

СПЛАВЫ СЕРЕБРА И МЕДИ ДЛЯ ВЕРХНИХ ЭЛЕКТРОДОВ
МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

© 2021 г. Б. С. Швецов^{1,2,*}, А. В. Емельянов², А. А. Миннеханов², В. В. Рыльков^{2,3}, В. А. Демин²

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

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

³ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 07.07.2021 г.

Изучены сравнительные характеристики мемристоров М/РРХ/ИТО на основе полимера поли-*n*-ксилилена (РРХ) с нижним электродом из проводящего слоя оксида индия—олова (ИТО) и верхним активным электродом, изготовленным из меди, серебра или их сплава различного состава ($M = \text{Cu}$, Ag или Ag—Cu). Результаты исследований демонстрируют, что наибольшей стабильностью мемристивных характеристик обладают структуры с верхними электродами из чистых металлов.

DOI: 10.1134/S1992722321060236

ВВЕДЕНИЕ

Мемристоры (резисторы с памятью) являются перспективными элементами при построении нейроморфных вычислительных систем (НВС), поскольку обладают малым энергопотреблением при записи/считывании информации, многоуровневым характером резистивного переключения (РП), а также возможностью одновременного хранения и энергоэффективной обработки информации непосредственно в массивах мемристивных ячеек (вычисления в памяти [1]). Указанные уникальные свойства обуславливают способность мемристоров моделировать ключевые элементы НВС – синапсы [2–5]. В основе принципа работы мемристора лежат явление обратимого РП в некотором окне сопротивлений под действием импульса сильного электрического поля и энергонезависимое хранение возникающего резистивного состояния после снятия импульса напряжения.

Эффект РП наблюдается в основном в мемристорах со структурой металл/диэлектрик/металл (МДМ) на основе как неорганических, так и органических диэлектрических материалов. В наиболее широко изучаемых мемристивных МДМ-структурах эффект РП объясняется образованием (разрушением) нитевидных проводящих филаментов (*conductive filaments*) вследствие электромиграции вакансий кислорода в оксиде, либо металлических мостиков (*conductive bridges*), в результате диффузии—дрейфа катионов металла из активного электрода структуры в диэлектрик

[5, 6]. В некоторых случаях оба указанных механизма определяют РП [5, 6].

Изначально основное внимание исследователей было направлено на разработку мемристоров на основе неорганических материалов ввиду их совместимости с кремниевой технологией [2, 5, 6]. Однако в последнее время активно изучаются мемристивные структуры на основе органических материалов, поскольку они также демонстрируют приемлемые для приложений характеристики: значительное отношение сопротивлений в высоко- и низкоомном состояниях ($R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10^3$), большое время хранения резистивных состояний ($> 10^4$ с) и количество циклов переключения без деградации ($> 10^3$), многоуровневое РП (≥ 16 состояний) и небольшая энергия РП (≤ 100 пДж) [4, 7–9]. При этом органические материалы могут обладать такими преимуществами, как простота и доступность синтеза, биосовместимость и возможность исполнения на гибких подложках [7, 10–12]. Одними из наиболее перспективных структур данного типа являются мемристоры на основе слоев поли-*n*-ксилилена (РРХ) [8, 9, 11, 12]. РРХ широко применяется в электронике, электротехнике и медицине благодаря несложной технологии производства, конформности образуемого покрытия и его биосовместимости [13–16].

Для реализации формальной нейронной сети на основе массива мемристоров, проводимости которых кодируют значения синаптических весов

