

**CONTRACTOR**  
**Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru**  
**Fizica Laserilor, Plasmei si Radiatiei**

Programul:	<b>TE</b>
Tipul proiectului:	<b>Proiecte de cercetare pentru stimularea constituirii de tinere echipe de cercetare independente</b>
Contract	<b>TE 14/2013</b>

***Raport stiintific***

*privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2014*

Etapa II/2014

**Denumirea proiectului: Obținerea de filme subțiri fără plumb de  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  cu proprietăți piezoelectrice înalte pentru microelectronica**

**Denumire etapa:** Etapa II cu un obiectiv:

1. Obținerea de heterostructuri bazate pe filme subțiri de BZT-xBCT cu proprietăți piezoelectrice înalte.

In cadrul acestei etape principalul scop a fost in special legat de obtinerea de straturi subțiri de BCTZ prin tehnica MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation) pentru a evalua proprietățile morfologice, dielectrice și piezoelectrice ale

acestora. Ideea de baza pentru acest obiectiv este aceea ca utilizand tehnica MAPLE se pot depune straturi subtiri de BCTZ pe diverse tipuri de suport, inclusiv materiale flexibile de tip Kapton, datorita faptului ca depunerea se realizeaza la temperatura camerei.

Au fost intreprinse actiuni de documentare privind ultimele noutati publicate in literatura in ceea ce priveste proprietatile filmelor subtiri de BCTZ si a dispozitivelor de test pe baza de BCTZ obtinute prin depunere laser pulsata, dar si realizarea paginii web a proiectului. In continuare sunt prezentate realizarile obtinute in proiect pentru fiecare activitate.

### *Activitatea 1.1. Primele experimente MAPLE*

Conceptual, aceasta tehnica de depunere presupune transferul stoichiometric al materialului de studiu folosind o matrice absorbanta a radiatiei laser, evitandu-se in acest fel interactia directa dintre fasciculul laser si materialul tinta. Utilizarea acestei tehnici de depunere face posibila obtinerea de heterostructuri nano- sau microstructurate de materiale de acelasi tip sau diferite care nu pot fi realizate prin alte tehnici de depunere din cauza incompatibilitatii film-substrat. Astfel, se pot realiza dispozitive de tip senzor de deformare pe suport flexibil – kapton metalizat, polimeri conductori. Sistemul experimental MAPLE folosit este prezentat in figura 1.

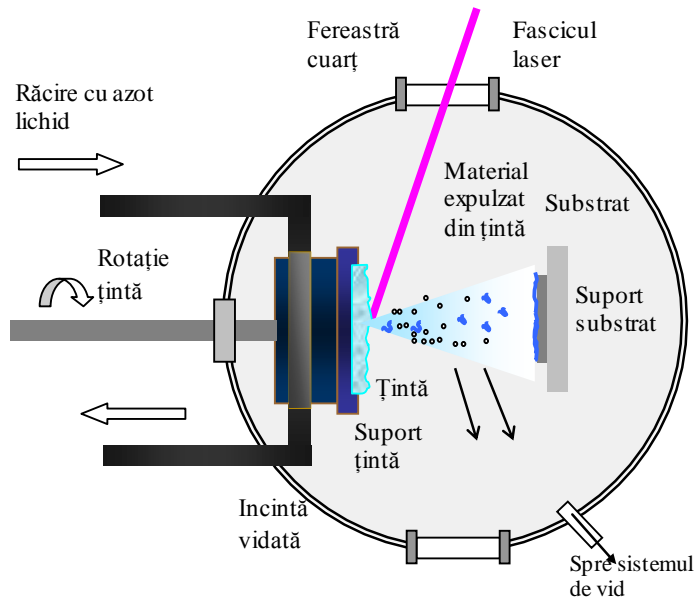


Figura 1. Schema experimentală a sistemului MAPLE folosit pentru obținere de filme de BCTZ.

