

Резистивное переключение в мемристорах на основе стека Ru/Al₂O₃/ZrO₂(Y)/Pt

Д. А. Серов, В. А. Хабибулова, И. Н. Антонов,
А. В. Круглов, А. Н. Михайлов

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
имени Н. И. Лобачевского*

E-mail: serow.dim2015@yandex.ru

Аннотация. Исследованы электрофизические свойства мемристивных структур на основе стека Ru/Al₂O₃/ZrO₂(Y)/Pt с концентрацией стабилизирующей добавки Y₂O₃ 12 и 8 мол.%. Образцы с 12 мол.% Y₂O₃ демонстрируют параметры резистивного переключения, свойственные мемристорам на основе электрохимической металлизации: высокие напряжения переключения (до 5 В), высокие токи (до 10 мА) и отношение токов в низкоомном и высокоомном состояниях в несколько порядков величины. С увеличением температуры (от 30 до 80 °С) происходит увеличение сопротивления в низкоомном состоянии таких структур. Мемристоры с концентрацией Y₂O₃ 8 мол.% способны переключаться при токах ограничения 100 мкА и ниже и напряжении до 1,5 В, что характерно для механизма изменения валентности. Сопротивление в низкоомном состоянии у таких структур уменьшается при увеличении температуры. При увеличении тока ограничения наблюдается смена механизма резистивного переключения с изменения валентности на электрохимическую металлизацию.

Ключевые слова: мемристор, стабилизированный диоксид циркония, электрохимическая металлизация, энергонезависимая резистивная память, нейроморфные системы

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных научно-технических задач являются исследования и разработки в области мемристорной электроники [1]. Мемристор представляет собой элемент микро- и нанoeлектроники, изменяющий своё сопротивление (логическое состояние) при подаче внешнего электрического поля и сохраняющий его после снятия внешнего воздействия [2].

Благодаря высокой скорости работы и энергоэффективности, большому числу циклов перезаписи, длительному времени удержания логического состояния и свойству синаптической пластичности мемристоры являются крайне перспективными элементами для энергонезависимой резистивной памяти, нейроморфных систем искусственного и гибридного интеллекта, а также робототехники [3].

Принцип работы мемристоров может быть основан на эффекте резистивного переключения (РП) – возобновляемом изменении сопротивления структуры под действием внешнего электрического поля. РП может происходить за счёт образования и частичного

разрушения филаментов – токопроводящих каналов в слое диэлектрика. Мемристоры способны переключаться между состояниями с высоким сопротивлением (СВС) и низким сопротивлением (СНС) [4], а также принимать различные промежуточные значения, что позволяет использовать их как в цифровом, так и в аналоговом режимах, а также реализовывать свойство синаптической пластичности [5]. Процесс переключения мемристора из СВС в СНС называется Set, а из СНС в СВС – Reset.

Наиболее распространёнными механизмами филаментарного РП являются механизм изменения валентности (филамент состоит из вакансий кислорода) и электрохимическая металлизация (филамент состоит из ионов металла одного из электродов) [6]. Вакансионный механизм РП характеризуется низкими напряжениями и токами, а также малым отношением токов в низкоомном и высокоомном состояниях $I_{\text{СНС}}/I_{\text{СВС}} \approx 10$ и наблюдается в мемристорах на основе оксидов переходных металлов, таких как HfO_x, TaO_x, TiO_x и ZrO_x [7]. Особый интерес среди оксидных диэлектриков представляет стабилизированный диоксид циркония (ZrO₂(Y)). Добавление в беспримесный ZrO₂ стабилизирующей добавки Y₂O₃ позволяет стабилизировать кубическую фазу ZrO₂ при комнатной температуре и создать определённое количество вакансий кислорода в материале [8]. Вариация концентрации Y₂O₃ позволяет варьировать количество вакансий в ZrO₂(Y) и тем самым получать требуемые электрофизические параметры мемристоров на его основе.

