

Raport de faza proiect IFA-CEA C1-08

Heterostructuri feroelectrice și multiferoice folosind semiconductori magnetici pentru aplicații în energetică

Etapa I / 10 decembrie 2010

Director de Proiect Dr. Cristian-Mihail Teodorescu

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor Bucuresti-Magurele

1. Aspecte experimentale. Tehnologii imbunatatite

O mare parte a experimentelor propuse se vor desfasura in instalatia complexa de studii ale suprafetelor si interfetelor instalata de cca. 1 an in INCDFM (Fig. 1). In urma exploatarii intensive a acestei instalatii, s-au pus la punct mai multe tehnologii:

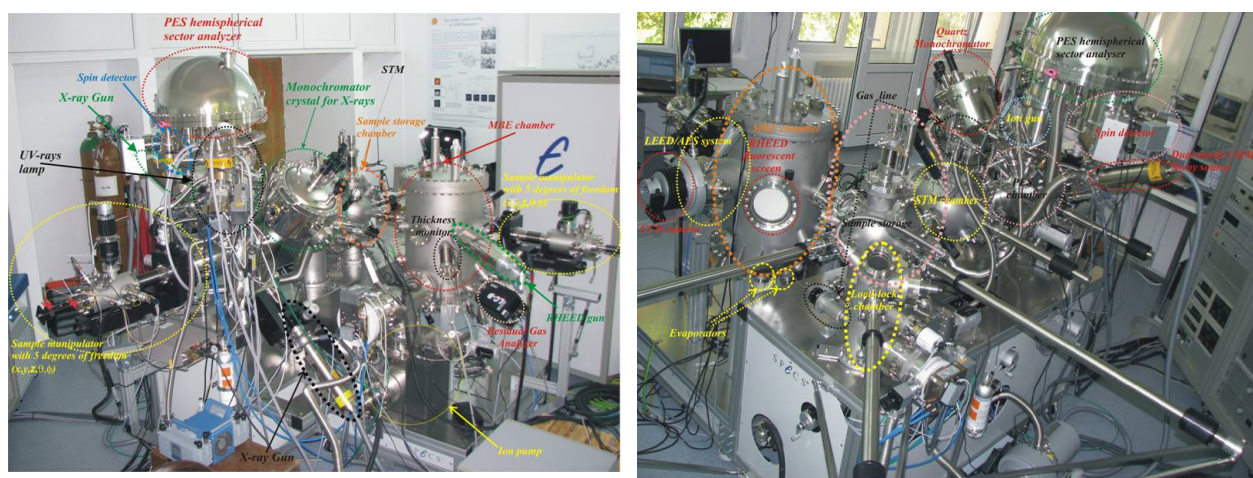


Figura 1. Instalatia complexa de caracterizare a suprafetelor si interfetelor din INCDFM

- Tehnologia MBE_COND_UHV, conditionarea instalatiilor pentru obtinerea conditiilor de operare in ultravid (o vom detalia in cele ce urmeaza);
- Tehnologia CLEAN_SI, tehnologie de preparare a substraturilor monocristaline de Si(001) atomic curat;
- Tehnologia MAGINTERF, obtinerea si caracterizarea complexa a interfetelor cu proprietati magnetice.

