

CONTRACTOR

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

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

Rezumat Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie 2015 – decembrie

2015

Etapa III/2015

Denumirea proiectului: Obtinerea de filme subtiri fara plumb de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ cu proprietati piezoelectrice inalte pentru microelectronica

Denumire etapa: Etapa III cu doua obiective:

1. Determinarea proprietatilor piezoeletrice ale heterostructurilor bazate pe filme subtiri de BZT-xBCT.
2. Obtinerea de dispozitive compacte prin transfer indus cu laserul (LIFT)

In cadrul acestei etape principalul scop a fost in special legat de evaluarea proprietatilor functionale- in special cele piezoelectrice ale straturilor subtiri de BCTZ

depuse in etapele precedente prin PLD si MAPLE pe diverse tipuri de substraturi. Ideea de baza a fost de a compara atat functionalitatea straturilor epitaxiale de BCTZ obtinute prin PLD si policristaline obtinute prin MAPLE, cat si posibilitatile de integrare ale acestora in heterostructuri pentru dispozitive de tip senzor de deformare. In partea a doua a acestei etape au fost efectuate experimente de transfer- LIFT (Laser Induced Forward Transfer)- de material piezoelectric activ cu laserul pe diverse suporturi, inclusiv pe suport flexibil.

Au fost intreprinse actiuni de documentare asupra ultimelor noutati aparute in literatura de specialitate, au fost disseminate rezultatele obtinute prin publicarea unui articol si participari la conferinte, iar pagina de web a proiectului a fost actualizata. si realizarea paginii web a proiectului. In continuare sunt prezentate realizarile obtinute in proiect pentru fiecare activitate.

Obiectivul 1. Determinarea proprietatilor piezoeletrice ale heterostructurilor bazate pe filme subtiri de BZT-xBCT.

Activitatea 1.1. Masuratori piezoelectrice pe filmele subtiri de BZT-xBCT.

In cadrul acestei activitati au fost analizate rezultatele obtinute in urma investigatiilor morfologice, structurale, dielectrice si piezoelectrice efectuate pe heterostructurile bazate pe BCTZ obtinute prin PLD si MAPLE in etapele precedente.

In ceea ce priveste filme subtiri epitaxiale de BCTZ, acestea au fost obtinute pe doua tipuri de substraturi monocristaline cu parametrii de retea cristalina diferiti- SrTiO₃ ($a=3,905 \text{ \AA}$) si SrLaAlO₄ ($a=3.756 \text{ \AA}$) pentru studierea deformarii retelei cristaline a filmului subtire de BCTZ indusa de substrat.

O analiza amanunita a deformarilor locale induse de substrat in reteaua cristalina a filmelor subtiri de BCZT cu raspuns piezoelectric si dielectric mare obtinute prin PLD, pentru identificarea aspectelor la nivel de nanodimensiuni responsabile pentru aceste proprietati.

Pentru a determina influenta substratului, filmele subtiri de BCZT s-au obtinut utilizand doua tipuri de material monocristaline: (001) SrTiO₃ (SRO) si (001/100) SrLaAlO₄ (SLAO), pentru controlul conditiilor de deformare cristalina. Grosimile

filmelor, masurate prin spectroelipsometrie si prin microscopie electronic de transmisie (TEM), in sectiune au fost de 160-175 nm. Caracterizarea structurala a filmelor de BCZT a fost facuta prin difractie de raze X folosind acelasi echipament descris anterior si microscopie electronica in transmisie de inalta rezolutie (HRTEM).

Dupa cum se poate observa din figura 1 si 2, filmele subtiri de BCTZ/STO si BCTZ/SLAO sunt epitaxiale, orientate de-a lungul axei cristalografice *c*, fara prezenta de faze secundare. Parametrul de retea “out-of-plane”- a_n a fost determinat din masuratorile θ - 2θ utilizand formula $a_n = 2d_{002}$, iar parametrul “in-plane”- a_p a fost determinat din masuratorile θ - 2θ efectuate pe proba inclinata la 45^0 – Tabelul 1. Pentru a separa efectul domeniilor difractive coerente de deformarea retelei indusa de substrat, a fost folosita metoda de plotare Williamson-Hall a planelor $(00l)$. Mozaicitatea filmelor subtiri de BCTZ/STO si BCTZ/SLAO a fost obtinuta prin masuratori ω -scan a reflectiilor simetrice. Din figura 2 se remarcă valoarea mai mare a largimii la semiinaltime pentru filmele subtiri de BCTZ/SLAO comparativ cu cea a filmului depus pe STO.

