

08.1

Деградационные процессы в мемристоре на основе селенида германия с самоформирующимся токопроводящим каналом

© А.Н. Алёшин, О.А. Рубан

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники им. В.Г. Мокерова РАН, Москва, Россия
E-mail: mux.05@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2022 г.

Принято к публикации 16 декабря 2022 г.

Изучено влияние температуры на деградационные процессы в мемристоре ионного типа $\text{Ag/SnSe/Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ с самоформирующимся токопроводящим каналом в интервале $22\text{--}65^\circ\text{C}$ при частоте переключения 100 Hz на основе определения электропроводности мемристора в низкоомном и высокоомном режимах работы. Установлено, что при повышенных температурах деградационные процессы происходят быстрее и затрагивают как низкоомный, так и высокоомный режим работы мемристора. Определена энергия активации деградации, равная 1.16 eV .

Ключевые слова: электропроводность, твердый электролит, деградация, токопроводящий канал.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54526.19423

В настоящее время наряду с мемристорами, основанными на оксидах переходных металлов [1], большое внимание исследователей привлекают мемристоры ионного типа, которые представляют собой электролитическую ячейку на основе твердого электролита с использованием активного и пассивного электродов [2–4]. К достоинствам ионных мемристоров можно отнести реализацию комплементарного типа переключения, что важно для создания пассивных структур памяти [5]. Имея вольт-амперную характеристику (ВАХ) гистерезисного типа, ионные мемристоры демонстрируют эффект резистивной памяти. Различные ветви ВАХ относятся к низкоомному (LRS — low resistance state) или высокоомному (HRS — high resistance state) состояниям мемристора. Существенную роль в понимании работы ионного мемристора играет представление о формировании в нем токопроводящих каналов (ТК). В ионном мемристоре в состоянии LRS ТК представляет собой металлическую нить, образование которой происходит при подаче на активный электрод мемристора положительного напряжения. При подаче на активный электрод отрицательного напряжения ТК разрушается, мемристор переходит в состояние HRS, и в этом состоянии ТК в виде некоторого целостного объекта отсутствует. В [6] описана конструкция ионного мемристора (рис. 1), который в химическом отношении может быть описан формулой $\text{Ag/SnSe/Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ и для которого не требуется проведения операции электроформовки. Такой тип мемристора его разработчики назвали мемристором с самоформирующимся каналом (СФК-мемристором). Согласно [6], в СФК-мемристоре в основе формирования ТК лежит процесс агломерации (образование скоплений) ионов Ag^+ , который идет одновременно с электромиграцией этих ионов в твердом электролите Ge_2Se_3 . В СФК-мемристоре ТК будет сформирован при

перекрытии агломерационных областей. Электропроводность такого ТК зависит от плотности ионов Ag^+ в агломерационных областях и степени их перекрытия. Наличие слоя SnSe , расположенного между активным электродом и твердым электролитом Ge_2Se_3 (находящимся в аморфном состоянии химическим соединением с температурой кристаллизации $\sim 350^\circ\text{C}$), обеспечивает попадание в активный слой ионов Sn^{2+} , которые играют роль катализатора процесса агломерации ионов Ag^+ [7]. Более подробно механизм агломерации ионов Ag^+ при формировании ТК в СФК-мемристоре $\text{Ag/SnSe/Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ описан в [4]. СФК-мемристор является наноразмерным электротехническим изделием, в котором ТК (в виде серебряной нити) формируется в пределах межэлектродного пространства, равного 15 nm [8]. При эксплуатации СФК-мемристора подвержен деградации, приводящей к постепенному нарушению функциональных возможностей мемристора.

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния температуры на скорость протекания деградационных процессов в СФК-мемристоре с помощью построения деградационных кривых — зависимостей электропроводности мемристора в состояниях LRS и HRS от числа рабочих циклов мемристора. Величина электропроводности для каждого из режимов работы СФК-мемристора рассчитывалась на основе группы ВАХ, объединяющей десять последовательных рабочих циклов в одно целое, при частоте переключения 100 Hz в диапазоне температур $22\text{--}65^\circ\text{C}$. Следует заметить, что в отличие от мемристоров на основе оксидов переходных металлов (см., например, [9]) сведения о процессе деградации в мемристорах ионного типа, включая СФК-мемристоры, отсутствуют.

Исследуемые в работе СФК-мемристоры были приобретены у фирмы Knowm Inc. (США), которая их



Рис. 1. Последовательность слоев и их функциональное назначение в СФК-мемристоре Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W. 1 — активный серебряный электрод, 2 — спейсер, 3 — источник ионов Sn, 4 — твердый электролит Ge₂Se₃ (активный слой), 5 — инертный вольфрамовый электрод. Межэлектродное пространство равно 15 nm.