Au fost utilizate pulberi policristaline de BCTZ 45% ( $\text{Ba}_{0.865}\text{Ca}_{135}\text{Ti}_{0.89}\text{Zr}_{0.11}\text{O}_3$ ) si 50% ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ) obtinute in etapa precedenta, aceste compozitii situinde-se in diagrama de faza a materialului in apropierea punctului tricritic de faza in jurul caruia proprietatile piezoelectrice sunt cele mai mari, dupa cum a fost raportat in literatura de catre W.F. Liu si X.B. Ren [1]. Pulberile de BCTZ 45 si 50 % au fost ultrasonate pentru 30 min in alcool metilic. Folosind azot lichid pentru a ingheta mixtura formata din pulberea de BCTZ sinterizata la  $1200^{\circ}\text{C}$  si matricea de alcool metilic sau acetona, au fost obtinute tinte cu diverse concentratii de pulberi policristaline de BCTZ. Au fost efectuate experimente de depunere preliminara pentru a determina rata de depunere, grosimea filmelor obtinute fiind masurata din imaginile in sectiune transversala obtinute prin microscopie electronica de baleiaj.

*Activitatea 1.2. Filme subtiri de BZT-xBCT obtinute cu diferite matrici.*

Au fost depuse in diverse conditii experimentale straturi subtiri de BCTZ pe mai multe tipuri de suporturi metalizate cum ar Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, Pt/Kapton, IDT/cuart. Conditile experimentale folosite sunt prezentate in Tabelul 1.

Nr. crt	Probe	Target	Suport	P (mbar)	E(mj)/ arie spot(mm)	$d_{t-c}$ (cm)	$T_{\text{substr}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$v_{\text{laser}}$ (Hz)	$\lambda$ (nm)
1	<b>M15</b>	212mg BCTZ45 12g Alcool metilic	PtSi	$10^{-5}$	3out/1.7	4	-200	10	266
2	<b>M16</b>	212mg BCTZ45 12g Alcool metilic	PtSi	$10^{-5}$	5out/1.7	4	-200	10	266
3	<b>M17</b>	BCTZ45 106mg/ 5.9g Alcool metilic	PtSi	$10^{-5}$	5out/1.0	1	-200	10	266
4	<b>M18</b>	BCTZ45 106mg/ 5.9g Alcool metilic	PtSi	$10^{-5}$	4,58-5out/1.7	1	-200	10	266
5	<b>M19</b>	BCTZ45	PtSi	$10^{-5}$	4,58-5out/1.7	1	-200	10	266

		106mg/ 5.9g Alcool metilic							
6	<b>M20</b>	BCTZ45 106mg/ 5.9g Alcool metilic	PtSi	$10^{-5}$	4,58-5out/1.7	1	-200	10	266
7	<b>M21</b>	BCTZ45 106mg/ 5.9g Alcool metilic	kapton	$10^{-5}$	5out/1.7	1	-200	10	266
8	<b>M22</b>	BCTZ45 106mg/ 5.9g Alcool metilic	kapton	$10^{-5}$	5out/1.7	1	-200	10	266
9	<b>M23</b> <b>Identic M22</b> <b>(10min)</b>	BCTZ45 106mg/ 5.9g Alcool metilic	kapton	$10^{-5}$	5out/1.7	1	-200	10	266
10	<b>M24</b>	BCTZ45 212mg/ 11.8g Alcool metilic	Pt/IDT	$10^{-5}$	4.7-5.85/1.5	1	-200	10	266
11	<b>M25</b>	BCTZ45 212mg/ 11.8g Alcool metilic	kapton	$10^{-5}$	4.7-5.85/1.5	1	-200	10	266
12	<b>M26</b>	BCTZ45 212mg/ 11.8g Alcool metilic	Pt/IDT	$10^{-5}$	4.7-5.85/1.5	1	-200	10	266
13	<b>M27</b>	BCTZ45 212mg/ 11.8g Alcool metilic	Pt/IDT	$10^{-5}$	5/1.5	1	-200	10	266
14	<b>M28</b>	BCTZ50 212mg/ 11.8g Alcool metilic	kapton	$10^{-5}$	5/1.5	1	-200	10	266
15	<b>M29</b>	BCTZ50 212mg/ 11.8g Alcool metilic	Pt/IDT	$10^{-5}$	5/1.5	1	-200	10	266

Pentru a putea masura proprietatile dielectrice ale straturilor subtiri obtinute, au fost realizate prin pulverizare magnetron, structuri metalice interdigitale (IDT) de aur pe



In functie de de tipul de substrat, valoarea rugozitatii este diferita, la fel si aspectul morfologic, stratul de BCTZ este mai compact pe suportul de Pt/Si.

