

**UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA**  
**FACULTATEA DE MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII**  
**ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE EXACTE**  
**DOMENIUL FIZICĂ**

**CHIȘ G.-M. ANDREEA CARMEN (căs. ANDREI)**

**Procesare laser de filme subțiri cu proprietăți  
funcționale – aplicații la materialele feroelectrice**

– rezumatul tezei de doctorat

Conducător de doctorat:

**Cercetator Științific I**

**Dr. DINESCU Maria**

Craiova

2014

# Cuprins

<b>Introducere</b> .....	3
<b>Capitolul 1: Materiale feroelectrice</b> .....	5
1.1 Istoria feroelectricității.....	5
1.2 Proprietăți generale ale feroelectricilor.....	5
1.3 Aplicații ale materialelor feroelectrice.....	7
1.4 Tipuri de materiale feroelectrice.....	7
<b>Capitolul 2: Metode de obținere și caracterizare a filmelor subțiri feroelectrice</b> .....	7
2.1 Tehnici de depunere a filmelor feroelectrice.....	7
2.2 Tehnici de depunere utilizate - PLD.....	8
2.3 Metode de caracterizare a filmelor feroelectrice.....	10
<b>Capitolul 3: Depunerea și caracterizarea de filme subțiri feroelectrice cu plumb PLZT</b> .....	10
3.1 Obținerea filmelor.....	11
3.2 Rezultate și discuții.....	12
3.3. Concluzii.....	17
<b>Capitolul 4: Depunerea și caracterizarea de filme subțiri feroelectrice fără plumb NBT</b> .....	18
4.1 Obținerea filmelor.....	19
4.2 Rezultate și discuții – comparație între filmele de NBT și NBT-BT6.....	20
4.3 Rezultate și discuții –caracterizarea filmelor de NBT-BT6.....	22
4.4 Concluzii.....	26
<b>Concluzii generale</b> .....	27
<b>Listă lucrări</b> .....	31
<b>Bibliografie selectivă</b> .....	32

## Introducere

Aparatele electronice moderne precum computerele personale, MP3 playere, telefoanele mobile sunt obiecte fără de care nu mai putem concepe viața de zi cu zi. Viteza cu care aceste aparate se miniaturizează și modernizează a crescut exponențial în ultimii ani, fiind în stransă legatură cu dezvoltarea de materiale și tehnologii de înaltă performanță. În componența tuturor acestor dispozitive se află subansamble ce conțin materiale piezoelectrice și feroelectrice. Un alt domeniu în care aceste materiale sunt prezente este cel al senzorilor. În acest context cercetările legate de obținerea de noi materiale precum și de îmbunătățirea a proprietăților celor deja folosite/clasice sunt intense. În particular, datorită necesităților impuse de continuă miniaturizare a echipamentelor/dispozitivelor de o atenție semnificativă se bucură obținerea de filme subțiri din materiale feroelectrice.

Zirconatul titanat de plumb (PZT) este materialul cel mai utilizat din punct de vedere comercial datorită proprietăților feroelectrice și piezoelectrice extraordinare deținute de acesta, cu numeroase aplicații, cum ar fi elemente de acționare piezoelectrice și traductoare, senzori în infraroșu, condensatori, memorii RAM, MEMS, etc. Dezavantajul lui principal derivă din faptul că are în componență plumb. Din considerente legate de protejarea mediului înconjurător, Uniunea Europeană a dat chiar o directivă RoHS (Restricționarea substanțelor periculoase, 2011/65/UE) privind restricționarea folosirii unor elemente nocive în industrie (plumb, cadmiu, mercur, crom hexavalent, etc.). Termenul limită prevăzut inițial în aceste directive este considerat doar ca orientativ, deoarece trebuie să existe materiale cu proprietăți similare care să înlocuiască sistemele feroelectrice/piezoelectrice pe bază de plumb. În consecință materialele cu un conținut cât mai mic de plumb sau fără plumb se impun atenției comunității științifice. Dintre ele am ales zirconatul titanat de plumb dopat cu lantan ( PLZT) și titanatul de sodiu și bismut (NBT) și respectiv titanatul de sodiu și bismut dopat cu titanat de bariu (NBT-BT). În cazul PLZT, am urmărit îmbunătățirea proprietăților optice și dielectrice ale materialului sub formă de film subțire precum și diminuarea efectelor toxice datorate utilizării titanatului de plumb și zirconiu (PZT) prin doparea acestuia cu lantan. La compușii pe bază de titanat de sodiu și bismut (NBT și NBT-BT) am investigat influența condițiilor experimentale, precum temperatura de depunere și conținutul de BT din țintă asupra structurii cristaline, proprietăților dielectrice, temperaturii de tranziție de fază ale filmelor subțiri.

Lucrarea este structurata în 4 capitole, completate de capitolul introductiv și de bibliografia cumulata a lucrării; la sfârșit se ataseaza lista a publicatiilor doctorandei și a prezentărilor la conferințe de specialitate interne și internaționale.

În capitolul introductiv se prezintă tematica tezei și importanța domeniului în care se situează teza precum și aria de aplicații. De asemenea, este prezentată motivația alegerii acestei teme precum și structura tezei.

În capitolul 1, intitulat Materiale feroelectrice, este prezentată clasa de materiale feroelectrice: materiale dielectrice dipolare care prezintă o polarizare electrică spontană ce poate fi comutată prin aplicarea unui câmp electric extern. Sunt descrise momentele importante în dezvoltarea acestora, precum și principalele lor proprietăți cum ar fi tranzițiile de faza, domeniile feroelectrice, structura de tip perovskit etc. De asemenea sunt prezentate proprietățile importante pentru tehnologia moderna. Tot in acest capitol sunt descrise cele mai importante tipuri de materiale feroelectrice cu și fără plumb.

Capitolul 2, intitulat Metode de obținere și caracterizare a filmelor subțiri feroelectrice, cuprinde informatii legate de tehnicile de depunere folosite pentru obținerea de materiale feroelectrice sub forma de filme subțiri, accentul punându-se pe metoda utilizată în această teză și anume depunerea laser pulsată. În cadrul aceluiași capitol sunt trecute în revistă principalele tehnici folosite pentru caracterizarile morfologice și structurale, precum AFM (Microscopia de Forță Atomică), SEM (Microscopie Electronică de Baleiaj), SE (spectroelipsometria), XRD (Difracția de raze X), TEM (Microscopie electronică prin transmisie) dar și metode de caracterizare electrice și feroelectrice.

Capitolul 3, Depunerea și caracterizarea de filme subțiri feroelectrice cu plumb- PLZT, descrie proprietățile materialului respectiv precum și parametrii folosiți în obținerea filmelor subțiri de zirconat titanat de plumb dopat cu lantan prin PLD. Sunt prezentate și comentate rezultatele experimentale obținute privind morfologia suprafeței (studii de AFM și SEM), cristalinitate (difracție de raze X). În cadrul aceluiași capitol sunt descrise proprietățile optice, electro-optice precum și proprietățile dielectrice și feroelectrice ale filmelor obținute.

În capitolul 4, Depunerea și caracterizarea de filme subțiri feroelectrice fără plumb - NBT și NBT-BT6, sunt investigate filme subțiri feroelectrice din titanat de sodiu și bismut dopat

cu titanat de bariu cu diferite concentrații ale dopantului. Sunt prezentate proprietățile acestor materiale, aria lor de aplicabilitate precum și parametrii folosiți pentru obținerea acestora sub forma de filme subțiri prin depunere laser pulsată. Acest capitol raportează proprietățile structurale și morfologice dar și caracteristicile dielectrice și feroelectrice ale filmelor obținute.

Fiecare capitol este însoțit de bibliografie de specialitate, care cuprinde atât titluri ale unor lucrări/carti tradiționale și fundamentale din domeniu precum și publicații cu date foarte recente.

## **Capitolul 1: Materiale feroelectrice**

### **1.1 Istoria feroelectricității**

Fenomenul de feroelectricitate a fost descoperit pentru prima dată în 1921 în sarea Rochelle. Aceasta a fost concepută prima dată în laboratorul fraților Seignette în secolul XVII pentru a fi folosită în scopuri medicinale. Denumirea de feroelectricitate i-a fost atribuită prin analogie cu feromagnetismul, care este proprietatea unor metale și aliaje de a avea ordine magnetică spontană.

Materiale feroelectrice sunt o clasă de materiale dielectrice dipolare care prezintă o polarizare electrică spontană ce poate fi inversată prin aplicarea unui câmp electric extern. Această caracteristică unică este un subiect de cercetare foarte interesant, atât pentru fizica fundamentală, precum și în ingineria mecanică și electrică.

### **1.2 Proprietăți generale ale feroelectricilor**

Feroelectricii sunt materiale polare, aparținând familiei piezoelectricilor ce posedă cel puțin două orientări de echilibru ale vectorului polarizării spontane în absența unui câmp electric. În prezența unui câmp electric extern, vectorul polarizare spontană poate comuta între cele două orientări de echilibru.

Din punct de vedere al simetriei toate cristalele feroelectrice aparțin unuia din cele 10 grupuri punctuale polare (cristale piroelectrice). Cele 10 grupuri cristalografice polare fac parte din familia celor 20 de grupuri punctuale noncentrosimetrice în care apare efectul piezoelectric,

numite și grupuri punctuale piezoelectrice, rezultând că orice feroelectric este piroelectric iar orice piroelectric este piezoelectric.

Acestea sunt în același timp și piezoelectrice. Efectul piezoelectric constă în apariția unei sarcini atunci când asupra cristalului este aplicată o tensiune mecanică. Sarcina apare în urma modificării poziției atomilor sub acțiunea tensiunii mecanice aplicate, ceea ce duce la modificarea polarizării spontane. De asemenea, materialele feroelectrice prezintă și proprietăți piroelectrice.

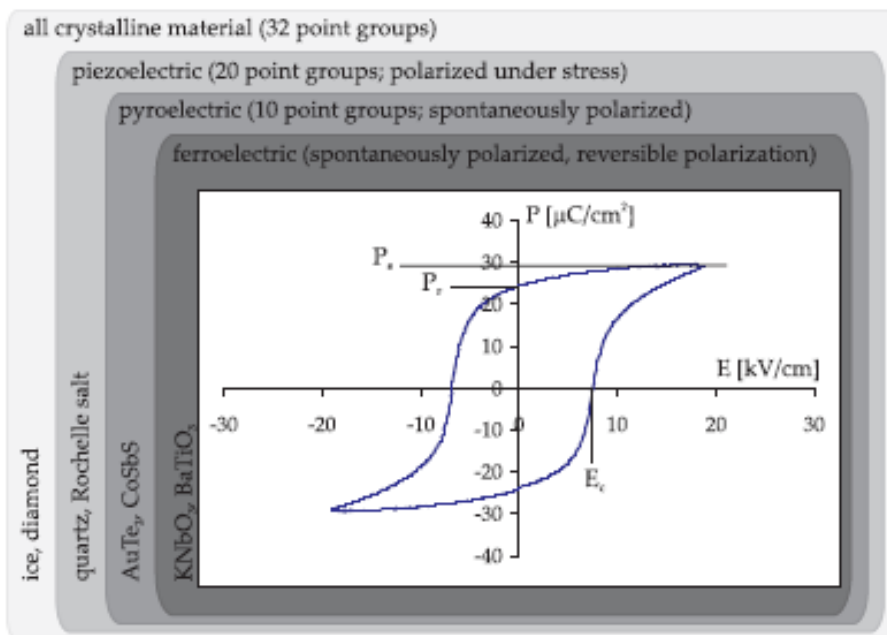


Figura 1. Diagrama grupurilor și subgroupurilor cristalografice ce definesc piezoelectricitatea, piroelectricitatea și feroelectricitatea. Pe verticală se regăsesc câteva exemple de material și fiecare subgroup. Deasupra se află o curbă tipică de histerezis a unui material feroelectric.[1]

Materialele feroelectrice permit o tranziție structurală de fază de la starea feroelectrică la temperaturi joase, la starea paraelectrică (sau nonferoelectrică), la temperaturi înalte. Această mișcarea termică poate distruge ordinea feroelectrică iar simetria în cazul fazei paraelectrice este întotdeauna mai înaltă decât în cazul fazei feroelectrice. Temperatura la care se produce tranziția de fază poartă numele de punct Curie,  $T_C$ .

