

Rezultate Etapa 2 (2022) - selectie

Etapa 2 a Proiectului a fost dedicata studiului computational al heterostructurilor cu straturi multiferoice cu defecte la interfețe, prin metode de element finit (FEM) la scala nanometrica, si in cadrul teoriei functionalei de densitate (DFT) la scala atomistica. De asemenea, ne-am propus realizarea unor dezvoltari teoretice utilizand formalismul functiilor Green de neechilibru (NEGFs) pentru transportul de sarcina prin interfețe ideale si cu defecte. Rezultatele principale obtinute pe fiecare din aceste directii sunt prezentate in continuare.

1. Simulari FEM ale interfetelor cu defecte intr-o jonctiune tunel feroelectric (FTJ)

Calcululele au fost efectuate pentru jonctiunea SrRuO₃/SrTiO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ (EL1/DE/FE/EL2) introducand defectul succesiv la fiecare interfata. În cele ce urmează, defectul este caracterizat de permitivitatea electrică relativă, $\epsilon_r^{\text{def}} = 1$, pentru a defini un contrast maxim față de straturile adiacente, care au permitivitate de valori mari. Heterojonctiunea este polarizată electric extern, cu electrodul EL₁ la potențial 0, iar electrodul EL₂ la potențial +U_a.

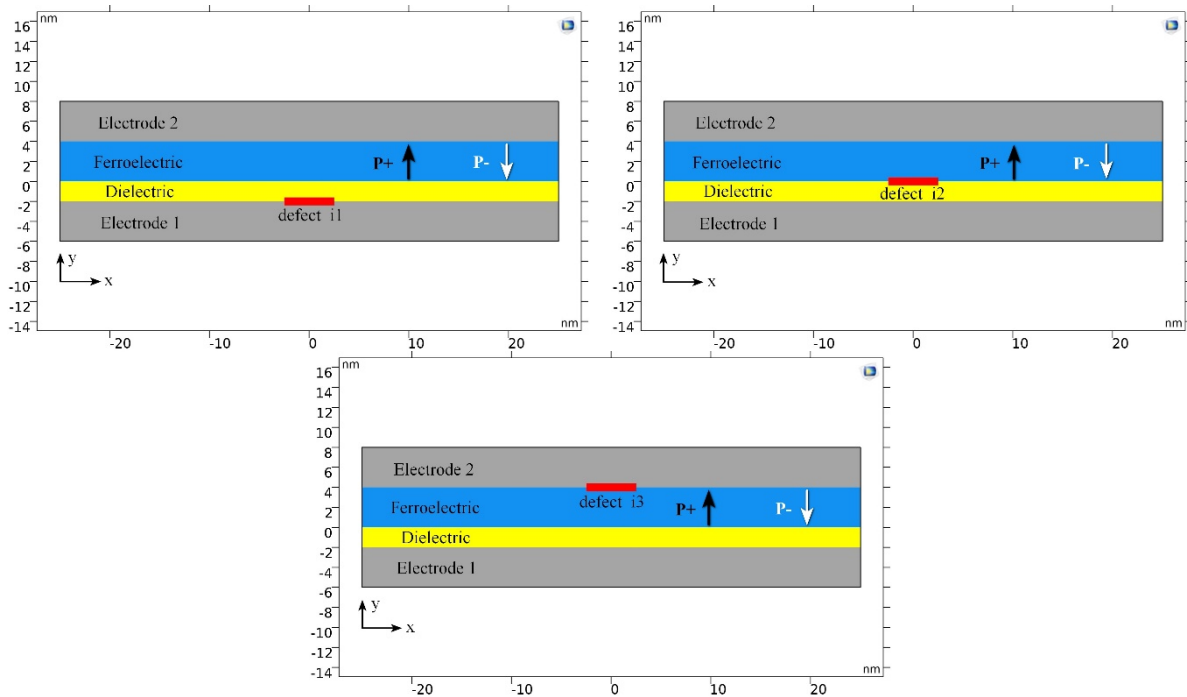


Figura 1.1 Pozițiile defectului la cele trei interfețe. Acestea sunt continute in planul x-z.

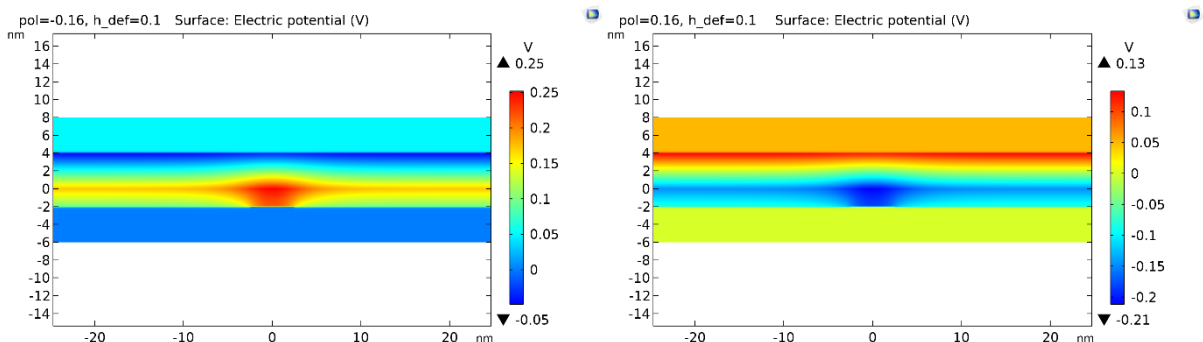


Figura 1.2 Defect la interfața electrod-dielectric: Harta distribuției potențialului electrostatic, $U(x,y)$, pentru polarizare P- (imagine stânga), respectiv P+ (imagine dreapta) a feroelectricului, (aceasta schema de prezentare pentru P+/- este mentinuta in graficele ce urmeaza).

