

Неравновесные эффекты при туннелировании в манганиты

Д.И. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: boichenko@inbox.ru*

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2009 г., после переработки 12 мая 2009 г.

Вольт-амперные характеристики туннельных контактов Ag–I–LaCaMnO демонстрировали аномально резкое приращение тока в районе напряжений $V \approx \pm 1$ В, независимо от полярности приложенного потенциала и сопротивления образца. Эффект аномального роста тока в ВАХ контактов металл–диэлектрик–манганит связывается с наличием резонансных уровней в барьере туннельного контакта и перераспределением кислородных вакансий под действием тока «горячих» электронов, приводящим к частичной металлизации поверхности барьера.

Вольт-амперні характеристики тунельних контактів Ag–I–LaCaMnO демонстрували аномально різне збільшення струму в районі напруг $V \approx \pm 1$ В, незалежно від полярності прикладеного потенціалу та опору зразка. Ефект аномального росту струму у ВАХ контактів метал–діелектрик–манганіт зв'язується з наявністю резонансних рівнів у бар'єрі тунельного контакту та перерозподілом кисневих вакансій під дією струму «горячих» електронів, що призводить до часткової металізації поверхні бар'єра.

PACS: **71.10.–w** Теории и модели многоэлектронных систем;
71.27.+a Электронные системы с сильной корреляцией, тяжелые фермионы;
71.30.+h Переходы металл–изолятор;
73.40.–c Электронный транспорт в структурах с границами раздела.

Ключевые слова: манганиты, туннельный контакт, гистерезис ВАХ.

Введение

К настоящему времени равновесные фазовые диаграммы манганитов изучены достаточно хорошо [1]. Однако для использования этих систем в устройствах нанoeлектроники [2], в которых процессы совершаются за экстремально малые времена, следует хорошо понимать поведение манганитов в неравновесных условиях. Особый интерес вызывают исследования процессов, происходящих в контактах манганитов с полупроводниками и металлами, которые могут применяться в устройствах памяти нового поколения. Исследования в этом направлении [3–6] еще находятся в стадии становления. Однако уже сейчас наметились возможности для практического использования эффекта электронной нестабильности в нанострукту-

рах манганитов [3], хотя природа этого явления все еще остается не понятой.

Эксперимент

Для материалов со структурой перовскита (манганиты, купраты) характерна слабая связь кислорода с решеткой и относительная легкость его диффузии в объеме кристалла [1]. Эта особенность имеет важнейшие последствия для формирования приповерхностных слоев в соединениях манганитов и образования переходного контактного слоя между манганитом и контактирующим металлом. При соответствующем выборе технологии на поверхности манганита возможно присутствие кислородных вакансий ($O_3 \rightarrow O_{3-\delta}$) [3,4]. В результате концентрация дырок x в поверхностных

слоях снижается, $x \rightarrow x - 2\delta$. Предельный вариант — манганит переходит в диэлектрическую фазу, хотя при низких температурах и сохраняет ферромагнитное (ФМ) упорядочение [7]. В результате на поверхности манганита возникает обедненная кислородом область толщиной несколько атомных слоев с высоким омическим сопротивлением.

В настоящей работе в вольт-амперных характеристиках (ВАХ) контактов типа Ag–I–LCMO при напряжениях V порядка ± 1 В наблюдался аномально резкий (почти вертикальный) рост тока I . На обратном ходу записи ВАХ ток плавно уменьшался и сопротивление контакта принимало исходное «равновесное» значение. То есть исследуемые $I(V)$ -зависимости не демонстрировали скачкообразного перехода из высокоомного состояния в низкоомное. Отсутствовал также и «эффект памяти», обычно наблюдаемый в омических контактах металл–манганит [3–6]: когда после переключения в новое состояние сопротивление контакта (при $V = 0$) не менялось в течение длительного времени. Отсутствие значительного гистерезиса и эффекта памяти в исследуемых образцах, по-видимому, обусловлено тем, что процессы подвижки ионов кислорода, вызывающие особенности ВАХ, реализуются только в узкой 2D-области туннельного барьера.