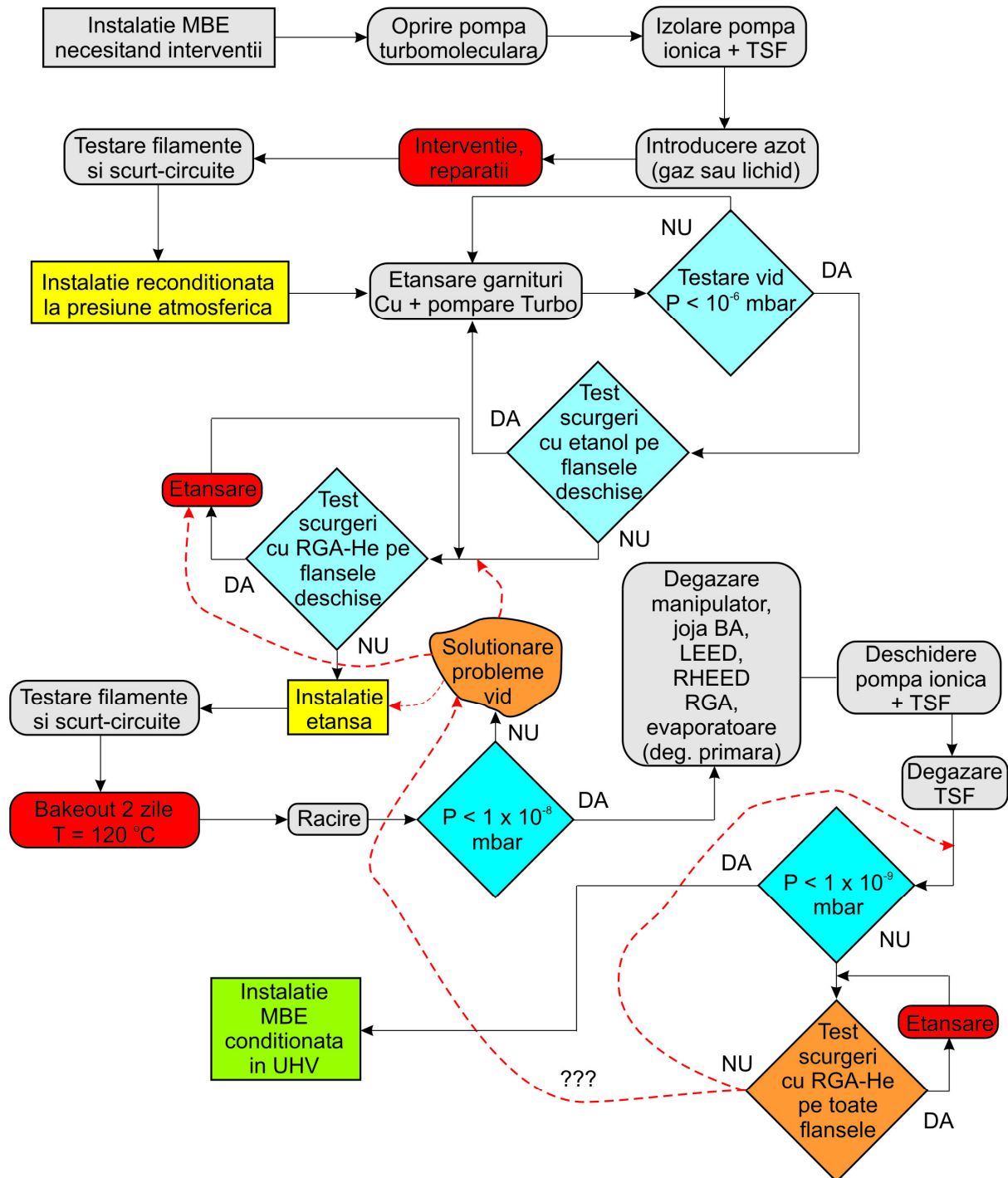
In cadrul acestui Proiect, s-au adus ameliorari tehnologiei MBE_COND_UHV (Fig. 2). In general, conditii de ultravid (10-10 mbar) se pot obtine numai dupa efectuarea operatiunii de "bakeout", care implica:

- demontarea tuturor conexiunilor electrice, necesar manopera cca. 0,5 om-zi;
- montarea cortului de bakeout, necesar manopera cca. 0,25 om-zi;
- bakeout cu supraveghere non-stop (date fiind conditiile de luru, intreruperile posibile de curent etc.), necesar manopera 8 om-zi (incluzand coeficientul de luat in calcul pentru ore suplimentare), consum energetic cca. 400 kwh.
- demontare bakeout, necesar manopera 0,25 om-zi;
- refacere conexiuni, necesar manopera cca. 1 om-zi;
- degazare, necesar manopera cca. 2 om-zi.

Per ansamblu, aceasta procedura duce la costuri care pot fi estimate la 12 om-zi + 400 kwh \approx 5000 lei pentru fiecare reparatie. Evitarea acestei proceduri ar aduce economii considerabile

institutului, intrucat, la o exploatare intensiva, instalatia este deschisa cam o data la doua luni pentru reincarcare evaporatoare sau diverse reparatii.

