

07

Исследование влияния материала контакта мемристора на его устойчивость к деградации при циклических переключениях

© Ю.В. Храповицкая, Н.Е. Маслова, Ю.В. Грищенко,
В.А. Демин, М.Л. Занавескин

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва
E-mail: 1crom@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 ноября 2013 г.

Исследована устойчивость мемристора на основе оксида титана с контактами из золота и платины к деградации. Показано, что использование золота вместо платины в качестве контакта существенно увеличивает его устойчивость к деградации при многократной перезаписи значений сопротивления. Впервые в России получен мемристор на основе оксида титана, обладающий высокой устойчивостью к процессу циклического резистивного переключения (до 3000 циклов).

В настоящее время ведутся активные разработки по технологической реализации мемристора — элемента, сочетающего в себе функции вычислений и памяти, — а также конкретных устройств на их основе. Мемристивный эффект был обнаружен для различных материалов, как органических, так и неорганических. Наибольший интерес привлекли такие материалы, как TiO_x , NiO_x , CuO_x , HfO_x [1,2], однако наилучших результатов исследователям удалось добиться для неорганического мемристора, изготовленного на основе оксида титана [2].

Неорганический мемристор на основе оксида титана представляет собой тонкую пленку, состоящую из 2 слоев — изолирующего слоя диоксида титана и относительно хорошо проводящего слоя оксида титана TiO_x , обедненного кислородом [1]. Пленка расположена между 2 тонкими (несколько единиц–десятков нанометров) металлическими электродами. При подаче „–“ напряжения на контакт к слою диоксида титана TiO_2 вследствие дрейфа ионов кислорода в слой обедненного оксида титана TiO_x электрическое сопротивление слоя диоксида титана

уменьшается более чем на порядок. При этом после отключения напряжения изменения в ячейке сохраняются. Смена полярности подаваемого напряжения переключает состояние ячейки, причем в теории число таких переключений не ограничено. Однако следует заметить, что получение стабильного элемента, способного выдержать большое число циклических переключений без изменения заявленных значений сопротивления, является довольно непростой задачей.

Как показывают многочисленные исследования, характеристики мемристора определяются в первую очередь архитектурой слоев и материалами элемента [1]. В частности, сложный малоизученный эффект мемристивного переключения зависит от материала контактов [2]. В настоящее время в России по исследованиям мемристора на основе оксида титана представлены лишь данные, отражающие обнаружение мемристивного эффекта в структурах на основе оксида титана, а также теоретическое моделирование функционирования данного элемента в различных электронных схемах [3–5]. Поэтому целью данной работы было получить стабильный мемристор, способный переключаться в большом количестве циклов.

Для изготовления мемристора на основе оксида титана был использован метод импульсного лазерного осаждения (Neosera PLD Systems). Данный метод был выбран вследствие ряда его преимуществ по сравнению с другими, наиболее распространенными методами получения мемристоров [6–10]. Так, к числу основных преимуществ метода импульсного лазерного осаждения относятся, прежде всего, высокая степень соответствия катионной стехиометрии формируемых пленок составу материала мишени и возможность гибкого варьирования стехиометрии формируемых пленок, что вызывает серьезные трудности во многих других методах и особенно важно при осаждении многокомпонентных материалов. Также метод импульсного лазерного осаждения характеризуется весьма высокой для тонкопленочных методов скоростью напыления и высокой морфологической однородностью формируемой пленки.

Для исследования была изготовлена структура, состоящая из 2 слоев (активная область мемристора) — слой обедненного оксида титана TiO_x и слой диоксида титана TiO_2 , — расположенных между двумя металлическими электродами. Слои нижнего контакта, обедненного оксида титана TiO_x и диоксида титана TiO_2 были выращены в виде сплошных пленок. При этом формирование верхнего контакта проводилось с

использованием маски, обеспечивающей получение матрицы контактов на одной слоистой структуре размерностью 16×20 элементов с диаметром $130 \mu\text{m}$.

