

05

Резистивное переключение в отдельных ферромагнитных филаментах мемристорных структур на основе $ZrO_2(Y)/Ni$

© Д.А. Антонов,¹ Д.О. Филатов,¹ А.С. Новиков,¹ А.В. Круглов,¹ И.Н. Антонов,¹ А.В. Здравейцев,² О.Н. Горшков¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

² Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: antonov.dmitr@inbox.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2021 г.

Принято к публикации 12 апреля 2021 г.

Экспериментально изучен эффект резистивного переключения отдельных ферромагнитных филаментов мемристорных структур на основе функциональных слоев $ZrO_2(Y)/Ni$. В качестве верхнего прижимного электрода виртуальной мемристорной структуры выступал проводящий зонд атомно-силового микроскопа. Обнаруженные особенности резистивного переключения биполярного типа связаны с разрушением и восстановлением филаментов, содержащих атомы Ni, в диэлектрической пленке $ZrO_2(Y)$ и предположительно обусловлены разной степенью металлизации филамента. Сформированные филаменты проявляются на изображениях, полученных с помощью магнитно-силовой микроскопии, как однодоменные ферромагнитные частицы.

Ключевые слова: мемристор, резистивное переключение, атомно-силовая микроскопия, ферромагнитные филаменты.

DOI: 10.21883/JTF.2021.10.51359.105-21

Введение

Память произвольного доступа с проводящими мостиками (англ. conductive bridge) активно исследуется для применения в качестве энергонезависимой памяти следующего поколения [1–3]. В последние годы проявился повышенный интерес к возможности управления резистивным переключением (РП) в мемристорах путем воздействия магнитного поля [4,5]. Такая возможность обеспечивает повышенную функциональность мемристоров, позволяя за счет приложения внешнего магнитного поля изменять токнесущую способность проводящего филамента в диэлектрическом слое мемристорной структуры (эффект магнетосопротивления) [6,7]. Другой подход заключается в формировании в функциональном диэлектрике проводящих филаментов, содержащих атомы ферромагнитного материала (Co, Ni, Fe) [8]. Это может позволить управлять магнитными свойствами мемристора за счет приложения к структуре как магнитного, так и электрического поля. Один из способов реализации такого подхода — создание, по крайней мере, одного из электродов мемристорной структуры из ферромагнитного металла [9]. В этом случае возможно формирование катионов ферромагнитного материала за счет электрохимической реакции анодного окисления на границе раздела ферромагнитного электрода с диэлектрической прослойкой и последующим формированием филаментов из ферромагнитного металла в электрическом поле между электродами мемристорной структуры [10].

С другой стороны, одной из проблем в разработке мемристорных устройств энергонезависимой памяти является проблема масштабирования [11]: закономерности РП, установленные при исследованиях модельных мемристоров с размерами электродов, под которыми может формироваться большое количество филаментов, оказываются отличными от закономерностей РП мемристоров с электродами нанометровых размеров, под которыми может сформироваться только один филамент.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований механизмов формирования отдельных проводящих ферромагнитных филаментов из атомов ферромагнитного металла и особенностей РП отдельных проводящих филаментов мемристорных структур на основе функциональных слоев $ZrO_2(Y)/Ni$. В качестве верхнего прижимного электрода мемристорной структуры используется проводящий зонд атомно-силового микроскопа (АСМ). Такое устройство (виртуальной составной мемристор) является хорошей модельной системой для изучения РП [12], так как латеральный размер контакта АСМ зонда к диэлектрику < 10 nm, что сопоставимо с размерами филаментов в перспективных мемристорных устройствах.

