

University of Groningen

## Engineering complex oxide interfaces for oxide electronics

Roy, Saurabh

**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:*

2015

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

*Citation for published version (APA):*

Roy, S. (2015). *Engineering complex oxide interfaces for oxide electronics*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

### 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

Een complexe wisselwerking tussen de natuur- en chemische processen in transitietmetaaloxides bepalen voor een groot deel de elektrische, magnetische en ferrosche eigenschappen en openen daarbij een groot spectrum aan toepassingen voor deze materialen. De extreme gevoeligheid van deze eigenschappen voor structurele verstoringen en kristalsymmetrie, biedt mogelijkheden voor het beheersen en ontwerpen van nieuwe functionaliteiten in deze materialen. Daarnaast laten de grensvlakken tussen de verschillende complexe oxides interessant en nieuw onverwacht gedrag zien. Het is bekend dat de macroscopische eigenschappen vaak worden bepaald door processen op een micro- of zelfs nanoschaal zoals: grensvlakken, korrelgrenzen, defecten en dislocaties. Onderzoek aan deze kenmerken heeft geleid tot de ontdekking van een 2D elektrongas in oxide heterogrensvlakken, geleiding in ferroelektrische domeinmuur geleiding en tunnels in ferroelektrische lagen bestuurd door middel van polarisatie. Verdere voortgang in dit onderzoek wordt gelimiteerd door de nanoscopische aard van de te bestuderen objecten en hun sterke correlatie met lading, structuur en orbitale vrijheidsgraden. Recentelijk is het mogelijk geworden om de structuren op nanoschaal te bestuderen met de ontwikkeling van geavanceerde scanning probe microscopy (SPM) technieken. Echter, het blijft een uitdaging om de fenomenen te begrijpen die zich voordoen op deze nanoschaal; een typisch probleem wat zich voordoet als de schaal van de kenmerken overeenkomt, of zelfs kleiner is dan de dimensies van de probe. Een veelbelovende kandidaat om de oorsprong van de natuurkundige processen op deze nanoschaal te bestuderen is scanning tunneling microscopy (STM), een techniek met een hoog oplossend vermogen en dito resolutie.

Een multifunctioneel materiaal dat momenteel veelvuldig wordt onderzocht is  $\text{BiFeO}_3$ . Dit materiaal heeft een hoge ferroelektrische polarisatie en G-type antiferromagnetisme met een hoge transitie temperatuur (een Curie temperatuur van 1100

K en een Neel temperatuur van 673 K), daarmee is het veelbelovend voor applicaties zoals gebruik in geheugenelementen. Andere interessante aspecten van  $\text{BiFeO}_3$  dunne lagen, zoals de lokaal verhoogde geleiding van ferroelektrische domeinmuren, hebben veel interesse gewekt en benadrukken de sterke correlatie tussen de elektronische structuur en kristal symmetrie. Door de koppeling tussen ferroelektrische en magnetische eigenschappen in  $\text{BiFeO}_3$ , is het theoretisch mogelijk dat de lokale symmetrie bij de ferroelektrische domein muren significante veranderingen teweeg brengen in de Fe-O-Fe kantelhoek en daarbij de magnetische interactie van antiferromagnetisch naar ferromagnetische superexchange veranderen. De afwezigheid van een geschikte waarnemingsmethode van dit verschijnsel, dat zich alleen voordoet in de domeinmuren, maakt de observatie ontastbaar. De mogelijkheden van de techniek ballistische elektronen emissie microscopie (BEEM) is gebruikt in dit onderzoek om het elektrontransport door een functionele interface met een oxide halfgeleider op de nanoschaal.

