



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК539.23

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.029



РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

Артур Еркынович Уразбеков¹, Павел Ефимович Троян²,
Юрий Владимирович Сахаров³

^{1, 2, 3} Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

¹ tpe@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7349-0536>

² artur.urazbekov@mail.ru

³ iurii.v.sakharov@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7044-6900>

Аннотация. С каждым годом в мире количество цифровой информации нелинейно возрастает. Эта тенденция делает необходимым поиск новых современных элементов памяти, для чего требуется решение задач материаловедения, в частности отработки технологии осаждения тонких пленок диэлектриков, обладающих принципиально новыми свойствами, обусловленными электромиграцией в них кислородных вакансий или атомов металла. В статье представлены результаты разработки процесса осаждения и исследования пленок диоксида титана модифицированного (легированного) медью для создания на этой базе запоминающих устройств (мемристоров). Построены вольт-амперные зависимости. Показан эффект резистивного переключения. Обнаружено, что из предложенных способов получения диоксида титана приводит к существенному улучшению основных мемристорных характеристик в сравнении запоминающими устройствами на основе диоксида титана без модификации медью. В частности, показано, что использование данных пленок в структуре мемристора позволяет увеличить отношение сопротивления с высоким электрическим сопротивлением к сопротивлению с низким электрическим сопротивлением более чем в 10^2 раз.

Ключевые слова: эффект резистивного переключения, влияние меди, диоксид титана, тонкие пленки.

Благодарности: Работа выполнена коллективом научной лаборатории интегральной оптики и радиофотоники при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта FEWM 2024-0004, а также в рамках программы «Приоритет 2030».

Для цитирования: Уразбеков А. Е., Троян П. Е., Сахаров Ю. В. Разработка способа получения диоксида титана, легированного медью, для создания мемристорных элементов памяти // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 229–233. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.029. EDN: <https://elibrary.ru/CBGBPZ>.

Original article

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING TITANIUM DIOXIDE ALLOYED WITH COPPER TO CREATE MEMRISTOR MEMORY ELEMENTS

Arthur E. Urazbekov¹, Pavel E. Troyan², Yuri V. Sakharov³

^{1, 2, 3} Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia

¹ tpe@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7349-0536>

² artur.urazbekov@mail.ru

³ iurii.v.sakharov@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7044-6900>

© Уразбеков А. Е., Троян П. Е., Сахаров Ю. В. 2024

Abstract. Every year, the amount of digital information in the world increases nonlinearly. This trend makes it necessary to search for new modern memory elements, which requires solving problems of materials science, in particular, the development of technology for deposition of thin dielectric films with fundamentally new properties due to electromigration of oxygen vacancies or metal atoms in them. The paper presents the results of development of deposition process and research of titanium dioxide films modified (doped) with copper for creation of memristor structures on their basis. Their volt-ampere characteristics and resistive switching effect are studied. It is found that the proposed method of titanium dioxide preparation leads to a significant improvement of the basic memristive characteristics in comparison with memristive devices based on titanium dioxide without copper modification. In particular, it is demonstrated that the use of these films in the structure of the memristive memory element allows increasing the ratio of the state with high electrical resistance to the state with low electrical resistance by more than 10^2 times.

Keywords: the effect of resistive switching, copper influence, titanium dioxide, thin films.

Acknowledgements: The work was carried out by the staff of the Scientific laboratory of Integrated Optics and Radiophotonics with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the project number FEWM 2024-0004, as well as under the program "Priority 2030".

For citation: Urazbekov, A.E., Troyan, P.E. & Sakharov, Y.V. (2024). Development of a method for producing titanium dioxide alloyed with copper to create memristor memory elements. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 229-233. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.029. EDN: <https://elibrary.ru/CBGBPZ>.

ВВЕДЕНИЕ

Резистивная память с произвольным доступом (Resistive Random-Access Memory – ReRAM) имеет все шансы одновременно сочетать в себе ключевые для современной электроники свойства: высокую скорость работы устройства, способность сохранять информацию после отключения от питания, большое число итераций циклов переключения, а также работоспособность длительное время при различных условиях внешней среды [1–3, 8, 10]. Это обстоятельство говорит о том, что исследования в области мемристорной памяти являются в настоящий момент актуальными, которые непрерывно ведутся как среди отечественных научных групп, так и среди зарубежных.

