

PACS: 72.80.-r, 73.43.Cd, 73.40.-c, 73.50.-h

И.В. Бойло

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА КИСЛОРОДА В ЛАНТАН-КАЛЬЦИЕВОМ МАНГАНИТЕ НА ЧАСТОТНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОЩАДИ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК–НАПРЯЖЕНИЕ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2019 года

На основе уравнения непрерывности для подвижных вакансий кислорода выполнено моделирование частотной зависимости петли гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах металл–лантан-кальциевый манганит–металл. Обнаружено, что по мере увеличения начальной концентрации вакансий в пленке манганита характер частотной зависимости площади петли гистерезиса претерпевает изменения. При этом, чем выше содержание кислородных вакансий, тем больше ширина пика на частотной зависимости площади.

Ключевые слова: дефицит кислорода, лантан-кальциевый манганит, эффект памяти, величина гистерезиса

Введение

В настоящее время продолжается активная разработка новых видов энергонезависимой памяти [1]. В связи с современными требованиями к скорости переключений при низких энергетических затратах задача создания электронных устройств на основе манганитов, включающая в себя управление скоростью и величиной эффекта резистивных переключений, на сегодняшний день остается актуальной.

Лантан-кальциевый манганит – материал, проявляющий значительный эффект памяти при комнатной температуре [2–5]. В зависимости от природы и условий формирования получают образцы с различным содержанием кислорода. Многочисленные исследования (см., напр., [6,7]) свидетельствуют о взаимосвязи электрических свойств манганита и дефицита кислорода в нем.

Транспортные свойства лантан-кальциевых манганитов формируются балансом двух конкурирующих механизмов – взаимодействием двойного обмена и поляронной прыжковой проводимостью. Основным механизмом проводимости при этом является поляронный, наряду с которым существует также металлическая проводимость. Поэтому следует ожидать, что электрические свойства данного материала будут похожи на свойства полупроводника. В тех местах решетки, где присутствуют вакансии кислорода, четырехвалентный марганец переходит в трехвалентное состояние, и механизм

двойного обмена нарушается, увеличивая локальное сопротивление материала. Несмотря на то, что в таком составе еще имеется взаимодействие двойного обмена, поляронный механизм проводимости преобладает. Для состава без четырехвалентного марганца металлическая проводимость отсутствует, поэтому материал является изолятором.

Можно предположить, что содержание кислорода сильно влияет на величину эффекта резистивных переключений, другими словами, что площадь петли гистерезиса электрический ток–напряжение в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO) определяется количеством кислородных вакансий δ , влияющих на степень окисления марганца и формирующих соответственно удельное электросопротивление лантан-кальциевого манганита. Исходя из этого предположения, для получения наибольшего эффекта памяти необходимо использовать манганиты с оптимальным содержанием кислорода.

В работе [8] обнаружено, что при фиксированной частоте подаваемого сигнала с ростом концентрации вакансий увеличивается разность между высоким и низким электрическим сопротивлением гетероструктуры на основе LCMO. Необходимость более детального исследования роли начального содержания кислорода в пленке манганита обусловлена характером, который носит его проводимость.

Частотная зависимость площади петли гистерезиса в гетероструктуре также имеет большое практическое значение, поскольку связывает эффект памяти с частотой переключений. У идеального мемристора [9] площадь зависит от частоты квадратично [10,11]. Аналитические выражения для гистерезиса вольт-амперных характеристик были получены также в работе [12] в рамках модели, предложенной ранее авторами [13]. Моделирование частотной зависимости положительной и отрицательной площадей петли гистерезиса для гетероструктуры на основе LCMO с дефицитом кислорода представлено в работе [14].

Настоящая работа базируется на моделировании резистивных переключений с позиции формирования и движения ударной волны кислородных вакансий. Модель позволяет исследовать влияние дефицита кислорода в пленке лантан-кальциевого манганита на величину эффекта памяти.

