

EFECTOS DE TAMAÑO, PROPIEDADES LOCALES Y MORFOLOGÍA DE DOMINIOS EN PELÍCULAS ULTRADELGADAS LIBRES DE PbTiO_3

SIZE EFFECTS, LOCAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF THE DOMAINS IN FREE-STANDING ULTRATHIN FILMS OF PbTiO_3

G. D. Belletti ^a, S. Tinte ^{a*}

^a Instituto de Física del Litoral (IFIS) – Universidad Nacional Del Litoral – CONICET
Güemes 3450 – (3000) Santa Fe – Argentina

Recibido: 20/11/2013; aceptado: 16/09/2014

Los materiales ferroeléctricos poseen polarización eléctrica espontánea (P) que puede invertirse con la aplicación de un campo eléctrico. Presentan importantes efectos de tamaño, y distintos tipos de ordenamiento atómico pueden aparecer a medida que las dimensiones del sistema se reducen. Empleando un modelo atómico ajustado con resultados de cálculos *ab-initio*, en este trabajo caracterizamos películas libres y ultradelgadas del ferroeléctrico PbTiO_3 en condiciones eléctricas de circuito abierto, que por lo tanto exhiben estructuras de dominios. Nuestros resultados muestran un espesor crítico de 20 celdas unidad que define la morfología de los dominios: películas mas delgadas presentan un flujo cerrado de P alrededor de un centro donde confluyen cuatro paredes de dominios a 90° , mientras que aquellas de mayor espesor presentan dominios bien definidos del tipo Landau-Lifshitz, conformando bandas con P a 180° y dominios triangulares en la superficie, que cierran el flujo de P. Asimismo un análisis detallado de las propiedades locales estructurales y de P muestran que al igual que en la región superficial, en las cercanías de las paredes de dominios se producen gradientes locales de deformación de la red, y por lo tanto cambios en la P y en la rotación de los octaedros de oxígenos, con respecto a los valores en el volumen del material.

Palabras clave: ferroelectricidad, películas delgadas, dominios ferroeléctricos.

Ferroelectric materials have spontaneous electric polarization whose direction can be reversed applying an electric field. These materials are sensitive to size effects, and different types of atomic order may arise as the dimensions of their structures are reduced. Using an atomic-level model fitted from *ab-initio* calculations, we study free-standing ultrathin films of the PbTiO_3 ferroelectric under open-circuit boundary conditions which exhibit therefore domain structures. We find a critical thickness of ~ 20 unit cells that defines the morphology of the domains: thinner films show flux-closure structure of the polarization with domain walls at 90° , whereas thicker films present Landau-Lifshitz domain type with well-defined stripe domains at 180° plus triangular shaped domains at the surfaces that close the polarization flux. Furthermore, a detailed analysis of their polar and structural local properties show that similar to the superficial region, in the neighborhood of the domain walls local strain gradients exist affecting the polarization as well as the rotation of oxygen octahedral with respect to their values in the bulk material.

Keywords: ferroelectricity, thin films, ferroelectric domains.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales ferroeléctricos (FE) poseen diversas propiedades multifuncionales que los hacen atractivos para su empleo en microelectrónica. Sus prometedoras aplicaciones en la miniaturización de dispositivos electrónicos han impulsado la investigación de estructuras con tamaños nanométricos. En esta escala, importantes cambios de las propiedades con respecto a las de *bulk* aparecen con la reducción de sólo una de sus dimensiones, como lo evidencian numerosos trabajos experimentales y teóricos.¹

En una película libre (sin sustratos ni absorbatos), la polarización normal a la superficie produce acumulación de cargas en sus superficies, que generan un campo de depolarización que se opone a las P y las desestabiliza. Para compensar dichas cargas, los FE en general forman estructuras de dominios, cuya configuración determina en gran medida las propiedades del material.

