

Наномасштабные тепловые эффекты второго порядка в мемристивных структурах на основе поли-*n*-ксилилена

А. Н. Мацукатова^{+*1)}, А. В. Емельянов^{+×}, А. А. Миннеханов⁺, В. А. Демин⁺, В. В. Рьльков^{+°},
П. А. Форш^{+×}, П. К. Кашкаров^{+*×∇}

⁺Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123098 Москва, Россия

^{*}Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[×]Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия

[°]Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 141190 Фрязино, Россия

[∇]Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 18 августа 2020 г.

После переработки 18 августа 2020 г.

Принята к публикации 27 августа 2020 г.

Впервые обнаружены эффекты резистивного переключения второго порядка в мемристорах на основе поли-*n*-ксилилена. Показано, что данные мемристивные структуры представляют собой динамическую систему, поведение которой существенно зависит от кратковременных эффектов второго порядка. А именно, при подаче парных импульсов (необязательно одной полярности) с определенной задержкой наблюдается уменьшение времени переключения мемристивных структур. Эффекты второго порядка объяснены увеличением локальной температуры металлического проводящего мостика вследствие джоулева нагрева. Разработана численная трехмерная динамическая модель, основанная на учете дрейф-диффузии ионов металла в полимерной матрице, экспериментально наблюдаемые эффекты подтверждены в рамках данной модели. Полученные результаты демонстрируют возможность использования обнаруженных эффектов при построении нейроморфных вычислительных систем.

DOI: 10.31857/S123456782018007X

В последнее время проявляется повышенный интерес к исследованию взаимосвязанных сильно неравновесных процессов теплового, электронного и ионного транспорта на нанометровых масштабах, которые наблюдаются при резистивном переключении (РП) так называемых мемристивных структур, изменяющих под действием электрических импульсов свое сопротивление в некотором окне между высокоомным (R_{OFF}) и низкоомным (R_{ON}) состояниями [1]. Эти структуры (мемристоры) обладают чрезвычайно низким энергопотреблением и весьма привлекательны для использования при построении нейроморфных вычислительных систем (НВС) с целью решения различного рода когнитивных задач (распознавание изображений, текста и речи, принятие решений и т.д.), в которых мемристоры способны эффективно эмулировать синапсы, т.е. весовые коэффициенты связей между нейронами [2–5].

Мемристор представляет собой слоистую структуру типа “металл–диэлектрик–металл” (МДМ), в которой РП происходит в объеме диэлектрика или на его контакте с металлом [3]. РП в большинстве оксидных МДМ устройств происходит вследствие электромиграции вакансий кислорода в оксидах с последующим образованием (разрывом) проводящих филаментов (механизм изменения валентности, или VCM – *valence change mechanism*) или вследствие роста (разрушения) металлических мостиков, обусловленного миграцией катионов металла в диэлектрической матрице (механизм электрохимической металлизации, или ECM – *electrochemical metallization*) [2, 6]. При этом РП по ECM механизму можно описать в рамках модели, основанной на изменении одной переменной состояния w – размера (длины или диаметра) проводящего металлического мостика [6]. Эта переменная называется переменной состояния 1-го порядка, а мемристоры, функционирующие в рамках описанной модели, – мемристорами 1-го порядка. Однако недавно были описаны и более сложные устройства – так называемые мемристоры 2-го по-

