

Raport Stiintific si Tehnic

Titlu Proiect: Investigarea interfetelor metal- feroelectric la nivel micro și nanometric

Partener Roman: Laboratorul de structuri si materiale multifunctionale, Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, str. Atomistilor 105 bis, Magurele, 077125, Romania

Partner Francez: RF Components Laboratory, CEA, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 France

Durata proiectului: 36 luni (data de incepere 1 octombrie 2010)

Obiectivele generale: Obiectivul general al proiectului este acela de a studia constructia interfetei metal-feroelectric si dinamica compensarii de sarcina in relatie cu comutarea polarizarii. Rezultatele la scala nanometrica vor fi comparate cu cele obtinute din masuratori electrice efectuate la scara macroscopica pe condensatori standard metal-feroelectric-metal (MFM). Deasemenea, mecanismul compensarii de sarcina la interfata metal-feroelectric va fi comparat cu cel raportat in cazul unei suprafate libere a feroelectricului. Scopul proiectului este de a stabili o legatura stransa intre cauzele "microscopice" rezultate din investigatii specifice de suprafata/interfata la scara nanometrica si consecintele "macroscopice" ale acestora detectabile prin caracterizari electrice la scara macro ale structurilor MFM.

Intregul proiect se bazeaza pe ideea ca, intr-un material feroelectric de calitate structurala cat mai apropiata de a unui monocristal, polarizarea se termina cu doua straturi de sarcina superficiala, unul incarcat negativ si altul pozitiv. Pentru a avea o polarizare maxima aceste sarcini trebuie total compensate cu sarcini de semn opus altfel, ele vor genera un camp de depolarizare ce va conduce la aparitia de domenii polarizate invers. Astfel, starea de polarizare poate influenta formarea interfetei metal-feroelectric.

Etapa I. Primele depuneri de straturi feroelectrice prin cele doua metode: PLD si MBE-sablon

Obiectivul etapei: pregatirea suportilor si initierea activitatilor privind depunerea straturilor subtiri feroelectrice.

Rezumat

Din cauza duratei mici pentru etapa 1 (doar 2 luni si jumatate), in planul de realizare a proiectului activitatile au fost concentrate pe doua directii principale:

AI. 1. Pregatire suporti

AI. 2. Depunere straturi subtiri

In cele ce urmeaza vor fi prezentate principalele rezultate obtinute.

AI.1. Studii privind pregătirea suportilor monocristalini de SrTiO₃ dopat cu Nb (prescurtat STON)

Suportii de STON au fost cumparati de la firma CrysTech, Germania.

Suportii de STON au fost curatati in solutie buffer NH₄F+HF. Scopul introducerii in solutie acida, urmata de tratament termic la temperatura ridicata, a fost acela de a obtine reconstructia suprafetei, respectiv terase care sa permita cresterea epitaxiala a straturilor depuse ulterior.

Dupa curatarea suportilor de STON in solutie de NH₄F+HF, s-a realizat caracterizarea morfologica si structurala a acestora prin microscopie de forta atomica (AFM) si prin difractie de raze X (XRD). Imaginile AFM de mai jos demonstreaza aparitia teraselor pe suportii de STON in urma tratamentului de curatare in solutie de NH₄F+HF