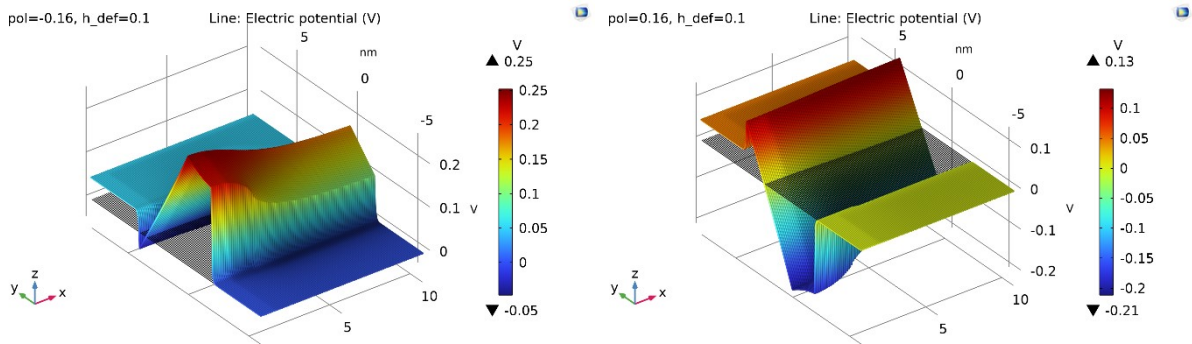


Figura 1.3 Profilul potențialului electric în reprezentare 3D (din motive de simetrie este reprezentat doar pe jumătate față de centrul defectului)

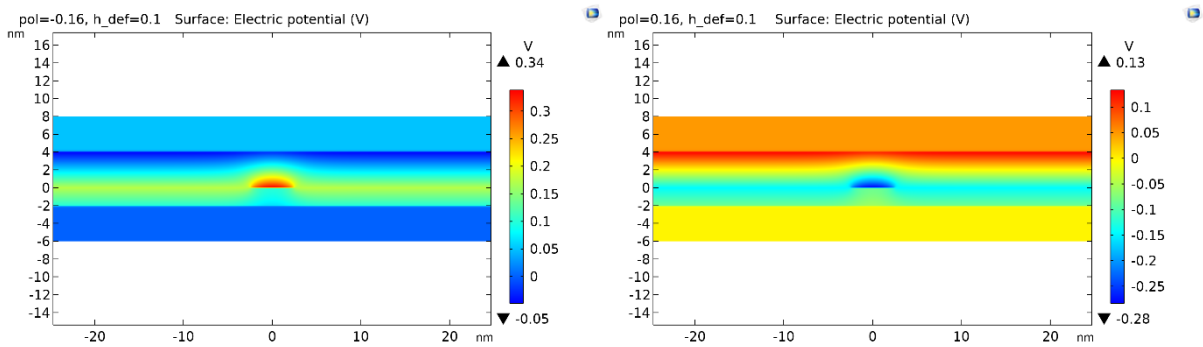


Figura 1.4 FTJ cu un defect aflat la interfața dielectric-feroelectric. Harta distribuției potențialului $U(x,y)$.

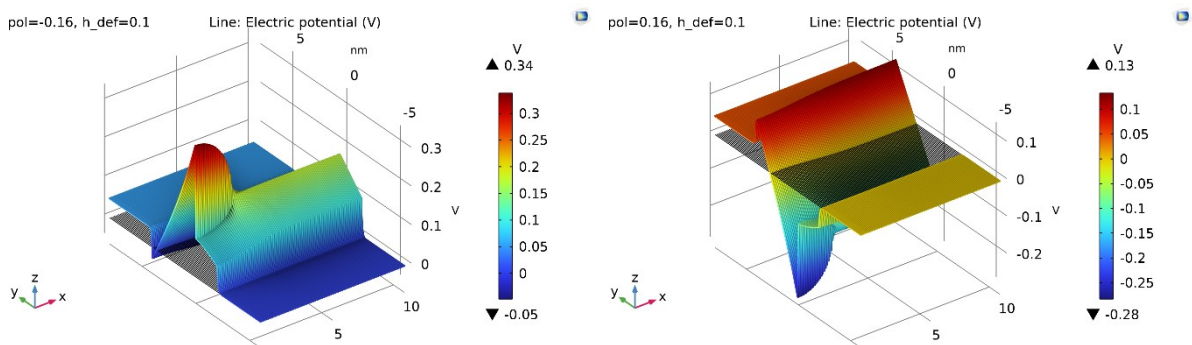


Figura 1.5 Profilul potențialului în reprezentare 3D.