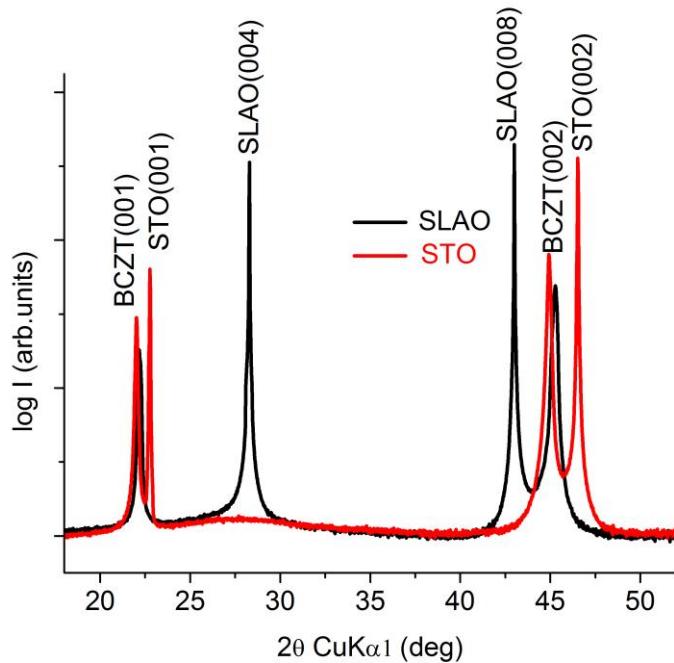


Figura 1. Difractogrammele probelor de BCTZ/STO si BCTZ/SLAO

Tabel1. Date cristalografice extrase din analiza XRD

Rezultate din difractia de raze X									
Film	Parametrii de retea		Deformare datorata substratului		Rocking curve (002) (deg)	Analize Williamson–Hall			
	a_p (nm) in plane	a_n (nm) out of plane	ε_{xx} in plane (%)	ε_{yy} out of plane (%)		D_\perp (nm)	$\varepsilon_\perp(10^{-3})$	D_\parallel (nm)	α_{tilt} (deg)
BCTZ/STO	0.4015	0.4021	2.8	3.0	0.0522	152	46.5	196	0.012
BCTZ/SLAO	0.4041	0.4004	7.6	-4.8	0.2003	50	12.7	55	0.447

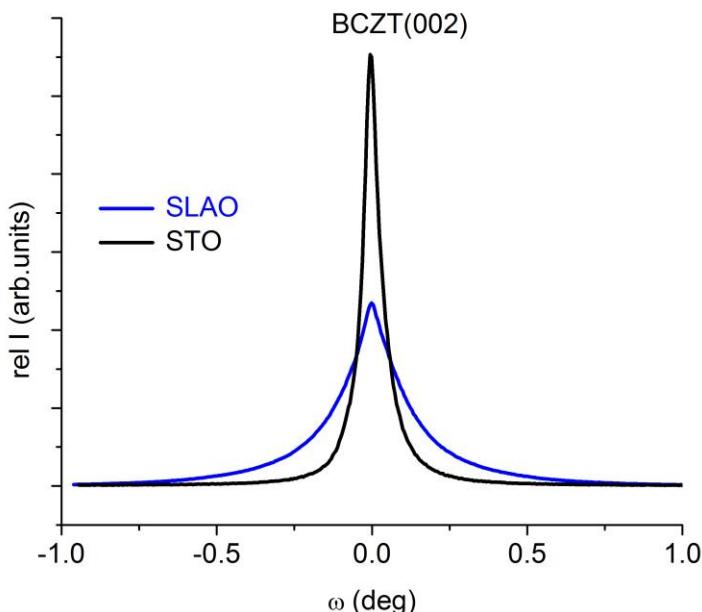


Figura 2. Difractogramele probelor de BCTZ/STO si BCTZ/SLAO

Valoarea deformarii datorata substratului este considerabil mai mare in cazul filmului subtire de BCTZ/SLAO atat in plan perpendicular pe substrat- ε_{yy} out of plane, cat si paralel cu acesta- ε_{xx} in plane. Deasemenea, lungimea de coerență cristalina redusa, atat perpendicular cat si paralel, cau si mozaicitatea ridicata,indica faptul ce filmele subtiri de BCTZ/SLAO sunt inferioare structural celor depuse pe STO. Analizele HRTEM efectuate pe aceste filme subtiri de BCTZ/SLAO si BCZT/STO evidentiaza aceleasi trasaturi cristalografice ca si analizele de XRD. Analizele HR-TEM sunt prezentate detaliat in articolul raportat.

Pentru caracterizarea electrica pe suprafata filmelor au fost depusi electrozi interdigitali (IDT). Valorile capacitati si ale pierderilor dielectrice au fost masurate, in functie de frecventa si temperatura, folosind un analizor de impedanta de tip HP 4284A LCR meter. Rezultatele dielectrice obtinute au intrecut orice asteptare, comportamentul dielectric al filmelor de BCTZ/STO fiind net superior atat comparativ cu materialul volumic cat si cu filmele de BCTZ/SLAO- Figura 3. Valorile constantei dielectrice pentru proba de BCTZ/SLAO sunt similare cu cele volumice, insa pentru proba de BCTZ/STO sunt de aproape 3 ori mai mari- in jur de 3000, dublate de pierderi dielectrice foarte mici – $\tan \delta = 10^{-3}$.

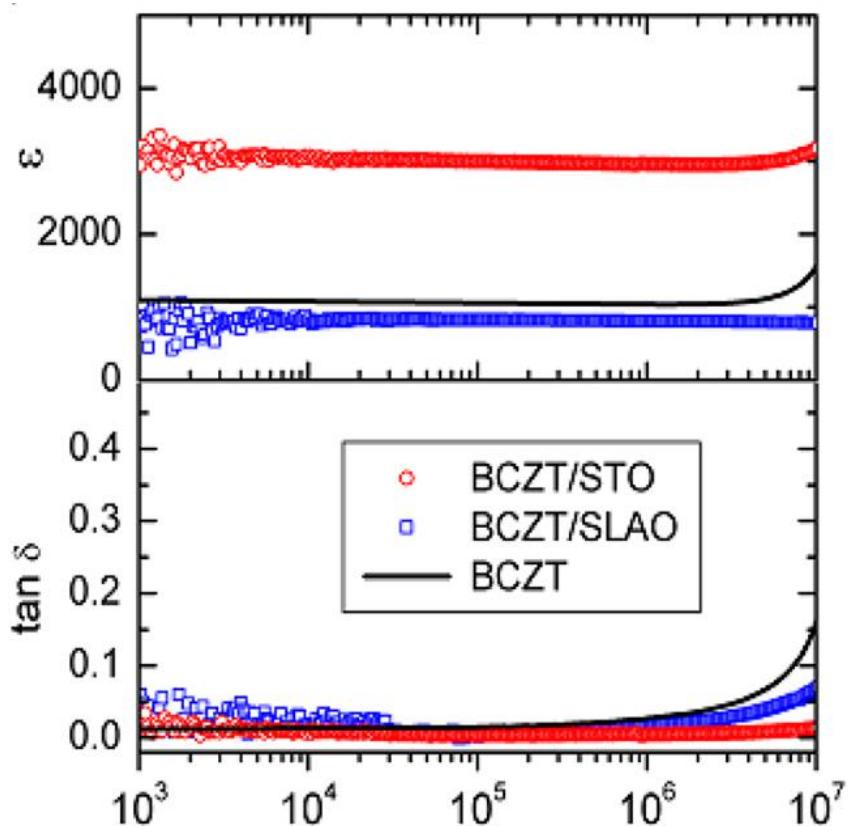


Figura 3. Comportamentul dielectric al probelor de BCTZ/STO si BCTZ/SLAO comparativ cu BCTZ bulk.

