



UNIVERSITAT<sub>DE</sub>  
BARCELONA

# Creixement i estructura local de capes primes epitaxials de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

Jofre Ventura Altozano



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 3.0. Spain License.**

Creixement i estructura local de  
capes primes epitaxials de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

Jofre Ventura Altozano

novembre de 2015





UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona

# Creixement i estructura local de capes primes epitaxials de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

Jofre Ventura Altozano

**Programa de Doctorat:** Física (H0D01)

**Directors:** Dr. Manuel Varela Fernández  
Dra. Lourdes Fàbrega Sánchez

**Tutor:** Dr. Manuel Varela Fernández

Memòria presentada per a l'obtenció del grau de  
Doctor per la Universitat de Barcelona

Barcelona, novembre de 2015

Aquest treball s'ha dut a terme al Grup d'Estructures en Capa Fina per a l'Espintrònica (GECFE) del Departament de Física Aplicada i Òptica de la Universitat de Barcelona, en el marc d'un programa de recerca finançat pels projectes MICINN MAT2008-06761-C03, MAT2011-29269-C03, MAT2011-27470-C02, Consolider Ingenio CSD2009-00013 (Imagine) i Nanoselect CSD2007-00041.

Als qui m'han dut fins aquí,  
els meus pares i avis,  
i als qui em fan anar més enllà,  
la Sandra i el Roger.

*Al meu entendre són vanes i plenes d'errors  
les ciències que no són nascudes de l'experiència,  
mare de tota certesa.*

Leonardo da Vinci (1452-1519)

# Índex

<b>Resum</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Objectius i esbós de la tesi</b>	<b>9</b>
Bibliografia . . . . .	15
<b>I Introducció</b>	<b>17</b>
<b>1 BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>19</b>
1.1 Diagrama de fases . . . . .	19
1.2 Estructura local i ordre polar . . . . .	26
1.3 Estudis en capes primes de BZT . . . . .	42
Bibliografia . . . . .	47
<b>II Experimental</b>	<b>53</b>
<b>2 Tècniques experimentals</b>	<b>55</b>
2.1 Tècnica de dipòsit per làser polsat . . . . .	55



## Índex

2.1.1	Fabricació dels blancs de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . . . . .	58
2.1.2	Dipòsit de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ sobre $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	59
2.2	Mesura de gruixos . . . . .	62
2.2.1	Reflectometria de raigs X . . . . .	62
2.3	Caracterització morfològica i microestructural . . . . .	64
2.3.1	Microscòpia de forces atòmiques . . . . .	64
2.3.2	Microscòpia electrònica de transmissió . . . . .	66
2.4	Caracterització estructural . . . . .	69
2.4.1	Diffractometria de raigs X . . . . .	69
2.4.2	Espectroscòpia Raman . . . . .	74
2.5	Anàlisi composicional . . . . .	77
2.5.1	Espectroscòpia dispersiva de raigs X . . . . .	77
2.6	Caracterització òptica . . . . .	78
2.6.1	El·lipsometria espectroscòpica . . . . .	78
	Bibliografia . . . . .	83
<b>III Resultats</b>		<b>85</b>
<b>3 Optimització de les condicions de dipòsit</b>		<b>87</b>
3.1	Dependència en temperatura . . . . .	87
3.2	Dependència en pressió . . . . .	90
	Bibliografia . . . . .	93
<b>4 Estructura cristal·lina i composició química</b>		<b>95</b>
4.1	Propietats estructurals . . . . .	95
4.1.1	Fase i textura . . . . .	95
4.1.2	Relació d'epitàxia i estructura de dominis . . . . .	100
4.1.3	Mapes d'espai recíproc i paràmetres de xarxa . . . . .	104

4.2	Composició química . . . . .	111
	Bibliografia . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Microestructura i caracterització de defectes</b>	<b>117</b>
5.1	Morfologia superficial . . . . .	117
5.2	Microestructura i mode de creixement . . . . .	121
5.3	Caracterització de defectes. . . . .	126
5.3.1	Mecanisme de relaxació mitjançant la introducció de dislocacions. . . . .	135
	Bibliografia . . . . .	141
<b>6</b>	<b>Propietats vibracionals i òptiques</b>	<b>143</b>
6.1	Propietats vibracionals. Estructura local del BZT . . . . .	143
6.1.1	Caràcter ferroelèctric del BZT . . . . .	150
6.2	Propietats òptiques. . . . .	162
6.2.1	Energia de la banda prohibida i segregació de fases . . . . .	170
	Bibliografia . . . . .	175
<b>IV</b>	<b>Conclusions</b>	<b>181</b>
<b>7</b>	<b>Conclusions</b>	<b>183</b>
<b>V</b>	<b>Apèndix</b>	<b>189</b>
<b>A</b>	<b>Creixement epitaxial i relaxació</b>	<b>191</b>
<b>B</b>	<b>Defectes en cristalls</b>	<b>201</b>

## Índex

<b>C Conversió de dades el·lipsomètriques</b>	<b>213</b>
<b>Publicacions i presentacions a congressos</b>	<b>225</b>
<b>Agraïments</b>	<b>235</b>

# Resum

La solució sòlida  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) presenta un ampli ventall de propietats dielèctriques que la fan interessant tant des del punt de vista fonamental com d'aplicacions. Els estudis del BZT en forma massica han mostrat que el ferroelèctric  $\text{BaTiO}_3$  i el paraelèctric  $\text{BaZrO}_3$  no es barregen a escala nanomètrica, sinó que precipiten respectivament en regions polars (PNR) i no polars. Les regions no polars destorben la ferroelectricitat de llarg abast del  $\text{BaTiO}_3$  i provoquen una interacció de curt abast entre les PNR en un comportament anomenat relaxor. En contrast amb els relaxors convencionals de solucions sòlides heterovalents, on les PNR generen camps elèctrics aleatoris responsables d'aquest comportament, a la substitució homovalent de  $\text{Ti}^{4+}$  per  $\text{Zr}^{4+}$  del BZT, l'abast de l'ordre polar és regulada exclusivament per la fracció volúmica i mida de les PNR. Això fa que l'estudi del BZT pugui resultar útil envers la comprensió del comportament relaxor.

Amb la finalitat d'estudiar aquests comportaments en capes primes epitaxials i l'efecte de la influència del substrat, a més d'analitzar l'estructura cristal·lina i el creixement de les capes, en aquesta tesi s'han dipositat capes primes de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001) en

## Resum

tot el rang de composicions,  $0 \leq x \leq 1$ , mitjançant la tècnica d'ablació làser. S'ha mesurat la seva composició química i se n'ha caracteritzat sistemàticament l'estructura cristal·lina mitjana i local, microestructura, ordre polar i energia de la banda prohibida (*bandgap*) mitjançant espectroscòpia dispersiva de longitud d'ona de raigs X, difractometria de raigs X, microscòpia de forces atòmiques, microscòpia electrònica de transmissió, espectroscòpia Raman i el·lipsometria espectroscòpica.

L'optimització dels paràmetres tecnològics de dipòsit ha permès l'obtenció de capes primes epitaxials d'una elevada qualitat cristal·lina i baix contingut de vacants d'oxigen. Malgrat l'elevat desencaix de xarxa entre el BZT i el  $\text{SrTiO}_3$  (de  $\sim 2.2\%$  a  $\sim 6.9\%$ ), les capes presenten un domini cristal·lí únic amb relació epitaxial del tipus cub-sobre-cub. Independentment de la seva composició, totes les capes de BZT són completament relaxades i amb paràmetres de xarxa similars als del material massic. L'anàlisi de la seva microestructura ha evidenciat que el creixement és 3D, amb morfologia columnar en volum i granular en superfície. L'alliberament de les tensions elàstiques s'aconsegueix mitjançant la formació majoritària de defectes cristal·lins durant les primeres etapes del creixement, específicament a través de mitjos bucles de dislocacions de falca negatives del tipus  $a\langle 100 \rangle$ .

La valoració de l'abast de l'ordre polar mitjançant espectroscòpia Raman ha permès determinar que, com a conseqüència de la semblança entre les cel·les cristal·lines respectives, els rangs composicionals dels diversos comportaments ferroelèctrics de les capes de BZT coincideixen amb els del material massic. L'entorn atòmic del Ti roman gairebé invariant respecte el del  $\text{BaTiO}_3$  independentment de

la fracció molar de Zr  $x$ . Per tant, a les capes de BZT l'estructura cristal·lina mitjana és diferent de la local, i les regions polars nanomètriques tenen la mateixa simetria romboèdrica del BaTiO<sub>3</sub>. L'energia de la banda prohibida del BZT és asimètrica amb la composició, indicant que el BZT és una solució sòlida no ideal on les regions polars nanomètriques detectades poden originar-se a causa de la tendència inherent a la segregació de fases del material.

Resum

# Abstract

The  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) solid solution presents a wide range of dielectric properties which are interesting from a fundamental point of view and for applications. The studies of bulk BZT have shown that ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  and paraelectric  $\text{BaZrO}_3$  do not mix at the nanometer scale, but precipitate respectively in polar (PNR) and non-polar regions. The long range ferroelectricity of  $\text{BaTiO}_3$  is disrupted by the non-polar regions, causing a short range interaction between the PNR's in a behavior called relaxor. As opposed to conventional relaxors of heterovalent solid solutions, where the PNR's generate random electric fields responsible of this behavior, in the homovalent substitution of  $\text{Ti}^{4+}$  by  $\text{Zr}^{4+}$  of BZT, the polar order extent is controlled exclusively by the volume fraction and size of the PNR's. The study of BZT may, thus, be useful towards a better comprehension of the relaxor behavior.

With the purpose of studying these behaviors in epitaxial thin films and the effect caused by the influence of the substrate, as well as analyzing the crystal structure and growth of the films, in this thesis, thin films of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  covering the complete range of compositions,  $0 \leq x \leq 1$ , have been deposited on  $\text{SrTiO}_3$  (001) by the laser



## Abstract

ablation technique. Their chemical composition, average and local crystal structure, microstructure, polar order and bandgap energy have been systematically characterized by means of wavelength dispersive spectroscopy, atomic force microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and spectroscopic ellipsometry.

The optimization of the technological parameters of deposition has allowed obtaining high crystal quality epitaxial thin films with a low content of oxygen vacancies. Despite the high lattice mismatch between BZT and SrTiO<sub>3</sub> (from  $\sim 2.2\%$  to  $\sim 6.9\%$ ), the films present a single crystal domain with a cube-on-cube epitaxial relationship. Regardless of their composition, all the BZT films are fully relaxed, with lattice parameters similar to those of bulk material. The analysis of their microstructure has evidenced that the growth is 3D, with a columnar morphology in volume and a granular morphology in surface. The release of elastic strain is achieved through a major formation of crystal defects during the first growth stages, specifically through the inclusion of half loops of  $a\langle 100 \rangle$  negative edge dislocations.

The valuation of the polar order extent by Raman spectroscopy has allowed to determine that, as a consequence of the similarity between their respective crystal lattices, the compositional ranges of the diverse ferroelectric behaviors of the BZT films coincide with those of bulk material. Regardless of the Zr molar fraction  $x$ , the Ti atomic environment remains almost invariant with regard to that of BaTiO<sub>3</sub>. Therefore, the average crystal structure is different from the local one in the BZT films, and the polar nanoregions have the rhombohedral symmetry of BaTiO<sub>3</sub>. The bandgap energy versus composition of BZT is asymmetric, indicating that it is a non-ideal solid

## Abstract

solution where the detected polar nanoregions may be formed as a consequence of the inherent tendency to phase segregation of the material.

## Abstract

# Objectius i esbós de la tesi

El  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) és un material que presenta un ampli ventall de propietats dielèctriques interessants des del punt de vista fonamental i d'aplicacions [1]. La barreja del  $\text{BaTiO}_3$  i del  $\text{BaZrO}_3$  dista de ser homogènia, i en l'escala nanomètrica es produeix una segregació en regions polars riques en Ti (*polar nanoregions*, PNR) i en regions no polars riques en Zr [2]. L'augment del contingut de Zr disminueix tant la fracció volúmica com la mida de les PNR i causa l'aparició d'un comportament ferroelèctric anomenat relaxor, on les fluctuacions tèrmiques de la polarització de les PNR són regulades per interaccions de curt abast [3].

La majoria de relaxors, com el modèlic  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ , són substitucions heterovalents (*i.e.* d'ions amb diferent càrrega elèctrica) on les PNR es formen com a conseqüència d'ordenaments de càrrega i provoquen camps elèctrics aleatoris [4,5]. En canvi, cap d'aquests mecanismes és present a la substitució homovalent (*i.e.* d'ions amb igual càrrega elèctrica) del BZT. Es creu que les PNR apareixen al BZT perquè així les tensions locals són inferiors a les d'una distribució catiònica aleatòria [6], i s'ha proposat que la diferència dels radis iònics del  $\text{Zr}^{4+}$  i del  $\text{Ti}^{4+}$  introdueix camps elàstics aleatoris que po-

## Objectius i esbós de la tesi

den afectar els desplaçaments no-centrosimètrics dels ions  $\text{Ti}^{4+}$  [7,8], però encara no es coneix ni com ni a quina escala es construeixen aquests camps elàstics.

Curiosament, la formació de les PNR al BZT pot ser explicada de manera senzilla mitjançant mecanismes termodinàmics. Lee *et al.* han mostrat que l'evolució de l'energia de la banda prohibida (*bandgap*) del BZT amb la composició és fortament asimètrica i indicativa d'un caràcter de solució sòlida no ideal [9]. D'acord amb això, l'entalpia de mescla no nul·la deguda a la no-idealitat de la solució sòlida produeix una barreja estadísticament no aleatòria dels compostos constituents i actua com a motor inherent per a la segregació de fases.

Atesa la rellevància de les PNR, l'estructura local del BZT ha estat analitzada mitjançant espectroscòpia Raman [8,10–12], absorció de raigs X d'estructura fina estesa (*extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) [4,13], i dispersió de neutrons [14,15]. S'ha determinat que la simetria de les PNR és romboèdrica com a la fase ferroelèctrica de baixa temperatura del  $\text{BaTiO}_3$ , i que els entorns atòmics (*i.e.* distàncies interatòmiques i desplaçaments catiónics) del Zr i del Ti són invariants respecte el del  $\text{BaZrO}_3$  i el del  $\text{BaTiO}_3$ . Això ha evidenciat que els àtoms de Zr actuen com a centres de dilatació que regulen la longitud de correlació entre les PNR i, per tant, que la variació gradual de les propietats físiques del BZT rau exclusivament en aquest fet.

El BZT obre, doncs, una ruta interessant cap a la comprensió del comportament relaxor, i per això és atractiu des d'un punt de vista fonamental [7,16–18]. És més, degut a recents treballs sobre les excepcionals propietats piezoelèctriques dels monocristalls de re-

laxors [19,20], es creu que les composicions de BZT amb aquest comportament poden ser prometedores com a part activa en dispositius electromecànics [4].

De cara a l'aplicació en dispositius microelectrònics és imprescindible l'obtenció de capes primes de BZT amb una elevada qualitat cristal·lina. La fabricació i caracterització de capes primes de BZT amb composicions al voltant d' $x = 0.2$ , on existeix una transició de fase difosa però no comportament relaxor [1], ha rebut una notable atenció els últims anys per la seva potencial aplicació en dispositius sintonitzables com els filtres de banda, desplaçadors de fase, xarxes d'acomodació d'impedància, etc. Mitjançant l'ús de tècniques de dipòsit i substrats diversos, s'han obtingut des de capes policristal·lines fins a epitaxials, el que ha permès determinar, com era d'esperar, que les fronteres de gra i les desorientacions entre grans en capes policristal·lines repercuteixen negativament en les propietats funcionals del BZT [21].

És més, els defectes cristal·lins en les capes poden ser molt diferents dels defectes en el material massís, i en concret les capes epitaxials poden tenir tensions induïdes pel substrat que poden fer variar força l'estructura general i local del material, alterant-ne les propietats funcionals, en especial en un material barreja com aquest en què, com ha quedat palès, l'estructura local és tan important. Malgrat la rellevància d'aquests aspectes, ni s'han caracteritzat amb detall les propietats cristal·lines de les capes primes epitaxials de BZT, ni tampoc s'han determinat els defectes presents. Tanmateix, l'estudi de l'estructura local del BZT només s'ha dut a terme en capes primes policristal·lines en un rang ampli però incomplet de composicions [22, 23].

## Objectius de la tesi

En aquesta tesi s'han crescut capes primes epitaxials de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001) en tot el rang de composicions,  $0 \leq x \leq 1$ , mitjançant dipòsit per làser polsat, una de les tècniques més emprades en l'epitàxia d'òxids complexes. S'ha mesurat la seva composició química i s'ha realitzat una caracterització sistemàtica de la seva estructura cristal·lina i de defectes, per tal d'analitzar com afecten les tensions a la relaxació i al mode de creixement de les capes primes. S'ha estudiat l'estructura local i el caràcter ferroelèctric del BZT mitjançant espectroscòpia Raman que, a diferència de les mesures dielèctriques macroscòpiques, permet identificar la presència de regions polars nanomètriques al BZT i resoldre'n la simetria. S'han determinat les propietats òptiques del BZT mitjançant el·lipsometria espectroscòpica, i s'ha analitzat si l'energia de la banda prohibida (*bandgap*) és indicativa d'un comportament de solució sòlida no ideal amb tendència inherent a la segregació de fases. Així, aquesta tesi pretén aportar una major comprensió dels següents aspectes:

- (i) L'estructura cristal·lina del  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  en capes primes epitaxials sobre  $\text{SrTiO}_3$  i la seva evolució amb la composició.
- (ii) Els defectes presents al sistema  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  i la seva relació amb els mecanismes de relaxació i mode de creixement de les capes primes.
- (iii) La detecció de regions polars nanomètriques, l'anàlisi de l'estructura local, i l'avaluació del comportament ferroelèctric del  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  mitjançant espectroscòpia Raman.

- (iv) La relació entre l'energia de la banda prohibida (*bandgap*) i la tendència inherent a la segregació de fases del  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ .

## Esbós de la tesi

Els dos primers capítols conformen la introducció al material estudiat i les tècniques experimentals emprades:

El **capítol 1** és un repàs a la literatura del BZT prestant especial atenció als aspectes relacionats amb les PNR. Es presenta el seu diagrama de fases en referència a l'estructura cristal·lina i les propietats dielèctriques. Es mostren els resultats més significatius aportats pels estudis d'espectroscòpia Raman, d'EXAFS i de dispersió de neutrons. Finalment, es revisa la literatura de capes primes de BZT en aquest sentit.

El **capítol 2** descriu les tècniques experimentals utilitzades per a la realització de la recerca plantejada. Això inclou un breu repàs al creixement de capes primes per dipòsit amb làser polsat i a les diverses tècniques de caracterització emprades: reflectometria de raigs X, microscòpia de forces atòmiques, microscòpia electrònica de transmissió, difractometria de raigs X, espectroscòpia Raman, espectroscòpia dispersiva de raigs X i el·lipsometria espectroscòpica.

La descripció dels resultats experimentals de la tesi es troba als capítols del 3 al 6:

El **capítol 3** es dedica al creixement epitaxial de les capes: a l'anàlisi de les condicions de dipòsit i a la variació d'aquestes per a la seva optimització. Mantenant la composició  $x = 0.2$ , s'han analitzat els paràmetres següents: temperatura del substrat i pressió de dipòsit.



## Objectius i esbós de la tesi

El **capítol 4** presenta l'estudi de l'estructura cristal·lina mitjana i la composició química de les capes primes de BZT, caracteritzades mitjançant difractometria de raigs X i espectroscòpia dispersiva de raigs X, respectivament. S'hi exposa la relaxió epitaxial de les capes primes, la seva composició i l'evolució dels paràmetres de xarxa del BZT amb  $x$ .

El **capítol 5** mostra els resultats de la caracterització morfològica i microestructural realitzades mitjançant microscòpia electrònica de transmissió i microscòpia de forces atòmiques. Es determina l'estructura dels defectes cristal·lins presents a les capes primes, i s'estudia el seu mode de creixement i els mecanismes de relaxació.

El **capítol 6** exposa l'anàlisi de les propietats vibracionals i òptiques de les capes primes de BZT mesurades mitjançant espectroscòpia Raman i el·lipsometria espectroscòpica, respectivament. S'analitza l'estructura local del BZT i l'abast de l'ordre polar de les PNR. S'inspecciona el comportament de l'energia de la banda prohibida del BZT.

Finalment, el **capítol 7** presenta les conclusions més destacades d'aquesta tesi i proposa algunes idees per a estudis futurs.

Adicionalment, per tal que la tesi sigui el més autocontinguda possible, s'inclouen els 3 **apèndixs A, B i C**, dedicats respectivament al creixement epitaxial i relaxació, als defectes en cristalls, i a la conversió de dades el·lipsomètriques, que si bé no són imprescindibles per a la lectura de la tesi, aporten informació valuosa sobre els esmentats temes.

## Bibliografia

- [1] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1769 (2008).
- [2] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **100**, 114109 (2006).
- [3] S. Bhalla, *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 2030 (1987).
- [4] C. Laulhé, *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 014106 (2006).
- [5] G. Burns, F. H. Dacol, *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [6] A. R. Akbarzadeh, S. Prosandeev, E. J. Walter, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 257601 (2012).
- [7] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 963 (2004).
- [8] R. Farhi, M. El-Marssi, A. Simon, J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* **9**, 599 (1999).
- [9] S. Lee, R. D. Levi, W. Qu, S. C. Lee, C. A. Randall, *J. Appl. Phys.* **107**, 023523 (2010).
- [10] N. K. Karan, R. S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 370 (2009).
- [11] V. Buscaglia, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 065901 (2014).
- [12] P. S. Dobal, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 8085 (2001).

Objectius i esbós de la tesi

- [13] I. Levin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 094122 (2011).
- [14] I. K. Jeong, C. Y. Park, J. S. Ahn, S. Park, D. J. Kim, *Phys. Rev. B* **81**, 214119 (2010).
- [15] C. Laulhé, F. Hippert, R. Bellissent, A. Simon, G. J. Cuello, *Phys. Rev. B* **79**, 064104 (2009).
- [16] J. Ravez, A. Simon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 1199 (1997).
- [17] J. Kreisel, P. Bouvier, M. Maglione, B. Dkhil, A. Simon, *Phys. Rev. B* **69**, 092104 (2004).
- [18] P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, *Solid State Commun.* **113**, 77 (2000).
- [19] Y. M. Chiang, G. W. Farrey, A. N. Soukhojak, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3683 (1998).
- [20] S. E. Park, T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [21] X. G. Tang, X. X. Wang, K. H. Wong, H. L. W. Chan, *Appl. Phys. A* **81**, 1253 (2005).
- [22] A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, *Thin Solid Films* **447-448**, 284 (2004).
- [23] A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, *J. Mater. Sci.* **41**, 87 (2006).

# Part I

## Introducció



# 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

## 1.1 Diagrama de fases

El  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) és una barreja dels materials  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{BaZrO}_3$  que ha estat identificada com una solució sòlida (*i.e.* un material compost) en tot el rang de composicions ja a la dècada de 1950 [1]. El BZT té una estructura perovskita  $\text{ABO}_3$  amb els àtoms de Ba a la posició A i els àtoms de Ti/Zr a la posició B (figura 1.1).

El compost extrem  $\text{BaTiO}_3$  ( $x = 0$ ) pateix una seqüència complexa de transicions de fase polimòrfiques en disminuir la temperatura des de la fase cúbica paraelèctrica fins a les estructures tetragonal ( $T_{CT} \simeq 407$  K), ortoròmbica ( $T_{TO} \simeq 285$  K) i romboèdrica ( $T_{OR} \simeq 189$  K), que són totes ferroelèctriques<sup>1</sup> [2]. Els àtoms de Ti són desplaçats aleatòriament al llarg de les direccions  $\langle 111 \rangle$  (*e.g.* originant dipols elèctrics a les cel·les unitat) inclús a la fase cúbica [3, 4], i aquests desplaçaments s'ordenen progressivament en les transicions successives a les estructures no centrosimètriques

---

<sup>1</sup> La polarització elèctrica d'un material paraelèctric és conseqüència de l'aplicació d'un camp elèctric, i sense camp elèctric no hi ha polarització espontània. Un material ferroelèctric, en canvi, té una polarització espontània reversible amb l'aplicació d'un camp elèctric.

## 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

de temperatura més baixa fins a assolir l'ordre total a la fase romboèdrica. Així, el  $\text{BaTiO}_3$  és un ferroelèctric amb transicions de fase de tipus ordre-desordre i no de desplaçament<sup>2</sup> (*displacive*).

En contrast, l'altre compost extrem  $\text{BaZrO}_3$  ( $x = 1$ ) es manté en una estructura cúbica centrosimètrica des d'altres temperatures fins als 2 K [6]. La seva permitivitat dielèctrica augmenta en disminuir la temperatura i tendeix a la saturació per sota de 40 K [7,8] (*e.g.* com l' $\text{SrTiO}_3$  a 4K [9]), indicant un comportament ferroelèctric incipient del tipus paraelèctric quàntic, on les fluctuacions quàntiques de baixa temperatura suprimeixen l'ordre ferroelèctric.

La substitució homovalent (*i.e.* d'igual càrrega elèctrica) del  $\text{Ti}^{4+}$  pel  $\text{Zr}^{4+}$  al  $\text{BaTiO}_3$  provoca canvis substancials tant en l'estructura com en les propietats dielèctriques del material [8]. A mesura que augmenta el contingut de Zr, les temperatures de transició  $T_{TO}$  i  $T_{OR}$  del  $\text{BaTiO}_3$  augmenten (figura 1.2). En canvi, la temperatura de Curie entre la fase cúbica paraelèctrica i la tetragonal ferroelèctrica,  $T_{CT}$ , disminueix. Quan la concentració de Zr és d'un 15%, el sistema exhibeix una transició de fase atapeïda (*pinched phase transition*), és a dir, totes les temperatures de transició de fase anteriors s'ajunten o atapeeixen en una única. En aquest rang de composicions el com-

---

<sup>2</sup> *e.g.* a una transició de desplaçament l'estructura tetragonal del  $\text{BaTiO}_3$  resultaria de la reorientació de tots els desplaçaments del Ti al llarg de la direcció pseudocúbica [001] i l'estructura local al voltant dels àtoms de Ti es correspondria amb l'estructura cristal·lina de llarg abast. En canvi, a una transició de fase d'ordre-desordre l'eix de quart ordre [001] del  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal resulta de l'ocupació per part del Ti de quatre llocs no centrosimètrics equivalents desplaçats al llarg de les direccions pseudocúbiques [111],  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  i  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , i l'estructura local difereix de l'estructura cristal·lina de llarg abast. Tanmateix, la imatge de la coberta és una prova gràfica d'això últim mitjançant difracció d'electrons amb feix convergent [5] d'un monocristall de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal.

## 1.1. Diagrama de fases

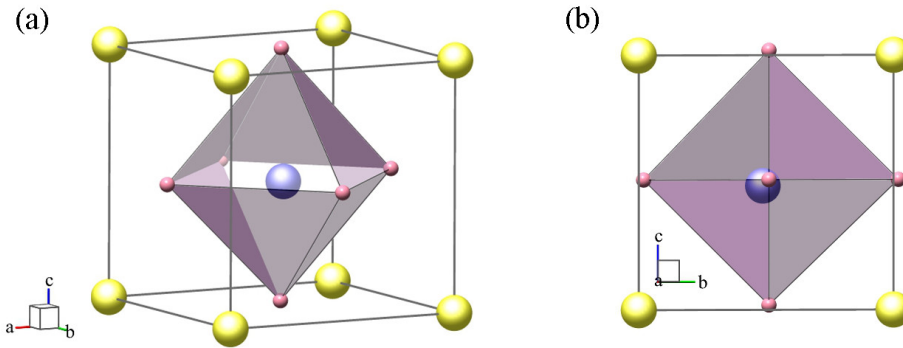


Figura 1.1: Representació gràfica de l'estructura perovskita del BaTiO<sub>3</sub> romboèdric R3m. Els àtoms de Ba (posició A) es representen en groc, els de Ti (posició B) en blau, i els d'O en rosa. El polígon de color morat és l'octaedre TiO<sub>6</sub>. (a) Vista 3D, (b) projecció sobre el pla  $yz$  per a evidenciar la posició no centrosimètrica del Ti, la mida dels àtoms de Ti i d'O ha estat intercanviada amb aquesta finalitat.

portament dielèctric del BZT és el d'un ferroelèctric convencional, per tant, existeix ordre polar de llarg abast amb formació de dominis ferroelèctrics<sup>3</sup> caracteritzats per cicles d'histèresi ben definits (figura 1.3(a)), i els màxims de la permitivitat dielèctrica en funció de la temperatura (figura 1.3(b)) corresponen a transicions estructurals polimòrfiques [8, 10, 11].

El BZT és vist com una barreja de regions polars (*i.e.* amb polarització elèctrica espontània) riques en Ti i de regions no polars riques en Zr, on l'increment del contingut de Zr redueix la fracció volúmica de les regions polars i en dificulta la seva correlació, resultant en una disminució de l'abast de l'ordre polar [13]. Per a valors d' $x$  entre

<sup>3</sup> Un domini ferroelèctric és una regió del material on la polarització elèctrica és uniforme.



# 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

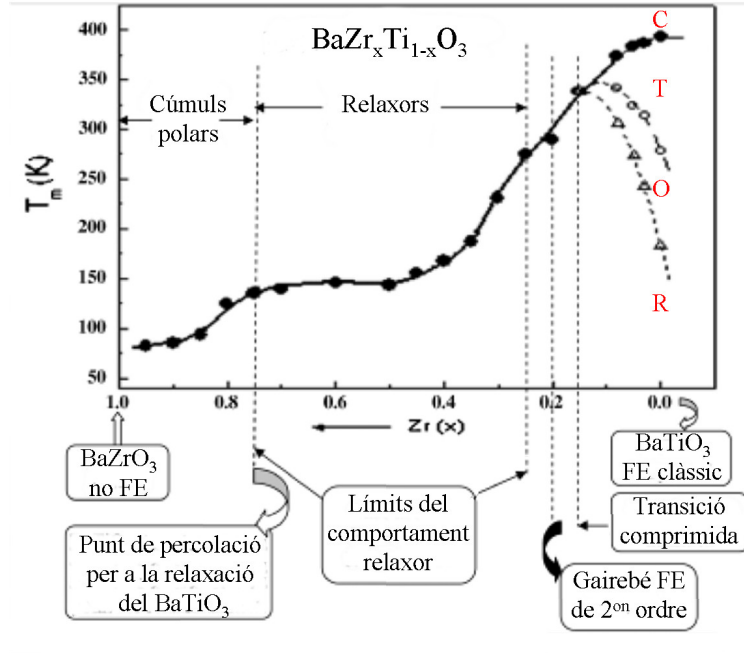


Figura 1.2: Diagrama de fases composició *versus* temperatura del  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  amb  $0 \leq x \leq 1$  basat en la mesura de la permitivitat dielèctrica.  $T_m$  és la temperatura del(s) màxim(s) de permitivitat dielèctrica. C: cúbica, T: tegragonal, O: ortoròmbica, R: romboèdrica. Adaptada de la referència [8].

0.15 i 0.25, doncs, les regions riques en Zr són prou abundants com per a destorbar l'ordre polar de llarg abast i causar una transició de fase difosa caracteritzada per l'eixamplament del màxim de la permitivitat dielèctrica *versus* temperatura (figures 1.3(b) i 1.4(a)). La disminució progressiva de la temperatura de transició és deguda, segons la teoria fenomenològica de Landau-Ginzburg-Devonshire [14], a la *pressió química* que exerceixen les regions riques en Zr sobre les

## 1.1. Diagrama de fases

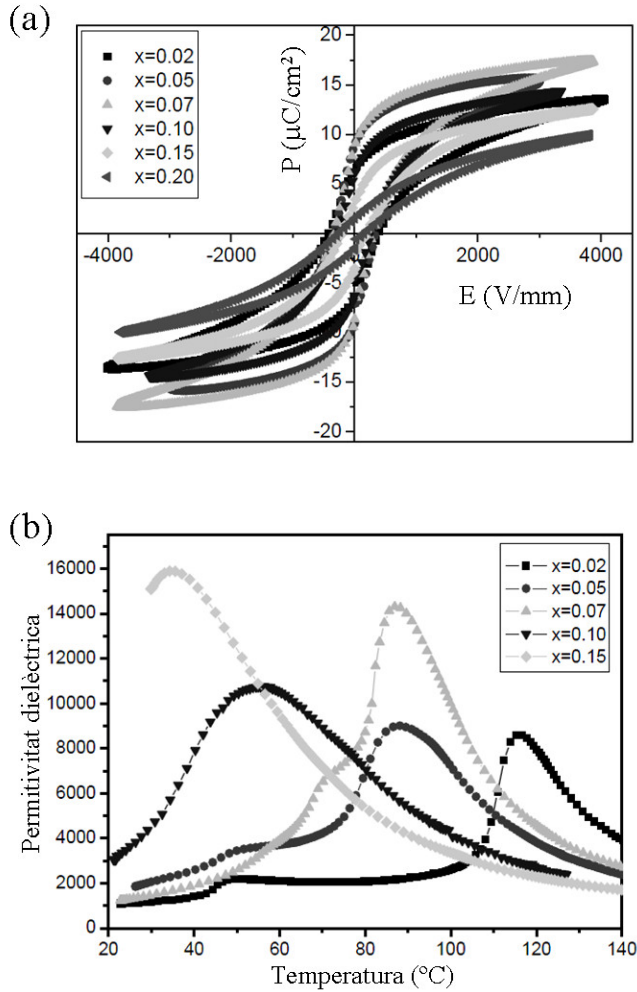


Figura 1.3: (a) Polarització *versus* camp elèctric a temperatura ambient de ceràmiques de BZT amb les composicions indicades. (b) Dependència en temperatura de la part real de la permittivitat dielèctrica mesurada a 100 KHz de les mateixes mostres. Adaptades de la referència [12].

## 1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

regions riques en Ti, atès que el Zr<sup>4+</sup> té un radi iònic major al del Ti<sup>4+</sup> ( $r_{Zr^{4+}} = 72$  pm,  $r_{Ti^{4+}} = 60.5$  pm [15]).

Com més petites són les regions polars riques en Ti més grans són les fluctuacions tèrmiques de la seva polarització [17], i a  $0.25 \leq x \leq 0.75$  el material es comporta com un ferroelèctric tipus relaxor. A qualsevol relaxor, les fluctuacions de la polarització de les regions polars són determinades per interaccions de curt abast i, com als sistemes *spin-glass*, la relaxació dielèctrica segueix la relació de Vogel-Fulcher [7, 8]:

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{k_B(T_m - T_{VF})} \quad (1.1)$$

on  $f$  és la freqüència de mesura,  $f_0$  un factor pre-exponencial,  $E_a$  l'energia d'activació per a les fluctuacions de polarització d'una regió polar aïllada,  $k_B$  la constant de Boltzmann,  $T_m$  la temperatura del màxim de permitivitat dielèctrica, i  $T_{VF}$  la temperatura de congelació estàtica de Vogel-Fulcher. A mesura que  $T_m$  s'acosta a  $T_{VF}$  la freqüència tendeix a zero (*e.g.* el temps de relaxació de les regions polars  $\tau = 1/f$  tendeix a infinit) o, en altres paraules, la cinètica de les fluctuacions de polarització esdevé molt lenta. Per tant, un dels trets més característics dels relaxors és que la dependència en temperatura del màxim de la permitivitat dielèctrica del BZT és fortament dependent de la freqüència, a banda d'una extraordinària amplada del màxim de permitivitat (figures 1.4(b) i 1.4(c)). Una altra propietat bàsica dels relaxors és que a  $T_m$  no es produeix cap transició polimòrfica (secció 1.2). Els embrions de les regions polars s'originen a una temperatura molt més elevada que  $T_{VF}$  i  $T_m$  coneguda com a temperatura de Burns  $T_B$  [18–20], implicant que la simetria local dels ferroelèctrics tipus relaxor és típicament inferior a la simetria

## 1.1. Diagrama de fases

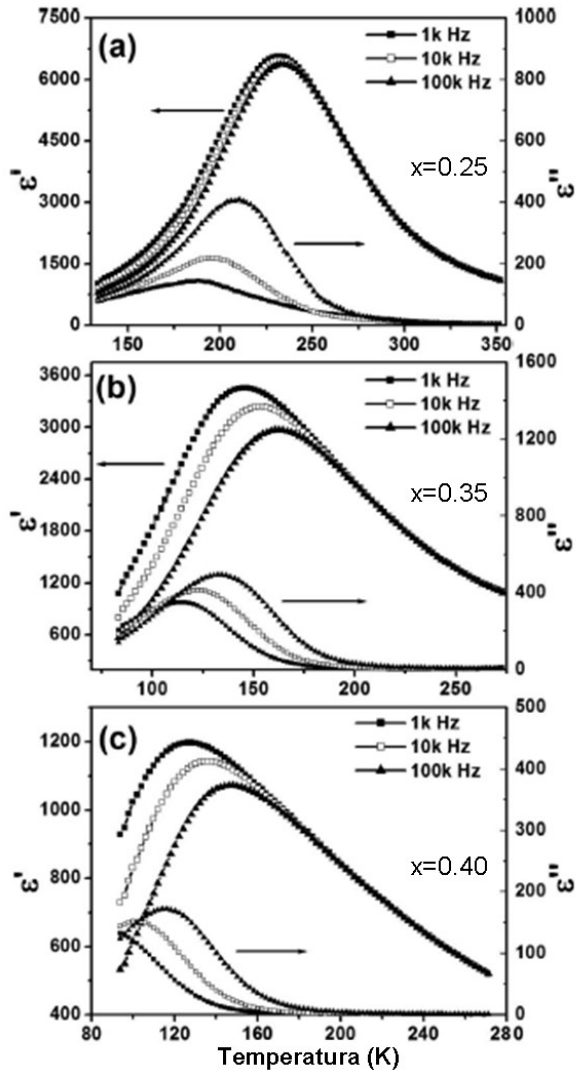


Figura 1.4: Dependència en temperatura de la part real,  $\epsilon'$ , i imaginària,  $\epsilon''$ , de la permitivitat dielèctrica a diverses freqüències de ceràmiques de BZT amb comportament relaxor. (a)  $x = 0.25$ , (b)  $x = 0.35$  i (c)  $x = 0.40$ . Adaptada de la referència [16].

## 1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

mitjana del material.

Per a  $0.75 < x \leq 0.95$ , la permitivitat dielèctrica (no mostrada) presenta les característiques comuns dels relaxors, és a dir, disminueix a freqüències creixents i  $T_m$  es desplaça cap a temperatures majors però, en canvi, no s'observa histèresi tèrmica entre els cicles d'escalfament i refredament [7]. S'obtenen, però, temperatures de congelació de Vogel-Fulcher per sota del zero absolut [8], que no té significat físic, però suggereix la fluctuació tèrmica de les nanoregions polars fins a 0 K, i també la influència o superposició de fluctuacions quàntiques de baixa temperatura. En base a tot això, és evident que la relaxació dielèctrica és deguda a la introducció de cúmuls polars de BaTiO<sub>3</sub> en la matriu no polar de BaZrO<sub>3</sub>, però la seva fracció volúmica és tan baixa que la probabilitat d'interacció mútua és mínima [21]. Així, en travessar la concentració de Zr del 75% es supera un llindar de percolació per a la mida i densitat de les regions polars, i la interacció vidriosa (*glassy*) entre les nanoregions polars esdevé feble, a aquest comportament dielèctric se l'anomena del tipus cúmuls polars (*polar cluster like behavior*).

## 1.2 Estructura local i ordre polar

A la secció anterior s'ha posat de manifest la rellevància de les regions polars d'escala nanomètrica en les propietats dielèctriques del BZT. Aquesta secció és un repàs a la literatura del BZT en referència als estudis de la seva estructura local i ordre polar realitzats mitjançant absorció de raigs X d'estructura fina estesa (*extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS), dispersió de neutrons, i espectroscòpia

## 1.2. Estructura local i ordre polar

Raman.

Les distàncies interatòmiques entre el Zr i els seus primers i segons veïns (*i.e.* distància Zr-O i Zr-Ba, respectivament) a temperatura ambient obtingudes de l'anàlisi del senyal d'EXAFS a la vora de la capa  $K$  del Zr en ceràmiques de BZT [2, 22] es mostren a les figures 1.5(a) i 1.5(b). La distància Zr-Ba deduïda d'EXAFS és superior a la distància mitjana determinada amb difracció de raigs X, però segueix el mateix tipus de dependència lineal amb  $x$  de la llei de Vegard. En canvi, la distància Zr-O no canvia gens (figura 1.5(a) superior) o només lleugerament ( $\sim 1.5$  pm en tot el rang d' $x$ , figura 1.5(b)) amb el contingut de Zr, el que és una evidència directa de que al BZT l'estructura local és diferent de l'estructura mitjana. Tanmateix, que la distància Zr-O de  $\sim 2.10$  Å presenti una nul·la o només feble dependència amb  $x$  indica que l'entorn del Zr a primers veïns és pràcticament constant, és a dir, que les distàncies i forces dels enllaços als octaedres  $ZrO_6$  és en bona mesura independent de la magnitud de la substitució Zr/Ti.

Centrem ara l'atenció en els estudis de l'estructura local del BZT mitjançant dispersió de neutrons realitzats en ceràmiques i pols de BZT [23, 24]. Aquest tipus de mesures permet la determinació de l'espectre en vector d'ona de l'anomenada funció de dispersió coherent estàtica,  $S(Q)$ . Aquesta funció conté la contribució de dos mecanismes de dispersió diferenciats: la dispersió de Bragg originada per estructures amb ordre de llarg abast, i la dispersió difosa deguda a desviacions de curt abast respecte la periodicitat tridimensional. Per completesa, la distribució de distàncies interatòmiques, coneguda com a funció de distribució de parelles  $g(r)$  (*pair distribution function*, PDF), s'obté de  $S(Q)$  a partir de la transformada de Fourier en

# 1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

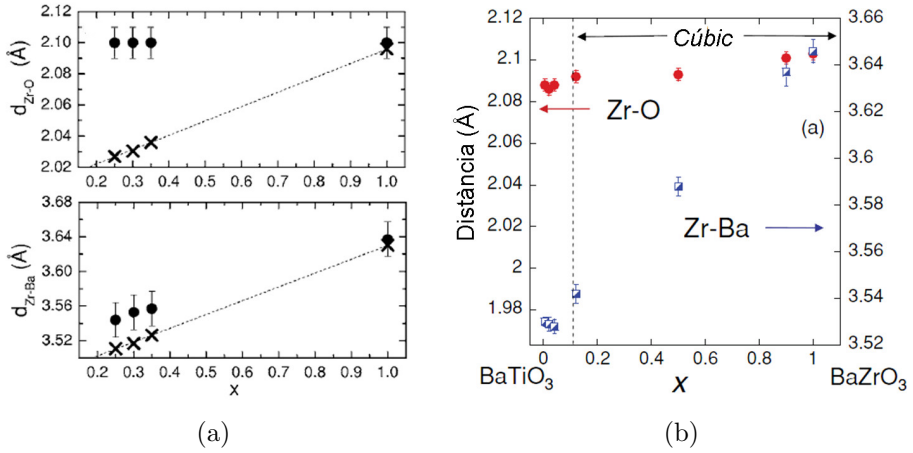


Figura 1.5: (a) Evolució de les distàncies Zr-O i Zr-Ba amb la fracció molar de Zr,  $x$ . Els resultats d'EXAFS es reporten com a cercles, i les distàncies mitjanes deduïdes de les mesures de difracció de raigs X (*i.e.*  $a/2$  i  $a\sqrt{3}/2$ , respectivament, amb  $a$  el paràmetre de xarxa de la cel·la cúbica) com a creus. Adaptada de la referència [22]. (b) Dependència composicional de les distàncies Zr-O i Zr-Ba obtinguda de l'anàlisi de les dades d'EXAFS. Adaptada de la referència [2].

sinus:

$$g(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1.2)$$

on  $r$  és la distància entre parelles atòmiques,  $Q$  és el vector d'ona de dispersió, i  $\rho(r)$  i  $\rho_0$  són la densitat numèrica atòmica i mitjana, respectivament. És a dir,  $g(r)$  reflecteix la distribució de  $r\rho(r)$ : el nombre d'àtoms a cada distància distància entre parelles atòmiques.

La PDF del BaZrO<sub>3</sub> és idèntica a la corresponent de considerar una estructura cúbica  $Pm\bar{3}m$  (figura 1.6(a) superior). Les diferències

## 1.2. Estructura local i ordre polar

observades d'amplada i alçada d'alguns pics són degudes a les aproximacions fetes per a descriure els moviments tèrmics al model de l'estructura, però la posició dels pics experimentals i calculats coincideix dins la incertesa experimental de 0.01 Å. Es conclou que al BaZrO<sub>3</sub> els àtoms de Zr són al centre d'un octaedre regular o desplaçats com a molt 0.05 Åi, com als resultats d'EXAFS anteriors, amb una distància Zr-O mitjana de 2.10 Å.

La PDF del BaTiO<sub>3</sub> només difereix de la corresponent a l'estructura tetragonal P4mm en el rang de distàncies Ti-O curtes (figura 1.6(a) central). Curiosament, mitjançant un anàlisi acurat de les dades (referència [24] per a més detalls), Laulhe *et al.* demostren que els àtoms de Ti no poden ser localitzats a l'eix de quart ordre de l'estructura tetragonal, sinó que ocupen quatre posicions equivalents amb desplaçaments al llarg de les direccions pseudocúbiques [111],  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  i  $[\bar{1}\bar{1}1]$  pel que, localment, l'octaedre TiO<sub>6</sub> és el mateix que el de la fase romboèdrica de baixa temperatura (*e.g.* evidenciant que les transicions de fase del BaTiO<sub>3</sub> són d'ordre-desordre com s'ha esmentat a la secció 1.1). El desplaçament del Ti cap a una de les cares de l'octaedre és d'aproximadament 0.18 Å, i la distància Ti-O mitjana és de 2.02 Å.

Al rang d' $r$  entre 1.65 i 2.40 Å, corresponent a les distàncies Ti-O i Zr-O, la PDF del relaxor BaZr<sub>0.32</sub>Ti<sub>0.68</sub>O<sub>3</sub> difereix significativament de la de l'estructura cúbica Pm $\bar{3}$ m amb el Ti i el Zr modelitzats com un únic àtom mitjà (figura 1.6(a) inferior). En canvi, a  $x = 0.25, 0.32$  i 0.35 es produeix una remarcable concordança entre 1.65 i 3.25 Å, que correspon a les distàncies interatòmiques del Ti-O, Zr-O, Ba-O i O-O,



# 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

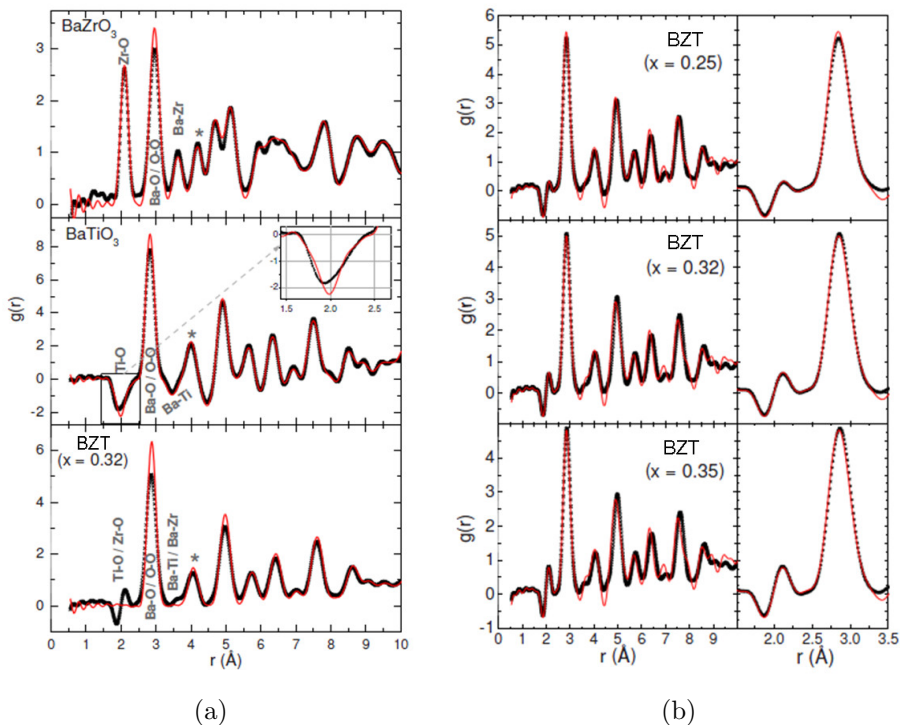


Figura 1.6: (a) PDF del  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{BaZr}_{0.32}\text{Ti}_{0.68}\text{O}_3$  a 300 K (negre) comparada amb la PDF calculada de les seves estructures cristal·lines (vermell). Els primers quatre pics són etiquetats amb els noms de les parelles a les què es refereixen, el símbol \* representa els pics relacionats amb les parelles Ba-Ba, O-O, Ti-Ti i/o Zr-Zr. El rang per sota de 1.6  $\text{\AA}$  és dominat per oscil·lacions espúries degudes al càlcul de la transformada de Fourier. (b) PDF del BZT amb  $x = 0.25$ , 0.32 i 0.35 a 300 K (negre) comparada amb la mitjana ponderada de les PDF del  $\text{BaTiO}_3$  i del  $\text{BaZrO}_3$  a 300 K (vermell). Adaptades de la referència [24].

