

УДК 621.377.4

ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА МЕМРИСТИВНЫХ КРОССБАР-СТРУКТУР НА БАЗЕ НАНОКОМПОЗИТА $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

© 2019 г. К. Э. Никируй^{1,2}, А. В. Емельянов^{1,2}, В. В. Рыльков^{1,3,*}, А. В. Ситников^{1,4},
М. Ю. Пресняков¹, Е. В. Кукуева¹, Ю. В. Грищенко¹, А. А. Миннеханов¹,
К. Ю. Черноглазов¹, С. Н. Николаев¹, И. А. Черных¹, М. Л. Занавескин¹, В. А. Демин^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Российская Федерация, 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

²Московский физико-технический институт,

Российская Федерация, 141700 Долгопрудный Московской обл., Институтский переулок, 9

³Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Российская Федерация, 141190 Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1

⁴Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394026 Воронеж, Московский просп., 14

*E-mail: vvrylkov@mail.ru

**E-mail: rylkov_vv@nrcki.ru

Поступила в редакцию 26.11.2018 г.

После доработки 28.12.2018 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Продемонстрирована возможность масштабирования недавно разработанных нами нового типа мемристоров на базе наноконкомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ путем формирования массива элементов с площадью 50×50 мкм². Показано, что разброс сопротивлений в высокоомном (“выключенном”; R_{off}) и низкоомном (“включенном”; R_{on}) состояниях при резистивных переключениях (РП) не превышает 25%, а отдельные элементы демонстрируют устойчивость к циклическим переключениям, превышающим 2×10^5 раз при $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10$. Впервые в области РП продемонстрирована возможность квазинепрерывного изменения резистивного состояния структур путем пошаговых его изменений с точностью не хуже 0.2% (256 шагов в диапазоне 0.5...3 МОм).

DOI: 10.1134/S0033849419100103

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время резко возрос интерес к разработке нейроморфных вычислительных систем (НВС) для решения, так называемых, антропоморфных задач: распознавание образов и естественного языка, принятие решений, обобщение, прогнозирование и др. [1–6]. При решении такого рода задач НВС обладают очень малым энергопотреблением и могут существенно превосходить по эффективности обработки информации (скорости и достоверности) современные вычислительные системы, базирующиеся на архитектуре фон Неймана. Например, суперкомпьютер IBM Blue Gene при моделировании в течение 5 с мозговой деятельности кошки потребляет 1.4 МВт, тогда как человеческий мозг потребляет мощность не превышающую нескольких десятков Ватт [7].

Толчком к развитию биоподобных НВС послужило сравнительно недавнее обнаружение запоминающих (мемристивных) свойств структур

металл/диэлектрик/металл (М/Д/М) на основе диэлектрических нанослоев TiO_{2-x} с вакансиями кислорода [8]. В результате движения в таких структурах кислородных вакансий в сильном импульсном электрическом поле оказывается возможным непрерывно не только изменять, но и сохранять электрическое сопротивление структуры после снятия импульса напряжения, что позволяет всего лишь одним двухэлектродным элементом моделировать действие синапса (контакта между двумя нейронами), играющего ключевую роль в построении НВС [5, 6]. Существенно, что в современных мемристорах резистивное переключение (РП) из одного состояния в другое требует очень малых затрат энергии (~5 фДж [9]), сравнимых с потреблением энергии при изменении весов биологических синапсов, что в сочетании с высокой плотностью упаковки мемристорных элементов, достигаемой, например, в топологии кроссбар (элементы находятся на пересечениях взаимно перпендикулярных электродных шин