сети, мемристорные устройства должны быть резистивно пластичными и хорошо воспроизводимыми [17]. С одной стороны, мемристивная память, функционирующая по принципу электрохимической металлизации (образования мостиков), продемонстрировала хорошую способность к аналоговому переключению (пластичности) благодаря высокой подвижности ионов металла в слое диэлектрика, где происходит РП [18–23]. С другой стороны, стохастичность движения ионов приводит к большим вариациям пороговых напряжений, обуславливающих РП. В [24] был продемонстрирован мемристор катионного типа на основе аморфного кремния, показавший высокую стабильность и воспроизводимость РП. Канал проводимости в разработанном мемристоре формировался из сплава Ag–Cu. При этом атомы Cu стабилизировали канал, а атомы Ag, как более подвижные, определяли скорость его образования. Предполагается, что при оптимальном составе сплава медь эффективно контролирует электромиграцию ионов Ag, что способствует существенному улучшению пространственной и временной однородности РП и длительному хранению резистивных состояний. Можно ожидать, что для мемристоров на основе органических материалов использование верхних электродов из сплава Ag–Cu при некотором оптимальном его составе также должно снизить вариативность напряжений РП и увеличить время хранения резистивных состояний. В [8] показано, что наилучшими материалами для активных электродов мемристивных структур на основе PPX являются медь и серебро. В этой связи возникает вопрос, как изменятся основные характеристики PPX-мемристоров, если вместо чистых металлов использовать их сплавы. Настоящая работа посвящена изучению данного вопроса.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали конденсаторные структуры Cu/PPX/ITO, Ag/PPX/ITO и (Cu–Ag)/PPX/ITO с нижним электродом из проводящего слоя оксида индия–олова (ITO); отношение концентраций атомов серебра и меди в биметаллическом сплаве электрода составляло: 1:1 и 3:1. Слои PPX толщиной 100 нм наносили методом газофазной поверхностной полимеризации с использованием системы вакуумного осаждения SCS Labcoater PDS 2010 на стеклянную подложку, покрытую проводящим слоем ITO. Верхний электрод представлял собой слой Ag или Cu, полученный методом ионного распыления через теневую маску. Верхние электроды из сплава Ag–Cu формировали таким же образом путем поочередного ионного распыления мишеней из Ag и Cu. Размеры верхних электродов составляли $0.2 \times 0.5 \text{ мм}^2$.

Мемристивные характеристики структур 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 LabView. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных образцов, гистерезисный характер которых обусловлен эффектом РП. Измерения ВАХ выполнены в режиме ограничения по току на уровне +1 и –100 мА с целью предотвращения перегрева мемристивной структуры, сопровождаемого ее разрушением. Каждый цикл ВАХ измеряли путем приложения к структуре напряжения U в следующей последовательности: линейное по времени увеличение U от 0 до положительного напряжения U_+ , далее понижение U до отрицательного напряжения U_- и затем повышение напряжения до нуля. Напряжения изменяли с шагом 0.1 В при длительности каждого шага 100 мс. Каждый образец был измерен 100 раз при одинаковых экспериментальных условиях. Из анализа ВАХ установлено, что наибольшим окном сопротивления $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (>100) обладают мемристоры Cu/PPX/ITO и (Ag–Cu)/PPX/ITO с отношением серебра к меди 1:1. В то же время образцы Ag/PPX/ITO и (Ag–Cu)/PPX/ITO с отношением серебра к меди 3:1 в биметаллическом сплаве электрода ($\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$) обладают заметно меньшим соотношением $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (табл. 1).

Наблюдаемый в ВАХ гистерезис, обусловленный эффектом РП, объясняется образованием/разрушением (в зависимости от знака напряжения) проводящих металлических мостиков в слое PPX [19, 25]. Катионы металла верхнего электрода под действием положительного напряжения мигрируют через слой PPX к нижнему электроду, где восстанавливаются и образуют проводящий мостик, замыкающий верхний и нижний электроды [19, 26]. Таким образом, сопротивление мемристора уменьшается, и структура переходит в низкоомное состояние. При приложении отрицательного напряжения наиболее тонкий участок мостика вблизи верхнего электрода разрушается из-за большой плотности протекающего тока, и структура переключается в высокоомное состояние.

