

05;06;12

Анализ дефектной структуры приповерхностных слоев проводящих материалов с помощью эффекта электронного туннелирования

© И.В. Бойло, М.А. Белоголовский

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ, Украина
E-mail: bel@fti.dn.ua

Поступило в Редакцию 27 сентября 2011 г.

Предложен общий подход к расчету туннельных характеристик гетероструктур с наноразмерными разупорядоченными пленками изолятора, основанный на учете эффектов упругого и неупругого туннелирования. Показано, что нахождение показателя степени в зависимости дифференциальной проводимости таких контактов от напряжения, измеренной при низких температурах, позволяет выяснить структуру переходного слоя между металлическими электродами. В качестве примера приведен анализ туннельных кривых для контактов серебра с проводящими пленками манганитов и купратов.

Современный этап развития микроэлектроники предъявляет повышенные требования к качеству тонких пленок. Проблема тщательного контроля их физических характеристик стала еще более актуальной для пленок сложных проводящих материалов, поверхностные свойства которых могут значительно отличаться от объемных. Эти различия, несущественные для макроскопических образцов, принципиально важны в случае слоев наноразмерной толщины. Например, анализ пленок сложных оксидов переходных металлов (купратов [1], манганитов [2], ферритов [3] и пр.) в проводящем состоянии показал, что даже тогда, когда стехиометрия образца в объеме полностью соответствует номинальной, в приповерхностных слоях она может существенно меняться, что влечет за собой радикальные изменения электрических и магнитных характеристик. Наиболее частым приповерхностным дефектом в таких материалах являются кислородные вакансии [4], которые приводят к появлению на поверхности проводящих купратов и манганитов естественного диэлектрического слоя — потенциального барьера для

электронов, туннелирующих из металлического электрода в сложные оксиды [5]. Так как внутри них обычно имеются еще и наноразмерные металлические включения [6], то электронный транспорт часто происходит путем перескоков заряда между гранулами [2].

Цель работы — предложить простой и эффективный способ исследования микроструктуры неоднородных приповерхностных слоев проводящих пленок с прыжковой проводимостью путем создания на их поверхности туннельных контактов и последующего анализа влияния неупругих процессов с испусканием фононов на форму вольт-амперной характеристики $I(V)$. Естественно, что такой наиболее применим к материалам с сильным электрон-фононным взаимодействием, как, например, к высокотемпературным сверхпроводникам в нормальном состоянии и манганитам [7]. В интервале сравнительно небольших напряжений V , когда прозрачность барьера на их поверхности слабо зависит от знака V , а распределение дефектов однородно, неупругий вклад в дифференциальную проводимость $G(V) = dI(V)/dV$ не зависит от знака V и, значит, определяет четную по напряжению часть $G^{(+)}(V) = [G(V) + G(-V)]/2$, которая и будет обсуждаться в дальнейшем.

Электронные состояния в диэлектрическом барьере с хаотически расположенными дефектами обычно локализованы, и их волновые функции затухают экспоненциально на расстояниях порядка локализационной длины κ^{-1} . Если толщина барьерного слоя d больше κ^{-1} , то при достаточно низких температурах основным механизмом является прыжковая проводимость, когда электрон переходит скачком из одного локализованного состояния в другое (скажем, из 1 в 2), которые находятся на расстоянии l внутри барьера (рис. 1). Поскольку вероятность туннелирования D затухает экспоненциально с ростом l , то основной вклад в туннельный ток будут вносить электронные траектории, нормальные к границам раздела. Если туннелирование упругое (без потери энергии), тогда $D_{el} \propto \exp(-2kl)$. Если переход между локализованными состояниями происходит с испусканием фонона энергии ε (рис. 1), тогда число неупругих процессов при фиксированной разности энергий начального и конечного состояний пропорционально соответствующему значению функции электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2 F(\varepsilon)$, которая определяется спектром фононов $F(\varepsilon)$ и интенсивностью взаимодействия с ними электронов α^2 . При этом в большинстве случаев основной вклад в зависимость $\alpha^2 F(\varepsilon)$ от ε вносит именно функция $F(\varepsilon)$ [8]. Полная вероятность неупругого перехода

