

06;07

## Гетероструктура $\text{BaTiO}_3/\text{LaSrMnO}_3$ на сапфире для сегнетоэлектрических туннельных переходов

© А.Г. Гагарин<sup>1</sup>, А.В. Тумаркин<sup>1</sup>, Е.Н. Сапего<sup>1</sup>, Т.С. Кункель<sup>2,3</sup>, В.М. Стожаров<sup>4</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aggagarin@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2018 г.

Принято к публикации 22 ноября 2018 г.

На подложке *r*-среза сапфира методом высокочастотного магнетронного распыления реализованы структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{LaSrMnO}_3$  с толщиной сегнетоэлектрического слоя 10 нм. Структурные исследования показали наличие кристаллической фазы, электрофизические измерения выявили пьезоэлектрический отклик полученных пленок титаната бария. Результаты измерений локальных вольт-амперных характеристик демонстрируют зависимость сопротивления от истории приложения напряжения, обусловленную сегнетоэлектрическим гистерезисом пленки  $\text{BaTiO}_3$ .

DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47334.17599

Сочетание свойств сегнетоэлектрических материалов с явлением квантового туннелирования дает возможность разработки элементов энергонезависимой памяти на основе сегнетоэлектрических туннельных переходов (СТП) [1,2]. СТП представляет собой многослойную структуру, свойства которой определяются характеристиками и взаимным влиянием сегнетоэлектрического и проводящих слоев. С целью применения в структурах СТП сегодня исследуются сегнетоэлектрические пленки  $\text{BaTiO}_3$  (ВТО) [3–7],  $\text{PbZrTiO}_3$  [8–10],  $\text{BiFeO}_3$  [11] толщиной порядка единиц нанометров. Для создания проводящих слоев общепринятым подходом является использование структурно близких к сегнетоэлектрику материалов, проявляющих полупроводниковые свойства, что позволяет избежать размерного эффекта, а именно  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) [3,4],  $n\text{-SrTiO}_3$  (STO) [5], сложные структуры SRO–STO [6]. Большой интерес вызывает использование манганита лантана-стронция  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  (LSMO) [7–9,11], так как этот материал помимо полупроводниковых проявляет ферромагнитные свойства [8] и может быть использован для реализации мультиферроидных СТП-структур [8,12,13].

Для формирования СТП традиционно используются подложки со структурой перовскита [4–6,9–11]. Однако с точки зрения интеграции СТП в устройства современной электроники возникает необходимость реализации сегнетоэлектрических туннельных переходов на структурно несогласованных подложках, таких как сапфир [14,15]. В связи с этим целью настоящей работы является исследование гетероструктур ВТО/LSMO/сапфир для формирования на их основе СТП-устройств энергонезависимой памяти.

В настоящей работе исследовались гетероструктуры ВТО/LSMO, сформированные при последователь-

ном осаждении слоев на подложки сапфира (*r*-срез) методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней диаметром 76 мм. Расстояние мишень–подложка составляло 25 мм. Перед процессом осаждения проводилось предраспыление мишени в стороне от подложкодержателя в течение 30 min с целью очистки поверхности. Проводящий подслоя LSMO на сапфире формировался распылением мишени  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Температура подложки  $T_s$  составляла 700–880°C. Толщина подслоя была равна 100 нм. Для дальнейшего осаждения пленок ВТО выбирался температурный режим, обеспечивающий наилучшее структурное качество подслоя LSMO. Осаждение слоев  $\text{BaTiO}_3$  толщиной 10 нм проводилось при температуре подложки  $T_s = 880^\circ\text{C}$ . При осаждении обоих слоев в качестве