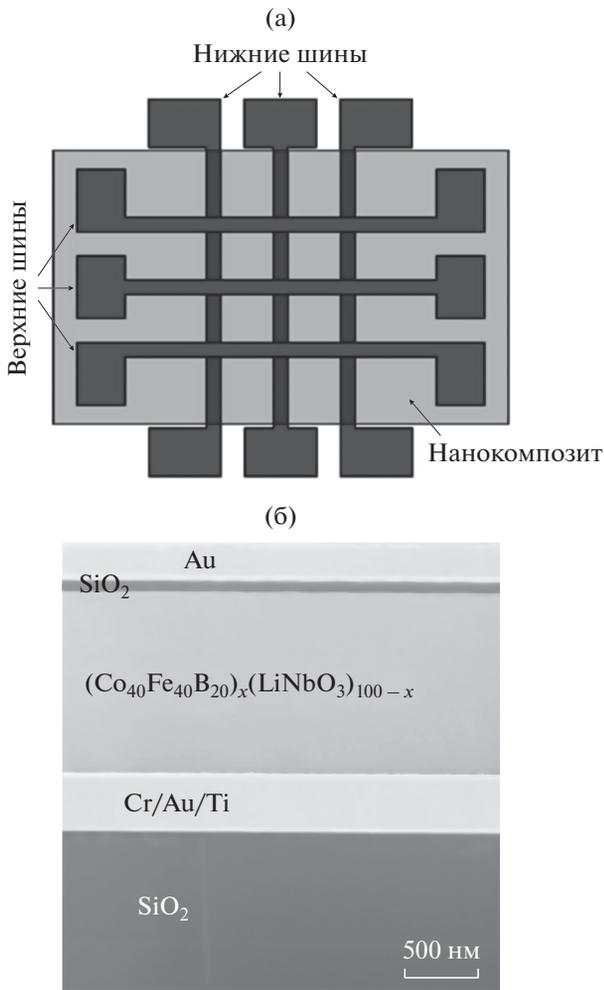


Рис. 1. Эскиз мемристивного устройства с числом кроссбар-структур 3×3 (а) и темнопольное ПРЭМ-изображение сечения кроссбар-структуры (б).

“битов” и “слов”) [10], делает их весьма привлекательными для разработки НВС.

За последнее десятилетие обнаружено большое количество различных материалов, обладающих эффектом РП, которые можно классифицировать в зависимости от механизма РП [10, 11]. Наблюдаемые в М/Д/М структурах эффекты РП обычно объясняют процессами электрополевого дрейфа вакансий кислорода V_O в слое диэлектрического оксида (TiO_x , HfO_x , TaO_x и др.) [1, 9–13] или электромиграции катионов металлов типа Cu, Ag из активного электрода М/Д/М структуры в диэлектрик (например, SiO_2 , органика) [14, 15]. Как результат, в диэлектрическом слое образуются (разрушаются) нитевидные хорошо проводящие каналы либо металлические мостики, формирование (разрушение) которых обусловлено передвижением вакансий кислорода или катионов металла, соответственно. Существуют также случаи, когда оба механизма ионного транспорта

могут играть существенную роль в РП М/Д/М структурах [11, 12]. Кроме того, отметим, что встречаются и другие механизмы, ответственные за РП: фазовые переходы [10, 11], спин-поляризованный транспорт [16] или электрохимическая реакция в органических материалах [17–19]. Однако на практике наибольший интерес уделяется конденсаторным М/Д/М структурам, в которых эффект РП обусловлен процессами передвижения вакансий кислорода в слое оксида и/или катионов металлов из активного электрода в диэлектрик мемристивной структуры [1, 3–15]. Такие структуры обладают хорошими мемристивными характеристиками: большим числом стабильных (без деградации) циклов РП из высокоомного (R_{off}) в низкоомное (R_{on}) состояние и обратно, возможностью подбора произвольного резистивного состояния структуры в интервале между R_{on} и R_{off} (пластичность) и его длительного хранения.

