

基于蒙特卡洛方法的钛氧化物忆阻器辐射损伤研究

刘海军 田晓波 李清江 孙兆林 刁节涛

Research on radiation damage in titanium oxide memristors by Monte Carlo method

Liu Hai-Jun Tian Xiao-Bo Li Qing-Jiang Sun Zhao-Lin Diao Jie-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 078401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.078401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

嵌入 Ag 纳米颗粒层的 DNA 忆阻器

Organic memristive devices based on DNA embedded in silver nanoparticles layer

物理学报.2015, 64(4): 048402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.048402>

基于蒙特卡洛和器件仿真的单粒子翻转计算方法

Calculation of single event upset based on Monte Carlo and device simulations

物理学报.2014, 63(19): 196102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.196102>

两类纳米级非线性忆阻器模型及串并联研究

Two types of nanoscale nonlinear memristor models and their series-parallel circuits

物理学报.2014, 63(12): 128502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.128502>

温度改变对钛氧化物忆阻器导电特性的影响

Influence of temperature change on conductive characteristics of titanium oxide memristor

物理学报.2014, 63(9): 098402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.098402>

横截面积参数对钛氧化物忆阻器导电特性的影响

Influence of the cross section area on the conductive characteristics of titanium oxide memristor

物理学报.2014, 63(4): 048401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048401>

基于蒙特卡洛方法的钛氧化物忆阻器辐射损伤研究*

刘海军 田晓波[†] 李清江 孙兆林 刁节涛

(国防科学技术大学电子科学与工程学院, 长沙 410073)

(2014年8月20日收到; 2014年11月13日收到修改稿)

纳米钛氧化物忆阻器有望成为新一代阻性存储器基本单元并应用于辐射环境中的航天器控制及数据存储系统. 辐射能量, 强度, 方向, 持续时间等要素发生改变均可能对钛氧化物忆阻器受到的辐射损伤构成影响, 然而, 目前尚无相关具体研究. 基于以蒙特卡洛方法为核心的SRIM仿真, 本文针对宇宙射线主体组成部分——质子及 α 射线定量研究了各个辐射要素与钛氧化物忆阻器辐射损伤的关联, 依据器件实测数据研究了辐射要素与导通阻抗, 截止阻抗及氧空缺迁移率等忆阻器主要参数的关系, 进一步利用SPICE仿真讨论了辐射对杂质漂移与隧道势垒共存特性的影响, 从而为评估及降低钛氧化物忆阻器辐射损伤, 提高器件应用于辐射环境的可靠性提供依据.

关键词: 钛氧化物忆阻器, 宇宙射线, 辐射损伤, SRIM

PACS: 84.32.-y, 85.35.-p, 61.80.Jh, 87.55.N-

DOI: 10.7498/aps.64.078401

1 引言

1971年, Chua预测电荷与磁通量之间的关系对应一种基本电路元件, 并命名为忆阻器(memristor)^[1]. 2008年, 世界上首个物理忆阻器——钛氧化物忆阻器诞生于美国惠普实验室^[2]. 该器件是理论忆阻器的一种实现形式, 是具有电荷记忆特性的纳米电路元件. 已报道研究表明, 钛氧化物忆阻器在阻性随机访问存储器(RRAM)^[3,4], 忆阻神经网络^[5,6]等交叉学科领域展现了重要的应用价值, 因此逐渐成为了国内外电路学界研究的热点. 当前研究主要集中在忆阻混沌电路^[7-9], 忆阻器与电阻, 电容及电感等的混合电路特性^[10], 忆阻器模型构建及其应用^[11,12]等方面. Xia等^[13]研究了一种忆阻器实现方法, 利用该方法可以模拟双端或三端忆阻器, 并据此验证了记忆电阻之间的逻辑关系. 王天舒等^[14]研究了忆阻元件与RLC以及二极管的

串并联电路特性. 董哲康等^[15]研究了两类纳米级非线性忆阻器模型及其串并联组合电路, 为忆阻器组合电路的后续研究提供了理论参考.

纳米钛氧化物忆阻器具备小体积, 低功耗, 高存储密度及断电非易失等特性, 因此在RRAM构建中具有不可替代的优势, 该器件有可能成为新一代存储系统的基本单元并应用于航天器数据存储及控制系统中^[16-18]. 然而, 外太空环境中宇宙射线的存在会改变半导体材料及器件的电学特性, 从而对基于忆阻器的阻性存储体系构成辐射损伤, 造成器件对数据存储及运算的失常, 严重威胁航天器工作的可靠性及安全性^[19]. 因此, 有必要研究宇宙射线的辐射对钛氧化物忆阻器导电特性的影响, 从而为评估及降低该类器件的辐射损伤提供依据.

Vujisic等^[16]利用可变电阻模型研究了离子束按照垂直铂电极的方向辐射对钛氧化物忆阻器 $V-I$ 特性的影响, Tong等^[17]将忆阻器分别暴露在伽马射线及铋离子射线中, 并据此研究了器件的耐辐射

* 国家自然科学基金(批准号: 61471377, F011801)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: txb_nudt@163.com

性能. 上述研究表明: 具有一定能量的宇宙射线以辐射形式撞击钛氧化物层将产生新的氧空缺, 导致氧空缺迁移率随之发生变化, 并对器件导通阻抗及截止阻抗造成不可逆性改变, 即辐射损伤. 然而, 垂直于电极方向无法代表宇宙射线所有可能的辐射方向及角度, 并且宇宙射线类型, 强度, 单个射线粒子所携带能量及辐射持续时间等要素与辐射损伤程度直接相关. 目前, 尚无依据实测数据针对氧空缺浓度与迁移率之间关系的具体研究, 影响了氧空缺迁移率的准确性, 从而影响了忆阻器阻抗的测量与确定. 可变电阻模型是一种基本电路模型, 采用该模型限制了对钛氧化物忆阻器导电机理及特性的准确描述. 上述问题的存在制约了钛氧化物忆阻器辐射损伤的相关研究.

据此, 本文针对宇宙射线的主体组成部分——质子及 α 粒子射线对钛氧化物忆阻器辐射损伤展开研究. 基于杂质漂移与隧道势垒共存的混合导电机理模型分析了钛氧化物忆阻器的基本结构及其导电机理. 针对质子及 α 射线研究了辐射能量, 强度, 方向, 角度, 持续时间等要素对忆阻器有效区域辐射损伤的影响, 根据实测数据研究了氧空缺浓度与氧空缺迁移率之间的关系, 并采用杂质漂移与隧道势垒共存的混合导电机理模型进一步研究了宇宙射线辐射对钛氧化物忆阻器导电特性的影响, 从而为评估及降低宇宙射线辐射对钛氧化物忆阻器造成的损伤提供依据.

