

Гибкие мемристоры, созданные 2D-печатью из материалов на основе графена

© А.И. Иванов,¹ Р.А. Соотс,¹ А.Д. Пулик,¹ И.В. Антонова^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет, 630078 Новосибирск, Россия
e-mail: art.iv.il@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 марта 2024 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2024 г.

Принято к публикации 22 мая 2024 г.

Мемристорные структуры с кроссбар архитектурой были напечатаны на 2D-струйном принтере. Активный слой мемристора сформирован из наночастиц V_2O_5 , капсулированных фторированным графеном. Для изготовления контактов использована суспензия на основе частиц графена. Получены стабильные переключения с отношением токов в открытом и закрытом состояниях ON/OFF величиной два порядка и напряжением переключения 1.0–1.5 V. Токи в открытом состоянии увеличивались с увеличением площади структур, что соответствует проводимости по локализованным состояниям. Растягивающие деформации, возникающие при изгибе величиной более 2% приводят к уменьшению тока в открытом состоянии, эти изменения являются обратимыми. Варьирование параметров структур и, прежде всего, уменьшение площади и толщины активного слоя позволяет перейти к многоуровневому режиму переключений. Показана перспективность использования таких мемристоров для создания эргонезависимой и многоуровневой памяти с низким потреблением энергии.

Ключевые слова: мемристор, кроссбар структуры, графеновые контакты, фторированный графен, гибкость, многоуровневые переключения.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58570.86-24

Введение

Нейроморфные сети сегодня переживают резкий подъем научного интереса [1,2] и одно из наиболее востребованных направлений развития нейроморфных сетей является реализация искусственной сети мемристоров для вычислений с использованием нейроморфных процессов [3–6]. Современные двумерные материалы, такие как оксид графена, фторированный графен (ФГ), MoS_2 и другие продемонстрировали перспективы разработки на их основе тонкопленочных мемристоров [7–9]. Нами был предложен метод формирования мемристорных структур с использованием активных слоев мемристоров на основе фторированного графена [7,10]. Фторированный графен является наиболее стабильным диэлектрическим соединением графена, прозрачным и гибким материалом, и благодаря его способности капсулировать наночастицы другого вещества композиты на его основе позволяют создавать частицы ядро–оболочка на основе фторированного графена (ФГ/ V_2O_5) и использовать их для изготовления мемристорных структур.

В данном исследовании представлены результаты реализации мемристорных структур из наночастиц ФГ/ V_2O_5 на гибких подложках с использованием 2D-струйной печати. Мемристоры представляли собой структуры с кроссбар архитектурой и контактами на основе графеновых частиц. Демонстрируются стабильные

переключения, а также гибкость напечатанных мемристоров и матриц на их основе.

1. Подготовка материала и создание структур с кроссбар архитектурой

Для создания активного слоя использовался ФГ и суспензия наночастиц пентоксида ванадия, диаметром $\sim 5-7$ nm. ФГ был получен обработкой графеновых частиц, созданных химическим расслоением графита, в плавиковой кислоте [11], а пентоксид ванадия был химически синтезирован с использованием золь-гель метода [12]. После процесса фторирования графена проводилась замена раствора на воду с этиловым спиртом в пропорции 30:70%, и получалась суспензия с содержанием фторированного графена ~ 2 mg/ml. Такое же содержание наночастиц V_2O_5 было и во второй суспензии. Затем суспензии смешивались в соотношении 1:1. Для создания чернил к суспензии добавляли 20% этиленгликоля, и измеренная динамическая вязкость суспензии составляла около 20 Pa·s. АСМ изображение активного слоя мемристора и схематичное изображение одного элемента (наночастица из V_2O_5 , капсулированная ФГ) и структура мемристора в целом приведены на рис. 1. Исследуемые кроссбар структуры были созданы с помощью струйной печат-