Весьма перспективными в этом отношении представляются мемристивные М/Д/М структуры на основе сегнетоэлектрика $LiNbO_3$ [20, 21]. Нами было показано [22, 23], что при введении наночастиц сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ в матрицу $LiNbO_3$ и формировании структур металл/нанокompозит/металл (М/НК/М) на основе НК $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ удается существенно увеличить число стабильных циклов РП: с 500 циклов [20, 21] до более 10^5 при отношении R_{off}/R_{on} около 50. Важно, что при этом также обеспечивается возможность задания резистивного состояния М/НК/М структур в диапазоне $R_{on} \dots R_{off}$ с точностью не хуже 0.5%, а также длительность хранения резистивных состояний более 10^4 с [23, 24]. Однако эти результаты были получены на одиночных М/НК/М структурах довольно большой площади $S = 0.2 \times 0.5 \text{ мм}^2$, что, безусловно, не позволяет использовать их для оценки перспектив применения при построении НВС [1–6]. В связи с этим основная цель данной работы – изучить возможность масштабирования М/НК/М структур при уменьшении S до $50 \times 50 \text{ мкм}^2$, а также определить разброс их параметров от элемента к элементу при формировании массива в “кроссбар”-геометрии.

1. КРОССБАР-СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Набор пленочных мемристивных устройств в топологии кроссбар с числом элементов 3×3 и размером устройства (с контактными площадками) $6 \times 6 \text{ мм}^2$ создавали на подложках кремния $\varnothing 51 \text{ мм}$, покрытых слоем SiO_2 . Эскиз отдельного устройства представлен рис. 1а.

Мемристивные устройства были изготовлены с использованием лазерной фотолитографии (лито-

граф Heidelberg 66fs), атомно-слоевого осаждения (ALD-система Beneq TF S200) и ионно-лучевого распыления составной мишени на оригинальной установке, позволяющей в едином цикле получать слои НК различного состава [25]. Важная особенность при создании ансамбля М/НК/М структур заключалась в использовании при осаждении НК пленок теневых масок, что позволяло сформировать НК полосы необходимых размеров и при этом избежать использования химического травления, которое трудно контролируется при различных составах НК с толщиной ~ 1 мкм. Кроме того, мы ввели высокоомный SiO_2 -слой у верхнего электрода М/НК/М-структур, чтобы увеличить устойчивость структур к циклическим РП по аналогии со структурами на основе слоев $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x$ [26].

Технологический маршрут включал следующие операции.

1. На подложках SiO_2/Si с использованием фоторезиста взрывного типа и лазерной литографии были сформированы трехслойные нижние шины – пленки $\text{Cr}/\text{Au}/\text{Ti}$ с толщинами слоев 0.02, 0.3 и 0.02 мкм соответственно. Трехслойные пленки $\text{Cr}/\text{Au}/\text{Ti}$ создавались методом термического испарения.

2. Поверх нижних металлических шин методом атомно-слоевого осаждения был нанесен изолирующий слой диэлектрика Al_2O_3 толщиной 0.01 мкм, который затем был удален химическим травлением с использованием фотолитографической техники в местах пересечения нижней и верхней шин, а также контактных площадок нижней шины.

3. Методом ионно-лучевого распыления через теневые маски между контактными площадками нижних шин были сформированы полосы функционального слоя НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ шириной 4.8 мкм и толщиной 1.5 мкм. Осаждение осуществляли при комнатной температуре одновременно на две вертикально расположенные подложки. Всего было сформировано 10 полосок НК (по пять на подложке), концентрация металлической фазы в которых была одинаковой. При этом содержание металла от верхней (первой) до нижней (десятой) полоски (строки) увеличивалось от ≈ 9 до 20 ат. %.

4. Поверх слоя НК методом ионно-лучевого распыления был нанесен изолирующий слой диэлектрика SiO_2 толщиной 0.15 мкм, в котором химическим травлением с использованием фотолитографической техники были созданы “окна” глубиной 0.1 мкм в областях пересечения нижней и верхней шин.

5. На заключительном этапе с использованием фоторезиста взрывного типа и лазерной литографии были сформированы двухслойные верхние

шины Au/Cr с толщинами слоев 0.8 и 0.02 мкм соответственно. Пленки Au/Cr создавались методом термического испарения.