2 钛氧化物忆阻器基本结构及其导电机理

电压 v , 电流 i , 电荷 q 及磁通量 φ 是四种基本的电路变量. 理论上, 四种变量之间对应六种关系. 1971 年, Chua 研究发现六种关系中 q 及 φ 的关系缺失, 并预测 q 及 φ 之间的关系对应一种基本电路元件^[1]. 进一步的理论研究表明该类器件具有记忆特性, 因此, Chua 将其命名为忆阻器.

由于忆阻器对应 q 及 φ 之间的关系, 因此, 理论上存在两种忆阻器, 分别是荷控及磁控型忆阻器. 对于上述两种类型的器件, q 及 φ 之间的关系分别表述为

$$\varphi = f(q), \quad (1)$$

$$q = f(\varphi). \quad (2)$$

以荷控型忆阻器为例, 将 (1) 式两边同时关于时间 t 进行微分则得到

$$\frac{d\varphi}{dq} = \frac{d\varphi/dt}{dq/dt} = \frac{v(t)}{i(t)} = \frac{df(q)}{dq}. \quad (3)$$

可见, 对于荷控型忆阻器, 器件阻抗受控于流经电荷. 依据电路变量的基本关系, 电荷是电流关于时间的积分, 是记录器件历史状态的变量. 因此, 理论上, 荷控型忆阻器具有记忆特性, 并且记忆性表现在器件阻抗受控于电荷, 磁控型忆阻器基本原理与荷控型忆阻器类似. 首个物理忆阻器^[2]本质上是一种荷控型忆阻器, 此后出现了各种由不同材料, 结构, 制备流程或技术生成的忆阻器^[20-23].

2.1 钛氧化物忆阻器基本结构

Strukov 等^[2]利用光刻及物理气相沉积生成的纳米器件是理论忆阻器的一种典型实现形式, 基本结构如图 1 (a) 所示. 其中, 高浓度杂质层由含大量氧空缺的钛氧化物 TiO_{2-x} 构成, 厚度为 w , 该层初始厚度为 w_0 . 低浓度杂质层由含微量氧空缺的钛氧化物 TiO_{2-x} 构成, 该层厚度为 $D-w$. 氧空缺在钛氧化物中的比例可根据参与化学反应的氧气量确定^[24]. 高浓度杂质层与低浓度杂质层共同构成的部分称为有效区域^[25], 厚度为 D . 器件横截面为矩形, 截面积为 $S = a \times b$. 电极层由金属铂构成, 厚度为 c .

氧空缺可视为一种带正电荷的杂质, 在外加电场作用下发生定向移动. 由于高浓度杂质层与低浓度杂质层可分别视为两个可变电阻, 金属铂电极阻抗可忽略不计, 因此, 忆阻器等效于两个可变电阻 R_{doped} 与 R_{undoped} 串联, 如图 1 (b) 所示. R_{doped} 与 R_{undoped} 分别表示高浓度及低浓度杂质层阻抗.

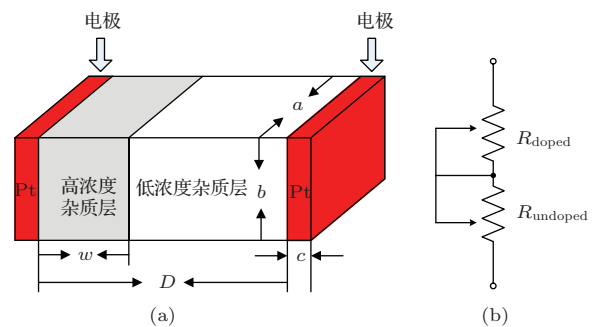


图 1 利用光刻及物理气相沉积方法生成的钛氧化物忆阻器结构及其等效电路 (a) 钛氧化物忆阻器结构; (b) 等效电路

Pickett 等^[26]利用电成型 (electroforming) 方法实现的纳米器件是另一种典型忆阻器, 其基本结构如图 2 (a) 所示. 电成型之前, 铂电极之间的部分是含微量杂质的二氧化钛. 电成型过程如下: 对忆阻器两端电极施加偏置电压 $v_s(t)$, 该电压在 5 ms 内由 0 V 升至 6 V. 电成型过程后, 忆阻器左侧电极与二氧化钛的接触面位置形成一个隧道势垒 (tunnel barrier)^[26], 厚度为 δ . 此外, 部分二氧化钛转变为含氧空缺的钛氧化物, 并且与隧道势垒串联. 形成氧空缺的二氧化钛部分阻抗较低, 因此称为导电通道, 等效阻抗为 R_S . 依据文献^[26], 隧道势垒具有复杂的导电特性, 流经势垒的电流受控于势垒厚度等多个变量, 因此, 图 2 (a) 所示的结构等效于受控电流源 G_{tb} 与定值电阻 R_S 的串联, 如图 2 (b) 所示.

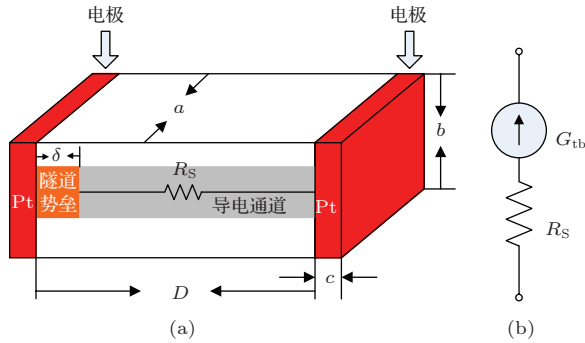


图 2 利用电成型法生成的钛氧化物忆阻器结构及其等效电路 (a) 钛氧化物忆阻器结构; (b) 等效电路

2.2 钛氧化物忆阻器导电机理

依据文献^[27], 利用不同材料或工艺流程制成的忆阻器具备不同导电机理, 例如杂质漂移, 导电细丝形成与断裂, 离子迁移, 势垒效应等, 而不同导电机理在同一个忆阻器中的共存则是器件导电复杂的可能原因之一^[25]. Strukov 等^[2]利用杂质漂移理论揭示了图 1 (a) 所示器件的导电机理.