## 1.2. Estructura local i ordre polar

entre la PDF mesurada i la corresponent a la mitjana ponderada<sup>4</sup> de les PDF del BaTiO<sub>3</sub> i del BaZrO<sub>3</sub> (figura 1.6(b)). En conseqüència, les distribucions de distàncies entre primers veïns a l'interior dels octaedres TiO<sub>6</sub> i ZrO<sub>6</sub> no canvien, dins la incertesa experimental, respecte a les del BaTiO<sub>3</sub> i BaZrO<sub>3</sub>.

Per tant, els enllaços Ti-O i Zr-O són pràcticament insensibles a la substitució Ti/Zr i els octaedres són similars als dels materials extrems, tant en referència al desplaçaments del Ti o del Zr com a la deformació de les capsas O<sub>6</sub> (O<sub>6</sub> cages). L'estructura del BZT relaxor és, doncs, fortament distorsionada a l'escala local per tal de compatibilitzar el caràcter rígid dels octaedres TiO<sub>6</sub> i ZrO<sub>6</sub> i la seva diferència de mida amb la construcció d'una estructura perovskita. La longitud del desplaçament dels cations Ti<sup>4+</sup> (0.18 Å) és molt superior a la longitud del desplaçament dels cations Zr<sup>4+</sup> (inferior a 0.05 Å), pel que la polarització local és deguda principalment al desplaçament dels cations Ti<sup>4+</sup>. Aquestes xifres són molt properes a les de 0.16 Å per als cations Ti<sup>4+</sup> i de 0.03 Å per als Zr<sup>4+</sup> obtingudes a partir de primers principis [13]. D'acord amb tot això, l'estructura local del BZT no té res a veure amb una cel·la mitjana, sinó que els entorns atòmics del Ti i del Zr són pràcticament iguals als dels compostos extrems BaTiO<sub>3</sub> i BaZrO<sub>3</sub> en tot el rang de composicions.

L'espectroscòpia Raman (secció 2.4.2) és sensible a distorsions estructurals de desenes de cel·les unitat de mida degut a la curta longitud de coherència dels processos de dispersió inelàstica i el breu temps de vida dels fonons [10,11,25]. Això, com veurem seguidament, ha permès analitzar les distorsions estructurals locals en ceràmiques

---

<sup>4</sup>*e.g.* pel producte de la fracció molar, la longitud de dispersió neutrònica i la densitat atòmica mitjana

## 1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

de BZT, detectar segregacions de fase d'escala nanomètrica, i determinar els diversos règims de comportament ferroelèctric del material. La informació que s'exposa seguidament pretén també ser un compendi dels elements dispersos a la literatura que serveixi de guia per a l'anàlisi dels espectres Raman del BZT.

En aquest paràgraf es resumeixen els trets generals dels modes de vibració del BaTiO<sub>3</sub> en les fases cúbica i tetragonal, per a obtenir-ne una descripció més acurada es poden consultar per exemple les referències [11, 26–31]. La fase cúbica Pm $\bar{3}$ m del BaTiO<sub>3</sub>, malgrat ser centrosimètrica, és caracteritzada per dos modes Raman molt amples al voltant de  $\sim 285$  i  $\sim 520$  cm<sup>-1</sup> atribuïts a distorsions locals de curt abast causades pel desplaçament dels ions Ti<sup>4+</sup> respecte la seva posició d'equilibri [32, 33]. D'altra banda, els modes actius a la dispersió Raman en la fase ferroelèctrica tetragonal P4mm del BaTiO<sub>3</sub> són [3 (A<sub>1</sub>+E)+B<sub>1</sub>+E]. La presència de forces electrostàtiques de llarg abast associades a la ionicitat de la xarxa causa el desdoblament dels modes A<sub>1</sub> i E en modes transversals (TO) i longitudinals òptics (LO) [26, 33].

El BaZrO<sub>3</sub>, per contra, té una estructura cúbica Pm $\bar{3}$ m amb tots els àtoms ocupant posicions amb simetria d'inversió espacial i, per tant, no se n'espera activitat Raman de primer ordre. Tot i així, presenta bandes febles a 277, 352, 462, 644, 707, 739, 846 i 1016 cm<sup>-1</sup> causades per dominis d'escala nanomètrica amb simetria no cúbica [34].

L'evolució dels espectres Raman de ceràmiques de BZT amb la substitució Zr/Ti és del tipus monomodal, és a dir, no existeix una separació dels modes del BaTiO<sub>3</sub> i del BaZrO<sub>3</sub> sinó un canvi gradual dels modes del BaTiO<sub>3</sub> (figures 1.7 i 1.8). Els canvis més significatius a mesura que va creixent el contingut de Zr són l'eixamplament

## 1.2. Estructura local i ordre polar

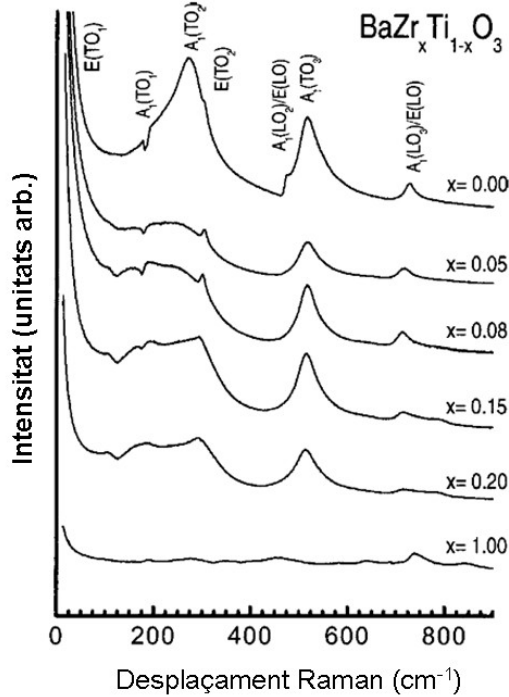


Figura 1.7: Espectres Raman sense polaritzar a temperatura ambient de les ceràmiques de BZT amb composicions  $x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.15, 0.20$ , i  $1.00$ . Adaptada de la referència [11].

generalitzat dels pics degut a un augment del desordre estructural i composicional locals [35], i una disminució de la seva intensitat causada per la reducció de la polaritzabilitat del material.

Una característica de totes les fases ferroelèctriques del BaTiO<sub>3</sub> és la caiguda a  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$  producte de l'antiresonància del mode estret A<sub>1</sub>(TO<sub>1</sub>)<sup>5</sup> al voltant de  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$  i del mode ample A<sub>1</sub>(TO<sub>2</sub>)

<sup>5</sup> Per a simplificar la nomenclatura, en aquesta descripció els modes vibracionals del BZT seran identificats en termes dels modes A<sub>1</sub> del BaTiO<sub>3</sub>, entenent-

1.  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

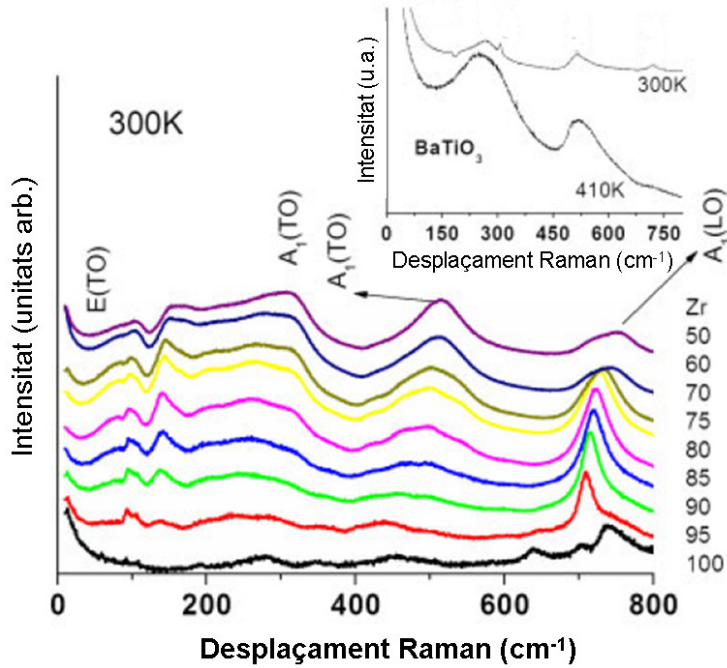


Figura 1.8: Espectres Raman sense polaritzar a 300 K de temperatura de les ceràmiques de BZT amb composicions  $0.5 \leq x \leq 1.0$ . El requadre interior mostra els espectres del  $\text{BaTiO}_3$  a 300 i a 400 K. Adaptada de la referència [31].

al voltant de  $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$  [11,31,32,35]. La desaparició d'aquesta interferència a  $x \geq 0.2$  (figures 1.7, 1.9(a) i 1.9(c)) ha estat identificada amb l'inici de les composicions amb estructura cúbica en mitjana d'acord amb els resultats difracció de raigs X [11].

Malgrat la simetria cúbica en mitjana a  $x \geq 0.2$ , dues característiques indiquen la persistència de distorsions estructurals locals se que contenen la contribució/superposició dels modes E característica de les ceràmiques [10].

## 1.2. Estructura local i ordre polar

de natura ferroelèctrica en totes les composicions intermèdies del BZT. En primer lloc, l'antiresonància a  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$  és de nou visible a continguts de Zr elevats ( $0.5 \leq x \leq 0.95$ , figura 1.8), on la intensitat del mode  $A_1(\text{TO}_2)$  ha decrescut significativament. En segon lloc, el mode  $A_1(\text{LO}_3)$  a  $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ , propi també del  $\text{BaTiO}_3$  ferroelèctric, és present a totes les composicions a excepció del  $\text{BaZrO}_3$  pur.

Hi ha dos modes exclusius del BZT que no s'observen ni al  $\text{BaTiO}_3$  ni al  $\text{BaZrO}_3$  i que revelen informació interessant. Primer, (i), al voltant de  $\sim 119 \text{ cm}^{-1}$  apareix un nou mode a  $x \geq 0.08$  (figura 1.7), que correspon al mode normal  $A_1(\text{TO}_1)$  dels àtoms de Zr vibrant contra els octaedres d'oxigen [11,31]. Els modes  $A_1(\text{TO}_1)$  dels àtoms de Ti i de Zr coexisteixen en tot el rang de composicions intermèdies (*i.e.* comportament bimodal), i això indica la presència d'agregacions nanomètriques de  $\text{BaZrO}_3$  [10,25].

Segon, (ii), al voltant de  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  apareix el mode  $A_{1g}$  a  $x = 0.05$  (figura 1.9(a)), que decreix en freqüència a mesura que  $x$  augmenta. El mode  $A_{1g}$  indica l'alternança de cations químics diferents a la posició B de la perovskita  $\text{ABO}_3$  i, per tant, evidencia que el BZT és una solució sòlida de tipus substitucional i no intersticial [36]. A aquest mode de vibració se l'anomena de *respiració* asimètrica perquè només és actiu quan l'expansió d'un octaedre  $\text{BO}_6$  acompanya la contracció d'un octaedre  $\text{B}'\text{O}_6$  consecutiu i viceversa, sent B i B' espècies químiques diferents. El mode  $A_{1g}$  no guarda, doncs, cap tipus de relació amb distorsions respecte la simetria cúbica associades a la ferroelectricitat.

Malgrat existir fases estructurals diferenciades (*i.e.* polimorfs) a  $0.05 \leq x \leq 0.15$ , amb temperatures de transició coincidents amb els màxims de la permitivitat dielèctrica, no existeix un canvi dràstic

# 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

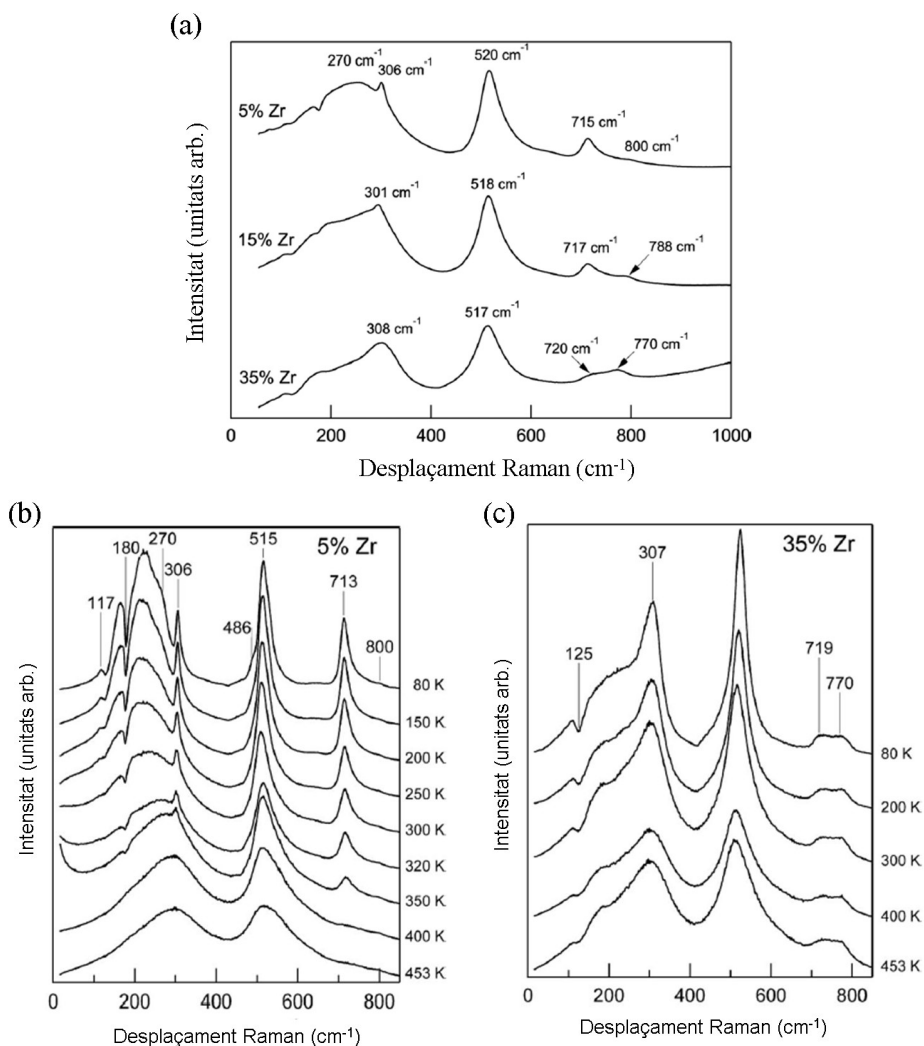


Figura 1.9: (a) Espectres Raman a temperatura ambient de ceràmiques de BZT amb  $x = 0.05$ ,  $0.15$  i  $0.35$ . Adaptada de la referència [36]. Evolució en temperatura per a (b)  $x = 0.05$ , amb comportament ferroelèctric convencional, i (c)  $x = 0.35$ , amb comportament relaxor. Adaptades de la referència [37].

## 1.2. Estructura local i ordre polar

dels modes del BZT amb estructura tetragonal en passar a les simetries ortoròmbica o romboèdrica [10, 11]. Per tant, no és senzill de distingir aquestes fases entre si atenent només a l'evolució dels espectres Raman. Tot i així, el mode  $A_1(\text{TO}_1)$  dels àtoms de Zr a  $\sim 123 \text{ cm}^{-1}$  s'esvaeix en transitar de la fase romboèdrica a la fase ortoròmbica [10] i és, per tant, un indicador de la presència de simetria romboèdrica al material.

Fins a  $x = 0.25$ , on comença el rang de composicions amb comportament relaxor, l'entrada a la fase cúbica paraelèctrica en augmentar la temperatura és caracteritzada per la desaparició de tot els modes exclusius de les fases ferroelèctriques [10, 11, 35] (figura 1.9(b)). Persisteixen, però, els dos modes molt amples  $A_1(\text{TO}_2)$  i  $A_1(\text{TO}_3)$  al voltant de  $\sim 270$  i  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  (figura 1.9(b), i  $T = 410 \text{ K}$  al requadre interior de la figura 1.8), respectivament. L'activitat d'aquests modes és atribuïda a distorsions locals de curt abast causades pel desplaçament dels ions  $\text{Ti}^{4+}$  respecte la posició d'equilibri en cel·les veïnes [32, 33], doncs no és d'esperar activitat Raman de primer ordre de cap perovskita cúbica centrosimètrica.

És precisament al rang de composicions amb comportament relaxor,  $0.25 \leq x \leq 0.75$ , on la dispersió inelàstica Raman esdevé més reveladora. Tots els modes corresponents a l'estructura romboèdrica de baixa temperatura són presents a temperatures per sobre de la suposada transició estructural corresponent al màxim (molt ample) de la permitivitat dielèctrica, és a dir, no hi ha ni aparició ni desaparició de pics [10, 31]. A mesura que la temperatura augmenta, la intensitat dels modes disminueix, la seva amplada augmenta lleugerament, i la seva posició és pràcticament invariable (figura 1.9(c)). Això indica que la simetria local del BZT és romboèdrica en aquest



## 1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

rang de composicions i que no hi ha cap transició polimòrfica, el que és una propietat bàsica dels relaxors [10]. En aquest rang de composicions l'estructura mitjana del BZT és cúbica independentment de la temperatura segons difracció de raigs X [31].

L'aparició conjunta de l'anomenat *plateau* dels modes A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) i A<sub>1g</sub> és sovint interpretada com una signatura inequívoca del comportament relaxor del BZT [10, 16, 31]. Malgrat això, a la figura 1.9(a) s'observa que la coexistència d'ambdós modes és present per sota de  $x = 0.25$ , fora del rang de composicions amb comportament relaxor. Atès que el mode A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) és d'origen ferroelèctric i l'A<sub>1g</sub> no ho és, la mateixa figura conté la clau que resol l'aparent incongruència, a  $x = 0.15$  (ferroelèctric convencional) el mode A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) és més intens que l'A<sub>1g</sub>, mentre que a  $x = 0.35$  (relaxor) el mode A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) és més feble que l'A<sub>1g</sub>.

En base a aquestes últimes observacions, Buscaglia *et al.* [35] introduïren un mètode per a estimar la presència o absència d'ordre ferroelèctric de llarg abast mitjançant la quantificació de la proporció entre les intensitats d'aquests modes. Una intensitat relativa ( $I_{715}/I_{780}$  segons la nomenclatura original de l'article) força superior a la unitat indicaria una fase amb ordre ferroelèctric de llarg abast altament coherent, mentre que valors propers o inferiors a la unitat indicarien un sistema on no existeix ordre ferroelèctric de llarg abast en absolut. La figura 1.10(a) mostra els resultats d'aquest mètode d'anàlisi aplicat a les composicions  $x = 0.1, 0.2$  i  $0.4$  del BZT en funció de la temperatura reportats a la mateixa referència. Les composicions amb comportament ferroelèctric convencional  $x = 0.1$  i  $0.2$  presenten una relació d'intensitats superior a 1 a baixes temperatures, que disminueix dràsticament a un valor proper a la unitat en

## 1.2. Estructura local i ordre polar

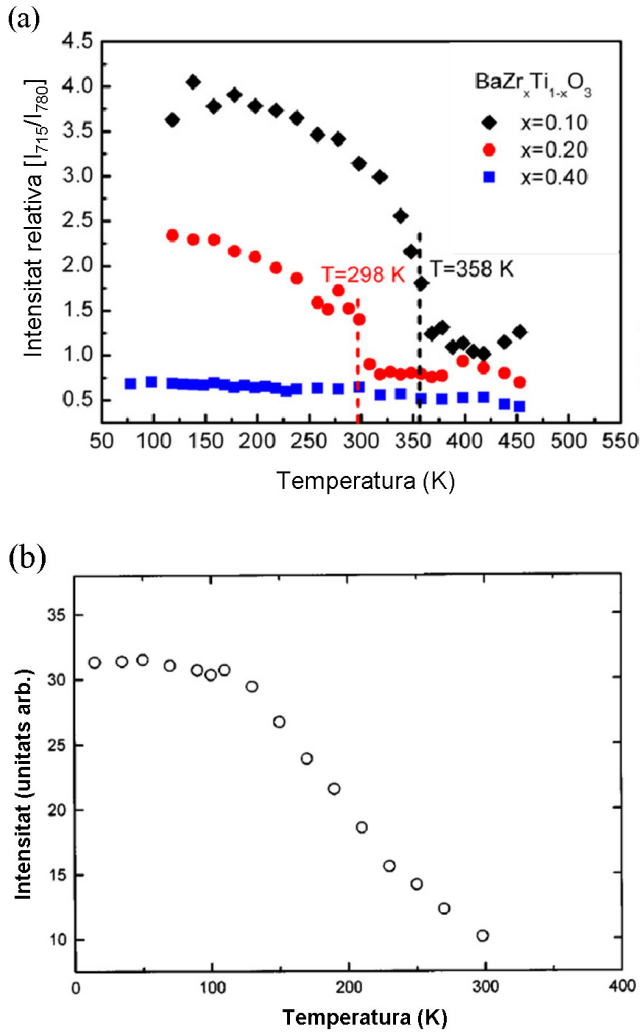


Figura 1.10: (a) Relació d'intensitat dels modes a  $\sim 715$  i  $\sim 780$   $\text{cm}^{-1}$  en funció de la temperatura per a les composicions indicades. Adaptada de la referència [35]. (b) Intensitat integrada del mode dur  $A_1(\text{TO}_3)$  en funció de la temperatura per a  $x = 0.4$ , amb correcció prèvia del factor de Bose-Einstein. Adaptada de la referència [10].

## 1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

travessar la temperatura de la transició ferro-paraelèctrica. La composició relaxor  $x = 0.4$  presenta una relació d'intensitats inferior a 1 en tot el rang de temperatures, i sense cap disminució dràstica a cap temperatura degut a l'absència de transició de fase polimòrfica.

L'aparició d'activitat Raman de primer ordre en perovskites relaxor cúbiques ha estat explicada com a resultat d'un acoblament dels modes durs (*i.e.* d'alta energia) amb la polarització quasi-estàtica (*i.e.* de relaxació lenta) de les nanoregions polars [38]. La fluctuació quadràtica mitjana de la polarització  $\langle P^2 \rangle$  depèn exclusivament de la polarització quasi-estàtica, i la intensitat integrada d'un mode dur verifica:

$$I = \int I(\omega) d\omega \simeq \langle P^2 \rangle \int_0^\Delta \varphi(\omega) d\omega \quad (1.3)$$

on  $\varphi(\omega)$  és la distribució en freqüència de les fluctuacions, i  $\Delta$  és l'amplada total a mitja alçada del mode òptic en consideració. Aquest mecanisme ha permès entendre el comportament a baixes temperatures de la intensitat integrada del mode A<sub>1</sub>(TO<sub>3</sub>) en ceràmiques de BZT amb  $x = 0.4$  (figura 1.10(b)). L'increment monòton d' $I$  en disminuir la temperatura és degut a l'augment progressiu de  $\langle P^2 \rangle$  a causa del creixement de les regions polars i, per tant, de la seva interacció mútua. En apropar-se a la temperatura de congelació de Vogel-Fulcher,  $T_{VF}$ , la freqüència de les fluctuacions tendeix a zero (secció 1.1), pel que per sota de  $T_{VF}$  es produeix la saturació d' $I$ . Tanmateix, el valor de  $T_{VF}$  obtingut de l'anàlisi de la dependència en temperatura d' $I$  és similar al determinat a partir de les mesures dielèctriques [10], afegint suport addicional a aquesta interpretació. El mateix tipus de comportament s'ha observat també a  $x = 0.5$  [31], malgrat no arribar a la saturació d' $I$  per una limitació en el rang

## 1.2. Estructura local i ordre polar

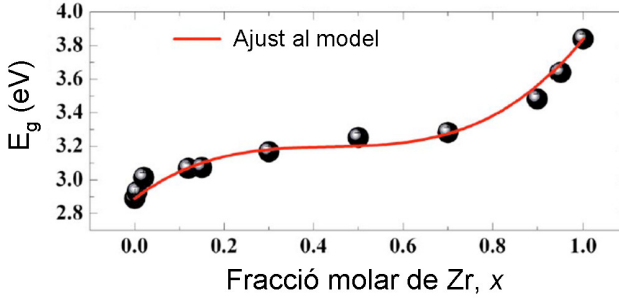


Figura 1.11: Variació composicional de l'energia de la banda prohibida,  $E_g$ , en ceràmiques del sistema  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  i ajust al model de solució sòlida no ideal. Adaptada de la referència [39].

de temperatures de mesura. D'acord amb tot això, la inspecció de l'evolució en temperatura del mode  $A_1(\text{TO}_3)$  permet analitzar si el BZT presenta comportament relaxor i, en cas afirmatiu, estimar la temperatura de congelació de Vogel-Fulcher  $T_{VF}$ .

El mecanisme responsable de la formació de regions polars nanomètriques al BZT és encara avui dia objecte de debat. Els relaxors són habitualment solucions sòlides heterovalents (*e.g.* de diferent càrrega elèctrica), com el  $\text{BaNb}_{4x}\text{Ti}_{1-5x}\text{O}_3$  [40], el  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  [41], i el modèlic  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  [19,42–46], on la formació de nanoregions polars és causada per fluctuacions composicionals que donen lloc a ordenaments de càrrega en diferents parts de l'estructura. En canvi, l'ordenament de càrregues no pot ser present al BZT perquè és una solució sòlida homovalent. S'ha proposat, d'acord amb càlculs a partir de primers principis [13], que les nanoregions polars del BZT es formen a alta temperatura a causa de fluctuacions composicionals, i que el creixement progressiu de les na-

## 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

noregions en disminuir la temperatura és afavorit per la disminució de les tensions locals d'aquesta configuració enfront a les d'una distribució catiònica aleatòria. Recentment, però, Lee *et al.* [47] han mostrat que el BZT presenta un comportament de solució sòlida no ideal. Així, l'entalpia de mescla no nul·la deguda a aquest comportament, tendeix a l'enriquiment asimètric d'un dels compostos constituents sobre l'altre i actua com a mecanisme termodinàmic inherent per a la segregació de fases. Específicament, això s'ha evidenciat mitjançant la dependència asimètrica de l'energia de la banda prohibida (*bandgap*) del BZT amb la seva composició en ceràmiques (figura 1.11).

### 1.3 Estudis en capes primes de BZT

Les capes primes de BZT amb composicions al voltant d' $x = 0.2$ , on no existeix comportament relaxor sinó una transició de fase difosa (secció 1.1), han despertat un notable interès [39, 48–66] per la seva potencial aplicació en dispositius microelectrònics sintonitzables com els filtres de banda, desplaçadors de fase, etc.

Aquestes capes primes han estat crescudes mitjançant diverses tècniques com el dipòsit per làser polsat (PLD), la polvorització catòdica i el mètode de *sol-gel*, i s'ha demostrat que com més alta és la seva qualitat cristal·lina millors són les seves propietats dielèctriques. Per exemple, a les figures 1.12(a) i 1.12(b) es mostra que a una capa de BZT amb  $x = 0.2$  totalment texturada tant la permitivitat dielèctrica com la sintonitzabilitat (*i.e.* magnitud del canvi de la permitivitat dielèctrica amb el camp elèctric) són més altes que a una de

### 1.3. Estudis en capes primes de BZT

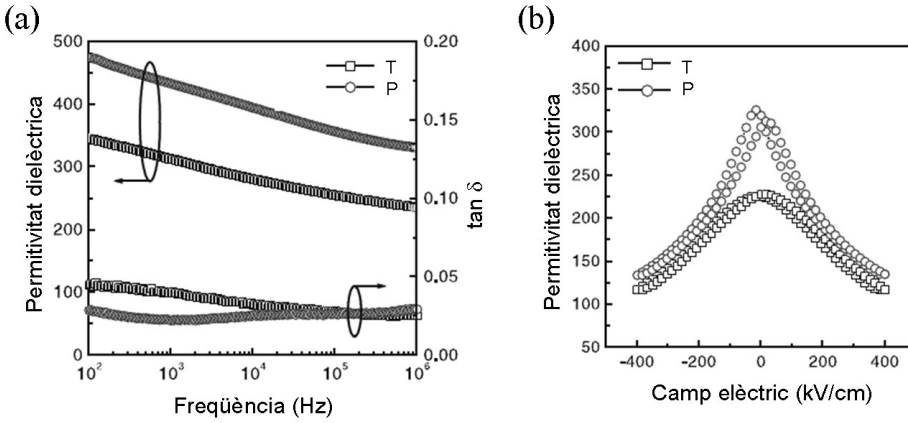


Figura 1.12: Propietats dielèctriques d'una capa prima de BZT amb  $x = 0.2$  totalment texturada, T, i policristal·lina, P. (a) Permittivitat dielèctrica i tangent de pèrdues ( $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ ) en funció de la freqüència. (b) Dependència de la permittivitat dielèctrica amb el camp elèctric. Adaptades de la referència [39].

policristal·lina, mentre que les pèrdues dielèctriques són més baixes. Per tant, com és d'esperar, les fronteres de gra i les desorientacions entre grans en capes policristal·lines repercuteixen negativament en les propietats funcionals del BZT.

Així, per tal de millorar la qualitat cristal·lina del BZT en capa prima s'han usat extensivament substrats monocristal·lins de perovskites i elèctrodes inferiors com el  $\text{LaNiO}_3$ , el  $\text{SrRuO}_3$ , el  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  i el  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Les millors propietats dielèctriques han estat obtingudes sense dubte en capes epitaxials. Com a mostra d'això, a la figura 1.13 es representa la dependència de la permittivitat dielèctrica,  $\varepsilon'$ , i de la tangent de pèrdues,  $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ , amb el camp elèctric en capes primes epitaxials de BZT amb  $x = 0.15$ ,

## 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

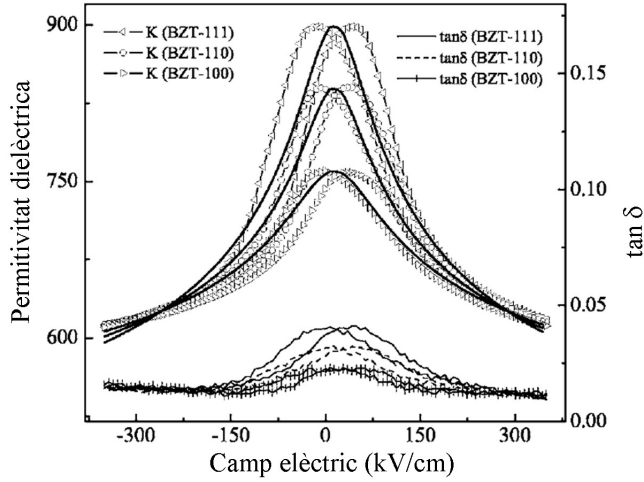


Figura 1.13: Dependència amb el camp elèctric de la permitivitat dielèctrica i tangent de pèrdues,  $\tan \delta$ , per a capes epitaxials de BZT amb  $x = 0.15$  i orientacions (001), (011) i (111). Adaptada de la referència [49].

amb elèctrodes inferiors de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  i crescudes mitjançant PLD sobre substrats de  $\text{LaAlO}_3$  amb tres orientacions diferents. La mateixa figura constata l'anisotropia cristal·lina a aquesta composició amb estructura romboèdrica (secció 1.1), doncs la permitivitat dielèctrica més elevada s'obté per a la direcció de l'eix polar [111] i  $\epsilon'_{(111)} > \epsilon'_{(011)} > \epsilon'_{(001)}$ .

Malgrat la demostrada vàlua de l'espectroscòpia Raman, d'acord amb l'exposat a la secció anterior, de treballs que hagin emprat aquesta tècnica per a la caracterització de capes primes de BZT fins a aquesta data n'hi ha més aviat pocs [67–71]. En aquests treballs s'estudien capes primes de BZT amb composicions diverses que

### 1.3. Estudis en capes primes de BZT

han estat dipositades majoritàriament mitjançant el mètode de *sol-gel* sobre substrats variats com el  $\text{LaAlO}_3$  [67], el Pt [68, 69], i el Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [70], i són sempre policristal·lines. Només Zhu *et al.* reporten espectres Raman en temperatura d'una capa de BZT amb  $x = 0.2$  crescuda epitaxialment sobre MgO (001) mitjançant PLD.

Els resultats obtinguts són força dispersos. En el cas de la capa epitaxial crescuda sobre MgO [71], es reporta un comportament relaxor en base a una feble dependència en freqüència de la permitivitat dielèctrica, juntament amb la presència del *plateau* dels modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$  i absència de transicions estructurals als espectres Raman entre 80 i 300 K. Tot i així, l'evolució de la permitivitat dielèctrica no presenta cap màxim en aquest rang de temperatura i, per tant, aquests resultats no semblen concloents.

Les capes policristal·lines de BZT dipositades sobre  $\text{LaAlO}_3$  amb  $x \leq 0.3$  presenten espectres Raman a temperatura ambient similars als de les ceràmiques mostrats a la secció anterior, però no s'observa activitat Raman a continguts de Zr majors ( $x = 0.3, 0.7$  i  $1$ ). Dixit *et al.* atribueixen aquest últim fet a una cel·la cúbica del material. A les capes primes de BZT sobre Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, com a les ceràmiques, hi ha un eixamplament generalitzat dels modes òptics a temperatura ambient indicatiu d'un elevat desordre estructural, i no s'estudien composicions superiors a  $x = 0.25$ .

Dignes d'una menció especial són els dos treballs [68] i [69], que analitzen els espectres Raman en temperatura de capes de BZT policristal·lines sobre Pt amb  $0.05 \leq x \leq 0.7$ . Els resultats més significatius en termes exclusius de l'anàlisi de les mesures Raman són: (i) la identificació de simetria romboèdrica a 77 K fins a  $x = 0.2$  i l'absència de transicions estructurals per a  $x \geq 0.25$ , i (ii) que a par-



## 1. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

tir de  $x = 0.25$  el comportament relaxor del BZT és demostrat per la saturació de la intensitat integrada del mode  $A_1(\text{LO}_3)$  a una temperatura de congelació de Vogel-Fulcher similar a l'obtinguda mitjançant mesures dielèctriques.

En resum, l'obtenció de capes primes epitaxials de BZT en tot el rang de composicions no ha estat reportada encara. Això fa que no s'hagi estudiat fins a la data present l'evolució de la seva estructura cristal·lina amb la composició. Malgrat la rellevància dels defectes cristal·lins en les propietats funcionals del material que s'ha fet palesa en aquesta secció, deixant de banda el cas ben conegut del  $\text{BaTiO}_3$  [72–75], la caracterització de l'estructura de defectes en capes primes epitaxials de BZT és també absent a la literatura. Atesa la manca de capes primes epitaxials de BZT en tot el rang de composicions comparables entre si a la literatura, tampoc s'ha abordat encara l'anàlisi sistemàtic de la dependència composicional de la seva estructura local i ordre polar. Tanmateix, no s'ha inspeccionat tampoc la possibilitat d'un comportament de solució sòlida no ideal en capes primes de BZT de cap tipus.

## Bibliografia

- [1] M. McQuarrie, F. W. Behnke, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 539 (1954).
- [2] I. Levin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 094122 (2011).
- [3] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, *Solid State Commun.* **6**, 715 (1968).
- [4] B. Ravel, E. A. Stern, R. I. Vedrinskii, V. Kraizman, *Ferroelectrics* **209**, 407 (1998).
- [5] K. T. R. Sano, M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **86**, 214106 (2012).
- [6] A. R. Akbarzadeh, I. Kornev, C. Malibert, L. Bellaiche, J. M. Kiat, *Phys. Rev. B* **72**, 205104 (2005).
- [7] T. Maiti, E. Alberta, R. Guo, A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **60**, 3861 (2006).
- [8] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1769 (2008).
- [9] K. A. Muller, H. Burkhard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [10] R. Farhi, M. El-Marssi, A. Simon, J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* **9**, 599 (1999).
- [11] P. S. Dobal, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 8085 (2001).
- [12] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, *Braz. J. Phys.* **40**, 353 (2010).

1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

- [13] A. R. Akbarzadeh, S. Prosandeev, E. J. Walter, A. AlBarakaty, L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 257601 (2012).
- [14] H. Huang, C. Q. Sun, Z. Tianshu, P. Hing, *Phys. Rev. B* **63**, 184112 (2001).
- [15] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [16] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H. L. W. Chan, S. Yu, *J. Appl. Phys.* **104**, 034108 (2008).
- [17] L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [18] S. Bhalla, *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 2030 (1987).
- [19] G. Burns, F. H. Dacol, *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [20] G. Burns, F. H. Dacol, *Ferroelectrics* **104**, 25 (1990).
- [21] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **100**, 114109 (2006).
- [22] C. Laulhé, *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 014106 (2006).
- [23] I. K. Jeong, C. Y. Park, J. S. Ahn, S. Park, D. J. Kim, *Phys. Rev. B* **81**, 214119 (2010).
- [24] C. Laulhé, F. Hippert, R. Bellissent, A. Simon, G. J. Cuello, *Phys. Rev. B* **79**, 064104 (2009).
- [25] J. Kreisel, P. Bouvier, M. Maglione, B. Dkhil, A. Simon, *Phys. Rev. B* **69**, 092104 (2004).

- [26] M. DiDomenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **174**, 522 (1968).
- [27] A. Chaves, R. S. Katiyar, S. P. S. Porto, *Phys. Rev. B* **10**, 3522 (1974).
- [28] J. D. Freire, R. S. Katiyar, *Phys. Rev. B* **37**, 2074 (1988).
- [29] C. H. Perry, D. B. Hall, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 700 (1965).
- [30] V. S. Puli, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 395403 (2011).
- [31] N. K. Karan, R. S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 370 (2009).
- [32] A. Scalabrin, A. S. Chaves, D. S. Shim, S. P. S. Porto, *Phys. Status Solidi B* **79**, 731 (1977).
- [33] W. Zhong, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
- [34] C. Chemarin, N. Rosman, T. Pagnier, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **149**, 298 (2000).
- [35] V. Buscaglia, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 065901 (2014).
- [36] J. D. Freire, R. S. Katiyar, *J. Appl. Phys.* **109**, 114110 (2011).
- [37] S. Miao, *et al.*, *Mater. Lett.* **106**, 114111 (2009).
- [38] P. DiAntonio, B. E. Vugmeister, J. Toulouse, L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **47**, 5629 (1993).

1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

- [39] X. G. Tang, X. X. Wang, K. H. Wong, H. L. W. Chan, *Appl. Phys. A* **81**, 1253 (2005).
- [40] R. Farhi, M. E. Marssi, A. Simon, J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* **18**, 605 (2000).
- [41] R. Zhang, J. F. Li, D. Viehland, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 864 (2008).
- [42] S. Vakhrushev, A. Nabereznov, S. K. Sinha, Y. P. Feng, T. Egami, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1517 (1996).
- [43] P. Bonneau, *et al.*, *J. Solid State Chem.* **91**, 350 (1991).
- [44] B. Chaabane, J. Kreisel, B. Dkhil, P. Bouvier, M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257601 (2003).
- [45] I. K. Jeong, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147602 (2005).
- [46] G. Xu, G. Shirane, J. R. D. Copley, P. M. Gehring, *Phys. Rev. B* **69**, 064112 (2004).
- [47] S. Lee, R. D. Levi, W. Qu, S. C. Lee, C. A. Randall, *J. Appl. Phys.* **107**, 023523 (2010).
- [48] W. J. Jie, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 2854 (2007).
- [49] J. Miao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022903 (2007).
- [50] X. G. Tang, R. K. Zheng, Y. P. Jiang, H. L. W. Chan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3394 (2006).
- [51] X. G. Tang, Y. Tian, J. Wang, K. H. Wong, H. L. W. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142911 (2006).

- [52] X. G. Tang, Q. X. Liu, Y. P. Jiang, R. K. Zheng, H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **100**, 114105 (2006).
- [53] Z. Ying, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 086101 (2007).
- [54] M. Liu, *et al.*, *J. Adv. Diel.* **1**, 383 (2011).
- [55] W. Zhang, X. G. Tang, K. H. Wong, H. L. W. Chan, *Scr. Mater.* **54**, 197 (2006).
- [56] H. Chen, C. Yang, J. Zhang, B. Wang, H. Ji, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4585 (2009).
- [57] W. S. Choi, J. Yi, B. Hong, *Mater. Sci. Eng. B* **109**, 146 (2004).
- [58] W. S. Choi, B. S. Jang, D. G. Lim, J. Yi, B. Hong, *J. Cryst. Growth* **237**, 438 (2002).
- [59] T. B. Wu, C. M. Wu, M. L. Chen, *Thin Solid Films* **334**, 77 (1998).
- [60] Z. Jiwei, Y. Xi, Z. Ying, S. Bo, H. Chen, *J. Cryst. Growth* **262**, 341 (2004).
- [61] J. Xu, J. Zhai, X. Yao, *Ferroelectrics* **357**, 166 (2007).
- [62] J. Zhai, X. Yao, J. Shen, L. Zhang, H. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 748 (2004).
- [63] J. Zhai, X. Yao, L. Zhang, B. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3136 (2004).
- [64] L. Gao, J. Zhai, X. Yao, *Ceram. Int.* **34**, 1023 (2008).

1. BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

- [65] L. N. Gao, S. N. Song, J. W. Zhai, X. Yao, Z. K. Xu, *J. Cryst. Growth* **310**, 1245 (2008).
- [66] L. Gao, J. Zhai, S. Song, X. Hao, X. Yao, *J. Cryst. Growth* **311**, 299 (2009).
- [67] A. Dixit, *et al.*, *Mater. Lett.* **56**, 933 (2002).
- [68] A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, *Thin Solid Films* **447-448**, 284 (2004).
- [69] A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, *J. Mater. Sci.* **41**, 87 (2006).
- [70] F. M. Pontes, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **96**, 4386 (2004).
- [71] X. H. Zhu, J. Li, D. N. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142913 (2007).
- [72] T. Suzuki, Y. Nishi, M. Fujimoto, *Philos. Mag. A* **79**, 2461 (1999).
- [73] M. Fujimoto, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 430 (2002).
- [74] H. P. Sun, W. Tian, X. Q. Pan, J. H. Haeni, D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3298 (2004).
- [75] M. Kawai, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **102**, 114311 (2007).

**Part II**

**Experimental**





## 2. Tècniques experimentals

### 2.1 Tècnica de dipòsit per làser polsat

Les capes primes de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  estudiades en aquesta tesi s'han crescut mitjançant la tècnica de dipòsit per làser polsat (PLD) als laboratoris del Grup d'Estructures en Capa Fina per a l'Espintrònica (GECFE) de la Universitat de Barcelona.

La tècnica de PLD, entre d'altres tècniques físiques de dipòsit en fase vapor, és sovint l'eina de preferència per al creixement d'òxids complexos [1] perquè permet l'evaporació congruent (*i.e.* conservant l'estequiometria del blanc) i una elevada energia cinètica dels adàtoms, com es mostrarà més endavant. La tècnica és conceptualment simple, malgrat involucrar processos físics fora de l'equilibri més aviat complexos sobre els que no s'entrarà en detall. Un làser polsat d'alta potència és irradiat a l'interior d'una cambra de buit sobre un espècimen sòlid del material a dipositar (anomenat blanc) causant l'ejecció d'evaporants que són aleshores dipositats al substrat per adsorció (figura 2.1). Aquests evaporants contenen des d'electrons, ions i mol·lècules fins a partícules micromètriques i formen un plasma restringit espacialment conegut com a ploma. L'energia cinètica

## 2. Tècniques experimentals

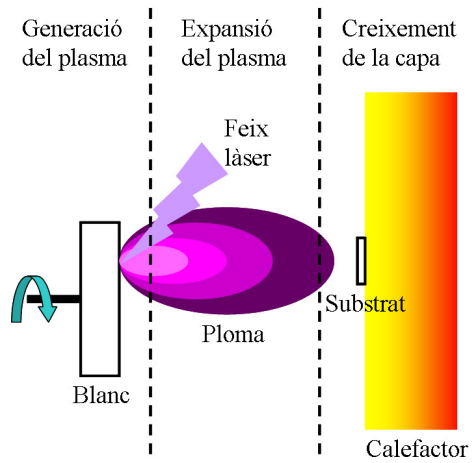


Figura 2.1: Representació esquemàtica del procés de dipòsit per làser polsat.



Figura 2.2: Sistema PLD i laboratori on s'han crescut les capes primes de BZT.

## 2.1. Tècnica de dipòsit per làser polsat

del material ejectat és elevada (fins a centenars d'eV), donant lloc a una elevada difusió superficial d'adàtoms i permetent el creixement epitaxial en les condicions apropiades [2].

Per sobre del llindar d'ablació, la transferència d'energia és tan ràpida que la longitud de difusió tèrmica esdevé baixa i, per tant, l'emissió de material no és regida per la pressió de vapor de les diferents espècies químiques del blanc (*e.g.* procés no tèrmic). L'evaporació esdevé així congruent, essent segurament aquest un dels factors més importants per a la preferència del PLD sobre altres tècniques a l'hora de dipositar materials amb estequiometria complexa [3]. En el cas de capes d'òxids, s'introdueix gas  $O_2$  a la cambra de buit durant el procés per a evitar-ne la pèrdua a la capa per desorció. Aquest fet és particularment rellevant per al creixement d'òxids complexes, en què petits canvis d'estequiometria catiònica o de contingut d'oxigen poden alterar-ne notablement les propietats físiques. Més encara, la pressió d'oxigen, mitjançant la dispersió del material evaporat, juga un paper important en els règims d'expansió de la ploma controlant l'energia cinètica i el flux dels adàtoms [4]. El substrat és també escalfat per tal d'incrementar la difusió superficial dels adàtoms i, en conseqüència, es possible aconseguir un major control de la dinàmica de creixement de les capes mitjançant el control de la temperatura del substrat.

En el sistema experimental emprat, el feix d'un làser de KrF (amb longitud d'ona  $\lambda = 248$  nm i durada de pols  $\tau = 34$  ns) és dirigit al blanc amb un angle d'incidència de  $45^\circ$ . Una esclatxa és situada a la finestra de sortida del làser per assegurar una distribució plana del perfil espacial de l'energia del feix, que és aleshores enfocat amb una lent de quars per assolir fluències entre 1 i 3 J/cm<sup>2</sup>. El blanc és situat

## 2. Tècniques experimentals

a un suport rotatiu per tal de produir una erosió uniforme durant el procés d'ablació. El substrat es fixa a un portasubstrats amb un calefactor fet de Ni incorporat mitjançant pintura de plata per a assegurar un bon contacte tèrmic i és situat a una distància de 5 cm respecte el blanc. El calefactor de Ni conté una resistència interna de platí que assolir una temperatura de substrat de 900 °C, una temperatura sovint necessària per al dipòsit d'òxids complexes. La temperatura és mesurada per un termoparell tipus R inserit al cos del calefactor i controlada per un sistema PID que regula la potència subministrada al calefactor. Una bomba turbomol·lecular i una mecànica en sèrie produeixen una pressió base de  $\sim 10^{-5}$  mbar. El ritme de repetició del làser es pot variar entre 1 i 20 Hz i les pressions d'oxigen entre  $10^{-4}$  i dècimes de mbar.