Los dominios FE están separados por paredes de dominios (DW) diferentes. Dependiendo de la orientación de las P entre dominios, en sistemas tetragonales se presentan comúnmente paredes a 180° o a 90° según separen dos regiones con P orientadas en sentido opuesto o perpendiculares, respectivamente. Las estructuras de dominios en general se caracterizan empleando las estructuras tradicionales definidas inicialmente para materiales magnéticos. Esto es, tipo Kittel (solo presenta paredes a 180° , y son conocidos como de flujo abierto), tipo Landau-Lifshitz (donde existe un flujo cerrado y presenta ambos tipos de paredes) y otros mixtos. Sin embargo, para sistemas en nanoescala la formación de DW a 180° con flujo abierto no es energéticamente favorable, y se ha encontrado que las P rotan formando vórtices.² Estas estructuras que aparecen en películas libres o soportadas sobre un sustrato generan grandes gradientes de deformación, mostrando así un fuerte acoplamiento intrínseco entre la

* silvia.tinte@ifis.santafe-conicet.gov.ar

P eléctrica y la deformación de la red,³ y por ello propiedades como la piezoelectricidad adquieren valores elevados en escalas nanométricas.

En particular, en películas de PbTiO_3 (PTO) eléctricamente neutras, sin cargas superficiales y soportadas sobre SrTiO_3 , se observaron por primera vez en 2002 bandas de P alternadas y perpendiculares a la superficie mediante difracción de rayos X.⁴ El PTO es un FE prototipo con estructura de perovskita. A temperaturas menores de 763 K su celda unidad es tetragonal con expansión de 6.5% en el eje c y P paralela a esa dirección. Además de la inestabilidad FE, se ha encontrado que en regiones cercanas a una interfase, superficie o defecto pueden presentarse además distorsiones antiferrodistortivas (AFD), que involucran la rotación y/o inclinación de los octaedros de oxígenos alrededor de los cationes centrales de Ti.

Para entender y predecir propiedades de películas en nanoescala se han realizado numerosos trabajos teóricos empleando métodos *ab-initio*, como así también modelos más sencillos construidos a partir de ellos, por ejemplo el modelo de capa-carozo (*core-shell*) donde cada átomo es representado por una capa y un carozo. Algunos de estos trabajos describen las distorsiones FE e inestabilidades AFD originadas por superficies (001) en films ultradelgados de PTO.⁵⁻⁷ En particular, en la Ref. 7 usando un modelo de capa-carozo, se encontró una disminución de la tetragonalidad con estabilización de la P en el plano y reconstrucción AFD en la región cercana a la superficie para films de PTO de ~ 40 Å de espesor. Por otro lado, se analizaron la morfología de dominios en films FE, encontrándose por ejemplo estructuras de flujo cerrado con forma de vórtice en films^{8,9} y superredes¹⁰, para capas de unas cuantas celdas unidad de espesor. También se estudió el cambio de la polarización y deformación al cruzar paredes de dominios a 90° y 180° pero realizando cálculos en *bulk*, es decir considerando periodicidad en las 3 direcciones y sin superficies.^{11,12} Sin embargo, ninguno de estos trabajos describe el comportamiento local para películas ultradelgadas de PTO y su correlación con la morfología de los dominios de banda al variar el espesor del film.

En este trabajo estudiamos películas ultradelgadas y libres del ferroeléctrico PTO a nivel atómico usando modelos tipo capa-carozo. Caracterizamos en forma sistemática propiedades locales tales como distribución de la polarización por celda unidad, campos de deformación, distorsión antiferrodistortiva y morfología de dominios para distintos espesores en nanoescala.

II. MÉTODOS

Modelamos el material ferroeléctrico PbTiO_3 usando un modelo atómico de capa-carozo desarrollado a partir de cálculos *ab-initio*¹³. Este modelo ha demostrado reproducir la transición de fase cúbica a tetragonal en *bulk*, y describe correctamente propiedades de superficie e interfaces en películas ultradelgadas.⁷

En este trabajo estudiamos películas ultradelgadas de PTO bajo condiciones eléctricas de contorno de circuito abierto mediante simulaciones de Dinámica Molecular

(DM) clásica usando el código DLPOLY versión 2.19¹⁴ a una temperatura constante de 50K donde el PTO presenta una fase ferroeléctrica tetragonal. Estas películas presentan dos superficies libres terminadas en PbO y se modelan mediante superceldas de $N_x \times N_y \times N_z$ celdas unidad. Empleamos condiciones periódicas de contorno en las direcciones [100] y [010] (eje x e y respectivamente) que conforman planos paralelos a la superficie, pero no en la dirección perpendicular [001] (eje z o dirección de crecimiento). En el plano xy la supercelda de simulación se mantiene fija para formar una red cuadrada simple ($N_x = N_y$) de lado $N_x a$ con $a = 0,3866$ nm, el valor teórico de equilibrio en *bulk* a 50 K obtenido con este modelo.

