

Мемристоры на основе наноразмерных слоев LiNbO_3 и композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

© К.Э. Никируй¹, А.И. Ильясов^{1,2}, А.В. Емельянов^{1,3}, А.В. Ситников¹, В.В. Рыльков^{1,4}, В.А. Демин¹

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

⁴ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия

✉ E-mail: NikiruyKristina@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 марта 2020 г.

В окончательной редакции 26 марта 2020 г.

Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Изучены мемристивные свойства слоистых конденсаторных структур на основе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и LiNbO_3 с толщинами 10 и 40 nm, соответственно. Впервые продемонстрирован резкий переход от одно- к многофиламентному механизму резистивного переключения, возникающий при увеличении содержания металлической фазы в нанокompозите, который объяснен на основе ранее предложенной модели.

Ключевые слова: мемристор, эффект резистивного переключения, нанокompозит металл–оксид.

DOI: 10.21883/FTT.2020.09.49787.07H

1. Введение

Мемристивный эффект связан с изменением резистивного состояния объекта (мемристора) под действием приложенного электрического поля и протекшего через него заряда, а также с сохранением этого состояния после снятия импульса напряжения. В настоящее время мемристоры находят широкое применение при разработке нейроморфных вычислительных систем (НВС) и многоуровневой резистивной памяти с произвольным доступом [1–3]. В НВС эти элементы играют ключевую роль для имитации синапсов (связей между нейронами), а также используются для реализации аппаратных нейронов [4,5]. На данный момент уже продемонстрированы простейшие НВС на базе мемристоров, способные к обучению распознавания образов [6,7], обучению с подкреплением [8], многослойные перцептроны [9,10] и др. [11–13].

Мемристивный эффект обычно наблюдают в структурах металл/оксид/металл (МОМ), в которых он обусловлен процессами электромиграции вакансий кислорода (анионов) или катионов металлов [1–3]. В результате в оксидном изолирующем слое образуются (или разрушаются) нитевидные проводящие каналы (филаменты), а структура переключается соответственно в высокоомное (HRS) или низкоомное (LRS) состояния. Характер формирования филаментов в значительной степени случаен, что является одной из основных причин деградации свойств мемристоров при циклических РП [1,2].

В случае структур металл/нанокompозит/металл (М/НК/М) на основе металл–оксидных НК переход в проводящее состояние должен определяться перколяционными цепочками, заданными пространственным положением и концентрацией наногранул металла в НК, и потому устойчивость к резистивным переключениям (РП) должна быть высокой [14–16]. Впервые на важность эффектов перколяции в резистивном переключении (РП) структур М/НК/М было обращено внимание в наших работах [15,16]. При этом ошутимых результатов удалось достичь ранее в структурах М/Pt–SiO₂/М, в которых активный слой состоял из матрицы SiO₂ с диспергированными атомарными нанокластерами Pt [14]. Показано, что в этом случае максимальное число РП N_{\max} превышает $3 \cdot 10^7$ при времени хранения резистивных состояний (retention time) $t_r > 6$ месяцев. Механизм, ответственный за РП в случае М/Pt–SiO₂/М структур, не был установлен; не была также изучена возможность реализации в них многоуровневого РП.

В наших недавних исследованиях М/НК/М структур на основе НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с довольно толстым слоем НК ($d \approx 2-3 \mu\text{m}$) был обнаружен мемристивный эффект с отношением $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$, достигающим ~ 100 при некотором оптимальном значении $x = x_{\text{opt}} \approx 8-15 \text{ at.}\%$ ниже порога перколяции НК [15,16] ($R_{\text{OFF}}, R_{\text{ON}}$ — сопротивления в высокоомном (выключенном) и низкоомном (включенном) состояниях, соответственно). Эффект хорошо воспроизводился при числе циклов РП $> 10^6$ [15–17], причем

синтезированные М/НК/М структуры обладали высокой степенью пластичности (плавным характером изменением резистивного состояния в окне $R_{OFF} - R_{ON}$), что позволило имитировать важные свойства биологических синапсов [17,18].

Однако, вопросы, связанные с масштабированием М/НК/М структур, в частности, за счет уменьшения толщин их активных областей, остались в [15–17] не выясненными. С другой стороны, только при использовании структур с нанометровыми толщинами активных областей возможно создание мемристорных матриц высокой информационной емкости (мега-, гига-, терабитного масштаба), необходимых для реализации биоподобных НВС с большим количеством синаптических связей.

