

ЕФЕКТИ ПАМ'ЯТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОЛЯРНО-АКТИВНИХ НАНОПЛІВОК

Г.М. МОРОЗОВСЬКА, Г.С. СВЕЧНИКОВ

УДК 538.956,
538.91–405:537.226
©2010

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

Сучасні досягнення інформаційних технологій залежать від швидкісних і високоемкісних пристроїв енергонезалежної пам'яті. Нині інтенсивно досліджують різноманітні альтернативи сучасним пристроям пам'яті з метою отримання більш потужних і функціональних пристроїв. Огляд присвячений сучасному стану теоретичних досліджень ефектів пам'яті гетероструктур на основі полярно-активних наноплівочок та їх застосувань: енергонезалежної пам'яті на основі сегнетоелектричних наноплівочок, резистивним сегнетоелектричним діодам і польовим транзисторам, пам'яті на масивах нанодоменів і провідних доменних стінках, резистивної пам'яті з довільним доступом, основаної на явищі перемикання опору наноплівочок оксидів перехідних металів, і мемристорній пам'яті. Значну увагу приділено континуальній теорії зарядових, польових і гістерезисних характеристик гетероструктур на основі наноплівочок мемристорів, іоніків і твердих електролітів, впливу розмірних ефектів на перемикання спонтанної поляризації в наногетероструктурах типу сегнетоелектрик-напівпровідник. Розглянуто основні механізми перемикання поляризації та опору в полярно-активних наноплівках: електричний, електроміграційний і деформаційний.

4.3. Статичні вольт-амперні характеристики, розподіл просторового заряду та поля у наногетероструктурах на основі іоніків і твердих електролітів

5. Вплив розмірних ефектів на перемикання спонтанної поляризації в наногетероструктурах типу сегнетоелектрик-напівпровідник

5.1. Основні рівняння континуальної теорії. Вплив вбудованого електричного поля на фазову діаграму перемикання спонтанної поляризації півки

5.2. Основні та метастабільні стани наногетероструктур. Петлі гістерезису

6. Висновки

1. Вступ

Багато гетероструктур з тонких плівок типу напівпровідник/полярно-активний оксид/(напів)провідник виявляють різноманітні ефекти пам'яті, якими можна керувати електричним або магнітним полем. Полярно-активними оксидами є впорядковані й релаксорні сегнетоелектрики, які здебільшого є діелектриками або широкозонними напівпровідниками. Стабільний напрямок спонтанної поляризації в сегнетоелектричних плівках реверсується прикладеним електричним полем, величина якого більша за коерцитивний. Найпростішим модельним запам'ятовуючим елементом є плівка між двома електродами, залежність поляризації якої від зовнішнього електричного поля має вигляд петлі сегнетоелектричного гістерезису.

Сегнетоелектричні плівки з товщиною порядку 10–100 нм є основою для сучасної енергонезалежної пам'яті, основаної на сегнетоелектричних конденсаторних структурах (FeRAM). FeRAM поєднує в собі переваги необмеженого енергонезалежного зберігання поляризаційного заряду і практично відсутність старіння (за відсутності перезапису) у порівнянні з існуючими конденсаторними елементами пам'яті з пла-

ЗМІСТ

1. Вступ

2. Енергонезалежна пам'ять на основі сегнетоелектричних наноплівочок

2.1. Фізичні принципи, які лежать в основі роботи FeRAM

2.2. Фізичні основи альтернативної пам'яті на основі сегнетоелектричних наноплівочок: польові транзистори, діоди Шотткі і нанодомен

3. Фізичні принципи роботи резистивної пам'яті на основі наноплівочок з оксидів перехідних металів

4. Резистивне перемикання опору в мемристорах

4.1. Визначення та фізичні характеристики мемристора

4.2. Континуальна теорія, що описує мемристорний ефект у іоніках та твердих електролітах

ваючим затвором. Комірки FeRAM вільно інтегруються у схеми і є системою-на-чипі. Принцип дії FeRAM є руйнуючим, оскільки поляризаційний стан інформаційного біта знищується при зчитуванні. Через часткове обернене перемикання залишкової поляризації при кожній операції зчитування виникають помилки, що унеможливає впровадження неруйнуючої FeRAM. Оскільки зарядові пристрої потребують мінімальної площі для надійного зберігання даних, можливості подальшої мініатюризації FeRAM обмежені.

Перспективними кандидатами для енергонезалежної пам'яті є тонкі плівки деяких твердих електролітів та іоніків з реверсованим (мета)стабільним перерозподілом просторового заряду; складні оксиди перехідних металів, що виявляють резистивне перемикання опору між низькоомним та високоомним станами. Зокрема, активно пропонуються різні моделі й досліджуються фізичні принципи дії резистивної пам'яті (**ReRAM**). Здебільшого комірка ReRAM являє собою конденсатор, що складається з ізолюючої (або напівпровідникової) тонкої плівки оксиду перехідного металу, в якому спостерігається оборотне перемикання електричного опору у відповідь на імпульс електричної напруги. ReRAM реалізована на магнітних (**MRAM**) або сегнетоелектричних (**FTJ**) тунельних переходах, фазозсувній пам'яті (**PCM, Ovonic**), сегнетоелектричних діодах і польових транзисторах (**FeRRAM** і **FeFET**), ефектах локального захоплення/звільнення носіїв заряду.

Фізичні механізми функціонування ReRAM, зокрема роль кисневих вакансій у процесах перемикання опору, остаточно не з'ясовані, хоча й встановлено, що електроміграція іонів спричиняє окислювально-відновні процеси, які істотно впливають на електроопір плівки. Електроміграція аніонів використовується в тонких плівках оксидів перехідних металів як ізоляторів, шляхи проходження струму в яких виникають і зникають завдяки локальним окислювально-відновним реакціям. Електроміграція катіонів дозволяє створювати комірки пам'яті, що працюють завдяки електрохімічному зростанню й розчиненню металевих нанониток у тонких плівках.

Перемикання плівки між станами з високим і низьким опором відбувається завдяки сильному "перекачуванню" між електронним і іонним типами переносу заряду, що відбувається зі зміною величини прикладеної електричної напруги. При цьому через електроміграцію поблизу одного з електродів виникає різкий максимум просторового заряду (іонів, електронів або дірок). У результаті метастабільної зміни домінуючого типу перенесення заряду відбувається стрибкоподібна зміна нахилу статичної вольт-амперної характеристики мемристора, що приводить до гістерезису типу метелика для динамічних вольт-амперних характеристик. Ці результати відкривають можливість створення мемристорної пам'яті (**MemRAM**) на основі тонких плівок наноіоніків і твердих електролітів. Перші приклади реалізації **мемристорів** (опорів з пам'яттю) на основі нанорозмірних плівок твердотільних електролітів-іоніків були запропоновані порівняно недавно. Загалом, на сьогоднішній день розробляють архітектуру різноманітних пристроїв резистивної пам'яті й досліджують можливості їх скейлінгу. Вирішальним критерієм при виборі потрібної концепції є подолання існуючих обмежень на Flash-пам'ять щодо швидкості запису, граничного числа циклів роботи й високих напруг запису.

Сучасне матеріалознавство стверджує, що корельовані оксиди-мультифероїки, керування спонтанною поляризацією й намагніченістю в яких здійснюється за допомогою як електричних, так і магнітних полів, становлять інтерес для розвитку моделей енергонезалежної пам'яті. Зокрема, корельовані оксиди типу мультифероїка фериту вісмуту (BiFeO_3), лантанідів стронцію, марганцю ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) та алюмінію ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$) є перспективними для спітроніки й особливо для пристроїв пам'яті, у яких буде використана взаємодія деформації ґратки, поляризації та спінів, що формують нові магнітоелектричні фази. Керувати фазовим станом мультифероїків, тобто їх електричною поляризацією чи намагніченістю, можна за допомогою механічного напруження, магнітного або електричного поля, або оптичного збудження. Для енергонезалежного зберігання даних визначальною властивістю мультифероїка є наявність параметрів порядку: спонтанної поляризації, намагніченості й/або деформації, що перемикаються за допомогою зовнішніх полів, між різними, але енергетично еквівалентними, стійкими станами. Подібне перемикання може супроводжуватися виникненням нанодоменної структури, окремими доменами якої можна керувати й додатково збільшувати густину і/або ускладнювати структуру записаної інформації.

Під час розбудови теорії функціонування комірок пам'яті на основі полярно-активних наноплівок слід враховувати, що трансляційна симетрія порушується на інтерфейсі між іонними кристалами (діелектричними або напівпровідниковими). Тому там можуть виникати нові електронні стани й проявлятися супутні їм електромеханічні явища, що робить інтерфейси одним із найбільш цікавих об'єктів до-

слідження фізики поверхні й багатообіцяючими для сучасних застосувань у нанoeлектроніці. До типових прикладів належать інтерфейси $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ та $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3$, де ефект поля дозволяє ефективно управляти густиною носіїв, і, як наслідок, модулює характеристики електроперенесення на інтерфейсі. Наприклад, електричне поле визначає квантовий фазовий перехід між станом із дво-мірною надпровідністю й діелектричним станом на інтерфейсі $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, відкриваючи можливості створення мезоскопічних надпровідних ланцюгів і квантових ключів.

Завдяки властивим ефектам пам'яті та їх розмаїттю полярно-активні плівки й гетероструктури на їхній основі були запропоновані як базові елементи для енергонезалежних комірок пам'яті, до того ж вони можуть бути масштабовані до нанометрових розмірів. Конкретні приклади та моделі розглянуто далі.

2. Енергонезалежна пам'ять на основі сегнетoeлектричних наноплівочок

2.1. Фізичні принципи, які лежать в основі роботи FeRAM

Принцип дії більшості пристроїв FeRAM ґрунтується на реверсуванні поляризації зовнішнім електричним полем в конденсаторній структурі типу метал–тонка плівка сегнетoeлектрика–метал [1–7]. Сигнали “0” або “1” відповідають енергонезалежному зберіганню позитивної або негативної величини залишкової спонтанної поляризації тонкої плівки сегнетoeлектрика. FeRAM на основі сегнетoeлектричних наноплівочок переважно використовують стандартну комірку з двох транзисторів і двох конденсаторів. У таких пристроях сегнетoeлектричні конденсатори формуються поверх шару захисного оксиду, що виконує роль польового оксиду.

По відношенню до електричних властивостей FeRAM є привабливими порівняно з іншими видами енергонезалежної пам'яті за рахунок низького енергоспоживання, можливості багаторазового зчитування в межах часу, меншого від 100 нс [8]. Відносно невеликий час запису на FeRAM зумовлений з швидкою динамікою реверсування поляризації.

Для покращання експлуатаційних характеристик FeRAM необхідна висока якість наноплівочок. Наприклад, в тестових комірках [9–11] сегнетoeлектрична плівка складається з більш ніж 90% кристалграфічного $(111) \text{PbZr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$ (PZT), легованого La, Ca,

і Sr. Високу відтворюваність плівки PZT досягнуто розпиленням сегнетoeлектрика на платину (111), яка відіграє роль шаблону у процесі кристалізації PZT в перовскітній фазі.

Для вдосконалення експлуатаційних характеристик FeRAM необхідні сегнетoeлектричні наноплівки з гранично малою деградацією величини поляризації, що перемикається під час перезапису. Застосування PZT обмежено 10^{12} циклами перезапису без помітної деградації [12]. Крім PZT можуть бути прийнятні $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $(\text{BiLa})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaMgF_4 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ та споріднені матеріали [13]. Однак і вони повністю не відповідають всім вимогам субмікронних технологій і потребують доопрацювання, оскільки всі плівки з цих матеріалів мають недоліки виникнення помилок даних через часткове зворотне перемикування залишкової поляризації при кожній операції зчитування, що приводить до постійної деградації та втрати даних [7].

Крім найбільш розробленої FeRAM активно розвиваються різні альтернативні підходи до проблеми енергонезалежної пам'яті.

2.2. Фізичні основи альтернативної пам'яті на основі сегнетoeлектричних наноплівочок: польові транзистори, діоди Шотткі і нанодомени

Фізичний принцип дії резистивної пам'яті (ReRAM), комірка якої виступає конденсатором, що складається з діелектричної або напівпровідникової тонкої плівки оксиду перехідного металу, полягає в оберненому перемикуванні величини електричного опору, що виникає при прикладанні імпульсів електричної напруги до плівки. Ефект оберненого перемикування величини електричного опору виникає в багатьох фізичних системах:

- магнітних тунельних переходах, які використовують в приладах пам'яті **MRAM** [14];
- сегнетoeлектричних тунельних переходах, які використовують в приладах пам'яті **FTJ** [15–17];
- фазозсувних матеріалах, які використовують в пам'яті **PCM** та **Ovonic** [18–20];
- ферорезистивних сегнетoeлектричних діодах і польових транзисторах **FeRRAM** і **FeFET** [21–23]. Перевагою FeFET є неруйнуючий принцип зчитування, а недоліком – занадто короткий час

проходження струму для використання в енергонезалежній пам'яті.

Перемикання величини електричного опору також спостерігається при:

- захопленні/звільненні носіїв заряду [24] в напівпровідникових гетероструктурах;
- реверсуванні сегнетоелектричних нанодоменів, які утворюються та візуалізуються методами скануючої зондової мікроскопії [25–28].

Найбільш дослідженими є фізичні принципи роботи та експлуатаційні характеристики метал-оксидного напівпровідникового польового транзистора (MOS-FeFET), затвор якого є сегнетоелектриком [29–33].

Електричні характеристики, типові для MOS-FeFET, показано на рис. 1. Відмінна риса C–V характеристики – гістерезис, що визначається сегнетоелектричною поляризацією плівки. Зауважимо, що пастки на межі діелектрик/напівпровідник також можуть привести до зміни характеристик C–V гістерезису. Гістерезис на C–V залежності відтворюється на залежності струму стік–витік від напруги затвора, як показано на рис. 1,а. Максимальна ширина петлі гістерезису за напругою називається вікном пам'яті і є одним з найбільш важливих експлуатаційних параметрів MOS-FeFET. Гістерезисну I–V характеристику наведено на рис. 1,б.

Порогова напруга, напруга насичення і сток-затворна C–V характеристика транзистора сильно залежать від локального стану інтерфейсу (обірваних зв'язків та домішок). Внаслідок неповної компенсації заряду в сегнетоелектричній плівці з боку напівпровідника може відбуватися або формування 180°-доменної структури, або інжекція носіїв заряду. Обидва явища зменшують поляризацію сегнетоелектричної плівки і приводять до втрати інформації [34, 35].

Незважаючи на значні наукові зусилля, для впровадження MOS-FeFET у виробництво необхідно значне покращання їх експлуатаційних характеристик. Зокрема, фізичні принципи, які лежать в основі покращання їх експлуатаційних характеристик, такі:

- Заради контролю локального стану інтерфейсу (відсутності пасток, обірваних зв'язків та домішок) потрібно мінімізувати (в ідеальному випадку виключити) інтердифузію між сегнетоелектриком і кремнієм, тобто позбутися інтерфейсного шару між сегнетоелектричною плівкою, каналом транзистора стоком та виток.

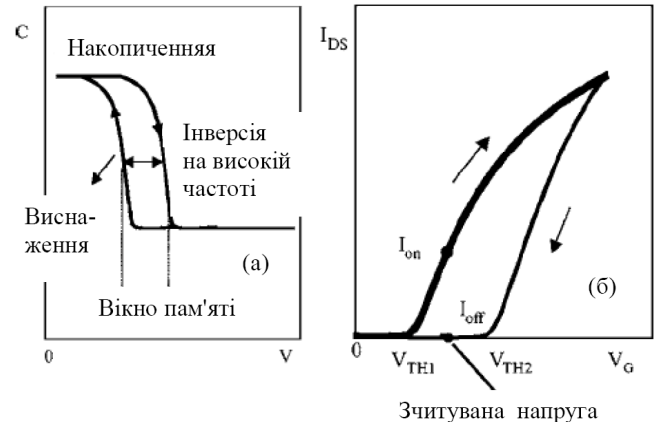


Рис. 1. C–V характеристики напівпровідникового діода з сегнетоелектричною плівкою. Вікно пам'яті виникає у результаті сегнетоелектричного гістерезису (а). I–V характеристика: струм сток–витік I_{DS} в залежності від напруги на затворі V_G (б). Різниця порогових напруг $V_{TH2}-V_{TH1}$ визначає вікно пам'яті (адаптовано з [7])

Для цього потрібно максимально знижувати температуру осадження плівки або за допомогою наноманіпуляцій створювати “ідеальні” атомарно-різкі інтерфейси.

- Вирішити проблему коротких часів затримки струму в MOS-FeFET. На сьогодні головним недоліком FeFET є саме занадто короткий для використання в енергонезалежній пам'яті час проходження струму, а шляхи збільшення часу проходження струму не розроблено [29, 30].

Для мінімізації інтердифузії доцільне використання сегнетоелектричних релаксорів-полімерів у ролі підзатворного діелектрика FeFET [36, 37]. Полімери наносять при кімнатній температурі, коли інтердифузія мала, а буферний шар можна не створювати. Відмінними рисами полярно-непорядкованих сегнетоелектричних релаксорів-полімерів від впорядкованих сегнетоелектриків є величезні значення відносної діелектричної проникності (до 10^6 для полімерів типу PVDF) та її виражена частотна дисперсія, малі коерцитивні поля (менше Кв/см), і, як наслідок, мала робота перемикання поляризації, яка визначається малою площею петлі гістерезису. Часи перемикання FeFET з релаксорами значно менші, ніж для оксидних FeRAM, але їх перевагою є неруйнівний принцип зчитування.

Обговорено перспективи сегнетоелектричних діодів Шотткі для альтернативної енергонезалежної сегнеторезистивної пам'яті [38, 39]. Сучасний огляд теоретичних уявлень і експериментальних досліджень

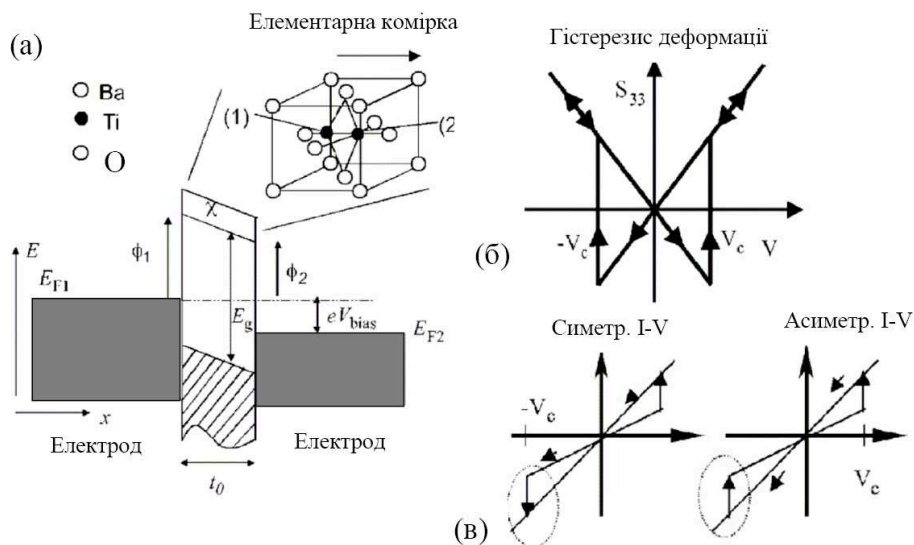


Рис. 2. Схема зонної структури ФТТ (а). Наноплівка є сегнетоелектричним тунельним бар'єром. Два можливих стани поляризації 1 і 2, пов'язані з положенням сегнетоактивного іона (в даному випадку Ті в ВаТіО₃). $E_{F1,2}$ – рівень енергії Фермі, χ – спорідненість електрона в сегнетоелектрику, t_0 – товщина бар'єра, ϕ_1 і ϕ_2 – висота бар'єра поблизу нижнього і верхнього електрода відповідно. Залежність механічної деформації від напруги (гістерезис типу метелика) (б). Два можливих види I-V характеристик ФТТ, що виникають у процесі перемикання поляризації (в) (адаптовано з [17])

про сегнетоелектричні тунельні переходи складено авторами роботи [40]. ФТТ складаються з двох провідних електродів, розділених сегнетоелектричною плівкою нанометрової товщини, що є бар'єрним переходом, внаслідок якого, власне, і відбувається тунелювання (рис. 2,а).

