

С. М. ИВАНЮТА, В. В. ДУДИЧ, Д. А. СИМОНЕНКО, Э. А. БЕРДОВА

**СРАВНЕНИЕ МЕМРИСТОРНЫХ ЭФФЕКТОВ В СТРУКТУРАХ
НА ОСНОВЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА И НИОБИЯ**

Исследуются механизмы резистивного переключения в МДМ-структурах на основе диоксида титана (TiO_2) и пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) полученных методом электрохимического анодирования. Рассмотрено влияние морфологии оксидных слоёв и материала верхнего электрода на электрофизические характеристики мемристорных ячеек. Экспериментально подтверждено, что использование электродов с высокой работой выхода (никель) в сочетании с пористой структурой оксида позволяет достичь коэффициента переключения до 50 и снизить напряжение переключения до 2 В.

Современный этап развития вычислительной техники характеризуется поиском новых принципов хранения и обработки данных. Традиционные технологии памяти сталкиваются с физическими ограничениями масштабирования и проблемами высокого энергопотребления. В этом контексте мемристор, теоретически описанный Леоном Чуа в 1971 году и экспериментально реализованный в 2008 году, рассматривается как базовый элемент резистивной памяти нового поколения [1; 2].

Оксиды вентильных металлов используются при формировании различных элементов интегральных микросхем [3; 4] и полупроводниковых приборов [5–9]. Особый интерес к пленкам на основе этих материалов проявляется при изготовлении мемристорных структур, способных изменять своё сопротивление в зависимости от прошедшего через них электрического заряда [10]. В данной работе проведено исследование мемристорного эффекта в пленках на основе анодных оксидов титана и ниобия с целью определения зависимости параметров этого эффекта от структуры оксидных пленок.

Мемристорные свойства диоксида титана (TiO_2) и пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) обусловлены способностью этого материала изменять свою проводимость под действием внешнего электрического поля за счет перераспределения кислородных вакансий. Несмотря на обилие исследований, актуальной задачей остается поиск оптимальных сочетаний морфологии оксидов и материалов электродов для снижения напряжений формовки и увеличения стабильности параметров.

В качестве подложек для синтеза использовалась титановая фольга марки ВТ1-00 (чистота 99,9 %) толщиной 50 мкм и ниобиевая фольга толщиной 100 мкм марки НБ1. Формирование оксидных слоев проводилось методом электрохимического анодирования, который является наиболее гибким инструментом для управления наноструктурой поверхности.

Пленки оксида титана были синтезированы в электролите на основе этиленгликоля с добавлением 0,3% фторида аммония при плотности анодного тока 10 mA/cm^2 . Для предотвращения химического травления стенок пор процесс проводился в «ледяной бане» при температуре $\sim 2^\circ\text{C}$. РЭМ-анализ показал формирование упорядоченных ячеек диаметром около 300 нм. Фотографии пленок представлены на рисунке 1а.

Пленки оксида ниобия были синтезированы в 1% растворе хлорида натрия при плотности анодного тока 50 mA/cm^2 , что приводило к формированию пористой структуры с расстоянием между соседними порами от 0,5 до 1,0 мкм и диаметром формируемых пор от 50 до 300 нм. Фотографии пленок представлены на рисунке 1б.

Верхние электроды наносились методом электронно-лучевого напыления в вакууме с теневой маской. Использовался никель с работой выхода 5,1–5,4 эВ. Диаметр контактов составлял 300 мкм, толщина – до 500 нм.

Исследования с помощью растровой электронной микроскопии подтвердили, что температурный режим анодирования критически влияет на качество оксида. При комнатной температуре в фторсодержащих электролитах наблюдается интенсивное вытравливание верхнего слоя, что приводит к ухудшению мемристорного эффекта. Охлаждение электролита до $-5^\circ\text{C} - 2^\circ\text{C}$ позволяет сохранить «сотовую» структуру на поверхности, что способствует более стабильному формированию филаментов.

Полученные мемристорные структуры с размерами мемристорной ячейки памяти ~ 300 мкм были исследованы при помощи измерителя характеристик полупроводниковых приборов Л2-56, который дает возможность визуально производить наблюдение и измерение статических свойств полупроводниковых приборов посредством наблюдения вольтамперных характеристик одновременно для двух и трехэлектродных полупроводнико-

вых приборов на экране, встроенной осциллографической трубки. Вольтамперные характеристики МДМ-структур Ni/TiO₂/Ti и Ni/Nb₂O₅/Nb с положительным смещением представлены на рисунке 2.