Majoritatea materialelor feroelectrice de interes au structura de tip perovskit, iar această structură, în mod ideal este cubică cu formula  $ABO_3$ , cationii A fiind situați în colțurile cubului (metale mono-sau bivalente), cationii B în centrul cubului, iar anionii  $O_2^-$  situați în centrele fețelor cubului.

### **1.3 Aplicații ale materialelor feroelectrice**

Materialele feroelectrice posedă o multitudine de proprietăți folositoare în tehnologia moderna. De exemplu, feroelectricii au o aplicabilitate ridicată în microelectronică: memorii cu acces aleatoriu non-volatile, condensatori, ghiduri de unda sau detectori IR, dispozitive senzorialice, dispozitive piroelectrice, dispozitive piezoelectrice.

### **1.4 Tipuri de materiale feroelectrice**

Cu câteva excepții, materialele ce domină piața dispozitivelor piezoelectrice sunt soluțiile oxidice pe baza de plumb: zirconat titanat de plumb  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  - PZT și feroelectricii relaxori cum ar fi  $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - xPbTiO_3$  - PMN-PT[2]. Acest tip de material – PZT – cu câteva modificări chimice, este de departe cel mai folosit material piezoelectric [3].

Chiar și așa, din cauza toxicității plumbului [4,5], au început să se facă investigații asupra înlocuitorilor materialelor ce se bazează pe acesta. Acestea au început încă din 1950, dar abia în ultimii ani, odată cu creșterea conștientizării efectelor nocive asupra mediului înconjurător, dar și preocupărilor legislative [6], preocuparea cercetătorilor din lumea întreagă pentru dezvoltarea și descoperirea de materiale piezoelectrice și feroelectrice fără plumb a început să crească intens [7,8,9].

## **Capitolul 2: Metode de obținere și caracterizare a filmelor subțiri feroelectrice**

### **2.1 Tehnici de depunere a filmelor feroelectrice**

În domeniul științei materialelor, posibilitatea aproape infinită de a concepe combinații noi de materiale cu proprietăți chimice, fizice și mecanice diferite de cele inițiale, a schimbat societatea modernă. Miniaturizarea dispozitivelor electronice a devenit o mare provocare pentru oamenii de știință, având în vedere multitudinea acestora. Tehnologia modernă necesită

utilizarea de filme subțiri pentru diferite aplicații cum ar fi memorii feroelectrice nonvolatile, dispozitive de unde acustice de suprafață, dispozitive piroelectrice etc [10]

O film subțire este definit ca fiind un material redus dimensional, creat prin condensarea diferitelor specii atomice / moleculare / ionice ale materiei însă având aceeași funcționalitate ca și materialul volumic inițial [11]. „Subțire” este un termen relativ, și poate varia în funcție de destinația stratului respectiv, însă în cea mai mare parte din cazuri tehnicile de depunere permit controlul grosimii unui strat subțire în jurul unor valori de câteva zeci sau sute de nanometri.

Proprietățile filmelor subțiri depind de metoda de depunere. Principalele moduri prin care se pot realiza straturile subțiri sunt, în funcție de natura procesului, chimice, fizice sau mixte.

## **2.2 Tehnici de depunere utilizate - PLD**

Filmele subțiri de PLZT și NBT precum și NBT-BT au fost depuse, de-a lungul anilor, prin mai multe tehnici de depunere. Cel mai important aspect în obținerea unui film subțire de PZT bun este conservarea stoichiometriei corecte, mai precis conservarea conținutului de plumb, care este ușor de realizat atunci când metoda de depunere cu laseri pulsați - PLD este utilizată.

În literatura de specialitate, depunerea laser pulsată reprezintă întotdeauna o succesiune de două procese: **vaporizarea unui material-țintă ce este urmată de depunerea vaporilor acestuia pe un colector - substrat aflat la o anumită distanță și plasat, în general, paralel cu ținta.**

Reprezentarea instalației de ablație pentru PLD este schițată în figura 2. Un fascicul laser iradiază uniform ținta, iar printr-o selecție optimă a parametrilor de lucru precum lungimea de undă, fluența, gazul din incinta de lucru și presiunea acestuia, temperatura substratului și distanța dintre țintă și substrat, este posibilă controlarea calității filmelor depuse, chiar și în cazul unor stoichiometrii complexe. Materialul ablat cu laserul, aflat în expansiune sub forma unei plame, poate fi colectat pe un substrat în vederea obținerii de filme subțiri.



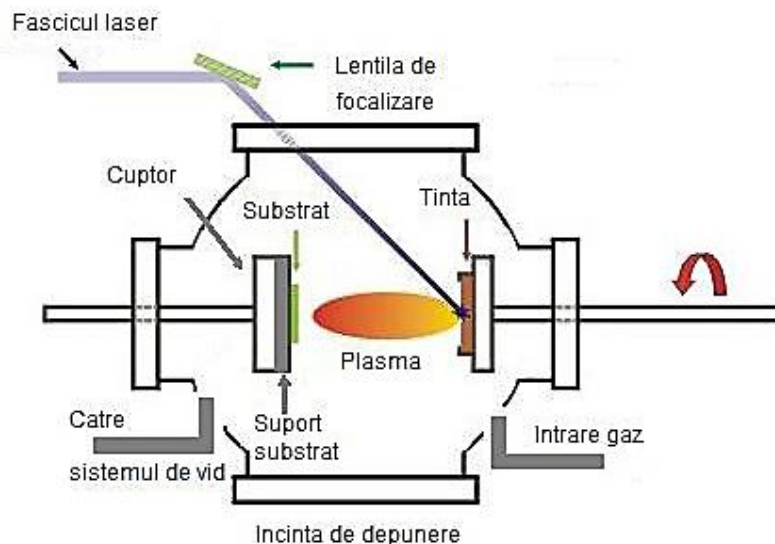


Figura 2: Reprezentarea schematică a sistemului de depunere cu laseri pulsați [12]

Incinta de depunere conține un suport pentru țintă și un suport pentru substrat și este echipată cu un sistem de vid. Pentru depunerea filmelor subțiri multistrat, suportul pentru țintă are aspectul unui carusel ce conține mai multe ținte. În mod normal, suportul țintei este rotit și traslatat continuu în timpul depunerii.

Substratul, montat paralel cu țintă, poate fi încălzit – cuptoarele din laboratoarele noastre putând atinge valori de până la 750°C. Presiunea din camera de depunere poate ajunge la  $10^{-6}$  mbar. Un laser de putere mare este utilizat ca sursă de energie externă pentru vaporizarea materialului și depunerea filmelor subțiri.

Alegerea laserului și stabilirea parametrilor săi de funcționare (lungime de undă, fluența, frecvența de repetiție a pulsurilor, durata pulsului laser) depind de proprietățile fizice ale țintei care trebuie, ca primă condiție, să absoarbă radiația laser.

În concluzie, tehnica de depunere cu laseri pulsați este simplă din punct de vedere tehnologic, fiind una dintre cele mai accesibile tehnici de obținere a filmelor subțiri din punct de vedere al dispozitivului experimental. Mecanismele ce duc la ablația și depunerea de material pe substrat depind atât de caracteristicile laserului, cât și de proprietățile optice, morfologice și termodinamice ale materialului țintei.

### **2.3 Metode de caracterizare a filmelor feroelectrice**

După cum am arătat în aceasta teză de doctorat am folosit ca metodă de depunere ablația laser pulsată. În cele ce urmează sunt prezentate pe scurt și câteva dintre metodele experimentale folosite pentru analiza proprietăților straturilor subțiri obținute prin metoda de depunere amintită.

Pentru analiza morfologiei suprafețelor filmelor subțiri feroelectrice obținute s-au folosit următoarele tehnici de caracterizare: microscopia de forță atomică, microscopia electronică de baleiaj și spectroelipsometria. Pentru analiza structurii filmelor subțiri feroelectrice obținute s-au folosit difracția de raze X - XRD și microscopia electronică prin transmisie – TEM. Pentru a studia proprietățile dielectrice, piezoelectrice și feroelectrice ale filmelor subțiri obținute s-au folosit spectroscopia dielectrică și microscopia de forță atomică pentru răspuns piezoelectric – PFM.

## **Capitolul 3: Depunerea și caracterizarea de filme subțiri feroelectrice cu plumb PLZT**

Zirconatul titanat de plumb dopat cu lantan (PLZT), membru al familiei de feroelectrice, reprezintă o clasă foarte interesantă de materiale cu aplicații optice și optoelectronice, datorită transparenței ridicate, gamei largi de compoziții și proprietăți electro-optice remarcabile. PLZT-ul este utilizat pe scară largă în aplicații electro-optice și se caracterizează printr-o anomalie dielectrică largă în jurul valorii de 24°C (temperatura camerei) pentru concentrații mai mari de La decât limita critică. Prin doparea cu lantan a zirconatului titanat de plumb se obțin proprietăți superioare celor ale PZT-ului: constantă dielectrică mai mare, câmp coercitiv mai mic și coeficienți electromecanici de cuplaj mari.

De aceea, în această capitol s-a studiat influențadiferiților parametri de depunere: temperatura substratului, lungimea de undă, fluența laser etc. asupra proprietăților filmelor, alegând pentru investigațiile noastre compoziția  $(\text{Pb}_{1-3x/2} \text{La}_x)(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  cu  $x = 0,22$  (PLZT 22/20/80), după cum se vede din diagrama de fază din figura 3.