1. Механизм переключения электрического сопротивления в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита

Авторы работы [15] обнаружили, что переключение электрического сопротивления в гетероструктурах на основе манганитов сопровождается формированием и движением ударной волны концентрации вакансий кислорода в пленке. Распределение вакансий внутри пленки манганита оказывает сильное влияние на электросопротивление материала вследствие нелинейной зависимости локального сопротивления от концентрации кислородных вакансий. Создавая различные распределения вакансий, при помощи прохо-

дыщего через пленку электрического тока можно записывать, стирать и считывать информацию.

Поток вакансий может быть двух типов – диффузионным и дрейфовым. Диффузия определяется как движение вакансий из областей с высокой концентрацией в области с низкой концентрацией вдоль пространственной координаты x и выражается через первый закон Фика $j_{\text{diff}} = -D\partial_x c$, где D – коэффициент диффузии, постоянный при данной температуре T , c – концентрация подвижных кислородных вакансий.

Воздействие переменного электрического поля E вызывает дрейфовый поток $j_{\text{drift}} = c(c_{\text{max}} - c)v$, где c_{max} – максимальная концентрация подвижных вакансий. Скорость движения [8,16]:

$$v = av \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qaE}{k_B T}\right) \quad (1)$$

(где k_B – постоянная Больцмана) обусловлена характером движения вакансий, несущих заряд q , которые с частотой попыток v пытаются преодолеть энергетический барьер $E_A \pm \Delta E$ и переместиться на расстояние a в определенном направлении. Величина барьера задается энергией активации E_A , сниженной на величину $\Delta E = qaE$ внешним электрическим полем.

Поскольку взаимосвязь напряженности электрического поля E с электрическим током I определяется законом Ома $E = \rho(c)I$ (где ρ – локальное значение удельного сопротивления образца), электрический ток I вызывает изменение концентрации вакансий. В данной работе исследуется случай прохождения через пленку периодического тока, зависящего от времени как $I(t) = I_{\text{max}} \text{sn}(4(t/T_0)K(m)|m)$, где I_{max} – амплитуда электрического тока, $\text{sn}(u|m)$ – эллиптический синус Якоби, T_0 – период подаваемого сигнала, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. При $m = 0$ эта зависимость является гармонической, а при $m \rightarrow 1$ представляет собой цепочку прямоугольных импульсов. В дальнейшем используется значение параметра $m = 0.999$.

Обозначим через $t \rightarrow t/T_0$, $x \rightarrow x/d$, $I(t) \rightarrow I(t)/I_{\text{max}}$ безразмерные переменные: время t , пространственную координату x и ток I соответственно, а также концентрацию $c \rightarrow c/c_{\text{max}}$. Уравнение непрерывности для подвижных вакансий кислорода $\partial_t c(t, x) + \nabla j(t, x) = 0$ в случае малых электрических полей $qaE \ll k_B T$ можно представить в виде

$$\partial_t c + 2\gamma_1 \gamma_2 I(t) f(c) \partial_x c = \gamma_1 \partial_{xx} c. \quad (2)$$

Здесь $\gamma_1 = DT_0/d^2$, $\gamma_2 = dq\rho_0 I_{\text{max}}/k_B T$, $f(c) = c_{\text{max}} \partial_x (c(1-c)\rho(c))$, где ρ – удельное сопротивление, $\rho \rightarrow \rho/\rho_0$, ρ_0 – сопротивление образца при $\delta = 0$.

В дальнейшем обозначим через c_{metal} концентрацию вакансий, при которой происходит фазовый переход полупроводник–металл. Затем предполо-

жим, что максимальная концентрация подвижных вакансий кислорода $c_{\max} = \delta_{\max} - c_{\text{metal}}$. Она составляет $0.15 - c_{\text{metal}}$ на формульную единицу. При этом максимальная концентрация кислородных вакансий δ_{\max} в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ равна половине количества ионов Ca^{2+} , т.е. 0.15 на формульную единицу. Именно это количество вакансий необходимо для восстановления электронейтральности при замене трехвалентного редкоземельного иона La двухвалентным ионом Ca [17].

Предположим, что удельное сопротивление LCMO подчиняется следующему закону [14]:

$$\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c). \quad (3)$$

Константы $\alpha_1 \sim 1.4$ и $\alpha_2 \sim 5.2$ определяются на основании температурной зависимости удельного электросопротивления для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ с концентрацией кислородных вакансий $\delta = 0, 0.01, 0.025$ из эксперимента [7]. При увеличении δ локальные значения удельного сопротивления выходят на насыщение. Такое же поведение характерно для кобальтитов [18].

