



Doctoral Thesis

## Synthesis and Properties of Functional Nanoparticle Thin Films

**Author(s):**

Erdem, Derya

**Publication Date:**

2016

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010665910> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23392

# Synthesis and Properties of Functional Nanoparticle Thin Films

A thesis submitted to attain the degree of  
**DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH**  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by  
**DERYA ERDEM**

M.Sc. Metallurgical & Materials Engineer, METU, Turkey  
born on 05.09.1986  
citizen of Turkey

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Markus Niederberger  
Prof. Dr. Laura J. Heyderman  
Prof. Dr. Jennifer L. M. Rupp  
Prof. Dr. Vanessa Wood  
Dr. Nicolas Pilet

2016

## Abstract

In this work, a versatile and generalized liquid phase thin film deposition technique, which relies on spin coating of preformed nanoparticle dispersions, is elaborated and exemplified on various multifunctional systems. Existing deposition methodology is engineered and optimized for fabrication of various thin film materials on a wide composition and thickness range, in order to address different application requirements with a single low-cost approach. In the framework of this thesis, a brief explanation of the physical effects is presented in chapter 1 to construct the theoretical background for the understanding of the targeted functionalities in the final thin films. Subsequently, in chapter 2, the essence of the method is shown on crack free ferroelectrically switchable  $\text{BaTiO}_3$  thin films of macroscopically controlled thickness. The origin of the cracking issue and related thickness threshold during colloidal deposition of thin films is identified as the incomplete outgassing of the organics at the sintering step. Pre-removal of organics in a calcination step at a carefully elaborated temperature aids removal of harsh tensile stresses, which would otherwise lead to crack formation during sintering. As a proof of concept, 3  $\mu\text{m}$  thick crack free  $\text{BaTiO}_3$  thin films are successfully deposited via repeated spin coating-calcination cycles followed by one sintering step. The ferroelectric switching characteristics of the final films are unambiguously proven by the aid of piezoresponse force microscopy. In chapter 3, the methodology is extended to fabricate crack free  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  nanocomposite thin films in 30-90 wt%  $\text{SiO}_2$  composition range for magnetic and magneto-optical applications. It is shown that via  $\text{SiO}_2$  incorporation, refractive index, band gap and absorption coefficients can be tuned effectively, which facilitates the integration of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  based nanostructured thin films into optical systems. Moreover, perpendicular magnetic anisotropy was maintained in thin films of up to 50 wt%  $\text{SiO}_2$  content, owing to in-plane tensile stresses imposed from the substrate as a result of constrained sintering conditions. In chapter 4, as a state of art of the presented deposition technique,  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  based strain mediated magnetoelectric heterostructures are fabricated on a wide thickness and composition range and in two different connectivity schemes to achieve coupling between the ferroelectric and ferromagnetic orders of the composite. For the first composite geometry,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  has been dispersed into  $\text{BaTiO}_3$  matrix of 5-50 wt%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  content, while in the other geometry, multilayered heterostructures are formed via alternating stacks of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  on top of each other. It is shown by the aid of high resolution transmission electron microscopy analysis that formation of intermetallics and smearing of the interfaces in final sintered films for both composite geometries is avoided, which is a prerequisite for an efficient strain mediated magnetoelectric coupling. Impedance and switching spectroscopy measurements on the co-dispersed  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite thin films point out that only dilute samples of less than 10wt%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  content can be electrically poled. In addition, magnetic measurements prove the presence of superparamagnetic order in these dilute composites. Finally, the X-ray magnetic circular dichroism measurements at Fe edge indicated formation of an in-plane easy magnetic axis with congruent formation of an out-of-plane hard magnetic axis upon in-plane electrical poling. This shows that strain mediated voltage control of magnetic order at ambient conditions is enabled in nanoparticle based liquid phase processed films, which is shown for the first time for this type of films in the literature to the best of our knowledge. In chapter 5, the presented low-cost thin film deposition approach for systems of various functionalities is concluded with an additional outlook regarding potential applications and device implementation.