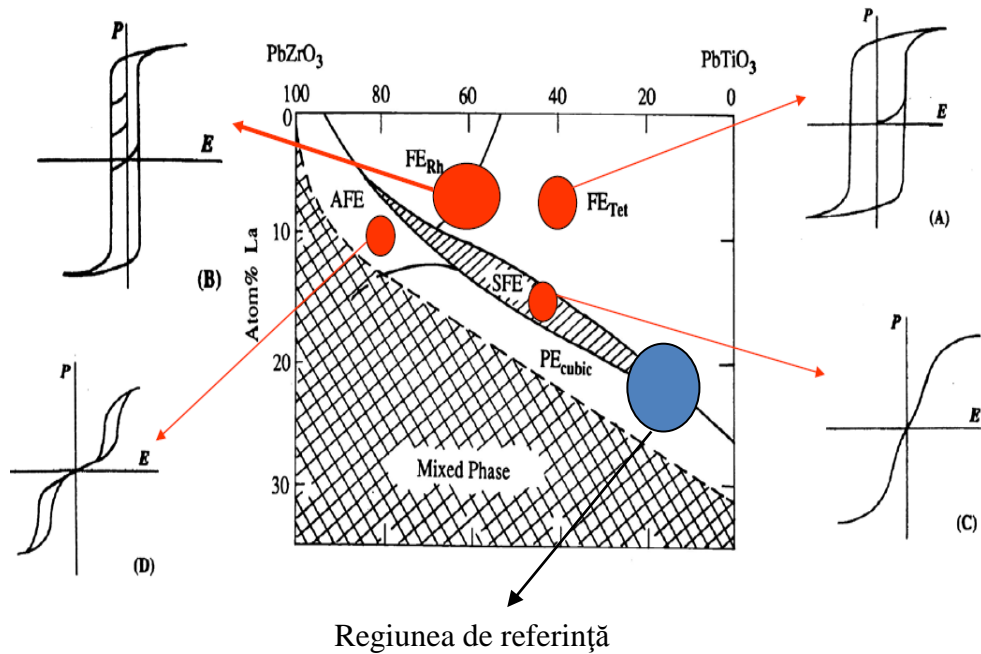


Figura 3 Curbe de histeresis tipice obținute pentru PLZT având compoziții diverse pentru aplicații diverse: a) memorii FE liniare; b) memorii NVFRAM; c) memorii „slim-loop” SFE; d) comportament antiferoelectric [13]

În mod particular s-a insistat asupra comportamentului electro-optic al acestor filme integrate într-o heterostructură de test complet oxidică de tip TCO/ feroelectric/ substrat oxidic conductor.

### 3.1 Obținerea filmelor

Filmele subțiri de PLZT 22/20/80 au fost depuse pe diferite substraturi – SRO/STO și STON prin metoda PLD [14,15]. Creșterea filmelor de PLZT a fost realizată utilizând un laser ArF la lungimea de undă de 193 nm și la o frecvență de 10 Hz, cu o valoare a fluenței laser de  $1,8 \text{ J/cm}^2$ . Distanța țintă-substrat a fost menținută la 50 mm pentru a obține filme subțiri de PLZT de înaltă calitate, cu un timp de depunere de 60 min.

### 3.2 Rezultate și discuții

Din imaginile AFM (Fig. 4a), b)) se observă că tipul de substrat influențează morfologia filmelor: cele obținute pe SRO/STO sunt mai compacte decât cele obținute pe Nb: STO. Filmul depus pe substrat de STON este uniform, cu cristalite rotunde cu dimensiuni de 300 nm; valoarea rugozității este scăzută, în jur de 12 nm. De asemenea am observat că suprafața filmului subțire de PLZT / SRO / STO are o rugozitate relativ mică (circa 7 nm), fără picături sau alte defecte.

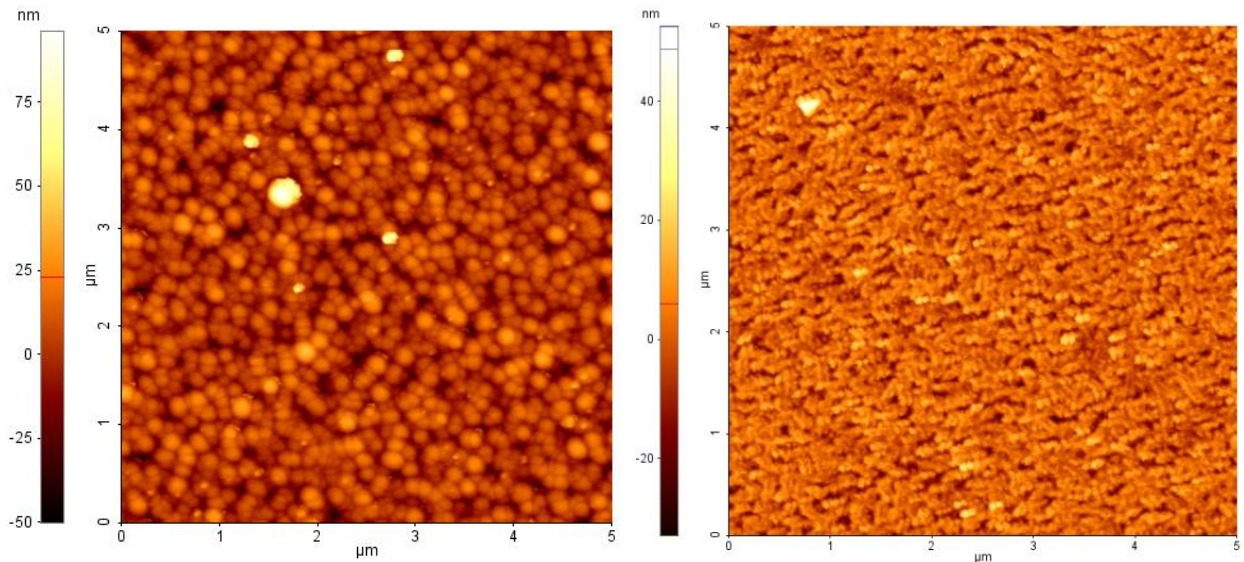


Fig.4. Imaginile AFM ale filmelor subțiri de 22/20/80 PLZT depuse pe:a) Nb: STO, RMS=11.5 nm b) SRO/STO, RMS=7nm

Figura 5 prezintă spectrele XRD ale filmelor subțiri de PLZT 22/20/80 depuse pe STON. Se poate observa că substratul de STON induce o direcție de creștere orientată pe axa c. Parametrii cubici de rețea - 3.991 Å pentru filmul pe Nb: STO - sunt aproape de valoarea în formă volumică a PLZT de 3.987 Å, ceea ce indică faptul că filmele de PLZT sunt relaxoare iar stoichiometria este similară cu compoziția chimică a țintei, lucru confirmat prin experimente de spectroscopie de masă a ionilor secundari (SIMS) [14].

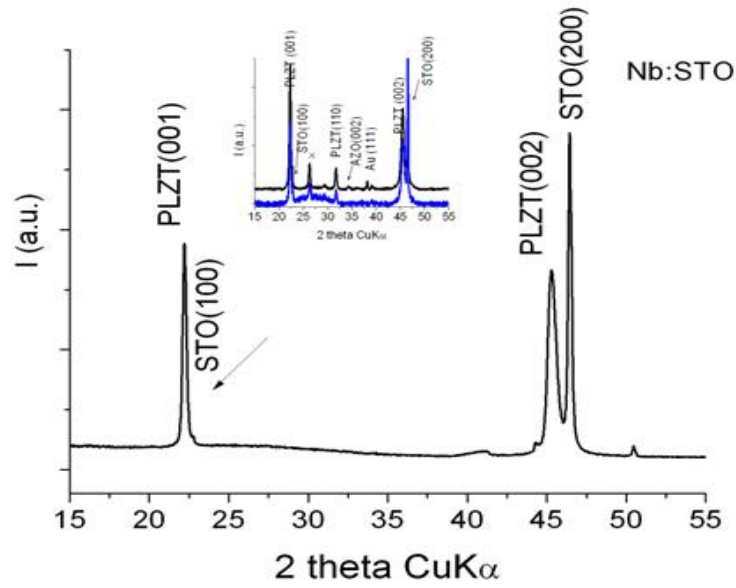


Fig.5.Spectrele XRD ale filmelor subțiri de PLZT 22/20/80 depuse pe Nb:STO

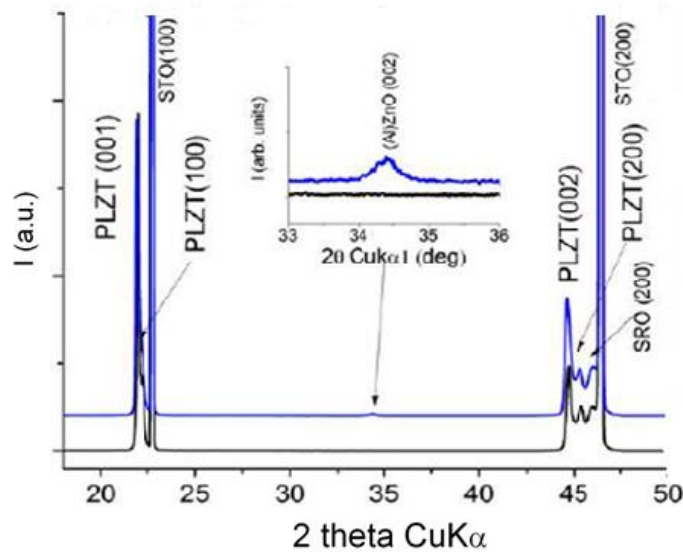


Fig. 6.Spectrele XRD ale filmelor subțiri de PLZT 22/20/80 depuse pe substraturi de SRO/STO, înainte și după depunerea de AZO

În fig. 6 sunt prezentate spectrele de difracție out-of-plane  $2\theta / \omega$  ale filmelor subțiri de PLZT înainte și după depunerea de Al: ZnO (AZO). Filmele prezintă numai reflecții (h00) / (00l), fără alte picuri parazite, de exemplu, (101), sau faze metastabile piroclorice. Spectrul XRD

al filmului subțire după depunerea de AZO relevă aceleași caracteristici structurale ale PLZT-ului dar și prezența unui pic de Zn(Al)O(002) suplimentar.

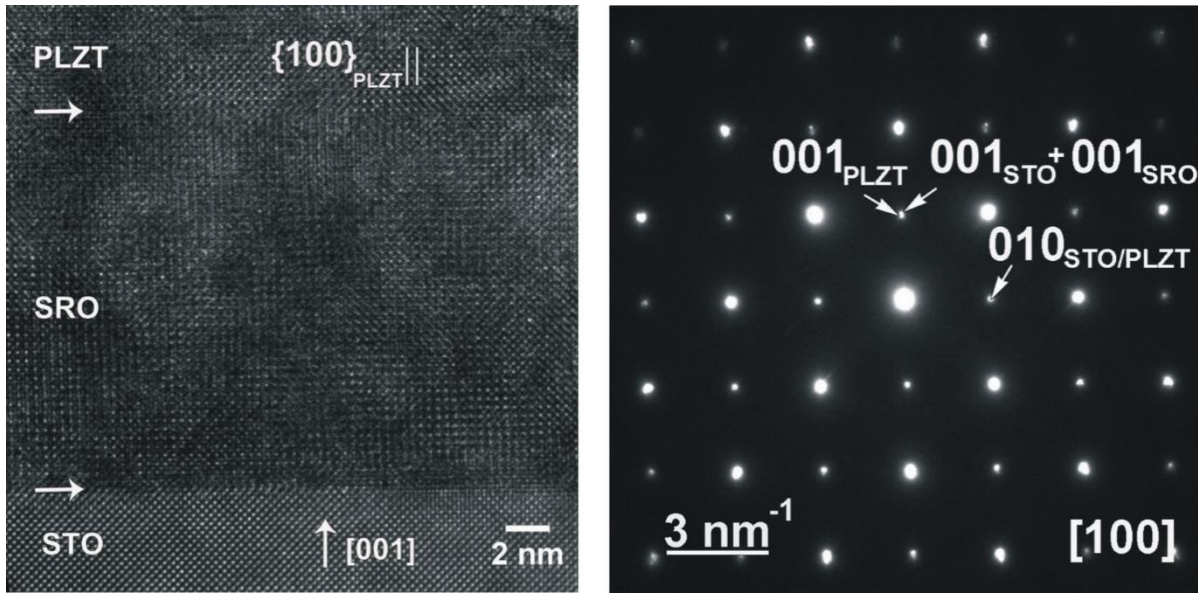


Fig. 7 (a) Imaginea HRTEM a structurii multistrat PLZT / SRO / STO (b) Modelul SAED înregistrat pe structura multistrat PLZT / SRO / STO (corespunzător al imaginii (a)).