производит мелкосерийными партиями. Исследование мемристоров проводилось на автоматизированном измерительном стенде, который состоит из осциллографа Tertroniks TDS 2042C, генератора-осциллографа Digilent Analog Discovery 2 и компьютера для управления измерительными приборами и обработки результатов. Такая установка позволяет проводить многократные и непрерывные измерения ВАХ мемристора при различных частотах переключения и температурах. Влияние температуры на работу мемристора изучалось в камере климатической установки СМ-60/150 80 ТХ. При измерении ВАХ на верхний (активный) электрод мемристора подавалось напряжение, изменяющееся во времени по двухполярному треугольному профилю. Нижний (инертный) электрод мемристора был заземлен.

Измерения ВАХ были выполнены при 22 (комнатная температура), 35, 50 и 65°C в течение 30, 7, 1 и 0.142 h соответственно. Измерения ВАХ заканчивались при их вырождении, которое заключалось в сильном сближении (в ряде случаев в полном слиянии) различных ветвей ВАХ, первоначально образующих гистерезис. Соответствующее время (τ) принималось за время окончания построения деградационных кривых. Переход от классической ВАХ (такие ВАХ для СФК-мемристора Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W приведены в [4]) к вырожденной ВАХ

происходил за короткий промежуток времени (относительно всего времени измерения ВАХ), который варьировался от 1 h при 22°C до 30 s при 65°C. Принималось, что вырождение ВАХ предопределяет потерю СФК-мемристором способности выполнять функцию ячейки с резистивной памятью.

Деградационные кривые для состояний LRS и HRS приведены на рис. 2. Деградация СФК-мемристора заключается в сближении величин электропроводности в состояниях LRS и HRS по мере увеличения числа рабочих циклов, причем соотношение этих двух величин — характеристика качества резистивной памяти исследуемого объекта — с увеличением температуры падает. Из рис. 2 видно, что при температурах 22 и 35°C деградация СФК-мемристора происходит за счет изменения электропроводности состояния LRS (рис. 2, a и b), а при более высоких температурах (50 и 65°C) — состояния HRS (рис. 2, c и d). Поведение деградационной кривой при 35°C было аналогично поведению деградационной кривой при 22°C, а при 65°C — поведению деградационной кривой при 50°C. Форму деградационной кривой для состояния LRS в декартовых координатах можно представить как линейную зависимость $\ln G = Ax + B$, где G — электропроводность, x — число рабочих циклов мемристора. Для температур 22 и 35°C $A < 0$, для температур 50 и 65°C $A \approx 0$, т. е. в СФК-мемристоре наблюдается своего рода переключение процесса деградации из состояния LRS в состояние HRS при температуре порядка 50°C. Представление деградационной кривой для состояния LRS в виде $\ln G = Ax + B$ (при $A < 0$) для температур 22 и 35°C соответствует уменьшению электропроводности G во времени по широко распространенному в природе закону экспоненциального затухания $G(t) = G_0 \exp(-t/t_0)$, где t и t_0 — текущее и характерное время процесса, G_0 — предэкспоненциальный множитель. Установленную закономерность можно интерпретировать как уменьшение во времени (при эксплуатации мемристора) площади поперечного сечения ТК.

Представляется важным определить энергию активации процесса деградации, так как она является структурно-чувствительным параметром. Поскольку в основе формирования ТК в СФК-мемристоре лежит процесс электромиграции ионов Ag⁺, основываясь на законе Нернста [10] и привлекая положения термодинамики необратимых процессов, в частности второй постулат Онзагера [11], для необратимой части энтропии системы можно получить соотношение

$$T^2(\partial s/\partial t)_{irrev} \propto \exp(-Q/kT). \quad (1)$$

где s — энтропия системы, отнесенная к единице объема, Q — энергия активации электромиграции ионов Ag⁺, k — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура. Из выражения (1) следует, что с увеличением температуры скорость роста необратимой части энтропии системы $(\partial s/\partial t)_{irrev}$ при электромигра-