依据电阻定义式, 一段材料的阻抗 R 与其电阻率 ρ 及长度 L 成正比, 与其横截面积 S 成反比, 即

$$R = \rho \frac{L}{S}. \quad (4)$$

由于高、低浓度杂质层可分别视为两段可变电阻并具有相同横截面积, 而忆阻器有效区域瞬态阻抗等效于高、低浓度杂质层的串联, 因此

$$R_M = \frac{w}{D} R_{ON} + \left(1 - \frac{w}{D}\right) R_{OFF}, \quad (5)$$

其中, R_M 为忆阻器有效区域阻抗, R_{ON} 与 R_{OFF} 分别为导通阻抗与截止阻抗, 即当有效区域分别处于高、低杂质浓度状态时的瞬态阻抗. 当对钛氧化物忆阻器施加偏置电压 $V(t)$ 时, 高浓度杂质层内氧空缺在偏置电压作用下发生定向移动, 导致高浓度杂质层与低浓度杂质层分界面向两端电极漂移, 且反转电源极性导致分界面移动方向反转. 高浓度杂质层厚度随时间变化率与杂质迁移率 μ , R_{ON} 及流经器件电流 $i(t)$ 成正比^[2], 即

$$\frac{dw(t)}{dt} = F(w) \mu \frac{R_{ON}}{D} i(t), \quad (6)$$

其中, $F(w)$ 为窗函数, 定义了杂质漂移中 w 随时间变化率与 w 的函数关系, 当 $F(w) = 1$ 时, (6) 式表示线性杂质漂移.

Pickett 等^[26]利用隧道势垒理论揭示了图 2 (a) 所示器件的导电机理. 研究表明, 钛氧化物与金属电极的两个接触面呈现非对称导电特性, 其中一侧接触面为欧姆接触, 另一侧则为势垒接触, 从而导致器件具备非对称 $V-I$ 特性. 基于矩阵势垒 Simmons 伏安模型, 文献^[26]利用 (7) 至 (9) 式分别描述了流经隧道势垒的电流 i_{tb} 及势垒厚度随时间变化率. 其中, (8) 及 (9) 式分别是当 $i_{tb} > 0$ 及 $i_{tb} < 0$ 时势垒厚度随时间的变化率.

$$i_{tb} = \frac{j_0 A}{\Delta \delta^2} \left\{ \phi_I e^{-B\sqrt{\phi_I}} - (\phi_I + e|v_g| e^{-B\sqrt{\phi_I + e|v_g|}}) \right\}, \quad (7)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = f_{off} \sinh\left(\frac{i}{i_{off}}\right) \times \exp\left[-\exp\left(\frac{\delta - a_{off}}{\delta_c} - \frac{|i|}{b}\right) - \frac{\delta}{\delta_c}\right], \quad (8)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = f_{on} \sinh\left(\frac{i}{i_{on}}\right) \times \exp\left[-\exp\left(-\frac{\delta - a_{on}}{\delta_c} - \frac{|i|}{b}\right) - \frac{\delta}{\delta_c}\right], \quad (9)$$

其中, A 是导电通道横截面积, v_g 是隧道势垒两端电压, e 是基元电荷, 其余参数, 如 B , λ 等均在文献^[26]补充材料中给予了说明. 基于隧道势垒机理的导电过程呈现复杂特性, 具体表现在流经隧道势垒的电流受到多个变量的控制, 并且上述变量之间具有非解析的微积分关系. 隧道势垒理论揭示了器件 $V-I$ 曲线中出现的非对称特性, 并能够较好的符合器件单组实测数据^[28].

文献^[29]构建了一种杂质漂移与隧道势垒并联共存的导电机理模型, 利用该模型验证了杂质漂

移与隧道势垒在钛氧化物忆阻器中共存的可能性. 研究表明, 相对于杂质漂移或隧道势垒机理单独存在, 两者共存的导电机理能够客观反映器件导电的物理规律, 并且揭示忆阻器导电过程出现的不稳定性. 文献[30]在此基础上研究了各个参数对钛氧化物忆阻器导电特性的影响, 并提出了提高器件导电稳定性的方法, 为制备具有优良导电特性的钛氧化物忆阻器提供了依据.

3 辐射对钛氧化物忆阻器导电特性的影响

宇宙空间是一个充满各种宇宙射线的复杂环境. 宇宙射线主要由核子构成, 其中包括约87%的质子, 12%的 α 粒子, 其余大部分是原子核, 电子, γ 射线及超高能微中子. 据此, 质子及 α 射线占宇宙射线的99%, 是宇宙射线的主要组成部分. 当钛氧化物忆阻器作为存储或运算单元处于辐射环境中时, 由于高能粒子的撞击, 部分氧离子被撞离原来的位置并形成新的氧空缺[16], 而氧空缺的增多则导致器件有效区域阻抗不可逆性降低, 造成器件对数据的存储或运算失常, 上述改变可视为辐射损伤. 本文的主要研究对象为质子及 α 粒子对钛氧化物忆阻器的辐射损伤.

航天器在外太空运行时的姿势及位置随时可能发生改变, 宇宙射线则可能来自不同方向的天体, 因此宇宙射线对航天器的辐射来自不同方向及角度. 宇宙射线是具有不同能量的粒子流, 能量变化范围跨越14个数量级, 不同辐射能量及持续时间造成不同辐射损伤. 综合以上分析, 有必要研究辐射类型, 方向, 角度, 能量, 强度及持续时间等要素对钛氧化物忆阻器辐射损伤的影响.

3.1 辐射要素对钛氧化物忆阻器辐射损伤的影响

首先利用基于蒙特卡洛方法的SRIM仿真研究单个入射粒子能量改变对钛氧化物忆阻器辐射损伤的影响. 依据文献[16], 忆阻器参数设置如下: $a = b = 50 \text{ nm}$, $c = 3 \text{ nm}$, $w_0 = 15 \text{ nm}$, $D = 30 \text{ nm}$, 入射粒子数=1000, 入射方向为垂直于右侧的铂电极. 单个粒子能量分别设置为10 keV, 50 keV及100 keV. 高浓度杂质层及低浓度杂质层材料均为 TiO_{2-x} , 其中 x 分别为0.05, 0. 为了与钛氧化

物材料的实测数据相符, TiO_2 的密度设置为 4.23 g/cm^3 [31], TiO_{2-x} 的密度设置为 4.097 g/cm^3 [32], 铂电极密度设置为 21.45 g/cm^3 . 仿真采用的SRIM软件版本为SRIM 2013. 图3至图5给出了质子及 α 粒子入射钛氧化物忆阻器后的运行轨迹. 表1给出了单个粒子具有不同能量的情况下平均每个粒子撞击生成的氧空缺数. 表1数据取自SRIM软件输出文件collision.txt中.