Raspunsul piezoelectric local, dinamica polarizarii si a comutarii domeniilor au fost fost investigate prin microscopie de forta atomica in regim de raspuns piezoelectric

(PFM) folosind un echipament de tip AFM(XE-100, Park Systems). Au fost utilizate doua tipuri de cantileveruri, din titan acoperit cu platina cu rigiditate mica ($k < 1\text{N/m}$) si din Pt cu rigiditate ridicata ($k \sim 18\text{N/m}$). Pentru a se obtine un contact electric bun probele au fost lipite cu pasta de argint pe discuri de otel. Au fost folosite substrate conductoare de STO dopat cu Nb pentru a actiona ca electrod inferior si varful conductor al cantileverului ca electrod superior. Modul de masurare a coeficientului piezoelectric a fost prezentat in etapa II/2014.

Se poate remarka din figura 4 comportamentul de comutare de polarizarii remanente evaluat la diverse valori ale campului electric dc aplicat, fara sa apară domenii blocate care sa nu comute pe directia campului electric aplicat.

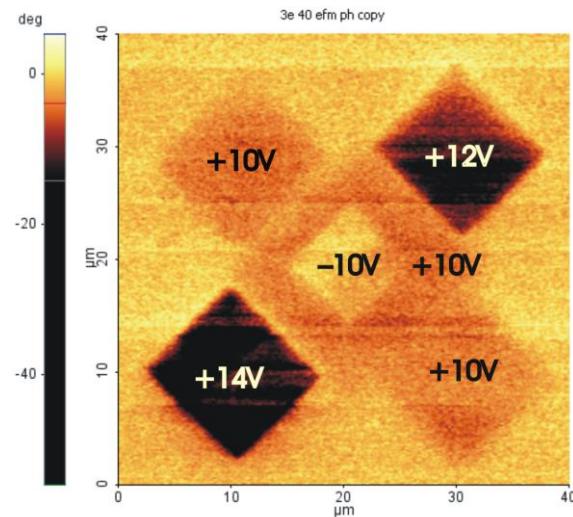


Figura 4. Comportamentul de comutare de polarizarii remanente pentru un strat subtire de BCTZ/STON

Valorile coeficientilor piezoelectrici masurati prin tehnica PFM pe probele epitaxiale de BCTZ/STON sunt prezentate in figura 5. S-au obtinut valori de pana la 320 pm/V , fiind cele mai mari valori obtinute pentru straturi subtiri de BCTZ prin comparatie cu literatura.

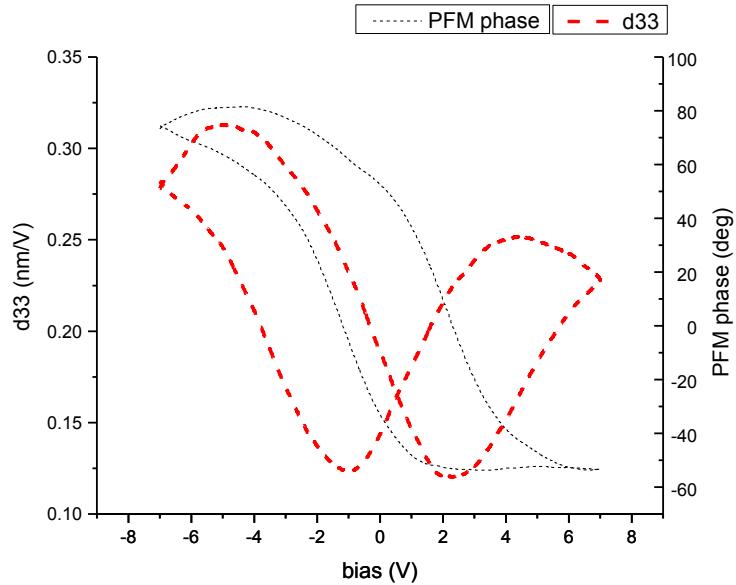


Figura 5. Dependența coeficientului piezoelectric efectiv d_{33} de campul electric aplicat pentru straturi subtiri de BCTZ/STON obținute prin PLD

Prin comparatie cu straturile epitaxiale obtinute prin PLD, tehnica MAPLE permite obtinerea de straturi subtiri policristaline pe orice tip de suport, inclusiv suport flexibil de tip Kapton. Straturile de BCTZ/Pt/Si si BCTZ/Pt/Kapton prezinta o activitate piezoelectrica usor mai mica decat in cazul straturilor epitaxiale, insa valorile coeficientilor piezoelectrici masurati sunt similari celor raportati pentru straturile subtiri de PZT- Figura 6, 7.