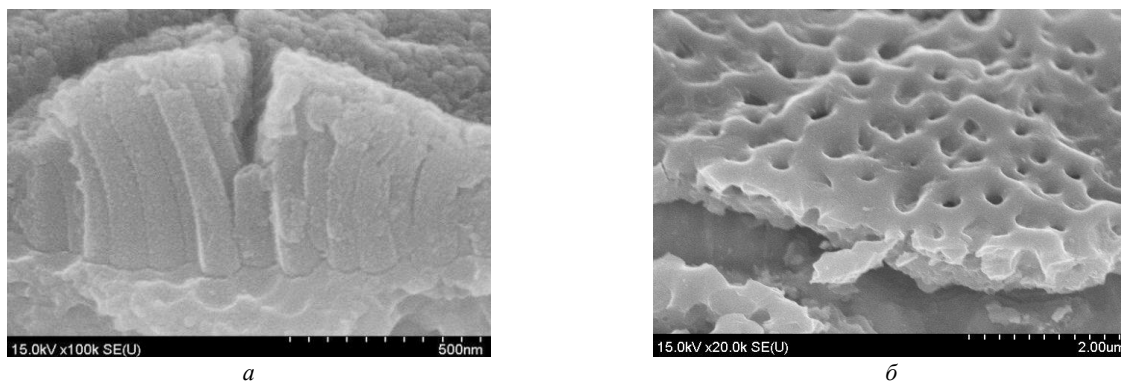


Рисунок 1 – РЭМ изображения поверхности: а) пористого оксида титана; б) пористого оксида ниобия

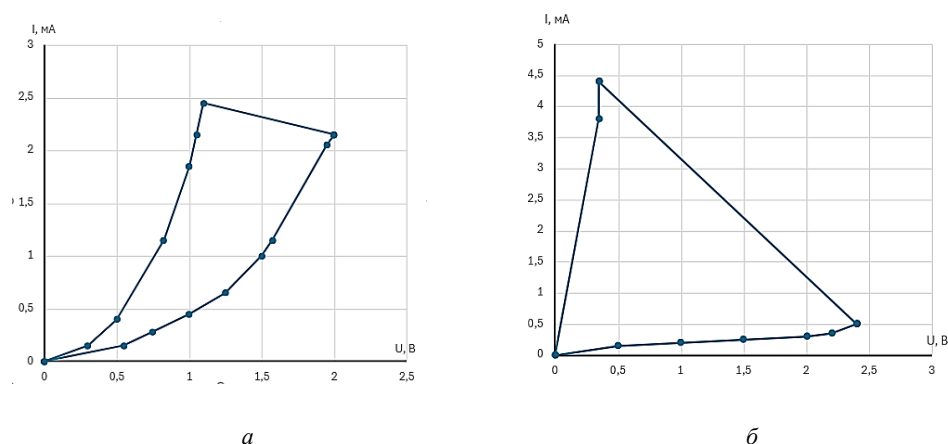


Рисунок 2 – Вольт-амперные характеристики МДМ-структур: а) Ni/TiO₂/Ti; б) Ni/Nb₂O₅/Nb

Как видно из рисунка 2 эффект перехода от высокоомного состояния в низкоомное для оксида титана имеет место при 2 В, в то время как аналогичный параметр для оксида ниобия составляет 2,5 В. Полученный результат может быть объяснен тем, что структура оксида титана имеет более развитую поверхность по сравнению со структурой оксида ниобия, как это видно на рисунке 1. Более высокое значение удельной поверхности оксида титана обеспечивает более высокую плотность поверхностных переходов, обеспечивающих переход от высокоомного к низкоомному состоянию при подаче смещающего напряжения. Коэффициент переключения при переходе высокоомного состояния в низкоомное достигает 50 (рис. 2б). Исследуемые мемристорные структуры представляют интерес для их использования при разработке микросистем энергонезависимой памяти в интегральной электронике. При этом важно отметить, что исследуемые материалы оксид титана и оксид ниобия используются при изготовлении различных элементов интегральных микросхем [11–14].

