

UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
FACULTATEA DE FIZICĂ

REZUMATUL LUCRĂRII DE DOCTORAT
OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA DE STRATURI
SUBȚIRI DE MATERIALE AVANSATE

Coordonator științific:

Profesor Dr. Maria Dinescu

Doctorand:

Morîntale Emilian

Craiova

- 2010 -

CUPRINS

INTRODUCERE	3
CAPITOLUL 1. DESCRIERE GENERALĂ A MATERIALELOR FEROELECTRICE ȘI A COMPLECȘILOR ORGANOMETALICI.....	.6
1.1 Descriere generală a materialelor feroelectrice.....	.6
1.1.1 Generalități6
1.1.2 Clasificarea feroelectricilor, efecte speciale și aspecte termodinamice	10
1.1.3 Domenii feroelectrice	17
1.1.4 Mecanisme de degradare a proprietăților feroelectrice în filmele subțiri.....	19
1.2 Descriere generală a complecșilor organometalici și metal-organici	23
CAPITOLUL 2. OBȚINEREA DE STRATURI SUBȚIRI PRIN ABLAȚIE LASER	27
2.1 Introducere	27
2.2 Sistemul experimental PLD	29
2.3 Avantajele și dezavantajele ablației laser	33
2.4 Stabilirea condițiilor de depunere	35
2.5 Mecanisme de creștere a filmelor subțiri	37
CAPITOLUL 3. TEHNICI DE CARACTERIZARE A STRATURILOR SUBȚIRI	44
3.1 Microscopia de forță atomică (AFM)	44
3.2 Microscopia electronică	49

3.2.1 Microscopia electronică cu baleiaj (SEM)	49
3.2.2 Microscopie electronică prin transmisie (TEM)	50
3.3 Elipsometrie	52
3.4 Difracția de raze X (XRD).....	56
3.5 Analiză termică	62

CAPITOLUL 4. STUDII OPTICE ȘI STRUCTURALE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ OBȚINUTE PRIN DEpunERE LASER PULSATA ASISTATĂ DE O PLASMĂ DE RADIOFRECVENȚĂ67

CAPITOLUL 5. STUDII SPECTROSCOPICE DE IMPEDANȚĂ PE STRATURI SUBȚIRI DE PLZT OBȚINUTE PRIN PLD ȘI RF-PLD..... ..78

CAPITOLUL 6. STUDIUL STABILITĂȚII TERMICE A TITANATULUI DE BARIU ȘI STRONȚIU PE UN DOMENIU LARG DE TEMPERATURĂ..... ..85

CAPITOLUL 7. ANALIZA TEMICĂ ȘI STRUCTURALĂ A CU(II) 2,2' – DIHIDROXI AZOBENZEN ȘI STRATURI SUBȚIRI DEPUSE PRIN TEHNICA MAPLE91

7.1 Complexul Cu(DAB) ₂ și filme subțiri obținute cu acest complex.....	91
7.2 Caracterizarea structurală și morfologică a Cu(DAB) ₂	97
7.3 Analiza termică a complexului Cu(DAB) ₂ și a straturilor subțiri.....	103
7.4 Caracterizarea Cu(DAB) ₂ și a straturilor subțiri prin AFM, SE și XRD.	115
7.5 Perspective ale folosirii complexului Cu(DAB) ₂ în senzorică.....	121

CONCLUZII 124

BIBLIOGRAFIE 128

INTRODUCERE

Materialele dielectrice și feroelectrice au trezit în ultimele decenii interes din partea cercetătorilor, atât sub forma de materiale bulk dar și sub formă de filme subțiri. Aceste materiale prezintă numeroase proprietăți atractive pentru aplicații în microelectronică: condensatori, ghiduri de undă, detectori IR, realizarea circuitelor de memorie semiconductoare (memorii nevolatile folosite ca memorii ROM și memorii volatile RAM), etc.

Tehnologia circuitelor cu memorie RAM feroelectrice sau FRAM a pătruns masiv pe piața circuitelor cu memorie. Memoriile FRAM folosesc efectul feroelectric pentru memorarea informației. Efectul feroelectric descrie capacitatea unui material de a memora o polarizare electrică în absența câmpului electric aplicat. Folosirea efectului feroelectric face posibilă utilizarea unor tensiuni de lucru scăzute atât pentru citirea cât și pentru scrierea datelor, aceste dispozitive având aplicabilitate în domeniul comunicațiilor mobile, în achiziția și memorarea de date în condițiile absenței pentru o anumită perioadă de timp a tensiunii de alimentare. Acest tip de dispozitive a fost integrat în sistemele de controlare, în tehnica de calcul, aparate electrocasnice, automatizări industriale.