Tehnologia MBE_COND: Obtinerea ultravidului si conditionarea operarii instalatiei MBE



Data: 29.03.2010
 Sef Laborator,
 CS I Dr. Cristian-Mihail Teodorescu

Figura 2. Fluxul tehnologic si operatiuni in tehnologia MBE_COND_UHV

Modul in care s-a putut evita bakeout-ul este relativ banal si consta in: (i) pre-inalzirea peretilor instalatiei la cca. 30 °C; (ii) introducerea de azot uscat (azot lichid) si asteptarea unui timp suficient pentru ca presiunea in incinta sa se egalizeze complet cu presiunea atmosferica; (iii) curatarea extrem de riguroasa (ultrasonare la temperatura ridicata) a tuturor componentelor care vor intra sub ultravid.

Astfel, s-a obtinut o premiera importanta (mondiala?), si anume **atingerea unui nivel de presiune de 10^{-10} mbar fara bakeout in numai 3 saptamani de la deschiderea instalatiei**. In Figura 3 am reprezentat evolutia nivelului presiunii in incinta XPS dupa deschiderea instalatiei. Acest studiu relativ obisnuit este de o utilitate inestimabila pentru comunitatea de fizica suprafetelor si interfetelor, intrucat procedura de bakeout este de departe cea mai anevoioasa procedura din aceasta comunitate.

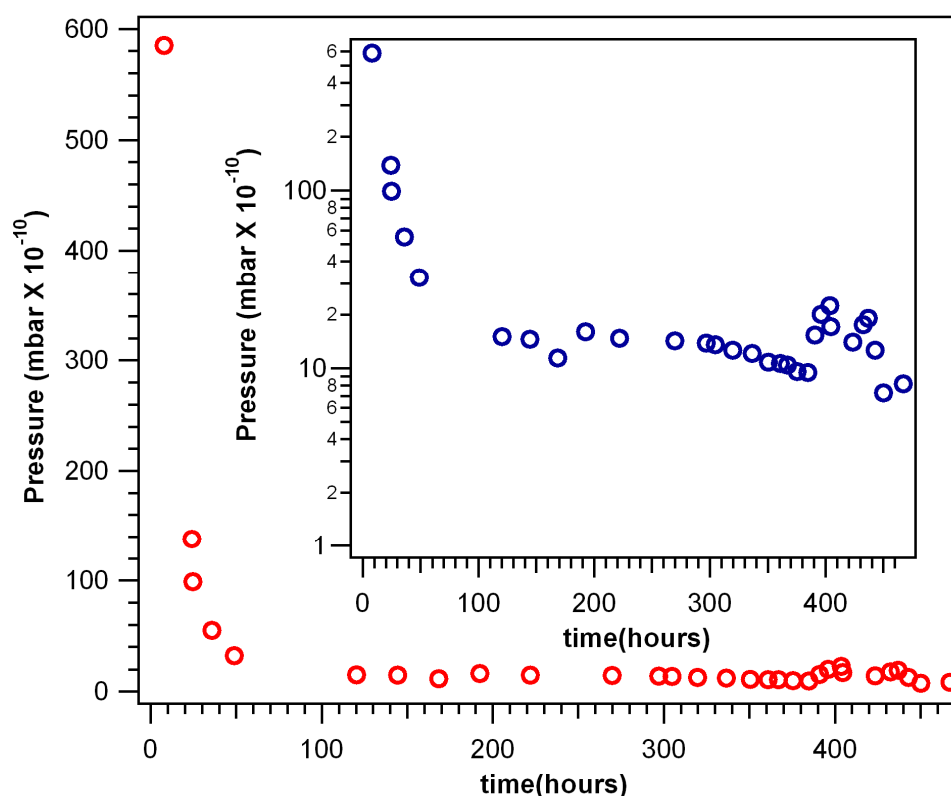


Figura 2. Evolutia presiunii in timp in instalatia XPS ventilata, fara bakeout (momentul zero este reprezentat de inceputul pomparii instalatiei). Graficul mare este in scala liniara, iar graficul inserat in scala logaritmica.

