



REGPOT-2012-2013-1 NMP



**Research and Innovation Capacity
Strengthening of ISSP-BAS
in Multifunctional Nanostructures**

INERA Equipment and Research: Primary Results



**ИНЕРА оборудване и
изследвания:
начални резултати**

**Повишаване на научния и иновационния
капацитет на ИФТТ – БАН
в областта на многофункционалните
наноструктури**

<http://www.inera.org>

INERA PROJECT RESEARCH AND INNOVATION CAPACITY STRENGTHENING OF ISSP-BAS IN MULTIFUNCTIONAL NANOSTRUCTURES

The INERA project increases the capacity and infrastructure of ISSP in the field of multifunctional nanostructures science sector. This is a result of purchased, installed and put into operation new experimental systems, namely: Research reactor for Chemical Vapour Deposition (PECVD) - Oxford Nanofab PlasmaLab System 100, Atomic Layer Deposition System (ALD) - TFS 200 Beneq, Femtosecond Laser System Spectra-Physics, Automatic spectroscopic ellipsometer – M2000D, Membrane filtration system-MaxMem, Prozesstechnik GmbH, Compact electrochemical workstation – SP200, Automated Microfluidic Platform-CellASIC@ONICS, Milipor Merk, and Automatic Handled Cytometer-specter 2.0.

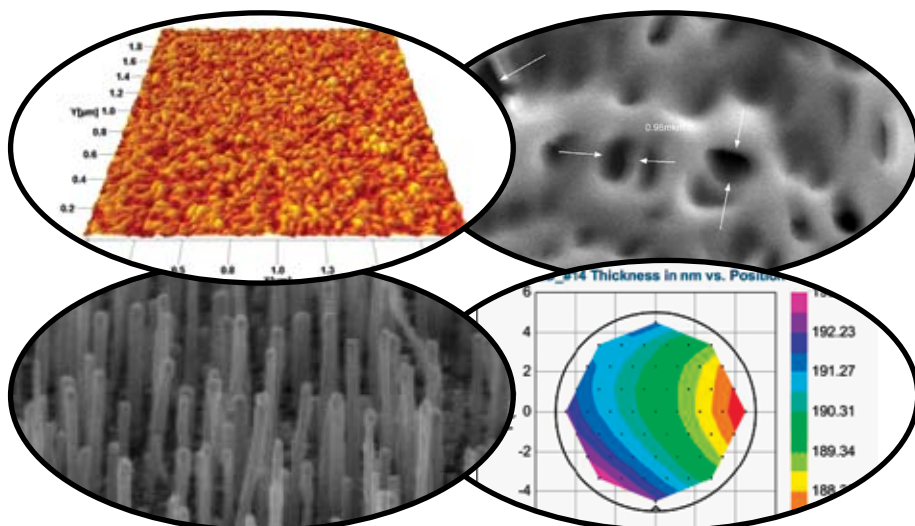
As a result of these acquisitions the ISSP policy is to focus on some perspective innovative themes using the existing good experience and seeking cooperative interaction at intra and inter institution level.



ПРОЕКТЪТ ИНЕРА ПОВИШАВАНЕ НА НАУЧНИЯ И НОВАЦИОННИЯ КАПАЦИТЕТ НА ИФТТ-БАН В ОБЛАСТТА НА МНОГОФУНКЦИОНАЛНИТЕ НАНОСТРУКТУРИ

Проектът ИНЕРА допринесе за увеличаване капацитета и инфраструктурата на ИФТТ в областта на науката за многофункционални наноструктури в резултат на закупените, инсталирани и пуснати в експлоатация нови експериментални системи, които са: изследователски реактор за химично отлагане от пари (PECVD) - Oxford Nanolab PlasmaLab System 100; система за атомно послойно отлагане (ALD) - TFS 200 Veneq; фемтосекундна лазерна система на Spectra-Physics; автоматичен спектрален елипсометър - M2000D; мембранна филтрираща система - MaxMem, Prozesstechnik GmbH; компактна електрохимична работна станция - SP200; автоматична микрофлуидна платформа - CellASIC@ONICS Millipore Merck и автоматичен ръчен цитометър - Scepter 2.0.