Figura 7, imaginea HRTEM a structurii multistrat PLZT / SRO / STO demonstrează creșterea epitaxială și calitatea excelentă a interfețelor STO / SRO și SRO / PLZT. Imaginea SAED confirmă, de asemenea, creșterea epitaxială a straturilor de PLZT și SRO pe substratul de STO (001) (Fig. 7b). În ceea ce privește difractogramele de raze X, a fost folosită celula de rețea pseudocubică pentru  $\text{SrRuO}_3$  (în locul celei ortorombice), pentru calibrarea difracției.

Pentru testarea proprietăților feroelectrice în filme subțiri de PLZT a fost folosit microscopul de forță atomică în modul piezo. Filmele subțiri de PLZT (22/20/80) prezintă proprietăți piezoelectrice bune, așa cum se poate observă și din Fig. 8. Valorile măsurate ale coeficientului piezoelectric efectiv, cu cea mai mare valoare fiind de  $d_{33}^{\text{eff}} \approx 35 \text{ pm / V}$ , sunt puțin mai mici decât valoarea  $d_{33}^{\text{eff}} \approx 50 \text{ pm / V}$  măsurată pe straturile subțiri de PZT 20/80 depuse pe substraturi de  $\text{SrTiO}_3$ [16].

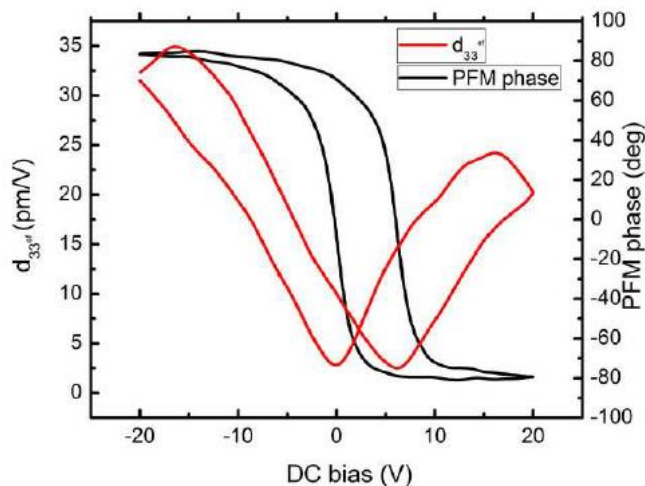


Fig.8. Măsurătorile piezo ale filmelor subțiri de PLZT / SRO / STO

Permitivitatea și pierderile dielectrice ale filmelor subțiri depuse pe substrat PLZT/ SRO/ STO masurate în gama de frecvențe 100 Hz - 1 MHz sunt prezentate în Fig. 9a[15]. Comparativ, sunt prezentate valorile constantei și pierderilor dielectrice ale unui film subțire de PLZT depus pe un alt tip de electrod și anume Pt/Si. După cum se poate observa, pe lângă valorile ridicate ale pierderilor dielectrice și ale valorii scăzute a constantei dielectrice, la aproximativ 100 kHz apare un puternic maxim de relaxare dielectrică pentru PLZT / SRO / STO, în ciuda proprietăților structurale și compoziționale excelente.

Fig. 9b prezintă variația permitivității și a pierderilor dielectrice cu temperatura la frecvențe diferite. Creșterea puternică a pierderilor dielectrice peste  $T = 450$  K, mai ales la o frecvență mai mică, se datorează contribuției conductivității. Într-adevar, există o puternică componentă a conductivității dc măsurată la  $T = 454$  K, reprezentată în interiorul figurii. Vârful larg al curbelor  $\epsilon$ -T indică tranziția de fază de la paraelectric la ferroelectric al filmului de PLZT, care este deplasată în sus cu aproximativ 140 K față de vârful temperaturii de susceptibilitate  $T_m^b$  în probele în formă volumică.

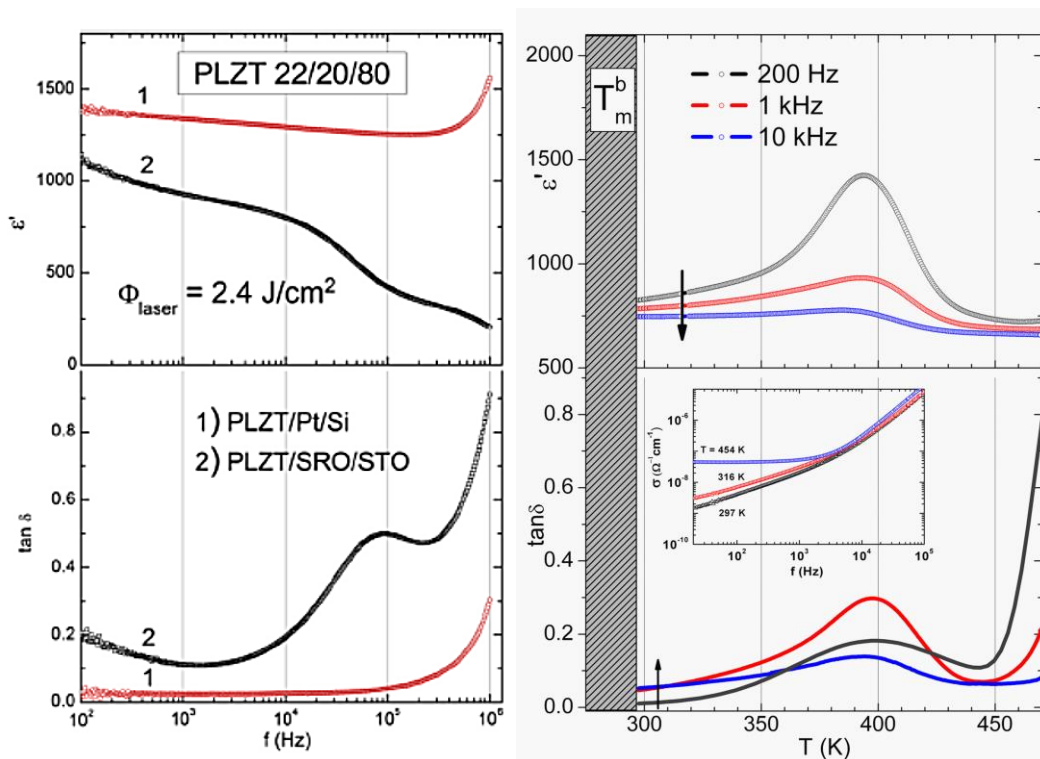


Fig.9 a. Spectrele permitivitatii dielectrice ale filmelor de PLZT depuse pe SRO / STO.

Comparativ, proprietățile dielectrice ale unui film subțire de PLZT/Pt/Si. b. Variația permitivității și a pierderilor dielectrice cu temperatura pentru diferite frecvențe măsurate pe filmul de PLZT.  $T_m^b$  reprezintă temperatura maximă a permitivității dielectrice în formă volumică, în timp ce săgețile indică creșterea frecvenței semnalului. În interiorul figurii, este prezentată variația de curent alternativ cu frecvența la diferite temperaturi.

Investigațiile electro-optice au fost realizate în continuare prin măsuratori de spectro-elipsometrie. Măsurătorile au fost efectuate între 300 nm și 1200 nm în spectrul fără câmp electric aplicat, la un unghi fix de incidență pentru obținerea parametrilor elipsometrici clasici  $\Psi$  (amplitudine) și  $\Delta$  (faza) ca o funcție de energie.

Comportamentul electro-optic al filmelor subțiri de PLZT / Nb: STO, pentru  $\lambda = 540 \text{ nm}$ , un unghi polar de incidență de  $65^\circ$  și cu o valoare calculată a indicelui de refracție de aproximativ  $n=2,26$  este prezentat în Fig. 10.



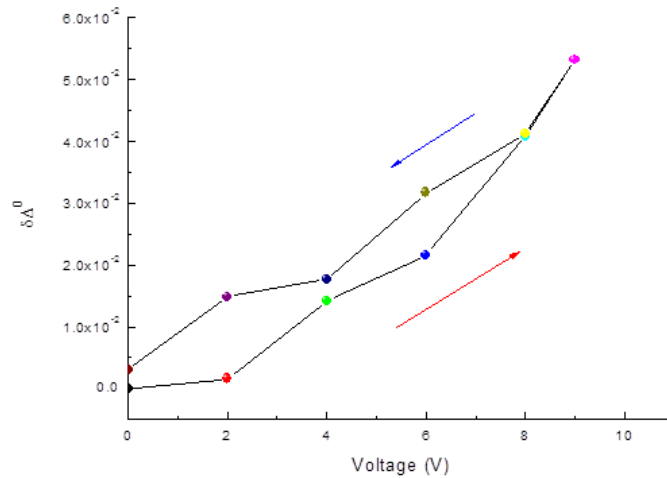


Fig.10. Diferența de fază pentru filmul subțire de PLZT 22/20/80 depus pe Nb: STO ca o funcție a câmpului electric de curent continuu aplicat la  $\lambda = 540 \text{ nm}$  și un unghi polar de incidență de  $65^\circ$ .

Coeficientul pătratic al efectului electro-optic poate fi calculat cu formula:

$$R = \frac{\delta\Delta\lambda}{\pi n^3 E_z^2 d}$$

unde  $\delta\Delta$  este defazajul relativ în rad,  $\lambda$  este lungimea de undă,  $n$  este indicele de refracție al filmului,  $E_z$  este câmpul electric aplicat iar  $d$  este grosimea filmului în nm. Valoarea calculată este de  $R = 0,331 * 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ , care este o valoare relativ mică comparativ cu valoarea în formă volumică, însă mult mai mare decât pentru materialele utilizate ca standard industrial, ca de exemplu valoarea pentru tantalatul de potasiu -  $\text{KTaO}_3$  este de  $0,21 * 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$  [14,17].

## Concluzii

Au fost studiate comportamentul pătratic electro-optic și proprietățile dielectrice ale filmelor subțiri de  $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ ,  $x = 0,22$  (PLZT 22/20/80) depuse pe substraturi de Nb: STO și SRO / STO. Filmele subțiri feroelectrice de PLZT au fost obținute prin depunere laser pulsată. Analizele structurale și compoziționale efectuate arată natura epitaxială a filmelor, împreună cu o stoichiometrie ce se conservă de-a lungul grosimii filmelor.

Pentru ambele tipuri de substrate folosite s-a observat o calitate structurală foarte bună, măsurătorile de XRD și TEM confirmând modul epitaxial de creștere a straturilor de PLZT. Măsurătorile feroelectrice au demonstrat proprietăți tipice ale unui material relaxor pentru compoziția PLZT 22/20/80. Folosind spectro-elipsometria ca și tehnică de măsură au fost determinate comportamentele electro-optice pentru straturile subțiri de PLZT depuse pe cele două tipuri de substrat. Dacă în cazul straturilor depuse pe STON, comportamentul electro-optic este de tip quadratic - Kerr cu o valoare a coeficientului pătratic electro-optic de  $0.331 * 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ , în cazul probelor depuse pe SRO/STO comportamentul electro-optic este liniar datorită deformării suplimentare introduse în stratul subțire de PLZT de suportul de SRO folosit.

