

УДК 621.382.002

МНОГОУРОВНЕВЫЕ МЕМРИСТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

© 2023 г. Н. А. Тулина^{а, *}, А. Н. Россоленко^а, И. Ю. Борисенко^б, А. А. Иванов^с^аИнститут физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия^сНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия*E-mail: tulina@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Представлены импульсные исследования переходных процессов в эффекте резистивных переключений в планарных гетероконтактах на основе сильно коррелированных электронных систем на примере мемристивных переходов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Показано, что процесс переключений асимметричен относительно переключения в низкорезистивные и высокорезистивные метастабильные состояния, времена переключений регулируются уровнем напряжения и могут быть меньше микросекунд, с другой стороны релаксационные процессы достигают десятка секунд. Возможность регулировать времена переключений характеризуют пластичность этих устройств в качестве элементов памяти для нейроморфных приложений в спайковых нейросетях.

Ключевые слова: интерфейсные структуры, гетероструктуры, мемристор, резистивные переключения, пленки, вакансии

DOI: 10.31857/S0544126923700382, **EDN:** WDVNXM

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых элементов для создания нейроморфных вычислительных систем является мемристор – резистор с памятью, сочетающий в себе функции обработки и хранения информации [1–5]. Принцип работы мемристора основан на его обратимом резистивном переключении (РП) под действием электрического поля и хранении возникающего резистивного состояния после снятия напряжения. Эффект РП был обнаружен в мемристорах в структурах типа металл–диэлектрик–металл (МДМ) на основе ряда соединений в основном оксидных. Сегодня считается, что эффект РП объясняется образованием и разрушением нитевидных хорошо проводящих каналов (conductive filaments) либо металлических мостиков (conductive bridges), формирование и разрушение которых происходит при электромиграции вакансий кислорода [1–5]. Особый интерес представляет проблема исследования переключений электронной природы. В последних выпусках международной технологической дорожной карты для полупроводников (ITRS) говорится о новом классе памяти “Mott Memory”, где работает новый механизм резистивных переключений на основе сильно коррелированных электронных систем (СКЭС) моттовский природы (Mott ReRAM) [6].

Несмотря на то, что в мемристивных структурах на основе СКЭС: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ (KBBO), $\text{Nd}_{1.86}\text{Ce}_{0.14}\text{CuO}_4$ (NCCO) – продемонстрирован биполярный эффект резистивных переключений (БЭРП) [7, 8], возможность задания промежуточных состояний (пластичность) не была исследована. Особый интерес представляют изменения резистивного состояния мемристора по биологически правдоподобным алгоритмам [9], например LTP (долговременная способность к потенцированию), STDP (spike-timing-dependent plasticity) пластичность, зависящая от времени прихода импульсов или эффекта LIF (leaky integrate and fire) [10]. В биологических нейронных сетях обучение достигается через способность синапсов изменять вес, которым определяется эффективность связи нейронов (это свойство называется синаптической пластичностью). В данной связи основной целью настоящей работы было изучение пластичности мемристоров на основе YBCO, как типичном представителе СКЭС. Изучалась возможность регулирования резистивных метастабильных состояний мемристивных планарных структур на основе YBCO эпитаксиальных пленок по определенным протоколам импульсных исследований.

