**ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА/PHYSICAL ELECTRONICS**

**DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138**

# ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ И ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНЕТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Научная статья

**Уразбеков А.[1, *], Троян П.Е.[2]**

[1, 2] Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (artur.urazbekov[at]mail.ru)

**Аннотация**

Представлены результаты получения резистивных элементов памяти на стеклянных подложках. Образцы представляли собой структуры металл/диэлектрик/металл, активный слой которого был получен магнетронным распылением составной титаново-медной мишени. Электронно-микроскопический анализ показал, что активный слой после процесса переключения имеет вертикально ориентированную морфологию, что может дополнительно подтверждать филаментарный механизм перключения. Изучены вольт-амперные характеристики и эффект резистивного переключения. Обнаружено, что предложенных способ получения диэлектрического слоя является подходящим для изготовления мемристоров. В частности, продемонстрировано, что применение данных пленок в структуре мемристивного элемента памяти позволяет получить отношение состояния с высоким электрическим сопротивлением к состоянию с низким электрическим сопротивлением более чем $10^2$.

**Ключевые слова:** резистивное переключение, магнетронная технология, оксид меди, оксид титана, тонкие пленки.

# FORMATION AND STUDY OF MEMRISTOR ELEMENTS BASED ON COPPER AND TITANIUM OXIDES USING MAGNETRON TECHNOLOGY

Research article

**Urazbekov A.[1, *], Troyan P.E.[2]**

[1, 2] Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russian Federation

* Corresponding author (artur.urazbekov[at]mail.ru)

**Abstract**

The results of obtaining resistive memory elements on glass substrates are presented. The samples were metal/dielectric/metal structures, the active layer of which was obtained by magnetron sputtering of a composite titanium-copper target. Electron microscopic analysis showed that the active layer after the switching process has a vertically oriented morphology, which may further confirm the filamentary switching mechanism. The volt-ampere characteristics and the effect of resistive switching were studied. It is found that the proposed dielectric layer preparation method is suitable for the fabrication of memristors. In particular, it is demonstrated that the application of these films in the structure of the memristive element allows the ratio of the high electrical resistance state to the low electrical resistance state to be more than $10^2$.

**Keywords:** resistive switching, magnetron technology, copper oxide, titanium oxide, thin films.

## Введение

Объем хранящихся в мире цифровых данных за последние десять лет кратно увеличился. Этим обстоятельствам вызван большой интерес к устройствам, демонстрирующим эффекты обратимого резистивного переключения, открывающим путь к созданию сверхъёмких модулей памяти, благодаря наложению нескольких слоев друг на друга, что позволит получить переключающий многомерный и многоканальный механизм, работающий с несколькими слоями одновременно и независимо. Мемристорная память может обладать высокими эксплуатационными характеристиками такими, как быстродействие, энергонезависимость, значительное количество циклов переключения и возможностью сохранять информацию длительное время в широком диапазоне температур [1], [2], [3], [8], [10]. Вместе с тем поиск материалов диэлектрического слоя мемристора и выбора электродов являются предметом интенсивных исследований

Толкование эффекта резестивного переключения в мемристивных структурах сводится к процессам миграции вакансий кислорода в диэлектрических слоях или ионов металлов, имплантированных в этот слой [4], [5], [6]. Внешнее электрическое поле инициирует образование или разрушение токопроводящих каналов, что и влияет на изменение электрического сопротивления мемристора. Большинство мемристивных устройств на сегодняшний день изготавливаются с использованием различных неорганических [1], [2], [3], [7] и органических материалов [4], [9], но одним из первых, и по-прежнему самым популярным, является диоксид титана.

В настоящей работе развивается подход к использованию в мемристорных структурах оксидов Ti и Cu, разработанным технологическим режимом осаждения диэлектрика путем магнетронного распыления составной титаново-медной мишени в кислородосодержащей среде.