На рис. 2 представлены гистограммы распределения напряжений РП в низкоомное и высокоомное состояния для всех образцов, ВАХ которых

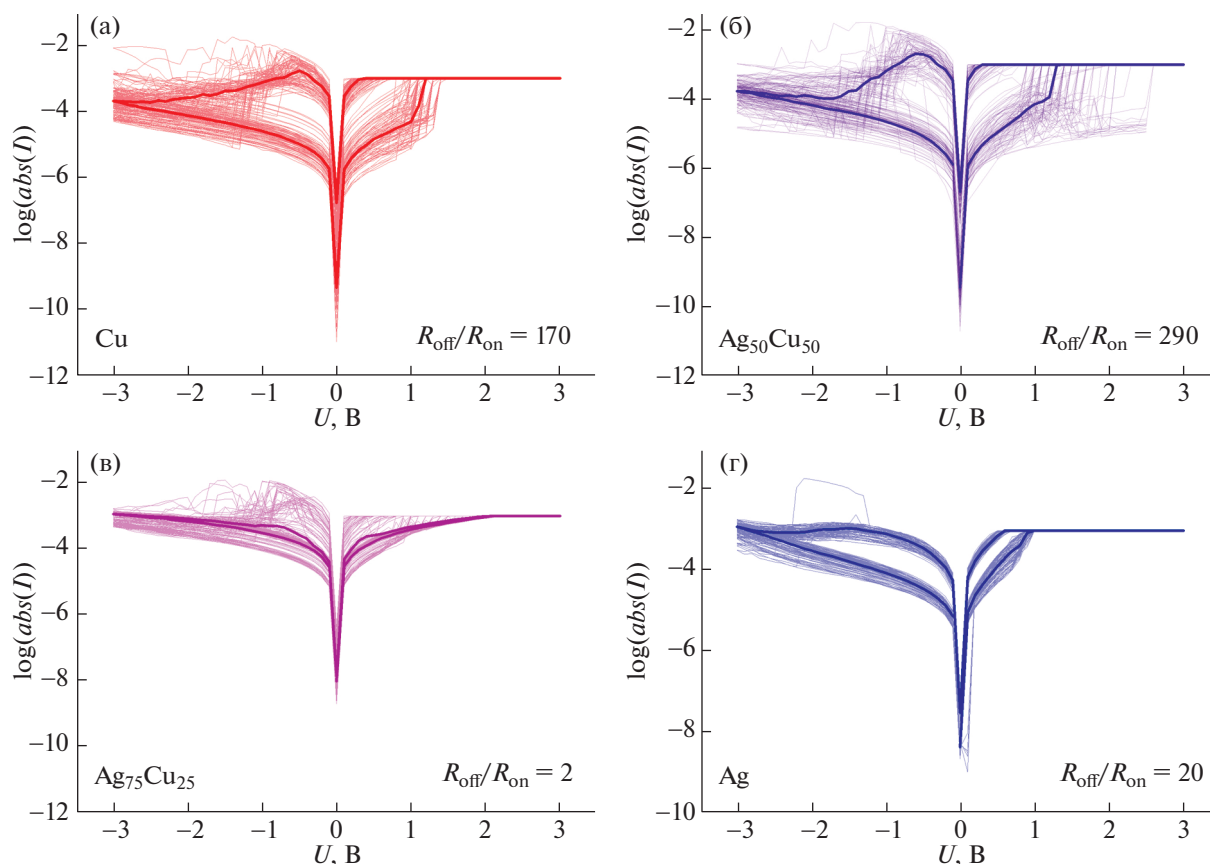


Рис. 1. Типичные ВАХ мемристоров с электродами из чистой меди (а), сплава $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ (б), сплава $\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$ (в) и чистого серебра (г). Показано по 100 циклов РП.

представлены на рис 1. Найденные средние напряжения РП приведены в табл. 1.

С целью дополнительного изучения влияния состава верхнего электрода были проведены измерения времени хранения заданного сопротивления (резистивного состояния) мемристоров (*retention time*). Необходимое значение сопротивления задавали при помощи алгоритма с плавно подстраиваемой амплитудой [27]. Измерение сопротивления проводили 1 раз в секунду при напряжении чтения 0.1 В. На рис. 3 представлены зависимости сопротивления резистивных состо-

яний от времени для всех образцов. Как видно из графиков, образцы $\text{Ag}/\text{PPX}/\text{ITO}$ имеют как минимум шесть стабильных резистивных состояний, а $\text{Cu}/\text{PPX}/\text{ITO}$ – не менее девяти. В то же время оба образца ($\text{Ag}-\text{Cu}$)/ PPX/ITO имеют не более пяти резистивных состояний, стабильность которых заметно ниже: на протяжении времени чтения могут происходить самопроизвольные скачкообразные переходы в различные резистивные состояния.