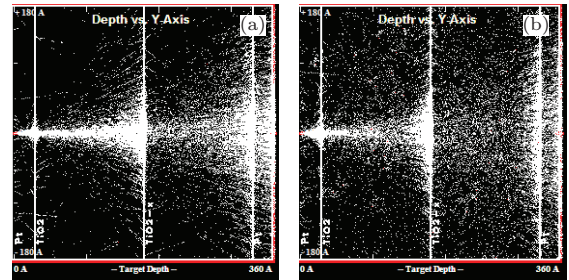


图3 质子及 α 粒子进入钛氧化物忆阻器后的运行轨迹, 单个入射粒子能量为10 keV (a) 质子运行轨迹; (b) α 粒子运行轨迹

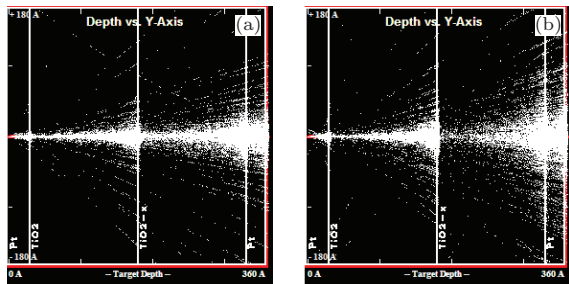


图4 质子及 α 粒子进入钛氧化物忆阻器后的运行轨迹, 单个入射粒子能量为50 keV (a) 质子运行轨迹; (b) α 粒子运行轨迹

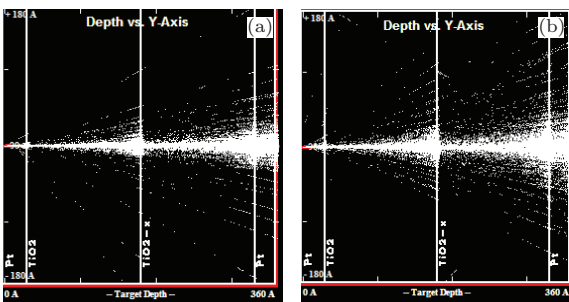


图5 质子及 α 粒子进入钛氧化物忆阻器后的运行轨迹, 单个入射粒子能量为100 keV (a) 质子运行轨迹 (b) α 粒子运行轨迹

表1 不同能量情况下平均每个粒子撞击生成的氧空缺数

单个粒子能量/keV	质子	α 粒子
10	0.9	12.3
50	0.3	3.4
100	0.1	2.6

当宇宙射线辐射钛氧化物忆阻器并产生氧空缺时, 垂直于右侧电极仅是一种特殊的辐射方向. 如图 6 所示, 宇宙射线的辐射方向可细分为: 从左侧、右侧铂电极辐射及从有效区域侧面辐射, 入射角为 θ , $0 \leq \theta < 90^\circ$. 上述方向及角度的划分包括了所有可能的辐射方向.

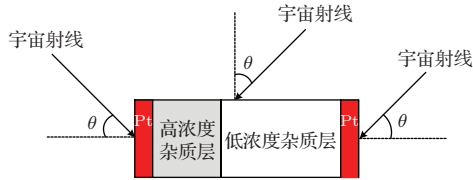


图 6 宇宙射线从不同方向及角度辐射钛氧化物忆阻器示意图

表 2 质子从右侧铂电极辐射情况下单个质子撞击生成的平均氧空缺数

入射角度/ $^\circ$	平均氧空缺数
0	0.9
30	1.1
60	1.9
80	1.7

以下以质子为例研究辐射方向及角度的改变对钛氧化物忆阻器辐射损伤的影响. 设置单个质子能量为 10 keV, 其余忆阻器参数设置保持不变. 图 7 至图 10 给出了质子流按照不同方向及入射角辐射进入忆阻器后的运行轨迹, 表 2 至表 5 对应给

出了平均每个粒子撞击生成的氧空缺数. 表 2 至表 5 的数据来源与表 1 相同.

表 3 质子从左侧铂电极辐射情况下单个质子撞击生成的平均氧空缺数

入射角度/ $^\circ$	平均氧空缺数
0	0.9
30	1.1
60	2.0
80	1.8

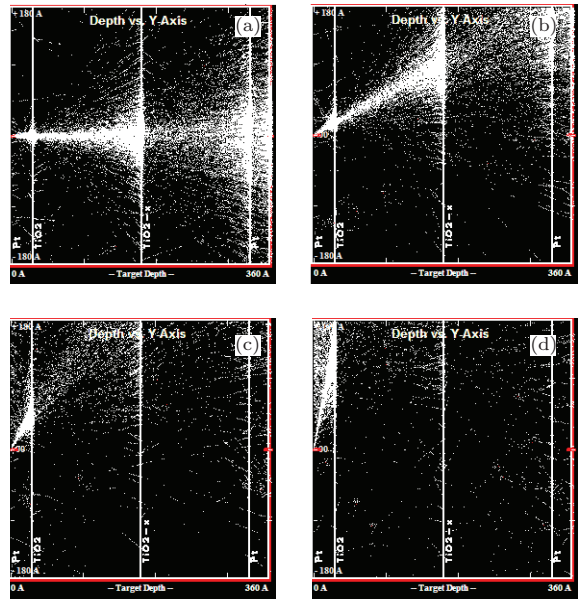


图 7 质子从右侧铂电极辐射钛氧化物忆阻器的运行轨迹图 (a) $\theta = 0^\circ$; (b) $\theta = 30^\circ$; (c) $\theta = 60^\circ$; (d) $\theta = 80^\circ$

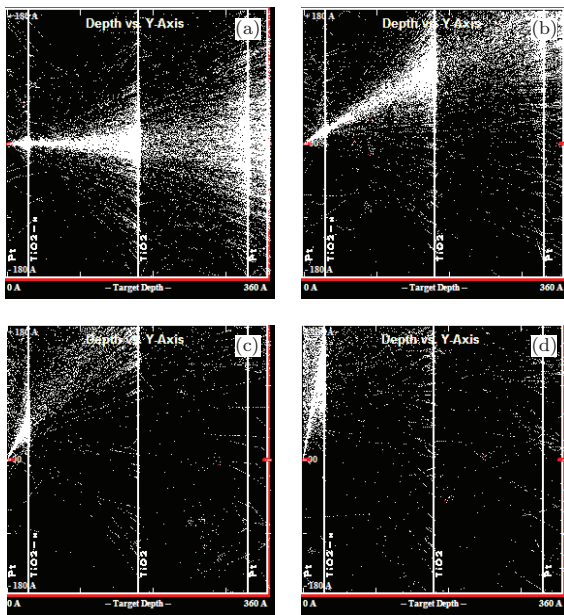


图 8 质子从左侧铂电极辐射钛氧化物忆阻器的运行轨迹图 (a) $\theta = 0^\circ$; (b) $\theta = 30^\circ$; (c) $\theta = 60^\circ$; (d) $\theta = 80^\circ$

