

08.3

Многоуровневые мемристорные структуры на основе α -Si с повышенной устойчивостью резистивного переключения и малыми токами потребления

© Д.В. Ичѣткин^{1,2}, М.Е. Ширяев¹, Д.В. Новиков¹, Е.А. Лебедев¹, В.В. Рыльков^{2,3}¹ Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва, Россия² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия³ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия

E-mail: ichetkin.d@haclever.org

Поступило в Редакцию 30 июня 2023 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2023 г.

Принято к публикации 11 сентября 2023 г.

С использованием технологий магнетронного осаждения и термического напыления синтезированы мемристорные структуры $\text{Cr}/\text{Cu}-\text{Ag}/\alpha\text{-Si}/\text{естественный оксид } \text{SiO}_x/p^{++}\text{-Si}$, обладающие повышенной устойчивостью к резистивным переключениям (более 10^4 циклов записи/стирания), что на несколько порядков выше, чем сообщалось ранее. При этом структуры демонстрируют многоуровневый характер переключений при токах потребления до $1 \mu\text{A}$ и обладают временем хранения резистивных состояний не менее 10 min. Обсуждается возможный механизм формирования стабильных резистивных переключений.

Ключевые слова: мемристор, α -Si, магнетронное осаждение, многоуровневый характер переключений, малые токи потребления.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.20.56346.19672

Мемристивный эффект связан с изменением резистивного состояния объекта (мемристора — резистора с памятью) под действием приложенного электрического поля и протекшего через него заряда, а также с сохранением этого состояния после снятия импульса напряжения. Мемристоры являются перспективными элементами при построении нового типа энергонезависимой резистивной памяти с произвольным доступом типа RRAM и нейроморфных вычислительных систем, так как могут обладать малым энергопотреблением при записи/считывании информации, многоуровневым характером резистивного переключения (РП) и потому способны эмулировать ключевые элементы нейроморфных вычислительных систем — синапсы [1–8].

В настоящее время наибольший интерес проявляется к мемристорным структурам типа металл–диэлектрик–металл (МДМ) как к системам, которые могут обладать многоуровневым характером РП при больших временах хранения резистивных состояний, а также довольно технологичны в изготовлении и могут легко интегрироваться в современную кремниевую микроэлектронную технологию [1–3]. При этом магнетронное распыление, атомно-слоевое осаждение, разновидности химического осаждения из паровой фазы (PECVD, MOCVD) являются наиболее распространенными методами создания МДМ-мемристоров [9], так как позволяют получать качественные диэлектрические и металлические покрытия на большой площади, совместимые с традиционными процессами создания КМОП-микросхем.

Впечатляющие успехи в разработке масштабируемых мемристоров с квазианалоговым характером РП были продемонстрированы в работе [10], в которой исследовался эффект РП в структурах $\text{Cu}-\text{Ag}/\alpha\text{-Si}/p^{++}\text{-Si}$ на основе тонких слоев (5 nm) аморфного кремния (α -Si). Наблюдаемые в данной системе многоуровневые РП были объяснены электромиграцией из композитного электрода $\text{Ag}-\text{Cu}$ подвижных атомов Ag и еще более подвижных атомов Cu, склонных к образованию силицидов и стабилизирующих образующиеся „сплавные“ металлические наномостики $\text{Ag}-\text{Cu}$ [10]. Однако продемонстрированная устойчивость к циклам переключения из высокоомного (off) в низкоомное состояние (on) и обратно (или циклам записи/стирания) оказалась невысокой (~ 100), хотя при квазинепрерывных переходах между состояниями off и on число циклов РП превышало 10^5 . Определенным недостатком структур $\text{Cu}-\text{Ag}/\alpha\text{-Si}/p^{++}\text{-Si}$ являлись заметные токи ограничения I_c (потребления) при РП, превышающие 1 mA. Однако к несомненным достоинствам разработанных в [10] структур относятся их бесформовочный характер РП, масштабируемость и возможность создания массива мемристоров в матричном исполнении в плотной кроссбар-архитектуре, совместимой с Si-технологией (в работе [10] показана возможность создания пассивных матриц 32×32).