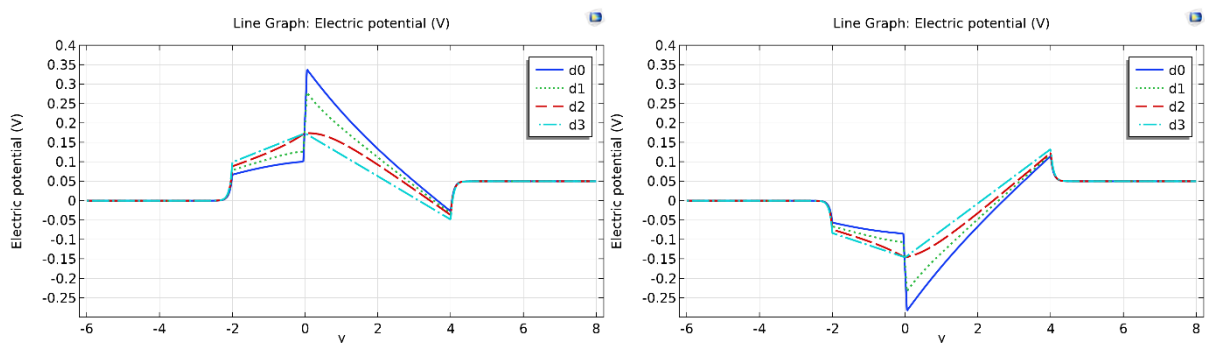


Figura 1.6 Profilul potențialului electric în 4 poziții față de defect, pentru interfața DE / FE.

Tabelul 1. Efectul defectului asupra înălțimii barierei de potențial, relativ la heterostructura ideală.

Tip de defect (în funcție de poziție)	Sens polarizare feroelectric		Comentarii
	P- (sensul cu rezistență electrică mică)	P+ (sensul cu rezistență electrică mare)	
Interfața i_1 ($EL_1 - DE$)	↓	↑	Modificările sunt nete pe toată lățimea barierei. Rezultă o creștere a TER-ului pe defect față de fond.
Interfața i_2 ($DE - FE$)	↓	↑	Modificările sunt doar pentru punctele de maxim (minim). Estimarea TER-ului trebuie făcută prin calcul numeric.
Interfața i_3 ($FE - EL_2$)	↑	↓	Modificările sunt nete pe toată lățimea barierei. Rezultă o scădere a TER-ului pe defect față de fond.

Efectul grosimii defectului

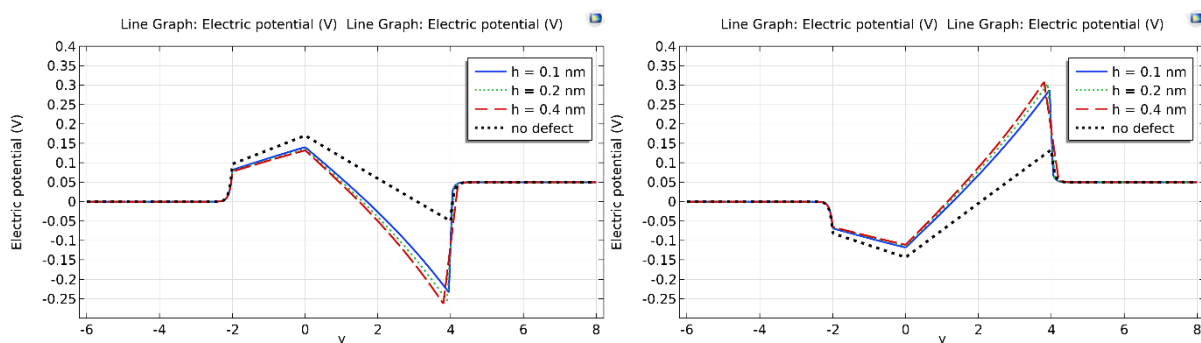


Figura 1.7 Profilul potențialului electric pentru trei grosimi ale defectului, la interfața FE - EL2. Sunt prezentate curbele calculate centrul defectului.

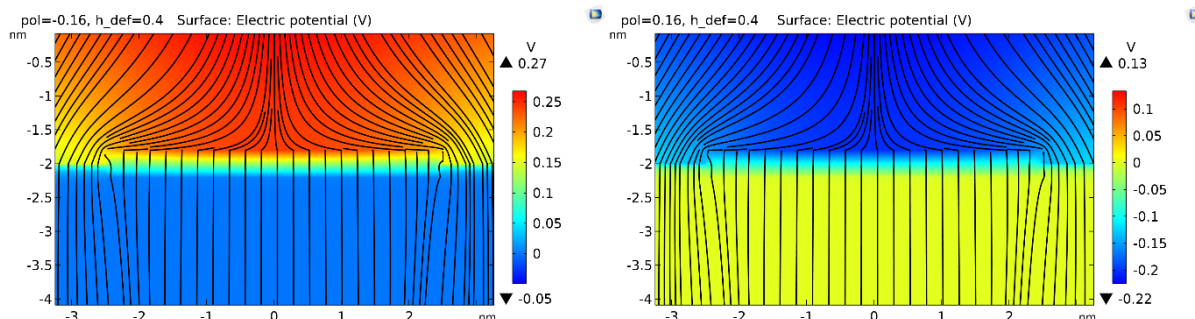


Figura 1.8 Distribuția potențialului electric și liniile de câmp electric la nivelul defectului la interfața i_1 .