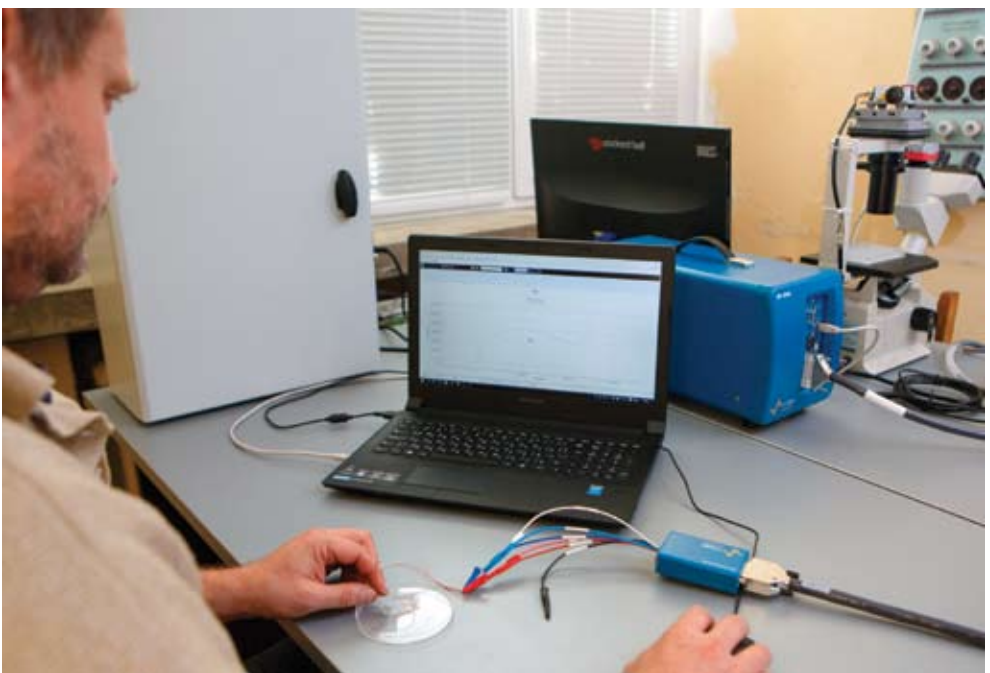
В резултат на възможностите, предоставени чрез тези новозакупени апаратури, изследователската дейност на ИФТТ е фокусирана върху няколко перспективни теми, използвайки съществуващия добър опит и търсейки сътрудничество и взаимодействие на вътрешно и междуинститутско равнище.



ELECTROCHEMICAL SYSTEM FOR IMPEDANCE SPECTROSCOPY SP-200, BIO-LOGIC

The modular potentiostat/galvanostat SP-200 incorporates the latest technology, has excellent specifications and can be applied as universal measurement device with main field of application in electrochemistry research. SP-200 offers floating mode, analog filtering, built-in calibration board and excellent electronic stability for better cell control. The electrochemical workstation has been equipped with an ultralow current probe, which extends the current range down to 1 pA; the upper current range is 500 mA, the reference voltage control is +/-10 V. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in the frequency range from 10 μ Hz to 3 MHz are an additional option of the instrument.

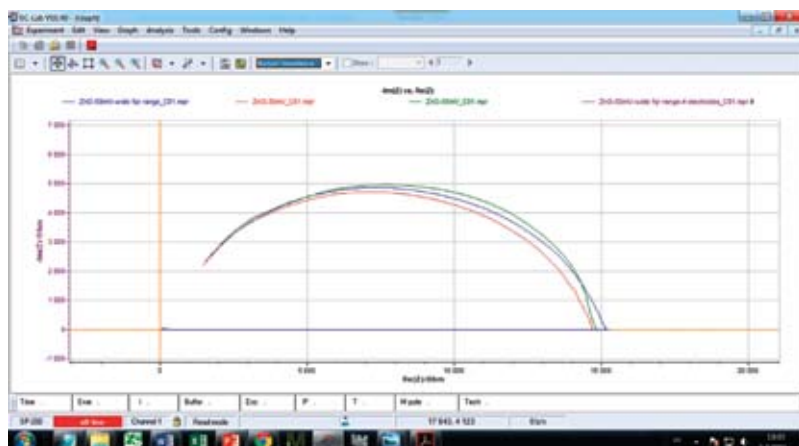
Currently the EIS research is focused on characterization of nanostructured materials ranging from polymers and anisotropic liquids to multilayer solid structures. Among them are: nanostructured liquid crystal gels for photonic devices, solid electrolytes for next generation of rechargeable batteries, electrode structures for electrochromic smart windows, semiconductor FET structures prepared by ALD technique, samples based on ALD grown ZnO doped layers etc. Another area of scientific activity is application of graphene to create nanopores. The resulting structures could be combined with the objects of the soft material - biomembranes or others, in order to obtain new materials.



