

University of Groningen

Rhombohedral Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films

Wei, Yingfen

DOI:
[10.33612/diss.109882691](https://doi.org/10.33612/diss.109882691)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2020

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
Wei, Y. (2020). *Rhombohedral Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films: Ferroelectricity and devices*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. Rijksuniversiteit Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.109882691>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

In de context van het informatietijdperk is geheugen met hoge snelheid, laag vermogen, hoge duurzaamheid en lage volatilititeit gewenst om zowel snelle verwerking als opslag met hoge dichtheid te bereiken. Er zijn verschillende nieuwe soorten geheugen voorgesteld om dit doel te bereiken. Veelbelovend is ferro-elektrisch geheugen, gebaseerd op het effect van de twee verschillende remanente polarisatietoestanden in ferro-elektrica, die kunnen worden geschakeld door een extern elektrisch veld, die gebruikt kunnen worden voor een "0" and "1" in binaire logica en die niet-vluchtig zijn wanneer het elektrisch veld is verwijderd. Hoewel inmiddels enkele producten van ferro-elektrisch geheugen in de handel zijn gebracht, staan ze nog steeds voor verschillende uitdagingen om te concurreren met de huidige meestgebruikte vormen van geheugen en massaal de markt te bereiken. Één van de oorzaken hiervan is dat de perovskietstructuur van conventionele ferro-elektrische materialen moeilijk te integreren is met de huidige op silicium gebaseerde elektronische technologie. Een andere oorzaak is dat, vanwege grote depolarisatievelden en lage kwaliteit van grensvlakken, een grote minimale (kritische) dikte nodig is om ferro-elektriciteit te behouden, wat de miniaturisatie in apparaten belemmert.

De ferro-elektriciteit die recent in dunne films van gedoteerd HfO_2 , een simple oxide, is gevonden, brengt een grote verrassing voor de ferro-elektrische gemeenschap. In vergelijking met conventionele ferro-elektrica (met de perovskietstructuur) overwint dit nieuwe type ferro-elektronica veel problemen, vooral de bovengenoemde Si-compatibiliteit: de amorfe vorm ervan wordt namelijk al op grote schaal gebruikt in de transistorindustrie als de isolator van de gate. Bovendien, heel onverwacht, bestaat de ferro-elektriciteit in dit materiaal alleen op nanoschaal en verdwijnt het bij grotere afmetingen, wat een geheel tegengestelde trend is in vergelijking met conventionele ferro-elektrica, waardoor de miniaturisatie van ferro-elektrische apparaten in de toekomst mogelijk wordt. Dit materiaal belooft dus voor een definitieve vooruitgang van het onderzoeksveld te zorgen in de richting van toepassingen

en veel groepen zijn er enthousiast aan gaan werken.

Ook vanuit fundamenteel oogpunt spreekt het veel onderzoekers op dit gebied aan. Het begrijpen van de ongebruikelijke oorsprong van ferro-elektriciteit in deze materialen kan leiden tot enorme verbeteringen voor toekomstige toepassingen. Ferro-elektriciteit is sterk gerelateerd aan de kristalstructuur, dus het karakteriseren van de structuur van het materiaal is erg belangrijk. Het is echter een hele uitdaging om voldoende informatie te verkrijgen om, zonder twijfel, een polaire fase toe te kunnen kennen aan polykristallijne ultradunne ferro-elektrische lagen die ook nog uit meerdere fasen kunnen bestaan, vooral omdat er veel vergelijkbare fasen zijn met slechts zeer subtiele verschillen in de structuur. Hierom zijn "schone" (enkelfasige) films van hoge kwaliteit nodig. Deze worden in dit onderzoek verkregen door middel van een depositietechniek met een gepulste laser, waarbij een hogere kinetische energie verkregen wordt ten opzichte van andere dunne filmdepositietechnieken. De beschikbaarheid van betere materialen moet een beter begrip mogelijk maken van de oorsprong van ferro-elektriciteit in dit type ferro-elektrica.