III. RESULTADOS

Tamaño óptimo de la celda de simulación y parámetros de red promedios

En primer lugar determinamos el tamaño óptimo de la supercelda de simulación para películas de diferente espesor. La formación de dominios en películas FE resulta del compromiso entre la energía de los dominios en sí mismos y la de las DW, contribuciones que varían opuestamente con el tamaño de los dominios. Es decir, en films gruesos el tamaño de los dominios es mucho menor que el espesor, pero a medida que las películas son más delgadas, el tamaño de éstos disminuye con la raíz cuadrada del espesor (ley de potencia $1/2$) como predijo Kittel ya en 1946 para materiales ferromagnéticos,¹⁵ y por ello conocida como ley de Kittel. En sistemas en nanoescala como los aquí estudiados, este comportamiento puede variar debido a la aparición de estructuras complejas que combinan dominios con distinta orientación.

No es nuestro objetivo entender ese comportamiento, sólo nos interesa determinar el tamaño de la supercelda de simulación que contenga dos dominios estables con

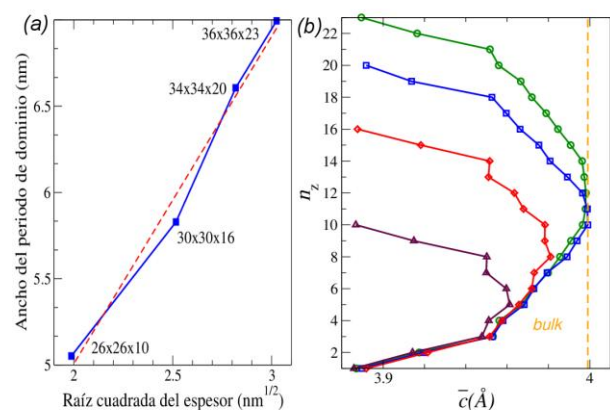


Figura 1. (a) Ancho de un periodo de dominio (considerando dos dominios de polarización opuesta) en función de la raíz cuadrada del espesor de películas de PbTiO_3 a $T=50\text{K}$ y de los tamaños de superceldas empleadas en unidades de parámetros de red. El comportamiento lineal se muestra con línea punteada. (b) Parámetro medio de red c en función del número de celda (n_z) desde una superficie a la otra, para diferentes espesores. El valor de bulk en las celdas centrales se alcanza en películas de espesor de $20c$ o más gruesas.

