

Температурно-индуцированный переход между режимами резистивного переключения мемристивных кроссбар-структур на основе парилена¹⁾

А. Н. Мацукатова^{+,*2)}, А. Д. Трофимов^{+×}, А. В. Емельянов^{+×}

⁺Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 20 июля 2023 г.

После переработки 1 августа 2023 г.

Принята к публикации 1 августа 2023 г.

Для создания нейроморфных вычислительных систем (НВС), способных эффективно решать задачи искусственного интеллекта, необходимы элементы с кратко- и долгосрочными эффектами памяти. Мемристоры являются перспективными кандидатами для реализации таких элементов, так как демонстрируют волатильные и неволатильные режимы резистивного переключения (РП). Представляют интерес структуры, в которых возможна реализация обоих режимов РП в одном устройстве. В данной работе исследованы нанокompозитные мемристоры на основе парилена с наночастицами MoO_3 в удобной для построения НВС кроссбар-архитектуре. Для таких структур был обнаружен обратимый температурно-индуцированный переход между волатильным и неволатильным режимом РП при подбore либо локальной, контролируемой током ограничения, либо внешней температуры. Кроме того, элементы кроссбар-структур показали высокую выносливость к циклическим РП, возможность удержания состояний в неволатильном режиме и многоуровневый характер РП. Полученные результаты открывают возможности для использования кроссбар-структур на основе парилена в биоподобных НВС.

DOI: 10.31857/S1234567823170081, EDN: kafcdv

Нейроморфные вычислительные системы (НВС), организованные в сверхпараллельные архитектуры соединения нейронов (вычислительных элементов) посредством синапсов (элементов памяти), привлекают большое внимание исследователей в связи с их низким энергопотреблением, биоподобностью и возможностью обойти ограничения стандартной архитектуры фон Неймана. Несмотря на улучшенную архитектуру НВС, для их аппаратной реализации на стандартной комплементарной базе необходимо большое количество транзисторов [1]. Поэтому в последние годы активно исследуются так называемые мемристоры, которые могут эмулировать и нейроны [2], и синапсы [3]. Мемристор (“сопротивление с эффектом памяти”) представляет собой многослойную структуру, которая способна изменять свое состояние в некотором резистивном окне от высокоомного состояния R_{off} до низкоомного R_{on} в зависимости от приложенного порогового напряжения и/или про-

текшего через нее электрического заряда. Большинство перспективных мемристивных структур переключается посредством формирования/разрушения проводящих мостиков (филаментов) в диэлектрическом активном слое, такие структуры называются филаментарными [4]. После того как металлический филамент сформировался, он может самопроизвольно разорваться. В различных мемристивных структурах “время жизни” филамента варьируется от микросекунд до нескольких месяцев или даже лет [5]. В зависимости от времени жизни филамента условно выделяют волатильный (энергозависимый, филамент начинает разрушаться без внешнего воздействия) и неволатильный (энергонезависимый, филамент сохраняет свое состояние без внешнего воздействия в течение длительного времени) режим функционирования мемристора. Волатильные мемристоры используются, например, для реализации нейронов в НВС [6] или резервуарных вычислений [7], неволатильные мемристоры – для реализации синапсов в НВС [8]. Кроме этого, филаментарные мемристоры разделяют на две группы в за-

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: an.matcukatova@physics.msu.ru

висимости от типа образующегося филамента: мемристоры с металлическим филаментом функционируют по механизму электрохимической металлизации (*electrochemical metallization*, ЕСМ), а с филаментом из кислородных вакансий - по механизму изменения валентности (*valence change mechanism*, VCM). Обратимся подробнее к описанию волатильных и неволатильных ЕСМ мемристоров.