Pentru concentratii diferite de BCTZ pulbere din tinta folosita, se pot remarca diferente majore in valorile de rugozitate si gradul de compactitate al suprafetei probelor, figura 4.. Folosind o concentratie mai mare de BCTZ pulbere in matricea de alcool metilic, au fost obtinute cele mai bune probe, dupa cum au confirmat analizele electrice prezentate mai jos. Probele obtinute astfel au avut si grosimi mai mari (450-500 nm) fata de cele obtinute din tintele cu concentratii mai mici (370-400 nm), datorita unei rate de depunere mai mare.

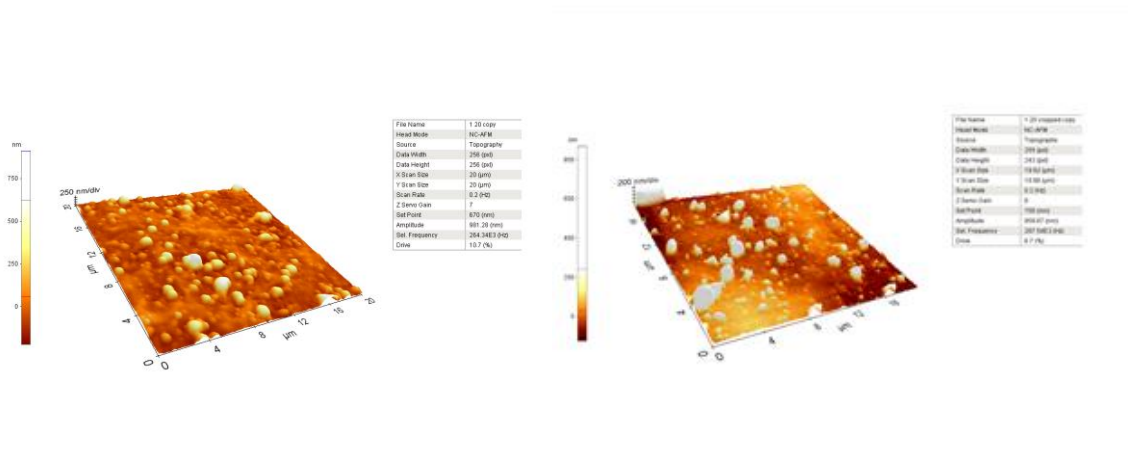


Figura 4 Imagini de microscopie de forta atomica pentru filme de BCTZ/Pt/Si

In acelasi mod, influenta valorii fluentei laser utilizate este importanta pentru valorile de

