УДК 537.9, 544.653.23

ЭФФЕКТЫ МЕМРИСТОРНОГО РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА И НИОБИЯ

С. М. Иванюта, Г. Д. Артюшкевич, В. В. Дудич, М. И. Ионов,
А. В. Духовников, А. А. Лешок, С. К. Лазарук, В. А. Лабунов

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

Сформированы МДМ-структуры на основе оксидов титана и ниобия, полученных методом электрохимического анодирования, и исследован эффект резистивного переключения в них. Установлены закономерности влияния морфологии полученных оксидных слоёв и материала верхнего электрода на электрофизические характеристики мемристорных ячеек. Экспериментально подтверждено, что комбинация электродов с высокой работой выхода (никель) и структуры оксида обеспечивает коэффициент переключения до 50 и снижает напряжение переключения до 2 В.

Ключевые слова: мемристор, МДМ-структура, электрохимическое анодирование, пентаоксид ниобия, диоксид титана, никель, резистивное переключение, филамент, кислородные вакансии

EFFECTS OF MEMRISTOR RESISTIVE SWITCHING IN STRUCTURES BASED ON ANODE OXIDES OF TITANIUM AND NIOBIUM

S. M. Ivanyuta, G. D. Artyushkevich, V. V. Dudich, M. I. Ionov,
A. V. Dukhovnikov, S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, V. A. Labunov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Republic of Belarus

MDM structures based on titanium and niobium oxides obtained by electrochemical anodization were formed, and their resistive switching effect was studied. The influence of the morphology of the resulting oxide layers and the top electrode material on the electrical characteristics of the memristor cells was established. It was experimentally confirmed that the combination of high-work function electrodes (nickel) and the oxide structure provides a switching coefficient of up to 50 and reduces the switching voltage to 2 V.

Keywords: memristor, MDM structure, electrochemical anodization, niobium pentoxide, titanium dioxide, nickel, resistive switching, filament, oxygen vacancies

E-mail: saratnik101@gmail.com

Стремительное развитие информационных технологий требует постоянного увеличения производительности вычислительных систем, в том числе через поиск новых подходов к хранению и обработке данных. Использующиеся в настоящее время технологии создания запоминающих устройств сталкиваются с физическими ограничениями при уменьшении размеров элементной базы, а также с проблемой высокого энергопотребления. В связи с этим мемристор, теоретическое обоснование которого было представлено в 1971 году, а первая экспериментальная реализация осуществлена в 2008 году, рассматривается в качестве базового элемента резистивной памяти нового поколения [1; 2].

Оксиды вентильных металлов уже сейчас находят широкое применение при создании различных элементов кремниевых интегральных микросхем [3; 4] и отдельных полупроводниковых приборов [5–10]. Вместе с тем значительный практический интерес тонкие пленки этих материалов представляют для создания мемристорных структур, изменяющих свою проводимость в зависимости от величины прошедшего через них электрического заряда. В данной работе представлены результаты исследования мемристорного эффекта в структурах металл – диэлектрик – металл (МДМ-структурах) на основе пленок анодных оксидов титана и ниобия и установлены зависимости параметров этого эффекта от морфологии оксидного слоя.

Диоксид титана (TiO_2) и пентаоксид ниобия (Nb_2O_5) способны изменять свою проводимость под действием внешнего электрического поля, демонстрируя мемристорный эффект, за счёт перераспределения кислородных вакансий в объеме материала и появления дополнительных проводящих каналов (филаментов) через тонкопленочную структуру. Несмотря на большое количество исследований по данной тематике, по-прежнему актуальной задачей является определение оптимальных сочетаний морфологии оксидов и материалов электродов мемристорных структур для снижения напряжения переключения и повышения стабильности их электрических характеристик. Проведенный нами сравнительный анализ применения оксидов титана и ниобия различной морфологии при условии идентичного формирования верхнего электрода МДМ-структур даёт возможность выявить преимущества каждого материала для производства устройств энергонезависимой памяти.

