

Эффект резистивного переключения в полимерных материалах, содержащих металлические микрочастицы и энергонезависимая память на его основе

М. С. Котова*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра общей физики и физики конденсированного состояния.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

М. А. Дронов†

*Учреждение Российской академии наук
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
лаборатория теории полупроводниковых наноструктур.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38.*

И. А. Белогорохов

*Государственный Научно-Исследовательский и Проектный
Институт Редкометаллической Промышленности. Россия,
119017, Москва Б. Толмачевский переулок, д. 5 стр. 1.
(Статья поступила 10.05.2012; Подписана в печать 31.07.2012)*

В статье рассматривается эффект резистивных переключений для полимерных материалов на основе полистирола с металлическими частицами Al, Zn, концентрация которых обеспечивала достижение перколяционного порога. Реализованы стабильные (до 10^6 раз) и быстрые (характерное время менее 10 нс) переключения. Критические напряжения, при которых происходит переключение из непроводящего состояния в проводящее при расстоянии между контактами менее 1 мм, не превышают 10 В, что дает возможность применять данный эффект для изготовления запоминающих устройств при возможном дальнейшем уменьшении размеров этих устройств.

PACS: 72.80.Le.

УДК: 538.91.

Ключевые слова: резистивная память, энергонезависимая память, композитные материалы, полимерные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Резистивная память — одна из принципиально новых и активно развивающихся технологий для создания новых запоминающих устройств. Интерес к новым направлениям развития в этой области связан с наличием у современных технологий ряда существенных недостатков. Энергозависимость и дороговизна у DRAM и медленная скорость работы в сочетании с недолговечностью для NAND Flash памяти привели к необходимости поиска новых принципов работы устройств и создания памяти, лишенной этих недостатков. Одной из потенциальных технологий и является резистивная память [1, 2].

Принцип работы резистивной памяти основан на эффекте резистивных переключений, заключающемся в возможности существенного изменения сопротивления в ряде материалов. Переключения могут осуществляться путем внешнего воздействия, например, при приложении электрического поля. Обычно рассматривают бистабильную резистивную память, имеющую два состояния: с высоким и низким сопротивлением, при этом состояние с высоким сопротивле-

нием принято принимать за логический ноль или состояние «OFF», а состояние с низким сопротивлением за логическую единицу или состояние «ON». Этот эффект наблюдается во многих различных органических и неорганических материалах. При этом создание устройств памяти на основе органических материалов может быть более перспективно в силу технологической простоты изготовления таких устройств. Устройства на базе этих материалов могут изготавливаться путем центрифугирования, ламинирования или струйной печати — технологий, не требующих высоких температур или высокого вакуума.

Для создания резистивной памяти широко используется идея включения в диэлектрическую матрицу металлических частиц [3, 4]. В качестве полимерной матрицы нами был выбран полистирол, в котором ранее также наблюдался эффект резистивных переключений [5, 6]. Полистирол — хорошо растворимый и термопластичный полимер, что позволяет создавать образцы методом ламинирования или отливки в формы. При этом нами была показана возможность изготовления быстрой энергонезависимой памяти на основе таких материалов и изучены характеристики резистивных переключений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия.

*E-mail: marykot58@gmail.com

†E-mail: mikhail.dronov@gmail.com

1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами были изготовлены образцы из композитного материала, состоящего из коммерчески доступного полистирола с включением различных металлических микрочастиц Zn, Al с характерным размером 5 мкм. Композитный материал приготавливался путем смешивания компонентов в растворе и последующей отливке в формы. Концентрации металлических частиц варьировались вблизи значения, обеспечивающего достижение перколяционного порога. Образцы изготавливались в компланарной геометрии (рис. 1а): на подложку из непроводящего материала помещался фрагмент композита, представляющего собой твердую пластину, сверху приклеивались тонкие серебряные провода с помощью серебряного клея. Толщина h исследуемых материалов варьировалась в интервале от 0.1 до 1 мм для различных образцов. Расстояние между контактами d варьировалась в интервале от 0.5 мм до нескольких мм (рис. 1б). Для регистрации тока в цепи

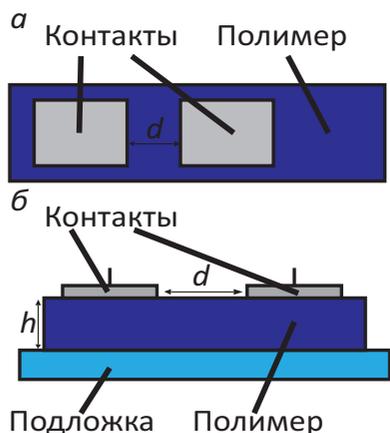


Рис. 1: Образец из композитного материала: а — компланарная геометрия образца, б — вид сверху