Variatiile de presiune de dupa momentul 400 ore reprezinta momentul cand a fost degazata in incinta o noua proba de Si(001). Cu alte cuvinte, fara bakeout, se atinge un nivel convenabil de presiune permitand studii de suprafete atomic curate in cca. 380 h \approx 16 zile.

2. Studii ale sistemelor $\text{BaTiO}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ prin profil compozitional in adancime folosindu-se tehnica XPS

Probe de tipul $\text{BaTiO}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ au fost sintetizate prin metoda sol-gel pe suporti de Si(001). A fost, deasemenea, depus un strat de Pt pe suport inaintea procedurii de spin coating pentru realizarea contactelor. S-a incercat obtinerea de multistraturi multiferoice, iar

prezentul Studiu a avut ca obiect determinarea profilului compozitional de adancime prin spectroscopie de fotoelectroni. Rezultatele sunt reprezentate in Fig. 3-8.

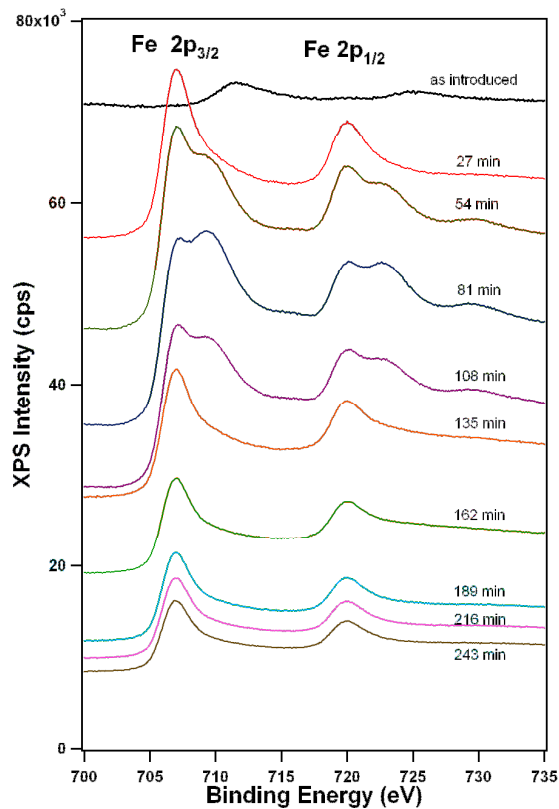


Figura 3. Spectre XPS ale nivelurilor Fe 2p.

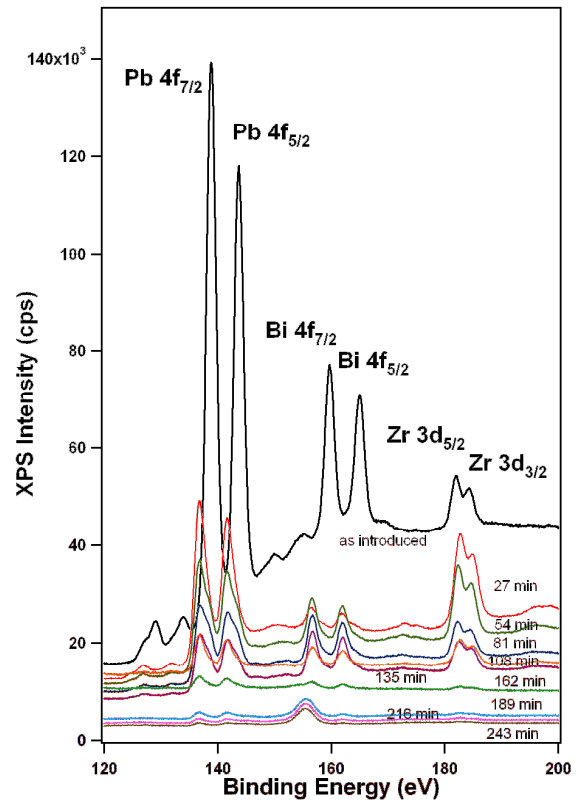


Figura 4. Spectre XPS ale nivelurilor Pb 4f, Bi 4f si Zr 3d.