1. Методика эксперимента

Пленки $ZrO_2(Y)$ ($\sim 12\%$ mol. Y_2O_3) толщиной ~ 10 nm формировались методом высокочастотного

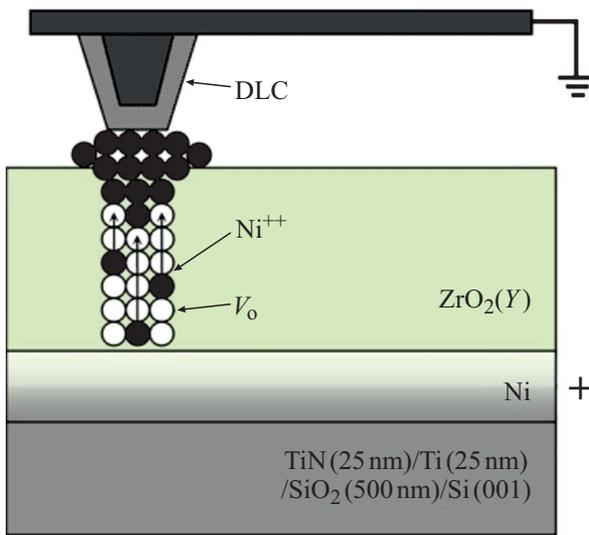


Рис. 1. Схема формирования ферромагнитных филаментов и исследования эффекта РП в пленках $ZrO_2(Y)/Ni$.

магнетронного осаждения на стандартных подложках $TiN(25\text{ nm})/Ti(25\text{ nm})/SiO_2(500\text{ nm})/Si(001)$ с предварительно осажденным на них слоем Ni толщиной $\sim 10\text{ nm}$, а также без слоя Ni (образцы-спутники). Формирование проводящих филаментов в мемристорных структурах, исследование РП в них, а также исследование их микромагнитных свойств проводилось при помощи АСМ NT-MDT Solver Pro. Формирование ферромагнитных филаментов проводилось с использованием АСМ зондов марки HA HR DCP с электропроводящим алмазоподобным покрытием путем подачи пилообразных импульсов электрического напряжения между АСМ зондом и слоем Ni $V_g(t)$ амплитудой $\sim 8\text{ V}$ и длительностью

6 s (рис. 1). При этом контролировалась сила тока, протекающего через АСМ зонд, пленку $ZrO_2(Y)$ и слой Ni (I_t). Исследование эффекта РП проводилось путем измерения и анализа циклических ВАХ контакта АСМ зонда к пленкам $ZrO_2(Y)/Ni$. Исследование магнитных свойств сформированных филаментов проводилось методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) с использованием зондов марки NT-MDT HA_FM_CoFe.

2. Результаты и обсуждение

Формирование проводящих филаментов, содержащих атомы Ni , проводилось с помощью зонда АСМ. Для этого зонд приводился в контакт с поверхностью пленки $ZrO_2(Y)/Ni$ в контактном режиме АСМ и измерялись циклические вольт-амперные характеристики (ВАХ). Обычно первые 5–20 циклических ВАХ демонстрировали ассиметричные петли гистерезиса биполярного типа (рис. 2, *a*, замкнутая кривая 1), обусловленные формированием/разрушением проводящих филаментов, преимущественно состоящих из вакансий кислорода в $ZrO_2(Y)$, электронная проводимость по которым осуществляется по прыжковому механизму [13]. Затем характер проводимости существенно менялся: электропроводность виртуальной мемристорной структуры в состоянии с низким сопротивлением (LRS) резко возрастала (рис. 2, *a*, замкнутая кривая 2). Одновременно увеличивалась ширина петли гистерезиса.

Вид ВАХ, представленный на рис. 2, *a* (замкнутая кривая 2), типичен для мемристоров типа „проводящий мостик“ (англ. Conducting Bridge) [7]. Резистивное переключение подобных устройств основано на разрушении и восстановлении проводящих филаментов, состоящих из атомов металлов, в диэлектрической пленке в результате окислительно-восстановительных реакций (преиму-

