

University of Groningen

Structure and domain formation in ferroelectric thin films

Vlooswijk, Ard H.G.

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2009

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Vlooswijk, A. H. G. (2009). *Structure and domain formation in ferroelectric thin films*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [s.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Ferroelektrische materialen zijn zowel piëzoelektrisch als pyroelektrisch. Piezoelektrica worden inmiddels al enkele decennia veelvuldig toegepast: sonarapparatuur was de eerste toepassing ervan en elektromechanische actuatoren en gasontstekers zijn de meest gebruikte toepassingen in het moderne dagelijks leven. Ferroelektrica worden gebruikt als pyroelektrica in warmtesensoren. Aangezien de elektrische polarisatie in ferroelektrica blijft bestaan, ook in de afwezigheid van een elektrisch veld en omdat ze twee verschillende toestanden kan aannemen, kunnen ferroelektrica worden gebruikt als geheugenelement om binaire informatie in op te slaan. Toch hebben ferroelektrica pas recentelijk hun weg gevonden naar geheugentoeepassingen zoals ferroelektrisch RAM-computergeheugen (FeRAM) en radiofrequentie-identificatielabels (RFID). Voor deze toepassingen is de dunne-filmvorm van deze materialen heel belangrijk gebleken, aangezien hiermee grote elektrische velden kunnen worden aangelegd om de polarisatie te schakelen tussen de "+" en "-" toestand (*coërcieve velden*), met relatief lage spanningen. Een veelbelovend voordeel van dunne films dient als het startpunt van dit onderzoek. Namelijk de mogelijkheid om het verschil in kristalroosters van de dunne laag en het substraat waarop de laag wordt gegroeid (zogenaamde epitaxiale vervorming) te gebruiken om spanning uit te oefenen op de ferroelektrische dunne laag en zodoende zijn respons op elektrische velden, temperatuur of spanning, te veranderen. Naast deze voordelen, stelt de dunne-laaggeometrie ons ook voor enkele uitdagingen, zoals de benodigde beheersing van grensvlakken tussen de dunne laag en de elektrode om ferroelektrische schakelingen betrouwbaar te laten werken. Een andere uitdaging zijn de lekstromen die aanwezig zijn, in het geval van zeer dunne lagen. Voor het

verkleinen van apparaten met ferroelektrische structuren is het bovendien vereist dat de domeinstructuur bekend is.

$PbTiO_3$ (loodtitanaat) is een klassiek ferroelektricum met een grote remanente polarisatie. In veel toepassingen wordt chemische substitutie in $PbTiO_3$ gebruikt wat eenzelfde effect heeft als elastische spanning (met name in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, een materiaal dat veelvuldig in toepassingen te vinden is). Een grote verbetering van de fysische eigenschappen van deze zogenaamde "vaste oplossingen" is zodoende bewerkstelligd. Eén van de overblijvende kwesties betreffende deze materialen is de oorsprong van de gigantische piezorespons voor vaste oplossingen met composities nabij de zogenaamde morfotrope fasegrens, tussen twee kristallografische fasen. Het reproduceren van soortgelijke fasegrenzen in dunne lagen van $PbTiO_3$ onder epitaxiale spanning kan bijdragen tot het ophelderen van deze kwestie. De hoge mate van chemische en kristallografische orde in loodtitanaat vereenvoudigt de interpretatie van de structurele eigenschappen en hoe deze de ferroelektrische respons beïnvloeden. Helaas hebben dunne lagen van loodtitanaat zonder opzettelijke substitutie of doping te lijden onder onzuiverheids- en defect-geïnduceerde geleiding, wat functionele elektrische metingen bemoeilijkt. Wij laten zien dat epitaxiale spanning aanleiding kan geven tot zeer hoge domeinmuurdichtheden of tot een symmetrieverlaging van de structuur in dunne lagen van loodtitanaat. Van beide effecten wordt aangenomen dat ze leiden tot een verbeterde ferroelektrische en piezoelektrische respons.

