

06.13

Транспортные свойства сегнетоэлектрического туннельного перехода в бислойных структурах сегнетоэлектрик/манганит

© М.С. Иванов, А.М. Буряков, В.Г. Морозов, Е.Д. Мишина, А.С. Сигов

МГТУ Московский институт радиотехники, электроники и автоматики,
Москва, Россия

E-mail: ivanovmaksim@list.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2013 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования протекания тока через наноразмерный слой сегнетоэлектрика в серии бислойных структур сегнетоэлектрик/манганит (БССМ), изготовленных методом аэрозольного осаждения металлоорганических соединений на подложку MgO. Показано, что варьирование толщины слоя сегнетоэлектрика в БССМ ведет к изменению температуры фазового перехода металл–изолятор слоя манганита, а также влияет на транспортные свойства структуры сегнетоэлектрик/манганит. На основе анализа экспериментальных результатов показано, что поляризационные свойства сегнетоэлектрического слоя проявляются вплоть до толщины сегнетоэлектрика 4 нм. В ходе теоретического анализа предполагается двойственная природа механизма проводимости бислойных структур, объединяющая туннелирование электронов через сегнетоэлектрический барьер и омическое протекание тока по слою манганита. Обсуждается возможность сохранения механизма туннелирования носителей заряда в БССМ через слой сегнетоэлектрика вплоть до толщины 6 нм.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „УНО Электроника“ при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-31603 мол и 13-02-12450_офи) и Минобрнауки РФ (госзадание).

1. Введение

Изготовление слоистых структур на основе наноразмерных пленок сегнетоэлектрика является одним из наиболее перспективных направлений для создания управляемого сегнетоэлектрического туннельного перехода (СТП) в устройствах микро- и нанoeлектроники [1–5].

Одним из преимуществ мультислойных структур с СТП является возможность напрямую влиять на транспортные свойства квантового барьера [6], а также на поляризацию СТП при приложении электрического поля [7,8]. При этом вольт-амперная характеристика (ВАХ) СТП отличается от ВАХ традиционных туннельных переходов [9–11]. Однако для проявления поляризационных свойств управляемого СТП должно соблюдаться условие существования сегнетоэлектрического состояния в наноразмерной пленке сегнетоэлектрика. Из литературы известно, что критической толщиной существования спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике являются десятки нанометров. Однако в работах [12–16] показано существование сегнетоэлектрических свойств пленки PbTiO_3 вплоть до толщин в 2 нм.

Активно развивающееся направление синтеза слоистых структур, нацеленное на объединение СТП с магнитными или мультиферроидными материалами, позволяет создать единую систему, включающую в себя магнитную, электрическую и оптическую подсистемы. Так, если в структуре металл–сегнетоэлектрик–металл один из металлов заменить на ферромагнитный металл, возникает новый тип слоистых структур — мультиферроидный туннельный переход (МТП) [17–21]. В таких ком-

позитных структурах взаимодействие между электрической и магнитной подсистемами открывает возможность одновременного управления свойствами электрической поляризации СТП, электронными и магнитными свойствами интерфейса сегнетоэлектрик–манганит, а также спиновым упорядочением туннельного тока в слое манганита [22–24].

В настоящей работе представлены результаты электрофизических исследований системы металл–сегнетоэлектрик–ферромагнитный проводник при варьировании толщины сегнетоэлектрического слоя. Дана оценка состояния сегнетоэлектрической поляризации и транспортных свойств при изменении толщины сегнетоэлектрика. Проведен теоретический анализ основных механизмов проводимости бислойных структур сегнетоэлектрик/манганит (БССМ).

2. Образцы и методика эксперимента

Бислойные образцы сегнетоэлектрик/манганит были получены методом аэрозольного осаждения из металлоорганических соединений на подложку MgO (100) [25]. Процедура изготовления проводилась в два этапа. Изначально на подложку MgO напылялась пленка манганита LaCaMnO_3 (LCMO) толщиной 12 нм, а затем на слой манганита напылялась пленка сегнетоэлектрика BaTiO_3 (ВТО) различной толщины (2, 4 и 6 нм) (рис. 1).