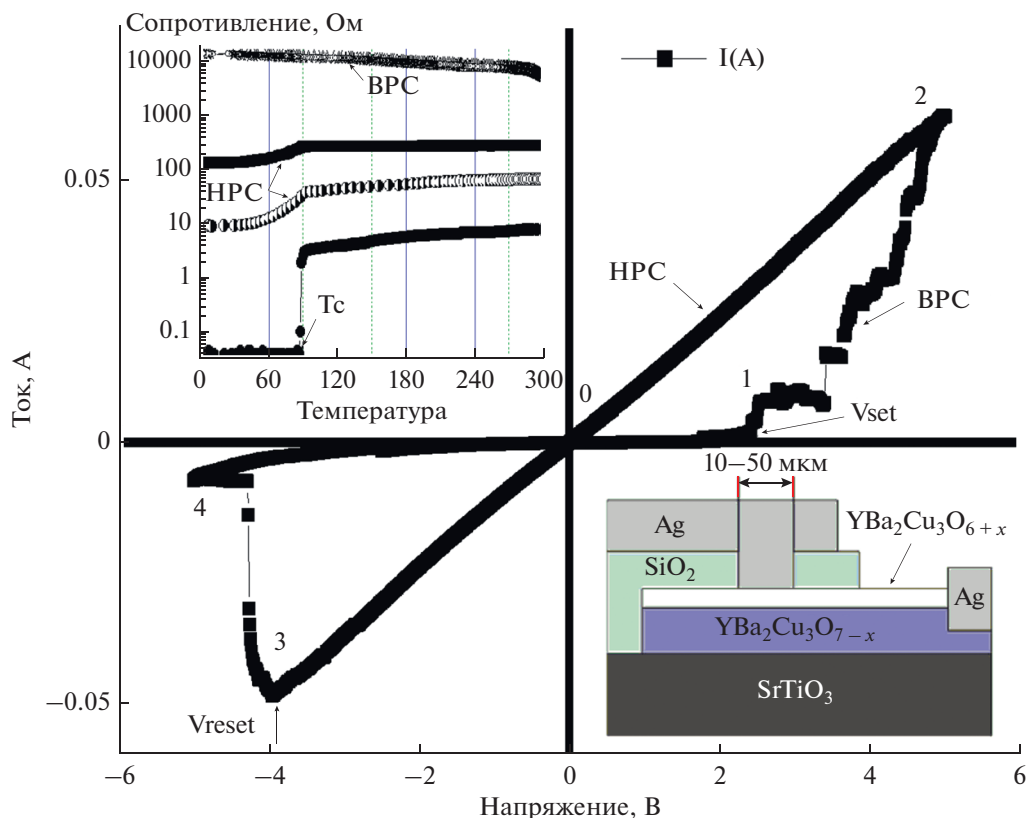


Рис. 1. Пример ВАХ гетероструктур планарного типа $\text{Ag}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{STO}$, выполненных методом фотолитографии. Развертка напряжения была по направлениям ветвей: 0-1-2-0-3-4-0. В правом нижнем углу показана схема структуры, сформированной литографией. В левом верхнем углу показана температурная зависимость сопротивления метастабильных фаз и резистивный переход пленки YBCO в сверхпроводящее состояние при T_c .

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ были получены методом импульсного лазерного напыления. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины SrTiO_3 (STO) размерами $5 \times 10 \text{ мм}^2$. Процедура получения пленок, создания гетероструктур **планарного типа** описана в работах [11, 12]. Мезаскопические гетероструктуры, были двух типов: первые — высокоомные микроконтактного типа и вторые — создавались методом фотолитографии. Первые демонстрировали мемристивные свойства при ограничивающих токах порядка 6 мА, вторые — 10–20 мА. Микроконтактные переходы получали подведением металлической иглы в микроманипуляторе к поверхности “as grown” пленок, либо напыляли серебро через маску. Сформированная литографией структура $\text{Ag}/\text{YBCO}_6/\text{YBCO}_7/\text{STO}$, имела контактное окно $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ (схема на рис. 1) (YBCO_6 — диэлектрическая фаза, YBCO_7 — металлическая фаза). Полученные гетеропереходы исследовались на предмет обнаружения резистивных переключений, измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ), температурная зависимость сопротивления структур. Изменяя внешние пара-

метры: частоту, величину напряжения электрического поля, прикладываемое к гетероконтакту, реализуются разные метастабильные состояния. Исследовались динамические эффекты, определялись времена переходов из одного метастабильного состояния в другое. Мы непосредственно исследовали изменение электродинамических свойств в процессе воздействия переменного электрического поля синусоидальной формы и импульсного режима, измеряя ВАХ и записывая осциллограммы тока и напряжения на гетероконтакте частотах 0.001–100000 Гц и температурные зависимости сопротивления метастабильных фаз; а также осциллограммы напряжения и тока на гетеропереходе при прохождении импульсов от 250 нс до 10 с. Для определения мемрезистивных свойств микроконтактных структур: таких как стабильность резистивного состояния (retention), выносливость по отношению к циклическим переключениям (endurance), пластичность зависящая от времени прихода импульсов SDTP (Spike-Timing-Dependent Plasticity), был использован (Memristor characterization platform) стенд Arc One [13, 14].

