

## Влияние толщины слоев $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ на их мемристорные свойства

© А.В. Емельянов,<sup>1</sup> В.А. Демин,<sup>1,2</sup> И.М. Антропов,<sup>1</sup> Г.И. Целиков,<sup>1</sup> З.В. Лаврухина,<sup>1</sup> П.К. Кашкаров<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт,  
141700 Долгопрудный, Московская область, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

e-mail: emelyanov.andrey@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 февраля 2014 г.)

Исследовано влияние толщины слоев гетероструктуры  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  на ее мемристорные свойства. Методом оже-спектроскопии определена зависимость показателя стехиометрии изготовленных слоев от их толщины. Зависимость отношения сопротивлений в высоко- и низкоомном состояниях  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  мемристорного элемента от толщины его слоев имеет немонотонный характер. Наибольшее значение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} = 200$  получено при одинаковой толщине слоев  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$ , равной 30 nm.

### Введение

В последние годы пристальное внимание научной общественности и промышленности привлекают нейроморфные устройства на основе мемристоров (элемент, сопротивление которого изменяется при приложении внешнего поля) благодаря потенциальной возможности физической реализации с их помощью искусственных нейронных сетей, способных к одновременным запоминанию и параллельной обработке информации [1]. Наличие мемристорных свойств было обнаружено в таких материалах, как  $\text{ZnO}$  [2],  $\text{SiO}_x$  [3],  $\text{GeO}_x$  [4], углеродные нанотрубки [5] и  $\text{TiO}_2$  [6]. Для описания зависимости изменения сопротивления таких материалов от приложенного поля были предложены модели, основанные на процессах, происходящих как в объеме материала (формирование перколяционных цепочек), так и на его поверхности (образование барьера Шоттки, ограничение тока пространственным зарядом). При этом единая модель, описывающая двухстабильное поведение сопротивления указанных материалов, отсутствует.

В литературе отмечается, что наибольший интерес представляют мемристоры на основе слоев  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  благодаря их полной совместимости со стандартным процессом производства комплементарных металлооксидных полупроводников (CMOS-технология) [7,8]. Однако детальных исследований влияния структурных параметров на эффекты памяти и переключения в таких слоях проведено не было. Поэтому целью настоящей работы было исследование эффекта памяти в мемристорных структурах на основе  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  с различной толщиной слоев.

### Исследованные образцы и методика эксперимента

Многослойные структуры  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiO}_x/\text{Pt}$  были получены методом импульсного лазерного осаждения

(Neocera PLD Systems). Распыление мишеней проводилось под действием эксимерного  $\text{KrF}$ -лазера с выходной длиной волны излучения 248 nm и плотностью энергии импульсов  $2 \text{ J}/\text{cm}^2$ . На пластину монокристаллического кремния  $p$ -типа с ориентацией (100) осаждался слой „управляющего“  $\text{Pt}$ -электрода. Для изготовления слоев  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$  использовалась твердотельная мишень  $\text{TiO}_2$ . Остаточное давление кислорода в камере, в которой производилось осаждение, при осаждении слоя  $\text{TiO}_2$  и слоев  $\text{Pt}$  и  $\text{TiO}_x$  составляло 100 mTorr и 0.01 mTorr соответственно. Толщины слоев  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$  варьировались от 3 до 60 nm. Осаждение слоя „верхнего“ электрода производилось с использованием масок диаметром 130 и 250  $\mu\text{m}$ . Осаждение всех слоев производилось при температуре кремниевой пластины 300 K. Более подробное описание методики изготовления структур изложено в работе [9].

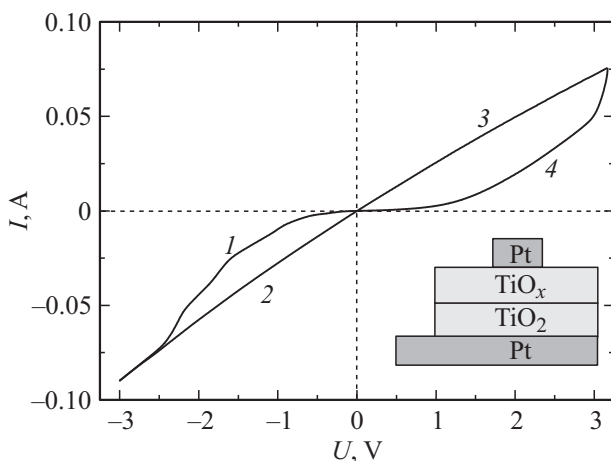
Стенд для исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) мемристорных элементов был реализован на базе универсального источника тока/амперметра NI PXIe-1075 (National Instruments) и зондовой станции PM5 (Cascade Microtech), оснащенной микроскопической оптической системой PSM-100 (Motic). К источнику тока подключалось последовательное соединение, состоящее из исследуемого образца и нагрузочного сопротивления ( $R_b = 10 \Omega$ ). С помощью вольтметра измерялось падение напряжения на  $R_b$  и вычислялась величина силы тока в цепи. Сопротивление образца находилось из отношения напряжения, падающего на исследуемом образце, к силе тока в цепи.