## Методика получения и результаты

Конструкция, исследуемых мемристорных структур, представляет собой структуры металл-диэлектрик-металл. В качестве нижнего и верхнего электродов применялся слой алюминия толщиной 70 нм, полученный методом

термического испарения. Алюминий был выбран по причине простоты осаждения, к тому же целью данной работы являлось исследование именно диэлектрического слоя. В основе методики формирования активного слоя, рассматриваемых в настоящей работе мемристорных структур, заложены процессы, протекающие в плазме тлеющего разряда, создаваемого магнетронным источником распыления, катодом которого являлась составная мишень Ti:Cu (титан-медь). Схема магнетронной установки проиллюстрирована на рисунке 1. При этом относительная площадь, занимаемая медными дисками на составной мишени, была около ~15 % от общей площади зоны распыления мишени. Распыление проводилось в атмосфере воздуха при парциальном давлении $6\times10^{-3}$ мм рт.ст. и токе разряда 150 мА.

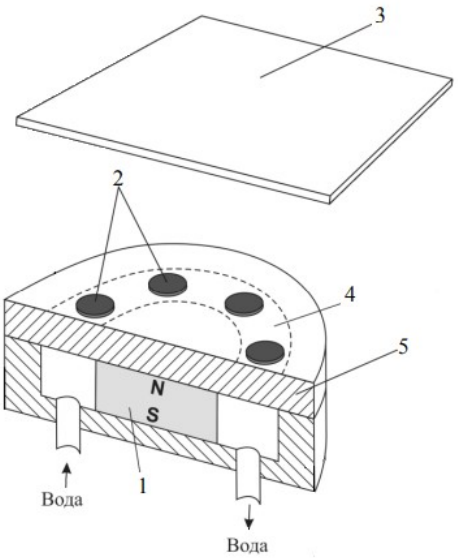


Рисунок 1 - Схематическое изображение магнетронной распылительной системы:
*1* – постоянный магнит; *2* – медные диски; *3* – подложка; *4* – зона распыления; *5* – составная мишень (Ti:Cu)
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.1

После осаждения тонкопленочных структур были сняты вольт-амперные характеристики при помощи источника постоянного напряжения и измерителя силы тока, а также был проведен анализ атомарного состава пленок с применением энергодисперсионного рентгеновского спектрометра JED-2300T. Для этого на кремниевой подложке было произведено осаждение диэлектрического слоя при тех же параметрах магнетронного распыления составной титаново-медной мишени (Приставка к электронному сканирующему микроскопу JEOL серии JCM-6000). Результат показан на рисунке 2.

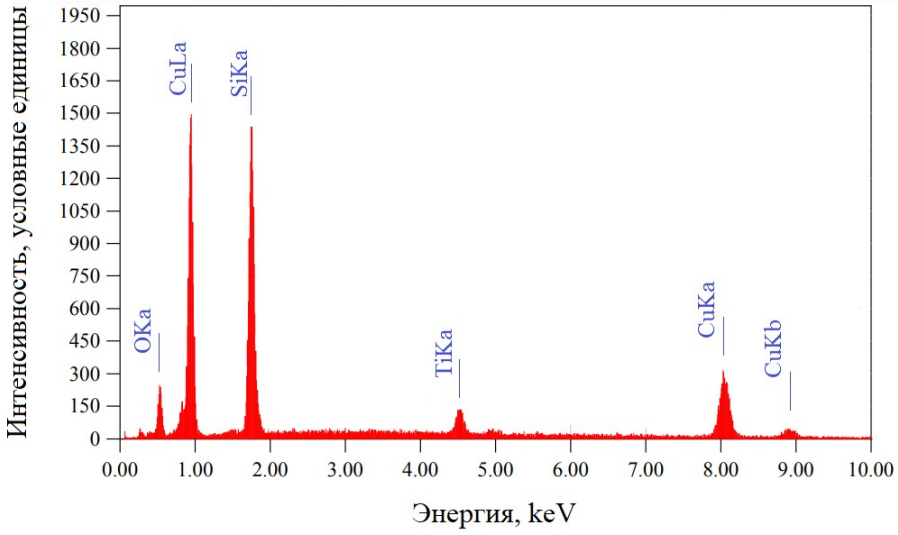


Рисунок 2 - Энергодисперсионный рентгеновский спектр диэлектрического слоя, осажденного магнетронным распылением составной мишени на кремниевой подложке
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.2