Для учета механических напряжений между подложкой MgO ($a = 0.4212$ нм), пленкой LCMO ($a = 0.3912$ нм) и пленкой ВТО ($a = 0.397$ нм) были проведены рентгенографические исследования. Анализ

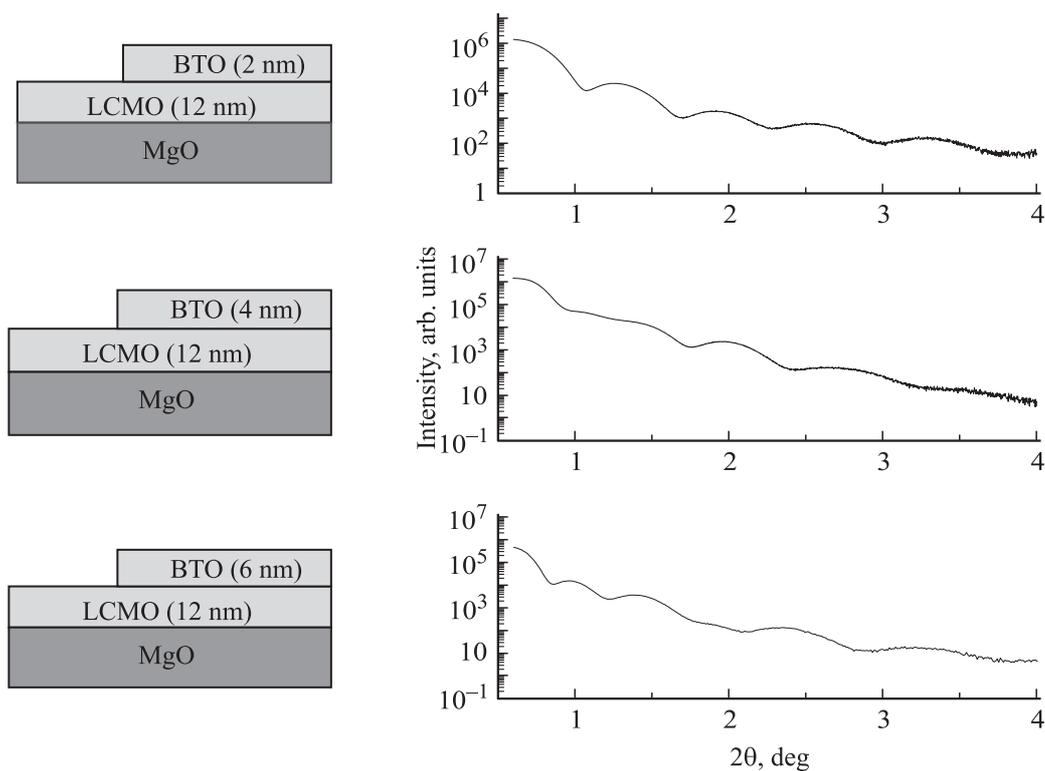


Рис. 1. Общий вид бислойных структур ВТО/LCMO и диаграммы малоуглового рентгеновского рассеяния.

структуры, взаимного распределения кристаллографических плоскостей и качества роста бислойных структур проводился с использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния в диапазоне углов $0.1\text{--}4^\circ$ с шагом сканирования 0.05° (рис. 1). Исследование кристаллографических свойств производилось на установке рентгеновского дифрактометра XRD 8 фирмы Bruker AXS на основе медного источника рентгеновского излучения (параметры $K_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$ и $K_{\beta 1} = 1.39222 \text{ \AA}$).

Из анализа дифрактограмм следует, что при толщине слоя ВТО 2 нм механические напряжения между пленками сегнетоэлектрика и манганита не существенны и обе пленки растут эпитакциально с малыми механическими искажениями кристаллической решетки. Увеличение толщины слоя ВТО ведет к механическим искажениям внутри БССМ, что проявляется в изменении дифракционных пиков на рентгенограмме. При максимальной толщине сегнетоэлектрического слоя изменения дифракционной картины свидетельствуют как о снижении степени упорядоченности внутри структуры ВТО/LCMO, так и о возникновении собственных пиков бислойной структуры подобно пикам сверхрешеток.