В качестве исходных подложек для формирования экспериментальных структур использовались титановая фольга марки ВТ1-00 (чистота 99,9 %) толщиной 50 мкм и ниобиевая фольга марки Нб1 толщиной 100 мкм. Формирование оксидных слоёв проводилось методом электрохимического анодирования, т.к. он является наиболее эффективным, недорогим и технологичным методом получения высокоупорядоченных наноструктурированных пленок. В отличие от методов магнетронного распыления или золь-гель технологии, анодирование позволяет прецизионно контролировать морфологию (пористость, диаметр пор, толщину барьерного слоя) за счет варьирования рабочих режимов формирования пленок. Для обоих материалов проводилось пористое и плотное анодирование.

Пористые плёнки оксида титана формировали в электролите на основе этиленгликоля с добавлением 0,3 % фторида аммония при плотности анодного тока 10 мА/см^2. Для предотвращения химического травления стенок пор процесс проводили в «ледяной бане» при температуре около 2 °С. Пористые плёнки оксида ниобия получали в 1 % растворе хлорида натрия при плотности анодного тока 50 мА/см^2. Плотные плёнки оксидов титана и ниобия формировали в 1 % растворе лимонной кислоты с использованием гальваностатического режима анодирования при плотности тока 20 мА/см^2 на первой стадии и потенциастатического режима на второй стадии с увеличением напряжения формовки до 30–50 В.

На последнем этапе формирования экспериментальных МДМ-структур проводили формирование верхнего металлического электрода. Верхние электроды наносили методом электронно-лучевого напыления в вакууме через теневую маску. Схематическое изображение поперечного сечения экспериментальных МДМ-структур на основе анодных оксидов титана и ниобия представлено на рисунке 1.