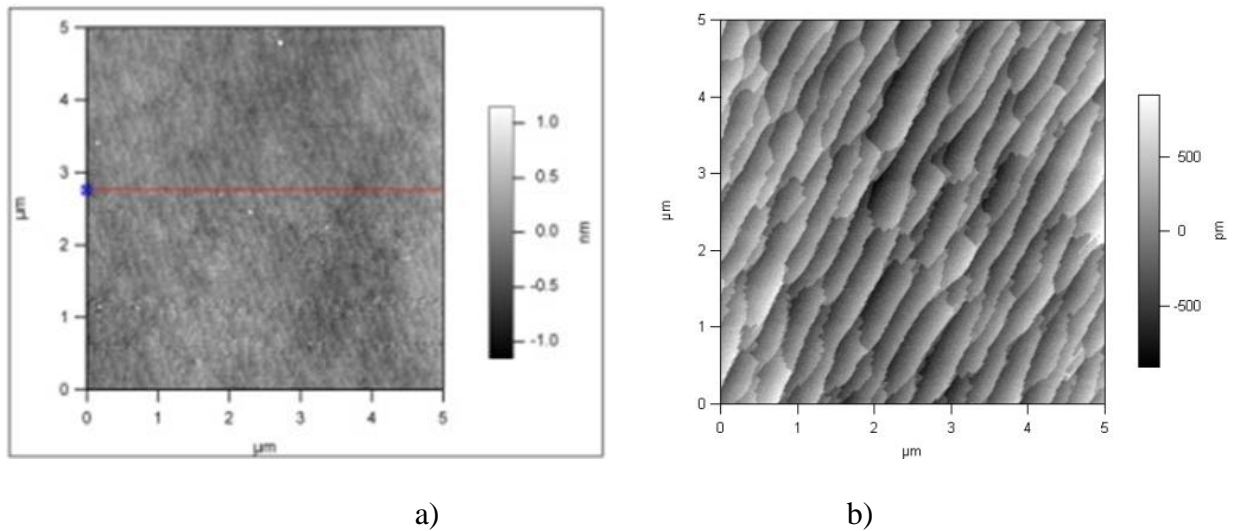


Figura1: Imaginea AFM pentru a) suport STON si b) suport STON dupa curatare in solutie buffer NH₄F+HF si tratament la 1000°C timp de 8 h.

In vederea obtinerii unor informatii structurale mai detaliate prin difractie de raze X, s-au efectuat scanari simetrice in raport cu planul STON (001) (2Theta-Omega scan), in jurul reflexelor de diferite ordine pe aceste plane. Alinierea substratului prin corectia de cut-off are ca efect cresterea spectaculoasa a intensitatii liniilor substratului, asociat cu scaderea largimii, permitand determinarea mai exacta a pozitiei si profilului real al picurilor.

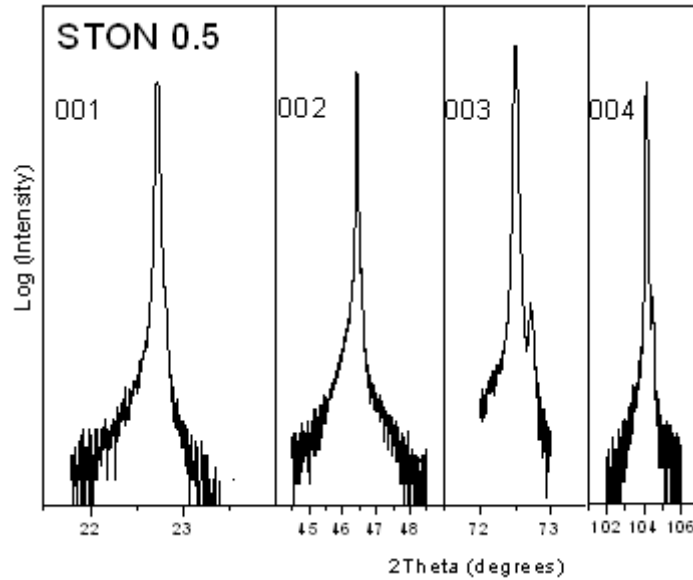


Figura.2. 2θ-ω scan in jurul reflexelor de diferite ordine corespunzatoare planului STON (001).

AI.2. Studii privind depunerea straturilor subtiri pe suporti monocristalini de SrTiO₃ dopat cu Nb (prescurtat STON)

Au fost depuse filme subtiri de titanat zirconat de plumb (PZT) cu raport Zr/Ti 20/80, cu strat buffer de rutenat de strontiu (SRO), prin metoda de depunere in fascicol laser pulsant (PLD), utilizand un laser excimer KrF (248 nm). Tintele de SRO si PZT utilizate pentru depunere au puritate de 99 %. Detaliile privind conditiile de depunere sunt date in tabelul de mai jos:

TABELUL 1. Structuri PZT_{20/80}/SRO/STON

Compozitie Suport	Structura proba	Conditii de depunere	Observatii
STON	PZT _{20/80} /SRO/ STON	SRO: 700 ⁰ C, 2J/cm ² , 5Hz, d _T - _s = 6cm, PO ₂ = 0.133mbar, 1500 pulsuri PZT: 575 ⁰ C, 2J/cm ² , 10Hz, d _T - _s = 6cm, PO ₂ = 0.2 mbar,	Dupa fiecare depunere s-a realizat tratament in 1 bar de O ₂ , urmat de racire cu 20 ⁰ C/min pana la 200 ⁰ C

