

Diss. ETH No. 14048

Piezoresponse scanning force microscopy of ferroelectric domains

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zürich

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

M. Abplanalp
Dipl. Phys. University of Bern
born July 31, 1970
citizen of Meiringen (BE)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Günter, examiner
Prof. Dr. J. Fousek, co-examiner

January 2001

Abstract

Ferroelectric domains play an essential role in all applications of ferroelectric materials. These are for example sensors, microelectromechanical systems (MEMS), and integrated optical systems. The prime interest in recent years is, however, in non-volatile random access memories (FRAM) based on thin ferroelectric films. In order to be competitive the storage elements should have sub-micron dimension. This requires substantial improvement in the understanding of the basic properties at the nanometer length scale. Especially the domain nucleation and growth processes in ferroelectrics is of key importance. As the optical methods are limited by diffraction, novel high resolution techniques are required. The scanning force methods refined or introduced during this thesis offer the required high resolution together with high sensitivity.

In this thesis experimental and theoretical evidence for the origin of the force acting on the tip, the cantilever deflection, and the image contrast mechanisms is given for various SFM operation modes. For imaging ferroelectric domains the best suited SFM technique is the piezoresponse SFM that is performed with the tip in contact with the sample. It is shown unambiguously that the contrast between domains of different spontaneous polarization results exclusively from the difference in the inverse piezoelectric response. In this work the piezoresponse SFM is extended in such a way as to determine the spontaneous polarizations in all three coordinate directions during a single scan. This allows for the reconstruction of the spontaneous polarization vector in three dimensions.

The spontaneous growth of domains nucleating upon cooling through the Curie point in triglycine sulfate and barium titanate samples is investigated in detail using the mentioned SFM technique. Just below the Curie point the domains have sub-micron dimensions. Also the spontaneous polarization is small in the case of second-order phase transitions. The involved processes can only be investigated due to the high resolution and high sensitivity of piezoresponse SFM.

Even more interesting is the case where the domains are intentionally created by switching the spontaneous polarization by means of an electric field between the SFM tip and a counter electrode below the sample. This allows to create any desired pattern of domains. The ability to use the same tip for domain switching and imaging is another advantage of the piezoresponse SFM. The domains formed in this way vary in size from 100 nm to

10 μm depending on the value of the voltage and the time the voltage has been applied. Given a magnitude of the applied switching field, energy minimization leads to a stable domain having a specific size. The theoretically predicted size depends on the applied electric field in much the same way as found experimentally. The switched domains are stable in thin films of barium titanate but not in bulk crystals.

An additional parameter influencing the domain formation is the mechanical stress applied by the SFM tip, which can lead to a second order switching mechanisms called ferroelastoelectric switching. The driving force between domains of different piezoelectric coefficients is the simultaneous application of stress and electric field. Despite having been predicted theoretically several years ago, it was never observed before in a ferroelectric material. Using piezoresponse SFM we demonstrate ferroelastoelectric switching in barium titanate thin films. The effect leads to a spontaneous polarization opposite to the switching electric field, that is opposite to the polarization obtained by normal ferroelectric switching. This has important technological implications because the critical stress leading to ferroelastoelectric switching must not be exceeded in ferroelectric devices.

Zusammenfassung

Ferroelektrische Domänen spielen eine wichtige Rolle in allen Anwendungen von ferroelektrischen Materialien. Solche Anwendungen sind z.B. Sensoren, mikroelektromechanische Systeme (MEMS) und integrierte optische Systeme. Das Hauptinteresse in den letzten Jahren lag aber bei den permanenten Speicherelementen (FRAM), welche auf dünnen ferroelektrischen Schichten beruhen. Um konkurrenzfähig zu sein, müssen die Speicherelemente Abmessungen unter einem Mikrometer aufweisen. Dies erfordert wesentliche Verbesserungen im Verständnis der grundlegenden Vorgänge im Nanometerbereich. Eine Schlüsselbedeutung kommt dabei insbesondere der Bildung von Domänen sowie deren Wachstum zu. Da die optischen Methoden durch die Beugung in der Auflösung limitiert sind, werden neue höchstauflösende Techniken benötigt. Die Methoden der Rasterkraftmikroskopie (SFM), welche während dieser Dissertation eingeführt oder weiterentwickelt wurden, bieten die benötigte hohe Auflösung zusammen mit einer hohen Empfindlichkeit.