В качестве подложки для формирования слоистой структуры мемристора использовалась *p*-легированная монокристаллическая кремниевая пластина с ориентацией (100). Размер образца составлял $10 \times 10 \text{ mm}$. Для изготовления активной области мемристора использовалась твердотельная мишень диоксида титана TiO_2 , а для изготовления контактов — твердотельная мишень золота Au или платины Pt. Распыление мишеней проводилось под действием излучения лазера KrF с длиной волны 248 nm , плотность энергии излучения на мишени составляла не менее 2 J/cm^2 . Формирование слоев контактов, а также слоя обедненного оксида титана TiO_x проходило в вакууме при давлении в камере не хуже $1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, а формирование слоя диоксида титана — в атмосфере кислорода при давлении $4 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$. Рост всех слоев мемристора производился при комнатной температуре.

Стехиометрия полученных пленок определялась методом резерфордовского обратного рассеяния (на основе ускорителя HVEE AN-2500 типа Ван-дер-Графа). Для этого были изготовлены образцы с отдельно выращенными слоями обедненного оксида титана TiO_x и диоксида титана TiO_2 на кремниевых подложках. В методе резерфордовского обратного рассеяния использовались ионы гелия с энергией 1.7 MeV , при этом угол влета иона гелия составлял 0° относительно нормали к поверхности исследуемого образца. В результате измерений было установлено, что $x = 1.6$ для слоя обедненного оксида титана и $x = 2$ для слоя диоксида титана.

Рельеф поверхности сформированной слоистой структуры, состоящей из нижнего золотого контакта, обедненного оксида титана TiO_x ($x = 1.6$) и диоксида титана TiO_2 , был исследован методом атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima NT-MDT, зонды NSC21/leverA (25 kHz , 1 N/m) MicroMasch). Полученное значение среднеквадратичного отклонения высоты (RMS) составляет 1.4 nm для анализируемой области поверхности образца размером $1 \times 1 \mu\text{m}$ (рис. 1). При этом для области размером $100 \times 100 \mu\text{m}$ RMS составляет 1.5 nm , что свидетельствует о том, что пленки являются равномерными и сплошными на всей площади образца. Полученные значения RMS соответствуют опубликованным результатам исследований морфологии пленок диоксида титана [11].

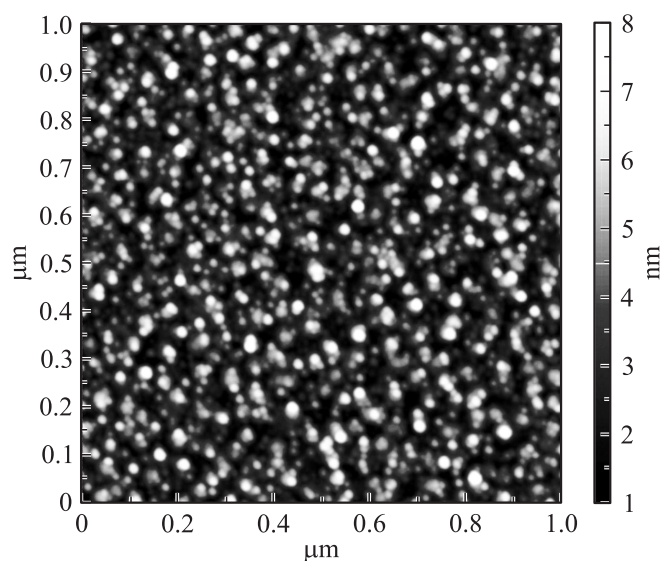


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности слоистой структуры, состоящей из нижнего золотого контакта, слоя обедненного оксида титана TiO_x ($x = 1.6$) и слоя диоксида титана TiO_2 .

На первом этапе исследовались образцы с платиновыми контактами. При этом выбор платины в качестве материала контактов был обусловлен повсеместным использованием данного материала мировыми исследовательскими центрами для мемристоров на основе оксида титана [1,6,10,12]. Для таких образцов исследовалось влияние толщин слоев мемристора на его электрические характеристики. Толщины слоев диоксида титана и обедненного оксида титана изменялись в диапазоне от 3 до 30 nm для слоя TiO_2 и от 10 до 60 nm для слоя TiO_x ($x = 1.6$). Для этих образцов был обнаружен мемристивный эффект и достигнуто соотношение максимального значения сопротивления к минимальному 100, однако образцы с платиновыми контактами быстро деградировали и в среднем через 10 циклов переключения вырождались в обычные резисторы.