Фізичні принципи функціонування ФТТ вперше було досліджено в роботах [17, 40]. На основі наближення Венцеля–Крамера–Бріллюена [17] розглянуто тунелювання крізь тонкий шар п'єзоелектрика з урахуванням зміни товщини бар'єра, залежності положення зони провідності і ефективної маси електронів від п'єзоелектричної деформації системи під дією прикладеної напруги. Нехтуючи асиметрією бар'єра внаслідок різниці робіт виходу електродів, в роботі [17] теоретично доведено, що:

- Вплив сегнетоелектричної природи бар'єра на тунельний струм полягає в гістерезисній залежності механічної деформації від напруги (так званого п'єзоелектричного метелика), яка впливає на товщину бар'єра і зонну структуру (рис. 2,б). Оскільки для сегнетоелектриків п'єзоелектричний коефіцієнт змінює знак при перемиканні поляризації, то вплив п'єзоелектричного ефекту приведе до появи гістерезису вольт-амперної характеристики – резистивного

переключення в сегнетоелектричних тунельних переходах.

- Вплив внутрішніх електричних полів, що виникають внаслідок неповного екранування спонтанної поляризації та/або поверхневих ефектів, на тунельний бар'єр приводить до резистивного переключення тільки у випадку асиметричної системи, для якої потенціал внутрішнього поля має ненульове середнє значення, яке змінюється при перемиканні поляризації.
- Локальне зміщення атомів приводить до зміни роботи виходу електрона в метал залежно від величини і напрямку поляризації. Неповне екранування зв'язаних зарядів вільними зарядами на інтерфейсі приводить до появи електричного поля деполіаризації, в результаті чого змінюється контактна різниця потенціалів.
- Асиметрія електростатичного потенціалу внутрішнього поля деполіаризації, що виникає внаслідок неповного екранування, приводить до асиметричних I-V характеристик ФТТ (ліва I-V характеристика на рис. 2,в відповідає симетричним інтерфейсам метал–сегнетоелектрик, права I-V характеристика відповідає асиметричному інтерфейсу).

Відзначимо, що для реалізації резистивного перемикання в надгонких FTJ необхідне перемикання поляризації в нанометрових шарах сегнетоелектрика. Останнє піддавалося сумніву поки вперше не була продемонстрована принципова можливість збереження поляризації в наноплівках сегнетоелектриків з товщиною від 5–25 нм [41–45] до 3–5 сталих ґратки на стискаючій підкладці [46, 47].

Зокрема, експериментальні дослідження FTJ типу напівпровідник–діелектрик–напівпровідник з сегнетоелектриком–діелектриком (Ba,Sr)TiO₃ (BST) у ролі бар'єра показали, що для BST-бар'єра товщиною 5 нм система демонструвала одночастинкове надпровідникове тунелювання [44]. Для бар'єрів з товщиною близько 100 нм спостерігали струми витоку і струми, обмежені просторовим зарядом. Для бар'єрів з товщиною 20–25 нм спостерігалося випрямлення вольт-амперних характеристик.

Електричне транспортування через шари SrTiO₃ товщиною від 0,8 до 3,4 нм на епітаксійній плівці-електроді La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ досліджено за допомогою провідної атомно-силової мікроскопії [45]. Для оцінки висоти потенціального бар'єра було використано карти значень електроопору, записані при різних напругах для різних значень товщини бар'єра та отримано значення бар'єра порядку 0,2–0,4 eV (розкид пов'язаний з невизначеністю ефективної маси). Зі збільшенням товщини бар'єра опір зростає на п'ять порядків (без бар'єра і з бар'єром максимальної товщини). Отримані залежності опору і струму від товщини бар'єра відповідають режиму Fowler–Nordheim.

У роботі [41] теоретично досліджено співвідношення між перенесенням електронів через перехід метал/сегнетоелектрик/метал з надгонким сегнетоелектричним бар'єром і станом поляризації бар'єра. З урахуванням кінцевої довжини екранування в металах отримано розподіл електростатичного потенціалу внутрішнього поля деполіаризації, зумовленого неповним екрануванням зв'язаних зарядів навіть в умовах короткого замикання. Відмінності властивостей металів, що приводять до сильних відмінностей довжин екранування, приводять до різкої асиметрії в розподілі потенціалу внутрішнього поля. Реверсування поляризації приведе до інвертування потенціалу. При цьому форма, середня висота і ширина потенціального бар'єра також будуть змінюватися. Було розраховано тунельну провідність і показано, що за певних умов провідність для двох станів поляризації буде відрізнятися в десятки разів. Це, у свою чергу, буде приводити до змін електроопору переходу в десятки разів при реверсуванні поляризації [41].

У роботі [42] розглянуто вплив зовнішнього механічного напруження на тунельну провідність сегнетоелектричної наноплівки з товщиною близько 10 нм. Вважаючи поляризацію однорідною і враховуючи кінцеву довжину екранування у напівпровідникових електродах, авторами роботи було знайдено розподіл електростатичного потенціалу в системі, що дозволило знайти зміни тунельної провідності плівки як функцію прикладеного зовнішнього тиску.

Розмірний ефект у тонкоплівкових гетероструктурах метал/сегнетоелектрики/метал було проаналізовано з використанням багаторівневої схеми, що комбінує феноменологічну модель і теорію функціонала густини (DFT) [43]. Модель застосовано до опису гетероструктур SrRuO₃ / BaTiO₃ / SrRuO₃ з перехідними шарами двох типів, що містять Ti (послідовність перехідних атомарних шарів SrO/TiO₂/BaO), і Ru (послідовність перехідних атомарних шарів SrO/RuO₂/BaO). На основі спрощеної феноменологічної моделі було сформульовано процедуру обробки результатів DFT-розрахунків, що дозволяє оцінити внесок поверхневих, градієнтних ефектів (близькодійні внески) і неповного екранування (електростатичний внесок). Було продемонстровано, що розмірний ефект розділений на дві складові: далекодійну електростатичну і короткодійну “хімічну”.

Товщина магнітної блохівської доменної стінки в феромагнетиках істотно більша 10–50 нм, тому стабільні магнітні нанодомени навряд чи можливі. Товщина 180°-доменної стінки в упорядкованих сегнетоелектриках зі структурою перовскіту значно менша – не більше кількох сталих ґратки (близько 1 нм). Враховуючи масштаб доменних стінок, а також можливості управління їх положенням, ці утворення можуть відіграти важливу роль в електронних пристроях майбутнього. Зокрема, одним із перспективних застосувань сегнетоелектричних плівок з контрольованою доменною структурою є створення перезаписуваних систем зберігання інформації.

Домени з практично однорідною спонтанною поляризацією і досить тонкими доменними стінками (менше 1 нм) було сформовано в сегнетоелектриках і сегнетоелектриках-напівпровідниках за допомогою впливу зовнішнього електричного поля певного напрямку. Одно- та двовимірні масиви стійких субмікро- і нанодоменив було сформовано в таких сегнетоелектричних матеріалах, як LiNbO₃ [25, 48, 49], LiTaO₃ [50–52], Pb(Zr,Ti)O₃ [53–57], BaTiO₃ [58] і RbTiOPO₄ [59] за допомогою неоднорідного електричного поля, створюваного нанорозмірною голкою, “нановусом” або “наноолівцем” зонда атомно-силового

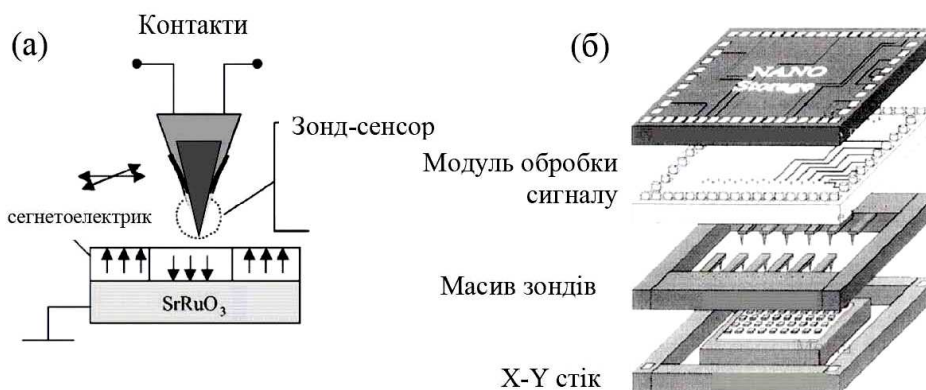


Рис. 3. Схематичне зображення локальних сенсорів на голці зонда (а). Принципова схема системи обробки сигналу, що містить масив зондів атомного силового мікроскопа і $x - y$ площину (б) (адаптовано з [60])

мікроскопа (АСМ), скануючої нелінійної зондової діелектричної мікроскопії (СНДМ) або п'єзоелектричної силової мікроскопії (ПСМ) (рис. 3).

Експериментальні та теоретичні дослідження механізмів формування штучних доменів становлять фундаментальний інтерес та практичне значення завдяки можливостям їх використання в різноманітних структурах для сучасних електронних та електромеханічних пристроїв, елементах нелінійної оптики та комірках пам'яті. У роботах [61, 62] показано можливість використання для цієї мети скануючої нелінійної зондової діелектричної мікроскопії (СНДМ) і плівок сегнетоелектричних конгруентних монокристалів танталата літію з товщиною 20–50 нм. Було досягнуто щільність запису близько 10 Терабіт/дюйм² та час запису доменів 500 пс, однак реальна щільність збереження інформації набагато менша (внаслідок відстані між бітами) і становить 1 Терабіт/дюйм². Результати з перезапису доменів у роботі не наведено.

Утворення нанодоменів методом СНДМ здійснюється так само, як і в методі АСМ і ПСМ, а саме додатком імпульсу електричної напруги до голки провідності зонда, що знаходиться в безпосередній близькості від поверхні зразка з полярно-активного матеріалу. При реєстрації полярного стану поверхні зразка вимірюється нелінійна ємність голки зонда не на частоті ω збуджуючої електричної напруги, прикладеної до голки зонда, а на одній з кратних частот 2ω , 3ω .

Постійно зміщувана напруга перешкоджає зворотному мимовільному переключенню нанодоменів, даючи можливість доменній стінці закріпитися і створити стійкий домен. Час, необхідний для прикладення поля зміщення, може істотно обмежити швидкість запису інформації в такій системі. У експериментах [62] час прикладення напруги зміщення був не меншим за

1 мс, що визначалося можливостями скануючої системи. Для реальної системи запису було запропоновано схему з допоміжним плоским верхнім електродом, що забезпечує постійну напругу зміщення одночасно в усьому зразку і принципово дозволяє здійснити субнаносекундний запис окремих доменів. Проте виникають обмеження, пов'язані з кінцевим часом переміщення зразка під зондом. Під час використання масивів зондів виникне проблема розсіювання поля зміщення електрода і умов електричного контакту в місці запису.

Теорію утворення нанодоменів в сегнетоелектриках і сегнетоелектриках-напівпровідниках детально викладено в роботах [63–68]. Аналітичну теорію локального реверсування поляризації в сегнетоелектриках поблизу заряджених дефектів викладено в роботах [69–76].

Корельовані оксиди типу мультифероїка фериту вісмуту (BiFeO_3), лантанідів стронцію, марганцю ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) і алюмінію ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$) становлять інтерес для матеріалознавства і особливо пристроїв пам'яті, в яких використовується взаємодія деформації ґратки, поляризації та спінів, що формують нові магнітоелектричні фази [77]. Управляти фазовим станом мультифероїків можна за допомогою механічного напруження або електричної напруги, магнітного поля чи оптичного збудження, що й використовується в спінтроніці, пристроях пам'яті і комунікаціях. Для енергонезалежного зберігання даних визначальною властивістю мультифероїка є наявність параметрів порядку (спонтанної поляризації, намагніченості і/або деформації), що перемикаються за допомогою зовнішніх полів між різними, але енергетично еквівалентними стійкими станами. Подібне перемикавання може супроводжуватися виникненням

(нано)доменної структури, окремими доменами якої можна керувати і додатково збільшувати щільність і/або ускладнювати структуру записаної інформації [3, 78].

У роботі [79] повідомлено про спостереження при кімнатній температурі електронної провідності в околі сегнетоелектричних доменних стінок у тонких плівках мультифероїка BiFeO_3 з товщиною 100 нм і різною орієнтацією (111), (110), (100), вирощених методом лазерної молекулярно-променевої епітаксії на підкладках монокристалічного SrTiO_3 з тонким епітаксійним шаром (50 нм) SrRuO_3 у ролі нижнього електрода. Походження і фізичну природу спостережуваної провідності зразків досліджено з використанням комбінацій провідної атомно-силової мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності, а також квантово-механічних обчислень на основі теорії функціонала густини. Проведений аналіз показує, що розподіл провідності корелює зі змінами як електростатичного потенціалу, так і локальної електронної структури, яка демонструє зменшення ширини забороненої зони в околі доменних стінок. Маніпуляції з провідними сегнетоелектричними доменними стінками проводили за допомогою ПСМ. Запис і перезапис доменів показує оборотність роботи пристрою. Таким чином, запис доменів з провідними доменними стінками дозволяє контролювати опір між планарними електродами. Це відкриває можливість застосування таких наномасштабних особливостей провідності в сучасних пристроях пам'яті.

3. Фізичні принципи роботи резистивної пам'яті на основі наноплівки з оксидів перехідних металів

Огляд останніх досягнень, експериментальних результатів та основних механізмів функціонування ReRAM описані в роботі [80] для комірок пам'яті, що складаються із плівок перовскітних титанатів і манганатів нанометрової товщини (аж до 2 сталих гради).

Фізичні принципи роботи ReRAM використовують явище перемикавання опору в оксидах перехідних металів. Явище перемикавання опору спостерігається у плівках різноманітних оксидів перехідних металів, таких як PCMO: Cr, SrZrO_3 , SrTiO_3 , NiO_2 , TiO_2 , і Cu_2O . Процеси, які спостерігаються при перемиканні, істотно залежать від матеріалу.

Типова комірка ReRAM являє собою конденсатор, що складається з плівки оксиду перехідного металу, в якій спостерігається обернене перемикавання еле-

ктроопору при прикладанні імпульсної електричної напруги. Плівку розташовано між двома металевими електродами. При прикладанні імпульсів напруги різної полярності порядку декількох вольт опір комірки обернено змінюється між станами з великим і малим опором.

За виглядом вольт-амперних характеристик фізичні процеси перемикавання опору можуть бути розділені на два класи: уніполярний і біполярний (рис. 4, а, б відповідно). Існуючі моделі перемикавання опору можуть бути класифіковані як використовуючі концепції ниткоподібних струмопровідних шляхах або струмопровідних шляхах на поверхнях розділу (рис. 4, в, г відповідно).

Для уніполярного перемикавання напрямок перемикавання залежить від амплітуди напруги, але не від його полярності. Свіжовиготовлена гетероструктура знаходиться у стані з високим опором (HRS) і може бути переведена у стан з низьким опором (LRS) прикладанням високовольтного імпульсу. Це називається процесом формування. Після формування гетероструктура може бути переключена з LRS в HRS шляхом прикладання порогової напруги (процес скидання). Перемикавання з HRS у LRS (процес установки) досягнуто прикладанням порогової напруги, яка вища, ніж напруга скидання. У процесі установки струм обмежений провідністю контрольної системи, або, фактично, додатковим послідовним опором. Цей тип перемикавання спостерігався в багатьох оксидах ізоляторів, таких як подвійні оксиди металів. Біполярне перемикавання опору залежить від полярності прикладеної напруги і спостерігається в багатьох оксидах напівпровідників, наприклад, у складних перовскітних оксидах.

Існують суто емпіричні особливості перемикавання опору, характерні для комірок на основі гетероструктур з різних матеріалів [80]. Зокрема, було показано, що окиснення комірок пам'яті змінює властивості перемикавання опору [80]. Наприклад, свіжовиготовлені гетероструктури $\text{Ti}/\text{PCMO}/\text{SRO}$ і $\text{SRO}/\text{Nb:STO}/\text{Ag}$ демонструють гістерезис. У процесі відпалу (на повітрі або в атмосфері кисню) шари PCMO і Nb:STO окислюються, тобто кількість вакансій кисню в них істотно зменшується. Відпалені гетероструктури $\text{Ti}/\text{PCMO}/\text{SRO}$ переходять у LRS стан, а гетероструктури $\text{SRO}/\text{Nb:STO}/\text{Ag}$ переходять в HRS стан, і гістерезисна поведінка пригнічується.