Результаты исследования зависимости сопротивления БССМ от температуры (при постоянном напряжении в 1 В), а также сдвиг точки фазового перехода металл–изолятор (T_{MI}) слоя LCMO в зависимости от толщины слоя ВТО показали, что температурная зависимость сопротивления образцов имеет

две характерные области относительно точки фазового перехода. В области высоких температур ($T > T_{MI}$) бислойные образцы представляют собой структуру сегнетоэлектрик/диэлектрик. В области низких температур ($T < T_{MI}$) бислойные образцы представляют собой структуру сегнетоэлектрик/ферромагнитный проводник. Данная особенность связана со свойствами слоя манганита, для которого наблюдаются фазовый переход первого рода диэлектрик–проводник при T_{MI} и фазовый переход второго рода парамагнетик–ферромагнетик при T_{PF} .

По сравнению с температурой фазового перехода чистой пленки манганита [26] в бислойной структуре по мере увеличения толщины сегнетоэлектрической пленки наблюдается сдвиг температуры фазового перехода в область меньших температур. Наблюдение сдвига температуры T_{MI} связано с механическими напряжениями, возникающими на интерфейсе сегнетоэлектрик–манганит, которые также искажают кристаллографическую структуру наноразмерной пленки LCMO в БССМ.

Для исследования электрофизических характеристик БССМ при температурах ниже точки фазового перехода T_{MI} использовалась система из двух золотых электродов, нанесенных на поверхность методом термического напыления в вакууме при использовании маски-шаблона. Два электрода наносились в планарной геометрии на поверхность тонкой пленки с расстоянием между электродами $25 \mu\text{m}$ с целью обеспечить планарную геометрию распределения электрического поля в БССМ.

Для исследования электрофизических и транспортных свойств изготовленных образцов в электрическую схему включались источник питания и амперметр. Результаты, полученные в рамках двухточечной методики измерений, сравнивались с результатами, полученными при использовании четырехточечной контактной методики измерения сопротивления в аналогичных структурах. В результате установлено, что сопротивление туннельных контактов к манганиту несущественно ($\sim 10-10^2 \Omega$) превышает собственное сопротивление манганита. Все электрофизические исследования проводились при температуре, близкой к температуре кипения жидкого азота ($T = 80 \text{ K}$).

3. Экспериментальные результаты

Исследование структуры типа металл–сегнетоэлектрик–ферромагнитный проводник–сегнетоэлектрик–металл (последовательное соединение МТП) проводилось при приложении напряжения к планарным электродам, напыленным на слой ВТО. Геометрия распределения электрического поля в образце показана на вставке рис. 2.

Из анализа экспериментальных ВАХ для БССМ, представленных на рис. 2, *a*, видно, что при увеличении толщины пленки ВТО ток через структуру значительно уменьшается. Для всех образцов наблюдаются участки нелинейного и линейного роста ВАХ. В пределах малых напряжений преобладает нелинейный характер зависимости тока. Предполагается, что данный участок соответствует механизму квантового туннелирования электронов через слой сегнетоэлектрика ВТО. При увеличении приложенного напряжения характер зависимости становится линейным. Предполагается, что данный участок ВАХ соответствует вкладу омической проводимости через слой манганита LCMO. Оценка электронного транспорта через сегнетоэлектрический барьер в случае малых напряжений проведена для электрофизических свойств одного СТП, расположенного между нормальным металлом и ферромагнитным манганитом (см. раздел 4).

Из анализа экспериментальных ВАХ БССМ для планарной геометрии электродов следует, что увеличение толщины слоя сегнетоэлектрика экспоненциально уменьшает вероятность туннелирования электронов через СТП. Так, вероятность туннелирования носителей заряда через структуру с толщиной сегнетоэлектрического слоя более 6 нм в 10 раз меньше, чем при толщине слоя в 2 нм. Однако при больших толщинах сегнетоэлектрика по-прежнему проявляются участки ВАХ, характерные для механизма туннелирования носителей заряда. Поэтому предполагается, что механизм квантового туннелирования носителей заряда проявляется вплоть до толщин сегнетоэлектрика 6 нм.

