



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică

**INFORMAȚIE STRUCTURALĂ ȘI
SPECTROSCOPICĂ ÎN MATERIALE
NANOSTRUCTURATE**

Rezumatul tezei de doctorat

Doctorand:

Marian Cosmin ISTRATE

Coordonator Științific:

CS I Dr. Valentin Șerban TEODORESCU

București, 2024

Universitatea din București

Către

.....
Vă facem cunoscut că în ziua de, ora....., în
..... din cadrul Facultății de Fizică, Măgurele, va avea
loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**Informație structurală și spectroscopică în materiale
nanostructurate**

elaborată de **Marian Cosmin ISTRATE**
în vederea acordării titlului de **DOCTOR ÎN FIZICĂ**
cu următoarea comisie:

Președinte: **Prof. Univ. Dr. Ștefan Antohe**
Facultatea de Fizică, Măgurele

Coordonator Științific: **CS I Dr. Valentin Șerban**
TEODORESCU
INCDFM, Măgurele

Referenți: **CS I Dr. Corneliu Ghica,**
INCDFM, Măgurele
CS I Dr. Măriuca Florica Gartner,
ICF, București
CS I Dr. Miron Adrian Dinescu,
IMT, București

Vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de
doctorat al cărei **rezumat** este prezentat în cele ce urmează.

Măgurele 2024

Mulțumiri

Odată cu încheierea celui mai important capitol din cariera unui tânăr cercetător doresc să-mi adresez recunoștința profundă Domnului CS I Dr. Valentin Șerban Teodorescu, conducătorul științific al tezei de doctorat, pentru cadrul profesional excepțional pe care mi l-a oferit și care a fost absolut necesar dezvoltării mele ca tânăr cercetător și pentru tot sprijinul acordat pe parcursul acestor ani de studiu care a condus la dobândirea cunoștințelor necesare în operarea microscopului electronic prin transmisie. Totodată, rămân profund îndatorat Domnului CS I Dr. Corneliu Ghica pentru impactul major pe care l-a avut asupra inițierii mele în domeniul microscopiei electronice, prin tenacitatea și virtuozitatea de care a dat dovadă în operarea microscopului electronic și în interpretarea fenomenologică a rezultatelor, precum și pentru sfaturile utile acordate în conducerea experimentelor fără de care redactarea tezei de doctorat nu ar fi fost posibilă.

Cu aceeași grațitudine doresc să le mulțumesc Domnului CS II Dr. Valentin Adrian Maraloiu pentru tot sprijinul moral și toate indicațiile acordate în redactarea tezei de doctorat și Doamnei CS III Dr. Raluca Florentina Negrea pentru îndrumarea oferită în faza inițială de formare ca tânăr microscopist.

De asemenea sunt profund recunoscător Domnului CS I Dr. Lucian Pintilie și Domnului Dr. Jose Pedro Basto Silva de la Universitatea Minho din Braga, Portugalia, pentru furnizarea probelor și pentru toate discuțiile pe care le-am purtat legate de interpretarea fenomenologică a caracterizărilor feroelectrice.

Totodată, doresc să adresez mulțumiri Domnului Tehnician Ion Anton pentru preparația cu deosebită atenție și meticulozitate a probelor pentru investigații TEM fără de care analizele microstructurale nu ar fi fost posibile.

Sunt profund recunoscător tuturor colegilor de laborator și din institut cu care am interacționat, CS II Dr. D. Ghica, IDT S. Bulat, CS II Dr. A.C. Kuncser, CS II Dr. M. Ștefan, CS II Dr. I.D Vlaicu, CS Dr. I.F Mercioniu, CS Dr. A.C Joița, ACS C.G. Mihalcea, CS I Dr.

M.A Hușanu, CS III Dr A.M. Vlaicu pentru cadrul amical și călduros creat și pentru sprijinul acordat pe parcursul acestor ani. Doresc să le mulțumesc tuturor profesorilor din facultate cărora le datorez mare parte din cunoștințele actuale și colegilor Adrian Pena și Cristian Radu pentru toate discuțiile avute de-a lungul timpului care au abordat de multe ori cele mai de actualitate subiecte din fizica modernă.

Mulțumesc familiei mele pentru sprijinul și încrederea acordate necondiționat.

O parte din rezultatele prezentate în teză au fost obținute în derularea Proiectelor de cercetare: M-ERA.NET 316/2022 și PC2-PN23080202 finanțate de UEFISCDI.

Cuprins

1. Introducere.	6
Contribuții originale.	9
4. Stabilizarea fazei ortorombice a ZrO_2 prin controlul orientării substratului.	9
4.1 Măsurători feroelectrice	11
4.2 Rezultate de microscopie electronică prin transmisie convențională și de înaltă rezoluție obținute pe proba $ZrO_2/Nb:STO$ (001)	15
4.3 Rezultate de microscopie electronică prin transmisie convențională și de înaltă rezoluție obținute pe proba $ZrO_2/Nb:STO$ (011)	17
Bibliografie capitol 4.	21
5. Caracterizări microstructurale și feroelectrice ale filmului subțire de ZrO_2 depus pe substratul (111)STO.	24
5.1 Vizualizarea directă a atomilor de oxigen din structura ZrO_2 prin tehnica STEM-ABF	27
Bibliografie capitol 5.	32
6. Studii structurii cristaline a filmului subțire de ZrO_2 depus prin IBSD asistat de fascicul laser de ordinul nanosecundelor.	35
6.1 Determinarea parametrilor optimi ai fasciculului laser pentru cristalizarea ZrO_2	35
6.2 Microscopia electronică prin transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM)	37
6.3 Măsurători feroelectrice.	41
Bibliografie capitol 6.	44
7. Caracterizarea structurală și spectroscopică la rezoluție atomică a structurilor perovskitice multistrat.	47
7.1 Cartografierea elementală, la rezoluție atomică, a probelor multistrat perovskitice.	48
7.2 Determinarea gradului de oxidare la interfața TiN/HZO în structura multistrat HZO/TiN/Si.	50
Bibliografie capitol 7.	54
Lista contribuțiilor proprii.	56
Lucrări prezentate la conferințe.	58

Introducere

În contextul tehnico-stiințific actual în care conceptul dimensionalității reduse joacă un rol esențial într-o multitudine de domenii pornind de la industria microelectronică, aerospațială până la nanoștiințe și nanotehnologii, materialele nanostructurate stau la baza dezvoltării domeniilor menționate și a potențialelor aplicații ulterioare. Un loc aparte în știința materialelor îl ocupă sinteza și procesarea materialelor nanostructurate la nivel nanometric prin prisma faptului că proprietățile fizico-chimice la scală microscopică sunt puternic influențate de morfologia și structura cristalină locală, până la nivel de celulă unitate, a materialului studiat, sau în cazul materialelor dopate de modul în care structura cristalină este modificată. De aceea, influența suprafețelor și interfețelor devine determinantă asupra proprietăților de volum în cazul materialelor nanostructurate, fie că vorbim de nanoparticule sau filme subțiri.

În acest context, cunoașterea proprietăților microstructurale la nivel microscopic reprezintă o necesitate în încercarea de a controla la nivel nanometric proprietățile feroelectrice ale materialelor nanostructurate.

Microscopia a evoluat de la instrumentele optice rudimentare din secolul al 17-lea la o știință multidisciplinară care conectează multiple ramuri tehnologice și domenii de cunoaștere. Științele vieții și științele materialelor, domenii aparent separate, sunt acum interconectate prin tehnici avansate de imagistică și caracterizări spectroscopice datorită avansului tehnologic înregistrat în ultimul secol. Progresul înregistrat în microscopia electronică prin transmisie a permis explorarea materialelor prin tehnicile imagistice și spectroscopice până la scală nanometrică și chiar atomică. De la fabricarea primului microscop electronic la începutul secolului 20, odată cu nevoia tot mai crescândă de a înțelege mecanismele care guvernează procesele fizice la scală atomică în diferite materiale, noi tehnici emergente au apărut și s-au dezvoltat. În zilele noastre, datorită dezvoltării microscopelor corectate de aberația de sfericitate și a opticii electronice, se pot obține rezoluții sub-nanometrice ce permit rezolvarea directă a compoziției chimice și a structurii cristaline, la nivel atomic, a materialelor nanostructurate.

Caracterizările microstructurale pot fi realizate cu ajutorul microscopului electronic analitic care reprezintă unul dintre cele mai

adecvate instrumente de sondare a materiei la nivel atomic. Puterea de separare spațială existentă la microscopul electronic modernă cumulată cu puterea de separare energetică a spectrometrelor cu care acestea sunt echipate furnizează caracterizări complexe, atât din punct de vedere morfologic cât și structural ce nu pot fi egalate de nici o altă tehnică de caracterizare. Așa cum am menționat și la început, apariția microscopelor electronice corectate de aberația de sfericitate cumulată cu utilizarea unor surse de electroni intense și stabile și a unor spectrometre de electroni sau raze X cu o sensibilitate ridicată au făcut posibilă obținerea unei rezoluții spațiale cu valori de sub-Ångstrom (până la 0.5 Ångstrom) și a unei rezoluții spectrale de până la 0.01 eV.

În ultimele două decenii, odată cu descoperirea feroelectricității în filmele subțiri pe bază de HfO₂, eforturi considerabile au fost depuse în înțelegerea mecanismelor ce guvernează procesele intrinseci ce conduc la apariția feroelectricității. Aceste proprietăți macroscopice sunt puternic influențate de simetria locală a structurii cristaline în HfO₂/ZrO₂. Scopul acestei teze de doctorat intitulată „Informație structurală și spectroscopică în materiale nanostructurate” este de a evidenția rolul proprietăților structurale în inducerea de noi proprietăți funcționale și manipularea acestora în cazul materialelor avansate nanostructurate sub formă de straturi subțiri cu grosimi nanometrice până la nivelul câtorva straturi atomice. În cadrul tezei sunt abordate tehnici complexe de imagistică, difracție de electroni, spectroscopie de electroni și de raze X pentru a rezolva la nivel atomic atât structura cât și compoziția chimică locală în materiale sub formă de straturi ultrasubțiri pe bază de HfO₂/ZrO₂ sau în structuri multistrat de tipul BTO/LSMO/STO, în corelație cu proprietățile feroelectrice ale acestora.

Investigațiile de microscopie electronică prin transmisie prezentate în această teză de doctorat au fost realizate la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor utilizând microscopul electronic prin transmisie de înaltă rezoluție JEOL JEM ARM 200F corectat de aberația de sfericitate. Pentru depunerea filmelor subțiri de ZrO₂, caracterizările feroelectrice și calculele DFT am colaborat cu grupul condus de Jose Pedro Basto Silva de la Universitatea Minho, din Braga, Portugalia în cadrul proiectului M-ERA.NET intitulat „Supercapacitori oxidici (pseudo-) binari feroelectrice sub formă de filme subțiri nanometrice pentru

dispozitive electronice flexibile ultrarapide în regim pulsant”, acronim NanOx4Estor.

Teza de doctorat este structurată în 8 capitole. În capitolele 2 și 3 sunt prezentate aspecte teoretice ale principalelor metode utilizate în tehnicile de caracterizare ale materialelor nanostructurate, iar următoarele 4 capitole prezintă contribuțiile originale ce cuprind rezultatele obținute prin tehnici avansate de HRTEM, STEM și EELS pe heterostructuri de tipul ZrO_2/STO , $W/ZrO_2/W/Si$, $BTO/LSMO/STO$ și $HZO/TiN/Si$ privind simetria locală a structurii cristaline a ZrO_2 , calitatea interfeței dintre filmul subțire de ZrO_2 și substratul sau electrodul pe care este depus și cartografierea elementală, la rezoluție atomică, a interfeței dintre filmul subțire de BTO și electrodul de $LSMO$.

Contribuții originale

4. Stabilizarea fazei ortorombice a ZrO_2 prin controlul orientării substratului

Descoperirea feroelectricității în filmele subțiri de HfO_2 dopat și ZrO_2 , raportată pentru prima dată în 2011 [1], a stârnit un interes deosebit pentru studiul proprietăților intrinseci ale acestor materiale nanostructurate datorită potențialelor aplicații pe care acesta le pot avea. Această descoperire a proprietăților feroelectrice a fost oarecum surprinzătoare deoarece atât HfO_2 cât și ZrO_2 , în forma bulk, în condiții normale de presiune și la temperatură ambientală, au o structură monoclinică, nepolară, al cărei grup spațial este $P2_1c$ [2, 4]. Variind temperatura și presiunea, pot avea loc schimbări ale structurii cristaline, dintre care amintim de cea tetragonală, cu grupul spațial $P4_2/nmc$, cea cubică cu grupul spațial $Fm\bar{3}m$, sau cele ortorombice cu grupurile spațiale $Pbca$ și $Pnma$. Toate aceste structuri cristaline, reprezentate schematic în Figura 3.1, sunt nepolare.

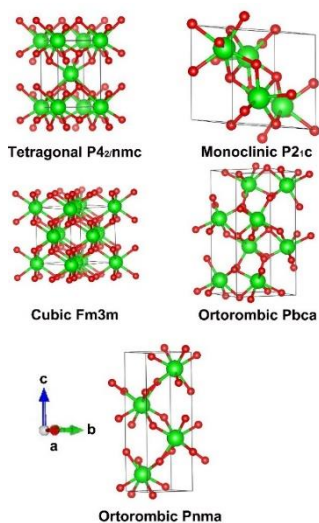


Figura 3.1 Reprezentarea diferitelor structuri cristaline a ZrO_2 cu grupurile spațiale respective; celulele unitate ale diferitelor

*structuri au fost obținute cu programul de simulări structurale,
VESTA*

În afară de structurile cristaline deja menționate, alte faze polare polimorfe metastabile au fost descoperite, având un set de proprietăți fizice remarcabile. Dintre ele face parte structura ortorombică, cu grupul spațial $Pca2_1$, [3, 4], recent fiind raportată o nouă posibilă structură cristalină romboedrală, cu grupul spațial $R3m$, a HfO_2 , [5, 6] precum și a ZrO_2 [7].