Gewoonlijk worden multiferroïsche  $\text{BiFeO}_3$  dunne films gegroeid op een geleidende elektrode van  $\text{SrRuO}_3$ , waarvan de laagdikte de dichtheid aan  $71^\circ$  en  $109^\circ$  domeinmuren bepaald. Om de ferroelectrische domeinmuren te meten in een stroom loodrecht op het oppervlak configuratie met BEEM, is het van belang om eerst het grensvlak tussen metallisch  $\text{SrRuO}_3$  en het substraat ( $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ , het halfgeleidende broertje van  $\text{SrTiO}_3$ ) elektrisch te karakteriseren. Hoofdstuk 4 concentreert zich op heet elektron transport door de functionele grensvlak van  $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ , waarbij opmerkelijk is dat de transmissie door het grensvlak met orders van magnitude toeneemt rondom de ferromagnetische transitie van  $\text{SrRuO}_3$ . Deze observatie is bevestigd voor  $\text{SrRuO}_3$  lagen van verschillende diktes en we vinden dat de hete elektronen verzwakkingslengte in  $\text{SrRuO}_3$  consistent lager is in de lagere temperatuur ferromagnetische fase, in tegendeel tot de BEEM transmissie door het grensvlak op deze temperatuur. We hebben vastgesteld dat de geometrische reconstructies aan het grensvlak en daarbij dus modificaties in de elektronische structuren domineren de transmissie door de ferromagnetische transitie, waarbij de ladingtransport lengteschaal wordt omgedraaid. Deze aanpak waarbij de heterogrensvlakken worden geoptimaliseerd door middel van een koppeling tussen structurele, elektronische en magnetische eigenschappen kan worden uitgebreid naar andere materiaal klassen met veelbelovende vooruitzichten voor toekomstige elektronische en spintronische devices gebaseerd op oxides.

Curieus is dat door gebruik te maken van de hoge laterale resolutie van BEEM, we vinden dat het verborgen elektronische landschap van het  $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  grensvlak sterk afhankelijk is van de toplaag van het onderliggende substraat. We hebben de toplaag van het substraat zo ontworpen dat de energieband uitlijning op het metaal-halfgeleider grensvlak Schottky barriere hoogtes (SBH) gaf die 0.2 eV

hoger waren op plekken waar de toplaag bestond uit SrO vergeleken met regio's waar de toplaag bestond uit TiO<sub>2</sub>. Deze verrassende ontdekking op een niet polair grensvlak is ook bevestigd met behulp van hoge resolutie transmissie elektron microscopie (HR-TEM) en de oorzaak bleek te liggen in de ongelijke stapeling van atomaire lagen in het grensvlak van SrO en TiO<sub>2</sub> toplagen. Dit onderzoek benadrukt dat de extra controle over de toplaag van het substraat op de energieband uitlijning en kan daardoor fungeren als additionele vrijheidsgraad op niet polaire oxide grensvlakken, relevant voor vele toepassingen.

Naast het vaststellen van interessante verschijnselen aan het gefunctionaliseerde grensvlak van SrRuO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub>, was het nodig om de verschillende ferroelektrische staten van BiFeO<sub>3</sub> te meten op de nanoschaal. In hoofdstuk 6 presenteren wij een techniek om de elektronische structuur van het verborgen grensvlak van de metaal-ferroelektrische-halfgeleider en leveren hiermee direct bewijs van de invloed die de ferroelektrische polarisatie heeft op de energieband uitlijning. We maken hierbij gebruik van de verschillende toplaag mogelijkheden van Nb:SrTiO<sub>3</sub> (SrO of TiO<sub>2</sub>) om de ferroelektrische staat van BiFeO<sub>3</sub> dunne films aan te passen. Verder beïnvloedt dit de energie barrière op het grensvlak van BiFeO<sub>3</sub> met een metaal, iets wat gereflecteerd wordt in de verschillende SBH voor de verschillende polarisaties. Dit onderzoek opent nieuwe wegen voor onderzoek van het ferroelektrische potentiaallandschap van een verborgen grensvlak. Alhoewel de invloed van de ferroelektrische polarisatie op de BEEM stroom bekend is, behoeft de design van het device dat er lokale verandering in de polarisatie richting konden worden gemaakt, omdat er geen onderzijde elektrode aanwezig was.