В результате этих операций на одной подложке SiO_2/Si было сформировано 21 устройство с общим числом кроссбар-элементов 189 для исследований мемристивных свойств ансамбля М/НК/М-структур.

Элементный состав НК определялся на образцах-свидетелях с использованием энергодисперсионной рентгеновской приставки Oxford INCA Energy 250 на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV. Микроструктура кроссбар-элементов с нанометровым разрешением была изучена методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с использованием электронного микроскопа (ТЕМ/STEM) TITAN 80–300 (FEI, США) (подробнее см. в [27]).

Исследования мемристивных свойств М/НК/М кроссбар-структур проводили при комнатной температуре с помощью многофункционального источника-измерителя NI PXI-4141 (National Instruments) и аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech), снабженной оптической системой микрометрического перемещения зондов PSM-100 (Motic) (подробнее см. в [23]).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Темнопольное ПРЭМ-изображение вертикального сечения кроссбар-структуры представлено на рис. 1б. Данные ПРЭМ и ЭРМ показывают, что синтезированная структура соответствует многослойной композиции $\text{Au}/\text{Cr}/\text{SiO}_2/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}-\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Au}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Толщины верхнего изолирующего слоя $\text{SiO}_2 \approx 0.05$ мкм и активного слоя НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x} \approx 1.2$ мкм совпадают с технологически заданными толщинами (см. выше). Результаты ПЭМ свидетельствуют также о том, что НК состоит из гранул CoFeB размером $a = 2...3$ нм (точный состав гранул не удается определить существующими методами ЭРМ), расположенных в изолирующей матрице состава $\text{B}-\text{Li}-\text{Nb}-\text{O}$. На масштабах (≥ 30 нм), заметно превышающих a , гранулы распределены однородно как по толщине полоски НК, так и вдоль ее длины.

Согласно нашим недавним исследованиям [22, 23] наиболее сильные и устойчивые РП в М/НК/М структурах на основе НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ наблюдаются при некотором оптимальном содержании сплава $x_{\text{опт}}$ ниже порога перколяции (на диэлектрической стороне перехода металл–изолятор). Конкретная величина $x_{\text{опт}}$ мо-