Режим работы ЕСМ мемристора в литературе обычно связывают с эффективной толщиной филамента. При этом реальная толщина филамента может как оставаться неизменной по всей длине [9], так и изменяться [10]. Эффективная же толщина филамента зависит от количества металлических ионов, поступающих в активный слой ЕСМ мемристоров. Так авторы в работе [11] показали, что при изменении размеров и концентрации наночастиц серебра между верхним контактом и диэлектрическим активным слоем можно контролировать режим резистивного переключения (РП) мемристивных структур. Однако в некоторых ЕСМ мемристивных структурах волатильный и неволатильный режимы сосуществуют, и между ними возможен обратимый температурно-индуцированный переход при подбore локальной (внутренней), контролируемой током ограничения (*compliance current*, I_{cc}) [12], и/или внешней температуры [13]. Возможность выбора режима РП открывает новые перспективы внедрения ЕСМ мемристивных устройств в НВС.

В данной работе исследуется возможность перехода между режимами РП мемристоров на основе парилена (поли-*n*-ксилилена, ППК). Мемристивные структуры на основе ППК переключаются по ЕСМ механизму, демонстрируют хорошую пластичность и удержание резистивных состояний, их проводимость может изменяться по правилам пластичности, зависящей от времени прихода импульсов (STDP 1-го порядка) [14, 15]. Более того, для ППК мемристоров было выявлено влияние биоподобных эффектов 2-го порядка, с помощью которых удалось продемонстрировать изменение проводимости по правилу STDP 2-го порядка, которое наиболее похоже на правило изменения синаптического веса в биологических системах [16]. Главной причиной проявления эффектов 2-го порядка является изменение локальной температуры проводящего филамента. В связи с этим также интересно исследование возможности температурно-индуцированного перехода между волатильным и неволатильным режимами РП в ППК мемристорах.

Всем филаментарным мемристорам, и ППК мемристорам в их числе, свойствен один принци-

пиальный недостаток. Микроскопические вариации в морфологии филамента могут привести к значительной вариативности макроскопических мемристивных характеристик, что является одним из основных препятствий к применению филаментарных мемристоров в НВС. Поэтому для дальнейшего лабораторного, а затем и промышленного использования мемристоров в НВС необходим контроль морфологии филамента и предсказуемость поведения мемристора в целом. Многообещающим способом стабилизации процесса РП является инженерия дефектов (*defect engineering*) [17]. Уже была показана возможность улучшения характеристик ППК мемристоров посредством внедрения в структуру барьерного графенового слоя [18]. В таких мемристорах металлические ионы верхнего контакта могут диффундировать в слой ППК только через нанопоры, присутствующие в структуре графена, таким образом задается направление образования металлических филаментов, а вариативность РП снижается. Кроме этого, были продемонстрированы ППК мемристоры с внедренными наночастицами серебра [19]. Снижение вариативности в данном случае происходит в связи с концентрацией поля наночастицами серебра и формированием перколяционных цепочек, которые задают направления образования проводящих филаментов. В данной работе предложены мемристоры на основе ППК с внедренными наночастицами MoO_3 (ППК- MoO_3). Исследуемые мемристоры реализованы в кроссбар архитектуре, эффективно выполняющей наиболее ресурсоемкую операцию для традиционных вычислительных систем, векторно-матричное умножение. Так как триоксид молибдена является фоточувствительным полупроводником, успешная реализация мемристоров ППК- MoO_3 в кроссбар-архитектуре позволяет надеяться на возможность создания оптоэлектронной памяти на основе полученных структур в будущем.

Было изготовлено три ППК- MoO_3 кроссбар-структуры 8×4 с различной толщиной нанокompозитного слоя: 930 (#1), 520 (#2) и 330 нм (#3). Погрешность толщины нанокompозитного слоя в рамках одного мемристивного устройства составила 20 нм. Образцы представляли собой сэндвич-структуру $\text{Cu}/\text{ППК-}\text{MoO}_3/\text{Au}$ на подложке SiO_2/Si (см. вставку к рис.1). Нижние золотые электроды (8 шт.) шириной 35 мкм были получены с помощью оптической литографии по методике, описанной в [20]. Синтез нанокompозитного слоя ППК был выполнен методом газофазной полимеризации, подробнее процесс синтеза описан в