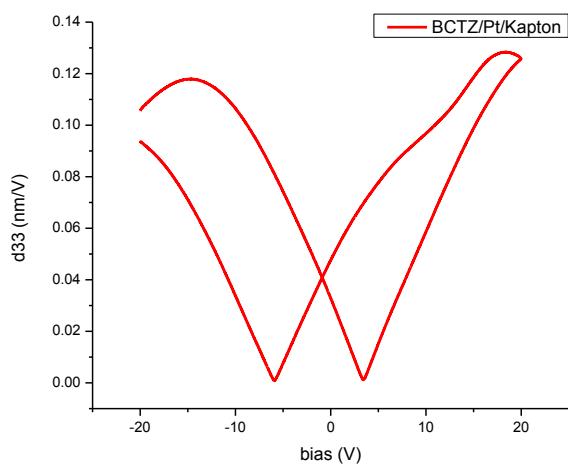


Figura 6. Dependenta coeficientului piezoelectric efectiv d33 de campul electric aplicat pentru straturi subtiri de BCTZ/Pt/Kapton obtinute prin MAPLE

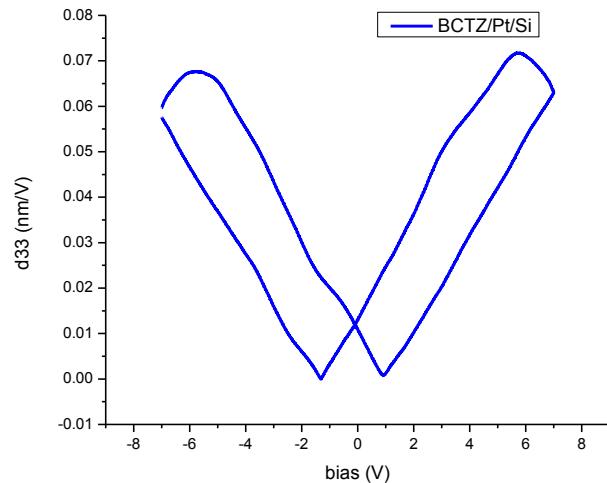


Figura 7. Dependenta coeficientului piezoelectric efectiv d33 de campul electric aplicat pentru straturi subtiri de BCTZ/Pt/Si obtinute prin MAPLE

Obiectivul 2. Obtinerea de dispozitive compacte prin transfer indus cu laserul (LIFT)

Activitatea 2.1. Primele experimente prin LIFT.

In cadrul acestei activitati a fost realizat si testat montajul experimental de LIFT- Laser Induced Forward Transfer, pentru a putea transfera pixeli de BCTZ strat subtire pe diverse suporturi. Astfel, montajul experimental realizat poate utiliza fascicule laser la diverse lungimi de unda cum ar fi: 193 nm, 265 nm, 355 nm si 532 nm.

Schema sistemului experimental folosit este prezentata in figura 8.

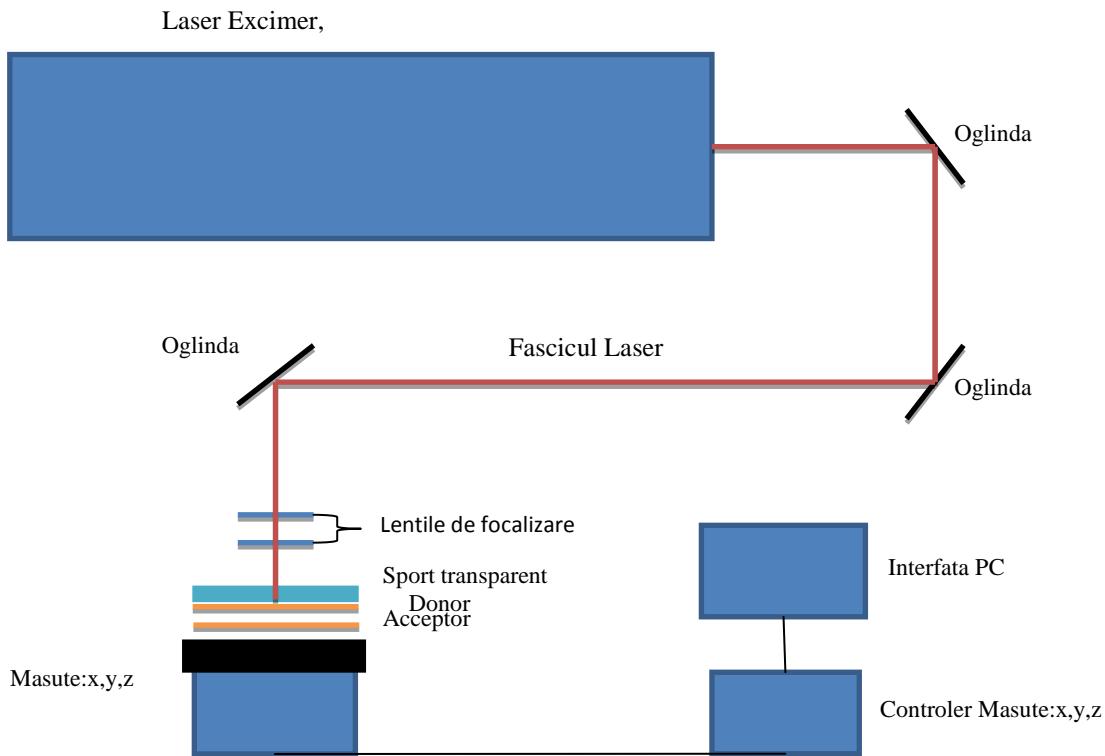


Figura 8. Schema sistemului experimental LIFT

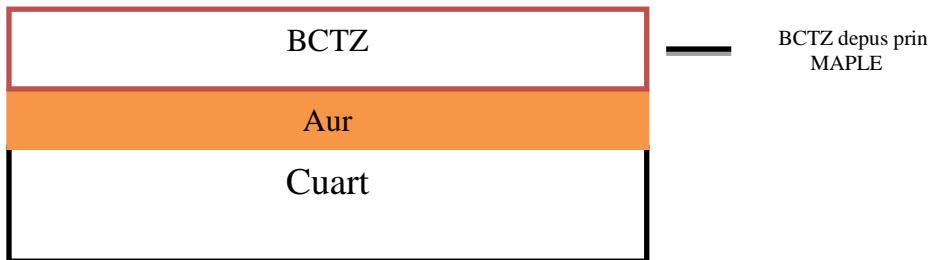
Activitatea 2.2 Experimente LIFT cu / fără strat de eliberare dinamic.