образца был использован двухканальный источник-измеритель Keithley 2612A, позволяющий проводить измерения при электрических напряжениях до 400 В и токах от 1 пА до 10 А. Для изучения кинетики процессов переключения использовался цифровой осциллограф Tektronix DPO 3054 с эффективным временным разрешением 2 нс. Для измерения электрических свойств при различных температурах T образец помещался в измерительную камеру, которая затем опускалась в жидкий гелий. Все проводимые измерения были автоматизированы нами в среде LabView.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения условий переключений исследовались вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов при различных температурах T : при комнатной температуре и температуре жидкого гелия 4.2 К. Образец

включался в электрическую цепь (рис. 2), по результатам измерений определялись критические значения напряжения U и тока I , при которых происходят переключения. Переключение из непроводящего в проводящее состояние происходило при достижении критического напряжения на образце, а обратное переключение — при превышении критического значения тока, протекающего через образец.

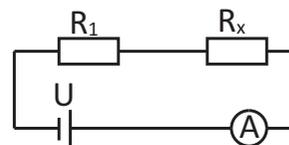


Рис. 2: Электрическая схема измерений: R_x — исследуемый образец, R_l — сопротивление нагрузки, ограничивающее ток в цепи, A — миллиамперметр, U — источник постоянного напряжения

На рис. 3а представлена ВАХ образца из полистирола с Al микрочастицами в цепи без нагрузочного сопротивления. Переключение из непроводящего в проводящее состояние происходит при $U = 2.3$ В, при этом значение сопротивления меняется примерно на 2 порядка (рис. 3б).

Критические значения напряженности поля $E_{critical}$ и плотности тока $j_{critical}$, представлены в таблице 1, при этом значение $E_{critical}$ рассчитано как $U_{critical}/d$ без учета внутренних особенностей образца.

Значения сопротивлений различных образцов лежат в пределах: $40 \text{ Ом} \leq R_{ON} \leq 10^4 \text{ Ом}$, $10^5 \text{ Ом} \leq R_{OFF} \leq 10^7 \text{ Ом}$. Амплитуда резистивного переключения находилась в диапазоне от 1 до 4 порядков величины, при этом однозначной зависимости амплитуды переключений от типа металла или размеров образца выявлено не было.

Устойчивые переключения наблюдались как при комнатной температуре (рис. 4а), так и при температуре жидкого гелия (рис. 4б). При этом сопротивление проводящего состояния при уменьшении температуры уменьшается, а непроводящего — увеличивается (Табл. 2).

Характерные времена переключений при $T=300$ К составили менее 10 нс, при этом наблюдалась высокая воспроизводимость переключений — до 10^6 раз.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате добавления металлических частиц в объем полистирола характеристики переключений и условия, при которых происходят резистивные переключения, поменялись: $E_{critical}$ удалось уменьшить на 4–5 порядков, а минимальные значения $j_{critical}$ достигают ранее максимальных (Табл. 1), но при этом уменьшилась и амплитуда переключений. Уменьшение амплитуды не является критическим, поскольку

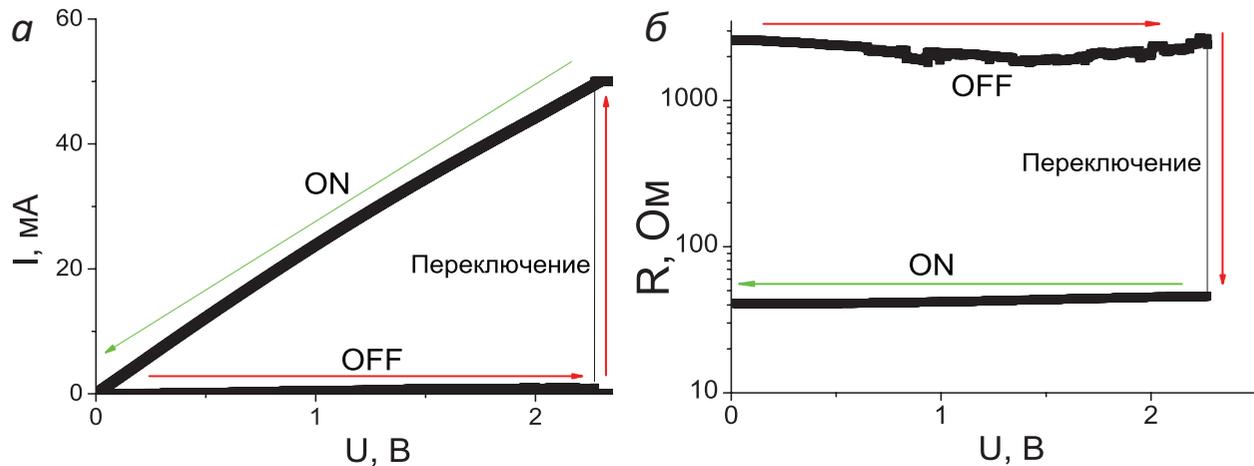


Рис. 3: Образец из полистирола с частицами Al, $R_l = 0$: а – ВАХ, б – изменение сопротивления при переключении