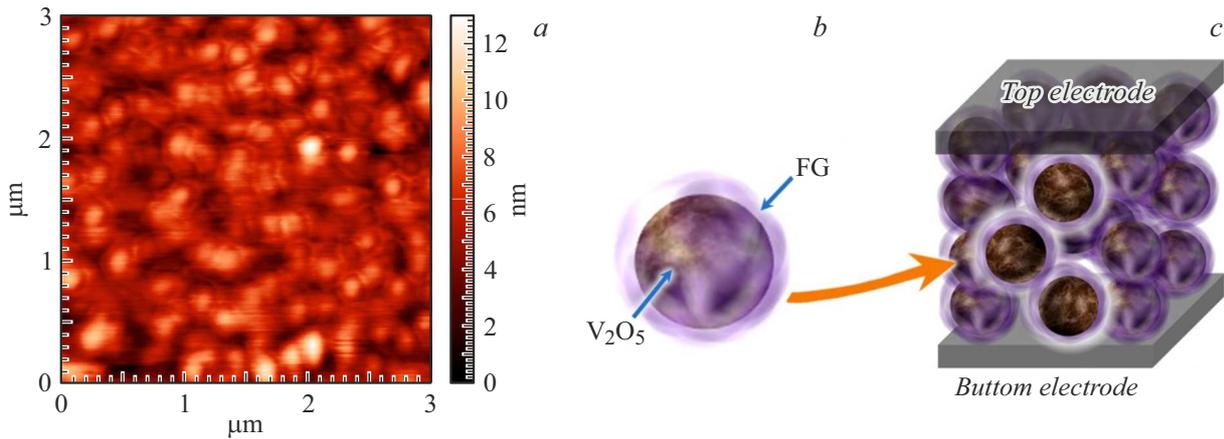


Рис. 1. *a* — АСМ изображение активного слоя мемристора на графеновых контактах и подложке SiO₂/Si; *b* — схематичное изображение: наночастицы из V₂O₅, капсулированной фторированным графеном; *c* — кроссбар структуры в целом.

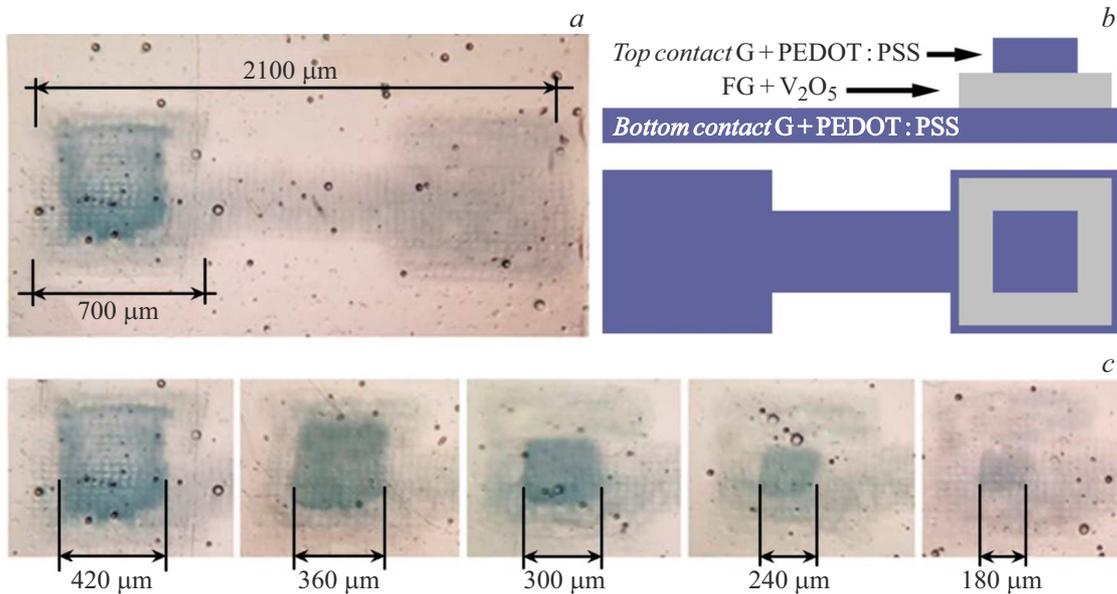


Рис. 2. *a* — фотографии структур Гр/ФГ/V₂O₅/Гр, полученные с использованием оптического микроскопа; *b* — схема строения мемристоров; *c* — нижний ряд — фотографии всех верхних контактов структур разной площади.

ти на подложке ПЭТ (polyethylene terephthalate) толщиной 100 нм на принтере Dimatix FUJIFILM DMP-2831 с разрешением печати 50 мкм, причем для используемых подложек не наблюдалось растекания материала суспензии. Шероховатость слоя V₂O₅ капсулированных графеном на подложке SiO₂/Si составляет 0,9–1,5 нм на площади 3 × 3 мкм. Контакты, напечатанные из графена, дают шероховатость ~ 18–22 нм. В случае печати активного слоя на графеновых контактах шероховатость получается ~ 15 нм. Так как наши структуры печатались на ПЭТ, и такая подложка имеет существенно более высокий рельеф, шероховатость таких пленок в настоящей работе не определялась.