¹⁾e-mail: an.matcukatova@physics.msu.ru

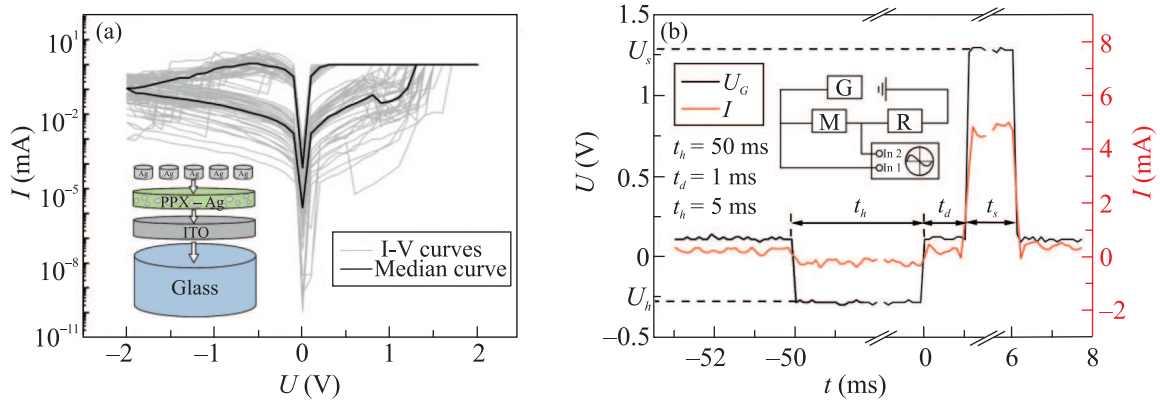


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – ВАХ мемристивной структуры Ag/PPX-Ag/ITO. На вставке: схематичное изображение данной структуры. (б) – Пример зависимости напряжения (левая шкала) на первом входе осциллографа и силы тока (правая шкала) через нагрузочное сопротивление от времени в эксперименте по изучению эффектов 2-го порядка при РП из состояния R_{OFF} в R_{ON} . На мемристор последовательно подаются разогревающий импульс длительностью t_h и амплитудой U_h и переключающий импульс длительностью t_s и амплитудой U_s , с задержкой между ними длительностью t_d . На вставке: схема эксперимента для изучения эффектов РП 2-го порядка, где G – генератор, M – мемристор, R – нагрузочное сопротивление, In1 и In2 – входы осциллографа

рядка [7], в которых дополнительная переменная состояния (2-го порядка), не определяя сопротивление напрямую, влияет на динамику изменения w в процессе электрической стимуляции и некоторое время после нее. Так, для механизма ЕСМ за переменную 2-го порядка можно принять температуру проводящего мостика [8]. Тогда изменение резистивного состояния мемристора при приложении некоторого импульса напряжения может зависеть от степени разогрева мостика предыдущими импульсами, причем не только от амплитуды и длительности поступающих на систему импульсов, но и от их частоты. Такая модель лучше описывает свойства биологических синапсов, так как проницаемость межнейронных контактов (синаптическая эффективность) контролируется переменной 2-го порядка, а именно – постсинаптической концентрацией ионов кальция [7]. Поэтому переменная 2-го порядка является важным фактором в описании динамических процессов биоподобных нейронных сетей.

Одним из наиболее перспективных органических материалов для создания мемристоров является поли-*n*-ксилилен (парилен, или PPX – *poly-p-xylylene*) – доступный и легкий в производстве полимер, полностью безопасный для человека и животных [9]. Мемристоры на основе PPX демонстрируют эффекты квантования проводимости при РП по механизму ЕСМ, т.е. диаметр образующегося филамента находится на нанометровых масштабах [10]. Кроме этого, они обладают характеристиками, приемлемыми для создания НВС

(многоуровневое РП (≥ 16 состояний) при отношении $R_{OFF}/R_{ON} > 10^3$, время хранения резистивных состояний более 10^4 с) [11]; способны изменять свое состояние по механизму пластичности, зависящей от времени прихода импульсов (*spike-timing-dependent plasticity*, или STDP) [11, 12]. При этом вариабельность РП мемристоров на основе PPX может быть снижена путем внедрения в слой PPX металлических наночастиц, например, серебра (PPX-Ag) [13]. Однако в подобных структурах до сих пор не были изучены мемристивные эффекты 2-го порядка, исследование которых могло бы пролить свет на особенности физико-химических процессов при РП PPX-мемристоров, что необходимо для построения динамической модели РП.

В работе изучались два типа мемристивных МДМ структур – на основе слоев PPX-Ag (структуры Ag/PPX-Ag/ITO) и чистого PPX (Cu/PPX/ITO) толщиной 100 нм, которые осаждались на стеклянную подложку, покрытую проводящим слоем оксида индия-олова (ITO), выступающего в роли нижнего электрода (вставка к рис. 1а). Верхние металлические электроды (500 нм) были получены осаждением Ag или Cu через теньевую маску с размером отверстий $0.2 \times 0.5 \text{ мм}^2$ (см. детали в [10, 13]).

Мемристивные характеристики структур исследовались с использованием аналитической зондовой станции Cascade Microtech PM5. Импульсы напряжения подавались на верхний электрод структуры (при заземленном нижнем электроде) от источника-