Ці факти можуть бути пояснені так: експериментальні дослідження показали, що електрохімічне переміщення вакансій кисню в околі поверхонь розділу відіграє важливу роль у перемиканні опору. Для

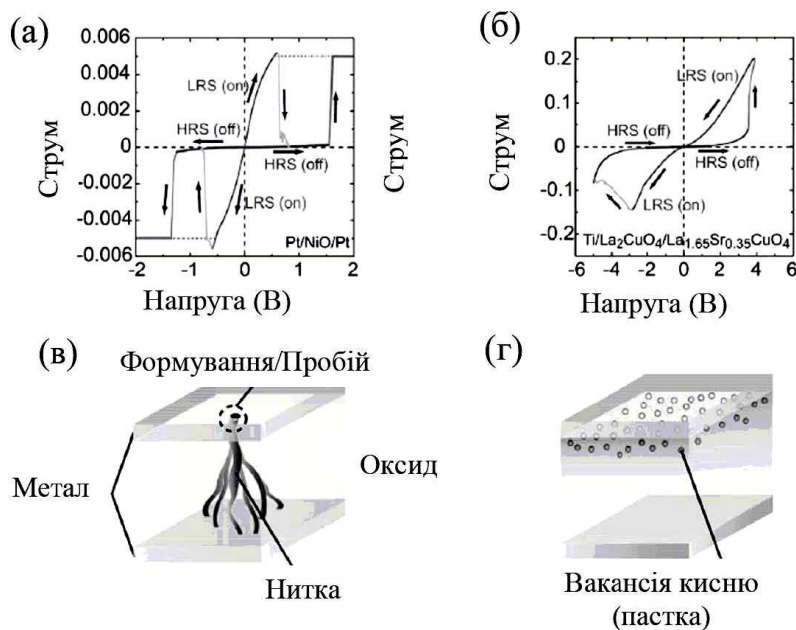


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики для однополярного переключення в гетероструктурі Pt/NiO/Pt (а), біполярні перемикання в гетероструктурі Ti/La₂CuO₄/La_{1.65}Sr_{0.35}CuO₄ (б); моделі перемикання опору на ниткоподібних струмопровідних шляхах (в) та струмопровідних шляхах на поверхнях розділу (г) (адаптовано з роботи [80])

оксидних напівпровідників *p*-типу вакансії кисню є акцепторами. Зменшення концентрації кисневих вакансій поблизу інтерфейсу, що виникає при відпаді, може привести до зменшення товщини виснаженого шару у плівці оксиду, приводячи до зменшення контактного опору. З іншого боку, вакансії кисню діють як донори в оксидних напівпровідниках *n*-типу. Зменшення концентрації кисневих вакансій поблизу інтерфейсу, що виникає при відпаді, може привести до збільшення товщини виснаженого шару в плівці оксиду, що приводить до збільшення контактного опору. Можливо, що стан опору комірки визначається щільністю кисневих вакансій поблизу кордону розділу. Практично повне окислення шарів оксидів перехідних металів може пригнічувати міграцію іонів кисню, приводячи до зникнення гістерезису опору та значного погіршення експлуатаційних характеристик комірок пам'яті.

Недавно вдалося реалізувати зворотне, енергонезалежне і полярно-незалежне резистивне перемикання між надпровідним і діелектричним станами на інтерфейсі Au/YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO)/Au [81]. При поданні електричного імпульсу надпровідний стан YBCO поблизу електродів оборотно зникає і відновлюється.

Проведено чисельне моделювання пристроїв пам'яті, що складаються з багат шарового стоку провідний сегнетоелектрик/несегнетоелектрик, який комбі-

нує зберігання інформації за допомогою орієнтації сегнетоелектричної спонтанної поляризації із зчитуванням інформації в низькоомному стані стоку [82]. По суті цим доведено, що зміна електроопору FeRRAM пов'язана із зміною щільності електронних станів поблизу інтерфейсу.

Характеристики резистивного перемикання з самовипрямленням можуть відповідати переходу комірки резистивної пам'яті у LRS-стан. Такий висновок було зроблено авторами [83] після дослідження нанокристалів золота, вживлених у плівку оксиду цирконію (ZrO₂:nc-Au). Самовипрямлення спостерігається в гетероструктурі Au/ZrO₂:nc-Au/n + Si, а саме контакт Шотткі на інтерфейсі Au/ZrO₂ обмежує інжекцію заряду при "оберненому" знаку прикладеної електричної напруги. При "прямому" знакові прикладеної напруги струм обмежений просторовим зарядом поблизу електрода, що приводить до ефекту випрямлення з фактором порядку 10³ при нарузі ± 0,5 В в LRS. Самовипрямлення при резистивному перемиканні дозволяє мінімізувати ефект перехресних перешкод в масиві елементів пам'яті.

Хоча дослідження ReRAM на оксидах перехідних металів знаходяться в початковій фазі, спробуємо сформулювати деякі фізичні принципи, які лежать в основі покращання її експлуатаційних характеристик:

- Оскільки окислення шарів оксидів перехідних металів пригнічує міграцію іонів кисню, приводячи до зникнення гістерезису опору, його варто уникати.
- Контролюючи щільність електронних станів поблизу інтерфейсу, можна керувати електроопором комірок.
- Самовипрямлення вольт-амперних характеристик, що виникає при резистивному перемиканні опору, дозволяє мінімізувати ефект перехресних перешкод в масиві елементів пам'яті.

Резистивну пам'ять можна реалізувати на наноіоніках [84], при цьому її концепція стає ближча до мемристорів, розглянутих в наступному розділі.

4. Резистивне перемикання опору в мемристорах

4.1. Визначення та фізичні характеристики мемристора

У 1971 році у роботі [85] з міркувань симетрії передбачено появу четвертого пасивного елемента – опору з пам'яттю, або мемристора (memristor).

У 1976 році у роботі [86] узагальнено концепцію систем динамічних приладів, названих мемристивними системами, що володіють перетягнутими петлями метеликами гістерезису, і які не можуть зберігати енергію, оскільки струм, що проходить через елемент, повинен дорівнювати нулю при нульовій прикладеній напрузі. Однак мемристори “пам'ятають” про сумарний заряд, який протік через них, завдяки зміні їх електроопору. Феноменологічно мемристорний ефект описується системою рівнянь стану: $V = IR(w, I)$ і $dw/dt = f(w, I)$, в яких V – прикладена напруга, I – електричний струм, R – опір, w – змінні, що описують стан мемристора. Для мемристорів R і f є складними неоднозначними функціями струму I .

Мемристори були інтелектуальною дилемою аж до 2008 року, поки в роботі [87] не вдалося показати, що мемристорна поведінка властива тонким плівкам напівпровідників, для яких рівняння стану для динамічних носіїв заряду (електронів і дірок) та рухомих заряджених домішок (іонів) пов'язані між собою за наявності прикладеного електричного поля. У роботі [87] було запропоновано просту аналітичну модель, що показує, як змінюється опір мемристора від внеску областей сильно легованого напівпровідника і нелегованого матеріалу. Ця система описується рівняннями мемристора. Змінній стану w відповідає різка

межа між легованим та нелегованим напівпровідником, яка змінюється в межах від 0 до L , що відповідає положенню між металевими контактами з обох сторін плівки. Опір мемристора $M(q)$, що залежить від заряду q , який відповідає за виникнення гістерезису, обернено пропорційний товщині плівки L . Тому мемристорна поведінка значно більше виражена для нанометрових напівпровідникових плівок, ніж для мікрометрових.

Перші реалізації мемристорів на основі нанометрових плівок твердотільних електролітів-іоніків було здійснено порівняно недавно в роботі [88], які сформували комірки наномасштабної резистивної пам'яті мемристорного типу, що володіють діодними вольт-амперними характеристиками з фактором випрямлення порядку 10^6 . Відтворюваність діодних характеристик зберігається аж до 10^8 циклів запис/зчитування. Пристрої виявилися відносно низькоенергоспоживаючими порівняно з аналогічними попередниками, не потребують попереднього формування при високій напрузі і володіють мультибітовою щільністю зберігання даних.

Електроміграція іонів зумовлює окисно-відновні процеси. Вони також впливають на електроопір. Електроміграція катіонів дозволяє створювати комірки пам'яті, що працюють на електрохімічному зростанні та розчиненні металевих нанониток у тонких плівках. Електроміграція аніонів використовується в тонких плівках оксидів перехідних металів-ізоляторів, шляхи струмопроходження в яких виникають і зникають завдяки локальним окисно-відновним реакціям. Нині розробляється архітектура таких пристроїв пам'яті та досліджуються можливості їх скейлінгу [87–88].

У роботі [89] було вдосконалено фізичну модель мемристорної пам'яті, засновану на аналізі чисельного вирішення зв'язаних рівнянь, що описують дрейф і дифузії електронів, дірок та рухомих іонів в гетероструктурах типу метал-напівпровідник-метал. Запропонована модель також придатна для опису твердих електролітів і нестехіометричних твердих розчинів з рухомими дефектами, наприклад, вакансіями кисню.

Відмінною особливістю мемристора є подвійна перетягнута петля гістерезису, наприклад, гістерезисна I–V характеристика у вигляді метелика. Така фігура Ліссажу неможлива для електричного кола, складеного з інших пасивних елементів.

Стаціонарні розподіли щільності рухомих іонізованих донорів у плівці мемристорного напівпровідника для прикладених різних напруг V показано на рис. 5,а. Типові статичні I–V характеристики показані

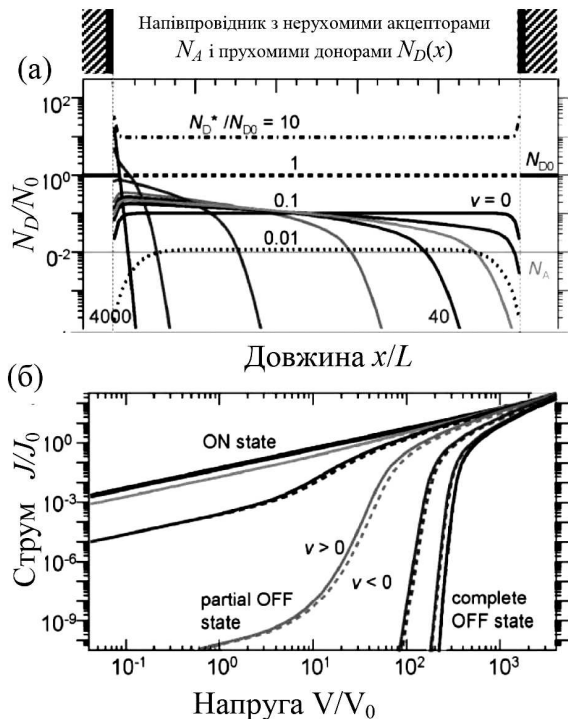


Рис. 5. Стационарні розподіли густини рухомих іонізованих донорів $N_D(x)$ у плівці напівпровідника (угорі показано його розріз) для різних напруг V , прикладених до правого електрода ($x = L$): $V = 0, 40, 4000$ (а). Статичні I-V характеристики для позитивних (суцільні криві) і негативних (пунктирні криві) напруг (б) (адаптовано з [89])

но на рис. 5,б. Різні криві на рис. 5,б відповідають різній середній концентрації рухомих іонів $\langle N_D \rangle / N_0 = 0, 01, 0, 1, 1, 10$ та фіксованій концентрації нерухомих акцепторів $N_A / N_0 = 0, 01$.

ВАХ, розраховані в роботах [87, 89], є симетричними щодо зміни знака прикладеної напруги, можливо за рахунок припущення про ідентичність електродів. Навпаки, діодні ВАХ є можливим рішенням для боротьби з перехресними перешкодами між елементами пам'яті в щільному масиві мемристорів [88].

Розрахунки статичних ВАХ наногетероструктур на основі мемристорів, іоніки і твердих електролітів, які володіють випрямлянням, проведено в наступному розділі.

4.2. Континуальна теорія, що описує мемристорний ефект у іоніках та твердих електролітах

Розглянемо нанометрову плівку напівпровідника з рухомими іонами (для визначеності донорами), роз-

ташовану між двома плоскими електродами, непроникними для донорів.

Інтерфейс $z = h$ передбачається омичним для перенесення електронів і дірок, що, наприклад, відповідає реальному випадку або металевому електрода з прилеглими δ -легованими шарами напівпровідника, або випадку сильно легovanого напівпровідникового електрода з шириною і положенням забороненої зони приблизно такими ж, як і в плівці іоніка.

На інтерфейсі $z = 0$ існує різниця робіт виходу, що приводить до вбудованої різниці потенціалів V_b на контакті.

Для розглянутої геометрії одновимірний розподіл електростатичного потенціалу $V_e(z)$ у плівці напівпровідника визначається самоузгодженим чином з розв'язку рівняння Пуассона з граничними умовами:

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dz^2} V_e(z) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} (N_+(z) - N_a(z) - n(z) + p(z)), \\ V_e(0) = V_0 + V_b, \quad V_e(h) = 0. \end{cases} \quad (4.1)$$

У (4.1) фігурує концентрація рухомих N_+ іонізованих донорів, електронів (n) і дірок (p) і нерухомих акцепторів N_a , які, проте, можуть бути неоднорідно розподілені у процесі легування (наприклад, δ -легування). Заряд наведено в одиницях заряду електрона e , ϵ_0 – універсальна діелектрична стала, ϵ – відносна діелектрична стала плівки напівпровідника. Електрична напруга V_0 прикладена до електрода $z < 0$. Електрод $z > h$ заземлений. Товщина плівки дорівнює h .

Акцепторні рівні $N_a(z)$ вважають досить глибокими і тому повністю заповненими електронами (тобто зарядженими негативно). Нерухомі донори $N_S(z)$ іншого типу, відмінного від N_0 (якщо такі є в плівці), можуть бути включені в розгляд заміною: $N_a(z) \rightarrow N_a(z) - N_S(z)$.

Співвідношення між концентраціями неіонізованих донорів N_0 і іонізованих донорів N_+ визначається з матеріальних рівнянь збереження масових потоків атомів донорів:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} \approx \gamma_R N_+ n - \gamma_G N_0, \quad (4.2a)$$

$$\frac{\partial N_+}{\partial t} + \frac{1}{e} \text{div } J_+ = -\gamma_R N_+ n + \gamma_G N_0. \quad (4.2b)$$

Закони збереження потоків електронів (n) і дірок (p) мають вигляд

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{e} \text{div } J_n = -\gamma_R N_+ n + \gamma_G N_0, \quad (4.3a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{e} \operatorname{div} J_p = 0. \quad (4.3b)$$

У (4.2)–(4.3) фігурують коефіцієнти рекомбінації (γ_R) і генерації (γ_G) електронів [90]. Ймовірність іонізації акцепторів (або інших джерел дірок) вважається нехтовно малою. У стаціонарному стані процеси рекомбінації і генерації носіїв заряду знаходяться в локальній рівновазі, тобто $\gamma_G N_0 = \gamma_R N_+ n$.

Умова збереження повного числа донорних атомів N_d у плівці приводить до інтегрального співвідношення, $N_d = \frac{1}{h} \int_0^h (N_+ + N_0) dr$, яке на підставі рівності $\gamma_G N_0 = \gamma_R N_+ n$ записуємо у вигляді [91]:

$$N_d = \frac{1}{h} \int_0^h N_+ \left(1 + \frac{\gamma_R}{\gamma_G} n \right) dr \approx \left(1 + \frac{\gamma_R}{\gamma_G} \bar{n} \right) \frac{1}{h} \int_0^h N_+ dr. \quad (4.4)$$

Рівняння (4.2) і (4.3) потрібно розв'язувати разом з граничними умовами на інтерфейсах, які деталізовані нижче.

Оскільки електроди непроникні для донорів, струм донорів відсутній на інтерфейсах. У стаціонарному одновимірному випадку цю умову приводимо до рівності нулю струму донорів у плівці [89]. При цьому рівняння (4.2) не є незалежними, тобто при виконанні умови $N_0 = \frac{\gamma_R}{\gamma_G} N_+ n$ можна розв'язувати лише (4.2b). У випадку нехтування генераційно-рекомбінаційним внеском в електротранспорт (що справедливо для “холодних” носіїв при кімнатних температурах за відсутності фотоіонізації), загальне число рухомих донорів зберігається, а умова (4.4) набуває простішого вигляду: $\frac{1}{h} \int_0^h N_+ dr = N_d$. У цьому вигляді вона використана в роботах [87, 89].

Стаціонарні рівняння для електричних струмів донорів (N_+), електронів (n) і дірок (p), одержані з рівнянь (4.2a) і (4.3), мають такий вигляд:

$$\begin{cases} \operatorname{div} J_+ = -\frac{d}{dz} \left(eD_+ \frac{d}{dz} N_+ + e\mu_+ N_+ \frac{d}{dz} V_e \right) = 0, \\ \operatorname{div} J_n = \operatorname{div} (n \mu_n \operatorname{grad} \Phi_n) = \\ = \frac{d}{dz} \left(eD_n \frac{d}{dz} n - e\mu_n n \frac{d}{dz} V_e \right) = 0, \\ \operatorname{div} J_p = \operatorname{div} (p \mu_p \operatorname{grad} \Phi_p) = \\ = -\frac{d}{dz} \left(eD_p \frac{d}{dz} p + e\mu_p p \frac{d}{dz} V_e \right) = 0. \end{cases} \quad (4.5)$$

Залежністю коефіцієнтів дифузії D_i і рухливостей μ_i від концентрації частинок, як правило, нехту-

ють заради отримання наближених аналітичних результатів і вважають справедливими співвідношення Нернста–Ейнштейна: $\frac{\mu_+}{D_+} = \frac{\mu_n}{D_n} = \frac{\mu_p}{D_p} = \frac{e}{k_B T}$ [87, 89].

Квазірівні Фермі $\Phi_n = \xi + k_B T \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) - eV_e$ для електронів і $\Phi_p = \xi - k_B T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) - eV_e$ для дірок відрізняються від рівноважного рівня хімічного потенціалу ξ внаслідок наявності електричного потенціалу $V_e(z)$ [92].

Рівняння (4.5) розв'язуються разом з такими граничними умовами.

Умови непроникності інтерфейсів $z = 0$ і $z = h$ для донорів мають вигляд

$$J_+(\mathbf{r})|_{z=0} = 0, \quad J_+(\mathbf{r})|_{z=h} = 0. \quad (4.6)$$

Умови неперервності електронного та діркового струмів на інтерфейсах мають вигляд

$$J_n(\mathbf{r})|_{z=0} = J_n(\mathbf{r})|_{z=h}, \quad J_p(\mathbf{r})|_{z=0} = J_p(\mathbf{r})|_{z=h}. \quad (4.7)$$

Розв'язок (4.5), що задовольняє граничні умови (4.6) і (4.7), має вигляд

$$N_+(z) = N_d^+ \exp \left(-\frac{\mu_+}{D_R} V_e(z) \right), \quad J_+ \equiv 0, \quad (4.8a)$$

$$\begin{aligned} n(z) &= n_0 \exp \left(\frac{\mu_n}{D_n} V_e(z) \right) + \\ &+ \frac{J_n}{D_n} \int_h^z \exp \left(\frac{\mu_n}{D_n} (V_e(z) - V_e(\tilde{z})) \right) d\tilde{z}, \end{aligned} \quad (4.8b)$$

$$\begin{aligned} p(z) &= p_0 \exp \left(-\frac{\mu_p}{D_p} V_e(z) \right) - \\ &- \frac{J_p}{D_p} \int_h^z \exp \left(-\frac{\mu_p}{D_p} (V_e(z) - V_e(\tilde{z})) \right) d\tilde{z}. \end{aligned} \quad (4.8c)$$

Для визначення констант інтегрування n_0 , p_0 , J_n і J_p в (4.8) слід врахувати, що концентрації електронів і дірок на інтерфейсах визначаються рівноважним положенням рівня Фермі ξ і $\xi - eV_0$ електродів при $z = h$ та $z = 0$ відповідно або густиною поверхневих станів на інтерфейсах. В обох випадках граничні умови мають вигляд [90, 91]:

$$\Phi_n(h) = \Phi_p(h) = \xi, \quad \Phi_n(0) = \Phi_p(0) = \xi - eV_0. \quad (4.9a)$$

Умови (4.9а), переписані у вигляді $\Phi_n(0) = \Phi_n(h) - eV_0$ та $\Phi_p(0) = \Phi_p(h) - eV_0$, разом з виразами для квазірівнів Фермі, $\Phi_n = \xi + k_B T \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) - eV_e$ і $\Phi_p = \xi - k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) - eV_e$, і граничними умовами для електростатичного потенціалу $V_e(0) = V_0 + V_b$, $V_e(h) = 0$, приводять до таких співвідношень концентрацій електронів і дірок на інтерфейсах:

$$n(h) = n_0, \quad n(0) = n_0 \exp\left(\frac{eV_b}{k_B T}\right),$$

$$p(h) = p_0, \quad p(0) = p_0 \exp\left(-\frac{eV_b}{k_B T}\right). \quad (4.9b)$$

Таким чином, концентрації носіїв заряду $n(h)$ і $n(0)$ (також як $p(h)$ і $p(0)$) визначаються роботою виходу електродів або щільністю поверхневих станів, в свою чергу визначають положення рівня Фермі. Фактично в (4.9) передбачається, що дірки у валентній зоні і електрони в домішковій зоні поблизу інтерфейсів знаходяться в рівновазі з електродами.