В данной связи, основная цель настоящей работы заключалась в исследовании мемристорных свойств слоистых М/НК/ LiNbO_3 /М структур на базе НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и LiNbO_3 (LNO) с суммарной толщиной активной области не более 50 nm (т.е. в ~ 50 раз меньшей, чем в [15–17]).

2. Образцы и методика измерений

Структуры М/НК/LNO/М были получены методом ионно-лучевого распыления в несколько этапов: напыление нижнего электрода (Cr/Cu/Cr) на кремниевую подложку, затем осаждения слоев LNO толщиной 40 nm и НК толщиной около 10 nm через теньевую маску с периодически расположенными отверстиями диаметром 5 nm. После этого формировались (также через теньевую маску) верхние электроды (Cr/Cu/Cr) толщиной около 1 μm , размером $0.5 \times 0.2 \text{ mm}^2$.

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур М/НК/LNO/М и их мемристорных свойств проводили при комнатной температуре с использованием многофункционального источника-измерителя NI PXIe-4140 (National Instruments) и аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech). ВАХ М/НК/М структур измеряли при заземленном нижнем электроде и развертке напряжения смещения U верхнего электрода по линейному закону в последовательности от $0 \rightarrow +5 \rightarrow -5 \rightarrow 0 \text{ V}$ с шагом 0.1 V, которую можно было периодически повторять. Измерения выполняли в автоматизированном режиме с помощью специально разработанного программного обеспечения в среде LabVIEW.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены ВАХ мемристорной структуры М/НК/LNO/М с концентрацией металлической фазы около 15 at.% при сканировании по напряжению в режиме ограничения по току на уровне $100 \mu\text{A}$. Окно изменения сопротивлений для данной структуры составляет 50–1000 k Ω при напряжении чтения 0.5 V, т.е. соотношение сопротивлений $R_{OFF}/R_{ON} \sim 20$. Такое

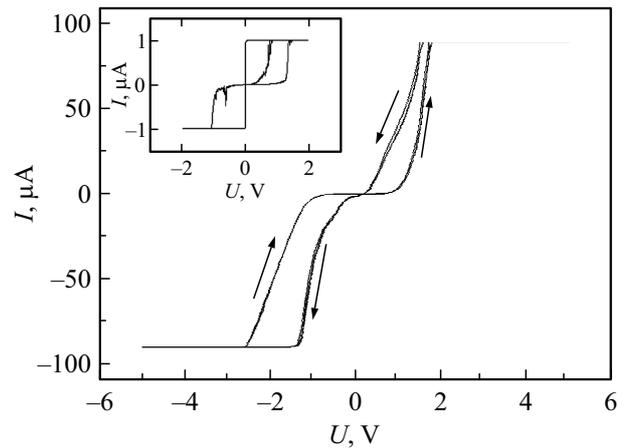


Рис. 1. ВАХ НК мемристора с содержанием металла около 15 at.% (6 at.% на вставке) в режиме изменения напряжения.

изменение сопротивления является вполне достаточным для применения в НВС.

Измерение ВАХ при сканировании по току (без ограничения его величины) приводит к необратимому переходу (электрическому пробоя) структур в проводящее состояние с сопротивлением около 10 Ω . Типичная ВАХ после пробоя представлена на вставке к рис. 1. Примечательно, что наблюдается существенное отличие характера данного пробоя для мемристорных структур с различным содержанием металлической фазы. Так, при малых концентрациях металлической фазы в НК (менее 13.5 at.%) наблюдается резкий пробой при токах около 20–30 μA . При больших содержаниях металлической фазы наблюдается необратимое уменьшение сопротивления при достижении существенно больших токов (около 100 mA). На рис. 2 представлена зависимость тока, при которых структура необратимо переходит в проводящее состояние, от концентрации металлической фазы в слое НК. Результаты получены по измеренным ВАХ в режиме сканирования по току с шагом 0.1 μA и 10 μA . Из данных приведенных на рис. 2 следует, что шаг развертки не влияет на значения тока, при которых структура переходит в проводящее состояние.