Объектами исследования служили образцы манганита лантана $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$, изготовленные методом твердофазного синтеза с использованием химически чистых оксидов La_2O_3 , MnO_2 и карбоната CaCO_3 . Для создания туннельных контактов были приготовлены плоские образцы текстурированной керамики, зерна которой выстроены в направлении транспортного тока. Пластины такой керамики с размерами $1 \times 0,1 \times 0,01$ см получались обжатием порошка $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ между двумя плоскими стальными наковальнями при давлении 30–40 кбар. В результате обработки давлением порошок компактировался в плотные плоскопараллельные пластинки толщиной $d \leq 0,1$ мм. Эти пластинки с токовыми и потенциальными контактами из серебряной пасты отжигались при температуре 1200 °С в течение шести часов. Сопротивление исходных пластинок при комнатной температуре лежало в интервале 2–5 Ом. Переходное сопротивление токовых и потенциальных контактов составляло $R_{\square} \approx 10^{-7}$ Ом·см². Микроскопические исследования пластинок $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$, проведенные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показали, что пластинки состоят из микрокристаллов 10–20 мкм, ориентированных осью c в направлении прессования. Фазовый состав образцов, найденный по результату микрорентгеновского анализа, соответствовал составу $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ (LCMO) фазы манганита. Температурная зависимость сопротивления пластинок имела характерный максимум в районе 280 К,

связанный с переходом манганита в ферромагнитную фазу (рис.1, вставка). Туннельные контакты микрокристалл LCМО–серебро создавались скользящим касанием электрода (Ag) поверхности пластинок. Как показано на вставке рис.1, проводимость таких контактов имела параболический вид, характерный для контактов с туннельным прохождением тока. Сопротивление полученных туннельных контактов составляло 50–200 Ом.

На рис. 1 представлены ВАХ контакта Ag–I–LCMO, демонстрирующие «вертикальный» участок нарастания тока в области напряжения $V \approx \pm 1$ В. Для выяснения в какой степени повышение температуры контакта в процессе записи может исказить вид ВАХ часть измерений проводили в импульсном режиме задания тока. Генератор импульсов создавал нарастающие по амплитуде импульсы тока с регулируемой длительностью (0,1 – 50 мс) и скважностью (1 – 10). Это позволяло снизить выделяемую мощность на образце в десятки раз по отношению к записи ВАХ на постоянном токе. При этом значение напряжения, при котором наблюдается резкий подъем тока, оставалось неизменным. Для контактов с различным сопротивлением $R = 50\text{--}200$ Ом подъем тока начинался примерно с одного значения потенциала $V = V_c = (1 \pm 0,2)$ В. Поскольку инжектором в контактах Ag–I–LCMO является благородный металл, предполагаем, что туннельный барьер организовался благодаря дефициту кислорода на поверхности манганита. Как известно [3], вакансии ионов кислорода имеют положительный заряд и порождают в барьере систему локализованных уровней, способных захватывать электроны. Такое поведение типично для барьеров, приготовленных на основе перовскитов (купратов, манганитов) [7].

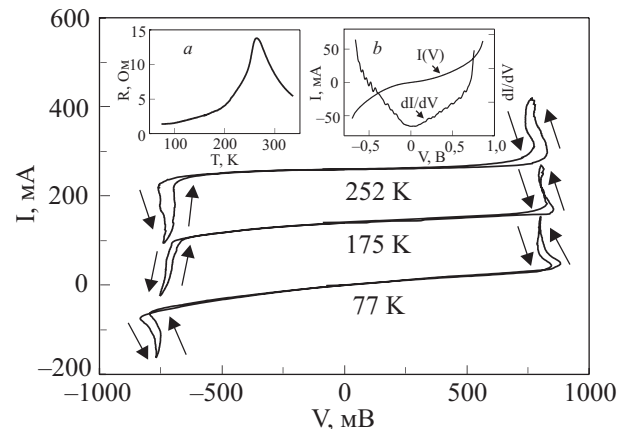


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики контакта Ag–I– $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ при разных температурах. На вставках: a — температурная зависимость сопротивления пластины $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$; b — вольт-амперная характеристика (начальный участок $V < V_c$) и ее производная $dI/dV(V)$, параболический вид которой указывает на туннельный характер протекания тока в контакте.

Туннелирующие электроны с энергией eV могут захватываться возбужденными электронными состояниями (F -центрами). Релаксация такого возбужденного состояния аналогична обычному процессу рекомбинации пары электрон + дырка, захваченной на дефекте [8]. Обычно избыточная энергия F -центра $\Delta E \approx eV$ передается на колебательные степени свободы центра по частям и рассеивается в результате испускания фононов. Однако имеется другая возможность, когда вся колебательная энергия ΔE локализуется на одном из ионов кислорода, окружающих вакансию. Тогда при выполнении условия $eV \approx \Delta E > E_a$, где E_a — энергия активации иона кислорода, возникает возможность для перескока этого иона на другую вакансию. То есть благодаря захвату электронов высокой энергии $eV > E_a$ на возбужденное локализованное состояние вакансии имеется возможность активации перескока вакансии кислорода (вставка *a*, рис. 2). Как известно [9], преимущественное направление скачка активированного иона задается как направлением электрического поля, так и потоком электронов. В нашем случае, судя по характеру ВАХ контакта (рис.1), направленность потока туннелирующих электронов играет значительную роль. При практически фиксированном напряжении на барьере $V = V_c \sim 1$ В рост тока $I > I_c$ увеличивает интенсивность процессов направленного перескока ионов кислорода, что усиливает неоднородный процесс металлизации барьера (вставка *б*, рис. 2). Это, соответственно, уменьшает омическое сопротивление $R = V/I$ контакта. И наоборот, если при напряжении $V \approx V_c$ ток уменьшается, то процессы перескока в направлении потока электронов замедляются, но активация ионов кислорода при этом сохраняется. В результате направление прыжков активированных ионов кислорода все больше приобретает случайный характер, и распределение вакансий кислорода по сечению барьера постепенно возвращается в исходное (достаточно однородное) состояние, что и обеспечивает безгистерезисный характер ВАХ (рис. 1).