2. Studii in cadrul DFT

In aceasta sectiune sunt prezentate unele rezultate de transport electronic in interfete **magneto-electrice** SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ și SrRuO₃/BaTiO₃/SrTiO₃/SrRuO₃ ideale (subsectiunea 2.1), și modele de interfete cu defecte punctuale considerate pentru studiul *ab-initio* prevazut in Etapele 2 și 3 ale Proiectului (subsectiunea 2.2).

2.1 Proprietati de transport

Prezentam rezultatele de transport balistic *ab-initio* obtinute in Etapa 2 pe heterostructuri STO/BTO/(STO)SRO (bariera de potential simpla, cu 8 celule unitate BTO, și respectiv compusa, cu 8 celule unitate BTO și 2 STO dupa axa z). Detaliile de constructie a modelelor și proprietatile lor electronice (DOS, LDOS, structura de benzi, momente magnetice locale, profile de potential electrostatic) au fost raportate in Etapa 1.

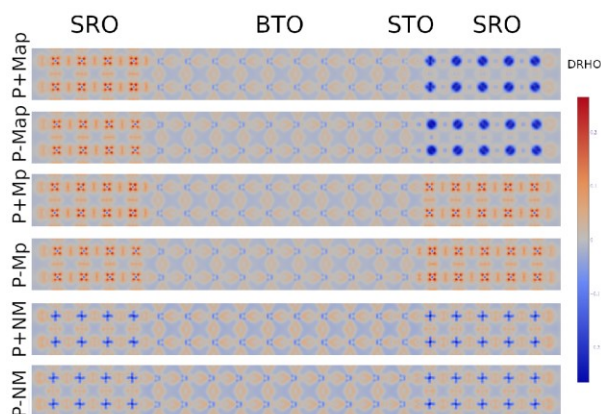


Figura 2.1 Distributia de densitate de sarcina diferentia pentru heterostructura cu bariera compusa, BTO/STO. Codul culorilor: momentele magnetice ordonate feromagnetic in electrozi sunt orientate paralel,

Mp (antiparalel, Map) perpendicular pe axa z a heterostructurii, orange(albastru). Fondul albastru deschis din bariera este datorat polarizării orbitalilor O(2p).

Pentru calculele de transport electronic, modelele contin doi electrozi SRO, aditionali fata de modelele utilizate in calculele SCF, astfel incat acestea au 360, si respectiv 400 atomi fiecare. Calculele au fost efectuate cu pachetul de programe SIESTA versiunea 4.1.5.

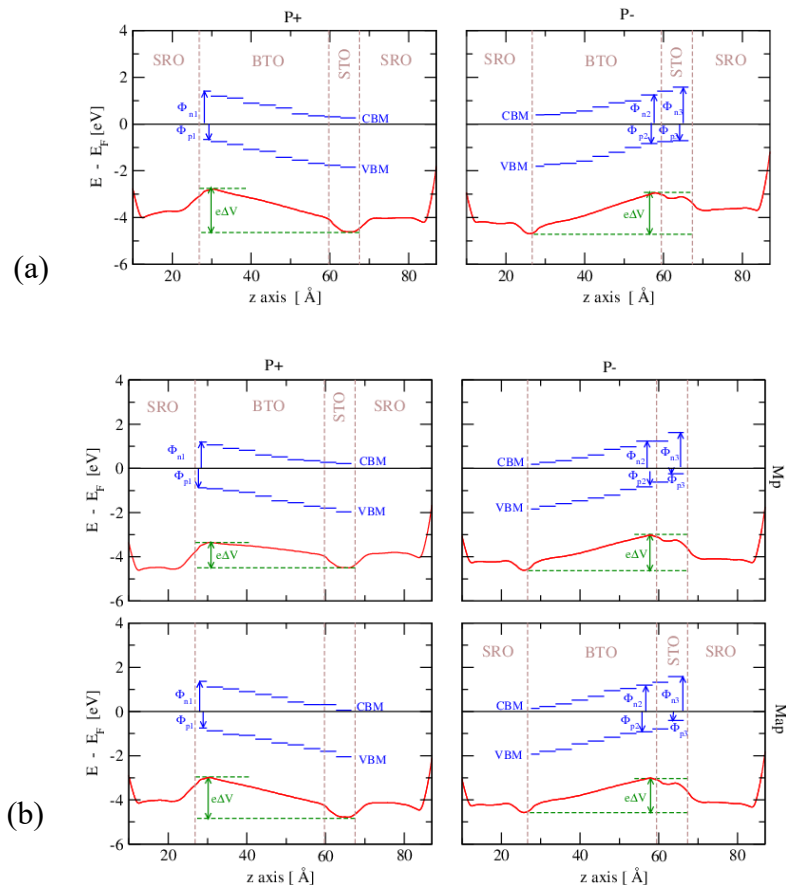


Figura 2.2 Schemele de aliniere de benzi de energie pentru heterostructura cu bariera BTO/STO: cazul ferroelectric (a); cazul magnetoelectric (b).

