

03,13

## Эффекты памяти и нелинейная электропроводность легированного перовскитоподобного ферритов лантана-стронция

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

© Э.А. Петухова, В.В. Хартон, В.В. Кведер

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: elina.petukhova@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 12 сентября 2022 г.

Принята к публикации 24 сентября 2022 г.

Проведен анализ наличия эффектов памяти в модельных гетероструктурах на основе легированного феррита  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  со структурой перовскита. Показано, что слой феррита толщиной 5–10  $\mu\text{m}$ , зажатый между Pt и Ni электродами, проявляет аналоговый мемристорный эффект. При положительной полярности происходит плавное увеличение проводимости, а при отрицательной полярности — ее плавное уменьшение. Данный эффект предположительно связан с изменением локальных концентраций вакансий кислорода за счет их дрейфа в электрическом поле. Поскольку ферриты лантана-стронция обладают хорошей устойчивостью к изменению стехиометрии по кислороду, в данной системе удастся избежать роста дендритов. Зависимости тока от напряжения обладают сильной нелинейностью, связанной с эффектом Пула–Френкеля уменьшением энергии активации захваченных на кислородные вакансии дырок. Однако, помимо эффекта Пула–Френкеля, в системе наблюдается увеличение предэкспоненциального фактора температурной зависимости электропроводности под действием поля, которое может объясняться увеличением эффективной подвижности дырок.

**Ключевые слова:** перовскит, ферриты лантана-стронция, эффекты памяти, нелинейный электронный транспорт, мемристоры.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53924.475

### 1. Введение

Современные достижения в области „искусственного интеллекта“ и „глубокого машинного обучения“ на основе искусственных нейронных сетей (ИНС) открыли пути решения многих проблем, которые ранее казались непреодолимыми. В настоящее время ИНС обычно реализуют в виде программного обеспечения в стандартных компьютерах, которые лишь имитируют нейронные сети. Радикального повышения эффективности ИНС можно добиться путем создания специальных чипов с нейроморфной архитектурой [1–4], совмещающих хранение и обработку информации подобно нейронным сетям в мозге животных. Для создания искусственных синапсов в таких чипах весьма привлекательными являются аналоговые мемристоры, т.е. электронные элементы, электросопротивление которых может плавно и обратимо изменяться в зависимости от протекшего через них заряда.

В настоящее время имеется огромное число публикаций, посвященных созданию и исследованию мемристоров, и их число быстро растет. Большинство известных мемристоров основаны на тонких пленках оксидов металлов между двумя металлическими электродами. Существуют по крайней мере два механизма, приводящих к изменению электропроводности этих мемристоров при

приложении к ним напряжения. Один механизм (так называемые аналоговые мемристоры) связан с плавным изменением электронной проводимости при изменении концентрации кислородных вакансий за счет их дрейфа в приложенном сильном электрическом поле. Второй механизм (двоичные мемристоры, имеющие лишь два состояния) основан на росте очень тонких металлических нитей из-за „конденсации“ анионных вакансий на металлическом острие, растущем от отрицательного электрода (катода) за счет дрейфа к нему кислородных вакансий в очень сильном локальном поле вблизи острия [5,6]. Когда растущая металлическая нить касается противоположного электрода, происходит резкое уменьшение электрического сопротивления — переход в состояние „включено“. Приложение противоположной полярности приводит к „растворению“ части нити и резкому росту сопротивления — состояние „выключено“. Такие мемристоры вполне подходят для двоичной энергонезависимой памяти [7], но для синапсов нейроморфных сетей гораздо предпочтительнее „аналоговые“ мемристоры.

Мемристорные эффекты уже наблюдались для многих оксидов металлов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}$ ,  $\text{VO}_2$ ) и оксидных соединений, такие как  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ,  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ,  $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$  и  $\text{CeCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [8–18]. К сожалению, в большинстве слу-

чаев наблюдался мемристорный эффект двоичного типа из-за почти неизбежного образования металлических нитей или металлических дендритов за счет реакций типа  $Me^{+2}O^{-2} + V_O^{+2} + 2e \Leftrightarrow Me^0$  происходящих на растущем металлическом острие за счет дрейфа к нему подвижных вакансий кислорода  $V_O^{+2}$ . Из-за концентрации тока на острие система неустойчива относительно роста таких металлических дендритов и от них трудно избавиться. Об аналоговых мемристорах сообщалось лишь в нескольких публикациях, таких как Pt/NiO/Ag [19] и Pt/Co<sub>0.2</sub>TiO<sub>3.2</sub>/ITO [20]. Однако аналоговое поведение в первом случае было нестабильным и устройство легко переключалось в двоичный режим в результате образования металлических нитей. Сообщалось о более стабильном аналоговом поведении для структуры Pt/Hf<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>1-y</sub>/TiN [21]. Кроме того, как аналоговые, так и двоичные характеристики в одном и том же устройстве были описаны в пленках Ag-TiO<sub>2</sub> [22], Ag/CH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>Cl<sub>x</sub>/FTO [23] и Ni/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si [24].

Чтобы получить аналоговые оксидные мемристоры и избежать появления металлических нитей в них, желательно использовать оксидные соединения со следующими свойствами:

- стабильность кристаллической решетки в широком диапазоне нестехиометрии по кислороду. Кристаллическая структура оксида должна быть далека от структуры соответствующего металла;

- высокая концентрация кислородных вакансий и их достаточно высокая подвижность при комнатной температуре;

- большое изменение электронной проводимости при изменении концентрации кислородных вакансий.

В настоящей работе мы исследовали перспективы использования для аналоговых мемристоров перовскитоподобных ферритов лантана-стронция на основе оксидной системы La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> ( $x = 0-1$ ).