Интерпретация эффекта резистивного переключения в тонкопленочных структурах главным образом базируется на том, что изменение электрического сопротивления мемристора обусловлено процессами движения вакансий кислорода в объеме диэлектрической прослойки, а также катионов металлов, поступающих из области электрода либо имплантированных в слой диэлектрика во время осаждения [4–6]. Когда напряженность электрического поля достигает некоторого значения, то в диэлектрическом слое возникают проводящие каналы, которые уменьшают электрическое сопротивление, а при смене полярности они разрушаются, тем самым увеличивая сопротивление мемристора. В настоящий момент список материалов, ко-

торым предписывают эффект резистивного переключения, достаточно велик, включающий в себя неорганические [1–3, 7] и органические материалы [4–9], однако исследования диоксида титана являются преобладающими.

Целью данной работы является решение задач материаловедения, касающихся обработки технологии осаждения тонких пленок диоксида титана, чтобы на базе полученных знаний создавать новый тип запоминающих устройств (мемристоров). Впервые продемонстрирован способ изготовления мемристора, разработанный методом формирования активного слоя мемристора посредством магнетронного напыления компонентной мишени из титана с медными включениями в атмосфере воздуха.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

На рисунке 1 показан массив исследуемых трехслойных образцов, где верхний и нижний электроды был выполнен из алюминия, полученного с помощью термического испарения в вакууме (толщиной порядка 70 нм). Для формирования диэлектрического слоя мемристора использовался метод магнетронного напыления. Катод распылительной установки был выполнен из титана с медными включениями (рис. 2). Явления, происходящие в плазме тлеющего магнетронного разряда, определяют состав и свойства, осажденной пленки.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

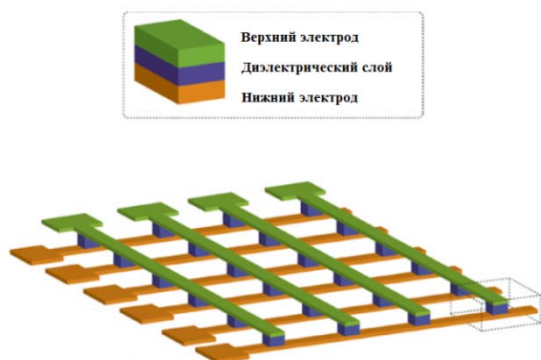


Рисунок 1 – Иллюстрация массива исследуемых трехслойных образцов

Figure 1 – Illustration of an array of three-layer samples under study

Площадь медных включений на титановой подложке относились к площади зоны распыления как один к семи. Осаждение происходило в атмосфере воздуха. Давление в камере составляло $6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при токе разряда 150 мА.

Сравнительный анализ тонкопленочных структур, обладающих свойством резистивного переключения, где слой диэлектрика был модифицирован медью, осуществлялся с подобными мемристорными структурами без использования меди при осаждении диэлектрика. Далее на постоянном напряжении проводилось измерение вольт-амперных характеристик.

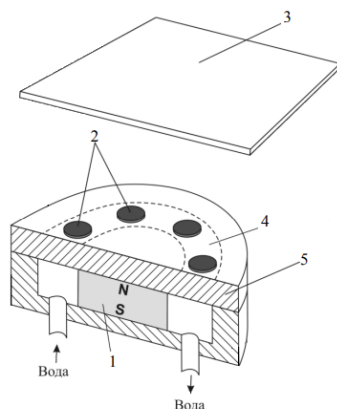


Рисунок 2 – Изображение системы магнетронного напыления: 1 – постоянный магнит; 2 – включения Cu; 3 – подложка; 4 – область распыления; 5 – компонентная мишень

Figure 2 - Magnetron sputtering schematic illustration: 1 - permanent magnet, 2 - Cu inclusions, 3 - substrate, 4 - Spray area, 5 - composite target

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 показана характерная вольт-амперная зависимость мемристора на

основе оксида титана в отсутствии медной компоненты, где толщина диэлектрического слоя составляла порядка 60 нм. Можно установить, что от -5 В до 5 В отношение высокоомного состояния МДМ-структуры к низкоомному составляло от 3 до 4. Стоит также обозначить, что эффект резистивного переключения данных МДМ-структур проявляется при толщине активного слоя в диапазоне от примерно 30–40 нм до 90–100 нм.