### 2.1.1 Fabricació dels blancs de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

Els blancs de BZT s'han obtingut per reacció química en estat sòlid. S'han preparat les masses adients de precursors per a obtenir onze blancs d'igual massa i composicions diferents de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , anant del  $\text{BaTiO}_3$  pur al  $\text{BaZrO}_3$  pur en increments de 0.1 en la fracció molar de Zr,  $x$ . S'ha utilitzat pols comercial de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  amb una puresa no inferior al 99.9%. Els precursors han sigut preescalfats en un forn a 200 °C per tal d'extreure'n qualsevol possible contingut d'aigua. Les proporcions estequiomètriques s'han pesat aleshores i mesclat mecànicament en un morter d'àgata fins a l'homogeneïtzació, i s'han calcinat subseqüentment en un forn a 900 °C durant 12 hores. S'han usat ritmes d'escalfament i refredament de 5 °C per minut en els diversos processos tèrmics. Les pols resultants s'

## 2.1. Tècnica de dipòsit per làser polsat

$t$ (nm)	T (°C)	P (mbar)	F (J/cm <sup>2</sup> )	$\nu$ (Hz)	$d$ (cm)
100	700	0.3	1.8	10	5

Taula 2.1: Condicions de dipòsit per PLD de les capes de BZT amb diferents composicions: gruix,  $t$ , temperatura del substrat, T, pressió d'O<sub>2</sub>, P, fluència del feix làser, F, ritme de repetició del làser,  $\nu$ , distància blanc-substrat,  $d$ .

han transformat en pastilles cilíndriques (mitja polzada de diàmetre) mitjançant un motllo i una premsa tot aplicant pressions de fins a 5 tones durant 10 minuts; la pressió s'ha alliberat a un ritme d'una tona per minut per tal d'evitar la formació d'esquerdes a les pastilles. Aquestes pastilles s'han introduït novament al forn aleshores i sinte-ritzat a 1200 °C durant 24 hores. Malgrat el dipòsit per PLD només requereix que els blancs disposin de l'estequiometria apropiada, per a promoure la formació de l'òxid ternari, que és activada per sobre de 1350 °C [5], s'ha realitzat un últim tractament tèrmic a 1400 °C després de remesclar les pols i preparar noves pastilles.

### 2.1.2 Dipòsit de BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub>

Atès que els paràmetres de xarxa del BZT varien amb la fracció molar de Zr (apèndix A, taula 4.1) és impossible utilitzar un substrat que doni lloc a un desencaix de xarxa independent de la composició. Tenint en compte això, s'ha triat arbitràriament l'ús de substrats de SrTiO<sub>3</sub> (STO) per al present estudi. L'STO no té un paràmetre de xarxa prou proper al BZT com per a promoure el creixement pseudomòrfic d'algunes composicions i d'altres no, ni prou llunyà

## 2. Tècniques experimentals

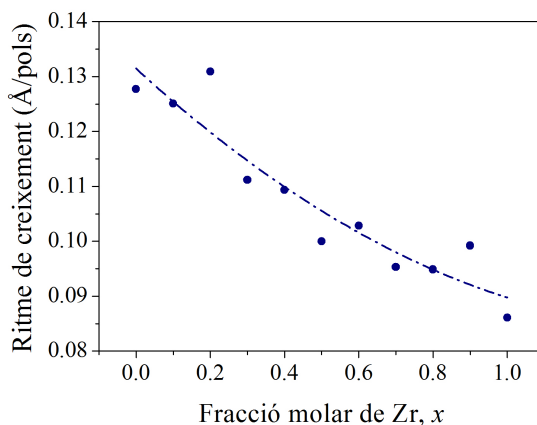


Figura 2.3: Ritme de creixement de les capes de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  versus fracció molar de Zr,  $x$ . La línia discontinua és una guia visual.

com per a violar la condició d'un desencaix de xarxa inferior al 9 %, el que dificultaria el creixement epitaxial (apèndix A). Així, s'han emprat substrats de STO amb orientació (001) i angle de tall (*mis-cut angle*) nominalment inferior a  $0.2^\circ$  sense tractaments previs. S'han fet servir onze blancs de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , escombrant tot el rang de composicions amb increments de 0.1 en la fracció molar de Zr,  $x$ . La distància entre blanc i substrat és de 5 cm. La fluència del làser és al voltant de  $\sim 1.8 \text{ J/cm}^2$  i la freqüència de repetició igual a 10 Hz.

Per a optimitzar les condicions de dipòsit de les capes de BZT, s'ha fixat una fracció molar de  $x = 0.2$  i s'han crescut diverses sèries de capes primes a temperatures entre 500 i  $800^\circ\text{C}$ , i pressions d' $\text{O}_2$  entre 0.05 i 0.3 mbar. L'anàlisi de les propietats estructurals d'aquestes mostres que s'exposa al capítol 3, ha permès determinar que s'obtenen capes epitaxials de domini cristal·lí únic amb un baix con-

## 2.1. Tècnica de dipòsit per làser polsat

tingut de vacants d'oxigen a 700°C de temperatura i 0.3 mbar de pressió d'O<sub>2</sub>. Així, les capes primes de BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub> amb diferents composicions que constitueixen el cos principal de la present tesi, i que s'estudien als capítols 4, 5 i 6, s'han dipositat a aquesta temperatura i pressió, com s'indica a la taula 2.1.

Per tal de minimitzar la desorció d'oxigen en les mostres, després del dipòsit la pressió d'O<sub>2</sub> s'ha incrementat ràpidament<sup>1</sup> fins a 1 atm i les mostres s'han refredat en una atmosfera rica d'oxigen en tots els casos.

La cal·libració del ritme de creixement de les capes primes de BZT s'ha realitzat mitjançant mesures de reflectometria de raigs X (XRR, secció 2.2.1) en mostres amb un determinat nombre de polsos. El ritme de creixement obtingut en les condicions de dipòsit òptimes per a les diferents composicions  $x$  es mostra a la figura 2.3. Amb el ritme de creixement conegut, el gruix de les capes primes amb diferents composicions que s'estudien als capítols 4, 5 i 6 s'ha estandaritzat a 100 nm fixant el nombre de polsos de làser adient en cada cas. Tanmateix, mitjançant mesures de XRR *a posteriori*, s'ha determinat que la desviació estàndard del gruix d'aquestes mostres respecte als 100 nm prefixats és al voltant de  $\sim 2$  nm.

---

<sup>1</sup> La inserció d'O<sub>2</sub> es realitza en un procés de dues etapes: (i) inserint-ne en un flux de 499 sccm a la cambra ja aïllada de les bombes de buit fins que la temperatura disminueix en 150 °C respecte el seu valor durant el dipòsit, i (ii) obrint seguidament la vàlvula de la línia d'oxigen per a permetre el pas del flux màxim d'O<sub>2</sub> fins a assolir una pressió d'1 atm.



## 2. Tècniques experimentals

### 2.2 Mesura de gruixos

#### 2.2.1 Reflectometria de raigs X

Les mesures de reflectometria de raigs X (XRR) per a determinar el gruix de les capes de BZT s'han realitzat als CCiTUB mitjançant un difractòmetre Siemens D-500.

Les mesures de XRR de capes primes amb baixa rugositat permeten determinar-ne el gruix en el rang de  $10 \sim 100$  nm. A XRR, la radiació incident és reflectida a la superfície de la capa i a la interfície capa/substrat, les reflexions múltiples a l'interior de la capa resulten en un patró d'interferència que produeix oscil·lacions d'intensitat a mesura que es canvien acoblament l'angle d'incidència i el de reflexió. De les lleis de Fresnel, llei de Snell i trigonometria s'obté que les posicions dels màxims o mínims d'interferència compleixen la següent relació:

$$\sin^2 \theta_m = \sin^2 \theta_c + \left( \frac{\lambda}{2d} \right)^2 m^2 \quad (2.1)$$

on  $\theta_m$  indica la posició del màxim o mínim d'interferència,  $\theta_c$  és l'angle crític,  $m$  és l'ordre d'interferència del màxim o mínim,  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació i  $d$  és el gruix de la capa. L'angle crític  $\theta_c$  és l'angle a partir del qual la intensitat decau en penetrar a la capa, compleix que  $\theta_c = \arccos n$  (amb  $n$  l'índex de refracció), i és també proporcional a l'arrel quadrada de la densitat electrònica del material. Cal remarcar que quan l'índex de refracció de la capa és inferior al del substrat s'introdueix un desfasament addicional de  $\pi$  i l'ordre d'interferència  $m$  pren valors semienters.

De l'equació 2.1 es desprèn que els valors  $\sin^2 \theta_m$  obtinguts a partir

## 2.2. Mesura de gruixos

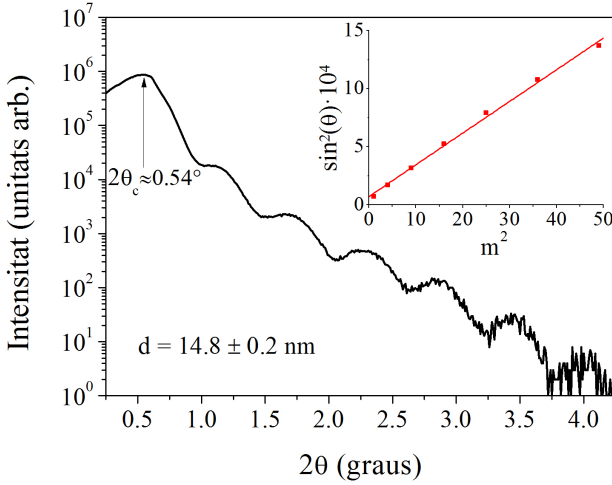


Figura 2.4: Oscil·lacions d'intensitat característiques d'una mesura de XRR d'una capa de BZT amb  $x = 0.2$  i ajust lineal de l'expressió 2.1 als mínims d'interferència.

de la posició dels màxims o mínims d'interferència,  $\theta_m$ , segueixen una relació lineal amb el quadrat de l'ordre d'interferència  $m^2$ . Així doncs, un ajust lineal a aquestes dades permet determinar tant el gruix de la capa (del pendent de la recta) com l'angle crític (del terme independent de la recta). Una mesura típica de XRR d'una capa prima de BZT amb composició  $x = 0.2$  juntament amb l'ajust de la posició dels mínims d'interferència a l'expressió 2.1 s'exemplifica a la figura 2.4. El gruix i l'angle crític determinat en aquest cas són  $d = (14.8 \pm 0.2)$  nm i  $2\theta_c = (0.54 \pm 0.04)^\circ$ , respectivament.

## 2. Tècniques experimentals

### 2.3 Caracterització morfològica i microestructural

#### 2.3.1 Microscòpia de forces atòmiques

Les mesures de microscòpia de forces atòmiques per a caracteritzar la morfologia superficial de les capes primes de BZT s'han dut a terme als laboratoris del grup GECFE de la Universitat de Barcelona mitjançant un microscopi Agilent 5100 utilitzant indistintament els modes de contacte i de contacte intermitent. El processament de les imatges obtingudes i els càlculs pertinents s'ha realitzat mitjançant els programaris WSxM [6] i Gwyddion [7].

La microscòpia de forces atòmiques (AFM) és un tipus de microscòpia d'escombrat per sondeig amb resolució subnanomètrica. L'AFM es compon d'una punta prima (o sonda) situada a l'extrem d'una palanca microscòpica subjectada per l'altre extrem (*cantilever*), que s'utilitza per a escombrar la superfície de la mostra amb un actuator piezoelèctric situat al portamostres (figura 2.5(a)). La palanca és feta típicament de silici o nitrur de silici, i el radi de curvatura de la punta és de l'ordre dels  $\sim 10$  nm. Quan la punta és a prop de la superfície de la mostra, les forces entre la punta i la mostra causen la deflexió de la palanca d'acord amb un potencial de Lennard-Jones (figura 2.5(b)). Depenent de la situació, les forces que es mesuren en AFM inclouen forces mecàniques de contacte, forces electrostàtiques, forces magnètiques, etc.

Un feix làser reflectit a la superfície superior de la palanca permet mesurar la seva deflexió en ser detectat mitjançant una matriu de fotodíodes (figura 2.5(a)). Els modes de treball emprats més sovint són

### 2.3. Caracterització morfològica i microestructural

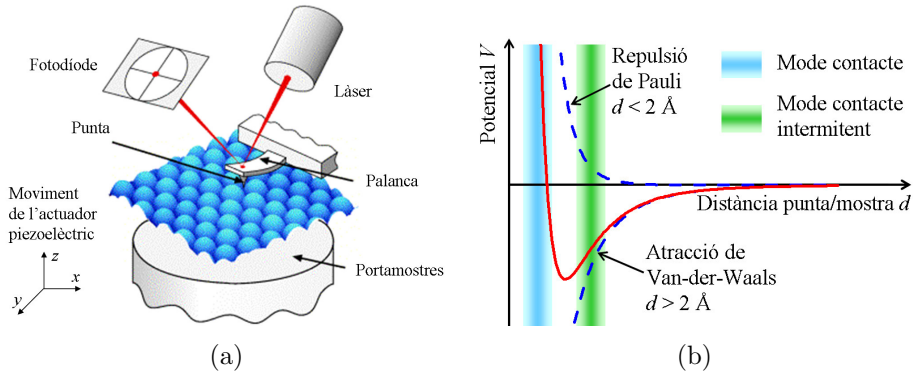


Figura 2.5: (a) Esquema dels components d'un microscopi de forces atòmiques. (b) Potencial de Lennard-Jones i regions de treball dels diversos modes d'AFM.

el mode de contacte i el mode de contacte intermitent. En el mode de contacte s'aplica una força constant entre la punta i la mostra i es monitoritza la deflexió de la palanca, que es tradueix directament en la topografia de la superfície. Canvis en la deflexió lateral de la palanca en aquest mode són indicatius de diferències en el coeficient de fregament de la mostra i, per tant, indiquen generalment canvis de composició química. Per contra, en el mode de contacte intermitent es fa oscil·lar la palanca i els gradients de força en la superfície causen desfasaments en la freqüència i decaïments abruptes en la seva amplitud d'oscil·lació. Aquest mode és més sensible a la interacció amb la superfície que el mode de contacte i la força de pressió exercida sobre la superfície és menor.

## 2. Tècniques experimentals

### 2.3.2 Microscòpia electrònica de transmissió

La microscòpia electrònica de transmissió s'ha utilitzat per a caracteritzar la microestructura i analitzar els defectes cristal·lins de les capes primes de BZT. Les mesures de microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i TEM d'alta resolució (HRTEM), així com la preparació de les mostres per a la seva observació s'han realitzat als CCiTUB mitjançant un microscopi d'emissió de camp Jeol J2010 pel Sr. J. M. Rebled i les Dres. S. Estradé i F. Peiró. Per a l'observació simultània de capa i substrat, les mostres s'han preparat amb geometria de secció transversal (*cross-section*). L'aprimament de les mostres fins al gruix de transparència electrònica s'ha realitzat per laminació iònica (*ion beam milling*) mitjançant un equip FEI Strata de feix dual a 5 keV i 7° d'inclinació.

Els microscopis electrònics treballen com els seus anàlegs òptics amb l'excepció que utilitzen el caràcter ondulatori d'un feix d'electrons en comptes de llum per a formar *imatges* dels espècimens. Donat que els electrons tenen típicament entre 100 i 400 keV d'energia, s'obté una resolució espacial al voltant de pocs picòmetres. Experimentalment, els electrons són emesos per una font, bé per escalfament o bé per l'efecte d'un camp elèctric (més monocromàtic), i dirigits a través del sistema òptic mitjançant lents magnètiques. En el TEM de rastreig (STEM) el feix d'electrons varia la seva posició sobre la mostra, mentre que en el TEM i HRTEM és estàtica. Les imatges de STEM tenen millor contrast que les de TEM.

La imatge observada depèn doncs de l'amplitud i la fase de l'ona del feix d'electrons, donant lloc a diversos modes de funcionament segons quina informació vulgui ser analitzada. A baixa resolució, el

### 2.3. Caracterització morfològica i microestructural

contrast de les imatges prové de l'amplitud de l'ona i els efectes de la fase poden ser sovint ignorats. En canvi, les imatges d'alta resolució (HRTEM) són formades pel contrast de fase obtingut de la interferència de l'ona amb una les estructures periòdiques de l'espècimen, permetent-ne així obtenir informació sobre la seva xarxa cristal·lina. Depenent de la configuració de les lents magnètiques del microscopi, existeixen dos modes de funcionament principals (figura 2.6) amb les següents variants [8]:

1. *Mode imatge*. Els electrons que travessen l'espècimen són recollits per la lent objectiu i la lent intermèdia és enfocada al pla imatge. Finalment es forma la imatge augmentada a la pantalla mitjançant la lent de projecció. Introduint una apertura objectiu al pla focal posterior i variant la orientació de l'espècimen es poden obtenir tres tipus d'imatges:
  - Imatges de camp clar. Només el feix central no dispersat travessa l'apertura objectiu, rebutjant-ne els feixos difractats. La imatge és formada directament per l'absorció d'electrons. Les regions més gruixudes de la mostra o amb un nombre atòmic major apareixen més enfosquides. És el mode de funcionament més comú.
  - Imatges de camp fosc. El feix central és rebutjat per l'apertura objectiu, travessant-la només algun o tots els feixos difractats. El contrast de la imatge indica doncs diferències en la dispersió dels electrons. Les imatges de camp fosc tenen usualment un contrast més elevat, que va associat amb el desavantatge d'una enorme pèrdua d'intensitat.

## 2. Tècniques experimentals

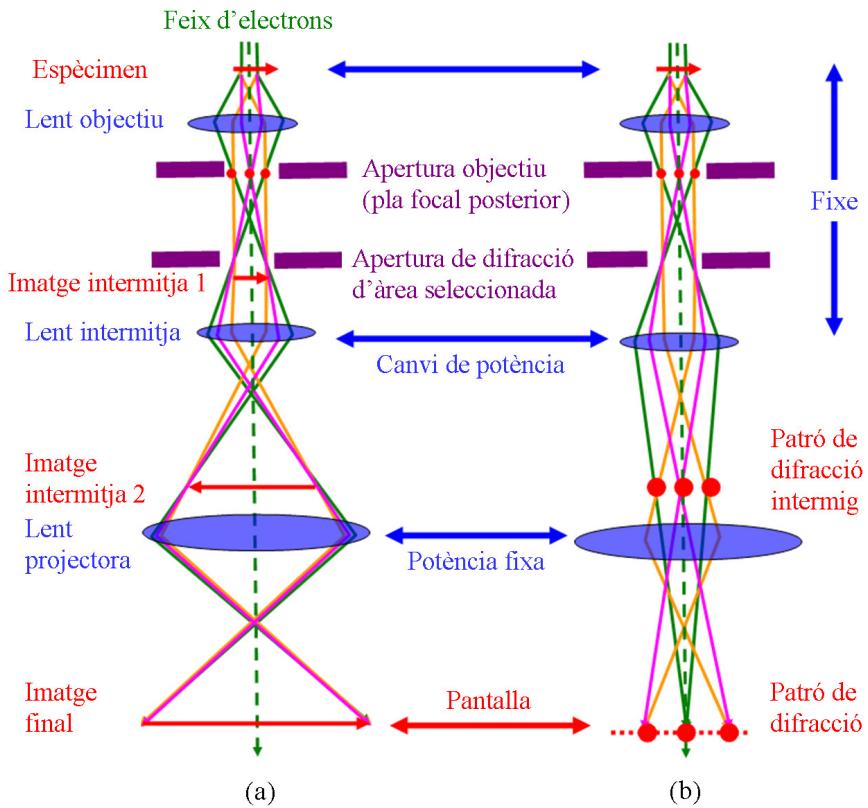


Figura 2.6: Esquema del funcionament d'un microscopi electrònic de transmissió en els modes (a) d'imatge i (b) de difracció.

## 2.4. Caracterització estructural

- Imatges de contrast de difracció. Es permet el pas per l'apertura objectiu del feix central i una reflexió de Bragg determinada. Només els electrons provinents de les parts de l'espècimen causants de la difracció determinada arriben a la pantalla, formant contrast amb les regions que no estan en condició de difracció. Això evidencia no només la posició dels defectes estructurals sinó que permet també determinar-ne el tipus.

2. *Mode de difracció.* En aquest mode, la lent intermèdia és enfocada al pla focal posterior en comptes del pla imatge, formant doncs una imatge del patró de difracció. S'utilitza generalment una apertura de selecció d'àrea (*selected area electron diffraction, SAED*) per a bloquejar els electrons provinents de regions de l'espècimen no desitjades. El patró de difracció obtingut correspon a una determinada projecció de l'espai recíproc i depèn de l'eix cristal·lí (eix de zona) perpendicularment al qual es prepara la secció transversal. L'estudi d'aquests patrons de difracció permet la identificació d'estructures cristal·lines, la mesura dels paràmetres de xarxa, la determinació de relacions d'epitàxia, etc.

## 2.4 Caracterització estructural

### 2.4.1 Difractometria de raigs X

Els experiments de difractometria de raigs X (XRD) per a la caracterització estructural de les capes primes de BZT s'han dut a terme



## 2. Tècniques experimentals

en un difractòmetre de quatre cercles PANalytical X'Pert Pro MRD als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB). El difractòmetre emprat utilitza un càtode de Cu com a font de raigs X, amb un espectre d'emissió caracteritzat per les línies  $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$  i  $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$ , amb intensitats relatives en proporció 2:1. Un filtre de Ni situat entre la font de raigs X i la mostra serveix per a suprimir la contribució de la radiació  $K_{\beta}$  del Cu en els difractogrames.

La difractometria de raigs X és una tècnica d'anàlisi que permet estudiar l'estructura cristal·lina dels materials: identificar-ne les fases i orientacions cristal·lines presents, la simetria i orientació de la cel·la unitat, els paràmetres de xarxa, les posicions atòmiques, la mida del gra, etc. Les caracteritzacions estructurals de capes fines que, mitjançant raigs X, es realitzen més comunament són dutes a terme en difractòmetres Debye-Scherrer amb configuració Bragg-Brentano, o  $\theta - 2\theta$ . En canvi, per a capes epitaxials és més adient l'ús d'un difractòmetre de quatre cercles o de textures per a obtenir més informació [9]. En aquest sistema, l'ajustament de quatre angles permet definir la geometria de l'experiment. Aquests angles (figura 2.7(a)) es defineixen de la següent manera:

1.  $\omega$  és l'angle entre la direcció del feix incident i el pla de la mostra. És modificat amb la rotació del goniòmetre al voltant d'un eix normal al pla d'incidència.
2.  $2\theta$  és l'angle entre la direcció del feix incident i el reflectit. És modificat mitjançant la rotació del detector.
3.  $\varphi$  és definit per la rotació al voltant d'un eix normal al pla del

## 2.4. Caracterització estructural

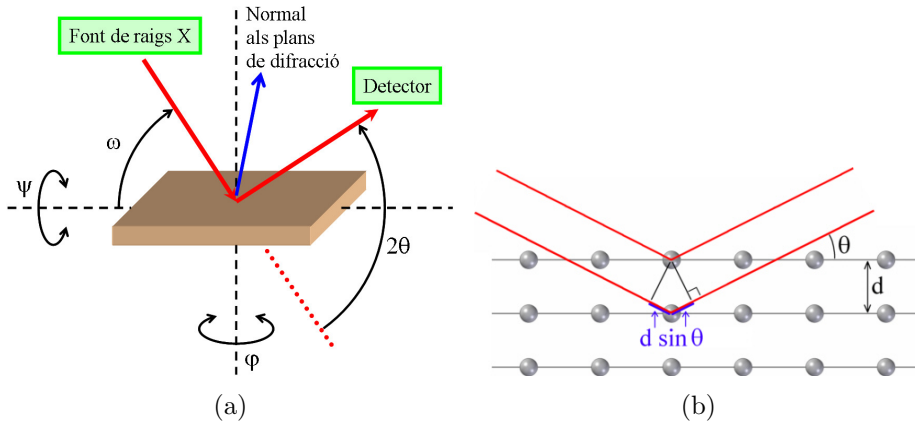


Figura 2.7: (a) Vista esquemàtica de la configuració del difractòmetre de raigs X i els quatre angles per a una reflexió asimètrica. (b) Difracció de Bragg: el feix inferior travessa una distància addicional de  $2d \sin \theta$ , quan aquesta distància és igual a un múltiple de la longitud d'ona es produeix una interferència constructiva.

goniòmetre.

4.  $\psi$  és definit per la rotació al voltant d'un eix horitzontal en el pla del goniòmetre i contingut en el pla d'incidència.

Es mesuren reflexions simètriques quan els plans de difracció són paral·lels al pla de la capa i  $\omega = \theta$ . Per a una reflexió  $(hkl)$  la condició de difracció (figura 2.7(b)) ve donada per la llei de Bragg:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

on  $d_{(hkl)}$  és la distància entre els plans  $(hkl)$  i  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació incident.

Les reflexions asimètriques poden ser analitzades mitjançant dos

## 2. Tècniques experimentals

mètodes diferents:

1. Desacoblant els angles de rotació  $\omega$  i  $\theta$ . D'aquesta manera els plans de difracció no són paral·lels al pla de la capa, però el vector de difracció és encara contingut al pla de difracció.
2. Reorientant la mostra mitjançant una rotació de l'angle  $\psi$ .

Les tècniques de raigs X convencionals són les següents:

- *Enregistraments  $\omega - 2\theta$* . El moviment del detector (angle  $2\theta$ ) i la rotació del goniòmetre estan acoblades. Per a reflexions simètriques ( $00l$ ) es compleix  $\omega = \theta$ . Els enregistraments  $2\theta - \omega$  permeten verificar l'estructura cristal·lina del material dipositat i si ha crescut amb alguna orientació preferencial fora del pla (textura), i poden obtenir-se, en principi, el o els corresponents paràmetres de xarxa.
- *Corbes Rocking (enregistraments  $\omega$ )*. La posició del detector és manté igualada a la corresponent a una reflexió del material en estudi, mentre que l'angle  $\omega$  és variat en un determinat rang. L'amplada màxima a mitja alçada (FWHM) caracteritza la qualitat cristal·lina (grau d'orientació/desorientació dels plans cristal·lins) de la mostra. Mostres menys texturades (*i.e.* amb major dispersió del paràmetre de xarxa fora del pla) tenen pics més amples.
- *Enregistraments  $\varphi$* . Aquests enregistraments es realitzen per a reflexions amb component en el pla. Es realitza una rotació completa de l'angle azimutal,  $\varphi$ , mentre es manté en condició de difracció una determinada reflexió asimètrica. Per tal de fer

## 2.4. Caracterització estructural

coincidir la normal als plans de difracció amb la bisectriu dels feixos incident i reflectit, es reorienta prèviament la mostra al voltant de l'angle  $\psi$  mentre es manté la condició  $\omega = \theta$ . Permet comprovar si la capa presenta textura en el pla i determinar-ne la relació d'epitàxia.

- *Figures de pol.* És una extensió dels enregistraments  $\varphi$  conformant un mapa bidimensional en variar també l'angle  $\psi$ . Té l'avantatge addicional de no haver d'optimitzar la resta d'angles per tal de mantenir la condició de difracció d'una reflexió determinada. En el cas de precessió de la mostra deguda a una certa desorientació en el muntatge, permet recollir a diferents angles  $\psi$  tota la informació que es perdria altrament en un enregistrament  $\varphi$ . D'aquest tipus de mesura se n'extreu també la relació d'epitàxia.
- *Mapes d'espai recíproc.* Es pot explorar una certa regió de l'espai recíproc d'una determinada estructura cristal·lina aco-blant enregistraments  $\omega - 2\theta$  i enregistraments  $\omega$ . De la mesura es comprova si la capa es troba en un estat de tensió/compressió i s'obtenen els paràmetres de xarxa de l'estructura. Els paràmetres de xarxa en el pla i fora del pla es calculen a partir de les components paral·lela i perpendicular del vector de l'espai recíproc d'una reflexió ( $hkl$ ), que en cas de simetria

## 2. Tècniques experimentals

tetragonal,  $a = b \neq c$ , amb orientació (001) compleixen:

$$q_{\parallel} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \sin (\omega - \theta) = \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{a} \quad (2.3)$$

$$q_{\perp} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \cos (\omega - \theta) = \frac{l}{c} \quad (2.4)$$

### 2.4.2 Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman és una tècnica de caracterització dels modes vibracionals entre àtoms (modes estesos o locals), ja siguin molècules aïllades o estructures cristal·lines. En el cas d'un cristall, la dispersió inelàstica de llum monocromàtica per part dels fonons de la xarxa resulta en canvis de l'energia dels fotons incidents. En altres paraules, el fotons perden part de l'energia en ser absorbida per a excitar els fonons (procés Stokes), o bé guanyen energia provinent de la dissipació de fonons tèrmics (procés anti-Stokes). La curta longitud de coherència i el breu temps de vida dels fonons fa que la regió explorada dins la mostra sigui de curt abast, en el rang dels nanòmetres, i així l'espectroscòpia Raman és sensible a l'ordre local de l'estructura cristal·lina [10]. Experimentalment, una mostra és irradiada amb llum monocromàtica i la llum dispersada és enviada a un monocromador per tal d'adquirir l'espectre Raman a longituds d'ona diferents a la incident mitjançant un dispositiu apropiat.

Les mesures d'espectroscòpia Raman per a la caracterització de les propietats vibracionals de les capes primes de BZT s'han realitzat als CCiTUB amb la col·laboració del Dr. S. Hernández. L'equip experimental consta d'un espectròmetre Horiba Jobin Yvon HR800 equipat amb filtre hologràfic de rebuig de banda (*notch filter*) i de-

## 2.4. Caracterització estructural

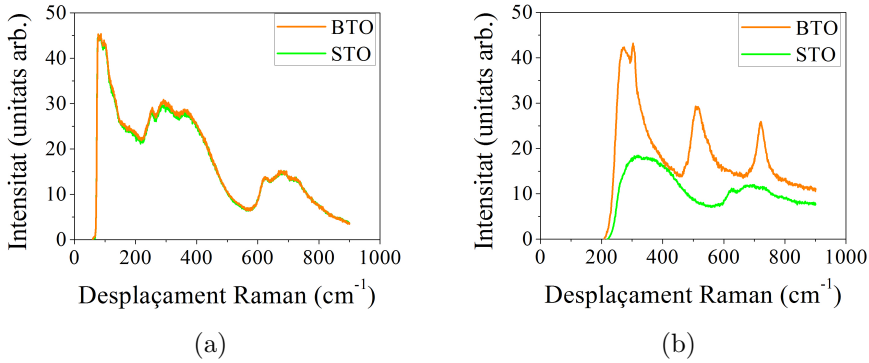


Figura 2.8: Espectre Raman d'una capa prima de BTO sobre STO (taronja) i d'un substrat de STO (verd) irradiats amb (a) el làser visible convencional de 532 nm de longitud d'ona, i (b) un làser ultraviolat de 325 nm de longitud d'ona.

tector del tipus dispositiu de càrrega acoblada (*charge coupled device*, CCD) refrigerat per efecte Peltier. Específicament, s'han dut a terme mesures de micro-Raman, amb un objectiu de 10 augments, diàmetre de la regió il·luminada a la mostra al voltant de  $\sim 6 \mu\text{m}$  i emprant una irradiància sempre inferior a  $1.5 \text{ W/mm}^2$  per a evitar-ne l'escalfament. S'ha utilitzat una xarxa de difracció de 2400 línies/mm, obtenint una resolució espectral al voltant de  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures amb temperatura variable entre 77 i 497 K s'han realitzat mitjançant una platina de refredament i escalfament Linkam.

Les mesures Raman convencionals (*i.e.* amb làser visible de Nd:YAG amb duplicador de freqüència i 532 nm de longitud d'ona) de capes primes d'òxids presenten dificultats degut a la seva transparència òptica i un gruix massa baix, el que dona lloc a un senyal de la capa extremadament feble amb dominància del senyal del substrat.

## 2. Tècniques experimentals

Per contra, l'excitació amb llum ultraviolat, amb fotons d'energia superior a l'energia de la banda prohibida (*bandgap*) del material en qüestió, maximitza l'absorció òptica i la subseqüent excitació dels modes Raman actius de la capa [11]. Tanmateix, no es poden descartar possibles efectes de ressonància que incrementarien també el senyal provinent de les capes, a més de minimitzar la contribució del substrat per la menor irradiació d'aquest degut a l'absorció de les capes. Aquest fet es posa de manifest a les figures 2.8(a) i 2.8(b), on es presenten les mesures Raman d'una capa epitaxial de BaTiO<sub>3</sub> (BTO) sobre STO (taronja) i d'un substrat de STO sense cap dipòsit a sobre (verd) irradiats amb el làser visible convencional ( $\lambda = 532$  nm) i un làser ultraviolat d'He-Cd ( $\lambda = 325$  nm), respectivament. En el cas del làser verd s'observa que l'espectre de la mostra de BTO és indistingible del d'un substrat nu i, per tant, no hi ha excitació dels fonons de la capa. Contràriament, l'espectre de la mostra irradiada amb el làser UV correspon al del BTO. Cal remarcar també que el mínim nombre d'ona detectable en usar el làser ultraviolat és d'uns  $\sim 290$  cm<sup>-1</sup>, el que ha fet impracticable l'estudi dels modes òptics tous d'energia més baixa. Per tant, per tal de possibilitar la caracterització dels modes de vibració del BZT en les capes primes de la present tesi, s'ha utilitzat un làser ultraviolat d'He-Cd com a font d'excitació en les mesures d'espectroscòpia Raman dutes a terme.

## 2.5 Anàlisi composicional

### 2.5.1 Espectroscòpia dispersiva de raigs X

Les mesures d'espectroscòpia dispersiva de longitud d'ona de raigs X (*Wavelength dispersive spectroscopy*, WDS) per a mesurar la composició química de les capes primes de BZT han estat realitzades i analitzades pel Dr. X. Llovet als CCiTUB. S'ha utilitzat una microsonda Cameca SX50 equipada amb quatre espectròmetres WDS i anàlisi multivoltatge per a capa prima.

WDS és una tècnica d'anàlisi amb microsonda electrònica que permet la determinació de la composició química de materials sòlids, es mesura la concentració atòmica, més específicament. Un feix d'electrons accelerats és enfocat a la superfície d'un espècimen i causa l'emissió de raigs X característics de les transicions electròniques de nivells interns de les espècies químiques a ser analitzades. Un esquema del procés es mostra a la figura 2.9. Aquests raigs X característics són detectats a longituds d'ona particulars, i les seves intensitats són quantificades per a determinar les abundàncies atòmiques. La principal virtut d'aquesta tècnica analítica és que té una elevada resolució espectral, al voltant d'uns  $\sim 5$  eV [12]. El volum d'interacció dels electrons en el material és al voltant d'unes poques desenes de micres cúbiques i depèn fortament del voltatge accelerador, penetrant clarament al substrat. Així doncs, s'utilitzen diferents potencials acceleradors per tal d'estimar la contribució del substrat a diferents volums d'interacció i poder realitzar les correccions oportunes. A WDS, s'utilitzen cristalls difractants entre la mostra i el detector per a incrementar la sensibilitat a determinades longituds d'ona mit-



## 2. Tècniques experimentals

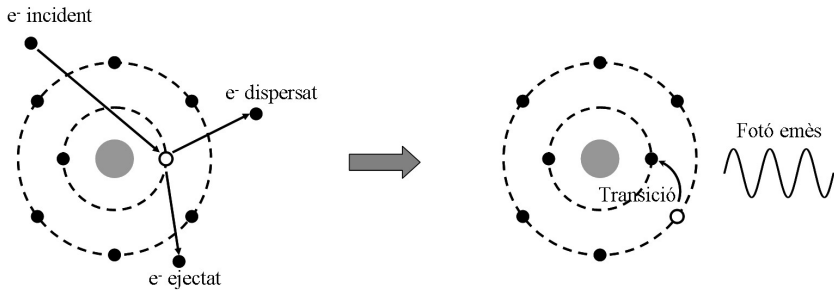


Figura 2.9: Esquema de la interacció entre l'electró incident i l'electró atòmic ejectat (esquerra) i la transició electrònica interna subsequent (dreta) en un experiment de WDS.

jançant la millora de la monocromaticitat del sistema. Les diverses regions espectrals d'interès són seleccionades canviant les condicions de difracció dels cristalls analitzadors, donant lloc a límits de detecció entre 0.01 i 0.1 % típicament. Les mesures presentades s'han realitzat amb potencials acceleradors de 15, 20 i 25 kV a cinc posicions diferents a cada mostra.

## 2.6 Caracterització òptica

### 2.6.1 El·lipsometria espectroscòpica

La permitivitat dielèctrica complexa de les capes primes de BZT en el rang del visible-ultraviolat proper (de 2 a 5 eV) s'ha obtingut mitjançant mesures d'el·lipsometria espectroscòpica. L'el·lipsometria espectroscòpica és una tècnica òptica d'investigació de les propietats (permitivitat dielèctrica o índex de refracció complexes) d'una mostra mitjançant l'anàlisi en energia (*e.g.* o de l'espectre) dels

## 2.6. Caracterització òptica

canvis en la polarització de la llum deguts a la interacció amb la mostra. Típicament, es fa incidir llum polaritzada linealment, que després d'interaccionar amb la mostra adquireix un estat de polarització el·líptica, d'aquí el nom d'el·lipsometria. En el cas de mostres en capa prima, els canvis de polarització depenen de les propietats dielèctriques, gruix i rugositat del material, així com de les propietats dielèctriques del substrat. Convencionalment, la permitivitat dielèctrica complexa del substrat és obtinguda de mesures independents, i una vegada coneguda, el gruix, rugositat i permitivitat dielèctrica de la capa prima es determinen mitjançant l'ús de models que són ajustats a les dades experimentals de la mostra.

Les mesures d'el·lipsometria espectroscòpica s'han realitzat sota la supervisió del Dr. A. Canillas als laboratoris del grup de Física i Enginyeria de Materials Amorfs i Nanoestructurats (FEMAN) de la Universitat de Barcelona. S'ha utilitzat un el·lipsòmetre generalitzat de dos moduladors (*two-modulator generalized ellipsometer*, 2MGE) [13, 14] en configuració de reflexió (figura 2.10) amb angles d'incidència  $\theta = 65^\circ$  i  $\theta = 70^\circ$ . S'han obtingut les matrius de Müller  $\mathbf{M}$  de les capes primes BZT, que s'han transformat als angles el·lipsomètrics  $\Psi$  i  $\Delta$  mitjançant el procediment per a mostres isòtropes detallat a l'apèndix C, on també s'inclou una breu descripció del significat de  $\Psi$ ,  $\Delta$  i  $\mathbf{M}$ . La modelització i ajust de les dades experimentals per a la determinació de la permitivitat dielèctrica complexa de les capes de BZT s'ha realitzat mitjançant el programari RefFIT [15]. Tant els detalls de la modelització com els resultats obtinguts es mostren a la secció 6.2.

La figura 2.10 mostra un diagrama dels elements de l'el·lipsòmetre 2MGE. La font de llum és una làmpada d'arc de xenon Oriel de 75

## 2. Tècniques experimentals

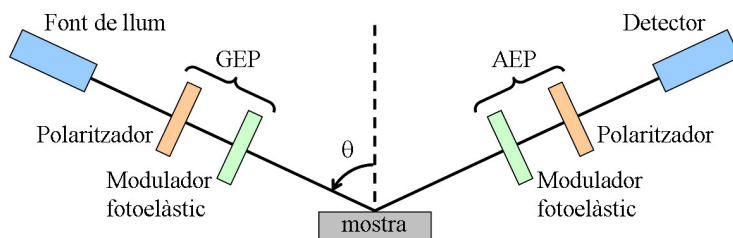


Figura 2.10: Diagrama dels elements d'un l'el·lipsòmetre generalitzat de dos moduladors en un experiment en configuració de reflexió. Un generador d'estat de polarització (GEP) fixa la polarització de la llum incident sobre la mostra, mentre que un analitzador d'estat de polarització (AEP) selecciona la polarització de la llum reflectida per al seu examen.

W passa a través d'un sistema d'enfocament Jobin-Yvon resultant en una mida de feix a la mostra entre 2 mm i 100  $\mu\text{m}$ . El GEP és constituït per un polaritzador de  $\text{MgF}_2$  Rochon i un modulador fotoelàstic Hinds Instruments treballant a 50 KHz amb 45° de diferència d'orientació entre si. Una plataforma de rotació pas a pas National Instruments UE31PP permet la rotació del GEP per a la incidència de llum amb diferents estats de polarització sobre la mostra. L'AEP té els mateixos elements que el GEP amb l'excepció que el modulador fotoelàstic treballa a 60 KHz. Els diferents estats de polarització de la llum reflectida per la mostra poden ser també analitzats gràcies a una plataforma de rotació a l'AEP. La llum sortint de l'AEP és dirigida a un monocromador de doble xarxa Jobin-Yvon DH10. La intensitat a la sortida del monocromador és detectada mitjançant un tub fotomultiplicador Hamamatsu R3896, i un preamplificador Hamamatsu C7319 converteix el corrent del fotomultiplicador en un voltatge que

## 2.6. Caracterització òptica

és capturat per una tarja digitalitzadora Spectrum MI 3130 a l'ordinador que controla tots els instruments de l'equip experimental. Cal esmentar com a una possible font d'errors sistemàtics en les mesures que l'ajustament de l'angle d'incidència de l'equip es realitza actuant manualment sobre el braç d'anàlisi/detecció i el portamostres, introduint així un cert grau de desalineació. Tanmateix, la mostra es fixa sobre el portamostres mitjançant un adhesiu plàstic i pot, per tant, produir-se també una certa desorientació de la mostra.

## 2. Tècniques experimentals

## Bibliografía

- [1] H. M. Christen, G. Eres, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 264005 (2008).
- [2] M. J. Aziz, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **93**, 579 (2008).
- [3] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons Inc., 1994).
- [4] V. Trtik, *et al.*, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **69**, 815 (1999).
- [5] C. E. Ciomaga, *et al.*, *J. Optoe. Adv. Mater.* **8**, 944 (2006).
- [6] I. Horcas, *et al.*, *Rev. Sci. Inst.* **78**, 013705 (2007).
- [7] D. Nečas, P. Klapetek, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 181 (2012).
- [8] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure* (Academic Press, 1992).
- [9] J. M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, Biblioteca de Ciencias (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003).
- [10] P. S. Dobal, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 8085 (2001).
- [11] D. A. Tenne, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177601 (2009).
- [12] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley & Sons Inc., 2006).

## 2. Tècniques experimentals

- [13] O. Arteaga, A. Canillas, G. E. Jellison, *Appl. Opt.* **48**, 5307 (2009).
- [14] O. Arteaga, Mueller matrix polarimetry of anisotropic chiral media, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona (2010).
- [15] A. B. Kuzmenko, Guide to RefFIT: Software to fit optical spectra, <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html> (2015).

# Part III

## Resultats





# 3. Optimització de les condicions de dipòsit

Aquest capítol mostra els resultats més significatius<sup>1</sup> de les propietats estructurals de capes primes de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  crescudes mitjançant PLD (secció 2.1.2) en diferents condicions de dipòsit amb l'afany de determinar el valors òptims d'aquests paràmetres tecnològics. Les variables analitzades són la temperatura del substrat i la pressió de dipòsit, mantenint sempre una fracció molar de Zr d' $x = 0.2$  al BZT.

## 3.1 Dependència en temperatura

Per a realitzar l'estudi en temperatura s'ha fixat una pressió de dipòsit de 0.3 mbar i un gruix nominal de 100 nm, prèvia cal·libració del ritme de creixement. La figura 3.1 mostra els difractogrames  $\theta/2\theta$  de XRD<sup>2</sup> de les diverses capes primes de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  en funció de la temperatura de dipòsit. En tot el rang estudiat, només s'observen

---

<sup>1</sup>La caracterització complerta de l'estructura cristal·lina de les capes primes de BZT amb diferents composicions realitzada mitjançant XRD és al capítol 4.

<sup>2</sup> La secció 2.4.1 conté un resum dels diferents tipus de mesures possibles mitjançant XRD així com de la informació que se n'extreu.

### 3. Optimització de les condicions de dipòsit

pics del  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  i del  $\text{SrTiO}_3$ , sense fases paràsites. A temperatures inferiors o iguals a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  només s'observen pics  $(00l)$ , pel que les capes primes són totalment texturades i amb orientació fora del pla  $(001)$ . En canvi, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  apareix la contribució addicional de plans  $(hhh)$  (etiquetats amb la lletra h a la mateixa figura) d'un segon domini cristal·lí que fa perdre la condició d'orientació fora del pla única. La relació d'epitàxia de les capes primes dipositades per sota de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ha estat analitzada mitjançant enregistraments  $\varphi$  (no mostrats), obtenint resultats anàlegs als que es presenten a la secció 4.1.2, on es dedueix que el creixement és del tipus cub-sobre-cub.

D'acord amb els mapes d'espai recíproc de la reflexió  $(204)$ , anàlegs als mostrats a la secció 4.1.3 per a aquesta composició, els paràmetres de xarxa en el pla i fora del pla són idèntics dins l'incertesa instrumental, i similars alhora als del material màssic. Per tant, les capes primes de  $100\text{ nm}$  de gruix són totalment relaxades. La figura 3.2 presenta l'evolució en temperatura del paràmetre de xarxa fora del pla. En tot el rang de temperatures estudiat el paràmetre de xarxa fora del pla (*e.g.* calculat a partir dels difractograms  $\theta/2\theta$  i coincident amb l'obtingut dels mapes d'espai recíproc) només varia estadísticament al voltant del valor corresponent al del material màssic.

El grau de dispersió del paràmetre de xarxa fora del pla respecte la direcció de creixement, avaluat a partir de l'amplada total a mitja alçada (*full width at half maximum*, FWHM) de la corba *rocking* de la reflexió  $(002)$ , és també pràcticament constant en tot el rang de temperatures estudiat (figura 3.2). El valor mitjà del FWHM del pic del  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  és de  $(0.21 \pm 0.01)^\circ$ , i el del substrat és de  $(0.16 \pm 0.02)^\circ$ , el que indica una baixa dispersió dels paràmetres de

### 3.1. Dependència en temperatura

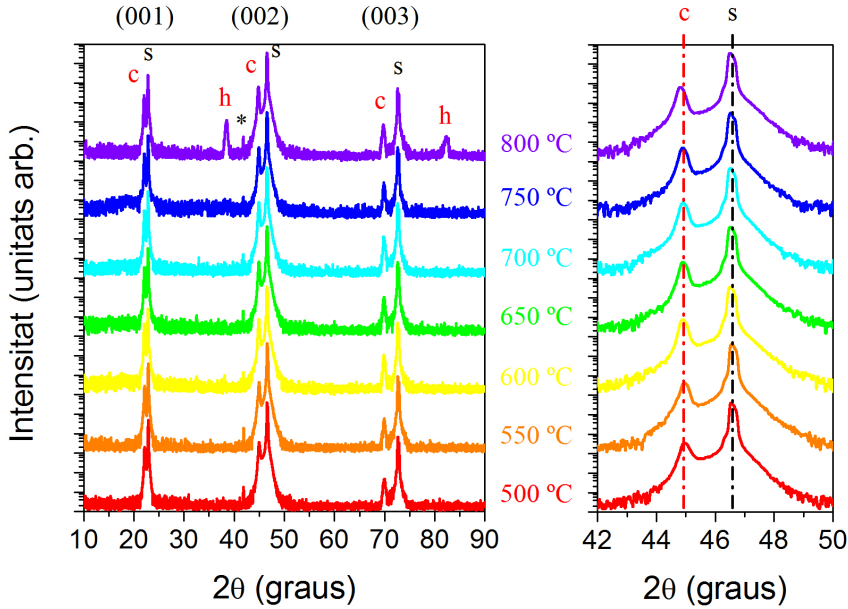


Figura 3.1: (Esquerra) Difractogrames  $\theta/2\theta$  de les capes primes de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001) dipositades a diferents temperatures. (c) i (s) denoten les reflexions (00*l*) de capa i substrat, respectivament. (e) indica els pics de l'orientació secundària (*hhh*). (\*) és el pic  $k_\beta$  de la reflexió (002) del substrat. (Dreta) Ampliació de la reflexió (002).