Dezvoltarea acestui tip de dispozitive presupune în același timp obținerea de materiale cu constantă dielectrică ridicată, pentru aplicații la circuitele integrate, chipuri pentru memorii, și cu stabilitate termică mare și pierderi dielectrice mici cu aplicații la realizarea de filtre la comunicațiile mobile și prin satelit. Laboratoare de prestigiu din Europa, SUA, Japonia, etc., numeroase universități și institute de cercetare investighează aspectele științifice și aplicative ale dielectricilor și feroelectricilor, pentru utilizarea acestora la dezvoltarea de noi dispozitive electronice, folosind proprietățile acestora în domeniul electronicii frecvențelor înalte. O clasă de materiale larg folosită este cea a materialelor perovskitice: structura de tip perovskit are compoziția ABO_3 , unde A este un element mono-, bi- sau trivalent, iar B, corespunzător, un element penta-, tetra- sau trivalent. Din această categorie a materialelor perovskitice putem menționa ca și compoziții interesante $BaTiO_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) și $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT). Ele au proprietăți atractive și datorită

constantei dielectrice ridicate atât în stare feroelectrică dar și în stare paraelectrică, dar și pierderilor relativ mici.

(Ba, Sr)TiO₃, spre exemplu, prezintă valori ridicate ale permitivității electrice și manifestă un comportament nelinier al acesteia în vecinătatea temperaturii de tranziție. Aceasta variație a permitivității electrice în prezența unui câmp electric (“tunability” – acordabilitate) a permis realizarea de dispozitive performante pentru domeniul microundelor.

Cercetarea actuală face eforturi importante în vederea obținerii unor materiale complexe din punct de vedere structural cu aplicabilitate multiplă, cu proprietăți controlate mecanice, electrice, optice și magnetice; dezvoltarea acestor materiale și componente constituie un obiectiv prioritar pentru toate țările dezvoltate.

CUPRINS

În această lucrare sunt prezentate rezultatele privind compuşii cu proprietati complexe și anume: i) materiale dielectrice și feroelectrice sub forma de filme subțiri obținute prin tehnica de depunere laser pulsată (PLD) și ii) compuși organo metalici, bulk sau filme subțiri obținute folosind tehnica MAPLE, (evaporare laser pulsată asistată de o matrice). În capitolul 1 (ce urmează introducerii) este prezentată o scurtă descriere a materialelor dielectrice și feroelectrice precum și a tendințelor actuale privind folosirea acestor materiale. Sunt prezentate de asemenea aspectele generale ale fenomenului de feroelectricitate, proprietățile materialelor feroelectrice dar și aspecte generale legate de compușii organo metalici.

În capitolul 2 este descrisă tehnologia de obținere a filmelor subțiri prin metoda de depunere laser pulsată, fiind descris sistemul experimental PLD, cu accent pe avantajele și dezavantajele ablației laser, stabilirea condițiilor de depunere și mecanismele de creștere a filmelor subțiri. Capitolul 3 prezintă principalele tehnici experimentale folosite în caracterizarea filmelor subțiri, și anume microscopia de forță atomică (AFM), microscopia electronică (ME), difracția de raze X (XRD), elipsometria spectroscopică (SE) și analiza termică (AT). Capitolele 4-7 prezintă rezultatele originale privind obținerea de filme subțiri și caracterizarea morfologică și structurală a acestora. Capitolul 4 prezintă proprietățile optice și structurale ale filmelor subțiri de Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ obținute prin depunere laser

pulsată asistată de o plasmă de radiofrecvență. Capitolul 5 cuprinde studii spectroscopice de impedanță ale filmelor subțiri de PLZT obținute prin PLD și RF-PLD. Capitolul 6 investighează stabilitatea termică a titanatului de bariu și stronțiu, BST pe un domeniu larg de temperatură. Capitolul 7 se referă la compușii organometalici de tip Cu(II) 2,2' – dihidroxi azobenzen, cuprinzând analiza lor termică și structurală precum și caracterizarea filmelor subțiri din acești compuși depuse prin tehnica MAPLE.

Ultima parte este destinată concluziilor.