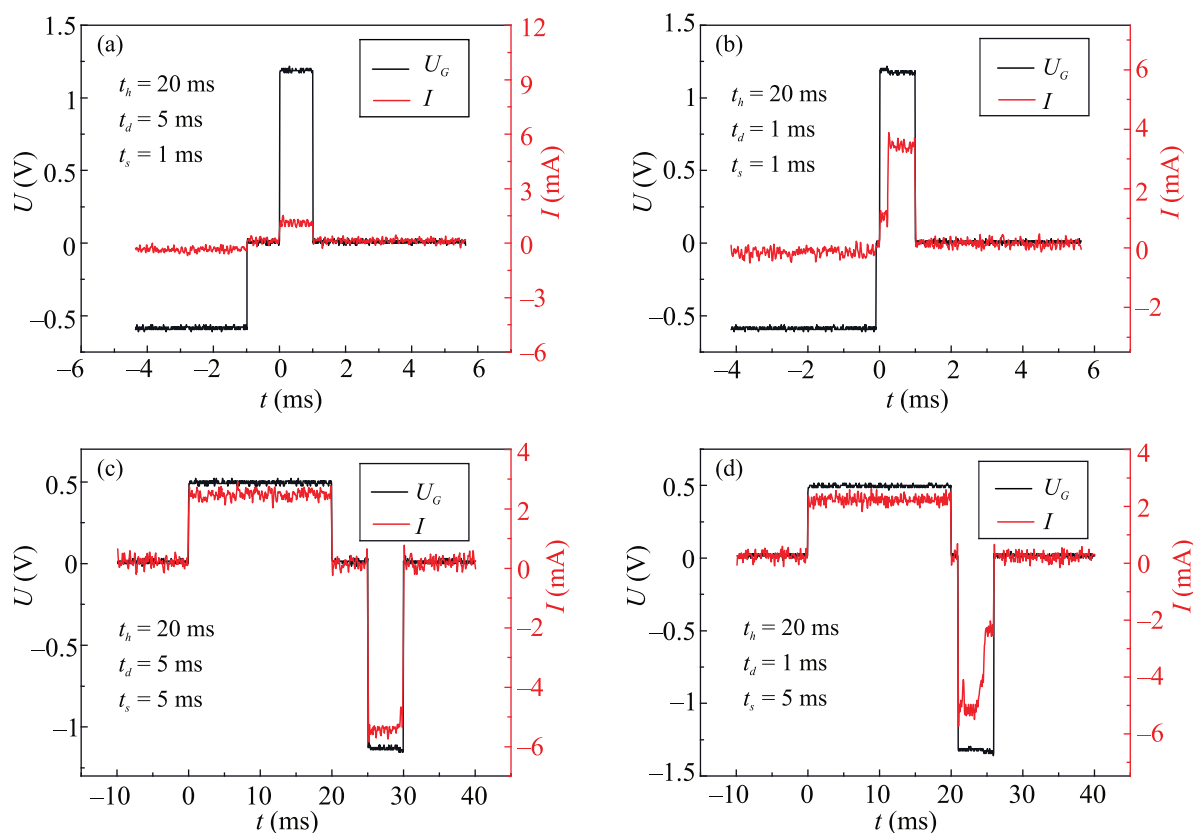


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости напряжения на верхнем электроде мемристивной структуры Cu/PPX/ITO (левая шкала) и тока через нее (правая шкала) от времени в эксперименте по изучению эффектов 2-го порядка. (a), (b) – РП из состояния R_{OFF} в R_{ON} , $U_h = -0.6$ В, $U_s = 1.2$ В; (c), (d) – РП из состояния R_{ON} в R_{OFF} , $U_h = 0.5$ В, $U_s = -1.3$ В; длительности импульсов указаны на графиках

измерителя National Instruments PXIe-4140. При измерениях вольт-амперных характеристик (ВАХ) устанавливалось ограничение по току на уровне +1 мА и -50 мА для предотвращения теплового разрушения мемристоров. Для изучения эффектов РП 2-го порядка на верхний электрод мемристоров подавались импульсы напряжения от генератора Keysight 81150A (вставка к рис. 1b). Контроль изменения сопротивления структуры осуществлялся по падению напряжения на последовательно подключенном к ней нагрузочном сопротивлении $R = 50$ Ом. Сигналы от генератора и нагрузочного сопротивления регистрировались 2-х каналным осциллографом Agilent Technologies DSO8104A с входным сопротивлением 50 Ом. Эксперименты проводились при комнатной температуре с использованием программной среды LabView.

На рисунке 1а в полулогарифмическом масштабе представлены ВАХ четырех образцов Ag/PPX-Ag/ITO (10 последовательных переключений для каждого) и их медианная кривая. Данная зависи-

мость характерна для мемристоров с биполярным РП: мемристор, первоначально находящийся в состоянии R_{OFF} , переходит в состояние R_{ON} при приложении напряжения U_{set} , а затем обратно в состояние R_{OFF} при приложении отрицательного напряжения U_{reset} . Стоит отметить, что в силу стохастической природы РП напряжения переключения U_{set} и U_{reset} варьируются от цикла к циклу и от образца к образцу. Ранее нами было установлено, что РП обеих структур, Ag/PPX-Ag/ITO и Cu/PPX/ITO, происходит по механизму ЕСМ [10, 13]. При приложении положительного напряжения к верхнему электроду катионы металлов из него мигрируют через слой PPX к нижнему электроду, что приводит к образованию проводящего мостика между двумя электродами и к переключению структуры в состояние R_{ON} . При приложении отрицательного напряжения $U \leq U_{reset}$ к верхнему электроду мостик разрушается из-за эффектов термоэлектромиграции [14], и структура переключается в состояние R_{OFF} . Отличительная особенность механизма переключения структу-