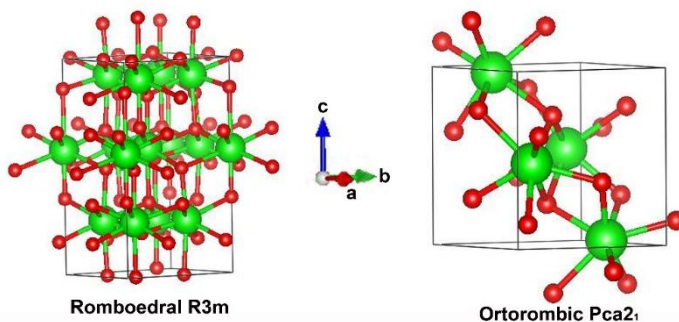


Figura 3.2 *Reprezentarea structurii cristaline romboedrale a ZrO_2 (stânga) și a structurii cristaline ortorombice a ZrO_2 (dreapta); celulele unitate ale diferitelor structuri au fost obținute cu programul de simulări structurale, VESTA*

Un interes deosebit pentru feroelectricitatea în HfO_2/ZrO_2 provine din compatibilitatea acestor materiale cu tehnologia actuală a semiconductorilor oxidici metalici complementari (CMOS). În marea majoritate a cazurilor, prin metodele actuale de depunere, se obțin filme subțiri de HfO_2/ZrO_2 policristaline, în contrast cu cazul perovskitelor clasici, de tip ABO_3 , în care majoritatea filmelor subțiri depuse sunt epitaxiale. În acest sens este depus un efort continuu pentru creșterea calității filmelor subțiri de HfO_2/ZrO_2 care să conducă la o creștere epitaxială a acestora din urmă pe diverse substraturi sau pe diverși electrozi și la explicarea mecanismelor

intrinseci care guvernează proprietățile feroelectrice ale acestor materiale. În general, când studiem proprietățile feroelectrice ale straturilor subțiri pe bază de $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ suntem interesați, în mod special, de stabilizarea unei anumite faze polare, ortorombice, cu grupul spațial $\text{Pca}2_1$, considerată responsabilă pentru apariția feroelectricității în aceste materiale. Printre metodele performante prin care putem investiga structura la scală atomică a acestor materiale se numără și microscopia electronică prin transmisie convențională (CTEM) împreună cu difracția de electroni pe o arie selectată, microscopia prin transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM) și microscopia electronică prin transmisie de baleiaj (STEM), aceasta urmând a fi prezentată într-un capitol ulterior, axându-ne doar pe microscopia electronică prin transmisie de înaltă rezoluție. Prin tehnica HRTEM putem obține imagini în spațiul real ale structurii locale a filmului subțire studiat la rezoluție atomică. Acest lucru permite observarea directă a variațiilor structurale locale, precum și a defectelor ce pot apărea la interfața dintre două filme subțiri. Poziția și structura fină a franjelor de rețea obținute în imagine depinde de curentul de excitare al lentilei obiectiv, dar și de grosimea probei. Cu toate acestea, o atribuire corectă a valorii distanței dintre franjele de interferență unei anumite valori a distanței dintre un set de plane cu indici Miller corespunzători, se realizează doar prin utilizarea unor programe speciale ce permit simularea de imagini HRTEM, acest lucru urmând a fi detaliat la momentul respectiv.

4.1 Măsurători feroelectrice

Efectuarea măsurătorilor feroelectrice a presupus utilizarea unor electrozi circulari de Au cu diametrul de 1 mm au fost depuși prin evaporare termică pe suprafața filmului. Curbele de histerezis (P-E) au fost realizate la temperatura camerei utilizând un circuit Sawyer-Tower modificat și un semnal sinusoidal cu o frecvență de 1 kHz.

În cele ce urmează vom prezenta rezultatele obținute în urma efectuării măsurătorilor feroelectrice pentru cele două filme subțiri de ZrO_2 depuse pe substratul de Nb:SrTiO_3 în orientările (001) și (011).

În Figura 3.3 sunt prezentate curbele de histerezis la temperatura camerei, polarizarea ca funcție de câmpul electric aplicat, a multistructurii Au/ZrO₂/Nb:STO, pentru cele două orientări ale substratului menționate mai sus. Forma asimetrică a curbei de histerezis observată pentru cele două probe se datorează diferenței dintre lucrul de extracție al substratului de Nb:SrTiO₃ și cel al electrodului de Au. Analizând cele doua grafice se pot determina următoarele valori medii ale polarizării de saturație, P_s, polarizării remanente, P_r și a intensității câmpului electric coercitiv, E_c pentru cele două probe analizate. Pentru proba Au/ZrO₂/(011)Nb:SrTiO₃: P_s = 14.3 μC/cm², P_r = 9.3 μC/cm² și E_c=1.2 MV/cm, iar pentru cea de-a doua probă, Au/ZrO₂/(001)Nb:SrTiO₃: P_s = 17.7 μC/cm², P_r = 4.8 μC/cm² și E_c=1 MV/cm. Astfel, analizând valorile obținute, se poate observa că cele mai mari valori pentru polarizarea remanentă, P_r și câmpul coercitiv, E_c, se obțin pentru proba Au/ZrO₂/Nb:SrTiO₃, în care orientarea substratului este (011), în timp ce, o valoare mai mare a polarizării de saturație se obține pentru proba Au/ZrO₂/Nb:SrTiO₃ în care orientarea substratului este (001).

Având în vedere cele menționate mai sus este justificată investigarea mai amănunțită a proprietăților feroelectrice, pentru proba în care orientarea substratului de Nb:SrTiO₃ este (011), în acest caz obținându-se valori mai bune ale polarizării remanente și ale intensității câmpului electric coercitiv. Polarizarea remanentă, P_r, este un parametru foarte important pentru memoriile nevolatile, de aceea este foarte important să se cunoască mai multe detalii despre mecanismul de comutare feroelectrică la scală nanometrică. Răspunsul feroelectric în cazul probei de ZrO₂/(011)Nb:SrTiO₃ a fost investigat prin măsurători PFM (microscopie de forță piezoelectrică). Scanările topografice din Figura 3.4a relevă o rugozitate pătratică medie având o valoare de aproximativ, 0.1 nm, valoare care reprezintă doar o fracție din dimensiunea celulei rețelei demonstrând, astfel, calitatea și omogenitatea aderenței filmului subțire de ZrO₂ în raport cu substratul pe care a fost depus. În Figura 3.4b, sunt prezentate curbele de amplitudine în formă de fluturi cu o inversie a fazei de aproximativ 180° tipice unui răspuns feroelectric. De

asemenea, ciclările de fază din aceeași figură arată un câmp de inversie nominal la un potențial aplicat de peste 5 V, iar semnalul de faza este în faza (anti-faza) cu câmpul de modulație AC, atât la valori negative cât și pozitive ale potențialului aplicat, V_{dc} . Acest rezultat se traduce printr-o rotație în sens antiorar a curbei de faza PFM, așa cum se observă în aceeași figură. Acest comportament indică posibilitatea unei valori negative a constantei piezoelectrice de stres, ϵ_{33} , pentru filmul subțire de ZrO_2 .

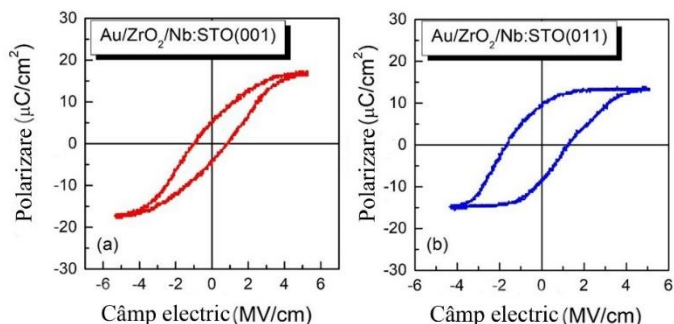


Figura 3.3 Curbele de histerzis ale structurii de tip capacitor $Au/ZrO_2/Nb:SrTiO_3$, cu cele doua orientări ale substratului: stânga (001), dreapta (011)

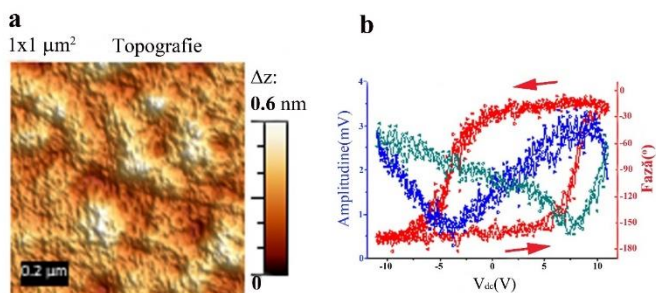


Figura 3.4 (a) Scanări topografice efectuate pe proba $ZrO_2/(011)Nb:SrTiO_3$, (b) curbe de histerzis de amplitudine, respectiv fază

4.2 Rezultate de microscopie electronică prin transmisie convențională și de înaltă rezoluție obținute pe proba $\text{ZrO}_2/\text{Nb:STO}$ (001)

Analiza structurii cristaline a filmului subțire de $\text{ZrO}_2/\text{STO}(001)$, s-a efectuat pe zonele din probă în care cristalitele de ZrO_2 sunt orientate favorabil în raport cu fasciculul de electroni, lucru necesar obținerii unor imagini de microscopie electronică de înaltă rezoluție. Un astfel de exemplu este prezentat în imaginea HRTEM din Figura 3.6a. În cazul imaginilor de înaltă rezoluție aria analizată este relativ mică, de aici și caracterul local al tehnicii, dar o astfel de analiză structurală este absolut necesar în cazul în care grosimea filmelor subțiri este relativ mică, de ordinul nanometrilor, ceea ce conduce la o geometrie nefavorabilă dintre grosimea filmului subțire de ZrO_2 (8 nm) și dimensiunea celei mai mici aperturi de selecție disponibile, caz în care analizarea diagramelor de difracție poate fi neconcludentă.

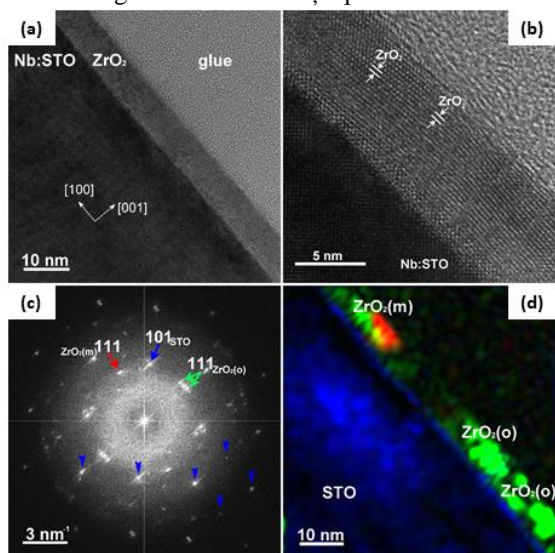


Figura 3.6 (a) Imagine HRTEM a structurii $\text{ZrO}_2/\text{Nb:STO}$, (b) detaliu extras din imaginea HRTEM a două cristalite de ZrO_2 , (c) transformata Fourier corespunzătoare imaginii HRTEM, (d)

imagine Fourier filtrată ce arată distribuția spațială a cristalițelor de ZrO₂, obținută utilizând spoturile indicate în FFT prin săgețile de culoare roșie, albastră și verde.

În acest caz, analiza structurală detaliată se poate face utilizând transformata Fourier a întregii imagini HRTEM sau pe o arie particulară, de interes, din imaginea HRTEM. Transformata Fourier, din Figura 3.6c corespunde întregii imagini HRTEM, din Figura 3.6a și conține spoturi ce corespund atât filmului subțire de ZrO₂ cât și substratului de Nb:STO, indicate în figură prin indicii corespunzători. Familia de spoturi ce formează un aranjament în formă de pătrat (unele din ele marcate prin săgețile de culoare albastră), corespunde structurii cubice a substratului de Nb:STO. Evaluarea diferitelor faze cristaline ale ZrO₂ este destul de complicată, dat fiind faptul că, pentru diferite structuri cristaline, există anumite plane cristaline a căror distanță interplanară poate fi asociată mai multor structuri. De exemplu, distincția dintre faza structurală monoclinică și cea ortorombică se poate face analizând un set de maxime de difracție care corespund familiei de plane cristaline $\{111\}$. Pentru faza cristalină ortorombică, distanța interplanară corespunde valorii de 0.296 nm și este aceeași pentru orice set de plane ce corespund familiei $\{111\}_o$, în timp ce, în cazul structurii cristaline monoclinice, distanța dintre planele $(111)_m$ devine 0.282 nm iar cea dintre planele $(11-1)_m$ este egală cu 0.314 nm. Practic, în cazul structurii monoclinice, spotul de difracție asociat familiei de plane $\{111\}$, se despică în două alte spoturi, ce corespund, pe de o parte familiei de plane $\{111\}_m$, cu distanța interplanară specificată mai sus, și pe de altă parte familiei de plane $\{11-1\}_m$ permițând, în acest fel, distincția dintre cele două structuri cristaline posibile ale ZrO₂. Pe lângă cele două structuri cristaline menționate, mai este posibilă o altă structură cu o celula unitate de tip tetragonal, stabilă la o temperatură situată în jurul valorii de 1200°C. Discuția despre cum poate fi făcută distincția dintre această structură, tetragonală, și cea ortorombică va fi făcută ulterior, când se vor discuta rezultatele TEM pentru proba ZrO₂/Nb:STO (011). Ținând cont de cele menționate mai sus, analiza structurii cristaline a filmului subțire de ZrO₂ va fi efectuată pe

imaginile de microscopie de înaltă rezoluție din Figurile 3.6a, b, și pe transformata Fourier (FFT) din Figura 3.6c efectuată pe imaginea HRTEM. Așa cum s-a menționat la începutul acestui paragraf, pe lângă spoturile ce corespund substratului de Nb:STO, indicate de săgețile albastre, se poate observa prezența unor alte spoturi intense ce pot fi atribuite filmului subțire de ZrO_2 , indicate în Figura 3.6c prin săgețile de culoare verde și roșie. Dintre acestea, două sunt indicate de săgețile verzi, iar în urma măsurătorilor efectuate atât pe imaginea HRTEM din Figura 3.6b cât și pe imaginea FFT din Figura 3.6c se obține o valoare a distanței interplanare de 0.296 ± 0.004 nm, ce poate fi atribuită planelor cristaline (111) ale structurii ortorombice a ZrO_2 , cu grupul spațial $Pca2_1$, și parametrii de rețea, $a=0.50401$ nm, $b=0.507445$, $c=0.526298$ nm. La o analiză mai atentă, a transformatei Fourier, din Figura 3.6c, se poate observa că direcția planelor cristaline [111] a filmului subțire de ZrO_2 , este aproape paralelă cu normala la suprafața interfeței, cu un grad mic de înclinare, ceea ce indică o puternică texturare a filmului subțire de ZrO_2 , cu relația cristalografică evidentă, $[111]_{ZrO_2} || [001]_{STO}$. Imaginile HRTEM din Figura 3.6a, b, în vedere transversală, obținute orientând proba pe substratul de Nb:STO în axul de zonă $[010]_{STO}$ nu ne permit analizarea cristalitelor de ZrO_2 și determinarea relației cristalografice de orientare film subțire/ substrat pe direcția in-plane. Deși, ocazional, pentru anumiți grăunți de ZrO_2 pot fi observate două seturi de franje de interferență, doar cele care corespund planelor cristaline $(111)_o$ pot fi observate în mod constant de-a lungul imaginilor HRTEM. O pierdere a contrastului, asociat planelor cristaline $(111)_o$, poate fi observată la granița dintre diferitele cristalite de ZrO_2 , separând astfel grăunți de ZrO_2 cu dimensiuni laterale de aproximativ, 2-3 nm. La această concluzie se poate ajunge și analizând Figura 3.6d care reprezintă o imagine Fourier filtrată utilizând spoturile indicate în transformata Fourier din Figura 3.6c. Această metodă permite vizualizarea distribuției spațiale a diferitelor cristalite de ZrO_2 precum și relația de orientare în raport cu substratul de Nb:STO. Deși există o varietate de structuri cristaline ale ZrO_2 , a căror celulă unitate este ortorombică, cu diferite grupuri spațiale cum ar fi, $Pbca$, $Pnma$, $Pbcn$, un interes deosebit îl prezintă structura cristalină ortorombică cu

grupul spațial Pca_21 , datorită caracterului noncentrosimetric al celei unitate, ce are ca urmare posibilitatea apariției feroelectricității în cazul acestei structuri particulare. Atribuirea distanței interplanare, rezultată în urma măsurătorilor experimentale, a fost efectuată făcând abstracție de celelalte structuri cristaline ortorombice posibile, coroborând în acest fel analiza structurală, TEM, cu măsurătorile feroelectrice, P-E, din Figura 3.3 (stânga).