Для исследования печатался массив кроссбар структур (рис. 2). Были созданы структуры с разной пло-

щадью верхнего контакта, которая варьировалась в пределах от 180 до 420 мкм. Важной особенностью данных структур является отсутствие традиционных для мемристоров металлических контактов. В качестве контактов были напечатаны слои, состоящие из частиц графена (Гр) смешанных с проводящим полимером PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), улучшающим связывание графеновых частиц и увеличивающим проводимость композитного слоя. Сопротивление пленки из частиц графена уменьшается после добавления 10⁻³ mass. % PEDOT:PSS от 4,5 кΩ/□ до 20–50 Ω/□. Также стоит отметить зависимость проводимости от количества печатных слоев. Сопротивление уменьшается с увеличением количества печатных слоев и при толщине ~ 400 нм достигает значений 20–50 Ω/□.

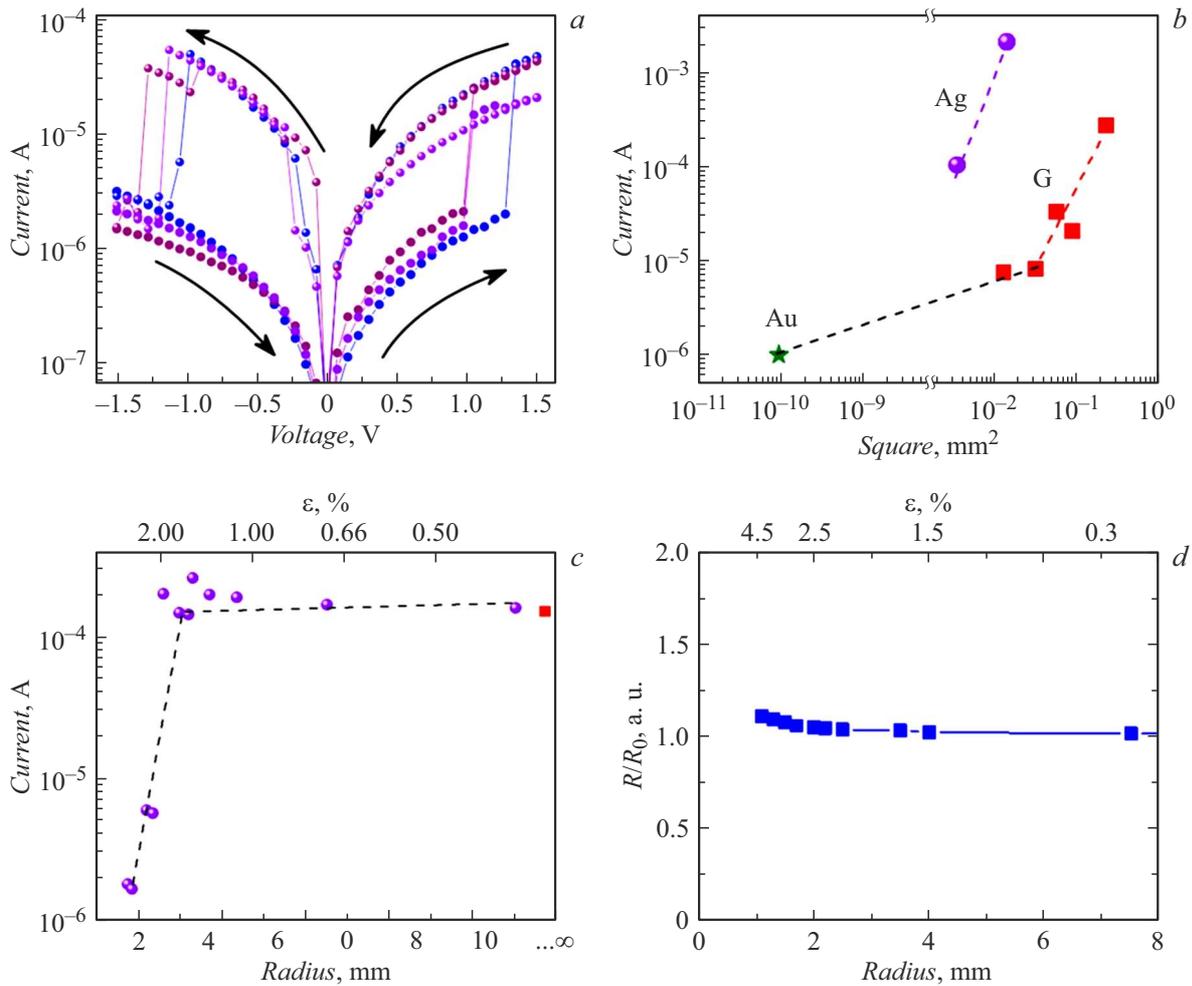


Рис. 3. Характеристики кроссбар мемристоров с графеновыми контактами и толщиной активного слоя из наночастиц ФГ/ V_2O_5 30–40 nm. *a* — вольт-амперные характеристики мемристорной структуры представлены по модулю в логарифмическом масштабе для лучшей визуализации; *b* — зависимость тока в открытом состоянии от площади структур с серебряными, графеновыми и золотыми контактами, в последнем случае измерения проводились с использованием зонда атомно-силового микроскопа; *c* — изменение тока в открытом состоянии в зависимости от радиуса изгиба и растягивающих деформаций, возникающих при изгибе структур; *d* — изменение сопротивления графеновых контактов при изгибе в результате растягивающих деформаций.

На рис. 3, *a* представлены результаты измерения вольт-амперных характеристик для одной из структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр, где толщина активного слоя мемристора составляла 30–40 nm. Наблюдаются биполярные переключения с отношением токов в открытом ON и закрытом OFF состояниях ~ 2 порядков. Напряжение