Исключая кремний из состава, количественный анализ дает следующие значения – кислорода 25,25%, татана 9,62 % и меди 63,33 % (атомная масса меди 63,5 а.е.м., кислорода 16 а.е.м., титана 47,9 а.е.м.). Откуда можно сделать вывод о нестехиометрическом составе пленки и преобладании оксида меди в диэлектрическом слое. Такой состав пленок приводит к образованию дефектов типа кислородных вакансий, миграция которых изменяет проводимость активного слоя.

На рисунке 3 показана типичная вольт-амперная характеристика мемристора на основе оксида титана без модификации медью с толщиной диэлектрического слоя ∼60 нм. В диапазоне напряжений от -5 В до 5 В отношение высокоомного состояния к низкоомному не превышало 3-4. Стоит отметить, что мемристивный эффект данных структур проявляется при толщине диэлектрического слоя в диапазоне от 40 нм вплоть до ∼120 нм. Такой диапазон толщины мемристора, при котором имеет место резистивное переключение, объясняется микрорельефом поверхности алюминиевых электродов. В работе [11] подробно рассмотрены зависимости электрической прочности диэлектрических пленок от микрорельефа электродов. Тонкие пленки алюминия, осажденные на стеклянную подложку, имеют характерные бугорки со средней высотой ∼30нм, которые резко снижают электрическую прочность пленок толщиной меньше ∼40 нм.

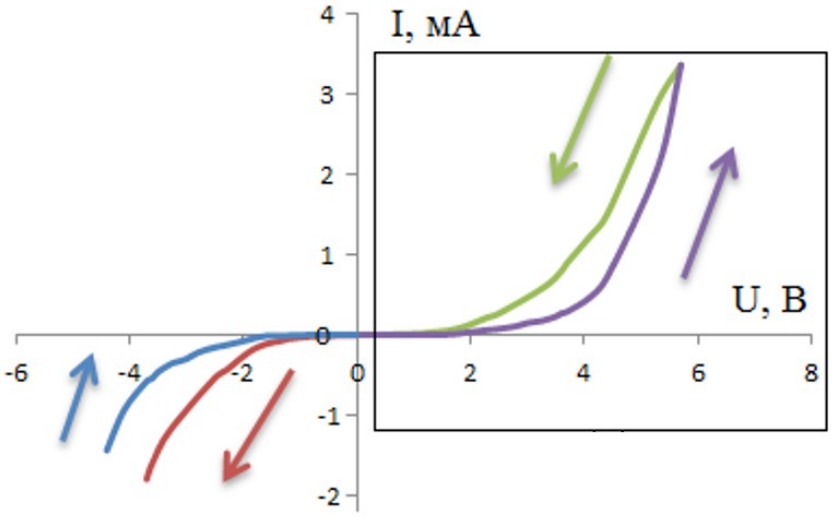


Рисунок 3 - Вольт-амперная характеристика структуры на основе оксида титана:
*фиолетовый* - при увеличении напряжения; *зелёный* - в обратном направлении; *красный* - при увеличении напряжения в отрицательной области; *синий* - в обратном
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.3