Ранее эта группа соединений (с различным дополнительным легированием) подробно исследовалась как перспективный материал для катодных слоев твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и кислородных мембран. Известно, что при содержании стронция в интервале  $x = 0.3-0.6$  и температурах  $T > 900^\circ\text{C}$  он сочетает высокий коэффициент диффузии кислорода и высокую электронную электропроводность. Эти соединения относятся к структурному типу перовскита ABO<sub>3</sub>, где La или Sr находятся позициях A кристаллической решетки, а Fe (или такие легирующие элементы, как Al, Ni, Mo) находятся в узлах B. Валентная зона и зона проводимости ферритов типа La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> образованы перекрытием волновых функций FeO<sub>6</sub> октаэдров, соединенных углами. Если в структуре La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> нет стронция ( $x = 0$ ) и кислородных вакансий ( $\delta = 0$ ), ионы железа имеют среднюю валентность Fe<sup>+3</sup> и материал является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 2.4 eV [25]. Замена части La<sup>+3</sup> на Sr<sup>+2</sup> приводит к появлению дырок в валентной зоне, что означает, что ионы железа частично находятся

в состоянии Fe<sup>+4</sup>. По мере добавления стронция, концентрация дырок растет, а ширина запрещенной зоны постепенно падает до 1 eV [25]. Кроме того, при этом падает энергия образования вакансий кислорода  $V_O^{+2}$  что стимулирует увеличение их концентрации.

Легко понять, что при низкой температуре концентрация дырок ( $p$ ) в валентной зоне должна быть  $p = x - 2\delta$ , поскольку часть дырок будет захвачена вакансиями кислорода. Таким образом, увеличение концентрации вакансий кислорода должно приводить к падению концентрации дырок в валентной зоне и падению дырочной электропроводности. Отсутствие упорядочения в распределении La<sup>3+</sup> и Sr<sup>2+</sup> в подрешетке A, а также электрон-фононное взаимодействие (поляронный эффект) приводят к частичной локализации дырок в валентной зоне (по типу андерсоновского диэлектрика усугубленного поляронным эффектом). Таким образом, проводимость дырок в валентной зоне носит, в основном, прыжковый характер.

Для таких ферритов характерна относительно высокая термодинамическая и кинетическая стабильность и широкий диапазон изменений кислородной нестехиометрии без фазовых переходов [26,27]. Чтобы увеличить число вакансий кислорода при сохранении высокой стабильности перовскитоподобной фазы, мы легировали базовое соединение катионами алюминия и никеля.

Ниже мы приводим результаты исследования электропроводности тонких (порядка 5–10 μm) поликристаллических слоев перовскита La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.75</sub>Al<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> в высоких электрических полях с целью определения перспектив использования данной группы материалов для создания аналоговых мемристоров.

## 2. Образцы и методики экспериментов

Однофазные материалы состава La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3-δ</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> и La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.75</sub>Al<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> были синтезированы при помощи глицин-нитратного метода [28,29]. Полученные при синтезе порошки были отожжены в атмосфере воздуха при температуре  $T = 1373\text{ K}$  в течение 10 h, а затем перемолоты в этаноле в шаровой мельнице с шарами из диоксида циркония диаметром 0.5 и 0.3 mm. Средний размер частиц, определенный по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Supra 50 VP, Carl Zeiss), был равен  $400 \pm 170\text{ nm}$ .

Для измерения температурной зависимости удельной электропроводности были изготовлены керамические образцы в виде цилиндрических пластин радиусом 8.5 mm и толщиной 1 mm путем прессования порошков и спекания на воздухе при 1673 K в течение 4 h. Удельная электропроводность этих образцов измерялась стандартным четырехточечным методом с платиновыми контактами в режиме медленного охлаждения образцов в потоке сухого аргона или воздуха.

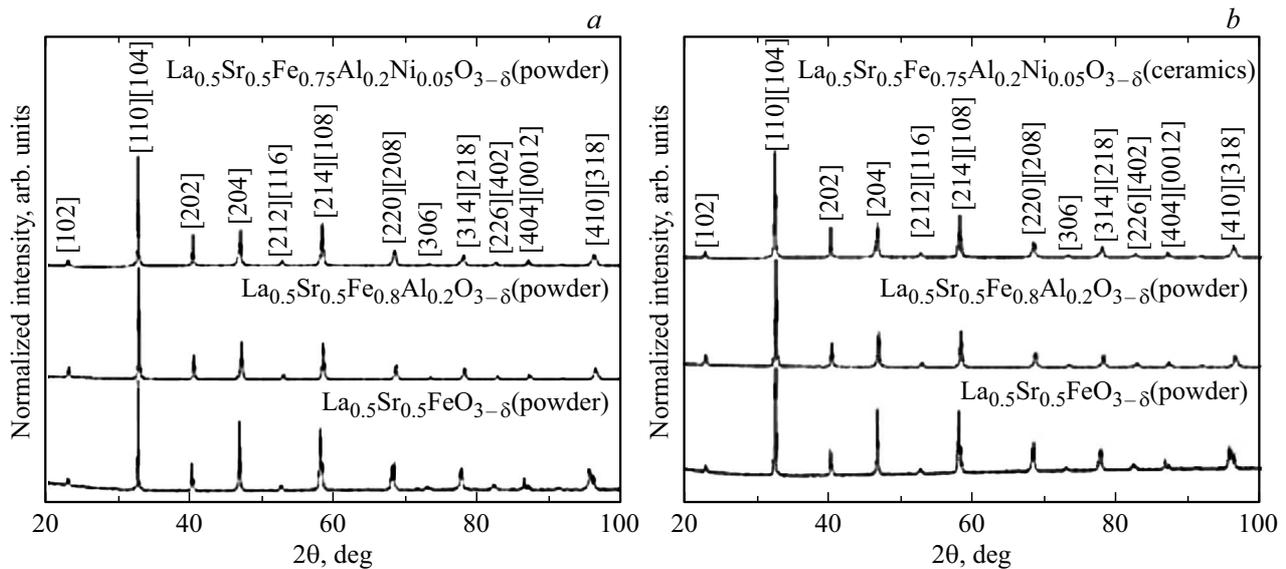


Рис. 1. Рентгенограммы порошков ферритов (а) и спеченной керамики (b).

