

Diss. ETH No. 10095

**LIQUID PHASE EPITAXY OF PARA- AND
FERROELECTRIC $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

ROLAND GUTMANN

Dipl. Min., University of Freiburg (FRG)
born 29. of August 1958
citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. P. Günter, referee

Prof. Dr. N. Setter, coreferee

1993

Abstract

In the present work *liquid phase epitaxy* (LPE) was successfully applied for the deposition of para- and ferroelectric $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) films on cubic KTaO_3 substrates. In a first step the dissolution and crystallization behaviour of KTN in different high temperature solutions was investigated. Preliminary growth experiments from isothermal, supercooled KTN solutions using KF, K_2O or K_2MoO_4 as a solvent showed an epitaxial growth of KTN on KTaO_3 substrates.

The growth of pure and doped KTaO_3 substrate crystals was performed from a $\text{KTaO}_3/\text{K}_2\text{O}$ melt using the top seeded solution method. The crystal quality and the physical properties of the oriented, cut and high quality polished substrates were determined by different characterization methods, e.g. optical and electron microscopy, x-ray investigations, electron probe microanalysis, channeling experiments, dielectric and conductivity measurements.

Epitaxial growth on cm^2 size substrates was achieved by the vertical dipping method using a self-built liquid phase epitaxy apparatus provided with three separate heating zones, crucible rotation, temperature stabilization and atmosphere control. This apparatus was used to study the growth modes for different supersaturation conditions and substrate orientations, and to investigate the influences of the growth time or the addition of additives on the film quality. Further topics of research were the exploration of the effective distribution coefficient for Nb at varying Nb concentrations of the solution or at different growth temperatures as well as the reduction of the lattice constant misfit by a successive increase of the NaF content of KF/NaF/KTN solution, yielding Na doped lattice fitted para- or ferroelectric KTN films.

For the basic characterization of the epitaxial KTaO_3/KTN system different analytical methods were used. The film surface morphology, film thickness and its variation were determined by optical and electron microscopy and Rutherford backscattering spectrometry. The chemical composition and homogeneity were investigated by Auger electron spectroscopy, electron probe microanalysis, electron spectroscopy for chemical analysis, Rutherford backscattering spectrometry and proton induced x-ray emission spectroscopy. The reduction of the lattice constant misfit between the KTaO_3 substrate and para- or ferroelectric KTN films was verified by optical microscopy and high resolution x-ray scans. The crystal quality of the epitaxial films and of the substrate/film interface were explored by channeling experiments, optical and electron microscopy and x-ray rocking curve measurements. In addition, material-specific defect studies connected with the blue colouration of KTN films grown from KF containing solutions were performed

by electron paramagnetic resonance, electron spectroscopy for chemical analysis, optical spectroscopy and positron annihilation.

Similar to KTN bulk crystals, μm thick epitaxial films of KTN should also display a variable, composition dependent, para- to ferroelectric phase transition temperature. For this reason detailed dielectric permittivity measurements on nonlattice fitted as well as lattice fitted KTN films have been performed. In the ferroelectric state, the switching of the spontaneous polarization between different directions was observed by making hysteresis measurements. Because of the arbitrary orientation of the spontaneous polarization along any of the crystallographic main axes, a poling procedure was necessary. The effectiveness of the poling was evaluated by optical microscopy, pyroelectric measurements and nonlinear optical investigations.

Due to a substantial improvement of the crystal quality by lattice fitting, the first optical investigations on cubic and tetragonal (ferroelectric) KTN films became possible. The optical absorption behaviour for blue coloured, pure and doped colourless films between UV and near IR was investigated by optical spectroscopy. The refractive index of pure and Na doped (lattice fitted) films was measured by optical waveguiding experiments. Nonlinear optical and electro-optical measurements on poled films resulted in a first evaluation of the optical quality and indicated the future steps to improve the quality of the para- and ferroelectric epitaxial KTN films.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die erfolgreiche Abscheidung von gitterangepassten para- und ferroelektrischen epitaktischen Schichten von $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) auf kubischen KTaO_3 Substraten mittels Flüssigphasen-Epitaxie (LPE). Für die effiziente Bewertung möglicher Hochtemperatur-Lösungsmittel wurde ein speziell konzipierter Beobachtungsofen entwickelt und mehrere in Frage kommende Lösungsmittel in Bezug auf das Auflösungs- und Kristallisations-Verhalten von KTN erprobt. Erste epitaktische Wachstumsversuche aus isothermal unterkühlten KTN-haltigen KF, K_2O oder K_2MoO_4 Lösungen zeigten die Bildung von einkristallinen Schichten von KTN auf KTaO_3 .