In dit proefschrift beschrijft Hoofdstuk 3 een polaire rhombohedrale (r-) ferro-elektrische fase in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) met een grote remanente polarisatie, tot $34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, welke epitaxiaal gegroeid is op een (001)- SrTiO_3 -substraat die gebufferd is met $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) als electrode. Deze fase verschilt sterk van de gerapporteerde polaire orthorhombische fase, waarvan algemeen wordt aangenomen dat het de oorsprong is van ferro-elektriciteit in dit materiaal. Deze nieuwe r-fase kan worden verkregen door gebruik te maken van spanning van domeinen van nanogrootte. Kubische kristalstructuren die normaal alleen bij hoge temperatuur en druk stabiel zijn, kunnen worden gestabiliseerd in nanodeeltjes door de grote interne druk die wordt geïnduceerd door de oppervlakte-energie en wanneer dit gecombineerd wordt met de mechanische spanning door het substraat, kan een polaire r-fase worden gevormd. Wanneer de dikte van de laag toeneemt, vermindert de mechanische spanning die het substraat uitoefent op de dunne laag en neemt de domeingrootte toe, waardoor de ferro-elektrische fase geleidelijk wordt gedestabiliseerd. De verkregen inzichten in dit onderzoek bieden de ontbrekende aanwijzingen voor het begrijpen van de robuuste ferro-elektriciteit op nanoschaal in HfO_2 -films. Omdat de dunne lagen in dit werk bestaan uit een goed georiënteerde enkele fase, helpt het ook om één van de belangrijkste problemen voor hun toepassing in elektronica te overwinnen: de elektrische cycli die in polykristallijne lagen meestal nodig zijn voor het opwekken van ferro-elektriciteit (het wekeffect). Bovendien kan dit werk gezien worden als een route om sterke ferro-elektriciteit te genereren, niet alleen in op HfO_2 gebaseerde films, maar ook in andere eenvoudige oxiden.

Voor een verdere bestudering van het effect van mechanische spanning op de stabilisatie van deze nieuw gerapporteerde ferro-elektrische r-fase, worden in Hoofdstuk 4 verschillende dunne HZO lagen vergeleken, die zijn gegroeid op verschil-

lende (001) georiënteerde substraten met de perovskietstructuur met verschillende roosterconstanten, maar met dezelfde onderliggende elektrode LSMO. We laten zien dat de spanning die het substraat uitoefent op de elektrode een grote rol speelt bij de stabilisatie van de ferro-elektrische fase van HZO-film. Wanneer de elektrode onder trekspanning staat, groeien de HZO-films met hun (111)-as loodrecht op het oppervlak, hetgeen de enkele polaire r-fase begunstigt. Echter, als LSMO onder drukspanning staat, verschijnen ook (001)-georiënteerde kristallen, waarbij de voorkeur wordt gegeven aan niet-polaire fasen (met monoklinische en tetragonale symmetrie). Met een nog hogere drukspanning van LSMO zijn de HZO-lagen enkel nog (001)-georiënteerd en niet-polair. Bovendien vinden we een zuurstofarme laag op het grensvlak tussen LSMO en HZO, maar alleen wanneer LSMO onder trekspanning staat, niet onder drukspanning. Deze grenslaag die wordt geïnduceerd door de LSMO-laag wordt als cruciaal beschouwd om de (111)-georiënteerde r-fase te stabiliseren. Het zuurstofgebrek in de laag zou kunnen helpen bij het afschermen van de polarisatieladingen en het verminderen van het depolarisatieveld in deze ultradunne ferro-elektrische laag. Meer systematische studies zijn nodig om in de toekomst deze hypothese te bewijzen. Aangemoedigd door de resultaten op de perovskiet-substraten die aantonen dat (111)-georiënteerde films de voorkeur geven aan de polaire r-fase, bestuderen we ook dunne lagen van HZO die gegroeid zijn bovenop hexagonale substraten (GaN en saffier). In overeenstemming met de verwachtingen, tonen de experimenten aan dat deze films ook (111)-georiënteerd zijn en dat ze van de polaire r-fase zijn. Dit werk biedt richtlijnen voor het laten groeien van ferro-elektrische rhombohedrale HfO_2 -films bestaande uit een enkele fase.