Au fost efectuate experimente de transfer LIFT în diverse condiții, începând de la utilizarea diverselor lungimi de undă ale laserului până la testarea transferului în diverse geometrii de depunere ale stratului subtire de BCTZ. S-au depus straturi subtiri prin tehnica MAPLE și PLD pentru a putea fi folositi ca și suport tip „donor”, cu sau fără un strat intermediar care să absoarbe radiația laser și să permită transferul pixelilor de BCTZ fără să fie afectați local de laser- Figura 9. Stratul intermediar, în cazul în care este metalic, are și scopul de a funcționa ca și electrod superior al pixelului transferat.

Etapile următoare pentru experimentele LIFT sunt prezentate schematic în figurile de mai jos.



a)



b)

Figura 9. Configuratia heterostructurilor de BCTZ utilizeate pentru experimente LIFT

Asfel, pe heterostructurile din figura 9, numite si straturi donoare, s-au efectuat experimente de transfer LIFT pe suport receptori de Au/Cuart, Pt/Kapton- Figura 10.

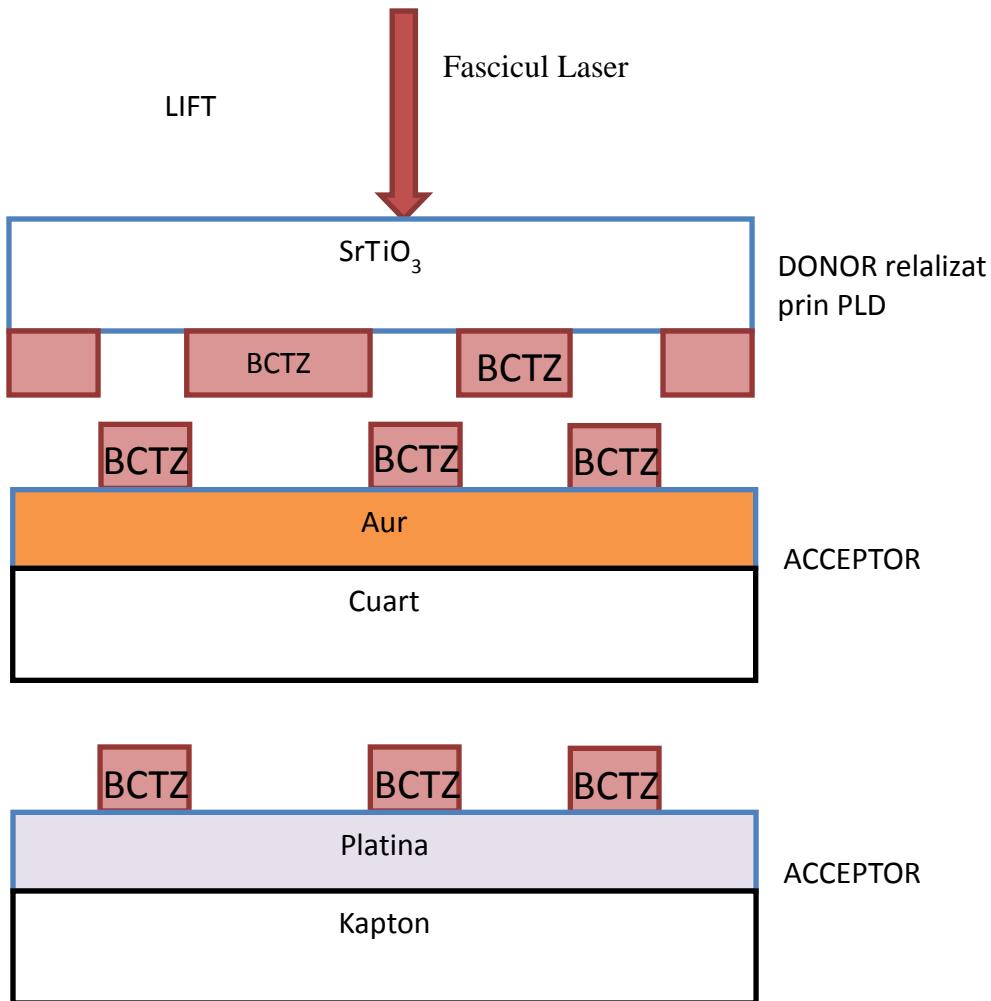


Figura 10. Schema experimentală de transfer LIFT utilizând donor de BCTZ obținut prin PLD

Activitatea 2.3. Primul transfer de monolit de $\text{BZT}-x\text{BCT}$ pe diferite substraturi

Transferul de monolit de BCTZ pe diverse substraturi a fost realizat cu succes folosind un laser cu excimeri la 193 nm. Experimentele realizate la alte lungimi de undă- 266 nm și 532 nm aratând ca transferul pixelilor de BCTZ cu un laser cu Nd-YAG implica un grad de omogenizare a fasciculului laser ridicat.

S-au folosit diverse suporturi donoare, imaginile de microscopie optică luate după transfer pe donor arătând transferul complet al zonei din film iradiate laser- Figura 11.

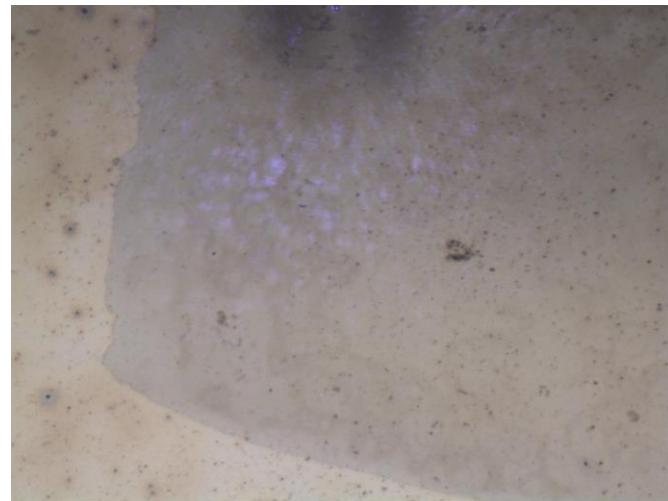


Figura 11. Imagine optica a zonei iradiate a unui donor de BCTZ/Cuart.