На рис. 1–6 показаны основные результаты работы. Рис. 1–2 демонстрируют примеры вольт-

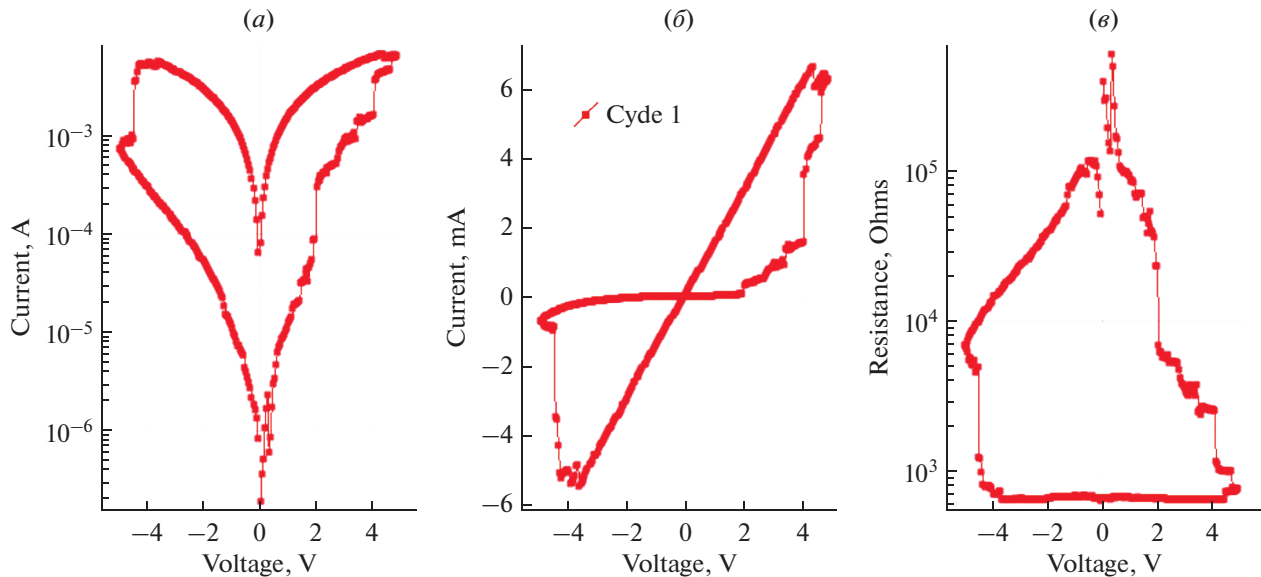


Рис. 2. Пример ВАХ микроконтактных гетероструктур $\text{Ag}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 + \delta/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{STO}$.

амперных характеристик с РП структур, полученных фотолитографией и микроконтактного типа. Изученные гетероструктуры стабильно демонстрируют эффект резистивного переключения порядка 100 циклов с отношением сопротивлений $R_{\text{ВРС}}/R_{\text{НРС}} \sim 5\text{--}1000$ при условии ограничения тока. При увеличении тока выше определенного предела структуры деградировали.

На рис. 1 показан пример ВАХ гетероструктур планарного типа $\text{Ag}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 + \delta/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{STO}$, выполненных методом фотолитографии. Развертка напряжения была по направлениям ветвей: 0-1-2-0-3-4-0. В правом нижнем углу показана схема структуры, сформированной литографией. В левом верхнем углу показана температурная зависимость сопротивления метастабильных фаз и резистивный переход пленки YBCO в сверхпроводящее состояние при Тс.

Для эффекта переключений важной составляющей является высокорезистивное состояние (ВРС): ветвь ВАХ 4-0-1, Высокоомная ветвь ВАХ контактов имеет диодный характер. Формирование низкорезистивного состояния (НРС) происходит при напряжении Vset ветвь ВАХ 1-2. Низкорезистивное состояние ветвь ВАХ 2-0-3 Формирование высокорезистивного состояния происходит при напряжении Vreset на ветви 3-4.

На рис. 2 представлена ВАХ высокоомных гетероструктур микроконтактного типа $\text{Ag}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 + \delta/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{STO}$, полученных на стенде Arc One.

На таких структурах были выполнены исследования при разных протоколах подачи импульсных сигналов с целью получения метастабильных многоуровневых состояний.

Протокол N1 (рис. 3, 4). Образец приведен в низкоомное состояние установочным 10-секундным импульсом с амплитудой 2 вольт, затем на него подаются серии измерительных импульсов амплитудой -2 вольт различной длительности. Образец при этом достигает одно из метастабильных высокоомных состояний.

