

## Raport stiintific

**Denumirea proiectului:** *CERCETARI AVANSATE PRIVIND SINTEZA DE FILME SUBTIRI FEROELECTRICE DE NBT-BT OBTINUTE PRIN DEpunERE LASER PULSATA ASISTATA DE O DESCARCARE IN RADIOFRECVENTA*

**Denumire etapa:** Etapa II/2009 finala cu un obiectiv principal:

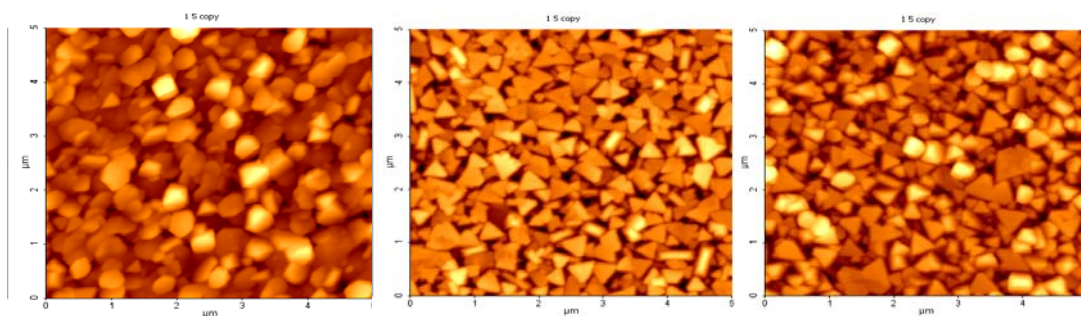
- Caracterizare structurala, morfologica si electrica a filmelor subtiri de NBT-BT cu dopaj redus ( $x=0,06$ ) obtinute prin PLD.

In cadrul acestei etape principala activitate de cercetare a fost in special legata de caracterizarea morfologica, structurala si electrica a straturilor subtiri de  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  cu dopaj redus  $x=0.06$  at %, obtinute in etapa precedenta prin depunere laser pulsata – PLD. Dupa cum se va vedea in continuare, in ciuda constrangerilor financiare asupra proiectului dar si datorita dotarilor si a materialelor consumabile (substrate de Si si Pt/Si, oglinzi dicroice pentru laser sau tinta de Pt) deja existente in laboratorul nostru, rezultatele sunt promitatoare, fiind deja submis un articol spre publicare in revista Applied Physics A.

Dupa cum am specificat si in propunerea de proiect, proprietatile electrice utile ale acestui material complicat stoichiometric se regasesc intr-un interval de dopaj foarte ingust, numit granita morfotropica de faza (MPB), si anume intre  $x=0.06-0.08$  at% dopaj de  $\text{BaTiO}_3$ . Structural, coexistenta a doua faze cristaline rhomboedrale si tetragonala inseamna ca tinta de NBT-BT se gaseste in regiunea de **granita a tranzitiei de faza morfotropice (morphotropic phase transition-MPT)** intre structura cu simetrie romboedrala si cea cu simetrie tetragonala. Acest lucru aduce inca un element de dificultate in plus in obtinerea de filme feroelectrice de NBT-BT cu proprietati suficient de bune pentru aplicatii industriale. Insa, cu ajutorul unui studiu parametric temeinic se poate intelege influenta parametrilor experimentali asupra proceselor de nucleatie si crestere a filmelor subtiri si implicit asupra proprietatilor aratate de acestea. Pe scurt, pe langa alti parametri (fluanta laser, lungime de unda sau frecventa de repetitie) importante sunt influentele date de:

- presiunea partiala de oxigen folosita -marea majoritate a studiilor publicate sublinieaza problema vacantelor de oxigen- *Z. H. Zhou si colaboratorii (Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 5, 2004)* sublinieaza rolul acestor vacante in filmele cu deficienta in oxigen ca fiind determinant pentru pierderile dielectrice mari la frecvente mici ( $<10^6$  Hz) si cresterea conductivitatii dc.
- temperatura substratului - dependenta nu prea des studiata in cazul acestui material, dar extrem de importanta.
- tipul substratului colector ales: *Yiping Guo si colaboratorii (Thin Solid Films 517 (2009) 2974–2978)*, *Daisuke Akai si colaboratorii (Solid State Sciences 10 (2008) 928-933)* - cel mai utilizat substrat este Pt/Si pentru ca este relativ ieftin si poate fi folosit la masuratori electrice.





a) 650°C

b) 700°C

c) 730°C

Fig. 2. Imagini AFM pe filmele de NBT-BT/PtSi obtinute la diverse temperaturi de depunere.