Analizele de microscopie de forta atomica a structurilor transferate arata deasemenea transfeul complet de pe donor. Deasemenea, imaginile optice ale pixelilor transferati arata o dependenta a formei si integritatii acestora in functie de energia pulsului laser folosit. Pentru fluente laser de pana la 500 mJ/cm^2 au fost obtinute linii de pixeli printate la o rata de repetitie a laserului de pana la 50 Hz - Figura 12.

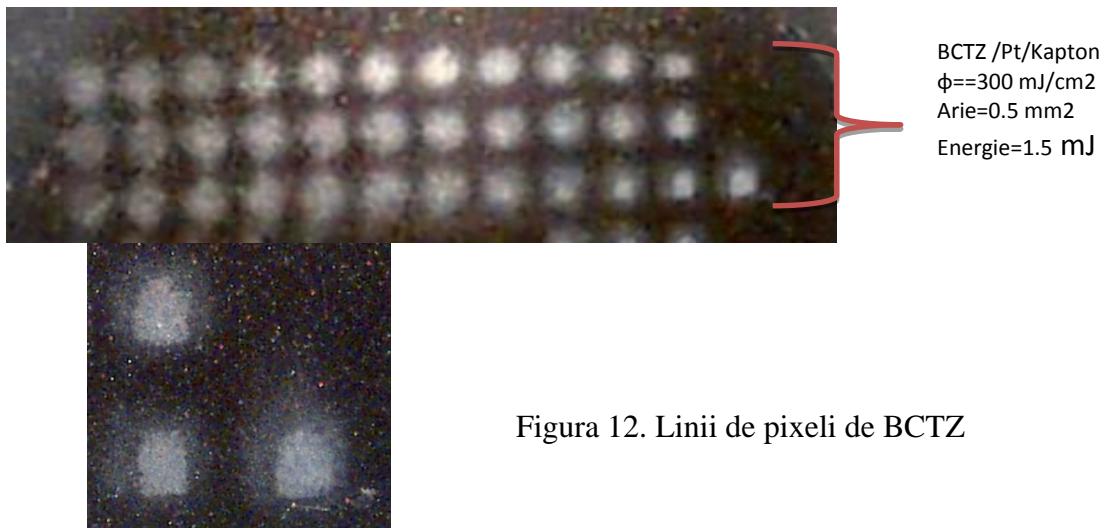


Figura 12. Linii de pixeli de BCTZ

Activitatea 2.4. Construirea unei structuri condensator pe pixeli LIFT.

Structurile de tip pixel de BCTZ obtinute pe acceptor metalizat- Pt/Kapton, Pt/Cuart, nu pot fi caracterizate din punct de vedere dielectric decat in daca pixelul este integrat intr-o structura de tip capacitor plan. Pentru aceasta, au fost transferati pixeli in configuratia prezentata in figura 13. A fost utilizat un strat intermediar de Au care are si rol de eliberare dinamica cat si de electrod superior.

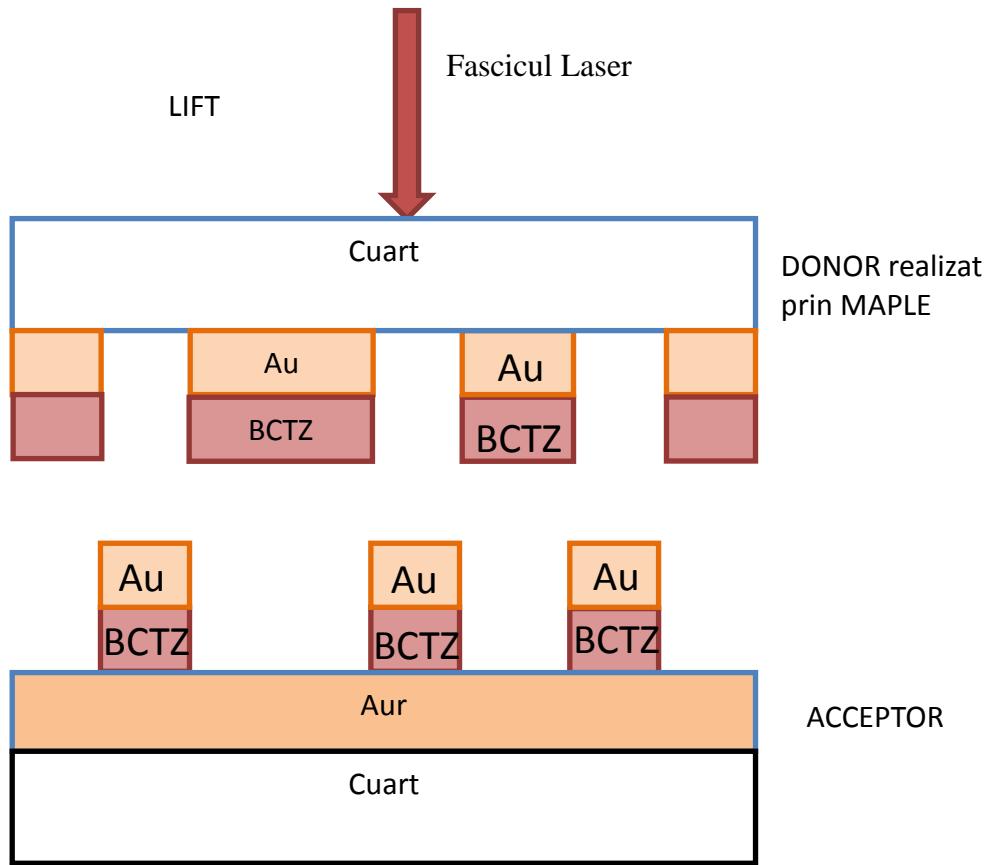


Figura 13. Configuratia experimentalala folosita pentru transferul pixelilor de BCTZ intr-o structura tip capacitor plan.

