

06
О влиянии спонтанной поляризации на высоту барьера Шоттки на контакте металл-сегнетоэлектрик

© В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, **В.В. Леманов**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: v.yarmarkin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2012 г.)

На основе сопоставления существующих представлений о влиянии спонтанной поляризации на высоту барьера Шоттки на контакте металл–сегнетоэлектрик с соответствующими экспериментальными данными предложена альтернативная модель этого влияния, базирующаяся на зависимости электронной работы выхода сегнетоэлектрика от величины и ориентации вектора спонтанной поляризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (соглашение № 8516) и РФФИ (гранты № 10-02-00286 и 10-02-00564).

Интенсивное развитие компьютерной техники требует создания новых видов энергонезависимой памяти. Одним из наиболее перспективных видов такой памяти, способной обеспечить высокую плотность записи информации, высокое быстродействие, низкое энергопотребление и повышенное число допустимых циклов перезаписи, является сегнеторезистивная память с произвольной выборкой. (FRRAM) [1–3]. Этот вид памяти основан на наличии взаимосвязи между сегнетоэлектрической поляризацией и электрическим сопротивлением различных электронных устройств, содержащих контакты металл–сегнетоэлектрик. Важным преимуществом сегнеторезистивной памяти по сравнению с резистивной памятью (RRAM) [4] является возможность осуществления практически неограниченного количества циклов перезаписи информации.

Разные варианты устройств сегнеторезистивной памяти, такие как сегнетоэлектрические полевые транзисторы, сегнетоэлектрические туннельные переходы и сегнетоэлектрические диоды, были рассмотрены в работе [2]. Принимая во внимание трудности изготовления и обеспечения требуемой надежности при эксплуатации первых двух видов устройств, наиболее перспективным представляется вариант двухвыводного сегнетоэлектрического диода, основанный на управлении величиной электрического сопротивления барьера Шоттки путем переключения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике с помощью микросекундных импульсов напряжения [5,6]. Несмотря на наличие ряда публикаций, посвященных обсуждению возможных физических процессов, обеспечивающих эффективность такого вида управления [2–9], в настоящее время отсутствует их общепринятое понимание.

Как известно [10,11], важнейшими параметрами барьера Шоттки, определяющими его вольт-амперные характеристики (ВАХ) и соответственно величину его электрического сопротивления $R(U) = U/I(U)$, являются

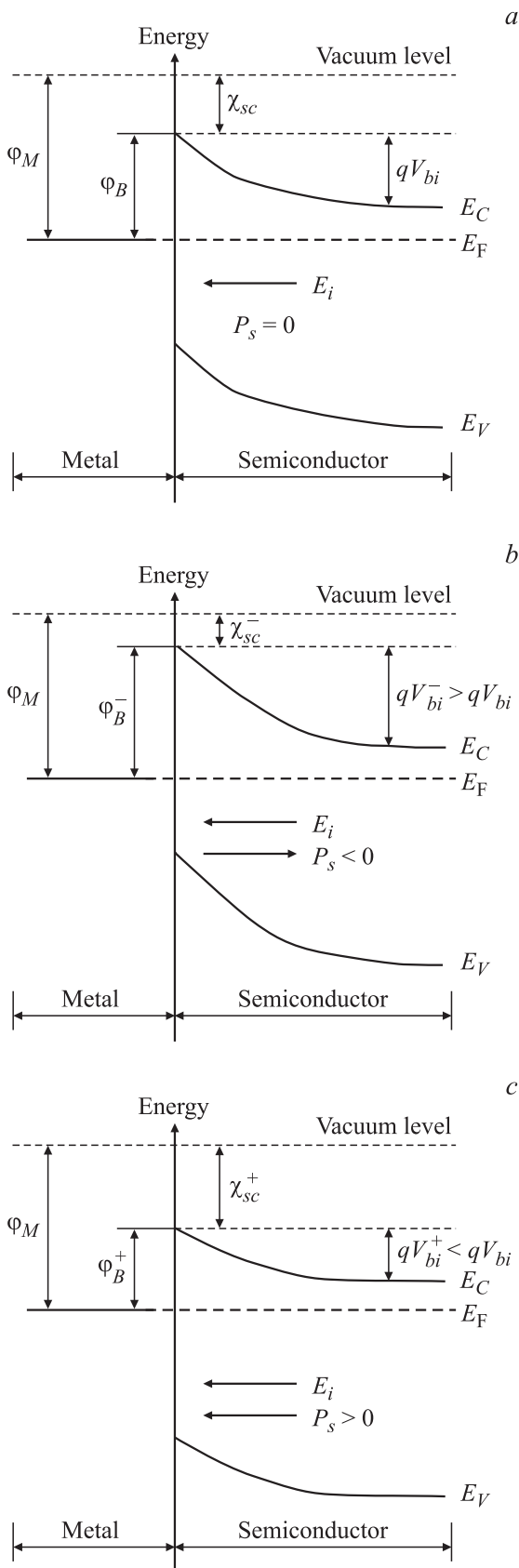
высота барьера $\phi_B = \phi_M - \chi_{sc}$ (при отсутствии или незначительном вкладе поверхностных состояний) и встроенный потенциал $V_{bi} = (\phi_M - \phi_{sc})/q$, где ϕ_M — электронная работа выхода металла, χ_{sc} и ϕ_{sc} — электронное сродство и работа выхода полупроводника соответственно (см. рисунок). Конкретный вид выражения для ВАХ в функции от указанных параметров зависит от физического механизма протекания тока через барьер. Так, если ток через барьер определяется термоэлектронной эмиссией носителей из металлического электрода в полупроводник („диодная теория“), это выражение имеет вид [11]

