

University of Groningen

## Strain and composition effects in epitaxial ferroelectrics

Rispens, Gijsbert

**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:*

2010

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

*Citation for published version (APA):*

Rispens, G. (2010). Strain and composition effects in epitaxial ferroelectrics: structural studies on  $\text{PbxSr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin films grown by MBE. 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).

**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

Ferroelektrica zijn materialen die een spontane en omkeerbare spontane polarisatie vertonen. Daarnaast zijn alle ferroelektrica ook piezoelektrisch, dat wil zeggen dat er een (sterke) koppeling is tussen elastische spanning en de polarisatie. De eigenschappen van ferroelektrische materialen worden breed toegepast in onder andere condensatoren, geheugen elementen, ultrasoon generators en versnellingsmeters. Het groeien van dunne lagen van ferroelektrica op substraten met een vergelijkbare kristalstructuur maakt het mogelijk de eigenschappen te veranderen (verbeteren) door middel van epitaxiale spanning. Deze spanning komt voort uit het verschil in rooster parameter tussen het substraat en de film. De theorie voorspelt dat de overgangstemperatuur tussen de ferroelektrische en de niet polaire, hoge temperatuur (paraelektrische), fase hoger wordt door een groter epitaxiale spanning, ongeacht of de spanning samendrukkend of uitrekend is. Daarnaast kan epitaxiale spanning ferroelektrische fasen stabiliseren, die niet stabiel zijn in het bulk materiaal. Op de grens tussen ferroelektrische fasen met een verschillende richting van de polarisatie wordt een hoge piezoelektrische en dielektrische respons verwacht, zoals gezien bij de zogenaamde "morphotropische fase grens" van de  $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT), zulke fase grenzen zijn daarom erg interessant voor toepassingen. Voor verschillende ferroelektrische materialen zijn de theoretische fase diagrammen beschikbaar, wat het in principe mogelijk maakt de gewenste eigenschappen te kiezen. Het controleren van de materiaaleigenschappen door middel van de epitaxiale spanning wordt ook vaak "strain tuning" genoemd.

Het doel van dit proefschrift is het verkennen van de mogelijkheden om selectief de eigenschappen van een ferroelektrisch materiaal aan te passen met behulp van de epitaxiale spanning. Het belangrijkste uitgangspunt is, om een preciezere controle te verkrijgen, door de effecten van de kation substitutie en substraat effecten te combineren. Met dit doel zijn dunne lagen van  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  gegroeid op zowel (001)  $\text{SrTiO}_3$  en (110)  $\text{DyScO}_3$  substraten door middel van Moleculaire Bundel Epitaxie (MBE). Röntgen diffractie is gebruikt als belangrijkste techniek om de ferroelektrische eigenschappen te bestuderen.

Hoofdstuk 2 beschrijft het MBE groei proces van  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  films. Er zijn geen eerdere publicaties bekend waarin de groei van  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  films door middel van MBE wordt. (MBE groei van  $\text{PbTiO}_3$  is slechts door enkele groepen gerapporteerd) Het MBE proces kan worden samengevat als een groeiproces waarbij moleculaire of atomaire bundels van de reactanten samenkomen op een verhit substraat oppervlak waar ze reageren tot het gewenste materiaal. Echter, moleculaire bundels worden alleen gevormd als de achtergronddruk in de (vacuüm) groeikamer laag genoeg is. Om aan dit criterium te voldoen en tegelijkertijd films te groeien met weinig onbezette zuurstof posities wordt er een sterker oxiderend gas, zuurstof plasma, gebruikt. Daarnaast wordt de inbouw van zuurstof bevorderd door het gebruik van PbO als lood bron in plaats van metallisch lood. De grote vluchtigheid van zowel Pb als PbO maakt de MBE groei van  $\text{PbTiO}_3$  lastig omdat het eenvoudig weer terug verdampt vanaf het substraat bij de gebruikte substraat temperaturen. Deze complicatie wordt in ons voordeel gebruikt door gebruikt te maken van een adsorptie gecontroleerd groeimechanisme. Hierbij wordt een grote overmaat PbO gebruikt, maar de daadwerkelijke adsorptie wordt gecontroleerd door de aanwezigheid van Ti. Deze methode leidt tot  $\text{PbTiO}_3$  films met een goede stoichiometrie. De directe controle over de moleculaire bundels door sluiters, maakt de substitutie met Sr relatief eenvoudig in vergelijking met meer gebruikelijke, doel gebaseerde, groeimethodes zoals Pulsed Laser Depositie en sputtering.