Для решения уравнения (2) необходимо наложить дополнительные условия на границах пленки. Предположим, что верхний (правый) электрод прозрачен для диффузии кислорода (этому условию удовлетворяет такой металл, как платина):

$$c(t, x)|_{x=d} = c_0, \quad (4)$$

а поток вакансий через нижний (левый) электрод, соответствующий границе с подложкой (например, из легко окисляющегося алюминия):

$$j(t, x)|_{x=0} = 0. \quad (5)$$

Рассмотренная задача имеет решение в виде ударной волны. Такое решение может быть получено на основе метода динамически адаптивных сеток, который подробно описан в [19]. Адаптивные сетки повышают точность и эффективность численного решения. Но главная причина использования данного метода в задаче моделирования пространственно-временного распределения вакансий в пленке манганита состоит в том, что такой подход позволяет исследовать необходимый диапазон изменений параметра γ_1 в нелинейном уравнении (2).

Отличие от работ [8,16] состоит, в частности, в том, что при достаточно больших концентрациях вакансий кислорода необходимо учитывать множитель $(c_{\max} - c)$ в выражении для дрейфового тока j_{drift} , вследствие чего задача становится более сложной, и возникает необходимость сгустить узлы расчетной сетки в области больших градиентов концентрации. В настоящей работе имелась возможность регулировать расстановку узлов расчетной сетки, тогда как ранее численный расчет проводился на равномерной сетке [8,16].

2. Особенности частотной зависимости площади петли гистерезиса в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита с различным содержанием кислородных вакансий

Решение задачи о пространственно-временном распределении кислородных вакансий, рассмотренной в предыдущем разделе, позволит определить величину гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах на основе LCMO.

Представим начальное пространственно-однородное распределение концентрации вакансий в виде $c(t, x)|_{t=0} = c_0$; такое же значение концентрации c_0 на правой границе. Данная конфигурация соответствует термодинамическому равновесию в отсутствие тока.

Частота подаваемого электрического сигнала входит в параметр $\gamma_1 \sim 1/\omega$ уравнения (2). При некотором значении частоты площадь петли гистерезиса будет максимальна. Значение второго коэффициента γ_2 можно подобрать исходя из экспериментально наблюдаемых значений напряжения, при котором происходит переключение состояний в LCMO [3–5].

При фиксированном значении коэффициента γ_2 для каждого состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ вычислим пространственно-временные распределения концентрации вакансий кислорода $c(x, t)$. Из них легко рассчитать полное сопротивление гетероструктуры:

$$R(t) = \int_0^d \rho(c(t, x)) dx, \quad (6)$$

а значит, и падение напряжения на ней по закону Ома.

Полученные петли гистерезиса электрический ток I –напряжение V имеют вид «восьмерки», состоящей из двух частей – площадь одной из них положительная, а другой – отрицательная.

Площадь половинки петли гистерезиса, которая обходится по часовой стрелке, определим как

$$S(t) = \int_0^{V_{\max}} I(t) dV, \quad (7)$$

где V_{\max} – напряжение порядка нескольких вольт, при котором происходит переключение сопротивления в допированном кальцием манганите лантана при комнатных температурах [3–5].

Для вычисления положительной площади петли перейдем в формуле (7) к интегрированию по времени:

$$S(t) = \int_0^{T_0/2} I(t) \frac{dV}{dt} dt. \quad (8)$$

Для половинки петли гистерезиса, которая обходится против часовой стрелки, площадь принимает отрицательные значения и выражается следующей формулой:

$$S'(t) = \int_{T_0/2}^{T_0} I(t) \frac{dV}{dt} dt. \quad (9)$$

Влияние содержания кислородных вакансий в пленке LCMO на частотную зависимость площади петли гистерезиса можно проследить на рис. 1. При этом обратим внимание на широкий диапазон изменения параметра γ_1 . На рисунке видно, что, как установлено в [14], формы частотной зависимости положительной S и отрицательной S' площадей отличаются. Наблюдается наличие слабовыраженного излома на частотной зависимости площади положительной петли, а затем, при повышении частоты, площадь петли гистерезиса снижается до нуля. Последнее связано с менее глубоким проникновением ударной волны концентрации вакансий в пленку манганита. Частотная зависимость отрицательной площади имеет форму колокола. Такая структура наблюдается при всех рассмотренных значениях концентрации.