Полученные данные можно интерпретировать в рамках мультифиламентарного механизма РП, предложенного в [19]. В исходном состоянии НК состоит из гранул металла размером 2–4 nm и диспергированных атомов Co и Fe, концентрация которых в изолирующей матрице достигает $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [16]. После подачи напряжения и пропускания тока может произойти нуклеация атомов вокруг цепочек гранул, и, как следствие, образование филаментов, пиннигованных в местах расположения перколяционных цепочек. Когда к верхнему электроду приложено достаточно большое отрицательное напряжение, структура переключается в высокоомное состояние из-за перемещения кислородных вакансий (катионов) к верхнему электроду посредством

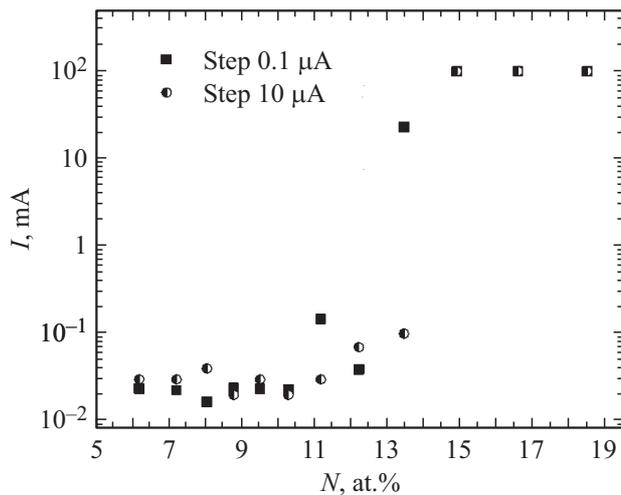


Рис. 2. Зависимость тока, при котором мемристор переходит в высокопроводящее состояние, от концентрации металла.

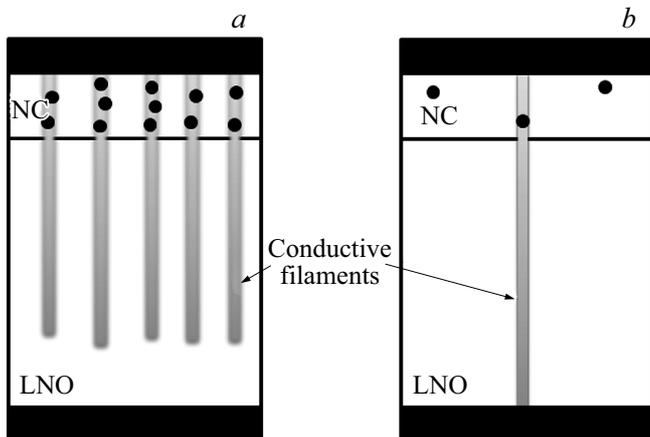


Рис. 3. Качественная модель, поясняющая механизм переключения.

пиннированных филаментов и увеличения эффективного зазора между ними и нижним электродом. Обратная ситуация возникает, когда на верхний электрод мемристивной структуры подается достаточно большое положительное напряжение. В этом случае миграция вакансий (катионов) из филамента к нижнему электроду при переключении структуры в низкоомное состояние приводит к уменьшению зазора при больших концентрациях (рис. 3, *a*). При малых концентрациях атомов металла центров нуклеации (гранул металла) недостаточно для формирования перколяционных цепочек и, соответственно, реализации мультифиламентарного механизма переключения. Как следствие, РП в этом случае происходит по единичным филаментам. В результате этого даже при малых суммарных токах возникает необратимое переключение в проводящее состояние (рис. 3, *b*), т.к. плотность тока, текущего через филамент, оказывается $\geq 10^7$ А/см² (для диаметра филамента

≤ 10 nm), что может вызвать разрушение материала, например, вследствие эффекта электронного ветра [20].

4. Заключение

Таким образом, в работе изучено переключение слоистых мемристивных структур на основе наноразмерных пленок НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и LiNbO_3 (LNO) в режимах сканирования по напряжению с ограничением по току и без ограничения при сканировании по току. Показано, что НК мемристоры можно масштабировать, сохраняя при этом их мемристивные свойства без деградации окна резистивного переключения ($R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} \sim 20$). Впервые продемонстрированы различные типы переключения в зависимости от содержания металла в верхнем НК слое мемристора, а также обнаружен резкий переход по концентрации металла от одно-к многофиламентному режиму переключения, который объяснен на основе модели предложенной в [19].