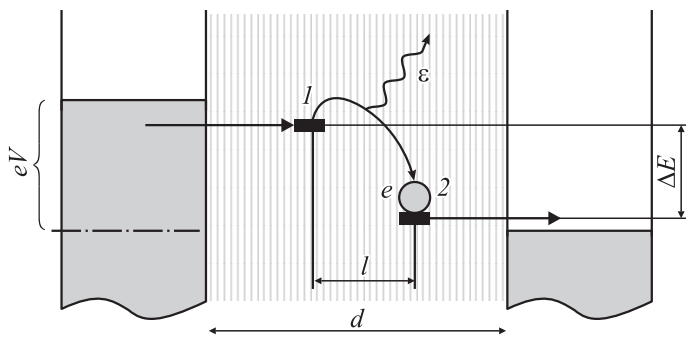


Рис. 1. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая процесс неупругого туннелирования электрона (e) из локализованного состояния 1 в состояние 2 внутри дефектной диэлектрической прослойки между двумя металлическими электродами, к которым приложено напряжение V .

электрона из состояния 1 в 2, при котором теряется энергия от 0 до ΔE , пропорциональна $\exp(-2\kappa l) \int_0^{\Delta E} \alpha^2 F(\varepsilon) d\varepsilon$. Для звукового закона дисперсии фононов эта формула переходит в соответствующее выражение, полученное ранее [9,10]. Однако в отличие от [9,10] нас будет интересовать область сравнительно больших ε , где такое приближение неприменимо.

Обсудим теперь аналитическую зависимость $G(V)$ МИМ туннельного контакта для различной микроструктуры переходной области I между металлическими M электродами при низких температурах, малых по сравнению с характерными фононными энергиями. Как следует из теории мезоскопических систем [11], функция $G(V)$ пропорциональна сумме вероятностей прохождения сквозь данную систему для всех каналов. Через прослойку I, не содержащую дефектов, электрон проходит, туннелируя из одного электрода в другой, упругим образом или с испусканием фонона. В первом случае из-за зависимости κ от V четная часть $G_{el}^{(+)}(V)$ пропорциональна V^2 [10]. Суммируя все возможные каналы неупругого туннелирования, мы находим, что при отсутствии дефектов

$$G_{inel}^{(+)}(V) \propto \exp(-2\kappa d) \int_0^{e|V|} \alpha^2 F(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Предположим теперь, что внутри барьера имеется один дефектный слой, расстояние l которого до электродов флуктуирует. Для упругих процессов зависимость $G_{el}^{(+)}(V)$ будет по-прежнему квадратичной. Если один из двух прыжков неупругий, а второй — упругий с вероятностью, пропорциональной $\exp(-2\kappa(d-l))$, тогда суммарное сопротивление будет зависеть от вида функции $\alpha^2 F(\varepsilon)$ (наличие двух разных участков внутри слоя I может быть следствием его неоднородности, возникающей при деградации приповерхностного слоя сложного металла [3–5]). Максимальное значение прозрачности $D^{\max}(\Delta E)$ достигается для канала, в котором вероятности двух процессов совпадают [9,10]. Приравнявая их, находим

$$D^{\max}(\Delta E) \propto \exp(-2\kappa(d/2)) \left(\int_0^{\Delta E} \alpha^2 F(\varepsilon) d\varepsilon \right)^{1/2}.$$

Множитель $d/2$ в экспоненте отражает тот факт, что электрон проходит два участка внутри потенциального барьера. Суммарный неупругий вклад в $G_{inel}^{(+)}(V)$ можно найти, проинтегрировав $D^{\max}(\Delta E)$ по ΔE от нуля до eV :

$$G_{inel}^{(+)}(V) \propto \exp(-\kappa d) \int_0^{eV} \left(\int_0^E \alpha^2 F(\varepsilon) d\varepsilon \right)^{1/2} dE.$$

