



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Growing oxide thin films in a low-energy electron microscope

Torren, A.J.H. van der

Citation

Torren, A. J. H. van der. (2016, December 5). *Growing oxide thin films in a low-energy electron microscope*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/44732>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/44732>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/44732> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Torren, Alexander J.H. van der

Title: Growing oxide thin films in a low-energy electron microscope

Issue Date: 2016-12-05

Samenvatting

Het verkleinen van elektronica zal zijn limiet bereiken wanneer de kleinste onderdelen niet groter zijn dan een aantal atomen. Om toch vooruitgang te boeken moet er gekeken worden of de huidige elektronica die gebaseerd is op silicium (Si) vervangen kan worden door andere materialen. Als alternatief voor Si vormen overgangsmetaaloxiden (OMO) een interessante groep materialen, met andere fysische eigenschappen. Onderzoek naar deze fysische eigenschappen moet de vraag beantwoorden of elektronica efficiënter gemaakt kan worden. Onderzoek naar en ontwikkeling van OMO schakelingen is lang vertraagd doordat het moeilijk was dunne films met hoge kwaliteit te maken. De ontwikkeling van gepulste laser depositie (PLD) en reflectie hoge-energie elektronen diffractie (RHEED) maakten het mogelijk om de groei te controleren tot op het niveau van een enkele atoomlaag of eenheidscel. Om beter te begrijpen hoe tijdens de groei van de dunne OMO films de fysische eigenschappen veranderen, hebben we meer nodig dan RHEED. De meeste andere analyse technieken werken echter niet bij de hoge temperaturen en zuurstofdrukken, die nodig zijn tijdens de groei van deze materialen. Daarnaast is het belangrijk om een techniek te gebruiken die niet in contact komt met het preparaat om het groei proces niet te beïnvloeden. Hier introduceren we lage-energie elektronen microscopie (LEEM) als techniek die kan werken onder deze extreme groei-omstandigheden en een scala aan informatie kan geven tijdens het proces. Naast controle over de laagdikte van de groeiende film krijgen we ook structurele en elektronische informatie van de bovenste laag van de film.

Een interessant verschijnsel in OMO is de aanwezigheid van een tweedimensionaal elektronengas (2-DEG) tussen de band isolatoren LaAlO_3 en SrTiO_3 . Opmerkelijk is dat het 2-DEG alleen ontstaat wanneer er minimaal vier eenheidscellen LaAlO_3 gedeponiseerd zijn op het SrTiO_3 . Ondanks veel onderzoek in de afgelopen jaren zijn er nog veel open vragen rond de vorming van het elektronengas. Met onze combinatie van LEEM en PLD kunnen we de vorming van dit systeem laag voor laag in "real time" bestuderen.

Na een algemene introductie in hoofdstuk 1, geeft hoofdstuk 2 een gedetailleerdere beschrijving van OMO met de perovskiet structuur en in het bijzonder het $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ systeem. De perovskiet structuur heeft de chemische formule ABO_3 met een kubische structuur. Deze kan gezien worden als opgebouwd uit lagen met de chemische formule AO en BO_2 . De belangrijkste parameters die in dit proefschrift zijn bekeken bij de groei van SrTiO_3 en LaAlO_3 zijn de terminatie van de materialen (ligt de AO-laag of de BO_2 -laag aan het oppervlak) en de stoichiometrie, dit is de verhouding A versus B. Deze verhouding is in het ideale geval een op een, maar wijkt in de praktijk af. Uit de literatuur is bekend dat het $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ systeem alleen geleiding vertoont wanneer het SrTiO_3 substraat

een TiO_2 -oppervlak heeft en de LaAlO_3 film Al-rijk is. Ook spelen zuurstofvacatures in het SrTiO_3 een belangrijke rol in de geleiding.