Для гетероструктури з омичними інтерфейсами без поверхневих станів граничні умови для концентрації електронів і дірок мають симетричний вигляд: $n(0) = n(h) = n_0$, $p(0) = p(h) = p_0$ [93].

Умова локальної електронейтральності, $n_0 + N_a = p + N_d$, справедлива в об'ємі напівпровідника далеко від інтерфейсів. Вона приводить до відомого співвідношення, $n_0 p_0 = n_S^2$, де n_S – концентрація носіїв у власному напівпровіднику, яка, як правило, відома з експерименту. В іншому випадку n_S визначається положенням рівня Фермі і щільністю електронних станів (DOS) в об'ємі бездомішкового напівпровідника. Для складних оксидів DOS розраховується квантово-механічно за допомогою теорії функціонала густини.

Співвідношення $n_0 + N_a = p + N_d$ і $n_0 p_0 = n_S^2$ дозволяють зв'язати граничні концентрації n_0 і p_0 з концентраціями акцепторів і донорів так:

$$n_0 = \sqrt{n_S^2 + \left(\frac{\bar{N}_a - N_d}{2}\right)^2} - \frac{\bar{N}_a - N_d}{2},$$

$$p_0 = \sqrt{n_S^2 + \left(\frac{\bar{N}_a - N_d}{2}\right)^2} + \frac{\bar{N}_a - N_d}{2}. \quad (4.10)$$

Введено середню концентрацію акцепторів: $\bar{N}_a = \frac{1}{h} \int_0^h N_a(z) dz$.

Підстановка виразів (4.8б, в) в умови (4.9б) визначає вирази для густини струмів електронів J_n і дірок J_p :

$$J_n = \frac{D_n n_0 (\exp(-eV_0/k_B T) - 1)}{\int_h^0 \exp\left(-\frac{eV_e(\tilde{z})}{k_B T}\right) d\tilde{z}},$$

$$J_p = \frac{D_p p_0 (1 - \exp(eV_0/k_B T))}{\int_0^h \exp\left(\frac{eV_e(\tilde{z})}{k_B T}\right) d\tilde{z}}. \quad (4.11)$$

Нехтуючи процесами локальної генерації-рекомбінації носіїв, умова (4.4) приводить до співвідношення

$$N_d^+ = h N_d \left(\int_0^h \exp\left(-\frac{eV_e(z)}{k_B T}\right) dz \right)^{-1}.$$

Використовуючи (4.8) і (4.11), рівняння Пуассона (4.1) для електричного потенціалу зводиться до вигляду

$$\left(\begin{array}{l} \frac{d^2 V_e}{dz^2} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left(\frac{n_0 \exp\left(-\frac{eV_0}{k_B T}\right) - n_0}{\int_h^0 \exp\left(-\frac{eV_e(\tilde{z})}{k_B T}\right) d\tilde{z}} \int_h^z \exp\left(\frac{e(V_e(z) - V_e(\tilde{z}))}{k_B T}\right) d\tilde{z} + N_a(z) + n_0 \exp\left(\frac{eV_e}{k_B T}\right) - \right. \\ \left. - \frac{h N_d \exp\left(\frac{-eV_e}{k_B T}\right)}{\int_0^h \exp\left(-\frac{eV_e(\tilde{z})}{k_B T}\right) d\tilde{z}} - p_0 \exp\left(-\frac{eV_e}{k_B T}\right) + \frac{p_0 - p_0 \exp\left(\frac{eV_0}{k_B T}\right)}{\int_0^h \exp\left(\frac{eV_e(\tilde{z})}{k_B T}\right) d\tilde{z}} \int_0^z \exp\left(-\frac{e(V_e(z) - V_e(\tilde{z}))}{k_B T}\right) d\tilde{z} \right) \\ V_e(0) = V_0 + V_b, \quad V_e(h) = 0. \end{array} \right) \quad (4.12)$$

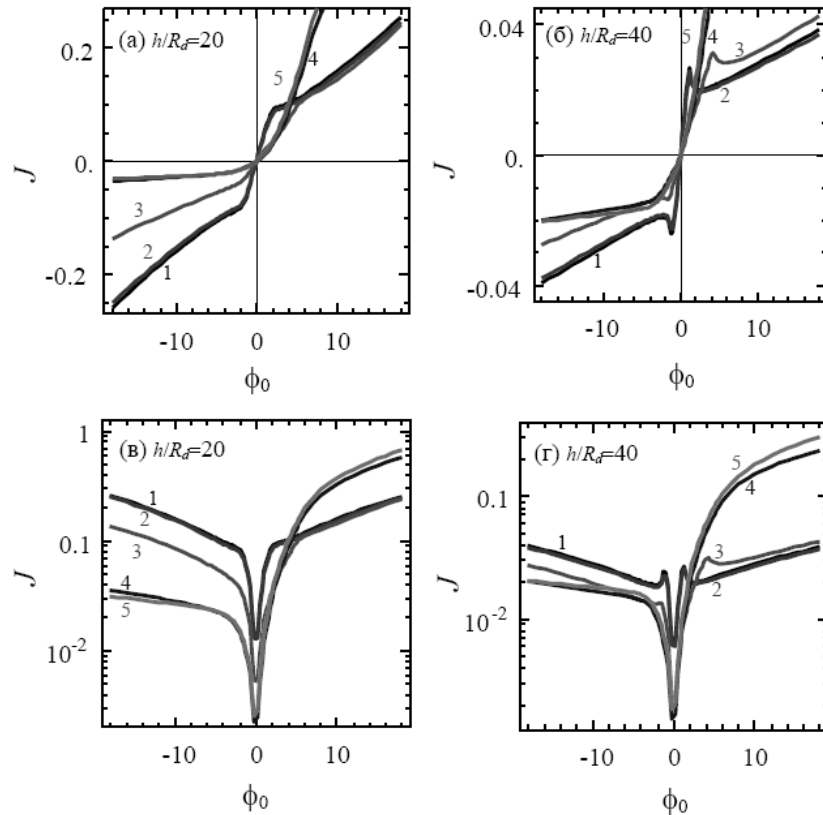


Рис. 6. ВАХ у лінійному (а, б) і напівлогарифмічному (в, г) масштабі при $\phi_b = -5$; $\eta_S = 0, 1$, $\eta_d = 0, 01, 0,1, 0,5, 0,9, 0,99$ (криві 1, 2, 3, 4, 5) та двох значеннях товщини плівки $h/R_d = 20$ (а, в), $h/R_d = 40$ (б, г). У напівлогарифмічному масштабі відкладено абсолютне значення струму у відносних одиницях

4.3. Статичні вольт-амперні характеристики, розподіл просторового заряду та поля у наногетероструктурах на основі іоніків і твердих електролітів

Розв'язок рівняння (4.12) дозволяє знайти розподіл електричного потенціалу та полів. ВАХ розраховуються зі співвідношень (4.11), повний струм дорівнює $J = J_p + J_n$. Підстановка розв'язку (4.12) та струмів (4.11) у рівняння (4.8) дозволяє розрахувати розподіл концентрацій донорів, електронів і дірок.

Для графічного представлення результатів доцільно ввести безрозмірні змінні і параметри: потенціал $\phi = \frac{eV_c}{k_B T}$, вбудовану різницю потенціалів $\phi_b = \frac{eV_b}{k_B T}$, пов'язану з бар'єром Шотткі, довжину екранування $R_d = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{(N_a + N_d) e^2}}$ (яка становить не більше 0,5–5 нм для напівпровідників типу PCMO, LSMO або LCMO), відносні концентрації акцепторів $\eta_a(z) = \frac{N_a(z)}{N_a + N_d}$, донорів $\eta_d = \frac{N_d}{N_a + N_d}$ і електронів в квазі-

нейтральній області компенсованого напівпровідника $\eta_S = \frac{n_S}{N_a + N_d}$, концентрації електронів $\eta_0 = \frac{n_0}{N_a + N_d} = \sqrt{\eta_S^2 + (\frac{1}{2} - \eta_d)^2} - (\frac{1}{2} - \eta_d)$ і дірок $\chi_0 = \frac{p_0}{N_a + N_d} = \sqrt{\eta_S^2 + (\frac{1}{2} - \eta_d)^2} + (\frac{1}{2} - \eta_d)$ у домішковому напівпровіднику.

На рис. 6 наведено результати розрахунків ВАХ на основі рівнянь (4.12), (4.11) і (4.8). Для тонких плівок ($h/R_d \leq 20$) можливий злам на ВАХ і спостерігається ефект випрямлення (рис. 6, а, в). Зі збільшенням товщини плівки ($h/R_d \geq 40$) замість зламу при невеликих напругах з'являється бістабільність у вигляді різкої s-образності або “зуба” на ВАХ (криві 1, 2, 3 на рис. 6, а, в). Згідно з оцінками $R_d \sim (1 - 5)$ нм інтервал товщини існування зламу або формування зуба становить 10–200 нм для типових резистивних напівпровідників.

Зі збільшенням напруги зуб зникає, але крутизна характеристики падає по відношенню до первинної. Характеристики цієї особливості залежать від відно-

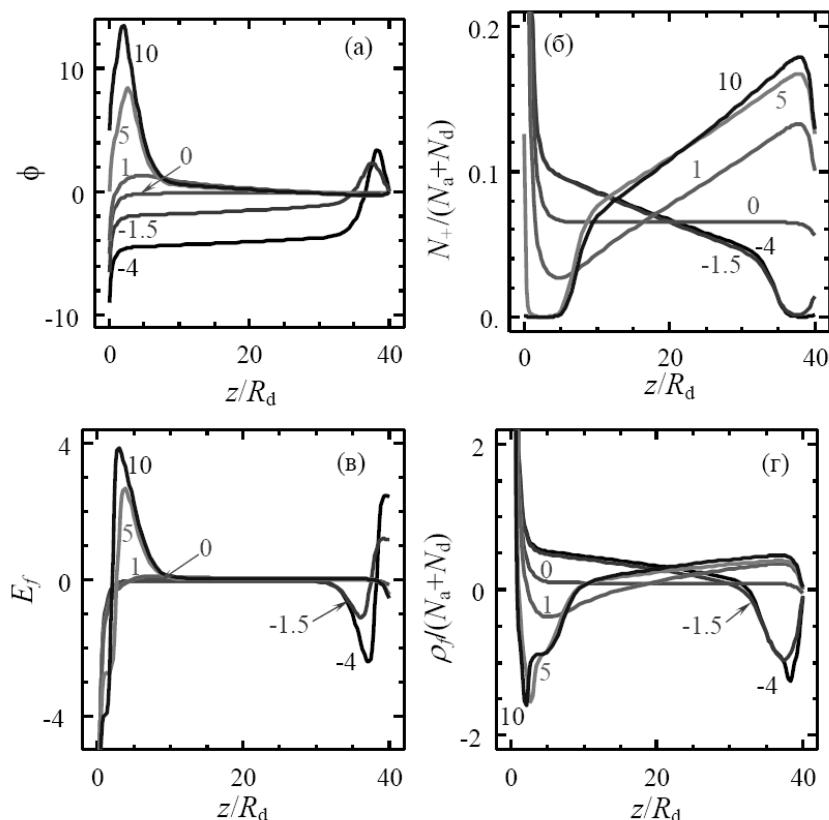


Рис. 7. Розподіл потенціалу ϕ (а), концентрації донорів N_+ (б), поля E_f (в) та повного просторового заряду ρ_f (г) по товщині плівки при $h/R_d=40$, $\phi_b = -5$, $\eta_S = 0,1$, $\eta_d = 0,1$ і різних значеннях прикладеної напруги ϕ_0 , позначеної цифрами біля кривих

сної концентрації донорів $\eta_d = \frac{N_d}{N_a + N_d}$, тобто визначаються ступенем компенсації в напівпровіднику. Для параметрів, наведених на рис. 6, бістабільність існує тільки для відносно малого ступеня компенсації, причому ВАХ є практично симетричною (криві 1, 2, 3 при $\eta_d \leq 0,5$ на рис. 6, а, в). Для $\eta_d > 0,5$ яскраво виражена діодність характеристики, тобто випрямлення для прямої гілки напруг (криві 4, 5 на рис. 6). Коефіцієнт випрямлення зростає із ростом величини вбудованого потенціалу ϕ_b .

Зуб на статичних ВАХ перетворюється на гістерезисну особливість у динамічному режимі. Фактично природа динамічного ефекту пам'яті може породжуватися статичною бістабільністю.

Розподіл електричного потенціалу, поля, концентрацій донорів, електронів, дірок і повного просторового заряду по товщині плівки наведено на рис. 7–10 у тому числі для різних значень напруги, поблизу яких виникає “зуб” на ВАХ.

З наших розрахунків розподілів зарядів і полів у плівках різної товщини впливає, що при нульовій напрузі асиметрія розподілів пов'язана виключно з на-

явністю бар'єра Шоттки поблизу одного з електродів, тобто відмінним від нуля ϕ_b (наприклад, див. криві “0” на рис. 7–10). Для тонких плівок ($h/R_d \leq 10$) типові розподіли зарядів і полів мають ті ж характерні особливості, що і для товстих плівок, проте максимуми розподілів значно розмиті.

Зі збільшенням прикладеної електричної напруги виникають локалізовані шари просторового заряду поблизу одного з електродів, причому вибір електрода залежить від знака прикладеної напруги (порівняйте криві 1, 5, 10 або -4, -1,5 на рис. 7–10). Ширина шарів просторового заряду одного знака становить порядку 5–10 радіусів екранування R_d , а висота збільшується зі збільшенням напруги ϕ_0 . Зі збільшенням напруги на розподілі концентрації електронів виникають максимум і мінімум поблизу одного з електродів (криві 5, 10 і -4 на рис. 7, а), а концентрація дірок має більш різкий максимум поблизу одного з електродів. Для вибраних параметрів (ступеня компенсації $\eta_d = 0,1$) максимальна концентрація дірок може на порядок перевищувати концентрацію електронів. Максимуми і локаль-

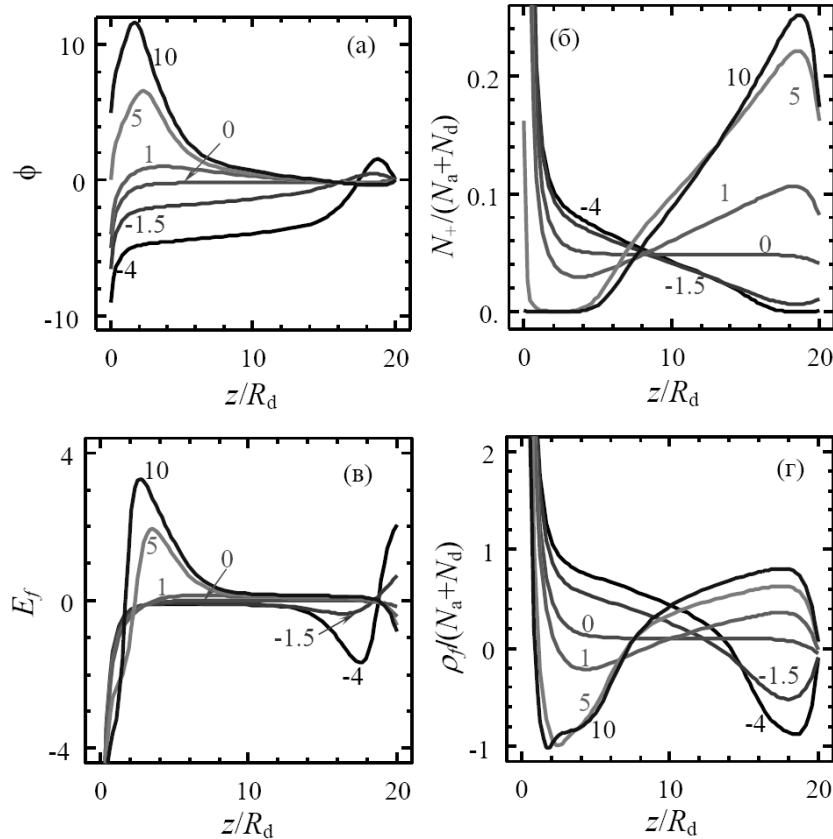


Рис. 8. Розподіл потенціалу ϕ (а), концентрації донорів N_+ (б), поля E_f (в) та повного просторового заряду ρ_f (г) по товщині плівки при $h/R_d=20$, $\phi_b = -5$, $\eta_S = 0,1$, $\eta_d = 0,1$ і різних значеннях прикладеної напруги ϕ_0 , позначеної цифрами біля кривих

ні мінімуми поблизу електродів видно і на розподілі просторового заряду (криві 5, 10 і -4 на рис. 7, г).

Локалізація просторового заряду тягне за собою самоузгоджене формування і посилення максимумів електричного потенціалу та поля. У центральній області плівки поле практично відсутнє і нахил розподілу потенціалу практично сталий. Значне падіння потенціалу відбувається в шарах просторового заряду (зокрема, іонізованих донорів) при збільшенні напруги.

За подальшого збільшення напруги ($\phi_0 > 10$ В) максимуми на розподілах не зникають, тому нахил ВАХ при великих напругах практично сталий, але істотно менший за нахил при малих ($\phi_0 < 2$ В). Різка зміна нахилу ВАХ означає перехід зі стану з низьким опором, коли нема падіння потенціалу в шарах просторового заряду, в стан з високим опором, коли падіння потенціалу істотне в шарах просторового заряду, внаслідок невеликого зламу або ділянки з негативним опором, відповідне зменшення поля в централь-

ній частині плівки в результаті збільшення ступеня його екранування просторовим зарядом.

На основі проведеного аналізу можна зробити висновки, що виникнення від'ємної ділянки (або "зуба") на статичних ВАХ іоніків і твердих електролітів пов'язане з утворенням і розвитком (мета)стабільних максимумів розподілу електричного потенціалу, поля і просторового заряду поблизу одного з електродів, що може бути використане в комірках резистивної пам'яті мемристорного типу.