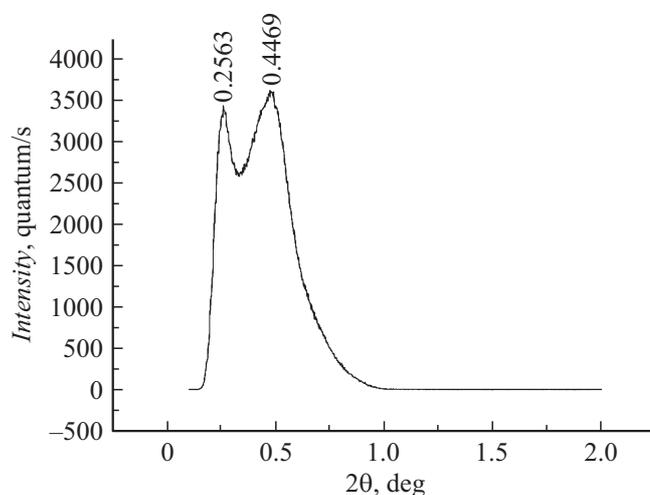
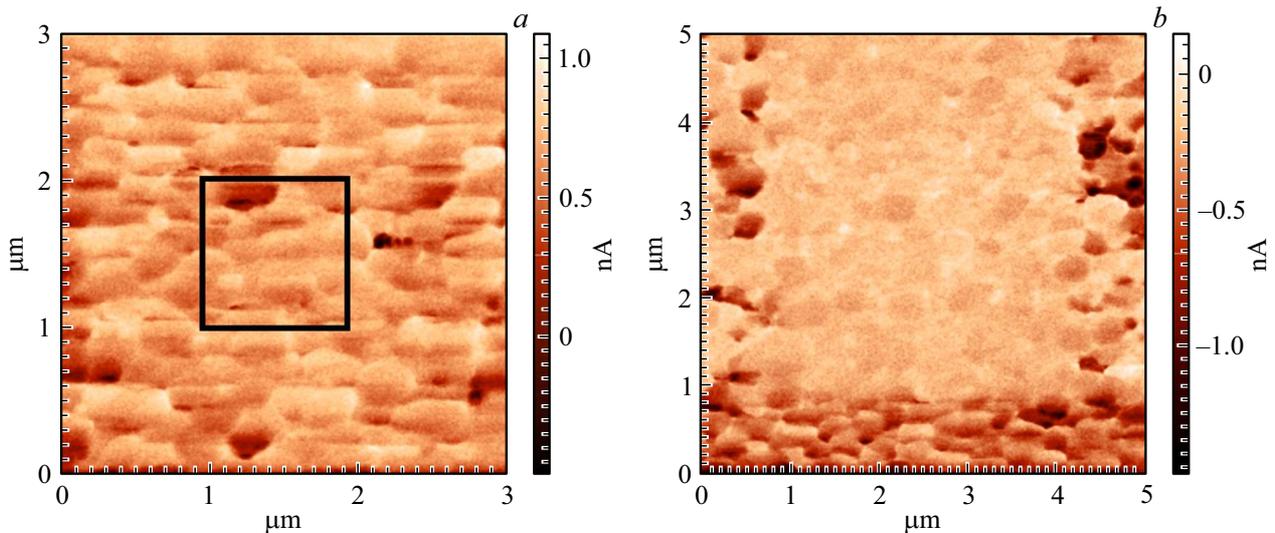


Рис. 1. Рентгенограмма SAXS от пленки  $\text{BaTiO}_3$  в системе ВТО/LSМО/сапфир при  $880^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Карты электромеханического отклика на поверхности образца, полученные методом PFM. *a* — до поляризации, черным выделена область приложения напряжения; *b* — рельеф поверхности после приложения напряжения.

рабочего газа использовался чистый кислород при давлении 2 Па; мощность разряда составляла 180 Вт. После осаждения пленки охлаждались в атмосфере чистого кислорода со скоростью 2–3 °С/мин.

Кристаллическая структура пленок LSMO исследовалась методом рентгеновской дифракции (XRD) с помощью дифрактометра ДРОН-7 на рентгеновском монохроматическом излучении  $\text{CuK}\alpha_1$  с длиной волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ . Для определения структурного качества титаната бария в системе ВТО/LSMO/сапфир образцы были исследованы в режиме малоуглового рентгеновского рассеяния (small-angle X-ray scattering, SAXS). Параксиальный пучок рентгеновских лучей обеспечивался параболическим зеркалом, установленным между рентгеновской трубкой и образцом. В связи с малой толщиной слоя ВТО проведен расчет пробега рентгеновского кванта с энергией 8.047 keV и определено условие локализации рентгеновского излучения в пределах пленки ВТО толщиной 10 нм:  $2\theta \leq 2^\circ$ . Рентгенограммы SAXS измерялись с вращением в диапазоне углов рассеяния рентгеновских лучей от 0.1 до 2°, где наверняка падающий и отраженный рентгеновские лучи локализованы в пленке ВТО.