In dieser Dissertation werden die auf die Spitze einwirkenden Kräfte, die Verbiegung des Federbalkens und die Kontrastmechanismen für verschiedene Betriebsarten des Kraftmikroskopes hergeleitet und mit Experimenten verglichen. Für das Abbilden von ferroelektrischen Domänen wird das Kraftmikroskop am besten im Kontaktmodus betrieben und dabei die piezoelektrische Deformation gemessen. Es wird schlüssig gezeigt, dass der Kontrast zwischen Domänen verschiedener Spontanpolarisation durch die unterschiedliche piezoelektrische Deformation zustande kommt. Während dieser Arbeit wurde die Methode ausgebaut, so dass nun die Spontanpolarisation in allen drei Richtungen während eines einzigen Durchganges bestimmt werden kann. Dies ermöglicht die Rekonstruktion des Vektors der Spontanpolarisation in drei Dimensionen.

Das Wachstum von Domänen, welche bei der Abkühlung durch den Curie Punkt entstehen, wurde für Triglycine-Sulfat und Bariumtitanat im Detail untersucht. Dazu wurde die erwähnte Betriebsart eines Kraftmikroskopes benutzt. Knapp unterhalb des Curie Punktes weisen die Domänen Abmessungen unter einem Mikrometer auf. Auch ist die Spontanpolarisation bei Phasenübergängen zweiter Ordnung klein. Die zugrunde liegenden Prozesse können nur dank der hohen Auflösung und der hohen Empfindlichkeit der verwendeten SFM-Methode untersucht werden.

Noch interessanter ist der Fall, bei dem die Domänen gezielt durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen der Spitze und einer Gegenelektrode unterhalb der Probe kreierte werden. Dies erlaubt beliebige Muster von Domänen herzustellen. Die Möglichkeit, dieselbe Spitze für das Schalten der Domänen und für deren Nachweis zu verwenden, ist eine weitere Stärke der verwendeten SFM-Methode. Die so geformten Domänen variieren in ihrer Grösse je nach angelegter Spannung und Expositionszeit zwischen 100 nm und 10 μm . Für ein gegebenes elektrisches Feld führt die Minimierung der Energie auf eine stabile Domäne mit bestimmter Grösse. Die theoretisch gefundene Grösse hängt in derselben Weise vom elektrischen Feld ab wie dies auch experimentell beobachtet wird. Die umgeklappten Domänen sind in dünnen Filmen aus Bariumtitanat stabil, nicht aber in Kristallen.

Ein zusätzlicher Parameter, welcher die Bildung von Domänen beeinflusst, ist die mechanische Spannung, welche von der Spitze des Kraftmikroskopes induziert wird. Diese kann zu einem Umklappmechanismus zweiter Ordnung namens ferroelastoelektrisches Umklappen führen. Die treibende Kraft zwischen Domänen unterschiedlicher Spontanpolarisation ist das gleichzeitige Anlegen von mechanischer Spannung und elektrischem Feld. Obwohl vor mehreren Jahren theoretisch vorhergesagt, wurde dieser Effekt nie zuvor in einem ferroelektrischen Material beobachtet. Mittels Kraftmikroskopie demonstrieren wir ferroelastoelektrisches Umklappen in Bariumtitanat-Dünnschichten. Der Effekt führt zu einer Spontanpolarisation, welche dem elektrischen Feld entgegengerichtet ist und ist somit entgegengesetzt der Polarisation, wie sie durch ferroelektrisches Umklappen erhalten wird. Dies hat insofern wichtige technologische Konsequenzen, als die kritische mechanische Spannung, welche zu ferroelastoelektrischem Umklappen führt, in ferroelektrischen Geräten nicht überschritten werden darf.