4.3 Rezultate de microscopie electronică prin transmisie convențională și de înaltă rezoluție obținute pe proba $ZrO_2/Nb:STO$ (011)

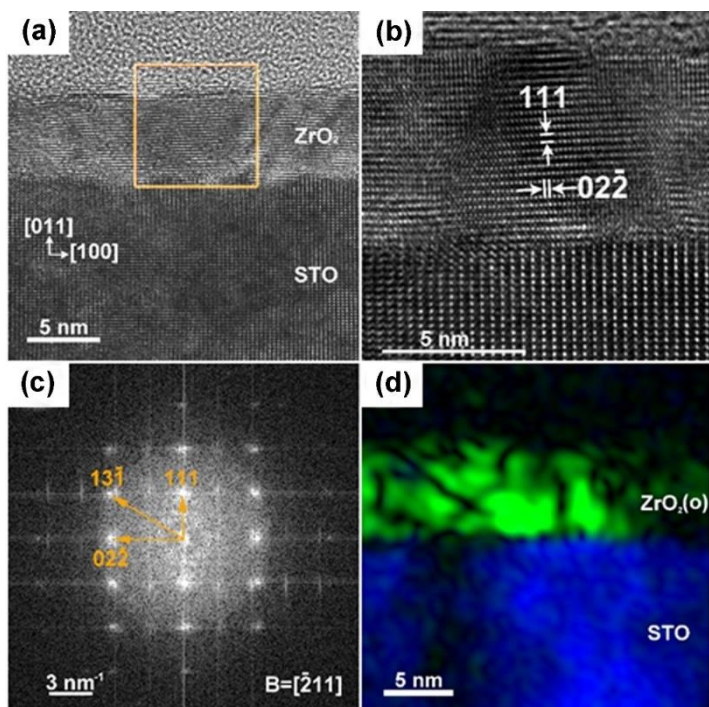


Figura 3.8 (a) Imagine HRTEM a structurii $ZrO_2/Nb:STO(011)$, (b) detaliu extras din imaginea HRTEM ce arată interfața $ZrO_2/Nb:STO$, (c) transformata Fourier corespunzătoare pătratului de culoare

portocalie din imaginea HRTEM, (d) imagine Fourier filtrata ce arată distribuția spațială a ZrO_2 , obținută utilizând spotul de difracție asociat planelor cristaline (111) ale ZrO_2 (verde) și cel asociat planelor cristaline (011) ale substratului de STO (albastru)

Imaginea HRTEM din Figura 3.8(a) arată, în secțiune transversală, un strat de 8 nm de ZrO_2 și substratul de Nb:STO, indicându-se și direcțiile, [011], out-of-plane și [100], in-plane. Imaginea HRTEM din Figura 3.8(b) prezintă, în detaliu, interfața ZrO_2 /Nb:STO și o zonă în care filmul subțire de ZrO_2 este bine orientat în raport cu fasciculul de electroni. Luând ca referință pentru măsurătorile efectuate pe imaginea HRTEM din Figura 3.8(b) substratul de STO a cărui structură și parametrii de rețea sunt cunoscute în urma analizei SAED, distanța dintre franjele de interferență ce se pot observa în filmul subțire de ZrO_2 a fost atribuită setului de plane cristaline cu indicii Miller (111) și (02-2).

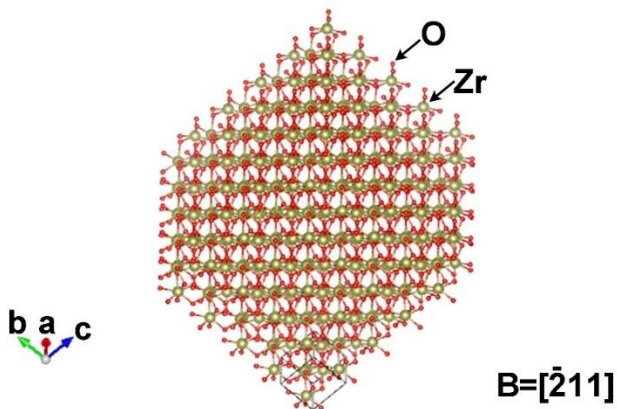


Figura 3.9 Model atomic structural al ZrO_2 simulat în axul de zonă $[-211]$ determinat din măsurătorile efectuate atât pe imaginea HRTEM cât și transformata Fourier din Figura 3.8(b), (c)

De asemenea, se poate observa și o coerență cristalină, a filmului subțire de ZrO_2 , de-a lungul întregii arii din imaginea HRTEM din Figura 3.8(a). Transformata Fourier din Figura 3.8(c) corespunde

ariei din imaginea HRTEM din Figura 3.8(a), delimitată de pătratul de culoare portocalie, conține un set de spoturi bine definite ce corespund filmului subțire de ZrO_2 și demonstrează o calitate înaltă a structurii cristaline a acestuia și o orientare preferențială în raport cu substratul de STO. Principalele spoturi din diagrama FFT au fost atribuite setului de plane cristaline, (111), (02-2) și (13-1), ai structurii ortorombice a ZrO_2 cu grupul spațial **Pca2₁**, și parametrii de rețea, $a=0.50401$ nm, $b=0.507445$, $c=0.526298$ nm, filmul subțire de ZrO_2 fiind orientat de-a lungul axului de zonă [-211]. Până în acest moment se poate observa concordanța dintre măsurătorile efectuate pe diagrama SAED și cele efectuate pe imaginea HRTEM și diagrama FFT. Având axul de zonă calculat, modelul atomic al structurii ortorombice a ZrO_2 poate fi simulat, acest lucru fiind făcut cu ajutorul programului de simulări structurale, VESTA, rezultatul fiind prezentat în Figura 3.9 și este în concordanță cu datele experimentale furnizate de imaginile HRTEM. Totodată, în urma analizei structurale, o relație cristalografică preferențială de creștere a filmului subțire de ZrO_2 în raport cu substratul de STO poate fi dedusă și anume: pentru direcția out-of-plane, $[111]_{ZrO_2} || [011]_{STO}$, iar pentru direcția in-plane, $[02-2]_{ZrO_2} || [100]_{STO}$. Pentru a vizualiza distribuția spațială și orientarea preferențială a filmului subțire de ZrO_2 , a fost efectuată filtrarea Fourier a diagramei FFT ce corespunde întregii imagini HRTEM, utilizând doar spoturile ce corespund planelor cristaline (111) pentru ZrO_2 și (011) pentru substratul de STO. Rezultatul este prezentat în imaginea din Figura 3.8(d) în care, prin culoarea verde, este figurată aria din imagine ce a fost obținută în urma filtrării spotului $(111)_{ZrO_2}$, iar culoarea albastră a fost generată în urma filtrării spotului $(011)_{STO}$. Această reprezentare arată clar că filmul subțire de ZrO_2 prezintă un grad ridicat de coerență cristalină de-a lungul întregii imagini HRTEM și prezintă o creștere texturată de tip [111]. Pentru o mai bună descriere a relației cristalografice de orientare dintre filmul subțire și substrat am analizat transformata Fourier din Figura 3.10(b) ce corespunde unei arii din imaginea HRTEM din Figura 3.10(a) delimitată de pătratul de culoare galbenă, în care am inclus atât filmul subțire cât și substratul. Pe direcția paralelă cu interfața, in-plane, se observă o desplicare a spoturilor ce

au fost atribuite planelor cristaline $(02-2)_{\text{ZrO}_2}$ și $(200)_{\text{STO}}$, ceea ce confirmă relația cristalografică de orientare preferențială a filmului subțire în raport cu substratul, de tipul: $[02-2]_{\text{ZrO}_2} \parallel [200]_{\text{STO}}$, putând fi observată pe toată aria imaginii HRTEM ce conține filmul subțire de ZrO_2 , chiar dacă acesta nu este orientat perfect în raport cu fasciculul de electroni, pe ariile respective.

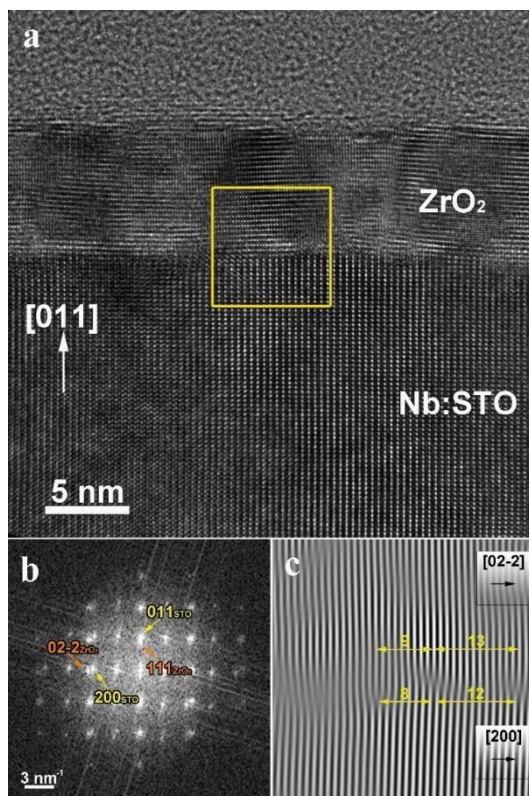


Figura 3.10 (a) *Imagine HRTEM a structurii ZrO_2/STO , (b) transformata Fourier efectuată pe aria delimitată de pătratul galben ce conține atât filmul subțire cât și substratul, (c) imagine Fourier reconstruită utilizând spoturile ce corespund planelor cristaline $(02-2)_{\text{ZrO}_2}$ și $(200)_{\text{STO}}$*

Distanța dintre planele cristaline $(02-2)_{\text{ZrO}_2}$ este 0.185 nm, iar cea dintre planele cristaline $(200)_{\text{STO}}$ este 0.194 nm, ceea ce ne conduce la o nepotrivire a distanțelor interplanare de, aproximativ, 4,86%, calculată în raport cu substratul STO, pentru bulk. Deși, pentru aceasta valoare a diferenței structurale am putea vorbi de creștere epitaxială convențională, imaginea HRTEM ne oferă doar o perspectiva 2D a probei analizate, ceea ce ne-a determinat să analizăm proba și din cealaltă direcție, perpendiculară pe direcția paralelă cu interfața și care conservă direcția planelor $[111]_{\text{ZrO}_2}$ și $[011]_{\text{STO}}$, analizată în imaginea HRTEM și transformata Fourier din Figura 3.8(a), (b).

În concluzie, rezultatele prezentate mai sus indica că structura $o\text{-ZrO}_2/(011)\text{STO}$ este stabilă iar deformarea celei unitate a ZrO_2 care ia naștere ca urmare a tensiunii cauzate de substratul de STO, joacă un rol foarte important în controlul valorilor parametrilor, P_s și ϵ_{33} , ai filmului subțire de ZrO_2 . Coroborând rezultatele experimentale obținute pentru fiecare probă în parte se poate trage concluzia că printr-o alegere corespunzătoare a orientării substratului de STO, proprietățile feroelectrice ale filmului subțire de ZrO_2 pot fi îmbunătățite. Acest lucru este puternic influențat de calitatea structurii cristaline și de stabilizarea fazei ortorombice a filmului subțire de ZrO_2 care s-a dovedit a fi stabilă în cazul orientării (011) a substratului de STO.

Bibliografie capitol 4

[1] T. S. Boscke, J. Muller, D. Brauhaus, U. Schroeder, U. Bottger, *Ferroelectricity in Hafnium Oxide Thin Films*, Appl. Phys. Lett. 2011, 99, 102903

[2] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskelä, P. Fejes, A. Demkov, C. Wang, B. Y. Nguyen, D. Triyoso, P. Tobin, *Crystallization in Hafnia- and Zirconia- based Systems*, Phys. Status Solidi B 2004

- [3] T. D. Huan, V. Sharma, G. A. Rossetti, R. Ramprasad, Pathways Towards Ferroelectricity in Hafnia, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2014
- [4] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. Kim, J. Muller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick, C. S. Hwang, Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin HfO₂-Based Films. *Adv. Mater.* 2015
- [5] Y. Wei, P. Nukala, M. Salverda, S. Matzen, H. J. Zhao, J. Momand, S. A. Everhardt, G. Agnus, G. R. Blake, P. Lecoeur, B. J. Kooi, J. Íñiguez, B. Dkhil, B. A. Noheda, Rhombohedral Ferroelectric Phase in Epitaxially Strained Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films. *Nat. Mater.* 2018.
- [6] Y. Zhang, Q. Yang, L. Tao, E. Y. Tsybmal, V. Alexandrov, Effects of Strain and Film Thickness on the Stability of the Rhombohedral Phase of HfO₂, 2020. <https://arxiv.org/abs/2001.09192>
- [7] J. P. B. Silva, R. F. Negrea, M. C. Istrate, S. Dutta, H. Aramberri, J. Íñiguez, F. G. Figueiras, C. Ghica, K. C. Sekhar*, and A. L. Kholkin, Wake-up Free Ferroelectric Rhombohedral Phase in Epitaxially Strained ZrO₂ Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021
- [8] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47, 1993, 558
- [9] G. Kresse, J. Furthmuller, G. Kresse, J. Furthmuller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6, 1996, 15–50
- [10] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett* 100, 2008

[11] FLETCHER, N.H. and LODGE, K.W.: in J.W. Matthews (ed.), Epitaxial Growth, Part B, Academic Press, New York (1975) 529

[12] <https://www.psds.ac.uk/>

[13] R. Materlik, C. Künneth, A. Kersch, The origin of ferroelectricity in $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$: A computational investigation and a surface energy model. J. Appl. Phys. 117, 134109 (2015).

[14] S. S. Cheema, D. Kwon, N. Shanker, R. Reis, S.-L. Hsu, J. Xiao, H. Zhang, R. Wagner, A. Datar, M. R. McCarter, C. R. Serrao, A. K. Yadav, G. Karbasian, C.-H. Hsu, A. J. Tan, L.-C. Wang, V. Thakare, X. Zhang, A. Mehta, E. Karapetrova, R. V. Chopdekar, P. Shafer, E. Arenholz, C. Hu, R. Proksch, R. Ramesh, J. Ciston, J. S. Salahuddin, Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon. Nature 580, 478–482 (2020).