Hoofdstuk 3 bespreekt het bestuderen van ferroelektrica met Röntgen diffractie (XRD) technieken. De basis van XRD en de verschillende gebruikte geometrieën worden geïntroduceerd. XRD wordt gebruikt om de kristalstructuur te bepalen, en aangezien er in ferroelektrica in het algemeen (en in  $\text{PbTiO}_3$  in het bijzonder) een sterke koppeling is tussen de polarisatie en de structuur, is het een zeer geschikte techniek om de ferroelektrische eigenschappen van dunne lagen te bepalen, waar het direct meten van de functionele eigenschappen moeilijk kan zijn. De relatie tussen de  $c/a$  verhouding (tetragonaliteit) en de polarisatie maakt het mogelijk om de polarisatie te bestuderen vanuit structuur metingen. Gecombineerd met de temperatuursafhankelijkheid kan de tetragonaliteit waardevolle informatie geven over zowel de polarisatie als de fase-overgang. Verder veroorzaken interferentie effecten op de grensvlakken van een polair materiaal subtiële verandering in de beperkte dikte oscillaties rond de Bragg pieken van films. Precieze simulaties van deze patronen geven informatie over de richting van de polarisatie en domein fracties. Wanneer domeinen periodiek zijn, dan kunnen ze satelliet pieken geven rond bepaalde Bragg pieken, waarbij de afstand tussen de satellieten de periodiciteit weergeeft. Daarnaast

zeggen de richting waar deze satellieten verschijnen en de aan- of afwezigheid van satellieten rond bepaalde Bragg pieken iets over de richting van de polarisatie en domein wanden. Hoewel deze effecten beschreven staan in de recente literatuur, illustreren wij de potentie van deze methodes om de polarisatie richting, de terminatie van het substraat of de film of de aanwezigheid van dode lagen te bepalen.

De overgangstemperatuur,  $T_C$ , van  $\text{PbTiO}_3$  is al relatief hoog. Als de overgangstemperatuur nog hoger wordt door samendrukkende spanning, groeit het materiaal in de ferroelektrische fase. In hoofdstuk 4 laten we zien dat het direct in de ferroelektrische fase groeien een belangrijke invloed heeft op de eigenschappen. Pas wanneer een film verwarmd is tot de paraelektrische fase wordt de temperatuursafhankelijkheid van de tetragonaliteit reproduceerbaar. , de temperatuursafhankelijkheid is direct reproduceerbaar, wanneer Sr wordt gebruikt om de overgangstemperatuur te verlagen tot onder de groeitemperatuur, en we dus groeien in de paraelektrische fase. Met behulp van Landau-Ginzburg modellen laten we zien dat een toename van het depolarisatie veld na een bezoek aan de paraelektrische fase dit gedrag kan verklaren. De films die in de ferroelektrische fase gegroeid zijn, hebben, voordat ze verhit worden tot de paraelektrische fase, een domeinstructuur die niet in evenwicht is, daarnaast hebben ze een hogere lekkage van elektronen door de film.

In het algemeen blijkt de experimentele verificatie van de theoretische spannings-fase diagrammen moeilijk door het beperkte aanbod aan geschikte substraat materialen. In hoofdstuk 5 gebruiken we kation substitutie om de roosterparameters van de film aan te passen. Hierdoor kunnen we de epitaxiale spanning continu veranderen. Wij hebben dit concept toegepast door  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  films te groeien op zowel  $\text{SrTiO}_3$  als  $\text{DyScO}_3$  substraten. Aangezien te verwachten is dat kation substitutie meer invloed heeft dan alleen het veranderen van de roosterparameters, wordt Landau-Ginzburg theorie gebruikt om de verwachte fase diagrammen te berekenen. Hoewel samendrukkend gespannen  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  niet een heel enerverend systeem is vanuit theoretisch oogpunt, laat de groei van deze films zien dat zowel onze Landau-Ginzburg aanpak werkt, als het concept van spannings en compositie aanpassing.  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  op  $\text{DyScO}_3$ , wat onder uitrekkende spanning staat, heeft een interessanter fase diagram, met fase grenzen en lage symmetrie fasen waar een hoge piezoelektrische en dielektrische respons wordt verwacht. Experimenteel is er een fase grens gevonden bij de berekende compositie. Ook is er een nieuwe, in het vlak gepolariseerde, ferroelektrische fase geobserveerd, overeenkomstig met theoretische voorspellingen. Echter, het blijkt ook dat de dikte van de gegroeide films te groot is om de epitaxiale spanning volledig vast te houden in de volledige compositie reeks en

dat voor de Pb rijke composities relaxatie door domein formatie heeft plaatsgevonden.

Kortom, epitaxiale spanning kan gebruikt worden om de eigenschappen van ferroelektrica te veranderen en nieuwe ferroelektrische fasen te stabiliseren. Het verhogen van de overgangstemperatuur tot boven de groeitemperatuur leid tot een situatie die niet in evenwicht is en belangrijke invloed heeft op de eigenschappen. Het combineren van epitaxiale spanning en compositie maakt het mogelijk om de spanning continu aan te passen en zo fasen te stabiliseren die noch in bulk, noch in pure materialen beschikbaar zijn.