Как видно из рис. 3, 4, требуется больше 4 импульсов длительностью 5 мс, чтобы получить первое метастабильное высорезистивное состояние. Импульсом в 5 с структура полностью переходит из НРС в ВРС.

Протокол N2 (рис. 5) На образец подавалась последовательность из двух меандров — импульсы $+, -, +, -$ без зазора, с амплитудой $+4$ и -4 вольт. После нескольких серий импульсов одной длительности проводилось измерение для перехода ВРС-НРС сопротивления на втором положительном импульсе (время 0 — переход от первого отрицательного импульса ко второму положительному).

Протокол N3 (рис. 6) На образец подавалась последовательность из двух меандров — импульсы $+, -, +, -$ без зазора, с амплитудой $+4$ и -4 вольт. После нескольких серий импульсов одной длительности проводилось измерение для перехода НРС-ВРС сопротивления на втором отрицательном импульсе (время 0 — переход от второго положительного импульса ко второму отрицательному).

Как следует из данных представленных на рис. 5, 6 в импульсном режиме при переходах из НРС в ВРС наблюдаются задержки от 1 мс до десятка микросекунд.

Совокупность полученных данных позволяет сделать следующие выводы: сопротивление мемри-

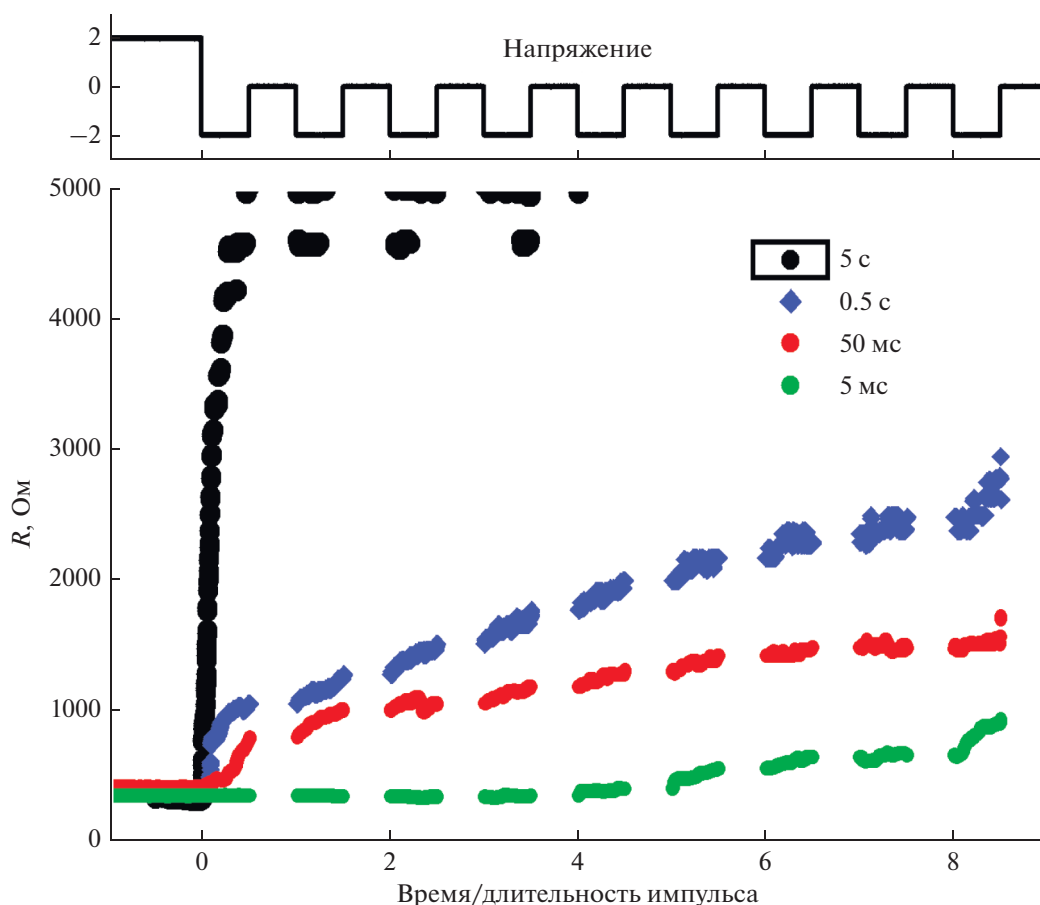


Рис. 3. Зависимость сопротивления метастабильных резистивных состояний от времени, нормированного на длительность импульса амплитуды 2 В при переходе от низкорезистивного состояния (НРС) к высокорезистивному состоянию (ВРС).