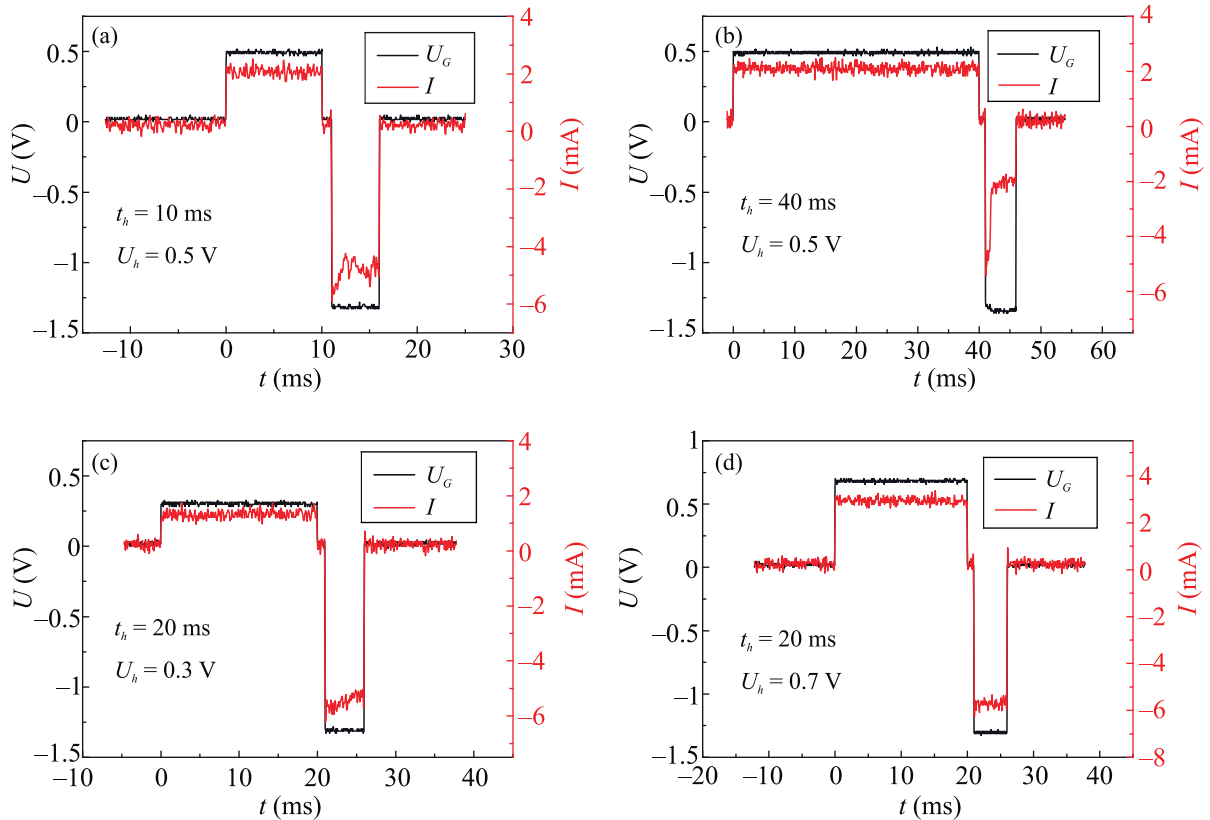


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости напряжения на верхнем электроде мемристивной структуры Cu/PPX/ITO (левая шкала) и тока через нее (правая шкала) от времени в эксперименте по изучению эффектов 2-го порядка РП из состояния R_{OFF} в R_{ON} . Используемые параметры: $t_d = 1$ мс, $t_s = 5$ мс, $U_s = -1.3$ В; остальные параметры импульсов указаны на графиках

ры Ag/PPX-Ag/ITO заключается в том, что перколяционные цепочки, формируемые металлическими наночастицами Ag в слое PPX, концентрируют электрическое поле и задают направление образования проводящего мостика. Поэтому данные структуры демонстрируют большую стабильность РП и меньшие значения U_{set} (U_{reset}) в сравнении со структурами Ag/PPX/ITO и Cu/PPX/ITO [11]. Для исследования эффектов второго порядка критически важной становится стабильность мемристивных структур и малый разброс значений U_{set} и U_{reset} , поэтому для данной работы были выбраны мемристоры на основе PPX с медными верхними электродами [11].

