

PACS numbers: 61.72.jd, 62.23.St, 68.47.Gh, 73.40.Ns, 84.32.Dd, 84.32.Ff, 85.25.Hv

Частотные характеристики мемристорных структур на основе сложных оксидов переходных металлов

В. В. Шамаев, Е. С. Житлухина^{*,**}

*Донецкий национальный технический университет,
пл. Шибанкова, 2,
85300 Покровск, Украина*

**Донецкий национальный университет имени Василя Стуса,
ул. 600-летия, 21,
21021 Винница, Украина*

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

Проанализирована частотная зависимость двузначных вольт-амперных характеристик мемристорных структур, образованных металлическим инжектором и плёнкой сложного оксида переходных металлов. Предложенная теоретическая модель основана на предположении о диффузии кислородных вакансий, локальная концентрация которых полностью определяет электрические характеристики металлооксидного соединения. Показано, что с увеличением частоты переменного тока, пропускаемого через данный контакт, отношение его максимального сопротивления к минимальному падает, в то время как влияние процесса релаксации вакансионной подсистемы к исходному состоянию не является существенным в случае, когда характерное время релаксации заметно превосходит период переменного тока.

Corresponding author: Elena Sergeevna Zhitlukhina
E-mail: elena_zhitlukhina@ukr.net

Donetsk National Technical University, 2 Shybankov Sqr., 85304 Pokrovsk, Ukraine

**Vasyl' Stus Donetsk National University, 21 600-richchya Str., 21021 Vinnytsia, Ukraine*

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

Please cite this article as: V. V. Shamaev and E. S. Zhitlukhina, Frequency Characteristics of Memristor Structures Based on the Complex Transition-Metal Oxides, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 733–742 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.06.0733.

Ключевые слова: мемристор, кислородные вакансии, гистерезис, частотный эффект, влияние релаксации.

Проаналізовано частотну залежність двозначних вольт-амперних характеристик мемристорних структур, утворених металевим інжектором і плівкою складного оксиду перехідних металів. Запропонований теоретичний модель ґрунтується на припущенні про дифузію Оксигенових вакансій, локальна концентрація яких повністю визначає електричні характеристики металооксидної сполуки. Показано, що зі збільшенням частоти змінного струму, що пропускається через даний контакт, відношення його максимального опору до мінімального падає, в той час як вплив процесу релаксації вакансійної підсистеми до вихідного стану не є істотним у випадку, коли характерний час релаксації помітно перевершує період змінного струму.

Ключові слова: мемристор, Оксигенові вакансії, гістереза, частотний ефект, вплив релаксації.

The frequency dependence of double-valued current–voltage characteristics of memristor structures formed by a metal counter-electrode and a complex transition-metal oxide film is analysed. The proposed theoretical model is based on the assumption of the diffusion of oxygen vacancies, the local concentration of which completely determines electrical characteristics of the metal-oxide compound. As shown, the increasing of frequency of the alternating current passed through a given contact decreases the ratio of its maximum resistance to the minimum value, while the influence of the vacancy-subsystem relaxation to the initial state is not significant in the case when the characteristic relaxation time substantially exceeds the period of the alternating current.

Key words: memristor, oxygen vacancies, hysteresis, frequency effect, relaxation impact.

(Получено 5 апреля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Мемристор (от memory — память и resistor — электрическое сопротивление) — это новый пассивный элемент в микроэлектронике, основным свойством которого является способность менять своё сопротивление в зависимости от протекавшего через него заряда [1]. Фактически мемристор представляет собой двухполюсник с нелинейной и гистерезисной вольт-амперной ($I-V$) характеристикой. Следует отметить существенные различия между концепцией мемристора, которая была предложена теоретически Леоном Чуа в 1971 году [2], и тем реальным устройством, которое в 2008 году было описано в статье исследователей из HP Labs [3]. В отличие от гипотетического мемристора, работа которого должна была быть основана на магнитном потоке, наноразмерная гетероструктура,

предложенная в работе [3], — это фактически аналоговое запоминающее устройство, создание которого положило начало новому направлению в информатике, получившему название «мемкомпьютинг» [4]. Его преимущество заключается в том, что компоненты электронных схем с памятью («мем-элементы») могут одновременно выполнять как обработку, так и хранение информации [4].