Вследствие этого используемый материал контактов мемристора был изменен с платины на золото. При этом архитектура активной об-

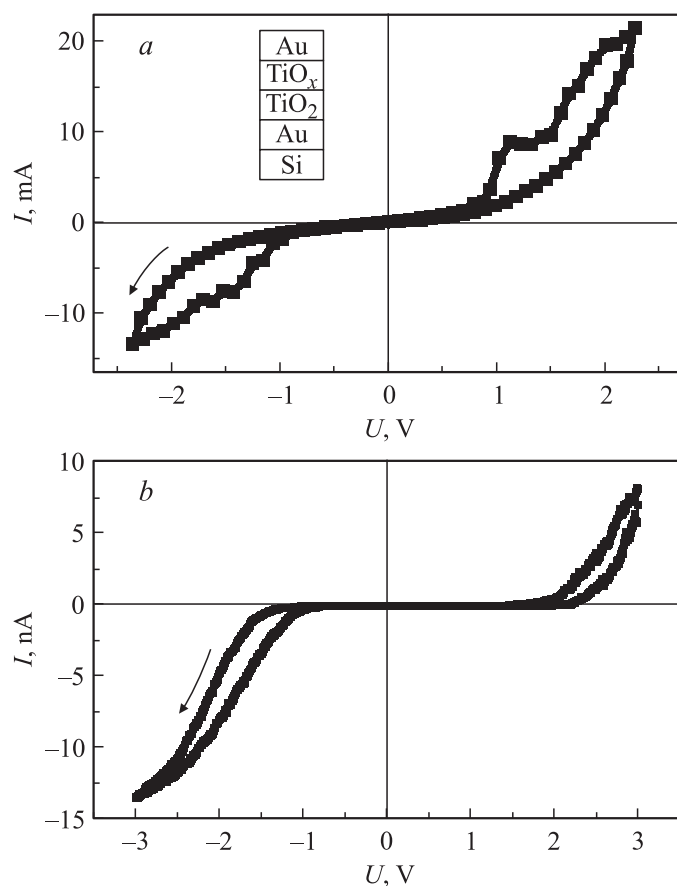


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика мемристора на основе оксида титана: a — площадь верхнего контакта — 0.013 mm^2 ; b — площадь верхнего контакта — не более 100 nm^2 .

ласти мемристора была выбрана на основе исследований мемристоров с платиновыми контактами: толщина каждого слоя из активной области мемристора составляла 30 nm , а толщины золотых контактов — 40 nm .

Слой оксида титана с контактами из золота также проявили мемри- стивный эффект. При этом переключение происходило в биполярном

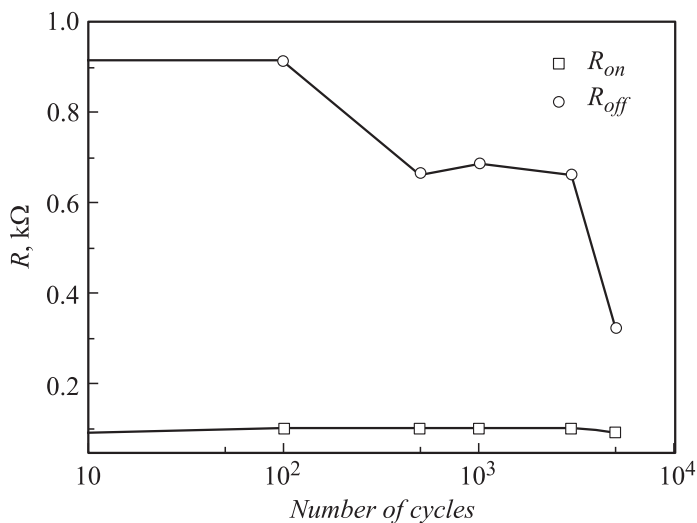


Рис. 3. Зависимость величины сопротивления мемристора от количества циклов его переключения (площадь верхнего контакта — 0.013 mm^2).