### 3. Optimització de les condicions de dipòsit

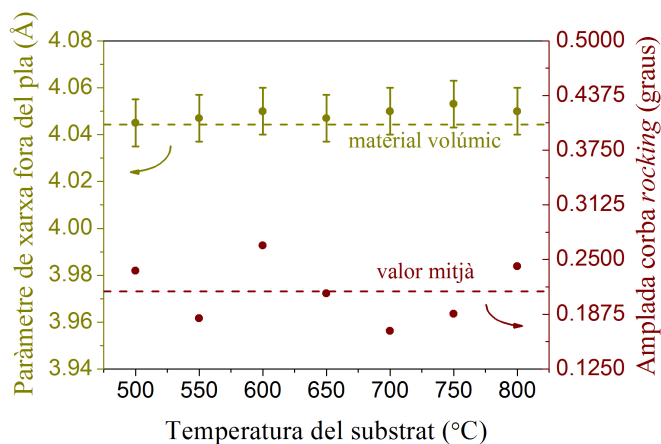


Figura 3.2: Paràmetre de xarxa fora del pla i amplada de la corba rocking de la reflexió (002) de les capes primes de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001) en funció de la temperatura de dipòsit.

xarxa fora del pla i, per tant, que les capes primes tenen una alta qualitat cristal·lina. Atès que ni el paràmetre de xarxa fora del pla ni el FWHM de la corba *rocking* de la reflexió (002) del  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  són dependents de la temperatura de dipòsit, s'ha triat arbitràriament la temperatura de 700 °C com a òptima seguint el criteri de ser una temperatura raonablement elevada i prou allunyada de la formació del domini secundari a 800 °C.

## 3.2 Dependència en pressió

L'estudi de la dependència en pressió de dipòsit s'ha realitzat mantenint una temperatura constant de 700 °C i un gruix nominal de 200 nm, prèvia cal·libració del ritme de creixement. En tot el

### 3.2. Dependència en pressió

rang de pressions estudiat, de 0.05 a 0.3 mbar, les capes primes de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  presenten un únic domini cristal·lí cub-sobre-cub, amb paràmetres de xarxa en el pla i fora del pla idèntics dins l'incertesa instrumental, i totalment relaxades. En variar la pressió de dipòsit, però, s'observa una clara dependència del volum de la cel·la unitat del  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  i del FWHM de la corba *rocking* de la reflexió (002), com es mostra a la figura 3.3.

El volum de la cel·la unitat és superior al del material massic a pressions baixes i disminueix a mesura que la pressió augmenta, sent idèntic al del material massic dins l'incertesa experimental a 0.3 mbar. Això estaria d'acord amb una disminució progressiva del contingut de vacants d'oxigen en incorporar-se més oxigen a la xarxa a mesura que augmenta la pressió d' $\text{O}_2$ . Així, a pressions d' $\text{O}_2$  baixes la presència de vacants d'oxigen forçaria la reducció del nombre d'oxidació del Ti (*e.g.* el Zr i el Ba no disposen d'altres estats d'oxidació que el 4+ i el 2+, respectivament [1]) per a conservar la neutralitat elèctrica de la formula unitat. El radi iònic del Ti augmenta a mesura que disminueix el seu nombre d'oxidació ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ti}^{3+}} = 0.67 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ti}^{2+}} = 0.86 \text{ \AA}$  [1]) i, per tant, el volum de la cel·la unitat creixeria necessàriament. Per tant, a 0.3 mbar el volum de la cel·la unitat és similar al del material massic i el contingut de vacants d'oxigen seria mínim. Les vacants d'oxigen són clarament un tipus de defecte puntual a evitar, doncs augmenten les pèrdues dielèctriques en facilitar la conducció d'electrons entre cations  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  [2]. D'altra banda, l'augment del FWHM de la corba *rocking* de la reflexió (002) amb la pressió indica un increment en la dispersió del paràmetre de xarxa fora del pla. Això estaria d'acord amb un descens de la difusió superficial d'adàtoms deguda a l'augment de pressió (apèndix A), que

### 3. Optimització de les condicions de dipòsit

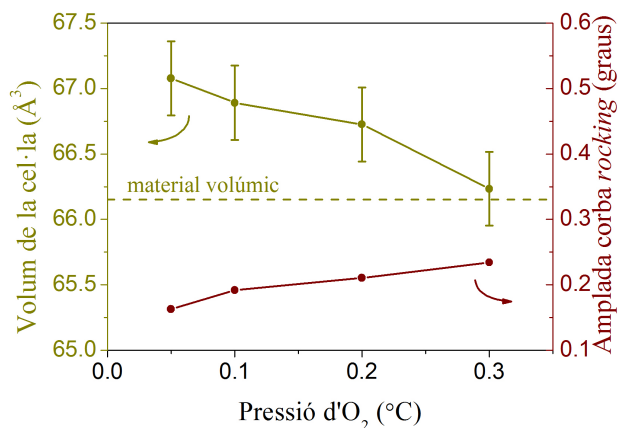


Figura 3.3: Volum de la cel·la unitat i amplada de la corba rocking de les capes primes de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001) en funció de la pressió de dipòsit.

causaria un increment en la densitat de defectes com es raona a la secció 5.2.

En resum, l'estudi de les condicions de dipòsit mostrat en aquest capítol ha permès determinar que a 700 °C de temperatura i 0.3 mbar de pressió d'O<sub>2</sub> s'obtenen capes primes epitaxials de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  amb una alta qualitat cristal·lina, de domini cristal·lí únic i amb un baix contingut de vacants d'oxigen. Així, la temperatura i pressió d'O<sub>2</sub> utilitzades per al dipòsit de les capes primes de BZT amb diferents composicions que constitueixen el cos principal d'estudi d'aquesta tesi als capítols 4, 5 i 6 han estat de 700 °C i 0.3 mbar, respectivament.

## Bibliografia

- [1] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [2] F. E. Kamel, P. Gonon, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **8**, 012030 (2010).



### 3. Optimització de les condicions de dipòsit

# 4. Estructura cristal·lina i composició química

## 4.1 Propietats estructurals

### 4.1.1 Fase i textura

Un primer estudi de l'estructura cristal·lina de les capes primes de BZT amb diferents composicions s'ha realitzat investigant les reflexions simètriques de XRD. Les reflexions simètriques depenen exclusivament de plans cristal·lins perpendiculars a la direcció de creixement i, per tant, només contenen informació del paràmetre de xarxa fora del pla. La figura 4.1 mostra els difractogrames  $\theta/2\theta$  de les capes de BZT amb diferents composicions. Tots els pics del BZT presents poden ser indexats com a reflexions de la família de plans  $\{001\}$  del material. La primera observació és, doncs, que el  $\text{BaTiO}_3$  i el  $\text{BaZrO}_3$  formen una solució sòlida independentment de la proporció dels solvents, sense presència ni de precipitats ni d'altres fases. Així, la miscibilitat del  $\text{BaTiO}_3$  i del  $\text{BaZrO}_3$  en capa prima és completa en tot el rang de composicions, com al material massís. D'acord amb les regles de substitució de Goldschmidt, que ha investigat les variacions

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

$x$	Sistema	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$f$ (%)	$d_c$ (nm)	Ref.
0.00	Tetragonal	3.994	4.038	90	-2.23	3.86	[3]
0.10	Romboèdric	4.027	4.027	89.938	-3.03	2.56	[4]
0.20	Romboèdric	4.044	4.044	89.955	-3.44	2.16	[4]
0.20	Cúbic	4.045	4.045	90	-3.46	2.14	[4]
0.25	Cúbic	4.052	4.052	90	-3.63	2.01	[3]
1.00	Cúbic	4.193	4.193	90	-6.87	0.79	[3]

Taula 4.1: Sistema cristal·lí i paràmetres estructurals,  $a$ ,  $c$ ,  $\alpha$ , del  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Tetragonal: P4mm, romboèdric: R3c, cúbic: Pm $\bar{3}$ m. S'indica també el desencaix de xarxa de capes de BZT crescudes cub-sobre-cub sobre STO (001),  $f$  (equació A.1), i el gruix crític per a la formació de dislocacions amb vector de Burgers  $\mathbf{b} = a[100]$ ,  $d_c$  (equació A.2, amb el coeficient de Poisson interpolat linealment entre el del  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\nu = 0.35$  [5], i el del  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\nu = 0.237$  [6]). Per a les composicions amb simetria romboèdrica s'ha utilitzat que el paràmetre de xarxa pseudocúbic és  $a_{PC} = a \cdot \sqrt{1 + 2 \cos \alpha^3 - 3 \cos \alpha^2} / \sin \alpha$  [7].

en la mida dels ions que permeten la formació d'una solució sòlida [1], la diferència de radi iònic ha de ser inferior al 15% per a substitucions homovalents. En el cas del  $\text{Ti}^{4+}$  i del  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 60.5$  pm,  $r_{\text{Zr}^{4+}} = 72$  pm [2]) la diferència és d'un  $\sim 16\%$  i per tant es supera només lleugerament aquest valor.

La presència exclusiva de pics (00 $l$ ) indica alhora que aquesta és l'única orientació fora del pla existent i que les capes són, doncs, totalment texturades segons l'eix  $c$ . Com és d'esperar dels paràmetres de xarxa del BZT, que són majors als 3.905 Å del STO en tots els casos (taula 4.1), i de la llei de Bragg (equació 2.2), els pics de BZT apareixen a angles inferiors al del substrat de STO. Del desplaçament dels pics de BZT cap a angles més baixos a continguts de Zr creixents

## 4.1. Propietats estructurals

es desprèn que el paràmetre de xarxa fora del pla augmenta. Tot i així, com es justificarà a la secció 4.1.3, aquesta tendència s'inverteix per al  $\text{BaTiO}_3$ ,  $x = 0$ , degut a la seva tetragonalitat. Com es deduiria del seu baix gruix crític (taula 4.1), si s'assumeix que les capes són totalment relaxades, es pot afirmar que la cel·la del BZT s'expandeix a mesura que el  $\text{Zr}^{4+}$  (amb radi iònic més gran) substitueix parcialment al  $\text{Ti}^{4+}$  (amb radi iònic més petit). Finalment, el paràmetre  $c$  del BZT calculat a partir de la posició dels pics (002), prèvia correcció de desplaçaments instrumentals<sup>1</sup>, coincideix amb els resultats obtinguts dels mapes d'espai recíproc (secció 4.1.3).

Una primera valoració de la qualitat cristal·lina de les capes primes de BZT s'ha realitzat mitjançant l'adquisició de corbes *rocking* (enregistraments  $\omega$ , secció 2.4.1) de la reflexió (002). L'amplada màxima a alçada meitat (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) de la corba mesura el grau de texturització o, inversament, el grau de dispersió del paràmetre fora del pla. A més amplada la dispersió del paràmetre de xarxa és major. Aquesta xifra de mèrit es compara alhora amb el FWHM del substrat que, en ser un monocristall lliure de defectes, seria el mínim valor assolible degut a l'eixamplament instrumental.

Les corbes *rocking* de la reflexió (002) de les capes de BZT amb diferents composicions es mostren a la figura 4.2(a), mentre que la corba característica d'un substrat s'inclou al requadre interior de la

---

<sup>1</sup> S'han convertit les coordenades angulars  $2\theta$  dels patrons de difracció a coordenades de l'espai recíproc mitjançant la llei de Bragg:  $q = 1/d = 2/\lambda \sin(2\theta/2)$ . Com els pics d'una mateixa família de plans són distribuïts periòdicament en aquesta representació, s'ha afegit el desplaçament  $\Delta q$  apropiat per tal de situar els pics del substrat a les seves posicions teòriques. Finalment, s'han calculat els angles corregits  $2\theta_c$  desfent el canvi de coordenades:  $2\theta_c = 2 \arcsin((q + \Delta q)\lambda/2)$ .

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

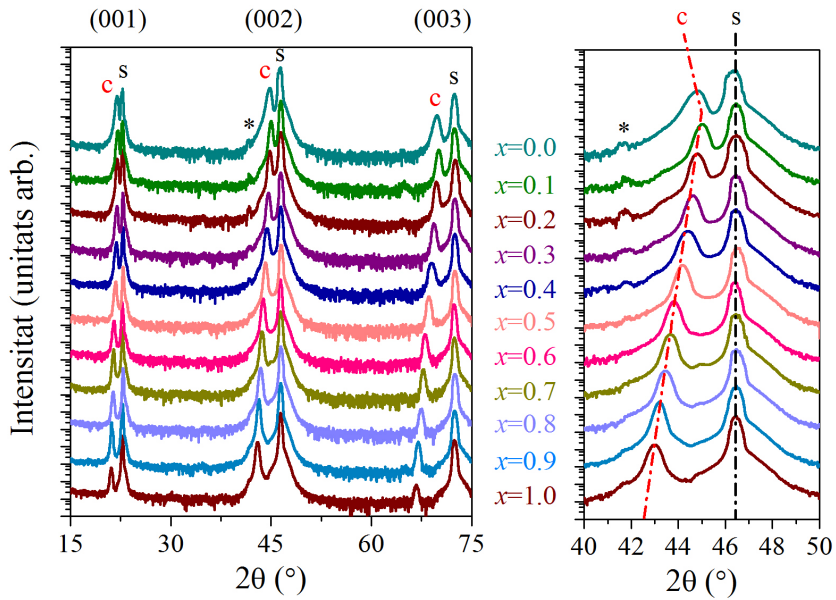


Figura 4.1: (Esquerra) Difractogrames  $\theta/2\theta$  de les mostres de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  amb diferents composicions. (c) i (s) denoten les reflexions (00 $l$ ) de capa i substrat, respectivament. (\*) és el pic  $K_\beta$  de la reflexió (002) del substrat. (Dreta) Ampliació al voltant de la reflexió (002).

## 4.1. Propietats estructurals

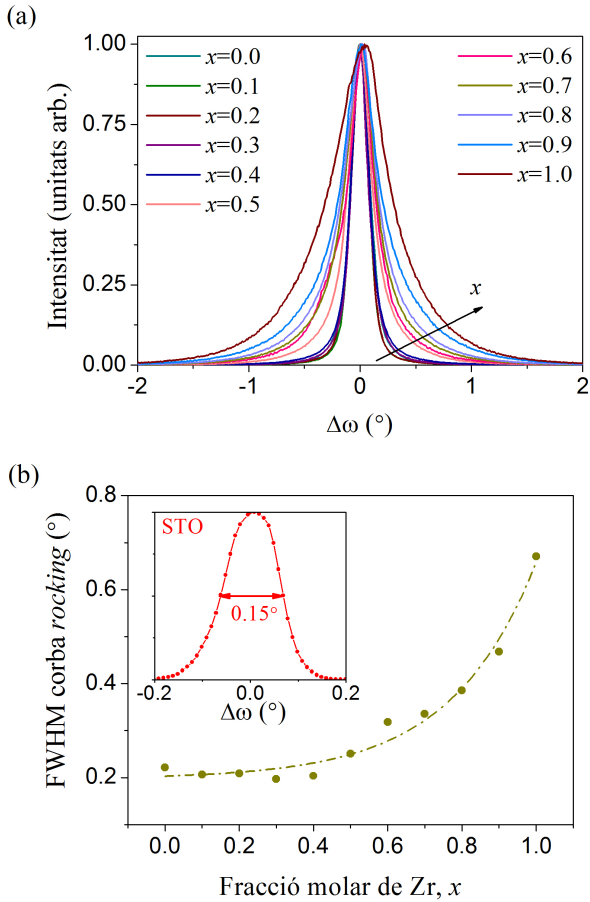


Figura 4.2: (a) Corbes *rocking* de la reflexió (002) de les capes primes de BZT, amb alçada normalitzada. (b) FWHM de la corba *rocking* *versus*  $x$ . Enregistrament  $\omega$  del STO (requadre interior).

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

figura 4.2(b). El FWHM de les capes de BZT amb menor contingut de Zr (i paràmetres de xarxa menors) és més proper al del substrat ( $0.15^\circ$ ), tot i ser lleugerament superior ( $\sim 0.2^\circ$ ). Aquest fet és indicatiu d'una certa dispersió en la orientació dels plans (001) de la cel·la unitat del BZT respecte la direcció de creixement. L'amplada dels pics augmenta monòtonament amb la fracció molar de Zr (figura 4.2(b)), en conseqüència el grau de desorientació presenta també aquest tipus de dependència. L'augment de la dispersió del paràmetre de xarxa fora del pla amb el contingut de Zr pot ser deguda a l'increment de desordre estructural causat per l'augment de la densitat de dislocacions que es mostra a la secció 5.2.

##### 4.1.2 Relació d'epitàxia i estructura de dominis

El mínim desencaix de xarxa entre el BZT i el STO (001) esdevé quan la direcció fora del pla [001] i les direccions en el pla [100] i [010] de capa i substrat estan alineades, sent el paràmetre de xarxa major,  $c$ , paral·lel a la direcció de creixement en cas de tetragonalitat no nul·la, atesa la seva major dissimilitud amb el paràmetre  $a$  del substrat. La textura en el pla, *i.e.* com s'orienta la cel·la de BZT en el pla, s'ha caracteritzat mitjançant l'anàlisi d'enregistraments  $\varphi$  i figures de pol de la reflexió asimètrica (111). Les reflexions asimètriques contenen informació sobre els paràmetres de xarxa en el pla i reben també el nom de pols. La condició de difracció de la reflexió (111) es compleix a  $2\theta = 38.88^\circ$  per al  $\text{BaTiO}_3$  i  $2\theta = 39.96^\circ$  per al  $\text{SrTiO}_3$ , i per tant els pics de capa i substrat són separables experimentalment (aquesta separació s'incrementa en la resta de composicions). La figura 4.3(a) mostra el pla (111) i equivalents del STO juntament amb els valors de

## 4.1. Propietats estructurals

$\varphi$  corresponents ( $\varphi = 0^\circ$  ha estat triat arbitràriament a l'eix [100]), aquesta família de plans {111} proporciona quatre pols separats  $90^\circ$  en  $\varphi$ . Per tant, fixant els angles  $2\theta$ ,  $\omega$  i  $\psi$  mentre es varia  $\varphi$ , es poden enregistrar quatre pols separats  $90^\circ$  per al pla (111) i equivalents en capes amb orientació (001).

Un enregistrament  $\varphi$  de capa i substrat de la reflexió (111), significatiu del conjunt de mostres, és representat a la figura 4.3(b). Resultats anàlegs als descrits a continuació s'han obtingut també d'enregistraments  $\varphi$  de la reflexió (204). S'observen tan sols quatre pics separats  $90^\circ$ , el que no només indica que no hi ha contribució de plans desorientats, *i.e.* les capes de BZT són totalment texturades en el pla, sinó també que el BZT presenta un eix de quart ordre al pla basal, *i.e.* la simetria és o bé cúbica o bé tetragonal amb iguals paràmetres en el pla. Encara més, el fet que la posició en  $\varphi$  dels pics de la capa sigui la mateixa que la dels pics del substrat demostra que l'orientació dels eixos cristal·lins [100] i [010] és coincident en capa i substrat. La inspecció de figures de pol variant el rang complet de  $\psi$  (la figura 4.4, és una mostra representativa del conjunt) prova la presència exclusiva dels quatre pols (111), ( $1\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}11$ ) i ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) en les capes de BZT. Així doncs, la total texturització fora del pla i en el pla implica que les capes de BZT són epitaxials i amb domini cristal·lí únic. La relació d'epitàxia que es conclou de les avaluacions realitzades és [100]BZT(001)//[100]STO(001) o, el que és el mateix, de tipus cub-sobre-cub. Aquests mateixos resultats s'apliquen a cadascuna de les mostres de BZT, independentment de la seva composició.



#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

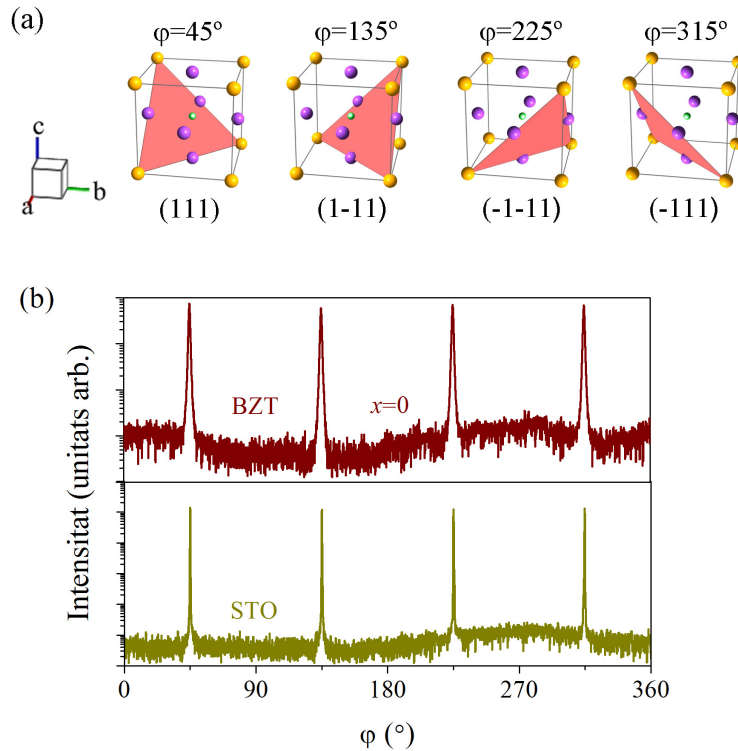


Figura 4.3: (a) Representació gràfica dels plans  $\{111\}$  del  $\text{SrTiO}_3$  involucrats en aquest experiment. Els angles de difracció en cas d'orientació (001) són  $2\theta = 39.96^\circ$ ,  $\omega = 19.98^\circ$ ,  $\psi = 54.74^\circ$  i els valors de  $\varphi$  els indicats a la figura. Els àtoms s'han representat en els següents colors: Sr taronja, Ti verd, O violat. (b) Enregistrament  $\varphi$  de la reflexió (111) d'una capa de BZT amb  $x = 0$  (panell superior) i del substrat de STO (panell inferior).

## 4.1. Propietats estructurals

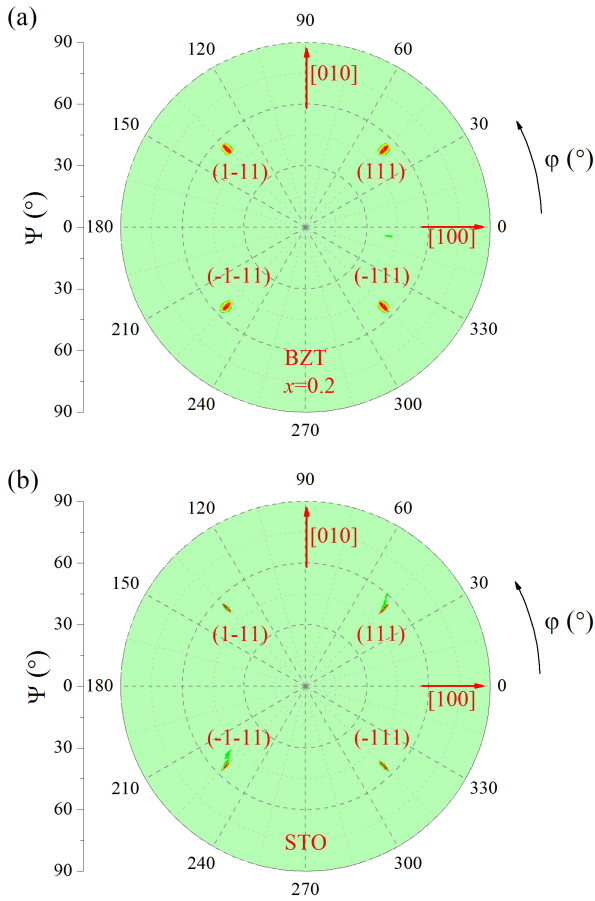


Figura 4.4: Figura de pol de la reflexió (111), (a) d'una capa prima de BZT amb  $x = 0.2$ , i (b) del substrat de STO.

## 4. Estructura cristal·lina i composició química

### 4.1.3 Mapes d'espai recíproc i paràmetres de xarxa

Per tal de determinar acuradament la totalitat dels paràmetres de xarxa del BZT s'ha dut a terme l'adquisició de mapes d'espai recíproc (secció 2.4.1). Aquests mapes són una projecció bidimensional de l'espai recíproc tridimensional del cristall segons les direccions en el pla i fora del pla. La figura 4.5 mostra la posició teòrica de les reflexions observables del BaTiO<sub>3</sub> i del SrTiO<sub>3</sub> (001) prenent les direccions en el pla i fora del pla [100] i [001], respectivament. D'acord amb la relació d'epitàxia (secció 4.1.2), les reflexions asimètriques ( $h0l$ ) són quadruplement degenerades en  $\varphi$  i convenients per a l'adquisició de mapes d'espai recíproc. Com en el cas dels enregistraments  $\varphi$  i de les figures de pol, el criteri per a la tria d'una reflexió apropiada es basa en trobar un pic de la capa suficientment intens i amb prou separació angular respecte el del substrat per a assegurar la resolució d'ambdues contribucions. Tot i així, és necessari adquirir també una reflexió del substrat propera al pic de la capa per a corregir petites desalineacions instrumentals<sup>2</sup>. Com que les reflexions ( $h0l$ ) de capa i substrat tenen posicions similars degut a la semblança de paràmetres de xarxa, s'ha utilitzat la reflexió (204), indicada en verd a la figura 4.5, perquè presenta prou intensitat i major separació que altres reflexions d'índexs més baixos en esdevenir a un angle  $2\theta$  elevat.

---

<sup>2</sup> Per a corregir la posició del pic de la capa,  $\mathbf{q} = (q_{\parallel}, q_{\perp})$ , es mesura experimentalment la distància entre els pics de capa i substrat,  $\Delta\mathbf{q} = (\Delta q_{\parallel}, \Delta q_{\perp})$ , i prenent com a origen la posició teòrica de la reflexió del substrat,  $\mathbf{q}_{\text{STO}} = (\sqrt{h^2 + k^2}/a_{\text{STO}}, l/a_{\text{STO}})$ , es calcula aleshores  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{STO}} + \Delta\mathbf{q}$ . Els paràmetres de xarxa  $a$  i  $c$  de la capa s'obtenen finalment de les equacions 2.3 i 2.4, és a dir:  $a = \sqrt{h^2 + k^2}/q_{\parallel}$ ,  $c = l/q_{\perp}$ .

#### 4.1. Propietats estructurals

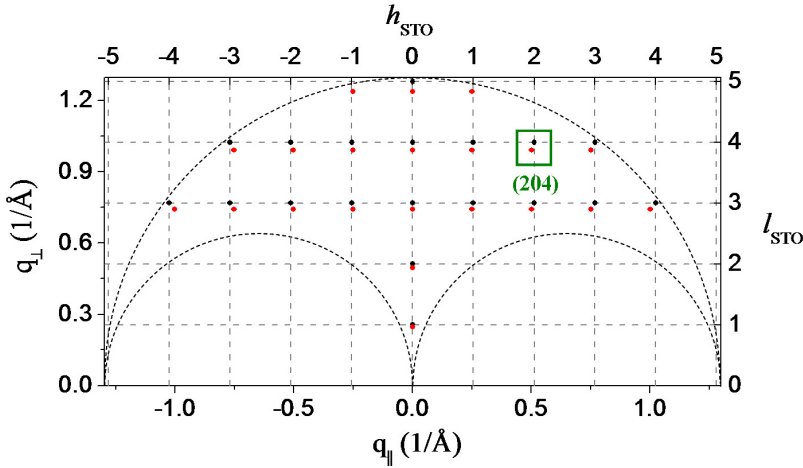


Figura 4.5: Simulació del mapa d'espai recíproc de les reflexions observables del  $\text{BaTiO}_3$  (punts vermells) i  $\text{SrTiO}_3$  (punts negres) amb orientació (001) per les direccions en el pla i fora del pla [100] i [001], respectivament. L'esfera d'Ewald que determina les reflexions visibles, és establerta per la longitud d'ona on la barreja de les radiacions  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  del Cu és màxima,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Els eixos a dalt i a la dreta són les coordenades d'espai recíproc  $h$  i  $l$  del  $\text{SrTiO}_3$ , respectivament. La reflexió (204) és indicada en color verd.

El mapa d'espai recíproc de la reflexió (204) del BZT amb  $x = 0.0$  (*i.e.*  $\text{BaTiO}_3$ ) i del STO es mostra a la figura 4.6(a). Els pics de capa i substrat no comparteixen la component  $q_{||}$  i, per tant, el creixement no és pseudomòrfic o coherent. Com és d'esperar dels seus paràmetres de xarxa majors (taula 4.1), el pic del BZT es situa a valors de  $q_{||}$  i  $q_{\perp}$  més baixos que els del STO. Tanmateix, els paràmetres de xarxa en el pla i fora del pla determinats,  $a = (3.99 \pm 0.01) \text{ \AA}$ ,  $c = (4.03 \pm 0.01) \text{ \AA}$ , respectivament, concorden en bona mesura amb els del material

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

màssic, posant així de manifest que la capa és totalment relaxada. En conseqüència, la cel·la unitat és tetragonal i elongada segons l'eix  $c$ , que és paral·lel a la direcció fora del pla, i la seva tetragonalitat és de  $c/a = 1.011 \pm 0.004$ . Per completesa, en totes les mostres s'ha verificat la quàdruple degeneració de les reflexions  $(204)$ ,  $(024)$ ,  $(\bar{2}04)$  i  $(0\bar{2}4)$  del BZT, mentre que l'absència d'altres dominis en el pla s'ha comprovat també als mapes d'espai recíproc de les reflexions corresponents als plans  $\{113\}$ . És més, la condició de domini cristal·lí únic s'ha confirmat també mitjançant els patrons de difracció d'electrons obtinguts de mesures TEM de seccions transversals amb eix de zona  $[010]$  (no mostrats).

Centrem ara l'atenció en les mostres amb  $x = 0.1$  i  $x = 0.2$ . Segons es reporta a la literatura i s'explicita a la taula 4.1, a temperatura ambient la cel·la unitat del BZT amb  $x = 0.1$  presenta simetria romboèdrica [8], mentre que a  $x = 0.2$  es produeix una transició de fase romboèdrica a cúbica [9, 10], i ambdues fases són de fet coexistents [4]. En cas d'estructura romboèdrica la cel·la es distorsiona al llarg de la direcció  $[111]$  i les reflexions  $(h0l)$  amb  $h \neq 0$  es desdoblen en  $q_{\perp}$  degut a la formació de dos dominis cristal·lins, el que permet la determinació completa dels paràmetres estructurals [11]. Ara bé, la distància teòrica de separació en  $q_{\perp}$  dels pics de la reflexió  $(204)$  per a  $x = 0.1$  i  $0.2$  obtingut dels seus paràmetres estructurals nominals és de només  $0.0010$  i  $0.0008 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivament (taula 4.2). Els mapes d'espai recíproc adquirits han permès determinar que el paràmetre de xarxa en el pla és igual al paràmetre de xarxa fora del pla en les capes de BZT amb  $x = 0.1$  i  $0.2$ , però l'esmentat desdoblament de pics no s'ha pogut resoldre experimentalment. Per tant, no ha estat possible discernir entre una cel·la cúbica o romboèdrica en les mesu-

#### 4.1. Propietats estructurals

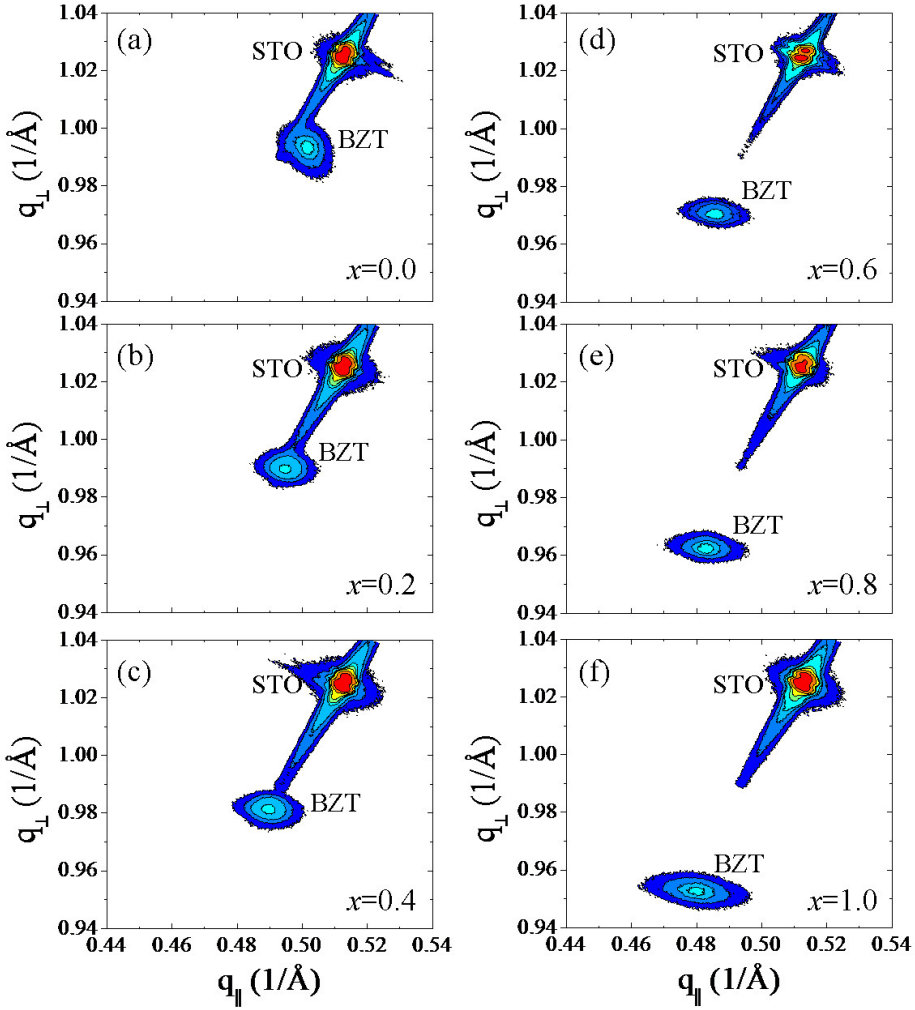


Figura 4.6: Mapes d'espai recíproc de la reflexió (204) de les capes primes de BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> amb fraccions molars de Zr (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.4$ , (d)  $x = 0.6$ , (e)  $x = 0.8$  i (f)  $x = 1.0$

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

$x$	$q_{\parallel}^{1,2}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$q_{\perp}^1$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$q_{\perp}^2$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\Delta q_{\perp}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )
0.10	0.4967	0.9939	0.9929	0.0010
0.20	0.4945	0.9894	0.9886	0.0008

Taula 4.2: Coordenades paral·lela i perpendicular dels vectors d'espai recíproc de la reflexió (204) corresponents als dominis 1 i 2 (indicats per superíndexs) que s'obtidrien per al BZT romboèdric amb les fraccions molars de Zr  $x$  indicades crescut cub-sobre-cub i relaxat en un substrat amb orientació (001). La distància de desdoblament en  $q_{\perp}$  s'inclou a l'última columna. El càlcul s'ha realitzat mitjançant el programa de control del difractòmetre PANalytical X'Pert Pro MRD utilitzant els valors de la taula 4.1.

res de baixa resolució realitzades, determinant així que la simetria és cúbica dins la incertesa experimental i amb paràmetre de xarxa igual a  $(4.03 \pm 0.01)$   $\text{\AA}$  i  $(4.04 \pm 0.01)$   $\text{\AA}$  per a  $x = 0.1$  i  $0.2$ , respectivament.

Concordant amb el material massic (taula 4.1), s'ha determinat que les capes de BZT amb  $x \geq 0.3$  presenten simetria cúbica. Els paràmetres de xarxa en el pla,  $a$ , i fora del pla,  $c$ , de la totalitat de composicions es representen a la figura 4.7(a), que inclou també els paràmetres de xarxa del material massic per a comparació. Per a les composicions amb cel·la romboèdrica, el paràmetre de xarxa pseudocúbic del material massic s'ha calculat a partir de la relació  $a_{PC} = a \cdot \sqrt{1 + 2 \cos \alpha^3 - 3 \cos \alpha^2} / \sin \alpha$  [7]. S'observa que els paràmetres de xarxa de les capes de BZT i del material massic són pràcticament coincidents. Per tant, la cel·la del BZT no adopta el paràmetre de xarxa en el pla del substrat en cap cas, sinó que les capes primes són totalment relaxades en tot el rang de composicions. El paràmetre de xarxa en el pla augmenta progressivament amb

## 4.1. Propietats estructurals

Referència	$a_{PC}$ (Å)		Diferència (pm)
	BaTiO <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>	
Ref. [12]	4.012	4.193	18.1
Aquesta tesi	$4.003 \pm 0.007$	$4.189 \pm 0.007$	$18.6 \pm 0.7$

Taula 4.3: Paràmetre de xarxa pseudocúbic,  $a_{PC} = \sqrt[3]{a^2c}$ , del BZT amb composicions extremes (segona fila) i estimació teòrica a partir dels radis iònics (primera fila). La diferència absoluta s'inclou a l'última columna.

el contingut de Zr, així com s'incrementa la seva dispersió a mesura que el desencaix de xarxa és major, com es desprèn de l'eixamplament progressiu dels pics en  $q_{\parallel}$  (figura 4.6), el que estaria d'acord amb un augment del desordre estructural causat per l'increment de la densitat de dislocacions que es mostra a la secció 5.2. Com a conseqüència de la tetragonalitat del BZT a  $x = 0.0$  (BaTiO<sub>3</sub>), els paràmetres  $a$  i  $c$  són diferents l'un de l'altre (amb  $c/a = 1.011 \pm 0.004$ ) i la dependència monòtona decreixent de  $c$  a  $x$  minvants finalitza a  $x = 0.1$ , a partir d'on  $c$  creix fins a arribar al valor del paràmetre de xarxa fora del pla del BaTiO<sub>3</sub> a  $x = 0.0$ . El paràmetre de xarxa  $a$  disminueix a  $x$  minvants en tot el rang de composicions, però el decreixement amb  $x$  és lleugerament més acusat entre  $x = 0.1$  i  $x = 0.0$ .

El volum de la cel·la unitat de les capes de BZT,  $V = a^2c$ , i del material massic es mostra a la figura 4.7(b). La dependència amb la composició és del tipus lineal de la llei de Vegard, amb un coeficient de correlació de 0.9994. Aquest fet implica que la mida de la cel·la mitjana del BZT és proporcional a la fracció molar de Zr, i suggereix que el Ti<sup>4+</sup> i el Zr<sup>4+</sup> ocupen aleatòriament la posició B



#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

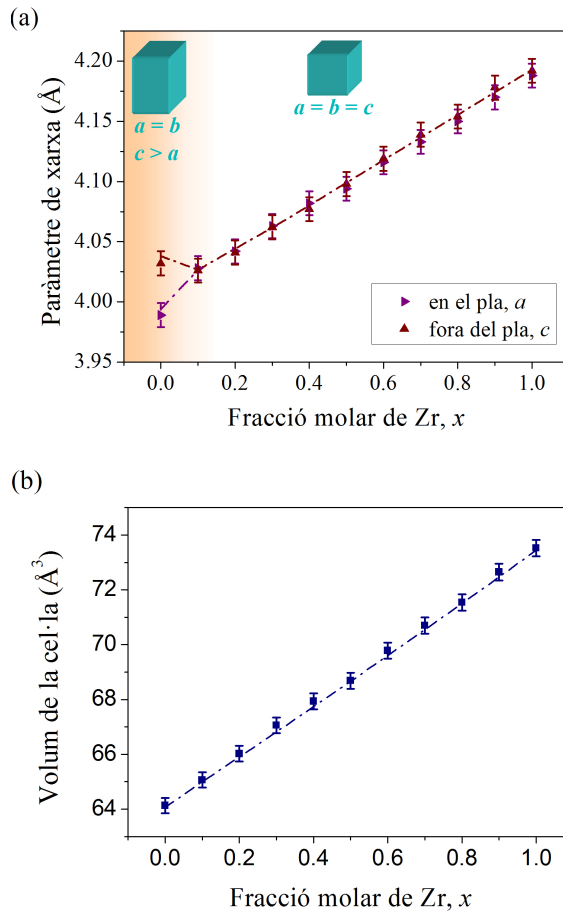


Figura 4.7: Evolució dels paràmetres de xarxa en el pla,  $a$ , i fora del pla,  $c$ , del  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  en funció de la fracció molar de Zr,  $x$ . (b) Volum de la cel·la unitat, la línia discontinua correspon al material màssic.

## 4.2. Composició química

de l'estructura perovskita  $ABO_3$  al BZT. És més, com es detalla a la taula 4.3, el paràmetre de xarxa pseudocúbic de les capes de BZT,  $a_{PC} = \sqrt[3]{V}$ , s'incrementa des de  $x = 0$  a  $x = 1$  en  $(18.6 \pm 0.7)$  pm, en total consonància amb els 18.1 pm corresponents a la estimació d' $a_{PC}$  a partir dels radis iònics dels elements constituents [12]. Es dedueix, per tant, que la variació de mida de la cel·la del BZT ve determinada únicament pel valor del radi iònic del catió B. D'altra banda, s'ha determinat que el volum de la cel·la unitat és al voltant d'un  $\sim 0.2\%$  més gran que el del material massísic. Aquest increment relatiu de volum de la cel·la del BZT de les capes primes podria explicar-se per la presència de vacants d'oxigen que, per conservació de la neutralitat elèctrica de la formula unitat, forçarien la disminució del nombre d'oxidació del Ti (*e.g.* ni el Ba ni el Zr disposa de més estats d'oxidació que el 2+ i el 4+, respectivament [2]) i, per tant, l'aparició de cations  $Ti^{3+}$ , amb radi iònic major al del  $Ti^{4+}$  ( $r_{Ti^{4+}} = 60.5$  pm,  $r_{Ti^{3+}} = 67$  pm [2]).

## 4.2 Composició química

La composició química de les capes primes de BZT s'ha mesurat mitjançant espectroscòpia dispersiva de longitud d'ona de raigs X (WDS). Com s'ha esmentat a la secció 2.5.1, s'han utilitzat diversos potencials d'acceleració dels electrons incidents per a discriminar la contribució del substrat i fer-ne la correcció oportuna, evitant així una quantificació incorrecta del elements presents simultàniament a capa i substrat (*i.e.* l'oxigen i el titani). A la figura 4.8 es representa el percentatge atòmic de les diferents espècies químiques de les capes

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

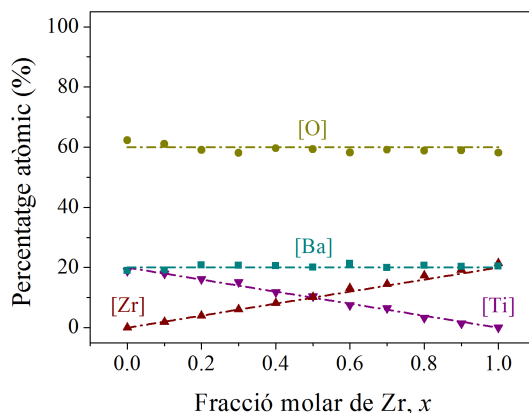


Figura 4.8: Percentatge atòmic dels diferents elements químics del  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  en funció de la fracció molar nominal de Zr,  $x$ , de les capes primes. Les línies discontinúes mostren el valors estequiomètrics.

de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  en funció de la seva fracció molar nominal de Zr,  $x$ . Els valors estequiomètrics de cada element s'indiquen en línia discontinúia.

Les quantificacions experimentals obtingudes difereixen estadísticament poc dels valors nominals esperats, al voltant d'un  $\sim 4\%$  en mitjana. Per tant, es dedueix que *a priori* les capes mantenen les relacions estequiomètriques dels blancs. Tant el Ba com el Ti i el Zr són escassament volàtils, doncs el BaO presenta una pressió de vapor uns cinc ordres de magnitud inferior a la del volàtil PbO [13], mentre que les corresponents al Ti i al Zr disten de la del PbO uns set i uns dotze ordres de magnitud, respectivament [14]. D'acord amb aquestes observacions, durant el creixement de les capes de BZT no

## 4.2. Composició química

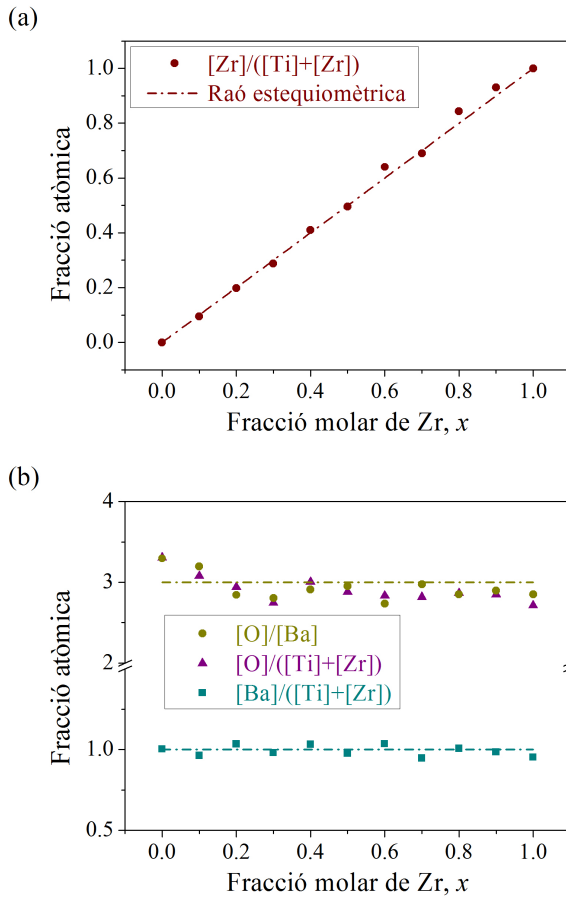


Figura 4.9: Fraccions atòmiques *versus*  $x$  de les capes primes de BZT. (a)  $[\text{Zr}]/([\text{Ti}]+[\text{Zr}])$ , (b)  $[\text{O}]/[\text{Ba}]$ ,  $[\text{O}]/([\text{Ti}]+[\text{Zr}])$  i  $[\text{Ba}]/([\text{Ti}]+[\text{Zr}])$ . Les línies discontinües mostren el valors estequiòmèrics.

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

existeix cap desorció ni tangible ni esbiaixada dels adàtoms.

Determinades fraccions atòmiques s'han analitzat per tal de ressaltar certes proporcions d'elements. En primer lloc, s'ha verificat que el quocient  $[Zr]/([Ti]+[Zr])$  coincideix amb la fracció molar nominal de Zr,  $x$ , de les capes primes de  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  (figura 4.2(a)). Mitjançant l'ajust de la regressió lineal  $[Zr]/([Ti]+[Zr]) = mx + n$  a aquestes dades s'han determinat els paràmetres  $m = (1.01 \pm 0.02)$  i  $n = (0.006 \pm 0.008)$ , amb un coeficient de correlació de 0.9991. Així doncs, les quantitats relatives de Zr i Ti a les capes primes són les apropiades dins els marges d'incertesa experimental i la fracció molar mesurada és virtualment idèntica a la nominal. Per tal d'analitzar els continguts de Ba i O, s'han calculat totes les combinacions possibles de fraccions atòmiques de l'estructura perovskita  $ABO_3$  on hi apareixen, és a dir:  $[O]/[A]$ ,  $[O]/[B]$  i  $[A]/[B]$ , sent  $[B]=[Ti]+[Zr]$ . Els resultats es mostren a la figura 4.2(b).

D'acord amb el valor esperat igual a la unitat, la proporció de Ba respecte la suma de Ti més Zr és igual a  $0.99 \pm 0.03$ . En canvi, el contingut d'oxigen respecte al dels cations A i B difereix de la relació estequiomètrica de 3:1 esperada, detectant-se'n en excés per a  $x = 0.0$  i  $0.1$ , i en dèficit per a la resta de valors de  $x$ . Tanmateix, la mitjana i la desviació estàndard avaluades considerant totes les composicions són de  $2.92 \pm 0.16$ , evidenciant un contingut baix de vacants d'oxigen en global. Això aporta evidències de suport per a la interpretació que l'augment relatiu del volum de la cel·la unitat del BZT esmentat al final de la secció 4.1.3 és degut a una disminució del nombre d'oxidació del Ti causat per la presència de vacants d'oxigen.

## Bibliografia

- [1] A. Authier, *Early Days of X-Ray Crystallography* (Oxford University Press, 2013).
- [2] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [3] International Centre for Diffraction Data, *Powder Diffraction File, version 2; Joint Comete of Powder Diffraction Standards*.  
Fitxes 00-005-0626, 00-036-0019 i 00-006-0399.
- [4] V. Buscaglia, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 065901 (2014).
- [5] A. C. Dent, C. R. Bowen, R. Stevens, M. G. Cain, M. Stewart, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3739 (2007).
- [6] K. C. Goretta, *et al.*, *Physica C* **309**, 245 (1998).
- [7] G. Giacovazzo, *et al.*, *Fundamentals of crystallography* (Oxford Science Publications, 2002).
- [8] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **92**, 1489 (2002).
- [9] R. Farhi, M. E. Marssi, A. Simon, J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* **9**, 599 (1999).
- [10] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1769 (2008).
- [11] K. Saito, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7311 (2006).