Мемристоры, прежде всего, являются чрезвычайно перспективными элементами бинарной энергонезависимой памяти, в которых информация записывается путём переключения электрического сопротивления между резистивными состояниями с малым (ON) и большим (OFF) сопротивлениями. Более того, их электронные состояния «подстраиваются» под входные сигналы подобно тому, как это делают живые организмы. Именно поэтому мемристоры могут имитировать работу биологических синапсов, соединяющих нейроны в мозгу [3]. Основная функция последних состоит в передаче сигнала от одного нейрона к другому, при этом величина связи между нейронами зависит от относительного времени их «срабатывания». Именно этот механизм отвечает за ассоциативное обучение, то есть за способность мозга находить связи между разными событиями, поэтому мемристор можно рассматривать как прототип «электронного синапса».

Что касается конкретной реализации мемристора, то в настоящее время открытым остаётся вопрос выбора его оптимальных структурных параметров и, в частности, частотной зависимости отклика данного устройства. Эта задача рассмотрена в данной публикации для гетероконтакта, образованного металлическим электродом с плёнкой сложного оксида переходных металлов, материалов со сложной взаимосвязью между решёточными, зарядовыми, орбитальными и спиновыми степенями свободы. Режим сильных электронных корреляций в этих проводниках приводит к возникновению пространственно-неоднородного состояния с зарядовым или магнитным расслоением фаз, определяющим их необычные макроскопические свойства (магнитострикцию, магнитоэлектрические эффекты, колоссальное магнетосопротивление и пр.) [5–7].

В настоящей работе обсуждаются физические свойства и структурные характеристики сложных оксидов переходных металлов с перовскитоподобной структурой, нестехиометрия которых проявляется в дефиците кислорода, зависит от процедуры приготовления образцов и может быть реализована целенаправленным образом. Конкретным примером таких соединений являются плёночные кристаллические образцы иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$ (YBCO), $0 < c < 1$ [8]. В предыдущей статье [9] нами была предложена физическая модель, которая связывает изменения в сопротивлении гетероконтактов с миграцией атомных дефектов (вакансий атомов кислорода) в результате приложения электрического напря-

жения V к тонкоплёночной слоистой структуре на основе YBCO. При этом мы предполагали, что (i) вакансионная подсистема «успевает» подстраиваться под действующее в данный момент электрическое поле и (ii) при выключении напряжения практически отсутствует миграция дефектов к своим начальным положениям, и вся система в целом остаётся в том состоянии, которое существовало на момент отключения V . Целью данной работы является, во-первых, определение оптимальных рабочих частот мемристоров на основе металлооксидных материалов с помощью численного моделирования их функциональных характеристик, а во-вторых, теоретическое исследование влияния релаксационных явлений в кислородной подсистеме на число циклов перезаписи данных.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Как было указано выше, теоретическое моделирование свойств мемристоров основано большей частью на предположении о диффузии кислородных вакансий, локальная концентрация которых $c(\mathbf{r})$ полностью определяет электрические характеристики металлооксидного соединения. При этом существенным обстоятельством, которое и приводит к гистерезису I - V -кривых, является нелинейный характер диффузии зарядов [3] и изменение валентного состояния атомов, поставляющих электроны в подсистему носителей тока [9]. В частности, в иттрий-бариевом купрате $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$ при наличии дефицита кислорода, т.е. при $c > 0$, валентность ионов меди уменьшается от +2 до +1. При этом помимо изменения концентрации носителей тока увеличиваются размеры элементарной ячейки вдоль оси c [10].