Dupa depunerea fiecarui strat s-a realizat o caracterizare morfologica si structurala amanuntita in vederea obtinerii de informatii legate de interfete, dupa cum urmeaza:

Studii de microscopie de forta atomica (AFM)

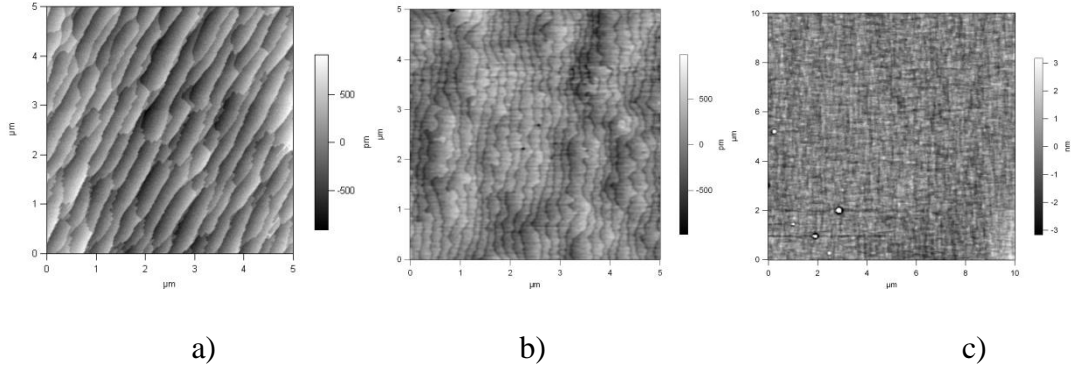


Figura 3. Imaginea AFM pentru: a) suport STON curatat in $\text{NH}_4\text{F}+\text{HF}$, b) film subtire de SRO, c) film subtire de PZT

Din analiza realizata cu microscopul de forta atomica reiese ca in urma depunerii stratului de SRO, rugozitatea filmului ramane de ~ 1 nm, iar dupa depunerea stratului de PZT, rugozitatea este in continuare mica ~ 3 nm, conform datelor din literatura putem spune ca atat stratul de SRO cat si cel de PZT au crescut epitaxial, lucru confirmat si de analiza prin difractie de raze X ce urmeaza a fi prezentata mai jos.

Studii de difractie de raze X

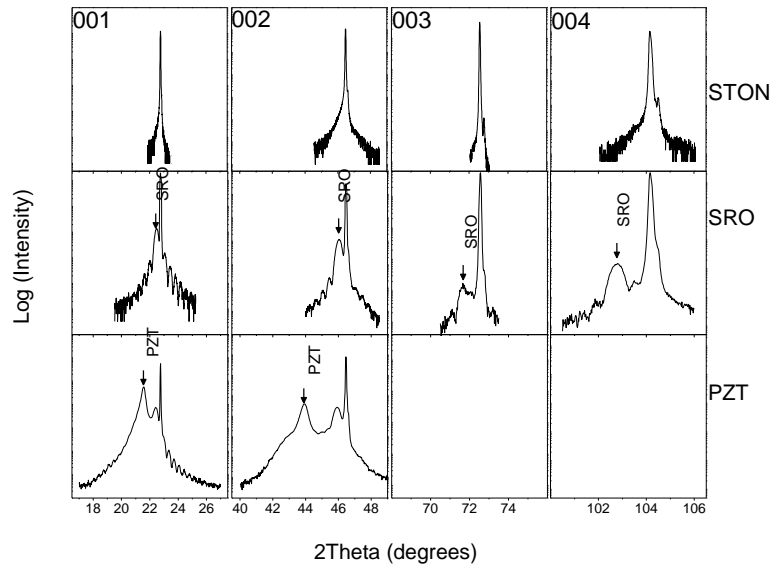


Figura 4. $2\theta-\omega$ scan in jurul reflexelor de diferite ordine corespunzatoare planului STON (001).