Перемикання плівки між станами з високим і низьким опором зумовлене сильним "перекачуванням" між електронним та іонним типами перенесення заряду, що відбувається зі зміною величини прикладеної електричної напруги. Завдяки електроміграції поблизу одного з електродів виникає різкий максимум просторового заряду (іонів, електронів чи дірок). У результаті метастабільної зміни домінуючого типу перенесення заряду відбувається стрибкоподібна зміна нахилу статичної ВАХ, що приводить до гістерезису типу метелик для динамічних ВАХ. Ці результа-

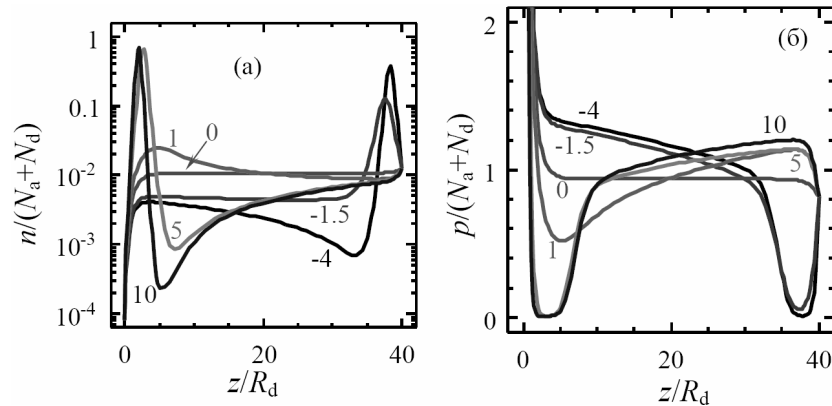


Рис. 9. Розподіл концентрації електронів (а) і дірок (б) по товщині плівки при $h/R_d=40$, $\phi_b = -5$, $\eta_S = 0,1$, $\eta_d = 0,1$ і різних значеннях прикладеної напруги ϕ_0 , позначеної цифрами біля кривих

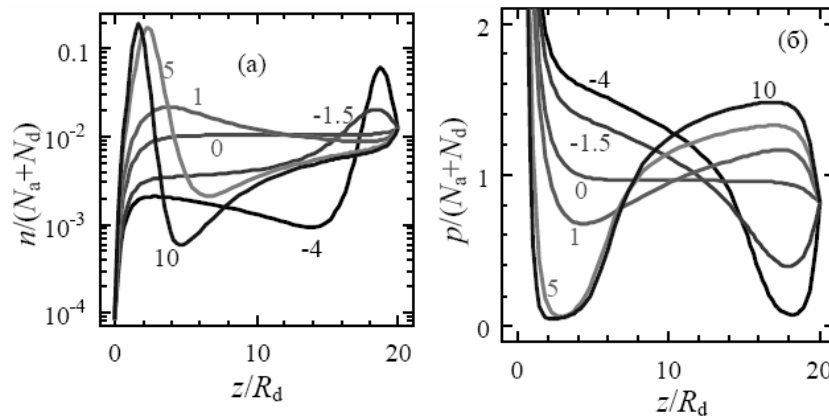


Рис. 10. Розподіл концентрації електронів (а) і дірок (б) по товщині плівки при $h/R_d=20$, $\phi_b = -5$, $\eta_S = 0,1$, $\eta_d = 0,1$ і різних значеннях прикладеної напруги ϕ_0 , позначеної цифрами біля кривих

ти відкривають можливості створення мемристорної пам'яті (**MemRAM**) на основі тонких плівок наноіоніків і твердих електролітів.

5. Вплив розмірних ефектів на перемикання спонтанної поляризації в наногетероструктурах типу сегнетоелектрик–напівпровідник

Обрив поляризації на інтерфейсах сегнетоелектрик–напівпровідник, викликаний порушенням трансляційної симетрії сегнетоелектричного матеріалу або невідповідністю зарядів іонних шарів, може індукувати зміну електронного стану поблизу інтерфейсу і поляризації матеріалів на межі [94–98]. Ці явища виникають на інтерфейсах внаслідок взаємодії між поляризацією і електронними станами (зокрема, двовимірний електронний газ на інтерфейсі $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ або перехід Мотта діелектрик–метал)

та поляризаційно-контрольованим тунелюванням електронів через інтерфейс сегнетоелектрик–напівпровідник або діелектрик–напівметал типу $\text{PbTiO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $\text{BiFeO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ або $\text{SrTiO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ і $\text{SrRuO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. Ці фізичні явища необхідно враховувати в наноструктурах, які знаходяться під потенціалом і використовуються у комітках пам'яті.

Низка цих та інших фізичних явищ робить інтерфейси одним із найбільш інтригуючих об'єктів дослідження фізики поверхні і багатообіцяючими для застосувань у наноелектроніці та комітках пам'яті [99–102], проте фізичне пояснення спостережуваних властивостей інтерфейсів і однозначна ідентифікація джерела носіїв заряду в них досі є проблемою.

Наприклад, незважаючи на проведені дослідження [103–105] природа носіїв заряду на інтерфейсі $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ залишається незрозумілою. Залежно

від умов зростання, поява заряду на інтерфейсі може бути пов'язана з виникненням вакансій кисню у процесі осадження [103, 104] або з ефектами інтердифузії [105], а також з так званою “полярною катастрофою”, чи необхідністю компенсації заряду полярного зрізу LaAlO_3 в контакт з неполярним зрізом SrTiO_3 [106]. Дійсно, за відсутності компенсуючого заряду на інтерфейсі між полярним і неполярним шарами, в системі виникає електростатичний потенціал, розбіжний зі збільшенням товщини шару, що отримало назву “полярної катастрофи” [107]. Для порівняння на інтерфейсі двох ковалентних напівпровідників (наприклад, GaAs/Si) подібний сценарій приводить до сильних спотворень стехіометрії і неминучої появи значної шорсткості на межі поділу. Однак для оксидів елементів змінної валентності з'являється можливість переміщення електронів, що потребує значно менших витрат енергії, ніж переміщення атомів. Використовуючи спектроскопію втрат енергії електронів з атомарною роздільною здатністю [106] досліджували мікроскопічний розподіл іонів уздовж інтерфейсу (001) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ і виявили, що існує фундаментальна відмінність між іонно-компенсованим $\text{AlO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$, та електронно-компенсованим $\text{AlO}_2/\text{LaO}/\text{TiO}_2$ інтерфейсами як з точки зору різкості переходу, так і значення густини заряду.

Існує думка, що високе значення густини заряду ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$), що було спочатку виявлене [99] на інтерфейсі $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, пов'язане з електронами, які виділяються кисневими вакансіями, а їх стан близький до двовимірного газу. У той же час менші значення $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ можуть бути невід'ємною особливістю інтерфейсу. Однак ці значення значно менші, ніж потрібно для придушення “полярної катастрофи” – 0,5 електрона на елементарну комірку (тобто $3,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) [106].

На основі теорії функціонала густини було запропоновано кілька моделей для вирішення цих протиріч. Так, у роботі [108] показано, що електрони заповнюють кілька різних підзон на інтерфейсі і володіють цілим набором станів з різними масами і рухливостями, які дають різний внесок у перенесення заряду.

В роботі [109] розглянуто окремий шар LaAlO_3 на підкладці $\text{SrTiO}_3(001)$ для пояснення переходу метал–діелектрик і виявили велике зміщення підгранток у надтонких плівках LaAlO_3 .

Експериментально було показано, що для зразків $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, вирощених при низькому тиску кисню (менше, ніж 10^{-6} mbar), провідність визначається кисневими вакансіями і глибоко проникає в

підкладку, тоді як провідність зразків, вирощених в атмосфері з більшою домішкою кисню ($> 10^{-5} \text{ mbar}$), сконцентрована на інтерфейсі [110].

Автори роботи [111] використовували ефект поля для дослідження фазової діаграми інтерфейсу-провідника між широкозонними ізоляторами LaAlO_3 і SrTiO_3 . Ефект поля дозволяє ефективно керувати густиною носіїв і, як наслідок, модулює характеристики електроперенесення на інтерфейсі $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [112], тоді як він не змінює концентрації вакансій кисню і ступінь не порядку в просторовому розташуванні атомів у зразку [113, 114]. Електричне поле управляє густиною носіїв і визначає квантовий фазовий перехід між станом з двовимірною надпровідністю і діелектричним станом на інтерфейсі $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, відкриваючи можливості створення мезоскопічних надпровідних ланцюгів і квантових ключів [115].

Теоретичні розрахунки передбачили складні фазові діаграми і ключову роль флуктуацій густини носіїв заряду у визначенні основного стану системи $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [116]. Зокрема, з теоретичного розгляду [117] випливає, що електричне поле управляє щільністю носіїв і визначає квантовий фазовий перехід між станом з двовимірною надпровідністю і діелектричним станом, відкриваючи можливості створення мезоскопічних надпровідних ланцюгів і квантових ключів [111]. Пізніше магнітний основний стан [118] і стан з двовимірною надпровідністю [119, 120], що існує при температурах близько $\sim 200 \text{ мК}$ і локалізований в шарі з товщиною не більше 10 нм, було виявлено експериментально.

Актуальним є теоретичний розгляд епітаксійних інтерфейсів типу “власний або віртуальний сегнетоелектрики/напівметал або напівпровідник”, дослідження атомарних і мезоскопічних явищ на інтерфейсах, просторового розподілу електричного потенціалу та поля. Як приклад можна навести теорію утворення бар'єра Шоттки в сегнетоелектричних плівках, яка до цих пір містить цілу низку невирішених проблем. Існує лише декілька робіт, присвячених теорії сегнетоелектричних діодів Шоттки [121] і нелінійних діелектричних властивостей епітаксійних плівок $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [122, 123], автори яких приділяють особливу увагу впливу шарів просторового заряду на розподіл поляризації та динаміку утворення доменів у сегнетоелектричних плівках.

Нами було розглянуто полярно-активні властивості і локальне реверсування поляризації в наногетероструктурах типу провідний електрод (зонд СЗМ)/діелектричний зазор/напопівка/напівпровід-

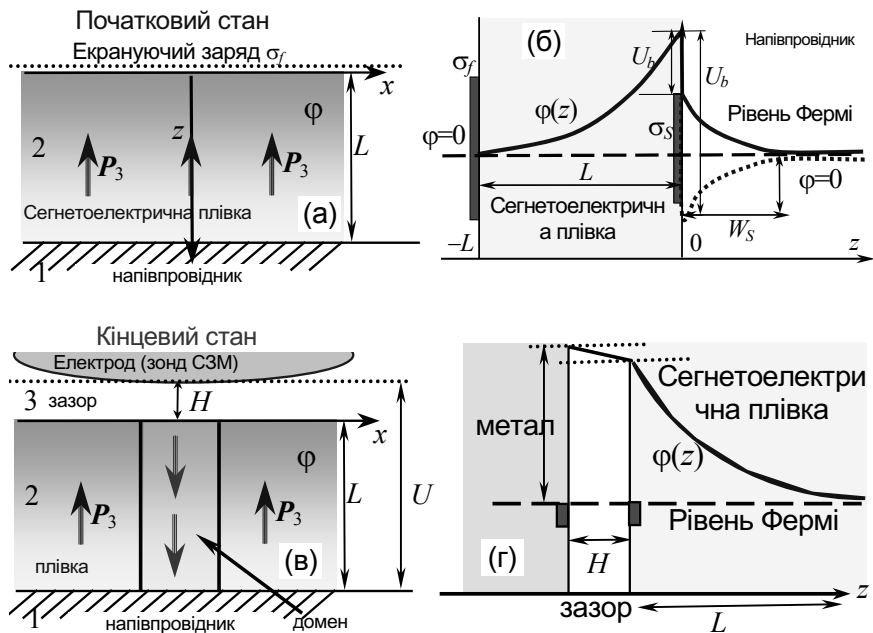


Рис. 11. Початковий стан наногетероструктури: напівпровідник/сегнетоелектрик (а). Розподіл електростатичного потенціалу в гетероструктурі (б). Кінцевий стан: реверсування поляризації під дією електричного поля зонда (в). Розподіл електростатичного потенціалу в кінцевому стані (г) (адаптовано з [124])

ник (або напівметал), для тонких плівок власних і віртуальних широкозонних сегнетоелектриків [124, 125]. Полярно-активні властивості сегнетоелектричної плівки розраховували в рамках континуальної феноменологічної теорії Ландау–Гінзбурга–Девоншіра (ЛГД) з урахуванням градієнта поляризації, поверхневої енергії, поверхневого заряду і дипольних шарів на інтерфейсі. Хоча стабільність спонтанної поляризації в структурах типу сегнетоелектрична плівка/діелектрик/напівпровідник було досліджено в рамках ЛГД-теорії, вплив градієнта поляризації, поверхневої енергії, поверхневого заряду і дипольних шарів на інтерфейсі на властивості таких структур практично не враховувався раніше.

5.1. Основні рівняння континуальної теорії. Вплив вбудованого електричного поля на фазову діаграму перемикання спонтанної поляризації плівки

Розглянемо асиметричну наногетероструктуру, що складається з вузькозонного (або металевого) напівпровідника і сегнетоелектричної плівки товщиною L і поляризацією P_3 . Розглядаються нанометрові плівки власних сегнетоелектриків з фазовим переходом другого роду, які є широкозонними напівпровідниками

або діелектриками, тобто в обох випадках їх провідністю можна знехтувати.

У початковому стані зовнішня електрична напруга відсутня, і спонтанна поляризація сегнетоелектрика на поверхні $z = -L$ повністю екранована інерційними зарядами з навколишнього середовища (див. рис. 11,а).

Типовий розподіл електростатичного потенціалу поблизу інтерфейсу показано на рис. 11,б. Введені позначення: ϕ потенціал, U_b – контактна різниця потенціалів на інтерфейсі сегнетоелектрик–напівпровідник, W_s – глибина проникнення електричного поля в напівпровідник (фактично товщина шару збідненого просторового заряду (її показано штрихованою та суцільною кривими для зарядів різних знаків)), σ_s – густина поверхневого заряду на інтерфейсі. Прямокутником позначений екранований поверхневий заряд σ_f і заряд-зображення протилежного знака, який накопичується на поверхні голки скануючого зондового мікроскопа (СЗМ).

При подачі електричної напруги на плоский електрод, що займає область простору $z < -L - H$, або зонд скануючого силового мікроскопа відбувається перерозподіл поляризації. Зі збільшенням напруги відбувається локальне реверсування поляризації, що у підсумку приводить до утворення наскрізних доменів (intergrown domains) у тонких плівках (див.

рис. 11, в). При реверсуванні поляризації під дією електричного поля зонда можливе існування надтонкого діелектричного зазору H між зондом та поверхнею сегнетоелектрика (див. рис. 11, з).

Під час запису доменів швидкість зміни зовнішнього поля \mathbf{E} , як правило, нехтовно мала, тому без втрати точності можна вважати, що $\text{rot } \mathbf{E} \approx 0$. Рівняння Максвелла для квазістатичного електричного поля $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ та вектора зміщення \mathbf{D} приводять до рівняння Пуассона:

$$\text{div } \mathbf{D} = \text{div} (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho(\varphi). \quad (5.1)$$

Електростатичний потенціал $\varphi(x, y, z)$ визначається прикладеною електричною напругою, контактними та поверхневими ефектами. Від електростатичного потенціалу залежить густина вільного заряду $\rho(\varphi)$, пропорційна концентрації дірок і акцепторів у валентній зоні, електронів у зоні провідності і донорів у забороненій зоні.

Сегнетоелектрична плівка, яка займає область простору $-L < z < 0$, є діелектрично ізотропною в поперечному напрямку, тобто діелектрична проникність $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$. Для типових сегнетоелектриків залежність компонент поляризації, що лежать у площині плівки, від електричного поля $E_{1,2}$ наближено є лінійною $P_{1,2} \approx \varepsilon_0 (\varepsilon_{11} - 1) E_{1,2}$ (ε_0 – універсальна діелектрична стала), тоді як компонента поляризації P_3 нелінійним чином залежить від електричного поля. У цих припущеннях компоненти вектора поляризації мають вигляд

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) =$$

$$= (\varepsilon_0 (\varepsilon_{11} - 1) E_1, \varepsilon_0 (\varepsilon_{11} - 1) E_2, P_3(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + \varepsilon_0 (\varepsilon_{33}^b - 1) E_3).$$

У рамках ЛГД-теорії стаціонарний розподіл поляризації $P_3(x, y, z)$ з урахуванням просторової дисперсії є розв'язком нелінійного рівняння Ейлера–Лагранжа [124]:

$$\alpha P_3^+ \beta P_3^3 - g \left(\Delta_{\perp} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) P_3 = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (5.2a)$$

У рівнянні (5.2a) введено позначення: $\Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ – поперечний оператор Лапласа. Коефіцієнт α залежить від температури і є додатним для власних сегнетоелектриків у параелектричній фазі, $\alpha < 0$ для власних сегнетоелектриків у сегнетоелектричній фазі. Коефіцієнт $\beta > 0$ для сегнетоелектриків з фазовим переходом другого роду, коефіцієнт при градієнті поляризації $g > 0$.

Рівняння (5.2a) розв'язано разом з граничними умовами [124]:

$$\begin{aligned} \left(P_3 + \lambda_1 \frac{\partial P_3}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} &= -P_b, \\ \left(P_3 - \lambda_2 \frac{\partial P_3}{\partial z} \right) \Big|_{z=-L} &= 0. \end{aligned} \quad (5.2b)$$

Екстраполяційні довжини $\lambda_{1,2}$ в (5.2b) визначено величиною коефіцієнтів розкладання поверхневої енергії плівки за ступенями поляризації [124]. Неоднорідність P_b у граничних умовах (5.2b) описує ефекти, пов'язані з утворенням диполів на інтерфейсі [126, 127] і порушенням трансляційної симетрії по нормалі до інтерфейсу для нормальної компоненти поляризації [128, 129].

Рівняння Пуассона (5.1) розбиваємо на три області: зазор ($-H - L < z < -L$), сегнетоелектрична плівка ($-L < z < 0$) і напівпровідник ($z > 0$). У цих областях воно має вигляд

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \Delta_{\perp} \varphi \right) &= 0, \quad -H - L < z < -L, \\ \varepsilon_{33}^b \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \varepsilon_{11} \Delta_{\perp} \varphi &= \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{\partial P_3}{\partial z} - \rho_f(\varphi) \right), \quad -L < z < 0, \\ \varepsilon_0 \varepsilon_S \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \Delta_{\perp} \varphi \right) &= -\rho_S(\varphi), \quad z > 0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

“Фонову” діелектричну проникність ε_{33}^b , що фігурує в (5.3), не пов'язана з м'якою модою сегнетоелектрика (як правило, $\varepsilon_{33} \gg \varepsilon_{33}^b$); ε_S – діелектрична проникність ґратки напівпровідника.