Die Herstellung von reinen sowie dotierten KTaO_3 Substratkristallen erfolgte aus $\text{KTaO}_3/\text{K}_2\text{O}$ Schmelzen nach der "top-seeded solution" Methode. Durch die systematische Variation der Wachstumsparameter und die Modifikation der Züchtungsapparatur konnte die Kristallqualität der Substratkristalle erheblich gesteigert werden. Die cm^3 großen, farblosen und transparenten Kristalle wurden zu Substraten mit geeigneter Orientierung zersägt, poliert und in Bezug auf Kristallqualität und physikalischer Eigenschaften charakterisiert. Als Analyse-Techniken kamen die üblichen mikroskopischen und spektroskopischen festkörperphysikalischen Methoden zur Anwendung. Einen Aufschluß über das physikalische Verhalten in Bezug einer späteren Verwendung als Substratmaterial ergaben dielektrische Messungen und Leitfähigkeits-Untersuchungen.

Für die kontrollierte Abscheidung epitaktischer Schichten auf cm^2 großen Substraten wurde eine problemspezifische LPE Apparatur mit drei getrennten Heizzonen, Tiegelrotation, Temperaturstabilisierung und Atmosphärenkontrolle aufgebaut. Diese Apparatur erlaubte die Untersuchung des Wachstumsverhaltens in Abhängigkeit der Substratorientierung und der Übersättigung. Durch gezielte Wachstumsexperimente war es auch möglich Informationen über den Einfluß der Wachstumszeit oder die Zugabe von Additiven auf die Kristallqualität zu untersuchen. Die Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten von Nb als Funktion des Nb-Gehalts der Lösung und der Wachstumstemperatur ergab im weiteren Sinne vergleichbare Resultate wie für die KTN "bulk"-Kristallzüchtung.

Die qualitative Verbesserung der epitaktischen Schichten durch optimierte Abscheidung ermöglichte die Beobachtung von Gitterrelaxations-Defekten an der Substrat/Schicht Grenzfläche. Diese Defekte, verursacht durch unterschiedliche Gitterkonstanten, galt es im Hinblick auf spätere pyroelektrische und optische Anwendungen zu vermeiden. Eine gründliche Abwägung der verschiedenen Anpassungsmethoden in Bezug auf ihre Durchführbarkeit führte zu dem Entschluß, die Gitterkonstanten der para- oder ferro-

elektrischen Schichten durch eine geeignete, der Zusammensetzung entsprechende Dotierung zu verkleinern und an die Gitterkonstante des Substrats anzupassen. Die experimentelle Durchführung dieser Idee ließ sich an Hand einer erfolgreichen Dotierung der KTN Schichten mit Na demonstrieren. Eine definierte Zugabe von NaF zu KF/KTN Lösungen ergab Na-dotierte Schichten mit nahezu unveränderten physikalischen Eigenschaften.

Neben der Herstellung der epitaktischen Schichten sowie deren Gitteranpassung stellt die Analyse des epitaktischen KTaO_3/KTN Systems ein äquivalenter Teil dieser Arbeit dar. Dazu wurden folgende analytische Techniken verwendet: Licht- und Elektronenmikroskopie und Rutherford backscattering spectrometry für die Bestimmung der Oberflächenmorphologie und der Schichtdicke; Lichtmikroskopie und hochauflösende Röntgendiffraktion für die Verifizierung der Reduktion der Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Schicht; Channeling Experimente, Licht- und Elektronenmikroskopie und Röntgenstrahl Rocking Kurven für die Erforschung der Kristallqualität der Schicht und der Substrat/Schicht Grenzfläche, sowie electron paramagnetische resonance, electron spectroscopy for chemical analysis, optische Spektroskopie und Positron Annihilation zur Erklärung der Entstehung der Blaufärbung von aus KF Lösungen abgeschiedenen KTN Schichten.

Umfangreiche dielektrische Messungen an μm -dicken, reinen und Na dotierten (gitterangepassten) KTN Schichten ergaben eine zu "bulk"-Kristallen ähnliche, variable, vom Nb Gehalt abhängige para-/ferroelektrische Phasenumwandlungs-Temperatur. Weiterhin zeigten ferroelektrische KTN Schichten im Einfluß von stärkeren elektrischen Wechselfeldern ein Umklappen der Spontanpolarisation (ferroelektrische Hysterese). Die willkürliche Orientierung der Spontanpolarisation entlang der kristallographischen Hauptachsen erforderte ein Polen der dünnen KTN Schichten. Der Einfluß und die Auswirkung von unterschiedlichen elektrischen Felder bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Curie Temperatur wurde mittels einem Polarisationslichtmikroskop kontrolliert und durch pyroelektrische sowie nichtlinear optische Messungen verifiziert.

In Folge einer beträchtlichen Verbesserung der Kristallqualität durch die Gitteranpassung konnten erste optische Untersuchungen an kubischen und tetragonalen (ferroelektrischen) KTN Schichten durchgeführt werden. Optische Spektroskopie (UV bis IR) ergab einen Aufschluß über das Absorptionsverhalten von blau gefärbten sowie reinen und dotierten farblosen Schichten. Wellenleitungsexperimente dienten zur Bestimmung der Brechungsindizes von reinen und Na-dotierten Schichten und der Kristallqualität. Abschließende nichtlinear und elektro-optische Messungen an gepolten, ferroelektrischen Schichten dienten der Bestimmung der Kristallqualität und definierten die zukünftigen Schritte im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Schichtqualität.