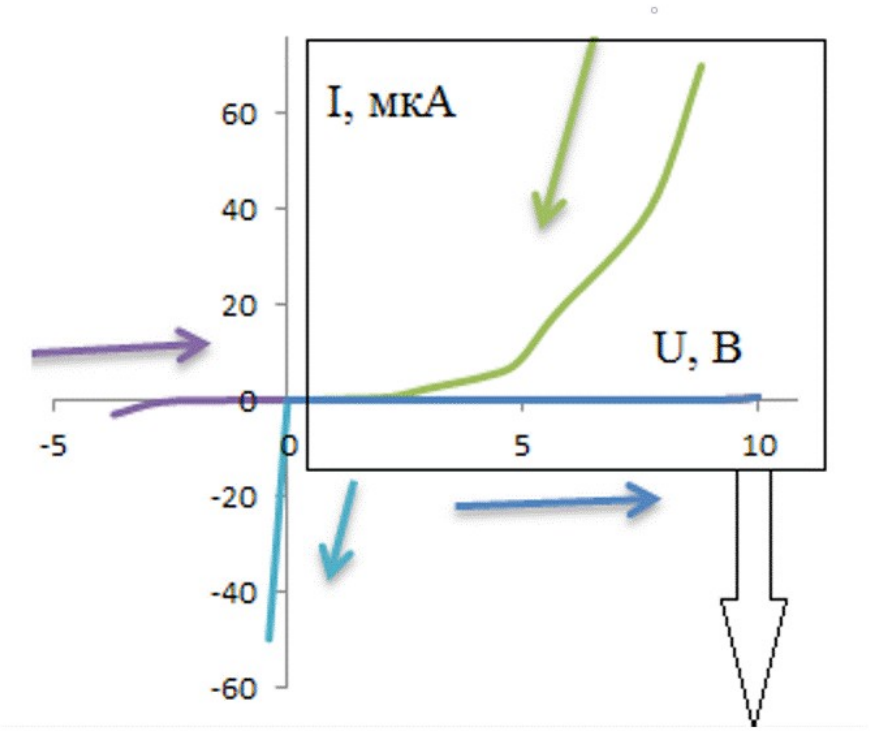


Рисунок 4 - Вольт-амперная характеристика структуры на основе пленок оксида меди с примесями оксида титана, полученного методом магнетронного распыления составной мишени:
*синий* - при увеличении напряжения; *зелёный* - в обратном направлении; *голубой* - при увеличении напряжения в отрицательной области; *фиолетовый* - в обратном
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.4

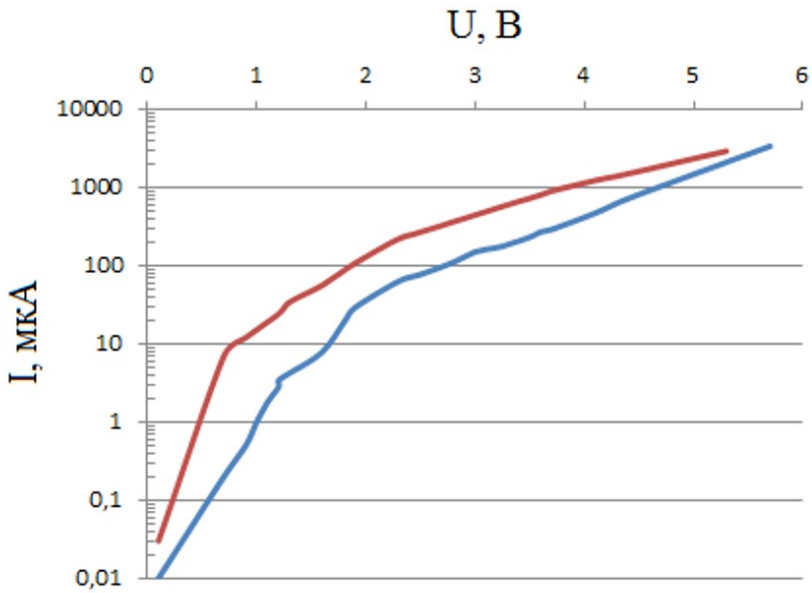


Рисунок 5 - Зависимость в логарифмическом масштабе для структуры на основе оксида титана:
*синяя кривая* - при увеличении напряжения; *красная* - в обратном направлении
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.5