In dit proefschrift is LEEM het belangrijkste instrument om de eigenschappen van het LaAlO_3 en SrTiO_3 te bestuderen. Deze techniek wordt in detail beschreven in hoofdstuk 3. Door het gebruik van laagenergetische elektronen is de LEEM zeer oppervlaktegevoelig. Daarnaast is het mogelijk om met LEEM tijdens de groei het systeem te bekijken, te werken met preparaattemperaturen tot 1500°C , zuurstof achtergronddrukken tot 1×10^{-4} mbar en met een resolutie van 1,5 nanometer. Een combinatie van microscopie (LEEM) en diffractiemetingen (LEED) geeft een totaal beeld van morfologie en de atomaire structuur. LEEM-IV (intensiteit (I) versus spanning (V)) curves maken het mogelijk om de onbezette banden van de elektronische structuur af te beelden. Deze curves worden in eerste instantie als handtekening van het oppervlaktemateriaal gebruikt, maar de IV-curve kan worden uitgebreid tot een volledige bandstructuur van de onbezette banden door een nieuwe techniek genaamd hoekopgeloste reflectie elektron spectroscopie (ARRES). Met deze techniek wordt niet alleen de energie-afhankelijkheid van de elektronen, maar ook hun impuls, in het vlak van het preparaat, gemeten om de dispersie van de banden te verkrijgen. Aan het eind van hoofdstuk 3 beschrijf ik hoe de resolutie van deze techniek wordt uitgebreid met een combinatie van automatisering en uitbreiding van het dynamisch bereik van de camera. Verder introduceer ik spotprofiel analyse voor lage-energie elektronen diffractie, SPA-LEED. De filmgroei kan met eenheidscelprecisie gecontroleerd worden door het bepalen van de spotbreedte van de primaire diffractiespot.

Als een eerste set van resultaten van de LEEM, beschrijft hoofdstuk 4 het LaAlO_3 oppervlak na gloeien op hoge temperatuur. Het resultaat is een gemengd oppervlak met gebieden met LaO en met AlO_2 terminatie. De LaO gebieden vertonen een $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ R26 reconstructie, waarbij er eens in de 5 eenheidscellen een La atoom mist. De verhouding LaO tot AlO_2 oppervlak is ongeveer 1:2. Dit resultaat is onafhankelijk van druk en is zowel gevonden na gloeien in lucht als in vacuüm. De vorming van de LaO eilanden met $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ R26 reconstructie kan worden afgebeeld tijdens het gloeien. Eerst ontstaan er kleine eilanden, die langzaam strepen om het midden van de atomaire terrassen vormen. Met atomic force microscopy (AFM) kan worden aangetoond dat de LaO eilanden een halve eenheidscel lager liggen dan het omringende AlO_2 terras. Bovendien kunnen de IV-curves worden vergeleken met een preparaat dat na chemische behandeling een volledig AlO_2 oppervlak vertoont. Dit bevestigt dat de terrassen AlO_2 oppervlak vertonen en de eilanden dus LaO zijn.

Hoofdstuk 5 toont de eerste resultaten van het gecombineerde LEEM-PLD systeem door het bestuderen van groei van SrTiO_3 op SrTiO_3 . Deze combinatie geeft de unieke mogelijkheid om in-situ de groei te analyseren door het combineren van SPA-LEED, afbeelden van het oppervlak en het meten van de onbezette banden structuur met ARRES. We zien tijdens de depositie van homo-epitaxiaal SrTiO_3 dat de groei langzaam verandert van laag voor laag naar een driedimensionale groei. Dit gaat gepaard met een verandering in de elektronische structuur

van het gegroeide SrTiO_3 ten opzichte van het TiO_2 getermineerde SrTiO_3 substraat. Dit verschil kan veroorzaakt worden door zuurstofvacatures of door off-stoichiometrische groei waarbij de gegroeide laag meer strontium (Sr) bevat dan titanium (Ti). Als we de IV-curve meten vinden we de handtekening van een SrO getermineerd oppervlak. Dit kan teruggebracht worden tot een TiO_2 terminatie met dezelfde procedure als gebruikt wordt voor nieuw geleverde substraten. We concluderen dat onze groei strontium-rijk is.