CONCLUZII

Contributiile originale ale autorului pot fi sintetizate astfel:

1. Cu ajutorul tehnicilor de depunere laser pulsată (PLD), depunere laser pulsată asistată de o plasmă de radiofrecvență (PLD-RF) și tehnicii de evaporare laser pulsată asistată de o matrice (MAPLE) am obținut filme subțiri de $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - tantalat de magneziu și bariu (BMT, material dielectric promițător datorită în primul rând pierderilor dielectrice scăzute și a constantei dielectrice mari ($\epsilon \approx 25$)), filme subțiri de $(\text{Pb}_{0.67}\text{La}_{0.22})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - material ferroelectric cu aplicații importante în dispozitivele electronice și filme subțiri de Cu(II) 2,2' – dihidroxi azobenzen, $\text{Cu}(\text{DAB})_2$, compus metal-organic de real interes economic cu aplicații directe la filmele subțiri pentru optica neliniară, memorii optice sau membrana activă în construcția de senzori.

2. Filmele subțiri de BMT au fost caracterizate morfologic, structural și optic folosind microscopia de forță atomică (AFM), difracția razelor X (XRD) și elipsometria spectroscopică (SE). Caracterizarea structurală a filmelor subțiri evidențiază faptul că acestea prezintă o structură cubică policristalină cu o orientare ușor preferențială pentru filmele obținute la o temperatură mai scăzută a substratului. Din investigațiile de spectroelipsometrie reiese că indicele de refracție variază în funcție de parametrii de depunere ai filmelor subțiri. Analiza AFM a filmelor subțiri indică suprafețe rugoasă, cu valori ale rugozității de

aproximativ 35-40 nm, pentru toate probele. Utilizând spectrele de transmisie și presupunând că tranziția bandă-bandă este o tranziție directă s-a obținut o valoare a benzii interzise de $\approx 4,72$ eV. Valoarea de 23 a constantei dielectrice a filmului este apropiată de valorile probei masive. Pierderile dielectrice sunt mai mari, dar încă în gamă atractivă pentru aplicații.

3. Folosind spectroscopia de impedanță complexă am studiat conductivitatea ac și proprietățile dielectrice ale filmelor subțiri de $(\text{Pb}_{0.67}\text{La}_{0.22})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (PLZT 22/20/80) obținute prin depunere laser pulsată (PLD) și prin depunere laser pulsată asistată de o plasmă de radiofrecvență. Investigatiile prin difracție de raze X au arătat prezența fazei perovskitice pure cu simetrie cubică. S-au evidențiat diferențe structurale și morfologice între filmele crescute prin PLD și RF-PLD; astfel, filmele crescute fără plasmă RF prezintă și faze amorfe și sunt aproape aleatoriu orientate, în timp ce în filmele crescute prin RF-PLD apare o fază cristalină pur perovskitică cu orientarea (100). Cristalinitatea îmbunătățită a filmelor depuse prin RF-PLD se datorează fasciculului de plasma RF conținând specii ionizate și excitate de oxigen. Acest fascicul de plasmă acționează în stadiile incipiente de creștere a filmului și în perioada dintre pulsurile laser. Măsurătorile de conductivitate ac a filmelor subțiri de $\text{Pb}_{0.67}\text{La}_{0.22}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ca funcție de frecvență, amplitudinea câmpului alternativ (ac) și valoarea intensității câmpului continuu (dc) au arătat că folosirea descărcării de radiofrecvență îmbunătățește sensibil proprietățile electrice. A fost evidențiată o dependență a legii puterii de frecvență la frecvențe ridicate și/sau amplitudine joasă a câmpului și o contribuție dominantă a conductivității dc la frecvențe scăzute și/sau amplitudine ridicată a câmpului. Măsurătorile la câmp dc înalt (până la 150 kV/cm) indică faptul că filmele crescute prin RF-PLD au conductivitatea ac micșorată cu un ordin de mărime comparativ cu filmele crescute prin PLD, cel mai probabil datorită unui număr mai mic de goluri de oxigen. Acest rezultat confirmă avantajul RF-PLD față de tehnica clasică PLD privind încorporarea oxigenului și micșorării golurilor de oxigen în structura filmului.

4. Cu ajutorul tehnicii MAPLE am obținut filmele subțiri de Cu(II) 2,2' – dixidroxizobenzol, numit aici Cu(DAB)_2 . Pentru investigarea compusului în stare masivă am folosit spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), microscopia electronică de baleiaj

(SEM), spectroscopia UV-Vis, microscopia optică cu lumină polarizată. Filmele subțiri au fost analizate prin microscopie de forță atomică (AFM) și Spectroelipsometrie.