Activitatea 2.5. Analize PFM, AFM, SEM

Pe structurile transferate au fost efectuate analize de caracterizare morfologica si piezoelectrica. Analizele morfologice efectuate prin microscopia de forta atomica arata ca transferul pixelilor de BCTZ a fost efectuat cu succes- Figura 14.

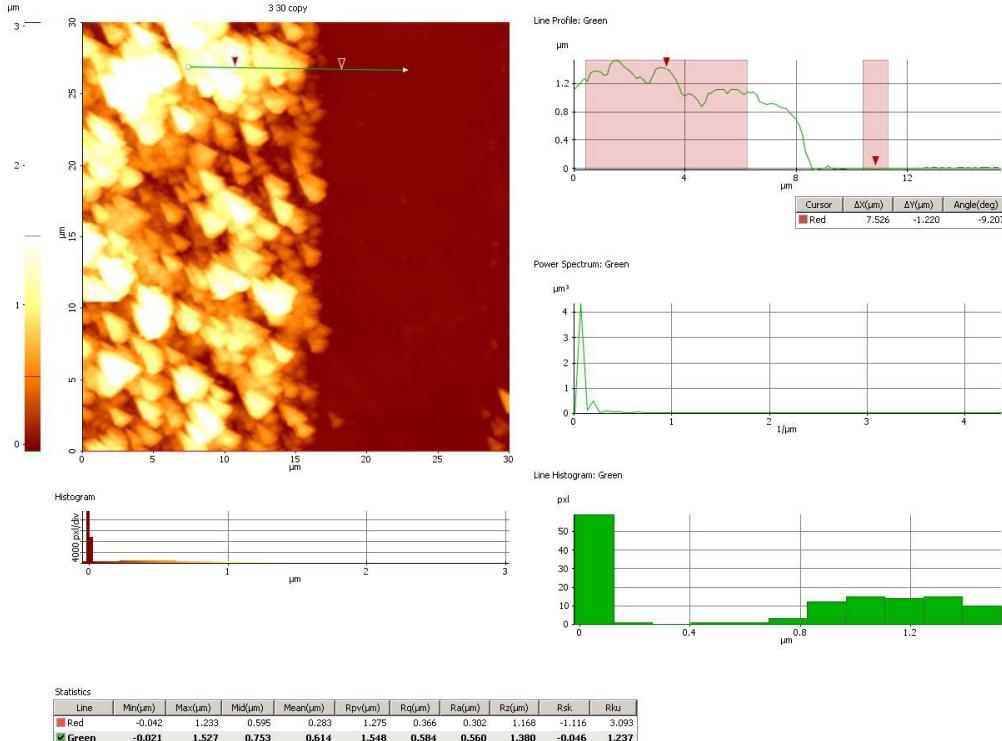


Figura 14. Analiza morfologica AFM efectuata pe un pixel de BCTZ/Pt/Kapton

Pentru analizele PFM au fost folosite structuri transferate pe acceptori metalici in vederea evaluarii proprietatilor piezoelectrice ale acestora. Modul de masura a coeficientilor piezoelectrici a fost prezentat anterior. S-a obtinut valori de pana la 65 pm/V pentru pixelii transferati pe suport acceptor de Pt/Kapton- Figura 15.

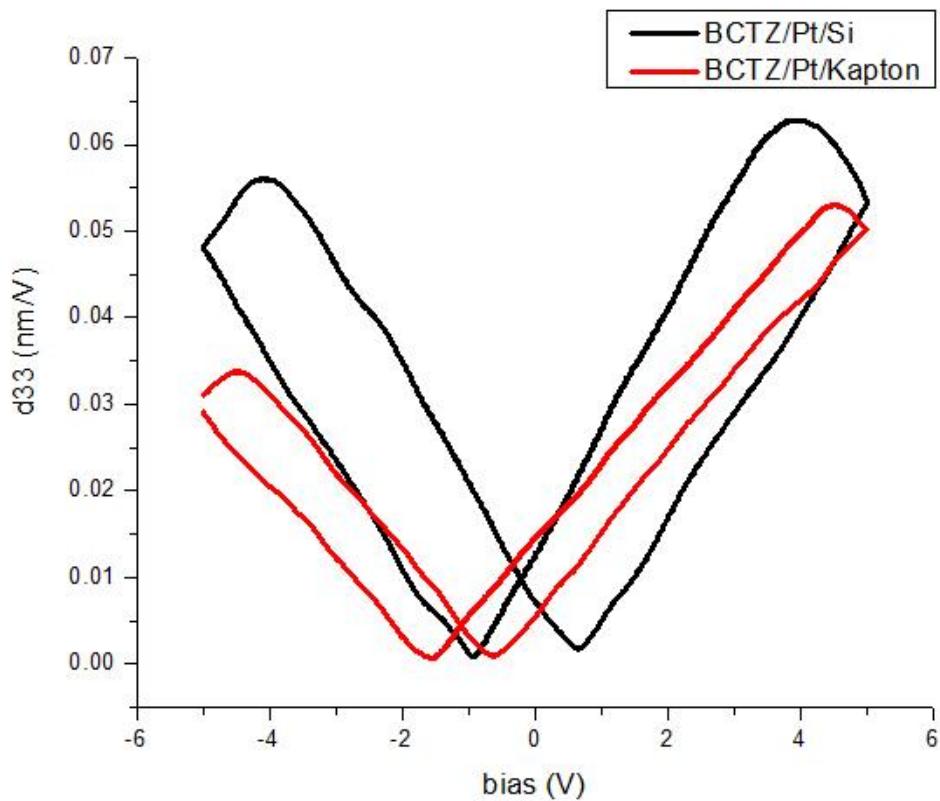


Figura 15. Dependenta coeficientului piezoelectric efectiv d_{33} de campul electric aplicat pentru pixeli de BCTZ obtinuti prin LIFT