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right\}, \quad (1)$$

а в случае определяющего влияния на величину тока диффузии и дрейфа свободных носителей в области барьера („диффузионная теория“) [11]:

$$J = \frac{q^2 D_n N_c}{kT} \sqrt{\frac{2qN_d(V_{bi} - U)}{\epsilon_0 \epsilon_s}} \times \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right\}, \quad (2)$$

где J — плотность тока, q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, A^* — постоянная Ричардсона, V_{bi} — встроенный потенциал, U — напряжение смещения (величина положительная для прямого смещения и отрицательная для обратного), D_n — коэффициент диффузии электронов (в полупроводнике n -типа), N_c — плотность состояний в зоне проводимости, N_d — концентрация доноров, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника; высота барьера ϕ_B зависит от напряжения („эффект Шоттки“) по формуле [11]: $\phi_B = \phi_{B0} - q(qE_m/4\pi\epsilon_0\epsilon_{op})^{1/2}$, где ϕ_{B0} —



Схематический вид зонной диаграммы контакта металл–сегнетоэлектрик *n*-типа: (а) в парафазе ($P_s = 0$); (b, c) в сегнетофазе: (b) при $P_s < 0$, (c) при $P_s > 0$.

значение высоты барьера в отсутствии напряжения, $E_m = [2qN_d(V_{bi} - U - kT)/\epsilon_0\epsilon_s]^{1/2}$ — максимальная напряженность электрического поля в барьере, ϵ_{op} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Легко видеть из формул (1,2), что при любом из указанных механизмов прохождения тока через барьер относительно небольшое (порядка 0.1 eV) изменение высоты барьера $\Delta\phi_B$ или изгиба зон qV_{bi} приводит к изменению величины тока и соответственно сопротивления барьера более чем на порядок, обеспечивая необходимое условие для создания на основе рассматриваемых структур сегнеторезистивной памяти (как будет показано ниже, такое изменение высоты барьера может быть получено в результате переключения остаточной поляризации на величину около $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, что вполне реально). Выяснение вопроса о том, как и почему зависят параметры ϕ_B и V_{bi} барьера Шоттки на контакте металл-сегнетоэлектрик от величины и ориентации вектора спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике и является целью настоящей статьи.

