

DISS. ETH Nr. 18638

**OXYGEN VACANCIES IN SrTiO₃:
AN X-RAY ABSORPTION STUDY**

A B H A N D L U N G
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN
der
ETH ZÜRICH

vorgelegt von
Björn Pererik Andreasson
Fil. Mag., Göteborgs Universitet

geboren am 13 Februar 1979
aus Schweden

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. Friso van der Veen, Referent
Dr. G. Ingmar Meijer, Korreferent
Dr. Markus Janousch, Korreferent
Dr. Urs Staub, Korreferent

2009

Summary

Oxygen vacancies have been shown to strongly influence the properties of transition metal oxides. In particular, they are very important for the control of transport properties in conducting oxides. A quantitative determination of oxygen vacancies in low concentrations, especially with spatial resolution, is generally considered very challenging. In this dissertation, X-ray absorption spectroscopy measurements on SrTiO_3 are presented. In these SrTiO_3 samples, 2‰ of the Ti has been substituted with other $3d$ transition metals. It is shown that the X-ray absorption spectra of the $3d$ transition metals change when the samples are reduced, but not the Ti X-ray absorption spectrum. Multiple scattering calculations show that this change is due to an oxygen vacancy in the first shell of the $3d$ transition metals. Density functional theory calculations confirm that the oxygen binding energy in the samples is lowest in the nearest neighbor shell of the Ti substituting $3d$ transition metals. This indicates that the $3d$ transition metal ions attract oxygen vacancies in SrTiO_3 , and can be used to quantitatively calculate the oxygen vacancy concentration at values well below 1‰.

In the search for new non-volatile memories, as a replacement for the Flash technology, a resistive change memory device based on transition metal oxides has shown great potential. In the second part of this dissertation, resistive switching devices consisting of SrTiO_3 single crystals doped with 0.2% Cr have been studied with spatially resolved X-ray absorption spectroscopy. The induction of a resistive switching state in these devices is accompanied by the introduction of oxygen vacancies. The distribution of the oxygen vacancies in the devices was studied during the electrical conditioning of the memory devices. It was discovered that oxygen vacancies are introduced at the positively biased electrode, and percolate towards the grounded electrode to form a bifurcated conducting network. Further it is shown that the vacancies are in a confined region in the memory devices, producing a conductive path in the insulating matrix. Finally, the valence of Cr is proven not to be correlated with the resistive switching state.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass Sauerstofffehlstellen einen starken Einfluss auf die Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden haben, insbesondere sind sie wichtig für die Transporteigenschaften von leitenden Oxiden. Die quantitative Bestimmung von niedrigen Sauerstofffehlstellenkonzentrationen bleibt bis heute eine grosse Herausforderung und die räumliche Auflösung dieser tiefen Konzentrationen gestaltet sich als noch grössere Schwierigkeit. Im ersten Teil dieser Dissertation wird SrTiO_3 mithilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie studiert, wobei 2% von Ti mit $3d$ Übergangsmetallen ersetzt ist. Es wird gezeigt, dass sich das Röntgenabsorptionsspektrum der $3d$ Übergangsmetalle ändert, wenn die Probe reduziert wird, während das Röntgenspektrum von Ti keine Änderungen zeigt. Mehrfachstreuungsberechnungen zeigen, dass diese Änderung durch Sauerstofffehlstellen in der ersten Schale am $3d$ Übergangsmetalle erzeugt wird. Berechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass die Bindungsenergie des Sauerstoffs für die nächsten Nachbarn der $3d$ Übergangsmetallionen am kleinsten ist. Das deutet darauf hin, dass die $3d$ Übergangsmetallionen in SrTiO_3 Sauerstofffehlstellen anziehen. Dieses Phänomen kann dazu verwendet werden, die Sauerstofffehlstellenkonzentration unter 1% quantitativ zu bestimmen.

Zur Ablösung von Flash-Speichern wird nach neuen nichtflüchtigen Speichern gesucht und Speichereinheiten aus Übergangsmetalloxiden, die auf dem Wechsel des Widerstands beruhen, zeigen grosses Potential. Im zweiten Teil dieser Dissertation wurden Speichereinheiten, die den Widerstand wechseln können, aus mit 0.2% Cr gedopten SrTiO_3 Einzelkristallen hergestellt und mit räumlich auflösender Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Die Erzeugung eines Zustands, in dem der Widerstands gewechselt werden kann, ist von der Erzeugung von Sauerstofffehlstellen begleitet und die Verteilung der Sauerstofffehlstellen im Material wurde während des elektrisch leitenden Zustands der Speicherzelle untersucht. Die Sauerstofffehlstellen wurden an der positiv geladenen Elektrode erzeugt und durchdringen den Einzelkristall in Richtung der geerdeten Elektrode, indem sie ein gabelförmiges, leitendes Netzwerk bilden. Es wird gezeigt, dass die Fehlstellen sich in einer begrenzten Region der Speicherzelle befinden und einen leitenden Pfad in der isolierenden Matrix herstellen können. Desweiteren wird gezeigt, dass der Valenzzustand von Cr nicht mit dem Widerstandwechselnden-Zustand korreliert werden kann.