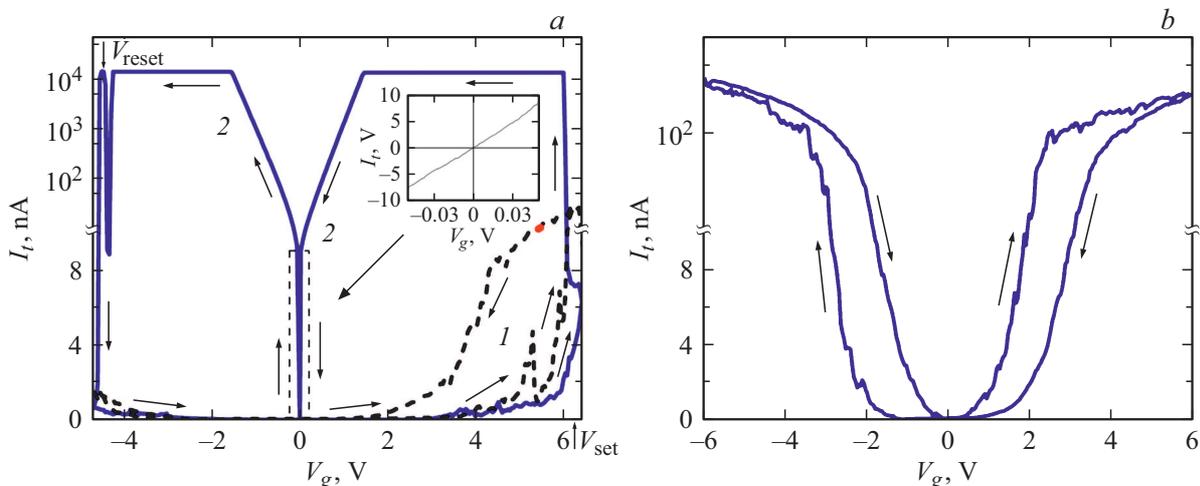


Рис. 2. ВАХ контакта АСМ зонда к пленке $ZrO_2(Y)/Ni$ (*a*) и пленке $ZrO_2(Y)$ без слоя Ni (*b*). Ограничение тока выше уровня $1 \cdot 10^4\text{ nA}$ (*a*) связано с током насыщения усилителя АСМ. Вставка на рисунке *a* — участок вольт-амперной зависимости мемристорной структуры в LRS (замкнутая кривая 2) вблизи 0 в линейном масштабе.

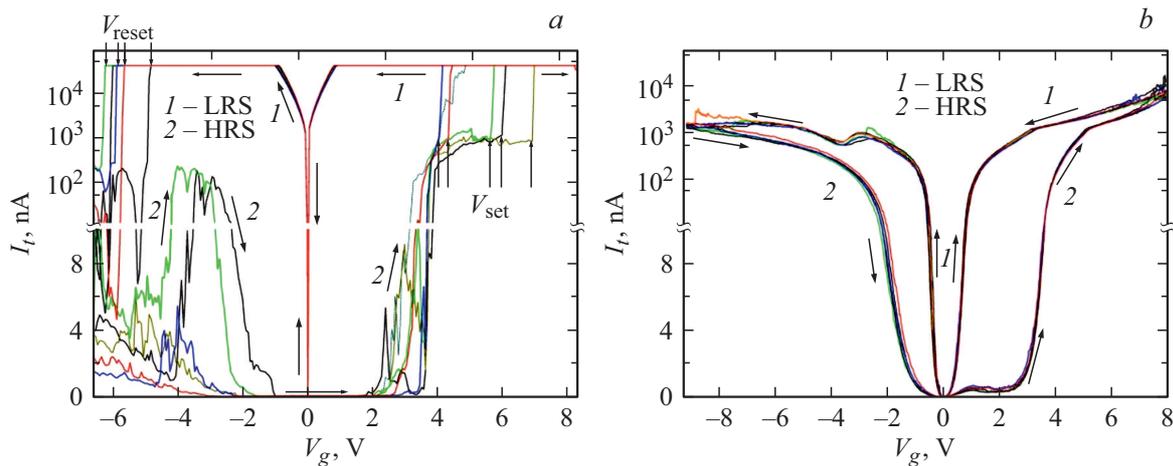


Рис. 3. Два вида циклических ВАХ (приведено по 5 циклов) контакта АСМ зонда к пленке $ZrO_2(Y)/Ni$: *a* — в режиме формирования/разрушения металлизированных филаментов; *b* — металлизация филамента прошла не полностью. Ограничение тока выше уровня $1 \cdot 10^4$ нА (*a*) связано с током насыщения усилителя АСМ. LRS — состояние с низким сопротивлением, HRS — состояние с высоким сопротивлением.