#### 4. Estructura cristal·lina i composició química

- [12] R. L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1617 (2007).
- [13] R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 419 (1987).
- [14] R. E. Honig, D. A. Kramer, *RCA Review* **30**, 285 (1969).

# 5. Microestructura i caracterització de defectes

## 5.1 Morfologia superficial

La creació de dislocacions de desencaix (*misfit dislocations*, secció B.1.3) permet l'alliberament d'un eventual excés d'energia elàstica mitjançant una deformació plàstica, i té implicacions en la determinació del mode de creixement de les capes primes. La relaxació de les tensions elàstiques pot produir alhora una lleugera desorientació relativa entre els nuclis de creixement [1], provocant la formació de fronteres de gra durant la coalescència. Per tant, la presència de defectes cristal·lins genera un desordre en la microestructura de la capa prima que és reflectit també a la seva morfologia.

L'anàlisi de la morfologia superficial de les capes de BZT s'ha realitzat mitjançant microscòpia de forces atòmiques (AFM, secció 2.3.1). L'evolució de la morfologia superficial amb el contingut Zr es resumeix a la figura 5.1, on es mostren les imatges topogràfiques d'AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de tres capes de BZT amb fraccions molars de Zr  $x = 0.0, 0.5$  i  $1.0$ . S'observa que, en concordança amb la literatu-



## 5. Microestructura i caracterització de defectes

ra [2–5], la morfologia superficial és de tipus granular, amb mides de gra entre 50 i 150 nm. Per tant, al creixement de les capes de BZT s’hi produeixen illes tridimensionals en comptes de bidimensionals, atès que la morfologia de terrasses del substrat de STO no es manté a la seva superfície. Els histogrames de la distribució d’alçades (requadre interior de la figura 5.2(a)) mostren que els grans segueixen una distribució unimodal amb perfil gaussià. Tanmateix, la rugositat superficial mitjana quadràtica (*root mean square*, RMS) és baixa, entre 0.24 i 0.33 nm, i presenta una dependència monòtona creixent amb el contingut de Zr  $x$  (figura 5.2(b)). L’increment de la rugositat superficial [6] o inclús la seva modulació periòdica [7] poden aparèixer com a mecanismes de relaxació auxiliars que disminueixen la tensió superficial per tal d’acomodar el desencaix de xarxa proporcional a  $x$ .

La mida dels grans s’ha quantificat estadísticament mitjançant la funció d’autocorrelació radial d’alçada-alçada, definida com [8]:

$$C(\mathbf{r}) = \langle h(\mathbf{r}_0)h(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) \rangle \quad (5.1)$$

on  $\mathbf{r}$  és el desplaçament respecte el centre de la imatge,  $\langle \dots \rangle$  significa la mitjana angular i sobre totes les posicions definides per  $\mathbf{r}_0$ , i  $h(\mathbf{r}_0)$  és l’alçada al punt  $\mathbf{r}_0$  respecte l’alçada mitjana. La presència d’oscil·lacions en la funció d’autocorrelació indica l’existència d’estructures distribuïdes periòdicament en superfície. Com més gran és la uniformitat del patró d’estructures, més estretes són les oscil·lacions i un major nombre de les mateixes és visible. A mesura que es perd periodicitat, en canvi, les oscil·lacions s’eixamplen i el seu nombre disminueix. La posició del primer màxim indica la periodicitat la-

## 5.1. Morfologia superficial

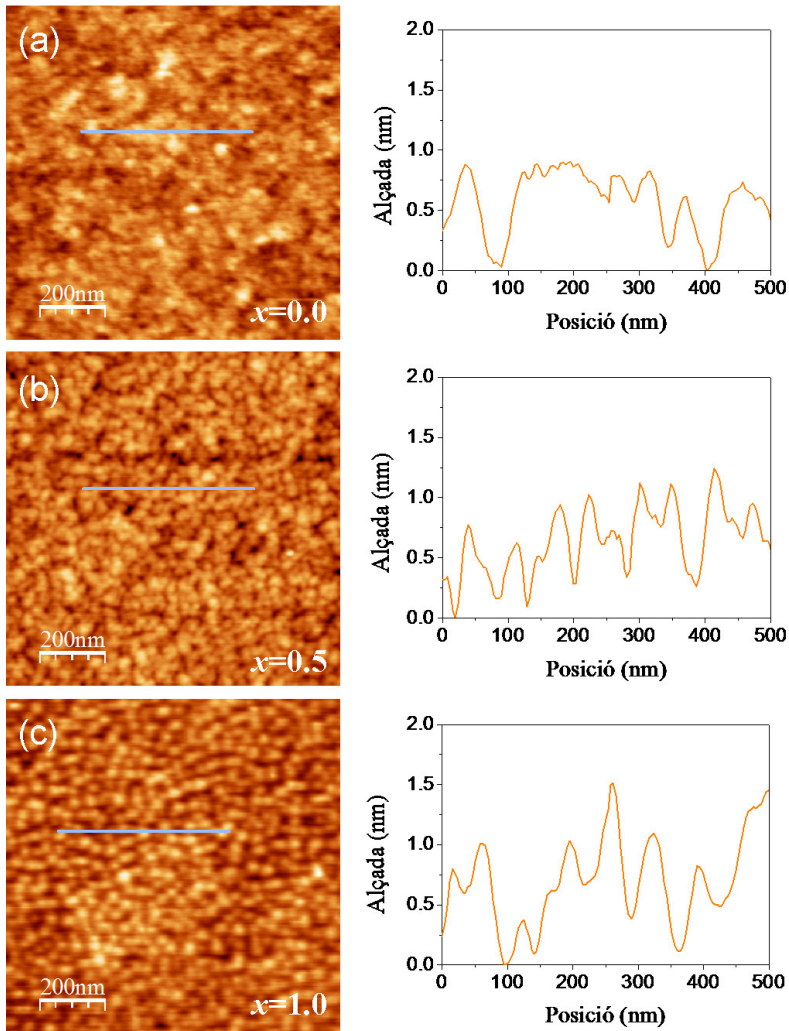


Figura 5.1: Imatges topogràfiques d'AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de les capes de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  amb (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.5$  i (c)  $x = 1.0$ . Els perfils a la dreta corresponen a les línies marcades en gris a les imatges.

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

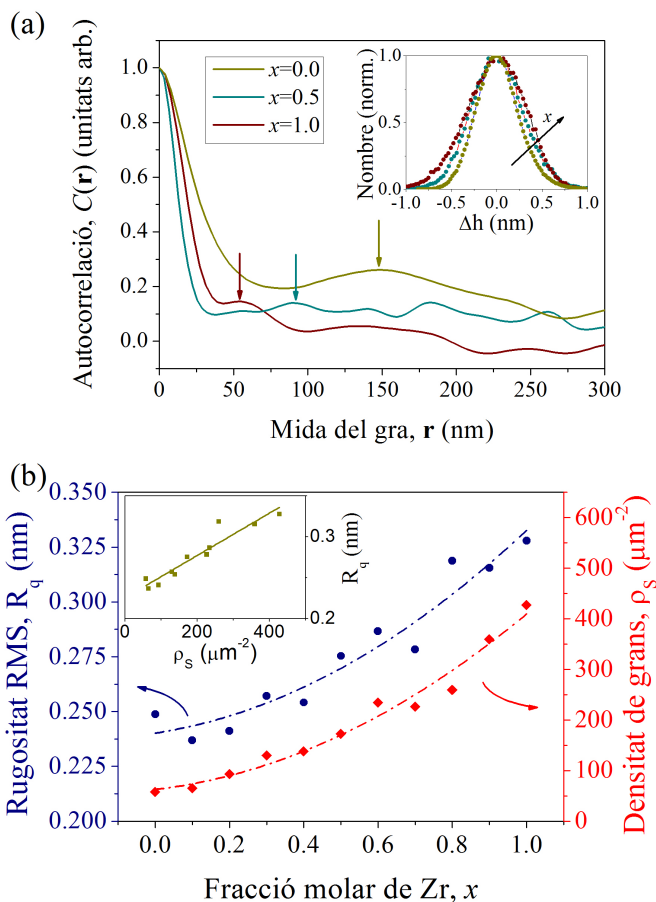


Figura 5.2: (a) Funció d'autocorrelació radial d'alçada-alçada  $C(\mathbf{r})$  de les mostres amb les composicions indicades. Les fletxes indiquen la posició del primer màxim. El requadre interior és la distribució d'alçades centrada i normalitzada. (b) Rugositat RMS i densitat de grans de les capes de BZT en funció del contingut de Zr. El requadre interior és la rugositat RMS *versus* la densitat de grans.

## 5.2. Microestructura i mode de creixement

teral del patró, i la seva amplada és una mesura quantitativa de la dispersió en la separació de les estructures.

Els perfils radials de  $C(\mathbf{r})$  de les capes de BZT amb fraccions molars de Zr  $x = 0.0, 0.5$  i  $1.0$  es mostren a la figura 5.2(a). En primer lloc cal notar la presència d'oscil·lacions en la funció d'autocorrelació, d'on es dedueix una certa periodicitat en la distribució superficial dels grans. Com s'ha esmentat abans, la modulació periòdica dels grans podria aparèixer com a mecanisme de relaxació auxiliar. El primer màxim, marcat amb una fletxa, indica la separació mitjana entre grans i, per tant, la seva mida lateral o diàmetre. Existeix una correlació entre la mida dels grans i la fracció molar de Zr  $x$  de les capes de BZT. Els grans són més petits i de mida més semblant (*i.e.* menor dispersió estadística) com més elevat és el contingut de Zr (figura 5.2(b)). Anàlogament, l'increment de la densitat de grans amb  $x$  és equivalent a una major extensió de les fronteres de gra. Aquest fet, juntament amb l'augment de la rugositat superficial (figura 5.2(b)), demostra que el grau de desordre en la microestructura creix a mesura que s'incrementa el desencaix de xarxa entre capa i substrat.

## 5.2 Microestructura i mode de creixement

La microestructura de les capes primes de BZT s'ha caracteritzat mitjançant l'anàlisi de seccions transversals de microscòpia electrònica de transmissió de rastreig (STEM, secció 2.3.2). A la figura 5.3 es mostra una selecció representativa de les imatges STEM de camp

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

clar de les capes primes de BZT en secció transversal al llarg de la direcció [010]. Les capes presenten una interfície amb el substrat abrupta, un gruix homogeni i amb poca variació respecte els 100 nm nominals i, d'acord amb els resultats d'AFM anteriors, una superfície plana. La morfologia en volum és de tipus columnar amb fronteres de domini estretes. En tots els casos, s'observen zones més fosques a la interfície BZT/STO així com al llarg del gruix de la capa. El contrast en l'escala de grisos de les imatges està relacionat amb diferències en l'estructura cristal·lina del BZT, com es mostrarà més endavant. La part fosca a la interfície BZT/STO indica la presència de dislocacions de desencaix, mentre que les zones fosques verticals poden provenir tant de variacions d'orientació entre grans adjacents (*i.e.* fronteres de gra) com de dislocacions ascendents (*threading dislocations*, secció B.1.3).

En referència a si les zones fosques verticals indiquen fronteres de gra o dislocacions ascendents, com ja s'ha esmentat, les fronteres de gra es formen a la perifèria d'illes amb una lleugera desorientació relativa durant la seva coalescència [1]. A mesura que el gruix de la capa augmenta i la mida dels grans s'incrementa, les fronteres de gra creixen verticalment des de la regió de contacte inicial. D'altra banda, l'origen de les dislocacions ascendents es relaciona generalment amb dues fonts principals<sup>1</sup>: (a) l'extensió de dislocacions preexistents al substrat cap a l'interior de la capa, o (b) la formació de mitjos bucles de dislocacions a la superfície lliure que creixen mentre llisquen<sup>2</sup> cap a

---

<sup>1</sup>Una descripció de la formació de dislocacions en capes primes epitaxials, més detallada i amb esquemes, es troba a la secció B.1.3

<sup>2</sup>Els mecanismes de moviment característics de les dislocacions s'exposen a la secció B.1.2.

## 5.2. Microestructura i mode de creixement

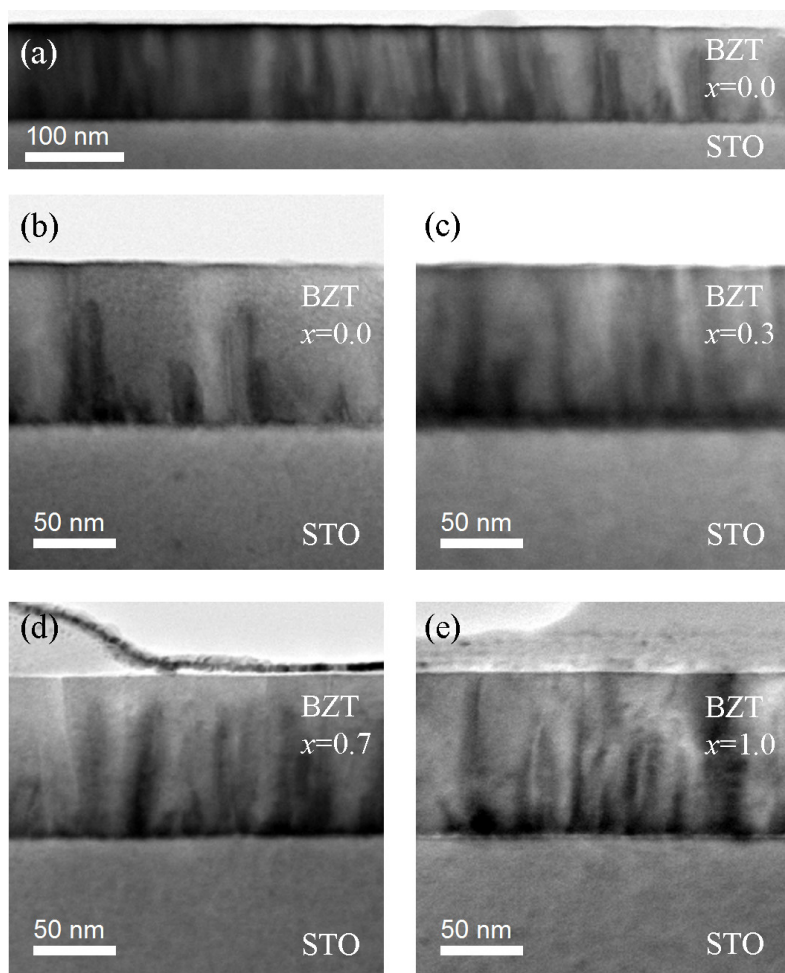


Figura 5.3: Imatges de camp clar STEM en secció transversal de les capes de BZT al llarg de la direcció [010]. (a) Vista general d'una capa de BaTiO<sub>3</sub>. (b), (c), (d) i (e) Imatges de les mostres amb fraccions molars de Zr  $x = 0.0$ ,  $0.3$ ,  $0.7$  i  $1.0$ , respectivament.

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

la interfície [9, 10]. Els mitjos bucles es componen de dos segments de dislocacions ascendents als seus laterals i un segment de dislocacions de desenaix a la seva base, delimitant una regió coincident amb alguna direcció cristal·lina on s'ha eliminat o afegit un pla atòmic. Atesa l'elevada densitat de defectes observada en les capes primes de BZT de la present tesi i la baixa densitat de dislocacions característica dels substrats comercials, el mecanisme (a) sembla poc probable. El mecanisme (b) és propi del mode de creixement Stranski-Krastanov<sup>3</sup> i apareix per sobre del gruix crític, però en el mode de creixement Volmer-Weber existeix un tercer mecanisme: (c) la formació de mitjos bucles de dislocacions a la perifèria de les illes [9]. Finalment, els mitjos bucles s'estenen verticalment cap a la superfície de la capa acompanyant el seu creixement tant al cas (b) com al (c). Els arguments presentats en aquest paràgraf seran útils també en la discussió del procés de formació i evolució dels mitjos bucles que es realitza a la secció 5.3.1.

Tornant a l'anàlisi dels resultats obtinguts, la densitat de defectes verticals s'incrementa amb  $x$ , en concordança amb l'augment del desenaix de xarxa amb el contingut de Zr. Això suggereix que es tracta de dislocacions ascendents pertanyents a mitjos bucles, on els segments de dislocacions de desenaix relaxen l'energia elàstica<sup>4</sup> i, per tant, la densitat dels mitjos bucles seria necessàriament creixent amb  $x$ . En canvi, si els defectes verticals observats fossin fronteres de

---

<sup>3</sup> La descripció dels diversos modes de creixement possibles en capes primes epitaxials i dels seus fonaments teòrics es realitza a la secció A.1.

<sup>4</sup> D'acord amb la caracterització de defectes mitjançant HRTEM de la secció 5.3 les dislocacions de desenaix presents a les capes primes de BZT són dislocacions de falca amb vector de Burgers (secció B.1) paral·lel a la interfície, pel que participen activament en l'alliberament d'energia elàstica.

## 5.2. Microestructura i mode de creixement

gra, l'augment de la seva densitat amb  $x$  provindria d'una disminució de la mida del gra amb el contingut de Zr. En aquest cas els mitjos bucles de dislocacions apareixerien a la perifèria de les illes i l'apilament successiu de dislocacions de desencaix produiria la formació de fronteres de gra de baix angle (*low-angle grain boundaries* [1]) com a mecanisme de relaxació addicional. Les fronteres de domini d'angle elevat queda descartada per la no observació de pics d'altres orientacions als difractogrames de raigs X (secció 4.1.1). Convé notar, però, que l'aparició de fronteres de gra requereix que es superi la barrera energètica per a la seva formació i migració, que és necessàriament major a la de formació dels mitjos bucles individuals [11]. Així, quan la distribució individualitzada de mitjos bucles en el pla de la capa no allibera prou energia elàstica, es produeix el seu apilament vertical formant fronteres de gra sempre i quan l'energia (*e.g.* temperatura) sigui suficient. En qualsevol cas, la formació de fronteres de gra implica necessàriament l'aparició de mitjos bucles de dislocacions.

El creixement de les capes primes de BZT es produeix mitjançant la formació d'illes 3D en el mode Volmer-Weber, doncs la morfologia és columnar en volum i granular en superfície, a banda de que no existeix cap indicatiu d'un creixement inicialment pseudomòrfic, com demostra la presència majoritària de dislocacions de desencaix a la interfície amb el substrat. El dipòsit de BaTiO<sub>3</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub> (001) mitjançant PLD a temperatures similars però pressions significativament més baixes que les emprades en aquesta tesi permet l'obtenció de capes primes amb creixement inicialment pseudomòrfic primer 2D i després 3D Stranski-Krastanov [6, 12]. Per tant, el creixement 3D Volmer-Weber de les capes primes de BZT de la present tesi no és provocat per un determinat balanç de les energies superficials del BZT,



## 5. Microestructura i caracterització de defectes

STO i interfacial mútua en l'equilibri termodinàmic (*e.g.* sinó sempre s'obtidria el mateix mode de creixement independentment de les condicions de dipòsit), sinó que és probablement degut a una difusió superficial d'adàtoms limitada causada per una pressió de dipòsit relativament elevada<sup>5</sup>.

### 5.3 Caracterització de defectes.

S'han realitzat diverses mesures TEM d'una mostra amb contingut de Zr  $x = 0.8$  per tal de dur a terme la caracterització dels defectes cristal·lins presents. En primer lloc s'ha utilitzat el TEM en mode de contrast de difracció. Com s'ha esmentat a la secció 2.3.2, en aquest mode de funcionament només dos feixos travessen l'apertura objectiu: (a) el feix central i (b) el de la reflexió de Bragg amb direcció  $\mathbf{g}$ . Això provoca que les regions de la mostra que estan en condició de difracció apareguin com a brillants mentre que les que no ho estan apareguin com a fosques, generant-se així contrast entre ambdues. A més, la imatge conté només informació dels plans amb una direcció tal que la seva projecció sobre  $\mathbf{g}$  és no nul·la. Per tant, els defectes amb un vector de Burgers  $\mathbf{b}$  (secció B.1.1) que sigui perpendicular a  $\mathbf{g}$  no són visibles [13], el que condueix a la condició d'extinció:

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (5.2)$$

La figura 5.4 mostra una imatge TEM en mode de contrast de difracció amb  $\mathbf{g} = [200]$  de la secció transversal al llarg de la direcció

---

<sup>5</sup> L'elecció de la pressió de dipòsit s'ha realitzat tenint en compte el mínim contingut de vacants d'oxigen possible (secció 3.2).

### 5.3. Caracterització de defectes.

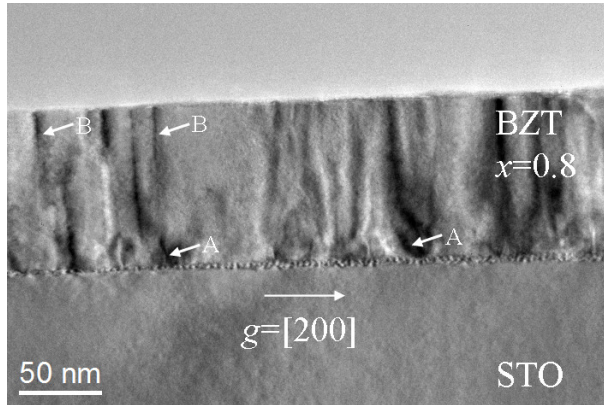


Figura 5.4: Imatge TEM en contrast de difracció amb  $\mathbf{g} = [200]$  de la secció transversal d'una capa de BZT amb fracció molar de Zr  $x = 0.8$  al llarg de la direcció  $[010]$ . A indica la remuntada de segments de dislocacions ascendents esquematitzada a la figura 5.5, B identifica dislocacions ascendents que no han lliscat fins a la interfície.

$[010]$  d'una capa de BZT amb  $x = 0.8$ . Les zones fosques demostren, doncs, la presència de defectes cristal·lins. Atès que  $\mathbf{g} = [200]$ , els defectes visibles indiquen les parts de la mostra on es produeix la pèrdua de periodicitat dels plans  $(200)$ . És més, del criteri d'extinció (equació 5.2) es dedueix que el vector de Burgers de les dislocacions té projecció no nul·la sobre la direcció  $[100]$ , paral·lela a la interfície. Les clapes fosques equiespaiades que s'observen al llarg de la interfície, demostren la presència d'una distribució periòdica de dislocacions de desencaix. Segons es conclou de l'observació directa amb HRTEM (figura 5.7(b)), es tracta de dislocacions de falca negatives amb vector de Burgers  $\mathbf{b} = a[100]$ . Per tant, cada clapa marca la posició de línies de dislocació amb direcció  $[010]$  on els plans  $(100)$  del BZT disminueixen en mitja cel·la unitat. La relació entre l'espaiat dels

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

nuclis de dislocació i l'estat de relaxació de la capa es tractarà a la secció 5.3.1.

A les capes epitaxials de BaTiO<sub>3</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub> (001), els mitjos bucles de dislocacions estan formats per un tram inicial de dislocacions ascendents amb vector de Burgers  $a[\bar{1}00]$ , un segment de dislocacions de desenaix amb  $\mathbf{b} = a[100]$ , i un tram final de dislocacions ascendents amb  $\mathbf{b} = a[100]$  [14, 15]. Les direccions  $\mathbf{I}$  corresponents als diversos segments de dislocacions (*e.g.* perpendiculars al vector de Burgers) són  $[00\bar{1}]$ ,  $[010]$  i  $[001]$ , respectivament. Les dislocacions ascendents són defectes fora de l'equilibri, atès que la seva formació augmenta l'energia interna de la capa en condicions d'equilibri termodinàmic. Per tant, es poden produir reaccions cinètiques mútues entre elles per a reduir-ne la densitat, i disminuir així l'energia interna, proporcional a  $\mathbf{b}^2$ . Quan existeixen dos mitjos bucles en un mateix pla (figura 5.5(a)), la força atractiva entre els dos segments de dislocacions ascendents amb vectors de Burgers antiparal·lels causa l'enfilada mútua (o remuntada) d'aquests segments (figura 5.5(b)), i la seva aniquilació posterior segons la reacció:

$$a[100] + a[\bar{1}00] = [000] \quad (5.3)$$

Com s'observa a la figura 5.5(c), els segments separats de la interfície es mantenen a la nova configuració i es contrauen per la tensió de la línia de dislocació formant arcs. Aquest tipus de reacció és esperable en cas que les dislocacions siguin properes. D'altra banda, si dos segments de dislocacions ascendents existeixen en plans perpendiculars entre si (figura 5.6), aquests segments poden enfilarse l'un a l'altre i formar un nou segment amb vector de Burgers del tipus

### 5.3. Caracterització de defectes.

$a[110]$ , d'acord amb la següent fórmula de reacció:

$$a[100] + a[010] = a[110] \quad (5.4)$$

Aquestes dues reaccions requereixen del moviment d'ascensió de les dislocacions, desfavorable energèticament enfront del lliscament (secció B.1.2). L'ascensió de dislocació és afavorida, però, com a resultat tant de l'expansió dels mitjos bucles deguda a la relaxació d'energia elàstica com de la reducció del nombre de dislocacions ascendents.

Tenint en compte la morfologia de defectes de la figura 5.4 i d'acord amb les explicacions anteriors, es dedueix que els defectes predominants en la capa de BZT analitzada són mitjos bucles amb vector de Burgers del tipus  $a\langle 100 \rangle$ , incloent la remuntada de segments (indicada amb fletxes a la figura 5.4), i la presència d'arcs separats de la interfície, malgrat no ha estat observada, no és descartable. No es pot demostrar la presència de dislocacions ascendents  $a[110]$ , atès que no s'observen defectes formant un angle de  $54.74^\circ$  amb la interfície a la secció transversal vista segons la direcció  $[010]$ , com correspondria en cas afirmatiu. Tot i així, es requeriria de mesures STEM en contrast de difracció de vistes planars de les mostres per tal d'elucidar aquest últim punt.

L'observació directa de les dislocacions de desencaix s'ha realitzat mitjançant HRTEM, ajudant-se de les transformades de Fourier adjents per a l'anàlisi de les dades. La figura 5.7(a) mostra la imatge TEM d'alta resolució de la secció transversal al llarg de la direcció  $[010]$  de la interfície de la capa de BZT amb  $x = 0.8$ . Per tal d'identificar la posició de les dislocacions de desencaix, s'han seleccionat les

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

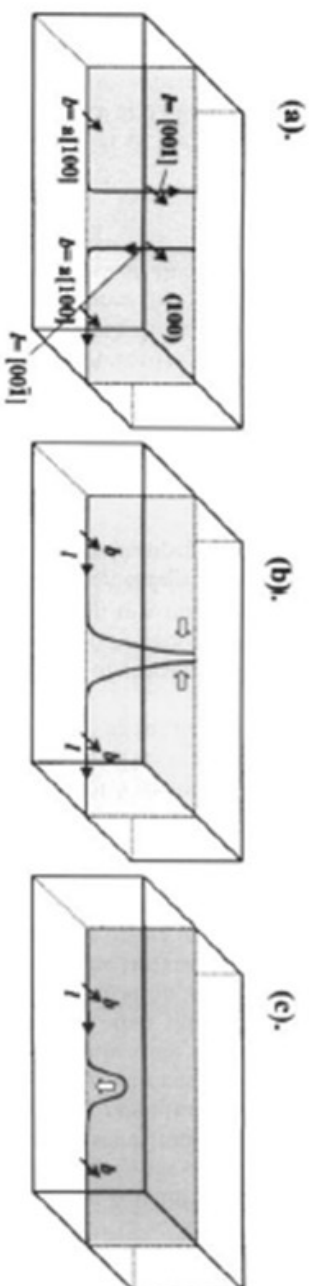


Figura 5.5: Interacció entre dislocacions ascendents veïnes amb vectors de Burgers antiparalels.  
(a) Configuració abans de la interacció. (b) Remuntada dels segments de dislocacions ascendents.  
(c) Aniquilació parcial dels segments de dislocacions ascendents i contracció de l'arc romanent.  
Reproduïda de la referència [14].

### 5.3. Caracterització de defectes.

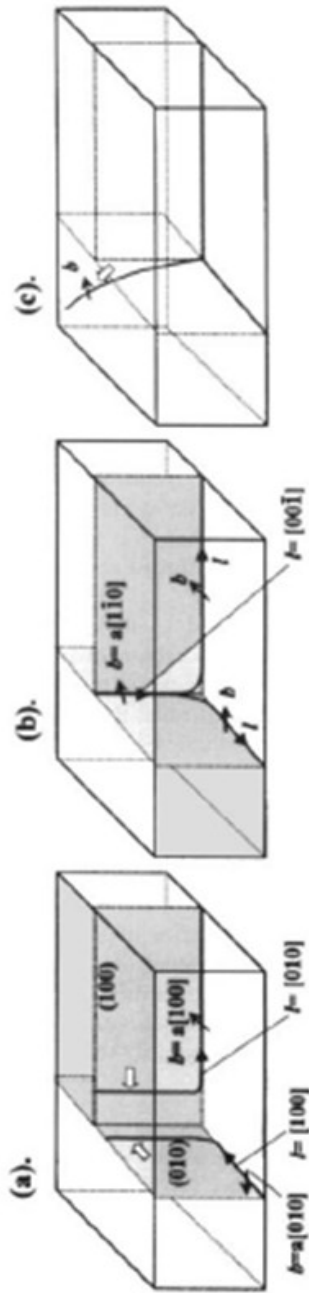


Figura 5.6: Interacció entre dislocacions ascendents veïnes en plans perpendiculars. (a) Configuració abans de la interacció. (b) Enfilada mútua de dislocacions  $a[100]$  i  $a[010]$  i formació de la dislocació de falca amb vector de Burgers  $\mathbf{b} = a[110]$ . (c) Enfilada mútua més enllà per a augmentar la relaxació. Reproduïda de la referència [14].

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

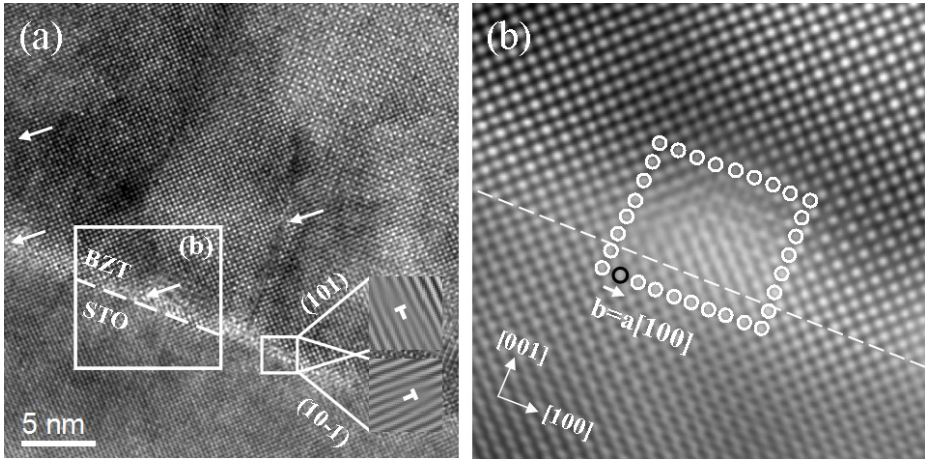


Figura 5.7: (a) Imatge TEM d'alta resolució de la secció transversal d'una capa prima de BZT amb fracció molar de Zr  $x = 0.8$  al llarg de la direcció  $[010]$ . Les fletxes indiquen dislocacions de desencaix amb vector de Burgers  $\mathbf{b} = a[100]$ , el requadre delimita la regió ampliada a (b). A la part inferior dreta, les transformades de Fourier pertinents mostren una dissociació  $a[100] = a/2[101] + a/2[10\bar{1}]$  a prop de la interfície. (b) Imatge filtrada d'HRTEM al voltant d'un nucli de dislocació a la interfície explicitant-ne el circuit i vector de Burgers.

freqüències corresponents a l'espaiat dels plans  $(100)$  a la transformada de Fourier de la imatge i, a continuació, s'han antitransformat les dades per tal de representar els plans cristal·lins. Les fletxes incloses a la figura indiquen les posicions on s'ha observat discontinuïtat dels plans, és a dir, allà es produeix la desaparició d'un pla atòmic  $(100)$  degut a la presència d'un nucli de dislocacions.

La imatge ampliada al voltant d'un nucli de dislocacions a la interfície, juntament amb el circuit i vector de Burgers corresponent, es mostra a la figura 5.7(b). Durant el recorregut s'elimina un pla

### 5.3. Caracterització de defectes.

atòmic amb línia de dislocació  $[010]$  a la part superior i, per tant, aquests defectes són dislocacions de falca negatives amb vector de Burgers  $\mathbf{b} = a[100]$ , que correspon a un vector de translació de la xarxa. És més, com que les direccions en el pla  $[100]$  i  $[010]$  són equivalents, existeix de fet una xarxa ortogonal de dislocacions de desencaix segons aquestes direccions que disminueixen de manera efectiva l'energia elàstica perquè el seu vector de Burgers (*e.g.* i línia de dislocació) és paral·lel a la interfície. La majoria de les dislocacions observades són a la interfície, encara que una fracció de les mateixes es troba a uns pocs nanòmetres dins la capa. Que aquestes últimes dislocacions no hagin lliscat completament fins a la interfície és probablement degut a la repulsió per part de l'elevat nombre de dislocacions ja presents allà.

D'altra banda, s'ha pogut constatar la presència minoritària d'un segon tipus de dislocacions de desencaix. Es tracta de la dissociació de dislocacions de desencaix amb vector de Burgers  $a[100]$  en dues dislocacions parcials amb vector de Burgers del tipus  $a/2[101]$  (part inferior dreta de la figura 5.7(a)), d'acord amb la següent fórmula de reacció:

$$a[100] = \frac{a}{2}[101] + \frac{a}{2}[10\bar{1}] \quad (5.5)$$

a aquesta reacció es genera una falla d'apilament que incrementa l'energia interna de la capa i, per tant, la seva ocurrència és improbable. Tot i així, l'aparició d'aquest tipus de dissociacions és possible en cas que la densitat de dislocacions a la interfície sigui tant elevada com per a produir la seva repulsió mútua, existint en sistemes amb un alt desencaix de xarxa com el  $\text{BaTiO}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001) [14, 15], i el  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0.25, 0.5$ ) sobre  $\text{LaAlO}_3$  (001) [16, 17], pel que



## 5. Microestructura i caracterització de defectes

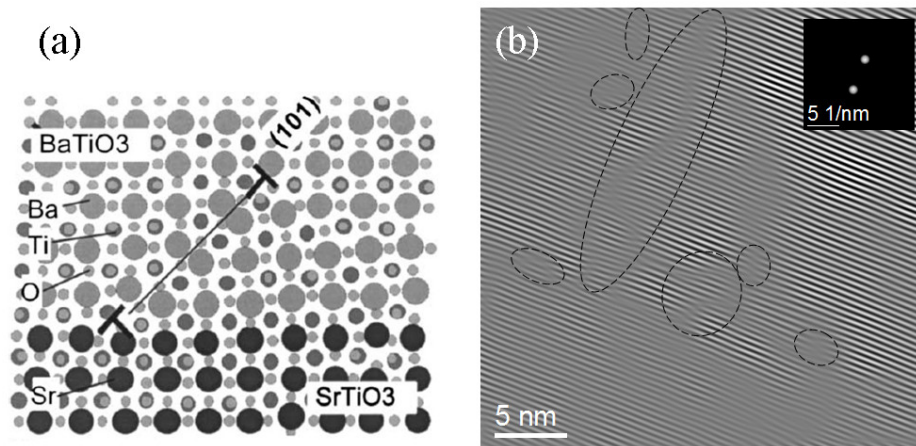


Figura 5.8: (a) Falla d'apilament (101), on hi manca mitja cel·la unitat al llarg de la direcció  $[\bar{1}01]$ , causant l'aparició de fronteres de fase oposada segons les direccions  $[100]$  i  $[001]$ . Reproduïda de la referència [18]. (b) Imatge dels plans (001) de la imatge TEM presentada a la figura 5.7(a), obtinguda antitransformant les freqüències corresponents a la periodicitat d'aquests plans de la transformada de Fourier original (requadre interior). Les línies discontinües delimiten les zones que contenen fronteres de fase oposada.

seria viable la seva aparició en les capes primes de BZT sobre STO (001) de la present tesi.

D'acord amb simulacions de dinàmica molecular [18,19], aquesta dissociació es produeix perquè una dislocació  $a[100]$  apartada de la interfície posseeix una energia més gran que la corresponent a la d'una dislocació parcial a la mateixa posició més una altra dislocació parcial a la interfície. Així doncs, la reacció de dissociació succeeix a una certa distància de la interfície i una de les dislocacions llisca fins a la interfície mentre que l'altra es manté a la posició original.

### 5.3. Caracterització de defectes.

La figura 5.8(a) mostra aquesta configuració de dislocacions parcials,  $a/2[101]$  a la interfície i  $a/2[10\bar{1}]$  a l'interior de la capa, causant la falla d'apilament d'un pla ( $\bar{1}01$ ) al llarg del segment que les uneix, que és la direcció de lliscament  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

Com a conseqüència de la falla d'apilament (101), donat que s'elimina mitja cel·la unitat, es forma una frontera de fase oposada (*antiphase boundary*) segons les direccions  $[100]$  i  $[001]$ . Fent ús de la transformada de Fourier de les freqüències corresponents als plans (001) s'ha posat de manifest la presència d'aquest tipus de fronteres de fase oposada a la mostra analitzada (figura 5.8(b)). Tot i presentar una configuració més aviat complexa, la inclinació i proximitat respecte a la interfície així com les estructures en *zig-zag* observades serien compatibles amb el mecanisme descrit. En referència a les seves propietats funcionals, les fronteres de fase oposada provocarien el detriment de les propietats dielèctriques del BZT en causar la disrupció de l'ordre ferroelèctric en disminuir l'extensió dels dominis ferroelèctrics introduint-hi fronteres estructurals i en actuar també com a centres d'ancoratge (*pinning centers*).

#### 5.3.1 Mecanisme de relaxació mitjançant la introducció de dislocacions.

La contribució de les dislocacions de desenaix  $a[100]$  a la relaxació de la tensió de la capa ha estat avaluat a partir de l'espaiat entre les dislocacions a la interfície [20]. En cas de relaxació total, l'espaiat  $d$  entre dislocacions consecutives verifica la relació:

$$d = \frac{b}{2|f|} \quad (5.6)$$

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

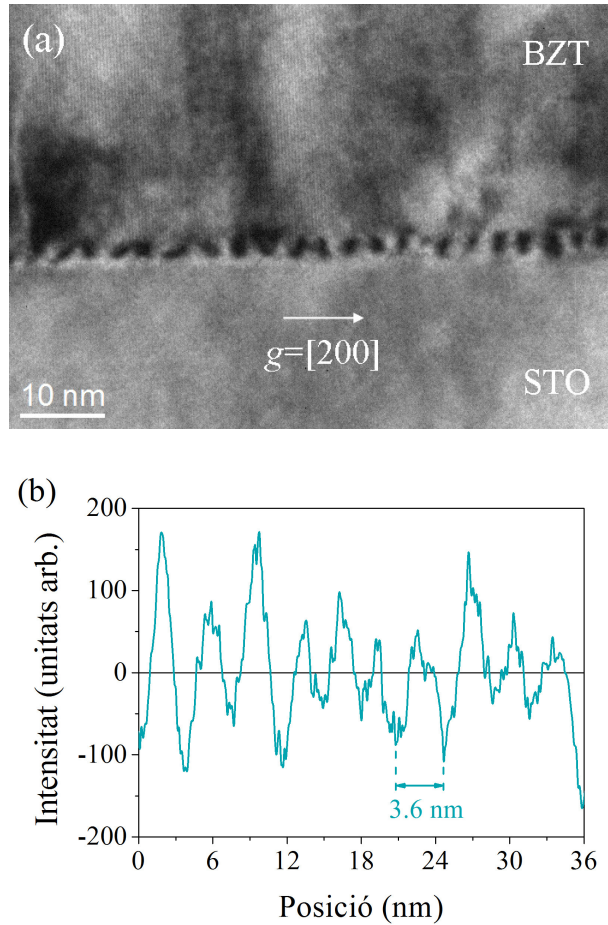


Figura 5.9: (a) Imatge TEM de contrast de difracció amb  $\mathbf{g} = [200]$  de la secció transversal al llarg de la direcció  $[010]$  de la interfície d'una capa de BZT amb fracció molar de Zr  $x = 0.8$ . (b) Perfil d'intensitats del contrast de difracció a la interfície mostrant la periodicitat de les dislocacions de desencaix.

### 5.3. Caracterització de defectes.

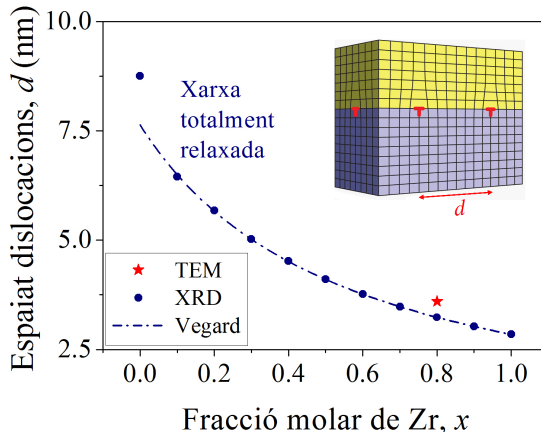


Figura 5.10: Espaiat de les dislocacions de desenaix  $a[100]$  en funció de la fracció molar de Zr,  $x$ . L'estrella vermella és la mesura directa obtinguda de la imatge TEM en contrast de difracció, els punts blaus són el resultat d'aplicar l'equació 5.6 als paràmetres de xarxa de XRD mentre que la línia discontinua s'obté de la llei de Vegard aplicada al paràmetre de xarxa del BZT amb  $x \geq 0.1$ .

on  $b$  és el mòdul del vector de Burgers de la dislocació interfacial, i  $f$  el desenaix de xarxa entre la capa lliure de tensions i el substrat (equació A.1). De la mesura directa amb TEM en contrast de difracció (figura 5.9), s'obté que  $d = 3.6$  nm per a  $x = 0.8$ . Tanmateix, l'espaiat teòric entre dislocacions calculat a partir dels paràmetres de xarxa obtinguts de XRD (secció 4.1.3), assumint un vector de Burgers  $\mathbf{b} = a[100]$ , es mostra a la figura 5.10. Deixant de banda la capa de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal, com és d'esperar de la linealitat del paràmetre de xarxa del BZT, la dependència amb  $x$  resultant és de tipus hiperbòlica, disminuint la distància entre dislocacions a mesura que augmenta el desenaix de xarxa amb el contingut de Zr. En el cas

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

de  $x = 0.8$ , la distància entre dislocacions mesurada mitjançant TEM és de 3.6 nm, que és lleugerament superior a la teòrica de 3.2 nm. Del quocient entre aquestes dues quantitats, s'obté que l'abast de la relaxació fruit només de les dislocacions de desencaix és d'un  $\sim 89\%$ . Això indica que la relaxació és majoritàriament deguda a les dislocacions de desencaix, però suggereix també la participació d'altres mecanismes com la formació de múltiples dominis cristal·lins (secció 6.1), l'aparició de dislocacions ascendents  $a[110]$ , la rugosificació de la superfície, etc.

Per tal de proposar un model per a la formació i evolució dels mitjos bucles de dislocacions s'han tingut en compte les constatacions següents: (i) la majoria de dislocacions de desencaix són a la interfície amb el substrat, encara que una fracció minoritària de les mateixes resideix a pocs nanòmetres dins la capa (figura 5.7), i (ii) existeix una elevada densitat de dislocacions ascendents que parteixen/arriben des de/fins a la interfície i unes poques dislocacions ascendents que no han lliscat completament fins a la interfície (etiquetades com a B a la figura 5.4). La presència majoritària d'ambdós tipus de dislocacions a la interfície indica que els mitjos bucles es formen en major nombre durant les primeres etapes del dipòsit. El seu origen podria ser tant a la perifèria de les illes a l'inici del dipòsit com a la superfície lliure momentània quan la capa assoleix un gruix de poques cel·les unitat i la relaxació esdevé necessària, i lliscarien cap a la interfície seguidament.

L'observació d'una fracció minoritària de dislocacions de desencaix a pocs nanòmetres de la interfície i de dislocacions ascendents que no han lliscat completament fins a la interfície, indica la formació progressiva de mitjos bucles a la superfície lliure momentània

### 5.3. Caracterització de defectes.

durant el dipòsit després de la coalescència de les illes, pel que no tots els mitjos es poden formar a la perifèria de les illes a l'inici del dipòsit. D'altra banda, l'aparició d'aquesta última fracció minoritària de dislocacions indicaria una insuficiència en la magnitud de l'energia elàstica alliberada per la població majoritària de dislocacions a la interfície, pel que la formació de noves dislocacions esdevindria necessària amb l'augment del gruix de la capa. Finalment, la fracció minoritària de mitjos bucles de dislocacions seria incapaç de lliscar totalment fins a la interfície degut a la repulsió mútua entre els segments de dislocacions lliscants i l'elevat nombre de dislocacions de desencaix ja presents a la interfície.

## 5. Microestructura i caracterització de defectes

## Bibliografia

- [1] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure* (Academic Press, 1992).
- [2] M. Wang, C. Y. Chenb, C. S. Hsic, N. C. Wub, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 2307 (2003).
- [3] W. Zhang, X. G. Tang, K. H. Wong, H. L. W. Chan, *Scr. Mater.* **54**, 197 (2006).
- [4] D. Wu, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4701 (2007).
- [5] D. Y. Wang, P. Yun, Y. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, *Thin Solid Films* **517**, 2092 (2009).
- [6] J. Q. He, E. Vasco, R. Dittmann, R. H. Wang, *Phys. Rev. B* **73**, 125413 (2006).
- [7] A. Mazor, D. J. Srolovitz, P. S. Hagan, B. G. Bukiet, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 424 (1988).
- [8] C. Teichert, *Phys. Rep.* **635**, 335 (2002).
- [9] I. B. Misirlioglu, A. L. Vasiliev, M. Aindow, S. P. Alpay, R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1742 (2004).
- [10] S. C. Jain, S. Decoutere, M. Willander, H. E. Maes, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R51 (2001).
- [11] H. Jia-Qing, E. Vasco, R. Dittmann, W. Ren-Hui, *Chin. Phys. Lett.* **23**, 1269 (2006).



## 5. Microestructura i caracterització de defectes

- [12] M. Kawai, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **102**, 114311 (2007).
- [13] D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations* (Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2011).
- [14] T. Suzuki, Y. Nishi, M. Fujimoto, *Philos. Mag. A* **79**, 2461 (1999).
- [15] M. Fujimoto, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 430 (2002).
- [16] Y. Q. Wang, W. S. Liang, P. K. Petrov, N. M. Alford, *Mater. Charact.* **62**, 294 (2011).
- [17] H. J. Gao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2542 (1999).
- [18] W. Wunderlich, M. Fujimoto, H. Ohsato, *Mater. Sci. Eng. A* **A309-310**, 148 (2001).
- [19] W. Wunderlich, M. Fujimoto, H. Ohsato, *Thin Solid Films* **375**, 9 (2000).
- [20] J. S. Speck, A. Seifert, W. Pompe, R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* **76**, 477 (1994).

# 6. Propietats vibracionals i òptiques

## 6.1 Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

Les propietats vibracionals de les capes de BZT, per tal de discernir la seva estructura local i caràcter ferroelèctric, han sigut analitzades mitjançant espectroscòpia Raman (secció 2.4.2). Aquesta tècnica és adient perquè permet estudiar el comportament dels modes de vibració òptics causants de la polarització iònica que determina la permitivitat dielèctrica de les perovskites ferroelèctriques a l'infra-roig llunyà (*e.g.* THz) [1]. En altres paraules, existeix una estreta relació entre la ferroelectricitat i la dinàmica de la xarxa cristal·lina. És més, la dispersió Raman és una sonda espectroscòpica molt sensible a l'estructura local (*i.e.* de curt abast) degut a la curta longitud de coherència i temps de vida dels fonons [2].