Materialul $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ a fost investigat prin analiză termică atât sub formă de bulk cât și sub formă de film subțire. Rezultatele relevă o conservare a structurii inițiale a compusului sub forma de film subțire, pentru probele depuse prin tehnica MAPLE, pentru lungimea de undă de 266 nm în defavoarea celei de 355 nm. Analiza termică a compusului în stare “bulk” indică o stabilitate termică ridicată în atmosferă de azot comparativ cu cea în atmosfera de aer și indică un comportare diferită pentru a doua etapă de descompunere. De asemenea, deoarece aderența compusului complex pe substrat întărește legăturile, stabilitatea termică a $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ crește când e depus pe substratul de siliciu. Imaginile AFM evidențiază suprafețe continue și netede pentru filmele subțiri depuse pe substratul de siliciu. Probele au o rugozitate (RMS) în intervalul de 20÷26 nm și nu prezintă picături. Analiza SEM evidențiază o microstructură a pudrei de $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ alcătuită din cristale aciculare tipice pentru astfel de compuși, care sunt dispuse într-o matrice compactă. Cristalele au între 8-11 μm lungime și între 1.5-3 μm grosime.

Măsurătorile de spectroelipsometrie indică grosimi ale filmelor în domeniul 101 - 310 nm, în funcție de condițiile de depunere, și un indice de refracție de 2.11 la lungimea de undă 550 nm. Studiile SEM pe filmele subțiri depuse prin MAPLE evidențiază caracteristici similare cu imaginile AFM: straturile par netede cu câteva mici picături. În secțiune transversală, filmele subțiri au fost evaluate a avea o grosime între 100 și 300 nm în funcție de numărul de pulsuri laser, cu diferențe nesemnificative de grosime între probele depuse la 266 nm și respectiv 355 nm. Pentru 30 000 pulsuri laser la 266 nm, grosimea filmului subțire a fost ~ 137 nm.

Spectrele de difracție ale probei “bulk” de 2,2'-dihidroxi azobenzen (DAB) și bulk $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ prezintă simetrie cristalină joasă și celulă elementară mare, dar legarea cuprului în $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ duce la modificări în structură, cum ar fi dilatarea celulei elementare și/sau modificarea simetriei cristaline (deplasarea picurilor de la unghiurile mici). De asemenea picurile sunt mai largi pentru probele de $\text{Cu}(\text{DAB})_2$, fapt ce indică dimensiuni mai mici ale cristalitelor. Caracteristicile celulei unitare și dimensiunile ei pentru $\text{Cu}(\text{DAB})_2$ au fost

identificate a fi; (P21/c); $a=6.8347(6)$, $b=23.857(2)$ și $c=9.1596(8)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.9^\circ$ și $\gamma = 90^\circ$ (sistemul cristalin este monoclinic). Densitatea calculată este de $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Spectre de difracție similare au fost înregistrate pentru filmele subțiri, pe ambele tipuri de probe, depuse pe siliciu și cuarț. O bună corelare între datele de analiză termică și SE au fost obținute în ceea ce privește structura chimică, relevând o bună conservare a structurii inițiale a compusului depus sub forma de film subțire prin tehnica MAPLE la lungimea de undă de 266 nm, față de probele depuse la 355 nm.

Pixeli micrometrici ai compusului au fost transferați pe plăci de sticlă prin tehnica LIFT (Laser-Induced Forward Transfer), transfer de material indus cu laserul în vederea folosirii acestor pixeli ca membrane active în construcția de senzori chemoselectivi.