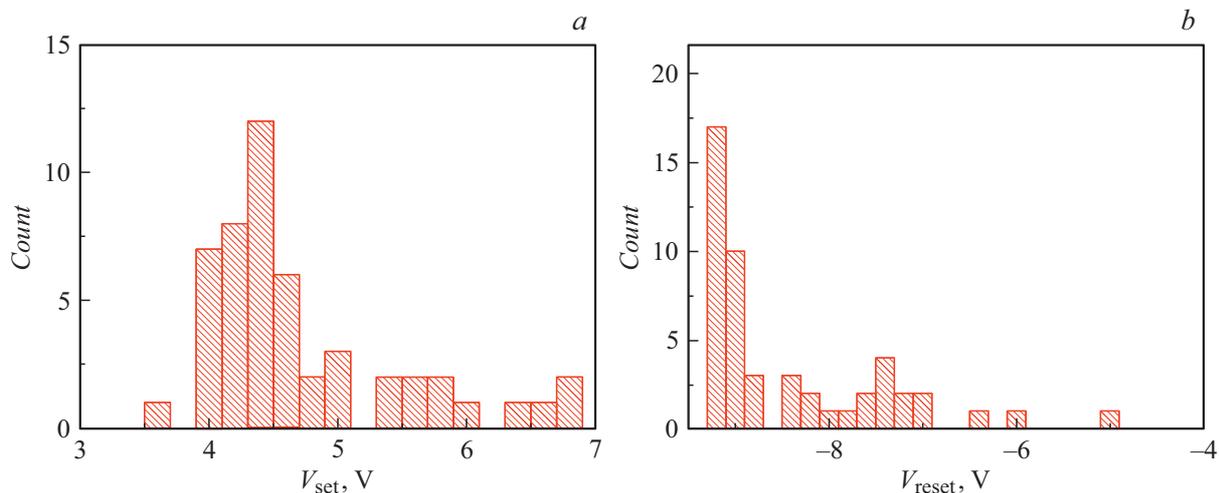


Рис. 4. Гистограммы распределения V_{set} (*a*) и V_{reset} (*b*) виртуальной мемристорной структуры на основе пленки $ZrO_2(Y)/Ni$ в режиме формирования металлизированных филаментов.

ственно областей интерфейсов металл/диэлектрик) под действием электрического поля [10]. Качественно механизм формирования металлизированного филамента, содержащего атомы Ni, можно описать следующим образом: при приложении положительного потенциала к нижнему активному Ni-электроду относительно верхнего электрода (АСМ зонда) ионы Ni^{2+} на границе слоя металла с оксидом, где они образуются за счет электрохимической реакции окисления, переносятся в оксид путем электродиффузии, где, двигаясь в направлении к АСМ зонду, восстанавливаются на нем, формируя проводящий металлизированный филамент, замыкающий нижний электрод и АСМ зонд („SET“ процесс). При этом возникшие в начале измерений филаменты из вакансий кислорода в оксиде могут облегчать дрейф ионов металла и, таким образом, способствовать фор-

мированию металлических филаментов. Мы полагаем, что латеральные размеры формирующихся филаментов по порядку величины соответствуют размерам области контакта острия АСМ зонда к поверхности образца (латеральный размер < 10 nm [13]). На образцах-спутниках (без слоя Ni) наблюдались только нелинейные циклические ВАХ (рис. 2, *b*), соответствующие формированию и разрушению филаментов из вакансий кислорода в оксидном слое (так называемые окислительно-восстановительные или RedOx процессы — от английского Reduction-Oxidation) [14].

