

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

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada mai – decembrie 2013

Etapa I/2013

**Denumirea proiectului: Obtinerea de filme subtiri fara plumb de
(Ba_{1-x}Cax)(Ti_{1-y}Zry)O₃ cu proprietati piezoelectrice inalte pentru
microelectronica**

Denumire etapa: Etapa I cu doua obiective:

1. Stabilirea parametrilor de depunere
2. Optimizarea procesului de depunere a filmelor subtiri de BZT-
xBCT pentru integrarea acestora i n aplicatii piezoelectrice

In cadrul acestei etape principalul scop a fost in special legat de pregatirea tintelor si suportilor necesari experimentelor ulterioare, de adaptarea sistemelor de depunere PLD si RF-PLD pentru obtinerea de filme subtiri si/sau heterostructuri de (Ba_{1-x}Cax)(Ti_{1-y}Zry)O₃ (BCTZ). Fabricarea tintelor cu stoichiometrii diferite de BCTZ a constituit o parte foarte importanta a acestei etape, tinand cont de faptul ca succesul obiectivelor stiintifice propuse in proiect depinde de calitatea tintelor obtinute (densitate relativa,

stoichiometrie precisa, dimensiuni fizice). Au fost de asemenea efectuate experimente preliminare de depunere de filme subtiri de BCTZ din tinte obtinute. De asemenea, 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.

Obiectivul I. Stabilirea parametrilor de depunere

Activitatea 1.1. Pregătirea țintei; adaptarea set-up-ului experimental și achiziționarea de materiale

Activitatea 1.2. Investigarea chimica si structurala a țintelor de BZT-xBCT.

Obiectivul II: Optimizarea procesului de depunere a filmelor subtiri de BZT-xBCT pentru integrarea acestora in aplicatii piezoelectrice.

Activitatea 2.1. Depunerea de filme subtiri de BZT-xBCT prin PLD

Activitatea 2.2. Depunerea de filme subtiri de BZT-xBCT prin RF-PLD

Activitatea 2.3 Analizare morfologica AFM, SEM. Analizare structurala XRD. Analizare chimica si optica. Analizare dielectrica si piezoelectrica(PFM).

Activitatea 2.4: Management, analiza rezultatelor, diseminarea, 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. INDLAS 2013 – In mai 2013, a fost sustinuta prezentarea orala cu titlul “Pulsed laser deposition growth of lead-free $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ thin films and their structural, optical and electrical properties” in cadrul careia au fost prezentate proprietatile filmelor de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ depuse pe substrate de Pt/SiO₂/Si prin depunere laser pulsata. In urma investigatiilor structurale si morfologice, s-a observat ca filmele prezinta suprafete netede, cu faza de perovskit pura. De asemenea, acestea au constantă dielectrică moderată (≈ 450) și pierderi dielectrice relativ reduse ($\approx 3,5\%$).

2. COLA 2013 – In cadrul acestei conferinte a fost diseminat posterul cu titlul “The structural, optical and electrical properties for triple-point composition $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ thin films obtained by Pulsed Laser Deposition”. Au fost prezentate rezultatele obtinute in urma depunerii de filme subtiri perovskitice fara plumb de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ cu aplicabilitate in dispozitivele MEMS. Filmele prezintă o constanta dielectrica (≈ 1200) și pierderi dielectrice mai reduce decat cele raportate anterior ($\approx 1,5\%$). Măsurătorile piezoelectrice au aratat un comportament promitator pentru filmele de BCTZ depuse pe Pt / Si.
3. E-MRS 2013 Spring Meeting – Posterul cu titlului “Pulsed laser deposition growth of lead-free $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ thin films and their structural, optical and electrical properties” a fost sustinut in cadrul acesteia. Astfel, au fost diseminate proprietatile structural, optice si electrice ale filmelor de BCTZ obtinute pe substrate de Pt/Si prin depunere laser pulsata.

A fost, de asemenea, realizata pagina de web a proiectului: http://ppam.inflpr.ro/TE_14_ro.htm.