Исследования стехиометрии изготовленных образцов проводились на оже-электронном микроскопе PNI-700 в условиях сверхвысокого вакуума, давление в основной камере во время проведения измерений не превышало  $5 \cdot 10^{-9}$  Torr. Размер анализируемых областей составлял  $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}$ . Энергия первичного пучка электронов была равна 10 keV при токе мишени 5 nA. Профилирование образцов по глубине проводилось с помощью трав-

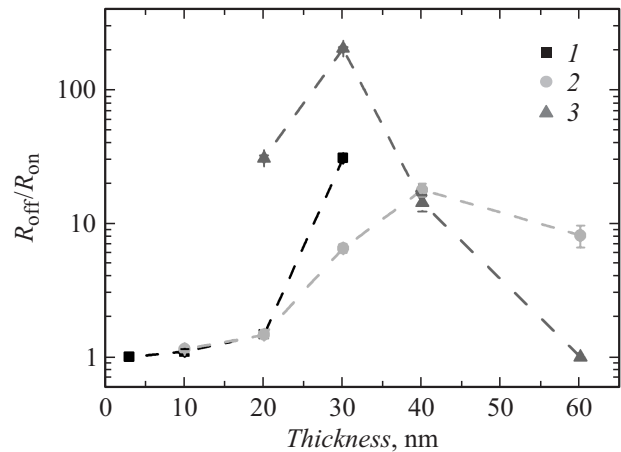
ления пучком ионов аргона при ускоряющем напряжении 3 кВ. Обработка спектров проводилась в программе Multirak с помощью стандартной методики обработки оже-спектров в дифференциальном виде [10]. Для анализа были использованы линии элементов  $Pt_{MNN}$ ,  $Ti_{LMM}$ ,  $O_{KLL}$ ,  $Si_{KLL}$ ,  $C_{KLL}$ . Погрешность определения атомной концентрации элементов составила  $\sim 10\%$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена ВАХ многослойной мемристорной структуры  $Pt/TiO_2/TiO_x/Pt$ , в которой толщина слоев  $TiO_x/TiO_2$  составляла 30/30 нм. Как видно из рисунка, ВАХ данной структуры имеет вид петли гистерезиса, что характерно для мемристорных элементов [11]. Такой вид зависимости можно объяснить в рамках модели, предложенной в работе [6] и основанной на перераспределении толщины активных слоев мемристора  $TiO_x$  и  $TiO_2$ . Согласно этой модели, при приложении электрического смещения на управляющий электрод начинается диффузия положительно заряженных вакансий кислорода в направлении от „+“ к „-“, что приводит к изменению эффективных толщин каждого из слоев. Отметим, что кислородные вакансии выступают в  $TiO_x$  в роли легирующей примеси  $n$ -типа [12], поэтому слой  $TiO_x$  обладает существенно меньшим сопротивлением по сравнению с бездефектным  $TiO_2$ . При определенном напряжении и величине протекшего через структуру заряда слой  $TiO_2$  полностью превратится в  $TiO_y$  ( $y < 2$ ), а сопротивление всей структуры будет определяться наименьшим возможным сопротивлением  $R_{on}$  (участки 2, 3 на рис. 1). При приложении противоположного смещения имеет место обратный процесс, приводящий к



**Рис. 1.** ВАХ мемристорной структуры  $Pt/TiO_2/TiO_x/Pt$ . Участки 1, 4 и 2, 3 отвечают соответственно низко- и высокопроводящему состояниям мемристорной структуры. Шаг изменения напряжения во всем диапазоне составлял  $\pm 0.1$  В, время выдержки на каждом шаге — 100 мс. Схематическое изображение последовательности слоев указано на вставке к рисунку.

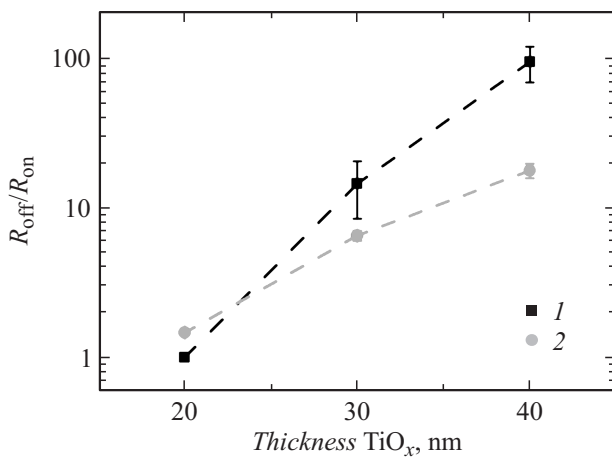


**Рис. 2.** Зависимости отношения сопротивлений  $R_{off}/R_{on}$  от толщины слоя  $TiO_2$  при постоянной толщине слоя  $TiO_x$ , равной 20 нм (1), а также от толщины слоя  $TiO_x$  при постоянных толщинах слоя  $TiO_2$ , равных 20 (2) и 30 нм (3).