Циклические ВАХ контакта АСМ зонда к поверхности слоев $ZrO_2(Y)/Ni$ после формирования Ni филамента (процедуры формовки) демонстрировали устойчивое резистивное переключение биполярного типа с петлей гистерезиса двух видов (рис. 3). При этом оба вида ВАХ

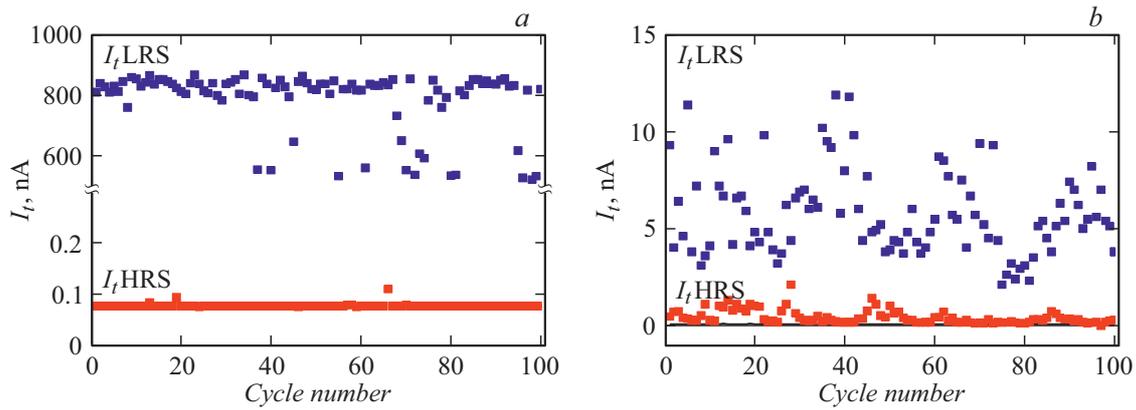


Рис. 5. Динамика изменения значений I_{LRS} и I_{HRS} в процессе 100 циклов переключений в режиме формирования/разрушения металлизированных филаментов (a) при $V_g = 0.5$ V в случае, когда металлизация филамента прошла не полностью (b).

