

05

## Исследование резистивного переключения нестационарными сигналами в пленках $ZrO_2(Y)$ методом атомно-силовой микроскопии

© Д.О. Филатов, М.Н. Коряжкина, Д.А. Антонов, И.Н. Антонов, Д.А. Лискин, М.А. Рябова, О.Н. Горшков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: dmitry\_filatov@inbox.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 28 марта 2019 г.

Принято к публикации 15 апреля 2019 г.

Методом атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом изучено локальное резистивное переключение в пленках стабилизированного диоксида циркония на проводящих подложках при переключении сложными нестационарными сигналами. Переключение сопротивления пленок осуществлялось треугольными импульсами напряжения, на которые накладывался высокочастотный синусоидальный сигнал. Обнаружено увеличение отношения силы тока через контакт зонда к поверхности пленки в высокоомном и низкоомном состояниях при наложении синусоидального сигнала (по сравнению с переключением простыми треугольными импульсами). Обнаружено также увеличение временной стабильности силы тока в указанных состояниях при переключении с наложением синусоидального сигнала. Эффект связан с резонансной активацией миграции ионов кислорода по вакансиям в переменном внешнем электрическом поле.

**Ключевые слова:** мемристор, резистивное переключение, атомно-силовая микроскопия, стабильность, резонансная активация.

DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48326.127-19

### Введение

Эффект резистивного переключения (РП) заключается в обратимом бистабильном (мультистабильном) изменении электросопротивления диэлектрической прослойки между двумя проводящими электродами под действием электрического напряжения, приложенного к электродам [1,2]. Общепринятым в настоящее время механизмом РП в оксидах металлов считается разрушение и восстановление проводящих каналов (филаментов) из вакансий кислорода, формирующихся внутри слоя функционального диэлектрика под действием электрического поля между электродами в ходе предварительного электроформинга [3]. Электронные приборы, принцип действия которых основан на эффекте РП, получили название мемристоров [4]. Данные приборы считаются перспективными для создания устройств энергонезависимой компьютерной памяти нового поколения [5], искусственных нейронов и нейронных сетей [6] и др.

В настоящий момент широкое практическое применение мемристоров сдерживается недостаточной стабильностью параметров РП, таких, как напряжение переключения из состояния с высоким сопротивлением (СВС,  $R_{OFF}$ ) в состояние с низким сопротивлением (СНС,  $R_{ON}$ ) диэлектрических пленок (так называемы SET-процесс) и обратно (RESET- процесс) —  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$  соответственно, а также деградацией мемристоров в процессе эксплуатации [7]. Разрушение и восстановление филаментов носят стохастический характер, поскольку типичные поперечные размеры филаментов составляют  $\sim 1-10$  nm [8], а в переключениях участвует лишь ограниченное (малое) количество ионов кислорода

(кислородных вакансий) вблизи оконечности филамента, ближайшей к интерфейсу с электродом [9]. В настоящее время развивается ряд различных подходов к повышению стабильности параметров мемристоров: выбор оптимальных комбинаций материалов диэлектрика и электродов [10], использование многослойных диэлектриков [11], применение переключающих сигналов специальной формы [12,13] и др. В [14] был применен инновационный подход к решению проблемы повышения стабильности мемристоров, основанный на использовании эффекта конструктивной роли шума в нелинейных системах. Для этого на прямоугольные переключающие импульсы накладывался белый шум регулируемой мощности. Было отмечено повышение временной стабильности мемристора в случае переключения с наложением шума. В качестве критерия стабильности мемристора использовался параметр

$$Q = \frac{\langle R_{OFF} \rangle - \langle R_{ON} \rangle}{\sigma_{OFF} - \sigma_{ON}}, \quad (1)$$

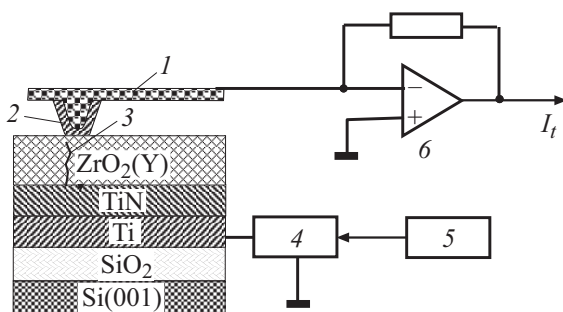
где  $\langle R_{OFF} \rangle$  и  $\langle R_{ON} \rangle$  — средние значения сопротивлений мемристора в СВС и СНС, соответственно,  $\sigma_{OFF}$  и  $\sigma_{ON}$  — значения среднеквадратичных отклонений  $R_{OFF}$  и  $R_{ON}$  от их средних значений, при этом зависимость параметра  $Q$  от мощности шума имела выраженный максимум.

