

University of Groningen

Understanding and control of the metallic state in epitaxial NdNiO₃

Guo, Qikai

DOI:
[10.33612/diss.180302851](https://doi.org/10.33612/diss.180302851)

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:
2021

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

Citation for published version (APA):

Guo, Q. (2021). *Understanding and control of the metallic state in epitaxial NdNiO₃*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.180302851>

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

Het verhaal van de zeldzame aardmetaal (RE)-nikkelaat perovskieten (RENiO_3) begon in 1977 toen een serie aan keramische monsters, waaronder RE = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb en Lu, voor het eerst werden gesynthetiseerd door Gerard Demazeau en anderen onder ultrahoge zuurstofdruk. Echter, ondanks deze extreme synthese omstandigheden konden enkel polykristallijne monsters gemaakt worden. Dit was een ernstige limitatie voor het onderzoek en de toepassing van deze materiaal familie wat tot gevolg had dat de wetenschap deze familie voor meer dan twintig jaar uit het zicht verloor. Desalniettemin heeft RENiO_3 sinds de jaren 90 van de vorige eeuw weer aan aandacht terug gewonnen. De nieuwe interesse in nikkelaten komt voort uit de ontwikkeling van nieuwe technieken (zoals molecuulbundelepitaxie (MBE), depositie met een gepulseerde laser (PLD) en magnetron sputteren) voor het groeien van hoge kwaliteit monokristallijne dunne filmen van metaaloxides en verder ook in het streven naar nieuwe supergeleidende materialen met een hoge kritische temperatuur naast cupraten.

Inderdaad, als oxide met sterke elektron correlaties, deelt heterostructurele RENiO_3 veel eigenschappen met cupraten en was het voorspelt dat het zou kunnen leiden naar supergeleiding zonder de noodzaak voor doteren. Recentelijk, nadat het voor meer dan een halve eeuw onderzocht was en halverwege dit proefschrift, is het ontdekt dat RENiO_3 een ideaal partner middel is voor supergeleidende oneindig-laags nikkelaten. De ontdekking van deze supergeleiding, alhoewel een droom voor vele onderzoekers in dit veld, is niet het einde van het verhaal over nikkelaten. Daarentegen, dit is pas een nieuw begin. Niet alleen vanwege de veelbelovende toepassing in memristors, weerstand aanpassende computercomponenten, en in neuromorfische computers, maar ook door de mogelijkheid om problemen op te lossen in de fysica van gecondenseerde materie door het toepassen van deze materialen als modelsystemen.

RENiO_3 perovskieten zijn kwantum materialen in de familie van sterke elektron-

correlatie systemen, welke over het algemeen onverwachte metaalachtige eigenschappen vertonen die niet goed kunnen worden uitgelegd met de conventionele theorieën. Onder deze eigenschappen is de metaal-isolator transitie (MIT), aangedreven door elektronische interacties, in het bijzonder belangrijk. Een volledig begrip van het ontstaan en de aard van deze isolerende fase heeft de meeste attentie van wetenschappers in dit veld getrokken. Verschillende scenario's zoals het Mott-Hubbard model (de isolerende fase ontstaat door elektrostatische afstoot), lading rangschikking ($\text{Ni}^{3+\delta}$ and $\text{Ni}^{3-\delta}$ bestaan naast elkaar in de isolerende fase), en negatieve ladingoverdracht (ladingoverdracht tussen de Ni $3d$ band en de O $2p$ band), waren achterelkaar voorgesteld met de vooruitgang van zowel berekeningen als experimenten.

Er is jammer genoeg minder aandacht geschonken aan de metaalachtige fase. Anders dan de diverse eigenschappen van de isolerende fase, werd er gedacht dat de metaalachtige fase van RENiO_3 gelijkmatige Ni-O bonden bevatte en dat deze fase hierdoor een "saai" metaalachtige handelswijze vertoonde. Echter, meerdere recent verschenen werken en ook werken belicht in dit proefschrift tonen aan dat de aanpasbare elektronische eigenschappen in de metaalachtige fase van nikkellaten allesbehalve volledig begrepen zijn. Het verkrijgen van inzicht in deze eigenschappen is het hoofddoel van dit proefschrift.

Omdat deze materialen niet eerder onderzocht zijn in onze lab, demonstreren we in hoofdstuk 3 dat we in staat zijn om atomair vlakke dunne films te groeien, wiens materiaaleigenschappen systematisch en reproduceerbaar veranderd kunnen worden door het vervangen van het RE ion, de substraat kristal parameter, de oriëntatie en de film dikte. De geobserveerde trends komen grotendeels over met de literatuur. Hierdoor hebben we een betrouwbare basis voor diepgaand onderzoek naar de elektrische eigenschappen van nikkellaten en de onderliggende fysica.