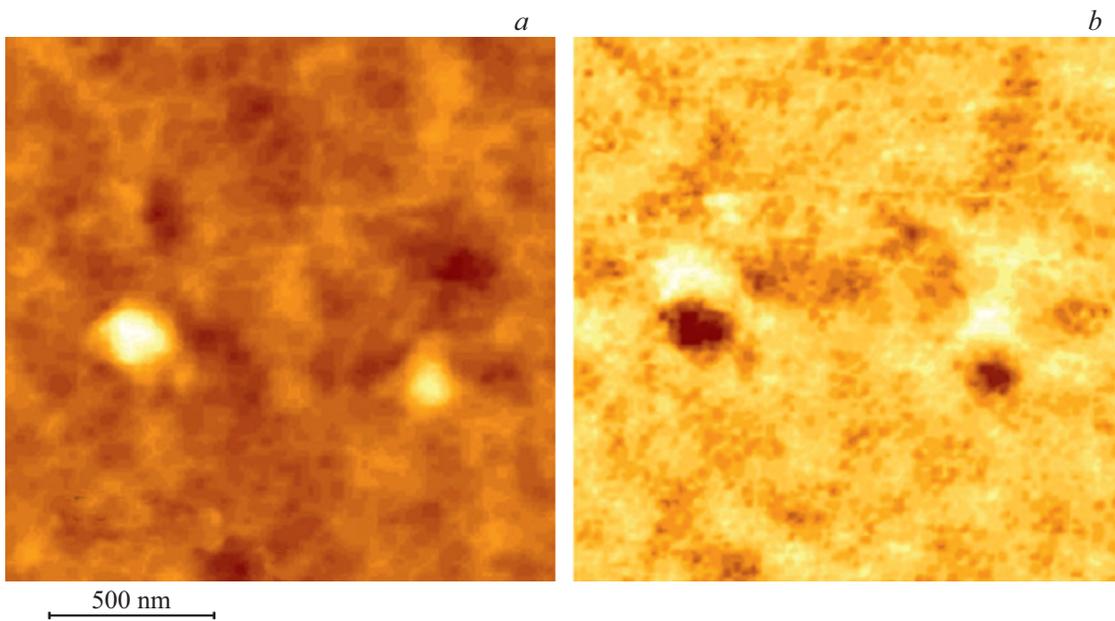


Рис. 6. Морфология (a) и МСМ контраст (b) поверхности пленки $ZrO_2(Y)/Ni$ после формирования двух проводящих филаментов.

могут наблюдаться на одном виртуальном мемристорном устройстве и определяться выбором развертки по напряжению, прикладываемому между АСМ зондом и образцом. Циклические ВАХ, приведенные на рис. 3, a, связываются нами с формированием/разрушением металлизированных филаментов, замыкающих Ni-слой на АСМ зонд. Отношение токов, протекающих через структуру в LRS и в состоянии с высоким сопротивлением (HRS), $(I_{LRS}/I_{HRS}) > 5000$ при $V_g = 0.5$ V. Разброс основных параметров РП, наблюдаемый на циклических ВАХ, представленных на рис. 3, a, обусловлен тем, что в связи со стохастическим характером формирования структуры филамента не воспроизводится и его предыдущая токонесущая способность. В том числе может реализоваться не полная „металлизация“ филамента. В этом случае проводимость обусловлена смешанным или активационным характером проводимости в зависи-

мости от толщины диэлектрической прослойки между филаментом и АСМ зондом (рис. 3, b). Среднее отношение токов при этом $\langle I_{LRS}/I_{HRS} \rangle \sim 10$ при $V_g = 0.5$ V. Гистограммы распределения основных параметров РП (V_{set} , V_{reset}), построенные на основе анализа 50 циклических ВАХ в режиме формирования/разрушения металлизированного филамента, приведены на рис. 4.

Установлено, что значение V_{set} для таких мемристорных структур меняется в диапазоне от 3.5 до 7 V (рис. 4, a). В свою очередь, гистограмма распределения V_{reset} (рис. 4, b) демонстрирует, что электрическое напряжение переключения в отрицательной области меняется в диапазоне от -9.2 до -5 V и имеет два максимума при $V_g = -9.2$ и -7.5 V.

На рис. 5 показана динамика изменения значений I_{LRS} и I_{HRS} в процессе 100 циклов переключений в режиме формирования/разрушения металлизированных фи-

ламентов (рис. 5, *a*) и в случае, когда металлизация филамента прошла не полностью (рис. 5, *b*).

Из представленных результатов следует, что в исследованном устройстве с металлическим проводящим филаментом возможна реализация минимум двух проводящих состояний. РП в таком устройстве обусловлено двумя различными механизмами проводимости (металлический, активационный).

Исследование магнитных свойств сформированных филаментов проводилось методом МСМ. Морфология поверхности пленки $ZrO_2(Y)/Ni$ (рис. 6, *a*) в местах формирования металлизированных филаментов демонстрирует образование плоских островков с высотами 1–1.5 nm и латеральными размерами 100–150 nm, которые проявляются на МСМ изображении (рис. 6, *b*) как однодоменные ферромагнитные частицы [15].

Это может быть связано со скоплением атомов Ni в приповерхностном слое пленки $ZrO_2(Y)$ вблизи проводящего филамента в процессе его формирования. На МСМ изображениях образцов-спутников после формирования проводящих филаментов (в СНС) магнитного контраста от сформированных филаментов не наблюдалось.