СИСТЕМА ЗА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ИМПЕДАНСНИ ИЗМЕРВАНИЯ SP-200, BIO-LOGIC

Модулната система потенциостат/галаностат SP-200 включва най-новите електронни технологии, има отлични характеристики и може да се прилага като универсално измервателно устройство с основна област на приложение, отнасяща се към изследванията в електрохимията. SP-200 притежава плаващ режим на измерване, аналогово филтриране, вграден електронен блок за автокалибровка и отлична електронна стабилност - качества осигуряващи перфектен контрол по време на работа. Електрохимичната работната станция е оборудвана със сонда за свръхнисък ток, което разширява възможностите за измерване на апарата в режим на ток в рамките от 1 pA до 500 mA. Опорното напрежение може също да се променя в рамките +/- 10 V. Честотният диапазон на апарата в режим на EIS (електрохимични импедансни измервания) е в рамките от 10 μ Hz до 3 MHz.

В момента изследванията с SP-200 са фокусирани върху охарактеризиране на наноструктурирани материали, като полимери, анизотропни течности и многослойни твърди структури. Сред тях са: наноструктурирани течнокристални гелове за фотонни устройства, твърди електролити за следващото поколение акумулаторни батерии, електродни структури за електрохромни интелигентни прозорци, полупроводникови FET структури и слоеве от ZnO получени в ALD реактори и т.н. Друга област, в която се провеждат изследвания, е приложението на графена за създаване на нанопори. Получените структури могат да бъдат комбинирани с обекти като биомембрани или други, за да се получат нови материали.



*Impedance spectra of ALD n-ZnO Al₂O₃ layers
Импедансни спектри на слоеве от n-ZnO и Al₂O₃ nm нанесени в ALD*

FEMTOSECOND LASER SYSTEM

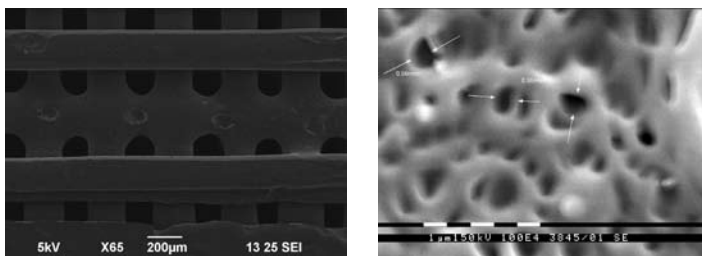
The Spectra-Physics femtosecond laser system, which is unique for Bulgaria, consists of several units: amplifier, oscillator, pumping laser and optical parametric amplifier (OPA).

The Ti:Sapphire regenerative amplifier (Spitfire Ace 35F1K), produces ~ 35 fs pulses with pulse energy ~ 6 mJ at pulse repetition rate 1 kHz. The amplifier is seeded with Mai Tai SP oscillator capable of producing a broad range of output bandwidths: 60 nm to 10 nm, corresponding to near transform-limited pulse widths from 25 fs to 100 fs. The pumping laser, Empower 45, is a diode-pumped Q-switched Nd:YLF laser, delivering a high power output of up to 45 W at 527 nm. The TOPAS Prime, entirely computer controlled automated OPA is an instrument for wavelength extension of the Ti:Sapphire amplifier system. Wavelengths can be generated from the deep UV range through the infrared (240–2600 nm) which makes it ideal instrument for various applications.

The research with the femtosecond laser system up to now are focused on laser materials processing: processing of thin films, micro- and nanostructuring of various materials, modification and nanostructuring of surfaces.



Micromachining of different materials
Микрообработка на различни материали



a)

b)

Surface modification of: a) polycaprolactone scaffolds; b) gelatin thin film
Модификация на повърхности:

a) поликапролактонова матрица; b) желатинов слой

ФЕМТОСЕКУНДНА ЛАЗЕРНА СИСТЕМА

Фемтосекундната лазерна система на Spectra-Physics, която е уникална за България, се състои от няколко блока: усилвател, генератор, напмпващ лазер и оптически параметричен усилвател (OPA).

