

DISS. ETH NO. 27387

**EMERGENCE AND EVOLUTION OF FERROELECTRICITY
IN OXIDE HETEROSTRUCTURES**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

NIVES STRKALJ

M. Sc. in Physics, University of Zagreb

born on 04.04.1992

citizen of Croatia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Manfred Fiebig

Prof. Dr. Morgan Trassin

Prof. Dr. Nicola A. Spaldin

Prof. Dr. Patrycja Paruch

2021

Abstract

Oxide heterostructures have emerged over the last decade as a promising platform for energy-efficient electronics. Among oxides, ferroelectric materials, owing to their spontaneous polarization that can be controlled by an electric field, stand out as natural memory elements for low-power devices. In devices, thin films of ferroelectric materials need to be prepared with a high degree of control over the ferroelectric response. Regions of a ferroelectric material where electric-dipole moments point in the same direction are referred to as domains. Domain structure is the key property in applications because it determines the switching path of polarization and possible polarization states.

The domain structure is commonly set already during the integration of a ferroelectric layer into a heterostructure. The two interfaces of a ferroelectric layer, the interface towards the substrate (bottom) and the interface towards the surface (top), predominantly govern the ferroelectric response. While the influence of the bottom interface is set already *during* the deposition of the ferroelectric layer, the influence of the top interface evolves even *after* the deposition of the ferroelectric layer. Understanding the ferroelectric response of a thin film thus requires understanding the interplay of the contributions of the two interfaces. However, disentangling the contributions of interfaces is difficult post-deposition, and conventional techniques for the characterization of ferroelectric materials cannot be used during the thin-film synthesis.

In this thesis, we use second harmonic generation as a non-invasive nonlinear optical tool for directly investigating the emergence and evolution of ferroelectricity in oxide heterostructures. We develop the use of in situ second harmonic generation to study ferroelectricity during the thin-film deposition in real time. We use this approach, which is unique in the world, to study ferroelectricity in two model systems: barium titanate and lead titanate.

In the first two projects, we unravel the dynamics of the polarization during the growth of ferroelectric-based heterostructures. We first study the dynamics of polarization during the integration of the ferroelectric layer into a prototypical device architecture of a capacitor. Surprisingly, we observe a polarization suppression during the deposition of the top electrode as a result of the transiently insufficient charge screening at the top interface. This insight enables us to stabilize a robust single-domain configuration in a ferroelectric-based capacitor.

We take this a step further to explore the interface-governed polarization in the second project. We observe only the influence of the bottom interface on the polarization direction during the growth and the influence of both interfaces on the polarization direction once the growth is halted. We establish the concept of competition and cooperation of interfaces in the setting of the polarization direction. We find that in the case of matching interface contributions, we can even stabilize a robust single-domain configuration in an unfavorable electrostatic environment.

In the next two projects, we move on to investigating complex arrays of dipole moments and ordered multi-domain structures in ferroelectric|dielectric multilayers. Using the non-invasive optical characterization ex-situ, we detect phase coexistence and interlayer coupling of polarization in such multilayers. We furthermore manipulate an ordered multi-domain configuration forming at the nanoscale into stable single-domain regions using electric fields of a scanning-probe tip.

The results presented in this thesis demonstrate that the thin-film synthesis is the decisive point for setting the ferroelectric response that is observed post-deposition. The developed approach for monitoring polarization during the growth is thus essential for understanding and engineering polarization in ferroelectric-based heterostructures. Our observation of the emergence and evolution of ferroelectricity in oxide heterostructures not only complements the standard characterization, but allows access to previously overlooked polarization dynamics. The access to these transient polarization states that occur during the synthesis is instrumental in explaining the often unexpected ferroelectric response once the synthesis is completed. Moreover, based on the information obtained during the synthesis, we tune the growth process to stabilize the coveted robust single-domain polarization in the ultrathin regime. We furthermore show the potential of following the same approach in studying more complex ordering of dipole moments and open up a path towards the use of this approach operando. Ultimately, we provide new routes to engineer the domain structure in ferroelectric layers displaying improved functionalities.

Zusammenfassung

Oxidische Heterostrukturen haben sich im letzten Jahrzehnt als vielversprechende Plattform für energieeffiziente Elektronik entwickelt. Unter den Oxiden zeichnen sich ferroelektrische Materialien aufgrund ihrer spontanen Polarisierung, die durch ein elektrisches Feld gesteuert werden kann, als natürliche Speicherelemente für Geräte mit niedrigem Stromverbrauch aus. In Geräten müssen dünne Schichten aus ferroelektrischen Materialien mit einem hohen Grad an Kontrolle über die ferroelektrische Reaktion hergestellt werden. Bereiche eines ferroelektrischen Materials, in denen die elektrischen Dipolmomente in dieselbe Richtung zeigen, werden als Domänen bezeichnet. Die Domänenstruktur ist die Schlüsseleigenschaft in der Anwendung, da sie den Schaltweg der Polarisierung und die möglichen Polarisationszustände bestimmt.