In hoofdstuk 4, laten we zien dat de kritische dikte voor ontspanning van $PbTiO_3$ op (001)_c-georiënteerde $SrTiO_3$ substraten veel groter is dan voorheen gedacht. Dit wordt veroorzaakt door het kleine verschil in roosterconstanten van $SrTiO_3$ en tetragonaal $PbTiO_3$. Hierdoor kan de kritische dikte niet correct berekend worden met het gangbare Matthews-Blakeslee model, waarin een relatief groot verschil in roosterconstanten bij de groeitemperatuur wordt verondersteld. Het People-Bean model is daarentegen veel geschikter aangezien de veronderstelling daarbij een zeer kleine hoeveelheid defecten en dislocaties op de groeitemperatuur is. Dit model voorspelt dan ook een kritische dikte die overeenkomt met onze waarnemingen. Wij laten zien dat het bij de groeitemperatuur energetisch gunstig is voor kubisch $PbTiO_3$ op $SrTiO_3$ ($T_{groei} > T_c^{bulk}$) om coherentie te bewerkstelligen door naar de tetragonale toestand met "zelf-spanning" te transformeren in plaats

van in de kubische toestand met grote interne spanningen te blijven of dislocaties te vormen. Dit vormt een fysische uitleg voor de T_c -verschuiving onder epitaxiale spanning zoals berekend met Landau theorie. Voorts laten we zien dat voldoende langzame groei van $PbTiO_3$ leidt tot hoge kwaliteit (001)-georiënteerde dunne lagen met een goede coherentie. De waarneming van zogenaamde “Umweganregung” of dubbele-diffractiepieken in Röntgen-diffractogrammen is bewijs van de goede substraat-filmcoherentie. Met name voor substraat-filmsystemen met goed passende kristalroosters, wordt de waarneming van “Umweganregung”-pieken in Röntgen-diffractie vaak niet als zodanig herkend, maar kan zij wel een krachtige methode zijn om de roosterrelaties te bepalen.

In hoofdstuk 5 breiden we ons onderzoek naar de effecten van epitaxiale spanning op ferroelektrische dunne lagen uit. We laten zien dat dunne lagen van hetzelfde materiaal, $PbTiO_3$, slechts epitaxiaal gespannen zijn op $DyScO_3(110)_o$ substraten tot diktes van 12 nm. Deze enkel georiënteerde dunne lagen vormen 180° domeinen waarvan de periode (D) schaalt met de laagdikte (H) volgens een $D \sim \sqrt{H}$ afhankelijkheid, ook wel bekend als Kittel's wet. De kristalsymmetrie van deze dunne lagen komt overeen met de zogenaamde ac -fase of de zogenaamde r -fase. Deze fasen bestaan niet in het bulkmateriaal en hoewel hun bestaan, in het geval van epitaxiale spanning, theoretisch is aangetoond, waren ze nog niet eerder waargenomen. Deze zogenaamde “overbruggende” fasen tussen de a en c -fase, respectievelijk de aa en c -fase, worden geassocieerd met symmetrieën zonder eenduidige polaire as, overeenkomstig de fasen die gevonden zijn bij de morfotrope fasegrens van PZT. Daarom verwacht men dat deze fasen een grote versterking van de diëlectrische en piezoelektrische constanten en de elektromechanische koppelingsconstanten vertonen.

In $PbTiO_3$ -lagen met diktes boven de 12 nm op $DyScO_3$ vormen 90° -tweelingdomeinen, waardoor de roosterspanning (gedeeltelijk) kan ontspannen. Wij hebben een goed gedefinieerde domeinperiode en een grote ordeningsafstand van deze tweelingdomeinen waargenomen middels atomaire kracht microscopie (AFM), transmissie elektronen microscopie (TEM), Röntgen-diffractie en piezorespons-AFM. We hebben vastgesteld dat de domeinperiode (D) niet schaalt met de kristaldikte middels een \sqrt{H} wet, zoals gebruikelijk voor 90° domeinen in vrijstaande kristallen en voor 180° domeinen in epitaxi-

ale dunne films. We signaleren daarentegen een lineaire afhankelijkheid voor laagdiktes van 30 tot tenminste 100 nm en een ongebruikelijke toename van de domeinperiode voor diktes tussen 12 en 30 nm. Dit gedrag wordt kwalitatief heel goed gereproduceerd door een model waarin de spanningsvelden in de dunne laag worden beschreven door die van fictieve dislocaties. Onze experimentele data zijn de eerste experimentele bevestiging van dit model. We hebben de berekeningen gereproduceerd en het model aan onze data aangepast waardoor we een 90° domeinmuur vormingsenergie van $27\text{mJ}/\text{m}^2$ hebben verkregen. Deze waarde is in zeer goede overeenstemming met de gerapporteerde waarde die met behulp van "eerste-principe" berekeningen is verkregen en laat zien dat de domeinmuren mogelijk zelfs op kamertemperatuur mobiel zijn.