Таблица 1: Значения критических плотностей тока $j_{critical}$ и критических полей $E_{critical}$ при $T = 300$ К

Образец	$E_{critical}, \text{В/см}$		$j_{critical}, \text{А/мм}^2$	
	<i>min</i>	<i>Max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>
Полистирол с частицами Al	50	$2.3 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-3}$	0.1
Полистирол с частицами Zn	60	$2.0 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Полистирол[6]	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2: Значения R_{ON} , R_{OFF} при $T = 300$ К и $T = 4.2$ К

	$R_{ON}, \text{Ом}$	$R_{OFF}, \text{Ом}$
$T = 300$ К	500	$2 \cdot 10^5$
$T = 4.2$ К	60	$3 \cdot 10^6$

R_{ON} отличается от R_{OFF} не менее чем на 1 порядок, что достаточно для того, чтобы различать эти состояния.

Существуют различные модели, объясняющие механизмы резистивных переключений между состояниями, в том числе: возникновение и разрыв металлических или углеродных проводящих каналов, туннелирование носителей заряда между электродами, накопление заряда на металлических частицах или других примесях в органических материалах [2]. Анализ ВАХ и температурных зависимостей сопротивлений проводящего и непроводящего состояний позволяют сделать некоторые выводы о возможных механизмах переключений. В проводящем и непроводящем состояниях действуют различные механизмы проводимости из-за сильно различающихся ВАХ для этих состояний. Так, омический характер проводимости в низкоомном состоянии (рис. 3а, 4а) может соответствовать модели возникновения проводящих каналов и противоречит ожидаемому виду ВАХ для мо-

дели переключений, связанной с туннелированием носителей заряда. Устойчивость проводящего и непроводящего состояний, сохраняющихся длительное время, противоречит представлениям о накоплении заряда, как в объеме, так и в приконтактной области образца. На основании проведенного анализа перечисленных выше моделей мы считаем наиболее вероятной модель об образовании проводящих каналов, но прямых подтверждений этой модели получено не было.

Изменение характеристик переключений может быть по-разному объяснено в рамках различных моделей эффекта резистивных переключений. В модели проводящих каналов уменьшение величины напряженности внешнего поля, необходимого для осуществления переключения, может быть обусловлено увеличением значения локального поля внутри образца за счет добавления металлических частиц. Уменьшение критического значения напряженности поля также легко объяснить и в предположении о туннелировании носителей заряда из-за увеличения вероятности туннелирования носителей заряда при уменьшении расстояния между металлическими частицами. Увеличение концентрации частиц, на которых может происходить накопление заряда, также объясняет изменение условий переключений для модели накопления заряда в объеме образца. Таким образом, изменение характеристик переключений после добавления металлических частиц в объем образца не противоречит ни одной из перечисленных выше моделей.

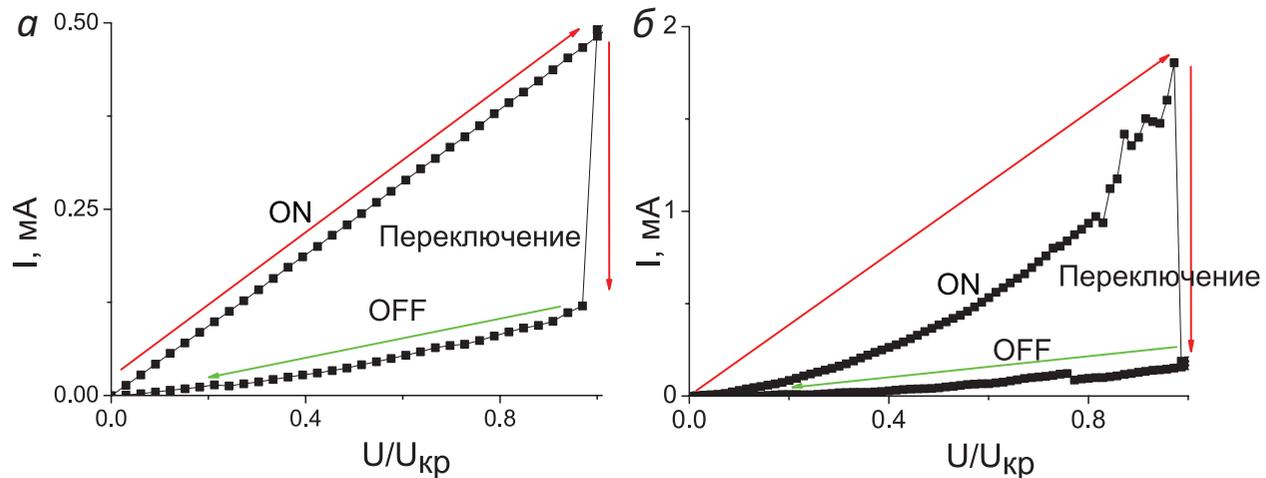


Рис. 4: ВАХ образца полистирола с частицами Zn с $R_l = 121 \text{ кОм}$ а — $T = 300 \text{ К}$, б — $T = 4.2 \text{ К}$