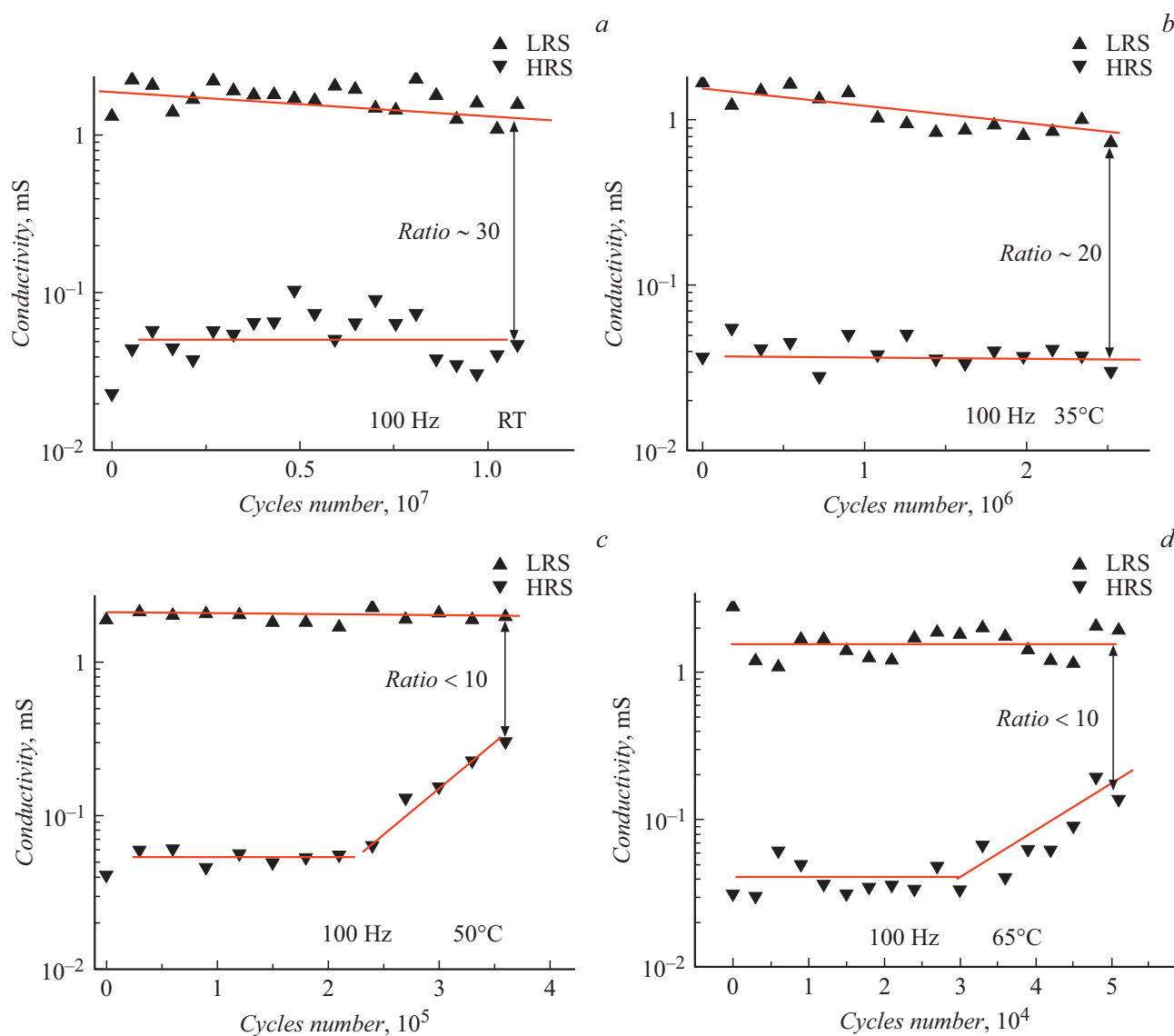


Рис. 2. Деградационные кривые для состояний LRS и HRS при температурах 22 (a), 35 (b), 50 (c) и 65°C (d), полученные за время испытаний 30, 7, 1 и 0.142 h соответственно.

ции возрастает. Поскольку начальное и конечное (вырождение ВАХ) состояние СФК-мемристора для всех исследованных температур одно и то же, этот же вывод можно распространить на скорость роста необратимой части энтропии системы $(\partial s/\partial t)_{irrev}$ при переходе СФК-мемристора из начального состояния в вырожденное. Аналогичным образом ведет себя экспериментальная величина τ^{-1} . Предполагая прямо пропорциональную зависимость между $(\partial s/\partial t)_{irrev}$ и τ^{-1} и заменяя в выражении (1) первую величину на вторую, получаем

$$T^2 \tau^{-1} \propto \exp(-U/kT), \quad (2)$$

где U — энергия активации деградации. Зависимость между произведением $T^2 \tau^{-1}$ и обратной термодинамической температурой — закон Аррениуса для деграда-

ции СФК-мемристора — показана на рис. 3. Величина U равна 1.16 eV.