Ti:Sapphire регенеративният усилвател (Spitfire Ace 35F1K) генерира ~ 35 fs импулси с енергия на импулса ~ 6 mJ и честота на повторение 1 kHz. Усилвателят се възбужда от Mai Tai SP осцилатор, който може да генерира импулси с продължителност от 25 fs до 100 fs. Напмпващият лазер, Empower 45, е диодно-напмпван Nd:YLF лазер с Q-модулация, осигуряващ висока изходна мощност - до 45 W за 527 nm. Оптическият параметричен усилвател TOPAS Prime, компютърно управляван и напълно автоматизиран, разширява спектралния диапазон на излъчване на регенеративния усилвател. Дължината на вълната на лазерното излъчване може да се пренастройва от дълбокия УВ до близката инфрачервена област (240-2600 nm), което прави системата подходяща за много различни приложения.

Изследванията с лазерната фемтосекундна система до сега са насочени към лазерна обработка на материали: обработка на тънки слоеве, микро- и наноструктуриране на различни материали, модификация и наноструктуриране на повърхности.



MAXIMEM MEMBRANE FILTRATION SYSTEM, PROZESSTECHNIK GmbH

The filtration system MaxiMem gives possibilities for performing all pressure driven membrane processes as reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration and microfiltration. The MaxiMem system is made of stainless steel frame, frequency controlled pump (operating pressure up to 60 bars), temperature controller for the jacketed feed vessel (volume 2.5 l to 100 l), flexible membrane modules (from 200 cm² up to 2.5 m² membrane area) and electronic display. The experimental conditions for operating pressure, pump throughput, temperature, permeate flux, etc. are precisely controlled and recorded for further analysis and process design.

Results obtained so far indicate that the plasma enhanced CVD treatment under certain conditions may have positive effect on the membrane performance, resulting in increased rejection without decreasing the permeate flux. Different analyses suggest that this is due to the modified membrane active top layer. Currently we are working on the reproducibility tests and related conclusions are that we can perform successful modifications of plasma membranes to separate practical cases.

Kinetics of extraction processes and the filtration scale-up are now being an ongoing actual research. Successful membrane filtration experiments were conducted with used coffee extracts, which were separated as permeate and concentrate. Storage conditions of the membrane treated plant extracts have been also checked in aspects to temperature, air presence and time.

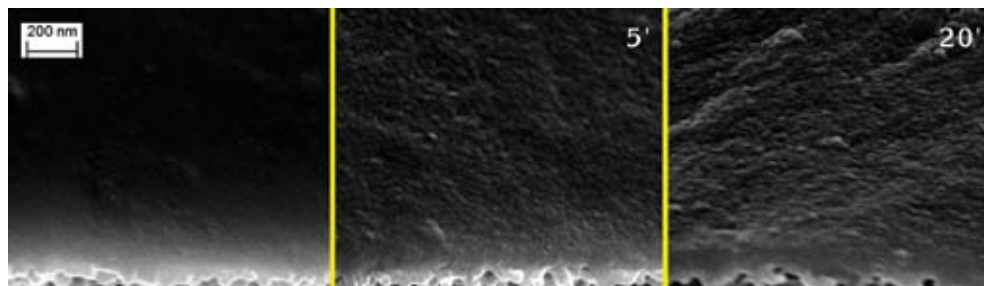


МЕМБРАННА ФИЛТРИРАЩА СИСТЕМА MAXIMEM, PROZESSTECHNIK GmbH

Филтриращата система MaxiMem дава възможност за извършване на всички задвижвани от разлика в налягането мембранни процеси, като обратна осмоза, нанофилтрация, ултрафилтрация и микрофилтрация. MaxiMem-системата е съставена от: корпус от неръждаема стомана, честотно управляема помпа, температурен контролер за работния съд, гама от мембранни модули и електронен дисплей. Експерименталните условия за работното налягане, производителността на помпата, температурата, потока на пропускане и др. се контролират прецизно и записват за по-нататъшен анализ и проектиране на нови производствени процеси.

Получените досега резултати показват, че плазмено-усилено химическо паро-газово отлагане (PECVD) при определени условия има позитивен ефект върху мембранното действие и то се изразява в подобрена селективност без намаляване на пермеатната проводимост. Проведените анализи, използвайки различни методики, дават информация за промени, дължащи се на модификация на активния мембранен повърхностен слой. Понастоящем се провеждат тестове по възпроизводимост и заключението е, че може да се извършват успешни плазмени модификации на мембрани за отделни конкретни практически случаи.