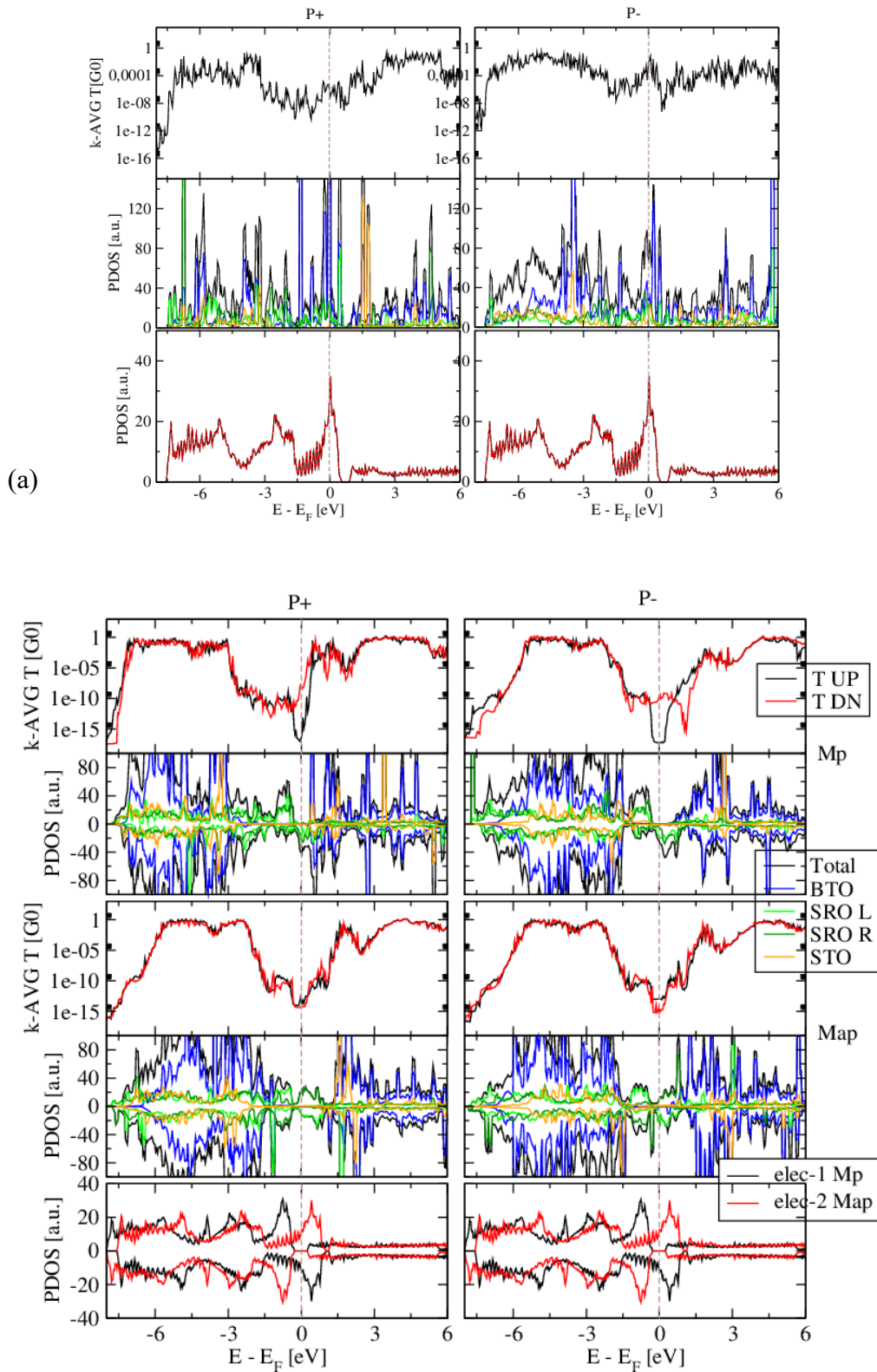


Figura 2.3 Transmisia mediata dupa punctele k, densitatea de stari partiale in dispozitiv si respectiv in electrozi pentru bariera BTO/STO. Cazul nemagnetic (a), si cazurile magnetice (b).

Valorile TER si TMR au fost evaluate din relatiile $TER = (G^+ - G^-)/G^-$ si $TMR = (G_p - G_{ap})/G_{ap}$. Pentru calculul conductantei, G , am folosit ecuatia Landauer-Büttiker implementata in modulul TBTrans. Aceste valori sunt listate in tabelul 2 din stagiul 3 al proiectului.

In Figura 2.4 sunt prezentate ilustrativ hartile 3D reprezentand transmisia prin bariera BTO/STO.