[15] P. Nukala, Y. Wei, V. Haas, Q. Guo, J. A. Leonart, B. Noheda, Guidelines for the stabilization of a polar rhombohedral phase in epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films. Ferroelectrics 569, 148-163 (2020).

5. Caracterizări microstructurale și feroelectrice ale filmului subțire de ZrO_2 depus pe un substrat de STO în orientarea (111)

În Figura 4.2 este prezentată difractograma XRD a probei studiate în intervalul 2θ (20° - 40°), obținută la temperatura camerei. Maximul de difracție cel mai intens este centrat în jurul valorii $2\theta=39.97^\circ$ și corespunde planelor (111) ale substratului de STO. Pe lângă acesta, un alt maxim de difracție centrat în jurul valorii $2\theta=30.27^\circ \pm 0.03^\circ$ poate fi observat. Acest maxim corespunde unei distanțe interplanare egale cu $d=2.95 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$. Lărgimea destul de mare a maximului de difracție face imposibilă atribuirea acestuia unei singure structuri cristaline, monoclinică, tetragonală sau ortorombică. Poziția maximelor ce ar corespunde structurilor monoclinică și ortorombică sau tetragonală este reprezentată în Figura 4.1 prin liniile punctate de culoare albastră pentru structura monoclinică, respectiv verde pentru cea ortorombică sau tetragonală. Pentru a elucidă natura cristalină a filmului subțire de ZrO_2 sunt necesare investigații microstructurale cu ajutorul microscopiei electronice prin transmisie de înaltă rezoluție și de transmisie cu baleiaj.

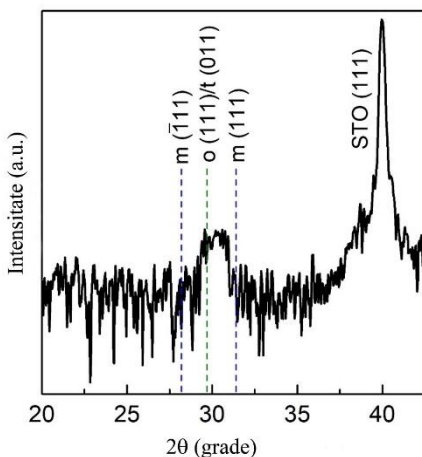


Figura 4.1 Difractograma XRD a structurii $ZrO_2/STO(111)$

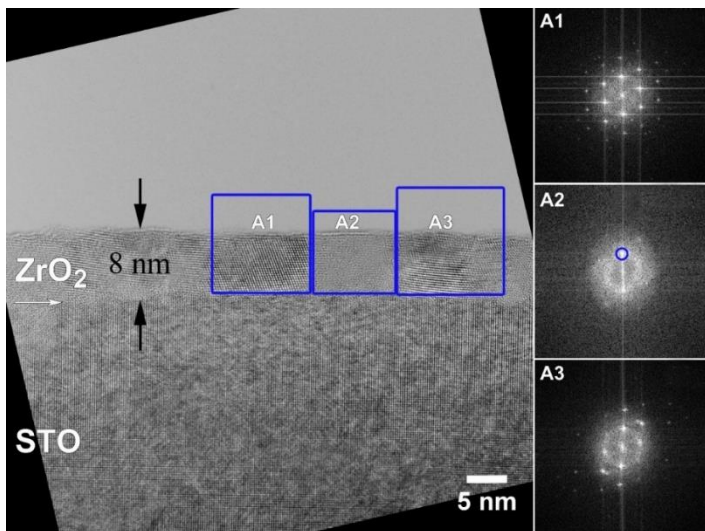


Figura 4.2 *Imagine HRTEM a structurii $ZrO_2/(111)STO$ (stânga), A1, A2 și A3 reprezintă transformatele Fourier asociate zonelor din imaginea HRTEM delimitate prin pătratele de culoare albastră*

Imaginea HRTEM din Figura 4.2 arată structura probei studiate ce constă dintr-un strat subțire de ZrO_2 , având o grosime de, aproximativ, 8 nm deasupra substratului de (111) STO. Gradul de cristalizare al stratului de ZrO_2 este ilustrat de transformatele Fourier din Figura 4.2 notate prin A1, A2, A3 ce corespund ariilor din imaginea HRTEM, delimitate de pătratele de culoare albastră. În zonele A1 și A3 din imaginea HRTEM, filmul subțire de ZrO_2 prezintă un grad ridicat de cristalizare având o orientare bine definită în raport cu fasciculul de electroni în timp ce, în regiunea A2 filmul subțire de ZrO_2 are o altă orientare în raport cu fasciculul de electroni, ceea ce conduce la pierderea periodicității franjelor de interferență în imaginea HRTEM. Prezența spotului de intensitate difuză marcat prin cercul de culoare albastră din imaginea Fourier, A2, ne asigură că și în această zonă, filmul subțire de ZrO_2 este cristalin și nu amorf. Analiză de până acum sugerează o structură granulară a filmului subțire de ZrO_2 . Pentru analiza structurii cristaline vom alege din

imaginile HRTEM zonele în care filmul subțire de ZrO_2 este orientat de-a lungul unui ax de zona principal, un astfel de exemplu fiind prezentat în imaginea HRTEM din Figura 4.3(a), (b).

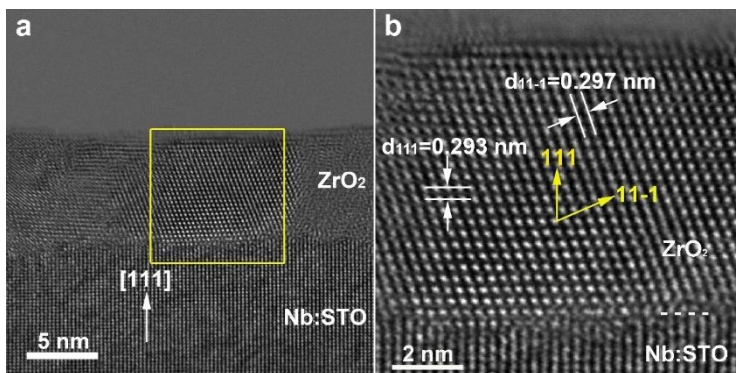


Figura 4.3 (a) *Imagine HRTEM a unui cristalit de ZrO_2 orientat de-a lungul unui ax de zonă* (b) *detaliu extras din imaginea HRTEM, din zona delimitata de pătratul de culoare galbenă, la interfața ZrO_2 /STO*

Din măsurătorile efectuate pe imaginea HRTEM din Figura 4.3 (b), luând ca referință distanța dintre planele cristaline (111) pentru substratul de STO, a cărei valoare este cunoscută, s-au obținut următoarele valori ale distanțelor dintre planele cristaline pentru filmul subțire de ZrO_2 : $0.297 \text{ nm} \pm 0.002 \text{ nm}$ și $0.293 \pm \text{nm} \cdot 0.002 \text{ nm}$. Aceste distanțe pot fi asociate planelor cristaline (11-1) și (111) ale căror direcții sunt indicate prin săgețile de culoare galbenă. În mod normal, pentru structura cristalină ortorombică/tetragonală, valorile distanțelor interplanare dintre oricare două plane cristaline ce aparțin familiei de plane {111} pentru ortorombic și {011} pentru tetragonal sunt egale. În capitolul 3 s-a discutat și cazul structurii monoclinice, pentru care avem o splitare a distanței interplanare asociată familiei de plane {111}, și anume: 0.322 nm pentru planele cristaline (11-1) și 0.286 nm pentru planele cristaline (111). În cazul de față se observă o ușoară diferență între valorile măsurate ale distanțelor asociate planelor cristaline indicate în Figura 4.3 (b), însă, această diferență este prea mică pentru a putea fi asociată structurii monoclinice a ZrO_2 .

Prin urmare, mergând pe modelul utilizat în cazul structurii $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ [2] putem postula existența unei noi structuri cristaline, cu o celulă unitate romboedrală, ai cărei parametri de rețea, dar și pozițiile atomice ale atomilor de Zr și O vor fi determinați în urma modelărilor DFT. Având pozițiile atomice ale Zr și O și parametrii celulei unitate romboedrale a ZrO_2 , putem efectua simulări ale modelului atomic al ZrO_2 în diferite orientări, precum și simulări de imagini HRTEM/HR-STEM ce pot fi comparate cu rezultatele experimentale.

5.1 Vizualizarea directă a atomilor de oxigen din structura ZrO_2 prin tehnica STEM-ABF

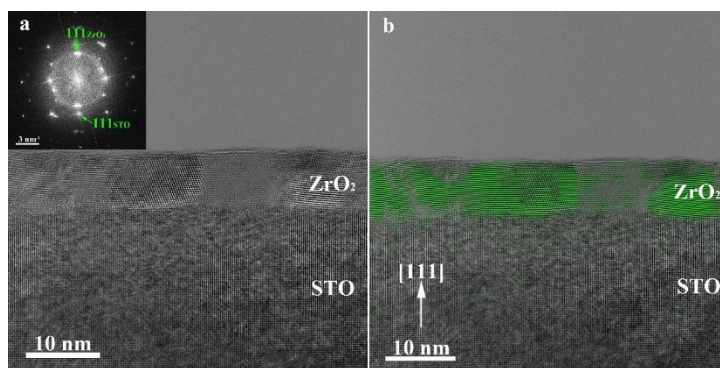


Figura 4.6 (a) Imagine HRTEM a structurii $\text{ZrO}_2/(111)\text{STO}$ în care este inserată transformata Fourier corespunzătoare imaginii HRTEM (b) imagine filtrată Fourier obținută prin filtrarea maximelor ce corespund planelor 111_{ZrO_2} indicate de cele două săgeți de culoare verde, din diagrama FFT suprapusă peste imaginea HRTEM

În secțiunea anterioară s-a ajuns la concluzia că există o diferență între valorile măsurate ale distanțelor inter-planare, d_{111} și d_{11-1} , ceea ce ar putea conduce la stabilizarea unei noi faze cristaline, romboedrale. Totuși, analiza microstructurală a imaginilor HRTEM nu este suficientă pentru a elimina în totalitate, pe ariile analizate,

posibilitatea existenței altor faze cristaline ale ZrO_2 . De aceea este necesară o tehnică care să permită vizualizarea poziției atomilor ușori, de oxigen, care este diferită pentru fiecare structură cristalină în parte, atunci când este vizualizată de-a lungul unui ax de zonă. În imaginea din Figura 4.6(b) s-a suprapus imaginea Fourier obținută prin filtrarea maximelor ce corespund planelor cristaline 111_{ZrO_2} peste imaginea HRTEM, pentru o mai bună evidențiere a distribuției spațiale a cristalitelor de ZrO_2 orientate de-a lungul unui ax de zonă. Din măsurătorile efectuate pe imaginea HRTEM din Figura 4.3 rezultă că axul de zonă de-a lungul căruia este orientat cristalitul de ZrO_2 este $[-110]$. Pentru a păstra o coerență în expunerea rezultatelor ulterioare și a evita crearea unor posibile confuzii în cazul distingerii între structura cristalină ortorombică și cea romboedrică, ținând cont că în cazul structurii romboedrale pot fi utilizate două sisteme de indexare a diagramelor FFT, hexagonală și trigonală, între ele existând echivalența $[0001]_h || [111]_t$, vom utiliza indexarea trigonală.

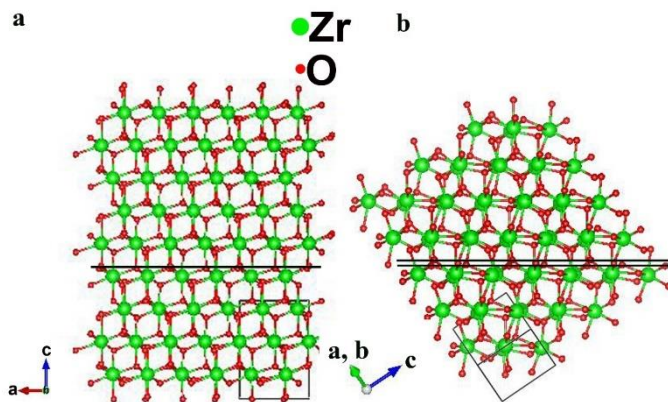


Figura 4.7 (a) Model atomic al structurii romboedrale a ZrO_2 în orientarea $[010]$ și (b) model atomic al structurii ortorombice a ZrO_2 în orientarea $[-110]$

În Figura 4.7(a), (b) sunt prezentate modelele atomice ale celor două structuri, rombedrală și ortorombică, orientate de-a lungul axului de zonă determinat din măsurătorile efectuate pe imaginea HRTEM experimentală. Se observă, prin trasarea liniilor negre, că poziția coloanelor de atomi de oxigen diferă pentru fiecare structură în parte. În acest fel, comparând pozițiile coloanelor de atomi de oxigen ale celor două structuri simulate, cu pozițiile atomilor de oxigen din imaginile experimentale, putem distinge clar faza cristalină a filmului subțire de ZrO_2 analizat.

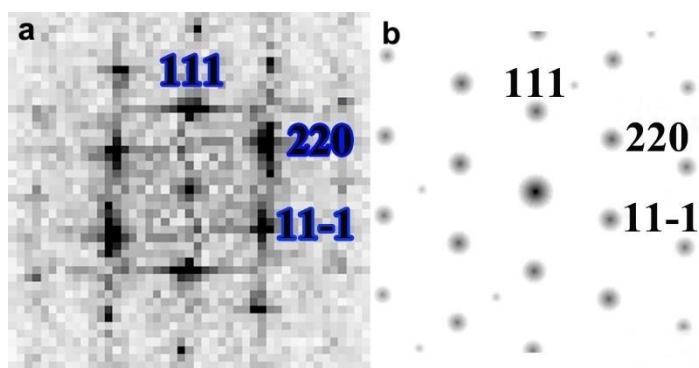


Figura 4.8 (a) Transformata Fourier ce corespunde ariei delimitate de pătratul de culoare galbenă din imaginea HRTEM din Figura 4.3(a), (b) diagrama de difracție de electroni simulată obținută utilizând structura romboedrală a ZrO_2 rezultată în urma modelării DFT (grup spațial $R3m$ și $d_{111}=0.294$ nm). Indexarea s-a efectuat utilizând sistemul trigonal, axul de zonă fiind $[-110]$

În Figura 4.8(a) este prezentată transformata Fourier corespunzătoare imaginii HRTEM din Figura 4.3(a). Pentru o mai bună vizualizare a maximelor corespunzătoare planelor cristaline din imaginea HRTEM, contrastul imaginii a fost inversat. În urma măsurătorilor efectuate au fost indexate 3 maxime ce corespund planelor cristaline (111), (11-1) și (220) ale filmului subțire de ZrO_2 . Diagrama de difracție de electroni simulată a fost obținută utilizând structura romboedrală a ZrO_2 . Pentru elementele ușoare, în cazul nostru atomii

de oxigen, se folosește o tehnică de observare care se bazează pe unghiul mic de împrăștiere al electronilor, de către atomii ușori, în modul STEM numită ABF (annular bright field).