Актуални изследователски тематика са кинетиката на екстракционните процеси и увеличаването на мащаба на филтрациите. MaxiMem-филтрационната система бе успешно използвана за мембранно-сепарирание на филтрат и концентрат от кафе, като бяха тествани условията за съхранение на мембранно-обработени растителни екстракти по отношение на температурно влияние, присъствие на въздух и време.



*Plain polymer substrate (left), and plasma coated (Pentane 5 and 20 min; right).
Magnification 100.00k.*

*Нетретирана полимерна подложка (ляво), и плазма-третирана
(Пентан 5 и 20 мин; отдясно). Увеличение 100 000 х.*

PECVD REACTOR NANOFAB PLASMALAB SYSTEM 100

The PECVD reactor Nanofab PlasmaLab System 100 by Oxford Instruments Ltd. is modern multifunctional equipment allowing deposition on substrates as large as 8" at temperatures ranging from 100 to 1200°C. It has 6 input lines for carrier and precursor gases needed for various CVD and PECVD processes. It is suited for graphene and carbon nanotube growth.

The research with the PECVD reactor up to now is focused on Graphene and Carbon nanotubes growth.

Graphene growth

Graphene was obtained by thermal CVD on activated Cu foil substrate in a low-pressure reactor from methane precursor. The samples were characterized by Raman spectroscopy and optical microscopy. The inspection showed monolayered graphene grains of average size in the tens of micrometers, as well as bi-layered and few-layered graphene of roughly the same area. The key to successful graphene growth was found to be the meticulous cleaning and thermal pretreatment of the substrate to enhance the formation and selection of <111> Cu grains by solid-state recrystallization.

Carbon nanotubes growth

Carbon nanotubes were grown from C_2H_2 gas precursor in a mix of Ar, H_2 and NH_3 at temperature in the range 800–950°C and chamber pressure 1.5 Torr. The $NH_3:C_2H_2:H_2$ ratio was maintained constant and RF Plasma was ignited between the showerhead and the substrate holder. The substrates were semiconductor silicon wafers coated with TiN diffusion barrier and 5 nm Ni catalyst film.



PECVD РЕАКТОР, NANOFAB PLASMALAB SYSTEM 100

PECVD реакторът Nanofab PlasmaLab System 100 е модерно многофункционално оборудване, позволяващо отлагане върху подложки с размер до 8 инча при температури в обхват от 100 до 1200°C. Той има 6 входни линии за носещи и прекурсорни газове, необходими за осъществяването на различни CVD и PECVD процеси. Реакторът Nanofab Plasmalab System 100 е подходящ за израстване на графен и въглеродни нанотръби.

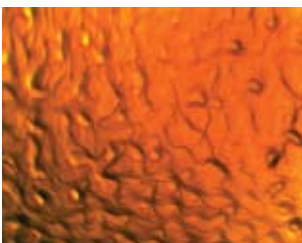
Изследователската работа с PECVD реактора е фокусирана върху израстване на графен и въглеродни нанотръби.

Израстване на графен

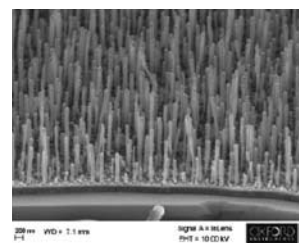
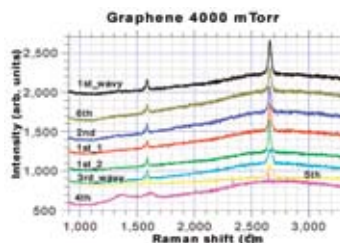
Графенът е получен с термично CVD върху активирана подложка от медно фолио при ниско налягане от метанов прекурсор. Образците са характеризирани с Раманова спектроскопия и оптична микроскопия. Изследванията показват, че графенът е във вид на еднослойни зърна със среден размер от порядъка на десетки μm , както на двуслойни и няколкокислойни зърна с приблизително същата площ. Бе установено, че ключът за успешно израстване на графен е в педантичното почистване и термична обработка на подложката, за да се улесни образуването и подбора на медни зърна с ориентация $\langle 111 \rangle$ чрез твърдофазна рекристализация.

Израстване на въглеродни нанотръби

Въглеродните нанотръби са израстнати от прекурсор C_2H_2 газ в смес от Ar, H_2 , и NH_3 при температури в диапазона 850–900°C и 1.5 Torr налягане в камерата, като е поддържано постоянно съотношение между NH_3 : C_2H_2 : H_2 и е използвана радиочестотна плазма в пространството между газовия душ и носача на подложката. Подложките са полупроводникови силициеви пластини с отложени дифузионна бариера от TiN и 5 nm Ni катализаторен слой.