Рівняння (5.1) і (5.3) становлять замкнуту систему зв'язаних рівнянь, яка повинна бути доповнена граничними умовами для:

а) потенціалу при $z = -L - H$, його неперервності при $z = -L$, контактної різниці потенціалів при $z = 0$ і спадання до нуля при $z = +\infty$:

$$\varphi(x, y, -L - H) = U_c$$

$$\varphi(x, y, -L + 0) = \varphi(x, y, -L - 0), \quad (5.4a)$$

$$\varphi(x, y, +0) - \varphi(x, y, -0) = U_b, \quad \varphi(x, y, z \rightarrow \infty) = 0; \quad (5.4b)$$

б) різниці нормальних компонент індукції при $z = 0$ і $z = -L$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b \frac{\partial \varphi(x, y, -0)}{\partial z} - P_3(x, y, -0) - \\ - \varepsilon_S \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi(x, y, +0)}{\partial z} = \sigma_S(x, y), \end{aligned} \quad (5.4c)$$

$$\begin{aligned} -\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b \frac{\partial \varphi(x, y, -L+0)}{\partial z} + P_3(x, y, -L+0) + \\ + \varepsilon_{33}^g \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi(x, y, -L-0)}{\partial z} = \sigma_f(x, y). \end{aligned} \quad (5.4d)$$

У формулах (5.4) введені позначення: U_b – контактна різниця потенціалів на інтерфейсі $z = 0$, ε_{33}^g – діелектрична проникність зазору, σ_S – щільність поверхневого заряду на інтерфейсі, σ_f – щільність поверхневого заряду на електроді.

Типовий розподіл потенціалу $U_e(x, y)$, створеного на поверхні $z = -L - H$ провідним електродом або зарядженим зондом СЗМ, практично не залежить від поперечних координат в актуальній області реверсування поляризації при ефективному радіусі зонда або розмірі контактного електрода R більше суми товщини плівки L і зазору H (наприклад, типові параметри $R=100$ нм, $L=(5-50)$ нм, $H < 1$ нм).

Густина просторового заряду в легованому напівпровіднику, що складається з дірок $p(\varphi)$, іонізованих донорів $N_d^+(\varphi)$, електронів $n(\varphi)$ і заповнених акцепторів $N_a^-(\varphi)$, має вигляд [130]:

$$\rho_S(\varphi) = q(p(\varphi) + N_d^+(\varphi) - n(\varphi) - N_a^-(\varphi)),$$

$$p(\varphi) = N_p^0 F\left(\frac{E_F - E_V + q\varphi}{k_B T}\right),$$

$$N_d^+(\varphi) = N_d F\left(\frac{E_F - E_d + q\varphi}{k_B T}\right),$$

$$n(\varphi) = N_e^0 F\left(\frac{E_C - E_F - q\varphi}{k_B T}\right),$$

$$N_a^-(\varphi) = N_a F\left(\frac{E_a - E_F - q\varphi}{k_B T}\right). \quad (5.5a)$$

Тут $F(\theta) = (\exp(\theta) + 1)^{-1}$ – функція розподілу Фермі–Дірака, q – абсолютна величина елементарного заряду, E_F, E_V, E_C, E_d і E_a – енергетичні положення рівня Фермі, валентної зони, зони провідності, рівня донорів і акцепторів відповідно. Оскільки $\rho_S(\varphi) \rightarrow 0$ у квазінейтральній області напівпровідника, де $\varphi \rightarrow 0$ й має виконуватися тотожність $p(0) + N_d^+(0) - n(0) - N_a^-(0) = 0$. Ця тотожність разом зі стандартними припущеннями $N_d^+ \approx \text{const}$, $N_a^- \approx \text{const}$ та Больцманівським наближенням для електронів $E_C - E_F - q\varphi \gg k_B T$ (чи дірок $E_F - E_V + q\varphi \gg k_B T$) приводить до виразів $\rho_S \approx qp_S^0 \left(\exp\left(-\frac{q\varphi}{k_B T}\right) - 1\right) - qn_S^0 \left(\exp\left(\frac{q\varphi}{k_B T}\right) - 1\right)$ для густини заряду, де введено рівноважні концентрації дірок (p_S^0) або електронів (n_S^0) у квазінейтральній області напівпровідника.

У наближенні збідненого носіями шару (або “різкої межі”) густина просторового заряду поблизу інтерфейсу сильно легованого напівпровідника p -типу (або n -типу) має вигляд [124]:

$$\rho_S(\varphi) \approx \begin{cases} \rho_S^0, & 0 < |z| < W_S, \\ 0, & |z| > W_S. \end{cases} \quad (5.5b)$$

Надалі вибір відповідної густини заряду $\rho_S^0 = qp_S^0$ і товщини шару просторового заряду $W_S = W_{Sp}$ (або $\rho_S^0 = -qn_S^0$ і $W_S = W_{Sn}$) визначається знаком прикладеного потенціалу (тобто знаком заряду в збідненому шарі). Точно кажучи, для певного типу носіїв заряду товщина шару просторового заряду W_S , що дорівнює глибині проникнення поля в напівпровідник, повинна бути визначена самоузгоджено із системи рівнянь (5.2)–(5.3) з урахуванням (5.4)–(5.5).

Оскільки сегнетоелектрична плівка є широкозонним напівпровідником або ізолятором, густина просторового заряду в ній нехтовно мала, тобто $\rho_f(\varphi) \approx 0$ при $-L < z < 0$. У цих припущеннях одновимірний розв’язок рівняння (5.3), який задовольняє граничні умови (5.4a) і (5.4c), (5.4d), має вигляд [124]:

$$\varphi(z) \approx \begin{cases} -\frac{\rho_S^0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_S} (W_S - z)^2 \theta(W_S - z), & z > 0, \\ \int_{-L}^z \frac{P_3(\tilde{z})}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} d\tilde{z} - (L + z) \left(\frac{\rho_S^0 W_S - \sigma_S}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \right) + U_e + \\ + \frac{H}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^g} (\sigma_S + \sigma_f - \rho_S^0 W_S), & -L \leq z < 0, \\ U_e + \frac{H + L + z}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^g} (\sigma_S + \sigma_f - \rho_S^0 W_S), & \\ -L - H \leq z < -L. \end{cases} \quad (5.6)$$

Введено функцію сходинки $\theta(z)$. Падіння потенціалу та розподіл просторового заряду відмінні від нуля в шарі напівпровідника $0 < z < W_S$.

Наближені вирази (5.6) для потенціалу φ в напівпровіднику відповідають параболічному наближенню, що є розв'язком для сталої густини заряду в збіденому/збагаченому шарі. Залежно від типу основних носіїв (n або p) $W_{Sn} \ll W_{Sp}$ або $W_{Sn} \gg W_{Sp}$ відповідно.

З рівняння (5.6) можна отримати розподіл електричного поля $E_3(z) = -\frac{\partial\varphi}{\partial z}$ та індукції D_3 у сегнетоелектричній плівці:

$$E_3(z) \approx -\frac{P_3(z)}{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b} + \frac{\rho_S^0 W_S - \sigma_S}{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b},$$

$$D_3(z) = \rho_S^0 W_S - \sigma_S, \quad \text{при} \quad -L < z < 0 \quad (5.7a)$$

та у напівпровіднику

$$E_3(z) \approx \frac{\rho_S^0}{\varepsilon_0\varepsilon_S} (z - W_S) \theta(W_S - z),$$

$$D_3(z) = \rho_S^0 (z - W_S) \theta(W_S - z), \quad \text{при} \quad z > 0. \quad (5.7b)$$

Компенсуючий вільний заряд $-\sigma_f = D_3(-L)$ виникає на другому інтерфейсі $z = -L$. Умова електронейтральності всієї системи має вигляд $-\sigma_S + \rho_S^0 W_S + \sigma_f = 0$.

Розподіл поляризації $P_3(z)$ є розв'язком крайової задачі Ейлера-Лагранжа (5.2) з підстановкою електричного поля з (5.7). Розв'язок, отриманий прямим варіаційним методом у [124], має вигляд

$$P_3(z) = \frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S} \rho_S^0 (z - W_S) \theta(W_S - z), \quad z \geq 0 \quad (5.8a)$$

у напівпровіднику, а в сегнетоелектричній плівці:

$$P_3(z) = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b\beta\langle P_3 \rangle^3 + \rho_S^0 W_S - \sigma_S}{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b(\alpha + 3\beta\langle P_3 \rangle^2) + 1} \times f(z, L) - P_b b(z, L), \quad -L < z \leq 0. \quad (5.8b)$$

Величина $\langle P_3 \rangle$ – поляризація, усереднена по товщині плівки: $\langle P_3 \rangle \equiv \frac{1}{L} \int_{-L}^0 P_3(\tilde{z}) d\tilde{z}$. Просторовий розподіл поляризації визначається функціями f і b координати z [124]:

$$f(z, L) = 1 - \xi \frac{\lambda_2 \cosh((L+z)/\xi) + \lambda_1 \cosh(z/\xi) + \xi(\sinh((L+z)/\xi) - \sinh(z/\xi))}{(\xi^2 + \lambda_1\lambda_2) \sinh(L/\xi) + \xi(\lambda_1 + \lambda_2) \cosh(L/\xi)}, \quad (5.9a)$$

$$b(z, L) =$$

$$= \frac{\xi\lambda_2 \cosh((L+z)/\xi) + \xi^2 \sinh((L+z)/\xi)}{(\xi^2 + \lambda_1\lambda_2) \sinh(L/\xi) + \xi(\lambda_1 + \lambda_2) \cosh(L/\xi)}. \quad (5.9b)$$

Характерна довжина $\xi \approx \sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b g}$ становить порядку декількох сталих ґратки.

Середня поляризація $\langle P_3 \rangle$ і глибина проникнення поля $W_{Sn,p}$ визначаються самоузгоджено, після усереднення по z в рівнянні (5.8b), і з граничної умови (5.4b). Після математичних перетворень рівняння (5.8b) і (5.4b) зводяться до системи двох зв'язаних рівнянь для визначення середньої поляризації $\langle P_3 \rangle$ та

глибини проникнення W_S :

$$\begin{cases} \langle P_3 \rangle = \rho_S^0 W_S - \sigma_S + \frac{\varepsilon_{33}^b \rho_S^0}{2L\varepsilon_S} W_S^2 - \\ - \frac{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b}{L} \left(U_b + U_e + \frac{H}{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b} (\sigma_S + \sigma_f - \rho_S^0 W_S) \right), \\ \left(\alpha + \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b} \right) \langle P_3 \rangle + \beta \langle P_3 \rangle^3 (3 - 2\langle f \rangle) = \\ = \left(\frac{\rho_S^0 W_S - \sigma_S}{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b} \right) \langle f \rangle - \frac{P_b}{\varepsilon_0\varepsilon_{33}^b} \langle b \rangle. \end{cases} \quad (5.10)$$

Середні значення функції $\langle f \rangle \approx 1 - \frac{\xi^2(2\xi + \lambda_1 + \lambda_2)}{L(\xi(\lambda_1 + \lambda_2) + \xi^2 + \lambda_1\lambda_2)}$ завжди додатні і менші одиниці. Середнє значення $\langle b \rangle \approx \frac{\xi^2}{L(\xi + \lambda_1)}$, як правило, значно менше одиниці [124].

В частинному випадку вузькозонного напівпровідника і не дуже тонкої сегнетоелектричної плівки (більше 10 нм) справедлива строга нерівність $W_S \ll L$ для основного типу носіїв. За цих

умов справедливий наближений вираз $\langle P_3 \rangle \approx (\rho_S^0 W_S - \sigma_S) \left(1 + \frac{\varepsilon_{33}^b H}{\varepsilon_{33}^g L}\right) - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b}{L} \left(U_b + U_e + \frac{H \sigma_f}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^g}\right)$, що приводить до кубічного рівняння для середньої поляризації:

$$\left(\alpha + \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \left(1 - \frac{\varepsilon_{33}^g L \langle f \rangle}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H}\right)\right) \langle P_3 \rangle + \beta \langle P_3 \rangle^3 (3 - 2 \langle f \rangle) = E_b^f(L, H) + E_e^f(L, H). \quad (5.11a)$$

У рівнянні (5.11a) фігурують вбудоване електричне поле $E_b^f(L, H)$ і зовнішнє поле $E_e^f(L, H)$:

$$E_b^f(L, H) = \frac{\varepsilon_{33}^g \langle f \rangle}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H} \left(U_b + \frac{H \sigma_f}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^g}\right) - \frac{P_b}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \langle b \rangle, \quad (5.11b)$$

$$E_e^f(L, H) = \frac{\varepsilon_{33}^g \langle f \rangle U_e}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H}. \quad (5.11c)$$

Рівняння (5.11a) еквівалентне рівнянню, яке описує петлю гістерезису сегнетоелектричної поляризації в однорідному електричному полі, де вбудоване поле $E_b^f(L, H)$ визначає горизонтальне зміщення петлі по осі полів. Тому для випадку (5.11) симетричні коерцитивні поля об'ємного матеріалу $E_c^b = \pm \frac{2}{3\sqrt{3}} \sqrt{-\frac{\alpha^3}{\beta}}$ [131] стають асиметричними і виражаються формулою [124]:

$$E_c^\pm(L, H, T) = -E_b^f(L, H) \pm \frac{2}{3\sqrt{3}} \times \sqrt{-\frac{1}{\beta(3-2\langle f \rangle)} \left(\alpha(T) + \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \left(1 - \frac{\varepsilon_{33}^g L \langle f \rangle}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H}\right)\right)^3}. \quad (5.12)$$

З (5.12) випливає, що коерцитивне поле існує за умови додатно визначеного детермінанта, тобто при $\alpha(T) + \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \left(1 - \frac{\varepsilon_{33}^g L \langle f \rangle}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H}\right) < 0$, оскільки $\beta(3 - 2\langle f \rangle)$ завжди позитивна за рахунок нерівностей $\langle f \rangle \leq 1$ і $\beta > 0$ для розглянутих сегнетоелектриків з фазовим переходом другого роду.

Перенормування коефіцієнта α в рівняннях (5.11)–(5.12), тобто член $\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \left(1 - \frac{\varepsilon_{33}^g L \langle f \rangle}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H}\right)$, являє собою суперпозицію “зовнішнього” внеску від поля деполізації в зазорі з товщиною H (фактор $0 <$

$\frac{\varepsilon_{33}^g L}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H} < 1$) і “внутрішнього” внеску (фактор $0 < \langle f \rangle \leq 1$), що виникає внаслідок кінцевої екстраполяційної довжини $\lambda_i < \infty$ і градієнта поляризації ($\langle f \rangle = 1$ як при $g = 0$, так і при $\lambda_i = \infty$).

Нижче ми покажемо, що рівняння (5.11) дозволяють точно оцінити “зовнішній” і “внутрішній” внески в перенормування температури переходу сегнетоелектричної плівки в параелектричну фазу (порівняйте з наближеними оцінками у статті [132]).

Для власних сегнетоелектриків коефіцієнт $\alpha(T) = \alpha_T (T - T_c^*)$, де T – абсолютна температура, T_c^* – температура Кюрі сегнетоелектрика. У випадку тонкої (менше 10 нм) епітаксійної сегнетоелектричної T_c^* плівки сильно залежить від пружних напружень між плівкою і напівпровідниковою підкладкою, причому справедлива формула $T_c^* = T_c + \frac{2u_m}{\alpha_T} \frac{q_{12}c_{11} - c_{12}q_{11}}{c_{11}}$ [124], де u_m – деформація невідповідності сталих ґратки плівка-підкладка, c_{ijkl} – тензор пружних жорсткостей, q_{ijkl} – тензор електрострикційних напруг. У випадку полікристалічної (або товстої) плівки T_c^* приблизно дорівнює температурі Кюрі об'ємного матеріалу.

Критична товщина $L_{cr}(T)$, так само як і критична температура $T_{cr}(L)$, індукованої розміром фазового переходу сегнетоелектричної плівки у параелектричну фазу визначається за умови перетворення на нуль детермінанта в рівнянні (5.12), тобто з рівняння $\alpha + \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \left(1 - \frac{\varepsilon_{33}^g L \langle f \rangle}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H}\right) = 0$. Розв'язок цього рівняння має вигляд

$$L_{cr}(T) \approx -\frac{1}{\varepsilon_0 \alpha(T)} \times \left(\frac{\xi^2 (2\xi + \lambda_1 + \lambda_2)}{\varepsilon_{33}^b (\xi (\lambda_1 + \lambda_2) + \xi^2 + \lambda_1 \lambda_2)} + \frac{H}{\varepsilon_{33}^g}\right), \quad (5.13)$$

$$T_{cr}(L) \approx T_c^* - \frac{1}{\alpha_T \varepsilon_0 \varepsilon_{33}^b} \times \left(1 - \frac{\varepsilon_{33}^g L}{\varepsilon_{33}^g L + \varepsilon_{33}^b H} \left(1 - \frac{\xi^2 (2\xi + \lambda_1 + \lambda_2)}{L (\xi (\lambda_1 + \lambda_2) + \xi^2 + \lambda_1 \lambda_2)}\right)\right). \quad (5.14)$$

За відсутності зазору ($H = 0$) вбудоване поле E_b^f обернено пропорційне товщині плівки, тобто $E_b^f(L, 0) \approx B/L$. Константа B залежить від дипольного моменту на інтерфейсі P_b , густина поверхневого заряду σ_f , контактної різниці потенціалів U_b (див. (5.11b) і штриховану лінію на рис. 12, a).

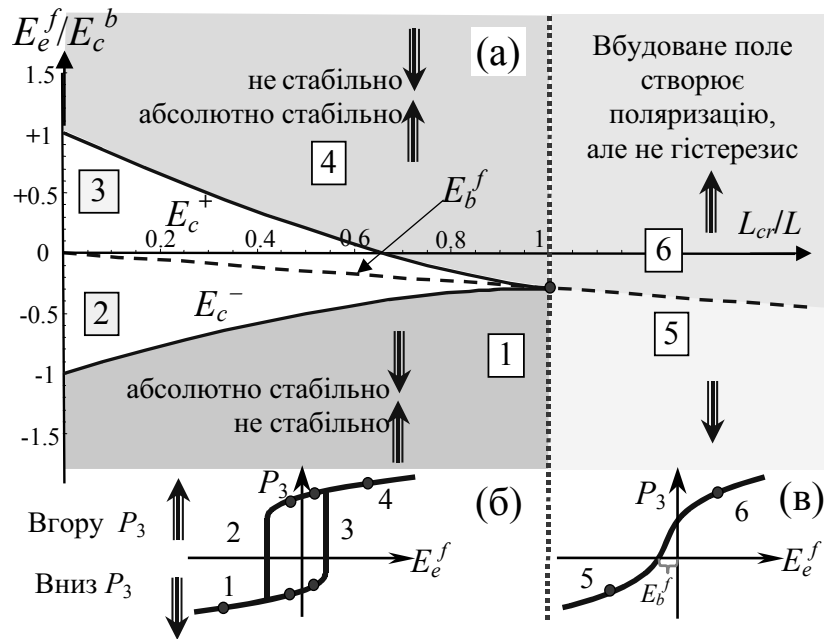


Рис. 12. Діаграма в координатах “зовнішнє електричне поле – обернена товщина сегнетоелектричної плівки”, $\{ \frac{E_e^f}{E_c^b}, \frac{L_{cr}}{L} \}$, що показує стабільність “верхнього” ($\langle P_3 \rangle > 0$) і “нижнього” ($\langle P_3 \rangle < 0$) станів поляризації (а). Схематичне зображення петель гістерезису поляризації в сегнетоелектричній фазі (б) і електретоподібному стані поляризації (в), зумовленому вбудованим електричним полем інтерфейсу (адаптовано з [124])

Пунктирна крива на рис. 12,а – залежність вбудованого електричного поля від товщини $-E_b^f(L)$; суцільні криві – залежність лівого $E_c^-(L)$ і правого $E_c^+(L)$ коерцитивних полів від товщини при $H = 0$, фіксованій температурі і екстраполяційних довжинах, E_c^b – абсолютна величина коерцитивного поля в об’ємному матеріалі, L_{cr} – критична товщина плівки.