In concluzie, se poate afirma ca obiectivele primei etape au fost atinse avand in vedere rezultatele prezentate in raport. De asemenea, se afla deja in desfasurare activitati aferente etapei din anul 2014, respectiv:

- Obtinerea de heterostructuri bazate pe filme subtiri de BZT-xBCT cu proprietati piezoelectrice inalte.

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2014

Etapa II/2014

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 II cu un obiectiv:

1. Obtinerea de heterostructuri bazate pe filme subtiri de BZT-xBCT cu proprietati piezoelectrice inalte.

In cadrul acestei etape principalul scop a fost in special legat de obtinerea de straturi subtiri de BCTZ prin tehnica MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation) pentru a evalua proprietatile morfologice, dielectrice si 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 suportii, 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

Activitatea 1.3. Analize morfologice

Activitatea 1.3. Caracterizarea electrică a filmelor.

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 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

Rezumat Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie 2015 – decembrie 2015

Etapa III/2015

Denumirea proiectului: Obținerea de filme subțiri 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 piezoelectrice ale heterostructurilor bazate pe filme subțiri de BZT-xBCT .
2. Obținerea 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 diseminate 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 realizările obtinute in proiect pentru fiecare activitate.

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

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

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

Activitatea 2.1. Primele experimente prin LIFT.

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

Activitatea 2.3. Primul transfer de monolit de BZT-xBCT pe diferite substraturi

Activitatea 2.5. Analize PFM, AFM, SEM

Activitatea 2.6. Efectuarea de măsurători electrice pe structurile transferate

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 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 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 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ epitaxial strained thin films deposited by pulsed laser deposition, N.D. SCARISOREANU1, 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 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 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 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 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 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 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 $(1 - x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ($x = 0.45$) 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.

Rezumat Raport stiintific

*privind implementarea proiectului in perioada ianuarie 2016 – septembrie
2016*

Etapa IV/2016 cu un singur obiectiv: Evaluarea proprietatilor functionale ale dispozitivelor compacte pe baza de BCTZ transferate cu laserul

In cadrul acestei etape principalul scop a fost in special legat de optimizarea procesului de transfer de pixeli de BCTZ prin LIFT plecand de la un film subtire depus prin PLD sau MAPLE. Deasemenea, evaluarea proprietatilor lor functionale a fost efectuata prin masuratori de microscopie de forta atomica in regim de raspuns piezoelectric.

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

Activitatea 1.1. Demonstrarea eficientei procesului - evaluarea proprietăților celor mai promitatoare probe, comparativ cu rezultatele din literatura.

Activitatea 1.2. Management, analiza rezultatelor, editarea rezultatelor

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

1. **Conferinta** EMRS spring meeting , 2-6 Mai 2016, Lille, Franta. „Dielectric enhancement in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 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, sectiunea C - Laser-material interactions for tailoring future applications- poster **C.PI.58**
2. **Conferinta** IBWAP 2016 (International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science), 7-9 Iulie 2016, Constanta, Romania, Multifunctional