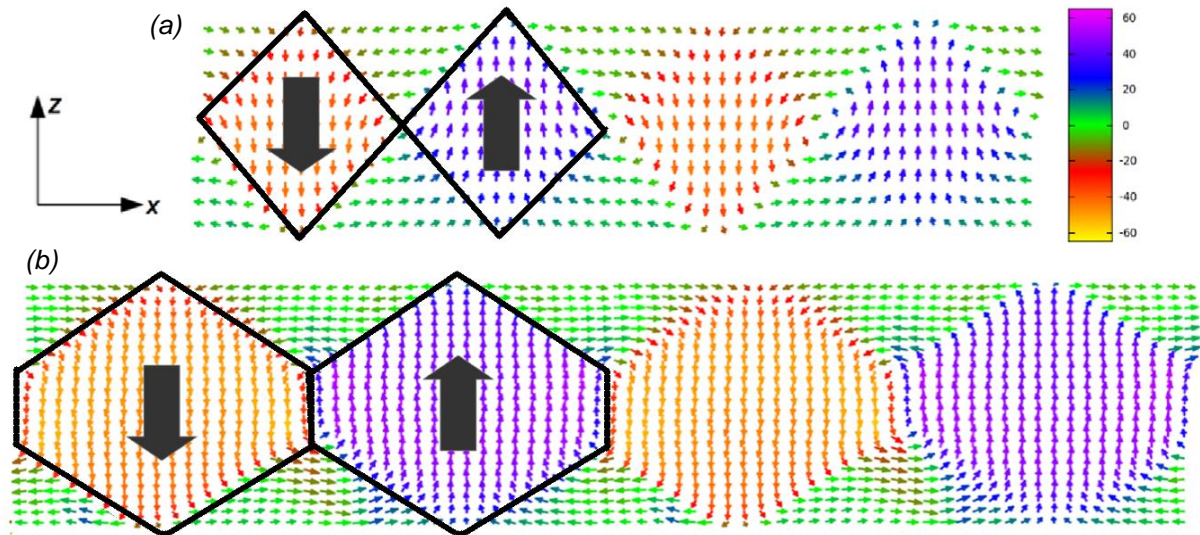


Figura 2. Mapa de polarizaciones celda por celda unidad, proyectadas sobre el plano xz para films de (a) 39 Å y (b) 92 Å de espesor. Las tonalidades indican los valores de la componente z . Se han delimitado dominios usando líneas gruesas, y la dirección de las flechas grandes indican un dominio UP (+ P_z) a la derecha y otro DOWN ($-P_z$) a la izquierda.

polarización a 180°. Entonces, para películas de un dado espesor, armamos superceldas de diferente tamaño lateral (N_x) y elegimos la de menor energía. Los tamaños óptimos de dominios encontrados para films de espesores de 4.0, 6.3, 7.9 y 9.2 nm (10, 16, 20 y 23 parámetros de red c , respectivamente) se muestran en la Fig. 1a en función de la raíz cuadrada del espesor, comprobando así el comportamiento de la ley de Kittel. Una vez determinados los tamaños laterales de las celdas de simulación, investigamos como varían los parámetros de red a través del espesor. Los parámetros promedios a y b en el plano se mantienen constantes al valor de volumen forzados por las condiciones mecánicas de contorno impuestas en los cálculos. Como muestra la Figura 1.b para películas de distinto espesor, el parámetro de red fuera del plano c al atravesar el film presenta un perfil simétrico de deformación debido a la existencia de dos superficies libres. Las celdas superficiales están comprimidas siendo casi cúbicas en la superficie, mientras que la tetragonalidad de la celda aumenta gradualmente hacia el interior del film hasta alcanzar el valor que tiene en volumen, recién en la décima celda desde la superficie. Es decir, en el centro en películas de espesores mayores a 20 celdas unidad se alcanza el comportamiento de volumen. Nuestros resultados para películas de 10 c de espesor pueden compararse con cálculos previos y concuerdan con resultados obtenidos usando este modelo,⁷ como así también de primeros principios.⁶

Morfología de dominios

Ahora analizamos las polarizaciones por celda unidad, centrándonos en películas de dos espesores en particular. La Fig. 2 muestra una vista lateral del mapa de P celda por celda en una película de 10 c de espesor (panel superior). Se puede observar que las P presentan flujos cerrados alrededor de centros. Más que un estado de vórtice (donde la orientación local de la P varía continuamente alrededor de centros geométricos), esta

configuración puede describirse como un *loop* de dominios a 90°. Justamente usando líneas gruesas hemos delimitado dominios con forma de rombo con P alternadas apuntando hacia arriba y abajo, perpendiculares a la superficie, dejando dominios triangulares con P casi paralela a la superficie, que completan el *loop*. Nuestros cálculos muestran que esta misma morfología de dominios se desarrolla en películas de mayor espesor hasta alcanzar 20 celdas unidad. En películas más gruesas, los centros se estiran en la dirección normal originando paredes de dominios a 180° que crecen con el espesor de la película. Estos dominios conocidos como de Landau-Lifshitz se visualizan en el panel inferior de la Fig. 2 para películas de 23 c de espesor.

Con respecto al tamaño de las DW, debemos señalar que aquellas de 180° en el centro de la película son muy angostas, de apenas 2 celdas unidad de espesor tal como se describen usualmente en trabajos teóricos. Sin embargo, las paredes inclinadas cercanas a la superficie son diferentes. En las de abajo (con respecto a la dirección de P), observamos que las P locales rotan en unas cuantas celdas unidades hasta colocarse perpendiculares, originando DW anchas que puede ser explicadas por la repulsión electrostática entre las P en el plano que se encuentran enfrentadas (*head-to-head*) en los límites de los dominios triangulares. En cambio en la parte de arriba, las paredes de dominios son estrechas ya que la rotación involucra únicamente 3 celdas unidad, debido a que las P en el plano presentan direcciones opuestas (*tail-to-tail*). Esta asimetría observada dentro de cada dominio a través del espesor es la responsable de que la película se encuentre deformada y se analiza en detalle debajo.