Таблица 1. Параметры решетки и плотность для керамик  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (пространственная группа  $R\bar{3}c$ )

Параметр	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	5.514	13.419	353.3	6.12
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	5.474	13.373	347.0	6.07
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	5.480	13.395	348.4	6.05

Тонкие керамические слои для измерения электропроводности в больших электрических полях изготавливались методом трафаретной печати. Пасты для трафаретной печати готовились смешиванием полученных порошков в соотношении 1:0.8 с органическим связующим, состоящим из 10% поливинилбутирала (Butvar B-98 Acros Organics, USA) и 90% альфа-терпениола (Shanghai Huizhong Technology, China).

Однофазность образцов проверяли при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре Siemens D500 ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Дифрактограммы порошков и керамики представлены на рис. 1, а и b соответственно. В табл. 1 указаны параметры решетки для вышеупомянутых составов.

Для исследования электропроводности образцов в высоком электрическом поле, на подложку из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), наносился слой платиновой пасты (Heraeus, Германия) толщиной  $2\ \mu\text{m}$  и отжигался при температуре 1223 К в течение 1 h. Затем при помощи трафаретной печати на этот слой платины наносился слой ферритной пасты и отжигался при температуре  $T = 1473\ \text{K}$  в течение 1 h на воздухе. Толщина полученных слоев составляла

5–10  $\mu\text{m}$ . В качестве второго контакта на поверхность феррита напылялся в вакууме электрод из металлического никеля диаметром 0.5–0.7 mm (см. рис. 2, а).

Напряжение на образец подавалось от цифро-аналогового преобразователя DAC через последовательно включенное постоянное сопротивление  $R_d$ , много меньшее сопротивления образца. Электропроводность  $S$  образца вычислялся как  $S = I/U_b$ , где  $U_b$  — напряжение на образце, между никелевым и платиновым контактами, измеряемое при помощи аналого-цифрового преобразователя ADC<sub>2</sub>, а  $I$  — ток через образец, который вычислялся из падения напряжения на сопротивлении  $R_d$ , измеряемом при помощи аналого-цифрового преобразователя ADC<sub>1</sub>. Для измерения дифференциальной (динамической) электропроводности образца, на него помимо постоянного напряжения подавалось (при помощи DAC) небольшое напряжение на частоте 30 Hz. Динамическая электропроводность  $S_d$  образца вычислялся

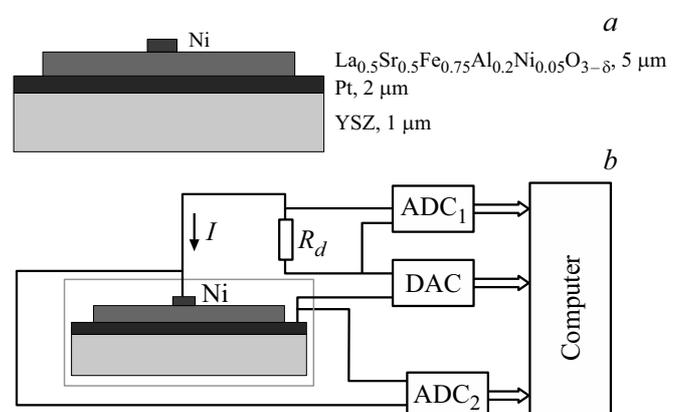


Рис. 2. Схема образцов (а) и установки (b) для измерения электропроводности.

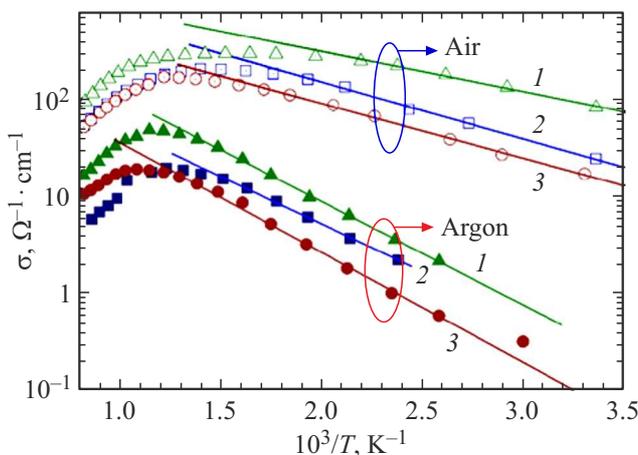
**Таблица 2.** Значения энергии активации  $E_a$  и предэкспоненциального фактора  $\sigma_0$ , вычисленные из температурной зависимости удельной электропроводности при  $T < 500^\circ\text{C}$  при охлаждении образцов в воздухе и в аргоне

Состав образца	В воздухе	В сухом аргоне
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	$E_a = 0.08 \pm 0.01 \text{ eV}$ , $\sigma_0 = 2053 \pm 3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$E_a = 0.21 \pm 0.01 \text{ eV}$ , $\sigma_0 = 1163 \pm 3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$E_a = 0.12 \pm 0.02 \text{ eV}$ , $\sigma_0 = 2180 \pm 4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$E_a = 0.19 \pm 0.01 \text{ eV}$ , $\sigma_0 = 454 \pm 3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	$E_a = 0.11 \pm 0.01 \text{ eV}$ , $\sigma_0 = 1188 \pm 3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$E_a = 0.22 \pm 0.02 \text{ eV}$ , $\sigma_0 = 472 \pm 3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