стора на основе YBCO есть функция параметров: амплитуды, длительности и числа импульсов.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, в работе установлены следующие факты:

1. Переключения носят **пороговый** характер. Наблюдается асимметрия и диодный характер ВАХ.
2. Время переключений зависят от амплитуды, длительности и числа импульсов.
3. В импульсном режиме наблюдаются три характерных времени задержки РП (рис. 6): $\Delta t_1 = 0.001$ с, $\Delta t_2 = 0.01$ с, $\Delta t_3 = 0.03$ с.

В наших предыдущих работах [11, 12, 15] показано, что ключевым фактором обратимого и воспроизводимого эффекта резистивных переключений в исследованных гетероструктурах является ВРС состояние, которое является полупроводниковым с локализованными носителями (вакансии кислорода). Высокоомная ветвь ВАХ контактов имеет диодный характер и аппроксимируется

поведением двух противоположно направленных диодов [11, 16]. Пространственная неоднородность носителей приводит к полемому влиянию на потенциальный барьер в интерфейсе гетероструктур, демонстрирующих БЭРП. Полевой характер переключений косвенно подтверждается тем наблюдением, что в гетероструктурах с электродом микроконтактного типа переключения дают больший эффект отношения $R_{ВРС}/R_{НРС}$, так как в таких структурах может достигаться большая напряженность электрического поля. Переключения начинаются с некоторого порогового напряжения, величина эффекта зависит от площади верхнего контакта, от толщины слоя диэлектрика. Результаты данной работы доказывают, что медленный процесс порядка секунд формирует низкорезистивное состояние и видимо определяется электродиффузией кислорода (с последующим фазовым расслоением), которая проходит полный обратимый цикл при низких частотах. Известно, что интерфейс является деградированной по кислороду частью кристалла. Влияние деградации по кислороду на свойства YBCO исследовалось методами оже