In hoofdstuk 6 gebruiken we de combinatie van LEEM en PLD om het $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ systeem te bestuderen. Elektronenreflectie of ARRES geeft informatie over de elektronische eigenschappen van het oppervlak tijdens de groei, bij de groei temperatuur. We vinden een verband tussen onze metingen en de elektronische eigenschappen van het $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ grensvlak door preparaten zonder en met een geleidend grensvlak te vergelijken. Er is een duidelijk verschil in de IV-curve onafhankelijk van de groei-condities. Dit geeft ons de mogelijkheid om tijdens groei te voorspellen of het preparaat een geleidend grensvlak gaat vertonen. Uit de literatuur is het bekend dat er twee belangrijke ingrediënten zijn die het ontstaan van het geleidende grensvlak beïnvloeden. Dit zijn de oppervlakteterminatie van het SrTiO_3 hetgeen TiO_2 moet zijn en de stoichiometrie van het LaAlO_3 waarbij er meer aluminium (Al) moet zijn dan lanthaan (La). Het zijn deze twee ingrediënten die het karakteristieke verschil in de IV-curve geven. We demonstreren dit aan de hand van drie preparaten: een TiO_2 getermineerd SrTiO_3 substraat met een Al-rijke LaAlO_3 film, een SrO getermineerd SrTiO_3 substraat met een Al-rijke LaAlO_3 film en een TiO_2 getermineerd SrTiO_3 substraat met een La-rijke LaAlO_3 film. Het combineren van deze resultaten laat zien dat een B-site (TiO_2) getermineerd substraat samen met een Al-rijke LaAlO_3 groei resulteert in een B-site (AlO_2) getermineerd oppervlak en een geleidend grensvlak. Daarentegen leidt een A-site (SrO) terminatie of een La-rijke groei tot een A-site (LaO) oppervlak en een niet geleidend grensvlak.

Tenslotte beschrijven we in hoofdstuk 7 de groei van het $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ systeem op nanovellen van $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. Deze nanovellen hebben een perovskiet kristalstructuur met een roosterconstante dichtbij die van SrTiO_3 en kunnen dienen als grondlaag om de beperkingen van het gebruik van SrTiO_3 substraten te omzeilen, door deze grondlaag op een willekeurig substraat te plaatsen. In dit hoofdstuk laat ik zien hoe LEEM gebruikt kan worden om de groei te observeren op deze nanovellen ter grootte van maximaal een micron. Hierbij is de mogelijkheid van de LEEM om kleine oppervlakten te bestuderen essentieel. We laten zien dat SrTiO_3 op deze nanovellen niet laag bij laag groeit. Dit kan veroorzaakt worden door onvolkomenheden in de nanovellen of doordat we het SrTiO_3 groeien bij een relatief lage temperatuur van 660°C . De nanovellen blijken bij de ook al relatief lage zuurstof achtergrondruk die we gebruiken te beschadigen als de temperatuur verder verhoogd wordt. In hoofdstuk 5 hebben we eerder gezien dat de groei van SrTiO_3 niet optimaal is bij deze condities. We zien dat het SrTiO_3 verbeterd kan worden door de temperatuur na depositie te verhogen naar 770°C . De nanovellen lijken deze temperatuur nu aan te kunnen doordat ze beschermd worden door de SrTiO_3 laag.

Na deze behandeling vinden we een oppervlak dat atomair vlak is met een TiO_2 handtekening. De volgende stap is het deponeren van LaAlO_3 . Dit laat dezelfde structuur zien als het deponeren van LaAlO_3 op een SrTiO_3 substraat en we vinden dan ook een handtekening die overeenkomt met de geleidende preparaten van hoofdstuk 6. Helaas hebben we geen geleiding kunnen meten, maar dit is ook niet eenvoudig op de kleine oppervlakte van een micron. De gemaakte structuren op de nanovellen zouden kunnen helpen bij het maken van elektronische onderdelen met zeer dunne SrTiO_3 lagen als onderdeel van de heterostructuur, waardoor de elektronische eigenschappen van het elektronengas gemakkelijker kunnen worden beïnvloed vanaf de substraatkant.