Несмотря на значительный прогресс в области повышения долговечности мемристоров, достигнутый в последние годы (так, в экспериментальных образцах было достигнуто число переключений до  $10^9$  [11]), проблема долговременной нестабильности параметров

мемристоров еще далека от окончательного решения. В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом изучены особенности локального резистивного переключения в пленках стабилизированного диоксида циркония  $ZrO_2(Y)$  на проводящих подложках при переключении треугольными импульсами, на которые накладывался высокочастотный синусоидальный сигнал. Стабилизированный иттрием диоксид циркония считается перспективным диэлектриком для использования в мемристивных приборах ввиду высокой подвижности анионов [15]. Для изучения РП в локальных областях пленок  $ZrO_2(Y)$  был применен метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [16]. Одной из проблем в разработке мемристивных устройств энергонезависимой памяти является проблема масштабирования [17]: закономерности РП, установленные при исследованиях модельных мемристоров с размерами электродов (под которыми может формироваться большее количество филаментов), оказываются отличными от закономерностей РП мемристоров с электродами нанометровых размеров, под которыми может поместиться небольшое количество филаментов (в пределе — один индивидуальный филамент). Типичные размеры области контакта острия АСМ зонда к поверхности пленок  $ZrO_2(Y)$   $D_p < 10$  nm [18], что соответствует ожидаемым размерам ячеек перспективной мемристивной памяти [19]. Таким образом, контакт проводящего АСМ зонда с поверхностью диэлектрической пленки на проводящей подложке представлял собой удобную модельную систему (виртуальный мемристор) для изучения особенностей РП в масштабах, соответствующих ожидаемым размерам перспективных мемристивных устройств [20]. Целью настоящей работы являлся поиск новых путей повышения стабильности параметров мемристоров.

## Экспериментальная часть

Исследуемые пленки  $ZrO_2(Y)$  толщиной  $d \approx 4$  nm формировались методом высокочастотного магнетронного распыления при помощи вакуумной установки



**Рис. 1.** Схема эксперимента по исследованию локального резистивного переключения в пленке  $ZrO_2(Y)$  на проводящей подложке методом АСМ. 1 — АСМ зонд, 2 — проводящее алмазоподобное покрытие, 3 — филамент, 4 — ЦАП, 5 — управляющий компьютер, 6 — преобразователь тока напряжения.

для осаждения тонких пленок Torr International 2G1-1G2-EB4-TH1 на подложках Si(001) с предварительно сформированными слоями  $SiO_2$  толщиной  $\sim 500$  nm, на которые осаждалась адгезионный подслои Ti и проводящий слой TiN толщиной  $\sim 25$  nm каждый. Температура подложки в ходе осаждения слоя  $ZrO_2(Y)$  составляла  $300^\circ C$ , давление газовой смеси Ar– $O_2$  (50 : 50% mol.)  $\sim 10^{-2}$  Torr, молярная доля стабилизирующего оксида  $Y_2O_3$  в материале порошковой мишени  $\sim 0.12$ .