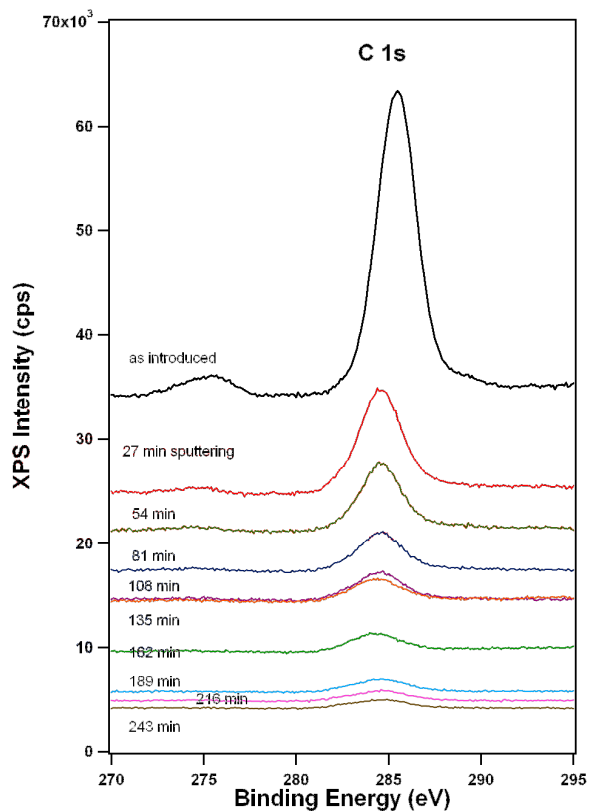


Figura 5. Spectre XPS ale nivelului C 1s.

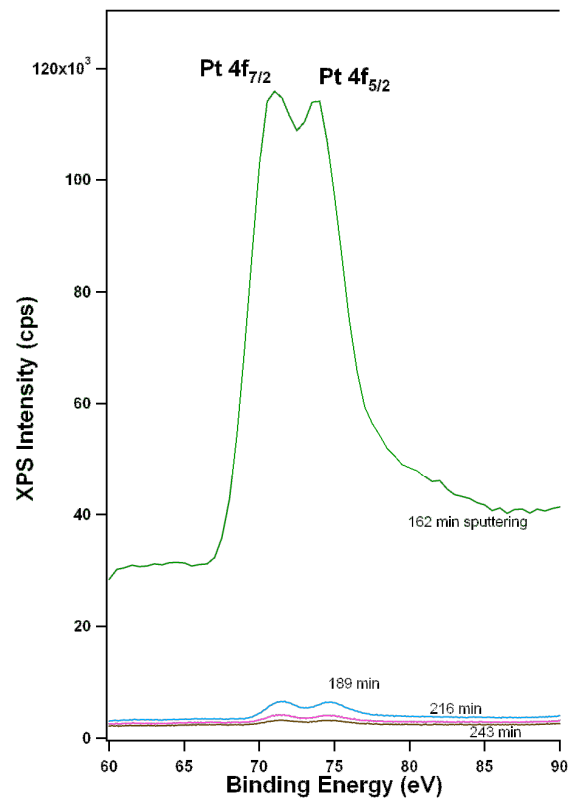


Figura 6. Spectre XPS ale nivelurilor Pt 4f

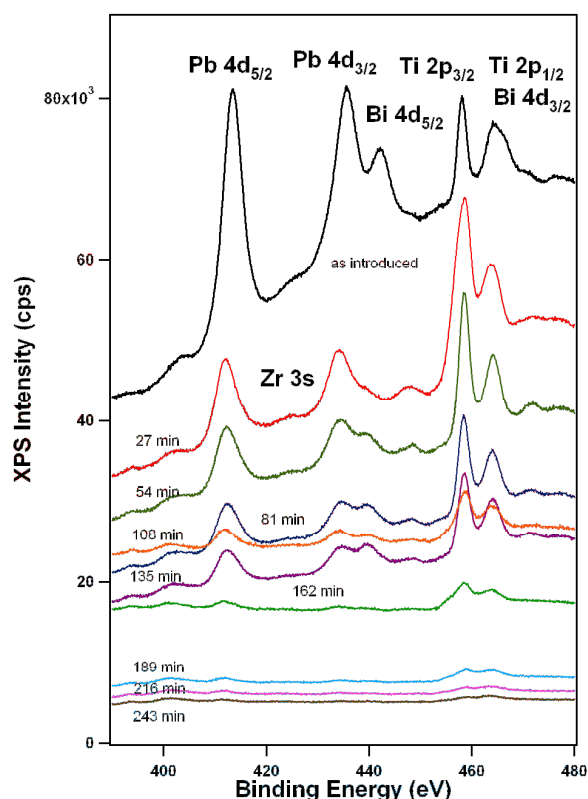


Figura 7. Spectre XPS ale nivelurilor Pb 4d, Bi 4d si Ti 2p.