Propiedades locales de films de $PbTiO_3$

Continuando con la caracterización sistemática de propiedades locales, inspeccionamos dentro de cada dominio los valores de las polarizaciones, los campos

locales de deformación de la red y la rotación de los octaedros de oxígenos.

La Fig. 3 muestra los parámetros de red a (panel izquierdo) y c (panel central) a través del espesor de la película para los dos films considerados. Los perfiles simétricos de los valores promedios ya descritos se muestran con círculos. Sin embargo, al inspeccionar dentro de cada dominio (triángulos para dominios con $+P$ o UP , y rombos para dominios con $-P$ o $DOWN$) encontramos que los parámetros de red muestran perfiles notablemente no simétricos que dependen de la orientación de la P : los c están expandidos en la superficie inferior (respecto al sentido de P) y comprimidos en la superior, especialmente en las 2 celdas superiores. Como podemos observar, esta deformación es absorbida por los parámetros de red a (en la dirección que atraviesa los dominios), los cuales exhiben un comportamiento inverso a los de c .

De la misma manera, en el panel derecho graficamos los valores de la componente de la P en la dirección normal, P_z , mostrando valores promedio y en los centros de cada dominio.

El perfil simétrico de los P_z promedios esta de acuerdo con la tetragonalidad promedio de la red. Sin embargo,

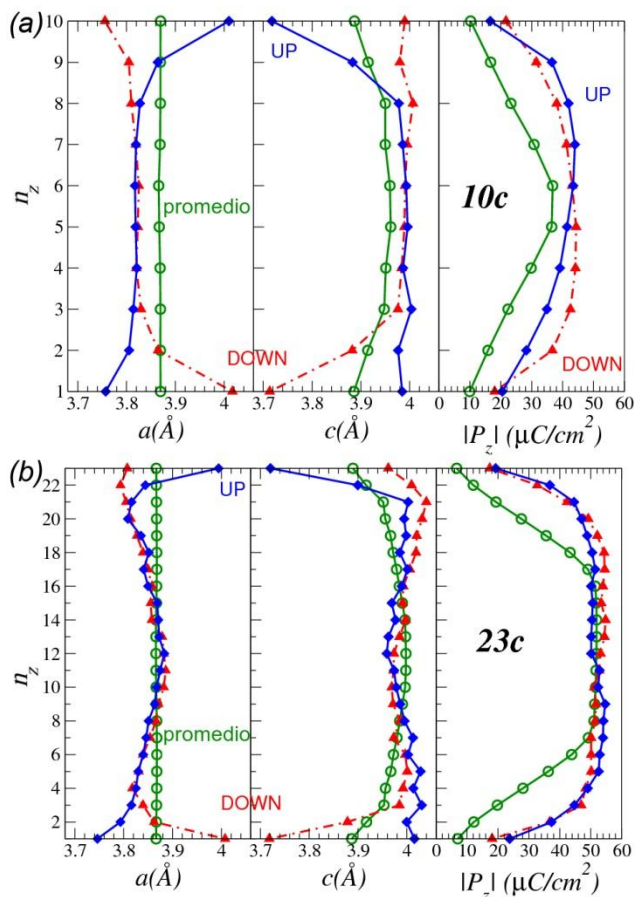


Figura 3. Parámetros tetragonales de red a , c , y módulo de la componente z de la polarización por celda unidad a través del espesor de la película según el número de plano atómico (n_z) numerado desde la superficie inferior a la superior. Los valores promedios en cada plano xy se muestran con círculos abiertos, y los valores en las celdas centrales de cada

dominio con diamantes para dominios UP y con triángulos para dominios $DOWN$.

perfiles casi simétricos se manifiestan en los centros de los dominios, contrario a la gran asimetría encontrada en los parámetros de red.

Un comportamiento similar también fue observado en las capas de $PbTiO_3$ que forman superredes de $PbTiO_3/SrTiO_3$ mediante cálculos de primeros principios.¹⁶

Por último, notamos que en las películas más delgadas si bien los valores promedios de c no alcanzaban el valor de *bulk* en el centro del film, en la zona superior de cada dominio existen celdas altamente tetragonales cuya P también es similar al valor de *bulk*. Es decir, la presencia de dominios deforma notablemente el film localmente y sus propiedades pueden diferir considerablemente de los valores promedios.