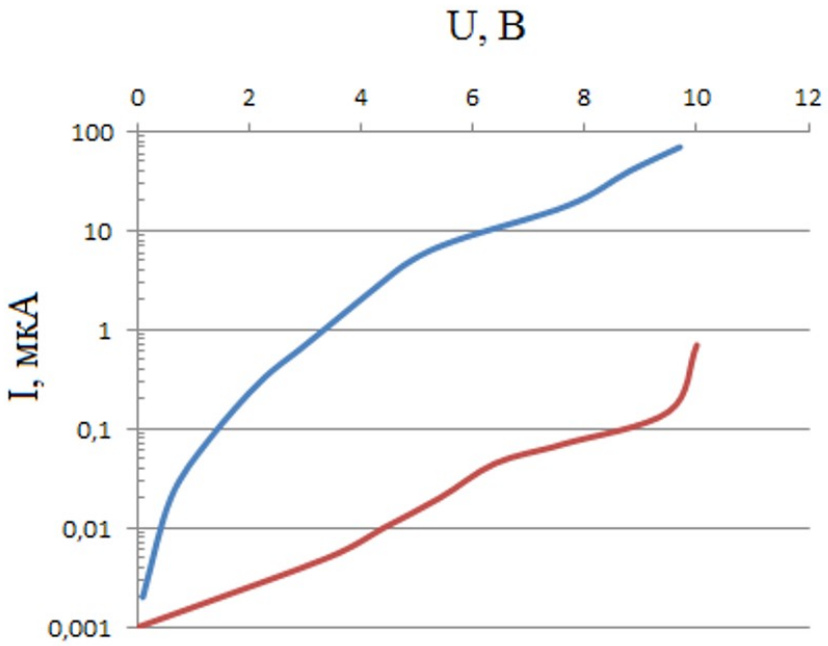


Рисунок 6 - Зависимость в логарифмическом масштабе для структуры на основе пленок оксида меди с примесями оксида титана, полученного методом магнетронного распыления составной мишени:
*красная кривая* - при увеличении напряжения; *синяя* - в обратном направлении
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.6

Вольт-амперная характеристика мемристора, изготовленного распылением составной мишени, проиллюстрирована на рисунке 3б. Видно, что при приложении положительного напряжение около 9 В мемристор переводится в состояние с низким сопротивлением: изменение электрического сопротивления $\sim 10^2$. И аналогичный переход происходит в отрицательном диапазоне напряжений порядка - 5 В, где изменение электрического сопротивления $\sim 10^3$. Важным также стоит упомянуть, что напряжение порядка 12 В для данных структур приводит к явлению пробоя, которое требует отдельного внимания и более детального изучения. По этой причине диапазон напряжений не превышал 12 В.

Важным стоит упомянуть, что скорость формирования диэлектрического слоя методом магнетронного распыления составной мишени при токе разряда 150 мА составляла 16 нм/мин, что превышает скорость осаждения пленок диоксида титана при том же режиме напыления примерно в 4-5 раз. Этим обстоятельством вызвано преобладание оксида меди в активном слое так как скорость распыления меди кратно больше скорости распыления титана. Толщина диэлектрического слоя при котором проявляется мемристивный эффект таких структур лежит в диапазоне от ∼60 нм до ∼400 нм. На рисунке 4 показана типичная вольт-амперная характеристика мемристора с толщиной диэлектрического слоя ~ 200 нм. Стоит обозначить, что общий вид вольт-амперных характеристик не меняется от изменения толщины активного слоя, а меняется только величина напряжения переключения. По этой причине имеет место сравнительный анализ со структурами без модификаций медью. К тому же характерным для данных пленок является скачкообразный переход в низкоомное состояние.

При исследовании запоминающих свойств данных пленок важно выяснить механизм переключения, реализуемый в представленных структурах. С этой целью было снято растровое изображение торцевого скола структуры с применением TESCAN MIRA 3LMU до и после переключения в низкоомное состояние. Результат представлен на рисунке 7. Можно наблюдать вертикально-ориентируемую морфологию, которая может подтверждать, филаментарный механизм переключения. Стоит упомянуть, что основной причиной нестабильности характеристик мемристорных устройств является неоднородность распределения электрического поля в активном слое мемристора, в связи с отсутствием строгой геометрии в диэлектрическом слое резистивного элемента памяти.