Figura 3 prezinta cele 3 spectre de difractie in comparatie cu spectrul de difractie de raze X al tinteii folosite, in domeniile unghiulare  $2\theta=20-25$ , respectiv  $44-48$ . Spectrele indica formarea unor filme policristaline cu orientari aleatorii a caror structura de faze este puternic depedenta de temperatura substratului. La filmul subtire depus la temperatura mai mare, de  $730^{\circ}\text{C}$ , apare o singura faza, cea rhomboedrala. La filmele depuse la temperature mai joasa se observa o despicare a maximelor (100) si (200) care anunta formarea unei structuri din regiunea de granita a tranzitiei de faza morfotropice rhomboedrala-tetragonala in care cele doua faze coexista.

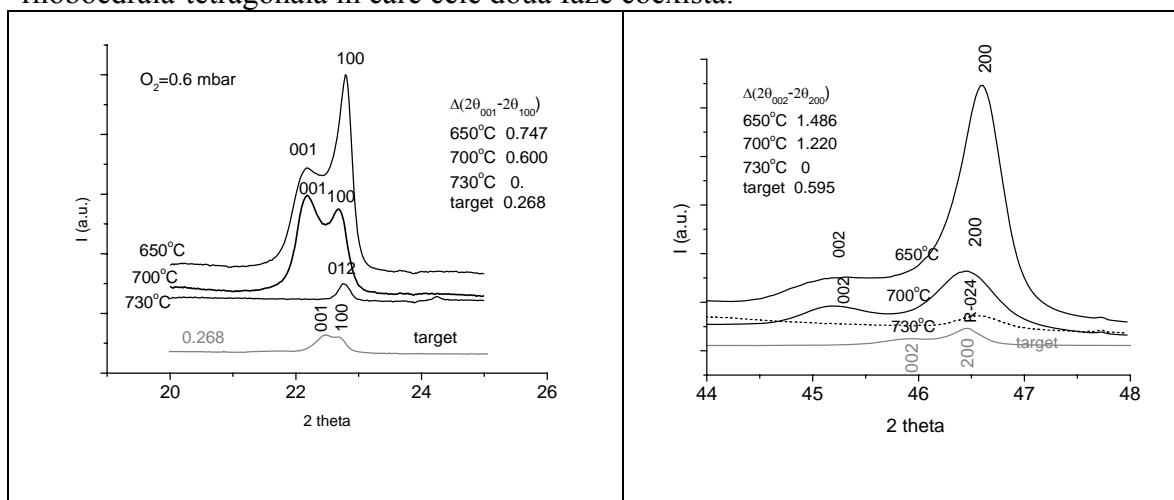


Figura 3. Domeniile unghiulare  $2\theta=20-25$ , respectiv  $44-48$ , detaliate ale spectrelor RX ale filmelor depuse la diferite temperature ale substratului comparative cu tinta folosita.

### Activitatea 1.2. Caracterizare dielectrica si feroelectrică a filmelor subtiri obtinute.

Pe probele selectate pe baza proprietatilor structurale si morfologice bune – cele obtinute la presiune de oxigen de  $0,6 \text{ mbar O}_2$ , au fost efectuate studii de spectroscopie dielectrica si feroelectrică. In figura 4 este prezentata variatia in timpul incalzirii a capacitatii (proportionala cu permitivitatea dielectrica) si a pierderilor dielectrice la frecvente diferite: 1, 2, 5 si 10 kHz. Cresterea permitivitatii dielectrice la temperaturi peste  $160^{\circ}\text{C}$  poate fi atribuita transformarii de faza de la feroelectric relaxor (faza rhomboedrala) la faza antiferoelectrică (faza tetragonala).