Аналогично можно рассчитать и рассмотренный ранее в работах [11,12] процесс симметричного туннелирования электрона сквозь барьер с двумя дефектными слоями, когда первый и третий участки он проходит без потери энергии, а второй — неупругим образом. Тогда

$$G_{inel}^{(+)}(V) \sim \exp\left(-\frac{2}{3}\kappa d\right) \int_0^{eV} \left(\int_0^E \alpha^2 F(\varepsilon) d\varepsilon \right)^{1/3} dE.$$

Подобным образом могут быть рассмотрены и более сложные ситуации.

Для сложных оксидов переходных металлов качественный анализ $G^{(+)}(V)$ возможен на основе приближения $\alpha^2 F(\varepsilon) \approx \text{const} \theta(\bar{\varepsilon} - \varepsilon)$, где $\bar{\varepsilon}$ — максимальная фононная энергия (см., например, [1]). Тогда туннельная проводимость представляет собой степенную функцию напряжения $G^+(V) = G_- + \alpha V^n$ с показателем степени $n = d \ln(G^{(+)}(V) -$

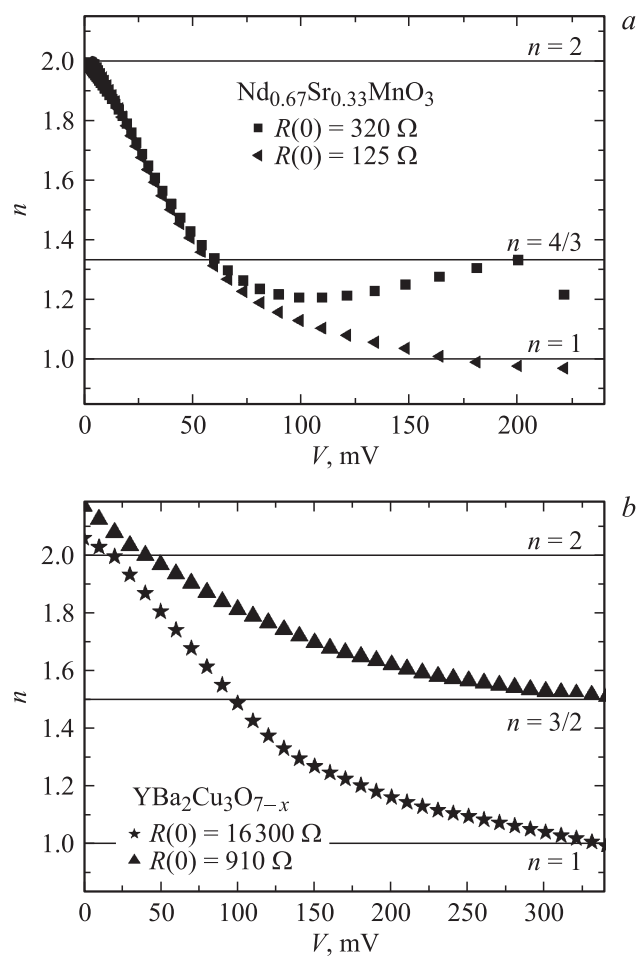


Рис. 2. Зависимость показателя степени n от напряжения для контактов Ag с пленками $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [2] ($T = 77\text{ K}$) (a) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [12] ($T = 100\text{ K}$) (b) до и после приложения к ним импульса отрицательного напряжения порядка одного вольта, в результате чего сопротивление в нуле напряжений $R(0) = R(V = 0)$ существенно уменьшалось.