Механизм электрохимической металлизации характерен преимущественно для мемристоров с электродом из Cu, Ag или Ru [9], однако при определённых комбинациях материалов может реализовываться и в структурах с другими металлами [10].

В зависимости от величины тока ограничения (I_{CC}) может реализоваться и более сложный механизм формирования филаментов. Так, в работах [11] и [12] показано, что при низких значениях тока ограничения в устройствах Ni/HfO₂/SiO_x/n⁺Si филаменты образуются из кислородных вакансий, тогда как при более высоких токах ограничения – из ионов Ni, которые диффундируют от металлического электрода в богатую кислородными вакансиями дефектную область оксида. Аналогичные результаты получены для устройств Al/Al₂O₃/Al [13] и в случае виртуальных мемристоров, сформированных контактом проводящего АСМ-зонда к структуре ZrO₂(Y)/Ni [14].

В настоящей работе проведено исследование мемристивных структур на основе стека $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Pt}$, которые в зависимости от степени легирования $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ и величины тока ограничения могут демонстрировать оба типа РП.

II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ), проведены временные тесты удержания резистивных состояний и исследованы температурные зависимости сопротивления низкоомного состояния для мемристивных структур $\text{Ru}(40\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(20\text{нм}, 12 \text{ мол. \%})/\text{Pt}(40\text{нм})$, $\text{Ru}(40\text{нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(9\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(20\text{нм}, 12 \text{ мол. \%})/\text{Pt}(40\text{нм})$, $\text{Ru}(40\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(20\text{нм}, 8 \text{ мол. \%})/\text{Pt}(40\text{нм})$ и $\text{Ru}(40\text{нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(9\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(20\text{нм}, 8 \text{ мол. \%})/\text{Pt}(40\text{нм})$ (рис. 1).

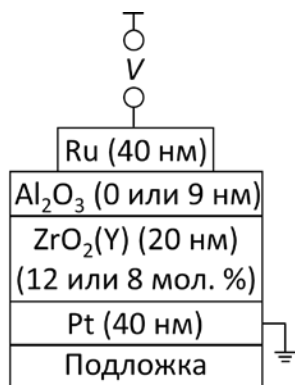


Рис. 1. Схематичное изображение структуры исследуемых образцов

Образцы формировались в лабораториях ННГУ им. Н.И. Лобачевского по тонкопленочной технологии методом магнетронного распыления на установке Torr International 2G1-1G2 EB4-TN1.

Измерение ВАХ и проведение временного теста удержания резистивных состояний осуществлялись при помощи анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A с использованием зондовой станции EverBeing EB-6. В процессе измерений ВАХ с помощью программного обеспечения Agilent B1500A осуществлялось ограничение тока для предотвращения необратимого пробоя мемристивных структур и выхода из строя.

Для исследования температурных зависимостей сопротивления образцов в СНС осуществлялся их нагрев с последующим проведением временного теста удержания резистивного состояния в течение 1 минуты. Нагрев образцов осуществлялся на охлаждающе-нагревательном столике «МИКРОСТАТ-СОН-300». Перед температурными измерениями проводился процесс Set для перевода мемристоров в СНС.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы с концентрацией Y_2O_3 12 мол.% демонстрируют ВАХ, свойственную мемристорам на основе электрохимической металлизации (рис. 2), с напряжением переключения 5 В, минимальным током ограничения 1 мА, высокими токами в процессе Reset и разницей токов в СНС и СВС на несколько порядков.

Кроме того, наблюдается большой разброс напряжений

переключения и, в целом, нестабильность электрических параметров.

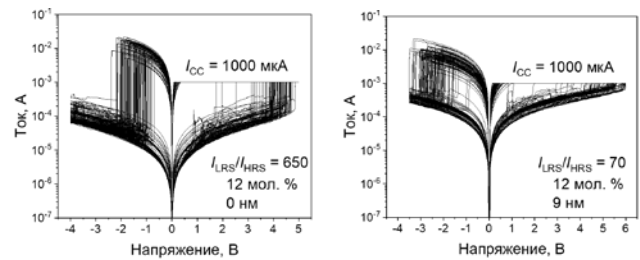


Рис. 2. ВАХ структур $\text{Ru}/\text{ZrO}_2(\text{Y})(12\% \text{ Y})/\text{Pt}$ (а) без дополнительного слоя Al_2O_3 и (б) со слоем Al_2O_3 толщиной 9 нм

Сопротивление СНС структур с 12 мол.% Y_2O_3 увеличивается при нагреве (рис. 3), что свидетельствует о металлической природе филаментов в слое $\text{ZrO}_2(\text{Y})$.

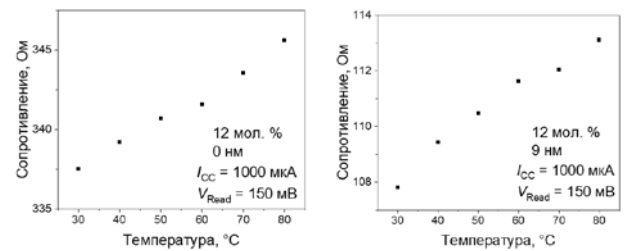


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления структур (а) $\text{Ru}/\text{ZrO}_2(\text{Y})(12\% \text{ Y})/\text{Pt}$ и (б) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3(9\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(12\% \text{ Y})/\text{Pt}$, соответственно

Данное поведение может быть связано с диффузией ионов Ru из верхнего электрода в слой $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ (рис. 4). При подаче положительного потенциала на Ru и заземлении Pt электрода отрицательно заряженные ионы кислорода начинают диффундировать из слоя $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ к верхнему электроду, образуя в слое диэлектрика вакансии. В свою очередь, положительно заряженные ионы Ru диффундируют в слой $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ и заполняют кислородные вакансии, формируя металлический филамент.

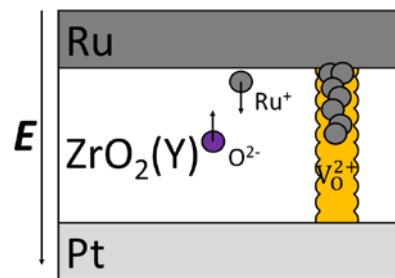


Рис. 4. Схематичное изображение физических процессов, происходящих в мемристивных структурах $\text{Ru}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Pt}$ при РП

Кроме того, большие напряжения и нестабильность параметров РП могут быть объяснены близкой к нулю (-75 кДж/моль) стандартной энергией Гиббса образования оксида Ru [15]. Малая энергия Гиббса указывает на слабую склонность Ru к окислению, вследствие чего для образования филамента требуется большое напряжение, а сам филамент неустойчив из-за слабого удержания ионов кислорода на границе $\text{Ru}/\text{ZrO}_2(\text{Y})$.

Помимо диффузии ионов Ru по вакансиям, образованным в процессе Set, их перемещение также

возможно по вакансиям, изначально присутствующим в $ZrO_2(Y)$ после стабилизации. При снижении концентрации стабилизирующей добавки Y_2O_3 уменьшается количество вакансий кислорода в исходном состоянии $ZrO_2(Y)$ [16], что позволяет ограничить диффузию ионов Ru в слой диэлектрика.

Такие структуры с концентрацией Y_2O_3 8 мол.% способны переключаться при токах ограничения 100 мкА и ниже и напряжении до 1,5 В (рис. 5), что характерно для вакансионного механизма РП.

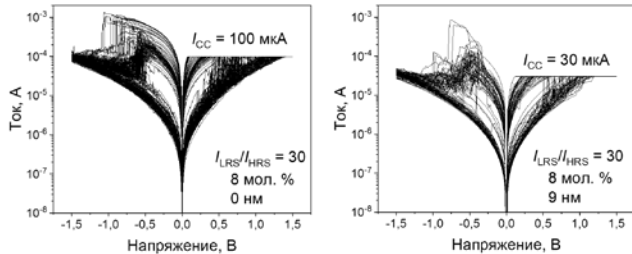


Рис. 5. ВАХ структур Ru/ $ZrO_2(Y)$ (8% Y)/Pt (а) без дополнительного слоя Al_2O_3 и (б) со слоем Al_2O_3 толщиной 9 нм

Сопротивление таких образцов уменьшается при нагреве (рис. 6), что характерно для активационного механизма транспорта в филаментах, состоящих из вакансий кислорода. Однако отношение токов $I_{CH}/I_{СВС}$ для этих структур превышает 10, что может свидетельствовать о частичной металлизации вакансионного филамента ионами Ru.

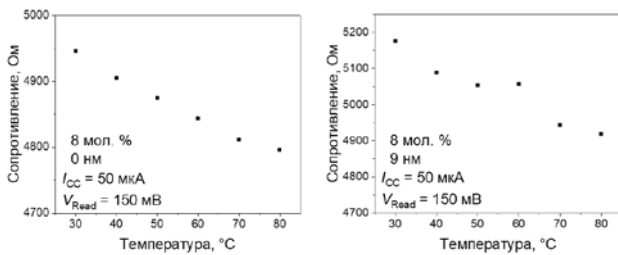


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления структур (а) Ru/ $ZrO_2(Y)$ (8% Y)/Pt и (б) Ru/ Al_2O_3 (9нм)/ $ZrO_2(Y)$ (12% Y)/Pt, соответственно

При повышении тока ограничения механизм РП мемристоров с 8 мол.% Y_2O_3 меняется с вакансионного на электрохимический (рис. 7).

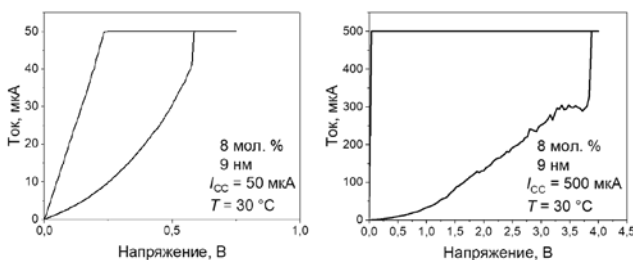


Рис. 7. ВАХ структуры Ru/ Al_2O_3 (9нм)/ $ZrO_2(Y)$ (8% Y)/Pt при токе ограничения (а) 50 мкА и (б) 500 мкА

Данный эффект может быть связан с тем, что при повышении тока ограничения происходит более сильный разогрев структуры и формирование филаментов, состоящих из большего количества вакансий, что облегчает диффузию ионов Ru в $ZrO_2(Y)$.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В мемристных структурах на основе стека Ru/ $Al_2O_3/ZrO_2(Y)/Pt$ возможны диффузия ионов Ru в слой $ZrO_2(Y)$ и реализация механизма электрохимической металлизации. Пониженная концентрация стабилизирующей добавки Y_2O_3 способна ограничивать диффузию ионов Ru. Увеличение тока ограничения приводит к изменению механизма резистивного переключения структур Ru/ $Al_2O_3/ZrO_2(Y)$ (8%)/Pt с вакансионного на электрохимический.

Полученные результаты представляют фундаментальный и практический интерес для более глубокого понимания физических процессов, происходящих в мемристорах на основе $ZrO_2(Y)$, и для создания мемристных устройств с «комбинированным» типом резистивного переключения, сочетающих низкие рабочие токи и напряжения с большим отношением токов в низкоомном и высокоомном состояниях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории «Лаборатория функциональных наноматериалов» ННГУ А.В. Нежданову за предоставление оборудования для проведения температурных измерений и старшему научному сотруднику Научно-исследовательской лаборатории «Лаборатория мемристорной наноэлектроники» ННГУ А.И. Белову за ценные советы при проведении электрофизических и температурных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Михайлов А.Н., Белов А.И., Королев Д.С., Гусейнов Д.В., Грязнов Е.Г., Коряжкина М.Н., Лукоянов В.И., Слиянов Ю.Г., Шарпов А.Н., Филатов Д.О., Горшков О.Н., Андреева Н.В., Смирнов В.А., Федотов А.А., Щанников С.А., Казанцев В.Б. Мемристные наноматериалы и технологии новой элементной базы нейротехнологии // Нейротехнологии и Нейроэлектроника, том 1, вып. 1, 2024. с. 45–109.
- [2] Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found // Nature, vol. 453, 2008, pp. 80–83.
- [3] Ivanov D., Chezhegov A., Grunin A., Kiselev M., Larionov D. Neuromorphic Artificial Intelligence Systems // Arxiv, vol. 1, 2022, 23 p.
- [4] Ielmini D., Waser (Eds.) R. Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications, Weinheim: Wiley VCH, 2016, 784 p.
- [5] Мацукатова А.Н., Трофимов А.Д., Емельянов А.В. Температурно-индуцированный переход между режимами резистивного переключения мемристных кроссбар-структур на основе парилена // Письма в ЖЭТФ, том 118, вып. 5, 2023, с.355–360.
- [6] Юсупов А., Сапаров Х.Ш., Атамуратов А.Э. Мемристор – основной элемент будущего искусственного интеллекта. Типы и основные характеристики (Обзор) // Успехи прикладной физики, том 8, вып. 4, 2020, с. 292–307.
- [7] Chen Z., Zhang F., Chen B., Zheng Y., Gao B., Liu L., Liu X., Kang J. High-performance HfO_x/AlO_x -based resistive switching memory cross-point array fabricated by atomic layer deposition, Nanoscale Research Letters, vol. 10, no. 70, 2015, 7 p.
- [8] Кузьминков Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля, Москва: Наука, 2004, 369 с.
- [9] Haider A., Jiayi L., Diing S.A. Conductive Bridge Random Access Memory (CBRAM): Challenges and Opportunities for Memory and Neuromorphic Computing Applications // Micromachines, vol. 13, no. 725, 2022, 28 p.

- [10] Ambrosi E., Bricalli A., Laudato M., Ielmini D. Impact of oxide and electrode materials on the switching characteristics of oxide ReRAM devices // *Faraday discussions*, vol. 213, no. 6, 2019, pp. 87–98.
- [11] Wu X., Cha D., Bosman M., Raghavan N., Migas D.B., Borisenko V.E., Zhang X-X., Li K., Pey K.-L. Intrinsic nanofilamentation in resistive switching // *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 11, 2013, 7 p.
- [12] Mei S., Bosman M., Nagarajan R., Wu X., Pey K.L. Compliance current dominates evolution of NiSi₂ defect size in Ni/dielectric/Si RRAM devices // *Microelectronics Reliability*, vol. 61, 2016, pp. 71–77.
- [13] Molina-Reyes J., Hernandez-Martinez L.. Understanding the Resistive Switching Phenomena of Stacked Al/Al₂O₃/Al Thin Films from the Dynamics of Conductive Filaments // *Hindawi*, vol. 4, 2017, pp. 1–10.
- [14] Антонов Д.А., Новиков А.С., Филатов Д.О., Круглов А.В., Антонов И.Н., Здоровейщев А.В., Горшков О.Н. Формирование наноразмерных ферромагнитных филаментов Ni в пленках ZrO₂(Y) // *Письма в ЖТФ*, том 47, вып. 11, 2021, стр. 30–32.
- [15] Robertson J., Clark S.J. Limits to doping in oxides // *Physical Review*, vol. 83. 2011, pp. 075205-1–075205-7.