#### **Capitolul 4: Depunerea și caracterizarea de filme subțiri feroelectrice fără plumb - NBT**

Materialele perovskitice feroelectrice bazate pe  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) sunt considerate printre cele mai promițătoare materiale substituente ale  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) - ului în dispozitivele concepute pentru a respecta standardele și legislația de mediu [18]. Titanatul de sodiu și bismut face parte din categoria materialelor cu structură de tip perovskit ( $\text{ABO}_3$ ), în care nodurile din poziția A sunt constituite dintr-un amestec de cationi  $0,5 \text{ Bi}^{3+}$  și  $0,5 \text{ Na}^{1+}$  așa cum se observă și din figura 11. Încă de la descoperirea sa de către cercetătorul Smolensky în anul 1960 [19], proprietățile fizice ale acestuia precum și structura cristalină sau tranzițiile de fază au fost intens studiate.

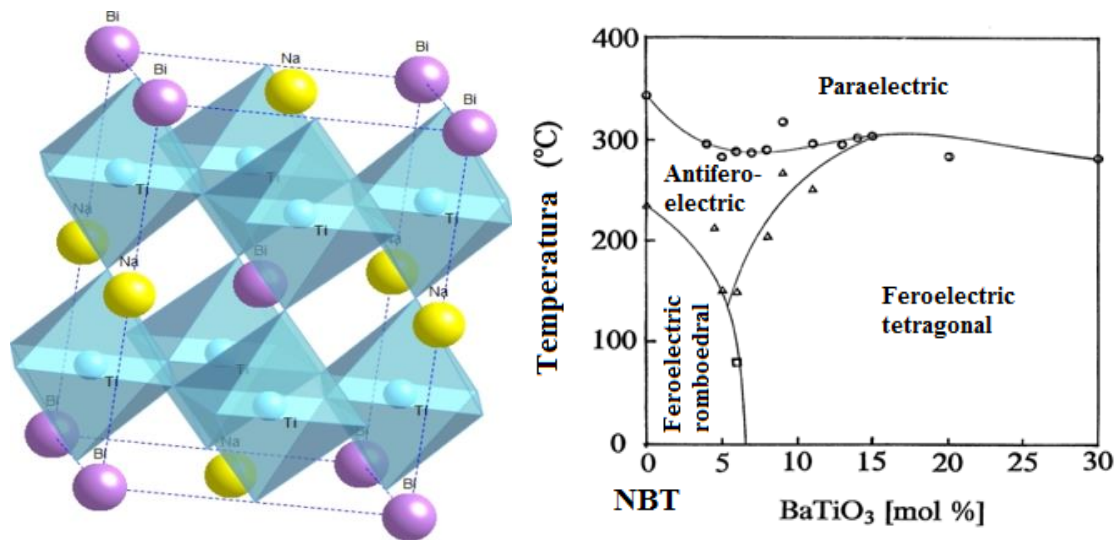


Figura 11: a. Structura pseudo-cubică a  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) [20], b. Diagrama de fază a sistemului  $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$  în care sunt evidențiate granițele morfotropice de fază, între cele două faze feroelectrice: romboedrală și tetragonală [21].

Compusul perovskitic  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ , prezintă o graniță morfotropică de fază (Morphotropic Phase Boundary - MPB) între fază romboedrală și cea tetragonală pentru valori ale lui  $x = 0,06 - 0,07$  (figura 11b), în jurul cărora proprietățile acestui material se îmbunătățesc considerabil ( $T_C = 320^\circ\text{C}$ ,  $d_{33} \sim 450 \text{ pC/N}$ ). Deformarea relativă este de până la 85%, fapt ce dovedește dependența proprietăților feroelectrice ale compoziției  $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$  de conținutul în  $\text{BaTiO}_3$  [22, 23, 24, 25].

#### 4.1 Obținerea filmelor

Pentru obținerea filmelor de NBT și NBT-BT a fost utilizată tehnica de depunere laser pulsată (PLD), pornind de la ținte cu compoziție  $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$  ( $x=0$  și  $0.06$ ). Pentru depunerea filmelor s-a folosit un laser Sorelite II Nd: YAG cu o lungime de undă de 265 nm, cu o durată a pulsului de 5 ns și o frecvență de 10 Hz. Fluența laserului a fost stabilită la  $1,6 \text{ J/cm}^2$ . Pentru creșterea filmelor subțiri de  $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$  cu un grad ridicat de cristalinitate, orientate (001) s-au folosit substraturi comerciale de platină depuse pe siliciu ( $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), amplasate la o distanță de aproximativ 4,3 cm de țintă.

## 4.2 Rezultate și discuții – Comparație între filmele de NBT și NBT-BT6

Am investigat prin microscopie de forță atomică modul de creștere a filmelor subțiri de NBT și NBT-BT6 pe substraturi de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si deoarece acestea sunt relativ ieftine și pot fi folosite la măsuratori electrice.

Din imaginile AFM (figura 12, 13) obținute pe filmele de NBT, s-a observat că cele depuse din ținta de NBT prezintă un aspect continuu și relativ uniform, fără picături sau formațiuni de tip “droplet”, rugozitatea fiind de aproximativ 30 nm, iar cele obținute din ținta de NBT-BT6 (fig 4.4) prezintă o morfologie destul de diferită cu o rugozitate de aproximativ 40 nm.

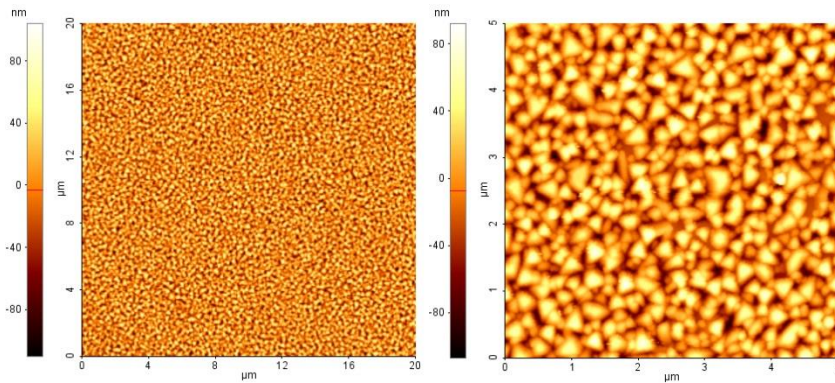


Fig. 12 Imaginile AFM ale filmelor de NBT depuse pe substraturi de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si la temperatura de 730 °C. Suprafețele din imagini sunt pe arii de 20x20 μm<sup>2</sup> (a) și 5x5 μm<sup>2</sup> (b).

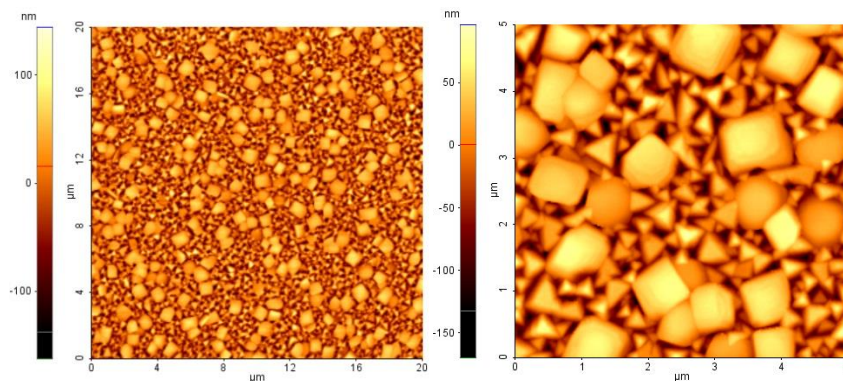


Fig. 13 Imaginile AFM a filmelor de NBT-BT6 depuse pe substraturi de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si la temperatura de 730 °C. Suprafețele din imagini sunt pe arii de 20x20 μm<sup>2</sup> (a) și 5x5 μm<sup>2</sup> (b).

Spectrele de raze X țintelor și filmelor de NBT și NBT-BT6 depuse pe Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si sunt prezentate în figura 14 a. Spectrul țintei de NBT prezintă o structură tipic romboedrală, ce poate fi descrisă ca o celulă pseudo-cubică ( $\alpha = 89,8^\circ$ ) cu o valoare a parametrului de rețea  $a = 3,89 \text{ \AA}$ . Aceasta este identică cu valoarea standard pentru acest material. Pe același grafic, se observă că modelul corespunde filmului de NBT crescut pe Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si.

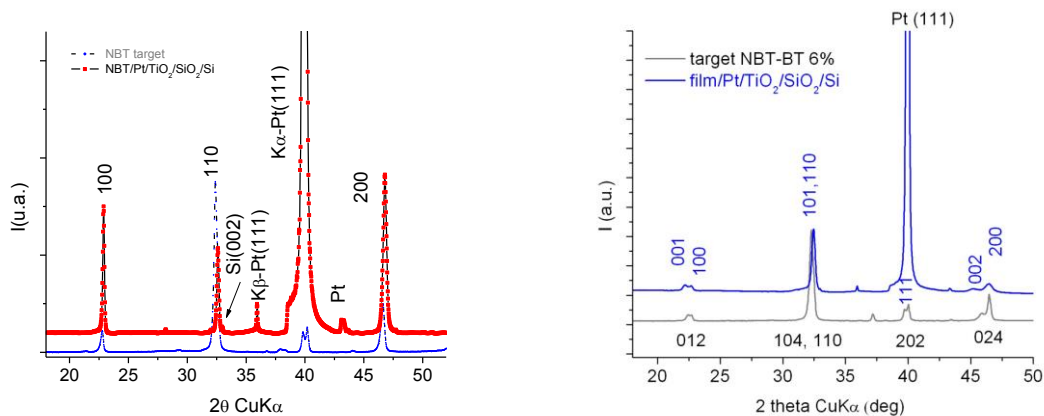


Fig. 14.a. Spectrul XRD a probei de NBT depusă pe un substrat de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Spectrul din partea de jos corespunde țintei. b. Spectrul XRD a probei de NBT-BT6 depusă pe un substrat de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Spectrul din partea de jos corespunde țintei.

Studiile asupra filmelor subțiri de NBT-BT6 (Fig. 14.b.) au evidențiat că acestea depind în mod critic de compoziție și de presiunea oxigenului din timpul depunerii: variații mici ale acestui parametru induc modificări structurale până la apariția diferitelor faze parazitare.

Am arătat că filmele obținute din ținta de NBT prezintă valori excelente ale permitivității dielectrice, mult îmbunătățite față de valorile raportate în formă volumică până la acest moment. Dispersia de frecvență este oarecum mai mare, dar valorile constantei dielectrice sunt mult mai mari decât în formă volumică, de aproape 1560 la 1 kHz (față de 700 în volum). În cazul filmelor de NBT-BT, valoarea constantei dielectrice la 1 kHz este mai mare sub formă de film subțire ( $\epsilon_r \sim 2500$ ) față de forma volumică ( $\epsilon_r \sim 1850$ ), în timp ce, la frecvența de 10 kHz valorile obținute sunt similare ( $\epsilon_r \sim 1800$ ) pentru ambele forme studiate (film subțire și formă volumică). Pierderile dielectrice ( $\text{tg } \delta$ ) sunt mai mari în cazul ambelor compoziții, atât pentru NBT cât și pentru NBT-BT6, sub formă de film subțire față de forma volumică.