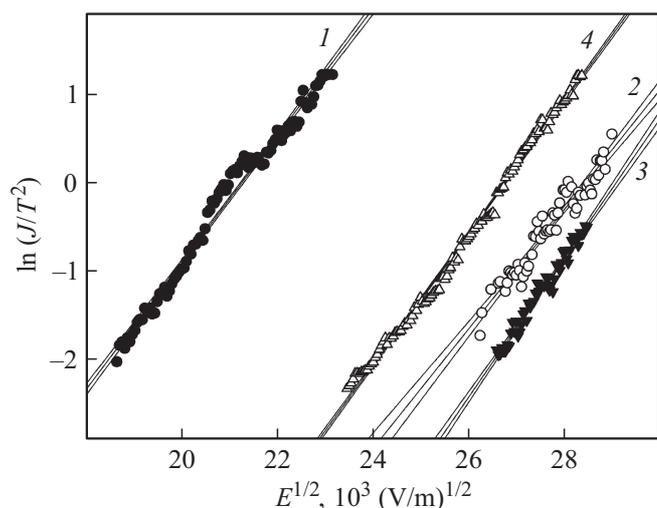
Морфология поверхности изучалась методом атомно-силовой (AFM) микроскопии на установке NTEGRA Aura. Пьезоэлектрический отклик исследовался следующим образом: сначала фиксировалось изображение  $3 \times 3 \text{ \mu m}$ , затем проводилась поляризация (переключение) области  $1 \times 1 \text{ \mu m}$  (напряжение  $-10 \text{ V}$ ), после чего снова фиксировалось изображение  $3 \times 3 \text{ \mu m}$ , т.е. регистрировались изменения пьезоотклика после переключения. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур проводились без нанесения верхних электродов зондом с радиусом контакта 10 нм (NA\_HR\_DCP probe). Напряжение, прикладываемое к заземленному

зонду, изменялось от  $-10$  до  $+10 \text{ V}$  и обратно до  $-10 \text{ V}$ . Диапазон измеряемых токов составлял 1–100 пА.

Данные XRD-анализа свидетельствуют о том, что структурное качество и фазовый состав пленок LSMO на сапфире определяются температурой осаждения. Пленки, осажденные при  $T_s = 700^\circ\text{C}$ , являются поликристаллическими: на дифрактограмме присутствуют рефлексы от плоскостей (012), (024) и (110). Увеличение температуры осаждения до  $880^\circ\text{C}$  приводит к формированию полностью (012) ориентированной пленки с параметром ячейки  $3.96 \text{ \AA}$ , соответствующим стехиометрии мишени. В дальнейшем осаждение пленок ВТО проводилось на (012) подслое LSMO.

Рентгенограмма SAXS от пленки ВТО, представленная на рис. 1, характеризуется двумя ярко выраженными интенсивными максимумами, свидетельствующими о кристаллической природе 10-нанометрового слоя титаната бария. Поскольку пленка ВТО гомогенна по составу, такие большие максимумы могут быть обусловлены интерференцией рентгеновских лучей только на сверхрешетке доменов. Отметим, что наибольшие интенсивности дифракционных пиков SAXS, определяющие наибольшую контрастность дифракционной картины, наблюдаются для образца с подслоем LSMO, осажденным при  $T_s = 880^\circ\text{C}$ . В этом случае более совершенная кристаллическая структура слоя LSMO приводит к увеличению интенсивности пика почти в 1.5 раза по сравнению с другими образцами.

Исследования структуры ВТО/LSMO/сапфир методом AFM в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (PFM) показали наличие пьезоэффекта, что свидетельствует о наличии сегнетоэлектрических свойств в тонком слое титаната бария. В результате приложения постоянного напряжения в  $-10 \text{ V}$  между кантилевером и нижним слоем в контактном режиме сканирования наблюдалось сжатие в контактной области (рис. 2, *a, b*).



**Рис. 3.** Результаты измерения локальных ВАХ, построенные в координатах Шоттки. 1 — обратный проход, отрицательная полярность; 2 — обратный проход, положительная полярность; 3 — прямой проход, положительная полярность; 4 — прямой проход, отрицательная полярность.

Результаты измерений ВАХ (рис. 3) показали существенное отличие тока на отрицательной ветви до и после подачи положительного напряжения амплитудой +10 В (между прямым и обратным проходом цикла измерения ВАХ). Обработка результатов согласно механизму проводимости с эффектом Шоттки дает величину коэффициента преломления  $n = 1.4$ , что соответствует литературным данным ( $n = 2.4$  для монокристалла ВТО и  $n = 1.5-2$  для тонких пленок) [16,17]. Расчет величины потенциального барьера для отрицательной ветви ВАХ показывает, что при обратном проходе величина барьера на 0.127 eV выше, чем в случае прямого прохода. Наблюдаемое различие в электропроводности может быть объяснено влиянием поляризации сегнетоэлектрической пленки.