переключения для этих структур составляет 1.0–1.5 V. Зависимость тока в открытом состоянии для данных структур от площади верхнего контакта демонстрирует сильный рост тока в открытом состоянии (рис. 3, *b*). Это свидетельствует о проводимости мемристора по локализованным состояниям в этом случае значение тока повышается с увеличением площади структуры. Для сравнения на рис. 3, *b* приведены данные по зависимости тока в открытом состоянии для аналогичных структур с серебряными контактами, создаваемыми 2D-печатью. Значения тока в открытом состоянии в таких мемристор-

рах выше, чем для структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр, а функциональная зависимость аналогична. Изменение тока ON мемристоров при смене материала контактов является известным фактом [13], а функциональная зависимость тока от площади структуры отражает физические процессы в активном материале мемристора, происходящие при его переключении в открытое состояние. Выявлено, что пороговое напряжение активации эффекта памяти тесно связано с электрохимической активностью металлов. В частности, если в качестве электрических контактов используются неинертные металлы (например, Ag), диффузия атомов металла в активный слой мемристора с образованием металлических мостиков может давать вклад в проводимость в открытом состоянии [14]. Кроме того, на рис. 3, *b* приведено значение тока в открытом состоянии для кластера из нескольких наночастиц ФГ/ V_2O_5 на золоте, измеренные с помощью зонда Si/Au

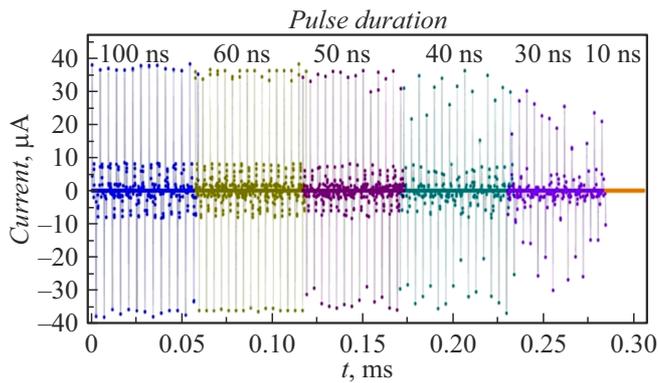


Рис. 4. Импульсные переключения структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр при варьировании длительности импульса от 10 до 100 ns. Напряжения открывающего импульса составляли 2.5 V, а амплитуда тестирующего импульса — 0.5 V.

атомно-силового микроскопа. Данная точка благодаря использованию инертного материала укладывается на более слабую зависимость от площади контакта.