Vervolgens integreren we deze nieuwe fase in ferro-elektrische geheugens in Hoofdstukken 5 en 6. Gebruikmakend van de ferro-elektriciteit op nanoschaal en de grote bandkloof, is dit materiaal perfect voor ferro-elektrische tunneljuncties, waarin twee polarisatietoestanden van ferro-elektrische tunnelbarrières twee verschillende weerstandstoestanden geven. Bovendien wordt door het groeien van ultradunne ferro-elektrische HZO-lagen op een onderliggende ferromagnetische (FM) elektrode LSMO een multiferroïsch systeem gecreëerd.

In Hoofdstuk 5 wordt voor het eerst een multiferroïsche tunneljunctie (MFTJ, LSMO (FM) / HZO (FE) / Co (FM)) gerapporteerd door de eerder ontwikkelde heterostructuren te bedekken met een laag FM-kobalt als topelektrode over een ultradunne ferro-elektrische HZO-barrières met een dikte van slechts 2 nm. Naast twee weerstandstoestanden van de ferro-elektrische polarisatieschakeling (bekend als het tunneling electroresistance effect, TER), zullen de verschillende relatieve magnetische configuraties van de twee elektroden (parallel of antiparallel) ook twee verschillende weerstandstoestanden geven (bekend als het tunneling magnetoresistance effect, TMR). Aldus zijn vier niet-vluchtige weerstandstoestanden verkregen in deze

MFTJ met HZO-film als een tunnelbarrière, door zowel elektrische als magnetische veldomschakeling. Dit fenomeen kan aan de basis liggen van multifunctionele devices. Daarnaast vertonen de juncties ook verschillende andere aantrekkelijke kenmerken, zoals spanningsafhankelijke inverse TMR en memristief gedrag. Bovendien vertonen alle apparaten met dergelijke dunne barrières een uitstekende homogeniteit en maakt het werken met vaste elektroden mogelijk. In vergelijking met even dunne barrières van andere conventionele ferro-elektrische materialen, die alleen kunnen worden onderzocht met behulp van scanning probetechnieken, bieden HZO-films duidelijke voordelen, waardoor MFTJ's dichter bij toepassingen komen.

De combinatie van ferromagnetische en ferro-elektrische materialen, maakte de koppeling tussen de magnetische en elektrische vrijheidsgraden (magneto-elektrische (ME) koppeling) elektrisch-veldgestuurde spintronica mogelijk, wat veelbelovend is voor de ontwikkeling van snelle devices met een laag vermogen. In Hoofdstuk 5 is het TMR-effect bij de twee ferro-elektrische polarisatietoestanden echter vergelijkbaar, wat wijst op een verwaarloosbare ME-koppeling. De elektrische cyclustest van dezelfde juncties wordt getoond in Hoofdstuk 6. Met een toenemend aantal elektrische pulsen wordt een enorme toename van TER ontwikkeld (tot $10^6\%$ in vergelijking met de van 440% van de beginfasen). Bovendien verschijnt een sterke ME-koppeling, met een omklappen van het teken van het TMR-effect als gevolg van een elektrische pulsstimulus. De experimenten gepresenteerd in Hoofdstuk 6 wijzen op het magneto-ionische effect als de oorsprong van de grote TER- en sterke ME-koppeling, waaruit blijkt dat ferro-elektrische polarisatieschakeling van de tunnelbarrière niet de belangrijkste bijdrage is.

Samenvattend rapporteert dit proefschrift een nieuwe robuuste polaire r-fase met een grote polarisatie. Volgens de kristalstudies op verschillende substraten worden specifieke richtlijnen gegeven over hoe deze nieuwe ferro-elektrische r-fase in HZO dunne films kan worden bereikt. Gebruikmakend van de geweldige eigenschappen van dunne lagen van HZO met deze nieuwe fase, werden de films geïntegreerd als tunnelbarrières in multiferroïsche tunneljuncties. De eigenschappen van dit apparaat werden bestudeerd, wat enkele inzichten geeft voor de toekomstige mogelijke toepassing. Er is een tussenfase bereikt die 4-weerstandstoestanden, $10^6\%$ TER en TMR-omkering bij het schakelen van elektrisch veld verenigt. Succes in het stabiliseren van een dergelijke fase voor een voldoende groot aantal cycli zal een nieuw type multifunctioneel devices bieden met belangrijke voordelen ten opzichte van huidige oplossingen.