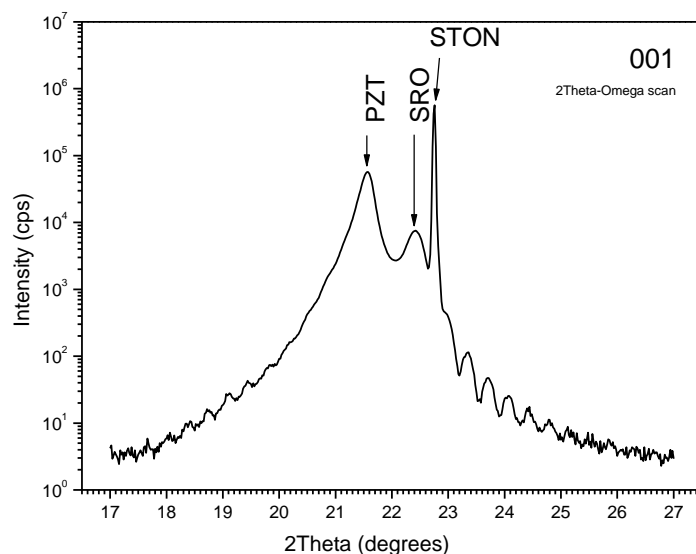


Figura 5. Detaliu: 2θ-ω scan in jurul maximului STO 001

Figurile 4 si 5 arata ca oscilatiile intensitatii din jurul maximului de difractie sunt asociate cu SRO, indicand caracterul monocristalin al acestuia. Perioada oscilatiilor permite determinarea grosimii filmului.

Rezultate numerice

Dimensiunea de cristalit (≈ grosimea) SRO:

Din oscilatiile intensitatii in jurul maximului de difractie SRO(001) s-a determinat lungimea de coerenta in directia normala pe film, L_{\perp} , utilizand relatia:

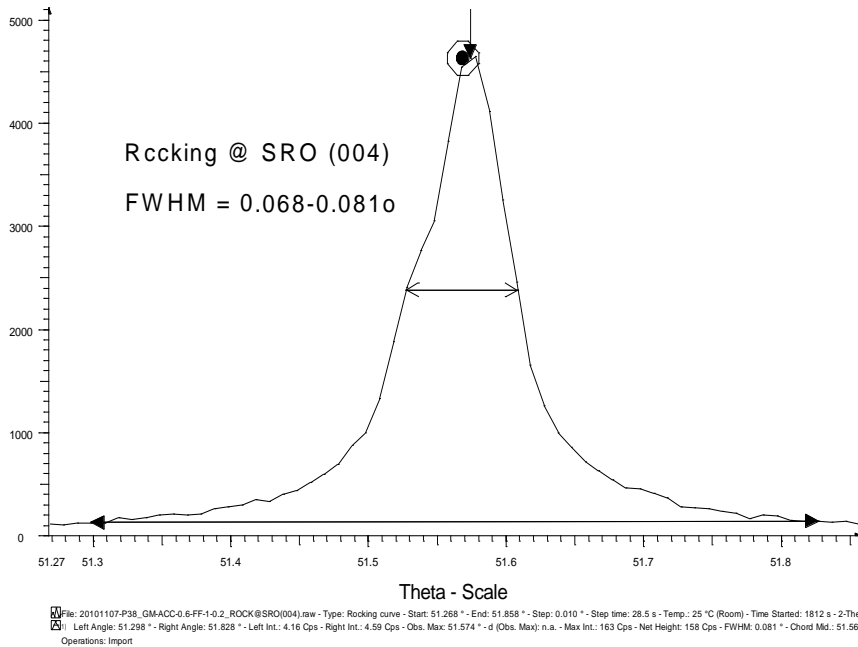
$$1/L_{\perp} = 1/d_{n+1} - 1/d_n,$$

unde $d = \lambda/2\sin\theta$, θ fiind unghiul corespunzator unui maxim al oscilatiilor; d_n si d_{n+1} se refera la valorile corespunzatoare la doua maxime succesive ale oscilatiilor.

$$L_{\perp} = 258 \text{ \AA}, 253 \text{ \AA}, 253 \text{ \AA}$$

$$\text{Media: } L_{\perp} \approx 255 \text{ \AA} \approx 25 \text{ nm}$$

Gradul de dezorientare a axei c a SRO in raport cu normala la suprafata probei a fost determinat din curba rocking in jurul maximului SRO (004), prezentata in figura 6.



Largimea la semiinaltime a acestei curbe:

$$FWHM \approx 0.07^\circ \approx 250 \text{ arcsec}$$

Profilul curbei rocking prezinta un umar, datorat probabil mozaicitatii substratului, manifestata prin spoturi si in maparile (h,l) . Curba rocking a SRO reflecta nu numai inclinarea cristalitelor SRO fata de substrat ci si mozaicitatea substratului.