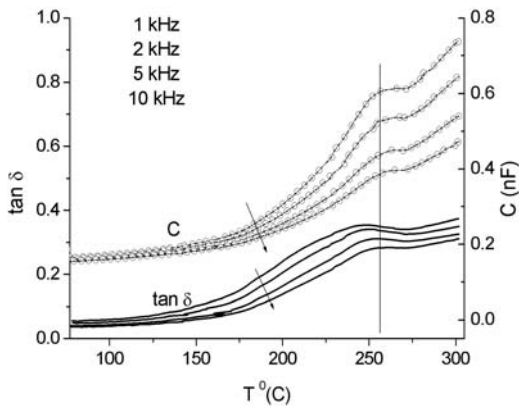


Fig. 4. Permitivitatea dielectrica si pierderile relative in functie de temperatura la diverse frecvente pentru filmele de NBT-BT/PtSi.

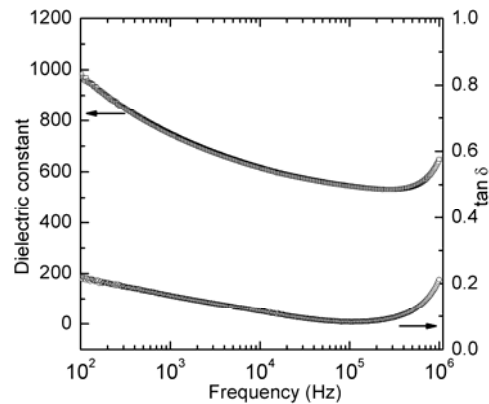


Fig. 5. Permitivitatea dielectrica si pierderile relative in functie de frecventa pentru filmele de NBT-BT/PtSi.

In figura 5 este prezentat comportamentul permitivitatiei dielectrice (constanta dielectrica) si a pierderilor dielectrice in functie de frecventa.

*Activitatea 1.3. Studiul influentei parametrilor experimentali (temperatura substrat, fluanta laser, presiune oxigen) asupra proprietatilor filmelor de NBT-BT.*

Aceasta etapa are rolul de a sintetiza cele mai bune rezultate obtinute in activitatile precedente si de evidenta actiunile posibile de efectuat in continuare pentru a imbunatati proprietatile filmelor de NBT-BT:

- 1) din punct de vedere al presiunii de oxigen este foarte clar ca valoarea optima pentru cresterea de filme subtiri de NBT-BT/PtSi este 0,6 mbar O<sub>2</sub>. Filmele obtinute la alte presiuni au un aspect discontinuu sau prezinta crapaturi, ceea ce inseamna ca nu se poate determina comportamentul dielectric si feroelectric prin metode conventionale. Au fost efectuate inca un set de probe pentru a verifica reproductibilitatea procesului si concluziile sunt aceleasi.
- 2) din punct de vedere al temperaturii substratului rezultatele obtinute sunt impresionante comparativ cu ce se poate gasi in literatura despre acest subiect. Posibilitatea de a putea produce filme subtiri de NBT-BT/PtSi care compozitional si cu structura cristalografica situate in interiorul granitei morfotropice de faza este nou si inovator si va trebui valorificat prin publicarea in reviste de specialitate cu coeficient ISI mare sau prin brevetare. Ramane de rezolvat problema porozitatii mari a filmelor, dar prin alegerea unui substrat de tip Nb:SrTiO care are o nepotrivire de constanta de retea cristalina mica cu NBT, ~ 3%, si a unei fluente laser mai mari sunt premise bune ca porozitatea, deformarea relativa si defectele induse vor fi mici.

Datorita acestui proiect, a fost prezentata o lucrare la conferinta internationala de ablatie laser COLA 2009, titlul posterului fiind : „**Lead-free ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition**”. Deasemenea, pe baza rezultatelor bune enumerate si mai sus, **aceasta lucrare a fost premiata cu locul III** iar articolul scris a fost trimis spre publicare in revista APPLIED PHYSICS A.

In concluzie, se poate afirma ca obiectivele acestei etape au fost atinse avand in vedere rezultatele prezentate in raport. Deasemenea, urmeaza sa tritem spre publicare in revista APPLIED PHYSICS LETTERS inca o lucrare axata pe rezultatele obtinute in aceasta etapa.

Director de proiect,

Dr. Nicu Doinel Scarisoreanu