Dit model verschaft echter geen complete beschrijving van het probleem. We laten zien dat de domeinoriëntatie in gedeeltelijk ontspannen dunne lagen met 90° domeinen, gevoelig is voor de elektrische randvoorwaarden, die niet in acht worden genomen in het model. We hebben waargenomen dat, in de afwezigheid van een depolarisatie-veld (kortgesloten dunne lagen), de periodieke 90° domeinen alleen ordenen langs de pseudokubische richting met het grootste verschil in roosterconstanten. Dit duidt erop dat de dunne lagen gespannen zijn in de richting met het kleinere verschil in roosterconstanten. Tenslotte, als het depolarisatie-veld wel een rol speelt (open-circuit), ordenen de domeinen langs beide pseudokubische richtingen in het vlak.

Daarbovenop hebben we een gradiënt van roosterconstanten waargenomen middels Röntgen-diffractie. Dit onthult dat het kristalrooster in dunne lagen met 90° domeinen inhomogeen gespannen is. Voor tetragonale ferroelektrica, waarvan gedacht wordt dat de spanning (tetragonaliteit) en polarisatie sterk gekoppeld zijn, geeft een gradiënt van roosterconstanten aanleiding tot een gradiënt van de polarisatie. Deformatiekaarten van de roosterconstanten uit het vlak, verkregen met TEM, laten zien dat de spanningsgradiënten veroorzaakt worden door een verhoogde compressie in de scherpe hoek van elk domein en een verhoogde rek in elke stompe hoek.

De waarneming van periodieke polaire domeinen met nanometer-afmetingen en de polarisatie alternerend in het vlak en uit het vlak, werpt de vraag op hoe afmetingen de ferroelektrische eigenschappen beïnvloeden. Daarom dragen we in hoofdstuk 6 twee methoden aan, om structuren te ma-

ken waarmee de afmeting- en vorm-afhankelijkheid van $PbTiO_3$ bestudeerd kan worden. We hebben ketens van $PbTiO_3$ nanodeeltjes gemaakt door zelf-organiserende blokcopolymeer nanobuisjes op $SrTiO_3$ te gebruiken. Merkwaardigerwijs kan de morfologie van de nanobuisjes overgedragen worden naar het $PbTiO_3$ door PLD bij kamertemperatuur gevolgd door verwarming. Wij menen dat dit mogelijk is door de voorkeur van het $PbTiO_3$ om te kristalliseren op die delen van het oppervlak die niet bedekt zijn met blokcopolymeer nanobuisjes. We hebben laten zien dat de nanodeeltjes ferroelektrisch zijn en dat de ketens van elkaar gescheiden zijn.

Tot slot hebben we $PbTiO_3/SrTiO_3$ superroosters gefabriceerd met periodes van ongeveer 10 eenheidscellen. Zodoende kunnen we de koppeling bestuderen tussen het ferroelektricum $PbTiO_3$ en het diëlektricum $SrTiO_3$ en de rol van hun grensvlakken. We tonen impedantie-spectroscopie metingen die erop duiden dat het $SrTiO_3$ effectief de lekstroommechanismes in het $PbTiO_3$ vermindert en dat de diëlektrische constante van deze superroosters goed overeenstemt met wat men zou verwachten voor een stoichiometrisch mengsel van de twee materialen. Dit is in tegenstelling met eerdere verslagen met betrekking tot soortgelijke superroosters, gegroeid middels sputtering, die een zeer grote, frequentie-onafhankelijke diëlektrische permittiviteit laten zien. Dit leidt tot de conclusie dat de belangrijke rol die grensvlakken spelen in de ferroelektrische respons van deze materialen niet intrinsiek is, maar afhankelijk van de depositie-techniek.

De belangrijkste uitkomsten en originele resultaten beschreven in dit proefschrift zijn

1. de groei van coherente ferroelektrische lagen tot diktes van 300 nm en de uitleg van dit resultaat;
2. de synthese van periodieke tweelingdomeinen met zeer kleine periode en grote coherentie;
3. de eerste waarneming van een lineaire en niet-monotone schaling van 90° domeinen met de laagdikte;
4. de synthese van nieuwe ferroelektrische structuren met een gereduceerde dimensionaliteit vergeleken met die van dunne lagen, zoals ketens van nano-deeltjes.