Исходя из представленных сравнительных результатов (табл. 1), можно заключить, что образ-

Таблица 1. Мемристивные характеристики структур $\text{Cu}/\text{PPX}/\text{ITO}$, $\text{Ag}/\text{PPX}/\text{ITO}$ и $(\text{Ag}-\text{Cu})/\text{PPX}/\text{ITO}$

Материал верхнего электрода	$R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$	U_{set} , В	U_{reset} , В	Число стабильных резистивных состояний
Cu	170	1.2 ± 0.1	-0.6 ± 0.2	9
$\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$	290	1.4 ± 0.4	-0.7 ± 0.3	5
$\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$	2	1.8 ± 0.5	-1.2 ± 0.7	4
Ag	20	1.0 ± 0.1	-1.5 ± 0.3	6

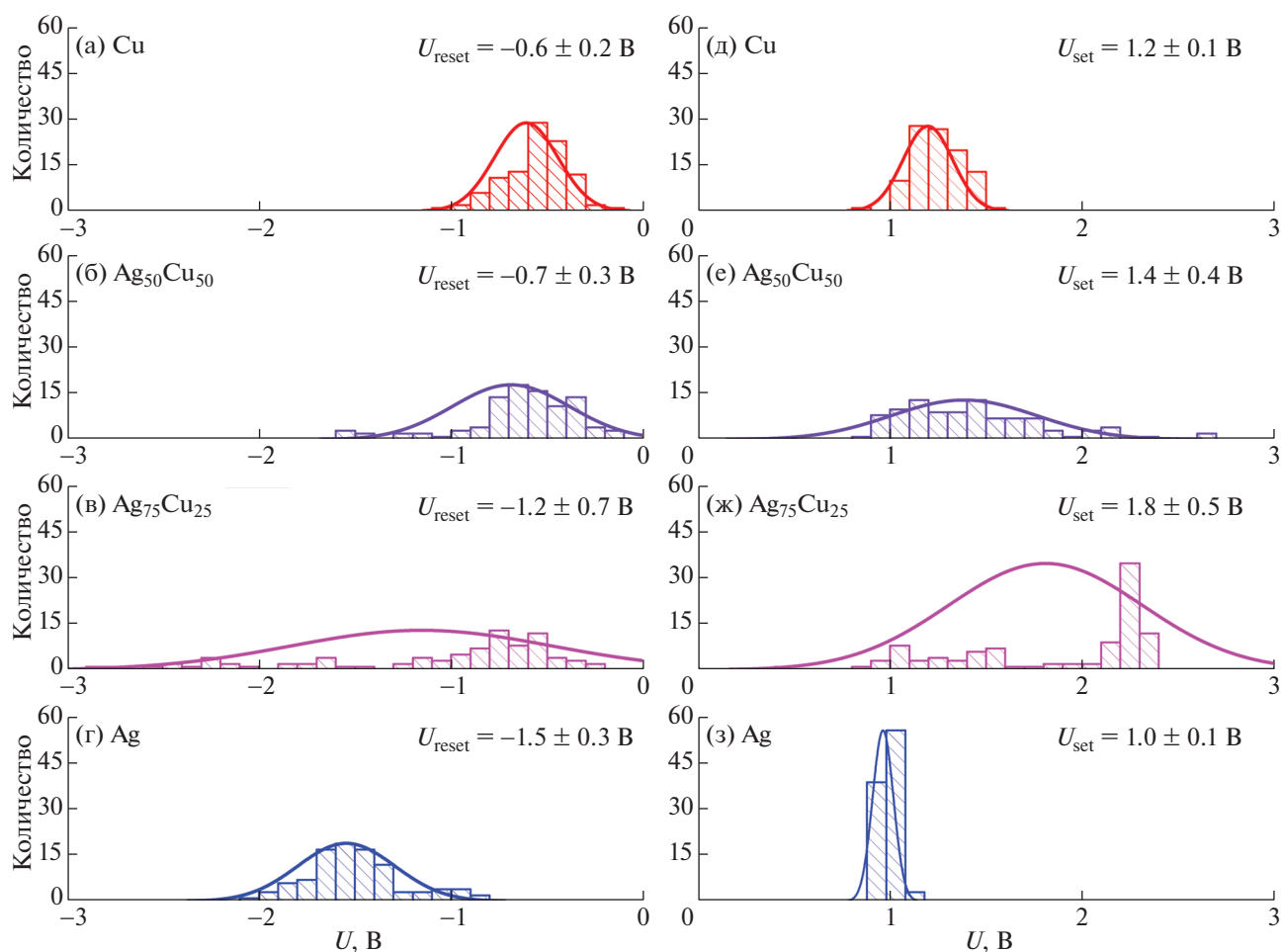


Рис. 2. Распределения по напряжениям переключения мемристоров в высокоомное состояние для Cu/PPX/ITO (а), Ag₅₀Cu₅₀/PPX/ITO (б), Ag₇₅Cu₂₅/PPX/ITO (в), Ag/PPX/ITO (г); распределения по напряжениям переключения мемристоров в низкоомное состояние для Cu/PPX/ITO (д), Ag₅₀Cu₅₀/PPX/ITO (е), Ag₇₅Cu₂₅/PPX/ITO (ж), Ag/PPX/ITO (з).

цы Cu/PPX/ITO и Ag/PPX/ITO обладают более пластичным (многоуровневым) характером РП, чем образцы, у которых верхний электрод представлял собой сплав из серебра и меди. Кроме того, образцы (Ag–Cu)/PPX/ITO обладают худшей стабильностью резистивных состояний, а также наибольшими напряжениями РП с высокой степенью дисперсии. Образцы