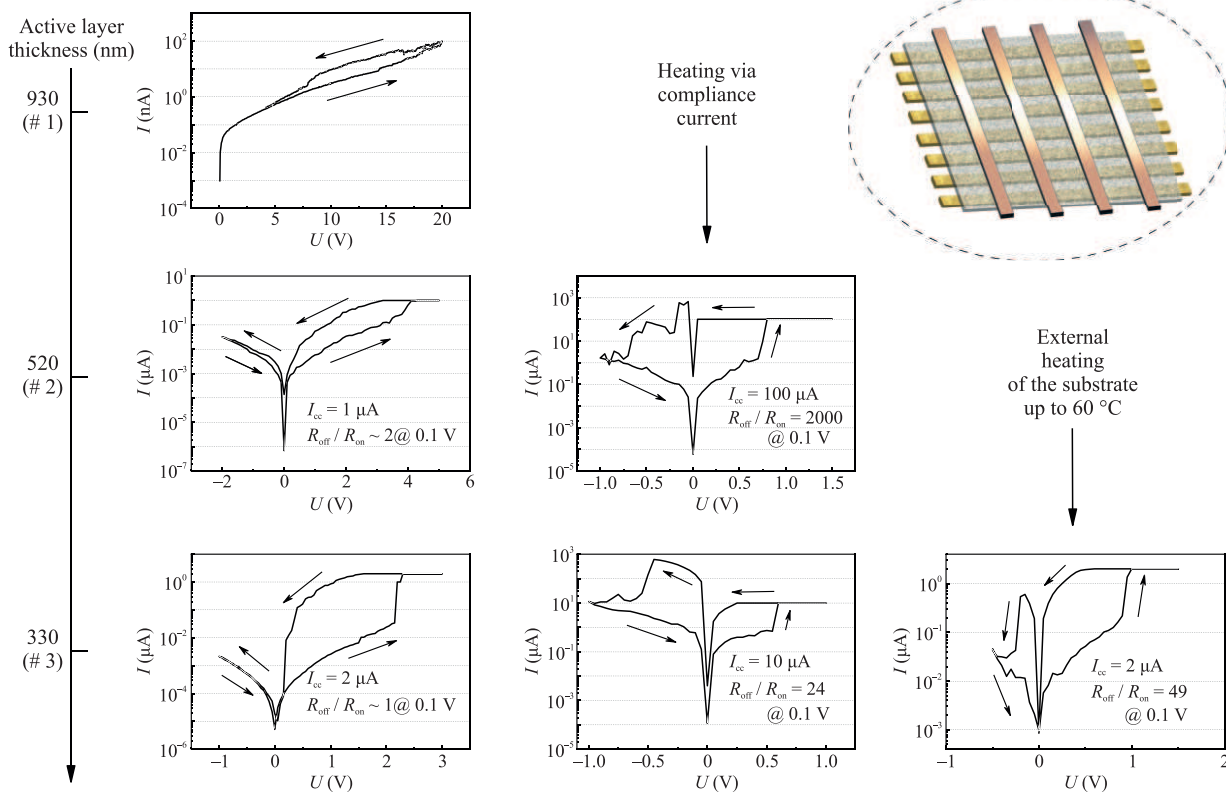


Рис. 1. (Цветной онлайн) Медианные ВАХи для кроссбар-структур ППК- MoO_3 с различной толщиной нанокompозитного слоя и изменение режима их РР в зависимости от внешних параметров: волатильный режим при комнатной температуре и низком I_{cc} (первый столбец), неволатильный режим при комнатной температуре и высоком I_{cc} (второй столбец), а также при повышенной температуре и низком I_{cc} (третий столбец). На вставке: схематическое изображение исследуемых кроссбар-структур с 4 верхними медными электродами, 8 нижними золотыми электродами и нанокompозитным слоем между ними

[21] с тем отличием, что мишень для наполнителя была из MoO_3 . Концентрация MoO_3 составляла 10 об. %. Верхние медные электроды (4 шт.) шириной 300 мкм были получены магнетронным распылением с использованием специальной теневой маски.