Для изучения эффектов 2-го порядка при РП мемристоров на них подавались парные импульсы: разогревающий импульс большой длительности t_h амплитудой U_h и переключающий импульс малой длительности t_s , но с большей по величине амплитудой U_s , задержка между импульсами t_d варьировалась. Полярности разогревающего и переключающего импульсов были противоположными для исклю-

чения возможных эффектов 1-го порядка при воздействии разогревающих импульсов. Амплитуда U_s и длительность t_s переключающего импульса были подобраны таким образом, чтобы сам по себе переключающий импульс не переводил мемристор из одного состояния в другое. На рисунке 1b представлены парные импульсы, использованные для переключения мемристора из состояния R_{OFF} в состояние R_{ON} , для обратного переключения использовались подобные импульсы обратных полярностей.

Эффекты РП 2-го порядка были обнаружены как в структуре Cu/PPX/ITO (рис. 2), так и в Ag/PPX-Ag/ITO (пример полученной зависимости представлен на рис. 1b). Схема эксперимента была следующей: изначально мемристивная структура переводилась в определенное состояние (R_{OFF} или R_{ON}), и измерялось ее сопротивление при напряжении чтения (0.1 В), далее следовали разогревающий и переключающий импульсы с определенной задержкой t_d , после чего измерялось конечное сопротивление структуры. При достаточно больших временах задержки

$t_d \geq 5$ мс мемристор остается в состоянии R_{OFF} после переключющего импульса (рис. 2а), однако при $t_d \leq 1$ мс переключющий импульс переводит мемристор в состояние R_{ON} (рис. 2б). Полученные результаты можно объяснить достаточно быстрым спадом локальной температуры проводящего мостика T_l после приложения к структуре разогревающего импульса: при $t_d \geq 5$ мс температура успевает вернуться практически к первоначальному значению и второй импульс не переключает мемристор. С другой стороны, при $t_d \leq 1$ мс температура T_l не успевает опуститься до первоначального состояния, что способствует диффузии атомов металла и образованию проводящего мостика переключющим импульсом. Аналогичное поведение наблюдается при переключении мемристора из состояния R_{ON} в R_{OFF} парными импульсами обратных полярностей (рис. 2с, д). Таким образом, можно сделать вывод о влиянии разогрева током на последующее РП изучаемых структур при достаточно малых t_d вне зависимости от полярности разогревающего импульса.

Кроме того, для более детального изучения эффектов 2-го порядка было проведено исследование влияния параметров разогревающего импульса на последующее РП структуры Cu/PPX/ITO из состояния R_{ON} в R_{OFF} при постоянной задержке $t_d = 1$ мс (рис. 3). При длительности разогревающего импульса $t_h < 20$ мс парные импульсы не изменяют состояние мемристора (рис. 3а). Однако при $t_h \geq 20$ мс переключющий импульс переводит мемристор в состояние R_{OFF} (рис. 2д и 3б), т.е. разогревающий импульс должен быть достаточной длительности для влияния на последующее РП. Далее исследовалось влияние амплитуды разогревающего импульса U_h при его постоянной длительности $t_h = 20$ мс. При $U_h = 0.4-0.6$ В (рис. 2д) переключющий импульс изменял состояние мемристора, в то время как при $U_h < 0.4$ В и $U_h > 0.6$ В РП не наблюдались (рис. 3с, д). Это может быть связано с тем, что для фиксированной длительности t_h и при $U_h < 0.4$ В разогрев мемристивной структуры оказывается недостаточным, а импульс амплитудой $U_h > 0.6$ В закрепляет мемристор в проводящем состоянии. Таким образом, для проявления эффектов 2-го порядка необходимо тщательно подбирать параметры разогревающего импульса.

Также были проведены эксперименты по обнаружению эффектов 2-го порядка при подаче пакета переключющих импульсов на структуру Cu/PPX/ITO: после одного длительного разогревающего импульса подавалась последовательность из 10 коротких переключющих импульсов с по-

стоянной задержкой между ними (схематичное изображение подаваемых импульсов представлено на вставке к рис. 4, параметры подаваемых импуль-