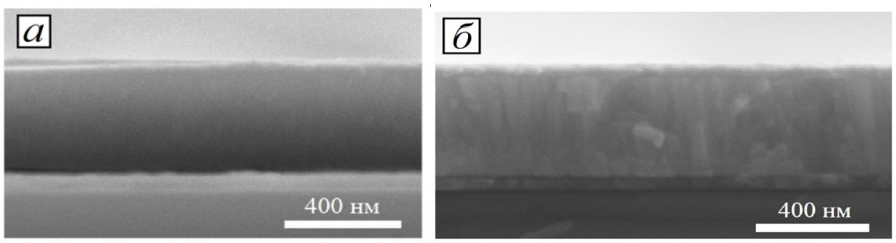


Рисунок 7 - РЭМ-изображение торцевого скола мемристивных структур без воздействия электрическим полем *(а)*, после переключения в низкоомное состояние *(б)*.
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.7

**Заключение**

Рассмотрена методика получения пленок оксида меди с примесями оксида титана, полученных магнетронным распылением составной мишени, для создания на их основе мемристорных структур. С применением растровой электронной микроскопии были получены снимки торцевого скола тонкопленочной структуры. Результатом этого исследования является подтверждение, доминирующего в настоящий момент филаментарного механизма, реализуемого в представленных в настоящей работе мемристорных структурах. Также продемонстрировано кратное увеличение отношения высокоомного состояния мемристора к низкоомному по сравнению с мемристорами, которые были изготовлены без медных дисков на титановой подложке в процессе магнетронного осаждения.

Полученные результаты показывают целесообразность использования представленной технологии осаждения диэлектрических материалов для изготовления резистивных элементов памяти.

Механизм влияния атомов меди на свойства мемристорных структур требует проведение отдельных исследований.

**Финансирование**

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы «Приоритет 2030». Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-237/1 от 05 марта 2020 г.

**Конфликт интересов**

Не указан.

**Рецензия**

Барайшук С.М., БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ, Минск Беларусь
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.8

**Funding**

The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the "Priority 2030" program. The work was carried out under the agreement №075-03-2020-237/1 dated March 05, 2020.

**Conflict of Interest**

None declared.

**Review**

Baraishuk S.M., Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk Belarus
DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.138.8

**Список литературы / References**

1. Strukov D.B. The Missing Memristor Found / D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart // Nature. — 2008. — №.7191. — p. 80-83. — DOI: 10.1038/nature06932.

2. Yang J.J. Memristive Devices for Computing / J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart // Nature Nanotechnology. — 2013. — №.1. — p. 13-24. — DOI: 10.1038/nnano.2012.240.

3. Yang R. Review of Resistive Switching Mechanisms for Memristive Neuromorphic Devices / R. Yang // Chinese Physics B. — 2020. — №. 9. — p. 097305. — DOI: 10.1088/1674-1056/aba9c7.

4. Matsukatova A.N. Memristors Based on Poly (p-xylylene) with Embedded Silver Nanoparticles / A.N. Matsukatova // Technical Physics Letters. — 2020. — Vol. 46. — p. 73-76. — DOI: 10.1134/S1063785020010277.

5. Privezentsev V.V. Study of Memristors Based on Silicon-Oxide Films Implanted with Zinc / V.V. Privezentsev // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2022. — №. 3. — p. 402-407. — DOI: 10.1134/S1027451022030314.

6. Li W. Design of High-performance Memristor Cell Using W-implanted SiO2 Films / W. Li, Y. Wang // Applied Physics Letters. — 2016. — №. 15. — DOI: 10.1063/1.4945982.

7. Ismail M. Enhancement of Resistive Switching Performance by Introducing a Thin Non-stoichiometric CeO2-x Switching Layer in TiO2-based Resistive Random Access Memory / M. Ismail // Applied Physics Letters. — 2019. — №.1. — DOI: 10.1063/1.5066586.