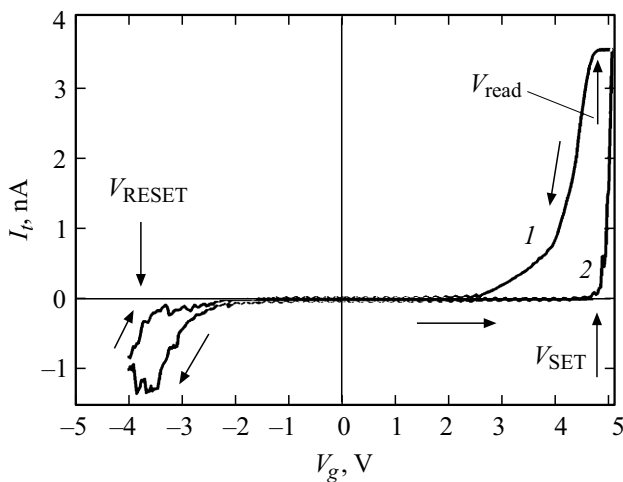
Исследования РП в пленках  $ZrO_2(Y)$  методом АСМ проводились при помощи установки Omicron UHV AFM/STM LF1 производства компании Omicron Nanotechnology GmbH (Германия) в условиях высокого вакуума (давление остаточных газов в камере АСМ  $\sim 10^{-5}$  Torr) в контактом режиме. Использовались  $p^+$ -Si АСМ зонды с проводящим алмазоподобным покрытием производства компании НТ-МДТ (Россия) марки NSG-11 DCP. Схема эксперимента приведена на рис. 1. Между АСМ зондом и проводящим слоем TiN подавалось электрическое напряжение  $V_g$  от внешнего программируемого источника напряжения, в качестве которого использовался цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) контроллера АСМ Solver Pro производства компании НТ-МДТ, под управлением программного обеспечения Nova 1138 (разработчик — компания НТ-МДТ) при помощи оболочки для разработки пользовательских скриптов Nova Power Script. Сначала АСМ зонд приводился в контакт с поверхностью исследуемой пленки  $ZrO_2(Y)$ , далее проводился электроформинг путем подачи между АСМ зондом и подложкой постоянного напряжения  $V_g = V_{form} = 5-6$  V до достижения наперед заданного значения силы тока через АСМ зонд  $I_t = 10-15$  nA, после чего устанавливалось значение  $V_g = 0$ . Затем, не меняя положения АСМ зонда на поверхности образца, измерялись циклические вольт-амперные характеристики (ВАХ) контакта АСМ зонда к образцу  $I_t(V_g)$  при линейной развертке  $V_g$  от  $V_{min} = -5$  V  $< V_{RESET}$  до  $V_{max} = +5-+6$  V  $> V_{SET}$  и обратно до  $V_{min}$  и т.д. Скорость развертки напряжения составляла 1–5 V/s.

Для исследования влияния дополнительного ВЧ синусоидального сигнала на параметры РП на треугольные переключающие импульсы накладывалось переменное синусоидальное напряжение с амплитудой  $A = 0-2$  V и частотой  $f = 0.4 \cdot 10$  kHz. В качестве источника синусоидального напряжения использовался программируемый генератор синусоидального сигнала контроллера АСМ Solver Pro.

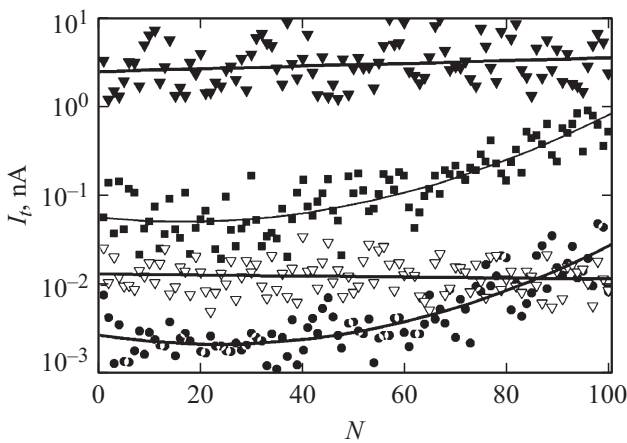
Из анализа циклических ВАХ определялись такие параметры РП, как  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$ , а также значения  $I_t$  в СВС и СНС  $I_{OFF}$  и  $I_{ON}$  соответственно, при  $0 < V_g = V_{read} < V_{SET}$ .

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведен пример циклической ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью пленки  $ZrO_2(Y)$ .



**Рис. 2.** Циклическая ВАХ контакта АСМ зонда к поверхности пленки  $ZrO_2(Y)$  на проводящей подложке: 1 — состояние с низким сопротивлением (СНС); 2 — состояние с высоким сопротивлением (СВС).



**Рис. 3.** Зависимости силы тока через контакт АСМ зонда к поверхности пленки  $ZrO_2(Y)$  на проводящей подложки в СНС ( $I_{ON}$ ) ( $\blacktriangledown$ ,  $\blacksquare$ ) и СВС ( $I_{OFF}$ ) ( $\nabla$ ,  $\bullet$ ) от количества переключений  $N$ .  $V_{read} = 4.5$  V.  $\blacktriangledown$ ,  $\nabla$  — с наложением синусоидального сигнала ( $A = 0.2$  V,  $f = 1$  kHz),  $\blacksquare$ ,  $\bullet$  — без наложения.