- (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O₃ coatings obtained by laser deposition methods; Valentin ION, Nicu D. SCARISOREANU, Floriana CRACIUN, Ruxandra BIRJEGA, Adrian BERCEA, Antoniu MOLDOVAN, Valentina DINCA, Maria DINESCU, Livia. E. SIMA, Madalina. ICRIVERZI, Anca ROSEANU, sectiunea 5, Engineering and Industrial Physics - prezentare orala.
3. **Conferinta ICPEPA 2016**, 29.08-02.09.2016, Brasov, Romania, “Strain induced nanoscale phase fluctuations for enhanced dielectric behavior of (1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃(x = 0.45) epitaxial thin films, N.D. Scarisoreanu, V. Ion, A. Bercea, A. Moldovan, A. Andrei, F. Craciun, R. Birjega, M. Dinescu – poster P114
 4. **Conferinta EMRS fall meeting** 19-22 septembrie 2016, Varsovia, Pololonia, „Lead free epitaxial thin films of (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O₃”, N.D. Scarisoreanu, V. Ion, A. Moldovan, A. Andrei, A.I. Bercea, F. Craciun, R. Birjega and M. Dinescu – poster Y.P1.18
 5. **Conferinta** 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16), 5-8 July 2016, Thessaloniki, Greece „Multifunctional lead-free piezoelectric (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O₃ thin film obtained by PLD and MAPLE techniques”. N. D. Scarisoreanu 1, A. Bercea1, V. Ion1, V.Dinca1, L. E. Sima2, M. Dinescu1- poster.
 6. **Conferinta** EMRS fall meeting - PREZENTARE Y.6.2 19-22 septembrie Varsovia, Pololonia „Pulsed Laser Deposition of Oxide Thin Films: Beyond Bulk Constrains Through Chemical Pressure and Epitaxial Strain.” N.D. Scarisoreanu, M. Dinescu- invited talk.
 7. **Conferinta** 20th International Vacuum Congress (IVC-20) 21-26 August 2016 Busan, Korea- “Yielding Multifunctionality Of Laser Processed Thin Films/Nanostructures Through Chemical Pressure And Epitaxial Strain.” by Nicu Doinel Scarisoreanu, F. Craciun, R. Birjega, Maria Dinescu – invited talk.

Rezultatele obtinute in proiect si publicate in jurnale ISI au condus la obtinerea a doua lectii invitate prezentate la conferinte internationale, a unei prezentari orale si patru

postere deasemenea in cadrul unor conferinte internationale. 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.

In cadrul acestui raport este prezentata mai jos diseminarea realizata pe baza rezultatelor obtinute.

Lista rezultate diseminate in cadrul proiectului.

Articole ISI:

1. High Permittivity $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ($x=0.45$) Epitaxial Thin Films with Nanoscale Phase Fluctuations, Author(s) : Scarisoreanu, ND ; Craciun, F; Moldovan; Ion, V; Birjega, R; Ghica, C ; Negrea, ; Dinescu, M. Source: **ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES**, Volume: 7 Issue: 43 Pages: 23984-23992, DOI: 10.1021/acsami.5b06745, Published: NOV 4 2015.
2. 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, Author(s):Cordero, F ; Craciun, F; Dinescu, M; Scarisoreanu, N; Galassi, C ; Schranz, W; Soprunyuk, V , Source: **APPLIED PHYSICS LETTERS**, Volume: 105 Issue: 23, Article Number: 232904, DOI: 10.1063/1.4903807, Published: DEC 8 2014.

Lucrari Invitate prezentate la conferinte internationale:

1. "Yielding Multifunctionality Of Laser Processed Thin Films/Nanostructures Through Chemical Pressure And Epitaxial Strain." Nicu Doinel Scarisoreanu, F. Craciun, R. Birjega, Maria Dinescu, **Conferinta 20th International Vacuum Congress (IVC-20)** 21-26 August 2016 Busan, Korea
2. „Pulsed Laser Deposition of Oxide Thin Films: Beyond Bulk Constrains Through Chemical Pressure and Epitaxial Strain.” N.D. Scarisoreanu, M. Dinescu, **Conferinta EMRS fall meeting - PREZENTARE Y.6.2 19-22 septembrie Varsovia, Pololonia.**

Lucrari Orale prezentate la conferinte internationale:

1. "Pulsed laser deposition growth of lead-free $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ thin films and their structural, optical and electrical properties", INDLAS 2013, Romania.
2. "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." E-MRS 2014, Lille, Franta.
3. „Optical and electrical properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ epitaxial thin films growth by pulsed laser deposition”, ROCAM 2015, Bucuresti, Romania, 7-10 Iulie 2015
4. „Multifunctional $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ coatings obtained by laser deposition methods” **Conferinta IBWAP 2016** (International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science), 7-9 Iulie 2016, Constanta, Romania.