Finalmente analizamos la distribución local de la distorsión antiferrodistortiva que ha demostrado coexistir con la componente FE en la superficie. Esta incluye rotaciones del octaedro de oxígenos alrededor del eje z (AFD_z) con sucesivos movimientos en fase en la $[001]$, y su fuerza es descrita por el ángulo de rotación de los TiO_4 por celda contenidos en los planos paralelos a la superficie. En la Fig. 4a se muestran los octaedros de oxígeno indicando el ángulo y el sentido de rotación de cuatro celdas superficiales en el plano xy .

Analizamos ahora las AFD_z en los dos films de interés. La Fig 4b y 4c representa los ángulos de rotación absoluta celda por celda desde la superficie inferior a la superior de la película para diferentes regiones: para las celdas centrales de los dominios UP y $DOWN$ y en aquellas que cruzan a la pared de 180° o centro de *loop* de dominios de 90° según corresponda (que incluyen las zonas triangulares y paredes de 180° para el de $23c$). Este gráfico muestra también los valores promedios por plano xy .

Al observar la variación de los promedios y los centros de los dominios en la dirección z encontramos que en las celdas superficiales los octaedros rotan un ángulo $\sim 13^\circ$, y esta distorsión decae en las capas atómicas internas: aunque casi se anula en la segunda capa, se recupera en la tercera, y continúa decayendo lentamente hasta alcanzar el valor de *bulk* de $\sim 1^\circ$ en la onceava capa para un espesor de $23c$. Notar que películas de $10c$ de espesor en cambio no alcanzan este valor en el plano central, debido a que los efectos superficiales todavía son apreciables. Además, para este caso los planos centrales perciben la contribución a la rotación debida a ambas superficies, lo que explica los mayores valores del cuarto y quinto plano de TiO_2 superiores respecto a los de $23c$. Estos resultados concuerdan con los promedios obtenidos para las tres primeras capas en cálculos previos realizados usando primeros principios⁶ y también este modelo⁷, demostrando que el valor de rotación depende de la distancia a la superficie, pero sin hacer referencia al efecto producido por el tamaño de la película o la estructura de dominios.

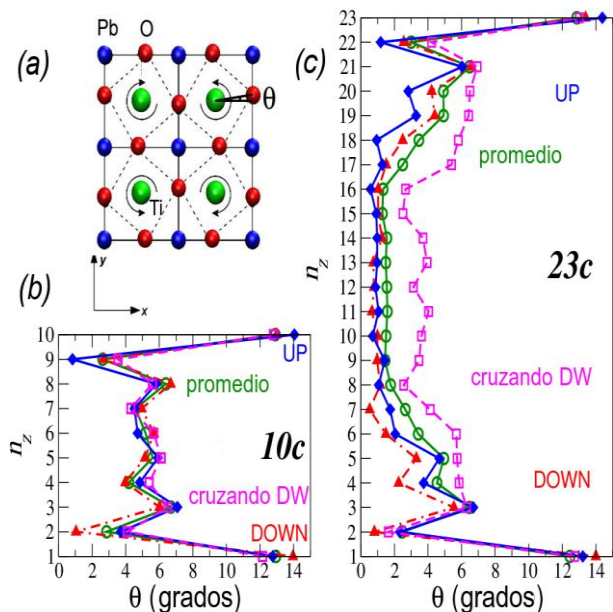


Figura 4. a) Vista superior del patrón de rotación de octaedros de oxígenos en cuatro celdas unidad vecinas mostrando la distorsión AFD_z e indicando el ángulo de rotación (θ). Ángulos de rotación promedios, en el centro de cada dominio y cruzando la pared de dominio en los planos xy desde la superficie inferior a la superior de la película, para espesores de b) 39 Å (10c) y c) 92 Å (23c).

Al examinar particularmente las celdas superiores del dominio UP vemos que evidencian una menor c que las del DOWN (superficie opuesta) o sus vecinas, por lo que su valor de rotación es mayor en $\sim 1^\circ$. Esto es debido a la diferente naturaleza en la unión de paredes de 90° , la cual se explica anteriormente, y también a que en las primeras celdas del DOWN el cambio de deformación es más gradual haciendo que el valor de rotación no sea diferente al promedio en el plano.