Заключение

Таким образом, в работе экспериментально продемонстрирована возможность формирования при помощи АСМ зонда виртуального мемристора на основе стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2(Y)$ с подслоем из Ni с проводящими филаментами из атомов Ni–„проводящий мостик“ (Conducting Bridge). Демонстрирована возможность работы такого устройства в двух режимах ($I_{LRS}/I_{HRS} \sim 10$ и $I_{LRS}/I_{HRS} > 5000$ при $V_g = 0.5$ V), предположительно связанных с разной степенью металлизации филамента в процессе РП. Сформированные проводящие филаменты, содержащие атомы Ni в функциональном слое $ZrO_2(Y)/Ni$, обладают ферромагнитными свойствами и проявляются на МСМ изображениях как однодоменные частицы.

Благодарности

Авторы благодарят А.А. Фраермана и И.Ю. Пашенькина, Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород за полезную дискуссию.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00830а в части формирования образцов, исследования РП, а также микромагнитных свойств сформированных филаментов и гранта РНФ № 18-72-10061 в части отработки методик формирования ультратонких металлических слоев на поверхности проводящих подложек.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Tian, S. Yang, M. Zeng, L. Wang, J. Wei, Z. Xu, W. Wang, X. Bai. *Adv. Mater.*, **26** (22), 3649 (2014). DOI: 10.1002/adma.201400127
- [2] I. Valov, R. Waser, J.R. Jameson, M.N. Kozicki. *Nanotechnology*, **22**, 254003 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/28/289502
- [3] J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart. *Nat. Nanotechnol.*, **8**, 13 (2013). DOI: 10.1038/nnano.2012.240
- [4] H.-J. Jang, O.A. Kirillov, O.D. Jurchescu, C.A. Richter. *Appl. Phys. Lett.*, **100** (4), 43510 (2012). DOI: 10.1063/1.3679114
- [5] F.Z. Wang, L. Li, L. Shi, H. Wu, L.O. Chua. *J. Appl. Phys.*, **125** (5), 54504 (2019). DOI: 10.1063/1.5042281
- [6] L. Li, Y. Liu, J. Teng, S. Long, Q. Guo, M. Zhang, Y. Wu, G. Yu, Q. Liu, H. Lv, M. Liu. *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 210 (2017). DOI: 10.1186/s11671-017-1983-2
- [7] S. Otsuka, Y. Hamada, D. Ito, T. Shimizu, S. Shingubara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (5S), 05ED02 (2015). DOI: 10.7567/JJAP.54.05ED02
- [8] Z. Yang, Q. Zhan, X. Zhu, Y. Liu, H. Yang, B. Hu, J. Shang, L. Pan, B. Chen, R.-W. Li. *Europhys. Lett.*, **108** (5), 58004 (2014). DOI: 10.1209/0295-5075/108/58004
- [9] S. Otsuka, Y. Hamada, T. Shimizu, S. Shingubara. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, **118**, 613 (2015). DOI: 10.1007/s00339-014-8769-5
- [10] M. Lubben, I. Valov. *Adv. Electron. Mater.*, **5** (9), 1800933 (2019). DOI: 10.1002/aelm.201800933
- [11] S. Ambrogio, B. Magyari-Köpe, N. Onofrio, M.M. Islam, D. Duncan, Y. Nishi, A. Strachan. *J. Electroceram.*, **39**, 39 (2017). DOI: 10.1007/s10832-017-0093-y
- [12] M. Lanza, *Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017)
- [13] D.O. Filatov, D.A. Antonov, I.N. Antonov, A.P. Kasatkin, O.N. Gorshkov. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **5**, 8 (2017). DOI: 10.4236/msce.2017.51002
- [14] R. Waser, J. Nanosci. *Nanotechnol.*, **12**, 7628 (2012). DOI: 10.1166/jnn.2012.6652
- [15] D.V. Ovchinnikov, A.A. Bukharaev. In: *AIP Conf. Proceed.*, **696**, 634 (2003). DOI: 10.1063/1.1639762