Cu/PPX/ITO помимо высокой пластичности обладают наименьшими напряжениями РП, что делает их более привлекательными для использования при разработке НВС. Наблюдаемый отрицательный эффект от использования сплава Ag–Cu в качестве верхнего электрода мемристоров на основе PPX может быть связан с несовершенством методики изготовления электродов и отсутствием наноструктурированности сплава активного электрода, а также с неправильно подобранной концентрацией металлов. В [24] в качестве сплава электрода ис-

пользовалась гранулированная пленка, полученная путем поочередного нанесения очень тонкой островковой пленки из Cu и затем толстой пленки (15 нм) из Ag. При этом катионы Cu и Ag могли независимо инжектироваться в объем изолирующей матрицы из аморфного кремния (a-Si). В настоящей работе при использовании ионно-лучевого распыления мишеней Ag/Cu происходило, вероятно, сильное перемешивание атомов и образование квазиоднородного сплава. Также можно предположить, что органические материалы, в частности PPX, обладают иными особенностями электромиграции ионов меди и серебра в полимерной матрице, чем в a-Si, и необходимо другое соотношение атомов Cu к Ag (например, 10:1, а не наоборот, как в [24]). В связи с этим необходимы дальнейшие исследования процессов РП в PPX-мемристорах, в том числе их компьютерное моделирование.