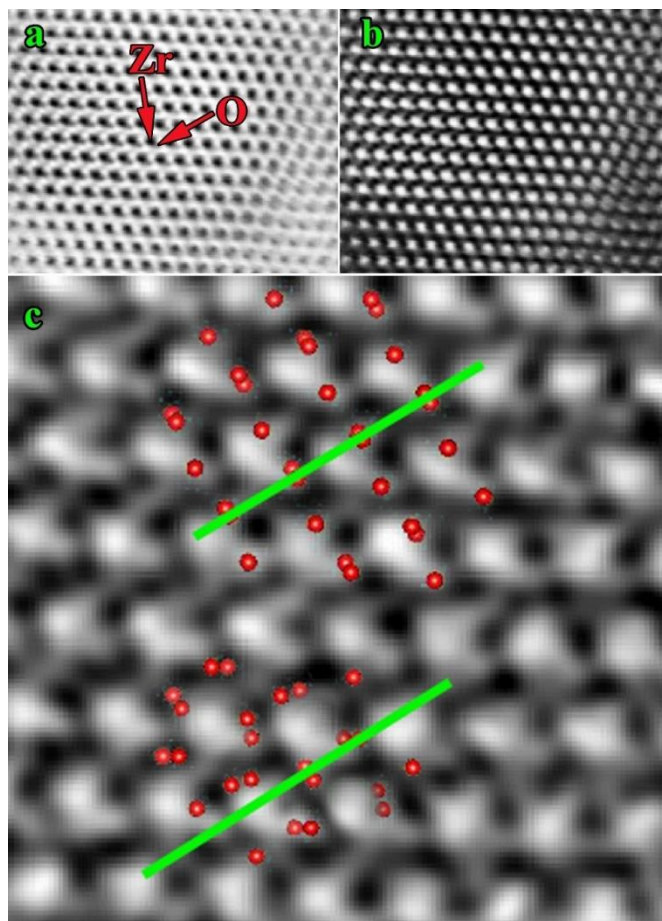


Figura 4.9 Imagini STEM la rezoluție atomică ale filmului subțire de ZrO_2 ; (a) imagine ABF (b) imagine ABF cu contrast inversat (c) detaliu extras din imaginea ABF (b) în care sunt suprapuși atomii de oxigen a căror poziție rezultă din modelele atomice

Imaginea ABF, prezentată în Figura 4.9(a), corespunde cristalitului orientat de ZrO_2 , din imaginea HRTEM din Figura 4.3(a). Având în vedere că, distincția între structura romboedrală a ZrO_2 , propusă în urmă simulărilor DFT și structura ortorombică a ZrO_2 , cunoscută, se poate efectua doar prin analiza poziției atomilor de oxigen, problema se reduce la asocierea contrastului din imaginea ABF poziției coloanelor de atomi de oxigen așa cum rezultă în urmă simulării modelelor atomice ale celor două structuri din Figura 4.7(a), (b). Analizând contrastul din imaginea ABF, din Figura 4.9(a), putem asocia punctele negre, mari, atomilor grei, de Zr, așa cum indică săgeata de culoare roșie, în timp ce, punctele negre mici pot fi asociate atomilor ușori, de oxigen. Totuși, pentru o mai bună vizualizare a poziției atomilor de Zr și O s-a efectuat inversarea contrastului imaginii ABF, rezultând imaginea ABF cu contrast inversat din Figura 4.9(b). Imaginea din Figura 4.9(c) prezintă în detaliu o arie particulară din Figura 4.9(b). În acest caz, se poate efectua cu ușurință asocierea poziției punctelor intense, atomilor de Zr, iar poziția punctelor mai puțin intense atomilor ușori de oxigen. Peste imaginea ABF din Figura 4.9(c) s-au suprapus pozițiile coloanelor de atomi de oxigen, făcând abstracție de pozițiile coloanelor de atomi de Zr, așa cum rezultă din modelele atomice structurale din Figura 4.7(a), (b). Se observă că cel mai bun acord, al poziției coloanelor de atomi de oxigen din modelul structural și poziția acestora în imaginea ABF experimentală se obține pentru structura romboedrală a ZrO_2 . În cazul structurii ortorombice a ZrO_2 , poziționarea de tip „zig-zag” a atomilor de oxigen nu fitează imaginea ABF experimentală, lucru sugerat și de linia de culoare verde trasată de-a lungul unei coloane individuale de atomi de oxigen. Prin interpretarea imaginilor ABF este posibilă identificarea pozițiilor speciilor atomice ușoare, fără a mai fi nevoie de o altă metodă analitică. Astfel, distincția între diferitele structuri cristaline ale ZrO_2 , în care distanțele interplanare diferă foarte puțin, poate fi făcută prin poziționarea atomilor ușori, de oxigen, care diferă în cazul fiecărei structuri cristaline în parte. O altă discuție poate fi făcută despre grupul spațial al structurii cristaline romboedrale a ZrO_2 . În urma calculelor DFT, rezultă două grupuri spațiale posibile, $R3m$ și $R3$ pentru structura romboedrală a ZrO_2 . În

general, distincția dintre aceste grupuri spațiale poate fi făcută prin absența sau prezența unor proprietăți de simetrie caracteristice fiecărui grup spațial. În acest caz, în imaginea ABF, din Figura 4.9(c), linia de culoare verde trasată în imagine sugerează o coliniaritate a atomilor de Zr și O de tipul O-Zr-O//O-Zr-O. Această poziționare coliniară a atomilor de Zr și O exclude posibilitatea existenței fazei romboedrale cu grupul spațial R3. Acest lucru se datorează pierderii simetriei de reflexie, care conduce la pierderea coliniarității atomilor de Zr și O [5].

De obicei, stabilizarea fazei cristaline romboedrale se realizează prin presiunea internă indusă de energia de suprafață mare a nanoparticulelor coroborată cu deformarea compresivă indusă de substratul de STO. De asemenea, creșterea cristalitelor de ZrO₂ este supusă unei tensiuni compresive mari care conduce la alungirea celulei unitate cubice de-a lungul direcției paralele cu normală la interfața film subțire/substrat, direcția [111], inducând simetria romboedrică a celulei unitate polare [2]. Orientarea de tip (111) a substratului de STO favorizează formarea fazei cristaline romboedrale a ZrO₂, fără existența altor faze cristaline posibile.

Bibliografie capitol 5

[1] J. Müller, U. Schröder, T. S. Böschke, I. Müller, U. Böttger, L. Wilde, J. Sundqvist, M. Lemberger, P. Kücher, T. Mikolajick, L. Frey, Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide, *J. Appl. Phys.* **110**, 114113 (2011).

[2] Y. Wei, P. Nukala, M. Salverda, S. Matzen, H. J. Zhao, J. Momand, A. S. Everhardt, G. Agnus, G. R. Blake, P. Lecoeur, B. J. Kooi, J. Íñiguez, B. Dkhil, B. Noheda, A rhombohedral ferroelectric phase in epitaxially strained Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films, *Nature Materials* **17**, 1095–1100 (2018).

[3] R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, H. Kurata, Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface, *Sci. Rep.* **3** (2013) 2214.

- [4] Y. Kotaka, Direct visualization method of the atomic structure of light and heavy atoms with double-detector Cs-corrected scanning transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 133107.
- [5] L. Bégon-Lours, M. Mulder, P. Nukala, S. de Graaf, Y. Birkhölzer, B. Kooi, B. Noheda, G. Koster, G. Rijnders, Stabilization of phase-pure rhombohedral HfZrO_4 in pulsed laser deposited thin films, *Phys. Rev. Materials* **4**, 043401 (2020).
- [6] B.-T. Lin, Y.-W. Lu, J. Shieh, M.-J. Chen, Induction of ferroelectricity in nanoscale ZrO_2 thin films on Pt electrode without post-annealing, *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 1135–1139 (2017).
- [7] S. Starschich, T. Schenk, U. Schroeder, U. Boettger, Ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ and pure ZrO_2 films, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 182905 (2017).

6. Studiul structurii cristaline a filmului subțire de ZrO_2 depus prin IBSD asistat de fascicul laser de ordinul nanosecundelor

6.1 Determinarea parametrilor optimi ai fasciculului laser pentru cristalizarea ZrO_2

Pentru determinarea fluenței optime a fasciculului laser, în vederea cristalizării filmului subțire de ZrO_2 , o cunoaștere a distribuției și evoluției temporale a temperaturii de-a lungul structurii multistrat este esențială [13]. Astfel, trebuie calculată rată de încălzire respectiv răcire în timpul procesului de cristalizare, iar materialul care va compune electrodul trebuie ales în așa fel încât să se obțină o conducție termică optimă care să genereze un stres termic în filmul subțire oxidic pe baza de ZrO_2 în vederea stabilizării fazei cristaline feroelectrice. Ținând cont de cele spuse wolframul este un bun candidat care poate fi utilizat ca și electrod datorită conductivității termice ridicate precum și a valorii potrivite a coeficientului de dilatare termică (CDT). În Figura 5.1(a), (b) sunt prezentate profilele de temperatură în funcție de timp pentru diferite fluențe ale fasciculului laser pentru filmul subțire de ZrO_2 situat sub electrodul superior de W și zona în care electrodul superior W lipsește. Se poate constata că valoarea temperaturii atinse în ZrO_2 este superioară în cazul în care electrodul de W este prezent, față de cazul în care acesta lipsește. Acest lucru se datorează ratei de absorbție mari a căldurii de către electrodul de W sub influența fasciculului laser, în comparație cu cazul suprafeței libere a filmului subțire de ZrO_2 , permițând astfel atingerea unor valori superioare ale temperaturii. Valoarea mai mică a temperaturii în cazul suprafeței libere a ZrO_2 atinse sub influența fasciculului laser se poate pune pe seama contribuției pierderii de căldură radiative care conduce la o rată de absorbție termică net inferioară în acest caz. În cazul utilizării tehnicii RTA ca metodă de cristalizare a filmului subțire de ZrO_2 , stabilizarea fazei cristaline ortorombice se obține pentru o temperatură mai mare sau egală cu $600\text{ }^\circ\text{C}$ [13], [14]. Din simulările efectuate, cu ajutorul programului COMSOL Multiphysics, în vederea obținerii unei fluențe optime a fasciculului laser s-a ajuns la concluzia că o valoare de 0.4 Jcm^{-2} a fluenței ar trebui folosită în procesul de cristalizare a filmului subțire

de ZrO_2 . În Figura 5.1(c), în dreapta liniei albastre punctate este reprezentată schematic structura straturilor depuse, iar în stânga este simulat profilul de temperatura de-a lungul straturilor depuse, în urma tratamentului de cristalizare asistată de fasciculul laser având fluența menționată mai sus, timpul de utilizare fiind de 30 ns. Temperaturile înalte obținute, de peste 900K, în stratul de ZrO_2 , nu doar că depășesc barierele cinetice pentru tranziția din structura tetragonală în cea ortorombică, ci conduc și la stabilizarea acesteia din urmă prin stresul termic cauzat de diferența mare dintre coeficienții CDT ai celor două materiale, ZrO_2 și W.

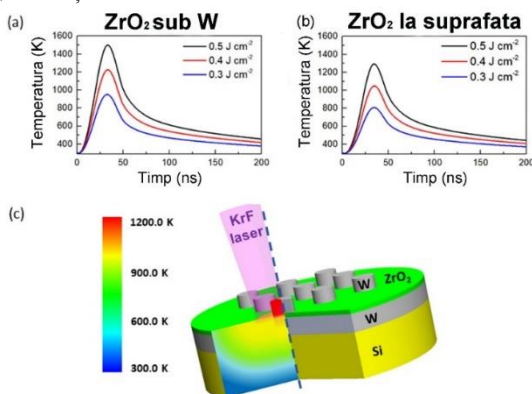


Figura 5.1 (a) Simularea distribuției de temperatură ca funcție de timp pentru procesul de cristalizare asistată de fasciculul laser având o fluență de 0.4 J cm^{-2} pentru suprafața ZrO_2 situată dedesubtul electrodului superior de W și (b) pentru suprafața liberă a ZrO_2 , (c) reprezentare schematică a structurii probei studiate și a zonei în care s-a realizat tratamentul laser precum și a distribuției gradientului de temperatură de-a lungul zonei tratate (linia punctată albastră separă zona tratată de cea netratată)

Electrodul superior de W joacă astfel un rol fundamental în procesul de cristalizare a filmului subțire de ZrO_2 , având nu doar rolul de strat protector împotriva fasciculului laser ci și de a facilita transferul termic și de a genera stresul termic necesare cristalizării ortorombice a filmului subțire ZrO_2 .

6.2 Microscopia electronică prin transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM)

În Figura 5.5(a) este prezentată o imagine HRTEM ce include o regiune mai largă a structurii W/ZrO₂/W/SiO_x/Si. Grosimile straturilor ce rezultă din această imagine sunt 8 nm pentru filmul subțire de ZrO₂ și 15 nm pentru electrozii de W, atât cel superior cât și cel inferior. Așa cum s-a menționat și la începutul acestei secțiuni, diferența de contrast dintre electrozii de W, filmul subțire de ZrO₂ și substratul de Si provine din rata mai mică de pulverizare sub acțiunea fasciculului de ioni a W, în comparație cu cea pentru ZrO₂ și Si. Din acest motiv, pot exista unele zone din proba în care, deși filmul subțire de ZrO₂ este transparent fasciculului de electroni, electrozii de W să aibă o grosime nepotrivită analizei TEM, așa cum este indicat Figura 5.5(a). Pot exista însă zone, în care, atât filmul subțire de ZrO₂ cât și electrozii de W, să fie concomitent îndeajuns de subțiri încât să prezinte transparență electronică, așa cum este ilustrat în Figura 5.5(c), în care se observă și faptul că interfața dintre ZrO₂ și electrodul inferior de W este netedă și continuă. Din Figura 5.5(a) se poate observa că filmul subțire de ZrO₂ prezintă o stare complet cristalizată, planele cristaline 111_{ZrO2} având o orientare preferențială, paralelă cu substratul, indicând o creștere texturată a filmului subțire de ZrO₂. Pe de o parte, texturarea de tip 111 a filmului subțire de ZrO₂ este ilustrată de transformata Fourier inserată în imaginea Fourier filtrată din Figura 5.5(b), în care maximele asociate planelor cristaline (111) sunt orientate de-a lungul unei direcții perpendiculare pe interfață. Pe de altă parte, prin filtrarea maximului marcat prin cercul de culoare galbenă, din transformata Fourier, corespunzător planelor cristaline (111), a fost obținută imaginea Fourier filtrată din Figura 5.5(b) în care este ilustrată, prin culoarea albastră, distribuția spațială a planelor cristaline (111), din imaginea HRTEM. Se observă că această distribuție spațială este uniformă și orientată aproximativ paralel cu direcția normalei la interfață, de-a lungul întregii arii analizate ceea ce demonstrează creșterea texturată, de tip 111, a filmului subțire de ZrO₂.