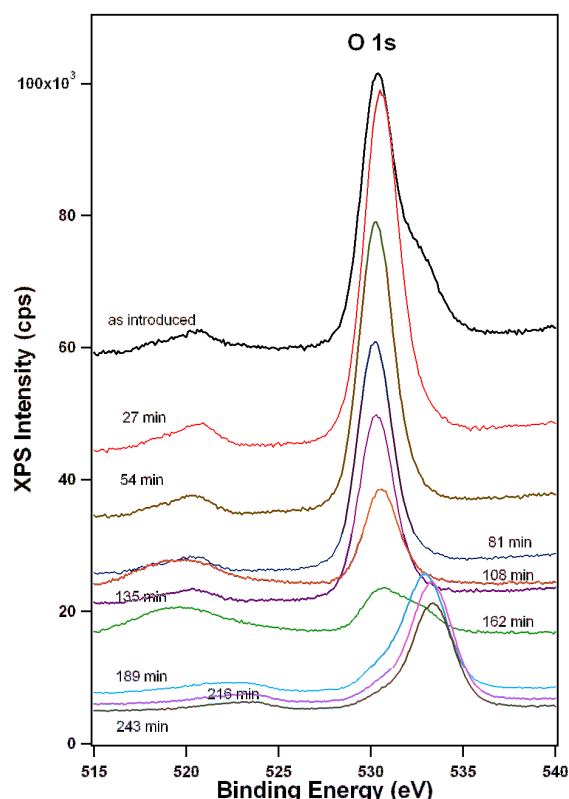


Figura 8. Spectre XPS ale nivelului O 1s.

Analiza profilarii in adancime a permis calibrarea *a posteriori* a vitezei de corodare. Dat fiind ca stratul, asa cum a fost investigat prin microscopie electronica in sectiune, are o grosime de 300 nm, iar dupa 162 min. s-a ajuns la stratul de Pt, rezulta ca 1 minut de bombardament ionic inlatura cca. 1.85 nm de la suprafata. Un calcul estimativ simplu al ordinului de marime al vitezei de corodare este dat in continuare:

- curentul ionic a fost de 10 μA , reprezentand cca. 6×10^{13} ioni care ajung la suprafata probei intr-o secunda;

- 1 strat atomic are o grosime de cca. 2 \AA si o densitate de cca. 10^{15} atomi/ cm^2 ; proba are o arie de cca. 1 cm^2 , de asemenea;

- rezulta ca un strat de 2 \AA este corodat in $10^{15}/6 \times 10^{13} \approx 16$ secunde. In consecinta, 1 nm este corodat in 80 min. Un minut de corodare ar inlatura 0.75 nm.

Exista un factor de cca. 2.5 intre estimarea efectuata de noi si viteza efectiva de corodare. Ipoteza pe care am efectuat-o este ca fiecare ion care ajunge la suprafata ejecteaza un atom. Randamentul de corodare al acestui tip de probe in conditiile specificate pare a fi mult mai ridicat.

De asemenea, un rezultat interesant este persistenta nivelurilor Fe 2p si dupa ce s-a ajuns la electrodul de Pt (unde Bi, Zr si Ti scad dramatic). Aceasta metoda de depunere are ca rezultat intermixarea Fe in stare metalica (energia de legatura de 707 eV pentru nivelul Fe 2p_{3/2} nu suporta alta interpretare) cu electroda de Pt. De asemenea, evolutia spectrelor XPS ale Fe este cea mai spectaculoasa: proba abia introdusa prezinta Fe oxidat (Fe III); dupa corodare se pune in evidenta coexistenta oxizilor de Fe (II + III) cu Fe metalic, iar in urma corodarii integrale a stratului regasim numai Fe metalic (Fe 0).