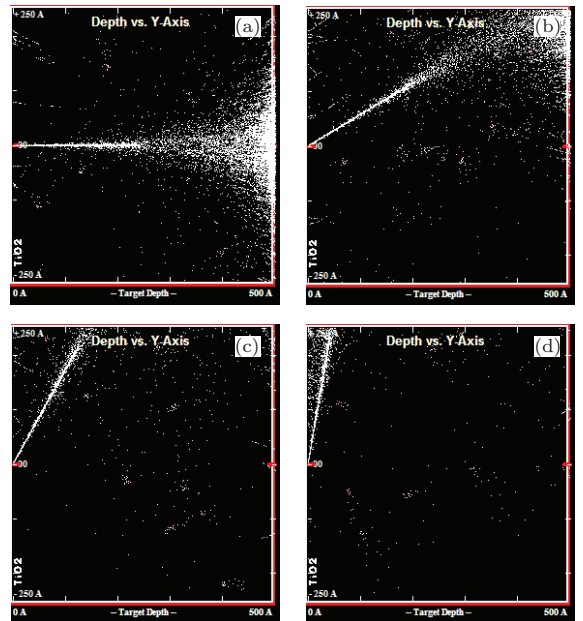


图 9 质子从低浓度杂质层辐射钛氧化物忆阻器的运行轨迹图 (a) $\theta = 0^\circ$; (b) $\theta = 30^\circ$; (c) $\theta = 60^\circ$; (d) $\theta = 80^\circ$

表4 质子从低浓度杂质层辐射情况下单个质子撞击生成的平均氧空缺数

入射角度/(°)	平均氧空缺数
0	1.2
30	1.6
60	2.7
80	2.9

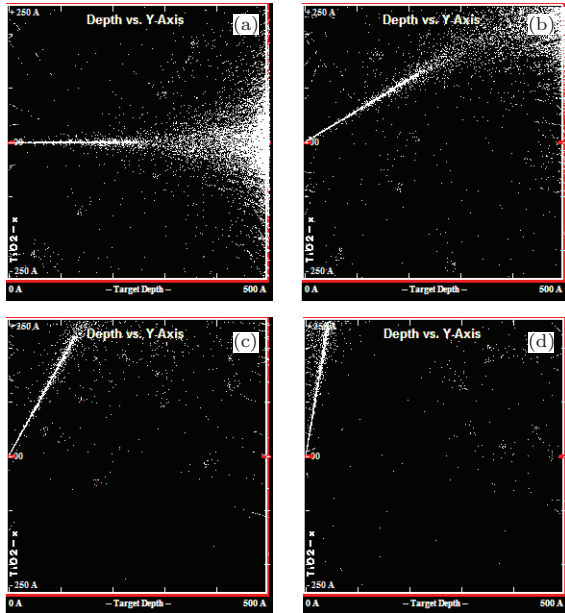


图10 质子从高浓度杂质层辐射钛氧化物忆阻器的运行轨迹图 (a) $\theta = 0^\circ$; (b) $\theta = 30^\circ$; (c) $\theta = 60^\circ$; (d) $\theta = 80^\circ$

表5 质子从高浓度杂质层辐射情况下单个质子撞击生成的平均氧空缺数

入射角度/(°)	平均氧空缺数
0	1.2
30	1.5
60	2.7
80	3.0

根据图3至图5所示的仿真结果及表1所示的数据可知,对于质子或 α 粒子,单个粒子能量越大,则平均单个粒子产生的氧空缺数越少,粒子在忆阻器内的运行轨迹越集中,并趋于一条直线.这是由于单个粒子能量越高,则在忆阻器内部运行距离越短,发生撞击并产生氧空缺的概率越低.相等能量下 α 粒子比质子产生更多氧空缺,大约高一个数量级,这是由于 α 粒子相当于氦核,质子相当于氢核, α 粒子相对于质子而言具有更大质量.

根据图7至图10所示的仿真结果及表2至表5的数据可知,垂直入射并不能产生最多的氧

空缺.当质子从铂电极一侧辐射进入器件内部时,60°入射角对应最多的平均氧空缺数,当质子从有效区域一侧辐射进入器件内部时,80°入射角对应最多的平均氧空缺数.这是由于垂直入射情况下粒子在器件内部运动轨迹最短,相对于斜入射而言粒子撞击生成氧空缺的概率较低.此外,质子从右侧铂电极或左侧铂电极辐射进入器件内部并且入射角相同的情况下,单个质子撞击产生的平均氧空缺数基本一致,但质子从有效区域辐射则单个质子撞击产生更多的平均氧空缺数,这是由于铂电极在质子进入有效区域之前起到一定的阻碍作用,消耗了质子携带的能量.质子从高浓度杂质层与低浓度杂质层辐射并具有相同入射角的情况下,单个质子撞击产生的平均氧空缺数基本一致.

3.2 辐射要素对钛氧化物忆阻器参数的影响

依据电阻率与霍尔效应的关系,电阻率 ρ 的大小决定于载流子浓度 n 和载流子迁移率 μ ,即

$$\rho = \frac{1}{qn\mu}, \quad (10)$$

其中, $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C是单位电子电荷.忆阻器有效区域是一个长方体并包含高、低浓度杂质层.因此,导通阻抗 R_{ON} 及截止阻抗 R_{OFF} 分别为

$$R_{ON} = \frac{1}{qn_{doped}\mu_{doped}} \frac{D}{ab}, \quad (11)$$

$$R_{OFF} = \frac{1}{qn_{undoped}\mu_{undoped}} \frac{D}{ab}, \quad (12)$$

其中, n_{doped} 及 $n_{undoped}$ 分别表示高、低浓度杂质层氧空缺浓度, μ_{doped} 及 $\mu_{undoped}$ 分别表示高、低浓度杂质层氧空缺迁移率.有效区域,高、低浓度杂质层体积分别为

$$V_{mem} = V_{doped} + V_{undoped} = abD, \quad (13)$$

$$V_{doped} = abw, \quad (14)$$

$$V_{undoped} = ab(D - w), \quad (15)$$

其中, V_{mem} 表示有效区域体积, V_{doped} 及 $V_{undoped}$ 分别表示高、低浓度杂质层体积,高浓度杂质层体积初始值为 abw_0 .设定二氧化钛材料的摩尔量与密度分别为 M_{TiO_2} 及 $\rho_{TiO_2_den}$,则每个二氧化钛分子的质量为

$$m_{TiO_2} = \frac{M_{TiO_2}}{N_A}, \quad (16)$$

其中, N_A 为阿伏伽德罗常数. 则每立方米二氧化钛中的 TiO_2 分子数为

$$n_{\text{TiO}_2} = \frac{\rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}}{m_{\text{TiO}_2}} = \frac{N_A \rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}}{M_{\text{TiO}_2}}. \quad (17)$$