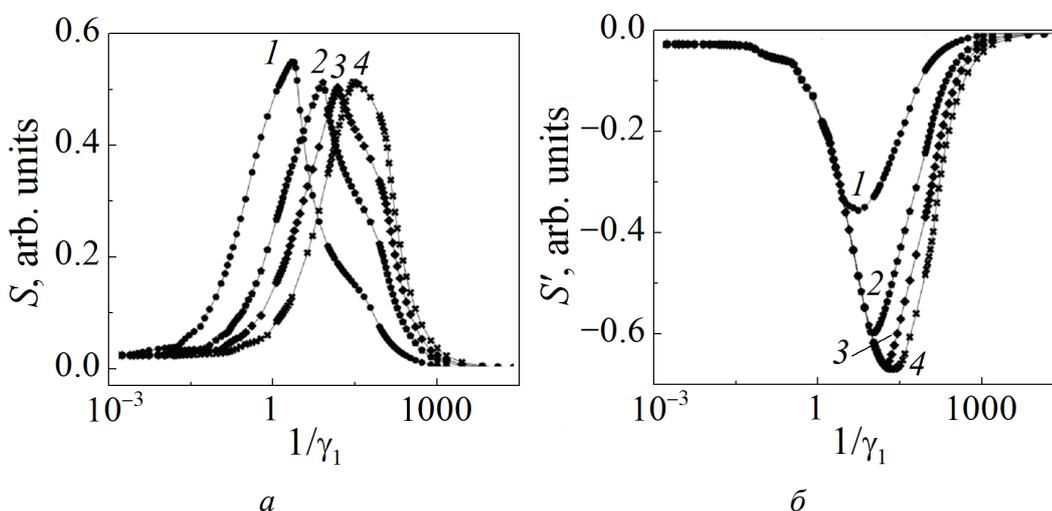


Рис. 1. Зависимость положительной S (а) и отрицательной S' (б) площадей петли гистерезиса от логарифмической частоты $\omega \sim 1/\gamma_1$ для различных значений начальной концентрации c_0 : 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.25

Как показано на рис. 1,а, на частотной зависимости положительной площади характерные максимумы имеются в области $\gamma_1 = 0.5, 0.125, 0.065, 0.0325$ (кривые 1, 2, 3, 4 соответственно). Если концентрация кислородных вакансий мала, как в случае при $c_0 = 0.05$, то наблюдается максимум с плавным переходом на хорошо выраженный излом. Графики, полученные для составов с $c_0 = 0.1$ и 0.15 (кривые 2, 3 соответственно), включают в себя один максимум и два слабовыраженных излома. Наблюдаемый излом представляет собой сглаженную ступеньку, движущуюся вверх с ростом концен-

трации вакансий кислорода в образце. Если же концентрация вакансий велика, как в случае при $c_0 = 0.25$, то наблюдается только хорошо выраженный максимум. В пленках с наибольшим содержанием вакансий излом не наблюдается, он совершенно сглажен.

Из рис. 1,а видно, что величина максимума на частотной зависимости положительной площади незначительно зависит от содержания кислорода. Однако частотная зависимость образца с $c_0 = 0.25$ заметно отличается от частотной зависимости других образцов: с ростом начальной концентрации вакансий кислорода в образце получаем структуру с одним максимумом.

По мере увеличения дефицита кислорода в пленке наблюдается сдвиг максимума в область более высоких частот. Это связано с тем, что необходимое условие максимума для каждого случая требует, в частности, чтобы ударная волна концентрации кислородных вакансий практически полностью проникала в образец [14]. С ростом их концентрации ударная волна приближается ко второй поверхности пленки при меньшем значении коэффициента γ_1 , и максимум на частотной зависимости появляется позже.