Таким образом, на подложке *r*-среза сапфира методом высокочастотного магнетронного распыления реализованы структуры ВТО/LSMO с толщиной сегнетоэлектрического слоя 10 nm. Исследования полученных слоев ВТО методом SAXS показали наличие кристаллической фазы, АФМ-измерения продемонстрировали их пьезоэлектрический отклик. На локальных ВАХ наблюдалась зависимость сопротивления от истории приложения напряжения, обработка характеристик согласно механизму электропроводности с эффектом Шоттки показала, что после подачи напряжения переполяризации величиной +10 В на отрицательной ветви ВАХ возникает разница в высоте потенциального барьера около 0.1 eV, которая может быть объяснена сегнетоэлектрическим гистерезисом наноразмерной пленки ВТО.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00808 А.

## Список литературы

- [1] Yin Y, Li Q // J. Materiomics. 2017. V. 3. N 3. P. 245–254.
- [2] Garcia V, Bibes M // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 4289.
- [3] Cao D, Wang N, Wang J, Zhou Y, Jiao Z, Cai M, Hu W // Eur. Phys. J. B. 2017. V. 90. N 10. P. 188.
- [4] Abuwasib M, Lu H, Li T, Buragohain P, Lee H, Eom C.-B., Gruverman A, Singiseti U // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. N 15. P. 152904.
- [5] Liu X, Burton J.D., Tsybmal E. Ferroelectric tunnel junction with a semiconductor electrode // Bull. Am. Phys. Soc.: APS March Meeting 2016 (Baltimore, Maryland). 2016. V. 61. N 2. H30.00008. <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2016.MAR.H30.8>
- [6] Wang L, Cho M.R., Shin Y.J., Kim J.R., Das S., Yoon J.-G., Chung J.-S., Noh T.W. // Nano Lett. 2016. V. 16. N 6. P. 3911–3918.
- [7] Burton J.D., Tsybmal E. Thickness dependence of ferroelectric stability in SrRuO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> ferroelectric tunnel junctions // Bull. Am. Phys. Soc.: APS March Meeting 2016 (Baltimore, Maryland). 2016. V. 61. N 2. B30.00009. <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2016.MAR.B30.9>
- [8] Barrionuevo D., Zhang L., Ortega N., Sokolov A., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. // Integr. Ferroelectrics. 2016. V. 174. N 1. P. 174–185.
- [9] Imam M., Stojić N., Binggeli N. // Nanotechnology. 2017. V. 28. N 31. P. 315202.
- [10] Yoon C., Lee J.H., Lee S., Jeon J.H., Jang J.T., Kim D.H., Kim Y.H., Park B.H. // Nano Lett. 2017. V. 17. N 3. P. 1949–1955.
- [11] Liu Y.K., Yin Y.W., Dong S.N., Yang S.W., Jiang T., Li X.G. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. N 4. P. 043507.
- [12] Sanchez-Santolino G., Tornos J., Hernandez-Martin D., Beltran J.I., Munuera C., Cabero M., Perez-Muñoz A., Ricote J., Mompean F., Garcia-Hernandez M., Sefrioui Z., Leon C., Pennycook S.J., Muñoz M.C., Varela M., Santamaria J. // Nature Nanotechnol. 2017. V. 12. N 7. P. 655–662. DOI: 10.1038/nnano.2017.51
- [13] Garcia V, Bibes M, Bocher L, Valencia S, Kronast F, Crassous A, Moya X, Enouz-Vedrenne S, Gloter A, Imhoff D, Deranlot C, Mathur N.D., Fusil S, Bouzheouane K, Barthélémy A // Science. 2010. V. 327. N 5969. P. 1106–1110.
- [14] Rafique S., Han L., Neal A.T., Mou S., Tadjer M.J., French R.H., Zhao H. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. N 13. P. 132103.
- [15] Wang J, Zhou Y, Watkinson M, Gautrot J, Krause S // Sensors Actuators B: Chemical. 2015. V. 209. P. 230–236.
- [16] Wemple S.H., Didomenico M., Jr., Camlibel I. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. N 10. P. 1797–1803.
- [17] Panda B., Dhar A., Nigam G.D., Bhattacharya D., Ray S.K. // Thin Solid Films. 1998. V. 332. N 1-2. P. 46–49.