对于含氧空缺的钛氧化物 TiO_{2-X} , 氧空缺与二氧化钛分子的数量比例为 X , 因此, TiO_{2-X} 中的氧空缺浓度为

$$n_{\text{vacancy}} = X n_{\text{TiO}_2} = \frac{X N_A \rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}}{M_{\text{TiO}_2}}. \quad (18)$$

因此, 依据 (11), (12), (18) 式, R_{ON} 及 R_{OFF} 分别表述为

$$R_{\text{ON}} = \frac{DM_{\text{TiO}_2}}{qabX_{\text{doped}}N_A\rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}\mu_{\text{doped}}}, \quad (19)$$

$$R_{\text{OFF}} = \frac{DM_{\text{TiO}_2}}{qabX_{\text{undoped}}N_A\rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}\mu_{\text{undoped}}}, \quad (20)$$

其中, X_{doped} 及 X_{undoped} 分别为高、低浓度杂质层的 X 值. 此外, 依据 (18) 式, 高、低浓度杂质层中的初始氧空缺数分别为

$$\begin{aligned} & N_{\text{doped_ini}} \\ &= abw_0 \frac{X_{\text{doped_ini}}N_A\rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}}{M_{\text{TiO}_2}}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} & N_{\text{undoped_ini}} \\ &= ab(D - w_0) \frac{X_{\text{undoped_ini}}N_A\rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}}{M_{\text{TiO}_2}}, \end{aligned} \quad (22)$$

其中, $X_{\text{doped_ini}}$ 及 $X_{\text{undoped_ini}}$ 分别为高、低浓度杂质层中 X 的初始值. 依据表 1 至表 5, 随着宇宙射线的辐射, 钛氧化物忆阻器有效区域将产生新的氧空缺. 假设按照某个辐射方向入射的某种宇宙射线每秒钟辐射的粒子数量为 N_p , 平均每个粒子撞击所产生的氧空缺数为 N_{aver} , 辐射持续时间为 T 秒, 则入射粒子在时间 T 内所产生的总氧空缺数量为

$$N_{\text{total}} = TN_p N_{\text{aver}}. \quad (23)$$

为了便于简化分析计算过程, 假设宇宙射线撞击所产生的氧空缺在有效区域中均匀分布, 则高、低浓度杂质层中新增的氧空缺数分别为

$$N_{\text{doped_new}} = \frac{w_0}{D} TN_p N_{\text{aver}}, \quad (24)$$

$$N_{\text{undoped_new}} = (1 - \frac{w_0}{D}) TN_p N_{\text{aver}}. \quad (25)$$

因此, 经过辐射后高、低浓度杂质层中氧空缺浓度分别表示为 $n_{\text{doped_now}}$ 及 $n_{\text{undoped_now}}$:

$$n_{\text{doped_now}}$$

$$= \frac{X_{\text{doped_ini}}N_A\rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}}{M_{\text{TiO}_2}} + \frac{TN_p N_{\text{aver}}}{abD}, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} & n_{\text{undoped_now}} \\ &= \frac{X_{\text{undoped_ini}}N_A\rho_{\text{TiO}_2\text{-den}}}{M_{\text{TiO}_2}} + \frac{TN_p N_{\text{aver}}}{abD}. \end{aligned} \quad (27)$$

文献 [16] 针对氧空缺浓度发生改变将氧空缺迁移率分别设置为 $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, $0.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, $0.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$. 上述数据的设置参考了文献 [2] 并体现了氧空缺迁移率随氧空缺浓度的增大而减小的趋势. 然而, 以上数据的设置并无实验依据, 影响了模型运算及后续研究的准确性. 如表 6 所示, 本文根据文献 [33] 给出的 TiO_{2-X} 电阻率与 X 取值的实测数据分析了氧空缺浓度与氧空缺迁移率的关系, 并采用依据实测数据得到的氧空缺迁移率作为后续研究的参数.

表 6 第 1, 2 列给出了四组钛氧化物电阻率 $\rho_{\text{TiO}_{2-X}}$ 实测数据. 表 6 第 3 列给出了利用 (18) 式计算得到的氧空缺浓度, 第 4 列给出了利用 (10) 式计算得到的氧空缺迁移率.

表 6 钛氧化物电阻率与氧空缺浓度实测数据

X	$\rho_{\text{TiO}_{2-X}}$ / $\Omega \cdot \text{m}$	氧空缺浓度 / m^{-3}	氧空缺迁移率 / $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$
0.27	26.00	8.61×10^{27}	2.79×10^{-11}
0.16	190.00	5.10×10^{27}	6.45×10^{-12}
0.09	310.00	2.87×10^{27}	7.03×10^{-12}
0.03	1010.00	9.56×10^{26}	6.47×10^{-12}

根据表 6 所示的数据, 当 $X = 0.27$ 时, 氧空缺浓度及氧空缺迁移率均较高, 当 X 下降至 0.16 以下, 随着 X 值的减小, 氧空缺浓度不断降低, 然而氧空缺迁移率则保持稳定. 根据上述分析, 当 $X \leq 0.16$ 时, 氧空缺迁移率约为三组数据的平均值 $6.65 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 辐射对氧空缺迁移率的影响可以忽略. 当 $X > 0.16$ 时, 氧空缺迁移率逐渐增大.

为了定量说明辐射要素发生改变对钛氧化物忆阻器导通阻抗, 截止阻抗及氧空缺迁移率等主要参数的影响, 表 7 列举了四组辐射数据. 表 7 的计算原理如下: 假设射线按照恒定强度持续辐射器件, 将 (26), (27) 式代入 (18) 式则得到辐射后氧空缺与二氧化钛分子的数量比例, 再将该计算结果代入 (19), (20) 式则得到辐射后有效区域的导通及截止阻抗. 计算过程中设

定 $X_{\text{doped_ini}} = 0.16$, $X_{\text{undoped_ini}} = 3 \times 10^{-4}$, $M_{\text{TiO}_2} = 0.07988 \text{ kg/mol}$, 单个粒子能量为 10 keV, 其余参数设置与图 3 至图 5 所示的仿真参数设置一致. 依据 (5), (19), (20) 式, 辐射发生

前 $R_{\text{ON}} = 2.21 \times 10^9 \Omega$, $R_{\text{OFF}} = 1.18 \times 10^{12} \Omega$, $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = 533.33$. 由于辐射前高、低浓度杂质层的氧空缺浓度均低于 $5.10 \times 10^{27}/\text{m}^3$, 因此氧空缺迁移率均设置为 $6.65 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