Список литературы

1. Memristor – The Missing Circuit Element / L. O. Chua [et. al] // IEEE Transactions on Circuit Theory. – 1971. – Vol. 18. – P. 507–519.
2. Stewart, R. A hybrid nanomemristor/transistor logic circuit capable of self-programming / R. Stewart, J. Borghetti, Li Zhiyong, J. Straznicki // PNAS. – 2009. – Vol. 106 (6). – P. 1699–1703.
3. Lazarouk, S. K. 3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer / S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, T. A. Kozlova, A. V. Dolbik, L. D. Vi, V. K. Pkov, V. A. Labunov // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, No. 3-4. – P. 1940091.
4. Lazarouk, S. Porous alumina as low-ε insulator for multilevel metallization / S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Leshok, A. Demianovich, V. Stanovski, S. Voitech, V. Vysotski, V. Ponomar // Microelectronic Engineering. – 2000. – Vol. 50 (1-4). – P. 321–327.
5. Lazarouk, S. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device / S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Masini, S. La Monica, G. Maiello, A. Ferrari // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68. – P. 1646–1648.

6. Lazarouk, S. Anodic Nanoporous Titania for Electro-optical Devices / S. Lazarouk, Z. Xie, V. Chigrinov, H. S. Kwok // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 46 (7A). – P. 4390–4394.
7. Лазарук, С. К. Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния / С. К. Лазарук, А. А. Лешок, В. А. Лабунов, В. Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 1. – С. 149–152.
8. Lazarouk, S. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode / S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Tomlinson, S. Benedetti, C. Mazzoleni, V. Mulloni, G. Mariotto, L. Pavesi // Materials Science and Engineering: B. – 2000. – Vol. 69–70. – P. 114–117.
9. Berashevich, J. A. Electroluminescence in Porous Silicon at a Reverse Bias Voltage Applied to the Schottky Barrier / J. A. Berashevich, S. K. Lazarouk, V. E. Borisenko // Semiconductors. – 2006. – Vol. 40, № 2. – P. 234–239.
10. Зарядовые свойства пленок анодных оксидов вентильных металлов, используемых в мемристорных устройствах / Ле Динь Ви [и др.] // Технические средства защиты информации : тез. докл. XVII Белорус.-рос. науч.-техн. конф., Минск, 11 июня 2019 г. / Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники ; редкол. : Т. В. Борботько [и др.]. – Минск : БГУИР, 2019. – С. 45.
11. Trezza, M. Superconducting properties of Nb thin films deposited on porous silicon templates / M. Trezza, S. L. Prischepa, C. Cirillo, R. Fittipaldi, M. Sarno, D. Sannino, P. Ciambelli, M. B. S. Hesselberth, S. K. Lazarouk, A. V. Dolbik, V. E. Borisenko, C. Attanasio // Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 104, No 8. – P. 083917.
12. Lazarouk, S. Porous and pillar structures formed by anodization for vertical alignment of nematic liquid crystal / S. Lazarouk, A. Muravski, D. Sasinovich, V. Chigrinov, H. S. Kwok // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 46, № 10R. – P. 6889.
13. Lazarouk, S. Visible Electroluminescence from Al-Porous Silicon Reverse Bias Diodes Formed on the Base of Degenerate n-Type Silicon / S. Lazarouk, V. Bondarenko, P. Pershukevich, S. La Monica, G. Maiello // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1994. – Vol. 358. – P. 659–664.
14. Lazarouk, S. K. High Field Porous Anodization of Aluminium Films with a Photolithographic Mask / S. K. Lazarouk // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. World Scientific Press. – 2013. – P. 355–358.

The article investigates the mechanisms of resistive switching in MDM structures based on titanium dioxide (TiO₂) and niobium pentaoxide (Nb₂O₅) obtained by electrochemical anodizing. The influence of the morphology of the oxide layers and the upper electrode material on the electrophysical characteristics of memristor cells is considered. It has been experimentally confirmed that the use of electrodes with high output performance (nickel) in combination with a porous oxide structure makes it possible to achieve a switching coefficient of up to 50 and reduce the forming voltage to 2 V.

Иванюта Сергей Михайлович, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, saratnik101@gmail.com.

Дудич Владислав Валерьевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, dudich@bsuir.by.

Симоненко Дарья Александровна, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, simonenk0darial@gmail.com.

Бердова Эвелина Андреевна, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, evelinaberдова975@gmail.com.

Научный руководитель – *Лешок Андрей Александрович*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, leshok@bsuir.by.