Поведение отрицательной площади аналогичное, но при этом вторая особенность (излом) отсутствует.

Как видно из рис. 1,б, модуль отрицательной площади при понижении параметра γ_1 медленно возрастает и проходит через максимум в районе точек $\gamma_1 = 0.2, 0.1, 0.06, 0.045$ (кривые 1, 2, 3, 4 соответственно). Его величина резко уменьшается до $|S'| \sim 0.36$ для состава с $c_0 = 0.05$, что почти в два раза меньше, чем для составов с $c_0 = 0.15$ и 0.25 , и возрастает до $|S'| \sim 0.61$ для состава с $c_0 = 0.1$.

Здесь также максимум сдвигается в сторону более высоких частот, и в максимуме значение отрицательной площади увеличивается с ростом концентрации кислородных вакансий в пленке. Значения γ_1 , которые соответствуют максимуму при $c_0 = 0.05$ и 0.1 , существенно разнятся. В то же время величины γ_1 , соответствующие максимальной площади S' , хотя и отличаются, но все же остаются близкими к величинам в пленках с начальным содержанием вакансий кислорода $c_0 = 0.15$ и 0.25 . Начало кривой $S(1/\gamma_1)$ для каждого состава совпадает. Форма кривой не изменяется.

Состав с начальной концентрацией вакансий $c_0 = 0.25$, который обладает максимальным значением площади петли гистерезиса, представляет наибольший интерес для исследования эффекта памяти.

Таким образом, величина дефицита кислорода в пленке является дополнительным фактором, который вносит существенный вклад в эффект памяти.

Заключение

В работе исследована частотная зависимость площади петли гистерезиса вольт-амперных характеристик при различном содержании кислородных вакансий в пленке $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$.

Результаты численного моделирования показали, что повышение концентрации вакансий практически не повлияло на величину максимума на час-

тотной зависимости положительной площади петли гистерезиса, однако привело к существенным изменениям максимальных значений отрицательной площади. Так, для состава с $c_0 = 0.05$ величина $|S'| \sim 0.36$, для состава с $c_0 = 0.1$ $|S'| \sim 0.61$. По-видимому, это обусловлено тем, что одна граница манганита с металлом закрыта для движения кислорода, а другая – открыта.

На частотной зависимости отрицательной площади петли гистерезиса наблюдается уширение пика. Таким образом, увеличивается область частот, для которых будет иметь место гистерезис вольт-амперных характеристик.

Увеличение начальной концентрации кислородных вакансий приводит к существенным изменениям в структуре частотной зависимости положительной площади петли гистерезиса. Типичная зависимость положительной площади от частоты претерпевает излом. Данная особенность проявляется в большей степени в составе с меньшей концентрацией вакансий кислорода и сглаживается по мере увеличения их начальной концентрации. На частотной зависимости положительной площади образца с самым высоким содержанием вакансий кислорода наблюдается лишь максимум. В последнем случае дефицит кислорода наиболее сказался на структуре частотной зависимости.

Установлено, что максимальное значение площади петли гистерезиса по мере увеличения концентрации вакансий сдвигается в область более высоких частот. Чувствительность величины гистерезиса к дефициту кислорода указывает на возможность контроля величины гистерезиса по составу пленок и открывает перспективу усиления эффекта памяти в электронных устройствах для хранения информации.

Для достижения максимального эффекта памяти необходимо учитывать, что удачная комбинация параметров электронных устройств (толщины пленки манганита d) и подаваемого сигнала (частоты или периода T_0), а также свойств материала (коэффициента диффузии D) позволит получить разнообразные значения коэффициента γ_1 и сделать эффект более выразительным.

Величина эффекта памяти зависит как от частоты подаваемого сигнала, так и от начальной концентрации кислородных вакансий в пленке манганита. Для получения требуемой величины эффекта можно использовать контролируемое содержание кислорода в пленке. Приготовление образцов с достаточно большим начальным содержанием вакансий кислорода позволит существенно улучшить эффект памяти электронных устройств на основе LCMO.