$-G^{(+)}(0)/d \ln V$, определение которого является эффективным методом выяснения физической структуры барьера. Покажем это на примере анализа микроструктуры приповерхностных слоев пленок манганитов и купратов, изученных нами ранее. Соответствующие измерения были выполнены при 77 К в случае манганитов [2] и 100 К для купратов в несверхпроводящем состоянии [12]. Проводимость этих соединений была металлической в объеме и диэлектрической на поверхности, благодаря чему удалось создать туннельные переходы типа металл–изолятор–металл. Воздействие импульсов высокого напряжения приводило к контролируемому переключению контактного сопротивления между двумя определенными значениями.

С помощью предлагаемой методики выясним отличие микроструктуры приконтактной области в двух материалах. На рис. 2 приведены зависимости $n(V)$ для типичных контактов до и после приложения электрического импульса. С учетом указанного выше приближения для $\alpha^2 F(\varepsilon)$ находим, что $n = 1$ соответствует неупругому переходу из одного металлического электрода в другой без промежуточных состояний, $n = 4/3$ — симметричному процессу с участием двух локализованных состояний, $n = 3/2$ — несимметричному прохождению электрона сквозь барьер с одним локализованным центром внутри него и, наконец, $n = 2$ — упругому туннелированию. Из рис. 2 следует, что в обоих случаях имеют место два туннельных процесса — упругий и неупругий. Хотя сопротивления контакта с манганитом $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ в двух резистивных состояниях R_{\min} и R_{\max} отличались всего лишь в два раза, тем не менее отчетливо видны различия в характере поведения $n(V)$. Меньшее значение R_{\min} отвечает неупругому переходу между металлическими электродами, когда $n = 1$, а большее — барьеру с двумя дефектными слоями ($n = 4/3$). Из-за фактора $\exp(-2kd/3)$ сопротивление такого барьера ненамного больше R_{\min} . Для контакта с купратом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, сопротивления которого существенно отличаются в двух резистивных состояниях R_{\min} и R_{\max} , состояние с большим сопротивлением соответствует неупругому туннелированию без промежуточных локализованных состояний ($n = 1$), а состояние с меньшим сопротивлением — барьеру с одним дефектным слоем ($n = 3/2$). В последнем случае приповерхностный слой более асимметричный, чем в случае манганитов, из-за неоднородного распределения кислородных вакансий вблизи поверхности сложного оксида [12].

Список литературы

- [1] Свистунов В.М., Белоголовский М.А., Хачатуров А.И. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 61–79.
- [2] Svistunov V.M., Leonova V.N., Belogolovskii M.A., Medvedev Yu.V., Revenko Yu.F., Strzhemechny Y.M., Hui D., Endo T. // Mod. Phys. Lett. B. 2008. V. 22. N 29. P. 2811–2819.
- [3] La O.G.J., Shao-Horn Y. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. N 7. P. B816–B824.
- [4] Eichel R.-A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 368–384.
- [5] Bonnell D.A. // Prog. Surf. Sci. 1998. V. 57. N 3. P. 187–252.
- [6] Graser S., Hirschfeld P.J., Kopp T., Gutser R., Andersen B.M., Mannhart J. // Nat. Phys. 2010. V. 6. N 9. P. 609–614.
- [7] Ramakrishnan T.V. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. N 12. P. 125211–1–25.
- [8] Вольф Е.Л. Принципы электронной туннельной спектроскопии / Пер. с англ. Киев: Наук. думка, 1990. 456 с. (*Wolf E.L. Principles of Electron Tunneling Spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1985*).
- [9] Глазман Л.И., Матвеев К.А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 332–343.
- [10] Xu Y., Ephron D., Beasley M.R. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 4. P. 2843–2859.
- [11] Имри Й. Введение в мезоскопическую физику. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
- [12] Larkin S.Yu., Boylo I.V., Belogolovskii M.F., Plecenik T., Tamášek M., Gregor M., Noskovic J., Zahoran M., Roch T., Kúš P., Plecenik A., Moskalenko M.F., Španková M., Chromik Š. // 17th International Symposium „Nanostructures: Physis and Technology“. Proceedings. Minsk. 2009. С. 272–273.