Результаты измерений при изгибе структур представлены на рис. 3, с. Механическая деформация ε , возникшая в пленке, была оценена из выражения $\varepsilon = (d + t)/2r$ [15], где d — толщина гибкой подложки (100 μm), t — толщина пленки, r — радиус изгиба подложки. В данном случае толщиной пленки t можно пренебречь по сравнению с толщиной подложки. Как показано на рис. 3, с, структуры сохраняют работоспособность и демонстрируют мемристорные характеристики без изменения параметров до деформации 2% (радиус изгиба ~ 2.5 mm). При большей деформации наблюдается резкое уменьшение тока в открытом состоянии, однако он восстанавливается до исходного значения при снятии механического напряжения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что не произошло необратимой деградации мемристора при изгибе, т. е. механического разрушения структур. При изгибе пленки увеличивается эффективная ширина потенциальных барьеров между частицами в рабочем слое, что уменьшает проводимость мемристоров.

На рис. 4 представлены импульсные измерения с напряжениями открывающего импульса 2.5 V и амплитудой тестирующего импульса 0.5 V. Длительность открывающего импульса варьировалась от 10 до 100 ns с шагом 10 ns. Полноценные переключения наблюдались, начиная с длительности импульса 30 ns. В работе [10] для мемристора с активным слоем из наночастиц ФГ/ V_2O_5 и серебряными контактами было показано, что время переключения также составило ~ 30 ns.

На основе композитного материала ФГ/ V_2O_5 изготовлены печатные матрицы кроссбар структур на гибких подложках ПЭТ. Контакты напечатаны из композитного материала на основе графеновых частиц и полимера PEDOT:PSS. Схема разработанного для 2D-принтера рисунка представлена на рис. 5, а, ширина дорожки состав-

ляет 50 μm , размер контактных площадок $300 \times 300 \mu\text{m}$. Номерами указана последовательность нанесения фрагментов матрицы: нижние контакты 1, активный слой мемристора из композитного материала 2, верхние контакты 3.

На рис. 5, b, c показаны фотоизображения напечатанной матрицы и мемристорных структур матрицы соответственно. Область нанесения мемристорного материала обозначена квадратами и цифрой 2. Характерные вольт-амперные характеристики печатной мемристорной структуры приведены на рис. 5, d. Наблюдаются биполярные резистивные переключения величиной до 2-х порядков.

Уменьшение толщины мемристорного слоя структур и площади контактов приводит к изменению вольт-амперных характеристик. На рис. 6 и 7 представлены типичные вольт-амперные характеристики структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр для толщин активного слоя мемристора ~ 60 , 20–40, 10–15 nm. В первых двух случаях площади контактов были равными, последние структуры измерялись с помощью зонда АСМ, а площадь верхнего контакта можно оценить как 10–20 nm^2 . При уменьшении толщины мемристорного слоя увеличивался ток в закрытом состоянии, снижалось напряжение открытия и в ряде случаев наблюдался многоуровневый переход из закрытого состояния в открытое. Как показано на рис. 6, b, наблюдается два открытых состояния. Переход к измерениям на кластерах из 3–4 частиц (рис. 7, b, размер кластера ~ 10 –15 nm) с использованием зонда атомно-силового микроскопа показал, что для этого случая вольт-амперные характеристики демонстрируют плавный переход между открытым и закрытым состояниями на величину 3–4 порядка. Более того, хорошо воспроизводимые особенности вольт-амперных характеристик, а именно небольшие плато, позволяют выделить трехуровневые переключения. Таким образом, переход к кластерам наночастиц позволяет формировать несколько (в нашем случае три) разрешенных состояний и дает более широкие возможности для создания многоуровневой памяти с возможностью хранения большей информации при том же количестве элементов. Более подробно измерения на кластерах из 2–3 частиц изложены в работе [10].

Таким образом, параметры структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр демонстрируют возможность создания энергонезависимой памяти, многоуровневой памяти с низким потреблением энергии. Оценка мощности переключения структуры W проводилась по простой формуле, где учитывались: напряжение открытия V_{ON} , ток в открытом I_{ON} и закрытом состояниях $I_{OFF}W = (I_{ON} - I_{OFF})V_{ON}$. В результате были получены значения 1.0–1.3 mW для структур Ag/ФГ/ V_2O_5 /Ag, 18–30 μW для структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр на подложке SiO_2/Si , и 1–2 μW для Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр на гибкой подложке. Для оценки энергии переключения учитывалось время, использованное для перевода структур в открытое состояние при импульсных измерениях (100 ns), и было получено, что энергия