Изменение направления электрического поля, приложенного к бислойной структуре, вызывает измене-

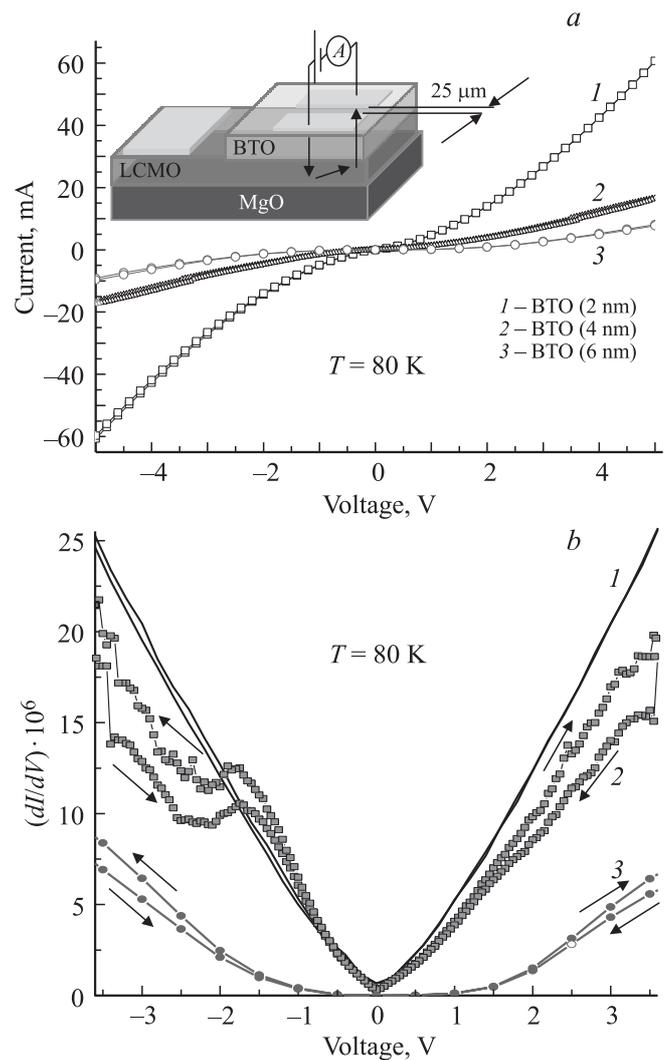


Рис. 2. *a*) ВАХ бислойных образцов ВТО/LCMO (планарная геометрия электродов). *b*) Дифференциальная проводимость бислойных образцов ВТО/LCMO.

ние поляризации внутри сегнетоэлектрической пленки. Однако, как уже упоминалось во Введении, до сих пор остается открытым вопрос о критической толщине сегнетоэлектрика, при которой существует возможность изменения поляризации в тонкой пленке при приложении электрического поля.

В случае бислойных структур с вариацией толщины сегнетоэлектрика ВТО индикатором изменения поляризации пленки служит анализ дифференциальной проводимости структуры (рис. 2, *b*). Поляризационные свойства бислойных структур проявляются с увеличением толщины сегнетоэлектрического слоя. Из анализа дифференциальной проводимости видно, что при толщинах слоя ВТО 4 и 6 нм наблюдается расхождение в области высоких напряжений. Стрелками показано направление амплитуды приложенного электрического поля. Поскольку в начальный момент наблюдается уменьшение проводимости, можно предположить, что

собственная поляризация сегнетоэлектрика ориентирована против направления приложенного электрического поля. При смене направления электрического поля происходит уменьшение проводимости, что свидетельствует о переполяризации слоя сегнетоэлектрика. Из экспериментальных результатов следует, что поляризация СТП напрямую влияет на транспортные свойства всей структуры в целом. Сегнетоэлектрические свойства в БССМ при толщине слоя ВТО, равной 2 nm, не наблюдаются. Для оценки влияния других причин на характер сегнетоэлектрического гистерезиса были проведены эксперименты по облучению зазора между электродами фемтосекундным лазерным излучением. В результате установлено, что облучение не оказывает существенного влияния на форму и характер гистерезиса, что указывает на отсутствие захвата электронов дефектами и вакансиями в пленке сегнетоэлектрика.

4. Моделирование проводимости БССМ

Для исследования электронного транспорта через СТП рассчитывалось падение напряжения на одном слое сегнетоэлектрика ВТО. Для этого в системе с планарной геометрией электродов предложена эквивалентная схема, состоящая из омического контакта и двух квантовых барьеров, включенных последовательно.