Теоретически зависимость высоты барьера Шоттки ϕ_B на контакте Pt–Pb(Zr,Ti)O₃ от спонтанной поляризации была рассмотрена в [7] на основе модели [12], предполагающей наличие в полупроводнике поверхностных состояний и тонкого зазора атомных размеров между металлом и полупроводником. Полагая, что появление спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике вызывает приток на металлический электрод из внешней цепи экранирующих поляризацию электронов, приводящих к увеличению высоты барьера, авторы пришли к выводу о том, что если вектор спонтанной поляризации \mathbf{P}_s в области барьера параллелен запертому направлению поля от внешнего источника (т.е. и полю объемного заряда \mathbf{E}_i , см. рисунок), то высота барьера увеличивается, а противоположное направление вектора \mathbf{P}_s уменьшает высоту барьера. Для подтверждения справедливости своей модели авторы ссылаются на экспериментальные результаты, полученные в работе [13], однако соответствующие этой модели токи, измеренные в [13] в области относительно низких электрических полей ($E < 10^5 \text{ V/cm}$), в действительности являются лишь переходными токами заряда–разряда конденсатора, в то время как для стационарных токов утечки через барьер в [13] наблюдалось соотношение, обратное предсказываемому в модели [7]. Другим несоответствием выводов [7] экспериментальным данным является противоречие предсказаний модели [7] приведенным в [14] экспериментальным данным по высоте барьера Шоттки на контакте различных металлов (Ni, Cu, Al, Au) с восстановленными в водороде монокристаллическими пластинками кристаллов BaTiO₃. Эти данные были получены в результате измерений зависимости барьерной емкости структур металл–BaTiO₃–омический электрод (In) от напряжения смещения. В частности, в [14] было показано что величина встроенного потенциала V_{bi} барьера, сформированного на поверхности *c*-пластинки

в сегнетофазе меньше, чем на поверхности *a*-пластинки и *c*-пластинки в парафазе. Это указывает на то, что спонтанная поляризация не увеличивает высоту барьера Шоттки в результате ее экранирования притекающими на металлический электрод электронами (как это предполагается в работе [7]), а уменьшает ее. Об этом свидетельствует также обнаруженное в [14] резкое увеличение сопротивления барьера при T_c , обусловленное увеличением его высоты при переходе в парафазу в результате исчезновения спонтанной поляризации. Кроме того, как это отмечается в [14], высота исследованных барьеров слабо зависит от поверхностных состояний BaTiO_3 , что свидетельствует об отсутствии стабилизации ими уровня Ферми, характерном для ионных соединений [15], к которым относятся цирконат-титанат свинца и титанат бария. Это позволяет поставить под сомнение правомерность использования в работе [7] модели барьера Шоттки с поверхностными состояниями.

Предложенная в работе [8] модель контакта металл–сегнетоэлектрик рассматривает спонтанную поляризацию как бесконечно тонкий слой поверхностного заряда, локализованного в сегнетоэлектрике на небольшом расстоянии от электрода и включает в себя глубокие уровни захвата электронов, распределенные равномерно по толщине пленки. В отличие от модели [7], предполагающей, что спонтанная поляризация \mathbf{P}_s компенсируется электронами, притекающими к электроду из внешней цепи, в [8] предполагается, что компенсация поверхностных связанных зарядов, обусловленных \mathbf{P}_s , осуществляется зарядами, захваченными на ловушках, и ионизированными мелкими примесями, находящимися в области пространственного заряда. Тем не менее выражение для изменения высоты барьера $\Delta\phi_B$ в работе [7] (или равного ему по величине изменения встроенного потенциала V_{bi} в работе [8]) в зависимости от величины спонтанной поляризации P_s имеет в первом приближении одинаковый вид для обеих моделей:

$$\Delta\phi_B = \pm \frac{P_s \delta}{\epsilon_0 \epsilon_s}, \quad (3)$$

где знаки „+“ и „–“ определяются ориентацией \mathbf{P}_s , а δ является некоторым характерным расстоянием, рассматриваемым отдельно в каждой из вышеуказанных моделей.

Тот факт, что описанные модели предсказывают противоположный (по отношению к экспериментальным данным, полученным в работе [14]) знак изменения высоты барьеров для той или иной ориентации вектора спонтанной поляризации, можно объяснить тем, что возникновение (или переключение) спонтанной поляризации сопровождается не перетеканием электронов на металлический электрод из внешней цепи (как это предполагается в [7]) или на глубокие уровни ловушек (как это предполагается в [8]), а перераспределением электронов между металлом и сегнетоэлектриком в результате обусловленного спонтанной поляризацией изменения работы выхода сегнетоэлектрика. В этом