Вольт-амперная характеристика МДМ-структуры, которая была получена с помощью распыления компонентной мишени, представлена на рисунке 4. Можно заметить, что при значении напряжения ~ 9 В в положительной области структура скачком переходит в состояние с низким электрическим сопротивлением, увеличиваясь примерно в 10^2 раз (рис. 4, в). Такая же ситуация наблюдается в отрицательной области, где при напряжении порядка -5 В также происходит скачкообразное увеличение сопротивления в 10^3 раз (рис. 4, а, б). Важно упомянуть о пробое, который имеет место при достижении напряжения порядка 12 В для данных структур. Это явление ограничивало диапазон снятия вольт-амперных зависимостей.

Еще одним немаловажным обстоятельством является то, что скорость осаждения активного слоя мемристора методом магнетронного напыления титановой мишени с медными включениями при токе разряда 150 мА составляла порядка 16 нм/мин, что превышает скорость напыления пленок диоксида титана без медных дисков на титановой мишени при том же режиме осаждения примерно в 5 раз. Толщина диэлектрика, при котором наблюдается эффект резистивного переключения данных тонкопленочных мемристоров, лежит в диапазоне от ~ 90 нм до ~ 400 нм. Для мемристора с толщиной активного слоя около 350 нм вольт-амперная характеристика показана на рисунке 4.

Состав диэлектрического слоя, полученного магнетронным напылением с компонентной титановой мишени с медными включениями на подложку из нелегированного кремния, был исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа. Спектр, показанный на рисунке 5, показал, что кислорода в пленке оказалось ~ 26 %, титана ~ 10 % и меди около 64 %. Сопоставляя результат с атомной массой каждого из элементов, можно сказать, что избыточное содержание оксида меди в активном слое мемристора в сочетании с нестехиометрическим составом диэлектрика может указывать на дефекты типа кислородных вакансий.

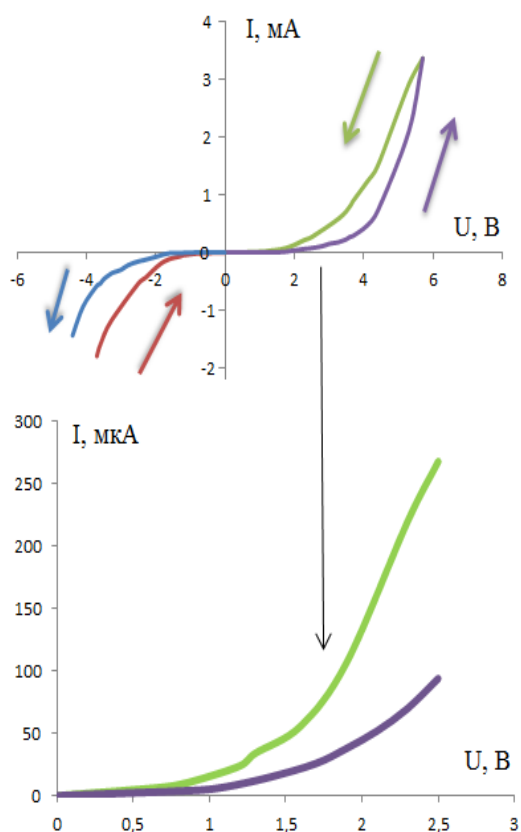


Рисунок 3 – Вольт-амперная характеристика МДМ-структуры на основе слоя из оксида титана

Figure 3 – Volt-ampere characteristic of an MDM structure based on a titanium oxide layer

