

Projeto de Iniciação Científica para bolsa PIBIC/CNPEM

Estudos de defeitos induzidos por pressão uniaxial em filmes finos epitaxiais por espalhamento difuso de raios X

Pesquisador responsável: Guilherme Calligaris
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

INTRODUÇÃO

Atualmente, já é bastante difundido na área de ciência de materiais o conhecimento de quão relacionadas estão as propriedades de materiais de importância tecnológica com as suas estruturas cristalinas. O exemplo típico é a comparação entre diamante e grafite, que, a simetria presente entre seus átomos dita suas distintas propriedades mesmo sendo eles formados somente por carbono. Fica clara então, para ciência de materiais e física da matéria condensada, a importância de se ter controle sobre tal simetria na busca do entendimento entre estrutura e propriedades macroscópicas, i.e. aquelas que sempre se busca otimizar, como magnetorresistência colossal, supercondutividade, e multiferroicidade, para citar alguns.

No entanto, além dos “picos de Bragg” largamente utilizados para resolver as estruturas desses materiais, um resultado de difração de raios X (XRD) pode incluir o espalhamento difuso partindo de artefatos que se diferenciam da rede cristalina “perfeita”. Considerando que cristais “reais” sempre apresentam alguma característica que localmente se diferencia da estrutura “média” revelada por picos de Bragg, nos últimos anos [1-5] vêm se destacando a importância de se considerar todo o espalhamento obtido durante um experimento de XRD, i.e., considerar a baixa distribuição de intensidade normalmente ignorada entre os fortes picos observados. Um exemplo é mostrado na **Figura 1**, onde uma

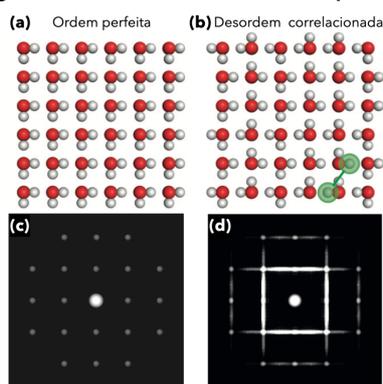


Figura 1 | (a) Materiais perfeitamente ordenados resultam em um espalhamento apenas localizado nos picos de Bragg, (c). No entanto, materiais reais apresentam algum nível de desordem (defeitos, etc.), (b), que causam espalhamento difuso entre os picos bem localizados, (d). (Modificado de [1]).

desordem correlacionada cria no espaço recíproco uma distribuição de intensidades normalmente observada como rastros.

Esse tipo de espalhamento já é conhecido a muitos anos, mas somente recentemente, com o advento de detectores tipo “*hybrid photon counting*” (HPC) [6], progresso do poder de processamento computacional, e a evolução de fontes de luz síncrotron com imenso brilho, em especial nova fonte brasileira Sirius, é possível amplificar os detalhes observáveis nesses tipos de experimento e inserir sua análise nos estudos de matérias em conjunto com os métodos de cristalografia tradicionais. Um exemplo prático disso é o aumento de informação adquirida quando se utiliza detectores bidimensionais tipo HPC no estudo de filmes finos e heteroestruturas, **Figura 2**. Aqui é possível

observar diretamente a posição dos pontos de rede recíproca e obter os parâmetros estruturais de cada região (A, B e C) via Mapeamento do Espaço Recíproco tridimensional (3D-RSM). No entanto, o espalhamento difuso desses tipos de sistemas pode revelar defeitos cristalográficos como deslocamentos (*dislocations*) e falhas de empilhamento (*stacking faults*, **Figura 2c**) [7].

ESTADO DA ARTE

A técnica de 3D-RSM (**Figura 2b**) vem sendo utilizada para caracterização de diversos sistemas epitaxiais, oferecendo uma rápida e eficaz caracterização de strain de rede e surgimento de domínios [8,9], e observação indireta de defeitos cristalinos [7]. A análise do espalhamento difuso (**Figura 1**) em supercondutores de alta T_c ($\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [3]) e proteínas [5], por exemplo, mostram a amplitude de situações que ela pode ser empregada, e atualmente se discute ferramentas computacionais que utilizam modelagem atômica para interpretação desses dados [10].

OBJETIVOS

Esse projeto visa iniciar o desenvolvimento de análises de espalhamento difuso de materiais cristalinos no LNLS, focando em aplicações em física da matéria condensada. Dada a dimensão de tal afirmação, a intenção aqui é usar uma amostra modelo que viabilize as análises iniciais, mas que ao mesmo tempo apresente propriedades interessantes. Dessa forma, esse plano de trabalho, especificamente, tem o objetivo é caracterizar por 3D-RSM defeitos na rede cristalina de filmes finos de BaTiO_3 (depositados em SrTiO_3) induzidos por pressão uniaxial *in situ*, via observação de rastros de intensidade de espalhamento difuso. Com isso, será possível relacionar o surgimento de defeitos estendidos com a direção de aplicação da pressão e possível surgimento de domínios cristalinos distintos [8,9].