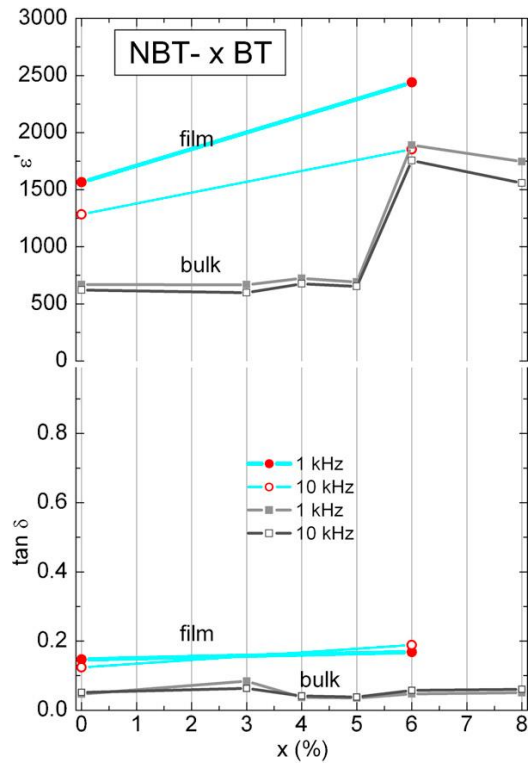


Fig. 15: Valorile constantelor dielectrice și a pierderilor dielectrice pentru NBT și NBT-BT6 în formă volumică și sub formă de filme subțiri.

#### 4.3 Rezultate și discuții – caracterizarea filmelor de NBT-BT6

În urma investigațiilor asupra celor două compoziții, NBT și NBT-BT6 putem trage concluzia că proprietățile dielectrice sunt superioare pentru filmele obținute din ținta dopată de NBT-BT6 față de filmele obținute din cea nedopată de NBT și de asemenea net superioare față de anumite compoziții pe bază de plumb PZT.

Din imaginile AFM (fig.16) s-au putut distinge cristalite cu aspect predominant triunghiular la 730 °C, cu aspect fațetat predominant romboedral la 650 °C și un amestec al celor două la probele obținute la 700 °C.

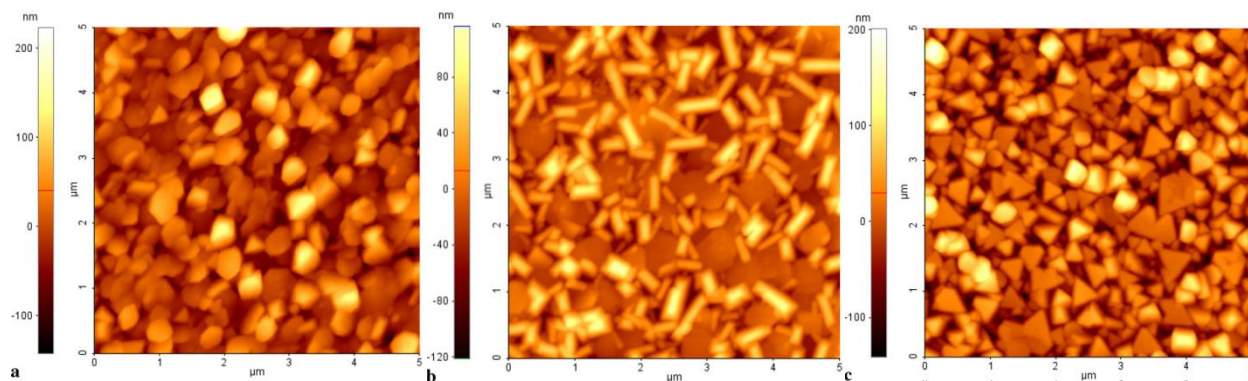


Fig. 16 Imaginile AFM a filmelor de NBT-BT6 depuse pe substraturi de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si la diferite temperaturi: a. 650 °C, b. 700 °C, c. 730 °C. Suprafețele din imagini sunt pe arii de 5x5 μm<sup>2</sup>.

Figura 17 afișează spectrele XRD ale filmelor NBT-BT6 depuse la trei temperaturi, 650°C, 700°C și 730°C în comparație cu cel al țintei folosite. Spectrele indică formarea unor filme policristaline cu orientări aleatorii a căror structură de faze e puternic dependentă de temperatura substratului. Observăm că spectrul XRD al țintei de NBT-BT6 corespunde unui amestec de faze între cea romboedrală R3c și tetragonală P4mm, așa cum se arată prin divizarea vârfurilor (111) și (200), (012) și (024) în modelul de mai jos în Fig. 17 [26].

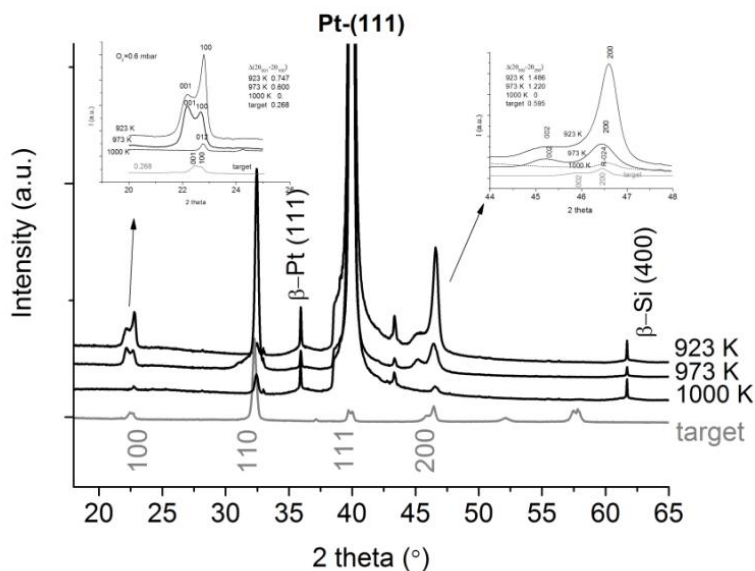


Fig. 17 Spectrul XRD al probelor de NBT-BT6% depuse pe un substrat de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si la diferite temperaturi (650°C, 700°C și 730°C). Spectrul din partea de jos corespunde țintei

Corelând imaginile AFM cu spectrele obținute putem spune că formele triunghiulare prezente la 730°C indic prezența maximului (111), în timp ce cristalitele pătrate sau rectangulare prezente la 650°C și 700°C corespund maximelor (100) și (110).

Pentru determinarea proprietăților dielectrice, piezoelectrice și feroelectrice, pe suprafața filmelor investigate au fost depuși cu ajutorul unei măști, electrozi circulari de Au (cu aria de 0,22 mm<sup>2</sup>), electrodul inferior fiind Pt. Valorile locale măsurate ale  $d_{33}^{eff}$  ( $\approx 83$  pm / V) sunt chiar mai mari decât cele raportate anterior pentru NBT sau pentru filmele subțiri pe baza de plumb, cum ar fi Pb (ZrTi)O<sub>3</sub> sau PbTiO<sub>3</sub> [27]. Cu toate acestea, aceste valori ale  $d_{33}^{eff}$  sunt mai mici decât ale ceramicilor în formă volumică NBT-BT6, care sunt raportate a fi de 100 pm/ V.

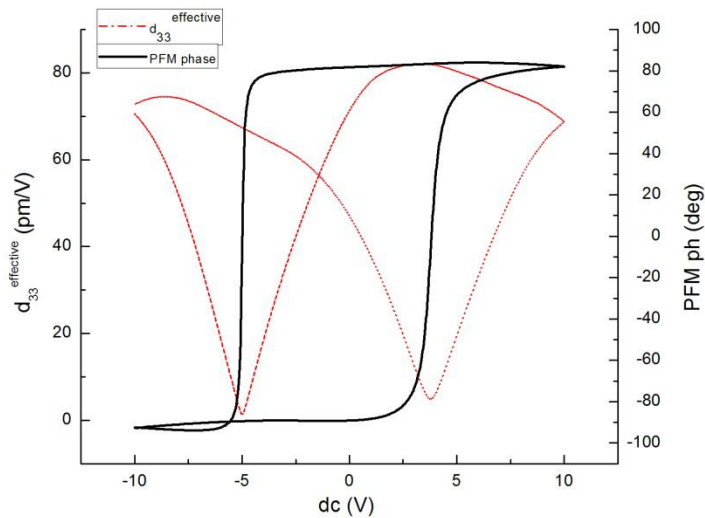


Fig. 18 Măsurătorile de răspuns piezoelectric efectuate pe filmele de NBT-BT6.

În fig. 19, au fost comparate proprietățile dielectrice ale filmelor de NBT-BT6 depuse pe Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si la diferite temperaturi ale substratului (650 °C și 730 °C), în gama de frecvență de 100 Hz-1 MHz. Filmele crescute la 650 °C au o constantă dielectrică mai mare ( $\epsilon' \sim 1000$ ), în timp ce filmele crescute la 730 °C au valori mai mici ( $\epsilon' \sim 700$ ). Valorile pierderilor dielectrice sunt în schimb comparabile în cele două probe și similar cu valorile în bulk.



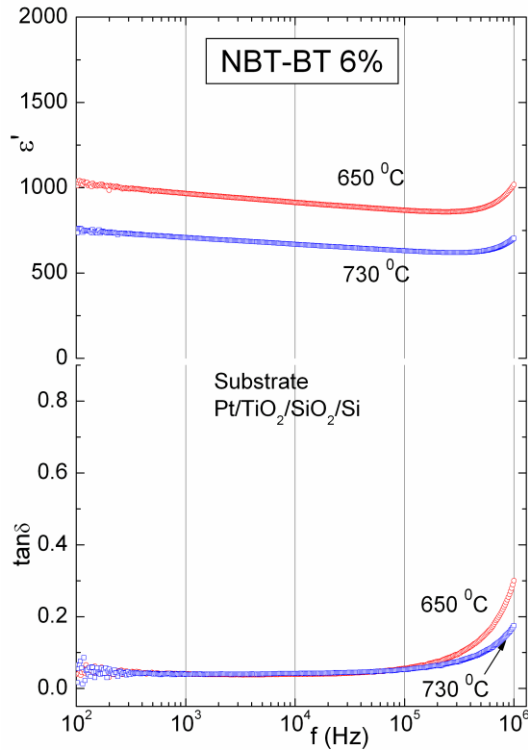


Fig. 19. Constanta dielectrică  $\epsilon$  la temperatura camerei și variația pierderilor  $\tan\delta$  cu frecvență pentru filmele de NBT-BT6 depuse la temperaturi diferite pe Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si.