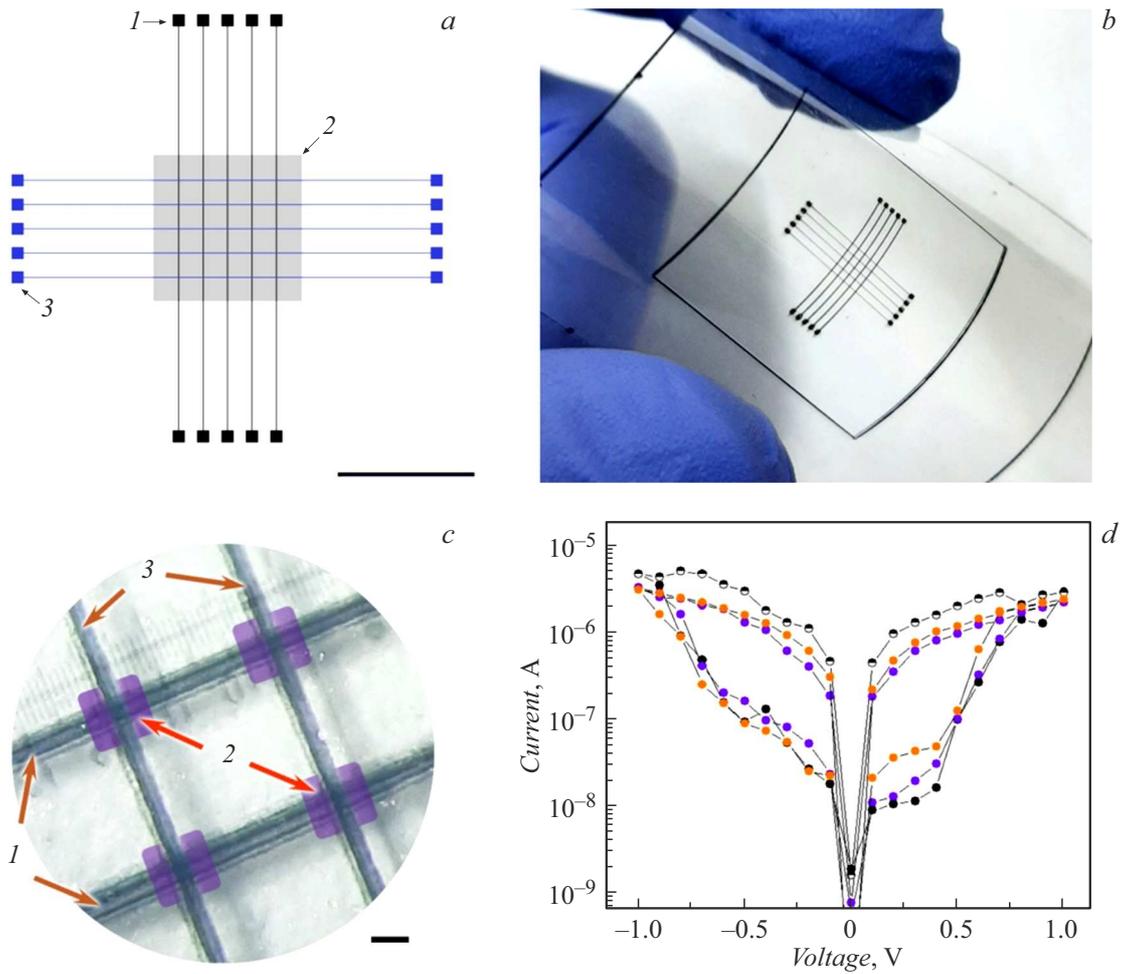


Рис. 5. Печатная кроссбар матрица на гибкой подложке: *a* — схематичное изображение печатного рисунка, цифрами обозначена последовательность печатных элементов матрицы, размерная риска 0.5 см; *b* — фотоизображение напечатанной структуры на гибкой полимерной подложке; *c* — фотоизображение напечатанных кроссбар структур. Цифры 1 и 3 указывают на нижние и верхние контакты соответственно, синими квадратами и цифрой 2 обозначена область нанесения мемристорного материала, размерная риска 100 μm ; *d* — вольт-амперные характеристики мемристорного элемента матрицы.