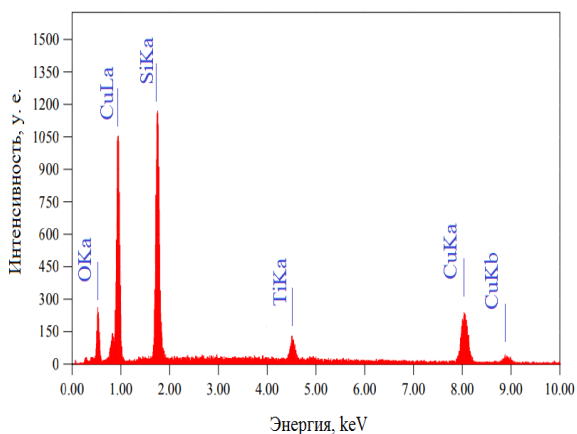


Рисунок 5 – Спектр диэлектрического слоя, осажденного на подложку из нелегированного Si, полученный с помощью СЭМ

Figure 5 – Spectrum of dielectric layer deposited on unalloyed Si substrate obtained by SEM

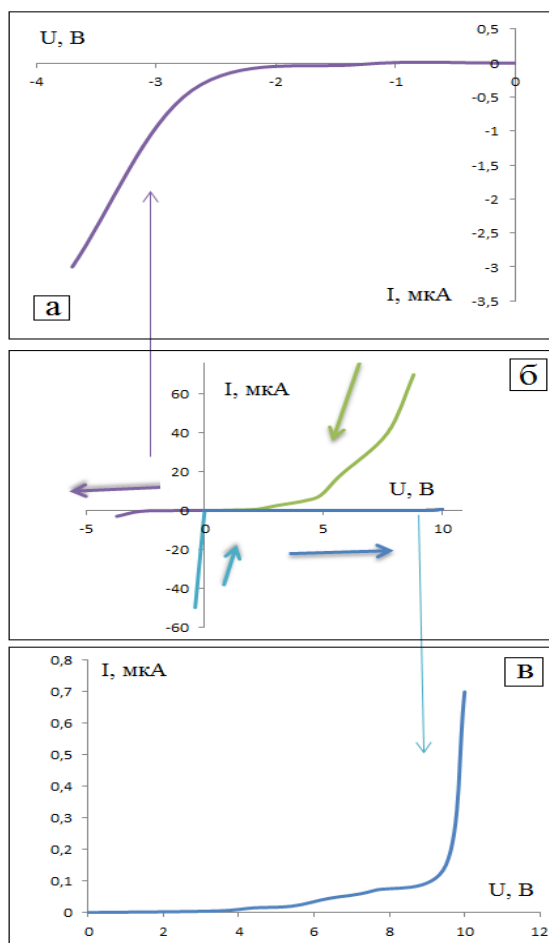


Рисунок 4 – Вольт-амперная характеристика МДМ-структуры на основе слоя из оксида титана с примесью оксида меди

Figure 4 – Volt-ampere characteristic of an MDM structure based on a layer of titanium oxide with an admixture of copper oxide

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена методика осаждения пленок оксида титана с примесями оксида меди, с помощью магнетронного напыления компонентной мишени. Установлено, что данные пленки проявляют эффект резистивного переключения, где отношения состояния мемристора с высоким электрическим сопротивлением к состоянию с низким сопротивлением превосходит 10^2 в сравнении с МДМ-структурами с теми же параметрами осаждения, но с отсутствием медных включений на распылительной титановой мишени.

