

Механизм антигистерезисного поведения сопротивления графена на подложке сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

М. В. Стриха¹⁾

Институт физики полупроводников им. Лашкарева НАН Украины, 03039 Киев, Украина

Поступила в редакцию 11 января 2012 г.

Предложена численная модель для объяснения антигистерезисного поведения сопротивления графена на подложке сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ с изменением напряжения на затворе. Модель учитывает экранирование электрического поля в подложке электронами, захваченными на состояния, связанные с интерфейсом графен–сегнетоэлектрик, и описывает полученные ранее экспериментальные зависимости. Сделанные оценки могут быть важны при создании элементов энергонезависимой памяти нового поколения, использующих возникающие в эффекте антигистерезиса два стабильных значения сопротивления, одному из которых соотносят логический 0, а другому – 1.

1. Введение. Графен на подложке сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) интенсивно изучался на протяжении последних двух лет (см. обзор [1] и ссылки в нем). Сегнетоэлектрическая керамика PZT в качестве подложки для графена уникальна по крайней мере по двум причинам. Во-первых, она позволяет создавать четко различаемые состояния с разным сопротивлением графенового “канала” (состояния 0 и 1 для логических элементов). Во-вторых, очень высокая диэлектрическая проницаемость PZT (до 3850 [2] вблизи морфотропной границы фаз при $x = 0.52$) позволяет получить значения концентрации носителей в графене, на порядки превышающие полученные на традиционной подложке из SiO_2 .

К настоящему времени на основе одно- и многослойного графена на подложке PZT уже созданы достаточно надежные системы с двумя устойчивыми состояниями, которые могут быть положены в основу работы элементов сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти нового поколения. Показана возможность создания на основе графена на сегнетоэлектрической подложке эффективного модулятора излучения близкого и среднего ИК-диапазона для оптических соединений на чипах [3].

Однако до сих пор не существовало не только численной модели для описания необычного вида гистерезиса в зависимости сопротивления графена от напряжения на затворе, наблюдаемого в [4–6], но и исчерпывающего качественного объяснения эффекта, который был назван в этих работах антигистерезисом. В настоящей работе предложена модель, учитывающая захват носителей состояниями на интерфейсе графен–сегнетоэлектрик и экранирование их зарядом электрического поля в подложке. Такая простая

модель позволяет удовлетворительно описать зависимости, наблюдаемые в эксперименте.

2. Антигистерезис сопротивления графена на подложке PZT. В полевом транзисторе на основе графена на подложке из сегнетоэлектрической керамики PZT в [4–6] экспериментально наблюдался гистерезис в зависимости удельного сопротивления канала ρ от напряжения на затворе V_g . На рис. 1 приведена такая зависимость для устройства

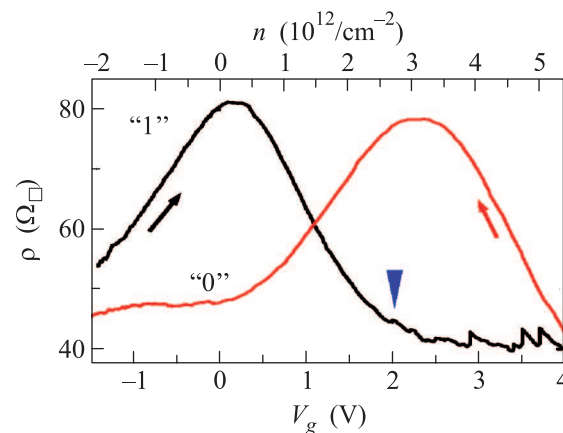


Рис. 1 Антигистерезис в зависимости сопротивления графена на подложке PZT от напряжения на затворе (экспериментальные данные [4])

на основе 7-слойного графена при 300 К, полученная в [4]. Эффективность легирования графена за счет напряжения на затворе в таком устройстве составляла $1.35 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}/V_g(\text{В})$, что соответствовало диэлектрической проницаемости $\kappa \sim 100$. При этом сопротивление разным образом вело себя при низких и высоких V_g . Когда диапазон изменения напряжения на затворе был ограничен, $|V_g| < 2 \text{ В}$ (кривая с левым максимумом), концентрация носителей n и сопротивление описывались обыкновенными формулами для

¹⁾ e-mail: maksym_strikha@hotmail.com

эффекта поля и при увеличении и уменьшении напряжения имели обратимый характер.

При $|V_g| > 2$ В зависимость сопротивления от напряжения имела вид петли гистерезиса. При этом при уменьшении напряжения от его наибольшего значения максимум сопротивления смещался по шкале напряжений вправо. Аналогичные зависимости наблюдались в [4–6] независимо от числа слоев графена ($n = 1–15$), подвижности носителей ($16.000–140.000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и диэлектрической проницаемости слоя PZT (30–500).