Activitatea 2.6. Efectuarea de măsurători electrice pe structurile transferate

Deasemenea, aceste structuri tip pixeli de BCTZ au fost investigate din punct de vedere dielectric, utilizand un analizor de impedanta Agilent 4294A. Modul de masurare a fost prezentat in etapele anterioare. S-a masurat in conditii identice un strat subtire de BCTZ/Pt/Si policristalin depus prin PLD pentru comparatie- Figura 16 . Se remarcă valorile mai mici pentru constanta dielectrica a pixelilor obtinuti, insa sunt in continuare valori comparabile cu cele raportate in literatura pentru straturile subtiri de BCTZ obtinute prin sol-gel.

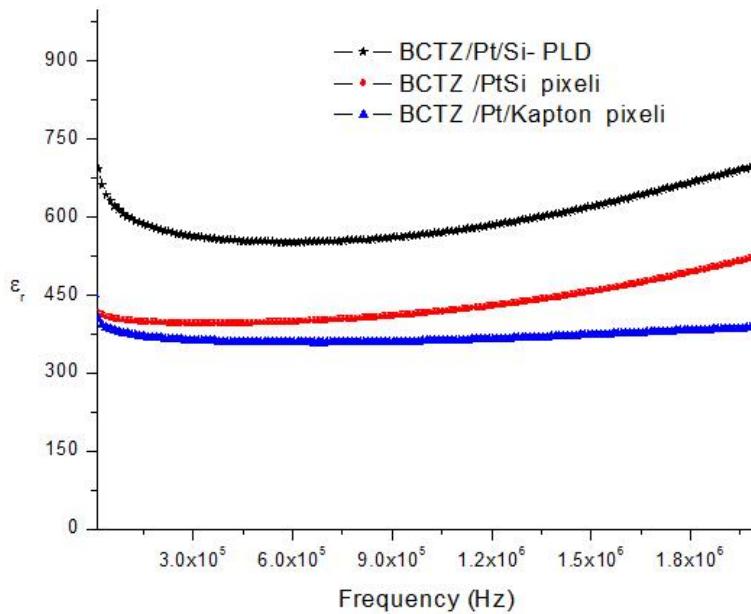


Figura 16. Comportamentul constantei dielectrice in functie de frecventa pentru pixelii de BCTZ comparativ cu un strat subtire policristalin

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 imcompatibilitatii 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.

Activitatea 2.7. Management, analiza rezultatelor, editarea rezultatelor

Rezultatele obtinute pana acum in proiect, au permis efectuarea urmatoarelor activitati de diseminare:

1. EMRS spring 2015 - Properties of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{y}Ti_{1-y})O_3$ epitaxial thin films grown by pulsed laser deposition, V. ION, N.D. SCARISOREANU, A. ANDREI, A.I. BERCEA, F. CRACIUN, R. BIRJEGA, M. DINESCU, EMRS 2015 Spring, 11-15 Mai, Lille France – sectiunea CC – poster
2. EMRS Fall 2015 - Huge dielectric enhancement in $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{y}Ti_{1-y})O_3$ epitaxial strained thin films deposited by pulsed laser deposition, N.D. SCARISOREANU, A.I. BERCEA, V. ION; A. ANDREI, F. CRACIUN, R. BIRJEGA and M. DINESCU, EMRS 2015 Fall meeting, 15-18 September 2015 – sectiunea V -poster
3. COLA 2015 Dielectric properties enhancement in epitaxial BCZT thin films with nanoscale strain domains, Maria Dinescu et all- COLA 2015, 31 August - 4 September 2015, Queensland, Australia – Poster
4. ROCAM 2015 - Optical and electrical properties of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{y}Ti_{1-y})O_3$ epitaxial thin films growth by pulsed laser deposition, A.I. Bercea; N.D. Scarisoreanu, V. Ion, A. Andrei, F. Craciun, R. Birjega and M. Dinescu, ROCAM 2015, Bucuresti, Romania, 7-10 Iulie 2015 – oral presentation sectiunea - -----
- Biocompatibility studies on $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{y}Ti_{1-y})O_3$ thin films growth by Matrix Assisted Pulsed Evaporation V. Ion, N.D. Scarisoreanu, M. Icrivezi, A. Andrei , A.I. Bercea, R. Birjega, J. Banita, A. Bonciu, V. Dinca, A. Roseanu, M. Dinescu, ROCAM 2015, Bucuresti, Romania, 7-10 Iulie 2015 – poster
5. RICCCE2015 - Properties of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{y}Ti_{1-y})O_3$ Epitaxial Thin Films Growth by Pulsed Laser Deposition, N.D. Scarisoreanu, V. Ion, A. Andrei, F. Craciun, R. Birjega, A.I. Bercea, M. Dinescu, RICCCE 19, Sibiu, Romania, 2-5 septembrie 2015 - poster

Cel mai important rezultat de diseminare il constituie publicarea articolului ***"High Permittivity $(1 - x)Ba(Zr0.2Ti0.8)O_3 - x(Ba0.7Ca0.3)TiO_3$ ($x = 0.45$) Epitaxial Thin Films with Nanoscale Phase Fluctuations"*** in jurnalul ISI ACS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES, ISI Factor- 6,723. Au fost adaugate in articol multumiri proiectului TE14/2013.

A fost deasemenea actualizata pagina de web a proiectului:
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