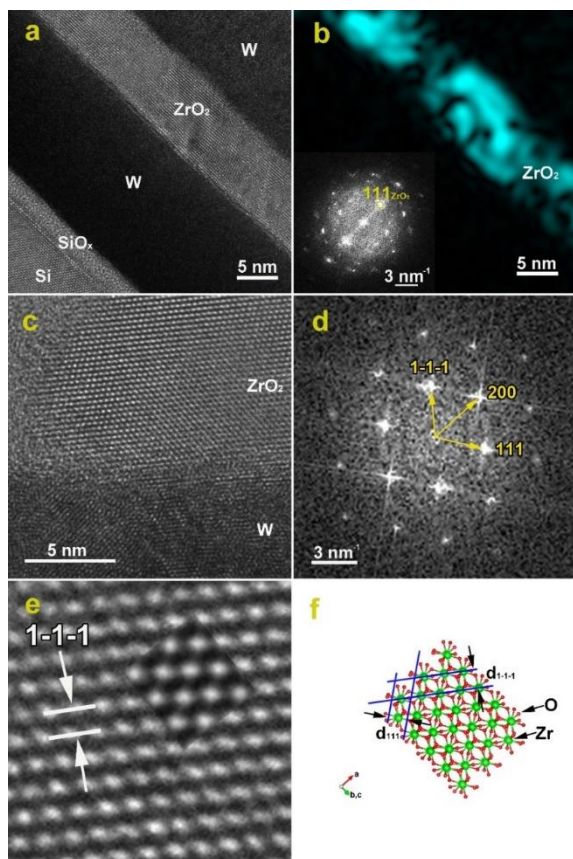


Figura 5.5 (a) Imagine HRTEM a structurii W/ZrO₂/W/SiO_x/Si, (b) imagine Fourier obținută prin filtrarea maximului 111_{ZrO₂} din imaginea FFT (stânga jos), (c) imagine HRTEM a unui cristalit de ZrO₂ orientat de-a lungul unui ax de zonă (d) imagine FFT corespunzătoare ariei din imaginea HRTEM ce conține cristalitul de ZrO₂ (e) cristalitul orientat de ZrO₂ prezentat în detaliu cu indicarea planelor (1-1-1) împreună cu imaginea HRTEM simulată în axul de zonă [0-1-1] la o defocalizare de -10 nm și o grosime de 40 nm, (f) model atomic structural al ZrO₂, reprodus cu VESTA, în orientarea [01-1]

Pentru analiza structurii cristaline a filmului subțire de ZrO_2 s-au căutat zonele cele mai subțiri din specimenul analizat și în care acesta este orientat de-a lungul unui ax de zona principal. Imaginea HRTEM, din Figura 5.5(c) este ilustrativă în acest sens, și prezintă un cristalit de ZrO_2 bine orientat. Așa cum s-a discutat și-n capitolul 3, datorită polimorfismului bogat care conține mai multe faze cristaline, dintre care de interes sunt cele monoclinică, ortorombică și tetragonală, distincția între diferitele faze cristaline este de multe ori dificilă și nu poate fi determinată doar prin interpretarea informației microstructurale obținute prin difracție de electroni și imagistica la scala atomică. De aceea, etapele de modelare structurală de simulare a difractogramelor de electroni și simulare a imaginilor HRTEM sunt absolut necesare pentru determinarea neechivocă a unei anumite structuri cristaline particulare. Distincția dintre faza cristalină monoclinică și cea ortorombică se poate face prin analiza maximelor de difracție asociate familiei de plane $\{111\}$. Pentru structura cristalină ortorombică, distanța dintre oricare plane cristaline ce corespund familiei $\{111\}$ este aceeași, având o valoare egală cu 0.3008 nm în timp ce, în cazul structurii monoclinice, avem valori diferite ale distanțelor interplanare, corespunzătoare familiilor de plane $\{111\}$ și $\{11-1\}$, de 0.322 nm și 0.286 nm. Distincția dintre fazele cristaline ortorombică și tetragonală, dată fiind potrivirea dintre diferitele distanțe interplanare pentru anumite plane cristaline, nu se poate efectua doar prin analiza imaginilor HRTEM sau FFT, fiind necesară și simularea de imagini HRTEM și de difractograme de electroni utilizând grupurile spațiale specifice celor două structuri cristaline, ortorombică și tetragonală, care dictează simetriile fiecărei structuri. Din măsurătorile efectuate atât pe imaginea HRTEM din Figura 5.5(e), care prezintă în detaliu cristalitul orientat de ZrO_2 , cât și pe diagrama FFT din Figura 5.5(d) obținută pe o arie a imaginii HRTEM din Figura 5.5(c) ce conține doar filmul subțire de ZrO_2 , se obțin următoarele valori ale distanțelor interplanare: $0.296 \text{ nm} \pm 0.002 \text{ nm}$, care se poate asocia planelor cristaline (111), $0.295 \text{ nm} \pm 0.002 \text{ nm}$, care se poate asocia planelor cristaline (1-1-1) și $0.254 \text{ nm} \pm 0.002 \text{ nm}$ care se poate asocia planelor cristaline (200). Pentru atribuirea valorilor distanțelor interplanare obținute setului de plane

cristaline menționate mai sus, s-a utilizat structura cristalină ortorombică pentru ZrO_2 , având grupul spațial $Pca2_1$, cunoscută a fi responsabilă pentru apariția feroelectricității în filmele subțiri pe baza de ZrO_2 . Valorile distanțelor interplanare obținute pot fi atribuite și planelor cristaline (011), (10-1) și (110), dacă se presupune o structură cristalină tetragonală a ZrO_2 . Așa cum s-a menționat mai sus, pentru a determina faza cristalină a filmului subțire de ZrO_2 s-au efectuat simulări microstructurale, prin care s-au obținut imagini HRTEM simulate, ce au fost comparate cu imaginea HRTEM experimentală. Pentru simulările microstructurale s-a utilizat programul VESTA pentru obținerea structurii cristaline cuplat cu programul xHREM pentru simularea imaginilor HRTEM. În urma indexării diagramei FFT, din Figura 5.5(d), a celor 3 maxime, marcate prin săgețile de culoare galbenă, se poate conchide că axul de zona în care este orientat cristallitul de ZrO_2 este [01-1]. Prin determinarea axului de zonă putem efectua simulările microstructurale. Presupunând o structură cristalină ortorombică a ZrO_2 , cu grupul spațial $Pca2_1$, s-a simulat modelul structural al ZrO_2 , în orientarea [01-1], rezultatul fiind prezentat în imaginea din Figura 5.5(f), în care sunt indicate planele cristaline (1-1-1) și (111), poziția atomilor de O prin culoarea roșie și a celor de Zr prin culoarea verde. Se observă că modelul atomic structural simulat este în perfect acord cu datele experimentale furnizate de imaginea experimentală HRTEM, din Figura 5.5(e). Aceeași structură cristalină ortorombică a ZrO_2 a fost utilizată și pentru simularea imaginilor HRTEM, obținute prin variația a doi parametri independenți: grosimea probei, exprimată în nm și defocalizarea lentilei obiectiv, exprimată tot în nm. Analizând matricea de imagini HRTEM, simulate, din Figura 5.6 putem atribui speciile atomice unei anumite coloane de atomi din imaginea HRTEM experimentală, minimele și maximele din aceste imagini variind cu modificarea grosimii cristalului și/sau a defocalizării. Se observă că imaginea HRTEM simulată ce corespunde unei defocalizări de -10 nm și o grosime a rețelei cristaline de 50 nm fitează cel mai bine imaginea HRTEM din Figura 5.5(e). Pentru a ilustra mai bine acest lucru, imaginea HRTEM simulată a fost suprapusă peste imaginea HRTEM experimentală din Figura 5.5(e),

observându-se un acord perfect între cele două, ceea ce ne conduce la concluzia că atribuirea maximelor de intensitate din imaginea HRTEM experimentală planelor cristaline (1-1-1) ale structurii ortorombice a ZrO_2 este corectă.

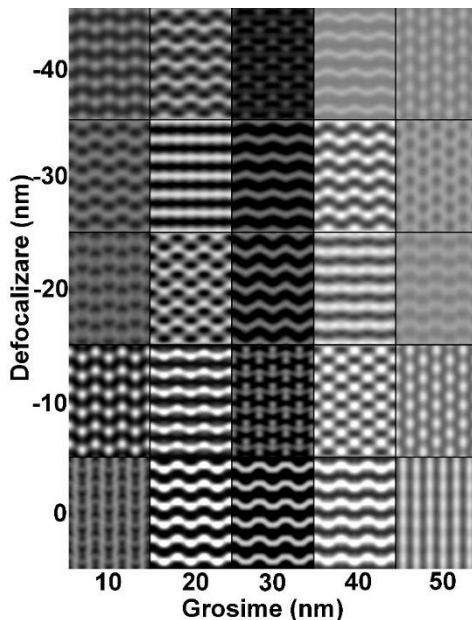


Figura 5.6 Imagini HRTEM simulate ale structurii ortorombice a ZrO_2 în orientarea [01-1] pentru valori ale defocalizării între 0 nm și -40 nm și valori ale grosimii celulei cristaline situate în intervalul 10 nm și 50 nm

6.3 Măsurători ferroelectrice

În Figura 5.8(a) este prezentată curba de histerezis (P-E), obținută la temperatura camerei, a structurii de tip capacitor, $W/ZrO_2/W$. Se observă un contur bine definit al curbei, ceea ce confirmă natura ferroelectrică a filmului subțire de ZrO_2 , cu valori ale polarizării remanente, P_r , și a câmpului coercitiv, E_c , de $12.7 \mu Ccm^{-2}$

și 1.2 MVcm^{-1} . Pentru o mai bună ilustrare a valorilor obținute în acest studiu pentru polarizarea remanentă și câmpul coercitiv, în cazul acestei structuri capacitor, $\text{W/ZrO}_2/\text{W}$, s-au comparat aceste rezultate cu cele obținute în literatură în cazul filmelor subțiri pe bază de ZrO_2 , cu diferite grosimi, rezultatul fiind prezentat în Tabelul 1.

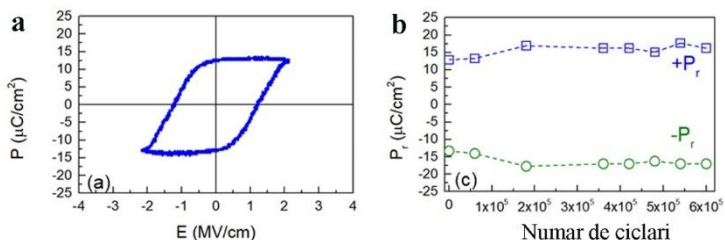


Figura 5.8 (a) Curba de histerezis pentru structura de tip capacitor, $\text{W/ZrO}_2/\text{W}$ (b) reprezentarea grafică a polarizării remanente în funcție de numărul de ciclări pentru structura $\text{W/ZrO}_2/\text{W}$

Structura	Grosime e (nm)	P_r (μCcm^{-2})	P_s (μCcm^{-2})	E_c (MVcm^{-1})	Ref.
Pt/ ZrO_2 /Pt	6.5	~50	~57	4.6	17
Pt/ ZrO_2 /Pt	100	~12	~22	~1	9
Nb:STO/ ZrO_2 / Au	8	10.8	10.8	1.5	14
Si/ SiO_2 / ZrO_2 / TiN	10	~13	~22	-	18
TiN/ ZrO_2 /TiN	45	7	~10	~1	19

Pt/ZrO ₂ /Pt	19.6	~12	~12	~2	15
Pt/ZrO ₂ /Au	5	21	44	1.6	20
Pt/ZrO ₂ Pt	7.5	~6.4	~6.4	~1.5	21
W/ZrO ₂ /W	8	12.7	12.8	1.2	Aces t studi u

Tabel 1. *Comparația grosimilor, polarizării remanente, polarizării de saturație, și a câmpului coercitiv pentru diferite structuri de tip capacitor pe bază de ZrO₂*

Analizând Tabelul 1, de mai sus, se poate conchide că nu există raportări în literatură în care valoarea polarizării remanente să fie mai mare decât $10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ și a câmpului coercitiv mai mică decât 1.5 MVcm^{-1} , pentru grosimi ale filmului subțire de ZrO₂, mai mici decât 10 nm. Prin urmare, în acest studiu s-a obținut o valoare mare a polarizării remanente care coroborată cu o valoare mică a câmpului coercitiv conduc la posibilitatea utilizării în memorii nevolatile, care necesită puteri mici de funcționare. În Figura 5.8(b) este arătată evoluția valorilor pozitive ale polarizării remanente și a celor negative în funcție de numărul de ciclări la care este supus capacitorul. Se observă o creștere ușoară atât a valorii polarizării remanente pozitive cât și a celei negative de la $\sim 12.7 \mu\text{Ccm}^{-2}$ până la $\sim 17 \mu\text{Ccm}^{-2}$, după un număr de ciclări egal cu 1.8×10^5 .

În acest studiu s-a demonstrat eficacitatea utilizării fasciculului laser pulsant, de ordinul nanosecundelor în procesul de cristalizare al filmului subțire de ZrO₂. Cu ajutorul microscopiei electronice prin transmisie, utilizând tehnica contrastului de fază și simulările microstructurale, s-a demonstrat stabilitatea fazei feroelectrice ortorombice, ca faza cristalină primară, dar și existența, în proporții mai mici, a fazei monoclinice, ca fază secundară. În urma măsurătorilor feroelectrice pentru filmul subțire de ZrO₂ s-a obținut o valoare a polarizării remanente de $12.7 \mu\text{Ccm}^{-2}$ și o valoare a

câmpului coercitiv de 1.2 MVcm^{-1} . Având în vedere cele menționate mai sus, rezultă că filmele subțiri de ZrO_2 cristalizate prin metoda fasciculului laser pulsant, de ordinul nanosecundelor, pornind de la o structură amorfă a ZrO_2 , au un potențial ridicat de aplicabilitate în domeniul memoriilor feroelectrice și nu numai.

Bibliografie capitol 6

[1] B. Liu; Y. Cao; W. Zhang; Y. Li. *Appl. Phys. Lett.* 119, 172902 (2021).

[2] S. Estandía; N. Dix; J. Gazquez; I. Fina; J. Lyu; M. F. Chisholm; J. Fontcuberta; F. Sánchez. *ACS Appl. Electron. Mater.* 1, 8, 1449–1457 (2019).

[3] S. Estandía; J. Gazquez; M. Varela; N. Dix; M. Qian; R. Solanas; I. Fina; F. Sánchez. *J. Mater. Chem. C.* 9, 3486–3492 (2021).

