

PACS: 73.63.-b, 73.63.Rt, 85.30.Tv

И.В. Бойло

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ НА СМЕЩЕНИЕ МАКСИМУМА ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК–НАПРЯЖЕНИЕ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ДЕФИЦИТА КИСЛОРОДА В ЛАНТАН-КАЛЬЦИЕВОМ МАНГАНИТЕ

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

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2020 года

Исследован гистерезис вольт-амперных характеристик в гетероструктурах металл–манганит–металл. На основе пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита установлена взаимосвязь между частотой электрического поля, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, и начальной концентрацией кислородных вакансий. Показано, что учет нелинейной зависимости локального сопротивления манганита от концентрации вакансий кислорода влияет на величину частоты максимальной площади и на значение той концентрации вакансий, при которой максимум перестает смещаться.

Ключевые слова: петля гистерезиса, дефицит кислорода, нелинейность, лантан-кальциевый манганит

Введение

Эффект резистивных переключений, на основе которого сегодня разрабатывается ячейка резистивной памяти с произвольным доступом, может иметь практическое приложение также и в нейроморфных системах [1–5]. Для весов аналоговых сигналов в нейроморфных вычислениях требуется реализация многоуровневого переключения сопротивлений, однако применение манганита с двумя переключаемыми уровнями сопротивления в качестве аналоговых весов в искусственных нейронных сетях также возможно благодаря частотной зависимости резистивного состояния мемристора [6].

Допированный кальцием манганит лантана может представлять целый класс манганитов, в которых наблюдается эффект резистивных переключений с двумя переключаемыми состояниями при комнатных температурах [7–10]. В основе данного эффекта в манганитах редких земель лежит перераспределение вакансий.

При различных начальных концентрациях кислородных вакансий в лантан-кальциевом манганите существует максимальная площадь петли гистерезиса вольт-амперных характеристик, зависящая от частоты подаваемого сигнала. С увеличением начальной концентрации вакансий кислорода суще-

ственно сдвигается частота, соответствующая максимальной величине площади [11]. Максимальное значение площади петли гистерезиса позволит сделать более четким различие между логическими значениями 0 и 1, которые соответствуют высоко- и низкорезистивному состояниям.

В настоящей работе детально анализируются изменения, происходящие в результате увеличения исходной концентрации кислородных вакансий в образце.

1. Моделирование пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита

Уравнение непрерывности $\partial_t c(t, x) + \nabla j(t, x) = 0$ является эффективным для описания пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке манганита толщиной d , расположенной между двумя металлами. Очевидно, что концентрация подвижных вакансий кислорода c может меняться вдоль пространственной координаты x во времени t за счет двух потоков: диффузионного j_{diff} и дрейфового j_{drift} . Поэтому полный поток вакансий $j = j_{\text{diff}} + j_{\text{drift}}$ в уравнении непрерывности включает в себя диффузию $j_{\text{diff}} = -D\partial_x c$ с коэффициентом диффузии D (постоянным при данной температуре), а также дрейф вакансий $j_{\text{drift}} = c(c_{\text{max}} - c)v$ со скоростью v в приложенном электрическом поле E . При этом максимальная концентрация подвижных вакансий $c_{\text{max}} = 0.15 - c_{\text{metal}}$ на формульную единицу, так как максимальная концентрация вакансий кислорода δ_{max} соответствует половине количества ионов Ca^{2+} . Средняя скорость дрейфа вакансий, обладающих зарядом q , $v = \mu E$, где μ – подвижность вакансий, определяется вероятностью преодолеть потенциальный барьер с энергией активации E_A и переместиться на расстояние a между ближайшими энергетическими минимумами:

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

где v – частота попыток преодолеть энергетический барьер, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, К.

Перераспределение вакансий в пространстве и во времени происходит под действием электрического поля, которое согласно закону Ома определяется как $E = \rho(c)I$. Здесь ρ – локальное сопротивление; I – электрический ток с периодом T_0 , определяемый при помощи эллиптической функции Якоби $\text{sn}(u|m)$ как $I(t) = I_{\text{max}} \text{sn}\left[4(t/T_0)K(m)|m\right]$, где I_{max} – амплитуда электрического тока, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода, m – параметр, который позволяет варьировать форму подаваемого электрического сигнала (в дальнейшем $m = 0.999$).