*Graphene
Графен*



*Carbon nanotubes
Въглеродни
нанотръбички*

ATOMIC LAYER DEPOSITION - ALD TFS 200 BENEQ

The TFS 200 reactor by Beneq Ltd. is a multipurpose research tool allowing thin film growth by both thermal and plasma enhanced at temperatures up to 340°C from gaseous, liquid and solid precursors. TFS 200 has 6 gaseous lines and tanks for 4 liquid and 3 heated precursor sources whose combination enables the growth of films of various chemical compositions. It is suited for deposition of Al_2O_3 , ZnO, ZnO:Al and many others for application in micro- and optoelectronics, photochromic coatings, transparent conductive electrodes, dry lubricating coatings, semipermeable membranes, etc.

Research work conducted as part of the project INERA includes:

- Development of recipes for ALD of Al_2O_3 , ZnO and SiO_2
- Preparation of Al - doped ZnO films
- The deposited film quality was analysed with regard to applications as transparent conductive electrodes, passivation and other functional layers in optoelectronic devices
- Examination of the possibility for preparation of catalysts for carbon nanotubes growth
- Preliminary experiments on ZnO nanostructures synthesis
- Deposition of nanofilms by ALD: Al_2O_3 ; ZnO; $[\text{ZnO}]_x; [\text{Al}_2\text{O}_3]_y$; ZnO:Al; Co_xO_y ; Fe_xO_y ; Ni_xO_y on Si substrates, on exotic substrates like Porous Anodic Alumina, etc.

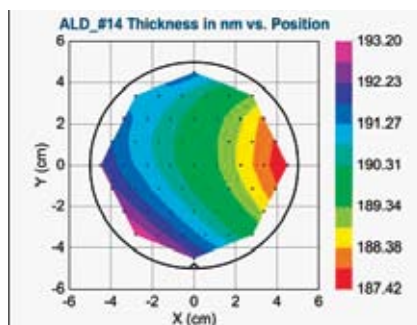
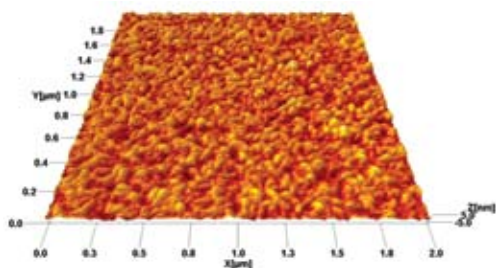


СИСТЕМА ЗА АТОМНО ПОСЛОЙНО ОТЛАГАНЕ, TFS 200 VENEQ

Реакторът TFS 200 от Veneq Ltd. е многоцелеви изследователски инструмент, позволяващ израстване на тънки слоеве посредством термично и плазмено подпомогнато ALD при температура до 340°C от газове, течни и твърди прекурсори. TFS 200 има 6 входни газови линии и резервоари за 4 течни и 3 нагрявани твърди прекурсори, чиято комбинация дава възможност да се израстват тънки слоеве с различен химичен състав. Той е подходящ за отлагане на Al_2O_3 , ZnO, ZnO:Al и много други слоеве с приложение в микро- и оптоелектрониката, фотохромните покрития, прозрачни проводящи електроди, сухи смазващи покрития, полупропускливи мембрани и т.н.

Изследователската работа, извършена като част от проекта ИНЕРА включва:

- Разработване на рецепти за получаване на Al_2O_3 , ZnO и SiO_2 с ALD;
- Приготвяне на слоеве от ZnO, легирани с Al;
- Анализирание на качеството на отложените слоеве, имайки предвид приложението им като прозрачни проводящи електроди, пасивиращи и други функционални слоеве в оптоелектронните прибори;
- Изследване на възможността за приготвяне на катализатори за израстване на въглеродни нанотръби;
- Предварителни опити за синтез на наноструктури от ZnO;
- Отлагане на нанofilми чрез ALD: Al_2O_3 ; ZnO; $[\text{ZnO}]_x:[\text{Al}_2\text{O}_3]_y$; ZnO:Al; Co_xO_y ; Fe_xO_y ; Ni_xO_y върху Si подложки, върху екзотични подложки като порест анодиран алуминиев окис и др.