Зависимости, изображенные на рис. 1, имели по крайней мере две характерные особенности. Во-первых, направление гистерезиса было противоположно тому, которого следовало бы ожидать исходя из гистерезиса поляризации собственно сегнетоэлектрика PZT. Поэтому наблюдаемый эффект был назван в [4] антигистерезисом. Во-вторых, антигистерезис наблюдался при напряжениях на затворе V_g , значительно меньших напряжений, соответствующих коэрцитивному полю, при котором поляризация сегнетоэлектрической пленки PZT изменяет знак.

Наблюдаемый эффект воспроизводим. Он характеризуется длительными временами релаксации. На рис. 1 кривая с левым максимумом более стабильна в области малых V_g , в то время как кривая с правым максимумом более стабильна в области больших V_g . При увеличении V_g от 0 до 2 В сопротивление изменялось в соответствии с “левой” кривой. Однако если система далее оставалась на длительное время с приложенным на затворе напряжением в 2 В, то она медленно релаксировала к значению сопротивления, соответствующему кривой с правым максимумом. Время релаксации τ возрастало от 6 ч при 300 К до 80 дней при азотной температуре. Рассматривая процесс как термически активированную релаксацию, описываемую соотношением $1/\tau \sim \exp(-\Delta E/kT)$, можно оценить энергию активации: $\Delta E \approx (50–110) \text{ мэВ}$.

Наблюдаемый антигистерезис связывался в [4, 6] с возможностью экранирования поля в подложке из сегнетоэлектрической керамики PZT электронами, захваченными на некие состояния на интерфейсе графен–подложка. Однако никакого численного описания эффекта предложено до сих пор не было.

3. Модель антигистерезиса. В дальнейшем мы будем рассматривать моноатомный слой легированного напряжением на затворе графена, в котором зависимость энергии Ферми от концентрации носителей задается известным соотношением:

$$E_F = \hbar v_F (\pi n)^{1/2}, \quad (1)$$

где $v_F = 10^8 \text{ см/с}$. Предположим, что на интерфейсе графен–подложка существуют локализованные состояния с энергией E_T . При увеличении V_g в диапазоне, для которого $E_F < E_T$, концентрация носителей в слое графена определяется простым соотношением, являющимся следствием формулы для плоского конденсатора:

$$n = \kappa V_g / 4\pi e d, \quad (2)$$

где d – толщина подложки. Однако при $E_F = E_T$ электроны из слоя графена начинают захватываться на интерфейсные состояния, имеющие поверхностную концентрацию n_T . Отрицательный заряд, связанный на заполненных интерфейсных состояниях, экранирует поле в подложке. При дальнейшем увеличении V_g концентрация носителей в легированном графене

$$n \approx \kappa V_g / 4\pi e d - n_T. \quad (3)$$

Следующим предположением является то, что время жизни электронов на интерфейсных состояниях значительно превосходит время переключения системы. Поэтому соотношение (3) справедливо и при дальнейшем уменьшении напряжения на затворе. В результате зависимость концентрации n от напряжения V_g будет иметь вид, показанный на рис. 2 (кривые 1 и 2; стрелки указывают увеличение или

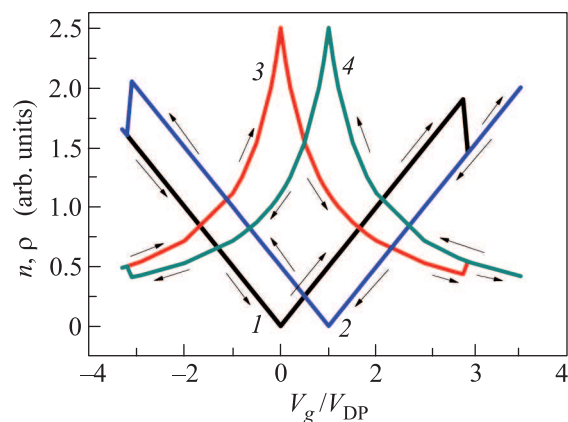


Рис. 2. Антигистерезис зависимости концентрации (1, 2) и удельного сопротивления (3, 4) в графене на подложке PZT от напряжения на затворе (теория). Стрелки указывают направление обхода петли антигистерезиса

уменьшение напряжения). Кривая 2 достигает точки электронейтральности (точки Дирака) при напряжении V_{DP} , определяемом концентрацией состояний n_T :

$$V_{DP} = 4\pi e d n_T / \kappa. \quad (4)$$

Отметим, что слева от точек Дирака кривые 1, 2 на рис. 2 соответствуют концентрациям дырок. При

некотором большом отрицательном V_g (величина которого зависит от модели локализованных состояний) захваченные электроны в конце концов прорекombинируют с дырками в слое графена и n снова будет определяться соотношением (2). Таким образом, петля гистерезиса в зависимости концентрации от напряжения на затворе замкнется.

