

PACS numbers: 73.20.-r, 73.23.-b, 73.40.Rw, 73.63.Rt, 74.72.Hs, 74.78.Na, 75.47.Lx

## **Обратимые эффекты неустойчивости в туннельных контактах манганит–металл**

А. И. Дьяченко, В. Ю. Таренков\*, О. А. Болясова\*, В. Н. Криворучко\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

*\*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
просп. Науки, 46,  
03028 Киев, Украина*

В работе исследуются эффекты электронной неустойчивости поверхности манганитов, проявляющиеся в нелинейных, с резким нарастанием тока, вольт-амперных характеристиках контактов манганита с нормальным металлом. На примере контактов манганита  $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$  с серебром продемонстрировано, что проявление этих эффектов в транспортных характеристиках наблюдается в определённом интервале энергий. Эти нелинейности транспортных свойств не могут быть обусловлены тепловыми эффектами и, по всей вероятности, связаны со скачками ионов кислорода в области туннельного барьера, стимулированными туннельным током и электрическим полем, приложенным к контакту.

**Ключевые слова:** туннельные контакты, эффекты неустойчивости, манганиты, наноструктуры, кислородные вакансии в барьере.

В роботі досліджуються ефекти електронної нестійкості поверхні манганітів, які проявляються в нелінійних, з різким наростанням струму,

---

Corresponding author: Olha Oleksandrivna Boliasova  
E-mail: ol.boliasova@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

*\*Donetsk Institute for Physics and Engineering Named After O. O. Galkin, N.A.S. of Ukraine,  
46 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. D'yachenko, V. Yu. Tarenkov, O. O. Boliasova, and V. M. Krivoruchko, Reversible Effects of Instability in Tunnel Manganite–Metal Contacts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 3: 291–299 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.03.0291.

вольт-амперних характеристиках контактів манганіту з нормальним металом. На прикладі контактів манганіту  $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$  зі сріблом продемонстровано, що прояв цих ефектів у транспортних характеристиках спостерігається в певному інтервалі енергій. Ці нелінійності транспортних властивостей не можуть бути зумовлені тепловими ефектами і, цілком ймовірно, пов'язані зі стрибками йонів Оксигену в області тунельного бар'єру, яких стимульовано тунельним струмом і електричним полем, прикладеним до контакту.

**Ключові слова:** тунельні контакти, ефекти нестабільності, манганіти, наноструктури, Оксигенові вакансії у бар'єрі.

The effects of a manganite-surface electronic instability, which manifest themselves in nonlinearities (a sharp increase in a current) in the current-voltage characteristics of the contacts of manganite with a normal metal, are studied. As demonstrated with an example of the contacts of manganite,  $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ , with silver, the manifestation of such effects in transport characteristics can be revealed in a certain energy interval. These nonlinearities in transport properties cannot be due to thermal effects and, most probably, are due to jumps of oxygen ions in the region of the tunnel barrier, which are stimulated by both the tunnelling current and the electric field applied to the contact.

**Key words:** tunnel contacts, instability effects, manganites, nanostructures, oxygen vacancies inside the barrier.

*(Получено 28 декабря 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени равновесные фазовые диаграммы манганитов изучены достаточно хорошо, что способствовало созданию на их основе значительного числа функциональных элементов для спиновой электроники. Вместе с тем, использование манганитов в устройствах наноэлектроники требует понимания их свойств в неравновесных и нестационарных условиях. В частности, интерес вызывают неравновесные процессы, происходящие в наноконтактах манганитов с нормальными металлами, и уже сейчас наметились определённые возможности их практического применения [1].

Природа электронной нестабильности в наноструктурах манганитов все ещё остаётся не совсем понятной [2, 3]. Результаты ЯМР исследований на нанопорошках показывают [4–6], что поверхность манганитов не является в магнитном и электрическом плане резкой границей, а представляет собой переходный слой ~1–2 нм с отличными от внутренней части гранул магнитными и электрическими свойствами. Слабая связь кислорода с решёткой и относительная лёгкость его перемещения по объёму кристалла является характерной особенностью материалов со структурой перовскитов (мангани-

ты, купраты) [7]. Эта особенность имеет решающее значение при формировании в соединениях манганитов поверхностного слоя, а также при образовании переходного контактного слоя между манганитом и контактирующим с ним металлом [2, 8, 9]. Из-за дефицита кислорода концентрация дырок в поверхностных слоях снижается и, как предельный вариант, поверхность манганита переходит в диэлектрическую фазу, хотя при низких температурах сохраняется магнитное упорядочение [4–6]. В результате на поверхности манганита возникает обеднённая кислородом область толщиной в несколько атомных слоёв с высоким омическим сопротивлением выполняющая функцию потенциального барьера в туннельных контактах металла с манганитами.