Вбудоване поле E_b^f приводить до вертикальної асиметрії та горизонтального зсуву петель гістерезису поляризації у плівці з товщиною більше критичної $L > L_{cr}(T)$ (див. області 2 і 3 на рис. 12,а і рис. 12,б). Поляризований стан, індукований електричним полем, виникає при товщині плівки меншій за критичну $L < L_{cr}(T)$ (див. області 5 і 6 на рис. 13,а і рис. 13,в).

Для параметрів типових сегнетоелектричних матеріалів наближені вирази для лівого і правого коерцитивних полів мають вигляд $E_c^\pm(L, 0, T) \approx -(B/L) \pm E_c^b(T) \sqrt{(1 - L_{cr}(T)/L)^3}$ (див. (5.12)). Тому суцільні криві на рис. 12,а нагадують асиметричний “пташиний дзьоб” з вершиною при $E_c^\pm(L = L_{cr}) \approx -(B/L_{cr})$ та асимптотами $E_c^\pm(L \gg L_{cr}) \rightarrow \pm E_c^b(T)$. Знак вбудованого поля і його залежність від товщини плівки визначає нахил дзьоба “вгору” або “вниз” та деталі його форми.

Існують два можливих розв’язки, що відповідають двом протилежним напрямкам поляризації (умовно “вгору” або “вниз”, як показано стрілками на рис. 12,а). Область 4 на рис. 12,а відповідає термодинамічно стійкому стану поляризації “вгору” ($\langle P_3 \rangle > 0$), метастабільний стан “вниз” відсутній у цій області. В області 1 існує лише стійкий стан “вниз”. Область 6 відповідає поляризації “вгору”, а область 5 – поляризації “вниз”, але петлі гістерезису відсутні в цих областях, оскільки $L < L_{cr}$ і коерцитивне поле стає комплексною величиною.

Бістабільний стан поляризації (гістерезис) існує тільки в областях 2 і 3. Стани “вгору” абсолютно стійкі в області 3, а стани “вниз” – метастабільні. Стани “вниз” абсолютно стійкі в області 2, а стани “вгору” – метастабільні.

Розрахунки [124] показують, що глибини проникнення поля W_{Sn} і W_{Sp} , як правило, на порядок відрізняються для станів поляризації “вгору” і “вниз”.

5.2. Основні та метастабільні стани наногетероструктур. Петлі гістерезису

На рис. 13 показано типові залежності від координати z електричної поляризації, потенціалу, по-

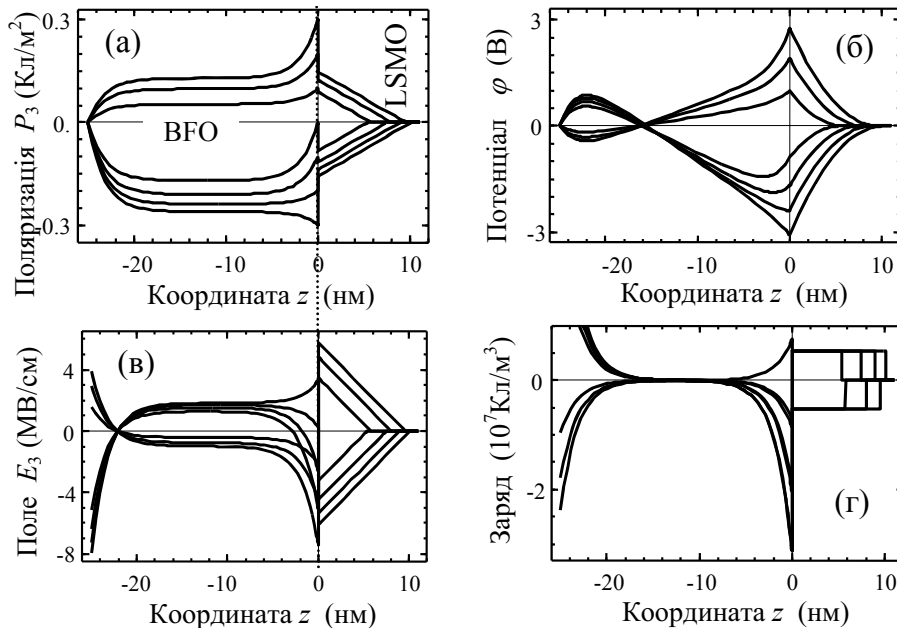


Рис. 13. Розподіл поляризації (а), потенціалу (б), електричного поля (в) і густини заряду (г) залежно від координати z для гетероструктури BFO/LSMO. Параметри $U_b = 0,05$ В, поверхнева густина заряду $\sigma_S = 0,05$ Кл/м², вбудована поляризація $P_b = -0, 3, -0, 2, -0, 1, 0$ Кл/м² (нижні криві знизу вгору) та $0, 1, 0, 2, 0, 3$ Кл/м² (верхні криві зверху вниз). Концентрація носіїв у LSMO дорівнює $p_S^0 = 10^{26}$ м⁻³, товщина плівки BFO дорівнює $L = 25$ нм, коефіцієнт при градієнті поляризації $g = 10^{-8}$ м³/Ф

ля та об'ємної густини заряду в наногетероструктурі $\text{BiFeO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (BFO/LSMO) для різних значень поляризації на інтерфейсі P_b , фіксованої екстраполяційної довжини та поверхневого заряду σ_S .

Типовим є нелінійний розподіл поляризації в сегнетоелектричній плівці і стрибок поляризації на інтерфейсі, причому величина стрибка і знак поляризації плівки залежить від величини і знака вбудованої поляризації P_b . У напівпровіднику поляризація лінійно залежить від координати z і відмінна від нуля в шарі з товщиною W_S , причому її знак і величина також визначається величиною і знаком P_b (див. різні криві на рис. 13,а та формули (5.8)–(5.9)).

Розподіл електричного потенціалу, поля і просторового заряду в напівпровіднику відмінні від нуля в шарі з товщиною W_S (див. різні криві на рис. 13,б–г), а в сегнетоелектричній плівці вони описуються нелінійною залежністю відповідно до формул (5.6)–(5.7). Просторовий заряд постійний в напівпровіднику у припущенні (5.5b) виснаженого/збагаченого шару. У центрі сегнетоелектричної плівки він практично відсутній (локальна електронейтральність) і різко зростає поблизу інтерфейсів.

На рис. 14 показано типові петлі гістерезису середнього значення поляризації у плівці BFO і глибину проникнення поля в напівпровіднику LSMO за відсу-

тності поверхневої густини заряду σ_S для двох різних значень концентрації основних носіїв (дірок) у LSMO.

Асиметрія петель зростає із збільшенням концентрації основних носіїв у LSMO (порівняти рис. 14, а, в з рис. 14, б, г). Асиметрія петель гістерезису, зсув по горизонталі і по вертикалі зумовлені ефектами екранування за допомогою основних носіїв для позитивних напруг $(U_e + U_b) > 0$ і неосновних носіїв для від'ємних напруг $(U_e + U_b) < 0$ і впливом вбудованого електричного поля.

Слабке екранування породжує сильні електричні поля деполізації, які, в свою чергу, пригнічують спонтанну поляризацію в сегнетоелектричній плівці і збільшують вільну енергію системи за рахунок позитивної енергії поля деполізації. У результаті сильний ефект поля може привести до вигину зон при $z = 0$ і утворення шару поверхневого заряду.

На рис. 15 показано вплив поверхневого заряду σ_S на залежність середньої поляризації $\langle P_3 \rangle$ для стабільних і метастабільних станів від товщини сегнетоелектричної плівки. Видно, що поверхневий заряд певного знака збільшує середню поляризацію і розмиває точку фазового переходу при критичній товщині для стабільних станів (порівняти верхні криві 1–5). Крім того, поверхневий заряд приводить до сильної аси-

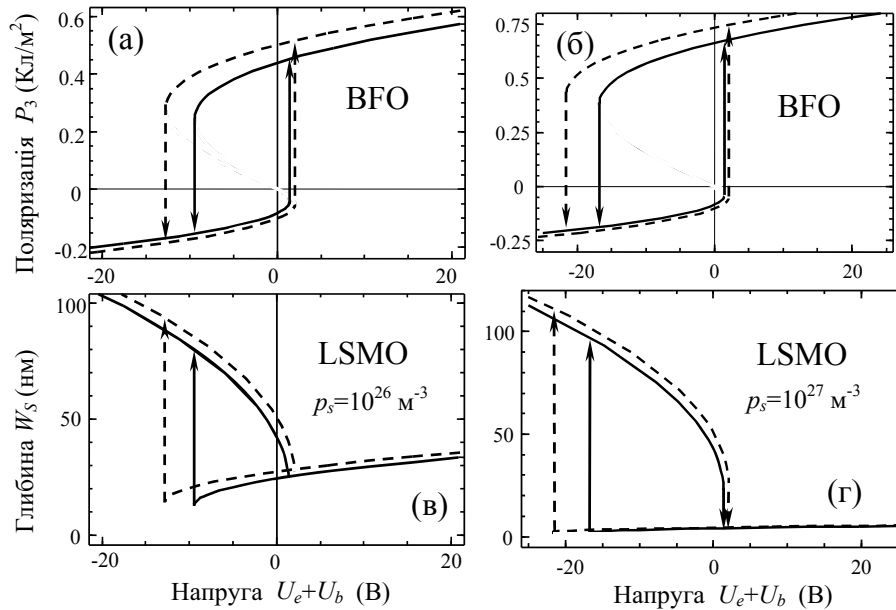


Рис. 14. Ефект пам'яті в гетероструктурі: залежність середньої поляризації BFO від електричної напруги (а, б) і глибини проникнення поля в LSMO (в, г). Товщина плівки BFO $L = 100$ нм, коефіцієнт при градієнті поляризації $g = 10^{-8}$ м³/Ф, екстраполяційні довжини $\lambda_i \approx 0$ нм (суцільні криві) і $\lambda_i = 30$ нм (пунктирні криві). Поляризація інтерфейсу $P_b = 0$ і густина заряду $\sigma_S = 0$. Для LSMO концентрація дірок $p_S^0 = 10^{26}$ м⁻³ (а, в) і $p_S^0 = 10^{27}$ м⁻³ (б, г) значно більша за концентрацію електронів $n_S^0 = 10^{25}$ м⁻³ (як неосновних носіїв). Зазор відсутній ($H = 0$) (адаптовано з [124])

метрії стабільних і метастабільних станів поляризації “вгору” і “вниз”, причому метастабільні стани існують не для всіх значень σ_S (див. верхні і нижні криві на рис. 15). Фактично поверхневий заряд створює додаткове вбудоване електричне поле у плівці (див. члени у правій частині рівняння (5.10)).

Густина струму в тонкоплівковій гетероструктурі складається із струму провідності, дифузійного струму і струму зміщення, тунельного струму (для ультратонких зазорів), емісійних струмів Шоттки і Пула-Френкеля [133]. У процесі локального реверсування поляризації змінюються товщина, величина і знак шару електричного заряду, екрануючого поле в напівпровіднику. Як правило, заряд шару змінює знак при зміні напрямку спонтанної поляризації (наприклад, при утворенні домену), що супроводжується піком струму зміщення, форма і амплітуда якого залежать від розмірів і форми утворюваних доменів. Для радіусів доменів менших за 100 нм і електродів струм зміщення протікає значно швидше, ніж струми витоку і тунелювання.

Аналітичні результати [124] дозволяють розрахувати максимальну густина тунельного струму (або густину струму польової емісії між поверхнею зонда і поверхнею сегнетоелектричної плівки). У режимі Фаулера-Нордгейма [133, 134] густина струму

$J_t \sim \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{-L-H}^0 dz \sqrt{2m^*q|\varphi(z)|}\right)$ визначається інтегралом від потенціалу $\varphi(z)$ з виразу (5.6). Потенціал залежить від глибини проникнення електричного поля у напівпровідник $W_S(U_e, L, H)$, яка визначається самоузгоджено з виразів (5.10).

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що внутрішній ефект поля на інтерфейсі сегнетоелектрик-напівпровідник приводить до формування шару просторового заряду біля поверхні напівпровідника. Вбудоване електричне поле створює поляризацію у наноплівках сегнетоелектриків і є причиною горизонтальної і вертикальної асиметрії петель гістерезису поляризації.

Аналітичний розгляд закладає основу для зв'язку мезоскопічної ЛГД-теорії тонких сегнетоелектричних плівок з атомарним квантово-механічним описом будови інтерфейсів сегнетоелектрик-напівпровідник у наногетероструктурах, що використовуються в коірках сегнетоелектричної пам'яті.

6. Висновки

Завдяки властивим ефектам пам'яті полярно-активні наноплівки і напівпровідникові гетероструктури на їх основі були запропоновані у ролі базових еле-

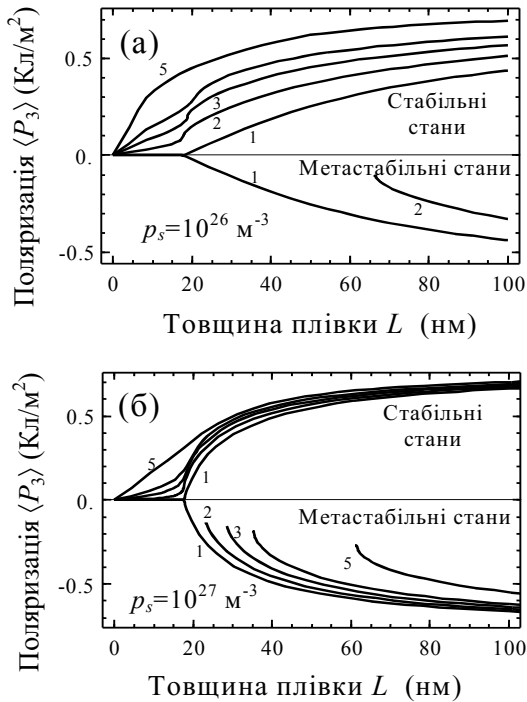


Рис. 15. Ефект пам'яті в наногетероструктурі. Залежність розподілу середньої поляризації BFO від товщини плівки для різних величин густини поверхневого заряду $\sigma_S = 0; -0,1; -0,2; -0,3; -0,6$ Кл/м² на інтерфейсі BFO/LSMO (криві 1, 2, 3, 4, 5 відповідно). Екстраполяційні довжини $\lambda_i = 0$ нм, концентрація носіїв у напівпровіднику $n_S^0 = p_S^0 = 10^{26}$ м⁻³ (а) і $n_S^0 = p_S^0 = 10^{27}$ м⁻³ (б). Верхні криві – стійкі стани поляризації. Нижні криві – метастабільні стани, які відповідають негативним величинам поляризації (якщо такі існують для певного значення σ_S)

ментів для енергонезалежних комірок пам'яті нової генерації. Такі комірки комбінують переваги Flash-пам'яті та динамічної пам'яті з довільним доступом, до того ж вони повинні бути добре масштабовані до нанометрових розмірів. Вирішальним критерієм при виборі потрібної концепції є подолання існуючих обмежень на Flash-пам'ять, що стосуються швидкості запису, граничного числа циклів роботи і високих напруг запису.

Перспективними полярно-активними матеріалами є наногетероструктури типу (напів)провідник/полярно-активна плівка/(напів) провідник, що володіють різними ефектами пам'яті, величиною яких можна керувати зовнішніми полями, зокрема:

а) власні і релаксорні сегнетоелектрики (як правило, оксидні діелектрики або широзонні напівпровідники), напрямок спонтанної поляризації в яких ре-

версується прикладеним електричним полем, величина якого більша від коерцитивної;

б) тонкі плівки літійєвих, стронційєвих і марганцевих твердих електролітів і (супер)іоніків з реверсованим (мета)стабільним перерозподілом просторового заряду; складні оксиди перехідних металів, що демонструють резистивне перемикавання опору між низькоомним і високоомним станами;

в) корельовані оксиди-мультифероїки типу фериту вісмуту, керування спонтанною поляризацією і намагніченістю в яких здійснюється за допомогою як електричних, так і магнітних полів.

Аналіз, проведений в континуальній теорії, дозволяє виділити такі основні механізми виникнення ефектів пам'яті в наногетероструктурах на основі полярно-активних наноплівочок:

1. Резистивне перемикавання в сегнетоелектричних тунельних переходах виникає завдяки асиметрії електростатичного потенціалу внутрішнього поля деполізації (неповне екранування), зміни структури межі метал-сегнетоелектрик при перемиканні поляризації та п'єзоелектричної деформації бар'єра, що змінює його товщину і характеристики зонної структури.

2. Мемристорне перемикавання наноплівочок іоніків і твердих електролітів між станами з високим та низьким опором відбувається завдяки сильному "перекачуванню" між електронним та іонним типами перенесення заряду, що походить зі зміною величини прикладеної електричної напруги. Внаслідок електроміграції поблизу електродів виникають різкі максимуми заряду рухомих іонів, електронів чи дірок. У результаті метастабільної зміни домінуючого типу перенесення заряду відбувається стрибкоподібна зміна нахилу статичної ВАХ, що приводить до гістерезису типу метелика для динамічних ВАХ.

3. Перемикавання спонтанної поляризації в мультифероїках відбувається за тими ж правилами, що і в сегнетоелектриках. Однак з більшою ймовірністю воно може супроводжуватися виникненням нанодоменної структури, окремими доменами якої можна керувати і додатково збільшувати густину і/або ускладнювати структуру записаної інформації.

4. Внутрішній ефект поля на інтерфейсі сегнетоелектрик-напівпровідник приводить до формування шару просторового заряду біля поверхні напівпровідника, дозволяє ефективно управляти густиною носіїв, і, як наслідок, модулює характеристики електроперенесення на інтерфейсі. Вбудоване електричне поле створює поляризацію у наноплівках сегнетоелектриків і

є причиною горизонтальної і вертикальної асиметрії петель гістерезису поляризації.

Аналітичний розгляд, проведений у межах континуальної теорії, закладає основу для зв'язку мезоскопічної теорії ефектів пам'яті тонких полярно-активних плівок і наногетероструктур на їх основі з атомарним квантово-механічним описом їх будови.

Автори дуже вдячні С.В. Свечнікову за корисні поради, зауваження та допомогу при підготовці рукопису.