Bibliografie selectivă

- [1] Constantinescu C, Emandi A, Vasiliu C, Negrila C, Logofatu C, Cotarlan C, Lazarescu M. Thin films of Cu(II)-o,o'-dihydroxy azobenzene nanoparticle-embedded polyacrylic acid (PAA) for nonlinear optical applications developed by matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE). *Appl Surf Sci* 2009;255: 5480–5
- [2] C. Constantinescu, A. Emandi, C. Vasiliu, C. Negrila, C. Logofatu, C. Cotarlan, M. Lazarescu, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5480–5485
- [3] Eason RW. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons; 2007
- [4] Lippert T, Dickinson J, Chemical and spectroscopic aspects of polymer ablation: Special features and novel directions. *Chem Rev* 2003;103:453-85
- [5] Pique A, McGill RA, Chrisey DB, Leonhardt D, Mlsna TE, Spargo BJ, Callahan JH, Vachet RW, Chung R, Bucaro MA. Growth of organic thin films by the matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. *Thin Solid Films* 1999;355-356:536-41
- [6] Houser E, Chrisey D, Bercu M, Scarisoreanu N, Purice A, Colceag D, Constantinescu C, Moldovan A, Dinescu M. Functionalized polysiloxane thin films deposited by MAPLE for advanced chemical sensor applications. *Appl Surf Sci* 2006;252:4871–6
- [7] Lippert T, Chrisey D, Purice A, Constantinescu C, Filipescu M, Scarisoreanu N, Dinescu M. Laser processing of soft materials. *Rom Rep Phys* 2007; 59:483-98
- [8] C. Constantinescu, **E. Morîntale**, V. Ion, A. Moldovan, C. Luculescu, M. Dinescu, Thermal, morphological and optical investigation of Cu(DAB)₂ thin films grown by laser-assisted techniques for sensor development, trimis la *Journal of Organometallic Chemistry*
- [9] Badea M, Olar R, Marinescu D, Segal E, Rotaru A. Thermal stability of some new complexes bearing ligands with polymerizable groups. *J Therm Anal Calorim* 2007;88:317-21

- [10] K. Wakino, *Ferroelectrics* 91 (1989) 69
- [11] N.D. Scarisoreanu, G. Dinescu, R. Birjega, M. Dinescu, D. Pantelica, G. Velisa, N. Scintee, A.C. Galca, *Appl. Phys. A—Mater. Sci. Process.* 93 (2008) 795
- [12] Scarisoreanu N., Dinescu M., Craciun F., Verardi P., Moldovan A., Purice A., Galassi C., 2006 *Appl. Surf. Sci.* 252, 4553.
- [13] **E.Morîntale**, D. Neacşa, C. Constantinescu, M. Dinescu, P. Rotaru, Thermal behaviour and spectral analysis of the organometallic complex Cu(II) 2,2' – dixydroxy azobenzene, *Physics AUC*, vol.20 (part1), 37-42 (2010)
- [14] **E.Morîntale**, C. Constantinescu, M. Dinescu, Thin films development by pulsed laser-assisted deposition, *Physics AUC*, vol.20 (part1), 43-56 (2010)
- [15] C.Constantinescu, **E. Morîntale**, N. Scărişoreanu, A. Moldovan, M. Dinescu, Nanometric-sized Fe/Pt thin films with perpendicular anisotropy developed by layer-by-layer pulsed laser deposition, *Physics AUC*, vol.20 (part1), 73-82 (2010)
- [16] **E.Morîntale**, N. Scărişoreanu, M. Dinescu, P. Rotaru, Thermal stability of BST in a vast range of temperature, *Physics AUC*, vol.20 (part1), 83-89 (2010)
- [17] C. Constantinescu, **E. Morîntale**, Ana Emandi, Maria Dinescu, P. Rotaru, Thermal and microstructural analysis of Cu(II) 2,2'-dihydroxyazobenzene and thin films deposition by MAPLE technique, *J Therm Anal Calorim* DOI 10.1007/s10973-010-0971-x
- [18] N.D. Scarisoreanu, A.C. Galca, L. Nedelcu, A. Ioachim, M.I. Toacsan, **E. Morintale**, S.D. Stoica, M. Dinescu, Optical and structural studies on Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ thin films obtained by radiofrequency assisted pulsed plasma deposition, *Applied Surface Science*, Volume 256, Issue 22, 1 September 2010, Pages 6526-6530
- [19] F.Craciun, M.Dinescu, N. D. Scarisoreanu, C.Capiani, C. Galassi, **E Morintale**, Impedance spectroscopy study of relaxor ferroelectric PLZT thin films obtained by PLD and RF-PLD, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 8 012003,doi: 10.1088/1757-899X/8/1/012003
- [20] C. Constantinescu, A. Rotaru, P. Rotaru, Ana Emandi, **E. Morintale**, V. Ion, A. Moldovan and Maria Dinescu, Thermal analysis and thin film deposition by matrix assisted pulsed laser evaporation of Cu(II) 2,2'-dihydroxy azobenzene, *MEDICTA 2009*, The 9th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Marseille
- [21] C. Constantinescu, P. Rotaru, **E. Morintale**, V. Ion and Maria Dinescu, Polyacrylic acid: thermal stability and thin films deposition by matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE), *Frontiers in Polymer Science*, International Symposium Celebrating the 50th Anniversary of the Journal polymer, 7-9 June 2009, Congress Centrum Mainz, Germany