В данной работе представлены результаты исследований эффектов электронной неустойчивости поверхности манганитов, проявляющиеся в нелинейности вольт-амперных характеристиках наноконтактов манганита с нормальным металлом, а именно, исследованы вольт-амперные характеристики контактов манганита  $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$  с Ag и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Обнаружено, что транспортные характеристики контактов Ag– $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ – $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_x$  демонстрируют специфические неравновесные эффекты, при отсутствии «запоминания перестроенного» состояния. Показано, что наблюдаемые неравновесные переходы в контактах манганитов не могут быть обусловлены тепловыми причинами и, по всей вероятности, связаны с передвижениями ионов кислорода в области туннельного барьера, стимулированными туннельным током и электрическим полем, приложенным к контакту.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектами исследования служили образцы манганита лантана  $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$  (LCMO), изготовленные методом твердофазного синтеза из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и карбоната  $\text{CaCO}_3$ . Из синтезированной керамики с использованием высоких одноосных давлений 6 ГПа приготавливались пластинки  $S = 0,1 \times 1 \times 10 \text{ мм}^3$ , которые отжигались при температуре  $T = 1050^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Для получения хорошо развитой текстуры пластинки вторично прессовались и повторно отжигались при температуре  $T = 1100^\circ\text{C}$ . В результате были получены образцы, состоящие из ориентированных микрокристаллов размерами 10–15 мкм. Токовые и потенциальные контакты для измерений транспортных характеристик получены вжиганием коллоидного серебра в поверхность пластинок. Переходное сопротивление контактов было менее  $R \sim 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Контакты Ag–LCMO для туннельных исследований приготавливались методом втирания коллоидного серебра в поверхность пластики. Сопротив-

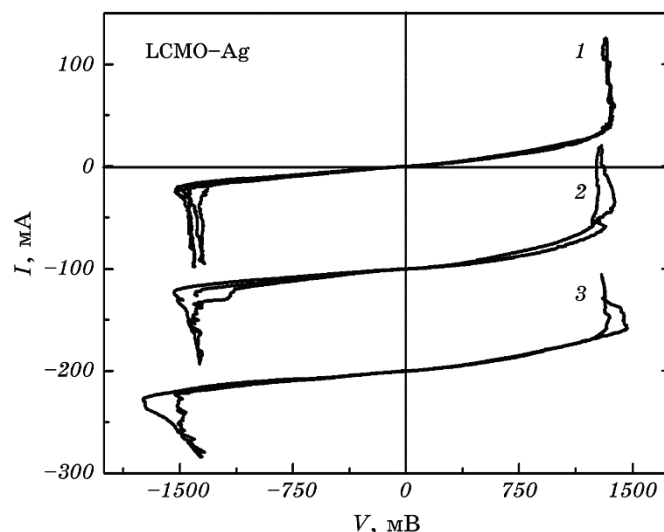
ление полученных туннельных контактов составляло 100–500 Ом. Для доказательства общности характера влияния туннельной инжекции на характеристики барьеров, образованных материалами, имеющими решётку перовскита, были проведены дополнительные исследования с туннельными контактами типа LSMO– $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_x$  (манганит–высокотемпературный металлооксид). Эксперимент проводился на пластинах висмутового металлооксида состава  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi2223) с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 110$  К. Керамические пластинки Bi2223 получены по технологии, сходной с представленной выше. После высокотемпературного спекания и отжига пластинки располагались на подложке из стекловолокна, имеющей контактные площадки для распайки токовых и потенциальных контактов. Спектроскопический контакт LSMO–Bi2223 формировался управляемым касанием иглы LSMO поверхности пластинки Bi2223. Сопротивление контакта регулировалось силой прижатия подвижного электрода.