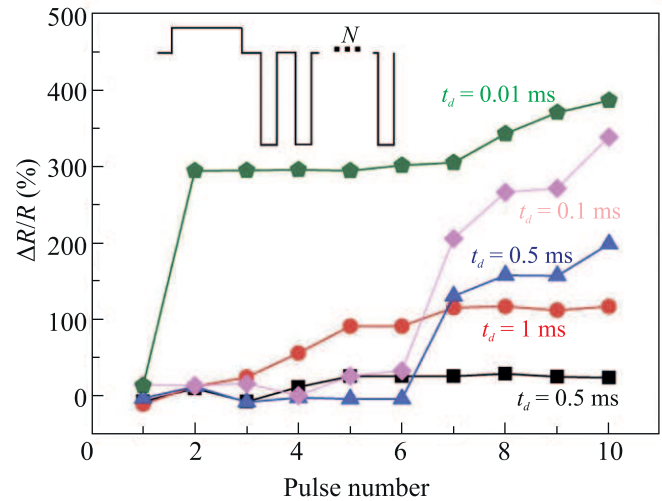


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость отношения изменения сопротивления мемристора Cu/PPX/ITO к его первоначальному сопротивлению от номера переключющего импульса при переключении из состояния R_{ON} в R_{OFF} для различных t_d , их значения указаны на графиках. На вставке: схематичное изображение подаваемых на структуру импульсов. После разогревающего импульса длительностью $t_h = 20$ мс и амплитудой $U_h = 0.4$ В с задержкой t_d на структуру подавалось $N = 10$ переключющих импульсов длительностью $t_s = 1$ мс и амплитудой $U_s = -1.2$ В с задержкой между ними длительностью t_d

сов приведены в описании к рисунку). Изменение сопротивления мемристивной структуры при подаче такой последовательности импульсов зависит от задержки между импульсами t_d (рис. 4): для $t_d \geq 1$ мс переключение происходит постепенно, а для $t_d \leq 0.5$ мс РП происходит тем резче и быстрее, чем меньше t_d , что также является проявлением эффектов 2-го порядка.

Описанное выше увеличение скорости РП при уменьшении задержек между импульсами в экспериментах с парными импульсами и с пакетом импульсов можно объяснить временным увеличением температуры T_l при достаточно малых длительностях задержек между импульсами, что приводит к экспоненциально сильному росту коэффициента диффузии ионов Ag и Cu (по закону Аррениуса) и ускоряет образование или разрыв проводящего мостика в мемристивных структурах [15].

Для описания подобного поведения была построена численная электротермическая модель, основан-