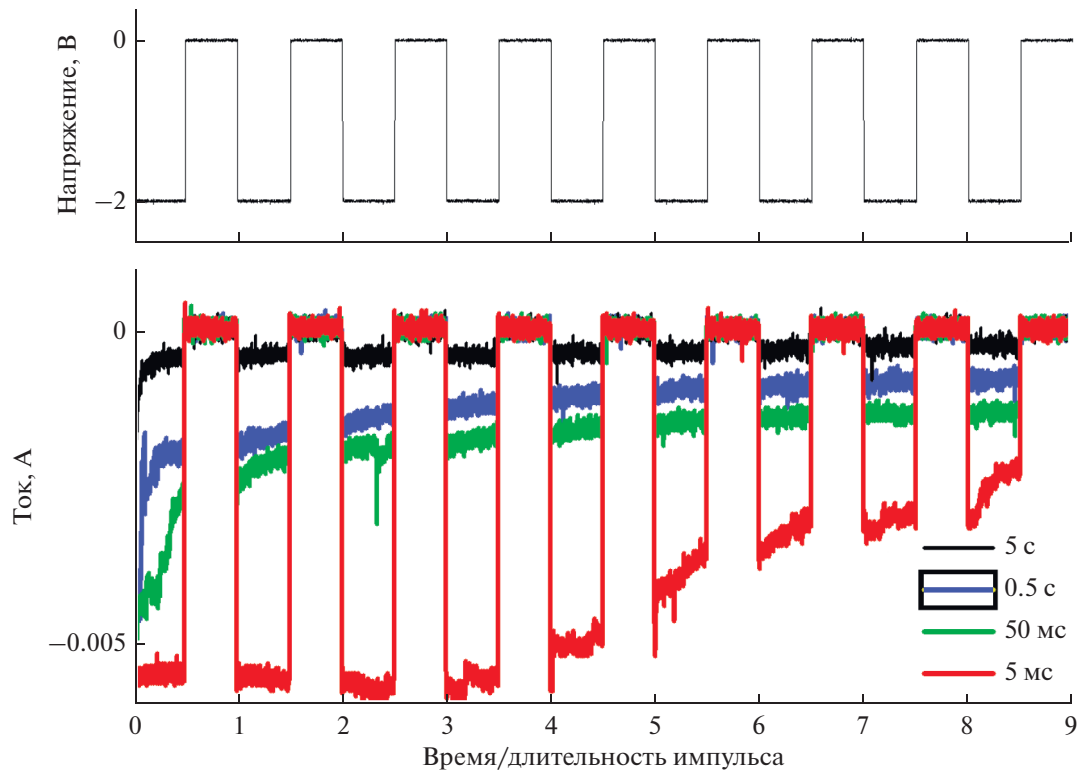


Рис. 4. Зависимость тока в мемристивной структуре от времени, нормированного на длительность импульсов амплитуды 2 В при переходе от НРС к ВРС.

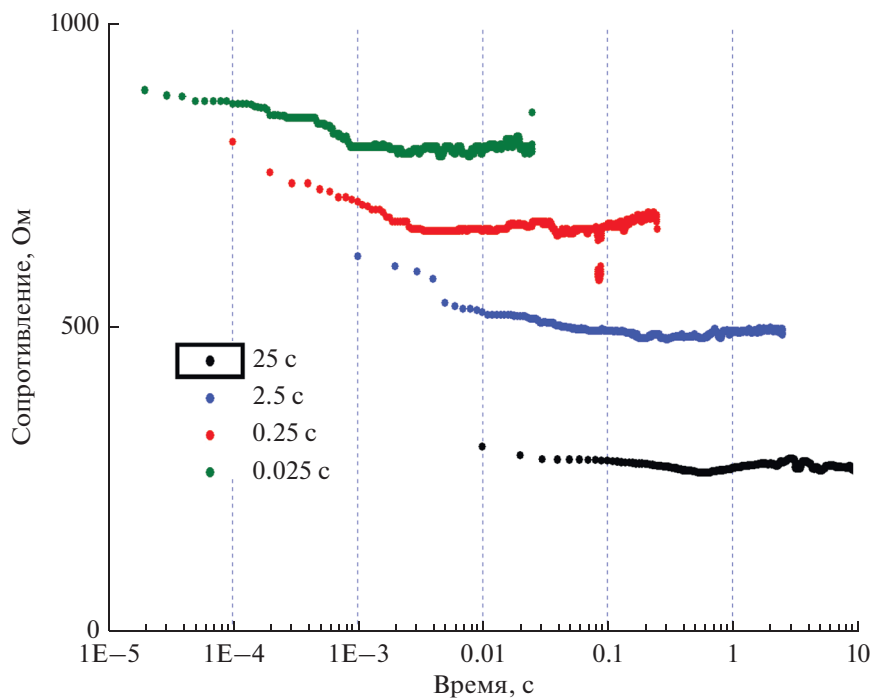


Рис. 5. Изменение сопротивления от времени во время положительного импульса (переход ВРС-НРС) при разных длительностях импульсов (Протокол2).