Обыкновенно ограничиваются линейной зависимостью локального сопротивления манганита от концентрации кислородных вакансий в нем:

$\rho(c) = \alpha c$ (α – константа) [12,13], что справедливо в случае малых концентраций вакансий. В данной модели используем также зависимость, которая обладает свойствами линейности при малых концентрациях c , однако при больших c становится нелинейной:

$$\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c), \quad (2)$$

где константы α_1, α_2 определяются из эксперимента [14]: $\alpha_1 \sim 1.4, \alpha_2 \sim 5.2$.

Если электрические поля малы: $qaE \ll k_B T$, то уравнение движения вакансий кислорода можно записать в виде

$$\partial_t c + 2 \frac{qDI(t)}{k_B T} \partial_x [c(c_{\max} - c)\rho(c)] = D \partial_{xx} c, \quad (3)$$

где $D = \frac{a^2 v}{2} \exp(-E_A/k_B T)$ – коэффициент диффузии.

Данное уравнение приводится к безразмерному виду

$$\partial_t c + 2\gamma_1 \gamma_2 I(t) f(c) \partial_x c = \gamma_1 \partial_{xx} c, \quad (4)$$

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

Решение уравнения (4) вместе с граничными условиями: 1) $c(t, x)|_{x=d} = c_0$ (прозрачным для диффузии кислорода верхним электродом) и 2) $j(t, x)|_{x=0} = 0$ (нулевым потоком вакансий на границе с подложкой) позволит получить пространственно-временное распределение концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита.

Поскольку распределение концентрации вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита полностью определяет электрическое сопротивление гетероструктуры металл–манганит–металл:

$$R(t) = \int_0^d \rho(c(t, x)) dx, \quad (5)$$

таким образом можно выполнить численный расчет вольт-амперных характеристик.

2. Смещение частоты максимальной площади петли гистерезиса в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита

Для того чтобы найти решение уравнения (4), требуется помимо граничных задавать также начальное условие. Если к уравнению (4) добавлено начальное условие в виде $c(t, x)|_{t=0} = c_0$, можно искать распределение концентрации кислородных вакансий в образце в любой момент времени t .

Эксперимент показывает, что переключение сопротивлений в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита происходит при напряжениях порядка нескольких вольт [8–10]. Это обстоятельство необходимо учитывать при задании коэффициента γ_2 в ходе численных расчетов.