Понятно, что если диапазон изменения напряжения на затворе мал (т.е. выполняется условие $E_F < E_T$), то концентрация всегда соответствует кривой 1 и никакого гистерезиса не наблюдается.

Полное удельное сопротивление слоя графена обратно пропорционально его проводимости:

$$\rho(V_g) \approx 1/[\sigma(V_g) + \sigma_{\min}]. \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое в знаменателе отвечает проводимости легированного графена, изменяющейся линейно с V_g и n . Второе слагаемое, $\sigma_{\min} \approx 4e^2/\hbar$, отвечает минимальной проводимости вблизи точки Дирака (см., например, [7]). Расчетная зависимость ρ от V_g также изображена на рис. 2. При этом кривая 3 соответствует увеличению напряжения, а кривая 4 – его уменьшению. Видно, что эта зависимость имеет форму антигистерезиса, экспериментально наблюдаемого в [4–6]. Расстояние между двумя прохождениями точки Дирака кривыми 3 и 4 по шкале напряжений определяется концентрацией интерфейсных состояний через соотношение (4). В рассматриваемом простом приближении оно не зависит от энергии этих состояний E_T .

Подстановка экспериментальных значений [4] в (4) приводит к величине $n_T = 2.7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Это значение является вполне разумным для интерфейса с сегнетоэлектриком, поскольку на поверхности сегнетоэлектрика наблюдались и существенно более высокие концентрации поверхностных состояний [8].

Релаксация антигистерезиса, наблюдаемая в эксперименте, может быть объяснена конечностью времени жизни электронов на интерфейсных состояниях. Однако такое время жизни может быть рассчитано лишь исходя из некоторой микроскопической модели, которая, в свою очередь, требует информации о физической природе состояний. К сожалению, к настоящему времени подобная информация в достаточном объеме отсутствует. Одним из возможных кандидатов на роль таких состояний могут служить анионы OH^- , возникающие в результате диссоциации воды (всегда имеющейся на интерфейсе в силу технологических причин) и хемабсорбированные подрешеткой Pb^{2-} сегнетоэлектрической керамики PZT с энергией связи ~ 200 мэВ (см., например, [9]), что по порядку величин соответствует значению энергии термической активации, экспериментально наблюда-

емой в [4]. Однако эта проблема требует дополнительных исследований.

4. Заключение. Предложенная простая модель, учитывающая экранирование электрического поля в подложке зарядом электронов, захваченных состояниями на интерфейсе графен–сегнетоэлектрик, позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемое явление антигистерезиса в зависимости удельного сопротивления графена от напряжения на затворе. Отметим, что в проведенном простом рассмотрении мы фактически пренебрегли собственным гистерезисом в зависимости поляризации сегнетоэлектрика PZT от приложенного поля. Это приближение справедливо лишь в области малых V_g , соответствующих значениям n , существенно меньшим, чем номинальная 2D-концентрация носителей заряда, отвечающая поляризации PZT ($\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [4]). При таких малых напряжениях на затворе сегнетоэлектрик может быть приближенно рассмотрен как диэлектрик с очень высоким значением диэлектрической проницаемости κ .

Поскольку на основе эффекта антигистерезиса в системе графен на PZT-подложке предложено создание ячеек энергонезависимой памяти (состояния с минимальным значением сопротивления графенового канала отвечают нулю, а с максимальным – единице), рассмотренная модель может быть важна для расчета параметров оперативных запоминающих устройств (FRAM) нового поколения. Можно рассчитывать на дальнейшую интенсификацию изучения локализованных состояний на интерфейсе графен–сегнетоэлектрическая керамика PZT.

Работа была поддержана Государственным фондом фундаментальных исследований Украины в рамках выполнения совместного украинско-российского проекта (грант # 40.2/069).

1. M. V. Strikha, *Sensor Electronics & Microsystems Technologies* **3**(9), 14 (2012).
2. J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand et al., *Phys. Rev. B* **70**, 014108 (2004).
3. M. V. Strikha, *Ukr. Journ. of Phys. Optics.* **12**, 162 (2011).
4. X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas et al., *Appl. Phys. Lett.* **97**, 033114 (2010).
5. Yi. Zheng, G.-X. Ni, S. Bae et al., *EPL* **93**, 17002 (2011).
6. E. B. Song, B. Lian, S. M. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 042109 (2011).
7. S. Das Sarma, Sh. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
8. A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, *Letters to Nature* **419**, 378 (2002).
9. D. D. Fong, A. M. Kolpak, J. A. Eastman et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127601 (2006).