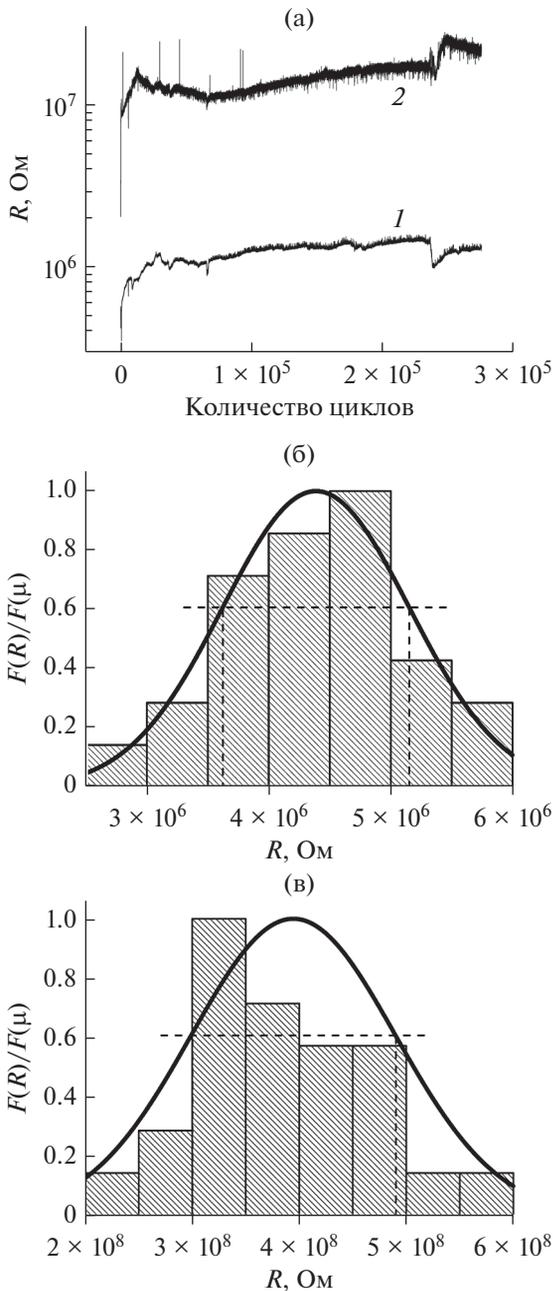


Рис. 2. Зависимость сопротивления кроссбар-структуры от количества циклов (N) резистивного переключения в состоянии “ON” (1) и “OFF” (2) (а), а также гистограммы распределений сопротивлений $R_{\text{он}}$ (б) и $R_{\text{офф}}$ (в) в нормированном виде при $\mu = 4.4 \times 10^6 \text{ Ом}$, $\sigma = 7.7 \times 10^5 \text{ Ом}$ и $\mu = 3.9 \times 10^8 \text{ Ом}$, $\sigma = 9.6 \times 10^7 \text{ Ом}$ соответственно и их аппроксимация (сплошные кривые); штриховые линии показывают средние квадратичные отклонения резистивных состояний.

жет зависеть от размера гранул и анизотропии их формы (вытянутости вдоль оси роста НК). В случае кроссбар-элементов на основе М/НК/М-структур значение $x_{\text{офф}}$ оказалось ≈ 14 ат. % (6-я по-

лоска), что близко к величине $x_{\text{офф}} \approx 11$ ат. %, полученной для М/НК/М-структур большой площади, выращенных на ситалловых подложках [23].

Рассмотрим результаты исследований мемри- стивных свойств кроссбар-структур с оптимальной концентрацией металлической фазы $x \approx 14$ ат. %. Рисунок 2а демонстрирует устойчивость структур к деградации при циклических переключениях структуры между $R_{\text{он}}$ и $R_{\text{офф}}$. Для РП в состояния ON и OFF использовались, соответственно, импульсы положительной и отрицательной полярности амплитудой $U_{\text{РП}} = \pm 10 \text{ В}$ длительностью $t_{\text{РП}} = 100 \text{ мс}$. После каждого РП производилось чтение импульсами с амплитудой $U_r = 2 \text{ В}$ длительностью $t_r = 50 \text{ мс}$. Мы не смогли наблюдать заметных эффектов деградации при числе циклов РП, превышающем 2×10^5 (см. рис. 2а), что больше, чем для Si Flash памяти.

Разброс характеристик мемри- стивных кроссбар-структур в массиве также изучался при РП структуры в ON и OFF состояния импульсами напряжения $U_{\text{РП}} = \pm 10 \text{ В}$ ($t_{\text{РП}} = 100 \text{ мс}$) и чтения $U_r = 2 \text{ В}$ ($t_r = 50 \text{ мс}$). Последовательность таких импульсов повторялась 10 раз для 27 кроссбар-структур, принадлежащих трем устройствам; затем определяли средние значения $R_{\text{он}}$ и $R_{\text{офф}}$ по 10 выборкам. На рис. 2б и 2в представлены гистограммы распределений сопротивлений $R_{\text{он}}$ и $R_{\text{офф}}$ в нормированном виде, а также аппроксимация полученных распределений функцией Гаусса. При средних значениях (μ) сопротивлений $R_{\text{он}} \approx 4.4 \text{ МОм}$ и $R_{\text{офф}} \approx 400 \text{ МОм}$ относительные среднеквадратичные отклонения составляют $\sigma/\mu \approx 18$ и 25% соответственно, что заметно меньше чем в случае, например, матрицы мемристоров 40×40 на основе a-Si ($\sigma/\mu \approx 50\%$), хорошо интегрируемой с КМОП-технологией [28]. Вероятнее всего, это обусловлено наличием в нашем случае изолирующих SiO_2 -прослоек, увеличивающих сопротивление М/НК/М-структур и подавляющих токи растекания, которые влияют на резистивное состояние мемри- стивных элементов [28], а кроме того, с меньшим количеством элементов в используемой нами мемристорной матрице (3×3). Отметим также, что разброс синаптических весов не более $\sim 50\%$ считается приемлемым для нейроморфных применений (см. [28]), а для построения криптографических примитивов определенный разброс даже необходим [29].