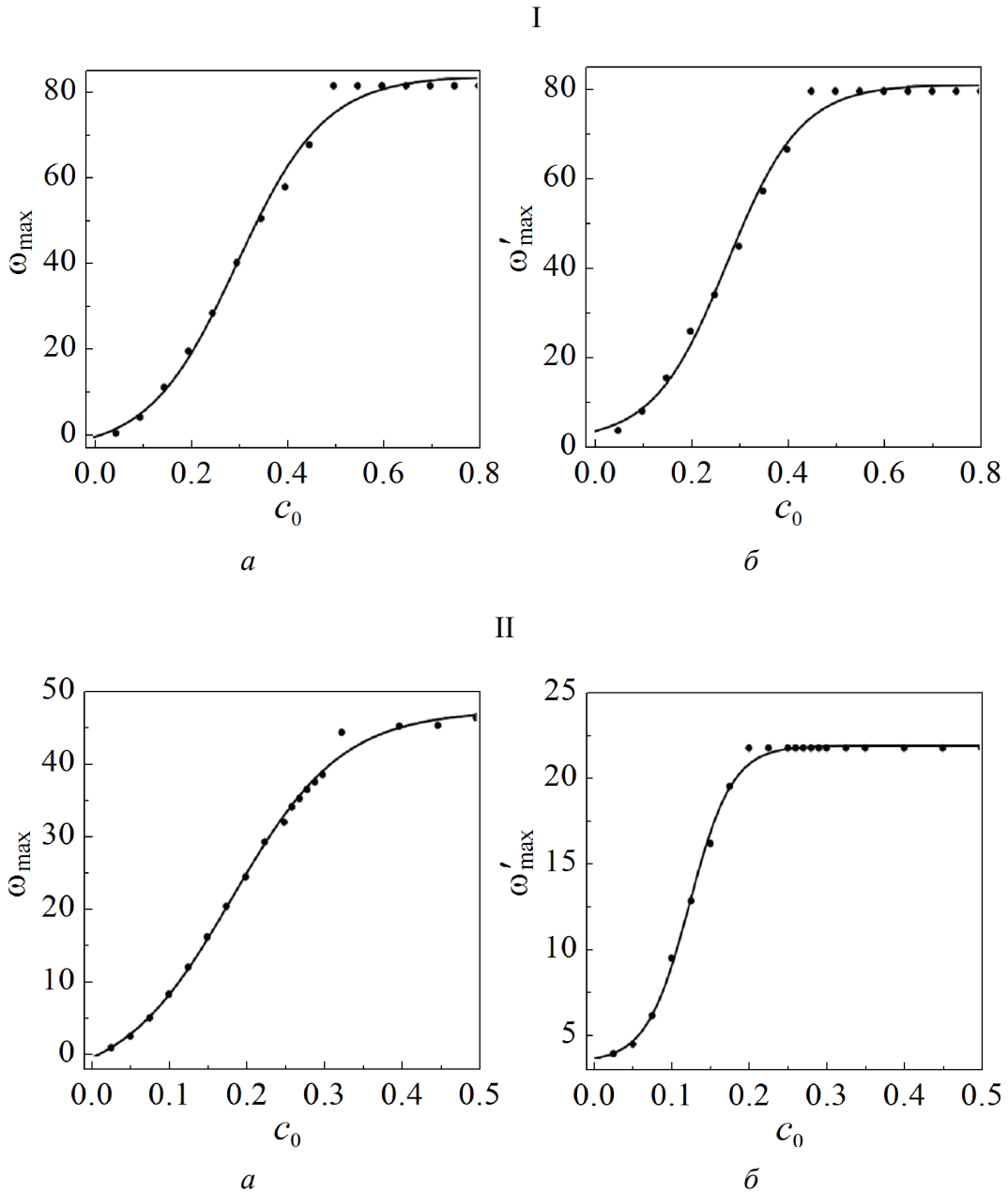


Рис. 1. Изменение частоты $\omega_{\max} \sim 1/\gamma_1$, соответствующей максимуму положительной площади S (а), и частоты $\omega'_{\max}$, соответствующей максимуму отрицательной площади петли гистерезиса S' (б), с величиной начальной концентрации кислородных вакансий c_0 , значения которой показаны точками; взаимосвязь локального сопротивления ρ и концентрации вакансий кислорода c определяется линейной $\rho(c) = \alpha c$ (I) и нелинейной $\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c)$ (II) зависимостями. Сплошная линия соответствует аппроксимации функцией $\omega_{\max}(c_0) = a_1 \tanh[a_2(c_0 - a_3)] + a_4$, где I: $a_1 \approx 42$, $a_2 \approx 5.5$, $a_3 \approx 0.3$, $a_4 \approx 40$ для положительной площади петли (а) и $a_1 \approx 40.8$, $a_2 \approx 6.6$, $a_3 \approx 0.28$, $a_4 \approx 40.7$ для отрицательной (б); II: $a_1 \approx 25$, $a_2 \approx 7$, $a_3 \approx 0.18$, $a_4 \approx 21$ для положительной площади петли (а) и $a_1 \approx 9$, $a_2 \approx 18$, $a_3 \approx 0.12$, $a_4 \approx 13$ для отрицательной (б)

При подходящем выборе параметра $\gamma_1 \sim 1/\omega$ из уравнения (4) могут быть получены пространственно-временные распределения концентрации вакансий кислорода в пленке лантан-кальциевого манганита для любой частоты подаваемого электрического сигнала. Этот параметр можно подобрать так, что площадь петли гистерезиса электрический ток (I)–напряжение (V) будет максимальна.

Действительно, ранее установлено [15], что частотные зависимости как положительной площади половинки петли гистерезиса $S(t) = \int_0^{T_0/2} I(t)(dV/dt)dt$ (обходится по часовой стрелке), так и отрицательной $S'(t) = \int_{T_0/2}^{T_0} I(t)(dV/dt)dt$

(обходится против часовой стрелки) включают в себя один максимум. Такое поведение характерно для исследуемого типа гетероструктур и наблюдается во всех составах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. Увеличение начальной концентрации вакансий кислорода приводит к заметному сдвигу максимума.

Покажем, как смещается максимум, которым обладают все составы $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, если в зависимости локального сопротивления от концентрации вакансий учитывается только линейное слагаемое: $\rho(c) = ac$.