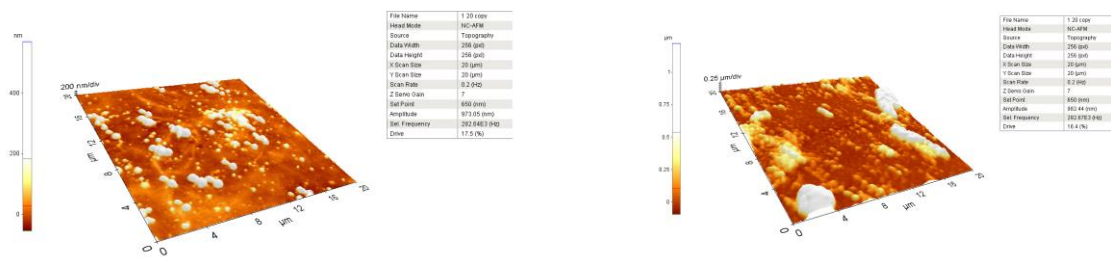
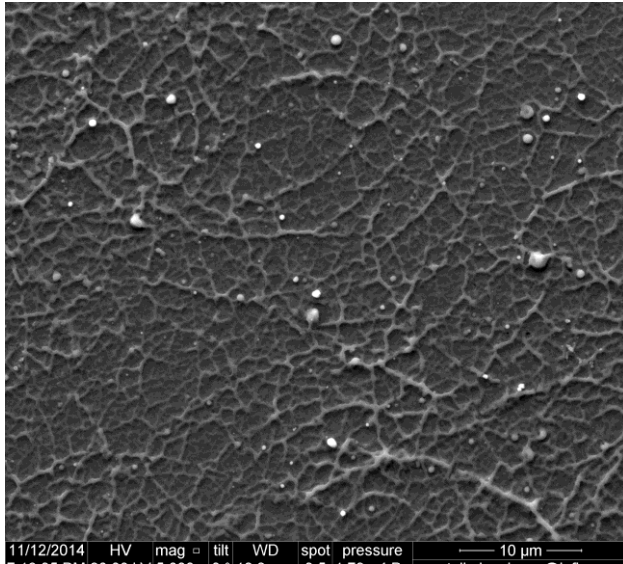


Figura 5. Imagini de microscopie de forta atomica pentru filme de BCTZ/Pt/Si

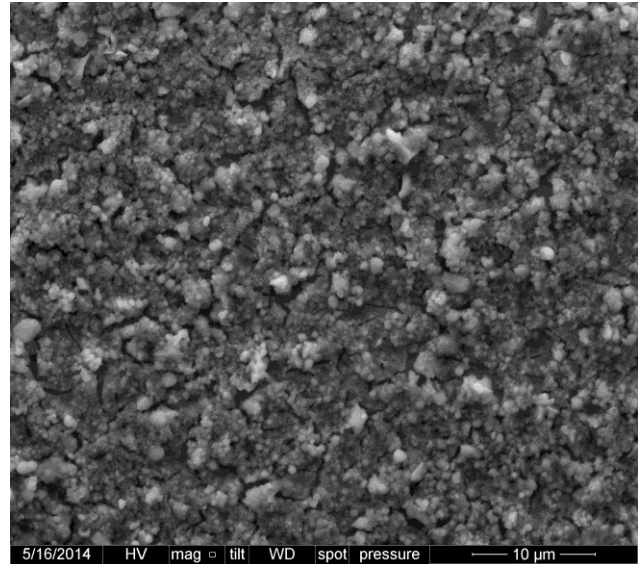
a) 0.5 J/cm<sup>2</sup> (RMS- 18 nm)

b) 0.7 J/cm<sup>2</sup> (RMS – 75 nm).

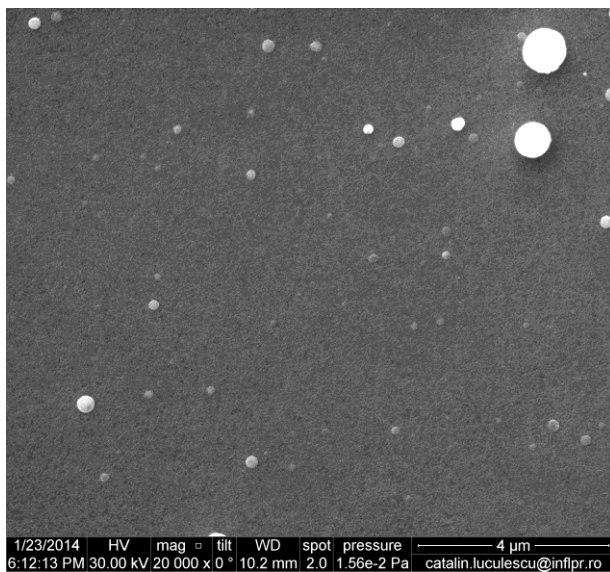
rugozitate ale suprafeței filmelor- figura 5. Pentru a confirma rezultatele de AFM, probele de BCTZ/Pt/Si obținute la două valori diferite ale fluentei laser au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj. După cum se poate observa din figura 6, valoarea fluentei laser este critică pentru a obține straturi compacte de BCTZ/Pt/Si.



a)  $1.1 \text{ J/cm}^2$



b)  $0.7 \text{ J/cm}^2$



c)  $0.5 \text{ J/cm}^2$

Figura 6. Imagini de microscopie electronică de baleiaj obținute pe probe de BCTZ/Pt/Si la diverse valori ale fluentei laser.