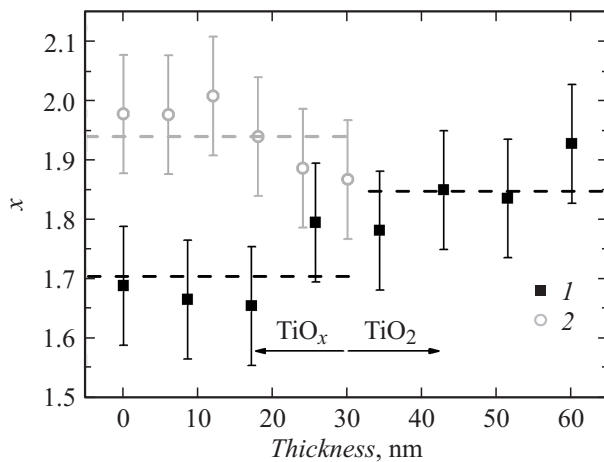
восстановлению стехиометрии слоя  $TiO_2$ , причем сопротивление структуры будет стремиться к наибольшему значению  $R_{off}$  (участки 1, 4 на рис. 1). Отметим, что ВАХ исследованной структуры имеет линейный участок в состоянии с высокой проводимостью (рис. 1). Это может быть связано с тем, что на границах контактов зонд—Pt образуется дополнительное сопротивление, которое оказывается больше истинного сопротивления  $R'_{on}$  самой двуслойной структуры. Поэтому в дальнейшем под  $R_{on}$  мы будем понимать общее сопротивление структуры и контактов.

Результаты исследований по влиянию толщины слоев структуры  $TiO_x/TiO_2$  на ее мемристорные свойства представлены на рис. 2 в виде зависимости отношения сопротивлений  $R_{off}/R_{on}$  от толщины слоев  $TiO_x$  и  $TiO_2$ . Сопротивление  $R_{on}$  для всех исследованных образцов составляло  $40 \pm 3 \Omega$ . Из рис. 2 видно, что, если общая толщина слоев не превышала 40 нм, мемристорный эффект был незначительным ( $R_{off}/R_{on} < 1.5$ ). Тем не менее при увеличении общей толщины структуры  $TiO_x/TiO_2$  вплоть до 60 нм отношение  $R_{off}/R_{on}$  монотонно возрастает как при увеличении толщины слоя  $TiO_2$  от 3 до 30 нм при фиксированной толщине  $d(TiO_x) = 20$  нм (рис. 2, 1), так и слоя  $TiO_x$  — от 10 до 40 нм при  $d(TiO_2) = 20$  нм (рис. 2, 2) и от 20 до 30 нм при  $d(TiO_2) = 30$  нм (рис. 2, 3). При дальнейшем возрастании общей толщины  $TiO_x/TiO_2$  ( $> 60$  нм) происходит спад отношения  $R_{off}/R_{on}$  вплоть до значения 1 (соответствует линейной зависимости ВАХ) при толщинах слоев  $TiO_x$  и  $TiO_2$  соответственно 60 и 30 нм. Отметим, что при значении  $d(TiO_2) = 30$  нм и при толщинах слоя  $TiO_x$  от 20 до 30 нм наблюдаются наиболее стабильные мемристорные свойства элементов, при этом максимальное значение  $R_{off}/R_{on} = 200$  достигается при  $d(TiO_x) = d(TiO_2) = 30$  нм.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе представлены зависимости отношений сопротивлений  $R_{off}/R_{on}$  от толщины слоя  $TiO_x$  при толщине слоя  $TiO_2$ , равной 20 нм,



**Рис. 3.** Зависимости отношения сопротивлений  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  от толщины слоя  $\text{TiO}_x$  при постоянной толщине слоя  $\text{TiO}_2$ , равной 20 nm, и разных диаметрах верхнего платинового электрода — 130 (1) и 250  $\mu\text{m}$  (2).



**Рис. 4.** Распределение индекса стехиометрии  $x$  по глубине образцов  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  (1) и  $\text{TiO}_2$  (2). Расположение слоев  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$  в структуре  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  отмечено стрелками, начало которых приблизительно совпадает с совместной границей слоев. Штриховые линии для наглядности указывают средние арифметические значения индекса стехиометрии в слоях  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$ .