[4] S. S. Fields; T. Cai; S. T. Jaszewski; A. Salanova; T. Mimura; H. H. Heinrich; M. D. Henry; K. P. Kelley; B. W. Sheldon; J. F. Ihlef. *Adv. Electron. Mater.* 2200601eld (2022).

[5] T. Song; H. Tan; A. C. Robert; S. Estandia; J. Gazquez; F. Sanchez; I. Fina. *App. Materials Today.* 29, 101621 (2022).

[6] D. Wang; Y. Zhang; J. Wang; C. Luo; M. Li; W. Shuai; R. Tao; Z. Fan; D. Chen; M. Zeng; J. Y. Dai; X. B. Lu; J. M. Liu. *J. of Mat. Sci. & Techn.* 104, 1–7 (2022).

[7] Y. Goh; S. H. Cho; S. H. Ko Park; S. Jeon. *Nanoscale.* 12, 9024–9031 (2022).

[8] J. Bouaziz; P. R. Romeo; N. Baboux; B. Vilquin. *ACS Appl. Electron. Mater.* 1, 9, 1740–1745 (2019).

[9] Z. Zhang; S. L. Hsu; V. A. Stoica; H. Paik; E. Parsonnet; A. Qualls; J. Wang; L. Xie; M. Kumari; S. Das; Z. Leng; M. McBriarty; R. Proksch; A. Gruverman; D. G. Schlom; L. Q. Chen; S. Salahuddin; L. W. Martin; R. Ramesh. *Adv. Mater.* 33, 2006089 (2021).

- [10] K.W. Huang; S.H. Yi; Y.S. Jiang; W. C. Kao. Y. T. Yin; D. Beck; V. Korolkov; R. Proksch; J. Shieh; M.J. Chen. *Acta Materialia* 205, 116536 (2021).
- [11] J. P. B. Silva; R. F. Negrea; M. C. Istrate; S. Dutta; H. Aramberri; J. Iníguez; F. G. Figueiras; C. Ghica; K. C. Sekhar; A. L. Kholkin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13, 51383–51392 (2021).
- [12] J.P.B. Silva; K.C. Sekhar; R.F. Negrea; C. Ghica; D. Dastan; M.J.M. Gomes. *Ceramics International* 48 6131–6137 (2022).
- [13] L. Grenouillet; T. Francois; J. Coignus; S. Kerdilès; N. Vaxelaire; C. Carabasse; F. Mehmood; S. Chevalliez; C. Pellissier; F. Triozon; F. Mazen; G. Rodriguez; T. Magis; V. Havel; S. Slesazeck; F. Gaillard; U. Schroeder; T. Mikolajick; E. Nowak. 2020 Symp. on VLSI Techn. Digest of Technical Papers - TF2.4.
- [14] B.T. Lin; Y.W.Lu; J.Shieh; M.J.Chen. *J. of the Eur. Cer. Society* 37, 1135–1139 (2017).
- [15] M. Materano; P. Reinig; A.Kersch; M. Popov; M. Deluca; T. Mikolajick; U. Boettger; U. Schroeder. *Phys. Status Solidi RRL*. 16, 2100589 (2022).
- [16] C.Y. Wang; C.I. Wang; S. H. Yi; T.J.Chang; C.Y. Chou; Y.T. Yin; M. Shiojiri; M.J.Chen. *Materials and Design*. 195, 109020 2 (2020).
- [17] J. P. B. Silva; R. F. Negrea; M. C. Istrate; S. Dutta; H. Aramberri; J. Iníguez; F. G. Figueiras; C. Ghica; K. C. Sekhar; A. L. Kholkin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13, 51383–51392 (2021).
- [18] B. Xu; P. D. Lomenzo; A. Kersch; T. Mikolajick; U. Schroeder. *ACS Appl. Electron. Mater.* 4, 3648–3654 (2022).
- [19] S. Shibayama; J. Nagano; M. Sakashita; O. Nakatsuka. *Japanese J. of App. Phys.* 59, SMMA04 (2020).

[20] S.S Cheema; N. Shanker; S.L. Hsu; Y. Rho; C. H. Hsu; V. A. Stoica; Z. Zhang; J. W Freeland; P. Shafer; C. P. Grigoropoulos; J. Ciston; S.alahuddin. *Science*. 6,376(6593), 648-652 (2022).

[21] T.Nagaya; S.R. Wallis; Y. S. Akira; M.k.Yusuke; S.S. Uehara; M. Matsumoto. *J. of Struc. Geo.* 95, 127-141 (2017).

7. Caracterizarea structurală și spectroscopică la rezoluție atomică a structurilor perovskitice multistrat

În acest studiu vom caracteriza structural și spectroscopic probe de tip multistrat pe bază de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), BaTiO_3 (BTO), materiale care fac parte din clasa oxizilor perovskitici, depuse pe un electrod de $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$, substratul folosit fiind SrTiO_3 în orientarea (001) și (111) și probe multistrat pe baza de $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ depus pe un electrod de TiN, substratul folosit fiind Si. Titanatul de plumb dopat cu Zr (PZT) este un material foarte versatil cu o serie de proprietăți feroelectrice, piezoelectrice și piroelectrice remarcabile. Cu toate acestea, raportul Zr/Ti poate influența simetria structurală a acestuia și implicit proprietățile feroelectrice și dielectrice cum ar fi valoarea polarizării, valoarea constantei dielectrice și temperatura de tranziție în faza feroelectrică [4]. Titanatul de bariu (BTO) este de asemenea intens studiat, considerat ca fiind o alternativă la PZT, pentru integrarea în industria ceramică și microelectronică fără Pb. În structuri de tipul filmelor subțiri, BTO este utilizat mai ales în memoriile feroelectrice cu acces aleator (FERAM) [5]. În cazul BTO, ca și în cazul PZT, deplasarea relativă a cationilor de Ti în cadrul octaedrelor de oxigen dă naștere proprietăților feroelectrice. LSMO sau SRO sunt folosite ca electrozi sau straturi tampon și au un rol important în structurile multistrat, datorită structurii lor perovskitice și a nepotrivirii de rețea destul de mică în raport cu substratul de STO este posibilă creșterea epitaxială a acestora în raport cu substratul de STO precum și creșterea epitaxială în continuare a filmelor subțiri de PZT/BTO, conducând la micșorarea câmpului de deformări care se poate acumula în filmele subțiri feroelectrice. De aceea este foarte importantă analiza calității interfețelor film subțire/electrod și electrod/substrat în eventualitatea posibilelor interdifuzii atomice care pot lua naștere conducând astfel la modificarea nedorită a valorilor polarizării sau a constantei dielectrice [6]. În acest capitol vom demonstra importanța combinării metodei imagistice cu cea spectroscopică în scopul caracterizării complete din punct de vedere structural și chimic, până la rezoluții atomice, a filmelor subțiri oxidice care prezintă un grad ridicat de epitaxie.

7.1 Cartografierea elementală, la rezoluție atomică, a probelor multistrat perovskitice

Pentru cartografierea elementală, la rezoluție atomică, a probelor multistrat pe bază de BTO, au fost achiziționate cuburi de date EELS-SI, în modul STEM la mărime mare, modul de achiziție fiind prezentat în secțiunea 2.6 a capitolului 2. În Figura 6.3a este prezentată imaginea HAADF-STEM la rezoluție atomică la interfața dintre BTO și LSMO. În general, spre deosebire de modul HRTEM, în modul STEM, pentru a obține o cartografiere elementală la rezoluție atomică este nevoie ca proba să fie orientată perfect în raport cu fasciculul de electroni. În imaginea HAADF-STEM se poate observa o diferență de contrast între coloanele de atomi cu Z mare în raport cu cele care conțin atomi cu Z mai mic, în funcție de dependența de Z^2 a contrastului de masă existent în modul STEM. Atomii ușori nu pot fi vizualizați în acest mod, metoda de observare a acestora se bazează pe tehnica ABF și a fost prezentată ca metodă de observare a atomilor de O din structura ZrO_2 , în capitolul 5. Pentru achiziționarea cuburilor de date SI, fasciculul de electroni a baleiat proba în interiorul dreptunghiurilor de culoare verde. Timpul de achiziție a fost stabilit la $10 \mu\text{s}/\text{pixel}$, unghiul de convergență la o valoare de 2.6 mrad pentru o apertură condensor cu un diametru de $30 \mu\text{m}$, iar valoarea unghiului de colecție a fost de 36 mrad la o lungime a camerei de 3 cm și apertura de intrare în spectrometru de 5 mm .

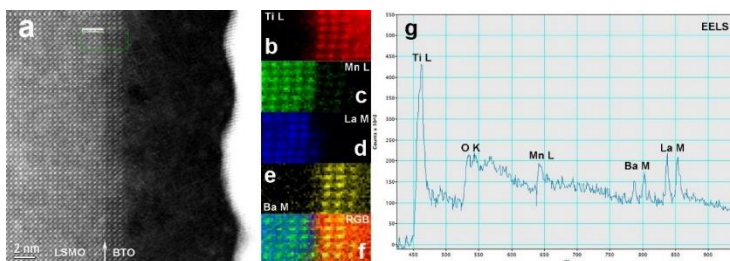


Figura 6.3 (a) Imagine HAADF-STEM la interfața LSMO/BTO; (b)-(f) hărțile EELS-SI la rezoluție atomică ce arată distribuția

elementală în interiorul ariei delimitată de dreptunghiul de culoare verde; (g) spectru EELS extras din cubul de date EELS-SI în care sunt evidențiate maximele corespunzătoare fiecărui element din probă

Timpul de achiziție a fost stabilit la 10 μ s/pixel, unghiul de convergență la o valoare de 2.6 mrad pentru o apertură condensor cu un diametru de 30 μ m, iar valoarea unghiului de colecție a fost de 36 mrad la o lungime camerei de 3 cm și apertura de intrare în spectrometru de 5 mm. În urma corecțiilor efectuate asupra maximului din spectrul EELS corespunzător electronilor ce nu au suferit pierderi în energie s-a obținut o rezoluție energetică de 1.2 eV la o dispersie de 0.5 eV/canal. S-au ales valori ale dispersiei energetice și ale ferestrei spectrale în așa fel încât să fie posibilă achiziția simultană a semnalelor ce provin de la elementele Ti, Mn, O, La și Ba. Hărțile elementale corespunzătoare liniei L_{23} a Ti, cu pierderile în energie la 462 eV și 456 eV, liniei K a O la 532 eV și liniei L_{23} a Mn la 651 eV, respectiv 640 eV, s-au extras după îndepărtarea fundalului, care variază după regula puterilor (power-law). S-a cartografiat și distribuția Ba a cărei linie, M_{45} , corespunde pierderilor în energie de 796 eV și 781 eV. Hărțile elementale individuale ale Ti, Mn, La și Ba sunt prezentate în Figura 6.3b-e, iar în Figura 6.3f este prezentată harta obținută prin suprapunerea hărților elementale individuale. În Figura 6.3g este prezentat spectrul EELS extras din cubul de date, în care sunt marcate liniile principalelor elemente din probă. Analizând hărțile elementale se observă clar că punctele mai intense sunt atribuite Ba, în timp ce, cele mai puțin intense sunt atribuite Ti, în cazul stratului de BTO, iar în cazul stratului de LSMO, punctele mai intense sunt atribuite La, iar cele mai puțin intense Mn. La o analiză mai atentă a chimiei interfeței ce rezultă din hărțile elementale individuale și harta elementală compusă se observă că gradul de difuzie la interfață între diferitele plane atomice este inexistent. În completarea analizei chimice a interfeței s-a analizat și intensitatea spoturilor din imaginea HAADF-STEM la interfața BTO/LSMO prezentată în detaliu în Figura 6.4. Prin trasarea profilului liniar la interfața LSMO-BTO putem asocia direct fiecărei

distribuții de intensitate specia atomică aferentă. Prin analiza profilului linear de intensitate din Figura 6.4 se poate deduce că există o separare clară între La și Ba la interfața dintre cele două filme subțiri

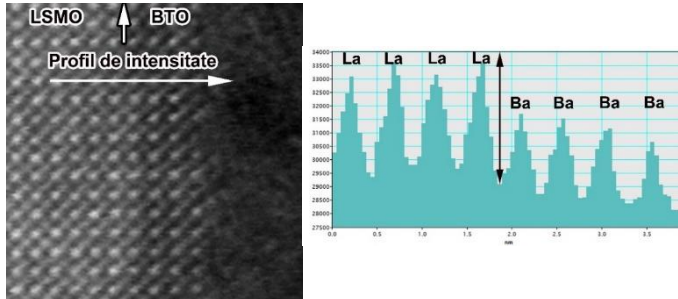


Figura 6.4 Detaliu extras din imaginea HAADF-STEM din Figura 6.3a la interfața BTO/LSMO împreună cu profilul linear trasat de-a lungul a 8 plane atomice la interfața BTO/LSMO

7.2 Determinarea gradului de oxidare la interfața TiN/HZO în structura multistrat HZO/TiN/Si

În capitolele precedente s-au caracterizat, din punct de vedere structural, probe multistrat pe bază de ZrO_2 depuse direct pe substrat de STO, cu diferite orientări, în vederea determinării impactului pe care-l au diferitele orientări, ale substratului de STO, asupra structurii cristaline și a proprietăților feroelectrice ale filmului subțire de ZrO_2 . Totuși, în aplicațiile practice în care se dorește integrarea materialelor oxidice pe bază de HfO_2/ZrO_2 este absolut necesară intercalarea unui strat subțire, între substrat și filmul de subțire de HfO_2/ZrO_2 , care să joace rol de electrod și să conducă la îmbunătățirea proprietăților feroelectrice. Unul dintre cele mai utilizate materiale conductoare care să joace rol de electrod este nitrura de titan (TiN). Acesta favorizează creșterea conținutului de vacanțe de oxigen, la interfața cu HZO, prin captarea acestuia în timpul procesului de depunere a HZO. Creșterea conținutului de vacanțe de oxigen favorizează stabilizarea fazei feroelectrice ortorombice a HZO, în timpul procesului de cristalizare. De aceea,

analiza chimică a interfeței TiN/HZO joacă un rol important în înțelegerea mecanismelor de formare a unei anumite faze cristaline a HZO.