Для исключения приборных ошибок записи вольт-амперных характеристик (ВАХ) контактов проводились как на автоматизированном измерительном комплексе, так и на обычном двухкоординатном самописце. Результаты измерений полностью совпадали. Для выяснения в какой степени повышение температуры в процессе записи может исказить вид ВАХ, часть измерений проводилась в импульсном режиме, что позволяло снизить выделяемую мощность на образце в десятки раз. Эксперимент показал, что в импульсном режиме нарастание тока происходит при тех же значениях напряжения, что и при непрерывной записи ВАХ. Кроме того, независимо от сопротивления образца, нарастание тока ВАХ происходило при одной и той же разности потенциалов на контакте ( $\sim 1$  В; см. ниже). Таким образом, тепловые эффекты не определяют форму наблюдаемой вольт-амперной зависимости, а постоянство скачка тока в районе  $\sim 1$  В для образцов, значительно различающихся по сопротивлению, указывает на потенциальный характер наблюдаемого эффекта.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены типичные ВАХ контактов Ag–LSMO, полученные при различных температурах. Как видно из данных на рисунке, специфической особенностью ВАХ контактов является наличие резкого нарастания (скачка) тока в области напряжения  $V \cong \pm 1$  В. Поскольку инжектором в контакте Ag–LSMO является благородный металл можно предположить, что туннельный барьер сформировался благодаря дефициту кислорода на поверхности манганита. Вакансии ионов кислорода имеют положительный за-

ряд и порождают в барьере систему локализованных уровней способных захватывать туннелирующие электроны (типа  $F$ -центров [11]). Такое поведение типично для барьеров, приготовленных на основе перовскитов [12]. Туннелирующие электроны, захваченные на локализованных уровнях, релаксируют из такого возбуждённого состояния по механизму аналогичному обычному процессу рекомбинации пары электрон–дырка на дефекте [11]. Обычно избыточная энергия  $F$ -центра  $E_{\text{кол}} = eV$  передаётся на колебательные степени свободы центра квантами и рассеивается в результате испускания фононов [11]. Однако имеется и другая возможность, когда вся колебательная энергия  $E_{\text{кол}}$  «локализуется» на одном из ближайших к вакансии ионе кислорода. Тогда при выполнении условия  $eV_{\text{кр}} = E_A$ , где  $E_A$  — энергия активации иона кислорода, возникает возможность для перескока этого иона на ближайшую вакансию. Таким образом, благодаря захвату электронов с энергией  $E_A$ , имеется возможность перескока возбуждённого иона кислорода на локализованное состояние кислородной вакансии. При этом, как известно [13], преимущественное направление скачка активированного иона задаётся как направлением электрического поля, так и потоком электронов.



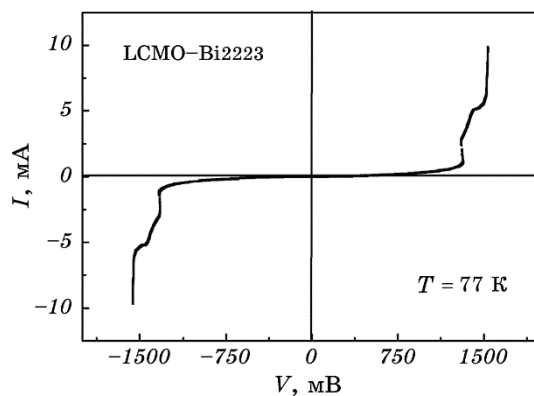
**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики контакта  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3\text{-Ag}$  при температурах:  $T = 77$  К (1),  $T = 120$  К (2),  $T = 144$  К (3). Кривые 2 и 3 смещены по оси токов.

**Fig. 1.** The current–voltage characteristics of the  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3\text{-Ag}$  contact at temperatures:  $T = 77$  К (1),  $T = 120$  К (2),  $T = 144$  К (3); curves 2 and 3 are shifted along the current axis.

В нашем случае, учитывая характер ВАХ контакта относительно разности потенциалов на контакте, направленность потока туннелирующих электронов, по-видимому, играет значительную роль. При практически фиксированном напряжении на барьере  $\pm V = V_{кр} \sim \pm 1$  эВ, рост тока при  $I > I_{кр}$  ( $I_{кр}$  — критический ток, при котором ион перескакивает на вакансию) увеличивает интенсивность процессов направленного перескока ионов кислорода, что усиливает локальный процесс металлизации поверхностного слоя барьера и, соответственно, уменьшает омическое сопротивление контакта. И наоборот, если напряжение  $V < V_{кр}$ , ток через контакт уменьшается, и процессы перескока в направлении потока электронов замедляются. Хотя активация ионов кислорода сохраняется, направление скачков ионов все больше приобретает случайный характер. В результате распределение вакансий кислорода по сечению барьера возвращается в исходное состояние и восстанавливается обратимое поведение ВАХ.