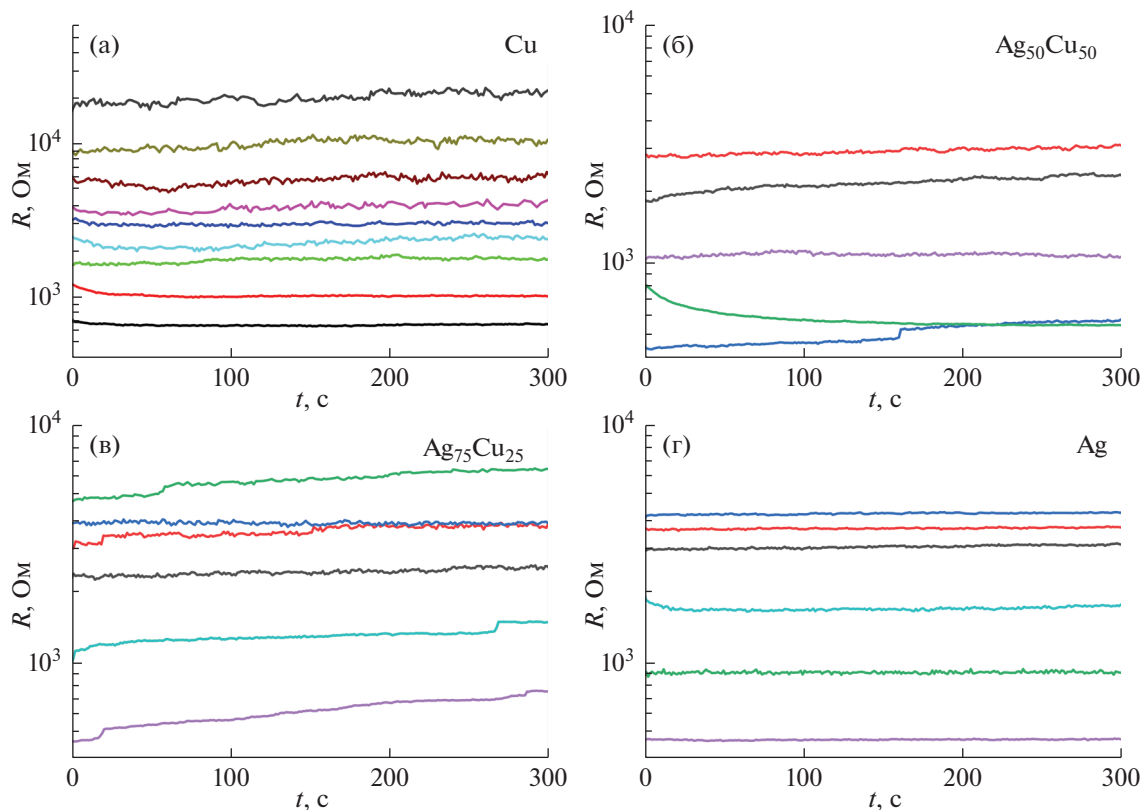


Рис. 3. Зависимости стабильных резистивных состояний от времени для Cu/PPX/ITO (а), $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ /PPX/ITO (б), $\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$ /PPX/ITO (в) и Ag/PPX/ITO (г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы и изучены мемристивные структуры Cu/PPX/ITO и Ag/PPX/ITO, а также структуры (Ag–Cu)/PPX/ITO с биметаллическим сплавом, у которых отношение числа атомов меди к серебру составляло 1:3 и 1:1 ($\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$ и $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$). Установлено, что образцы с медными и серебряными верхними электродами демонстрируют более стабильное РП при меньших напряжениях в отличие от образцов, верхние электроды которых состояли из сплавов Ag–Cu. Это может быть связано как с особенностями процессов электромиграции катионов в органических мемристорах при РП и неверным выбором состава активного электрода, так и с необходимостью использовать наноструктурированные (гранулированные) верхние электроды. Полученные результаты могут быть полезны при разработке новых мемристивных структур на основе органических материалов.