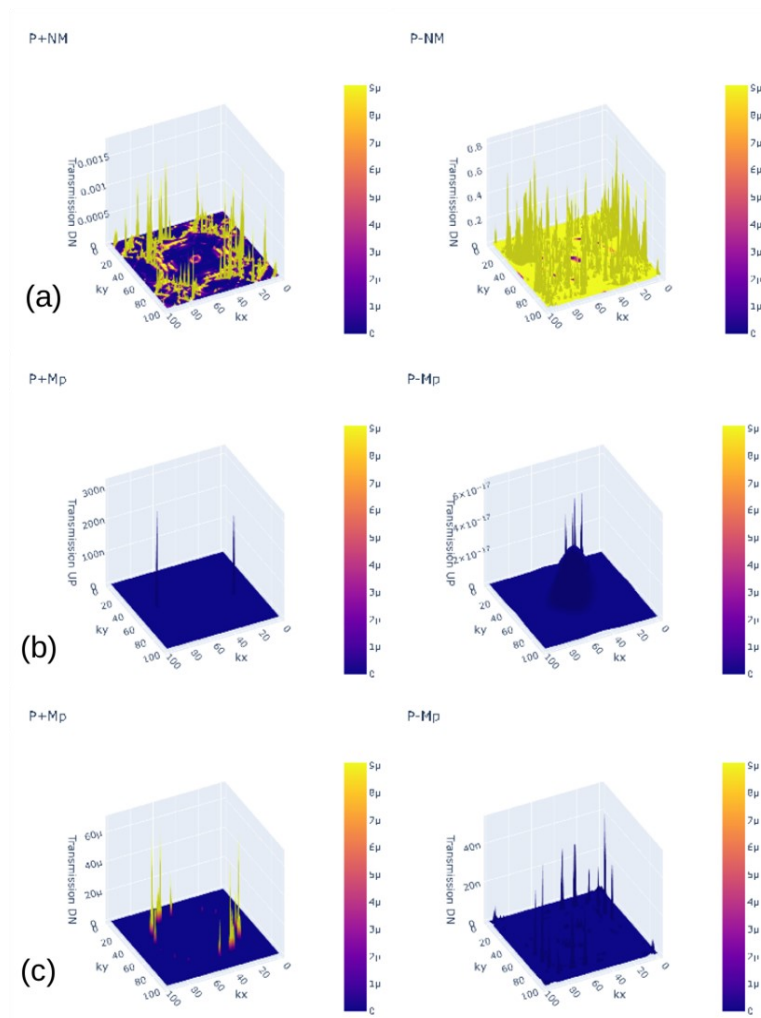


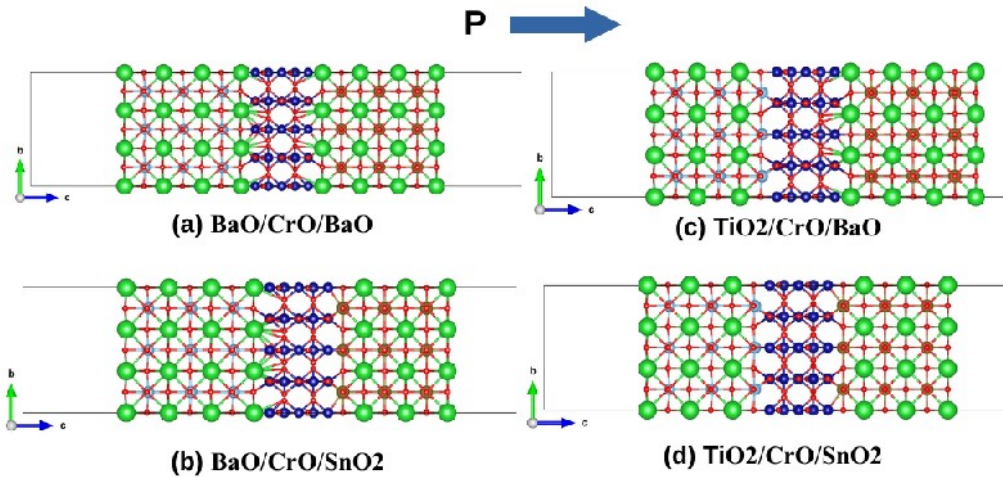
Figura 2.4 Transmisia rezolvata dupa punctele k_x - k_y la energia Fermi, prin bariera BTO/STO, pentru cazul nemagnetic (a), M_p spin-up (b), si M_p spin-down (c). In (a) contact Schottky pentru P^+ si contact Ohmic pentru P^- .

2.2 Interfete magnetoelectrice cu defecte punctuale

Au fost proiectate jonctiuni tunel cu diferite combinatii de materiale, luand in considerare defectele punctuale observate experimental pe sisteme similare: vacante de oxigen, vacante de metal de tranzitie, ioni interstitiali si defecte anti-site sau ion-intermixing. Sunt vizate un numar de 5 tipuri de interfete, ideale si respectiv cu defecte, dupa cum urmeaza:

- 1) electrod oxidic NM/M (E_o) / perovskit (FE);
- 2) electrod metalic, NM/M (E_m) / perovskit (FE);
- 3) perovskit (FE) / oxid dielectric (DE);
- 4) electrod metalic, NM/M (E_m) / oxid dielectric (DE);
- 5) perovskit (FE) / oxid dielectric magnetic (M-DE)

Figura
Modele
interfete



2.5
de
in

heterostructura LSMO/BTO/CrO2/BSO (verde Sr, bleu Ti, albastru Cr, maro Sn, si rosu O). Stratul CrO2 este feromagnetic cu directia magnetizarii orientata dupa axa b.