Для использования мемристорных матриц в НВС важна также способность принимать произвольное резистивное состояние отдельных элементов матрицы в окне между $R_{\text{он}}$ и $R_{\text{офф}}$ и хранить его в течение длительного времени. На рис. 3а показана зависимость сопротивления от времени, после переключения кроссбар-структуры в два заданных состояния с помощью алгоритма, опи-

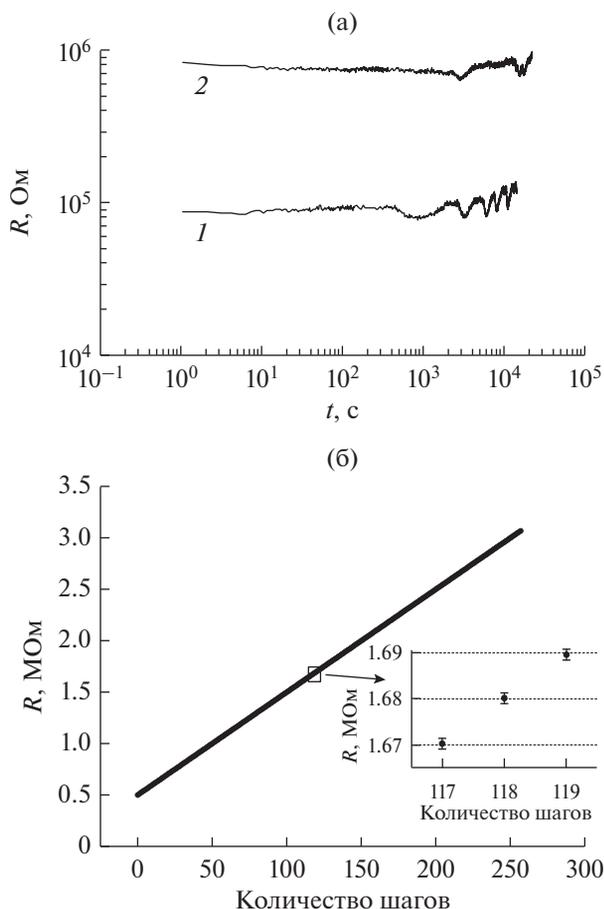


Рис. 3. Временные зависимости сопротивления структуры в резистивных состояниях “on” (1) и “off” (2) (а), а также демонстрация возможности квазинепрерывного изменения сопротивления в диапазоне 0.5...3 МОм путем пошаговых его изменений (256 шагов) (б).

санного в работе [24]. Из рисунка явствует, что изменение сопротивления в этих состояниях незначительно на протяжении времени $\geq 10^4$ с. Рисунок 3б демонстрирует возможность квазинепрерывного изменения сопротивления приблизительно в течение 8 ч в диапазоне 0.5...3 МОм путем пошаговых его изменений (256 шагов) также с использованием алгоритма [24]. Точность задания сопротивления на каждом шаге составляла 0.2% (± 1000 Ом), а шум в сопротивлении не превышал 0.1% (см. вставку). Насколько нам известно, столь плавный характер изменения сопротивления мемристивных структур в области РП ранее не демонстрировался.