Datele prezentate in acest raport sunt foarte noi. Analiza lor aprofundata prin deconvolutie este in curs si va fi detaliata intr-un raport ulterior.

3. Completarea bibliografiei, vizite de estimare

3.1. Completarea bibliografiei

Au fost listate 2305 articole in domeniul multiferroicilor. A fost intreprinsa si o cercetare folosindu-se cuvintele-cheie (multiferroic* and diluted and magnetic and semiconductor*), care reprezinta tematica proiectului. Cercetarea n-a returnat decat 11 rezultate, listate mai jos:

i. Phase separation and charge carrier self-organization in semiconductor-multiferroic Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn₂O₅

Author(s): Sanina VA (Sanina, V. A.)¹, Golovenchits EI (Golovenchits, E. I.)¹, Zalesskii VG (Zalesskii, V. G.)¹, Lushnikov SG (Lushnikov, S. G.)¹, Scheglov MP (Scheglov, M. P.)¹, Gvasaliya SN (Gvasaliya, S. N.)^{2,3}, Savvinov A (Savvinov, A.)⁴, Katiyar RS (Katiyar, R. S.)⁴, Kawaji H (Kawaji, H.)⁵, Atake T (Atake, T.)⁵

Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 80 Issue: 22 Article Number: 224401
Published: DEC 2009

ii. Implications and consequences of ferromagnetism universally exhibited by inorganic nanoparticles

Author(s): Sundaresan A (Sundaresan, A.)¹, Rao CNR (Rao, C. N. R.)¹

Source: SOLID STATE COMMUNICATIONS Volume: 149 Issue: 29-30 Pages: 1197-1200
Published: AUG 2009

iii. Ferromagnetism and exchange bias in a diluted magnetic ferroelectric oxide

Author(s): Luo LB (Luo, L. B.)^{1,4}, Zhao YG (Zhao, Y. G.)^{1,4}, Tian HF (Tian, H. F.)^{1,4}, Yang JJ (Yang, J. J.)^{1,4}, Li JQ (Li, J. Q.)², Ding JJ (Ding, J. J.)³, He B (He, B.)³, Wei SQ (Wei, S. Q.)³, Gao C (Gao, C.)³

Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 79 Issue: 11 Article Number: 115210
Published: MAR 2009

iv. Room-temperature defect-engineered spin filter based on a non-magnetic semiconductor

Author(s): Wang XJ (Wang, X. J.)¹, Buyanova IA (Buyanova, I. A.)¹, Zhao F (Zhao, F.)², Lagarde D (Lagarde, D.)², Balocchi A (Balocchi, A.)², Marie X (Marie, X.)², Tu CW (Tu, C. W.)³, Harmand JC (Harmand, J. C.)⁴, Chen WM (Chen, W. M.)¹

Source: NATURE MATERIALS Volume: 8 Issue: 3 Pages: 198-202
Published: MAR 2009

v. Toward a low-voltage multiferroic transistor: Magnetic (Ga,Mn)As under ferroelectric control

Author(s): Riester SWE (Riester, S. W. E.)¹, Stolichnov I (Stolichnov, I.)¹, Trodahl HJ (Trodahl, H. J.)^{1,2}, Setter N (Setter, N.)¹, Rushforth AW (Rushforth, A. W.)³, Edmonds KW (Edmonds, K. W.)³, Campion RP (Campion, R. P.)³, Foxon CT (Foxon, C. T.)³, Gallagher BL (Gallagher, B. L.)³, Jungwirth T (Jungwirth, T.)^{3,4}

Source: APPLIED PHYSICS LETTERS Volume: 94 Issue: 6 Article Number: 063504
Published: FEB 9 2009

vi. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles

Author(s): Sundaresan A (Sundaresan, A.)¹, Rao CNR (Rao, C. N. R.)
Source: NANO TODAY Volume: 4 Issue: 1 Pages: 96-106 Published: FEB 2009

vii. Voltage control of magnetocrystalline anisotropy in ferromagnetic-semiconductor-piezoelectric hybrid structures