A partir del segundo plano hacia la mitad del film se observa que las regiones triangulares o celdas sobre la pared de 180° presentan mayor rotación que en los centros de dominios. En las DW de 180° , la rotación también está presente con un ángulo de $\sim 4^\circ$, que no se evidencia en los centros de dominios donde el valor de rotación decae hasta alcanzar $\sim 1^\circ$. Esto es debido a que en estos últimos las celdas son altamente, lo que favorece la distorsión FE frente a la AFD, a diferencia de las paredes que se encuentran distorsionadas para permitir el cambio abrupto de dirección de P.

En resumen, comprobamos que la rotación de octaedros varía con el espesor en los rangos estudiados y dependen de la distancia a la superficie, la morfología de dominios y la ubicación dentro del film de PTO.

IV. CONCLUSION

Hemos caracterizado en forma sistemática propiedades locales de películas libres del ferroeléctrico $PbTiO_3$ en condiciones de circuito abierto que implican la formación de dominios. Para ello usamos un modelo atómico de capa-carozo y realizamos simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Se estudiaron películas de espesores

entre 10 y hasta 23 parámetros de red, con la ventaja de incluir tamaños laterales grandes que permiten estudiar estructuras de dominios, aún computacionalmente inaccesibles de tratar con métodos de primeros principios. Encontramos que las estructuras de dominios dependen del espesor de las películas: para menores de 20 parámetros de red, observamos flujos cerrados de P. Para espesores mayores, encontramos dominios tipo Landau-Lifshitz con P perpendiculares a la superficie y alternadas, completados con dominios de P en el plano cercanos a la superficie.

Asimismo encontramos que la estructura de dominios distorsiona localmente la película, similar a la producida por la presencia de la superficie. Por ejemplo, en el centro de un dominio con P perpendicular a la superficie el parámetro de red local c fuera del plano está expandido (contraído) en la superficie inferior (superior) respecto a la orientación de la P, diferente al comportamiento simétrico que muestra el parámetro de red promedio.

Nuestros resultados muestran también que los efectos superficiales tales como las distorsiones antiferrodistorsivas y la rotación de la P hacia el plano xy con la generación de dominios de 90° , afectan hasta 10 capas atómicas en el interior de la película. Adicionalmente encontramos que las rotaciones persisten en las interfases de dominios.

V. REFERENCIAS

- 1 - J. Scott, Science **315**, 954 (2007).
- 2 - G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, and J. Scott, Rev. Mod. Phys. **84**, 119 (2012).
- 3 - K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li, a Sharan et.al., Science **306**, 1005 (2004).
- 4 - S. Streiffer, J. Eastman, D. Fong et.al, Phys. Rev. Lett. **89**, 067601 (2002).
- 5 - Meyer, B., and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **63**, 205426 (2001).
- 6 - Bungaro and K. Rabe, Phys. Rev. B **71**, 1 (2005).
- 7 - M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni, Phys. Rev. B **72**, 014110 (2005).
- 8 - R.K. Behera, B.B. Hinojosa, S.B. Sinnott, A. Asthagiri, and S.R. Phillpot, J. Phys. Condens. Matter **20**, 395004 (2008).
- 9 - B.-K. Lai, I. Ponomareva, I. A. Kornev, L. Bellaiche, and G. J. Salamo, Phys.Rev.B **75**, 085412 (2007).
- 10 - P. Aguado-Puente and J. Junquera, Phys.Rev.Lett. **100**, 177601 (2008).
- 11 - T. Shimada, K. Wakahara, Y. Umeno, and T. Kitamura, J. Phys. Condens. Matter **20**, 325225 (2008).
- 12 - B. Meyer and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 104111 (2002).
- 13 - M. Sepliarsky, Z. Wu, A. Asthagiri, and R. E. Cohen, Ferroelectrics **301**, 55 (2004).
- 14 - W. Smith and T. R. Forester, computer code DL-POLY, Daresbury and Rutherford Appleton Laboratory, Daresbury, England.
- 15 - C. Kittel, Phys. Rev. **70**, 965 (1946).
- 16 - P. Aguado-Puente and J. Junquera, Phys. Rev. B **85**, 1 (2012).