режиме: для переключения элемента требовалось изменение полярности прикладываемого к нему напряжения. Полученная ВАХ мемристора представлена на рис. 2, а. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием генератора и анализатора сигналов (NI PXIe-1075 National Instrument) и зондовой станции (Cascade Microtech PM5), обеспечивающей непосредственное подключение к исследуемым элементам. В ходе проведения измерений ВАХ, а также зависимостей величины значений сопротивления мемристора от количества циклов их переключения, к элементам прикладывалось напряжение в диапазоне от -2.3 до 2.3 V с шагом 100 mV . Время обхода петли составляло 30 s . Напряжение переключения для полученного образца мемристора составляет $\pm 2.3 \text{ V}$. При этом полученное сопротивление элемента в низкоомном состоянии (R_{on}) около 90Ω , а в высокоомном (R_{off}) — около 900Ω .

С целью исследования возможности дальнейшей интеграции мемристора с современной микроэлектроникой была проведена качественная оценка работоспособности полученного элемента с площадью контакта

менее 100 nm^2 . Для этого ВАХ измерялась методом сканирующей зондовой микроскопии с использованием проводящей пленки зонда в качестве верхнего контакта элемента (зонды CSG10/Pt NT-MDT). Полученная зависимость также демонстрирует мемристивный эффект (рис. 2, *b*).

На рис. 3 представлена зависимость значений сопротивления мемристора от числа циклов переключения. При первых переключениях мемристора отношение максимального значения сопротивления к минимальному составляло 10. К 100-му переключению эта величина уменьшилась до 8, а после 1000-го переключения составляла не менее 6 (5000 переключений — 3). При этом, как и в случае мемристора с платиновыми контактами, после большого числа переключений наблюдается уменьшение максимального значения сопротивления элемента. Большая устойчивость к количеству циклов переключения для мемристоров с золотыми контактами может быть связана с меньшей диффузией кислорода сквозь пленку золота по сравнению с платиной [2].

Таким образом, впервые в России был получен мемристор на основе оксида титана, обладающий высокой устойчивостью к процессу циклического резистивного переключения. Проведенные исследования показали, что отношение максимального значения сопротивления элемента к минимальному слабо изменяется для числа переключений до $3 \cdot 10^3$. Такие элементы могут лечь в основу технологии создания инновационных электронных устройств: энергонезависимых модулей памяти, программируемых логических интегральных схем и нейрочипов нового поколения.

Список литературы

- [1] Wong H.S.P., Heng-Yuan L., Shimeng Y. // Proc. IEEE. 2012. V. 100. N 6. P. 1951–1970.
- [2] Akinaga H., Shima H. // Proc. IEEE. 2010. V. 98. N 12. P. 2237–2251.
- [3] Хачикян А.Э., Спиридонов А.А., Харламов Р.В. // 55-я Научная конференция МФТИ. 2012. С. 16–18.
- [4] Коноплев Б.Г., Ковалев А.В., Кальсков В.В. // Fundamental research. 2012. N 11. P. 412–415.
- [5] Ковалев А.В., Малюков С.П., Пермяков Н.В. // Fundamental research. 2012. N 11. P. 406–411.

- [6] *Yang J.J., Pickett M.D., Li X.* // Nature nanotechnology. 2008. V. 3. N 7. P. 429–433.
- [7] *Prodromakis T., Michelakisy K., Toumazou C.* // Circuits and Systems (ISCAS). Proceedings of 2010 IEEE International Symposium. 2010. P. 1520–1522.
- [8] *Gale E.M., Adamatzky A., de Lacy Costello B.* // RSC Younger Members Symposium. 2012.
- [9] *Choi B.J., Jeong D.S., Kim S.K.* // J. Appl. Phys. 2005. N 98. P. 033 715(1–10).
- [10] *Yoon K.J., Lee M.H., Kim G.H.* // Nanotechnology. 2012. V. 23. N 18. P. 185 202(1–8).
- [11] *Liu X., Yin J., Liu Z.G.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 174. P. 35–39.
- [12] *Pickett M.D., Strukov D.B., Borghetti J.L.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 074 508(1–6).