*Deposition of ZnO: Al_2O_3 thin films by ALD
Отлагане на тънки филми ZnO: Al_2O_3 чрез ALD*

MICROFLUIDIC PLATFORM CELLASIC® ONIX

The CellASIC™ ONIX Microfluidic System uses microfluidic technology to enable continuous live-cell imaging with media flow. The proprietary design allows cells to be exposed to different solutions and conditions via pressurized flow channels controlled by user-specified time intervals and flow rates. The microfluidic plate can be used with typical inverted microscopes and fits a standard multiwell plate stage.

The CellASIC™ ONIX Microfluidic System is perfect for any perfusion-based application such as cell cycle analysis, kinetic responses to solution change, cell fixing and immunostaining, 3D deconvolution, cell migration, location of protein molecules, long-term time-lapse imaging.

Using the CellASIC ONIX Microfluidic Platform experimental studies on the influence of the Amphotericin B antibiotic on the morphological behavior of lipid vesicles were performed. The experimental setup has been modified thus opening new opportunities for a variety of experimental realizations.

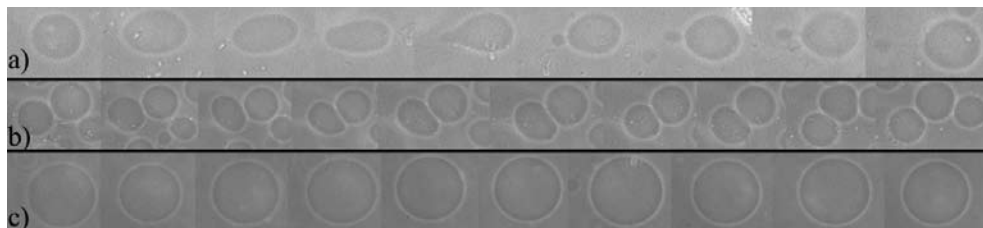


МИКРОФЛУИДНА СИСТЕМА CELLASIC® ONIX

Системата CellASIC™ ONIX е създадена на базата на микрофлуидна технология и позволява визуализирането, записа и изследването в реално време на биологични клетки при постоянен контрол на потока на разтвор с даден състав. Дизайнът ѝ дава възможност изследваните клетки да бъдат инкубирани в различни разтвори и при различни условия посредством система от микрофлуидни канали с определена геометрия и налягане. Програмното обезпечаване на прибора позволява на оператора да задава времевите интервали и дебита на потоците в отделните микрофлуидни канали. Безспорно предимство на микрофлуидната система е възможността тя да бъде интегрирана с конвенционални инвертирани микроскопи.

Микрофлуидната система CellASIC™ ONIX е пригодена за различни перфузионно-базирани приложения като анализ на жизнения цикъл на клетките, кинетичен отговор на промени в състава/концентрацията на инкубационния разтвор, клетъчна фиксация и имуно-оцветяване, 3D деконволюция, клетъчна миграция, локализация на протеинови молекули, продължително наблюдение и запис през зададен интервал от време.

В ИФТТ микрофлуидната платформа CellASIC ONIX е използвана за изследване на влиянието на Amphotericin B (AmB) върху морфологията на липидни везикули.



Morphology of lipid vesicles in addition of a) 10 µg/L AmB; b) 1 mg/L AmB; c) control with addition of glucose solution.

Фазовоконтрастна микрограма на липидни везикули в присъствие във водното им обкъжение на: a) 10 µg/L AmB; b) 1 mg/L AmB; c) глюкозен разтвор.

AUTOMATED HANDHELD CYTOMETER SCEPTER 2.0

Automated handheld cytometer SCEPTER 2.0 provides a fast and convenient method for counting cells or particles with diameter in the range from 3 to 36 microns and it is equipped with two types of sensors (60 μm and 40 μm sensor). The system allows rapid cell counting. Information concerning cell concentration, average size and volume, as well as size and volume cell distribution are displayed on the Scepter Cell Counter screen. The obtained experimental data are reliable and easily transferred to a PC for further processing and analysis.



АВТОМАТИЗИРАН ПОРТАТИВЕН ЦИТОМЕТЪР SCEPTEP 2.0

Автоматизираният портативен цитометър SCEPTEP 2.0 представя бърз и удобен прибор за клетъчно броене. Той може да бъде прилаган и за определяне на обемната фракция и размера на частици с диаметри от 3 до 36 μm . Уредът е снабден и с два сензора за различен максимален размер на преброяваните частици. Системата позволява лесна и бърза употреба, като едно измерване трае средно около 30 секунди, за което се получава информация за концентрацията, средният размер и обем на частиците (клетките), разпределението им по размер и обем, изобразени на екрана на уреда. Получените резултати лесно могат да бъдат прехвърлени на персонален компютър и подложени на допълнителен анализ и обработка.