Die Domänenstruktur wird in der Regel bereits bei der Integration einer ferroelektrischen Schicht in eine Heterostruktur festgelegt. Die beiden Grenzflächen einer ferroelektrischen Schicht, die Grenzfläche zum Substrat (unten) und die Grenzfläche zur Oberfläche (oben), bestimmen maßgeblich das ferroelektrische Verhalten. Während der Einfluss der unteren Grenzfläche bereits während der Abscheidung der ferroelektrischen Schicht festgelegt wird, entwickelt sich der Einfluss der oberen Grenzfläche sogar erst nach der Abscheidung der ferroelektrischen Schicht. Um das ferroelektrische Verhalten einer dünnen Schicht zu verstehen, muss man also das Zusammenspiel der Beiträge der beiden Grenzflächen verstehen. Es ist jedoch schwierig, die Beiträge der Grenzflächen nach der Abscheidung zu entwirren, und herkömmliche Techniken zur Charakterisierung ferroelektrischer Materialien können während der Dünnschichtsynthese nicht verwendet werden.

In dieser Arbeit verwenden wir die Erzeugung der zweiten Harmonischen als nicht-invasives nichtlinear-optisches Werkzeug, um die Entstehung und Entwicklung der Ferroelektrizität in oxidischen Heterostrukturen direkt zu untersuchen. Wir entwickeln den Einsatz der in situ Erzeugung der zweiten Harmonischen, um die Ferroelektrizität während der Dünnschichtabscheidung in Echtzeit zu untersuchen. Wir nutzen diesen weltweit einzigartigen Ansatz, um die Ferroelektrizität in zwei Modellsystemen zu untersuchen: Bariumtitanat und Bleititanat.

In den ersten beiden Projekten entschlüsseln wir die Dynamik der Polarisierung während des Wachstums von Heterostrukturen auf ferroelektrischer Basis. Zunächst untersuchen wir die Dynamik der Polarisierung während der Integra-

tion der ferroelektrischen Schicht in eine prototypische Bauelementarchitektur eines Kondensators. Überraschenderweise beobachten wir eine Polarisationsunterdrückung während der Abscheidung der oberen Elektrode als Folge der vorübergehend unzureichenden Ladungsabschirmung an der oberen Grenzfläche. Dieses Erkenntnis ermöglicht es uns, eine robuste Single-Domain-Konfiguration in einem ferroelektrisch basierten Kondensator zu stabilisieren.

Wir gehen noch einen Schritt weiter und untersuchen die grenzflächengesteuerte Polarisation im zweiten Projekt. Wir beobachten nur den Einfluss der unteren Grenzfläche auf die Polarisationsrichtung während des Wachstums und den Einfluss beider Grenzflächen auf die Polarisationsrichtung, sobald das Wachstum gestoppt ist. Wir etablieren das Konzept der Konkurrenz und Kooperation von Grenzflächen bei der Einstellung der Polarisationsrichtung. Wir finden, dass wir im Falle übereinstimmender Grenzflächenbeiträge sogar eine robuste Single-Domain-Konfiguration in einer ungünstigen elektrostatischen Umgebung stabilisieren können.

In den nächsten beiden Projekten gehen wir dazu über, komplexe Anordnungen von Dipolmomenten und geordnete Multidomänenstrukturen in ferroelektrischen|dielektrischen Multilayern zu untersuchen. Mit Hilfe der nicht-invasiven optischen Charakterisierung ex-situ detektieren wir die Phasenkoexistenz und die Interlayer-Kopplung der Polarisation in solchen Multilayern. Des Weiteren manipulieren wir eine geordnete Multidomänenkonfiguration, die sich auf der Nanoskala bildet, mit Hilfe elektrischer Felder einer Scanning-Probe-Spitze in stabile Einzeldomänenbereiche.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Dünnschichtsynthese der entscheidende Punkt für die Einstellung der ferroelektrischen Antwort ist, die nach der Abscheidung beobachtet wird. Der entwickelte Ansatz zur Überwachung der Polarisation während des Wachstums ist daher essentiell für das Verständnis und das Engineering der Polarisation in ferroelektrisch basierten Heterostrukturen. Unsere Beobachtung der Entstehung und Entwicklung der Ferroelektrizität in Oxid-Heterostrukturen ergänzt nicht nur die Standardcharakterisierung, sondern ermöglicht auch den Zugang zu bisher übersehenen Polarisationsdynamiken. Der Zugang zu diesen transienten Polarisationszuständen, die während der Synthese auftreten, ist entscheidend für die Erklärung der oft unerwarteten ferroelektrischen Reaktion nach Abschluss der Synthese. Basierend auf den Informationen, die wir während der Synthese erhalten, können wir den Wachstumsprozess so abstimmen, dass die begehrte robuste Single-Domain-Polarisation im ultradünnen Bereich stabilisiert wird. Darüber hinaus zeigen wir das Potenzial des gleichen Ansatzes bei der Untersuchung komplexerer Anordnungen von Dipolmomenten und eröffnen einen Weg zur Anwendung dieses Ansatzes operando. Letztendlich bieten wir neue Wege, um die Domänenstruktur in ferroelektrischen Schichten mit verbesserten Funktionalitäten zu entwickeln.