Точка максимума, как это видно на рис. 1, I, смещается в сторону большей концентрации вакансий. Максимум, траектория движения которого показана сплошной линией, перемещается по закону $\omega_{\max}(c_0) = a_1 \tanh[a_2(c_0 - a_3)] + a_4$, где a_1, a_2, a_3, a_4 – константы. Аппроксимацию зависимости частоты от концентрации проводили как для положительной, так и для отрицательной площадей петли гистерезиса.

Точки на обоих графиках получены при различных значениях концентрации кислорода в интервале от 0.05 до 0.8. Каждая точка показывает частоту, при которой площадь петли гистерезиса максимальна, для состава с заданной концентрацией вакансий c_0 .

С увеличением концентрации до $c_0 = 0.45$ наблюдается рост частоты, соответствующей максимуму, при дальнейшем повышении концентрации кислородных вакансий до $c_0 = 0.5$ продолжает смещаться лишь частота, соответствующая максимуму положительной площади. При больших концентрациях кривая выходит на насыщение.

На рис. 1, II видно, как осуществляется сдвиг максимума в сторону больших концентраций в случае нелинейной взаимосвязи локального сопротивления манганита и концентрации вакансий в нем. Проанализируем изменения, происходящие в результате увеличения исходной концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита.

Анализ показывает, что здесь также имеет место смещение максимума, но с большей шириной области насыщения. С увеличением концентрации до $c_0 = 0.2$ наблюдается рост частоты, соответствующей максимуму, при даль-

нейшем повышении концентрации кислородных вакансий до $c_0 = 0.325$ продолжает смещаться лишь частота, соответствующая максимуму положительной площади. При больших концентрациях частота максимума перестает расти.

На рис. 1, II видно существование наименьшей концентрации вакансий, при которой прекращается изменение величины частоты, соответствующей максимуму на частотной зависимости площади петли гистерезиса. При этом частота максимума оказывается меньше. Здесь проявляется отличие от того случая, в котором локальное электрическое сопротивление зависит от концентрации вакансий линейно.

Далее на примере образцов с различными значениями концентрации кислородных вакансий c_0 увидим, как проникает волна концентрации в окрестности точки, в которой площадь петли максимальна.

Численный расчет с учетом нелинейной зависимости локального сопротивления лантан-кальциевого манганита ρ от концентрации вакансий кислорода c показал, что в окрестности той частоты электрического поля, при которой площадь петли максимальна ($\omega_{\max} = 1/\gamma_{\max}$), наблюдается существенное проникновение ударной волны концентрации кислородных вакансий в пленку манганита. Наибольшее проникновение достигается непосредственно в точке максимума. Так, у лантан-кальциевого манганита с начальным содержанием вакансий $c_0 = 0.1$ волна концентрации проходит сквозь всю толщину пленки d при $\gamma_{\max} = 0.128$, для состава с $c_0 = 0.2$ ее проникновение максимально в окрестности точки $\gamma_{\max} = 0.042$. В составах с $c_0 = 0.4$ и 0.45 полное проникновение ударной волны концентрации в пленку происходит в районе точек $\gamma_{\max} = 0.02255$ и 0.0225 соответственно.

В соединении с $c_0 = 0.5$ имеется значительное содержание вакансий, следствием чего является полное проникновение вакансий в пленку манганита в