Авторы выражают благодарность А.А. Несмелову (НИЦ “Курчатовский институт”) и профессору А.В. Ситникову (ВГТУ) за помощь в изготовлении мемристивных структур. Измерения выполнены на оборудовании ресурсных центров НИЦ “Курчатовский институт”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-07-00696, 20-57-7801, 18-29-19047).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ielmini D., Wong H.-S.P.* // Nat. Electron. 2018. V. 1. № 6. P. 333. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0092-2>
2. *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.* // Nature. 2008. V. 453. P. 80. <https://doi.org/10.1038/nature06932>
3. *Shehanikov S., Zuev A., Bordanov I. et al.* // Chaos, Solitons Fractals. 2021. V. 142. P. 110504. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110504>
4. *Erokhin V.* // BioNanoSci. 2020. V. 10. № 4. P. 834. <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00795-1>
5. *Zhang Y., Wang Z., Zhu J. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. № 1. P. 011308. <https://doi.org/10.1063/1.5124027>
6. *Rylkov V.V., Emelyanov A.V., Nikolaev S.N. et al.* // J. Exp. Theor. Phys. 2020. V. 131. № 1. P. 160. <https://doi.org/10.1134/S1063776120070109>
7. *Van De Burgt Y., Melianas A., Keene S.T. et al.* // Nat. Electron. 2018. V. 1. № 7. P. 386. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0103-3>

8. *Minnekhanov A.A., Emelyanov A.V., Lapkin D.A. et al.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 10800.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-47263-9>
9. *Matsukatova A.N., Emelyanov A.V., Minnekhanov A.A. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 117. № 24. P. 243501.
<https://doi.org/10.1063/5.0030069>
10. *Li Y., Wang Z., Midya R. et al.* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2018. P. 503002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aade3f>
11. *Cai Y., Tan J., Yefan L. et al.* // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. P. 275206.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/27/275206>
12. *Shvetsov B.S., Matsukatova A.N., Minnekhanov A.A. et al.* // *Tech. Phys. Lett.* 2019. V. 45. № 11. P. 1103.
<https://doi.org/10.1134/S1063785019110130>
13. *Siddiqui G.U., Rehman M.M., Yang Y.J., Choi K.H.* // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. № 4. P. 862.
<https://doi.org/10.1039/c6tc04345c>
14. *Chen Q., Lin M., Wang Z. et al.* // *Adv. Electron. Mater.* 2019. V. 5. № 9. P. 1800852.
<https://doi.org/10.1002/aelm.201800852>
15. *Wang R., Liu Y., Bai B. et al.* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2016. V. 49. № 7. P. 07LT02.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/7/07LT02>
16. *Kim B.J., Gutierrez C.A., Meng E.* // *J. Microelectromechanical Syst.* 2015. V. 24. № 5. P. 1534.
<https://doi.org/10.1109/JMEMS.2015.2420043>
17. *Burr G.W., Shelby R.M., Sebastian A. et al.* // *Adv. Phys. X.* 2017. V. 2. № 1. P. 89.
<https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1259585>
18. *Yang Y., Gao P., Gaba S. et al.* // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 732.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1737>
19. *Minnekhanov A.A., Shvetsov B.S., Martyshov M.M. et al.* // *Org. Electron.* 2019. V. 74. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.06.052>
20. *Lübben M., Valov I.* // *Adv. Electron. Mater.* 2019. V. 5. № 9. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aelm.201800933>
21. *Choi S., Tan S.H., Li Z. et al.* // *Nat. Mater.* 2018. V. 17. P. 335.
<https://doi.org/10.1038/s41563-017-0001-5>
22. *Shvetsov B.S., Emelyanov A.V., Minnekhanov A.A. et al.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2019. V. 14. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S1995078019010105>
23. *Yang J., Ryu H., Kim S.* // *Chaos, Solitons Fractals.* 2021. V. 145. P. 110783.
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2021.110783>
24. *Yeon H., Lin P., Choi C. et al.* // *Nat. Nanotechnol.* 2020. V. 15. № 7. P. 574.
<https://doi.org/10.1038/s41565-020-0694-5>
25. *Wang W., Wang M., Ambrosi E. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 81.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-07979-0>
26. *Saighi S., Mayr C.G., Serrano-Gotarredona T. et al.* // *Front. Neurosci.* 2015. V. 9. P. 51.
<https://doi.org/10.3389/fnins.2015.00051>
27. *Nikiruy K.E., Emelyanov A.V., Demin V.A. et al.* // *Tech. Phys. Lett.* 2018. V. 44. № 5. P. 416.
<https://doi.org/10.1134/S106378501805022X>