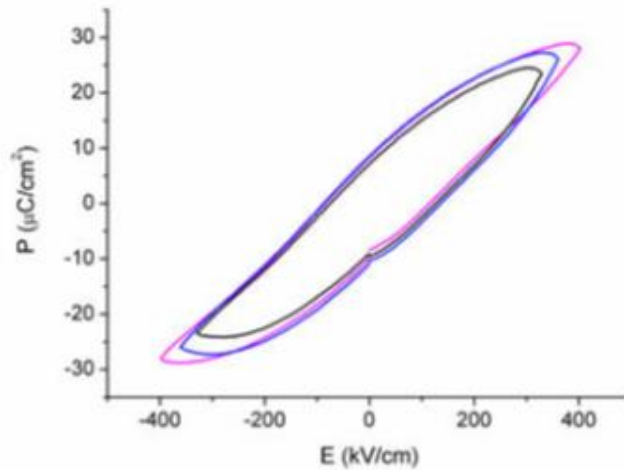


Fig. 20. Curba de histeresis electric pentru un film de NBT-BT6 depus pe Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

Măsurătorile de histerezis ale filmelor de NBT-BT6 depuse pe Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si sunt prezentate în Fig. 20. Polarizare spontană a fost de aproximativ  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  iar polarizarea

remanentă de aproximativ  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Valoarea destul de mare a câmpului coercitiv ( $100 \text{ kV} / \text{cm}$ ), ar putea fi explicată prin prezența stresului intern și a defectelor de structură.

#### 4.4 Concluzii

În acest capitol am investigat rolul temperaturii de depunere precum și a cantității de dopant BT prezente în țintă asupra structurii și morfologiei dar și a proprietăților dielectrice și piezoelectrice a filmelor subțiri de NBT și NBT-BT6 obținute prin depunere laser pulsată.

Am arătat că proprietățile structurale și dielectrice ale filmelor subțiri de NBT-BT cu compoziție la limita morfotropică de fază (6% BT) depind în mod critic de compoziție și de presiunea oxigenului din timpul depunerii: variații mici ale acestui parametru induc modificări structurale până la apariția diferitelor faze parazite.

Filmele obținute din țintă de NBT prezintă valori excelente ale permitivității dielectrice, mult îmbunătățite față de valorile raportate în formă volumică până la acest moment. Dispersia de frecvență este oarecum mai mare, dar valorile constantei dielectrice sunt mult mai mari decât în formă volumică, de aproape 1560 la 1 kHz. În ceea ce privește compoziția NBT-BT 6, filmele subțiri obținute prezintă o constantă dielectrică foarte mare, cum era de așteptat, dar cu un comportament al dispersiei în frecvență mai mare. Valorile pierderilor dielectrice sunt mai mari decât în formă volumică, însă valorile constantei dielectrice au fost 2500 la 1 kHz, în timp ce la 10 kHz este similară cu cea raportată pentru bulk - 1800.

În urma aprofundării investigațiilor asupra filmelor subțiri NBT-BT6, am arătat că proprietățile structurale și dielectrice ale acestora depind în mod critic de temperatura substratului din timpul depunerii. Din imaginile AFM se pot distinge cristalite cu aspect predominant triunghiular la  $730^\circ\text{C}$ , cu aspect fațetat predominant romboedral la  $650^\circ\text{C}$  și un amestec al celor două la probele obținute la  $700^\circ\text{C}$ . Filmele depuse la temperaturi mai joase prezintă o despicare a maximelor (100) și (200) ceea ce anunță formarea unei structuri din regiunea de graniță a tranziției de fază morfotropice romboedrală –tetragonală în care cele două coexistă. În filmul depus la  $650^\circ\text{C}$  maximele tetragonale sunt mai intense, ceea ce indică și o orientare preferențială pe direcția (100) iar în filmul obținut la  $730^\circ\text{C}$  apare o singură fază, respectiv cea romboedrală.

De asemenea filmele subțiri de NBT-BT6/Pt/Si prezintă un comportament clasic de comutare, histerezisul piezoelectric confirmând caracteristicile piezoelectrice și feroelectrice. Valorile locale măsurate ale  $d_{\text{eff}}^{33}$  ( $\approx 83 \text{ pm / V}$ ) sunt chiar mai mari decât cele raportate anterior pentru NBT sau pentru filmele subțiri pe bază de plumb. Polarizare spontană a fost de aproximativ  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  iar polarizarea remanentă de aproximativ  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

## Concluzii generale

În cadrul acestei teze de doctorat am urmărit obținerea de filme subțiri de PLZT cu proprietăți optice, electro-optice și dielectrice șimilare sau chiar superioare celor din formă volumică pentru a fi integrate în dispozitive compacte electro-optice. Utilizarea dispozitivelor electro-optice pe bază de PLZT poate diminua efectele toxice asupra mediului pe care le are utilizarea titanatului de plumb și zirconiu (PZT- conținut mare de plumb), prin doparea cu lantan. Prin depunerea de filme subțiri de NBT și NBT-BT, considerate a fi potențiale materiale alternative pentru utilizare în microelectronică în locul PZT-ului, am încercat investigarea rolului anumitor condiții experimentale de depunere asupra structurii cristaline, proprietăților dielectrice, temperaturii de tranziție de fază și a limitelor de stabilitate dielectrică. Astfel, a fost investigată influența diferiților parametri de depunere asupra proprietăților filmelor subțiri perovskitice feroelectrice de :

- a.  $(\text{Pb}_{1-3x/2} \text{La}_x)(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  cu  $x = 0,22$  (PLZT 22/20/80) – Zirconatul titanat de plumb dopat cu lantan
- b.  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  cu  $x = 0$  și  $6$  (NBT și NBT-BT 6) - Titanatul de sodiu și bismut și Titanatul de sodiu și bismut dopat cu titanat de bariu

Principalele rezultate prezentate în lucrare precum și contribuțiile originale pot fi sintetizate astfel:

I. **Am depus filme subțiri piezoelectrice de PLZT 22/20/80**, prin metoda de depunere cu laseri pulsați, dintr-o țintă ceramică cu compoziția  $(\text{Pb}_{0.67}\text{La}_{0.22})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ , în atmosfera de oxigen, pe substraturi de STON și SRO/STO. Am utilizat un laser ArF la lungimea de undă de  $193 \text{ nm}$  și la o frecvență de  $10 \text{ Hz}$ , cu o valoare a fluenței laser de  $1,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ , iar distanța țintă-substrat a fost menținută la  $50 \text{ mm}$ .

1. Am analizat filmele depuse prin microscopie optică, observând că tipul de substrat influențează morfologia filmelor: cele obținute pe SRO/STO sunt mai compacte decât cele obținute pe Nb: STO. Filmul depus pe substratul de STON este uniform, cu cristalite rotunde cu dimensiuni de 300 nm; valoarea rugozității este scăzută, în jur de 12 nm. De asemenea am observat că suprafața filmului subțire de PLZT / SRO / STO are o rugozitate relativ mica (circa 7 nm), fără picături sau alte defecte.

3. Am efectuat analize de difracție de raze X pe filmele de PLZT din care a rezultat că substratul de STON induce o direcție de creștere orientată pe axa c și că acestea sunt relaxoare iar stoichiometria este similară cu compoziția chimică a țintei, lucru confirmat prin experimente de spectroscopie de masă a ionilor secundari (SIMS). De asemenea scanările  $\Phi$  ale filmului de PLZT pe SRO (100) / STO (100) demonstrează relația de orientare în plan între film și substratul dublu, rezultând o creștere epitaxială a filmelor.

4. Am demonstrat prin studii de microscopie electronică de baleiaj (SEM) în secțiune transversală, microscopie electronică prin transmisie (TEM) și difracție de electroni (SAED) precum și din studii de microscopie de forță atomică (AFM) creșterea epitaxială și calitatea excelentă a interfețelor. Filmele subțiri de PLZT pe ambele substraturi au crescut cu axa c a celulei elementare perpendiculară pe substrat, condiție esențială pentru ca filmele să prezinte proprietăți piezoelectrice înalte.

5. Am investigat cu ajutorul spectrometrului de masă a atomilor neutri (SNMS) compoziția chimică a filmelor subțiri de PLZT depuse pe substrat de SRO / STO, în scopul verificării stoichiometriei probelor. Conținutul de Pb a fost constant, existând o corelare bună între conținutul de plumb din ținta stoichiometrică și filmele obținute.

6. Am testat proprietățile feroelectrice ale filmelor folosind microscopul de forță atomică în modul piezo; acestea prezintă proprietăți piezoelectrice bune, cu valori măsurate ale coeficientului piezoelectric efectiv de  $d_{33}^{\text{eff}} \approx 35 \text{ pm} / \text{V}$ .

7. Am măsurat permitivitatea și pierderile dielectrice ale filmelor subțiri depuse pe SRO/ STO măsurate în gama de frecvențe 100 Hz - 1 MHz. În ciuda proprietăților structurale și compoziționale excelente, pe lângă valorile ridicate ale pierderilor dielectrice și ale valorii

scazute a constantei dielectrice, am observat că la aproximativ 100 kHz apare un puternic maxim de relaxare dielectrică pentru PLZT / SRO / STO.

8. Am folosit spectro-elipsometria ca tehnică de măsură pentru a determina comportamentul electro-optic al filmelor depuse pe cele două tipuri de substrat. Dacă în cazul straturilor depuse pe STON comportamentul electro-optic este de tip quadratic- Kerr, cu o valoare a coeficientului pătratic electro-optic de  $0.331 * 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ , în cazul probelor depuse pe SRO/STO comportamentul electro-optic este liniar, datorită deformării suplimentare introduse în stratul subțire de PLZT de stratul intermediar de SRO folosit.

Toate acestea confirmă proprietățile electro-optice și piezoelectrice remarcabile ale filmelor subțiri de PLZT obținute prin metoda de depunere cu laseri pulsați.

**II Am obținut filme de NBT și NBT-BT6**, cu proprietăți feroelectrice și piezoelectrice, prin metoda de depunere cu laseri pulsați, în atmosferă de oxigen, la diferite presiuni precum și diferite temperaturi, folosind un laser cu Nd:YAG. Pentru a studia influența structurii cristaline asupra proprietăților dielectrice și feroelectrice ale filmelor subțiri, am folosit substraturi comerciale de platină depuse pe siliciu (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si), amplasate la o distanță de aproximativ 4,3 cm de țintă.

1. Am investigat modul de creștere a filmelor subțiri de NBT și NBT-BT6 pe substraturi de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si prin microscopie de forță atomică. Am observat că cele depuse din ținta de NBT prezintă un aspect continuu și relativ uniform, fără picături sau formațiuni de tip “droplet”, rugozitatea fiind de aproximativ 30 nm, iar cele obținute din ținta de NBT-BT6 prezintă o morfologie destul de diferită cu o rugozitate de aproximativ 40 nm.

2. Studiile asupra proprietăților structurale și dielectrice ale filmelor subțiri de NBT-BT cu compoziție la limita morfotropică de fază (6% BT), au evidențiat că acestea depind în mod critic de compoziție și de presiunea oxigenului din timpul depunerii: variații mici ale acestui parametru induc modificări structurale până la apariția diferitelor faze parazitare.

3. Am arătat că filmele obținute din țintă de NBT prezintă valori excelente ale permitivității dielectrice, mult îmbunătățite față de valorile raportate în formă volumică până la acest moment. Dispersia de frecvență este oarecum mai mare, dar valorile constantei dielectrice

sunt mult mai mari decât în formă volumică, de aproape 1560 la 1 kHz (față de 700 în volum). În cazul filmelor de NBT-BT, valoarea constantei dielectrice pentru 1 kHz este mai mare sub formă de film subțire ( $\epsilon_r \sim 2500$ ) față de forma volumică ( $\epsilon_r \sim 1850$ ), în timp ce, la frecvența de 10 kHz valorile obținute sunt similare ( $\epsilon_r \sim 1800$ ) pentru ambele forme studiate (film subțire și formă volumică). Pierderile dielectrice ( $\text{tg } \delta$ ) sunt mai mari în cazul ambelor compoziții, atât pentru NBT cât și pentru NBT-BT6, sub formă de film subțire față de forma volumică.