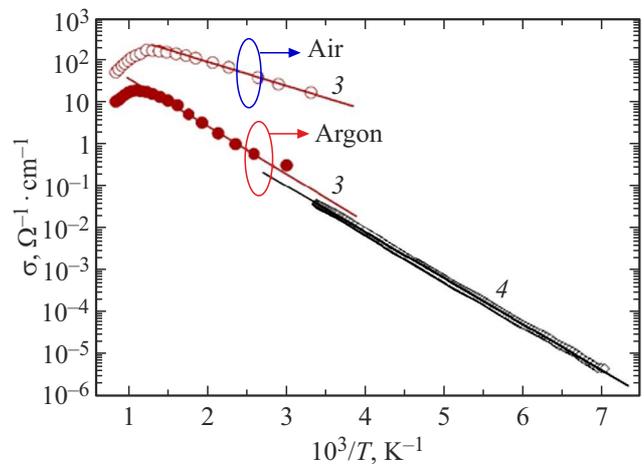
как  $S_d = \Delta I / \Delta U_b$ , где  $\Delta U_b$  и  $\Delta I$  — фурье-компоненты напряжения и тока на частоте 30 Hz, вычисляемые компьютером по данным, поступающим с ADC<sub>2</sub> и ADC<sub>1</sub>.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 изображены температурные зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ) для синтезированных материалов, измеренные при медленном охлаждении образцов в воздухе (незакрашенные символы) и в сухом аргоне (закрашенные символы). Интерпретация результатов такого рода измерений в перовскитоподобных ферритах лантана-стронция обсуждалась ранее во многих работах [26–38,30]. Было показано, что ионный вклад в общую электропроводность таких материалов в данном интервале температур пренебрежимо мал по сравнению с током квази-свободных дырок в валентной зоне. Уменьшение электропроводности с ростом температуры, наблюдаемое в диапазоне высоких температур,  $T > 600^\circ\text{C}$  ( $T > 833 \text{ K}$ ), происходит из-за экспоненциального роста



**Рис. 3.** Температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах  $\log(\sigma)$  от  $1000/T$  для  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  (1 — треугольники),  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (2 — квадраты) и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (3 — круги), измеренные при медленном охлаждении в потоке воздуха (незаполненные символы) и в потоке сухого аргона (заполненные символы).



**Рис. 4.** Сравнение проводимости тонкого слоя  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , толщиной  $5 \mu\text{m}$  нанесенного на YSZ (без Pt слоя) с объемной проводимостью керамики  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере воздуха (незакрашенные круги) и аргона (закрашенные круги).

концентрации вакансий кислорода при нагревании, что приводит к снижению концентрации дырок в валентной зоне и уменьшению их подвижности. Тот же фактор отвечает за снижение электропроводности при выдержке образца при высокой температуре в атмосфере аргона по сравнению с воздухом.

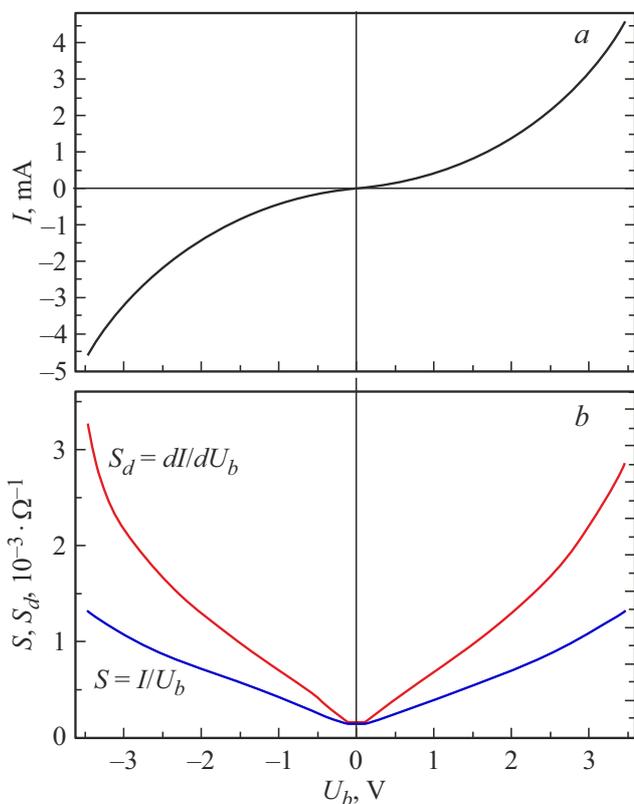
При температурах ниже  $T < 450^\circ\text{C}$  ( $T < 723 \text{ K}$ ) кислородный обмен между образцом и атмосферой практически прекращается, и концентрация кислородных вакансий при понижении температуры остается постоянной. В этом случае температурная зависимость электропроводности носит типичный для полупроводников термически активированный характер.

В табл. 2 приведены значения энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанные по наклону прямых линий на рис. 3, соответствующих зависимостям:  $\sigma = \sigma_0^* \exp(-E_a/kT)$ .