Результатом влияния этих двух факторов является нелинейный рост удельного сопротивления ρ соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$ с увеличением относительного числа кислородных вакансий c :

$$\rho(c) = \rho_0 \exp(c / \bar{c}),$$

где экспериментально определённый параметр $\bar{c} \cong 0,2$, а ρ_0 — это удельное электросопротивление оксида стехиометрического состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [11]. Предложенная в работе [9] модель мемристора представляет собой два резистивных участка, соединённых последовательно. Сопротивление той области металлооксидной плёнки (\tilde{d} — её толщина), которая прилегает к подложке, будем считать постоянным и равным R_0 , в то время как сопротивление другой части образца (толщиной $d - \tilde{d}$, d — полная толщина плёнки) меняется со временем при подаче на контакт переменного напряжения. Ограничимся, как и в [9], одномерным приближением, тогда общее сопротивление гетероструктуры будет равным:

$$R(t) = R_0 + \int_a^d \rho(x, t) dx.$$

Мы также предположим, что эмпирическая зависимость $\rho(c)$ выполняется локально, т.е. локальное сопротивление образца в пересчёте на единицу длины $\rho(x, t)$ определяется соответствующей концентрацией кислородных вакансий $c(x, t)$:

$$\rho(x, t) = \rho_0 \exp[c(x, t) / \bar{c}]. \quad (1)$$

Изменение концентрации c со временем обусловлено наличием внешнего источника тока $I(t) = I_0 \sin(2\pi ft)$, где f — его частота.

Базовым уравнением, которое определяет динамику подсистемы кислородных вакансий, является уравнение непрерывности [9]:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial J_{\text{dif}}(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial J_{\text{drift}}(x, t)}{\partial x} = - \frac{c(x, t) - c_{\text{in}}(x)}{\tau},$$

где τ — характерное время релаксации вакансионной подсистемы к исходному состоянию, описываемому распределением $c_{\text{in}}(x)$. При достаточно больших напряжениях диффузионным вкладом в суммарный ток можно пренебречь. Тогда с помощью (1) мы получим следующее дифференциальное уравнение в частных производных для концентрации вакансий $c(x, t)$ (см. подробнее [9]):

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} + \frac{Dq^*}{k_B T} \frac{\partial(c(x, t)E(x, t))}{\partial x} = - \frac{c(x, t) - c_{\text{in}}(x)}{\tau}. \quad (2)$$

Здесь q^* — эффективный заряд дефекта, произведение его фактической валентности на элементарный электрический заряд, D — коэффициент диффузии кислородных вакансий, а T — температура окружающей среды.

Как было указано в работе [9], нелинейная зависимость локальной напряжённости электрического поля $E(x, t) = \rho(x, t)I(t)$ от концентрации кислородных вакансий $c(x, t)$ в данной точке и приводит к появлению двузначной вольт-амперной кривой. Для численных расчётов введём безразмерную величину $\beta = q^* D \rho_0 I_0 / (df k_B T)$. Все длины далее будем измерять в единицах d , времена — в единицах $t_0 = 1/f$, удельные сопротивления — в единицах ρ_0 , а токи — в единицах I_0 (соответствующие переменные будем обозначать штрихованными величинами). Учитывая это, получим следующее уравнение с единственным подгоночным параметром β и граничным условием $c(x=0, t) = 0, 2$, следующим из условий экспериментов [12, 13]:

$$\frac{\partial c(x', t')}{\partial t'} + \beta \frac{\partial}{\partial x'} (c(x', t') \rho'(x', t')) I(t') = - \frac{c(x, t) - c_{\text{in}}(x)}{\tau'}. \quad (3)$$

3. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ

При изменении частоты f меняется не только период переменного тока $I(t)$, но и параметр β , обратно пропорциональный частоте переменного тока, пропускаемого через контакт металлического инжектора с купратом. Рисунок 1 демонстрирует влияние частоты f источника тока на вольт-амперные кривые контакта нормального металлического инжектора с плёнкой иттрий-бариевого оксида. Численные расчёты выполнены по формуле (3) с параметром $\beta(f) = \beta(f_0)/(f/f_0)$, где значение $\beta(f_0)$ полагалось равным 0,05. На рисун-