La figura 6.1 mostra els espectres Raman sense polaritzar de les capes primes de BZT a temperatura ambient en geometria de retrodispersió (*backscattering*, feixos incident i dispersat a 180°) i in-

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

Mode òptic	Nombre d'ona ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	BZT $x = 0$	Ref. [3]	Ref. [4]	Ref. [5]
E(TO <sub>1</sub> )	f, n	38	38	$\sim 5$
A <sub>1</sub> (LO <sub>1</sub> )	f	178	189	175
A <sub>1</sub> (TO <sub>1</sub> )	f	180	178	165
E(TO <sub>2</sub> )	f, n	180	180	-
E(LO <sub>1</sub> )	f	180	180	180
A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )	p	278	267	270
B <sub>1</sub> /E(TO <sub>3</sub> +LO <sub>2</sub> )	305	305	308	305
E(LO <sub>3</sub> )	i	463	466	460
A <sub>1</sub> (LO <sub>2</sub> )	475	470	473	465
E(TO <sub>4</sub> )	n	486	489	485
A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )	512	520	512	515
E(LO <sub>4</sub> )	i	715	722	720
A <sub>1</sub> (LO <sub>3</sub> )	722	727	740	720

Taula 6.1: Nombres d'ona dels modes òptics de la capa prima de BZT amb  $x = 0$  i de monocristalls de BaTiO<sub>3</sub> tetragonal d'acord amb les referències [3–5]. f: fora de rang, p: parcialment fora de rang, i: intensitat feble, n: no observable.

cidència normal a la superfície de la mostra. D'acord amb la relació d'epitàxia de les capes primes de BZT (secció 4.1.2), la direcció dels feixos incident i retrodispersat coincideix amb la direcció cristal·lina [001]. De menor a major nombre d'ona, i per comparació amb les característiques espectrals (*i.e.* posició, intensitat i amplada) dels monocristalls de BaTiO<sub>3</sub> tetragonal [3, 6], a l'espectre de la capa prima de BaTiO<sub>3</sub> ( $x = 0$ ) es dedueix l'assignació de modes mostrada a la taula 6.1.

Entre 290 i  $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$  apareix la part d'altres freqüències del mo-

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

de  $A_1(\text{TO}_2)$ , molt intens i ample, i amb màxim a menors freqüències i fora del rang de mesura. Els pics febles i estrets a  $305$  i  $475\text{ cm}^{-1}$  són la contribució dels modes  $B_1$  i  $E(\text{TO}_3+\text{LO}_2)$  el primer, i el mode  $A_1(\text{LO}_2)$  amb la possible contribució del mode  $E(\text{LO}_3)$  el segon (el mode  $E(\text{TO}_4)$  no és observable en retrodispersió segons les regles de selecció que es mostraran més endavant). El pic asimètric molt intens i ample a  $512\text{ cm}^{-1}$  és el mode  $A_1(\text{TO}_3)$ , i el pic intens i ample a  $722\text{ cm}^{-1}$  és el mode  $A_1(\text{LO}_3)$  amb la possible contribució del mode  $E(\text{LO}_4)$ . Per economia de llenguatge, a partir d'ara s'ometran els modes  $E$  i es parlarà exclusivament en termes dels modes  $A_1$  del  $\text{BaTiO}_3$ , entenent-se que aquesta nomenclatura inclou també la possible contribució dels modes  $E$  superposada amb els modes  $A_1$ .

Per la similitud d'intensitat i amplada dels pics amb els corresponents als espectres de monocristalls (estrets de les referències [3, 6]), es dedueix que la capa de  $\text{BaTiO}_3$  té una bona qualitat cristal·lina. Les posicions dels pics són també comparables a les dels monocristalls (taula 6.1), el que concorda amb la relaxació total de la capa (secció 4.1.3), atès que la freqüència dels fonons augmenta/disminueix notablement en presència d'esforços de tensió/compressió [7, 8]. D'acord amb els diferents modes presents a les fases cúbica i tetragonal del  $\text{BaTiO}_3$ , l'existència de tots aquests modes i no només dues bandes amples a  $\sim 285$  i  $\sim 520\text{ cm}^{-1}$  demostra que la capa de  $\text{BaTiO}_3$  és en la fase ferroelèctrica tetragonal  $P4mm$ . La seva estructura tetragonal concorda també amb els resultats de XRD (secció 4.1.3).

La presència d'uns o altres modes a l'espectre de monocristalls de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal és dependent de l'orientació del cristall en mesures Raman amb polaritzadors d'incidència i de detecció [6]. En geometria de retrodispersió, els tres modes  $A_1(\text{LO})$  i el mode  $B_1$  són

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

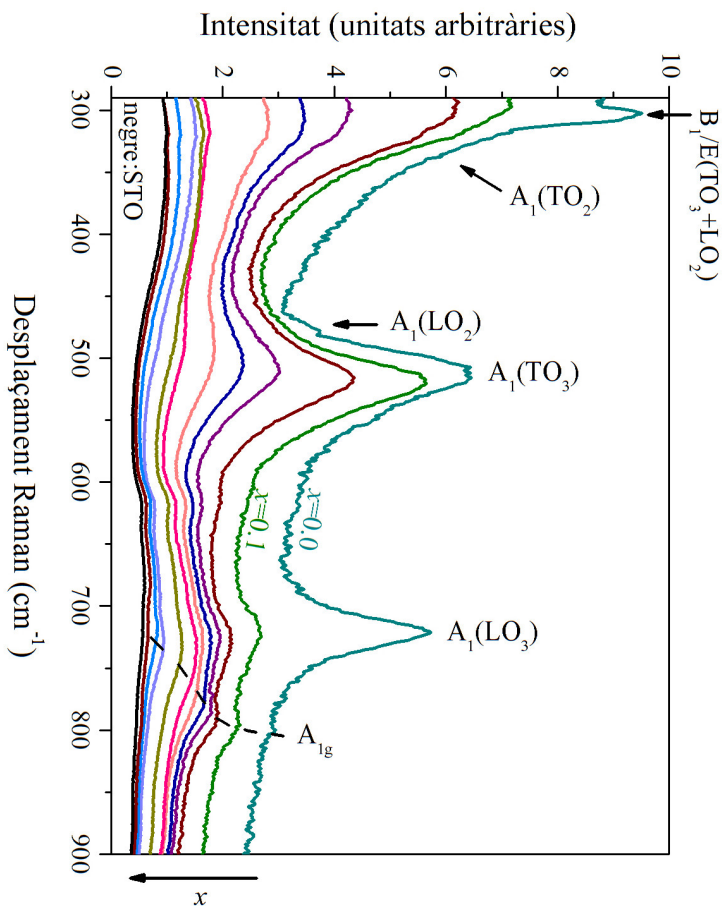


Figura 6.1: Espectres Raman sense polaritzar de les capes primes de BZT i d'un substrat de STO a temperatura ambient en geometria de retrodispersió i incidència normal. Renormalitzats per a una representació d'intensitats creixents amb el contingut de Ti,  $1 - x$ .

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

visibles en configuració paral·lela dels polaritzadors d'incidència i de detecció, i activats quan la direcció  $c$  és paral·lela a la propagació del feix. Amb igual polarització paral·lela, els tres modes  $A_1(\text{TO})$  són activats quan la direcció  $a$  és paral·lela a la propagació del feix, mentre que l'aparició del mode  $B_1$  indicaria a més que la polarització incident coincideix amb l'altre eix  $a$ . En polarització creuada, independentment de si el cristall té orientació  $a$  o  $c$ , són visibles el mode  $E(\text{TO}_3+\text{LO}_2)$  i els tres modes  $E(\text{LO})$  restants. La resta de modes  $E(\text{TO})$  no són observables en geometria de retrodispersió.

L'espectre de la capa de  $\text{BaTiO}_3$  conté la contribució de les configuracions de polarització paral·lela i creuada, atès que és un espectre Raman sense polaritzar on no s'ha fet ús de polaritzadors d'incidència i de detecció. Malgrat això, la coexistència de modes  $A_1(\text{LO})$  i  $A_1(\text{TO})$  manifesta la presència simultània de dominis amb orientació  $c$  i  $a$ , on l'eix polar és perpendicular i paral·lel al pla de la capa, respectivament. Tot i així, com que segons XRD el paràmetre de xarxa fora del pla  $c$  és més llarg que el paràmetre de xarxa en el pla  $a$  en valor mitjà (secció 4.1.3), els dominis amb orientació  $c$  són majoritaris i els d'orientació  $a$  són minoritaris. La formació de múltiples dominis pot actuar com a mecanisme addicional de relaxació [9], i tindria lloc durant la transició cúbica a tetragonal del  $\text{BaTiO}_3$  en el procés de refredament posterior al dipòsit de la capa [10].

Els espectres Raman de les capes primes de BZT canvien substancialment amb la substitució parcial de  $\text{Ti}^{4+}$  per  $\text{Zr}^{4+}$ . L'evolució dels espectres amb la composició és de tipus monomodal, és a dir, no hi ha una separació dels modes del  $\text{BaTiO}_3$  i del  $\text{BaZrO}_3$  sinó un canvi gradual dels modes del  $\text{BaTiO}_3$ . Els modes  $A_1(\text{TO}_2)$  i  $A_1(\text{TO}_3)$  esdevenen progressivament més febles i amples a mesura que creix la

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

fracció molar de Zr,  $x$ , indicant un augment del desordre intrínsec tant estructural com composicional [11]. La disminució progressiva de la intensitat dels modes indica una reducció de la polaritzabilitat del material.

En referència als modes associats a la ferroelectricitat, a mesura que el contingut de Zr augmenta, el mode feble  $A_1(\text{LO}_2)$  s'extingeix, mentre que la desaparició dels modes  $B_1/\text{E}(\text{TO}_3+\text{LO}_2)$  pot ser només aparent i causada per l'increment en freqüència i amplada del mode  $A_1(\text{TO}_2)$  [12–14]. Tot i així, el mode  $A_1(\text{LO}_3)$ , exclusiu de les fases ferroelèctriques del  $\text{BaTiO}_3$  i absent en la fase cúbica paraelèctrica [15], és present a totes les composicions a excepció d' $x = 1$  (figures 6.2 i 6.3). Per tant, no és possible d'identificar clarament si el BZT és ferroelèctric o no atenent només a la desaparició dels dos primers modes. A més, la mera existència del mode  $A_1(\text{LO}_3)$  a totes les composicions intermèdies indica que la simetria local és inferior a la d'una cel·la cúbica i compatible amb la presència d'ordre ferroelèctric a les capes de BZT. Aquest mode serà utilitzat per analitzar amb més detall aquests aspectes a la secció 6.1.1.

Apareix un nou mode a nombres d'ona elevats (entre  $\sim 793$  i  $\sim 734 \text{ cm}^{-1}$  depenent de la composició, figures 6.2, 6.3 i 6.4(a)) a les mostres de BZT amb composicions intermèdies (*i.e.*  $0.1 \leq x \leq 0.9$ ). Es tracta del mode  $A_{1g}$ , que correspon a l'anomenada *respiració* asimètrica dels octaedres  $\text{BO}_6$  de la perovskita  $\text{ABO}_3$ . Aquest mode és només actiu quan l'expansió d'un octaedre  $\text{BO}_6$  acompanya la contracció d'un octaedre  $\text{B}'\text{O}_6$  d'una cel·la veïna i viceversa, sent B i B' espècies químiques diferents. El mode  $A_{1g}$  no guarda, doncs, cap mena de relació amb distorsions estructurals respecte la simetria cúbica associades a la ferroelectricitat, sinó que és degut a l'alternança de

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

dos cations diferents a la posició B de la perovskita  $\text{ABO}_3$  [16]. En conseqüència, la presència del mode  $A_{1g}$  als espectres Raman de les capes primes de BZT demostra la coexistència de  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Zr}^{4+}$  a la posició B o, en altres paraules, evidencia que la solució sòlida és de tipus substitucional i no pas intersticial.

La resta de modes observats i no etiquetats a la figura 6.1 corresponen al substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , que contribueixen més intensament als espectres de les mostres amb major contingut de Zr. Això és probablement degut a un augment de la transparència òptica de les capes a la radiació d'excitació a mesura que creix l'energia de la banda prohibida del BZT amb  $x$  (secció 6.2.1). Així, a  $x = 1$  no s'observen els modes febles del  $\text{BaZrO}_3$  sinó només els pics del substrat, probablement degut a la conjunció de la seva feble intensitat i de la baixa absorció òptica de la radiació d'excitació. D'altra banda i relacionat amb l'eficiència Raman dels modes actius, és possible que es produeixin fenòmens de ressonància per a composicions intermèdies, incrementant l'eficiència de la dispersió inelàstica d'aquests modes.

En referència a la simetria de la cel·la unitat del BZT, en tot el rang de composicions intermèdies  $0.1 \leq x \leq 0.9$ , l'eixamplament progressiu dels modes amb  $x$  indica un augment del desordre en una estructura que és cúbica en mitjana, d'acord amb XRD (secció 4.1.3). En contrast amb això, la permanència del mode  $A_1(\text{LO}_3)$  del  $\text{BaTiO}_3$  evidencia que existeixen distorsions estructurals locals de natura ferroelèctrica amb una menor simetria que la d'una estructura cúbica centrosimètrica o, en altres paraules, demostra que existeixen regions polars nanomètriques riques en Ti dins el BZT.



## 6. Propietats vibracionals i òptiques

### 6.1.1 Caràcter ferroelèctric del BZT

La identificació d'ordre ferroelèctric de llarg abast i el canvi a un règim de comportament relaxor poden ser avaluats mitjançant la monitorització de la intensitat relativa dels modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$ , d'acord amb el mètode introduït per Buscaglia *et al.* [11] (secció 1.2). El pic que s'ha identificat com a provinent del mode  $A_1(\text{LO}_3)$  pot contenir també la contribució del mode  $E(\text{LO}_4)$ . Tots dos modes són presents a totes les fases ferroelèctriques de  $\text{BaTiO}_3$  [15]. El primer és un mode tensió (*stretching*) associat al moviment d'expansió/contracció dels octaedres  $\text{TiO}_6$  [17], i el segon és un mode de torsió (*bending*) també dels octaedres  $\text{TiO}_6$  [11]. Aquesta última matisació no afecta en absolut ni a les interpretacions fetes fins ara en termes exclusius del mode  $A_1(\text{LO}_3)$ , ni a les que es faran seguidament. El mode  $A_{1g}$ , en canvi, no està relacionat amb distorsions estructurals associades a la ferroelectricitat.

Així doncs, la intensitat relativa d'aquests dos modes,  $I[A_1(\text{LO}_3)]/I[A_{1g}]$ , pot ser utilitzada com a indicador del caràcter ferroelèctric del BZT. Valors superiors a la unitat indicarien un estat ferroelèctric de llarg abast altament coherent. Valors inferiors o iguals a 1 serien indicatius de l'absència d'ordre ferroelèctric de llarg abast. Per a realitzar aquest tipus d'anàlisi, s'ha dut a terme la descomposició dels espectres de les capes primes de BZT en els modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$  usant com a línia de base una recta més la contribució del substrat (mesurada aïlladament) i ajustant a cadascun dels pics una funció Lorentziana:

$$I(\omega) = \frac{I_0\gamma^2}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (6.1)$$

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

on  $\omega_0$  és el centre del mode,  $\gamma$  la seva amplada i  $I_0$  és la intensitat a  $\omega_0$ . La descomposició en modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$  corresponent a cadascuna de les capes primes de BZT s'inclou a les figures 6.2 i 6.3. El mode  $A_1(\text{LO}_3)$  és present a totes les composicions a excepció del  $\text{BaZrO}_3$  pur, i la seva posició és pràcticament constant i independent d' $x$  (figura 6.4(a)). Com ja s'ha esmentat, això indica que, en contrast amb l'estructura cúbica mitjana determinada mitjançant XRD (secció 4.1.3), la simetria local és inferior a la d'una estructura cúbica, i de natura ferroelèctrica. Remarcablement, la insensibilitat de la freqüència de vibració d'aquest mode a la composició  $x$ , independentment de si conté també el mode  $E(\text{LO}_4)$  o no, indica que les distàncies i forces dels enllaços als octaedres  $\text{TiO}_6$  són en bona mesura insensibles a la magnitud de la substitució  $\text{Zr}/\text{Ti}$ , com es coneix que succeeix al material màssic (secció 1.2). D'acord amb tot això, l'entorn del Ti és similar al del  $\text{BaTiO}_3$ , el que no pot significar que es constitueixi una cel·la mitjana dels compostos extrems, sinó que existeixen regions nanomètriques riques en Ti de natura ferroelèctrica i amb simetria romboèdrica dins el BZT. En altres paraules, es detecta la presència de regions polars, amb mida suficient (*i.e.* nanomètrica) per a permetre la coherència del mode vibracional activat per la dispersió inelàstica Raman.

El mode  $A_{1g}$  apareix a totes les composicions on hi ha coexistència de  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Zr}^{4+}$ , si bé la seva intensitat esdevé molt feble a  $x = 0.8$  i  $0.9$ . La freqüència del mode  $A_{1g}$  disminueix per a  $x$  creixents. Segons la interpretació directa en termes d'un oscil·lador harmònic simple amb freqüència de vibració  $\omega = (k/m)^{1/2}$ , on  $k$  és la constant de força i  $m$  el valor de la massa oscil·lant, la disminució en freqüència concordaria amb l'increment del contingut de Zr en tenir aquest una

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

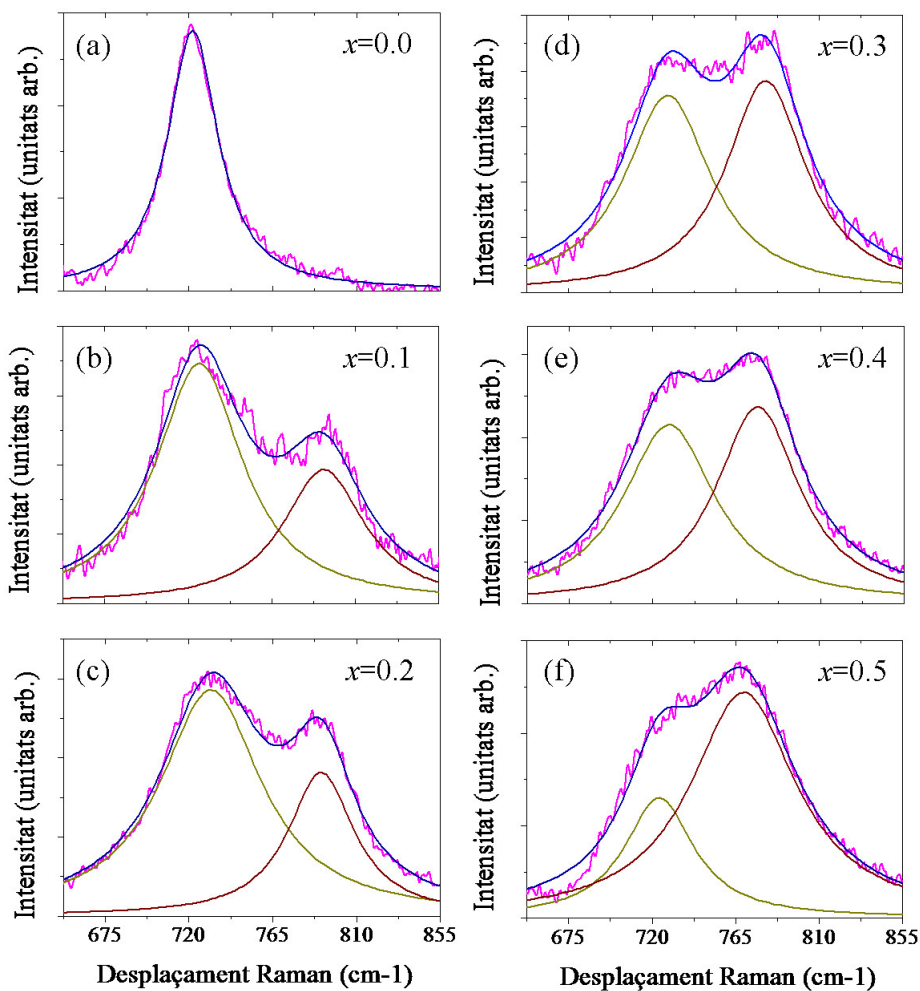


Figura 6.2: Descomposició en els modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$  dels espectres Raman de les capes primes de BZT amb fracció molar de Zr (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$ , (d)  $x = 0.3$ , (e)  $x = 0.4$ , (f)  $x = 0.5$ . La línia de base sostreta és una recta més la contribució del substrat. La llegenda es troba a la figura 6.3 adjacent.

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

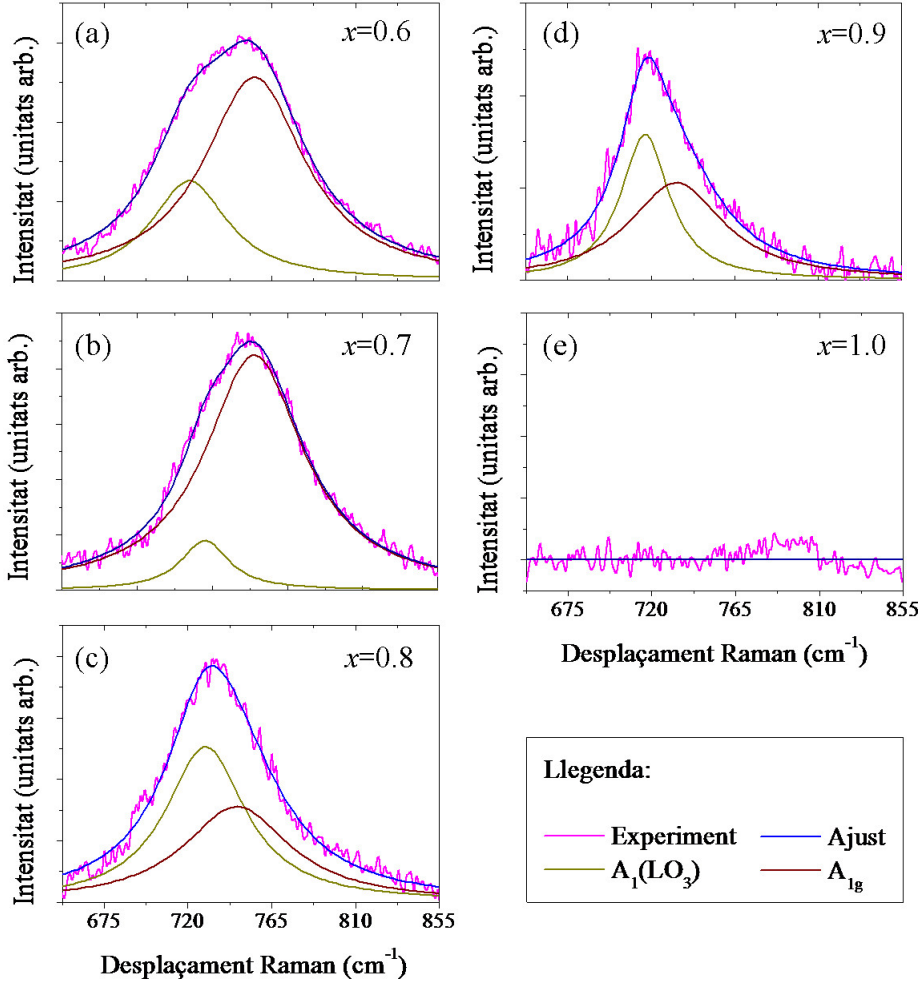


Figura 6.3: Descomposició en els modes  $A_1(LO_3)$  i  $A_{1g}$  dels espectres Raman de les capes primes de BZT amb fracció molar de Zr (a)  $x = 0.6$ , (b)  $x = 0.7$ , (c)  $x = 0.8$ , (d)  $x = 0.9$ , (e)  $x = 1.0$ . La línia de base sostreta és una recta més la contribució del substrat.

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

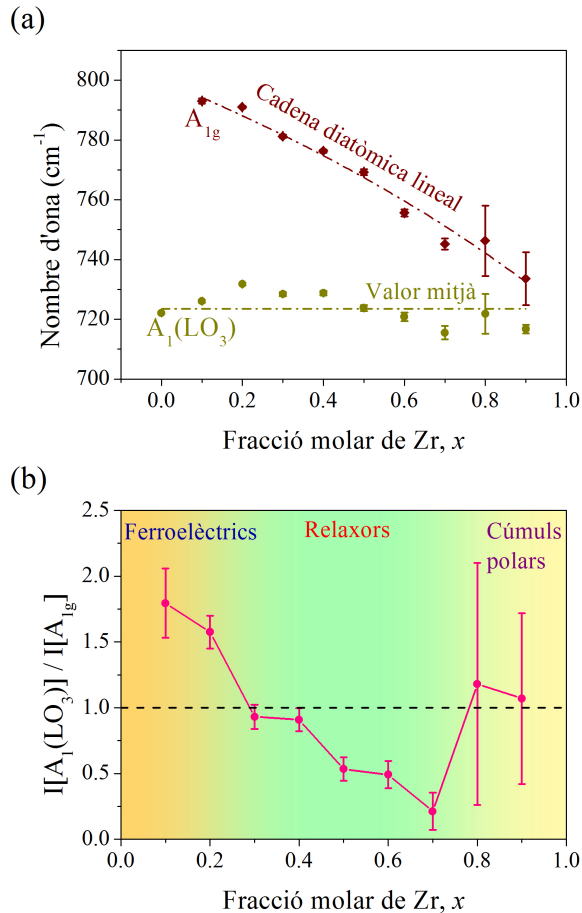


Figura 6.4: (a) Posició dels modes  $A_1(LO_3)$  i  $A_{1g}$  de les capes primes de BZT. S'inclouen en línia discontinuada l'ajust de la freqüència del mode  $A_{1g}$  a un model de barreja de cadenes diatòmiques lineals de ZrO i TiO i el valor mitjà de la freqüència del mode  $A_1(LO_3)$ . (b) Quocient d'intensitats dels modes  $A_1(LO_3)$  i  $A_{1g}$ ,  $I[A_1(LO_3)]/I[A_{1g}]$ , i diagrama de fases en referència a la longitud de correlació de l'ordre ferroelèctric del BZT.

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

massa atòmica superior al Ti ( $m_{Zr} = 91.22$  u.m.a.,  $m_{Ti} = 47.88$  u.m.a.). Malgrat això, la disminució de la freqüència del mode  $A_{1g}$  podria també ser deguda a la presència de dues constants de força,  $k_{Ti}$  entre el Ti i l'O i  $k_{Zr}$  entre el Zr i l'O, per aquesta raó s'ha analitzat el model més senzill possible, corresponent a una barreja de cadenes diatòmiques lineals. En aquest cas, si considerem una barreja de cadenes ZrO i TiO amb fracció  $x$  de la primera i  $(1-x)$  de la segona, assumint que la probabilitat d'ocupació d'un àtom Zr o Ti és independent de l'ocupació de les posicions veïnes, la freqüència de vibració de la branca òptica al centre de la zona de Brillouin és [18]:

$$\omega(x) = \sqrt{\frac{xk_{Zr}\omega_{Zr}^4 + (1-x)k_{Ti}\omega_{Ti}^4}{xk_{Zr}\omega_{Zr}^2 + (1-x)k_{Ti}\omega_{Ti}^2}} \quad (6.2)$$

on  $\omega_{Zr}$  i  $\omega_{Ti}$  són les freqüències de vibració de la branca òptica al centre de la zona de Brillouin de les cadenes diatòmiques lineals ZrO i TiO originals:

$$\omega_{Zr} = \sqrt{2k_{Zr} \left( \frac{1}{m_{Zr}} + \frac{1}{m_O} \right)}; \quad \omega_{Ti} = \sqrt{2k_{Ti} \left( \frac{1}{m_{Ti}} + \frac{1}{m_O} \right)} \quad (6.3)$$

amb  $m_{Zr}$ ,  $m_{Ti}$  i  $m_O$  les masses del Zr, Ti i O ( $m_O = 15.99$  u.m.a.), respectivament. Aquest model no té cap paràmetre lliure si les constants de força  $k_{Zr}$  i  $k_{Ti}$  són conegudes o, per contra, en permet la seva determinació en cas contrari. Fent ús dels valors mesurats en cristalls de  $ZrO_2$  i  $TiO_2$ ,  $k_{Zr} = 379$  N/m i  $k_{Ti} = 364$  N/m [19], s'obté una bona concordança entre el model i les dades experimentals, doncs tots dos presenten una dependència monòtona decreixent amb  $x$ , al mateix temps que la freqüència entre  $x = 0.1$  i  $x = 0.9$  disminueix un factor

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

$[\omega(0.9)/\omega(0.1)]_{teor} = 0.96$  en el model i  $[\omega(0.9)/\omega(0.1)]_{exp} = 0.92$  en l'experiment. Tot i així, atès que les constants de força emprades corresponen als enllaços dobles Zr=O i Ti=O en cristalls de ZrO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>, els valors absoluts de les freqüències teòriques difereixen de les experimentals. Per tant, s'ha procedit a la seva determinació mitjançant l'ajust del model a les dades experimentals obtenint, malgrat la simplicitat del model, una concordança força bona amb  $k_{Zr} = (211 \pm 2)$  N/m,  $k_{Ti} = (228 \pm 1)$  N/m i coeficient de determinació  $R^2 = 0.97$ , com es mostra a la figura 6.4(a). No cal dir que la vibració tridimensional del mode A<sub>1g</sub> és indubtablement més complexa que la senzilla vibració d'una barreja de cadenes diatòmiques lineals, pel que aquest model es presenta només amb ànim exemplificatiu i els resultats obtinguts no són més que orientatius.

Tornant a l'avaluació de la presència d'ordre polar de llarg o curt abast, el quocient d'intensitats dels modes A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) i A<sub>1g</sub>,  $I[A_1(LO_3)]/I[A_{1g}]$ , es mostra a la figura 6.4(b). No és de preveure resultats gaire diferents entre les capes primes de BZT de la present tesi i el material màssic perquè les seves estructures cristal·lines són similars (secció 4.1.3) a causa de la relaxació total de les tensions elàstiques. Les capes primes de BZT amb  $x = 0.1$  i  $0.2$  presenten una relació d'intensitats superior a 1 i decreixent amb  $x$ , que suggereix la presència d'ordre ferroelèctric de llarg abast amb una disminució progressiva de la longitud de coherència de l'ordre polar a mesura que augmenta el contingut de Zr, d'acord amb una evolució des de ferroelèctric convencional a  $x = 0.1$  a ferroelèctric amb transició de fase difosa a  $x = 0.2$  (secció 1.1). Per tant, i tenint en compte que ja s'ha mostrat anteriorment que la capa prima de BaTiO<sub>3</sub> és en la fase ferroelèctrica tetragonal, es conclou que, com al material màssic

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

(secció 1.1), existeix ordre ferroelèctric de llarg abast en les capes primes de BZT per a valors de  $x \leq 0.2$ .

Entre  $x = 0.3$  i  $x = 0.7$  la relació d'intensitats és inferior a 1 i disminueix monòtonament amb  $x$ , el que indicaria tant l'absència d'ordre ferroelèctric de llarg abast com la disminució progressiva de la longitud de coherència de l'ordre polar a continguts de Zr creixents. Tenint en compte que el comportament tipus relaxor esdevé entre  $x = 0.25$  i  $x = 0.75$  [20, 21], i que la coexistència dels modes  $A_{1g}$  i  $A_1(\text{LO}_3)$  s'atribueix a una característica clara d'aquest tipus de comportament al BZT [14, 22, 23], aquests resultats indiquen que les capes primes amb  $0.3 \leq x \leq 0.7$  presenten ordre polar de curt abast amb un comportament ferroelèctric tipus relaxor.

Per a  $x = 0.8$  i  $0.9$  la intensitat del mode  $A_{1g}$  decau dràsticament mentre encara es detecta la presència del mode  $A_1(\text{LO}_3)$ , indicant l'existència de regions polars nanomètriques, encara amb mida suficient per a permetre l'activació d'aquest mode. D'acord amb els resultats dels estudis en ceràmiques [24, 25] presentats a la secció 1.1, en aquest rang de composicions la mida i la densitat de les regions polars no és suficient per a sostenir un estat relaxor robust, pel que el comportament dielèctric és caracteritzat per una feble interacció entre els cúmuls polars de les regions riques en Ti (*polar-cluster behaviour*). Així doncs, aquestes dades suggereixen que la disminució dràstica de la intensitat del mode  $A_{1g}$  acompanyada de la presència del mode  $A_1(\text{LO}_3)$  és indicativa de la interacció feble entre cúmuls polars en les capes de BZT amb  $x = 0.8$  i  $x = 0.9$ .

L'anàlisi acabat de realitzar permet esbossar el diagrama de fases per a les capes primes de BZT que s'exposa a la figura 6.4(b), on es distingeixen tres tipus de comportament ferroelèctric atenent



## 6. Propietats vibracionals i òptiques

a la magnitud de la longitud de correlació de l'ordre polar: (i) ferroelectricitat de llarg abast per a  $x \leq 0.2$ , (ii) comportament relaxor per a  $0.3 \leq x \leq 0.7$ , i (iii) interacció feble entre cúmuls polars a  $x = 0.8$  i  $x = 0.9$ . Tanmateix, malgrat no s'ha detectat cap mode òptic a  $x = 1.0$ , és d'esperar que les capes primes de  $\text{BaZrO}_3$  siguin paraelèctriques (secció 1.1).

A fi d'analitzar la validesa d'aquest diagrama de fases, s'han mesurat els espectres Raman de les capes primes de BZT en funció de la temperatura. Convé recordar que, segons s'ha mostrat a la secció 1.2, una característica bàsica dels relaxors és l'absència de transicions polimòrfiques en travessar la temperatura  $T_m$  del màxim de la permitivitat dielèctrica. Les regions polars es formen a la temperatura de Burns  $T_B$ , superior a  $T_m$ , i existeix interacció vidriosa (*glassy*) entre elles mentre la temperatura no sigui inferior a la temperatura de congelació de Vogel-Fucher  $T_{VF}$ , on la seva cinètica esdevé molt lenta i les fluctuacions tèrmiques de la seva polarització es congelen (secció 1.1). Per tant, en cas de comportament relaxor els espectres Raman en funció de la temperatura deuen evidenciar que es manté la mateixa simetria local malgrat travessar  $T_m$  (*e.g.* figura 1.9(c)), el que comporta que els modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$  siguin pràcticament invariants.

Les figures 6.5(a) i 6.5(b) mostren la dependència en temperatura dels espectres Raman de les mostres amb  $x = 0.2$  i  $x = 0.4$ , respectivament. Tots els modes sense etiquetar corresponen al substrat de STO, i la seva contribució als espectres de les mostres és més significativa a mesura que disminueix la temperatura i/o augmenta  $x$ . Malgrat això, i encara que els modes  $A_1(\text{TO}_2)$  i  $A_1(\text{TO}_3)$  disminueixin d'intensitat i augmentin d'amplada a temperatures creixents

### 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

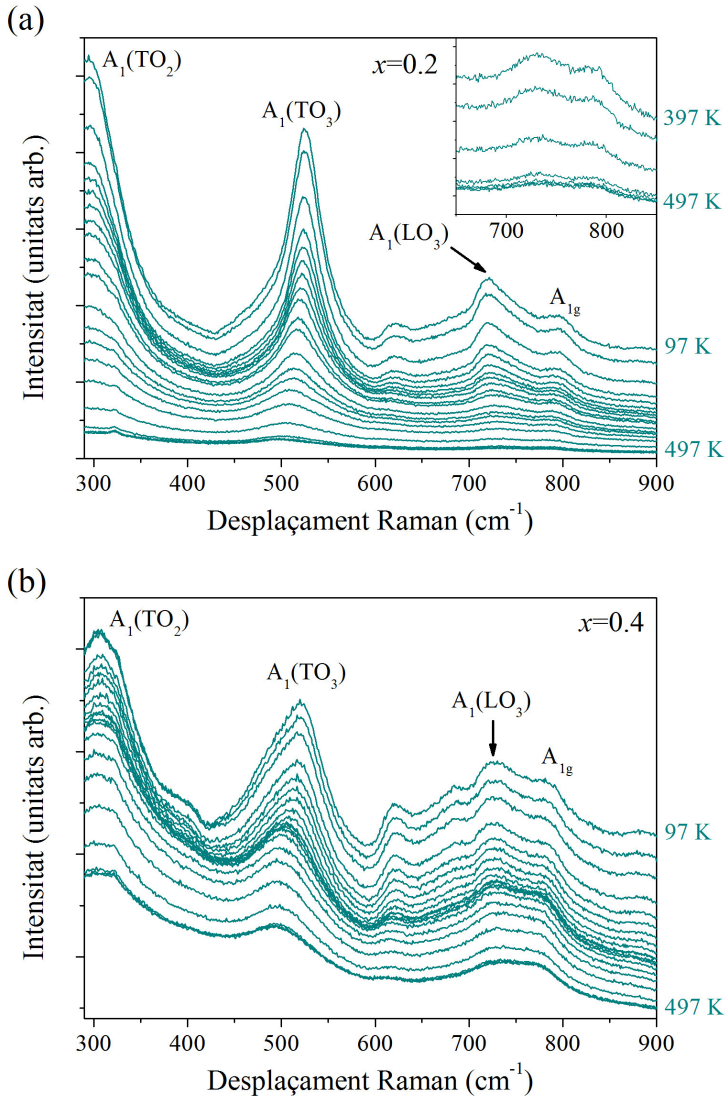


Figura 6.5: Dependència en temperatura dels espectres Raman de les mostres de BZT amb increments de  $\Delta T = 20$  K. (a)  $x = 0.2$ , requadre interior: ampliació entre 650 i 850  $\text{cm}^{-1}$ . (b)  $x = 0.4$ .

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

(recordem que aquests modes no desapareixen a la fase cúbica parael·lètrica del BaTiO<sub>3</sub>), és evident que a la capa de BZT amb  $x = 0.4$  l'anomenat *plateau* dels modes A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) i A<sub>1g</sub> és pràcticament invariant ( $\sim 2\%$  de canvi d'intensitat) en tot el rang de mesura i ben present fins a 497 K, molt per sobre del màxim de la permitivitat dielèctrica a  $T_m \simeq 290\text{K}$  del material massic (secció 1.1). Aquesta característica es pot comparar per exemple amb el mateix tipus d'evolució en temperatura per a ceràmiques de BZT amb  $x = 0.35$  mostrat a la figura 1.9(c). Per tant, aquesta mostra no presenta cap transició de fase polimòrfica en tot el rang de mesura entre 97 i 497 K, donant suport al seu comportament relaxor ja determinat prèviament. El mateix tipus d'invariància amb la temperatura del *plateau* dels modes A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) i A<sub>1g</sub> ha estat observat per a  $0.3 \leq x \leq 0.9$ , demostrant l'absència de transicions estructurals i, per tant, l'evolució espectral en temperatura típica del comportament relaxor en aquest rang composicions. Això no contradiu el comportament de cúmuls polars amb feble interacció a  $x = 0.8$  i  $x = 0.9$ , que té com a característica una temperatura de congelació  $T_{VF}$  per sota del zero absolut, sense significat físic, però indicativa d'una interacció vidriosa entre regions polars fins a 0 K (secció 1.1).

L'evolució en temperatura del *plateau* de les capes de BZT amb  $x = 0.1$  i  $0.2$  és anàleg al comportament reportat per a capes primes de BZT policristal·lines [13], i diferent de l'extinció completa del mode A<sub>1</sub>(LO<sub>3</sub>) a la temperatura de Curie que succeeix en les ceràmiques (secció 1.2). Al requadre interior de la figura 6.5(a) s'observa que el *plateau* és manté també fins a altes temperatures a la mostra amb  $x = 0.2$ , però la seva intensitat, ara sí, decreix a temperatures creixents. Això concorda amb l'eixamplament de la transició de fase de-

## 6.1. Propietats vibracionals. Estructura local del BZT

gut al seu caràcter difós (secció 1.1). A  $x = 0.1$  no s'ha pogut distingir cap transició estructural entre les fases ferroelèctriques romboèdrica, ortoròmbica i tetragonal, i la intensitat del *plateau* disminueix amb la temperatura però és present fins a 497 K, de manera similar a  $x = 0.2$ . Això indica també un eixamplament de la transició paraferroelèctrica. A  $x = 0$ , en canvi, l'extinció simultània dels modes  $B_1/E(\text{TO}_3+\text{LO}_2)$  i  $A_1(\text{LO}_3)$  al voltant de  $\sim 397$  K ha permès determinar que la temperatura de Curie de la capa de  $\text{BaTiO}_3$  és similar a la del material massís, però no s'han pogut identificar les transicions entre fases ferroelèctriques. Finalment, la impossibilitat d'eliminar amb fiabilitat la contribució dels modes del substrat de STO, canviant amb la temperatura i la composició  $x$ , ha impedit d'estendre en temperatura l'avaluació de la intensitat relativa dels modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$ . Malauradament, tampoc ha estat possible inspeccionar si la intensitat integrada del mode  $A_1(\text{LO}_3)$  es satura a baixes temperatures per a determinar la temperatura de congelació  $T_{VF}$  d'acord amb el mètode mostrat a la secció 1.2. En qualsevol cas, l'evolució en temperatura dels espectres Raman de les capes primes de BZT corrobora el diagrama de fases establert anteriorment mitjançant la quantificació de la intensitat relativa dels modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$ .

Posant en context els resultats obtinguts, el treball de recerca presentat en aquesta tesi constitueix la primera valoració de l'abast de l'ordre polar mitjançant la quantificació de la intensitat relativa dels modes  $A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$  en tot el rang de composicions, ja sigui en ceràmiques o en capes primes de BZT. Buscaglia *et al.* només han analitzat les composicions  $x = 0.1, 0.2$  i  $0.4$  [11], pel que tampoc s'ha reportat encara que la feble interacció entre cúmuls polars pugui ser identificada per una remuntada de la intensitat relativa dels modes

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

$A_1(\text{LO}_3)$  i  $A_{1g}$  en travessar el límit de percolació a  $x = 0.75$ . Deixant de banda l'eixamplament inherent dels modes pel major desordre estructural en ceràmiques o en capes primes policristal·lines, i els desplaçaments en la freqüència dels modes causats pels esforços elàstics entre grans, l'evolució amb  $x$  i amb la temperatura dels espectres de les capes primes de BZT de la present tesi és anàloga a la reportada a la literatura del BZT en forma ceràmica [2, 11, 14, 22, 23, 26] (i figures 1.7 i 1.8), o en capa prima [13, 27]. Això es probablement degut a que l'estructura cristal·lina del BZT a les capes de la present tesi és virtualment idèntica a la del material màssic a conseqüència de la seva total relaxació. Addicionalment, s'ha pogut observar per primera vegada que l'entorn atòmic del Ti roman inalterat independentment del grau de substitució Zr/Ti mitjançant la invariabilitat amb  $x$  de la freqüència del mode de vibració (mixte o no)  $A_1(\text{LO}_3)$ , fent servir una tècnica òptica d'anàlisi estructural no destructiva, i sense la necessitat d'haver de recórrer a mesures de dispersió de neutrons (secció 1.2).

### 6.2 Propietats òptiques.

La caracterització de les propietats òptiques de les capes de BZT que es presenta a continuació ha estat motivada per un estudi de la dependència de l'energia de la banda prohibida amb el contingut de Zr en ceràmiques de BZT on es constata que la relació matemàtica entre  $E_g$  i  $x$  és no lineal i asimètrica [28]. Per tal d'explicar aquest tipus de dependència, Lee *et al.* construeixen un model basat en un comportament de solució sòlida no ideal, on l'entalpia de mescla no

## 6.2. Propietats òptiques.

nul·la és causa directa de la segregació de fases. Així, amb la intenció d'analitzar si aquest mateix tipus de mecanisme és o no present a les capes primes de BZT, s'han realitzat mesures d'el·lipsometria espectroscòpica (secció 2.6.1) de les mostres en el rang del visible i l'ultraviolat proper per a determinar-ne la permitivitat dielèctrica complexa i l'energia de la banda prohibida en funció de la seva composició.

En quantificar les dues variables  $\Psi$  i  $\Delta$ , l'el·lipsometria espectroscòpica permet obtenir les parts real  $\varepsilon_1$  i imaginària  $\varepsilon_2$  de la permitivitat dielèctrica complexa d'una mostra  $\varepsilon^* = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  en una sola mesura. Malgrat això, l'adquisició de dades d'el·lipsometria en configuració de reflexió s'ha dut a terme a dos angles d'incidència,  $\theta = 65^\circ$  i  $70^\circ$ , per a una millor determinació de resultats en ajustar simultàniament cada model al doble de dades experimentals. Per tant, mitjançant un el·lipsòmetre generalitzat de dos moduladors, s'ha mesurat la matriu de Müller entre 2 i 5 eV de cada mostra i angle d'incidència  $\theta$ , que s'ha convertit subseqüentment a  $\Psi$  i  $\Delta$  segons el procediment descrit a l'apèndix C. Els espectres el·lipsomètrics s'han analitzat mitjançant el model d'un sistema aire/capa/substrat (figura 6.6(b)). No s'han inclòs elements addicionals per a modelitzar efectes de rugositat ni entre capa i substrat ni a la superfície de la capa atès que, d'acord amb la caracterització morfològica i microestructural (secció 5.1), les capes primes de BZT presenten una interfície capa/substrat abrupta i una rugositat superficial molt baixa, inferior a 0.35 nm. L'anisotropia òptica i birefringència del BaTiO<sub>3</sub> pot ser negligida en l'anàlisi perquè la diferència entre els seus paràmetres de xarxa  $c$  i  $a$  és només d'un  $\sim 1\%$  (secció 4.1.3). La permitivitat dielèctrica del substrat de SrTiO<sub>3</sub> ha estat adqui-

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

rida de la referència [29], mentre que l'ajust del model del sistema aire/capa/substrat a les dades experimentals ha estat realitzat amb l'ús del programari RefFIT [30].

La permitivitat dielèctrica de les capes primes de BZT ha estat descrita en termes del model de Tauc-Lorentz [31, 32]. Aquest és un model semi-empíric per a transicions interbanda que combina els formalismes quàntic i clàssic en considerar una determinada densitat d'estats lligada a l'estructura de bandes d'un material sòlid (*i.e.* model de Tauc) amb l'eixamplament associat a una única transició electrònica estimat per un oscil·lador harmònic esmorteït (*i.e.* model de Lorentz) [33]. Convé notar que s'ignoren explícitament les transicions intrabanda i les absorcions febles a energies inferiors a  $E_g$  com les degudes a estats discrets dins la banda prohibida causats per defectes o impureses [34]. Així mateix, tampoc no inclou detalls de les múltiples transicions òptiques als punts crítics (*i.e.* singularitats de Van Hove, absorcions degudes a transicions interbanda) més enllà d' $E_g$  [35]. La permitivitat dielèctrica complexa  $\varepsilon^* = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  del model de Tauc-Lorentz és:

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{E} \frac{AE_0\gamma(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + \gamma^2 E^2} \Theta(E - E_g) \quad (6.4)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (6.5)$$

on  $\Theta(x)$  és la funció esglaó de Heaviside, i la part real de la permitivitat,  $\varepsilon_1$ , és expressada en termes de les relacions de Kramers-Kronig, malgrat disposar de formula analítica que no s'explicita ara a causa de la seva extensió. Els cinc paràmetres que apareixen al model són segons el seu origen: la constant associada a la probabilitat de

## 6.2. Propietats òptiques.

transició  $A$  i l'energia de la banda prohibida  $E_g$ , del model de Tauc, i l'energia de la transició  $E_0$  i el paràmetre d'amplada  $\gamma$  del model de Lorentz;  $\varepsilon_\infty$  és la part real de la permitivitat a energies molt per sobre de la transició.

Una selecció representativa dels ajustos del model del sistema aire/capa/substrat a les dades el·lipsomètriques de les mostres de BZT es presenta a les figures 6.6 i 6.7. Els valors del factor de qualitat dels ajustos  $\chi^2$ , definit com la suma de distàncies quadràtiques entre els punts experimentals i els del model normalitzada als errors instrumentals<sup>1</sup>, prenen els valors relativament alts d'entre 3 i 10. Com que un ajust òptim és indicat per  $\chi^2 \lesssim 1$ , els valors relativament alts de  $\chi^2$  obtinguts evidencien que la qualitat dels ajustos no és òptima. Malgrat això, els gruixos resultants dels ajustos concorden prou bé amb el valor nominal de 100 nm i quantificat anteriorment mitjançant XRR (secció 2.1.2) o STEM (secció 5.2), però presenten la desviació estàndard força elevada de 4 nm. Es poden enumerar com a possibles causes de la baixa qualitat dels ajustos l'elecció d'un model massa senzill per a la permitivitat dielèctrica del BZT (*e.g.* que no contempla absorcions diferents a la del punt crític fonamental, la de la banda prohibida) i la presència d'errors sistemàtics en la mesura deguts a petites desalineacions instrumentals i/o desorientació de les mostres (secció 2.6.1).