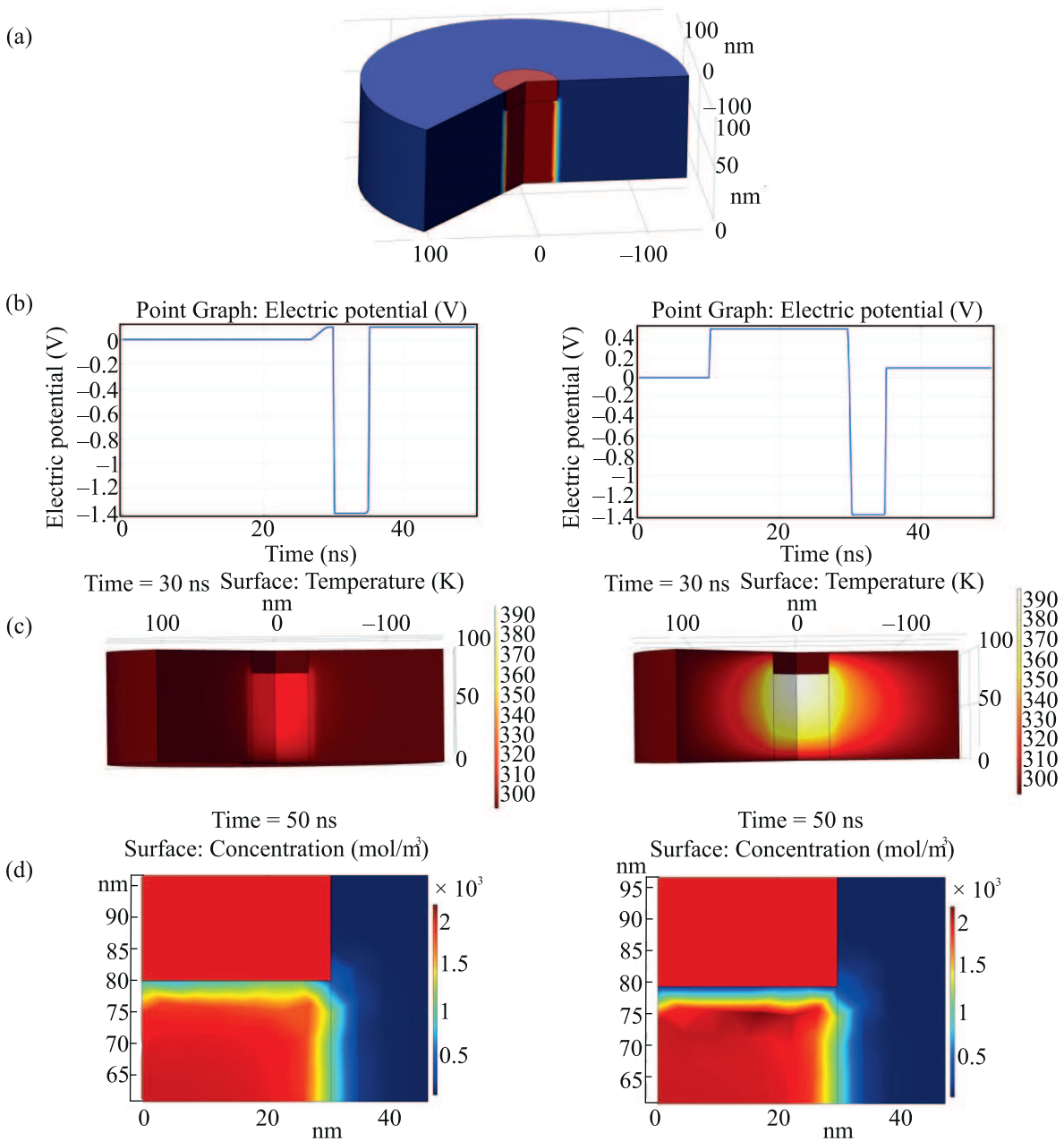


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Смоделированный образец. Синим цветом обозначен слой РРХ, красным – проводящий мостик с ионами меди. (б) – Подаваемые на образец импульсы напряжения. (с) – Температура образца в начале действия переключающего импульса. (д) – Концентрация ионов меди через некоторое время после окончания действия переключающего импульса

ная на учет дрейфа-диффузии ионов меди в матрице РРХ. На рисунке 5а представлена смоделированная мемристивная структура в аксиально симметричной геометрии. Образец состоял из 100 нм слоя РРХ и двух бесконечно тонких идеальных электродов по обе его стороны. Кроме того, изначально в центре образца помещался тонкий мостик радиуса

30 нм, обогащенный ионами Cu, который соединял два электрода, т.е. образец находился в состоянии R_{ON} . В части мостика, ближайшей к верхнему электроду, толщиной 20 нм концентрация меди задавалась постоянной [16]. На данную структуру подавались импульсы напряжения (рис. 5б): одиночный импульс (-1.4 В) и парные импульсы (разогревающий

0.5 В и переключающий -1.4 В). Состояние мемристора рассчитывалось решением уравнения непрерывности для расчета электронной проводимости образца, уравнения Фурье для расчета джоулева нагрева и уравнения дрейфа-диффузии ионов меди для расчета распределения их концентрации и соответствующего распределения потенциала. Более подробно модель описана в работе [16]. В связи с малой теплоемкостью исследуемого образца в связи с выбранными малыми размерами в рамках данной модели установление теплового равновесия происходило намного быстрее дрейфа-диффузии ионов, поэтому для решения нестационарного уравнения теплопроводности потребовались меньшие характерные времена импульсов в сравнении с экспериментальными данными [17]. Все длительности импульсов были уменьшены без нарушения соотношения между ними. Таким образом, удалось пронаблюдать изменение тока, температуры и концентрации ионов в процессе переключения мемристора из состояния R_{ON} в состояние R_{OFF} . На рисунке 5 видно, что предварительный нагрев образца приводит к увеличению температуры в начале действия переключающего импульса (рис. 5с) и разрыву проводящего мостика (рис. 5d). При этом изменение сопротивления в результате подачи двух импульсов оказалось на порядок больше, чем в случае отсутствия предварительного нагрева структуры.

В заключение, в данной работе изучены эффекты РП 2-го порядка мемристорных структур Cu/PPX/ITO и Ag/PPX-Ag/ITO, причем как при их переключении парными импульсами, так и пакетом импульсов. Выявлено увеличение скорости РП мемристоров при достаточно малом времени задержки между импульсами (~ 1 мс) в обоих типах экспериментов. Для эксперимента с парными импульсами показано, что для проявления эффектов 2-го порядка существуют оптимальные амплитуда и длительность разогревающего импульса. Эффекты 2-го порядка объясняются увеличением локальной температуры вследствие джоулева нагрева, что качественно подтверждено численным моделированием, основанным на учете дрейфа-диффузии ионов меди в матрице РРХ.

Из приведенных данных пока трудно сделать однозначный вывод о том, какие мемристоры с наночастицами или без наночастиц Ag более предпочтительны для наблюдения эффектов 2-го порядка (ср. данные рис. 1b и рис. 2a, b). Для этого необходимы дополнительные эксперименты по исследованию данных эффектов в зависимости от содержания Ag, которые планируется сделать в дальнейшем.