Мемристивные характеристики исследовались с помощью аналитической зондовой станции 3S SWIN EPS4. Импульсы напряжения подавались на верхний электрод при заземленном нижнем электроде от источника-измерителя Keithley 2636B. Вольт-амперные характеристики (ВАХи) измерялись со скоростью развертки 0.5 В/с с шагом в 0.05 В. Все измерения были автоматизированы с помощью программ, написанных в среде LabView. В некоторых экспериментах осуществлялся внешний нагрев подложки с помощью блока управления температурой ATT Systems Control Unit A200. Толщина активного слоя кроссбар-структур была определена с помощью сканирующего/просвечивающего электронного микроскопа Osiris (Thermo Fisher Scientific).

Рисунок 1 демонстрирует типичные ВАХи для всех исследованных кроссбар-структур. В первом столбце рис.1 показаны волатильные РР образцов (R_{on} состояние переходит в R_{off} при положительном напряжении), кроме структуры #1, для которой не наблюдается переключения из R_{off} в R_{on} при приложении внешнего напряжения. Отсутствие РР можно объяснить большой толщиной активного слоя, вследствие чего затруднены дрейф и диффузия катионов металла к нижнему электроду. Во втором столбце рис.1 показаны неволатильные РР (R_{on} состояние переходит в R_{off} при отрицательном напряжении) структур #2 и #3 при увеличенном I_{cc} (в 100 и 5 раз соответственно). Ток ограничения в данном случае необходим для предотвращения теплового разрушения мемристоров. Поэтому I_{cc} для демонстрации неволатильных РР кроссбар-структуры #3 был значительно уменьшен, в сравнении со структурой #2, в связи с ее меньшей толщиной. Примечательно, что

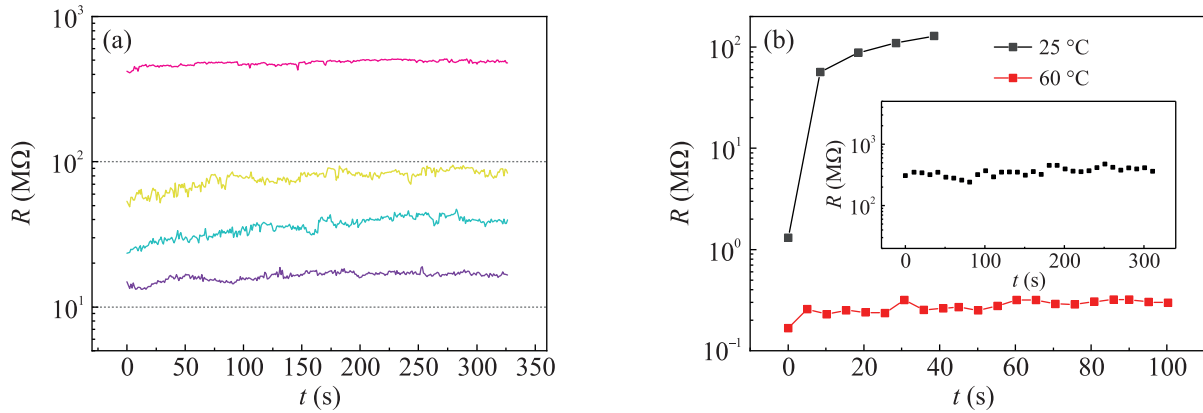


Рис. 2. (Цветной онлайн) Пример удержания резистивных состояний элемента кроссбар-структуры #3 при (a) – высоком I_{cc} и комнатной температуре или (b) – высокой температуре и низком I_{cc} (красная линия). Черная линия демонстрирует волатильный режим при низком I_{cc} и комнатной температуре. На вставке: демонстрация удержания R_{off} состояния при низком I_{cc} и комнатной температуре

для кроссбар-структуры #3 удалось продемонстрировать неволатильные РП не только путем увеличения I_{cc} , но и нагревом подложки до 60 °С без увеличения I_{cc} относительно волатильного режима (третий столбец рис. 1). Можно предположить, что именно уменьшенная толщина активного слоя привела к возможности перехода между режимами РП с помощью внешнего нагрева структуры. Таким образом, была показана возможность температурно-индуцированного перехода между режимами РП кроссбаров ППК-МоО₃ в зависимости от I_{cc} и внешней температуры.