Pentru valori de  $1.1 \text{ J/cm}^2$  sau mai mari ale fluentei laser apare fenomenul de ablatie laser deoarece se depaseste fluenta de prag, aparitia plasmei de ablatie laser la suprafata tinteii fiind remarcata. Pentru valori mici de  $0.5 \text{ J/cm}^2$  ale fluentei laser se obtin straturi subtiri compacte, fara crapaturi sau fenomene de exfoliere.

### *Activitatea 1.3. Caracterizarea electrică a filmelor.*

Folosind un analizor de impedanta Agilent 4294A, comportamentului functiei dielectrice de frecventa semnalului de masura a fost determinat. Concret, au fost facute masuratori de capacitate/pierderi dielectrice pe straturile subtiri de BCTZ/IDT/Cuart, constanta dielectrica relativa fiind calculata cu ajutorul modelului variational propus de Kino si Wagers [2]. Ecuatia folosita pentru calculul constantei dielectrice in configuratia electrozilor interdigitali este urmatoarea:

$$C = N\pi w \left[ 4 \sum_0^{\infty} \left( \frac{\sin[(2m+1)\pi d/l]}{[(2m+1)\pi d/l]} \right)^2 \times \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_f \coth[(2m+1)2\pi h/l]}{(2m+1)[\varepsilon_s(\varepsilon_0 + \varepsilon_f \coth[(2m+1)2\pi h/l]) + \varepsilon_f(\varepsilon_f + \varepsilon_0 \coth[(2m+1)2\pi h/l])}] \right]^{-1}$$

unde C este capacitatea masurata, N este numarul de perechi de digiti, w este lungimea unui digit, h este grosimea probei,  $\varepsilon_s$  este constanta dielectrica a substratului, iar  $\varepsilon_f$  este constanta dielectrica a filmului. Valoarea calculata a constantei dielectrice pentru straturile subtiri de BCTZ/IDT/Cuart obtinute la fluenta laser de  $0.5 \text{ J/cm}^2$  a fost cea mai mare,  $\varepsilon_r=700$  iar pierderile dielectrice au fost de  $\tan \delta=0.2$ . Valoarea pierderilor dielectrice este similara cu cea masurata in cazul straturilor subtiri policristaline obtinute prin tehnica depunerii laser pulsate (PLD) -  $\tan \delta=0.1$ , cu mentiunea ca temperatura de depunere in cazul PLD a fost de  $650-700^{\circ}\text{C}$  spre deosebire de temperatura camerei in cazul tehnicii MAPLE.

Pentru evaluarea proprietatilor piezoelectrice a fost folosita tehnica microscopiei de raspuns piezoelectric care foloseste acelasi principiu ca si tehnica microscopiei de forta atomica insa pe proba se aplica intre cantilever si substrat un camp electric. Au fost



folosite cantileverele cu varful de platina care au fost aduse in contact cu suprafata filmelor, apoi s-a aplicat un camp electric dc si unul de test ac intre electrodul inferior metalic si varful de Pt. Campul dc a fost generat utilizand un amplificator de voltaj, iar cel ac de test cu ajutorul unui amplificator lock-in. Acelasi generator lock-in a fost folosit pentru a analiza deflectia verticala a semnalului de la PSDP, pentru a extrage amplitudinea si faza oscilatiilor cantileverului induse de deformarea locala datorata campului electric aplicat dc. Straturile subtiri de BCTZ/Pt/Si prezinta un histeresis piezoelectric ceea ce confirma caracteristicile piezoelectrice ale acestor straturi subtiri. Dependenta coeficientului piezoelectric efectiv  $d_{33}$  de campul electric aplicat este prezentata in figura 7.