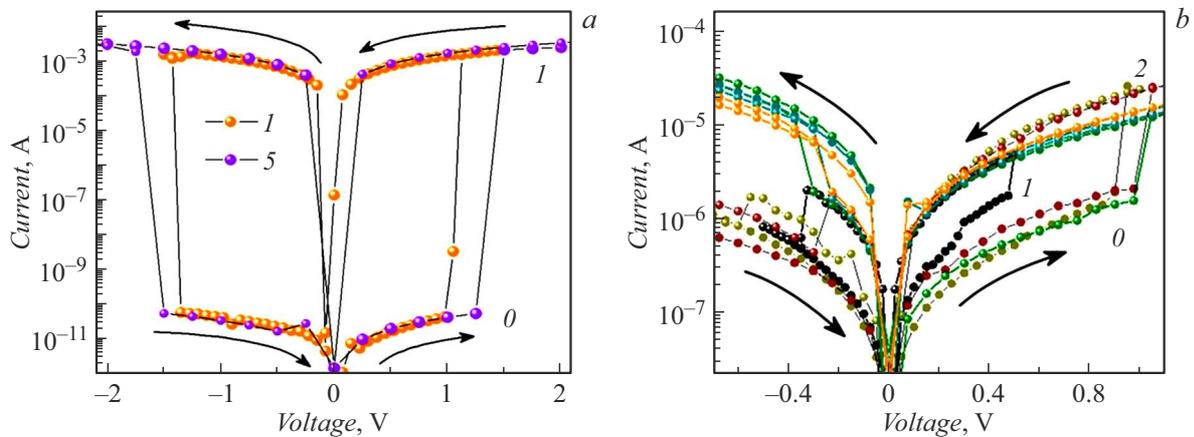


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики структур с разной толщиной активного слоя и площадью структур $60 \times 60 \mu\text{m}$. Толщина активного слоя: *a* — $\sim 60 \text{ nm}$ (Ag контакты), 1 и 5 — порядковый номер на (*a*) измеренных ВАХ; *b* — 20–30 nm (графеновые контакты). Цифрами 0 обозначено закрытое состояние, а 1, 2 — открытые состояния.

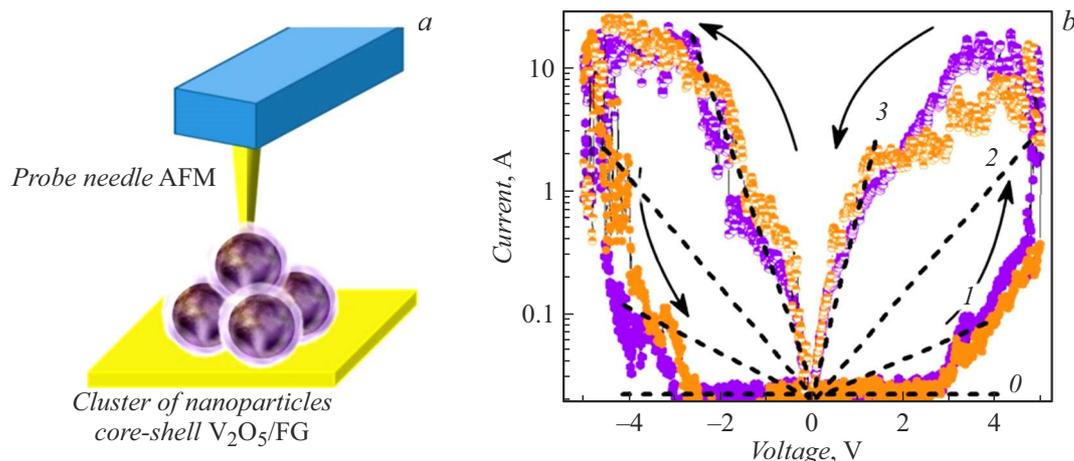


Рис. 7. *a* — схематичное изображение кластера частиц, измеренного с использованием зонда атомно-силового микроскопа; *b* — вольт-амперные характеристики структуры с толщиной активного слоя 10–15 нм (двухслойный кластер). Цифрами 0 обозначено закрытое состояние, а 1–3 — открытые состояния.

переключения составила для тех же структур ~ 1 нДж, $\sim 100 \sim 1.8$ фДж соответственно. Если сравнить с данными разных работ из [16], то полученная мощность является самой низкой, особенно для гибких структур.