Результаты, описанные в настоящей статье, демонстрируют обоснованность использования показанной методики формирования диэлектрика для изготовления мемристорных элементов памяти.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strukov D.B. [et al.]. The missing memristor found // Nature 2008. T. 453. № 7191. С. 80–83. DOI: 10.1038/nature06932.
2. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing // Nature nanotechnology. 2013. T. 8. № 1. С. 13–24. DOI:10.1038/nnano.2012.240.
3. Yang R. Review of resistive switching mechanisms for memristive neuromorphic devices // Chinese Physics B. 2020. T. 29. № 9. С. 097305. DOI: 10.1088/1674-1056/aba9c7.
4. Matsukatova A.N. [et al.]. Memristors based on poly (p-xylylene) with embedded silver nanoparticles // Technical Physics Letters 2020T. 46. С. 73–76. DOI: 10.1134/S1063785020010277.
5. Privezentsev V.V. [et al.]. Study of Memristors Based on Silicon-Oxide Films Implanted with Zinc // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. T. 16. № 3. С. 402–407. DOI: 10.1134/S1027451022030314.
6. Li W. [et al.]. Design of high-performance memristor cell using W-implanted SiO₂ films // Applied Physics Letters. 2016. T. 108. № 15. DOI:10.1063/1.4945982.
7. Ismail M. [et al.]. Enhancement of resistive switching performance by introducing a thin non-stoichiometric CeO_{2-x} switching layer in TiO₂-based resistive random access memory // Applied Physics Letters. 2019. T. 114. № 1. DOI: 10.1063/1.5066586.
8. Miao F. [et al.]. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor // Advanced materials. 2011. T. 23. № 47. С. 5633–5640. DOI: 10.1002/adma.201103379.
9. Stewart D.R. [et al.]. Molecule-independent electrical switching in Pt/organic monolayer/Ti devices // Nano Letters. 2004. T. 4. № 1. С. 133–136. DOI:10.1021/nl034795u.
10. Chua L. Memristor-the missing circuit element // IEEE Transactions on circuit theory. 1971. T. 18. № 5. С. 507–519. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

Информация об авторах

А. Е. Уразбеков – аспирант кафедры «Физической электроники» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

П. Е. Троян – доктор технических наук, профессор кафедры «Физической электроники» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

Ю. В. Сахаров – доктор технических наук, профессор кафедры «Физической электроники» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

REFERENCES

1. Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R. & Williams, R.S. (2008). The missing memristor found. nature, 453(7191), 80-83. DOI:10.1038/nature06932.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

2. Yang, J.J., Strukov, D.B. & Stewart, D.R. (2013). Memristive devices for computing. Nature nanotechnology, 8(1), 13-24. DOI:10.1038/nnano.2012.240.

3. Yang, R. (2020). Review of resistive switching mechanisms for memristive neuromorphic devices. Chinese Physics B, 29(9), 097305. DOI:10.1038/nnano.2012.240.

4. Matsukatova, A.N., Emelyanov, A.V., Minnekhanov, A.A., Sakharutov, D.A., Vdovichenko, A.Y., Kamyshevskii, R.A. & Kashkarov, P.K. (2020). Memristors based on poly (p-xylylene) with embedded silver nanoparticles. Technical Physics Letters, 46, 73-76. DOI: 10.1134/S1063785020010277.

5. Privezentsev, V.V., Kulikauskas, V.S., Zatekin, V.V., Kiselev, D.A. & Voronova, M.I. (2022). Study of Memristors Based on Silicon-Oxide Films Implanted with Zinc. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 16(3), 402-407. DOI: 10.1134/S1027451022030314.

6. Li, W., Liu, X., Wang, Y., Dai, Z., Wu, W., Cheng, L. & Jiang, C. (2016). Design of high-performance memristor cell using W-implanted SiO₂ films. Applied Physics Letters, 108(15). DOI:10.1063/1.4945982.

7. Ismail, M., Nisa, S.U., Rana, A.M., Akbar, T., Lee, J. & Kim, S. (2019). Enhancement of resistive switching performance by introducing a thin non-stoichiometric CeO_{2-x} switching layer in TiO₂-based resistive random access memory. Applied Physics Letters, 114(1). DOI: 10.1063/1.5066586.

8. Miao, F., Strachan, J.P., Yang, J.J., Zhang, M.X., Goldfarb, I., Torrezan, A.C. & Williams, R.S. (2011). Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor. Advanced materials, 23(47), 5633-5640. DOI: 10.1002/adma.201103379.

9. Stewart, D.R., Ohlberg, D.A.A., Beck, P.A., Chen, Y., Williams, R.S., Jeppesen, J.O. & Stoddart, J.F. (2004). Molecule-independent electrical switching in Pt/organic monolayer/Ti devices. Nano Letters, 4(1), 133-136. DOI: 10.1021/nl034795u.

10. Chua, L. (1971). Memristor-the missing circuit element. IEEE Transactions on circuit theory, 18(5), 507-519. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

Information about the authors

A.E. Urazbekov - Postgraduate student of the Department of Physical Electronics at Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

P.E. Troyan - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physical Electronics, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

Y.V. Sakharov - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physical Electronics, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.