В результате направленной активированной диффузии вакансий на полоске, примыкающей к интерфейсу (вставка *a*, рис. 2), образуется неравновесное состояние с «более металлическим» характером проводимости (вставка *б*, рис. 2), причем эффективное число носителей в этой полоске монотонно возрастает с увеличением тока. Как показывают расчеты, это приводит к появлению «вертикального» участка ВАХ при $eV \approx eV_c \approx 2E_a$ (рис. 2). Появление двойки в данном соотношении обусловлено тем, что процессы захвата туннельных электронов на примесные состояния идут наиболее эффективно в резонансных условиях, когда наиболее активно задействована центральная часть туннельного барьера. Согласно [3], энергия активации ионов кислорода $\sim 450\text{--}500$ мэВ. Это согласуется с наблюдаемой величиной $eV_c \approx 2E_a \approx 1$ В.

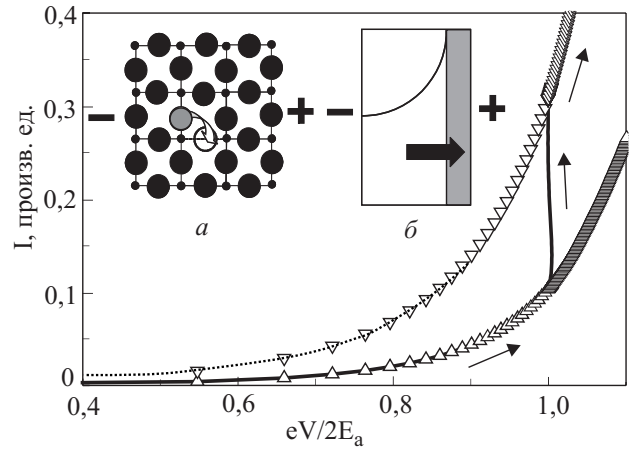


Рис. 2. Форма ВАХ туннельного контакта (схематически), демонстрирующая переход поверхностного слоя барьера в «металлическую» фазу. Треугольники — соответствующие «равновесные» характеристики. На вставках показан (*a*) перескок иона кислорода на вакансию, (*б*) металлизация части туннельного барьера в результате диффузии ионов кислорода в сторону положительного потенциала.

Таким образом, anomalно нелинейные вольт-амперные характеристики контактов Ag–I–LCMO с туннельной проводимостью не могут объясняться тепловыми эффектами и, по всей вероятности, связаны с подвижкой ионов кислорода в области туннельного барьера.

1. В.М. Локтев, Ю.Г.Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000)].
2. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
3. Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403 (2007).
4. Н.А. Тулина, *УФН* **177**, 1231 (2007).
5. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko, Y.P. Lee, A.I. Tovstolytkin, and A.N. Pogorily, *ФНТ* **28**, 1199 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 856 (2002)].
6. А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков, *ФТВД* **18**, №1, 25 (2008).
7. В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, *ЖЭТФ* **120**, 205 (2001).
8. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
9. В.Б. Фикс, *Ионная проводимость в металлах и полупроводниках*, Наука, Москва (1969).

Nonequilibrium effects under tunneling to manganites

D.I. Boichenko, A.I. D'yachenko, and V.Yu. Tarenkov

The current-voltage characteristics of Ag–I–LaCaMnO tunnel junctions demonstrated a nearly vertical increment in current for $V \approx \pm 1$ V

irrespective of the polarity of applied potential and specimen resistance. The effect of anomalous current growth in the CVC for the metal–dielectric–manganite junctions is related to the resonance levels present in the tunnel-junction barrier and to redistribution of oxygen vacancies influenced by the current of «hot» electrons, thus resulting in partial deposition of the metal on the barrier surface.

PACS: **71.10.–w** Theories and models of many-electron systems;
71.27.+a Strongly correlated electron systems; heavy fermions;
71.30.+h Metal–insulator transitions and other electronic transitions;
73.40.–c Electronic transport in interface structures.

Keywords: manganites, tunnel junction, CVC hysteresis.