при различных диаметрах верхнего электрода из Pt. Из рисунка видно, что отношение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  выше при использовании меньшего диаметра (130  $\mu\text{m}$ ) верхнего электрода. Данный факт может быть связан с уменьшением площади латерального сечения исследуемой структуры и соответственно увеличением ее полного сопротивления.

Одной из возможных причин указанных выше зависимостей на рис. 2 величины  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  от толщины образца может быть широкое распределение значений индекса стехиометрии по глубине исследуемых образцов  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ . Для проверки данной гипотезы были проведены оже-измерения изготовленных образцов  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ , а также образца  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  для сравнения.

На рис. 4 представлены зависимости индекса стехиометрии  $x$  от глубины слоя образцов  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Из рисунка видно, что для образца  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  по мере увеличения глубины и переходу от слоя  $\text{TiO}_x$  к слою  $\text{TiO}_2$  величина  $x$  плавно изменяется в диапазоне от 1.7 до 1.9. Для образца  $\text{TiO}_2$  величина  $x$  изменяется в диапазоне от 1.9 до 2. Указанные вариации могут быть обусловлены аморфной структурой слоев  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$  [13] и межслоевой диффузией вакансий кислорода. В результате, при большом или, наоборот, малом отношении толщин слоев  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$ , в процессе циклов электропереключения не происходит образования четкого слоя соответственно с высокой или низкой проводимостью, чем и объясняется близость к единице соотношения  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  в этих случаях. Наоборот, при оптимальном соотношении  $d(\text{TiO}_x) = d(\text{TiO}_2) = 30 \text{ nm}$  электроформирование слоя  $\text{TiO}_2$  с высоким сопротивлением становится возможным, также как и его переключение в проводящее состояние за счет обогащения кислородными вакансиями в результате их дрейфа при обратной полярности напряжения. Следовательно, данный факт может обуславливать высокое значение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  в рассматриваемом случае.

## Заключение

В работе исследовано влияние толщины слоев  $\text{TiO}_x$  и  $\text{TiO}_2$  на их мемристорные свойства. Определено распределение индекса стехиометрии по глубине слоя. Показано, что зависимость отношения  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  мемристорного элемента от толщины его слоев имеет немонокотный характер. При этом наибольшее значение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  и, следовательно, оптимальная структура  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$  получены при одинаковых толщинах слоев, равных 30 nm. Установлено также, что на мемристивные свойства исследуемых структур влияет размер платиновых электродов.

Авторы выражают благодарность М.Л. Занавескину и Ю.В. Храповицкой (НИЦ „Курчатовский институт“) за помощь в изготовлении образцов и обсуждение полученных результатов.

## Список литературы

- [1] Borghetti J., Snider G.S., Kuekes P.J., Yang J.J., Stewart D.R., Williams R.S. // Nature. 2010. Vol. 464. P. 873–876.
- [2] Song J., Zhang Y., Xu C., Wu W., Wang Z.L. // Nano Letters. 2011. Vol. 11. P. 2829–2834.
- [3] Li C., Jiang H., Xia Q. // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 103. P. 062104–062104-5.
- [4] Горшков О.Н., Антонов И.Н., Белов А.И., Касаткин А.П., Михайлов А.Н. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 3. С. 12–19.
- [5] Азеев О.А., Блинов Ю.Ф., Ильин О.И., Коломийцев А.С., Коноплев Б.Г., Рубашкина М.В., Смирнов В.А., Федотов А.А. // ЖТФ. 2013. Т. 83. С. 128–133.
- [6] Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. // Nature. 2008. Vol. 453. P. 80–83.

- [7] Yang J.J., Borghetti J., Murphy D., Stewart D.R., Williams R.S. // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21. P. 3754–3758.
- [8] Dong R., Lee D.S., Pyun M.B., Hasan M., Choi H.J., Jo M.S., Seong D.J., Chang M., Heo S.H., Lee J.M., Park H.K., Hwang H. // *Applied Physics A*. 2008. Vol. 93. P. 409–414.
- [9] Храповицкая Ю.В., Маслова Н.Е., Грищенко Ю.В., Демин В.А., Занавескин М.В. // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. Вып. 7. С. 87–94.
- [10] Briggs D., Seah M.P. *Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, Pub.: Wiley, 1983, 553 p.
- [11] Jameson J.R., Fukuzumi Y., Wang Z., Griffin P., Tsunoda K., Meijer G.I., Nishi Y. // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. P. 112101-1–112101-3.
- [12] Pan X., Yang M., Fu X., Zhang N., Xu Y. // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 3601.
- [13] Honda K., Sakai A., Sakashita M., Ikeda H., Zaima S., Yasuda Y. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 43. P. 1571–1576.