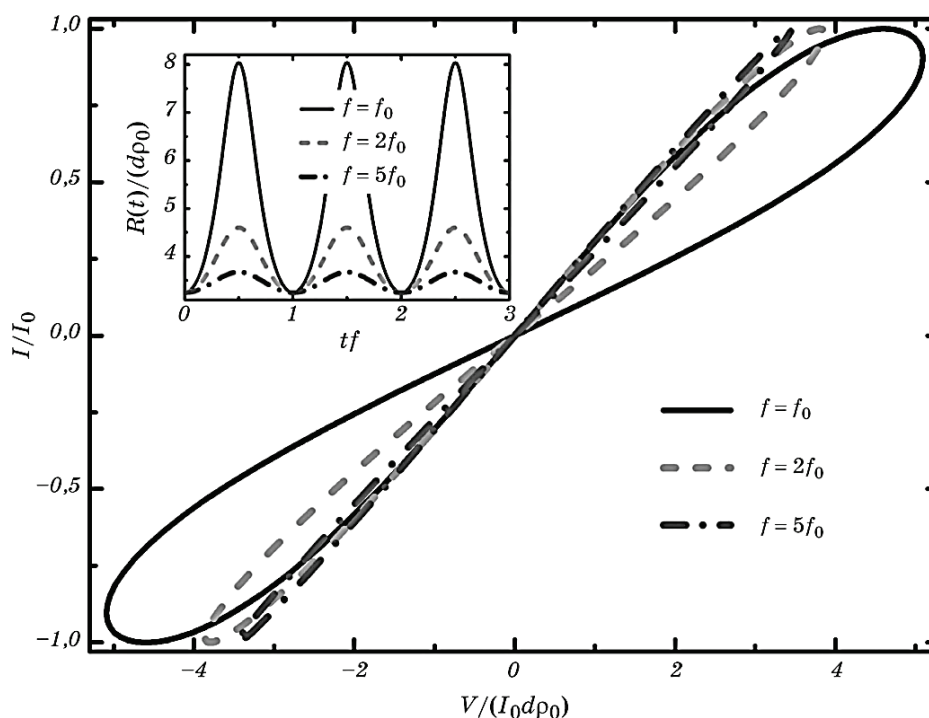


Рис. 1. Влияние частоты f источника тока на вольт-амперные характеристики контакта металла с плёнкой YBCO; параметры $\beta(f_0) = 0,05$, $\tilde{d} = 0,75d$, $\tau \rightarrow \infty$, сопротивление R_0 считаем пренебрежимо малым, $c_{in}(x) = 0,2 + 0,5x^5$, что соответствует экспериментальным данным [14]. На вставке показана зависимость сопротивления контакта от времени для трёх частот.

Fig. 1. Influence of a current-source frequency f on the current-voltage characteristics of a contact formed by a metal with an YBCO film; parameters $\beta(f_0) = 0.05$, $\tilde{d} = 0.75d$, $\tau \rightarrow \infty$, and resistance R_0 is assumed negligibly small, $c_{in}(x) = 0.2 + 0.5x^5$ that corresponds to the experimental data [14]. In the inset, we show temporal dependence of the contact resistance for three frequencies.

ке 1 эффектами релаксации вакансионной подсистемы к исходному состоянию мы пренебрегали (их влияние на гистерезисные кривые рассмотрено ниже). Как и следовало ожидать, с увеличением частоты f отношение максимального сопротивления R_{off} контакта к его минимальному значению R_{on} падает (см. вставку на рис. 1). Это означает, что область рабочих частот обсуждаемого мемристора существенно ограничена сверху. Для её расширения необходимо увеличивать параметр β , т.е. повышать коэффициент диффузии кислородных вакансий D и понижать толщину плёнки d сложного оксида.