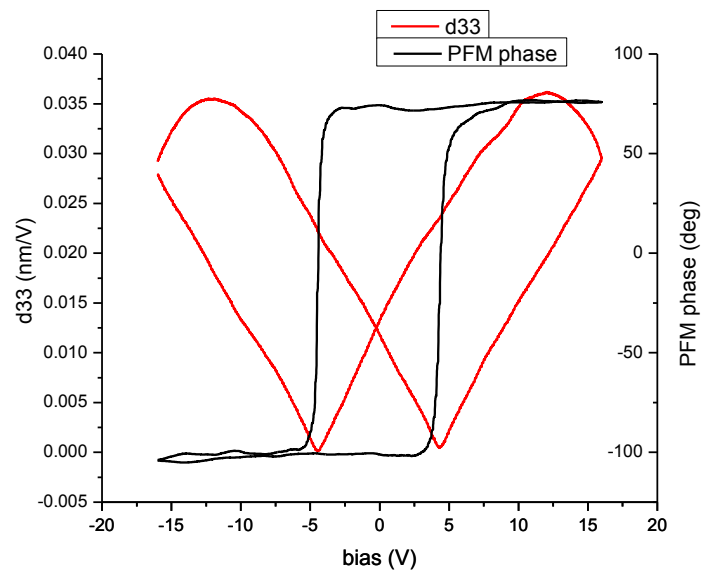


Figura 7. Dependenta coeficientului piezoelectric efectiv  $d_{33}$  de campul electric aplicat pentru straturi subtiri de BCTZ/Pt/Si obtinute prin MAPLE

Se poate observa ca forma dependentei amplitudinii si a fazei semnalului ac de test de campul electric aplicat este caracteristica materialelor piezoelectrice. Valorile maxime masurate ale coeficientului piezoelectric efectiv sunt in jur de 37 pm/V. In ciuda faptului ca aceste valori sunt mai mici comparativ cu straturile subtiri obtinute prin PLD (120

pm/V), avantajul de fi depuse pe orice tip de suport inclusiv material plastic flexibil,este foarte important din perspectiva integrarii intr-un dispozitiv de tip senzor de deformare.

#### *Activitatea 1.4: Management, analiza rezultatelor, editare*

Datorita rezultatelor bune obtinute pana acum in proiect, comparativ cu raportarile existente in literatura, au fost efectuate urmatoarele activitati de diseminare in cadrul a trei conferinte:

1. E-MRS 2014, Lille, Franta – prezentare orala, “Synthesis of lead –free  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  thin films by laser ablation and their functional properties.”
2. NANOSEA 2014, Marsilia, Franta – prezentare poster “Functional properties of nanostructured lead-free  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  thin films produced by laser ablation.”
3. 10th International Conference on Physics of Advanced Materials, Iasi, Romania- prezentare poster “Optical and electrical properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  polycrystalline thin films growth by pulsed laser deposition”
4. International Colloquium “Physics of Materials”, Bucuresti, Romania- prezentare poster “Electrical and optical properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  lead-free thin films grown by PLD”.
5. Sesiunea anuala de comunicari stiintifice a Facultatii de Fizica a Universitatii Bucuresti- prezentare orala “Depunerea cu tehnici laser și analiza filmelor subțiri de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ”

Cel mai important rezultat de diseminare il constituie acceptarea spre publicare a articolului “*“Elastic response of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ( $x = 0.45-0.55$ ) and the role of the intermediate orthorhombic phase in enhancing the piezoelectric coupling”* in jurnalul ISI **APPLIED PHYSICS LETTERS**. Au fost adaugate in articol multumiri proiectului TE14/2013.

A fost de asemenea actualizata pagina de web a proiectului: [http://ppam.inflpr.ro/TE\\_14\\_ro.htm](http://ppam.inflpr.ro/TE_14_ro.htm).

In concluzie, se poate afirma ca obiectivele acestei etape au fost atinse avand in vedere rezultatele prezentate in raport

Director de proiect,

Dr. Nicu Doinel Scarisoreanu