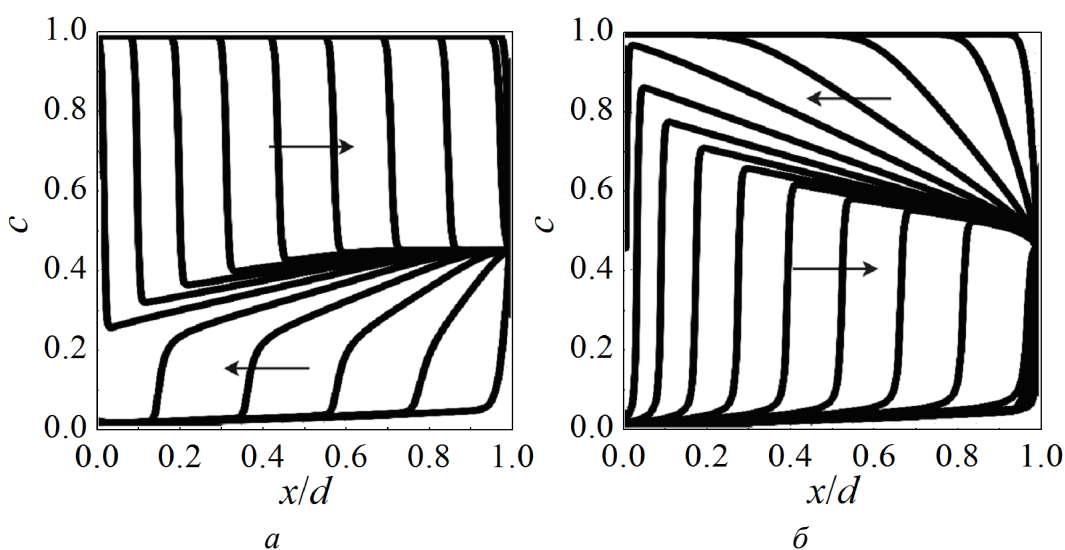


Рис. 2. Пространственно-временное распределение концентрации кислородных вакансий в течение первой (а) и второй (б) половины периода подаваемого сигнала для случая $c_0 = 0.45$, $\gamma_1 = 0.022$. Стрелки показывают направление движения волны

точке максимума $\gamma_{\max} = 0.022$. У состава с $c_0 = 0.5$ при $\gamma_1 = 0.015$ волна концентрации проникает на глубину $\lambda = 0.75d$. При этом величина площади положительной петли гистерезиса $S \sim 0.41$ гораздо меньше максимальной площади петли $S_{\max} \sim 0.52$. Такое уменьшение площади происходит исключительно за счет меньшей глубины проникновения волны.

В качестве примера на рис. 2 приведено пространственно-временное распределение кислородных вакансий в окрестности точки $\omega_{\max}$, соответствующей максимальной положительной площади петли гистерезиса.

Графики демонстрируют проникновение вакансий в пленку манганита в окрестности точки максимума $\omega_{\max} = 1/\gamma_{\max}$. Первые полпериода волна концентрации вакансий движется от прозрачной границы ($x = d$), доходит до непрозрачной ($x = 0$) и возвращается обратно в виде ударной волны, вторые полпериода волна вакансий уходит от прозрачной границы, затем возвращается, но уже снова в форме ударной волны.

Заключение

Результаты настоящей работы можно сформулировать следующим образом.

Исследовано смещение частоты электрического поля, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, в область более высоких значений концентрации вакансий. Увеличение частоты, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, с ростом дефицита кислорода в пленке происходит по тангенциальному закону в случаях как линейной, так и нелинейной зависимости локального сопротивления манганита от концентрации в нем вакансий кислорода.

Существование наименьшей концентрации вакансий, при которой перестает изменяться величина частоты максимума, позволяет прогнозировать величину частоты электрического сигнала, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, для составов с начальной концентрацией вакансий в достаточно широком интервале значений.

Отличие от случая, в котором локальное электрическое сопротивление зависит от концентрации вакансий линейно, проявляется в том, что частота, соответствующая максимуму на частотной зависимости площади петли гистерезиса, в нелинейном случае меньше. Кроме того, наблюдается снижение (по сравнению с линейным случаем) той концентрации вакансий, при которой перестает изменяться величина исследуемой частоты. Таким образом, показана необходимость учета нелинейной зависимости локального сопротивления материала от дефицита кислорода в нем.

Уделено внимание также вопросу пространственного распределения вакансий вблизи точки максимума. Для образцов с различными значениями начальной концентрации кислородных вакансий выполнено моделирование пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке манганита, соответствующего максимальной площади петли гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах металл–манганит–металл.

В окрестности точки максимума волна концентрации вакансий доходит до границы с металлом. Демонстрацией является представленное в работе пространственно-временное распределение концентрации кислородных вакансий в образце с большим содержанием вакансий.

Таким образом, в работе исследована взаимосвязь пространственно-временного распределения кислородных вакансий в пленке манганита и величины гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита с различным содержанием кислорода.

В электронных устройствах важно контролировать величину гистерезиса и увеличивать различие между состояниями, когда память находится в состояниях 1 и 0. Полученное в работе смещение частоты максимальной площади петли гистерезиса с ростом концентрации вакансий в пленке манганита позволит определять требуемое содержание кислорода в образце, которое будет приводить к необходимой величине гистерезиса при заданной частоте электрического сигнала.

Результаты представленных расчетов могут быть использованы для оптимизации площади петли гистерезиса в электронных устройствах хранения информации.