表 7 辐射要素改变对钛氧化物忆阻器主要参数的影响

类型	方向	角度/(°)	强度/ s^{-1}	时间	R_{ON}/Ω	R_{OFF}/Ω	$R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$
质子	左侧电极	$\theta = 0$	$1 \times 10^3/\text{s}^{-1}$	1 min	4.62×10^8	1.55×10^{10}	33.47
质子	左侧电极	$\theta = 0$	$1 \times 10^3/\text{s}^{-1}$	1 d	2.58×10^6	2.59×10^6	1.01
α 粒子	有效区域	$\theta = 80$	$1 \times 10^4/\text{s}^{-1}$	1 min	1.64×10^7	1.70×10^7	1.03
α 粒子	有效区域	$\theta = 80$	$1 \times 10^4/\text{s}^{-1}$	30 d	392.84	392.84	1.00

依据表 7, 当强度为 $10^3/\text{s}$ 的质子流从左侧电极位置按照入射角 $\theta = 0^\circ$ 辐射进入忆阻器并持续 1 min 后, R_{ON} 由 $2.21 \times 10^9 \Omega$ 降低为 $4.62 \times 10^8 \Omega$, R_{OFF} 由 $1.18 \times 10^{12} \Omega$ 降低为 $1.55 \times 10^{10} \Omega$, $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ 由 533.33 降低为 33.47. 强度为 $10^4/\text{s}$ 的 α 射线从有效区域位置按照入射角 $\theta = 80^\circ$ 辐射进入忆阻器并持续 30 d 时间后, 导通阻抗及截止阻抗均降低为 392.84Ω , $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ 降低为 1.00.

表 7 所示的四组数据仅是示例, 并不包括所有可能的情况. 如表 7 所示, 当钛氧化物忆阻器暴露在外太空环境中时, 持续的辐射会降低 R_{OFF} 及 R_{ON} , 并降低 $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$. 辐射强度或持续时间增大将导致辐射损伤加重, 辐射类型, 方向及角度同样对辐射损伤构成影响. 当 R_{ON} 与 R_{OFF} 下降幅度较大, 并且 $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ 接近 1 时, 忆阻器的高、低浓度杂质层均含有大量由宇宙射线辐射撞击所产生的氧空缺, 此时器件失去电荷记忆性并退化为普通电阻.

3.3 辐射损伤对杂质漂移与隧道势垒共存特性的影响

依据混合导电机理模型 [30], 含微量氧空缺的二氧化钛与隧道势垒并联共存于有效区域内部. 依据本文 3.1 及 3.2 节的研究, 随着宇宙射线对忆阻器的持续辐射, 含微量氧空缺的二氧化钛部分将逐渐转化为普通电阻, 并且其阻抗值在辐射的作用下不断降低, 因此, 流经隧道势垒及导电通道的电流逐渐减弱, 大部分电流将流经具有较低阻抗的钛氧化物部分. 据此可知, 随着宇宙射线的持续辐射, 杂质漂移与隧道势垒的共存最终将转变为低阻抗电阻与隧道势垒的并联, 隧道势垒支路被短路.

以下采用 PSPICE 10.5 仿真软件对以上分析结论进行验证, 依据表 7 设置辐射前 $R_{\text{ON}} = 2.21 \times 10^9 \Omega$, $R_{\text{OFF}} = 1.18 \times 10^{12} \Omega$, 辐射后 $R_{\text{ON}} = R_{\text{OFF}} = 392.84 \Omega$. $a = b = 50 \text{ nm}$, $c = 3 \text{ nm}$, $w_0 = 15 \text{ nm}$, $D = 30 \text{ nm}$, 辐射类型为 α 射线, 辐射强度 = $10^4/\text{s}$, 辐射方向为有效区域, 入射角 $\theta = 80^\circ$. 单个 α 粒子的能量设置为 10 keV. 依据文献 [30] 设置隧道势垒及偏置电压相关参数. 仿真时间长度为 18 s, 仿真最大步长为 0.1 ms, 电压绝对精度设置为 $v_{\text{ntol}} = 10^{-7} \text{ V}$, 电流绝对精度设置为 $i_{\text{abstol}} = 1 \text{ A}$. 仿真结果如图 11 所示.

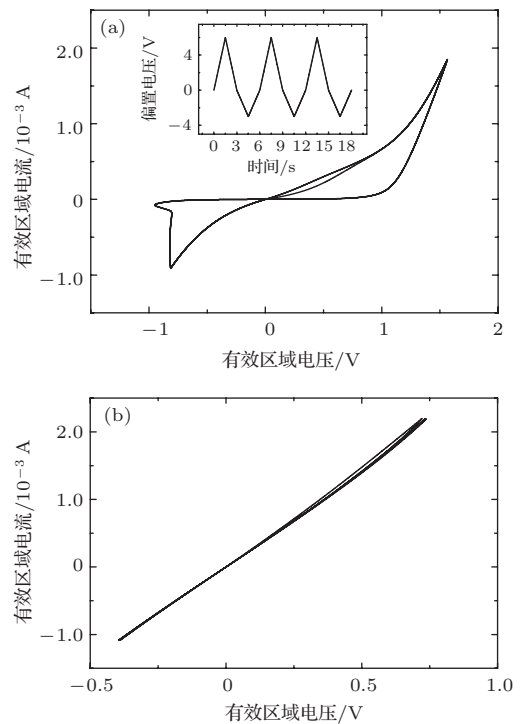


图 11 杂质漂移与隧道势垒并联共存下钛氧化物忆阻器 V-I 特性 (a) 辐射前忆阻器 V-I 特性 (插图表示对忆阻器施加的偏置电压); (b) 强度为 $10^4/\text{s}$ 的 α 射线从有效区域方向按照入射角 $\theta = 80^\circ$ 辐射并持续 30 d 后的忆阻器 V-I 特性

图 11(a) 中插图表示对忆阻器施加的偏置电压. 依据图 11(a), 辐射前忆阻器 $V-I$ 曲线符合隧道势垒与钛氧化物并联共存的典型导电特性. 然而由于 α 射线的持续辐射, 钛氧化物中产生大量氧空缺陷并造成该部分阻抗不可逆降低, 受到辐射后的忆阻器等价于隧道势垒与阻抗为 392.84Ω 的定值电阻并联, 隧道势垒被短路, 器件失去辐射前所具有的电荷记忆特性, 在相同偏置电压下器件呈现出与定值电阻类似的 $V-I$ 特性, 如图 11(b) 所示.

4 结 论

基于以蒙特卡洛方法为核心的 SRIM 仿真定量研究了宇宙射线类型, 强度, 能量, 方向, 角度及持续时间等辐射要素对钛氧化物忆阻器辐射损伤的影响, 研究表明相对于质子辐射, α 射线在忆阻器有效区域方向, 尤其是斜入射方向的辐射应作为重点防范对象. 基于 SPICE 研究了辐射对杂质漂移与隧道势垒共存特性的影响, 研究表明忆阻器在宇宙射线的持续辐射下逐渐退化为低阻抗电阻从而失去电荷记忆特性. 上述结论为评估及降低钛氧化物忆阻器辐射损伤及提高器件应用于外太空辐射环境的可靠性提供了依据.