Subliniem ca prezenta interfetelor cu defecte poate determina atat modificari detrimental ale proprietatilor functionale ale interfetelor ideale, cat si aparitia unor noi stari locale utile ca functionalitate (de ex., magnetism, absorbtie optica, (supra)conductibilitate).

2.3. Calcule de transport nelinier de sarcina electrica printr-o bariera feroelectrică prin functii Green de neechilibru (NEGFs)

Transportul de sarcina intr-o jonctiune feroelectrică este guvernat de diferite fenomene, cum ar fi distributia locala de sarcina, structura profilului de potential si imprastierile ne coerente ale purtatorilor. In afara de tunelarea elastica, tratata anterior, in aceasta sectiune este analizat transportul prin interfete feroelectric/metal defectate, asimilate unor interfete "rugoase".

Modelul de interfata rugoasa este dat un monostrat de feroelectric precipitat in clusteri la interfata, astfel incat monostratul respectiv este o combinatie de feroelectric si metal. Se presupune ca aceasta structura dezordonata este corelata, ceea ce este adevarat pentru lungimi de unda ale electronilor mult mai mari decat marimea clusterilor formati [1,2]. Intr-o prima aproximatie, cea a cristalului virtual (VCA), a carui reprezentare este redată in Figura 3.1, se presupune ca nu exista nici o corelatie intre cele doua interfete.

Consideram ca potentialul la interfata are expresia urmatoare:

$$V(r) = \sum_{R_A} V_A(r - R_A) + \sum_{R_B} V_B(r - R_B) \quad (1)$$

unde R_A si R_B sunt pozitiile atomilor din materialul A si respectiv B , pentru o interfata AB data de monostratul L . Presupunem ca materialul A acopera o fractie x din interfata, iar materialul B acopera fractia $(1-x)$. Potentialul mediat este dat de expresia

$$\bar{V}(r) = \sum_{R=R_A \wedge R_B} [xV_A(r - R) + (1 - x)V_B(r - R)],$$

unde R ia valorile pentru toti atomii din stratul L . In consecinta, potentialul perturbator, care este aleatoriu, va avea forma data de ecuatie (2)

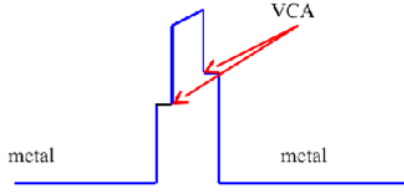
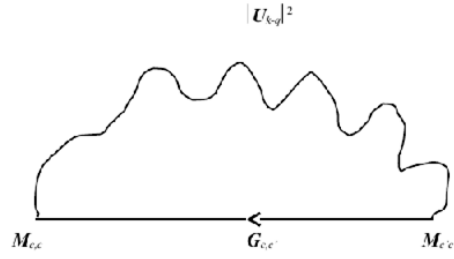


Figura 3.1. Schita interfetelor rugoase pentru o bariera feroelectrica. **Figura 3.2.** Diagrama Feynman pentru interfețe rugoase.



$$V_{ir}(r) = V(r) - \bar{V}(r) = (1-x) \sum_{R_A} \delta V(r - R_A) - x \sum_{R_B} \delta V(r - R_B) = \sum_{R=R_A \wedge R_B} F(R) \delta V(r - R) \quad (2)$$

cu

$$\delta V(r) = V_A(r) - V_B(r) \quad (3)$$

și

$$F(R) = \{1 - xR=R_A\} \quad (4)$$

Elementele de matrice ale Hamiltonianului în cazul VCA sunt date de

$$\langle \alpha, L | H_{VCA} | \alpha', L' \rangle = \langle \alpha, L | xH_A + (1-x)H_B | \alpha', L' \rangle \quad (5)$$

iar elemental de matrice al lui $\delta V(r)$ este

$$M_{\alpha, \alpha'} = \langle \alpha | \delta V(r) | \alpha' \rangle = \langle \alpha | H_A - H_B | \alpha' \rangle \quad (6)$$

unde H_A și H_B sunt Hamiltonienii materialelor A și B . În cazul VCA, ca prim ordin de aproximatie, media lui V_{ir} este zero, iar funcția de autocorelare a lui $F(\mathbf{R})$ este

$$\langle F(\mathbf{R}) F(\mathbf{R}') \rangle = x(1-x) A_F(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) \quad (7)$$

Se pot considera forme diferite pentru funcția de autocorelatie. Aglomerarea în clusteri creează dependența de numărul de unda transversal (cel care se conservă în tunelarea elastică) pentru funcția de autocorelatie. Cele mai utilizate forme pentru dependența în spațiul real a funcției de autocorelatie sunt formele gaussiene și cele exponențiale. Energia asociată cu interfata rugoasă, prezentată în Figura 3.2, este dată de ecuația (8):

$$\sum_{c,L;c',L'}^{R,A,<>} = x(1-x) M_{c,L;c,L} M_{c',Lc',L} \frac{1}{A} \sum_q |U_{k-q}|^2 G_{c,L;c',L}^{R,A,<>}(q) \quad (8)$$

unde A este aria secțiunii transversale, iar L este stratul de interfata.