In hoofdstuk 4 is een systematische studie is gedaan naar het gecombineerde effect van epitaxiale spanning en wanorde op NdNiO_3 films met variërende dikte en gegroeid op verschillende substraten. Elektrische eigenschappen, zoals de metaal-isolator transitie, soortelijke weerstand en de soortelijke weerstand exponent, zijn afhankelijk van de epitaxiale spanning op de NdNiO_3 films. Dunne films onder lage spanning tonen een lineaire relatie tussen soortelijke weerstand en temperatuur. De temperatuur exponent, n , kan door epitaxiale spanning afgestemd worden tussen $n=1$ en $n=3$. We discussiëren de kritische rol van gedooft en gerandomiseerde wanorde op de waarde van n . Onze werk laat zien dat het toewijzen van Fermi/non-Fermi vloeistofgedrag op basis van experimenteel verkregen soortelijke weerstand exponenten moet worden heroverwogen, omdat het een diepgaande analyse vereist van de wanorde in het materiaal.

Een van de oorzaken van wanorde zijn zuurstof ledigheden die veelvuldig geobserveerd worden in dunne eptiaxiale nikkelaatfilms. Om het effect van wanorde te ontkoppelen van de spanning in epitaxiale films, werd de concentratie van zuurstof

ledigheden in hetzelfde monster afgestemd door thermisch temperen in hoofdstuk 5. We ontdekten dat NdNiO₃ films met een hoog zuurstoftekort, die isolerend zijn door elektronenlokalisatie, ongerepte gebieden bevatten die een verborgen metaal-isolator overgang ondergaan. Het verhogen van de zuurstofconcentratie verhoogt de connectiviteit van de metaalachtige gebieden en de metaal-isolator transitie is voor het eerst ontdekt bij het benaderen van de percolatiedrempel, door de aanwezigheid van hysteresis, terwijl de helling van de soortelijke weerstand toch nog op isolerend gedrag wijst. Alleen na verdere verhoging van de zuurstofconcentratie wordt uiteindelijk een globale metaalachtige staat (met een verandering in de soortelijke weerstands helling) bereikt. Het is aangetoond dat een voldoende hoge zuurstofconcentratie leidt tot een lineaire temperatuurafhankelijkheid van de soortelijke weerstand, met een verstrooiingssnelheid die recht evenredig is aan de temperatuur, zoals in de cupraten. Ondanks de bekende moeilijkheden om de evenredigheids constante te bepalen laten de experimenten zien dat de relatie $1/\tau = \alpha k_B T/\hbar$, met α niet ver van eenheid, consistent is. Dit zou de nikkelaten in de klasse van Plankiaanse metalen toevoegen.

In hoofdstuk 6 hebben we een onconventionele meting van de soortelijke weerstand tussen 5 K en 700 K uitgevoerd. We hebben laten zien dat de cuprate-achtige lineaire temperatuurweerstand wordt gehandhaafd in de NNO-films over een breed temperatuurbereik (100-550 K); terwijl de soortelijke weerstand een duidelijke afwijking vertoont van de lineaire trend bij hogere temperatuur, consistent met de toevoeging van een parallel verzadigingskanaal. Bovendien blijkt de verzadiging van de soortelijke weerstand (ρ_{SAT}) een dramatische toename te vertonen in de dunnere films, wat aantoont dat effecten aan de grensvlakken een rol spelen. Een gedetailleerde analyse van de structurele en elektrische eigenschappen laat zien dat de soortelijke weerstand van ongerepte NNO-films (pure fase, lage spanningsbeperking en zwakke grensvlakeffecten) de Mott-Ioffe-Regel volgen (het verzadigt voordat het gemiddelde vrije weglengte van de elektronen kleiner wordt dan de interatomaire afstand), zonder kenmerken te vertonen van slecht metaalgedrag, iets wat in eerdere literatuur was voorgesteld. Wij laten zien dat nikkelaten behoren tot een klasse van intermediair gecorreleerde metalen, een duidelijk afgebakend regime tussen conventionele metalen en sterk gecorreleerde metalen, wat de combinatie van de geobserveerde bijzondere metalliciteit en het conventionele gedrag in deze systemen verklaart.

Samenvattend, dit proefschrift rapporteert een systematische analyse van de epitaxiale nikkelat dunne films. Als oxiden met een sterke elektronen-roosterkoppeling kunnen de elektrische eigenschappen van dunne nikkel films worden aangepast door vele factoren die vaak met elkaar verweven zijn. Door de bijdragen van deze verschillende factoren van elkaar te scheiden tonen we dat in ongerepte nikkelat films een lineaire temperatuur weerstand, na een bijna Planckiaanse dissipatie, kan wor-

den bereikt in een breed temperatuurbereik (100-500K) zonder kenmerken van slecht metaal gedrag (hoofdstuk 6). Door een vergelijking te trekken met andere elektronen gecorreleerde systemen, laten we zien dat er een klasse van systemen waarvan de sterkte van elektroneninteracties ligt tussen de normale en sterk gecorreleerde metalen. Aan de andere kant hebben zowel de toename van spanning als wanorde significante effecten op de elektrische eigenschappen, inclusief de metaal-isolator overgang (hoofdstuk 3 en 5) en de weerstand-temperatuurschaling (hoofdstuk 4). Deze afstembare eigenschappen komen hun toepassing ten goede, maar de studie van de onderliggende fysica op dit materiaal moet zorgvuldiger zijn en vergezeld gaan met een gedetailleerde karakterisatie van de microstructuur.