Переход между режимами РП был подтвержден контролем резистивных состояний в течение некоторого времени после их установки с помощью алгоритма записи-чтения (*write-verify*) [22]. Обнаружено, что резистивные состояния удерживаются, если они были установлены при высоком I_{cc} (рис. 2a) или высокой внешней температуре (рис. 2b). На рисунке 2b видно, что измерения при комнатной температуре и низком I_{cc} приводят к возвращению мемристора в волатильный режим, за несколько секунд он переходит из R_{on} в R_{off} состояние. Стоит отметить, что волатильный режим всегда приводил к переключению мемристора из R_{on} в R_{off} состояние, в то время как состояние R_{off} могло храниться длительное время без значительных изменений (вставка к рис. 2b). Таким образом, только R_{on} состояние мемристора ППК-МоО₃ является нестабильным, что типично для ЕСМ волатильных мемристоров: образуется нестабильный тонкий металлический филамент, который самопроизвольно разрывается вследствие поверхностной диффузии атомов металла для минимизации энергии поверхностного натяжения [5].

Другая важная характеристика для всех мемристивных устройств – выносливость (*endurance*), т.е. количество стабильных циклов РП без деградации структуры. На рисунке 3 видно, что элементы кроссбар-структур выдерживают более 1000 циклов РП без уменьшения резистивного окна R_{off}/R_{on} .

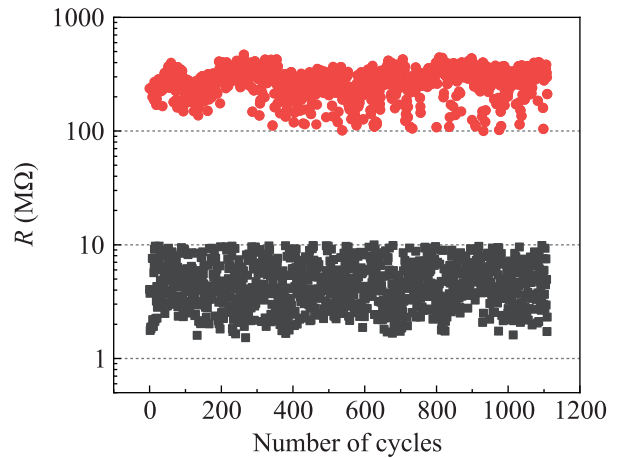


Рис. 3. (Цветной онлайн) Выносливость типичного элемента кроссбар-структуры #3

Обсудим механизм РП мемристивных кроссбар-структур на основе ППК-МоО₃. Исследуемые структуры переключаются по механизму ЕСМ, как и мемристоры на основе чистого ППК, т.е. с образованием/разрывом медного филамента. Ожидается, что филаменты преимущественно состоят из меди в связи с ее большей активностью [23, 24] и переключением мемристоров из R_{off} в R_{on} состояние при приложении положительного напряжения именно на верхний медный электрод. При приложении внешнего поля и

использовании малого тока ограничения без дополнительного нагрева подложки ионизация атомов металла верхнего электрода и последующие дрейф и диффузия металлических катионов приводят к образованию тонкого нестабильного филамента (рис. 4а).