На рисунке 2 представлены вольт-амперные характеристики контакта LСМО–Bi2223. В данном случае резкий скачок тока наблюдается также при напряжениях на контакте  $\pm V = V_{кр}$ . Двойной скачек на ВАХ для контакта LСМО–Bi2223 может быть связан с последовательным включением двух барьеров, возникающих в контакте LСМО–Bi2223 как со стороны манганита, так и со стороны металлооксида. Совпадение значений величины  $V_{кр}$  для разных материалов с решёткой перовскита указывает на решающую роль кислородных вакансий в механизме наблюдаемых эффектов.

Таким образом, в результате направленной активированной диффузии вакансий в области, примыкающей к интерфейсу, обра-



**Рис. 2.** Вольт-амперная характеристика контакта  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3\text{--Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

**Fig. 2.** Current–voltage characteristic of the contact  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3\text{--Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

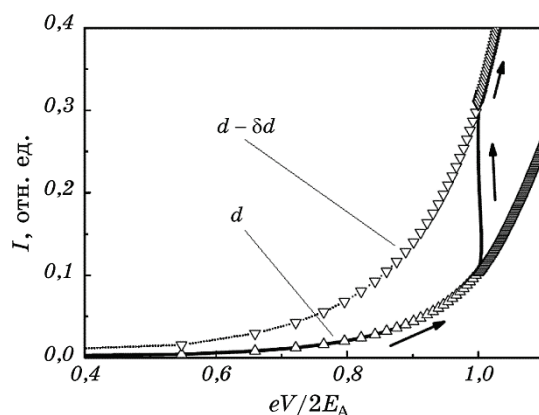
зудется неравновесное состояние с более высоким характером проводимости, причём эффективное число носителей в этой области монотонно возрастает с увеличением транспортного тока.

Модельные расчёты изменения ВАХ контакта Ag-LСМО, возникающего при металлизации узкой полоски на границе туннельного барьера, представлены на рис. 3. Для вычисления туннельного тока  $J(V)$  использован подход Сименса [14], основанный на учёте изменений в средней величине высоты туннельного барьера  $U_c$ , равной

$$U_c = \frac{1}{d} \int_{x_1}^{x_2} U(x) dx. \quad (1)$$

Подход Сименса позволяет приближённо учитывать, в том числе, и асимметрию потенциального барьера. В таком приближении для плотности туннельного тока получаем выражение

$$J(V) = J_0 \left\{ \left( U_c - \frac{V}{2} \right) \exp \left[ -\alpha d \sqrt{U_c - \frac{V}{2}} \right] - \left( U_c + \frac{V}{2} \right) \exp \left[ -\alpha d \sqrt{U_c + \frac{V}{2}} \right] \right\}, \quad (2)$$



**Рис. 3.** Теоретические вольт-амперные характеристики туннельного контакта при толщине барьера  $d$  и  $(d - \delta d)$ . Стрелками указан переход при  $V = V_{кр}$  с ветви ВАХ, соответствующей толщине барьера  $d$ , на ВАХ, соответствующий толщине поверхностного слоя  $(d - \delta d)$ . Треугольниками обозначены равновесные характеристики контакта при фиксированной толщине туннельного слоя.

**Fig. 3.** Theoretical current–voltage characteristics (CVC) of a tunnel junction with a barrier thickness  $d$  and  $(d - \delta d)$ . The arrows indicate the transition at  $V = V_{cr}$  from the CVC branch with the barrier thickness  $d$  to the CVC with the barrier thickness  $(d - \delta d)$ . Triangles indicate equilibrium characteristics of the contact for a fixed thickness of the tunnel layer.

где  $J_0 = \frac{e}{4\pi^2\hbar(\beta d)^2}$ ,  $\alpha = \frac{2d\beta}{\hbar}\sqrt{2m}$ ,  $d$  — ширина барьера,  $m$  — масса

электрона,  $\beta$  — поправочный множитель, который обычно близок к единице. В нашем случае металлизацию поверхностного слоя в результате скачков ионов кислорода можно приближённо учесть простой заменой ширины  $d$  на  $d' = d - \delta d$  (благодаря усреднению (1) незначительное изменение положения этого слоя в барьере качественно на результате не сказывается).