В [4] для СФК-мемристора $Ag/SnSe/Ge_2Se_3/W$ была определена энергия активации образования ТК, величина которой равна 0.19 eV, что согласуется со способностью данного мемристора работать при высоких частотах переключения (вплоть до 10^5 Hz) [6]. Такой низкой величине энергии активации соответствует электромиграция ионов Ag^+ по границам раздела структурных блоков (структурированных в пределах первой координационной сферы) аморфной матрицы (снижение энергии активации диффузии по границам зерен и фаз по сравнению с объемной диффузией — известный факт). Величина U практически на порядок превышает энергию активации образования ТК в СФК-мемристоре и, по-видимому, соответствует процессу

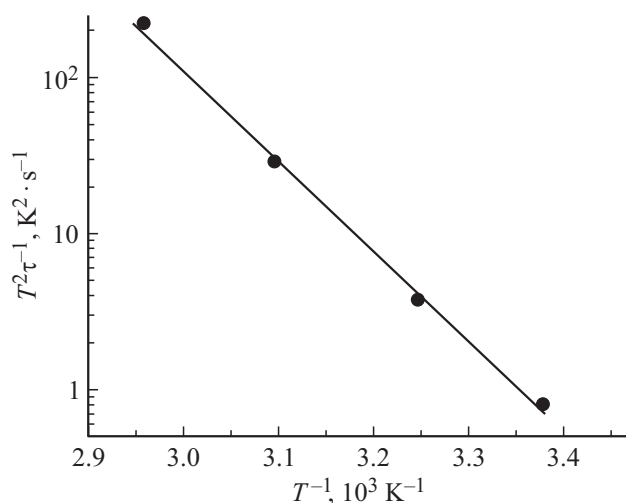


Рис. 3. Закон Аррениуса для деградации СФК-мемристора Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W в интервале температур 22–65°C. Энергия активации равна 1.16 eV.

электромиграции ионов Ag⁺ непосредственно в теле аморфной матрицы твердого электролита Ge₂Se₃ в обход путей быстрой диффузии. Такого рода электромиграция время от времени может происходить самопроизвольно (в силу стохастичности процесса электромиграции или под воздействием температуры), что приводит к сбою агломерационного механизма формирования ТК. Последнее обстоятельство является причиной деградации СФК-мемристора.

В работе выполнено исследование деградационных процессов в мемристорах ионного типа Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W с самоформирующимися ТК на основе построения деградационных кривых — зависимостей электропроводности от числа рабочих циклов — в низкоомном и высокоомном режимах работы СФК-мемристора в интервале температур 22–65°C. Деградация выражается в сближении значений электропроводности для состояний LRS и HRS по мере увеличения числа переключений, при этом процесс деградации контролируется либо состоянием LRS (при температурах 22 и 35°C), либо состоянием HRS (при более высоких температурах — 50 и 65°C). В первом случае деградационные кривые демонстрируют снижение величины электропроводности, а во втором — увеличение. По мере увеличения температуры соотношение между величинами электропроводности для состояний LRS и HRS — характеристика качества резистивной памяти исследуемого объекта — на финальных отрезках деградационных кривых уменьшается. Энергия активации деградации равна 1.16 eV, что свидетельствует о протекании электромиграции ионов Ag⁺ в теле аморфной матрицы, что в свою очередь указывает на сбой агломерационного механизма формирования ТК. Последнее обстоятельство является причиной деградации СФК-мемристора.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-03003 МК).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.M. Kim, D.S. Jeong, C.S. Hwang, *Nanotechnology*, **22**, 254002 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/25/254002
- [2] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, *Adv. Mater.*, **21**, 2632 (2009). DOI: 10.1002/adma.200900375
- [3] I. Valov, R. Waser, J.R. Jameson, M.N. Kozicki, *Nanotechnology*, **22**, 254003 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/25/254003
- [4] А.Н. Алёшин, О.А. Рубан, *Микроэлектроника*, **51** (2), 101 (2022). DOI: 10.31857/S0544126922020028 [A.N. Aleshin, O.A. Ruban, *Russ. Microelectron.*, **51** (2), 59 (2022). DOI: 10.1134/S1063739722020020].
- [5] E. Linn, R. Rosezin, C. Kuegeler, R. Waser, *Nat. Mater.*, **9**, 403 (2010). DOI: 10.1038/NMAT2748
- [6] K.A. Campbell, *Microelectron. J.*, **59**, 10 (2017). DOI: 10.1016/j.mejo.2016.11.006
- [7] A. Devasia, S. Kurinec, K.A. Campbell, S. Raoux, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 141908 (2010). DOI: 10.1063/1.3385781
- [8] K.A. Campbell, J.T. Moore, US Patent 7,151,273 (issued December 19, 2006).
- [9] L. Wu, H. Liu, J. Li, S. Wang, X. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, **14**, 177 (2019). DOI: 10.1186/s11671-019-3015-x
- [10] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин, *Ионика твердого тела* (Изд-во СПбГУ, СПб., 2000), т. 1.
- [11] Б.С. Бокштейн, М.И. Менделев, Ю.В. Похвиснев, *Физическая химия: термодинамика и кинетика* (Изд. дом МИСиС, М., 2012).