Рассмотрим теперь, к чему приводит появление в обсуждаемой структуре эффектов релаксации, т.е. конечной величины τ . Соответствующие результаты, приведённые на рис. 2, демонстрируют слабое влияние релаксационных процессов на работу мемристора даже в том случае, когда τ меняется на несколько порядков. Релаксация становится существенной только тогда, когда время τ сравнимо с периодом пропускаемого через контакт переменного тока. И даже в этом случае через несколько периодов изменения тока система переходит в стабильное во времени состояние с чётко определённым периодом изменения её сопротивления. Этот вывод имеет

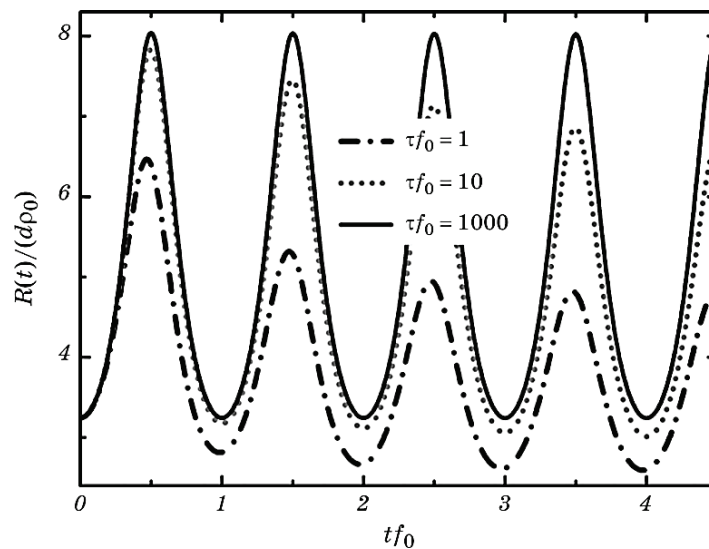


Рис. 2. Влияние конечного времени релаксации τ на зависимость сопротивления контакта металла с плёнкой YBCO от времени при фиксированной частоте переменного тока $f = f_0$.

Fig. 2. Influence of finite relaxation time τ on the temporal dependence of the resistance of contact between the metal and the YBCO film for the fixed AC frequency $f = f_0$.

важное практическое значение для проектирования новых элементов бинарной энергонезависимой памяти.

4. ВЫВОДЫ

Теоретически исследована частотная зависимость двузначных вольт-амперных кривых для контакта металла с плёнкой сложного оксида переходных металлов. Показано, что с увеличением частоты переменного тока, пропускаемого через данный контакт, отношение его максимального сопротивления к минимальному значению падает. Для увеличения рабочей частоты такого мемристора необходимо повышать коэффициент диффузии кислородных вакансий и уменьшать толщину оксидной плёнки. В то же время влияние релаксационных процессов в вакансионной подсистеме не является существенным в том случае, когда характерное время релаксации существенно превосходит период пропускаемого через контакт тока.

Численные расчёты были выполнены нами для контактов на основе иттрий-бариевого купрата. Однако основные выводы данной работы имеют гораздо более широкую область применимости. В частности, как нам представляется, они могут быть использованы для объяснения резистивных переключений в контактах металла с манганитами и другими представителями класса окислов переходных металлов [15, 16].

Авторы признательны М. А. Белоголовскому за ценные замечания и советы.

Данная работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0117U002360).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, *Adv. Phys.*, **60**, No. 2: 145 (2011).
2. L. O. Chua, *IEEE Trans. Circuit Theory*, **18**, No. 5: 507 (1971).
3. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature*, **453**, No. 7191: 80 (2008).
4. M. Di Ventra and Y. V. Pershin, *Nature Physics*, **9**, No. 4: 200 (2013).
5. J. B. Goodenough, *Rep. Prog. Phys.*, **67**, No. 11: 1915 (2004).
6. Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, *Физика низких температур*, **31**, № 11: 1266 (2005).
7. V. A. Shapovalov, E. S. Zhitlukhina, K. V. Lamonova, V. V. Shapovalov, M. Rafailovich, S. A. Schwarz, R. Jahoda, V. J. Reidy, S. M. Orel, and Yu. G. Pashkevich, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, No. 24: 245504 (2010).
8. В. М. Свистунов, М. А. Белоголовский, А. И. Хачатуров, *Успехи физических наук*, **163**, № 2: 61 (1993).