На ВАХ наблюдается выраженный гистерезис, обусловленный биполярным РП в пленке  $ZrO_2(Y)$  под действием электрического напряжения между АСМ зондом и проводящим слоем TiN. Напряженность поля  $F$  в пленке  $ZrO_2(Y)$  может быть оценена по формуле  $F \sim V_g/d > 10^7$  V/cm при  $V_g > 4$  V, что достаточно для активации миграции ионов кислорода по кислородным вакансиям электрическим полем [15].

На рис. 3 приведены зависимости значений  $I_{ON}$  и  $I_{OFF}$  при  $V_{read} = 4.5$  V от количества циклов переключения  $N$  для случаев переключения треугольными импульсами с наложением синусоидального сигнала с амплитудой  $A = 0.2$  V и частотой  $f = 1$  kHz и без него. Соотношение средних значений  $I_{ON}$  и  $I_{OFF}$  при переключении с наложением синусоидального сигнала почти на порядок

Параметры процесса РП в контакте АСМ зонда к поверхности пленки  $ZrO_2(Y)$  (рис. 3) с наложением ВЧ синусоидального сигнала ( $A = 0.2$  V,  $f = 1$  kHz) и без него

Параметр	С наложением ВЧ синусоидального сигнала		Без наложения	
	среднее	$\sigma$	среднее	$\sigma$
$V_{SET}, V$	4.67	0.08	0.13	0.13
$V_{RESET}, V$	3.67	0.09	3.45	0.39
$I_{ON}, nA$	3.54	2.14	0.192	0.184
$I_{OFF}, pA$	13.7	6.0	8.69	6.91
$I_{ON}/I_{OFF}$	236	61	27.2	5.1

величины больше, чем при переключении треугольными импульсами (см. таблицу). Также на рис. 3 показаны линии тренда, аппроксимирующие зависимости  $I_{ON}$  и  $I_{OFF}$  от  $N$  полиномом 2-го порядка. В случае переключения без наложения синусоидального сигнала линии тренда смещаются в сторону возрастания  $I_{ON}$  и  $I_{OFF}$  с увеличением  $N$ . В случае переключения с наложением синусоидального сигнала линии тренда остаются практически параллельными оси абсцисс в ходе увеличения  $N$  от 1 до 100.