Наконец отметим, что мемристоры 2-го порядка демонстрируют более биоподобный тип РП и, следовательно, более предпочтительны при построении НВС, чем мемристоры 1-го порядка, поскольку для изменения их синаптического веса (проводимости) важна не только амплитуда, но и частота импульсов. Продемонстрированный диапазон задержек между импульсами, оказывающий влияние на сопротивление РРХ-мемристоров (порядка нескольких миллисекунд), гораздо лучше подходит для обучения НВС в реальном времени динамическим корреляциям в практически значимых сценах с макроскопическими объектами, которые тоже лежат в этом временном интервале (в противовес ранее продемонстрированным мемристорам 2-го порядка с наносекундными задержками между импульсами [7]).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (# 20-79-10185) на оборудовании ресурсного центра электрофизических методов (НИЦ “Курчатовский институт”).

А. Н. Мацукатова благодарит за финансовую поддержку Фонд развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (грант # 19-2-6-57-1).

Авторы выражают благодарность А. А. Несмелову и А. Ю. Вдовиченко за помощь в синтезе мемристорных структур.

1. Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, W. Xu, Y. Liu, I. Z. Mitrovic, L. Yang, and C. Zhao, *Nanomaterials* **10**, 1437 (2020).
2. F. Merrikh-Bayat, M. Prezioso, B. Chakrabarti, H. Nili, I. Kataeva, and D. B. Strukov, *Nat. Commun.* **9**, 2331 (2018).
3. D. Ielmini, *Semicond. Sci. and Technol.* **31**, 063002 (2016).
4. A. V. Emelyanov, K. E. Nikiryu, A. V. Serenko, A. V. Sitnikov, M. Y. Presnyakov, R. B. Rybka, A. G. Shoev, V. V. Rylkov, P. K. Kashkarov, M. V. Kovalchuk, and V. A. Demin, *Nanotechnology* **31**, 045201 (2020).
5. Y. van De Burgt, A. Melianas, S. T. Keene, G. Malliaras, and A. Salleo, *Nature Electronics* **1**, 386 (2018).
6. W. Wang, M. Wang, E. Ambrosi, A. Bricalli, M. Laudato, Z. Sun, X. Chen, and D. Ielmini, *Nat. Commun.* **10**, 81 (2019).
7. S. Kim, C. Du, P. Sheridan, W. Ma, S. Choi, and W. D. Lu, *Nano Lett.* **15**, 2203 (2015).
8. S. Kim, H. D. Kim, and S. J. Choi, *Small* **12**, 3320 (2016).
9. Q. Chen, M. Lin, Z. Wang, X. Zhao, Y. Cai, Q. Liu, Y. Fang, Y. Yang, M. He, and R. Huang, *Advanced Electronic Materials* **5**, 1 (2019).
10. A. A. Minnekanov, B. S. Shvetsov, M. M. Martyshov, K. E. Nikiryu, E. V. Kukueva, M. Y. Presnyakov,

- P. A. Forsh, V. V. Rylkov, V. V. Erokhin, V. A. Demin, and A. V. Emelyanov, *Organic Electronics* **74**, 89 (2019).
11. A. A. Minnekhanov, A. V. Emelyanov, D. A. Lapkin, K. E. Nikiruy, B. S. Shvetsov, A. A. Nesmelov, V. V. Rylkov, V. A. Demin, and V. V. Erokhin, *Sci. Rep.* **9**, 10800 (2019).
12. Б. С. Швецов, А. В. Емельянов, А. А. Миннеханов, К. Э. Никируй, А. А. Несмелов, М. Н. Мартышов, В. В. Рыльков, В. А. Демин, *РН* **14**, 85 (2019).
13. А. Н. Мацукатова, А. В. Емельянов, А. А. Миннеханов, Д. А. Сахарутов, А. Ю. Вдовиченко, Р. А. Камышинский, В. А. Демин, В. В. Рыльков, П. А. Форш, С. Н. Чвалун, П. К. Кашкаров, *Письма в ЖТФ* **46**, 25 (2020).
14. А. С. Веденеев, В. В. Рыльков, К. С. Напольский, А. П. Леонтьев, А. А. Клименко, А. М. Козлов, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 387 (2017).
15. D. Michel, *Physica A* **510**, 188 (2018).
16. S. Larentis, F. Nardi, S. Balatti, D. Ielmini, and D. C. Gilmer, *4th IEEE International Memory Workshop* (2012), p. 53.
17. A. Marchewka, B. Roesgen, K. Skaja, H. Du, C. L. Jia, J. Mayer, V. Rana, R. Waser, and S. Menzel, *Advanced Electronic Materials* **2**, 1500233 (2016).