9. Э. М. Руденко, М. А. Белоголовский, И. В. Короташ, Д. Ю. Полоцкий, А. А. Краковный, Е. С. Житлухина, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 8: 995 (2016).
10. R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, and D. Werder, *Nature*, **329**, No. 6138: 423 (1987).
11. K. Yamamoto, B. M. Lairson, J. C. Bravman, and T. H. Geballe, *J. Appl. Phys.*, **69**, No. 10: 7189 (1991).
12. A. Plecenik, M. Tomasek, T. Plecenik, M. Truchly, J. Noskovic, M. Zahoran, T. Roch, M. Belogolovskii, M. Spankova, S. Chromik, and P. Kus, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, No. 18: 5684 (2010).
13. T. Plecenik, M. Tomášek, M. Belogolovskii, M. Truchly, M. Gregor, J. Noskovič, M. Zahoran, T. Roch, I. Boylo, M. Špankova, Š. Chromik, P. Kúš, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **111**, No. 5: 056106 (2012).
14. M. Truchly, T. Plecenik, E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, M. Dvoranova, P. Kus, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **120**, No. 18: 185302 (2016).
15. M. A. Belogolovskii, *Centr. Eur. J. Phys.*, **7**, Iss. 2: 304 (2009).
16. X.-F. Wu, L. Yuan, K.-K. Huang, and S.-H. Feng, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **31**, No. 9: 1726 (2015).

REFERENCES

1. Y. V. Pershin and M. Di Ventra, *Adv. Phys.*, **60**, No. 2: 145 (2011).
2. L. O. Chua, *IEEE Trans. Circuit Theory*, **18**, No. 5: 507 (1971).
3. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature*, **453**, No. 7191: 80 (2008).
4. M. Di Ventra and Y. V. Pershin, *Nature Physics*, **9**, No. 4: 200 (2013).
5. J. B. Goodenough, *Rep. Prog. Phys.*, **67**, No. 11: 1915 (2004).
6. E. S. Zhitlukhina, K. V. Lamonova, S. M. Orel, and Yu. G. Pashkevich, *Fizika Nizkikh Temperatur*, **31**, No. 11: 1266 (2005) (in Russian).
7. V. A. Shapovalov, E. S. Zhitlukhina, K. V. Lamonova, V. V. Shapovalov, M. Rafailovich, S. A. Schwarz, R. Jahoda, V. J. Reidy, S. M. Orel, and Yu. G. Pashkevich, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, No. 24: 245504 (2010).
8. V. M. Svistunov, M. A. Belogolovskiy, and A. I. Khachaturov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **163**, No. 2: 61 (1993) (in Russian).
9. E. M. Rudenko, M. A. Belogolovskiy, I. V. Korotash, D. Yu. Polotskiy, A. A. Krakovnyy, and E. S. Zhitlukhina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 8: 995 (2016) (in Russian).
10. R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, and D. Werder, *Nature*, **329**, No. 6138: 423 (1987).
11. K. Yamamoto, B. M. Lairson, J. C. Bravman, and T. H. Geballe, *J. Appl. Phys.*, **69**, No. 10: 7189 (1991).
12. A. Plecenik, M. Tomasek, T. Plecenik, M. Truchly, J. Noskovic, M. Zahoran, T. Roch, M. Belogolovskii, M. Spankova, S. Chromik, and P. Kus, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, No. 18: 5684 (2010).
13. T. Plecenik, M. Tomášek, M. Belogolovskii, M. Truchly, M. Gregor, J. Noskovič, M. Zahoran, T. Roch, I. Boylo, M. Špankova, Š. Chromik, P. Kúš, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **111**, No. 5: 056106 (2012).
14. M. Truchly, T. Plecenik, E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, M. Dvoranova, P. Kus, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **120**, No. 18: 185302 (2016).

15. M. A. Belogolovskii, *Centr. Eur. J. Phys.*, **7**, Iss. 2: 304 (2009).
16. X.-F. Wu, L. Yuan, K.-K. Huang, and S.-H. Feng, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **31**, No. 9: 1726 (2015).