozi superiori de Ru separati prin fotolitografie.

Intocmit, 24 noiembrie 2014
 Dr. Lucian Pintilie, CS1
 Director de proiect