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine vielseitige und allgemein anwendbare Flüssigphasendünnschichtabscheidetechnik entwickelt und beispielhaft an verschiedenen multifunktionalen Systemen eingesetzt, die auf dem Spincoaten von vorgeformten Nanopartikeldispersionen basieren. Ein existierendes Abscheidungsverfahren wird für die Herstellung von verschiedenen Dünnschichtmaterialien mit breitem Zusammensetzungs- und Dickenbereich verwendet, um Anforderungen unterschiedlicher Anwendungen mit einer einzigen, günstigen Methode gerecht zu werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden im ersten Kapitel kurz physikalische Effekte erläutert, um den theoretischen Hintergrund für das Verständnis der beabsichtigten Funktionalitäten der fertigen Dünnschichten zu haben. Anschliessend, in Kapitel 2, werden die Grundmechanismen des Beschichtungsverfahrens an rissfreien, ferroelektrisch schaltbaren  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschichten, mit makroskopisch kontrollierbarer Dicke, gezeigt. Die Ursache eines Rissproblems und des damit verbundenen Dickenlimits während der kolloidalen Abscheidung von Dünnschichten, wurde als unvollständiges Ausgasen der Organik während des Sinterschrittes identifiziert. Die vorherige Entfernung der Organik in einem Kalzinierungsschritt bei einer präzise bestimmten Temperatur hilft bei der Entfernung von zerstörerischen Zugspannungen, welche ansonsten zur Entstehung von Rissen bei der Sinterung führen würden. Als ein Machbarkeitsnachweis, wurden 3  $\mu\text{m}$  dicke, rissfreie  $\text{BaTiO}_3$  Dünnschichten erfolgreich mit Hilfe wiederholtem Spincoatings und Kalzinierens, gefolgt von einem einzelnen Sinterungsschritt, abgeschieden. Die Charakteristika des ferroelektrischen Schaltens der fertigen Filme werden mit Hilfe von Piezoresponse Kraftmikroskopie gezeigt. Im 3. Kapitel ist das Verfahren für die Herstellung von rissfreien  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  Nanokompositdünnschichten erweitert worden, die einen  $\text{SiO}_2$  Gehalt zwischen 30 und 90 Gew% aufweisen und für magnetische und magnetooptische Anwendungen geeignet sind. Es wird gezeigt, dass mit der Einbettung von  $\text{SiO}_2$  der Brechungsindex, die Bandlücke und der Absorptionskoeffizient effektiv eingestellt werden kann, was eine Verwendung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  basierten nanostrukturierten Dünnschichten in optischen Systemen vorantreibt. Des Weiteren wurde eine senkrechte magnetische Anisotropie in Dünnschichten mit bis zu 50 Gew%  $\text{SiO}_2$  beibehalten, die durch Zugspannungen erzeugt wurden, welche vom Substrat, auf Grund der einschränkenden Sinterbedingungen, verursacht wurden. In Kapitel 4 werden, als modernes Beispiel des gewählten Beschichtungsverfahrens,  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  basierte belastung vermittelte magnetoelektrische Heterostrukturen in einem ausgedehnten Dicken- und Zusammensetzungsbereich und in zwei verschiedenen Verknüpfungsarten hergestellt, um eine Kupplung zwischen den ferroelektrischen und ferromagnetischen Strukturen des Komposites zu erreichen. Während in der ersten Kompositgeometrie  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  in  $\text{BaTiO}_3$  mit bis zu 50 Gew% dispergiert wurde, wurden in der zweiten Geometrie Multischichtheterostrukturen mit aufeinander abgeschiedenen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Schichten hergestellt. Es wird mit Hilfe von hochauflösenden, transmissionsmikroskopischen Analysen gezeigt, dass die Bildung von intermetallischen Phasen und das Verschmieren der Phasengrenze im fertig gesinterten Film für beide Kompositgeometrien verhindert wurden, was eine Voraussetzung für eine effektive, belastung vermittelte magnetoelektrische Kupplung ist. Impedanzspektroskopische und Schaltungs-spektroskopische Messungen an den codispersierten  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanokompositdünnschichten zeigen, dass nur verdünnte Proben mit weniger als 10 Gew%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  elektrisch gepolt werden können. Zusätzlich beweisen magnetischen Messungen das Vorhandensein von superparamagnetischer Ordnung in diesen verdünnten Kompositen. Zuletzt deuten Röntgen-magnetische circular dichroismus-Messungen, bei einer elektrischen Polung der Probe horizontal zur Probenebene, auf die

Bildung einer magnetischen Easy-Achse horizontal zur Probenebene mit gleichzeitiger Bildung einer hart magnetischen Achse senkrecht zur Probenebene. Dies zeigt, dass Belastung vermittelte Spannungskontrolle von magnetischer Ordnung bei Normalbedingungen in nanopartikelbasierten flüssigphasenprozessierten Filmen möglich ist. Unserem Wissen nach wird dies hier zum ersten Mal für diesen Typ von Film in der Literatur beschrieben. In Kapitel 5 wird das hier vorgestellte günstige Dünnfilmabscheideverfahren für Systeme mit verschiedenen Funktionalitäten noch einmal zusammengefasst und ein Ausblick hinsichtlich möglicher Anwendungen und Device-Implementierung gegeben.