

Diss. ETH NO. 26894

COMPLEX POLAR STATES IN ULTRATHIN EPITAXIAL OXIDES

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

JOHANNA NORDLANDER

M. Sc., Lund University

born on 28.02.1991

citizen of Sweden

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Manfred Fiebig
Dr. Morgan Trassin
Prof. Dr. Beatriz Noheda
Prof. Dr. Kathrin Dörr

2020

Abstract

The diverse functional properties of transition-metal oxides have given rise to entire fields of research spanning fundamental aspects such as quantum phenomena to the highly applied field of oxide electronics. In the latter, electrically ordered oxides, such as ferroelectrics, stand out as prominent materials for implementation in low-energy-consuming oxide applications due to their characteristic response under the application of mechanical stress, electric field or optical irradiation.

The significant progress in oxide thin-film engineering over the last 20 years has enabled studies of such oxide functionality to go beyond bulk crystals and include characterization under confinement of the materials to the nanoscale. However, in epitaxially grown ultrathin films, the manifestation of electric polarization specifically and functionality in general can greatly differ from the behavior of the corresponding bulk crystals. In order to make use of the exotic functionality of ultrathin oxide films, it is therefore essential to understand when and how the polar states are set with respect to the thin-film synthesis and, upon implementation in electronic devices, with respect to device operation. This is however a challenging task. So far, detailed understanding of the ultrathin limit of polarity in oxide thin films remains restricted to a few model systems.

In this thesis, we present an approach to probe such polar states in ultrathin oxide layers with high sensitivity and in a nondestructive manner by nonlinear optics. We demonstrate the use of optical second harmonic generation both *in situ*, during thin-film synthesis, and *operando*, during device operation, to provide unique insight into the evolution of polar states in oxide films in these highly dynamic environments. Here, we focus on a set of oxide materials whose polar architecture becomes particularly involved in the nanometer limit. We first establish the sensitivity of our optical probe to distinguish between differently oriented polar states with a complex nanoscale microstructure in a single-phase material, and its evolution under electric-field application. We next exploit this sensitivity to follow the phase coexistence of emergent polar phases in an epitaxially strained system during the thin-film synthesis process. We thus obtain novel insight into an unusually robust, yet metastable high-temperature polar phase. We further investigate the peculiar coupling between polarization and structural order in a so-called improper ferroelectric in the ultrathin regime. Here, a combination of nonlinear optics and electron microscopy could

reveal the crucial impact of epitaxial interfaces on the evolution of polarization. Finally, we reveal emergent symmetry-breaking in layered oxides during epitaxial growth, allowing the nanoscale design of symmetry and functionality beyond polar compounds.

Common to all of these systems, we find that the mechanical and electrostatic boundary conditions set during the thin-film synthesis itself dictates the emergence of electric polarity in the oxide films, which can even result in the emergence of new material phases that are unique to the thin-film geometry and do not have a bulk counterpart. The results presented in this thesis hence point to the many possibilities of designing ultrathin oxides with unique, yet robust, polar properties of interest for both oxide electronics applications and the emergent field of thin-film quantum materials.

Zusammenfassung

Die vielfältigen funktionalen Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden bilden die Grundlage für ganze Forschungsfelder, die von fundamentalen Aspekten der Quantenphysik bis hin zum anwendungsnahen Gebiet der Oxidelektronik reichen. Insbesondere in der Oxidelektronik stechen elektrisch geordnete Oxide, wie Ferroelektrika, hervor, die aufgrund ihres charakteristischen Verhaltens unter mechanischer Belastung, elektrischen Feldern oder optischer Bestrahlung herausragende Materialien für den Einsatz in energiesparenden Oxidanwendungen darstellen.

Über die Charakterisierung von makroskopischen Einkristallen hinausgehend, haben bedeutende Fortschritte in der Oxid-Dünnschichttechnik in den letzten 20 Jahren Untersuchungen von Proben ermöglicht, die in einer Dimension von wenigen Nanometern beschränkt sind. Unter derartigen Beschränkungen können sich jedoch sowohl die Entstehung der Polarisation als auch die allgemeinen Eigenschaften eines epitaktisch gewachsenen Dünnschichtfilms stark vom Verhalten der entsprechenden Einkristalle unterscheiden. Um die exotischen Funktionalitäten ultradünner Oxidschichten nutzen zu können, ist es daher unerlässlich zu verstehen, wann und wie ein polarer Zustand während der Dünnschichtsynthese und, bei der Implementierung in elektronische Anwendungen, während des Betriebs definiert wird. Dies ist jedoch eine herausfordernde Aufgabe. Bisher ist ein detailliertes Verständnis der ultradünnen Form der Polarität auf einige wenige Modellsysteme beschränkt.

In dieser Arbeit stellen wir einen neuen Ansatz vor um solche polaren Zustände in ultradünnen Oxidschichten mittels nichtlinearer Optik zerstörungsfrei und mit hoher Sensitivität zu untersuchen. Wir nutzen optische Frequenzverdopplung sowohl *in situ* während der Dünnschichtsynthese als auch *operando* während des Betriebs eines Bauelements, um einen einzigartigen Einblick in die Entwicklung polarer Zustände in Oxidschichten in diesen hochdynamischen Umgebungen zu erhalten. Hier konzentrieren wir uns auf eine Reihe von Oxidmaterialien, deren polare Architektur im Nanometerbereich besonders herausfordernd ist. Zunächst demonstrieren wir anhand eines einphasigen Materials mit einer komplexen Mikrostruktur im Nanometerbereich die Sensitivität unserer optischen Methode bezüglich unterschiedlich orientierter polarer Zustände und ihrer Entwicklung in elektrischen Feldern. Anschliessend nutzen wir diese Sensitivität, um die Phasenkoexistenz emergenter polarer Phasen in einem epitaktisch verspannten System während der

Dünnschichtsynthese zu verfolgen. Auf diese Weise erhalten wir neue Einblicke in eine ungewöhnlich robuste, aber dennoch metastabile polare Hochtemperaturphase. Wir untersuchen weiter die eigentümliche Kopplung zwischen Polarisierung und struktureller Ordnung im ultradünnen Regime in einem sogenannten uneigentlichen Ferroelektrikum. Die Kombination von nichtlinearer Optik und Elektronenmikroskopie zeigt hier den entscheidenden Einfluss von epitaktischen Grenzflächen auf die Evolution der Polarisierung auf. Abschliessend decken wir eine emergente Form der Symmetriebrechung in geschichteten Oxiden während des epitaktischen Wachstums auf, was die Gestaltung von Symmetrie und Funktionalität im Nanometerbereich über polare Verbindungen hinaus ermöglicht.

In all diesen Systemen diktieren mechanische und elektrostatische Randbedingungen, die während der Dünnschichtsynthese definiert werden, die Entwicklung elektrischer Polarität in den Oxidschichten. Dies kann sogar zur Ausprägung neuer Materialphasen führen kann, die nur in der Dünnschichtgeometrie existieren und kein makroskopisches Gegenstück haben. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse weisen daher auf die vielen Möglichkeiten hin, ultradünne Oxide mit einzigartigen, jedoch robusten, polaren Eigenschaften zu entwerfen, die sowohl für Anwendungen in der Oxid-Elektronik als auch für den aufkommenden Bereich der Dünnschicht-Quantenmaterialien von Interesse sind.