METODOLOGIA

Serão utilizados nesse o sistema $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, com ambos possuindo estrutura tipo perovskita (ABX_3) com metal de transição ocupando o sítio B, que por sua vez têm coordenação octaédrica com os oxigênios do sítio X (**Figura 3a**). É justamente a conformação desse octaedro BO_6 que dita as características físicas e químicas interessantes desses materiais, que podem ser otimizados pela imposição de pequenas distorções da rede. Usualmente, tal deformação é induzida por meio de crescimento epitaxial de filmes finos, em que os filmes recém depositados seguem o ordenamento do substrato (rede cristalina de suporte). Nesse cenário, é dito que os parâmetros de rede (a) de filme e substrato estão

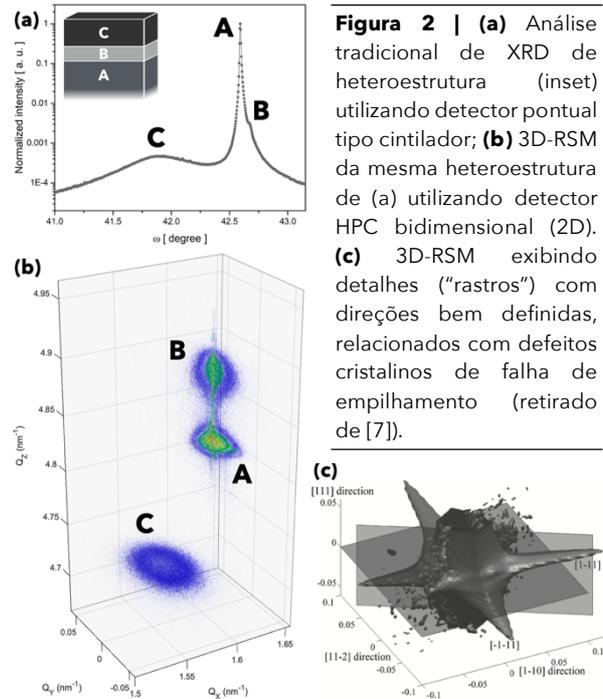


Figura 2 | (a) Análise tradicional de XRD de heteroestrutura (inset) utilizando detector pontual tipo cintilador; (b) 3D-RSM da mesma heteroestrutura de (a) utilizando detector HPC bidimensional (2D). (c) 3D-RSM exibindo detalhes (“rastros”) com direções bem definidas, relacionados com defeitos cristalinos de falha de empilhamento (retirado de [7]).

“casados”, o que, dependendo da diferença original entre eles, causa uma maior ou menor deformação na rede do filme [11].

Nesse trabalho, será utilizado uma célula de pressão uniaxial (**Figura 3d-e**) que utiliza atuadores piezoelétricos para gerar tanto deformação compressiva quanto trativa, dependendo do interesse. Essa célula pode ser empregada *in situ*, possibilitando induzir modificação estrutural com controle preciso. A reconstrução do espaço recíproco partindo de imagens 2D será feita com código escrito em Python, utilizando a biblioteca *xrayutilities* [12].

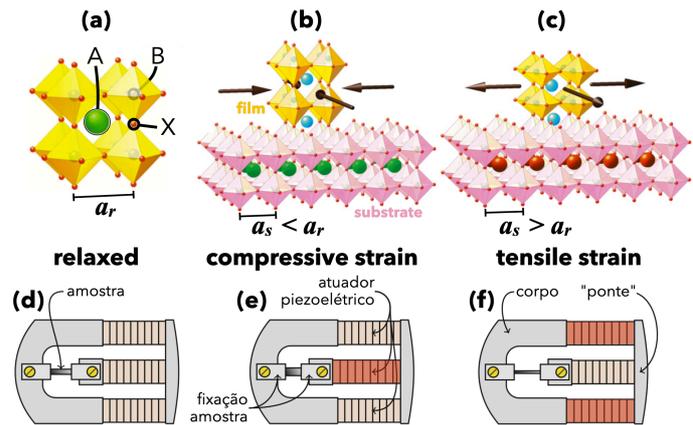


Figura 3 | (a) Representação típica de uma estrutura tipo perovskita ABX_3 (e.g. $BaTiO_3$) exibindo parâmetro de rede relaxado (“usual”) a_r . (b) Tensão compressiva e (c) trativa pode ser induzida em filme fino através do casamento com os parâmetros de rede do substrato (a_s), quando $a_s < a_r$ ou $a_s > a_r$, respectivamente. (d-f) configurações da célula de pressão uniaxial para cada situação de (a-c), destacando em vermelho os atuadores piezoelétricos em funcionamento. (modificado de [11]).

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

ATIVIDADES	07-08 /2021	09-10 /2021	11-12 /2021	01-02 /2022	03-04 /2022	05-06 /2022
Estudo e revisão bibliográfica						
Ambientação e emprego de ferramentas computacionais (Python)						
Treinamento e montagem de células de pressão uniaxial						
Experimentos de XRD em amostras sob pressão uniaxial						
Preparação do relatório final						

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Keen, D. A. and Goodwin, A. L., *Nature*, (2015), **521**, 303-309.
- [2] Welberry, T. R. and Weber, T., *Crystallography Reviews*, (2016), **22**, 2-78.
- [3] Welberry, T. R. and Goossens, D. J., *IUCrJ*, (2016), **3**, 309-318.
- [4] Sawa, H., *IUCrJ*, (2016), **3**, 298-299.
- [5] Wall, M. E., Wolff, A. M., and Fraser, J. S., *Current Opinion in Structural Biology*, (2018), **50**, 109-116.
- [6] Förster, A., Brandstetter, S., and Schulze-Briese, C., *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, (2019), **377**, 20180241.
- [7] Bauer, S., et al., *Journal of Applied Crystallography*, (2015), **48**, 1000-1010.
- [8] Xu, H., et al., *AIP Advances*, (2019), **9**, 025114.
- [9] Tyunina, M., et al., *Scientific Reports*, (2019), **9**, 3677.
- [10] Paddison, J., *Acta Crystallographica Section A*, (2019), **75**, 14-24.
- [11] Biswas, A. and Jeong, Y. H., *Strain Effect in Epitaxial Oxide Heterostructures*, in *Epitaxy*, Z. Miao, Editor. 2018, IntechOpen: eBook.
- [12] Kriegner, D., Wintersberger, E., and Stangl, J., *Journal of Applied Crystallography*, (2013), **46**, 1162-1170.