La permitivitat dielèctrica del BZT de les capes primes amb diferents fraccions molars de Zr,  $x$ , es mostra a la figura 6.8. La de-

---

<sup>1</sup> La suma de les  $n$  distàncies quadràtiques entre cadascuna de les  $i$ -èsimes mesures i punts del model normalitzada als errors experimentals  $\sigma_i$  es realitza simultàniament per a les dues variables  $\Psi$  i  $\Delta$ , adoptant explícitament la forma: 
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\Psi_i^{exp} - \Psi_i^{model}}{\sigma_i^\Psi} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{exp} - \Delta_i^{model}}{\sigma_i^\Delta} \right)^2 \right].$$



## 6. Propietats vibracionals i òptiques

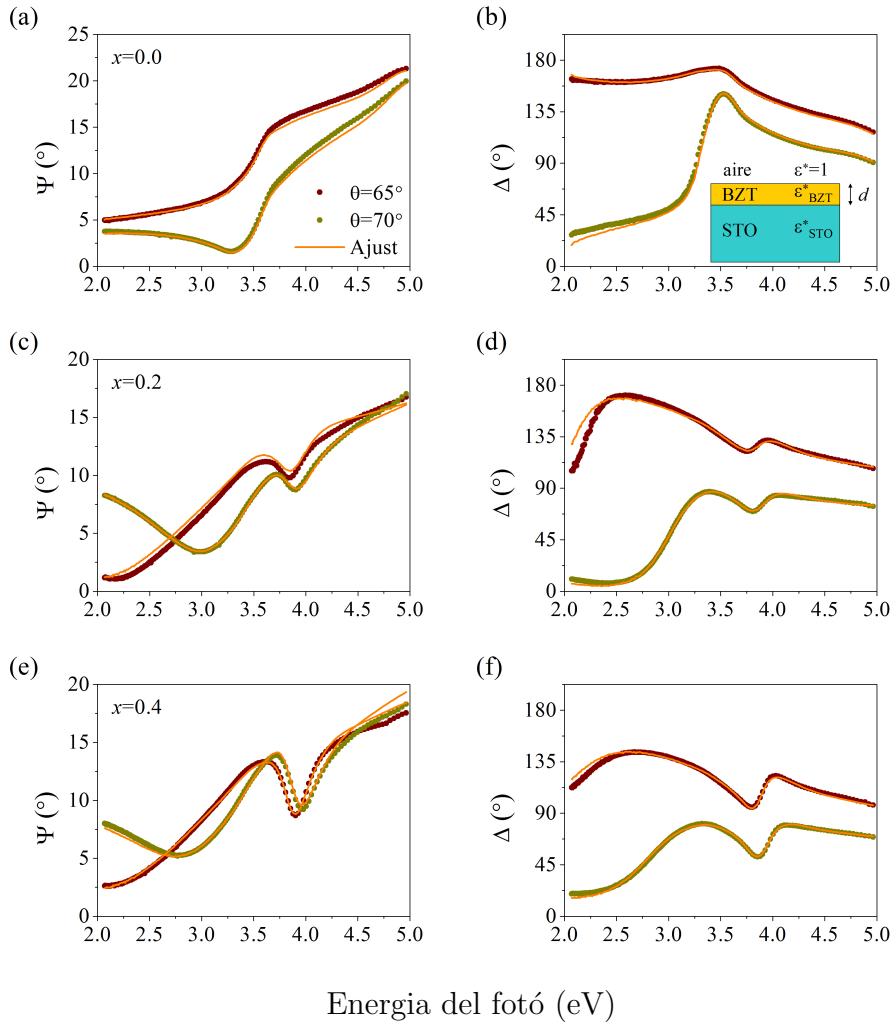


Figura 6.6: Espectres d'el·lipsometria de les capes primes de BZT amb angles d'incidència  $\theta = 65^\circ$  i  $70^\circ$  (punts) i ajust del model de Tauc-Lorentz (línies). (a), (c) i (e)  $\Psi$  i (b), (d) i (f)  $\Delta$  de les mostres amb  $x = 0.0$ ,  $0.2$  i  $0.4$ , respectivament.

## 6.2. Propietats òptiques.

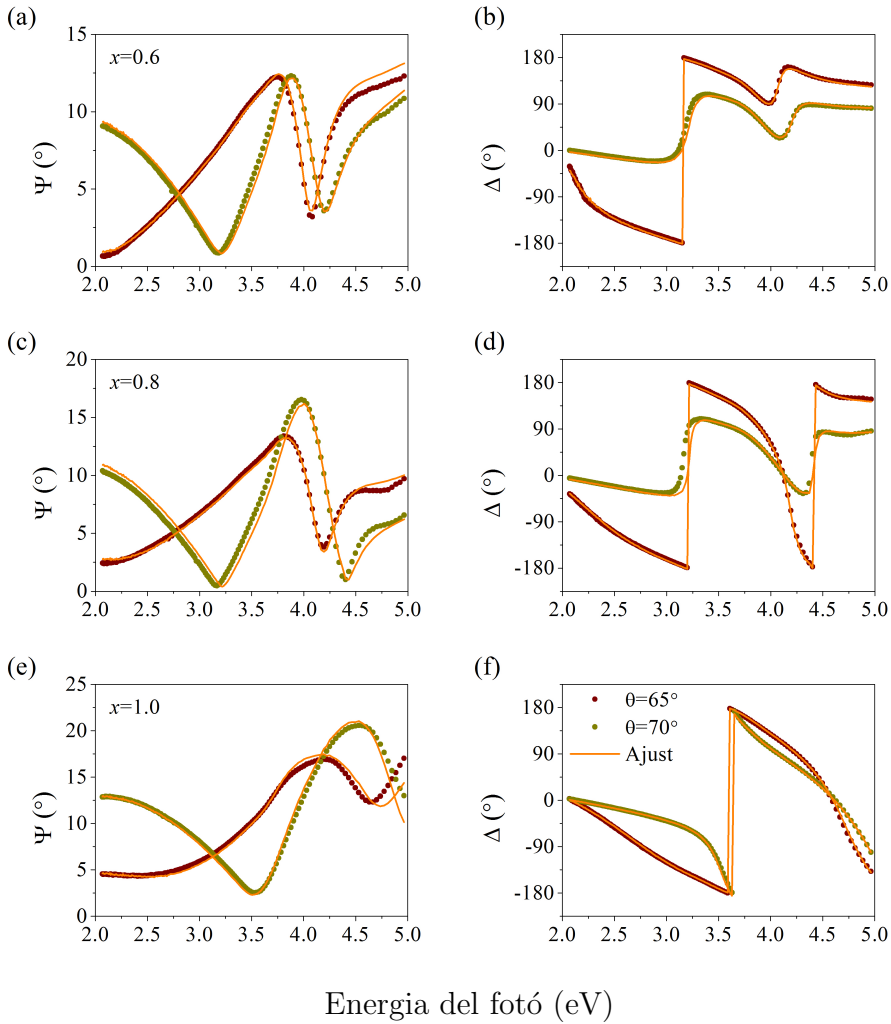


Figura 6.7: Espectres d'el·lipsometria de les capes primes de BZT amb angles d'incidència  $\theta = 65^\circ$  i  $70^\circ$  (punts) i ajust del model de Tauc-Lorentz (línies). (a), (c) i (e)  $\Psi$  i (b), (d) i (f)  $\Delta$  de les mostres amb  $x = 0.6, 0.8$  i  $1.0$ , respectivament.

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

pendència en energia és la típica dels materials dielèctrics i/o semiconductors. A la regió de transparència amb baixa energia del fotó,  $\varepsilon_2$  és nul·la i  $\varepsilon_1$  depèn només feblement de l'energia. A mesura que augmenta l'energia,  $\varepsilon_2$  s'incrementa ràpidament a partir d' $E_g$  degut a l'absorció òptica causada per la transició electrònica interbanda del màxim de la banda de valència al mínim de la banda de conducció, assolint  $\varepsilon_2$  el seu valor màxim a  $E_0$ . D'altra banda,  $\varepsilon_1$  creix progressivament fins a presentar un màxim entre  $E_g$  i  $E_0$ , i seguidament decreix, sent  $E_0$  un punt d'inflexió. A la regió de forta absorció al voltant d' $E_0$  i més enllà el model no és fidedigne en mancar-ne la descripció dels punts crítics següents a la transició de la banda prohibida, el que causa una disminució artificialment abrupta d' $\varepsilon_1$  amb l'energia del fotó.

La tendència dels espectres amb l'increment d' $x$  és clara, la permissivitat dielèctrica disminueix i el front d'absorció (*e.g.* inici d' $\varepsilon_2 \neq 0$ ) es desplaça a energies majors. El valor d' $\varepsilon_1$  a 2.1 eV del BaTiO<sub>3</sub> és de 5.87, que és comparable al de 5.99 reportat en monocristalls [36], mentre que la xifra de 4.66 obtinguda per al BaZrO<sub>3</sub> és lleugerament superior a la de 4.28 corresponent també a monocristalls [37]. L'increment d' $E_g$  amb  $x$  obtingut és consistent amb la variació prominent de les dades el·lipsomètriques (figures 6.6 i 6.7), on s'observa com el patró d'interferència de Fabry-Pérot (*e.g.* degut a reflexions múltiples dins la capa), que esdevé a la regió de transparència, es desplaça cap a energies creixents amb  $x$ . En contrast, l'encreuament i superposició dels espectres d' $\varepsilon_1$  de les mostres amb diferents continguts de Zr a energies elevades que s'observa a la figura 6.8(a) és un fenomen espuri degut a la manca de consideració dels punts crítics més enllà de la transició de la banda prohibida per part del model de

## 6.2. Propietats òptiques.

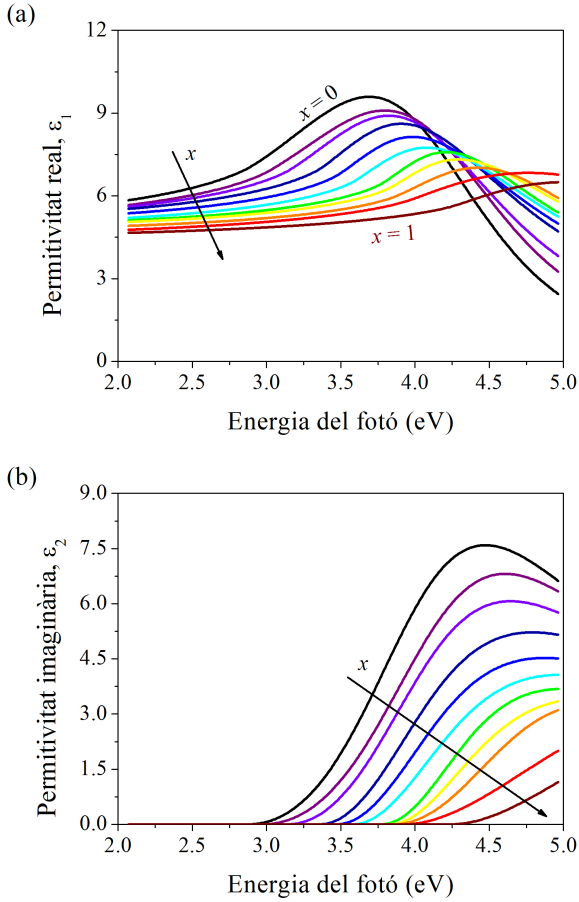


Figura 6.8: Parts (a) real i (b) imaginària de la permitivitat dielèctrica complexa  $\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  de les capes primes de BZT a freqüències òptiques d'acord amb el model de Tauc-Lorentz.

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

Tauc-Lorentz. Es conclou, doncs, que el model utilitzat és raonable per a descriure la permitivitat dielèctrica de les capes de BZT a la regió de transparència i al voltant d' $E_g$ , però no ho és a prop d' $E_0$  i més enllà. Això, però, és suficient per a assolir l'objectiu principal de la present caracterització òptica, que no és altre que l'obtenció de l'energia de la banda prohibida de les capes primes de BZT.

### 6.2.1 Energia de la banda prohibida i segregació de fases

Tant al  $\text{BaTiO}_3$  com al  $\text{BaZrO}_3$ , el màxim de la banda valència és determinat pels orbitals  $2p$  de l'O al punt R (*e.g.* un vèrtex de la primera zona de Brillouin), i el mínim de la banda de conducció és causat, segons el cas, per l'hibridació tipus  $t_{2g}$  dels orbitals  $2p$  de l'O amb els orbitals  $3d$  del Ti o  $4d$  del Zr al punt  $\Gamma$  (*e.g.* centre de la primera zona de Brillouin) [38]. L'addició de Ti al  $\text{BaZrO}_3$  introdueix estats  $3d$  del titani per sota dels  $4d$  del zirconi i, per tant, redueix l'amplada de la banda prohibida [39]. Així doncs, la transició de la banda prohibida del BZT és indirecta, amb una energia  $E_g$  de 3.2 eV per al  $\text{BaTiO}_3$  [36, 40, 41] i de 4.9 ~ 5 eV per al  $\text{BaZrO}_3$  [42, 43].

La figura 6.9 mostra l'energia de la banda prohibida de les capes de BZT en funció de la fracció molar de Zr,  $x$ , obtinguda del model de Tauc-Lorentz. A diferència de la dependència dels paràmetres de xarxa (secció 4.1.3), els valors d' $E_g$  no segueixen la relació lineal amb  $x$  de la llei de Vegard. En contrast,  $E_g$  varia fortament a prop dels compostos extrems  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{BaZrO}_3$ , i feblement a  $0.3 \leq x \leq 0.7$ . Els valors d' $E_g$  van dels  $(3.09 \pm 0.04)$  eV del  $\text{BaTiO}_3$  als  $(4.10 \pm 0.09)$  eV del  $\text{BaZrO}_3$ , que són inferiors als dels materials massics.

## 6.2. Propietats òptiques.

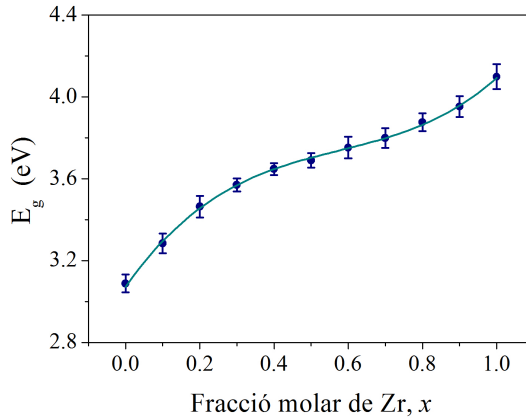


Figura 6.9: Energia de la banda prohibida  $E_g$  de les capes primes de BZT en funció de la fracció molar de Zr  $x$  (punts) i ajust del model asimètric (línia).

L'increment d' $E_g$  amb  $x$  es pot relacionar amb altres propietats del material com la longitud [44] i energia [45] d'enllaç, o la ionicitat i l'entalpia de formació [46]. Es pot suggerir així que un increment del contingut de Zr al BZT dóna lloc a un augment de l'energia de la banda prohibida a causa de la variació dels paràmetres físics esmentats, deguts en última instància a la diferència de radi iònic entre el  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Zr}^{4+}$ .

Valors d' $E_g$  inferiors al del material massic han estat reportats prèviament pel BZT en capa prima [39, 47–49], i s'associen a la presència simultània de cel·les amb nombres de coordinació 6 i 5 del Ti i/o Zr, resultant en la introducció d'estats intermedis dins la banda prohibida. La reducció del nombre de coordinació del 6 original al 5 final és causada per la presència o bé de vacants d'oxigen o bé d'un

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

desordre estructural que distorsiona la cel·la unitat de tal manera que es trenquen enllaços Ti-O i/o Zr-O. Remarcablement, els estudis esmentats demostren que el valor d' $E_g$  es pot incrementar en augmentar el grau de cristal·linitat (*e.g.* disminuint el grau de desordre) mitjançant tractaments tèrmics. D'acord amb aquests fets, sembla raonable suggerir que la disminució d' $E_g$  manifestada és indicativa de la presència de desordre estructural. Aquest desordre podria ser originat per la presència de vacants d'oxigen (seccions 4.1.3 i 4.2) o trencament d'enllaços a les fronteres de gra (secció 5.1).

La relació d' $E_g$  amb  $x$  és un aspecte prou ben conegut al camp dels semiconductors [50–53]. A la dependència lineal de la llei de Vegard s'hi afegeix un terme d'arqueig (*bowing*), el que la converteix en parabòlica:

$$E_g^{AB}(x) = (1 - x)E_g^A + xE_g^B - bx(1 - x) \quad (6.6)$$

on  $E_g^A$  i  $E_g^B$  són les energies de la banda prohibida dels materials extrems A i B de la solució sòlida  $A_{1-x}B_x$ , i  $b$  és el paràmetre d'arqueig.  $b$  es descompon en tres termes associats a diferents contribucions físiques:  $b_V$  que depèn de la deformació volúmica que sorgeix del canvi dels paràmetres de les xarxes d'A i B,  $b_C$  que reflecteix la transferència de càrrega degut al diferent comportament dels enllaços d'A i B a la cel·la mitjana de la solució sòlida, i  $b_R$  que mesura els canvis en passar a una estructura relaxada. Així, el paràmetre d'arqueig s'associa amb els efectes del desordre creat per la presència de diferents electronegativitats i volums iònics, que produeixen una barreja estadísticament no aleatòria deguda a la contribució d'una entalpia de mescla no nul·la [54].

## 6.2. Propietats òptiques.

Com s'observa del comportament no parabòlic d' $E_g$  amb  $x$  a la figura 6.9, l'expressió 6.6 no és apropiada per al BZT, que és un material complex amb tres cations diferents i un anió a la seva estructura. D'altra banda, l'estudi de les solucions sòlides de les perovskites  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  i  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  en forma ceràmica [28], demostra que la relació satisfactòria d' $E_g$  amb  $x$  per al BZT és:

$$E_{\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3} = (1-x)E_{\text{BaTiO}_3} + xE_{\text{BaZrO}_3} + (1-x)x^2W_{\text{BaTiO}_3} + x(1-x)^2W_{\text{BaZrO}_3} \quad (6.7)$$

on  $E_{\text{BaTiO}_3}$  i  $E_{\text{BaZrO}_3}$  són respectivament les energies de la banda prohibida del  $\text{BaTiO}_3$  i del  $\text{BaZrO}_3$ . Els termes no lineals representen respectivament l'excés d'energia associat a l'activitat<sup>2</sup> del  $\text{BaTiO}_3$  i del  $\text{BaZrO}_3$  en la solució sòlida, que és parametritzada asimètricament per  $W_{\text{BaTiO}_3}$  i  $W_{\text{BaZrO}_3}$  de manera idèntica al paràmetre d'arqueig  $b$ . El model indica que aquest tipus de comportament és degut a que el BZT presenta un caràcter de solució sòlida no ideal, és a dir, amb una entalpia de mescla no nul·la. És mes, una entalpia de mescla finita implica que un dels compostos constituents tendeix a enriquir-se més que l'altre, el que és un mecanisme actiu per a la formació d'agregacions. En conseqüència, és plausible suggerir que la segregació o formació d'agregacions a escala local al BZT (seccions 1.2 i 6.1) és deguda al seu caràcter de solució sòlida no ideal. Finalment, el model de l'equació 6.7, presentat en forma de línia a la figura 6.9, s'ajusta amb fidelitat al comportament de

---

<sup>2</sup> L'activitat és una mesura de la concentració *efectiva* d'una espècie a una barreja no ideal (*e.g.* concentrada), de manera que determina el potencial químic d'una solució real [55].



## 6. Propietats vibracionals i òptiques

l'energia de la banda prohibida de les capes de BZT, obtenint els valors en eV:  $E_{BaTiO_3} = (3.07 \pm 0.01)$ ,  $E_{BaZrO_3} = (4.09 \pm 0.01)$ ,  $W_{BaTiO_3} = (-0.58 \pm 0.09)$  i  $W_{BaZrO_3} = (1.54 \pm 0.08)$ , i un coeficient de determinació de  $R^2 = 0.998$ . En conseqüència, es demostra el caràcter de solució sòlida no ideal amb tendència inherent a la segregació de fases en les capes primes de BZT de la present tesi, com succeeix en el BZT màssic [28].

## Bibliografia

- [1] T. Tsurumi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182905 (2007).
- [2] P. S. Dobal, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 8085 (2001).
- [3] M. DiDomenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **174**, 522 (1968).
- [4] J. D. Freire, R. S. Katiyar, *Phys. Rev. B* **37**, 2074 (1988).
- [5] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. Lefkowitz, *Solid State Commun.* **5**, 429 (1967).
- [6] L. P. Lagos, *et al.*, *Surf. Sci.* **532**, 493 (2003).
- [7] P. S. Dobal, S. Bhaskar, S. B. majumder, R. S. Katiyar, *J. Appl. Phys.* **86**, 828 (1999).
- [8] G. A. Rosseti, L. E. Cross, K. Kushida, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2524 (1991).
- [9] J. S. Speck, W. Pompe, *J. Appl. Phys.* **76**, 466 (1994).
- [10] S. Kim, Y. Park, W. Park, S. Baik, A. L. Gruverman, *Thin Solid Films* **312**, 249 (1998).
- [11] V. Buscaglia, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 065901 (2014).
- [12] M. Deluca, *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 3551 (2012).
- [13] A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, *Thin Solid Films* **447-448**, 284 (2004).

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

- [14] R. Farhi, M. El-Marssi, A. Simon, J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* **9**, 599 (1999).
- [15] C. H. Perry, D. B. Hall, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 700 (1965).
- [16] J. Pokorný, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 114110 (2011).
- [17] A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Kreisel, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 4174 (2010).
- [18] A. Ait-Ouali, S. Jandl, P. Marinier, J. M. Lopez-Castillo, A. M. S. Tremblay, *Phys. Rev. B* **46**, 5183 (1992).
- [19] M. Kaviany, *Heat Transfer Physics* (Cambridge University Press, 2008).
- [20] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1769 (2008).
- [21] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *Ferroelectrics* **425**, 4 (2011).
- [22] N. K. Karan, R. S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 370 (2009).
- [23] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H. L. W. Chan, S. Yu, *J. Appl. Phys.* **104**, 034108 (2008).
- [24] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **100**, 114109 (2006).
- [25] T. Maiti, E. Alberta, R. Guo, A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **60**, 3861 (2006).

- [26] S. Miao, *et al.*, *Mater. Lett.* **106**, 114111 (2009).
- [27] A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, *J. Mater. Sci.* **41**, 87 (2006).
- [28] S. Lee, R. D. Levi, W. Qu, S. C. Lee, C. A. Randall, *J. Appl. Phys.* **107**, 023523 (2010).
- [29] S. Zollner, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 2242 (2000).
- [30] A. B. Kuzmenko, Guide to RefFIT: Software to fit optical spectra, <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html> (2015).
- [31] G. E. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 371 (1996).
- [32] G. E. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 2137 (1996).
- [33] J. Sancho-Parramón, Caracterització òptica de materials en estructura multicapa per a filtres interferencials, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona (2004).
- [34] H. Chen, W. Z. Shen, *Eur. Phys. J. B* **43**, 503 (2005).
- [35] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Applications* (John Wiley & Sons Inc., 2007).
- [36] S. G. Choi, A. M. Dattelbaum, S. T. Picraux, S. K. Srivastava, C. J. Palmstrøm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 246 (2011).
- [37] B. J. Gibbons, T. McKinstry, *IEEE T. Appl. Supercon.* **7**, 2177 (1997).
- [38] I. Levin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 094122 (2011).

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

- [39] M. Anicete-Santos, *et al.*, *Chem. Phys.* **316**, 260 (2005).
- [40] M. Cardona, *Phys. Rev.* **140**, 651 (1969).
- [41] M. D. S. H. Wemple, I. Camlibel, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1797 (1968).
- [42] M. Noh, *et al.*, *New Phys.: Sae Mulli.* **63**, 939 (2013).
- [43] O. Fursenko, *et al.*, *Thin Solid Films* **520**, 4532 (2012).
- [44] P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* **4**, 3460 (1971).
- [45] A. K. Vijh, *J. Mater. Sci.* **5**, 379 (1970).
- [46] R. Dingle, W. Wiegmann, C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 827 (1974).
- [47] L. S. Cavalcante, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 011901 (2007).
- [48] L. S. Cavalcante, *et al.*, *Acta Mater.* **55**, 6416 (2007).
- [49] L. S. Cavalcante, *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **49**, 35 (2009).
- [50] M. Ferhat, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 075213 (2002).
- [51] J. E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **36**, 3199 (1987).
- [52] S. Jungthawan, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **105**, 123531 (2009).
- [53] G. P. Donati, R. Kaspi, K. J. Malloy, *J. Appl. Phys.* **94**, 5184 (2003).

## Bibliografía

- [54] R. D. Levi, Solid solution trends that impact electrical design of submicron layers in dielectric capacitors, Tesi Doctoral, The Pennsylvania State University (2009).
  
- [55] Activity, via UC Davis ChemWiki, [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Physical\\_Properties\\_of\\_Matter/Solutions\\_and\\_Mixtures/Nonideal\\_Solutions/Activity](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Nonideal_Solutions/Activity). Visitada el 19-06-2015.

## 6. Propietats vibracionals i òptiques

# Part IV

## Conclusions





## 7. Conclusions

Aquesta tesi s'ha dirigit al creixement i caracterització de capes primes epitaxials de  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) en tot el rang de composicions, específicament a l'anàlisi de les seves propietats cristal·lines tant mitjaneres com locals, a la caracterització dels defectes presents, i a la determinació del seu comportament ferroelèctric i de la seva energia de la banda prohibida. Els principals resultats que s'han obtingut són:

- S'han obtingut capes primes epitaxials de BZT sobre substrats de STO (001) en tot el rang de composicions mitjançant la tècnica de dipòsit per làser polsat. S'han explorat les condicions òptimes de creixement variant la temperatura i la pressió, i mantenint una composició d' $x = 0.2$ . Les mesures de difracció de raigs X (XRD) han mostrat que l'obtenció de capes primes epitaxials de  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  amb una elevada qualitat cristal·lina és viable en un ampli rang de temperatures (entre 500 i 700°C). En canvi, la pressió d' $\text{O}_2$  és un paràmetre crític perquè regula el contingut de vacants d'oxigen, que és més manifest a baixes pressions.
- L'estructura cristal·lina mitjana de les capes primes de BZT

## 7. Conclusions

amb diferents composicions s'ha analitzat mitjançant tècniques d'XRD. Malgrat l'elevat desencaix de xarxa del sistema BZT/STO, l'epitàxia és de domini cristal·lí únic del tipus cub-sobre-cub, i les capes creixen totalment relaxades mantenint els paràmetres de xarxa del material massic. L'estructura cristal·lina mitjana del BZT és tetragonal només a  $x = 0$ , i cúbica a la resta de composicions. L'incertesa experimental no ha permès discernir si a  $x = 0.1$  i  $0.2$  la simetria és romboèdrica, com al material massic, o no. El volum de la cel·la unitat del BZT segueix una dependència lineal amb la composició  $x$ . En conseqüència, es conclou que l'estructura cristal·lina mitjana de les capes primes de BZT és similar a la del material massic a causa de la relaxació total de les tensions elàstiques.

- La morfologia, la microestructura i els defectes presents a les capes s'han estudiat mitjançant microscòpia de forces atòmiques i microscòpia electrònica de transmissió. Aquestes mesures han evidenciat que el mode de creixement és 3D amb morfologia columnar en volum i granular en superfície, i que l'alliberament de tensions elàstiques s'aconsegueix principalment a través de la introducció de dislocacions de desencaix a la interfície BZT/STO. S'ha determinat que, com és comú en les capes epitaxials de BaTiO<sub>3</sub> sobre STO (001), els defectes majoritaris mitjos bucles de dislocacions de falca negatives del tipus  $a\langle 100 \rangle$ . La densitat dels mitjos bucles s'incrementa amb  $x$  per tal d'acomodar el desencaix de xarxa creixent. Per tant, l'alliberament d'energia elàstica es produeix mitjançant la introducció de dislocacions de falca, majoritàriament en les primeres etapes

del creixement.

- L'estructura local i l'ordre polar de les capes s'han estudiat mitjançant espectroscòpia Raman. Es conclou que els rangs composicionals dels diversos comportaments ferroelèctrics són idèntics en les capes primes de BZT i en el material massic perquè les seves cel·les cristal·lines són similars a causa de la relaxació total. L'entorn atòmic del Ti, en referència a les distàncies interatòmiques i a la magnitud dels enllaços, roman gairebé invariant respecte el del BaTiO<sub>3</sub> massic independentment de la fracció molar de Zr  $x$ . Es detecta, doncs, l'existència de regions polars nanomètriques de BaTiO<sub>3</sub> amb simetria romboèdrica dins el BZT. Per tant, l'elevada densitat de les dislocacions presents en les capes primes no impedeix l'aparició dels diversos ordres ferroelèctrics característics del BZT
- El possible comportament de solució sòlida no ideal del BZT ha estat inspeccionat mitjançant el·lipsometria espectroscòpica. Com al material massic, la dependència asimètrica de l'energia de la banda prohibida del BZT amb la composició indica que és una solució sòlida amb entalpia de mescla no nul·la. Així doncs, les regions polars nanomètriques detectades poden originar-se com a conseqüència de la tendència inherent a la segregació de fases del BZT.

## Perspectives de futur

La caracterització de les propietats dielèctriques macroscòpiques de les capes estudiades seria la continuació natural d'aquesta tesi, ja que no han estat reportades encara en capes primes epitaxials comparables entre si en tot el rang de composicions. De fet, s'ha iniciat la caracterització sistemàtica de les propietats dielèctriques de capes anàlogues dipositades sobre substrats conductors de Nb:SrTiO<sub>3</sub> (001) i amb elèctrodes superiors de Pt. Els resultats parcials obtinguts fins a la data semblen prometedors perquè a  $x = 0.2$  la permitivitat dielèctrica és al voltant de  $\sim 325$ , i el seu canvi relatiu a un camp elèctric aplicat de 150 kV/cm és d'un  $\sim 46\%$ ; valors comparables, per exemple, amb els de la capa texturada mostrats a la figura 1.12 de la introducció.

Com a proposta, la determinació mitjançant espectroscòpia Raman de la temperatura de Curie a  $x \leq 0.2$ , i de la temperatura de Vogel-Fulcher a  $0.3 \leq x \leq 0.9$ , podria ser realitzada en capes primes epitaxials de BZT usant substrats de MgO, perquè aquest últim material no té modes actius en el rang de mesura que condicionessin l'anàlisi com en el cas de l'SrTiO<sub>3</sub>.

Finalment, per tal d'analitzar l'efecte de les tensions elàstiques exercides pel substrat en l'estructura local i l'ordre polar del BZT, que podrien ser significatius, es podria abordar l'obtenció de capes pseudomòrfiques lliures de defectes mitjançant l'ús de substrats i capes esmorteïdores (*buffer layers*) apropiades per a fixar un desencaix de xarxa constant, així com analitzar gruixos menors de les capes de BZT.

En referència a aquest últim punt, sembla raonable suggerir que

les capes pseudomòrfiques de BZT en el rang de comportament relaxor puguin presentar propietats piezoelèctriques millors que les corresponents a les capes de BZT amb defectes en la interfície amb el substrat: com que les xarxes cristal·lines de substrat i capa són acoblades en el cas pseudomòrfic, una deformació mecànica del substrat podria tenir efectes significatius sobre la capa; en canvi, en capes amb defectes a la interfície amb el substrat, el moviment i formació de noves dislocacions podria acomodar la deformació mecànica, resultant en un desacoblament efectiu de les xarxes cristal·lines respectives. Aquest fet podria ser interessant de cara a l'aplicació en dispositius electromecànics.

## 7. Conclusions

**Part V**

**Apèndix**





# A. Creixement epitaxial i relaxació

La paraula epitàxia, del grec antic  $\epsilon\pi\iota$  (a sobre de) i  $\tau\alpha\zeta\iota\varsigma$  (arranjament), es refereix a l'extensió de l'estructura monocristal·lina d'un substrat a una capa, on el substrat fa de cristall llavor. Es distingeixen dos tipus d'epitàxies depenent de la natura dels materials de capa i substrat: l'homoepitàxia i l'heteroepitàxia. En cas d'homoepitàxia capa i substrat són del mateix material, mentre que en el cas més comú d'heteroepitàxia els materials de capa i substrat són diferents i els seus paràmetres de xarxa són necessàriament desiguals. La dissimilitud entre les dimensions de la cel·la de la capa i del substrat es caracteritza mitjançant el desencaix de xarxa (*lattice mismatch*):

$$f = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (\text{A.1})$$

on  $a_s$  i  $a_c$  són els paràmetres de xarxa en el pla propis del material del substrat i del de la capa, respectivament. Si el desencaix de xarxa és elevat es formen dislocacions (secció B.1) a la interfície capa/substrat, el paràmetre de xarxa de la capa és el propi del material i l'epitàxia és relaxada. En canvi, si les condicions de dipòsit

## A. Creixement epitaxial i relaxació

són apropiades i  $|f| < 9\%$  [1], la cel·la de la capa copia la distància interatòmica del substrat i es diu que el creixement és coherent o pseudomòrfic. La capa es troba aleshores en un estat de tensió o compressió depenent de si el paràmetre de xarxa propi del material és inferior o superior al del substrat, respectivament. Tanmateix, degut a la conservació del volum de la cel·la, el paràmetre de xarxa fora del pla s'escurça o s'allarga en funció de si el paràmetre en el pla creix o decreix en relació al del material massís, respectivament. El creixement és pseudomòrfic fins a un determinat gruix crític,  $d_c$ , on la capa allibera energia elàstica mitjançant la formació de dislocacions de desencaix (*misfit dislocations*, secció B.1). Mentre l'energia elàstica varia linealment amb el gruix de la capa, l'energia alliberada per dislocació ho fa logarítmicament. D'acord amb el criteri de Matthews-Blakeslee, el gruix crític esdevé quan l'energia total (*i.e.* suma de l'energia elàstica més l'energia alliberada per una dislocació) és mínima, el que condueix a la relació [2]:

$$d_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2\theta)}{4\pi|f|(1 + \nu) \sin\theta \cos\phi} \ln \frac{\alpha d_c}{b} \quad (\text{A.2})$$

on  $\nu$  és el coeficient de Poisson,  $f$  el desencaix de xarxa,  $b$  el mòdul del vector de Burgers (secció B.1) de les dislocacions, que forma un angle  $\theta$  amb la línia de dislocació i  $\phi$  amb el pla de la interfície capa/substrat, i  $\alpha = 4$  per a  $|f| > 0.01$ . Ara bé, aquesta estimació del gruix crític és sovint limitada, atès que només considera l'energia de formació de les dislocacions sense incloure-hi la seva dinàmica. Així, és freqüent trobar a la literatura capes primes lliures de defectes per sobre del seu gruix crític teòric en funció de paràmetres com les condicions de dipòsit, estequiometria, etc [3–6].

## A.1 Equilibri termodinàmic

El creixement en l'equilibri termodinàmic és utilitzat per a determinar els modes de creixement de capes primes a prop de l'equilibri, és a dir, per a un sistema termodinàmic estable [7]. En el dipòsit d'una capa prima a partir d'un vapor, les fluctuacions des de l'equilibri donen lloc a la nucleació, que és una transició de fase de gas a sòlid (*e.g.* condensació). Els àtoms provinents de la fase vapor que arriben a la superfície del substrat, referits com a adàtoms, disposen generalment de prou energia com per a ser re-evaporats o difondre en superfície fins a acumular-se tot formant agregacions metaestables. Quan el flux d'àtoms que arriben a la superfície del substrat supera el flux d'àtoms re-emesos, les agregacions esdevenen estables i prenen el nom de nuclis. En condicions d'equilibri termodinàmic, el canvi d'energia lliure de Gibbs que acompanya la formació d'un nucli amb forma de caputxó esfèric de radi  $r$  (figura A.1) és [1]:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{vc} + a_2 r^2 \gamma_{cs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (\text{A.3})$$

on  $\Delta G_V < 0$  és el canvi d'energia lliure per unitat de volum que condueix la reacció de condensació. Hi ha diverses tensions interfacials (o energies superficials) implicades,  $\gamma$ , que són identificades per les etiquetes  $c$ ,  $s$  i  $v$  representant capa, substrat i vapor, respectivament. Les constants geomètriques  $a_1$ ,  $a_2$  i  $a_3$  de l'àrea de la superfície corbada ( $a_1 r^2$ ), de l'àrea circular projectada al substrat ( $a_2 r^2$ ) i del volum ( $a_3 r^3$ ) del caputxó esfèric són, respectivament,  $a_1 = 2\pi(1 - \cos \theta)$ ,  $a_2 = \pi \sin^2 \theta$  i  $a_3 = \pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/3$ . L'equilibri mecànic de

## A. Creixement epitaxial i relaxació

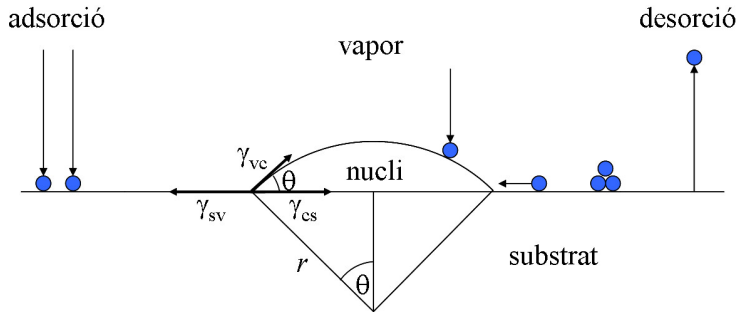


Figura A.1: Esquema dels processos bàsics a la superfície d'un substrat durant el dipòsit d'un vapor.

les tensions interfacials condueix a l'equació de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{cs} + \gamma_{vc} \cos \theta \quad (\text{A.4})$$

Per tant, l'angle de contacte  $\theta$  depèn només de la tensió superficial dels materials implicats. Tres modes de creixement en capa prima es poden distingir en base a la relació A.4. (a) Al mode de creixement Volmer-Weber (figura A.2(a)) les interaccions entre adàtoms són més fortes que les dels adàtoms amb la superfície, donant lloc a la formació de nuclis o illes tridimensionals, pel que  $\theta > 0$  i:

$$\gamma_{sv} < \gamma_{cs} + \gamma_{vc} \quad (\text{A.5})$$

(b) Al mode de creixement Frank-van der Merwe (figura A.2(b)) els adàtoms es fixen amb preferència a llocs de la superfície, pel que la formació d'una capa completa precedeix la formació de capes subseqüents i el creixement és bidimensional capa-a-cap, per tant el

## A.1. Equilibri termodinàmic

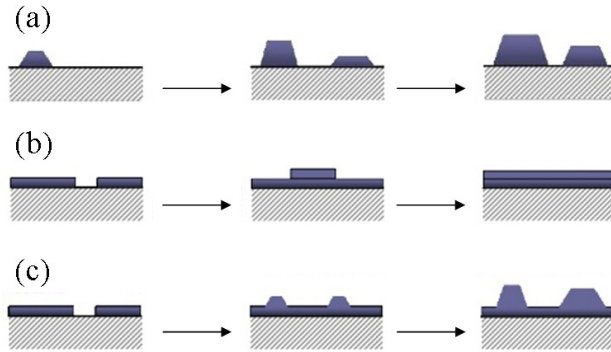


Figura A.2: Il·lustració dels modes de creixement en l'equilibri termodinàmic (a) Volmer-Weber (3D), (b) Frank-van der Merwe (2D) i (c) Stranski-Krastanov (primer 2D i després 3D). Adaptada de la referència [8].

dipòsit *mulla* el substrat i  $\theta = 0$ , d'on:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{cs} + \gamma_{vc} \quad (\text{A.6})$$

(c) El mode de creixement Stranski-Krastanov (figura A.2(c)) apareix a heteroepitàxies (apèndix A) on l'energia elàstica per unitat de superfície de la capa és gran en comparació a  $\gamma_{vc}$ . La capa creix inicialment en el mode Frank-van der Merwe però després d'un determinat gruix crític  $d_c$  es produeix la formació d'illes tridimensionals per a reduir l'energia elàstica, resultant en una dimensionalitat mixta (primer 2D i després 3D). Aquest cas compleix:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{cs} + \gamma_{vc} \quad (\text{A.7})$$

## A. Creixement epitaxial i relaxació

Així doncs, el creixement és coherent (*i.e.* la cel·la de la capa adopta el paràmetre de xarxa del substrat) fins a  $d_c$ , i la capa creix inicialment en un estat de tensió o compressió en funció de si el seu paràmetre de xarxa és inferior o superior al del substrat, respectivament. Les illes que es formen per sobre de  $d_c$  poden o bé (i) mantenir la coherència amb el substrat o bé (ii) ser relaxades (*i.e.* recuperar el paràmetre de xarxa original del material) [9]. El primer cas, (i), és causat per l'aparició d'una inestabilitat contra una corrugació de longitud d'ona llarga de la superfície, anomenada inestabilitat d'Asaro-Tiller-Grinfeld. L'increment d'energia superficial resultant és compensat per una disminució de l'energia elàstica deguda a la relaxació de la cel·la a les parts superiors de les illes 3D. En el segon cas, (ii), aquest mecanisme de rugosificació no allibera prou energia elàstica i es produeix aleshores una deformació plàstica mitjançant la introducció de dislocacions de desencaix (secció B.1), el que provoca l'aparició d'illes 3D totalment relaxades a la seva part superior. Aquest cas es correspon amb el model de relaxació presentat a l'inici d'aquest apèndix. Finalment, l'observació o no d'illes coherents abans de l'aparició de dislocacions depèn de la proporció entre el canvi en energia superficial degut a la formació d'illes i l'energia de la interfície dislocada.

## A.2 Efectes cinètics

S'acaba de mostrar que la física de l'equilibri permet estipular els modes de creixement d'una capa epitaxial. Malgrat això, és convenient notar que el creixement es produeix fora de l'equilibri si la difusió

## A.2. Efectes cinètics

dels adàtoms en superfície és limitada i el material dipositat no es pot reorganitzar per a minimitzar l'energia superficial [7]. Això obliga, doncs, a considerar els efectes de la cinètica dels adàtoms en el creixement.

La cinètica de la difusió superficial es pot entendre com un procés on els adàtoms es mouen entre llocs d'adsorció (*e.g.* mínims d'energia locals) adjacents mitjançant salts. La distància mitjana que pot viatjar un adàtom a una superfície plana abans de ser atrapat a un lloc d'adsorció és la longitud de difusió  $l_D$ :

$$l_D = \sqrt{D_S \tau} \quad (\text{A.8})$$

on  $\tau$  és el temps de residència abans de la re-evaporació i  $D_S$  el coeficient de difusió superficial:

$$D_S = \nu a^2 \exp \frac{-E_A}{k_B T} \quad (\text{A.9})$$

amb  $E_A$  l'energia d'activació per a la difusió (*e.g.* pou de potencial dels llocs d'adsorció),  $\nu$  la freqüència d'intents (*e.g.* freqüència vibracional de l'adàtom),  $a$  la distància de salt característica (*e.g.* distància entre mínims locals),  $k_B$  la constant de Boltzmann, i  $T$  la temperatura. L'expressió A.9 evidencia l'important rol de la temperatura de dipòsit en el control de la difusió d'adàtoms, però no explica el paper de la pressió de dipòsit en la regulació de la seva energia cinètica, que disminueix a mesura que la pressió augmenta [10]. Així, la difusió superficial d'adàtoms depèn de la parella de variables temperatura i pressió, i és elevada a temperatures altes i pressions baixes i, en canvi, limitada a temperatures baixes i pressions altes.



## A. Creixement epitaxial i relaxació

En aquest escenari, després de la nucleació d'illes bidimensionals (*i.e.* amb alçada d'una cel·la unitat) es poden produir dos casos ideals extrems en funció de l'energia cinètica dels àtoms que s'hi dipositen a sobre: (a) creixement capa-a-capa 2D i (b) creixement multicapa 3D. En el creixement capa-a-capa, (a), els àtoms tenen prou energia com per a arribar a la vora de l'illa i difondre a la capa inferior, pel que es completa la formació d'una monocapa abans de la nucleació de noves illes a sobre seu. Si, per contra, el transport de massa és limitat degut a una baixa difusió superficial, la nucleació es produeix a sobre d'illes preexistents abans de la seva coalescència, i l'apilament successiu d'illes condueix al creixement multicapa (b). El mode de creixement de sistemes reals fora de l'equilibri es troba entre aquests dos casos extrems i, per completesa, depèn de variables addicionals com la probabilitat d'adhesió dels adàtoms a la vora d'una terrassa i de la barrera d'energia per a descendir una terrassa (*e.g.* barrera d'Erlich-Schwoebel) en substrats amb morfologia de terrasses veïnals.

## Bibliografia

- [1] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure* (Academic Press, 1992).
- [2] J. R. Downes, D. J. Dunstan, D. A. Faux, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1265 (1994).
- [3] T. Yamada, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **98**, 054105 (2005).
- [4] T. Suzuki, Y. Nishi, M. Fujimoto, *Philos. Mag. A* **80**, 621 (2000).
- [5] M. Kawai, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **102**, 114311 (2007).
- [6] Y. B. Chen, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 252906 (2007).
- [7] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Applications-Led Growth of Functional Materials* (John Wiley & Sons Inc., 2007).
- [8] *GrowthModes*, sota llicencia de domini públic via Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/File:GrowthModes.png>. Visitada el 14-05-2015.
- [9] C. Teichert, *Phys. Rep.* **635**, 335 (2002).
- [10] V. Trtik, *et al.*, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **69**, 815 (1999).

## A. Creixement epitaxial i relaxació

## B. Defectes en cristalls

Aquest apèndix és un repàs als diferents tipus de defectes estructurals que contenen els sòlids cristal·lins, emfatitzant determinats aspectes de les dislocacions adients per a la seva identificació i per a l'anàlisi de la relaxació i mode de creixement de capes primes epitaxials. Per a ampliar la informació sobre les dislocacions es poden consultar, per exemple, les referències [1–3].

Els cristalls reals contenen imperfeccions que poden ser defectes puntuals, lineals, superficials (*i.e.* planars) o volúmics, i que pertorben localment la seva estructura cristal·lina de disposició regular d'àtoms altrament perfecta. Els defectes puntuals es produeixen només a un punt de la xarxa cristal·lina i no s'estenen en l'espai. Hi ha dos tipus de defectes puntuals intrínsecs: les vacants, que corresponen a l'eliminació d'un àtom de l'estructura, i els intersticials, que succeeixen per la introducció d'un àtom a una posició que no pertany a la xarxa. Els defectes puntuals extrínsecs són causats per la introducció d'impureses que poden situar-se a posicions (i) substituicionals, on la impuresa substitueix un àtom de la xarxa original, i (ii) intersticials, on la impuresa és a una posició no pròpia de la xarxa.

Els defectes planars són les falles d'apilament, les fronteres de

## B. Defectes en cristalls

gra i les fronteres de fase oposada. Les falles d'apilament, com el seu nom indica, es produeixen quan apareixen desviacions en la seqüència d'apilament dels plans atòmics i poden ser (i) intrínseques, si s'elimina un o diversos plans atòmics de la successió d'apilament, o (ii) extrínseques, si s'afegeixen un o diversos plans atòmics a la successió d'apilament. Les fronteres de gra constitueixen la interfície entre cristalls (*i.e.* grans) amb diferent orientació relativa i són caracteritzades per un canvi sobtat de la direcció cristal·lina. La disposició atòmica a la frontera de gra varia de manera significativa amb l'angle de desorientació relativa, i és complexa si aquest és elevat. Les fronteres bessones (*twin boundaries*) són un cas particular de frontera de gra on els cristalls a banda i banda de la frontera són una imatge especular l'un de l'altre. A les fronteres de fase oposada la direcció cristal·lina es manté inalterada, però a banda i banda de la frontera la fase és oposada en disposar d'estructures desplaçades entre si una fracció d'un vector de translació de la xarxa, com per exemple una disposició dels plans atòmics AO contra els BO<sub>2</sub> a l'estructura perovskita ABO<sub>3</sub>. Finalment, els defectes volúmics són la presència d'objectes tridimensionals com precipitats o forats.