Determinarea gradului de oxidare la interfața TiN/HZO poate fi efectuată prin cartografiere elementală STEM-EELS, selectând zonele cele mai subțiri din probă pentru a evita fenomenul de împrăștiere multiplă ce poate să apară în urma interacției electronilor din fascicul cu cei ai atomilor din probă. În Figura 6.5a este prezentată imaginea HAADF-STEM ce corespunde ariei analizate, în care sunt marcate straturile subțiri de TiN și HZO și substratul de Si. Pentru cartografierea elementală la interfața TiN/HZO se achiziționează cubul de date, EELS-SI, corespunzător ariei delimitate de dreptunghiul de culoare verde, iar cubul de date obținut va fi procesat în vederea cartografierii elementale a fiecărui element conținut în probă. Parametrii de achiziție au fost ajustați în așa fel încât să se obțină un raport semnal-zgomot destul de bun și să se limiteze contaminarea cu carbon a ariei analizate. Aria analizată, delimitată de dreptunghiul de culoare verde, are o valoare de 4.5 nm x 26 nm, căreia îi corespunde o dimensiune în pixeli de 4 x 23, ceea ce înseamnă că dimensiunea unui pixel este de 1.1 nm x 1.1 nm. Timpul de achiziție pe fiecare pixel a fost de 0.1 s, iar timpul total necesar parcurgerii întregii arii a fost de 69 s. Domeniul spectral energetic a fost ales între 250-1275 eV, la o dispersie de 0.5 eV/canal, pentru a include liniile majore principale de absorbție pentru N, O și Ti. În Figura 6.5b este prezentat spectrul EELS ce corespunde întregii zone delimitate de dreptunghiul de culoare verde. După îndepărtarea fundalului, reprezentat prin fereastra spectrală de culoare roșie, a fost extras semnalul ce corespunde liniilor de absorbție ale N, O și Ti. Linia de absorbție a N este situată la 401 eV, liniile L_{23} ale Ti la 462-356 eV și linia K a O la 532 eV. Localizarea liniei de absorbție M_5 a Hf, la 1662 eV, a făcut imposibilă includerea semnalului în spectrul analizat ce provine de la Hf, la o dispersie de 0.5 eV/canal. Hărțile elementale obținute au fost inserate în imaginea HAADF-STEM din Figura 6.5a. Pentru o interpretare mai intuitivă a distribuției elementelor de-a lungul ariei analizate, hărțile elementale

au fost inserate dedesubtul dreptunghiului de culoare verde, iar fiecare hartă elementală este reprezentată printr-o culoare specifică, astfel: harta N este reprezentată în albastru, harta O în verde și harta Ti în roșu.

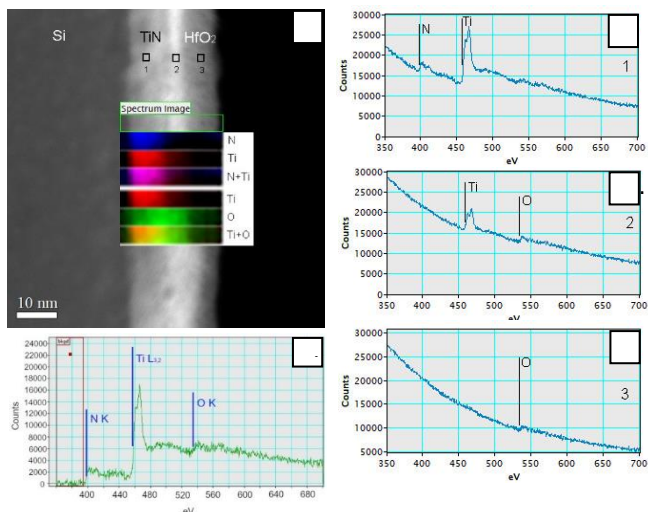


Figura 6.5 (a) Imagine HAADF-STEM a structurii multistrat HZO/TiN/Si împreună cu hărțile elementale individuale ale N, O și Ti și cele combinate N+Ti și Ti+O, (b) spectrul EELS extras din cubul de date ce corespunde întregii arii analizate, (c)-(d) spectrele EELS locale extrase din cele 3 zone marcate prin 1-2-3

Combinând hărțile ce corespund N și Ti, se observă o suprapunere perfectă a hărții combinate peste stratul de TiN din imaginea HAADF-STEM. Pentru a analiza posibila oxidare a Ti la interfața cu HZO, examinăm distribuția spațială a oxigenului. Harta elementală corespunzătoare O arată în mod clar că acesta este prezent și în stratul de TiN și în stratul de HZO, având o intensitate mai mare la interfața TiN-HZO, sugerând astfel o posibilă oxidare a stratului de TiN. Totuși, în interpretarea distribuției de O, care rezultă din harta elementală, trebuie să ținem cont de două aspecte importante ce pot

conduce la apariția unor artefacte în procesul de mapare a distribuției de O. În vederea limitării contaminării cu C, proba a fost supusă unui proces de curățare în plasmă, timp de 1 h, înainte de introducerea în microscop. În urma acestui proces este posibilă apariția unei oxidări la suprafață a întregii probe, ceea ce conduce la o creștere a conținutului de O în probă. Un alt aspect este legat de faptul că, în spectrul EELS, linia K de absorbție a O, situată la 532 eV se suprapune peste regiunea EXELFS (extended energy loss fine structure) a liniei L_{23} de absorbție a Ti ceea ce înseamnă că fereastra spectrală folosită pentru a extrage semnalul de O (în cazul nostru 537-541 eV) poate conține și semnal provenit de la Ti, rezultând astfel un amestec de O și Ti și o distribuție falsă a O în stratul de TiN. O metodă alternativă prin care se poate demonstra oxidarea de la interfața TiN-HZO constă în examinarea spectrelor locale EELS, extrase din cele 3 zone marcate în imaginea HAADF-STEM. Astfel, locația 1 corespunde stratului subțire de TiN, locația 2 corespunde interfeței TiN-HZO și locația 3 corespunde stratului subțire de HZO. Spectrele locale au fost extrase din cubul de date, EELS-SI, iar aria din care au fost extrase are o dimensiune de 2 pixeli x 2 pixeli, ceea ce înseamnă 2.2 nm x 2.2 nm, pentru fiecare spectru. În Figurile 6.5c-e sunt prezentate spectrele EELS corespunzătoare celor 3 zone menționate, fără extragerea fundalului. Analizând spectrele se poate observa o diferență clară între cel extras din stratul subțire de TiN și cel extras din zona interfeței TiN-HZO care constă în dispariția liniei ce corespunde N și apariția liniei K a oxigenului, în timp ce, liniile L_{23} ale Ti rămân vizibile în ambele spectre. Spectrul extras din zona 3, ce conține doar stratul subțire de HZO, nu mai conține liniile L_{23} ale Ti, rămânând vizibilă doar linia K a O, ceea ce demonstrează existența oxidării la interfața TiN-HZO.

În capitolul de față s-a demonstrat posibilitatea diferențierii dintre atomii elementelor grele și cei ai elementelor ușoare prin utilizarea contrastului de masă ce apare în imaginile STEM și puterea de separare spațială de sub-Angstrom a microscopului în modul STEM. Prin combinarea imagisticii STEM cu spectroscopia EEL într-un microscop corectat de aberația de sfericitate se pot obține

cartografieri elementale ce merg până la rezoluții atomice. Hărțile elementale la rezoluție atomică au fost obținute la interfața dintre stratul subțire de BaTiO_3 și stratul subțire de $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{MnO}_3$. Tot prin combinarea imagisticii cu datele spectroscopice a fost posibilă evidențierea oxidării stratului subțire de TiN pe o distanță de câțiva nm, la interfața dintre TiN-HZO. Aceste rezultate demonstrează că imagistica spectrală poate furniza informații complete despre chimia și structura interfeței în probele multi-strat.

Bibliografie capitol 7

[1] J. Wall, J. Langmore, M. Isaacson, A.V. Crewe, Scanning Transmission Electron Microscopy at High Resolution, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **71** (1974) 1-5.

[2] J. Wall, J. Langmore, M. Isaacson, A.V. Crewe, Scanning Transmission Electron Microscopy at High Resolution, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **71** (1974) 1-5.

[3] T. Isabell, J. Brink, M. Kawasaki, B. Armbruster, I. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Okura, K. Yamazaki, T. Ishikawa, M. Kawazu, M. Hori, M. Terao, M. Kanno, S. Tanba, Y. Kondo, Development of a 200kV Atomic Resolution Analytical Electron Microscope, Microscopy and Microanalysis **15** (2009) 8-11.

[4] T. Oikawa, M. Aratani, H. Funakubo, K. Saito, M. Mizuhira, Composition and orientation dependence of electrical properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films grown using metalorganic chemical vapor deposition, J. Appl. Phys., **95** (6) (2004), pp. 3111-3115.

[5] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, S. Tsurekawa, Piezoelectric properties of BaTiO_3 ceramics with high performance fabricated by microwave sintering, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 7405–7408.

[6] C.-G. Duan, R.F. Sabirianov, W.-N. Mei, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybal, Interface effect on ferroelectricity at the nanoscale, Nano Lett. **6** (2006) 483–487.

[7] M. A. Husanu, D. G. Popescu, F. Bisli, L. M. Hrib, L. D. Filip, I. Pasuk, R. Negrea, M. C. Istrate, L. Lev, T. Schimtt, L. Pintilie, A. Mishchenko, C. M. Teodorescu, V. N. Strocov, Ferroelectricity modulates polaronic coupling at multiferroic interfaces *Commun. Phys.* **5** (2022) 209

Lista contribuțiilor proprii

Reviste cotate ISI

1. Rui M.P. Pereira, M. C. Istrate, F. G. Figueiras, V. Lenzi, B. M. Silva, M. Benamara, K. N. Romanyuk, C. Ghica, B. G. Almeida, L. Marques, M. Pereira, J. P.B. Silva, Phase transitions in ferroelectric ZrO₂ thin films, Materials Science in Semiconductor Processing, **Volume 172**, 2024, 108102, ISSN 1369-8001, **AIS:0.56**
2. D. Avram, Andrei A. Patrascu, M. C. Istrate, C. Tiseanu, Gd–Er interaction promotes NaGdF₄:Yb, Er as a new candidate for high-power density applications, J. Mater. Chem. C, 2023, **11**, 10409-10419, **AIS:1.082**
3. Avram D, Colbea C, Patrascu A. A, Istrate M. C., Teodorescu V.S, Tiseanu C, Up-conversion emission in transition metal and lanthanide co-doped systems: dimer sensitization revisited, Scientific Reports, **13**, 2165 (2023), **AIS:1.059**
4. J. P.B. Silva, M. C. Istrate, M. Hellenbrand, A. Jan, M. T. Becker, J. Symonowicz, F. G. Figueiras, V. Lenzi, M. O. Hill, C. Ghica, K. N. Romanyuk, M. J.M. Gomes, G. Di Martino, L. Marques, J. L. MacManus-Driscoll, Ferroelectricity and negative piezoelectric coefficient in orthorhombic phase pure ZrO₂ thin films, Applied Materials Today, **Volume 30**, 2023, 101708, ISSN 2352-9407, **AIS:1.384**
5. A. P. S. Crema, M. C. Istrate, A. Silva, V. Lenzi, L. Domingues, M. O. Hill, V. S. Teodorescu, C. Ghica, M. J. M. Gomes, M. Pereira, L. Marques, J. L. MacManus-Driscoll, J. P. B. Silva, Ferroelectric Orthorhombic ZrO₂ Thin Films Achieved Through Nanosecond Laser Annealing, Advanced Science (2023), p. 2207390, **AIS:3.556**
6. V. Lenzi, J. P. B. Silva, B. Šmíd, V. Matolín, C. M. Istrate, C. Ghica, J. L. MacManus-Driscoll, L. Marques, Ferroelectricity Induced by Oxygen Vacancies in Rhombohedral ZrO₂ Thin Films, Energy and Environmental Materials (2023), **AIS:2.704**

7. M. A. Husanu, D. G. Popescu, F. Bisli, L. M. Hrib, L. D. Filip, I. Pasuk, R. Negrea, M. C. Istrate, L. Lev, T. Schimtt, L. Pintilie, A. Mishchenko, C. M. Teodorescu, V. N. Strocov, Ferroelectricity modulates polaronic coupling at multiferroic interfaces Commun. Phys. **5** (2022) 209, **AIIS:2.060**
8. J. P. B. Silva, R. F. Negrea, M. C. Istrate, S. Dutta, H. Aramberri, J. Íñiguez, F. G. Figueiras, C. Ghica, K. C. Sekhar*, and A. L. Kholkin, Wake-up Free Ferroelectric Rhombohedral Phase in Epitaxially Strained ZrO₂ Thin Films, ACS Applied Materials Interfaces, 2021, **AIIS:1.568**
9. J. P. B. Silva, K. Veltruská, Cosmin M. Istrate, V. Lenzi, V. Trifiletti, B. Lorenzi, V. Matolín, C. Ghica, L. Marques, O. Fenwick, and L. M. Goncalves, All-Oxide p–n Junction Thermoelectric Generator Based on SnO_x and ZnO Thin Films, ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, **13 (29)**, 35187-35196, **AIIS:1.568**
10. T. Acsente, M. C. Istrate, V. Satulu, B. Bitá, Operation of a magnetron sputtering gas aggregation cluster source in a plasma jet regime for synthesis of core-shell nanoparticles, 2021, Journal of Physics D: Applied Physics. **54**, **AIIS:0.633**
11. J. P. B. Silva, E. M. F. Vieira, J. M. B. Silva, K. Gwozdz, F. G. Figueiras, K. Veltruska, V. Matolin, M. C. Istrate, C. Ghica, K. C. Sekhar, A. L. Kholkin, L. M. Goncalves, A. Chahboun, M. Pereira, Perovskite ferroelectric thin film as an efficient interface to enhance the photovoltaic characteristics of Si/SnO_x heterojunctions, Journal of Materials Chemistry A, 2020, **8**, 11314-11326, **AIIS:2.010**

$$\sum \text{AIIS} = 18.184$$

Lucrări prezentate la conferințe

Conferințe internaționale

1. Study of crystalline phases by TEM/HRTEM techniques in ferroelectric oxides thin films based on HZO, M. C. Istrate, R. F. Negrea, C. Ghica (2019), GRAFOx Summer School, Como, Italia, 03.06.2019-09.06.2019, **poster**
2. On the stabilization of the orthorhombic phase pure ZrO₂ thin films through substrate orientation control, M. C. Istrate, R. F. Negrea, C. Ghica, C. Radu, J. P. B. Silva (2021) TIM 20-21 Physics Conference, Timișoara, România 11.11.2021-13.11.2021, **oral**
3. Study of the stabilization of the orthorhombic phase pure ZrO₂ deposited on a Nb:SrTiO₃ substrate with different orientations, using TEM/HRTEM techniques, M. C. Istrate, J. P. B. Silva, C. Ghica (2022), ANM2022, Aveiro, Portugalia, 27.07.2022-29.07.2022, **oral**
4. Study of the pure ZrO₂ phases deposited on SrTiO₃:Nb substrate with different orientations using TEM/HRTEM techniques, M. C. Istrate, J. P. B. Silva, C. Ghica, (2023), E-MRS 2023 Fall Meeting, Varșovia, Polonia, 17.09.2023-22.09.2023, **oral**
5. New Deposition Method For Achieving Ferroelectric Orthorhombic ZrO₂, M. C. Istrate, C. Ghica, J. P. B. Silva, ROCAM 2024, București, România, 15.07.2024-18.07.2024, **poster**
6. Transmission electron microscopy studies of ferroelectric ZrO₂ thin films, M. C. Istrate, C. Ghica, R. F. Negrea, J. P. B. Silva, EMC-2024, Copenhaga, Danemarca, 26.08.2024-30.08.2024, **poster**