1. *Emerging Memories – Technology and Trends*, ed. by V. Prince (Kluwer Dordrecht, 2002).
2. *Nonvolatile Semiconductor Memory Technology*, ed. by W.D. Brown and J.E. Brewer (IEEE Press, 1998).
3. J.F. Scott, *Ferroelectric Memories* (Springer, Berlin, 2000).
4. H. Ishiwara, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **997** (2007).
5. D.J. Jung, K. Kim, J.F. Scott, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 4843 (2005).
6. M. Dawber, K.M. Rabe, and J.F. Scott, Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
7. N. Setter *et al.*, J. Appl. Phys. **100**, 051606 (2006)
8. Y. Cho, S. Hashimoto, N. Odagawa, K. Tanaka, and Y. Hiranaga, Appl. Phys. Lett. **87**, 232907 (2005).
9. G.R. Fox and S. Summerfelt, in *Magnetic and Electronic Films-Microstructure, Texture and Application to Data Storage*, edited by P.W. DeHaven, D.P. Field, S.D. Harkness, J.A. Sutliff, J.A. Szpunar, L. Tang, T. Thomson, and V.D. Vaudin, *Materials Research Society* (Pittsburgh, PA, 2002), p. 145.
10. H. McAdams *et al.*, IEEE J. Solid-State Circuits **39**, 1 (2004).
11. T.S. Moise *et al.*, Tech. Dig.–Int. Electron Devices Meet. (2002), p. 535.
12. J.F. Scott and C. A. P. de Araujo, Science **246**, 1400 (1989).
13. T. Hayashi *et al.*, Tech. Dig. – Int. Electron Devices Meet. (2002).
14. J.-M. Slaughter, M. Deherrera, and H. Dürr, in: *Nanoelectronics and Information Technology, Advanced Electronic and Novel Devices*, ed. by R. Waser (Wiley-VCH, Weinheim, 2003), p. 591.
15. H. Kohlstedt, N.A. Pertsev, and R. Waser, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **688**, 161 (2002).
16. J. Rodriguez Contreras, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, C. Buchal, and N.A. Pertsev, Appl. Phys. Lett. **83**, 4595 (2003).
17. H. Kohlstedt, N.A. Pertsev, J. Rodríguez Contreras, and R. Waser, Phys. Rev. B **72**, 125341 (2005).
18. S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. **21**, 1450 (1968).
19. H.K. Henisch, Scientific American **221**, 3041 (1969).
20. H.K. Henisch, J.-C. Manificier, R.C. Callarotti, and P.E. Schmidt, in: *Physics of Disordered Materials*, ed. by D. Adler, H. Fritsche, and S.R. Ovshinski (Plenum Press, 1985), p. 779.
21. Y. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **66**, 28 (1995).
22. P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, and M.P.C.M. Krijn, Phys. Rev. Lett. **73**, 2107 (1994).
23. P. v.d. Sluis, Appl. Phys. Lett. **82**, 4089 (2003).
24. A.Beck, J.G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, Appl. Phys. Lett. **77**, 139 (2000).
25. M. Molotskii, A. Agronin, P. Urenski, M. Shvebelman, G. Rosenman, and Y. Rosenwaks, Phys. Rev. Lett. **90**, 107601 (2003).
26. A. Agronin, M. Molotskii, Y. Rosenwaks, G. Rosenman, B.J. Rodriguez, A.I. Kingon, and A. Gruverman, J. Appl. Phys. **99**, 104102 (2006).
27. D. Xue, S. Wu, Y. Zhu, K. Terabe, K. Kitamura, and J. Wang, Chemical Physics Letters. **377**, 475 (2003).
28. K. Fujimoto and Y. Cho, Appl. Phys. Lett. **83**, 5265 (2003).
29. Y. Arimoto and H. Ishiwara, MRS Bull. **29**, 823 (2004).
30. H. Kohlstedt and H. Ishiwara, in *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Material and Novel Devices*, edited by R. Waser (Wiley-VCH, Weinheim, 2002), Chap. 14, p. 387.
31. I.M. Ross, U.S. Patent No. 2, 791, 760 (1957).
32. J.L. Moll and Y. Tarui, IEEE Trans. Electron Devices **ED-10**, 338 (1963).
33. S.Y. Wu, IEEE Trans. Electron Devices **ED-21**, 499 (1974).
34. I.P. Batra, P. Würfel, and B.D. Silverman, Phys. Rev. Lett. **30**, 384 (1973).
35. R.R. Metha, B.D. Silverman, and J.T. Jacobs, J. Appl. Phys. **44**, 3379 (1973).
36. T.J. Reece, A. Ducharme, A.V. Sorokin, and M. Poulson, Appl. Phys.Lett. **82**, 142 (2003).
37. G.H. Gelinck, A.W. Marsman, F.J. Touwslager, S. Setayesh, D.M. de Leeuw, R.C.G. Naber, and P.W.M. Blom, Appl. Phys. Lett. **87**, 092903 (2005).
38. P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J. F.M. Cillessen, and M.P.C.M. Krijn, Phys. Rev. Lett. **73**, 2107 (1994).
39. M. Okano and Y. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **76**, 233 (2000).
40. E.Y. Tsymbal and H. Kohlstedt, Science **313**, 181 (2006).
41. M.Ye. Zhuravlev, R.F. Sabirianov, S.S. Jaswal, and E.Y. Tsymbal, Phys. Rev. Lett. **94**, 246802 (2005).

42. Y. Zheng and C.H. Woo, *Nanotechnology* **20**, 075401 (2009).
43. A.K. Tagantsev, G. Gerra, and N. Setter, *Phys. Rev. B* **77**, 174111 (2008).
44. J. Yuan, H. Wu, L.X. Cao, L. Zhao, K. Jin, B.Y. Zhu, S.J. Zhu, J.P. Zhong, J. Miao, B. Xu, X.Y. Qi, X.G. Qiu, X.F. Duan, and B.R. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102113 (2007).
45. I.C. Infante, F. Sánchez, V. Laukhin, A. Pérez del Pino, J. Fontcuberta, K. Bouzouane, S. Fusil, and A. Barthélémy, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 172506 (2006).
46. D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss, and C. Thompson, *Science*, **304**, 1650 (2004).
47. C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, J. Junquera and P. Ghosez, e-print arXiv: 0404228 (2004).
48. D. Xue, S. Wu, Y. Zhu, K. Terabe, K. Kitamura, and J. Wang, *Chemical Physics Letters*, **377**, 475 (2003).
49. A. Agronin, Y. Rosenwaks, and G. Rosenman, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 452 (2004).
50. Y. Cho, S. Hashimoto, N. Odagawa, K. Tanaka, and Y. Hiranaga, *Nanotechnology* **17**, S137 (2006).
51. Y. Cho, S. Hashimoto, N. Odagawa, K. Tanaka, and Y. Hiranaga, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 232907 (2005).
52. K. Fujimoto and Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5265 (2003).
53. T. Tybell, P. Paruch, T. Giamarchi, and J.-M. Triscone, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097601 (2002).
54. N. Tayebi, Y. Narui, R.J. Chen, C.P. Collier, K.P. Giapis, and Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103112 (2008).
55. P. Paruch, T. Tybell, and J.-M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 530 (2001).
56. C. Durkan, M.E. Welland, D.P. Chu, and P. Migliorato, *Phys. Rev. B* **60**, 16198 (1999).
57. C.H. Ahn, K.M. Rabe, and J.-M. Triscone, *Science*, **303**, 488 (2004).
58. L.M. Eng, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennowitz, R. Luthi, E. Meyer, Th. Huser, H. Heinzelmann, and H.-J. Guntherodt, *Ferroelectrics*, **222**, 153 (1999).
59. Y. Rosenwaks, D. Dahan, M. Molotskii, and G. Rosenman, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012909 (2005).
60. H. Shin, in *Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films*, ed. by S. Hong (Kluwer, Dordrecht, 2004), p. 263.
61. Y. Cho and K. Ohara, *Appl. Phys. Lett.* **79**, No. 23, 3842 (2001).
62. Y. Cho, S. Hashimoto, N. Odagawa, K. Tanaka, and Y. Hiranaga, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 232907 (2005).
63. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, and S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 192901 (2006).
64. A.N. Morozovska, S.V. Svechnikov, E.A. Eliseev, S. Jesse, B.J. Rodriguez, and S.V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **102**, 114108 (2007).
65. A.N. Morozovska and E.A. Eliseev, *Phys. Status Solidi (b)* **243**, 1996 (2006).
66. A.N. Morozovska and E.A. Eliseev, *Phys. Rev. B* **73**, 104440 (2006).
67. A.N. Morozovska, S.V. Kalinin, E.A. Eliseev, V. Gopalan, and S.V. Svechnikov, *Phys. Rev. B* **78**, 125407 (2008).
68. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, Yulan Li, S.V. Svechnikov, V.Ya. Shur, P. Maksymovych, V. Gopalan, Long-Qing Chen, and S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **80**, 214110 (2009).
69. A.N. Morozovska, S.V. Kalinin, E.A. Eliseev, and S.V. Svechnikov, *Ferroelectrics*, **354**, 198 (2007).
70. A.N. Morozovska, S.V. Svechnikov, E.A. Eliseev, B.J. Rodriguez, S. Jesse, and S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **78**, 054101 (2008).
71. I. Bdikin, A. Kholkin, A.N. Morozovska, S.V. Svechnikov, S.-H. Kim, and S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182909 (2008).
72. S.V. Kalinin, S. Jesse, B.J. Rodriguez, E.A. Eliseev, V. Gopalan, and A.N. Morozovska, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 212905 (2007).
73. S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, S. Jesse, Y.H. Chu, T. Zhao, R. Ramesh, S. Choudhury, L.-Q. Chen, E.A. Eliseev, and A.N. Morozovska, *Proceedings of National Academy of Science of USA* **104**, 20204 (2007).
74. P. Maksymovych, S. Jesse, M. Huijben, R. Ramesh, A.N. Morozovska, S. Choudhury, L.-Q. Chen, A.P. Baddorf, and S.V. Kalinin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017601 (2009).
75. S.V. Kalinin, S. Jesse, B.J. Rodriguez, Y.H. Chu, R. Ramesh, E.A. Eliseev, and A.N. Morozovska, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 155703 (2008).
76. S. Jesse, B.J. Rodriguez, S. Choudhury, A.P. Baddorf, I. Vrejoiu, D. Hesse, M. Alexe, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, J. Zhang, L.-Q. Chen, and S.V. Kalinin, *Nature Materials* **7**, 209 (2008).
77. G. Catalan and J.F. Scott, *Advanced Materials* **21**, 2463 (2009).
78. A. Lubk, S. Gemming, and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **80**, 104110 (2009).
79. J. Seidel, L.W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M.E. Hawkrige, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S.V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J.F. Scott, N.A. Spaldin, J. Orenstein, and R. Ramesh, *Nature Materials* **8**, 229 (2009).
80. Akihito Sawa, *Materials Today* **11**, 28 (2008).
81. C. Acha and M.J. Rozenberg, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 045702(2009).

82. R. Meyer and H. Kohlstedt, E-print arXiv: cond-mat/0312609v1.
83. Qingyun Zuo, Shibing Long, Qi Liu, Sen Zhang, Qin Wang, Yingtao Li, Yan Wang, and Ming Liu, *J. Appl. Phys.* **106**, 073724 (2009).
84. R. Waser and M. Aono, *Nature materials* **6**, 833 (2007).
85. L.O. Chua, *IEEE Trans. Circuit Theory* **18**, 507 (1971).
86. L.O. Chua and S.M. Kang, *Proc. IEEE* **64**, 209 (1976).
87. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, and R.S. Williams, *Nature*, **453**, 80 (2008).
88. Kuk-Hwan Kim, Sung Hyun Jo, Siddharth Gaba, and Wei Lua, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 053106 (2010)
89. D.B. Strukov, J.L. Borghetti, and R. Stanley Williams, *Small*, **5** (9), 1058 (2009).
90. I. Riess *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 135106 (2008).
91. Y. Gil, O.M. Umurhan, and I. Riess, *J. Appl. Phys* **104**, 084504 (2008).
92. А.И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Наука, Москва, 1978), с. 396–397.
93. А.И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Наука, Москва, 1978), с. 386, (7.21).
94. R.G. Moore, Jiandi Zhang, V.B. Nascimento, R. Jin, Jiandong Guo, G.T. Wang, Z. Fang, D. Mandrus, and E.W. Plummer, *Science* **318**, 615 (2007).
95. V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N.D. Mathur, A. Barthélémy, and M. Bibes, *Nature* **460**, 81 (2009).
96. P. Maksymovych, S. Jesse, Pu Yu, R. Ramesh, A.P. Baddorf, and S.V. Kalinin, *Science* **324**, 1421 (2009).
97. A.Gruverman, D. Wu, H. Lu, Y. Wang, H.W. Jang, C.M. Folkman, M. Ye. Zhuravlev, D. Felker, M. Rzchowski, C.-B. Eom, and E.Y. Tsymbal, *Nano Lett.* **9**, 3539 (2009).
98. T. Choi, S. Lee, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Science* **324**, 63 (2009).
99. A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, and H.Y. Hwang, *Letters to Nature* **419**, 378 (2002).
100. A.Ohtomo and H.Y. Hwang, *Letters to Nature (London)* **427**, 423 (2004).
101. H.Y. Hwang, *Mater. Res. Soc. Bull.* **31**, 28 (2006).
102. S. Okamoto and A. J. Millis, *Nature* **428**, 630 (2004).
103. G. Herranz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 216803 (2007).
104. W. Siemons *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196802 (2007).
105. P.R. Willmott *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155502 (2007).
106. N. Nakagawa, H.Y. Hwang, and D. A. Muller, *Nature Mater.* **5**, 204 (2006).
107. W.A. Harrison *et al.*, *Phys. Rev. B* **18**, 4402 (1978).
108. Popovic *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 256801 (2008).
109. R. Pentcheva and W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 107602 (2009)
110. M. Basletic *et al.*, *Nature Mater.* **7**, 621 (2008).
111. A.D. Caviglia *et al.*, *Nature Letters* **456**, 624, (2008).
112. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C.W. Schneider, and J. Mannhart, *Science* **313**, 1942 (2006).
113. C.H. Ahn, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, *Nature* **424**, 1015 (2003).
114. C.H. Ahn *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1185 (2006).
115. S.L. Sondhi, S.M. Girvin, J.P. Carini, and D. Shahar, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 315 (1997).
116. A. Ohtomo and H.Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
117. S.L. Sondhi, S.M. Girvin, J.P. Carini, and D. Shahar, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 315 (1997).
118. A. Brinkman *et al.*, *Nature Mater.* **6**, 493 (2007).
119. N. Reyren *et al.*, *Science* **317**, 1196 (2007).
120. S. Gariglio, N. Reyren, A.D. Caviglia, and J.-M. Triscone, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 164213 (2009)
121. P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, and M.P.C.M. Krijn, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2107 (1994).
122. P. Zubko, D.J. Jung, and J.F. Scott, *J. Appl. Phys.* **100**, 114112 (2006).
123. P. Zubko, D.J. Jung, and J.F. Scott, *J. Appl. Phys.* **100**, 114113 (2006).
124. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Svechnikov, V.Y. Shur, A.Y. Borisevich, P. Maksymovych, and S.V. Kalinin, e-print arXiv: 1001.0121.
125. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Svechnikov, A.D. Krutov, V.Y. Shur, A.Y. Borisevich, P. Maksymovych, and S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **81**, 205308 (2010).
126. Chun-Gang Duan, F. R. Sabirianov, Wai-Ning Mei, S.J. Sitaram, and E.Y. Tsymbal, *Nano Letters* **6**, 483 (2006).
127. Chun-Gang Duan, S.S. Jaswal, and E.Y. Tsymbal, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 047201 (2006).
128. M.D. Glinchuk and A.N. Morozovska, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 3517 (2004).
129. M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, and E.A. Eliseev, *J. Appl. Phys.* **99**, 114102 (2006).
130. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (Wiley-Interscience, New York, 1981), Chap. 7, p. 382.
131. S. Ducharme, V. M. Fridkin, A.V. Bune, S.P. Palto, L.M. Blinov, N.N. Petukhova, and S.G. Yudin, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 175 (2000).
132. A.K. Tagantsev, G. Gerra, and N. Setter, *Phys. Rev. B* **77**, 174111 (2008).
133. M. Grossmann, O. Lohse, D. Bolten, U. Boettger, and R. Waser, *J. Appl. Phys.* **92**, 2688 (2002).

134. I.C. Infante, F. Sanchez, V. Laukhin, A. Perez del Pino, and J. Fontcuberta, K. Bouzehouane, S. Fusil, and A. Barthelemy, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 172506 (2006).

Одержано 03.06.10

ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНО-АКТИВНЫХ НАНОПЛЕНОК

А.М. Морозовская, Г.С. Свечников

Резюме

Современные достижения информационных технологий зависят от скоростных и высокоемкостных устройств энергонезависимой памяти. В настоящее время интенсивно исследуются разнообразные альтернативы современным устройствам памяти с целью получения более мощных и функциональных устройств памяти. Дан обзор современного состояния фундаментальных исследований эффектов памяти гетероструктур на основе полярно-активных нанопленок и их применений: энергонезависимой памяти на основе сегнетоэлектрических нанопленок, резистивным сегнетоэлектрическим диодам и полевым транзисторам, памяти на массивах нанодоменов и проводящих доменных стенках, резистивной памяти с произвольным доступом, основанной на явлении переключения сопротивления в нанопленках оксидов переходных металлов, и мемристорной памяти. Значительное внимание уделено континуальной теории зарядовых, полевых и гистерезисных характеристик гетероструктур на основе нанопленок мемристоров, иоников и твердых электролитов, влиянию размерных эффектов на переключение спонтанной поляризации в наногетероструктурах типа сегнетоэлектрик–полупроводник. Рассмотрены основные механизмы переключения поляризации и сопротивления

в полярно-активных нанопленках: электрический, электромигративный и деформационный.

MEMORY EFFECTS OF HETEROSTRUCTURES ON THE BASIS OF POLAR-ACTIVE NANOFILMS

A.N. Morozovska, G.S. Svechnikov

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(*Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine*)

Summary

Modern achievements of information technologies depend on high-rate and high-capacity devices with energy-independent memory. At the present time, various alternatives to modern memory units are intensively studied with the aim to develop more powerful functional devices. The survey is devoted to the modern state of theoretical studies of the memory effects of heterostructures on the basis of polar-active nanofilms and their applications: the energy-independent memory on the basis of ferroelectric nanofilms, resistive ferroelectric diodes and field transistors, memory on arrays of nanodomains and conductive domain walls, resistive memory with free-running access based on the phenomenon of switching of the resistance of nanofilms made of oxides of transition metals, and memristor memory. A significant attention is paid to the continual theory of charge, field, and hysteresis characteristics of heterostructures on the basis of memristor nanofilms, ionics, and solid electrolytes and to the influence of size effects on the switching of the spontaneous polarization in nanoheterostructures of the ferroelectric–semiconductor type. The main mechanisms of switching of the polarization and the resistance in polar-active nanofilms such as the electric, electromigrative, and deformational ones are considered.