Анализ показывает, как с помощью начального распределения вакансий увеличить площадь петли гистерезиса вольт-амперных характеристик и, соответственно, оптимизировать отношение сопротивлений высоко- и низкорезистивного состояний гетероструктуры металл–манганит–металл. Большая разница электросопротивлений необходима для практического применения устройств на основе манганитов. Возможность контролировать начальную концентрацию кислородных вакансий в образце, а также частоту подаваемого электрического сигнала позволит улучшить электронные устройства на основе LCMO.

1. O. Tizno, A.R.J. Marshall, N. Fernández-Delgado, M. Herrera, S.I. Molina, M. Hayne, *Sci. Rep.* **9**, 8950 (2019).
2. D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 172102 (2006).
3. R. Dong, W.F. Xiang, D.S. Lee, S.J. Oh, D.J. Seong, S.H. Heo, H.J. Choi, M.J. Kwon, M. Chang, M. Jo, M. Hasan, H. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182118 (2007).
4. R. Yang, X.M. Li, W.D. Yu, X.D. Gao, D.S. Shang, L.D. Chen, *J. Appl. Phys.* **107**, 063703 (2010).
5. X.J. Liu, X.M. Li, Q. Wang, R. Yang, X. Cao, W.D. Yu, L.D. Chen, *Phys. Status Solidi A* **207**, 1204 (2010).
6. Л.И. Королева, Д.М. Защиринский, Т.М. Хапаева, Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан, Р. Шумчак, Б. Крзуманска, *ФТТ* **50**, 2201 (2008).
7. L. Malavasi, M.C. Mozzati, P. Ghigna, G. Chiodelli, C.B. Azzoni, G. Flor, Role of Point Defects on the Properties of Manganites (2004), arXiv:cond-mat. Mtrl-sci/0412606.
8. И.В. Бойло, *ФТВД* **28**, № 1, 96 (2018).
9. L. Chua, *IEEE Trans. Circuit Theory* **18**, 507 (1971).
10. Z. Biolek, D. Biolek, V. Biolková, *IEEE Trans. Circuits Syst. II Express Briefs* **59**, 607 (2012).
11. Z. Biolek, D. Biolek, V. Biolková, Z. Kolka, *International Journal of Circuit Theory and Applications* **44**, 1202 (2016).
12. P.S. Georgiou, S.N. Yaliraki, E.M. Drakakis, M. Barahona, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **468**, 2210 (2012).
13. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, *Nature* **453**, 80 (2008).
14. И.В. Бойло, *ФТВД* **29**, № 2, 87 (2019).
15. S. Tang, F. Tesler, F.G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljević, M. Rozenberg, *Phys. Rev.* **X6**, 011028 (2016).
16. I.V. Boylo, *Phys. Status Solidi* **B254**, 1600698 (2017).
17. Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3362 (1997).
18. J.R. Sun, H.W. Yeung, H. Li, K. Zhao, H.N. Chan, H.K. Wong, *J. Appl. Phys.* **90**, 2831 (2001), <https://doi.org/10.1063/1.1390500>.
19. J.G. Blom, P.A. Zegeling, *ACM Transactions on Mathematical Software* **20**, 194 (1994).

I.V. Boylo

INFLUENCE OF OXYGEN DEFICIENCY IN LANTHANUM CALCIUM MANGANITE ON THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE AREA OF THE ELECTRIC CURRENT–VOLTAGE HYSTERESIS LOOP

Based on the continuity equation for mobile oxygen vacancies, modeling of the frequency dependence of the hysteresis loop of current-voltage characteristics in metal–lanthanum calcium manganite–metal heterostructures has been implemented. It is found that the character of the frequency dependence of the hysteresis loop area is undergoing changes related to the increasing initial concentration of vacancies in the manganite film. Wherein, the larger is the oxygen-vacancy content, the wider is the peak on the frequency dependence of the area.

Keywords: oxygen deficiency, lanthanum calcium manganite, memory effect, hysteresis magnitude

Fig. 1. Dependence of the positive $S(a)$ and negative $S'(b)$ area of the hysteresis loop on the logarithmic frequency $\omega \sim 1/\gamma_1$ for different values of the initial concentration c_0 : 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.25