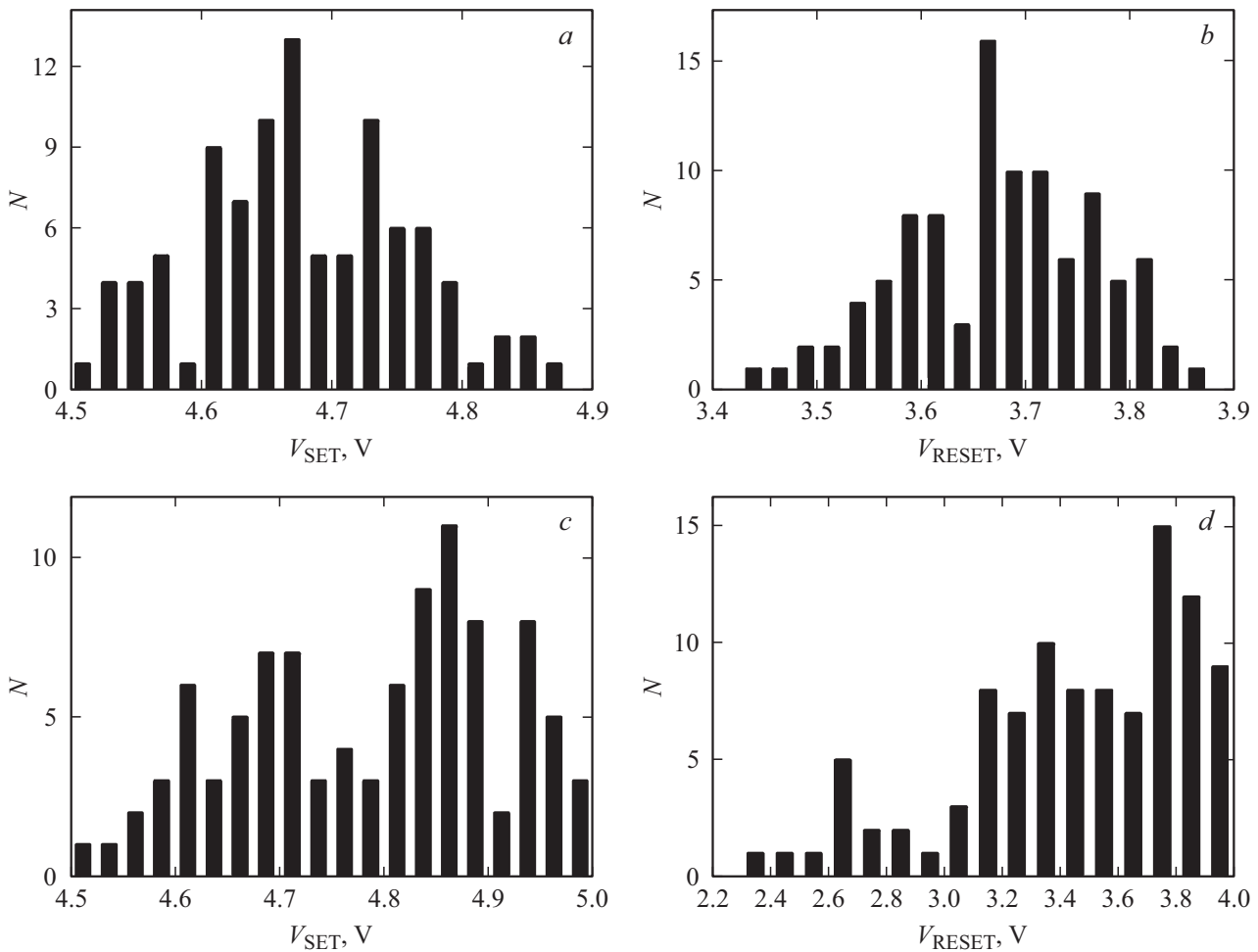
На рис. 4, *a* и *c* представлены гистограммы распределений  $V_{SET}$ , а на рис. 4, *b* и *d* —  $V_{RESET}$  для случаев переключения с наложением синусоидального сигнала (рис. 4, *a* и *b*) и без (рис. 4, *c* и *d*). Распределения  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$  в случае переключения с наложением синусоидального сигнала были более узкими по сравнению с переключением треугольными импульсами: среднеквадратичное отклонение  $V_{SET}$  от среднего значения  $\sigma$  в первом случае было в  $\sim 1.5$  раза, а  $V_{RESET}$  — более чем в 4 раза меньше, чем во втором (см. таблицу). В то же время относительный разброс значений  $I_{ON}$  и  $I_{OFF}$  был приблизительно одинаковым при переключении с наложением синусоидального напряжения и без него (рис. 3).

Наблюдаемое в эксперименте улучшение характеристик РП при переключении треугольными импульсами с наложением синусоидального напряжения может быть объяснено резонансной активацией электромиграции (дрейфа/диффузии) ионов кислорода по кислородным вакансиям в  $ZrO_2(Y)$  под действием внешнего переменного электрического поля. Характерная частота перескоков ионов кислорода  $O_{2-}$  на соседние вакансии кислорода  $\omega_i$  по порядку величины может быть оценена по формуле

$$\omega_i \sim \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\omega_0$  — фоновая частота ( $\sim 10^{13}$  Hz),  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $E_a$  — энергия активации миграции ионов кислорода.

В [21] для пленок  $ZrO_2(Y)$ , полученных в тех же условиях, что и пленки, исследованные в настоящей работе, было получено значение  $E_a \approx 0.55$  eV при  $T < 510$  K, что дает  $\omega_i \approx 6.5$  kHz при 300 K. Данное значение по



**Рис. 4.** Гистограммы распределений напряжений переключения пленки  $ZrO_2(Y)$  из CBC в CHC  $V_{SET}$  (a, c) и обратно из CHC в CBC  $V_{RESET}$  (b, d) с наложением синусоидального сигнала ( $A = 0.2$  V,  $f = 1$  kHz) (a, b) и без (c, d).

порядку величины соответствует значениям частоты синусоидального переменного напряжения, применяемого в настоящей работе.