Parametrii de retea out-of-plane si in-plane au fost determinati pe baza pozitiilor maximelor de difractie asociate structurii investigate. Pozitiile au fost determinate fie din scanare 2Theta-Omega simetric fata de planele investigate, fie din maparile in spatiul reciproc. Determinarea parametrului de retea din pozitia picului determinat din scanarea 2Theta-Omega se face pe baza relatiei Bragg:

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta_{hkl}$$

Distanta interplanara asociata maximului de difractie investigat este legata de parametrii retelei cristaline prin relatii specifice sistemului de cristalizare. Sunt necesare atatea maxime de difractie cati parametri de retea distincti are retea. Ex pt sistemul cubic, caracterizat de lungimea laturii celulei elementare (a) este necesar un singur pic, iar pt sistemul tetragonal (parametri a si c) sunt necesare 2 picuri. Daca numarul picurilor disponibile este mai mare decat cel strict necesar, parametrii se determina in general prin metoda celor mai mici patrate, pentru a reduce efectul erorilor experimentale. Precizia de determinare a distantelor interplanare creste cu unghiul de difractie pentru ca creste dispersia unghiulara determinata de dispersia distantelor interplanare: $\Delta\theta = -(\Delta d/d) \tan \theta$ (presupunand $\Delta\lambda=0$ -conditie practic indeplinita in montajul difractometric de inalta rezolutie).

Determinarile bazate pe maparile in spatiul reciproc in reprezentare (h,l) (h si l reprezinta indici Miller) se raporteaza la nodul substratului in vecinatatea caruia se efectueaza maparea, parametrii reciproci ai substratului (a_s^* si c_s^*) constituind etalonul de masurare in aceasta reprezentare. Valorile de pe abscisa, asociati cu parametrul in-plane, se calculeaza ca:

$$a^* = h_{exp} a_s^*$$

iar valorile pe ordonata, asociati cu parametrul out-of-plane ca:

$$c^* = l_{\text{exp}} c_S^*$$

Pentru sisteme ortogonale (cubic, tetraedric, ortorombic) parametrii in spatiul direct sunt inversele parametrilor reciproci:

$$a = 1/a^*$$

$$c = 1/c^*$$

Parametrii de retea obtinuti experimental sunt trecuti in tabelul de mai jos*:

Proba	STON		SRO		PZT	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
Valori de referinta ICDD	3.905	3.905	3.910	3.910	3.9525	4.1484
STON 0.5	3.906 (103)	3.906 (004)				
SRO/STON	3.906 (103)	3.906 (004)	3.906 (hl103)	3.943 (004)		
PZT/SRO/STON		3.906 (004)	3.907 (hl-103)	3.950 (004) 3.950 (hl-002) 3.949 (hl-103)	3.966 (hl-103)	4.118 (004) 4.120 (hl-103)

* Alaturi de valoarea parametrului am specificat in paranteza modul de determinare, cu urmatoarele semnificatii:

(004) – 2Theta-Omega scan @ (004)

(103) - 2Theta-Omega scan @ (103)

(hl 103) – mapare in spatiul reciproc in jurul nodului (103)

(hl 002) – mapare in spatiul reciproc in jurul nodului (002)

Concluzii rezultate din analiza de difractie de raze X privind structura filmelor depuse pe STON

Filmele sunt orientate cu planele (001) paralele cu substratul:

$$c_{\text{PZT}} \parallel c_{\text{SRO}} \parallel c_{\text{STON}}$$

Planele SRO (001) si PZT (001) sunt rotite astfel incat sa indeplineasca relatia de heteroepitaxie, adica astfel incat:

$$a_{\text{PZT}} \parallel a_{\text{SRO}} \parallel a_{\text{STON}}$$

Concluzii la finalul primei etape

Obiectivele etapei au fost atinse integral. Au fost obtinute primele straturi feroelectrice, iar rezultatele preliminare ale analizei de raze X indica caracterul epitaxial al acestor straturi. Aceste filme vor supuse apoi investigatiilor PFM in etapa 2. Rezultatele vor constitui baza unei prime lucrari stiintifice, ce urmeaza a fi trimisa la publicat in jurnalul Thin Solid Films sau in jurnalul Materials Science and Engineering B.