Уменьшение латеральных размеров элементов позволит размещать элементы вертикально, создавая различные 3D-архитектуры для устройств. Варьируя соотношение толщины активного слоя и латеральных размеров элементов, можно в значительной мере управлять параметрами получаемых элементов памяти.

Выводы

Была отработана технология создания и использована для 2D-печати массивов структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр с рабочим слоем из наночастиц V_2O_5 , капсулированных ФГ, и контактными слоями из графеновых частиц (без использования металлических частиц). На таких мемристорах были получены переключения до двух порядков с напряжениями переключения 1–1.5 В при толщине активного слоя ~ 20 –40 нм. Структуры с графеновыми контактами были исследованы при приложении к ним растягивающих деформаций, возникающих при изгибе. Ток открытого состояния не менялся до достижения радиуса изгиба 2.5 мм, что соответствует деформации $\sim 2\%$, после этого значение тока уменьшилось. Однако после снятия деформации параметры переключений вернулись в исходное состояние. Это показывает, что мемристоры на основе материала ФГ/ V_2O_5 могут быть использованы в устройствах гибкой электроники. Уменьшение геометрических параметров структур Гр/ФГ/ V_2O_5 /Гр (толщина активного слоя и размер структуры) демонстрирует возможность создания энергонезависимой и многоуровневой памяти с низким потреблением энергии.

Финансирование работы

Изготовление мемристора поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Исследование свойств мемристоров выполнено при поддержке Российского научного фонда (идентификатор проекта: 22-19-00191).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Zhu, T. Zhang, Y. Yang, R. Huang. *Appl. Phys. Rev.*, **7**, 011312 (2020).
- [2] P. Tufan, K.S. Pranab, M. Soumen, K.K. Chattopadhyay. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2** (11), 3667 (2020).
- [3] D. Ielmini, Z. Wang, Y. Liu. *APL Mater.*, **9**, 050702 (2021).
- [4] Y. Chen. *ReRAM: History, Status, and Future*. *IEEE Trans. Electron. Devices*, **67**, 1420 (2020).
- [5] B. Li, J.R. Doppa, P.P. Pande, K. Chakrabarty, J.X. Qiu, H. Li. *ACM J. Emerg. Technol. Comput. Syst. (JETC)*, **16**, 1 (2020).
- [6] C. Bengel, F. Cüppers, M. Payvand, R. Dittmann, R. Waser, S. Hoffmann-Eifert, S. Menzel. *Front. Neurosci.*, **15**, 661856 (2021).
- [7] A.I. Ivanov, A.K. Gutakovskii, I.A. Kotin, R.A. Soots, I.V. Antonova. *Adv. Electron. Mater.*, **5** (10), 1900310 (2019).
- [8] W.K. Kim, C. Wu, T.W. Kim. *Appl. Surf. Sci.*, **444**, 65 (2018).
- [9] R. Ge, X. Wu, M. Kim, J. Shi, S. Sonde, L. Tao, Y. Zhang, J.C. Lee, D. Akinwande. *Nano Lett.*, **18**, 434 (2018).
- [10] A.I. Ivanov, V.Ya. Prinz, I.V. Antonova, A.K. Gutakovskii. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 20434 (2021).
- [11] I.V. Antonova, I.I. Kurkina, A.K. Gutakovskii, I.A. Kotin, A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, R.A. Soots, S.A. Smagulova. *Mater. Des.*, **164**, 107526 (2019).
- [12] O. Berezina, D. Kirienko, A. Pergament, G. Stefanovich, A. Velichko, V. Zlomanov. *Thin Solid Films*, **574**, 15 (2015).

- [13] J.C. Pérez-Martínez, M. Berruet, C. Gonzales, S. Salehpour, A. Bahari, B. Arredondo, A. Guerrero. *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2305211 (2023).
- [14] V. Aglieri, A. Zaffora, G. Lullo, M. Santamaria, F.Di Franco, U.Lo Cicero, M. Mosca, R. Macaluso. *Superlat. Microstruct.*, **113**, 135 (2018).
- [15] J. Zhao, C. He, R. Yang, Z. Shi, M. Cheng, W. Yang, G. Xie, D. Wang, D. Shi, G. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (6), 063112 (2012).
- [16] J.-L. Meng, T.Y. Wang, Z. Yu He, L. Chen, H. Zhu, L. Ji, Q.Q. Sun, S.-J. Ding, W.-Z. Bao, P. Zhou, D.W. Zhang. *Mater. Horizons*, **8**, 538 (2021).