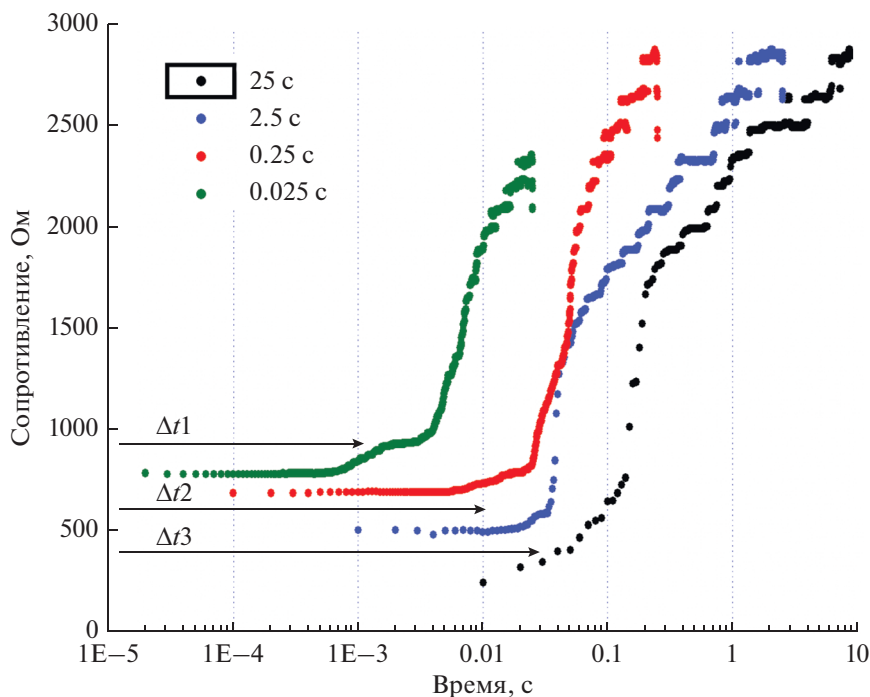


Рис. 6. Изменение сопротивления от времени при импульсных нагрузках разной длительности (переход НРС-ВРС) (Протокол3). Стрелками обозначены времена задержки перехода НРС-ВРС.

спектроскопии [9, 10] и было установлено, что толщина этого слоя равна примерно 30 Å. В результате поверхностный слой имеет пониженное по сравнению с объемом число носителей, то есть находится на стороне изолятора на фазовой диаграмме. И это есть макроскопическое фазовое расслоение по терминологии работы [17]. Приведенные в работе [18] результаты рентген-дифракционных исследований эпитаксиальных ориентированных пленок YBCO доказывают, что такое фазовое расслоение присутствует в исследуемых в данной работе пленках. В этом случае может осуществиться сценарий по модели Oka Nagaosi [19], в которой предполагается, что причина БЭРП в природе моттовского перехода на интерфейсе нормальный металл – СКЭС, где формируется двумерная структура: металл/зонный изолятор/металл/моттовский изолятор/СКЭС. Достижение критической напряженности электрического поля при развертке напряжения на структуре являться началом двух процессов: а) на краю контакта начинает формироваться (либо распадаться при обратной полярности электрического поля) домен с повышенной плотностью носителей (диэлектрический пробой), б) параллельно, при изменении конфигурации электрического поля идет медленный процесс электродиффузии подвижных ионов, формируются туннельные каналы на барьере. И от того насколько долго пройдет этот, будет зависеть конечное состояние структуры. В нашей предыдущей работе показано, что такой перколя-

ционный канал образуется через цепочку разупорядоченных по кислороду доменов [18]. Анизотропия резистивных свойств с ориентированных пленок YBCO также оказывает сильное влияние на временные параметры ВАХ гетероструктур, демонстрирующих БЭРП, время переключения ВРС → НРС и НРС → ВРС существенно зависит от геометрических размеров структуры, анизотропии ее резистивных свойств, от величины приложенного напряжения. В работах [20, 21] было показано, что учет анизотропии резистивных и диффузионных свойств материала мемрезистивных гетероструктур приводит к радикальному изменению конфигурации электрического поля и формы проводящего канала в РП гетероконтактах планарного типа. Анизотропия материала создает значительные задержки на переходных характеристиках НРС → ВРС, которые могут быть связаны с формированием вокруг контакта протяженной области, в которой концентрация “подвижных” ионов кислорода имеет максимально возможное значение, в данном случае скорость переключения задается медленным преимущественно диффузионным переносом ионов на периферии этой области, а не их быстрым дрейфом в зоне контакта; возникает щелевая структура, которая определяет воспроизводимость РП [22]. Найденные времена задержки переходов НРС-ВРС характеризуют пластичность мемристивных свойств исследованных структур и по классификации работы [9] могут ин-

терпретироваться как эффекты ЛТР и использоваться в создании спайковых нейросетей (SNN).

Таким образом, мемристивные свойства YBCO структур определяют как моттовский характер этого класса соединений, который проявляется в существовании фазового расслоения на металлических и диэлектрических доменах на границе фазового перехода металл — диэлектрик при определенном уровне допирования кислородом поверхностного слоя, так и с ионным транспортом кислорода к вакансиям, при этом модулируются барьерные свойства структур, образуются туннельные каналы [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя определенные протоколы импульсных испытаний, в работе исследованы и наблюдаются эффекты ЛТР пластичности мемристивных структур на основе эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Многоуровневый характер и возможность регулировать времена переключений характеризуют пластичность этих устройств в качестве элементов памяти для нейроморфных приложений в спайковых нейросетях.