Наконец отметим, что при использованном технологическом маршруте формирования массива мемристивных кроссбар-структур наблюдается довольно высокий процент выхода годных элементов (не менее 95%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в разработанных матрицах мемристивных структур на базе нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ типичный разброс сопротивлений в заданных резистивных состояниях не превышает 25%, что вполне приемлемо для их применений при создании НВС. Кроме того, существенно, что отдельные элементы демонстрируют устойчивость к циклическим переключениям, число которых превышает 2×10^5 при $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10$, а также возможность плавного задания резистивного состояния в области РП с точностью не хуже 0.2%. Определенным недостатком мемристивных элементов является высокий уровень напряжений РП (≈ 10 В), обусловленный, вероятно, используемыми относительно толстыми SiO_2 -слоями (≈ 50 нм) в М/НК/М-структурах. Поэтому необходимы дальнейшие работы, направленные на оптимизацию отдельных элементов и увеличение их количества в матрице (> 100).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа в части синтеза ансамбля кроссбар-структур и исследования их электрофизических свойств выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10233), в части изучения пластичности структур – Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-23041). Исследования выполнены на оборудовании Ресурсных центров НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 1713).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prezioso M., Bayat F.M., Hoskins B. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 21331.
2. Emelyanov A.V., Lapkin D.A., Demin V.A. et al. // AIP Advances. 2016. V. 6. P. 111301.
3. Yao P., Wu H., Gao B. et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 15199.
4. Mikhaylov A.N., Morozov O.A., Ovchinnikov P.E. et al. // IEEE Trans. 2018. V. ETCI-2. № 5. P. 371.
5. Burr G.W., Shelby R.M., Sebastian A. et al. // Advances in Physics: X. 2017. V. 2. P. 89.
6. Zidan M.A., Strachan J.P., Lu. W.D. // Nature Electr. 2018. V. 1. P. 22.
7. Sengupta A., Azim Z.A., Fong X. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 093704.
8. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. et al. // Nature. 2008. V. 453. P. 80.
9. Yin J., Zeng F., Wan Q. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. P. 1706927.
10. Ielmini D. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 063002.
11. From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / Ed. Ielmini D., Waser R. Resistive Switching. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2016.

12. *Jiang H., Han L., Lin P. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 28525.
13. *Yang M.K., Ju H., Kim G.-H. et al.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 14053.
14. *Mehonic A., Shluger A.L., Gao D. et al.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1801187.
15. *Lin M., Chen Q., Wang Z. et al.* // *Polymers.* 2017. V. 9. P. 310.
16. *Grollier J., Querlioz D., Stiles M.D.* // *Proc. IEEE.* 2016. V. 104. P. 2024.
17. *Das B.C., Pillai R.G., Wu Y. et al.* // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2013. V. 5. № 21. P. 11052.
18. *Lapkin D.A., Korovin A.N., Demin V.A. et al.* // *BioNanoSci.* 2015. V. 5. P. 181.
19. *Lapkin D.A., Emelyanov A.V., Demin V.A. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 4. P. 043302-1-4.
20. *Pan X., Shuai Y., Wu C. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. № 3. P. 032904.
21. *Yakopcic C., Wang S., Wang W. et al.* // *Neural Comput. & Applic.* 2017. V. 30. № 12. P. 3773.
22. *Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А. и др.* // *ЖЭТФ.* 2018. Т. 153. № 3. С. 424.
23. *Леванов В.А., Емельянов А.В., Демин В.А. и др.* // *РЭ.* 2018. Т. 63. № 5. С. 489.
24. *Никуруй К.Э., Емельянов А.В., Демин В.А. и др.* // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. № 10. С. 20.
25. *Rylkov V.V., Demin V.A., Emelyanov A.V. et al.* // *Novel Magnetic Nanostructures: Unique Properties and Applications* / Ed. Domracheva N., Caporali M., Rentschler E. Amsterdam: Elsevier, 2018. Ch. 13. P. 427.
26. *Hudec B., Paskaleva A., Jančovič P. et al.* // *Thin Solid Films.* 2014. V. 563. P. 10.
27. *Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Chernoglazov K.Yu. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 144202.
28. *Kim K.-H., Gaba S., Wheeler D. et al.* // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 389.
29. *Nili H., Adam G.C., Hoskins B. et al.* // *Nature Electronics.* 2018. V. 1. P. 197.