Другой пример реализации больших массивов мемристорных матриц был продемонстрирован на примере структур $\text{Au}-\text{Ag}/i\text{-SiO}_x/p^{++}\text{-Si}$ на основе естественного (собственного) SiO_x (далее будем обозначать его как $i\text{-SiO}_x$) [11]. Оказалось, что $i\text{-SiO}_x$ толщиной 2–3 nm

обладает весьма однородными свойствами, позволившими продемонстрировать в работе [11] довольно малую вариативность структур в РП как от цикла к циклу (1.1%), так и от устройства к устройству (2.6%). Была показана также высокая устойчивость структур к РП ($> 5 \cdot 10^5$ циклов). Однако такие структуры требовали электроформовки (напряжения до 6 В), что является их недостатком при интеграции с современными КМОП-микросхемами, работающими при напряжениях < 3 В. Кроме того, структуры требовали довольно больших токов ограничения $I_c = 1-10$ мА при РП [11].

Один из развиваемых в настоящее время подходов к стабилизации РП структур МДМ связан с введением в их активную область дополнительных (барьерных) слоев, препятствующих движению ионов [12]. В настоящей работе предпринята попытка такой стабилизации в структурах на основе a -Si за счет введения барьерного слоя из i -SiO_x между слоем a -Si и подложкой (электродом) p^{++} -Si, который может дополнительно привести к снижению токов ограничения I_c при РП.

С этой целью при использовании технологий магнетронного осаждения и термического напыления были синтезированы структуры Cr/Cu–Ag/ a -Si/ i -SiO_x/ p^{++} -Si. В качестве подложки и нижнего контакта использовались пластины вырожденного кристаллического кремния (p^{++} -Si), легированного бором, с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0.001–0.005 Ω·см. Перед формированием свежего естественного оксида с поверхности пластин удалялись загрязнения органического и неорганического происхождения, а также присутствующий слой i -SiO_x с помощью кислоты Каро и плавиковой кислоты. Затем осуществлялись промывка пластин в деионизированной воде и их сушка в парах изопропилового спирта.

Для создания свежего i -SiO_x толщиной 2–3 нм пластины Si хранились в условиях окружающей среды при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение одной недели в закрытом контейнере. Далее осуществлялось осаждение слоя a -Si толщиной 5 нм при помощи магнетронного распыления на постоянном токе (режим DC) мишени нелегированного Si чистотой 99.999% (изготовлена на медной подложке в компании ООО „Керрмет“). Диаметр мишени составлял 4 дюйма, мощность распыления 800 W, длительность 3 min, давление аргона $3 \cdot 10^{-3}$ Торр. Затем формировался верхний электрод Cr/Cu–Ag размером 0.5×0.2 мм. Сначала термически напылялась пленка сплава Cu–Ag (толщиной 15 нм), а затем слой Cr (300 нм) с помощью магнетронного распыления. Для получения пленки сплава Cu–Ag методом термического испарения была использована навеска из 4.55 mg Ag и 3.82 mg Cu (соответствуют составу сплава 50/50 vol.% меди/серебра). Слой Cr формировался при следующих параметрах: время осаждения 15 min, давление аргона $3 \cdot 10^{-3}$ Торр, мощность распыления DC-источника 1000 W.

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур и эффектов резистивного переключения про-

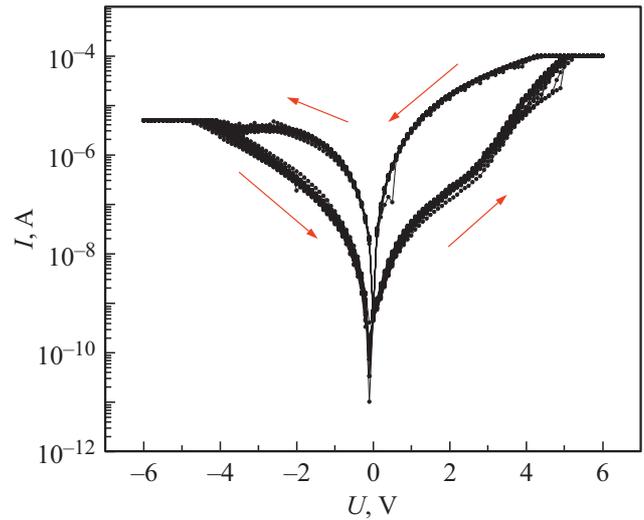


Рис. 1. ВАХ структуры Cr/Cu–Ag/ a -Si/ i -SiO_x/ p^{++} -Si, полученные при ограничении по току на уровне $I_c = 0.1$ мА для площади верхнего контакта 0.25×0.2 мм. Стрелки указывают направления развертки напряжения для различных ветвей ВАХ.

водились при комнатной температуре с использованием многофункционального источника-измерителя KEITHLEY 2636B и аналитической зондовой станции SWIN EPS4. ВАХ измерялись в режиме ограничения по току с заземленным нижним электродом структур и увеличением напряжения смещения верхнего электрода по линейно-ступенчатому закону в последовательности $0 \rightarrow +6 \rightarrow -6 \rightarrow 0$ В с шагом 0.1 В с длительностью ступеньки 50 ms. Количество циклов развертки, амплитуда шага и его длительность задавались программным образом.

Эксперименты показали, что структуры обладают стабильными РП с отношением сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях R_{off}/R_{on} до 10^3 . При этом токи ограничения при РП достигают $I_c = 0.1$ мА (рис. 1).

Количество возможных состояний РП определялось путем изменения напряжения РП в диапазоне от 3 до 3.5 В при токе ограничения $I_c = 1$ мА. В результате экспериментов было обнаружено четыре стабильных состояния, которые сохранялись более 10 min, что демонстрируется данными рис. 2. Чтение состояний в этих экспериментах осуществлялось путем подачи на структуру импульсов напряжения амплитудой 0.1 В и длительностью 50 ms.

Изучение устойчивости структур к деградации при циклических переключениях (endurance) проводилось при последовательной подаче импульсов напряжения длительностью 50 ms: $U_{set} \rightarrow U_r \rightarrow U_{reset} \rightarrow U_r$, где $U_{set} = +2.5$ В — напряжение записи, переводящее структуру в низкоомное состояние, $U_r = 0.1$ В — напряжение чтения, $U_{reset} = -2.5$ В — напряжение стирания (reset) или возвращения структуры в исходное состоя-

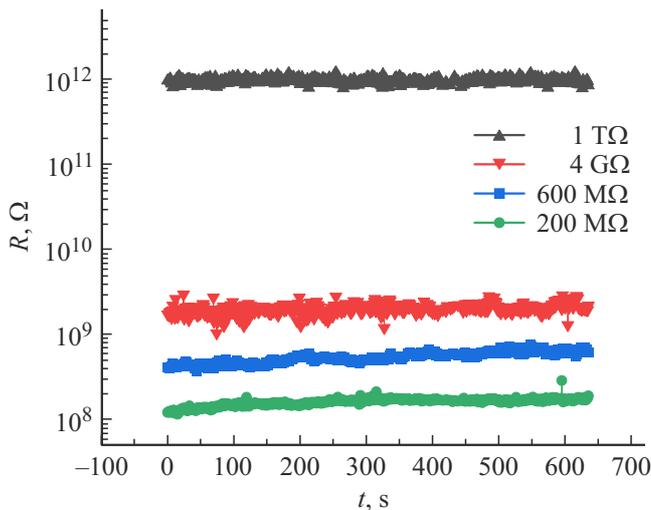


Рис. 2. Временные зависимости сопротивления структуры $\text{Cr/Cu-Ag/a-Si/i-SiO}_x/p^{++}\text{-Si}$ в различных резистивных состояниях (retention).

ние. Количество переключений между состояниями R_{off} и R_{on} в исследуемой структуре превышает 10^4 (рис. 3, *a*).

Обнаруженные стабильные резистивные переключения структур $\text{Cr/Cu-Ag/a-Si/i-SiO}_x/p^{++}\text{-Si}$ при относительно малых токах ограничения $I_c \leq 0.1 \text{ mA}$ мы связываем с тем, что коэффициент диффузии Cu в Si на два порядка больше, чем в SiO_2 , тогда как коэффициенты диффузии для Ag приблизительно одинаковы [13,14]. В результате в *a*-Si, согласно модели, предложенной в работе [10], формируются „утолщенные“ электрически прочные сплавные нанопровода Cu-Ag, которые

определяют положения областей РП в *i*- SiO_x . Именно фиксация областей РП вблизи интерфейса *a*-Si/*i*- SiO_x (рис. 3, *b*) и определяет, на наш взгляд, увеличение устойчивости разработанных структур к РП по аналогии с РП структур на основе нанокомпозитов в режиме многофиламентного переключения [15]. Важно также отметить, что в рассмотренном случае существенно снижаются токи ограничения при РП.

Таким образом, в работе с использованием технологий магнетронного осаждения и термического напыления синтезированы структуры $\text{Cr/Cu-Ag/a-Si/i-SiO}_x/p^{++}\text{-Si}$ на основе аморфного кремния и его естественного оксида, которые обладают стабильными многоуровневыми резистивными переключениями при более чем на порядок меньших токах потребления, чем в структурах на основе *a*-Si [10] или *i*- SiO_x [11]. Полученные результаты демонстрируют обнадеживающие перспективы использования разработанной мемристорной структуры при создании энергоэффективных нейроморфных вычислительных систем и могут способствовать дальнейшему развитию предложенной технологии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00171) с использованием оборудования Ресурсного центра НИЦ „Курчатовский институт“ (№ 86).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

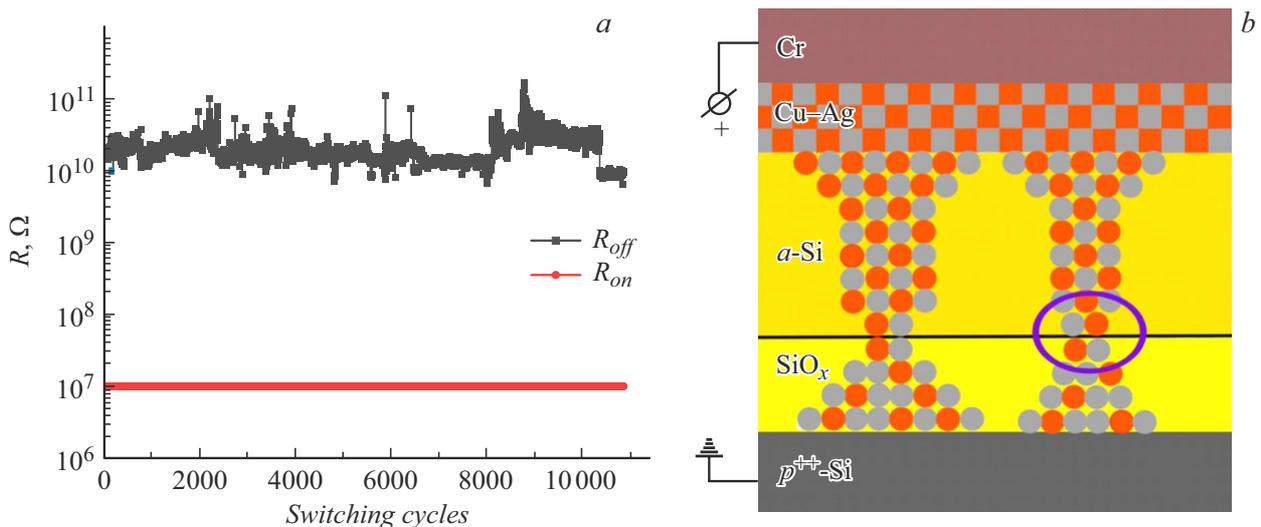


Рис. 3. *a* — зависимость электрического сопротивления структуры $\text{Cr/Cu-Ag/a-Si/i-SiO}_x/p^{++}\text{-Si}$ от числа циклов записи/стирания (устойчивость к циклическим РП — endurance). *b* — схематическое изображение структуры $\text{Cr/Cu-Ag/a-Si/i-SiO}_x/p^{++}\text{-Si}$ в режиме резистивного переключения в низкоомное состояние R_{on} . Символы серого цвета соответствуют Ag, красного — Cu. Овалом выделено место РП. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Список литературы