Работа поддержана в части государственных заданий Института Физики твердого тела РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J. Joshua, Dmitri B. Strukov, Duncan R. Stewart. Memristive devices for computing // *Nature Materials*. 2013. V. 8. P. 13.
2. Wang C., Wu H., Gao B. et al. // *Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs: Microelectron. Eng.*, 2018. V. 187–188. P. 121.
3. Li Y., Wang Z., Midya R., Xia Q., Yang J.J. Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges // *J. Phys. D*. 2018. V. 51. P. 503002.
4. Pérez-Tomás A. Functional oxides: functional oxides for photoneuromorphic engineering: toward a solar brain // *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. V. 6. P. 1970096.
5. Mikhaylov A., Pimashkin A., Pigareva Y. et al. CMOS-Integrated systems for biosensors and neuroprosthetics. *Front Neurosci.* 2020. V. 14. P. 358.
6. *Websites of the International Technology Roadmap for Semiconductor HPCductors and the Semiconductor Technology Roadmap*, https://www.semiconductors.org/wp-cHPContent/uploads/2018/06/0_2015-ITRS-2.0-Executive-Report
7. Tulina N.A., Ivanov A.A. Memristive Properties of Oxide-based High-Temperature Superconductors // *J. Supercond Nov. Magn.* 2020. V. 33. P. 2279–2286.
8. Тулина А.Н., Россоленко И.М., Шмытко А.А. и др. Функциональные свойства анизотропных перовскитных соединений в мемристивных структурах для применения в электронике // *Наноиндустрия*. 2019. Т. 89. С. 237–240.
9. Andy Thomas. Memristor-based neural networks // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. P. 093001–093013.
10. Stolar P., Tranchant J., Corraze B. et al. A Leaky-Integrate-and-Fire Neuron Analog Realized with a Mott Insulator // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. P. 1604740.
11. Tulina N.A., Rossolenko A.N., Ivanov A.A. et al. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}/\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_y$ boundary and resistive switchings in mesoscopic structures on base of epitaxial $\text{Nd}_{1.86}\text{Ce}_{0.14}\text{CuO}_{4-y}$ films. // *Physica C: Superconductivity and its applications*. 2016. V. 527. P. 41–45.
12. Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M. et al. Properties of percolation channels in planar memristive structures based on epitaxial films of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high temperature superconductor // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 015003.
13. Berdan R., Serb A., Khat A. et al. A controller-based system for interfacing selectorless RRAM crossbar arrays // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2015. V. 6. P. 2190.
14. Serb A., Khat A., Prodromakis T. An RRAM Biasing Parameter Optimizer // *IEEE Transactions HPC Electron Devices*. 2015. V. 62. P. 3685–3691.
15. Tulina N.A., Ivanov A.A., Rossolenko et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of electronic structure of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ epitaxial film surfaces and resistive switchings in high temperature superconductor-based heterostructures // *Mater. Lett.* 2017. V. 203. P. 97.
16. Acha C. Dynamical behaviour of the resistive switching in ceramic YBCO/metal interfaces // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. P. 345301.
17. Moreo A., Yunoki S., Dagotto E. Phase separation scenario for manganese oxides and related materials // *Science*. 1999. V. 283. P. 2034–2040.
18. Tulina N.A., Borisenko I.Yu., Shmytko I.M. et al. The Study of Switching Dynamics in Planar Memristive Structures Based on Epitaxial Films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ High-Temperature Superconductor // *J. Superconductivity and Novel Magnetism*. 2020. V. 33. P. 3695–3704.
19. Oka T., Nagaosa N. Interfaces of Correlated Electron Systems // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 266403–4.
20. Tulina N.A., Borisenko I.Yu. Frequency Dependence of the Resistive Switching Effect in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}/\text{Ag}$ film Heterocontacts // *Physics Letters A*. 2008. V. 372. P. 918–923.
21. Sirotkin V.V., Tulina N.A., Rossolenko A.N., Borisenko I.Yu. Numerical Simulation of Resistive Switching in Heterostructures Based on Anisotropic Oxide Compounds // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. 2016. V. 80. P. 497–499.
22. Tulina N.A., Shmytko I.M., Ivanov A.A. et al. Memristive Properties of Manganite-Based Planar Structures // *Russian Microelectronics*. 2022. V. 51. № 5. P. 349–357.