Для каждого из элементов эквивалентной схемы падение напряжения учитывалось следующим образом. Падение напряжения для тонкой пленки манганита рассчитывалось теоретически исходя из известных значений удельного сопротивления и ее геометрических размеров [27]. Расчет падения напряжения на одном барьере рассчитывался с помощью соотношения

$$V_{\text{ВТО}} = \frac{V_{\text{ВТО/ЛСМО}} - V_{\text{ЛСМО}}}{2}. \quad (1)$$

Наиболее вероятным механизмом проводимости наноразмерной пленки сегнетоэлектрика ВТО в исследуемых структурах предполагался механизм прямого туннелирования электронов через весь барьер. Модель, предложенная для расчета транспортных свойств наноразмерной пленки сегнетоэлектрика, заключается в рассмотрении прямоугольного типа квантового барьера. Для исследования механизма туннелирования через сегнетоэлектрический барьер использовалось фундаментальное выражение для плотности тока через квантовый барьер [6].

Также учитывался тот факт, что при приложении к электродам напряжения смещения форма барьера изменяется, деформируясь из прямоугольной в трапециевидную, а при приложении высоких напряжений — в треугольную. Подробно механизм проводимости искаженного квантового барьера рассматривался в известной теоретической работе [28].

При рассмотрении механизма проводимости через реальную структуру учитывались следующие поправки [29]:

1) изменение формы барьера при приложении напряжения;

2) эффект проникновения поля в область электродов на длину экранирования Томаса–Ферми;

3) уменьшение эффективного приложенного напряжения вследствие распределения поля в области электродов и учет малых напряжений, приложенных в начальный момент к барьеру.

Введенные поправки учитывают искажение профиля распределения поля в структуре с квантовым барьером и эффективное поле, приложенное к барьеру. Потенциальная энергия барьера в рамках предложенного метода расчета выражается в виде

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2} [\Phi_1 + \Phi_2 + \Delta\Phi(\lambda_1 - \lambda_2)], \quad (2)$$

где $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ определяет скос барьера, а значения Φ_1 и Φ_2 — величины потенциальной энергии квантового барьера перед электродами 1 и 2 соответственно.

В случае проникновения поля в металлы высота барьера искажается в соответствии с приложенным напряжением [30]

$$\phi_1 = \Phi_1 + \Delta\Phi\lambda_1, \quad (3)$$

$$\phi_2 = \Phi_2 - \Delta\Phi\lambda_2, \quad (4)$$

где значения λ_1 и λ_2 определяются как

$$\lambda_1 \equiv \frac{2K_2}{2K_1 + \sqrt{3}K_1K_2 + 2K_2},$$

$$\lambda_2 \equiv \frac{2K_1}{2K_1 + \sqrt{3}K_1K_2 + 2K_2},$$

$$K_1 = \frac{2d\varepsilon_m^{1/2}}{3L_1\varepsilon_d}, \quad K_2 = \frac{2d\varepsilon_m^{1/2}}{3L_2\varepsilon_d},$$

d — толщина диэлектрического слоя, L_1 и L_2 — длины экранирования Томаса–Ферми для электродов 1 и 2, ε_m и ε_d — диэлектрическая проницаемость металла и диэлектрика соответственно. В случае электродов из различного типа материалов диэлектрическая проницаемость каждого из них учитывается в отдельности. Начальный момент приложения поля оценивался путем введения поправки по линейной и квадратичной части, которая учитывает область малых напряжений [31].

При учете поправок было получено выражение, которое можно использовать для аппроксимации ВАХ в реальных слоистых структурах с учетом механизма туннелирования электронов через тонкий слой сегнетоэлектрика и проникновения электрического поля в электроды. Аналитический вид полученной зависимости