Результаты расчётов ВАХ, показанные на рис. 3, выполнены для туннельного контакта с  $U_c = 1$  эВ,  $d = 2$  нм и  $\delta d = 0,15$  нм. Предполагалось, что металлизация слоя возникает при  $V > V_{кр} \approx 2E_A \approx 1$  эВ. Как это видно на рисунке, в результате металлизации слоя ВАХ контакта скачком переключается на ветвь, соответствующую большей прозрачности барьера. Появление двойки в данном соотношении обусловлено, тем, что процессы захвата туннелирующих электронов на примесные состояния идут наиболее эффективно в резонансных условиях, когда наиболее существенно задействована центральная часть туннельного барьера. В этом случае с примесью взаимодействуют электроны с энергией  $eV/2$ , где  $V$  — полное напряжение, приложенное к туннельному контакту. Согласно [3], энергия активации ионов кислорода  $\sim 450$ – $500$  мВ. Это согласуется с наблюдаемой величиной  $eV_{кр} \approx 2E_A \approx 1$  эВ.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы вольт-амперные характеристики контактов Ag-ЛСМО. При напряжении порядка одного вольта наблюдался аномально резкий, практически вертикальный рост туннельного тока (рис. 1, 2). На обратном ходу записи ВАХ ток безгистерезисно уменьшался, и сопротивление контакта принимало исходное, равновесное значение, т.е. наблюдаемые  $I(V)$  характеристики демонстрировали безгистерезисное поведение при переходе из высокоомного состояния в низкоомное. Таким образом, особенностью исследуемых контактов является отсутствие эффекта памяти, обычно наблюдаемого в контактах металл-манганит, когда после переключения в новое состояние сопротивление контакта не меняется в течение достаточно длительного времени. Отсутствие значительного гистерезиса и эффекта памяти в исследуемых нами контактах, по-видимому, обусловлено тем, что процессы подвижки ионов кислорода, которые вызывают особенности на ВАХ, реализуются только в узкой области туннельного барьера. Этот вывод подтверждают эксперименты с контактами высокотемпературного сверхпроводника  $Bi2223$  и манганита ЛСМО, в характеристиках которых подобный рост тока наблюдался при практически тех же



значениях напряжения.

Таким образом, вольт-амперные характеристики контактов Ag–LСМО с туннельной проводимостью демонстрируют аномальные нелинейные эффекты при отсутствии «запоминания» перестроенного состояния. Показано, что эти нелинейности не могут объясняться тепловыми эффектами и, по всей вероятности, связаны с подвижкой ионов кислорода в области туннельного барьера, стимулированной туннельным током и электрическим полем, приложенным к контакту.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ и НАН Украины (проект № 6250).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. P. Chawan and P. Gupta, *International Journal of Electronics, Electrical and Computational System*, **6**, Iss. 5: 1L6F7M (2017).
2. Y. B. Nian, J. Strozier, N. J. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 146403 (2007).
3. R. Waser and M. Aono, *Nature Materials*, **6**: 833 (2007).
4. V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prokhorov, and V. Varyukhin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **300**: e122–e125 (2006).
5. A. S. Mazur, V. N. Krivoruchko, and I. A. Danilenko, *Low Temp. Phys.*, **33**, No. 11: 931 (2007).
6. A. N. Ulyanov, D. S. Yang, A. S. Mazur, V. N. Krivoruchko, G. G. Levchenko, I. A. Danilenko, and T. E. Konstantinova, *J. Appl. Phys.*, **109**: 123928 (2011).
7. S. Yunoki, E. Dagotto, S. Costamagna, and J. A. Riera, *Phys. Rev. B*, **78**: 024405 (2008).
8. N. A. Tulina, *Physics-Uspokhi*, **50**, No. 11: 1171 (2007).
9. R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B. H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Ya. Lu, W. Mader, J. B. Philipp, M. S. R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, and B. Wiedenhorst, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **211**, Iss. 1–3: 150 (2000).
10. V. Yu. Tarenkov, A. I. D'yachenko, and V. N. Krivoruchko, *JETP*, **93**, No. 1: 180 (2001).
11. N. F. Mott and E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press: 2012).
12. J. Bourgoin and M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors II. Experimental Aspects* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer: 1983), vol. **35**.
13. V. B. Fiks, *Ionnaya Provodimost v Metallakh i Poluprovodnikakh* (Moscow: Nauka: 1969) (in Russian).
14. E. Burstein and S. Lundqvist, *Tunnelling Phenomena in Solids* (New York: Plenum Press: 1969).