1. S.H. Jo, T. Chang, I. Ebong, Bh.B. Bhadviya, P. Mazumder, W. Lu, Nano Lett. **10**, 1297 (2010).
2. Ch. Sung, H. Hwang, I.K. Yoo, J. Appl. Phys. **124**, 151903 (2018).
3. I. Dolzhikova, K. Salama, V. Kizheppatt, A. James, 18th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2018), Cork, Ireland (2018), pp. 420–425.
4. O. Krestinskaya, K.N. Salama, A.P. James, IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers **66**, 719 (2019).
5. Zh. Tang, R. Zhu, P. Lin, J. He, H. Wang, Q. Huang, Sh. Chang, Q. Ma, Neurocomputing **332**, 193 (2019).
6. J.K. Eshraghian, S.M. Kang, S. Baek, G. Orchard, H.H.Ch. Iu, W. Lei, Proceedings 2019 IEEE International Conference on Artificial Intelligence Circuits and Systems, AICAS 2019, IEEE, US (2019), pp. 267–271.
7. D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
8. 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).
9. R. Yang, X.M. Li, W.D. Yu, X.D. Gao, D.S. Shang, L.D. Chen, J. Appl. Phys. **107**, 063703 (2010).
10. X.J. Liu, X.M. Li, Q. Wang, R. Yang, X. Cao, W.D. Yu, L.D. Chen, Phys. Status Solidi **A207**, 1204 (2010).
11. И.В. Бойло, ФТВД **30**, № 1, 49 (2020).
12. S. Tang, F. Tesler, F.G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljević, M. Rozenberg, Phys. Rev. **X6**, 011028 (2016).
13. M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, Phys. Rev. **B81**, 115101 (2010).

14. L. Malavasi, M.C. Mozzati, P. Ghigna, G. Chiodelli, C.B. Azzoni, G. Flor, Role of Point Defects on the Properties of Manganites, arXiv:cond-mat/0412606[cond-mat.mtrl-sci].
15. И.В. Бойло, ФТВД **29**, № 2, 87 (2019).

I.V. Boylo

EFFECT OF NONLINEARITY ON THE SHIFT OF THE MAXIMUM OF THE ELECTRIC CURRENT–VOLTAGE HYSTERESIS LOOP WITH INCREASING OXYGEN DEFICIENCY IN LANTHANUM-CALCIUM MANGANITE

The hysteresis of the current-voltage characteristics in metal–manganite–metal heterostructures is investigated. Based on the spatial-temporal distribution of the oxygen-vacancy concentration in the lanthanum-calcium manganite film, the relationship between the electric field frequency corresponding to the maximum of the hysteresis loop area and the initial concentration of oxygen vacancies is established. It is shown that the accounting of the nonlinear dependence of the local resistance of the manganite on the oxygen-vacancy concentration affects the magnitude of the frequency of the maximum area and the value of the vacancy concentration associated with the end of the maximum shifting.

Keywords: hysteresis loop, oxygen deficiency, nonlinearity, lanthanum-calcium manganite

Fig. 1. Frequency $\omega_{\max} \sim 1/\gamma_1$ corresponding to the maximum of the positive area S (a) and frequency $\omega'_{\max}$ corresponding to the maximum of the negative area of the hysteresis loop S' ($\bar{o}$) vs the magnitude of the initial concentration of oxygen vacancies c_0 , with the values indicated by points; relationship between the local resistance ρ and the oxygen-vacancy concentration c is determined by the linear $\rho(c) = \alpha c$ (I) and nonlinear $\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c)$ (II) dependences. The solid line is approximation given by the function $\omega_{\max}(c_0) = a_1 \tanh[a_2(c_0 - a_3)] + a_4$, where I: $a_1 \approx 42$, $a_2 \approx 5.5$, $a_3 \approx 0.3$, $a_4 \approx 40$ for the positive loop area (a) and $a_1 \approx 40.8$, $a_2 \approx 6.6$, $a_3 \approx 0.28$, $a_4 \approx 40.7$ for the negative loop area ($\bar{o}$); II: $a_1 \approx 25$, $a_2 \approx 7$, $a_3 \approx 0.18$, $a_4 \approx 21$ for the positive loop area (a) and $a_1 \approx 9$, $a_2 \approx 18$, $a_3 \approx 0.12$, $a_4 \approx 13$ for the negative loop area ($\bar{o}$)

Fig. 2. Spatial-temporal distribution of the oxygen-vacancy concentration during the first (a) and the second ($\bar{o}$) half-period of the applied signal for the case of $c_0 = 0.45$, $\gamma_1 = 0.022$. The arrows indicate the direction of the wave movement