参考文献

- [1] Chua L O 1971 *IEEE Trans. Circ. Th.* **18** 507
- [2] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [3] Shen W C, Tseng Y H, Chih Y D, Lin C J 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **32** 1650
- [4] Ho Y, Huang G M, Li P 2011 *IEEE Trans. Circuits Syst. I, Reg. Papers* **58** 724
- [5] Cantley K D, Subramaniam A, Stiegler H J, Chapman R A, Vogel E M 2011 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **10** 1066
- [6] Pershin Y V, Fontaine S L, Ventra M D 2009 *Phys. Rev. E* **80** 021926
- [7] Bao B C, Liu Z, Xu J P 2010 *Electron. Lett.* **46** 237
- [8] Sun J W, Shen Y, Yin Q, Xu C J 2013 *Chaos* **23** 013140
- [9] Buscarino A, Fortuna L, Frasca M, Gambuzza L V 2012 *Chaos* **22** 023136
- [10] Liu H J, Li Z W, Bu K, Sun Z L, Nie H S 2014 *Chin. Phys. B* **23** 048401
- [11] Wang F Z, Helian N, Wu S, Yang X, Guo Y, Lim G, Rashid M M 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07E317
- [12] Prodromakis T, Boon P P, Papavassiliou C, Toumazou C 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 3099
- [13] Xia Q F, Pickett M D, Yang J J, Li X, Wu W, Ribeiro G M, Williams R S 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2660
- [14] Wang T S, Zhang R D, Guan Z, Ba K, Zu Y X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 178101 (in Chinese) [王天舒, 张瑞德, 关哲, 巴柯, 俎云霄 2014 物理学报 **63** 178101]
- [15] Dong Z K, Duan S K, Hu X F, Wang L D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 128502 (in Chinese) [董哲康, 段书凯, 胡小方, 王丽丹 2014 物理学报 **63** 128502]
- [16] Vujisic M, Stankovic K, Marjanovic N, Osmokrovic P 2010 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57** 1798
- [17] Tong W M, Yang J J, Kuekes P J, Stewart D R, Williams R S, DeIono E, King E E, Wiczak S C, Looper M D, Osborn J V 2010 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57** 1640
- [18] Hughart D R, Lohn A J, Mickel P R, Dalton S M, Dodd P E, Shaneyfelt M R, Silva A I, Bielejec E, Vizkelethy G, Marshall M T, McLain M L, Marinella M J 2013 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60** 4512
- [19] Cong Z C, Yu X F, Cui J W, Zheng Q W, Guo Q, Sun J, Wang B, Ma W Y, Ma L Y, Zhou H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 086101 (in Chinese) [丛忠超, 余学峰, 崔江维, 郑齐文, 郭旗, 孙静, 汪波, 马武英, 玛丽娅, 周航 2014 物理学报 **63** 086101]
- [20] Nadine G H, Hamadani B, Dunlap B, Suehle J, Richter C, Hacker C, Gundlach D 2009 *IEEE Electron Device Lett.* **30** 706
- [21] Torrezan A C, Strachan J P, Ribeiro G M, Williams R S 2011 *Nanotechnology* **22** 485203
- [22] Michelakis K, Prodromakis T, Toumazou C 2010 *Micro & Nano Letters* **5** 91
- [23] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, Ventra M D, Basov D N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 043503
- [24] Yang J J, Miao F, Pickett M D, Ohlberg D A A, Stewart D R, Lau C N, Williams R S 2009 *Nanotechnology* **20** 215201
- [25] Yang J J, Pickett M D, Li X M, Ohlberg D A A, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature Nanotech.* **3** 429
- [26] Pickett M D, Strukov D B, Borghetti J L, Yang J J, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 074508
- [27] Huang D, Wu J J, Tang Y H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 038401
- [28] Abdalla H, Pickett M D International Symposium on Circuits and Systems May 15–18, 2011 *Rio de Janeiro, Brazil*, p1832
- [29] Tian X B, Xu H, Li Q J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 088502
- [30] Tian X B, Xu H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 068401
- [31] Kim M H, Baek S B, Paik U 1998 *Journal of the Korean Physical Society* **32** 1127
- [32] Minnear W P, Bradt R C 1980 *J. Amer. Ceramic Soc.* **63** 485
- [33] Ju Y F, Wang M H, Wang Y L, Wang S H, Fu C F 2013 *Advances in Condensed Matter Physics* **2013** 365475

Research on radiation damage in titanium oxide memristors by Monte Carlo method*

Liu Hai-Jun Tian Xiao-Bo[†] Li Qing-Jiang Sun Zhao-Lin Diao Jie-Tao

(School of Electronic Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 20 August 2014; revised manuscript received 13 November 2014)

Abstract

Nano titanium oxide memristor is expected to be the basic cell of a new generation of resistive memory and applied in the control and data storage systems of spacecrafts that work in a radiation environment. The changes of radiation key factors, such as energy, intensity, direction, and duration etc. probably have an influence on the radiation damage of the titanium oxide memristor. However, there has been no relatively detailed research of it. Based on the SRIM simulation, with the Monte Carlo method used as its core, the main part of cosmic rays—proton and alpha rays and the relevance between the key factors and radiation damage in titanium oxide memristor are quantitatively studied. According to the experimental data, the relations between key factors and R_{ON} , R_{OFF} , the mobility of oxygen vacancies are analyzed. We find that the mobility of oxygen vacancies increases abruptly when the ratio between oxygen vacancies and titanium oxide molecules is greater than 0.16. Moreover, compared with proton radiation, the alpha particle radiation going into the active region in titanium oxide memristor, especially at an oblique incidence angle may cause a greater damage to the device and should be strictly avoided, and the radiation damage increases as the intensity and duration of the radiation are raised. SPICE simulations are further utilized to show the influence of radiation on the characteristics of the coexistence of dopant drift and the tunnel barrier. We also find that the titanium oxide memristor device will gradually turn into a normal resistor with a low resistance and lose its charge-memory ability after persistent radiations. This work provides support for evaluating and reducing radiation damage for titanium oxide memristors, so as to improve the reliability of the device in radiation environment.

Keywords: titanium oxide memristor, cosmic rays, radiation damage, SRIM

PACS: 84.32.-y, 85.35.-p, 61.80.Jh, 87.55.N-

DOI: [10.7498/aps.64.078401](https://doi.org/10.7498/aps.64.078401)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61471377, F011801).

[†] Corresponding author. E-mail: txb_nudt@163.com