Dit werd omzeild door een alternatief ontwerp van de device geometrie, door gebruik te maken van de halfgeleidende eigenschappen van BiFeO<sub>3</sub> als collector. Door dit ontwerp versoepelen de strikte eisen om Nb:SrTiO<sub>3</sub> te gebruiken als halfgeleidend oxide substraat en staat toe dat BiFeO<sub>3</sub> gegroeid kan worden op verschillende substraten met andere kristalrooster parameters. Door BiFeO<sub>3</sub> te groeien op een dunne onderzijde elektrode van SrRuO<sub>3</sub>, kunnen specifieke domein patronen van 71°, 109° of 180° geschreven worden met behulp van piezo force microscopie (PFM). Deze device geometrie maakt het mogelijk om ladingstransport door een metaal en BiFeO<sub>3</sub> film met verschillende ferroelektrische domeinen te bestuderen. Als de STM tip langs twee aangrenzende domeinen gaat, waar de veranderde elektrostatische potentialen aan het metaal-BiFeO<sub>3</sub> grensvlak verschillende polarisaties hebben, verandert de energie barrière aan het grensvlak met het metaal. Dit heeft een directe invloed op de gemeten BEEM stroom en zodoende biedt het de mogelijkheid tot het lokaliseren van verborgen ferroelektrische domein muren. Door de verschillende geleidbaarheid van de 71°, 109° en 180° domein muren, kan lokaal elektron transport ons vertellen wat de verschillende eigenschappen zijn van de

domein muren en direct corresponderen met een ontbrekende zuurstof atomen. Hierdoor zal de voorgestelde ferromagnetische aard van de domein muren ook kunnen worden gemeten door er een spin valve stack op te groeien en vervolgens het spin afhankelijke BEEM stroom te bestuderen in een magnetische meting voor verschillende domein muren.

In onze eerste pogingen om het grensvlak tussen  $\text{BiFeO}_3$  en metalen te karakteriseren, daarbij gebruik makend van de nieuwe BEEM geometrie, laten een lage BEEM stroom zien. De verwachte verstrooiing van hete elektronen in de dunne metallische toplaag is minimaal, volgens bestaande onderzoeken in vergelijkbare metaal films. Echter, de ongelijkheid in kristal- en bandstructuur aan het metaal- $\text{BiFeO}_3$  grensvlak maken het een belangrijke bron van verstrooiing en reduceert hierbij de gemeten BEEM stroom. Verder moeten de elektronische eigenschappen van  $\text{BiFeO}_3$  worden gekarakteriseerd voor zulke dunne lagen om de halfgeleidende eigenschappen vast te stellen en dit te correleren met de eigenschappen van bulk kristallen. Dit is cruciaal, omdat de BEEM transmissie sterk afhankelijk is van het behoud van parallelle impuls door het grensvlak. Een grote band structuur misaanpassing tussen de metaal en de halfgeleider zorgen voor meer elastische verstrooiing, wat de oorzaak kan zijn voor een lage transmissie. Met verschillende laag-substraat kristalrooster misaanpassing, zullen elektronische eigenschappen zoals bandkloof en dichtheid van staten (DOS) die sterk worden beïnvloed door veranderingen in Bi-O bindingslengte, worden ontworpen voor zijn halfgeleidende eigenschappen en dus de BEEM transmissie. Verder, met de juiste keuze van substraat en groei parameters, kan de super tetragonale fase van  $\text{BiFeO}_3$  worden gestabiliseerd, welke mogelijk andere elektronische eigenschappen heeft. De unieke eigenschap van BEEM in deze nieuwe geometrie kan worden uitgebreid om andere materiaal groepen te onderzoeken (zoals:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$  en andere oxide materialen), met name voor het lokaal karakteriseren van ladingstransport in de domein muren en onderzoeken van nieuwe functionaliteiten hierin, alles op de nanoschaal. Met een goed ontworpen halfgeleiderfilm, zal deze methode zichzelf bewijzen als een belangrijke meettechniek voor het karakteriseren van kenmerken kleiner zijn dan de dimensies van het meetinstrument.