4. În urma aprofundării investigațiilor asupra filmelor subțiri NBT-BT6, am aratat că proprietățile structurale și dielectrice ale acestora depind în mod critic de temperatura substratului din timpul depunerii. Din imaginile AFM s-au putut distinge cristalite cu aspect predominant triunghiular la 730 °C, cu aspect fațetat predominant romboedral la 650 °C și un amestec al celor două la probele obținute la 700 °C.

5. Din studiile de difracție de raze X am concluzionat ca filmele depuse la temperaturi mai joase prezintă o desplicare a maximelor (100) și (200) ceea ce anunță formarea unei structuri din regiunea de graniță a tranziției de fază morfotropice romboedrală –tetragonală, în care cele două coexistă. În filmul depus la 650°C maximele tetragonale sunt mai intense ceea ce indică și o orientare preferențială pe direcția (100) iar în filmul obținut la 730°C apare o singură fază, respectiv cea romboedrală.

6. Am aratat că filmele subțiri de NBT-BT6/Pt/Si prezinta un comportament clasic de comutare, histerezisul piezoelectric confirmând caracteristicile piezoelectrice și feroelectrice.

7. Am determinat constanta piezoelectrică  $d_{\text{eff}}^{33}$  ca fiind de  $\sim 83$  pm/V, valorile fiind chiar mai mari decât cele raportate anterior pentru NBT sau pentru filmele subțiri pe bază de plumb.

8. Am măsurat polarizare spontană ca fiind de aproximativ 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  iar polarizarea remanentă de aproximativ 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Toate acestea confirmă proprietățile piezoelectrice și feroelectrice ale filmelor subțiri de NBT și NBT-BT6 obținute prin metoda de depunere cu laseri pulsati.

Lucrarea prezentată se bazează pe un **capitol de carte, un brevet de invenție și 9 articole științifice** publicate în reviste cu cotație ISI:

**Capitol carte:** „Phase Transitions, Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead-free NBT-BT Thin Films”, N. D. Scarisoreanu, R. Birjega, **A. Andrei**, M. Dinescu, F. Craciun, C. Galassi, Materials Science, "Advances in Ferroelectrics", Chapter 16, book edited by Aimé Peláiz Barranco, ISBN 978-953-51-0885-6, Published: November 19, 2012

**Brevet:** „Metoda de producere a straturilor subțiri perovskitice fără plumb de titanat de sodium și bismut ( $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ) cu proprietăți dielectrice înalte”, Scarisoreanu N., Dinescu M., **Andrei A.**, Birjega R., Monitorul Oficial al Romaniei, 2012

#### **Lucrari stiintifice publicate:**

- **Lead-free ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition**, N.D. Scarisoreanu, **Chis A.**, R. Birjega, C. Luculescu, F. Craciun, C. Galassi, M.Dinescu, APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, Volume: 101, Issue: 4, Pages: 747-751, 2010
- **Pulsed laser deposition of semiconducting double-doped barium titanate thin films on silicon substrates**, Apostol, I; Stefan, N; Birjega, R; Luculescu, CR; **Andrei, A**; Mihailescu, IN; METALURGIA INTERNATIONAL, Volume: 16, Issue: 4, Pages: 53-56, 2011
- **Silicon carbide thin films as nuclear ceramics grown by laser ablation**, M. Filipescu, G. Velisa, V. Ion, **A. Andrei**, N. Scintee, P. Ionescu, S.G. Stanciu, D. Pantelica, M. Dinescu, JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, Volume: 416, Issue: 1-2, Pages: 18-21, 2011
- **Electrical and optical investigations on  $Pb_{1-3x/2}LaxZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  thin films obtained by radiofrequency assisted pulsed laser deposition**, Scarisoreanu, ND; **Andrei A.**; Birjega, R; Pascu, R; Craciun, F; Galassi, C; Raducanu, D; Dinescu, M, THIN SOLID FILMS Volume: 520 Issue: 14 Special Issue: SI Pages: 4568-4571, 2012
- **Pulsed laser deposition of lead-free  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}BaxTiO_3$  ferroelectric thin films with enhanced dielectric properties**, **Andrei A.**; Scarisoreanu, ND; Birjega, R; Craciun, F; Galassi, C; G. Stanciu; Dinescu, M, APPLIED SURFACE SCIENCE, Volume: 278, Pages: 162-165, 2013
- **Electro-optic and dielectric properties of epitaxial  $Pb_{1-3X/2}LaxZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  thin films obtained by pulsed laser deposition**; Scarisoreanu, ND; Craciun, F; **Andrei, A**; Ion, V; Birjega, R; Moldovan, A; Dinescu, M; Galassi, C; THIN SOLID FILMS, Volume: 541, Pages: 127-130, 2013
- **Femtosecond laser ablation of  $TiO_2$  films for two-dimensional photonic crystals**, Anghel, I; Jipa, F; **Andrei, A**; Simion, S; Dabu, R; Rizea, A; Zamfirescu, M; OPTICS AND LASER TECHNOLOGY, Volume: 52, Pages: 65-69, 2013

- **Strain-induced long range ferroelectric order and linear electro-optic effect in epitaxial relaxor thin films**, Scarisoreanu, ND; Craciun, F; Birjega, R; **Andrei, A**; Ion, V; Negrea, RF; Ghica, C; Dinescu, M; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Volume: 116, Issue: 7, Article Number: 074106, DOI: 10.1063/1.4893364, 2014
- **Characterization of zirconia thin films grown by radio-frequency plasma assisted laser ablation**, Cancea, V.N., Filipescu, M. , Velisa, G., Ion, V., **Andrei, A.**, Pantelica, D., Birjega, R., Ionescu, P., Scintee, N., Dinescu, M., Romanian Reports in Physics, Volume 66, Issue 4, Pages 1137-1146, 2014

De asemenea, rezultatele prezentate au fost diseminate la un număr mare de **conferințe internaționale** de prestigiu precum E-MRS (European Material Research Society Conference), COLA (International Conference on Laser Ablation) etc., câștigând și **premiul ‘Roger Kelly Award’ – Young Resercher Competition** în cadrul Școlii de vară de la Veneția - III Venice International School on Lasers in Materials Science, SLIMS-2012.

### **Bibliografie selectivă**

- 
- [1] A. Safari, R.K. Panda, V.F. Janas, *Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications*, Key Engineering Materials, 122-124, 35, 1996
- [2] K.Uchino, *Ferroelectric Devices*, Volume 16 of Materials engineering, ISSN 1075-8577, CRC Press, 2000
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook, H. L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, 1971
- [4] Nevin R., *Environmental Research*, Volume 104, Issue 3, Pages 315–336, 2007
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/Lead\\_poisoning](http://en.wikipedia.org/wiki/Lead_poisoning)
- [6] Official journal of the European Union, *Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC, RoHS*, eur-lex.europa.eu, L37, pp. 19–23, 2003
- [7] Y. Saito, H.Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M.Nakamura, *Letters to Nature*, Nature432, 84-87, November 2004
- [8] P. K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J Mater Sci*, 44:5049–5062, 2009



- 
- [9] A. Westervelt, *Is that Lead in Your Lipstick?* FDA Tests Reveal Raised Lead Levels in U.S. Lipsticks, Forbes, <http://www.forbes.com/sites/amywestervelt/2012/02/07/is-that-lead-in-your-lipstick-fda-tests-reveal-raised-lead-levels-in-u-s-lipsticks>, 2012
- [10] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Singapore, 2003
- [11] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology*, Sputtering of Compound Materials, Springer-Verlag, Germany, 2004.
- [12] [http://www.iqfr.csic.es/ql/Web\\_QL\\_english/Ablacion\\_laser](http://www.iqfr.csic.es/ql/Web_QL_english/Ablacion_laser)
- [13] G. H. Haertling, *PLZT electrooptic materials and applications*, *Ferroelectrics*, Volume 75, Issue 1, pages 25-55, 1987
- [14] N. D. Scarisoreanu, A. Andrei, R. Birjega, R. Pascu, F. Craciun, C. Galassi, D. Raducanu, M. Dinescu, *Electrical and optical investigations on  $Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  thin films obtained by radiofrequency assisted pulsed laser deposition*, *Thin Solid Films* 520, 4568, 2012
- [15] N. D. Scarisoreanu, F. Craciun, A. Andrei, V. Ion, R. Birjega, A. Moldovan, M. Dinescu, C. Galassi., *Electro-optic and dielectric properties of epitaxial  $Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  thin films obtained by pulsed laser deposition*, *Thin Solid Films*, 520, 4568–4571, 2012
- [16] Zhengkun Ma, F. Zavaliche, L. Chen, J. Ouyang, J. Melngailis, A.L. Roytburd, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, T. Zhao, R. Ramesh, *Effect of  $90^\circ$  domain movement on the piezoelectric response of patterned  $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3/SrTiO_3/Si$  heterostructures*, *Appl. Phys. Lett.* 87 072907, 2005
- [17] J. E. Geusic, S. K. Kurtz, L. G. Vanuitert, S. H. Wemple, ‘*Electro-Optic Properties of Some ABO<sub>3</sub> Perovskites in Paraelectric Phase*’, *Applied Physics Letters* 4, 141 (1964)
- [18] T. Takenaka, *Piezoelectric Properties of Some Lead-Free Ferroelectric Ceramics*, *Ferroelectrics*, 230, 87-98, 1999
- [19] G. A. Smolenski, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, N. N. Krainik, *New ferroelectrics of complex composition*, *Sov. Phys. Solid State* 2 2651 196, 1961
- [20] E. Aksel, J. L. Jones, *Advances in Lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators (Review)*, *Sensors*, 10, 1935, 2010
- [21] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, *( $Bi_{1/2}Na_{1/2}$ )TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system for lead-free piezoelectric ceramics*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2236, 1991

- 
- [22] A. Purice, G. Dinescu, N. Scarisoreanu, P. Verardi, F. Craciun, C. Galassi, M. Dinescu, *Ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition*, Journal of the European Ceramic Society 26, 2937, 2006
- [23] M. Dinescu, F. Craciun, N. Scarisoreanu, P. Verardi, A. Moldovan, A. Purice, A. Sanson, C. Galassi, *Ferroelectric  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  thin films obtained by pulsed laser deposition*, J. Phys. IV France 128, 77-80, 2005
- [24] S. Su, R. Zuo, *Fabrication and electrical properties of  $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$  textured ceramics by RTGG method using micrometer sized  $\text{BaTiO}_3$  plate-like templates*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 525, Pages 133–136, 2012
- [25] N. D. Scarisoreanu, F. Craciun, A. Chis, R. Birjega, A. Moldovan, C. Galassi, M. Dinescu, *Lead-free ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, 101, 747, 2010
- [26] G. Picht, J. Töpfer, E. Henning, *Structural properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc, 30, 3445, 2010
- [27] T. Takenaka, *Piezoelectric Properties of Some Lead-Free Ferroelectric Ceramics*, Ferroelectrics, 230, 87-98, 1999