Forma gaussiană a lui $A_F(|r_t - r'_t|)$ este

$$A_F(|r_t - r'_t|) = e^{-|r_t - r'_t|^2 / \Lambda^2} \quad (9)$$

Având densitatea spectrală

$$|U_q|^2 = \pi \Lambda^2 e^{-\Lambda^2 q^2 / 4} \quad (10)$$

Pentru funcția de auto-corelație exponențială

$$A_F(|r_t - r'_t|) = e^{-|r_t - r'_t|/\Lambda} \quad (11)$$

densitatea spectrala este

$$|U_q|^2 = \frac{2\pi\Lambda^2}{[1+(q\Lambda)^2]^{3/2}}. \quad (12)$$

Dat fiind cele prezentate mai sus, mentionam ca in cazul imprastierilor necoerente, cum ar fi cele date de interfetele rugoase, va fi nevoie de toate cele 4 functii Green de neechilibru: G^R , G^A , $G^<$, $G^>$. In cazul doar al tunelarii (imprasierii elastice coerente) e nevoie doar de G^R si G^A . Functiile $G^<$ si $G^>$ sunt automat calculate din primele doua. Insa in cazul necoerent, deoarece avem un termen suplimentar in “self-energie”, este nevoie sa se rezolve ambele ecuatii Keldish ale functiilor Green de neechilibru [1,2]:

$$G^< = G^R \Sigma^< G^A, \quad (13)$$

$$G^R = (E - H_0^D - \Sigma^R)^{-1}, \quad (14)$$

unde

$$\Sigma^{R,A,<,>}(E) = \Sigma_B^{R,A,<,>}(E) + \Sigma_{IR}^{R,A,<,>}(E) \quad (15)$$

Rezolvarea ecuatiilor (13) si (14) este in curs de implementare numerica pentru a determina efectul interfetelor rugoase asupra caracteristicilor electrice ale jonctiunilor feroelectrice. Marimile de interes sunt densitatea de electroni pe fiecare strat si curentul care traverseaza fiecare strat, notand cu Δ pasul discret in sectiune longitudinala.

$$n_L = \frac{-2i}{\Delta\Delta} \sum_k \int \frac{dE}{2\pi} \sum_\alpha G'_{\alpha,L;\alpha',L} = \frac{-2i}{\Delta\Delta} \sum_k \int \frac{dE}{2\pi} \text{tr}\{G_{L;L}(k,E)\} \quad (16)$$

$$J_L = \frac{2e}{\hbar\Delta} \sum_k \int \frac{dE}{2\pi} \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{L_1 \leq L} \sum_{L_2 > L} [t_{\alpha,L_1;\alpha',L_2} G_{\alpha',L_2;\alpha,L_1}(k,E) - t_{\alpha,L_2;\alpha',L_1} G_{\alpha',L_1;\alpha,L_2}(k,E)] \\ = \frac{2e}{\hbar\Delta} \sum_k \int \frac{dE}{2\pi} \sum_{L_1 \leq L} \sum_{L_2 > L} 2\text{Re}\{\text{tr}[t_{L_1;L_2} G_{L_2;L_1}(k,E)]\} \quad (17)$$

In final, mentionam ca ecuatia (17) pentru calculul densitatii de curent difera de formula Landauer-Büttiker, un motiv in plus pentru a rezolva ambele ecuatii Keldish, (13) si (14).

Referinte

- [1] R. Lake, G. Klimeck, R.C. Bowen D. Jovanovic, “Single and multiband modeling of quantum electron transport through layered semiconductor devices” J. Appl. Phys. 81, pp.7845-7869, (1997).
[2] Y. Ke, K. Xia, and H. Guo, “Disorder Scattering in Magnetic Tunnel Junctions: Theory of Nonequilibrium Vertex Correction”, Phys. Rev. Lett. 100, pp. 166805-4, (2008).

Diseminare Etapa 2 (in progres)

1. "Insights into Electron Transport in a Ferroelectric Tunnel Junction", T. Sandu, C. Tibeica, R. Plugaru, O. Nedelcu and N. Plugaru, *Nanomaterials* 12, 1682 (2022). <https://doi.org/10.3390/>
2. "Parametric FEM simulations of composite barrier FTJs under external bias at room temperature", C. Tibeica, T. Sandu, O. Nedelcu, R. Plugaru and N. Plugaru, in proces de revizie, <https://arxiv.org/abs/2207>.
3. "Non-linear I-V characteristics of Co/BTO/LSMO ferroelectric tunnel junction", T. Sandu, C. Tibeica, O. Nedelcu, R. Plugaru, N. Plugaru, *Int. Semicond. Conf. (CAS)*, 12-14 Oct. 2022, Conf. Proceedings, pp.113-116 (2022). DOI: 10.1109/CAS56377.2022, <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=9934305>
4. "Electron transport in magnetoelectric SrRuO₃-BaTiO₃-SrTiO₃ interfaces", N. Filipoiu, R. Plugaru, T. Sandu, C. Tibeica and N. Plugaru, in curs de publicare.