Author(s): Rushforth AW (Rushforth, A. W.)¹, De Ranieri E (De Ranieri, E.)², Zemen J (Zemen, J.)³, Wunderlich J (Wunderlich, J.)^{2,3}, Edmonds KW (Edmonds, K. W.)¹, King CS (King, C. S.)¹, Ahmad E (Ahmad, E.)¹, Campion RP (Campion, R. P.)¹, Foxon CT (Foxon, C. T.)¹, Gallagher BL (Gallagher, B. L.)¹, Vyborny K (Vyborny, K.)³, Kucera J (Kucera, J.)³, Jungwirth T (Jungwirth, T.)^{1,3}
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 78 Issue: 8 Article Number: 085314
Published: AUG 2008

viii. Multiple switching of spin polarization injected into a semiconductor by a multiferroic tunneling junction

Author(s): Wang J (Wang, Jian)^{2,1,3}, Li ZY (Li, Z. Y.)^{1,2}
Source: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume: 104 Issue: 3 Article Number: 033908
Published: AUG 1 2008

ix. Non-volatile ferroelectric control of ferromagnetism in (Ga, Mn)As

Author(s): Stolichnov I (Stolichnov, I.)¹, Riester SWE (Riester, S. W. E.)¹, Trodahl HJ (Trodahl, H. J.)^{1,2}, Setter N (Setter, N.)¹, Rushforth AW (Rushforth, A. W.)³, Edmonds KW (Edmonds, K. W.)³, Campion RP (Campion, R. P.)³, Foxon CT (Foxon, C. T.)³, Gallagher BL (Gallagher, B. L.)³, Jungwirth T (Jungwirth, T.)^{3,4}
Source: NATURE MATERIALS Volume: 7 Issue: 6 Pages: 464-467 Published: JUN 2008

x. Novel approaches to field modulation of electronic and magnetic properties of oxides

Author(s): Venkatesan T (Venkatesan, T.), Kundaliya DC (Kundaliya, D. C.), Wu T (Wu, T.), Ogale SB (Ogale, S. B.)
Source: PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS Volume: 87 Issue: 3-4 Pages: 279-292
Published: 2007

xi. Ferroelectric switch for spin injection

Author(s): Zhuravlev MY, Jaswal SS, Tsymbal EY, Sabirianov RF
Source: APPLIED PHYSICS LETTERS Volume: 87 Issue: 22 Article Number: 222114
Published: NOV 28 2005

Se observa ca domeniul de cercetare pe care ni l-am propus este de foarte mare actualitate, atat prin faptul ca lucrarile sunt foarte recente, cat si prin nivelul revistelor in care se publica.

3.2. Vizita de estimare la Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces, Institut Rayonnement Matiere Saclay a Directorului de Proiect nu s-a putut efectua pana pe data de 10 decembrie din motive de neconcordanta programului celor doua echipe in aceasta perioada foarte aglomerata pentru ambele parti. Vizita se va desfasura pe data de 13 decembrie 2010 si se va anexa Raportul acestei vizite.

4. Derularea procedurilor de achizitie si configurare experimente

A fost finantat partial din proiect un nou evaporator pentru completarea instalatiei de epitaxie in fascicul molecular (MBE), precum si doua sisteme de calcul: un laptop pentru directorul de proiect si un desktop pentru unul din membrii echipei de cercetare (Drd. M.A. Husanu).

5. Concluzii

Obiectivele propuse in planul de realizare au fost realizate integral. In plus, s-a efectuat un studiu XPS-depth profiling pe heterostructuri BFO-PZT. Desi nu s-au produs rezultate stiintifice remarcabile, activitatile derulate pana in prezent au permis obtinerea catorva informatii extrem de utile pentru activitatea viitoare:

- a) Identificarii posibilitatii de a se obtine o presiune in domeniul 10^{-10} mbar fara bakeout;
- b) Calibrarea precisa a procedurii de corodare ionica pentru aceste materiale (BFO, PZT);
- c) Analiza bibliografiei a permis evidentierea interesului pregnant al comunitatii pentru heterostructuri multiferoic/semiconductor diluat magnetic.

Data: 10.12.2010

Dr. Cristian-Mihail Teodorescu