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 18-79-10253 на оборудовании Ресурсного центра при поддержке НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Ielmini. *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 063002 (2016).
- [2] J. Del Valle, J.G. Ramirez, M.J. Rozenberg, I.K. Schuller. *J. Appl. Phys.* **124**, 211101 (2018).
- [3] Q. Xia, J.J. Yang. *Nature Mater.* **18**, 309 (2019).
- [4] M.D. Pickett, G. Medeiros-Ribeiro, R.S. Williams. *Nature Mater.* **12**, 114 (2013).
- [5] M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B.D. Hoskins, K. Likharev, D.B. Strukov. *Sci. Rep.* **6**, 21331 (2016).
- [6] M. Chu, B. Kim, S. Park, H. Hwang, M. Jeon, B.H. Lee, B.G. Lee. *IEEE Trans. Ind. Electron.* **62**, 2410 (2015).
- [7] Z. Wang, S. Joshi, S. Savel'ev, W. Song, R. Midya, Y. Li, M. Rao, P. Yan, S. Asapu, Y. Zhuo, H. Jiang, P. Lin, C. Li, J.H. Yoon, N.K. Upadhyay, J. Zhang, M. Hu, J.P. Strachan, M. Barnell, Q. Wu, H. Wu, R.S. Williams, Q. Xia, J.J. Yang. *Nature Electron.* **1**, 137 (2018).
- [8] Z. Wang, C. Li, W. Song, M. Rao, D. Belkin, Y. Li, P. Yan, H. Jiang, P. Lin, M. Hu, J.P. Strachan, N. Ge, M. Barnell, Q. Wu, A.G. Barto, Q. Qiu, R.S. Williams, Q. Xia, J.J. Yang. *Nature Electron.* **2**, (2019).
- [9] F. Merrikh-Bayat, M. Prezioso, B. Chakrabarti, H. Nili, I. Kataeva, D.B. Strukov. *Nature Commun.* **9**, 2331 (2018).
- [10] И.Н. Антонов, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, О.А. Морозов, П.Е. Овчинников. *Радиотехника И Электроника* **63**, 880 (2018).
- [11] E.O. Neftci, B.U. Pedroni, S. Joshi, M. Al-Shedivat, G. Cauwenberghs. *Front. Neurosci.* **10**, 241 (2016).

- [12] F. Cai, J.M. Correll, S.H. Lee, Y. Lim, V. Bothra, Z. Zhang, M.P. Flynn, W.D. Lu. *Nature Electron.* **2**, 290 (2019).
- [13] A.A. Minnekhanov, A.V. Emelyanov, D.A. Lapkin, K.E. Nikiruy, B.S. Shvetsov, A.A. Nesmelov, V.V. Rylkov, V.A. Demin, V.V. Erokhin. *Sci. Rep.* **9**, 10800 (2019).
- [14] B.J. Choi, A.C. Torrezan, K.J. Norris, F. Miao, J.P. Strachan, M.X. Zhang, D.A.A. Ohlberg, N.P. Kobayashi, J.J. Yang, R.S. Williams. *Nano Lett.* **13**, 3213 (2013).
- [15] В.А. Леванов, А.В. Емельянов, В.А. Демин, К.Э. Никируй, А.В. Ситников, С.Н. Николаев, А.С. Веденеев, Ю.Е. Калинин, В.В. Рыльков. *Радиотехника и электроника* **63**, 489 (2018).
- [16] В.В. Рыльков, С.Н. Николаев, В.А. Демин, А.В. Емельянов, А.В. Ситников, К.Э. Никируй, В.А. Леванов, М.Ю. Пресняков, А.Н. Талденков, А.Л. Васильев, К.Ю. Черноглазов, А.С. Веденеев, Ю.Е. Калинин, А.Б. Грановский, В.В. Тугушев, А.С. Бугаев. *ЖЭТФ* **153**, 424 (2018).
- [17] K.E. Nikiruy, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, A.V. Sitnikov, A.A. Minnekhanov, V.V. Rylkov, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk. *AP Adv.* **9**, 065116 (2019).
- [18] A.V. Emelyanov, K.E. Nikiruy, A.V. Serenko, A.V. Sitnikov, M.Y. Presnyakov, R.B. Rybka, A.G. Sboev, V.V. Rylkov, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, V.A. Demin. *Nanotechnology* **31**, 045201 (2020).
- [19] M.N. Martyshov, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, A.A. Minnekhanov, S.N. Nikolaev, K.E. Nikiruy, A.V. Ovcharov, M.Y. Presnyakov, A.V. Sitnikov, A.L. Vasiliev, P.A. Forsh, A.B. Granovskiy, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, V.V. Rylkov. (2019), <https://arxiv.org/abs/1912.03726>.
- [20] A.S. Vedeneev, V.V. Rylkov, K.S. Napolskii, A.P. Leontiev, A.A. Klimenko, A.M. Kozlov, V.A. Luzanov, S.N. Nikolaev, M.P. Temiryazeva, A.S. Bugaev. *JETP Lett.* **106**, 411 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская