

07.2

Мемристоры на основе полипарааксилена на гибких подложках

© Б.С. Швецов^{1,2}, А.Н. Мацукатова^{1,2}, А.А. Миннеханов², А.А. Несмелов², Б.В. Гончаров², Д.А. Лапкин², М.Н. Мартышов¹, П.А. Форш^{2,3}, В.В. Рыльков^{2,4}, В.А. Демин², А.В. Емельянов^{2,3}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Институт нано-, био-, информационных, когнитивных и социогуманитарных наук и технологий, Москва, Россия

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

E-mail: b.shvetsov15@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 11 июля 2019 г.

В окончательной редакции 11 июля 2019 г.

Принято к публикации 17 июля 2019 г.

Представлены результаты создания и изучения гибких мемристивных структур на основе слоев полипарааксилена, которые демонстрируют стабильные резистивные переключения и обладают устойчивостью к изгибам вплоть до радиусов 10 мм. Предложена двухшаговая схема установления резистивного состояния мемристивной структуры, основанная на контроле значения предельного тока, протекающего через структуру. Полученные результаты открывают возможность использования мемристивных структур на основе слоев полипарааксилена для нейроморфных вычислительных систем и биосовместимой „носимой“ электроники.

Ключевые слова: мемристор, органическая электроника, полипарааксилен, гибкие структуры.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48473.17974

Интерес к органическим материалам для приложений в электронике резко возрос в конце XX века в связи с демонстрацией возможности создания на их основе базовых элементов, таких как органические транзисторы, светодиоды, солнечные элементы и др. Преимущества таких материалов связаны с их низкой стоимостью и широким спектром методов изготовления элементов, не требующих специальных условий (высокого вакуума, особо чистых помещений и т.д.) и позволяющих получать функциональные структуры различной архитектуры, в том числе трехмерные и гибкие. Наряду с традиционными элементами электроники была продемонстрирована также возможность создания на основе органических материалов структур, которые обладают резистивным переключением (РП) и возможностью хранения возникающих резистивных состояний [1,2]. Такие структуры впоследствии стали называть мемристорами [3]. С тех пор эффект РП был обнаружен в мемристорах на основе большого числа неорганических [4,5], нанокompозитных [6,7] и органических [8] материалов.

Мемристивные структуры на основе органических материалов к настоящему моменту не уступают неорганическим мемристорам по основным характеристикам: отношению сопротивлений в высоко- и низкоомном состояниях ($R_{off}/R_{on} > 10^3$) [9], времени хранения состояния (более суток) [10], количеству циклов переключения (более 10^4) [11] и др. При этом использование органических материалов для изготовления мемристивных структур позволяет получать гибкие элементы, стабильная работа которых возможна при довольно малых радиусах сгибания (вплоть до 9 мм) [12] и продольном скручивании вплоть до 30° [13].

В последнее время в связи с увеличением количества всевозможных портативных устройств усилился интерес к разработке гибких элементов электроники для так называемой „умной одежды“. Органические материалы помимо возможности изготовления на их основе гибких элементов обладают значительно меньшими весом и стоимостью изготовления по сравнению с неорганическими. Поскольку „умная одежда“ на протяжении долгого времени находится в непосредственном контакте с телом человека, важной задачей является подбор биосовместимых материалов, не вызывающих аллергических реакций. Перспективными для данных приложений структурами являются мемристоры на основе слоев полипарааксилена (PPX) [14,15]. Несмотря на то что в таких мемристивных структурах продемонстрированы стабильный эффект РП и возможность обучения по биоподобным алгоритмам [16], возможность их исполнения на гибких подложках практически не изучена.

В настоящей работе изучены мемристивные сэндвич-структуры, состоящие из слоев меди, PPX, оксида индия-олова (Cu/PPX/ITO) на гибкой подложке из полиэтиленнафталата (PEN) (рис. 1, а). Слои PPX (толщиной ~ 150 nm) осаждались на полимерную подложку со слоем ITO, выступающим в качестве нижнего электрода, методом газофазной поверхностной полимеризации с использованием системы вакуумного осаждения SCS Labcoater PDS 2010. Верхний металлический электрод представлял собой слой меди (толщиной ~ 500 nm), полученный ионным распылением через теневую маску. Размер верхних электродов составлял 0.2×0.5 mm. Медь была выбрана в качестве электрохимически активного материала для верхнего электрода из-за ее

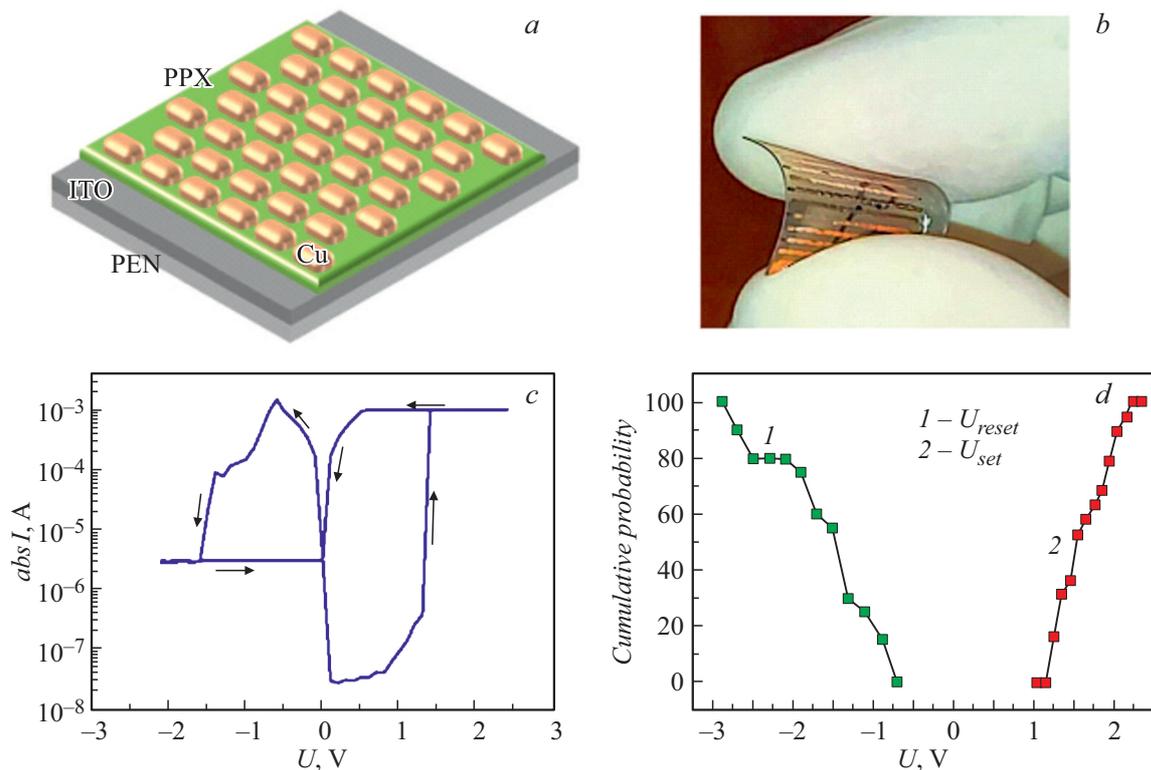


Рис. 1. *a* — схематический вид структуры Cu/PPX/ITO, *b* — фотография исследуемого образца, *c* — типичная ВАХ данного образца в полулогарифмическом масштабе для абсолютных значений тока, *d* — кумулятивная вероятность переключения мемритивной структуры.

широкого использования при изготовлении мемритивных устройств катионного типа [17,18]. Полученный образец, содержащий набор мемритивных структур на подложке PEN, демонстрировал гибкость и прозрачность (рис. 1, *b*).

Мемритивные характеристики структур Cu/PPX/ITO, включающие вольт-амперные характеристики (ВАХ) при различных токах ограничения, были изучены с использованием аналитической зондовой станции Cascade Microtech PM5. Импульсы напряжения подавались на верхний электрод (при заземленном нижнем электроде) от источника-измерителя National Instruments PXIe-4140, запрограммированного в среде LabView. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре.

На рис. 1, *c* представлена типичная ВАХ образцов Cu/PPX/ITO/PEN, гистерезисный характер которой определяется эффектом РП. Измерения ВАХ выполнены в режиме ограничения по току на уровне $+1$ и -100 mA с целью предотвращения перегрева мемритивной структуры и ее деградации. Каждый цикл ВАХ измерялся путем приложения к структуре напряжения U в последовательности: линейное по времени увеличение U от нуля до положительного напряжения U_+ , далее понижение U до отрицательного напряжения U_- и затем повышение напряжения до нуля. Напряжение изменялось с шагом 0.1 V при длительности каждого шага 100 ms. На рис. 1, *d* представлена кумулятивная вероятность переключения в

низкоомное и высокоомное состояния в зависимости от приложенного напряжения.

Наблюдаемый эффект РП можно объяснить образованием/разрушением (в зависимости от знака напряжения) проводящих металлических мостиков (conductive bridges) в слое PPX [16]. Изначально мемристор находится в высокоомном состоянии. Предполагается, что катионы металла верхнего электрода под действием положительного напряжения мигрируют в слой PPX к нижнему электроду, где восстанавливаются и образуют проводящий мостик, замыкающий верхний и нижний электроды [18].

Для исследования влияния изгиба образца на его мемритивные характеристики была собрана установка, включающая зажим для фиксирования образца и шкалу для измерения угла изгиба. Подложка с мемритивными структурами закреплялась в зажиме и многократно (10 раз) сгибалась на определенный угол. Затем измерялись ВАХ мемристора, подвергнутого испытанию на изгиб. На рис. 2 представлены типичные ВАХ мемристоров в зависимости от угла предварительного изгиба образца. Видно, что ВАХ остается стабильной вплоть до угла изгиба 30° (соответствующий радиус изгиба 10 mm). При этом наблюдается небольшое увеличение напряжения переключения структуры в низкоомное состояние. При угле изгиба 45° (радиус 7 mm) стабильные ВАХ получить не удалось. При этом оптические

микрофотографии показали наличие трещин на верхних электродах мемристивных структур. Дополнительные исследования мемристивной структуры, переведенной в низкоомное состояние, показали, что при углах изгиба до 30° сопротивление структуры изменяется незначительно, тогда как при угле изгиба 45° наблюдается резкое увеличение значения сопротивления (вставка на рис. 2). Известно, что PPX сохраняет свои свойства при углах изгиба до 90° [19]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о нарушении контакта верхнего электрода с пленкой при углах изгиба более 45° .

Дополнительно было исследовано влияние тока ограничения (compliance) I_c на переключение мемристора из высокоомного в низкоомное состояние. Начальное сопротивление мемристора устанавливалось на уровне $10\text{ k}\Omega$. Затем на образец подавалось напряжение, увеличивающееся с шагом 0.1 V каждые 100 ms до тех пор, пока значение тока, протекающего через мемристор, не достигало установленного ограничения I_c . При достижении данного ограничения по току проводилось последовательное измерение пяти значений сопротивления через каждую секунду (при напряжении $U_r = 0.1\text{ V}$), которые затем усреднялись. Полученное значение использовалось как сопротивление R установившегося резистивного состояния. Предельное значение по току изменялось в диапазоне $I_c = 0.1\text{--}2\text{ mA}$. Для каждого значения I_c были получены три значения R для различных образцов, которые также были усреднены. На рис. 3 представлена полученная зависимость R от I_c , которая хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией

$$R = R_{off} \exp(-I_c/I_0) + R_{on},$$

где $R_{off} \approx 16\,000 \pm 2\,500\ \Omega$ (высокоомное состояние), $I_0 \approx 0.15 \pm 0.01\text{ mA}$, $R_{on} \approx 350 \pm 20\ \Omega$ (низкоомное состояние). При углах изгиба $\leq 30^\circ$ данная зависимость остается практически неизменной. Полученные результаты демонстрируют возможность изменять сопротивление мемристора по двухшаговой схеме: сначала мемристивная структура приводится в высокоомное состояние, а затем переводится в определенное низкоомное состояние в зависимости от протекающего через нее предельного тока. Описанная схема обучения является более эффективной по сравнению с алгоритмами типа запись–чтение (write–verify) [20] с точки зрения количества необходимых для задания сопротивления итераций, но при этом теряется точность задания резистивного состояния. Отметим, что данная схема задания сопротивления перспективна для обучения больших кроссбар-массивов в геометрии „один транзистор, один мемристор“ (1T1R) при решении антропоморфных задач, так как ток через мемристор может легко контролироваться напряжением на затворе транзистора [21].

Таким образом, изучено влияние изгиба структуры Cu/PPX/ITO/PEN на ее мемристивные характеристики. Обнаружено, что данные структуры демонстрируют стабильные резистивные переключения вплоть до угла изгиба 30° (соответствует радиусу 10 mm). При больших

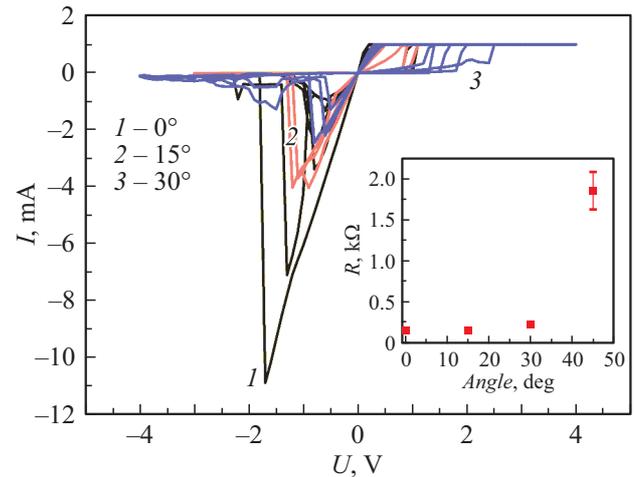


Рис. 2. Типичные ВАХ мемристоров до (1) и после изгиба на угол 15° (2) и 30° (3). На вставке — зависимость усредненного сопротивления линейной части ВАХ мемристора в низкоомном состоянии от угла предварительного изгиба.

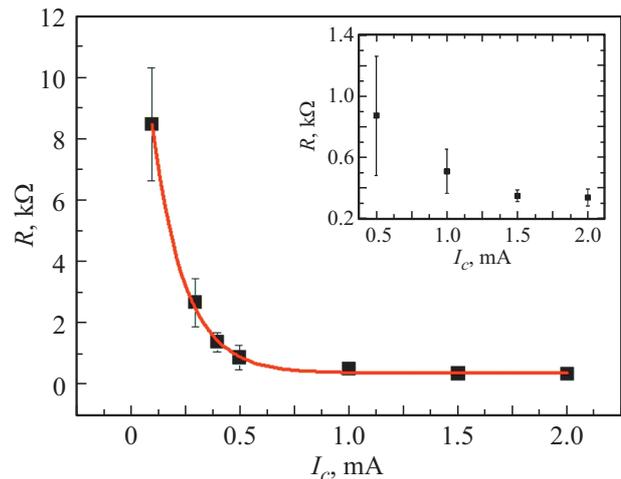


Рис. 3. Зависимость установившегося значения сопротивления мемристора от предельного тока I_c . Точки — экспериментальные значения, сплошная кривая — аппроксимация. На вставке представлена область I_c от 0.5 до 2.0 mA в увеличенном масштабе.

углах ($\geq 45^\circ$) резистивные переключения не происходят, что может быть связано с разрушением контакта верхнего электрода с пленкой PPX. Впервые для мемристивных структур Cu/PPX/ITO продемонстрирована возможность контролируемого изменения сопротивления по двухшаговой схеме. При этом было установлено, что зависимость сопротивления от предельного значения тока при углах изгиба $\leq 30^\circ$ описывается экспоненциальной функцией. Полученные результаты открывают перспективы создания нейроморфных вычислительных систем на основе мемристоров Cu/PPX/ITO на гибких подложках для „умной одежды“ и биосовместимой электроники.

Благодарности

Измерения выполнены с использованием оборудования ресурсных центров НИЦ „Курчатовский институт“.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-37-20014 и 18-29-19047) в части изучения мемристивных характеристик и Российского научного фонда (грант № 18-79-10253) в части синтеза образцов и изучения влияния тока ограничения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ouyang J., Chu C.W., Szmanda C.R., Ma L., Yang Y. // *Nature Mater.* 2004. V. 3. N 12. P. 918–922.
- [2] Erokhin V., Berzina T., Fontana M.P. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 6. P. 064501.
- [3] Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. // *Nature.* 2008. V. 453. N 7191. P. 80.
- [4] Li Y., Wang Z., Midya R., Xia Q., Yang J.J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. N 50. P. 503002.
- [5] Белов А.И., Михайлов А.Н., Королев Д.С., Сергеев В.А., Антонов И.Н., Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И. // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. В. 10. С. 17–24.
- [6] Рьльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А., Емельянов А.В., Ситников А.В., Никируй К.Э., Леванов В.А., Пресняков М.Ю., Талденков А.Н., Васильев А.Л., Черноглазов К.Ю., Веденев А.С., Калинин Ю.Е., Грановский А.Б., Тугушев В.В., Бугаев А.С. // *ЖЭТФ.* 2018. Т. 153. В. 3. С. 424–441.
- [7] Никируй К.Э., Емельянов А.В., Рьльков В.В., Ситников А.В., Демин В.А. // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. В. 8. С. 19–23.
- [8] van de Burgt, Melianas A., Keene S.T., Malliaras G., Salleo A. // *Nature Electron.* 2018. V. 1. N 7. P. 386–397.
- [9] Kondo T., Lee S.M., Malicki M., Domercq B., Marder S.R., Kippelen B. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. N 7. P. 1112–1118.
- [10] Chang Y.-C., Wang Y.-H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. N 8. P. 5413–5421.
- [11] Lapkin D.A., Emelyanov A.V., Demin V.A., Erokhin V.V., Feigin L.A., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. N 4. P. 043302. DOI: 10.1063/1.5013929
- [12] Ji Y., Cho B., Song S., Kim T.-W., Choe M., Kahng Y.H., Lee T. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. N 28. P. 3071–3075.
- [13] Song S., Jang J., Ji Y., Park S., Kim T.-W., Song Y., Yoon M.-H., Ko H.C., Jung G.-Y., Lee T. // *Organ. Electron.* 2013. V. 14. N 8. P. 2087–2092.
- [14] Cai Y., Tan J., YeFan L., Lin M., Huang R. // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. N 27. P. 275206.
- [15] Chen Q., Lin M., Wang Z., Zhao X., Cai Y., Liu Q., Fang Y., Yang Y., He M., Huang R. // *Adv. Electron. Mater.* 2019. P. 1800852. First published: 13 February 2019. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800852>
- [16] Minnekhanov A.A., Emelyanov A.V., Lapkin D.A., Nikiroy K.E., Shvetsov B.S., Nesmelov A.A., Rylkov V.V., Demin V.A. // *Organ. Electron.* 2019. V. 74. P. 89–95.
- [17] Resistive switching: from fundamentals of nanoionic redox processes to memristive device applications / Eds D. Ielmini, R. Waser. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2016. 755 p.
- [18] Wang W., Wang M., Ambrosi E., Bricalli A., Laudato M., Sun Z., Chen X., Ielmini D. // *Nature Commun.* 2019. V. 10. N 1. P. 81.
- [19] Lee C.D., Meng E. // *Front. Mech. Eng.* 08 September 2015. <https://doi.org/10.3389/fmech.2015.00010>
- [20] Никируй К.Э., Емельянов А.В., Демин В.А., Рьльков В.В., Ситников А.В., Кашкаров П.К. // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. В. 10. С. 20–28.
- [21] Wang Z., Li C., Song W., Rao M., Belkin D., Li Y., Yan P., Jiang H., Lin P., Hu M., Strachan J.P., Ge N., Barnell M., Wu Q., Barto A.G., Qiu Q., Williams R.S., Xia Q., Yang J.J. // *Nature Electron.* 2019. V. 2. N 3. P. 115–124.