случае, например, при увеличении работы выхода сегнетоэлектрика *n*-типа проводимости с работой выхода меньшей, чем работа выхода металла (как это имеет место в диодах на основе восстановленного в водороде BaTiO_3 [14]) при положительном поляризационном заряде ($P_s > 0$) на границе раздела металл–сегнетоэлектрик следует ожидать уменьшения величины встроенного потенциала V_{bi} , а не его увеличения, как это предполагается в [7]. Это подтверждается результатами исследований зависимости работы выхода эпитаксиальной тонкой пленки BaTiO_3 , выращенной на поверхности легированного ниобием монокристалла SrTiO_3 , от ориентации вектора спонтанной поляризации [16], где было показано, что наличие отрицательного поляризационного заряда на свободной поверхности пленки приводит к уменьшению работы выхода от 4.4 до 4.1 eV, а положительного поляризационного заряда соответственно к ее увеличению. Полагая, что указанные свойства свободной поверхности BaTiO_3 сохраняются и при его контакте с металлическими электродами, а изменение работы выхода обусловлены соответствующим изменением его электронного сродства (с учетом описанного в работе [17], различия химических свойств поверхности BaTiO_3 с различной ориентацией вектора \mathbf{P}_s), можно заключить, что при отрицательном поляризационном заряде ($P_s < 0$, рисунок, *b*) численные значения параметров ϕ_B^- и V_{bi}^- больше, чем при отсутствии спонтанной поляризации (ϕ_B и V_{bi} соответственно, см. рисунок, *a*), а при положительном поляризационном заряде ($P_s > 0$, рисунок, *c*) соответствующие значения ϕ_B^+ и V_{bi}^+ меньше. Это заключение находится в качественном согласии с найденным в работе [14] увеличением (приблизительно на 0.5 V) встроенного потенциала V_{bi} на контакте $\text{Ag}-\text{BaTiO}_3$ с барьером Шоттки, сформированным на *c*-пластинке BaTiO_3 с $P_s < 0$, по сравнению с таким же барьером, сформированным на *c*-пластинке BaTiO_3 с $P_s > 0$. При остаточной поляризации кристалла BaTiO_3 около $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [14] это соответствует изменению величины qV_{bi} около 0.1 eV при изменении значения P_s на $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Отметим, что близкое по величине (но с обратным знаком) изменение высоты барьера ϕ_{Bn} на контакте Pt-PZT получено в работе [7] расчетным путем для $\Delta P_s = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при концентрации доноров $N_d = 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

Список литературы

- [1] R. Meyer, H. Kohlstedt. E-print cond-mat/0312609.
- [2] R. Meyer, R. Waser. J. Appl. Phys. **100**, 051611 (2006).
- [3] A.Q. Jiang, C. Wang, K.J. Jin, X.B. Liu, J.F. Scott, C.S. Hwang, T.A. Tang, H.B. Lu, G.Z. Yang. Adv. Mater. **23**, 1277 (2011).
- [4] R. Waser, M. Aono. Nature Mater. **6**, 833 (2007).
- [5] P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillesen, M.P.C.M. Krijn. Phys. Rev. Lett. **73**, 2107 (1994).
- [6] Y. Watanabe. Phys. Rev. B **59**, 11257 (1999).
- [7] M. Dawber, J.F. Scott. Integr. Ferroelectrics. **38**, 161 (2001).

- [8] T. Choi, S. Lee, Y.J. Choi, V. Kiriuchin, S.-W. Cheong. *Sci.* **324**, 63 (2009).
- [9] L. Pintilie, M. Alexe. *J. Appl. Phys.* **98**, 124 103 (2005).
- [10] E.H. Rhoderick. *Metal-semiconductor contacts*. Clarendon, Oxford (1978).
- [11] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd ed. Wiley, New York (1981).
- [12] A.M. Cowley, S.M. Sze. *J. Appl. Phys.* **36**, 3212 (1965).
- [13] A.K. Tagantsev, A.L. Kholkin, E.L. Colla, K.G. Brooks, N. Setter. *Integr. Ferroelectrics* **10**, 189 (1995).
- [14] T. Murakami. *J. Phys. Soc. Jpn*, **24**, 282 (1968).
- [15] S. Kurtin, T.C. McGill, C.A. Mead. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1433 (1969).
- [16] N. Barrett, J. Rault, I. Krug, B. Vilquin, G. Niu, B. Gautier, D. Albertini, P. Lecoeur, O. Renault. *Surf. Interface Anal.* **42**, 1690 (2010).
- [17] D. Li, M.H. Zhao, J. Garra, A.M. Kolpak, A.M. Rappe, D.A. Bonnell, J.M. Vohs. *Nature Mater.* **7**, 473 (2008).