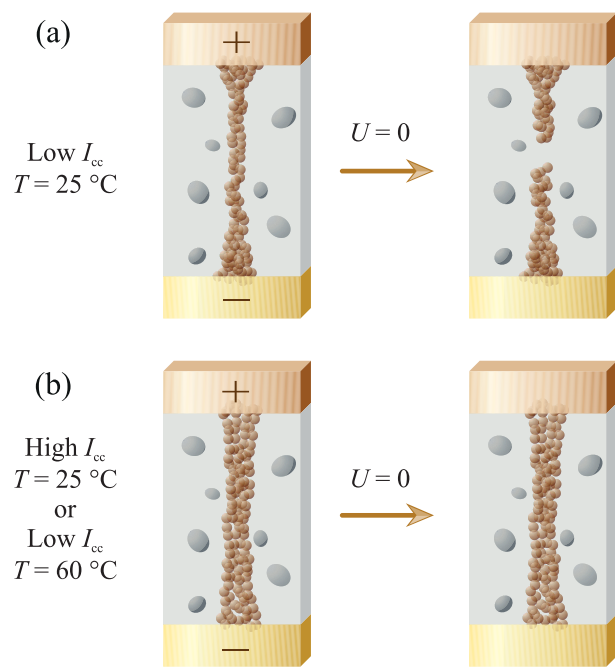


Рис. 4. (Цветной онлайн) Качественное объяснение механизма РП исследуемых мемристивных структур в волатильном (а) и неволатильном режиме (б)

Такой филамент самопроизвольно разрывается в отсутствие внешнего поля в связи с его высокой удельной поверхностной энергией. С другой стороны, увеличение внешней или внутренней температуры способствует образованию большого количества металлических катионов и их более активной диффузии в нанокompозитный слой, что приводит к образованию стабильного филамента (рис. 4б). Такой филамент не разрывается самопроизвольно, в данном случае необходимо приложить напряжение обратной полярности к верхнему контакту мемристивной структуры для его разрыва. Стоит отметить, что внедрение наночастиц (как Ag, так и MoO_3) в слой ППК уменьшает разброс мемристивных характеристик. При этом в структурах на основе ППК-Ag, в отличие от ППК- MoO_3 , реализуется многофиламентный характер резистивных переключений [21]. При таком характере переключений сложнее обнаружить проявление температурно-индуцированных эффектов, так как они должны проявиться сразу во всех образованных мостиках. Переключение мемристоров ППК- MoO_3

путем образования/разрыва одного филамента (или небольшого их количества) подтверждается отсутствием зависимости состояния $R_{\text{он}}$ от площади контактов (см. дополнительные материалы).

Итак, в данной работе были продемонстрированы новые нанокompозитные мемристивные структуры на основе ППК- MoO_3 в удобной для построения НВС кроссбар-архитектуре. Для кроссбар-структуры с оптимальной толщиной активного нанокompозитного слоя был обнаружен обратимый температурно-индуцированный переход между волатильным и неволатильным режимом РП при подборе как локальной, контролируемой I_{cc} , так и внешней температуры. Кроме этого, были исследованы важные для нейроморфных применений мемристивные характеристики: мемристивные структуры показали хорошую выносливость (более 1000 циклов РП), удержание состояний в неволатильном режиме и пластичность (не менее 4 различных резистивных состояний). Полученные результаты создают задел для использования кроссбар-структур на основе ППК- MoO_3 в будущих биоподобных нейроморфных вычислительных системах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (# 20-79-10185). А. Н. Мацукатова является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (# 19-2-6-57-1).

Авторы выражают благодарность А. А. Несмелову и С. А. Завьялову за помощь в синтезе мемристивных структур. Измерения выполнены с использованием оборудования Ресурсных центров при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”.

1. P. A. Merolla, J. V. Arthur, R. Alvarez-Icaza et al. (Collaboration), *Science* **345**, 668 (2014).
2. S. Kumar, R. S. Williams, and Z. Wang, *Nature* **585**, 518 (2020).
3. Y. Zhang, Z. Wang, J. Zhu, Y. Yang, M. Rao, W. Song, Y. Zhuo, X. Zhang, M. Cui, L. Shen, R. Huang, and J. J. Yang, *Appl. Phys. Rev.* **7**, 011308 (2020).
4. L. Yuan, S. Liu, W. Chen, F. Fan, and G. Liu, *Adv. Electron. Mater.* **7**, 2100432 (2021).
5. W. Wang, M. Wang, E. Ambrosi, A. Bricalli, M. Laudato, Z. Sun, X. Chen, and D. Ielmini, *Nat. Commun.* **10**, 81 (2019).
6. M. D. Pickett, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, *Nat. Mater.* **12**, 114 (2013).
7. A. N. Matsukatova, N. V. Prudnikov, V. A. Kulagin et al. (Collaboration), *Adv. Intell. Syst.* **5**, 2200407 (2023).
8. S. Shchanikov, A. Zuev, I. Bordanov, S. Danilin, V. Lukoyanov, D. Korolev, A. Belov, Y. Pigareva,