- [1] D. Ielmini, *Microelectron. Eng.*, **190**, 44 (2018).
DOI: 10.1016/j.mee.2018.01.009
- [2] Q. Xia, J.J. Yang, *Nat. Mater.*, **18**, 309 (2019).
DOI: 10.1038/s41563-019-0291-x
- [3] F. Zahoor, T.Z.A. Zulkifli, F.A. Khanday, *Nanoscale Res. Lett.*, **15**, 90 (2020). DOI: 10.1186/s11671-020-03299-9
- [4] A.V. Emelyanov, K.E. Nikiruy, A.V. Serenko, A.V. Sitnikov, M.Yu. Presnyakov, R.B. Rybka, A.G. Sboev, V.V. Rylkov, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, V.A. Demin, *Nanotechnology*, **31**, 045201 (2020).
DOI: 10.1088/1361-6528/ab4a6d
- [5] W. Huang, X. Xia, C. Zhu, P. Steichen, W. Quan, W. Mao, J. Yang, L. Chu, X. Li, *Nano-Micro Lett.*, **13**, 85 (2021).
DOI: 10.1007/s40820-021-00618-2
- [6] V.A. Demin, D.V. Nekhaev, I.A. Surazhevsky, K.E. Nikiruy, A.V. Emelyanov, S.N. Nikolaev, V.V. Rylkov, M.V. Kovalchuk, *Neural Networks*, **134**, 64 (2021).
DOI: 10.1016/j.neunet.2020.11.005
- [7] M. Lanza, A. Sebastian, W.D. Lu, M.L. Gallo, M.-F. Chang, D. Akinwande, F.M. Puglisi, H.N. Alshareef, M. Liu, J.B. Roldan, *Science*, **376**, 1066 (2022).
DOI: 10.1126/science.abj9979
- [8] A.N. Matsukatova, A.I. Ilyasov, K.E. Nikiruy, E.V. Kukueva, A.L. Vasiliev, B.V. Goncharov, A.V. Sitnikov, M.L. Zhaneskin, A.S. Bugaev, V.A. Demin, V.V. Rylkov, A.V. Emelyanov, *Nanomaterials*, **12**, 3455 (2022).
DOI: 10.3390/nano12193455
- [9] *Metal oxides for non-volatile memories: materials, technology and applications*, ed. by I. Valov, P. Dimitrakis, S. Tappertzhofen (Elsevier, 2022), ch. 4–7.
- [10] H. Yeon, P. Lin, Ch. Choi, S.H. Tan, Y. Park, D. Lee, J. Lee, F. Xu, B. Gao, H. Wu, H. Qian, Y. Nie, S. Kim, J. Kim, *Nanotechnol.*, **15**, 574 (2020).
DOI: 10.1038/s41565-020-0694-5
- [11] Z. Ma, J. Ge, W. Chen, X. Cao, Sh. Diao, Zh. Liu, Sh. Pan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 21207 (2022).
DOI: 10.1021/acsami.2c03266
- [12] W. Banerjee, Q. Liu, H. Hwang, *J. Appl. Phys.*, **127**, 051101 (2020). DOI: 10.1063/1.5136264
- [13] J.D. McBrayer, R.M. Swanson, T.W. Sigmon, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1242 (1986). DOI: 10.1149/1.2108827
- [14] M.M. Jassim, A.O. Hussain, *Iraqi J. Appl. Phys.*, **17**, 21 (2021).
<https://www.iasj.net/iasj/download/7a47cc37d5518401>
- [15] M.N. Martyshev, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, K.E. Nikiruy, A.A. Minnekhanov, S.N. Nikolaev, A.N. Taldenkov, A.V. Ovcharov, M.Yu. Presnyakov, A.V. Sitnikov, A.L. Vasiliev, P.A. Forsh, A.B. Granovskiy, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, V.V. Rylkov, *Phys. Rev. Appl.*, **14**, 034016 (2020).
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.034016