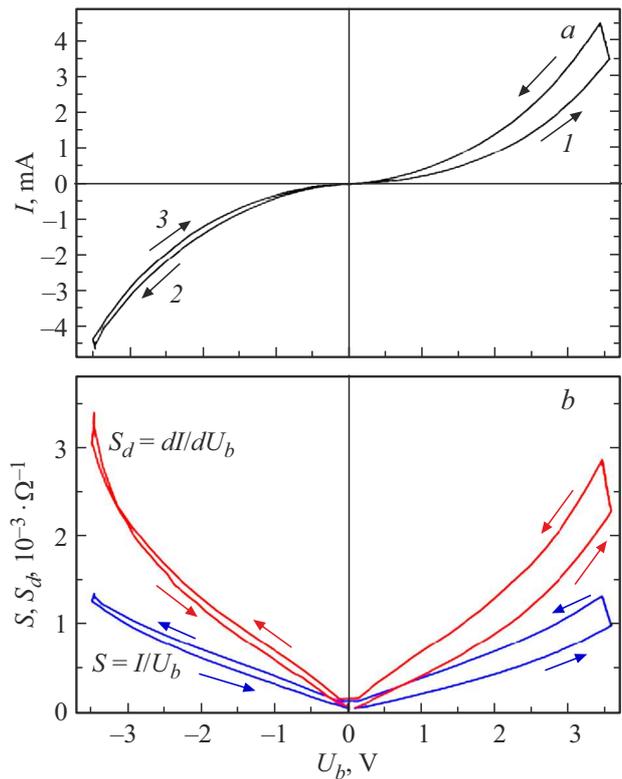
Все экспериментальные данные, приведенные ниже, соответствуют образцам состава  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , поскольку он характеризуется наиболее низкой проводимостью в исследованной серии составов.

На рис. 4 сравнивается удельная электропроводность слоя  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  толщиной  $5\ \mu\text{m}$ , нанесенного на подложку YSZ без подслоя Pt и быстро охлажденного (закаленного) после спекания при  $T = 950^\circ\text{C}$  (1223 K), и данные по объемной проводимости объемной керамики того же состава из рис. 3. Проводимость измерялась вдоль слоя с использованием четырех контактов из Ni. Результаты хорошо согласуются с объемной электропроводностью керамики  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , измеренной при медленном охлаждении в аргоне. Энергия активации составляет  $0.21\ \text{eV}$ . Тот факт, что  $E_a$  постоянна в таком широком диапазоне температур, указывает на то, что фазовых переходов не происходит и механизм проводимости остается неизменным.

На рис. 5 представлены зависимость тока  $I$ , а также статической и динамической электропроводности  $S = I/U_b$  и  $S_d = dI/dU_b$  от напряжения на образце  $U_b$ , измеренные на модельной гетероструктуре (см. рис. 2, a)  $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ni}$ , в режиме быстрого сканирования ( $0.35\ \text{V/s}$ ) при  $T = 296\ \text{K}$ . Хорошо видно, что вольт-амперные характеристики сильно нелинейны. При быстром сканировании вверх и вниз по напряжению заметного гистерезиса не наблюдается.



**Рис. 5.** Зависимость тока  $I$  от напряжения на образце  $U_b$  для модельной гетероструктуры  $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ni}$  (a), и зависимости электропроводности  $S = I/U_b$  и  $S_d = dI/dU_b$  (b), измеренные в режиме быстрого сканирования ( $0.35\ \text{V/s}$ ).  $T = 296\ \text{K}$ .

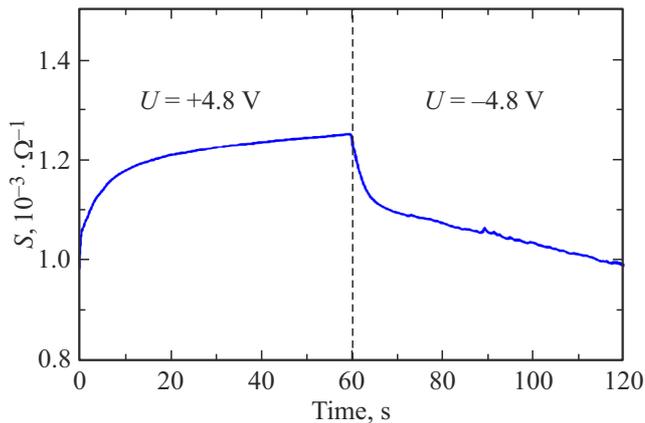


**Рис. 6.** Зависимость тока  $I$  от  $U_b$  на образце  $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ni}$  (a), и зависимости его электропроводности  $S = I/U_b$  и  $S_d = dI/dU_b$  (b), измеренные в режиме сканирования  $U_b$  в течение 10 s от 0 до  $+3.5\ \text{V}$ , затем ожидание 60 s при  $U_b = 3.5\ \text{V}$ , затем 10 s сканирование от  $+3.5$  до  $-3.5\ \text{V}$ , выдержка 60 s и сканирование 10 s от  $-3.5$  до 0 V,  $T = 296\ \text{K}$ .

На рис. 6 показаны аналогичные вольт-амперные характеристики и зависимости статической и динамической электропроводности  $S = I/U_b$  и  $S_d = dI/dU_b$  от напряжения  $U_b$ , для того же образца, но на этот раз измеренные с остановками по 60 s при максимальном положительном и отрицательном напряжениях. Хорошо видно, что ожидание при  $U_b = +3.5\ \text{V}$  приводит к росту электропроводности, тогда как изменение полярности и ожидание при  $U_b = -3.5\ \text{V}$  приводит к восстановлению исходной характеристики.

Существенно, что возрастание и уменьшение электропроводности происходит плавно по времени и величину изменения можно контролировать путем изменения времени приложения напряжения. Это проиллюстрировано на рис. 7, где показана кинетика процесса „записи“ и „стирания“. В момент времени  $t = 0$  было приложено напряжение  $U_b = +4.8\ \text{V}$ , что привело к монотонному росту электропроводности  $S = I/U_b$ , а в момент  $t = 60\ \text{s}$  было приложено напряжение  $U_b = -4.8\ \text{V}$ , которое вызвало монотонное уменьшение проводимости. Таким образом, мы имеем „аналоговый“ мемристорный эффект.

Можно предположить, что природа наблюдаемого гистерезиса и эффекта „памяти“ связана с перераспреде-



**Рис. 7.** Зависимость электропроводности  $S = I/U_b$  образца от времени  $t$  при приложении в момент  $t = 0$  напряжения  $+4.8$  В, а в момент  $t = 60$  с напряжение  $-4.8$  В.

нием вакансий кислорода под действием приложенного электрического поля. Поскольку концентрация подвижных носителей заряда (электронных дырок в валентной зоне) напрямую связана с концентрацией кислородных вакансий, их перераспределение приводит к изменениям проводимости. Наблюдающееся отсутствие симметрии образца относительно знака электрического поля связано, вероятно, с частичным окислением никелевого электрода, что приводит к локальному увеличению вакансий кислорода вблизи него. Таким образом, Ni-электрод вероятно может действовать как „кислородный буфер“ из-за обратимого окисления и восстановления никеля. Однако, это плохой и медленный буфер для кислородных вакансий. Кроме того, большие характерные времена переключения связаны с большой толщиной образца.

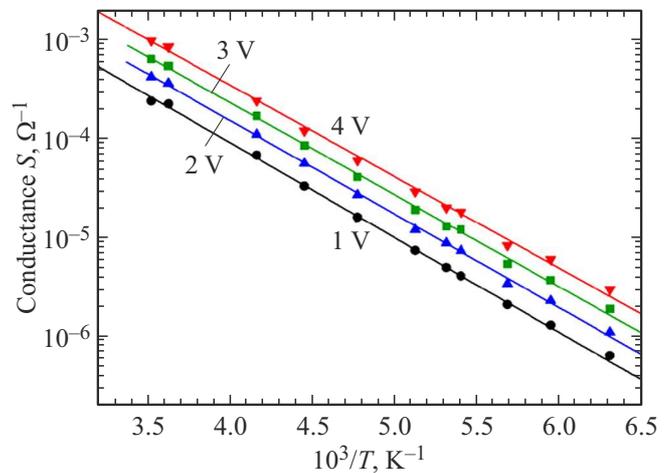
Чтобы сократить характерное время переходного процесса и увеличить относительное изменение электропроводности при переключении, мы в дальнейшем планируем нарушить симметрию системы не с помощью использования никеля, а за счет создания гетероструктуры из двух слоев с разным соотношением La/Sr, что должно привести к разным концентрациям кислородных вакансий в них. По нашим ожиданиям, тогда переключение будет происходить за счет перераспределения вакансий за счет их дрейфа между слоями. Кроме того, с целью уменьшения характерных времен переключения, мы планируем существенно уменьшить толщину слоев за счет использования вакуумного напыления.

С целью исследования причин наблюдаемой нелинейности вольт-амперных характеристик, мы измерили их при различных температурах, используя быстрое сканирование напряжения, чтобы избежать эффектов, связанных с перераспределением кислородных вакансий. На рис. 8 представлены температурные зависимости проводимости  $S(T)$  исследуемого образца при различных приложенных напряжениях  $U_b$ .

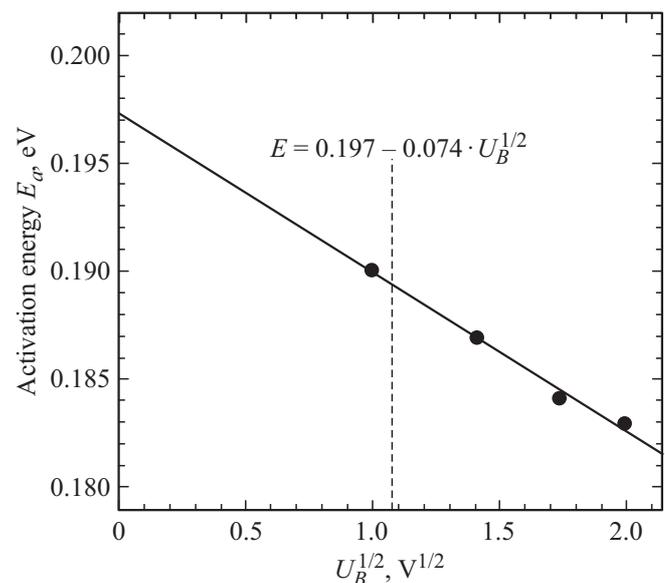
Экспериментальные данные хорошо описываются зависимостями  $S = S_0^* \exp(-E_a/kT)$ , показанными на рис. 8 прямыми линиями. На рис. 9 показана зависимость энергии активации  $E_a$ , рассчитанной из наклона прямых на рис. 8, как функция от  $U_b^{1/2}$ . Экспериментальные точки хорошо укладываются на зависимость  $E_a = 0.197 \text{ eV} + 0.0074 \cdot U_b^{1/2} (\text{eV})$ , показанную на рис. 9 прямой линией.

Наиболее вероятной причиной понижения энергии активации, пропорционального квадратному корню электрического поля, является хорошо известный эффект Пула–Френкеля.

Эффекта Пула–Френкеля заключается в уменьшении энергии тепловой активации дырок, локализованных на ловушках (в нашем случае на вакансиях кислорода), в



**Рис. 8.** Зависимости электропроводности образца от температуры в Аррениусовских координатах, измеренные при напряжениях  $U_b = 1, 2, 3$  и  $4$  В.



**Рис. 9.** Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости электропроводности, как функция от  $U_b^{1/2}$ .

валентную зону под влиянием внешнего электрического поля  $\mathcal{E} = U_B/d$ , где  $d$  — толщина образца ( $5-10 \mu\text{m}$ ). Эффект Пула–Френкеля часто можно наблюдать для дефектов с глубокими уровнями в полупроводниках (см. например, [31]). В случае кулоновского поля вокруг дефекта  $U(r) = -e^2/\epsilon r$ , где  $e$  — заряд электрона, а  $\epsilon$  — эффективная диэлектрическая проницаемость, во внешнем поле  $\mathcal{E}$  энергия захваченной на дефект дырки может быть выражена как

$$U(x) = -e^2/(x^*\epsilon) - e\mathcal{E}^*x, \quad (1)$$

где  $x$  — расстояние по направлению поля. Энергия термической активации дырки в валентную зону определяется энергией в седловой точке  $x = x_0$  этого потенциала, соответствующей нулю производной

$$dU/dx = e^2/(x_0^{*2}\epsilon) - \mathcal{E}^*e = 0. \quad (2)$$

Отсюда следует, что  $x_0 = (e/(\mathcal{E}^*\epsilon))^{1/2}$ , а уменьшение термической энергии активации электрическим полем составит

$$\Delta E_a = U(\mathcal{E}) - U(0) = -e^*(e\mathcal{E}/\epsilon)^{1/2} = -\beta^*(U_b)^{1/2}. \quad (3)$$

Эффективная диэлектрическая постоянная, рассчитанная из ёмкости нашего образца, измеренной при 1 МГц, равна  $\epsilon \approx 4$ . Тогда для  $d = 5 \mu\text{m}$  значение  $\beta$  должно быть порядка

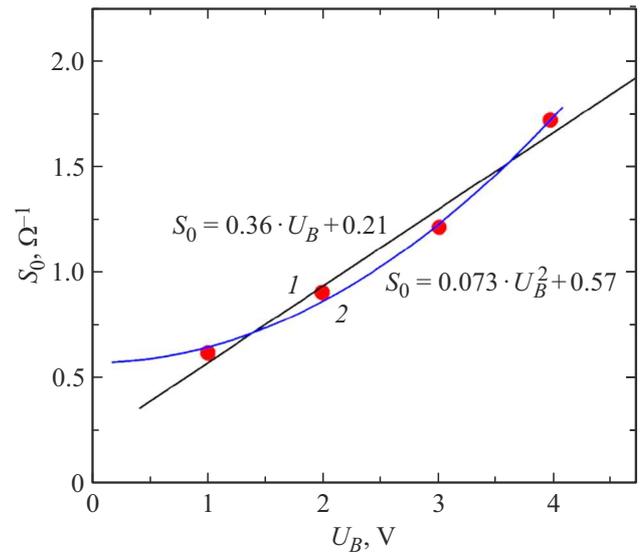
$$\beta = e^*(e/d\epsilon)^{1/2} \approx 0.0085 [\text{eV}^{1/2}]. \quad (4)$$

Эта оценка также должна быть справедлива и для уменьшения энергии активации прыжков дырок в случайном кулоновском потенциале в валентной зоне, связанным со случайным распределением ионов La и Sr в подрешетке A, а также Fe, Al и Ni в подрешетке B перовскита. Понятно, что энергия активации электропроводности есть сумма энергии активации для концентрации дырок в валентной зоне и энергии активации для их диффузии в валентной зоне.

Как мы видим, экспериментальная величина  $\beta = 0.0074 [\text{eV}^{1/2}]$  достаточно близка к расчетной величине  $0.0085 [\text{eV}^{1/2}]$  что указывает на то, что эффект Пула–Френкеля дает заметный вклад в наблюдаемую нелинейность электропроводности. Поскольку  $S = S_0^* \exp(-E_a/kT)$ , уменьшение  $E_a$  с ростом напряжения  $U_b$  приводит к существенному росту электропроводности.

Однако, только лишь эффект Пула–Френкеля не может полностью объяснить наблюдаемую нелинейность электропроводности. Это следует из рис. 10, на котором представлена зависимость величины предэкспоненциального фактора  $S_0$  от  $U_b$ , вычисленная из данных рис. 8.

Как видно из рис. 10, величина  $S_0$  весьма сильно растет с ростом напряжения  $U_b$  и может быть описана достаточно хорошо как линейной зависимостью  $S_0 = 0.21 + 0.36^*U_b$ , так и квадратичной зависимостью  $S_0 = 0.57 + 0.073^*U_b^2$ .



**Рис. 10.** Зависимость  $S_0$  от  $U_b$ , где  $S_0$  — значения предэкспоненциального фактора, вычисленные из данных рис. 8 для разных значений  $U_b$ .

Эффект Пула–Френкеля не предполагает наблюдаемый рост  $S_0$  с электрическим полем. Мы полагаем, что электрическое поле частично разрушает локализацию дырок в валентной зоне, вызванную существующими в образце флуктуациями состава. Это приводит к увеличению эффективной подвижности дырок и росту  $S$ .

## 4. Заключение

Впервые исследована электропроводность и эффекты памяти в тонких слоях перовскитоподобного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . Было показано, что модельные гетероструктуры, содержащие один слой  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  толщиной  $5-10 \mu\text{m}$  между электродами Pt и Ni, демонстрируют аналоговый мемристорный эффект, т.е. плавное обратимое увеличение электропроводности при приложении электрического поля одной полярности и уменьшение электропроводности при приложении электрического поля противоположной полярности. Мы полагаем, что наблюдаемый эффект обусловлен изменением локальной концентрации вакансий кислорода за счет их дрейфа в электрическом поле. Система оказалась устойчивой относительно роста в ней металлических дендритов. Сильная нелинейность вольтамперных характеристик может быть частично объяснена уменьшением энергии термической активации захваченных на кислородные вакансии дырок за счет эффекта Пула–Френкеля, что приводит к росту концентрации дырок в валентной зоне при увеличении электрического поля. Помимо этого электрическое поле приводит к увеличению предэкспоненциального фактора температурной зависимости электропроводности, что вероятно говорит об увеличении

эффективной подвижности дырок за счет частичного подавления их локализации. Таким образом, перовскиты на основе феррита лантана-стронция можно рассматривать в качестве перспективных исходных материалов для аналоговых мемристоров. Чтобы сократить характерное время переключения и увеличить относительное изменение электропроводности при переключении, мы в дальнейшем планируем использовать гетероструктуры из двух слоев феррита с разным соотношением La/Sr, что должно привести к разным концентрациям кислородных вакансий в них. Кроме того, с целью ускорения переключения, мы планируем существенно уменьшить толщину слоев за счет использования вакуумного напыления.

### Финансирование работы

Работа частично поддержана ИФТТ РАН — российскими государственными контрактами. Измерения электропроводности проводились в рамках проекта № 17-79-30071, поддержанного Российским научным фондом.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Prezioso, F. Merrih-Bayat, B.D. Hoskins, G.C. Adam, K.K. Likharev, D.B. Strukov. *Nature* **521**, 7550, 61 (2015).
- [2] W. Zhang, B. Gao, J. Tang, P. Yao, S. Yu, M-F. Chang, H.-J. Yoo, H. Qian, H. Wu. *Nature Electronics* **3**, 7, 371 (2020).
- [3] M.A. Zidan, J.P. Strachan, W.D. Lu. *Nature Electronics* **1**, 1, 22 (2018).
- [4] B. Kim, S. Jo, W. Sun, H. Shin. *J. Nanosci. Nanotechnology* **19**, 10, 6703 (2019).
- [5] В.А. Чеснаков, В.В. Кведер. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 210 (1993).
- [6] D. Xu, X.N. Shangguan, S.M. Wang, H.T. Cao, L.Y. Liang, H.L. Zhang, J.H. Gao, W.M. Long, J.R. Wang, F. Zhuge. *AIP Advances* **7**, 2, 025102 (2017).
- [7] O. Kavehei, A. Iqbal, Y.S. Kim, K. Eshraghian, S.F. Al-Sarawi, D. Abbott. *Proc. Royal Society A* **466**, 2120, 2175 (2010).
- [8] N.I. Mou, Y. Zhang, P. Pai, M. Tabib-Azar. *Solid-State Electron.* **127**, 20 (2017).
- [9] Z.-M. Liao, C. Hou, Q. Zhao, D.-S. Wang, Y.-D. Li, D.-P. Yu. *Small* **5**, 21, 2377 (2009).
- [10] F. Gul. *Ceram. Int.* **44**, 11417 (2018).
- [11] M.K. Rahmani, B.-D. Yang, H.W. Kim, H. Kim, M.H. Kang. *Semicond. Sci. Technol.* **36**, 095031 (2021).
- [12] G. Zhou, X. Yang, L. Xiao, B. Sun, A. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 163506 (2019).
- [13] L. Jamilpanah, I. Khademi, J.S. Gharehbagh, S.A. Mohseni, S.M. Mohseni. *J. Alloys Comp.* **835**, 155291 (2020).
- [14] O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina, A.A. Lotin, V.A. Mikhalevsky, O.D. Khramova, E.A. Cherebylo, V.Ya. Panchenko. *J. Surf. Investigat.: X-ray, Synchrotron Neutron Techniques* **12**, 2, 322 (2018).
- [15] R. Bruchhaus, R. Waser. *Thin Film Metal-Oxides*. Springer US, Boston, MA (2010). 131 с.
- [16] J.L.M. Rupp, P. Reinhard, D. Pergolesi, Th. Ryll, R. Tolke, E. Traversa. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 012101 (2012).
- [17] Y.V. Pershin, M. Di Ventra. *Adv. Phys.* **60**, 145 (2011).
- [18] A.A. Felix, J.L.M. Rupp, J.A. Varela, M.O. Orlandi. *J. Appl. Phys.* **112**, 054512 (2012).
- [19] Y. Li, J. Chu, W. Duan, G. Cai, X. Fan, X. Wang, G. Wang, Y. Pei. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 29, 24598 (2018).
- [20] M.M. Góis, M.A. Macêdo. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31**, 5692 (2020).
- [21] A. Markeev, A. Chouprik, K. Egorov, Yu. Lebedinskii, A. Zenkevich, O. Orlov. *Microelectron. Eng.* **109**, 342 (2013).
- [22] X. Yan, J. Zhao, S. Liu, Zh. Zhou, Q. Liu, J. Chen, X.Y. Liu. *Adv. Functional Mater.* **28**, 1705320 (2018).
- [23] E. Yoo, M. Lyu, J.-H. Yun, Ch. Kang, Y. Choi, L. Wang. *J. Mater. Chem. C* **4**, (2016).
- [24] J.-H. Ryu, F. Hussain, Ch. Mahata, M. Ismail, Y. Abbas, M.-H. Kim, Ch. Choi, B.-G. Park, S. Kim. *Appl. Surf. Sci.* **529**, 147167 (2020).
- [25] L. Wang, Y. Du, P.V. Sushko, M.E. Bowden, K.A. Stoerzinger, S.M. Heald, M.D. Scafetta, T.C. Kaspar, S.A. Chambers. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 025401 (2019).
- [26] V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, M.V. Patrakeev, E.V. Tsipis, A.P. Viskup, V.A. Kolotygin, A.A. Yaremchenko, A.L. Shaula, E.A. Kiselev, J.C. Waerenborgh. *Chem. Mater.* **20**, 20, 6457 (2008).
- [27] V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, A.P. Viskup, S.O. Yakovlev, M.V. Patrakeev, P. Gacyszynski, I.P. Marozau, A.A. Yaremchenko, A.L. Shaula, V.V. Samakhval. *J. Solid State Chem.* **179**, 1273 (2006).
- [28] V.V. Kharton, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, A.V. Kovalevsky, Y.V. Pivak, P. Gaczyński, A.A. Markov, A.A. Yaremchenko. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 355 (2007).
- [29] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos. *Mater. Lett.* **10**, 6 (1990).
- [30] E.V. Tsipis, E.A. Kiselev, V.A. Kolotygin, J.C. Waerenborgh, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton. *Solid State Ionics* **179**, 2170 (2008).
- [31] O. Mitrofanov, M. Manfra. *J. Appl. Phys.* **95**, 11, 6414 (2004).

Редактор Д.В. Жуманов