- A. Gladkov, A. Pimashkin, A. Mikhaylov, V. Kazantsev, and A. Serb, *Chaos, Solitons and Fractals* **142**, 110504 (2021).
9. T. Luibrand, A. Bercher, R. Rocco et al. (Collaboration), *Phys. Rev. Research* **5**, 013108 (2023).
10. S. Balatti, S. Larentis, D.C. Gilmer, and D. Ielmini, *Adv. Mater.* **25**, 1474 (2013).
11. S. E. Kim, M.-H. Kim, J. Jang, H. Kim, S. Kim, J. Jang, J.-H. Bae, I. M. Kang, and S.-H. Lee, *Adv. Intell. Syst.* **4**, 2200110 (2022).
12. H. Sun, Q. Liu, C. Li, S. Long, H. Lv, C. Bi, Z. Huo, L. Li, and M. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 5679 (2014).
13. Q. Tian, X. Chen, X. Zhao, Z. Wang, Y. Lin, Y. Tao, H. Xu, and Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 153502 (2023).
14. A. A. Minnekhanov, B. S. Shvetsov, M. M. Martyshov, K. E. Nikiruy, E. V. Kukueva, M. Yu. Presnyakov, P. A. Forsh, V. V. Rylkov, V. V. Erokhin, V. A. Demin, and A. V. Emelyanov, *Org. Electron.* **74**, 89 (2019).
15. 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).
16. А. Н. Мацукатова, А. В. Емельянов, А. А. Миннеханов, В. А. Демин, В. В. РЫЛЬКОВ, П. А. Форш, П. К. Кашкаров, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 379 (2020).
17. W. Banerjee, Q. Liu, and H. Hwang, *J. Appl. Phys.* **127**, 051101 (2020).
18. Q. Chen, M. Lin, Z. Wang, X. Zhao, Y. Cai, Q. Liu, Y. Fang, Y. Yang, M. He, and R. Huang, *Mater.* **5**, 1800852 (2019).
19. 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 журнал технической физики* **46**, 25 (2020) [A. N. Matsukatova, A. V. Emelyanov, A. A. Minnekhanov, D. A. Sakharutov, A. Yu. Vdovichenko, R. A. Kamyshinskii, V. A. Demin, V. V. Rylkov, P. A. Forsh, S. N. Chvalun, and P. K. Kashkarov. *Tech. Phys. Lett.* **46**, 73 (2020)].
20. B. S. Shvetsov, A. A. Minnekhanov, A. V. Emelyanov, A. I. Plyasov, Y. V. Grishchenko, M. L. Zhanavskii, A. A. Nesmelov, D. R. Streltsov, T. D. Patsaev, A. L. Vasiliev, V. V. Rylkov, and V. A. Demin, *Nanotechnology* **33**, 255201 (2022).
21. A. N. Matsukatova, A. Y. Vdovichenko, T. D. Patsaev, P. A. Forsh, P. K. Kashkarov, V. A. Demin, and A. V. Emelyanov, *Nano Res.* **16**, 3207 (2023).
22. K. E. Nikiruy, A. V. Emelyanov, V. A. Demin, V. V. Rylkov, A. V. Sitnikov, and P. K. Kashkarov, *Tech. Phys. Lett.* **44**, 416 (2018).
23. N. Ge, M.-X. Zhang, L. Zhang, J. J. Yang, Z. Li, and R. S. Williams, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 104003 (2014).
24. P. Praveen, T. P. Rose, and K. J. Saji, *Microelectronics J.* **121**, 105388 (2022).