В ранее опубликованной работе [4] были представлены результаты исследования резистивных переключений в полистироле с добавлением серебряных нанонитей, но переключения наблюдались в «сэндвич»-геометрии [4]. Характерная длина серебряных нанонитей составила 6 мкм, а диаметр — 200 нм. Как и в нашей работе, переключения являются многократно повторяемыми — более 42000 раз, что является важным условием для возможности создания резистивных устройств памяти. Авторы также отмечают и уменьшение значения критического поля более чем на 3 порядка при добавлении частиц в полимерную матрицу, что связывают со значительным увеличением локального поля в объеме образцов. В качестве наиболее вероятного механизма переключений выдвигается модель образования проводящих каналов из атомов серебра.

Важно отметить, что добавление металлических частиц позволило получить переключения в компланарной геометрии, что было невозможно для образцов, не содержащих металлических частиц. Быстрые, стабильные переключения в компланарной геометрии даже при расстоянии между электродами в 1 мм и напряжениях меньших 10 В дают возможность дальнейшего уменьшения размеров запоминающих устройств и работы при низких напряжениях. Полученные на-

ми характерные времена переключений (менее 10 нс) и количество стабильных переключений (до 10^6) совпадают со значениями для полистирола, не содержащего металлические частицы [6]. При этом характерные времена переключений существенно ниже типичных значений для органической резистивной памяти, лежащих в диапазоне единиц микросекунд, и редко — десятков наносекунд [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После добавления металлических частиц к полимерной диэлектрической матрице полистирола нам удалось получить переключения в образцах с компланарной геометрией, понизить электрические напряжения, при которых наблюдаются электрические переключения, до нескольких вольт. При этом скорость переключений значительно превосходит ранее опубликованные значения. В сочетании с довольно большим (до 10^6 раз) количеством переключений эти результаты могут лечь в основу создания резистивных элементов памяти, способных работать в широком диапазоне температур. По напряжениям переключений такие элементы совместимы с распространенными в настоящее время технологиями микроэлектроники.

[1] Scott J. C., Bozano L. D. *Advanced Materials*. **19**. P. 1452. (2007).
 [2] Prime D., Paul S. *Phil. Trans. R. Soc. A*. **367**. P. 4141. (2009).
 [3] Laurent C., Kay E., Souag N. J. *Appl. Phys.* **64**. P. 336. (1988).
 [4] White S. I., Vora P.M., Kikkawa J.M., Winey K.I.

Advanced Functional Materials. **21**. P. 233. (2011).
 [5] Carchano H., Lacoste R., Segui Y. *Appl. Phys. Lett.* **19**. P. 414. (1971).
 [6] Котова М.С., Дронов М.А., Белогородов И.А. *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. **2(146)**. P. 37. (2012).

Effect of resistive switching in polymer materials containing metal microparticles and nonvolatile memory based on this effect**M. S. Kotova^{1,a}, M. A. Dronov^{2,b}, I. A. Belogorokhov³**¹ *Department of Condensed State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*² *Laboratory of theory of semiconductor nanostructures, Institute of General Physics by A. M. Prokhorov Russian Academy of Science, 119991, Russia.*³ *GIREDMET, Moscow 119017, Russia**E-mail: ^amarykot58@gmail.com, ^bmikhail.dronov@gmail.com*

In this paper effect of resistive switch for polymer materials was observed in polystyrene containing metal micro particles Al, Zn with metal concentration providing realization of the percolation threshold. Stable — up to 10^6 times and fast — less than 10 ns switches were obtained. Critical voltages for switching from non-conducting to conducting state for devices with contact distances less than 1 mm did not exceed 10 V. This phenomenon makes it possible to produce memory devices with assumable future down-scaling.

PACS: 72.80.Le.

Keywords: resistive switching, non-volatile memory, composite materials, polymer materials.*Received 10.05.2012.***Сведения об авторах**

1. Котова Мария Сергеевна — студентка; тел.: (495) 939-11-51, e-mail: marykot58@gmail.com.

2. Дронов Михаил Александрович — аспирант: тел.: (495) 939-11-51, e-mail: mikhail.dronov@gmail.com.

3. Белогорохов Иван Александрович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; тел.: 8(495)939-11-51.