### B.1 Dislocacions

Les dislocacions són defectes lineals que mantenen una relació cristal·logràfica definida amb la xarxa. Els dos tipus fonamentals de dislocacions, les de falca o d'aresta (*edge dislocations*) i les helicoidals o de cargol (*screw dislocations*), es mostren a la figura B.1. A una dislocació de falca existeix una distorsió de la xarxa al llarg del final

## B.1. Dislocacions

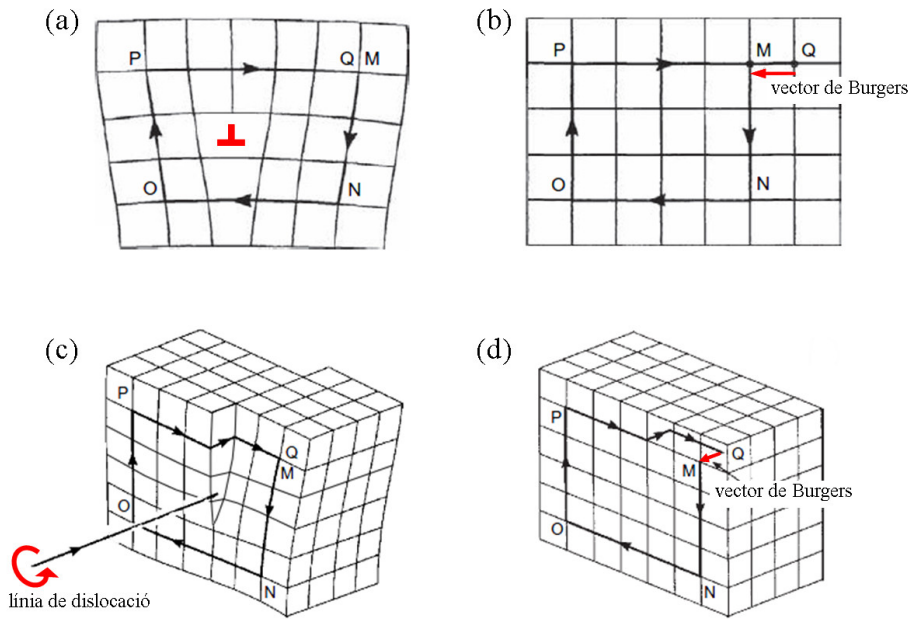


Figura B.1: Circuit de Burgers al voltant d'una dislocació (a) de falca positiva i (c) helicoidal esquerra. (b) i (d) La falla de tancament del mateix circuit a un cristall perfecte és el vector de Burgers. Adaptada de la referència [1].

d'un mig pla d'àtoms addicional, que defineix també la línia de la dislocació. La dislocació de falca mostrada a la figura B.1(a) és positiva perquè el mig pla d'àtoms s'insereix al segment superior  $\overline{PQ}$ , i és representat simbòlicament per  $\perp$ , mentre que una dislocació de falca negativa s'obté d'inserir el mig pla d'àtoms al segment inferior  $\overline{NO}$  i es representa per  $\top$ .

Una dislocació helicoidal pot ser imaginada com el resultat d'una distorsió de cisallament, on la línia de dislocació passa pel centre d'una rampa espiral de plans atòmics. La dislocació helicoidal mostrada

## B. Defectes en cristalls

a la figura B.1(c) és esquerra perquè l'hèlix retrocedeix un pla en girar al voltant de la línia de dislocació en el sentit de les agulles del rellotge, en cas d'avançar un pla seria una dislocació helicoidal dreta. Les línies de dislocació finalitzen a la superfície d'un cristall i a les fronteres de gra, però mai dins un cristall. Per tant, les dislocacions deuen o bé ramificar-se o bé formar mitjos bucles com veurem més endavant.

### B.1.1 Circuit i vector de Burgers

La definició més útil d'una dislocació és expressada en termes del circuit de Burgers. El circuit de Burgers d'un cristall amb dislocacions és un camí àtom a àtom que forma un bucle tancat, com es mostra a les figures B.1(a) i B.1(c). Si es segueix la mateixa seqüència àtom a àtom en un cristall sense dislocacions, B.1(b) i B.1(d), i el circuit no es tanca, aleshores el primer circuit envolta una o més dislocacions. El vector requerit per a completar el circuit s'anomena vector de Burgers. Per definició, el circuit de Burgers gira al voltant de la línia de dislocació seguint el sentit de les agulles del rellotge i es pren com a referència el circuit al cristall perfecte per a determinar l'origen i final del seu recorregut. Convé notar que el vector de Burgers d'una dislocació de falca és perpendicular a la línia de dislocació, mentre que el d'una dislocació helicoidal n'és paral·lel. Dislocacions amb línies d'igual sentit però vectors de Burgers amb sentit contrari són entitats físicament oposades, en el sentit que si una és una dislocació de falca positiva, l'altra és negativa, o si una és una dislocació helicoidal dreta, l'altra és esquerra. Les dislocacions físicament oposades s'aniquilen mútuament si es troben, restaurant la perfecció

crystal·lina. Els circuits de Burgers presos al voltant d'altres defectes com les vacants i els intersticials no donen lloc a tancaments fallits.

### B.1.2 Moviment de dislocacions

Les dislocacions es mouen mitjançant dos tipus bàsics de mecanismes: (a) el lliscament (*glide*) o moviment conservatiu succeeix quan la dislocació es desplaça en la superfície que conté simultàniament la seva línia i vector de Burgers, i (b) l'ascensió (*climb*) o moviment no conservatiu succeeix quan la dislocació es mou perpendicularment al seu vector de Burgers. El lliscament de dislocacions es produeix en plans (*e.g.* de lliscament) amb direccions cristal·lines específiques. Els plans de lliscament són usualment els plans amb major densitat d'àtoms (*i.e.* d'empaquetament compacte), mentre que la direcció de lliscament coincideix amb un dels vectors de translació de la xarxa més curts, que es correspon sovint amb la disposició més propera d'àtoms possible. Un família equivalent de plans de lliscament  $\{hkl\}$  i de direccions de lliscament  $\langle h'k'l' \rangle$  constitueixen un sistema de lliscament  $\{hkl\}\langle h'k'l' \rangle$ .

L'ascensió de dislocacions fora del seu pla de lliscament implica un transport de massa que és sovint realitzat a través de la difusió de vacants en un procés activat tèrmicament, pel que requereix d'altres temperatures. En canvi, el lliscament de dislocacions no necessita de cap transport de massa i és viable a temperatura ambient. Per enllaçar amb el BZT, les dislocacions presents a l'estructura perovskita, en notació pseudocúbica, disposen de vectors de Burgers del tipus  $a[100]$  i  $a[110]$ , i sistemes de lliscament  $\{001\}\langle 100 \rangle$  i  $\{1\bar{1}0\}\langle 110 \rangle$  [4]. És més, el sistema  $\{1\bar{1}0\}\langle 110 \rangle$  sembla succeir des de temperatura am-



## B. Defectes en cristalls

bient i ser regit pel lliscament de dislocacions, mentre que el sistema  $\{001\}\langle 100\rangle$  seria activat a alta temperatura i controlat per l'ascensió de dislocacions. Finalment, les dislocacions interactuen entre si en ser sotmeses a forces imposades per la combinació d'interaccions de totes les dislocacions veïnes. Com a exemple, dues dislocacions de falca prou properes i amb plans de lliscament coincidents pateixen una atracció mútua si els signes dels seus vectors de Burgers són contraris i una repulsió mútua si són iguals. Malgrat això, les interaccions són possibles entre dislocacions de falca, helicoidals o mixtes (*i.e.* combinació de les anteriors) i per a una gran varietat d'orientacions, el que dóna lloc a comportaments col·lectius força complexes.

### B.1.3 Formació de dislocacions en capes primes epitaxials

Seguint amb la teoria exposada a l'apèndix A, la formació de dislocacions de desenaix (*misfit dislocations*) en capes primes per a disminuir-ne l'energia elàstica és afavorida en assolir el gruix crític  $d_c$ . L'origen de les dislocacions de desenaix es relaciona generalment amb dues fonts principals [5, 6]: (a) l'extensió de dislocacions prèviament existents al substrat cap a l'interior de la capa (figura B.2(a)), o (b) la nucleació de mitjos bucles de dislocacions a la superfície que creixen subseqüentment al mateix temps que llisquen cap a la interfície capa/substrat (figura B.2(b)).

En el primer cas, (a), dislocacions ascendents (*threading dislocations*), perpendiculars o inclinades respecte la interfície, i prèviament existents al substrat creixen cap a l'interior de la capa sense participar en el procés de relaxació. Quan s'assoleix el gruix crític, les

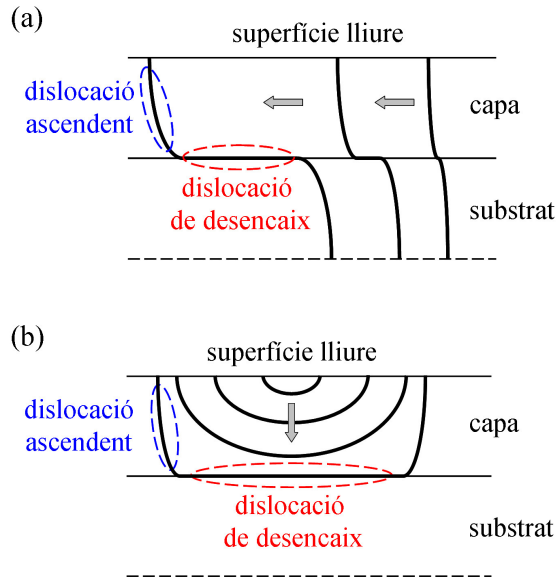


Figura B.2: Il·lustració de les dues fonts de formació de dislocacions de desenaix en capes primes. (a) A través de la propagació de dislocacions prèviament existents al substrat cap a la superfície de la capa. (b) Mitjançant la formació de mitjos bucles a la superfície lliure de la capa que creixen tot lliscant cap a la interfície amb el substrat.

dislocacions ascendents llisquen al llarg de la interfície, produint un segment de dislocacions de desenaix que participa activament en l'alliberament d'energia elàstica perquè és paral·lel a la interfície. En el segon cas, (b), cada mig bucle de dislocacions és constituït per dues dislocacions ascendents als seus laterals i un segment d'una dislocació de desenaix a la seva part inferior. La creació d'un mig bucle de dislocacions de falca negatives és producte de l'eliminació dels àtoms continguts a la regió planar que delimita (figura B.3).

## B. Defectes en cristalls

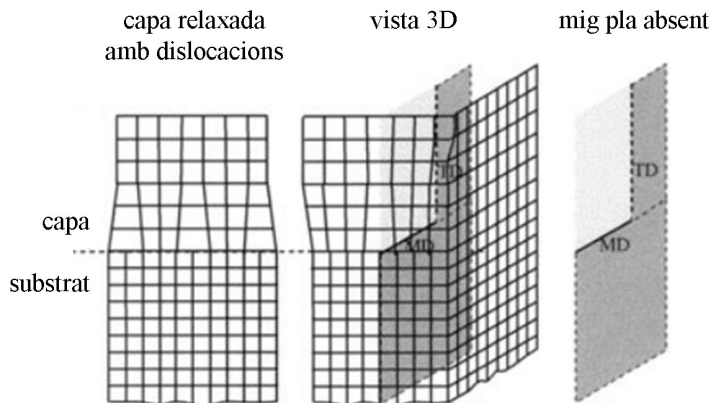


Figura B.3: Esquema d'una capa relaxada amb dislocacions de falca negatives on es mostra el mig pla absent que dóna lloc a les dislocacions de desenaix (MD, *misfit dislocations*) i les dislocacions ascendents (TD, *threading dislocations*). Adaptada de la referència [5].

En lliscar cap a la interfície, el creixement i combinació de mitjos bucles causa l'elongació dels segments de dislocacions de desenaix, alliberant així energia elàstica [7]. La porció de dislocacions ascendents contribueix poc a la relaxació si és inclinada respecte a la interfície, o no participa en absolut en l'alliberament d'energia elàstica si n'és perpendicular. La capa es relaxa progressivament com a producte de la nucleació, coalescència, creixement i interacció mútua dels mitjos bucles a mesura que el gruix augmenta, resultant en un increment progressiu de la longitud dels segments de dislocacions de desenaix a la interfície. Quan la relaxació és total, la configuració de dislocacions de desenaix que s'assoleix a la interfície és la d'una malla bidimensional de dislocacions equiespaiades [8]. El mecanisme (b) és propi del mode de creixement Stranski-Krastanov per sobre del

## B.1. Dislocacions

gruix crític. En cas de creixement Volmer-Weber promogut per una energia elàstica massa elevada, la formació dels mitjos bucles es produeix preferentment a la perifèria de les illes 3D [6]. Pel que, aquest últim és el tercer (c) i darrer mecanisme possible per a la formació de dislocacions en capes primes epitaxials.

## B. Defectes en cristalls

## Bibliografia

- [1] D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations* (Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2011).
- [2] F. R. N. Nabarro, *Theory of Crystal Dislocations* (Dover Publications Inc., 1989).
- [3] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering. An Introduction* (John Wiley & Sons Inc., 2007).
- [4] P. Cordier, *Rev. Mineral. Geochem.* **51**, 137 (2002).
- [5] S. C. Jain, S. Decoutere, M. Willander, H. E. Maes, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R51 (2001).
- [6] I. B. Misirlioglu, A. L. Vasiliev, M. Aindow, S. P. Alpay, R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1742 (2004).
- [7] H. P. Sun, X. Q. Pana, J. H. Haeni, D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1967 (2004).
- [8] H. P. Sun, W. Tian, X. Q. Pana, J. H. Haeni, D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3298 (2004).

## B. Defectes en cristalls

# C. Conversió de dades el·lipsomètriques

Aquest apèndix presenta breument els fonaments físics que condueixen al formalisme de la matriu de Müller i la seva relació amb els angles el·lipsomètrics  $\Psi$  i  $\Delta$  per al cas d'una mostra isòtropa no despolaritzant en configuració de reflexió. Per a una descripció més detallada d'aquests principis es poden consultar per exemple les referències [1,2]. Les relacions matemàtiques mostrades es van fer servir per a calcular els angles el·lipsomètrics de les mostres de BZT a partir de la matriu de Müller adquirida amb un el·lipsòmetre generalitzat de dos moduladors (secció 2.6.1). S'exemplifica aquesta conversió de dades per a les mesures realitzades en una capa prima de BaTiO<sub>3</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub> (001).

## C.1 Angles el·lipsomètrics $\Psi$ i $\Delta$

El camp elèctric  $\mathbf{E}(z, t)$  d'una ona plana amb període  $T = 2\pi/\omega$  i longitud d'ona  $\lambda = 2\pi/k$  que es propaga segons la direcció  $z$  en



## C. Conversió de dades el·lipsomètriques

funció del temps  $t$  és definit per l'equació:

$$\mathbf{E}(z, t) = (E_{x0}e^{i\delta_x}\hat{\mathbf{x}} + E_{y0}e^{i\delta_y}\hat{\mathbf{y}})e^{i(\omega t - kz)} \quad (\text{C.1})$$

on, respectivament, els nombres reals  $E_{x0}$  i  $E_{y0}$  són les amplituds del camp elèctric segons les direccions  $x$  i  $y$ , mentre que  $\delta_x$  i  $\delta_y$  són les fases corresponents. La diferència de fase  $\delta_y - \delta_x$  (o  $\delta_x - \delta_y$ ) descriu els diversos estats de polarització de l'ona (*e.g.* lineal, circular, el·líptica) com es mostra a la figura C.1.

La reflexió de llum polaritzada linealment per part d'una mostra produeix en general un estat de polarització el·líptica del feix reflectit (figura C.2). L'el·lipsometria mesura els angles  $\Psi$  i  $\Delta$  que caracteritzen la polarització el·líptica de l'ona reflectida, i que està relacionats amb els coeficients de reflexió complexos  $r_p$  i  $r_s$  de les ones p i s (*e.g.* paral·lela i perpendicular al pla d'incidència, respectivament) mitjançant:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (\text{C.2})$$

on  $r_p$  i  $r_s$  depenen de les amplituds complexos dels camps elèctrics incident  $\mathbf{E}_i$  i reflectit  $\mathbf{E}_r$  segons les direccions p i s:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{E_{rp0}}{E_{ip0}} e^{i(\delta_{rp} - \delta_{ip})} \quad (\text{C.3})$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{E_{rs0}}{E_{is0}} e^{i(\delta_{rs} - \delta_{is})} \quad (\text{C.4})$$

Els coeficients de reflexió  $r_p$  i  $r_s$  permeten connectar  $\Psi$  i  $\Delta$  amb les propietats òptiques (*e.g.* gruixos i rugositats si la mostra és una multicapa sobre un substrat) de la mostra. En el cas més simple possible d'una mostra no rugosa tractable com a un medi semi-infinit,

C.1. Angles el·lipsomètrics  $\Psi$  i  $\Delta$

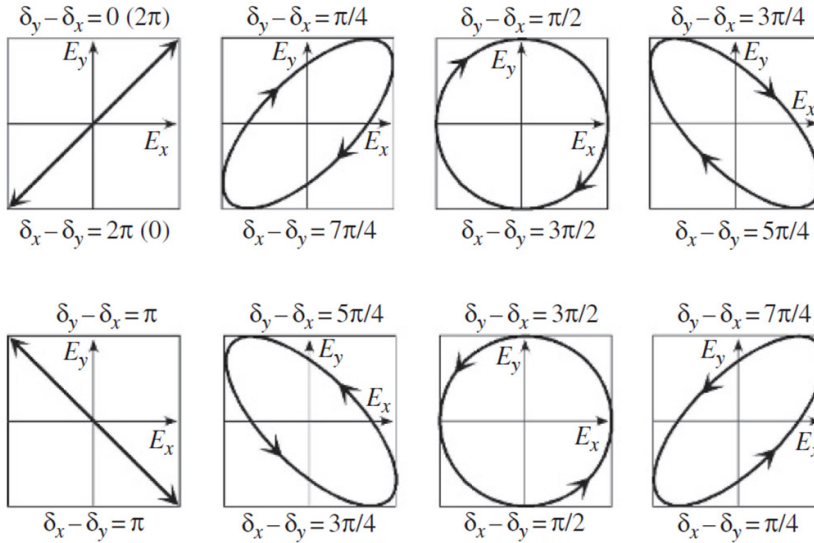


Figura C.1: Variació de l'estat de polarització amb la diferència de fase ( $\delta_y - \delta_x$  i  $\delta_x - \delta_y$ ) per a amplituds del camp elèctric x i y iguals ( $E_x = E_y$ ). Adaptada de la referència [1].

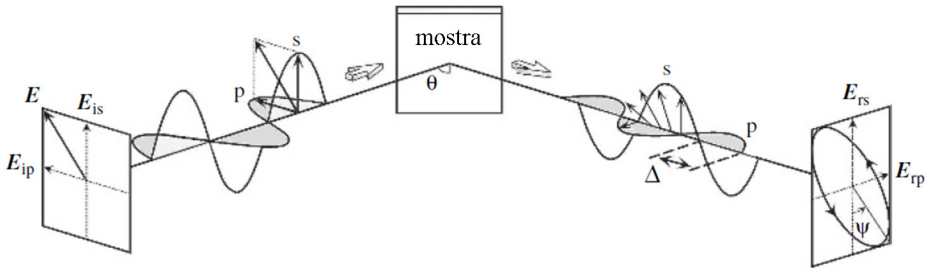


Figura C.2: Esquema de les ones s i p associades als camps elèctrics incident  $\mathbf{E}_i$  i reflectit  $\mathbf{E}_r$  juntament amb els angles el·lipsomètrics  $\Psi$  i  $\Delta$  que caracteritzen el canvi de polarització de la llum en ser reflectida per la mostra. Adaptada de la referència [1].

## C. Conversió de dades el·lipsomètriques

$r_p$  i  $r_s$  són definits per les equacions de Fresnel, expressades només en termes de l'angle d'incidència  $\theta$  i de l'índex de refracció complex de la mostra. Per contra, en el cas de capes primes o multicapes sobre un substrat,  $r_p$  i  $r_s$  depenen de  $\theta$  i dels índexs de refracció complexos, gruix i rugositat de cadascun dels constituents de la mostra. Les expressions de  $r_p$  i  $r_s$  són ara de major complexitat, doncs inclouen la reflexió i refracció a cada interfície de separació entre medis, fenòmens d'interferència deguts a reflexions múltiples i de despolarització per la dispersió de llum a causa de la rugositat [1, 3]. Això fa que sigui necessari modelitzar l'índex de refracció complex de cada capa per a determinar les seves propietats òptiques, gruix i rugositat. Finalment, amb l'índex de refracció del substrat conegut a partir de mesures independents, s'ajusta el model de  $\rho$  de l'estructura multicapa a les dades experimentals.

## C.2 Matriu de Müller d'una mostra isòtropa

L'estat de polarització de la llum pot ser també especificat mitjançant un conjunt de quatre paràmetres anomenats vector de Stokes  $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ I_D - I_L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x E_x^* + E_y E_y^* \\ E_x E_x^* - E_y E_y^* \\ E_x E_y^* + E_y E_x^* \\ i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) \end{bmatrix} \quad (\text{C.5})$$

els paràmetres són definits a partir de les intensitats de llum polaritzada, dependents alhora de les amplituds complexes  $E_x = E_{x0} e^{i\delta_x}$

## C.2. Matriu de Müller d'una mostra isòtropa

i  $E_y = E_{y0}e^{i\delta_y}$ , pel que són nombres reals de mesura directa en un experiment d'el·lipsometria.  $S_0$  és la intensitat total,  $S_1$  és la resta d'intensitats de llum polaritzada linealment en la direcció x menys la de la direcció y,  $S_2$  és la resta d'intensitats de llum polaritzada linealment a  $45^\circ$  menys la de  $-45^\circ$ , i  $S_3$  és la resta d'intensitats de llum polaritzada circularment dextrògira (*e.g.*  $\delta_y - \delta_x = \pi/2$  a la figura C.1) menys la de la levògira (*e.g.*  $\delta_y - \delta_x = 3\pi/2$  a la figura C.1). Un altre avantatge dels paràmetres de Stokes és que permeten el tractament de llum parcialment polaritzada. El grau de polarització és:

$$p = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (\text{C.6})$$

on  $p = 1$  per a llum totalment polaritzada,  $p = 0$  per a llum despolaritzada i  $0 < p < 1$  per a llum parcialment polaritzada. La llum totalment polaritzada presenta un estat de polarització específic, mentre que el de la llum despolaritzada és completament aleatori. D'altra banda, la llum parcialment polaritzada consisteix en una mescla d'ones polaritzades i despolaritzades, amb major aleatorietat com més baix és  $p$ .

Una matriu de Müller  $\mathbf{M}$  és una matriu  $4 \times 4$  que connecta els vectors de Stokes incident  $\mathbf{S}_i$  i reflectit  $\mathbf{S}_r$  després de la interacció de la radiació electromagnètica amb la mostra:

$$\mathbf{S}_r = \mathbf{M}\mathbf{S}_i \quad (\text{C.7})$$

L'element superior-esquerra de la matriu de Müller  $m_{00}$  és un guany per a llum incident despolaritzada ( $m_{00} > 0$ ). Una matriu de Müller normalitzada s'obté de dividir cadascun dels seus elements

## C. Conversió de dades el·lipsomètriques

per  $m_{00}$  per tal d'obtenir l'element superior-esquerra igual a 1:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{m_{00}} \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{C.8})$$

els elements d'una matriu de Müller normalitzada tenen valors compresos entre -1 i 1. La fracció de polarització  $\beta$  és:

$$\beta = \sqrt{\frac{\sum_{ij} m_{ij}^2 - m_{00}^2}{3m_{00}^2}} \quad (\text{C.9})$$

com en el cas de  $p$  (equació C.6),  $\beta$  varia entre 0 per a un despolaritzador ideal i 1 per a totes les matrius de Müller no despolaritzants, mentre que valors intermedis s'associen a despolarització parcial. Són fonts de despolarització en la mesura la desalineació i/o imperfecció dels components òptics [4], la reflexió incoherent de la part posterior del substrat [5], i una elevada rugositat superficial [6] o gruix inhomogeni de la mostra [1].

En el cas d'una mostra isòtropa en una mesura d'el·lipsometria de reflexió sense elements òptics que pertorbin la polarització, la matriu de Müller normalitzada té la forma simple [7]:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{bmatrix} \quad (\text{C.10})$$

## C.2. Matriu de Müller d'una mostra isòtropa

amb:

$$N = \cos 2\Psi = -\frac{m_{01} + m_{10}}{2} \quad (\text{C.11})$$

$$S = \sin 2\Psi \sin \Delta = \frac{m_{23} - m_{32}}{2} \quad (\text{C.12})$$

$$C = \sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{m_{22} + m_{33}}{2} \quad (\text{C.13})$$

La fracció de polarització  $\beta$  (equació C.9) en funció de  $N$ ,  $S$  i  $C$  és:

$$\beta = \sqrt{N^2 + S^2 + C^2} \quad (\text{C.14})$$

És senzill demostrar que la reflectància complexa  $\rho$  (equació C.2) verifica:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{C + iS}{1 + N} \quad (\text{C.15})$$

i així els angles el·lipsomètrics  $\Psi$  i  $\Delta$  s'obtenen de les relacions:

$$\Psi = \arctan |\rho| = \arctan \frac{\sqrt{C^2 + S^2}}{1 + N} \quad (\text{C.16})$$

$$\Delta = \arg \rho = \arctan \frac{S}{C} \quad (\text{C.17})$$

Les figures C.3 i C.4 mostren com la matriu de Müller normalitzada d'una capa de BaTiO<sub>3</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub> (001) correspon a una mostra isòtropa (equació C.10) amb despolarització feble<sup>1</sup> ( $\beta \simeq 1$ , figura C.5). Finalment,  $\Psi$  i  $\Delta$  (figura C.6) són obtinguts mitjançant l'ús de les equacions C.16 i C.17.

---

<sup>1</sup> La despolarització és segurament deguda a petites desalineacions del sistema òptic causades per l'ajustament manual de l'angle d'incidència i a un cert grau de desorientació de la mostra en ser fixada al portamostres amb un adhesiu elàstic.

### C. Conversió de dades el·lipsomètriques

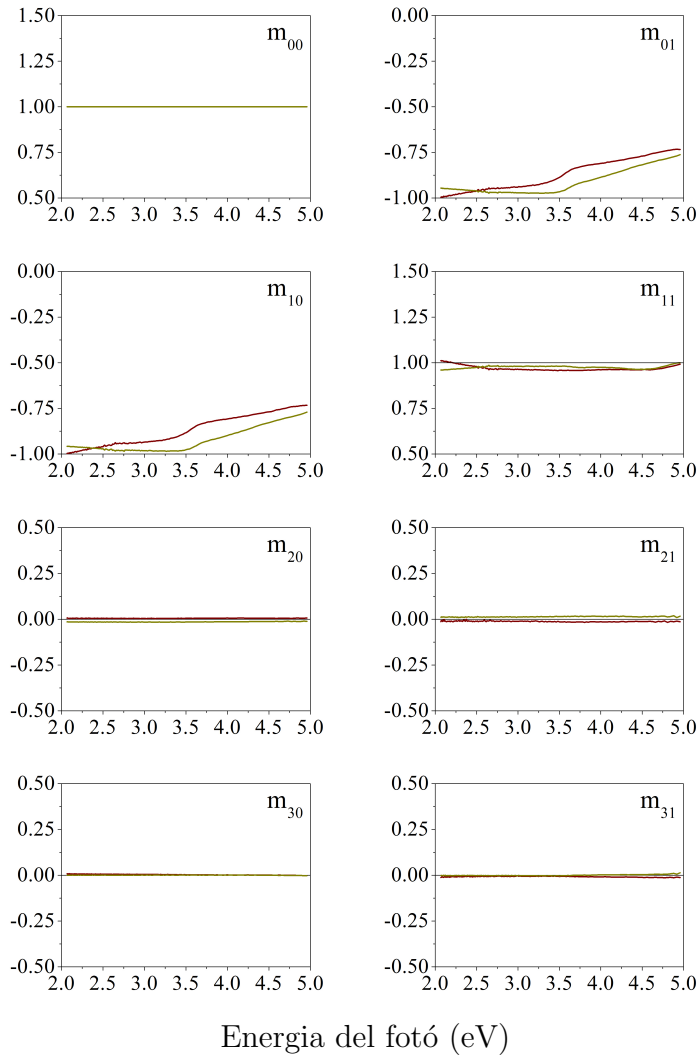


Figura C.3: Matrius de Müller d'una capa prima de BaTiO<sub>3</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub> (001) per als angles d'incidència  $\theta = 65^\circ$  i  $\theta = 70^\circ$ . Part I.

## C.2. Matriu de Müller d'una mostra isòtropa

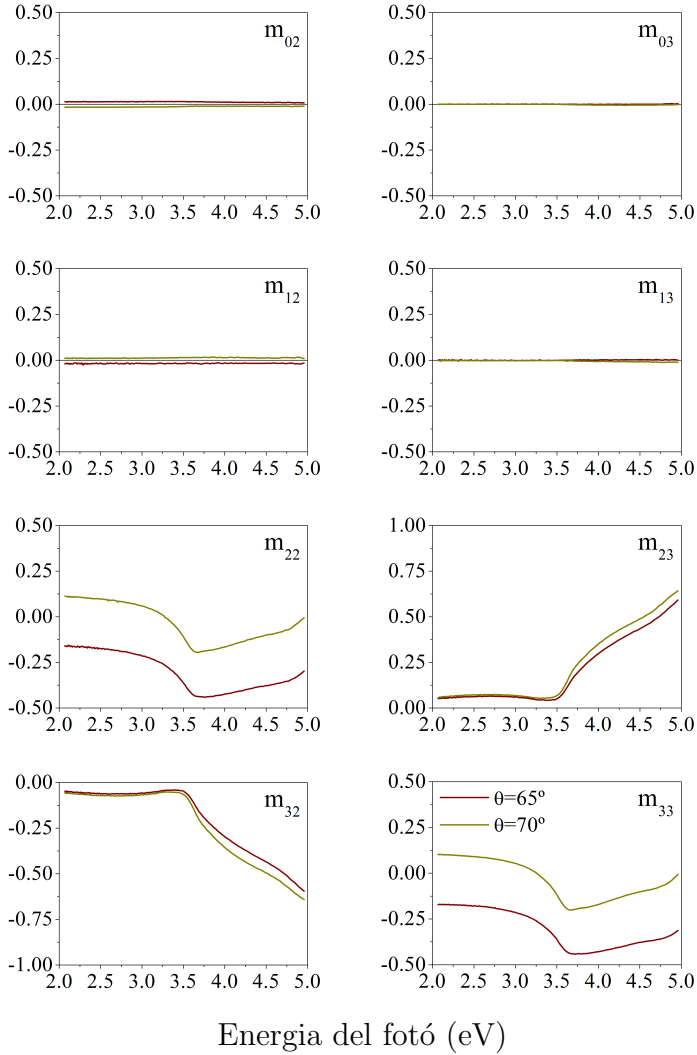


Figura C.4: Matrius de Müller d'una capa prima de BaTiO<sub>3</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub> (001) per als angles d'incidència  $\theta = 65^\circ$  i  $\theta = 70^\circ$ . Part II.



## C. Conversió de dades el·lipsomètriques

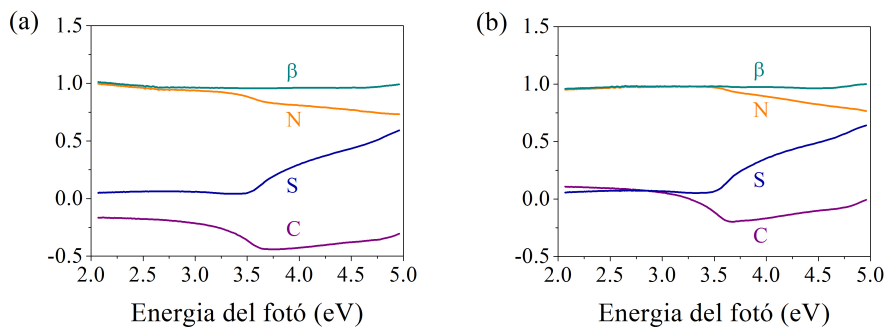


Figura C.5:  $N$ ,  $S$ ,  $C$  i  $\beta$  (equacions C.11, C.12, C.13 i C.14) d'una capa prima de  $\text{BaTiO}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3(001)$  per als angles d'incidència (a)  $\theta = 65^\circ$  i (b)  $\theta = 70^\circ$ .

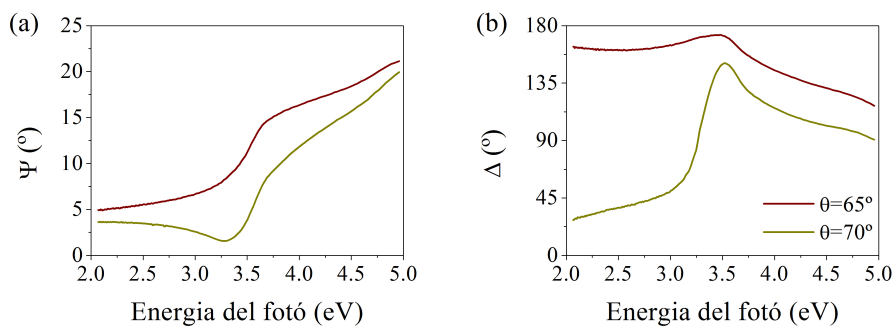


Figura C.6: Angles el·lipsomètrics (a)  $\Psi$ , equació C.16, i (b)  $\Delta$ , equació C.17, d'una capa prima de  $\text{BaTiO}_3$  sobre  $\text{SrTiO}_3(001)$  per als angles d'incidència  $\theta = 65^\circ$  i  $\theta = 70^\circ$ .

## Bibliografia

- [1] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Applications* (John Wiley & Sons Inc., 2007).
- [2] O. Arteaga, Mueller matrix polarimetry of anisotropic chiral media, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona (2010).
- [3] J. Sancho-Parramón, Caracterització òptica de materials en estructura multicapa per a filtres interferencials, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona (2004).
- [4] S. M. F. Nee, *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 1651 (2003).
- [5] M. Kildemo, R. Ossikovski, M. Stchakovsky, *Thin Solid Films* **313-314**, 108 (1998).
- [6] M. W. Williams, *Appl. Opt.* **25**, 3616 (1986).
- [7] A. Laskarakis, S. Logothetidis, E. Pavlopoulou, M. Gioti, *Thin Solid Films* **455-456**, 43 (2004).

## C. Conversió de dades el·lipsomètriques

# Publicacions i presentacions a congressos

## Publicacions a revistes

**Structural and dielectric properties of (001) and (111)-oriented  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  epitaxial thin films**

J. Ventura, I. Fina, C. Ferrater, E. Langenberg, L. E. Coy, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela  
Thin Solid Films **518**, 4692 (2010)

**Long-range order of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  and ferromagnetism in multiferroic  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{NiMnO}_6$  thin films**

E. Langenberg, J. Rebled, S. Estradé, C. J. M. Daumont, J. Ventura, L. E. Coy, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, B. Noheda, F. Peiró, M. Varela, J. Fontcuberta  
Journal of Applied Physics **108**, 123907 (2010)

Publicacions i presentacions a congressos

**Synthesis and characterization of platinum thin film as top electrodes for multifunctional layer devices by PLD**

L. E. Coy, J. Ventura, C. Ferrater, E. Langenberg, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, M. Varela  
Thin Solid Films **518**, 4705 (2010)

**An investigation on solid state reactions in heat treated Au/Pd thin films for electrodes applications**

S. Nazarpour, A. Cirera, C. Ferrater, J. Ventura, E. Langenberg, O. Jambois, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, M. Varela  
Journal of Nanoscience and Nanotechnology **10**, 2635 (2010)

**Magnetoimpedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films**

R. Schmidt, J. Ventura, E. Langenberg, N. M. Nemes, C. Munuera, M. Varela, M. Garcia-Hernandez, C. Leon, J. Santamaria  
Physical Review B **86**, 035113 (2012)

**Dielectric properties of  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{NiMnO}_6$  thin films: Determining the intrinsic electric and magnetoelectric response**

E. Langenberg, I. Fina, J. Ventura, B. Noheda, M. Varela, J. Fontcuberta  
Physical Review B **86**, 085108 (2012)

**Bi-containing multiferroic perovskite oxide thin films**

R. Schmidt, E. Langenberg, J. Ventura, M. Varela

in “Perovskites - Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance”

Novascience Publishers, Hauppauge, USA, 2013

**ISBN:** 978-1-62417-800-9

**Growth of epitaxial Pt thin films on (001) SrTiO<sub>3</sub> by rf magnetron sputtering**

A. Kashay, M. C. Polo, C. Ferrater, J. Ventura, J. M. Rebled, M. Varela

Applied Surface Science **306**, 23 (2014)

**Crystalline domains in epitaxial Y(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> thin films grown by PLD on different STO substrates**

L. E. Coy, J. M. Rebled, J. Ventura, L. Yate, C. Ferrater, E. Langenberg, M. C. Polo, E. Xuriguera, F. Peiro, M. Varela

Applied Surface Science **324**, 114 (2015)

**Heterogeneous distribution of B-site cations in BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> epitaxial thin films grown on (001) SrTiO<sub>3</sub> by pulsed laser deposition**

J. Ventura, M. C. Polo, C. Ferrater, S. Hernández, J. Sancho-Parramon, L. E. Coy, L. Rodríguez, A. Canillas, M. Varela

enviat a Applied Surface Science

Publicacions i presentacions a congressos

**Misfit relaxation and interface structure of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  epitaxial thin films grown on (001)  $\text{SrTiO}_3$  by pulsed laser deposition**

J. Ventura, J. M. Rebled, Y. Qin, C. Ferrater, L. E. Coy, L. Rodríguez, M. C. Polo, F. Peiró, L. Fàbrega, M. Varela  
en preparació

## **Presentacions orals**

**Growth and characterization of  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  epitaxial thin films**

J. Ventura, C. Ferrater, I. Fina, E. Langenberg, L. E. Coy, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela  
Nanoselect Workshop 2009  
Sant Fruitós de Bages (Espanya), juliol de 2009

**From classic to relaxor ferroelectrics: the case of barium zirconate titanate epitaxial thin films**

J. Ventura, E. Langenberg, L. E. Coy, C. Ferrater, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela  
European Materials Research Society Fall Meeting 2011  
Varsòvia (Polònia), setembre de 2011

**Band gap nonlinearity and local segregation in barium zirconate titanate epitaxial thin films**

J. Ventura, S. Hernández, A. Canillas, J. Sancho-Parramon, L. E. Coy, C. Ferrater, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, M. Varela  
Pulsed Laser Deposition and Sputtering Meeting  
Bellaterra (Espanya), gener de 2013

**Misfit relaxation and interface structure of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  epitaxial thin films grown on (001)  $\text{SrTiO}_3$  by pulsed laser deposition**

J. Ventura, J. M. Rebled, Y. Qin, C. Ferrater, L. E. Coy, L. Rodríguez, M. C. Polo, F. Peiró, L. Fàbrega, M. Varela  
Nanoselect Annual Meeting 2014  
Sant Feliu de Guíxols (Espanya), juny de 2014

## **Presentacions de pòster**

**$\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  thin films for tunable devices**

J. Ventura, I. Fina, S. Nazarpour, E. Langenberg, C. Ferrater, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela  
2<sup>nd</sup> International conference on advanced nanomaterials  
Aveiro (Portugal), juny de 2008



Publicacions i presentacions a congressos

**Epitaxial  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  thin films obtained by pulsed laser deposition**

J. Ventura, S. Nazarpour, E. Langenberg, C. Ferrater, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela

Summer School on Inorganic Functional Materials

Sao Pedro do Sul (Portugal), juliol de 2008

***aa*-phase  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  epitaxial thin films on (001)-oriented  $\text{SrTiO}_3$  substrates**

J. Ventura, S. Nazarpour, E. Langenberg, C. Ferrater, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela

2<sup>nd</sup> European School on Multiferroics

Girona (Espanya), setembre de 2008

**Relationship between structural and dielectric properties of (001) and (111)-oriented  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  epitaxial thin films**

J. Ventura, C. Ferrater, I. Fina, E. Langenberg, L. E. Coy, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela

European Materials Research Society Spring Meeting 2009

Estrasburg (França), juny de 2009

**Structural and dielectric properties of differently-oriented BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> epitaxial thin films**

J. Ventura, C. Ferrater, I. Fina, E. Langenberg, L. E. Coy, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela

3<sup>rd</sup> European School on Multiferroics

Groningen (Holanda), setembre de 2009

**Thickness dependence of the dielectric properties of tunable barium zirconate titanate epitaxial thin films**

J. Ventura, E. Langenberg, L. E. Coy, C. Ferrater, I. Fina, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela

International Symposium on Integrated Functionalities

San Juan (Puerto Rico), juny de 2010

**Thickness dependence of the dielectric properties of tunable barium zirconate titanate epitaxial thin films**

J. Ventura, E. Langenberg, L. E. Coy, C. Ferrater, I. Fina, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela

19<sup>th</sup> International Symposium on the Applications of Ferroelectrics and 10<sup>th</sup> European Conference on the Applications of Polar Dielectrics

Edimburg (Regne Unit), agost de 2010

Publicacions i presentacions a congressos

**Epitaxial growth of barium zirconate titanate thin films across the entire composition range**

J. Ventura, E. Langenberg, L. E. Coy, I.Fina, C. Ferrater, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, L. Fàbrega, M. Varela, J. Fontcuberta  
Nanoselect Annual Meeting 2011

Sant Feliu de Guíxols (Espanya), juliol de 2011

**Spectroscopic ellipsometry study of Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> epitaxial films: optical properties and band gap behaviour**

J. Ventura, A. Canillas, J. Sancho-Parramon, L. E. Coy, C. Ferrater, L. Fàbrega, M. Varela

Nanoselect Annual Meeting 2012

Sant Feliu de Guíxols (Espanya), juliol de 2012

**Band gap asymmetry and local segregation in barium zirconate titanate epitaxial thin films**

J. Ventura, S. Hernández, A. Canillas, J. Sancho-Parramon, L. E. Coy, C. Ferrater, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca, M. Varela

Nanoselect Annual Meeting 2013

Sant Feliu de Guíxols (Espanya), juliol de 2013

**Misfit relaxation and interface structure of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  epitaxial thin films grown on (001)  $\text{SrTiO}_3$  by PLD**

M. Varela, J. Ventura, J. M. Rebled, L. Rodríguez, M. C. Polo, F. Peiró, C. Ferrater

2015 MRS Spring Meeting and Exhibit

San Francisco (Estats Units), abril de 2015

**Band gap asymmetry and locally distorted structure in barium zirconate titanate epitaxial thin films**

M. Varela, J. Ventura, S. Hernandez, J. Sancho-Parramon, A. Canillas, M.C. Polo, C. Ferrater

2015 MRS Spring Meeting and Exhibit

San Francisco (Estats Units), abril de 2015

**Heterogeneous distribution of B-site cations in  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  epitaxial thin films grown on (001)  $\text{SrTiO}_3$  by pulsed laser deposition**

J. Ventura, M. C. Polo, C. Ferrater, S. Hernández, J. Sancho-Parramón, L. E. Coy, L. Rodríguez, A. Canillas, M. Varela

2015 E-MRS Fall Meeting and Exhibit

Varsòvia (Polònia), setembre de 2015

Publicacions i presentacions a congressos

# Agraïments

En primer lloc, vull agrair als meus directors, el Dr. Manuel Varela i la Dra. Lourdes Fàbrega, l'haver-me oferit l'oportunitat d'iniciar-me en el món de la recerca, per guiar-me tant en el desenvolupament experimental com en la redacció d'aquesta tesi, i sense oblidar de cap manera el recolzament tan proper que he rebut per part seva. Seguro que no habría llegado hasta aquí sin los  $4\pi$  strad de ángulo sólido de visión y los continuos estímulos del Dr. Varela. Agraeixo enormement a la Dra. Fàbrega l'immesurable ajut rebut durant les llargues hores de redacció de la present tesi.

Vull agrair al Sr. Josep Manel Rebled, a la Dra. Sònia Estradé i a la Dra. Francesca Peiró del Departament d'Electrònica de la UB la preparació de les mostres i la realització de les mesures de (HR)TEM de les mateixes. Reconec l'ineestimable ajut del Dr. Sergi Hernández del Departament d'Electrònica de la UB en les mesures d'espectroscòpia Raman i en ensenyar-me el poquet que sé dels fonaments físics d'aquesta tècnica tan complexa.

Gràcies també al Dr. Adolf Canillas del Departament de Física Aplicada i Òptica de la Universitat de Barcelona per permetir-me usar el seu el·lipsòmetre i ajudar-me a fer les mesures d'el·lipsometria es-

## Agraïments

pectroscòpica. Una menció especial al Dr. Jordi Sancho de la Divisió de Desenvolupament i Recerca Atòmica i de Làser de la Universitat Ruđer Bošković per les fructíferes converses sobre la modelització i anàlisi de les dades el·lipsomètriques.

Reconeixement a tots els tècnics del Centres Científics i Tecnològics de la UB, molt especialment al Dr. Xavier Llovet de la unitat de microsonda electrònica per les mesures d'espectroscòpia dispersiva de raigs X per a quantificar la composició química de les mostres, als membres de la unitat de difracció de raigs X Dr. Josep Bassas i Dr. Xavier Alcover, al Dr. Jordi Díaz i Dr. Gerard Oncins de la unitat de microscòpia de sonda pròxima, i al Dr. Tariq Jawhari de la unitat d'espectroscòpia Raman.

Vull fer extensible aquest agraïment a tots els membres del Grup d'Estructures en Capa Fina per a la Spintrònica de la UB, en especial al Dr. Cèsar Ferrater per la seva companyonia, per les innumerables hores de converses de tot tipus que hem tingut, i perquè va ser ell qui em va *pescar* per a fer el doctorat en una de les seves classes. Gracias a la Dra. Mari Carmen Polo por hacerme sentir como en casa. Mereix una menció especial el meu company de despatx i d'aventures, el Dr. Eric Langenberg, sense cap mena de dubte amb qui més he gaudit d'aquesta experiència, *Calsberg: posiblemente el mejor doctorando del mundo*. Agradezco al Sr. Emerson Coy la cordialidad i el afecto recibidos, las juergas no, que me costaron muchas jaquecas, i a la Sra. Laura Rodríguez les bones hores de laboratori compartides.

Agraeixo la companyonia, germanor i caliu dels meus amics del Grup d'Energia Solar de la UB: el Dr. Oriol Nos, la Dra. Paz Carreras, la Dra. Marta Llusà, el Dr. Rubén Roldán, el Sr. Luigi Morrone, el Dr. Paolo Frigeri, el Dr. Aldrin Antony, i el més re-

centment incorporat Sr. Álvaro Caballero. Una menció especial en aquest sentit a la Dra. Leyre Martínez del Grup de Capes Fines i Enginyeria de Superfícies de la UB, a la Dra. Noemí Aguiló i a la Dra. Maria José Inestrosa del Grup de Física i Enginyeria de Materials Amorfs i Nanostructures de la UB, i a la Dra. Carol López i al Dr. Arnau Farré del Grup de BioFotònica de la UB.

Agraeixo la inspiració rebuda de, i els bons moments gaudits amb el Dr. Ignasi Fina, el Sr. Nico Dix, el Dr. Franco Rigato, el Dr. Xavi Martí i la Dra. Ingrid Cañero de l'ICMAB, i amb el Dr. Rainer Schmidt del Departament de Física Aplicada III de la UCM. Gràcies pel suport i els bons records també al Dr. José Miguel Asensi, al Dr. Joan Esteve, al Dr. Enric Bertran, al Dr. Arturo Lousa, al Dr. Joan Bertomeu, al Dr. Jordi Andreu, al Dr. Pere Serra, al Dr. Juan Marcos Fernández, al Dr. José Luis Andújar, al Dr. Francisco López, al Dr. Salvador Bosch, al Dr. Roger Amade, a la Sra. Maite Fraile i al Sr. Jordi Solà del Departament de Física Aplicada i Òptica de la UB.

Finalment, però amb més importància que ningú altre, moltes gràcies a la meva família, als qui ja no hi són i als que sí. Màxim reconeixement als meus pares, l'Albert i la Rosi, i a la meva dona i al meu fillet (que compleix dos anys en el moment d'entrada a registre d'aquesta tesi), la Sandra i el Roger, per estar sempre al meu costat i per fer que tot prengui sentit.

I vet aquí un gos i vet aquí un gat, aquest conte s'ha acabat!



## Agraïments

