## Заключение

Результаты работы показывают, что наложение на переключающие треугольные импульсы высокочастотного синусоидального напряжения приводит к повышению временной стабильности и уменьшению дисперсии параметров локального резистивного переключения в контакте проводящего АСМ зонда к пленке  $ZrO_2(Y)$  на проводящей подложке. Наблюдаемый эффект может быть, предположительно, связан с резонансной активацией миграции ионов кислорода по кислородным вакансиям под действием внешнего переменного электрического поля. Однако для подтверждения данного предположения требуются дальнейшие экспериментальные исследования, прежде всего — исследования зависимости стабильности параметров РП от частоты синусоидального сигнала.

## Благодарности

Исследования методом АСМ выполнены с использованием аппаратных ресурсов центра коллективного пользования — Научно-образовательного центра „Физика твердотельных наноструктур“ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Нижегородской области (проекта № 18-42-520059p\_a).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / Eds. D. Ielmini, R. Waser. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 784 p.
- [2] *Waser R., Aono M.* // Nature Mater. 2007. Vol. 6. P. 833–840. DOI: 10.1002/adma.200900375
- [3] *Riess I.* // J. Electroceram. 2017. Vol. 39. N. 1–4. P. 61–72. DOI: 10.1007/s10832-017-0092-z
- [4] *Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R.S.* // Nature. 2008. Vol. 453. N 7191. P. 80–83. DOI 10.1038/nature06932
- [5] *Ouyang J.* Emerging Resistive Switching Memories. Berlin-Heidelberg: Springer, 2016. 93 p.
- [6] Memristor and Memristive Neural Networks / Ed. A. James. Rijeka: IntechOpen, 2018. 314 p.
- [7] *Ielmini D.* // Semicond. Sci. Technol. 2016. Vol. 31. N 6. P. 063002. DOI :10.1088/0268-1242/31/6/063002
- [8] *Park G.S., Kim Y.B., Park S.Y.* et al. // Nature Commun. 2013. Vol. 4. P. 2382. DOI: 10.1038/ncomms3382
- [9] *Lee J.S., Lee S., Noh T.W.* // Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. N 3. P. 031303. DOI: 10.1063/1.4929512
- [10] *Zhu L., Zhou J., Guo Z., Sun Z.* // J. Materiom. 2015. Vol. 1. N 4. P. 285–295. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.07.009
- [11] *Trapatseli M., Cortese S., Serb A.* et al. // J. Appl. Phys. 2017. Vol. 121. N 18. P. 184505. DOI: 10.1063/1.4983006
- [12] *Chang K.C., Chang T.C., Tsai T.M.* et al. // Nanoscale Research Lett. 2015. Vol. 10. P. 120–147. DOI: 10.1186/s11671-015-0740-7
- [13] *La Torre C., Fleck K., Starschich S.* et al. // Phys. Stat. Sol. A. 2016. Vol. 213. N 2. P. 316–319. DOI: 10.1002/pssa.201532375
- [14] *Patterson G.A., Fierens P.L., Grosz D.F.* // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. N 7. P. 74102. DOI: 10.1063/1.4819018
- [15] *Abbas H.A.* Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells or Oxygen Sensors: Characterization of Structural and Electrical Properties of Zirconia Doped with Some Oxides. LAP Lambert Academic, 2012. 160 p.
- [16] *Lanza M.* Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials. Weinheim: Wiley-VCH, 2017. 384 p.
- [17] *Ambrogio S., Magyari-Köpe B., Onofrio N.* et al. // J. Electroceram. 2017. Vol. 39. N 1–4. P. 39–60. DOI: 10.1007/s10832-017-0093-y
- [18] *Filatov D.O., Antonov D.A., Gorshkov O.N.* et al. Atomic Force Microscopy (AFM): Principles, Modes of Operation and Limitations. / Ed. H. Yang. NY: Nova Science, 2014. P. 335–355.
- [19] *Seok J.Y., Song S.J., Yoon J.H.* et al. // Adv. Functional Mater. 2014. Vol. 24. N 34. P. 5316–5339. DOI 10.1002/adfm.201303520
- [20] *Lanza M.* // Materials. 2014. Vol. 7. P. 2155–2182. DOI 10.3390/ma7032155
- [21] *Tikhov S., Gorshkov O., Antonov I.* et al. // Adv. Condens. Matter Phys. 2018. P. 2028491. DOI: 10.1155/2018/2028491