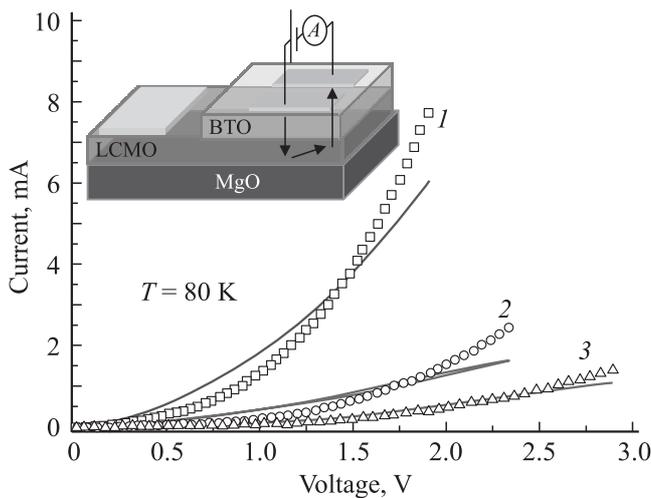


Рис. 3. Результаты экспериментального (сплошные линии) и теоретического анализа ВАХ по предложенной модели (точки) для бислойных структур ВТО/LCMO с толщиной слоя ВТО 2 (1), 4 (2) и 6 нм (3).

следующий:

$$J = S \frac{6.2 \cdot 10^{10}}{d^2} \Phi \exp(-1.025 d \Phi^{\frac{1}{2}}) \times \left(V - 0.0213 \frac{d \Delta \Phi}{\Phi^{\frac{3}{2}}} \nabla^2 + 0.0109 \frac{d^2}{\Phi V^3} \right), \quad (5)$$

где S — эффективная площадь контакта, V — приложенное напряжение.

Таким образом, в работе было получено выражение, которое можно использовать для аппроксимации ВАХ в реальных слоистых структурах с учетом механизма туннелирования электронов через тонкий слой сегнетоэлектрика и проникновения электрического поля в электроды.

На рис. 3 представлены результаты моделирования для серии БССМ с вариацией толщины слоя ВТО по предложенной модели. В процессе моделирования слоистых структур учитывались механизм туннелирования электронов через тонкий слой сегнетоэлектрика, изменение формы барьера при приложении напряжения, проникновение поля в металлы электродов на длину экранирования Томаса–Ферми и связанное с этим уменьшение эффективного приложенного напряжения, а также малые напряжения, приложенные в начальный момент к барьеру.

При проведении расчета изменялись параметры толщины СТП и длина экранирования Томаса–Ферми для тонкой пленки манганита. В ходе расчета получены следующие значения вводимых параметров. Скос барьера составлял 1 eV для всех толщин сегнетоэлектрика ВТО. Эффективная площадь контакта золотых электродов с поверхностью пленки сегнетоэлектрика составляла 0.5 nm^2 для всех бислойных структур. Длина экранирования Томаса–Ферми для золотых контактов

равна 0.05 nm в случае всех бислойных структур. Длина экранирования Томаса–Ферми для тонкой пленки манганита изменялась от 0.1 nm для толщины ВТО 2 nm до 4 nm для толщины ВТО 6 nm.

В результате показано, что аппроксимация по предложенной модели позволяет дать эффективную оценку транспортных свойств СТП в зависимости от толщины сегнетоэлектрической пленки, величины проникновения поля в области электродов на длину экранирования Томаса–Ферми, уменьшения эффективного приложенного напряжения с учетом малых напряжений и изменения формы квантового барьера.

5. Заключение

В работе представлены результаты экспериментально-го исследования серии бислойных структур сегнетоэлектрик/манганит при варьировании толщины сегнетоэлектрического слоя. Анализ экспериментальных данных показал, что изменение толщины сегнетоэлектрического слоя приводит к сдвигу температуры фазового перехода металл–изолятор слоя манганита, а также влияет на транспортные свойства БССМ в целом.

В ходе обработки экспериментальных данных продемонстрирована двойственная природа механизма проводимости бислойных структур, включающая механизмы прямого туннелирования носителей заряда через слой сегнетоэлектрика ВТО и омической проводимости по слою манганита LCMO. На основе анализа экспериментальных данных показано, что поляризационные свойства сегнетоэлектрического слоя проявляются вплоть до толщины сегнетоэлектрика 4 nm. С учетом результатов электрофизических измерений для БССМ с толщиной сегнетоэлектрического слоя 6 nm обсуждается возможность сохранения механизма прямого туннелирования носителей заряда через слой ВТО. Однако для подтверждения сохранения механизма прямого туннелирования при толщинах более 4 nm требуется проведение дополнительных исследований.