8. Miao F. Anatomy of a Nanoscale Conduction Channel Reveals the Mechanism of a High-performance Memristor / F. Miao // Advanced Materials. — 2011. — №. 47. — p. 5633-5640. — DOI: 10.1002/adma.201103379.

9. Stewart D.R. Molecule-independent Electrical Switching in Pt/organic Monolayer/Ti Devices / D.R. Stewart // Nano Letters. — 2004. — №. 1. — p. 133-136. — DOI: 10.1021/nl034795u.

10. Chua L. Memristor – the Missing Circuit Element / L. Chua // IEEE Transactions on circuit theory. — 1971. — №. 5. — p. 507-519. — DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

11. Троян П.Е. Влияние соотношения микрорельефа электрода и толщины диэлектрического слоя на электрическую прочность и напряженность формовки тонкопленочных структур металл-диэлектрик-металл / П.Е. Троян, М.А. Свириденко // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. — 2023. — Т. 15. — №. 2. — С. 22-28.

**Список литературы на английском языке / References in English**

1. Strukov D.B. The Missing Memristor Found / D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart // Nature. — 2008. — №.7191. — p. 80-83. — DOI: 10.1038/nature06932.

2. Yang J.J. Memristive Devices for Computing / J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart // Nature Nanotechnology. — 2013. — №.1. — p. 13-24. — DOI: 10.1038/nnano.2012.240.

3. Yang R. Review of Resistive Switching Mechanisms for Memristive Neuromorphic Devices / R. Yang // Chinese Physics B. — 2020. — №. 9. — p. 097305. — DOI: 10.1088/1674-1056/aba9c7.

4. Matsukatova A.N. Memristors Based on Poly (p-xylylene) with Embedded Silver Nanoparticles / A.N. Matsukatova // Technical Physics Letters. — 2020. — Vol. 46. — p. 73-76. — DOI: 10.1134/S1063785020010277.

5. Privezentsev V.V. Study of Memristors Based on Silicon-Oxide Films Implanted with Zinc / V.V. Privezentsev // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2022. — №. 3. — p. 402-407. — DOI: 10.1134/S1027451022030314.

6. Li W. Design of High-performance Memristor Cell Using W-implanted SiO2 Films / W. Li, Y. Wang // Applied Physics Letters. — 2016. — №. 15. — DOI: 10.1063/1.4945982.

7. Ismail M. Enhancement of Resistive Switching Performance by Introducing a Thin Non-stoichiometric CeO2-x Switching Layer in TiO2-based Resistive Random Access Memory / M. Ismail // Applied Physics Letters. — 2019. — №.1. — DOI: 10.1063/1.5066586.

8. Miao F. Anatomy of a Nanoscale Conduction Channel Reveals the Mechanism of a High-performance Memristor / F. Miao // Advanced Materials. — 2011. — №. 47. — p. 5633-5640. — DOI: 10.1002/adma.201103379.

9. Stewart D.R. Molecule-independent Electrical Switching in Pt/organic Monolayer/Ti Devices / D.R. Stewart // Nano Letters. — 2004. — №. 1. — p. 133-136. — DOI: 10.1021/nl034795u.

10. Chua L. Memristor – the Missing Circuit Element / L. Chua // IEEE Transactions on circuit theory. — 1971. — №. 5. — p. 507-519. — DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

11. Troyan P.E. Vliyanie sootnosheniya mikrorel'efa elektroda i tolshchiny dielektricheskogo sloya na elektricheskuyu prochnost' i napryazhennost' formovki tonkoplenochnyh struktur metall-dielektrik-metall [Influence of the Ratio of Electrode Microrelief and Dielectric Thickness Layer on the Electrical Strength and Tension of Forming Thin-film metal-dielectric-metal Structures] / P.E. Troyan, M.A. Sviridenko // Nanotekhnologii: razrabotka, primenenie – XXI vek [Nanotechnologies: Development, Application – XXI Century]. — 2023. — Vol. 15. — № 2. — p. 22-28. [in Russian]