E.Coli



Listeria



Pseudomonas aeruginosa

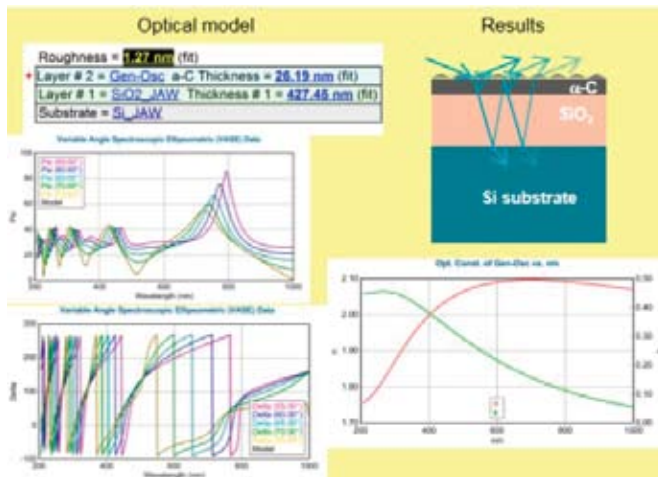
AUTOMATIC SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETER – M2000D

The automatic spectroscopic ellipsometer model M2000D from J.A.Woollam Co., working in the spectral range of 195-1000 nm and at angles of incident light ranging from 45° to 90°, is a powerful tool for optical characterization of thin dielectric, semiconductor, metal and organic layers and multilayer structures. By ellipsometric measurements such properties as optical constants, composition, crystallinity, anisotropy, surface and interface roughness, etc. can be determined and lateral inhomogeneity can be registered by automatic sample mapping. The measurement duration is extremely short ~2-5 s.

The optional Liquid Cell stage and the Heat stage allow measurements of solid-liquid interface as well as studying optical properties of thin films and materials in function of the temperature. A very useful addition is also the USB camera for observing the measured surface and choosing the desired place on the sample surface to be measured.

Since the M2000D installation, different samples have been measured and analyzed:

- Monolayers of AlN, AlO, ZnO, etc. α -C, thin Au and Ni layers on Si, sapphire or glass substrates;
- Multilayer structures: ZnO/GaN/sapphire, $W_{0.92}Mo_{0.08}O_3$ /ITO/glass (for smart windows), WO_3 /ITO/Glass, ZnO/ Al_2O_3 /Si; Superlattices of Al_2O_3 /HfO₂.



Deposition of ZnO: Al₂O₃ thin films by ALD
Отлагане на тънки филми ZnO: Al₂O₃ чрез ALD

АВТОМАТИЧЕН СПЕКТРАЛЕН ЕЛИПСОМЕТЪР – M2000D

Автоматичният спектрален елипсометър тип M2000D на Woollam Co., работещ в спектрален диапазон от 195-1000 nm и при ъгли на падащата светлина в диапазона от 45° до 90°, е мощен инструмент за оптично характеризиране на тънки диелектрични, полупроводникови, метални и органични слоеве и многослойни структури. Чрез елипсометрия могат да бъдат изследвани оптични константи, състав, степен на кристализация, анизотропия, грапавост на повърхността и на интерфейсен слой, нехомогенности по дебелината и др., а автоматичното сканиране на образеца позволява да се регистрират и латерални нехомогенности. Продължителността на едно измерване е от 2 до 5 секунди.

Допълнителните опции към елипсометъра позволяват изследване и на течни образци и изучаване на оптични свойства в зависимост от температурата. Инсталираната USB камера е много полезна за наблюдение на повърхността на образеца и за избора на желаното място за измерване.

С M2000D елипсометъра досега са измерени и анализирани :

- Монослоеви от AlN, AlO, ZnO и др., α -C слоеве, тънки Au и Ni слоеве, отложени върху Si, сапфир или стъклени подложки;
- Многослойни структури: ZnO/GaN/сапфир, $W_{0.92}Mo_{0.08}O_3$ /ITO/стъкло (за интелигентни прозорци), WO₃/ITO/стъкло, ZnO/Al₂O₃/Si; свръхрешетки от Al₂O₃/HfO₂.