В результате показано, что для БССМ оптимальной толщиной слоя сегнетоэлектрика, обеспечивающей одновременно механизм прямого туннелирования электронов через сегнетоэлектрический слой и сохранение поляризационных свойств СТП, является толщина ВТО 4 nm.

Авторы выражают благодарность профессору университета г. Геттинген (Германия) В.Т. Мошняге за предоставленную возможность изготовить образцы для исследований.

Список литературы

- [1] J.P. Strachan, M.D. Pickett, J.J. Yang, S. Aloni, A.L.D. Kilcoyne, G. Medeiros-Ribeiro, R.S. Williams. *Adv. Mater.* **22**, 3573 (2010).

- [2] Y.-H. Lee, Y.-S. Kim, D.-H. Kim, B.-K. Ju, M.-H. Oh. *IEEE Trans. Electron Device* **47**, 71 (2000).
- [3] D. Pantel, M. Alexe. *Phys. Rev. B* **82**, 134 105 (2010).
- [4] M. Plekh. *Ferroelectric performance for nanometer scaled devices*. University of Oulu, Oulu (2010).
- [5] F. Kidane. *Multiferroic tunnel junction: do TER and TEM coexist?* University of Groningen, Groningen (2009).
- [6] M.Ye. Zhuravlev, R.F. Sabirianov, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246 802 (2005).
- [7] E.Y. Tsymbal, H. Kohlstedt. *Science* **313**, 181 (2006).
- [8] M.Ye. Zhuravlev, Y. Wang, S. Maekawa, E.Y. Tsymbal. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 052 902 (2009).
- [9] D.D. Fong, C. Cionca, Y. Yacoby, G.B. Stephenson, J.A. Eastman, P.H. Fuoss, S.K. Streiffer, C. Thompson, R. Clarke, R. Pindak, E.A. Stern. *Phys. Rev. B* **71**, 144 112 (2005).
- [10] G. Gerra, A.K. Tagantsev, N. Setter, K. Parlinski. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107 603 (2006).
- [11] H. Kohlstedt, N.A. Pertsev, J. Rodriguez-Contreras, R. Waser. *Phys. Rev. B* **72**, 125 341 (2005).
- [12] D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss, C. Thompson. *Science* **304**, 1650 (2004).
- [13] T. Tybell, C.H. Ahn, J.-M. Triscone. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 856 (1999).
- [14] J. Junquera, Ph. Ghosez, *Nature* **422**, 506 (2003).
- [15] A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A. Sorokin, S.G. Yudin, Z. Zlatkin. *Nature* **391**, 874 (1998).
- [16] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [17] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma. *Science* **303**, 661 (2004).
- [18] M.S. Ivanov, N.T. Sherstyuk, E.D. Mishina, A.S. Sigov, V.M. Mukhortov, V.T. Moshnyaga. *Ferroelectrics*, **433**, 1 (2012).
- [19] N.A. Spaldin, M. Fiebig. *Science* **309**, 391 (2005).
- [20] M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Varela, J. Fontcuberta, A. Fert. *Phys. Rev. B* **72**, 020 406 (2005).
- [21] H. Bea, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062 502 (2006).
- [22] P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman, W. Kleemann. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 117 203 (2005).
- [23] C. Binek, B. Doudin. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, L39 (2005).
- [24] М.С. Иванов, Е.Д. Мишина, В.Г. Морозов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1333, (2010).
- [25] V. Moshnyaga, I. Khoroshun, A. Sidorenko, P. Petrenko, A. Weidinger, M. Zeitler, B. Rauschenbach, R. Tidecks, K. Samwer. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2842 (1999).
- [26] V. Moshnyaga, B. Damaschke, O. Shapoval, A. Belenchuk, J. Faupel, O.I. Lebedev, J. Verbeeck. *Nature Mater.* **2**, 247 (2003).
- [27] V. Moshnyaga, A. Giske, K. Samwer, E. Mishina. *J. Appl. Phys.* **95**, 7360 (2004).
- [28] J.G. Simmons. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [29] J.G. Simmons. *J. Phys. D* **4**, 613 (1971).
- [30] J.G. Simmons. *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 269 (1967).
- [31] W.F. Brinkman, R.C. Dynes, J.M. Rowell. *J. Appl. Phys.* **41**, 1915 (1970).