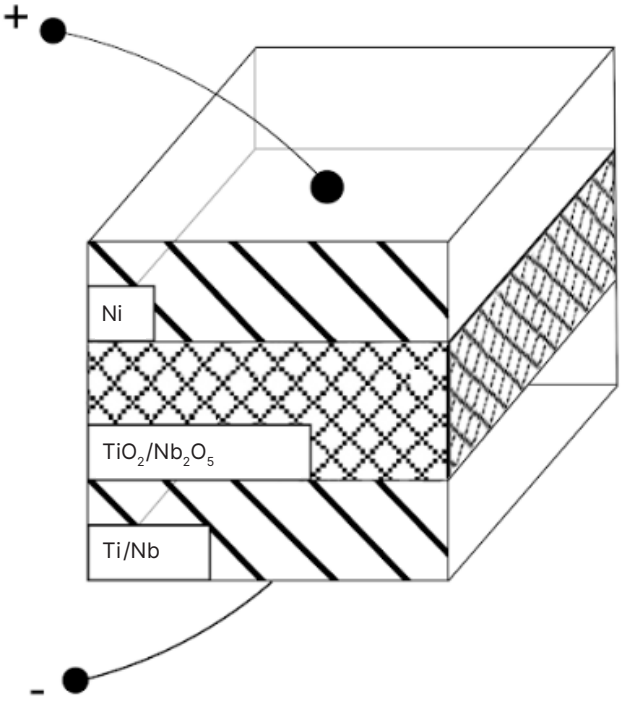
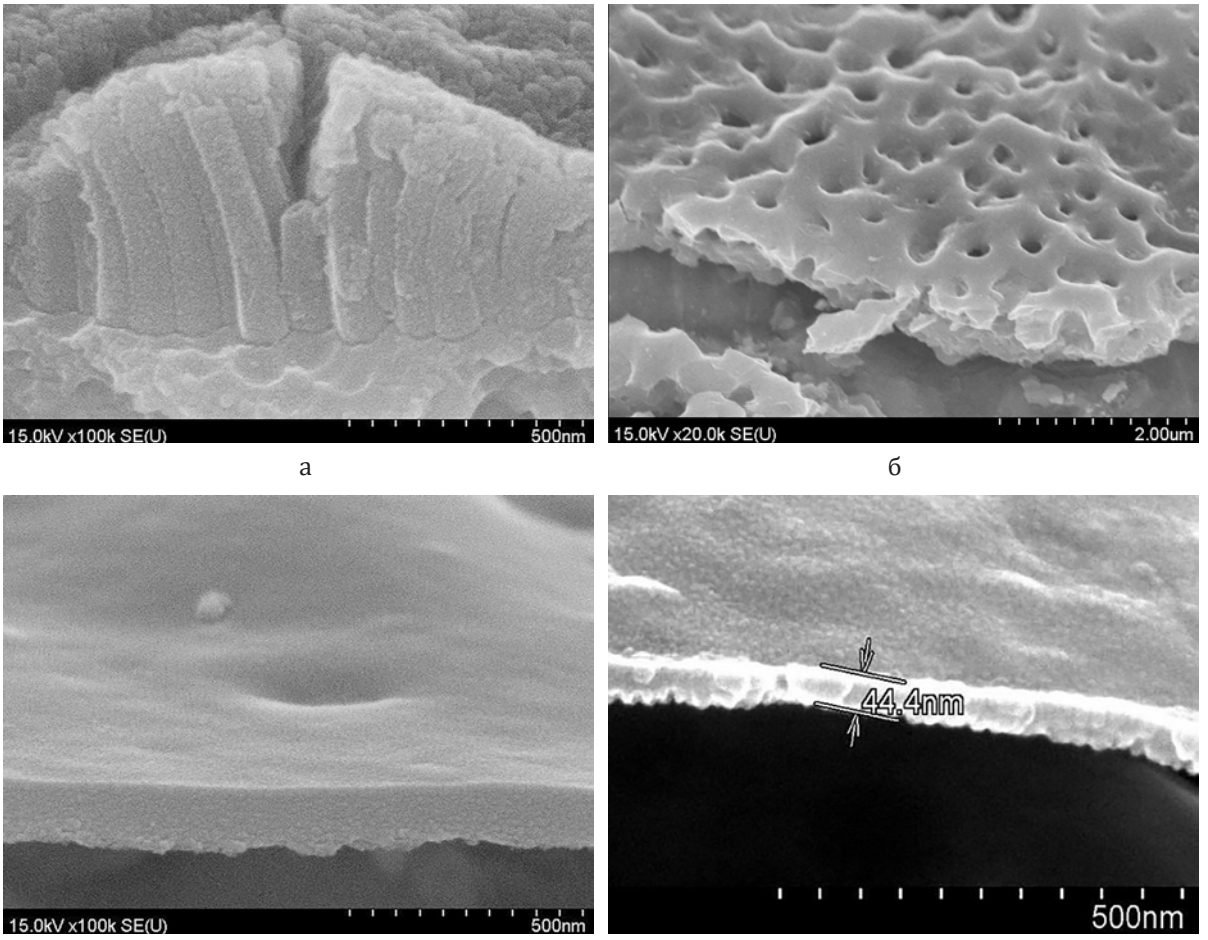


Рисунок 1 — Схематическое изображение поперечного сечения сформированных МДМ-структур

В качестве материала электродов использовали никель, характеризующийся работой выхода электронов 4,5–5,0 эВ, т.к. при работе выхода металла, большей, чем работа выхода полупроводника, структура будет иметь выпрямляющие свойства. В противном случае контакт будет проявлять невыпрямляющие (омические) свойства. Диаметр контактов составлял 300 мкм при толщине порядка 500 нм. Как видно из рисунка 1, сформированные структуры состоят из двух металлических электродов с диэлектрическим слоем между ними, что обеспечивает, при подаче напряжения, увеличение напряженности электрического поля в слое диэлектрика и, в конечном итоге, приводит к протеканию электрического тока через мемристорные ячейки.

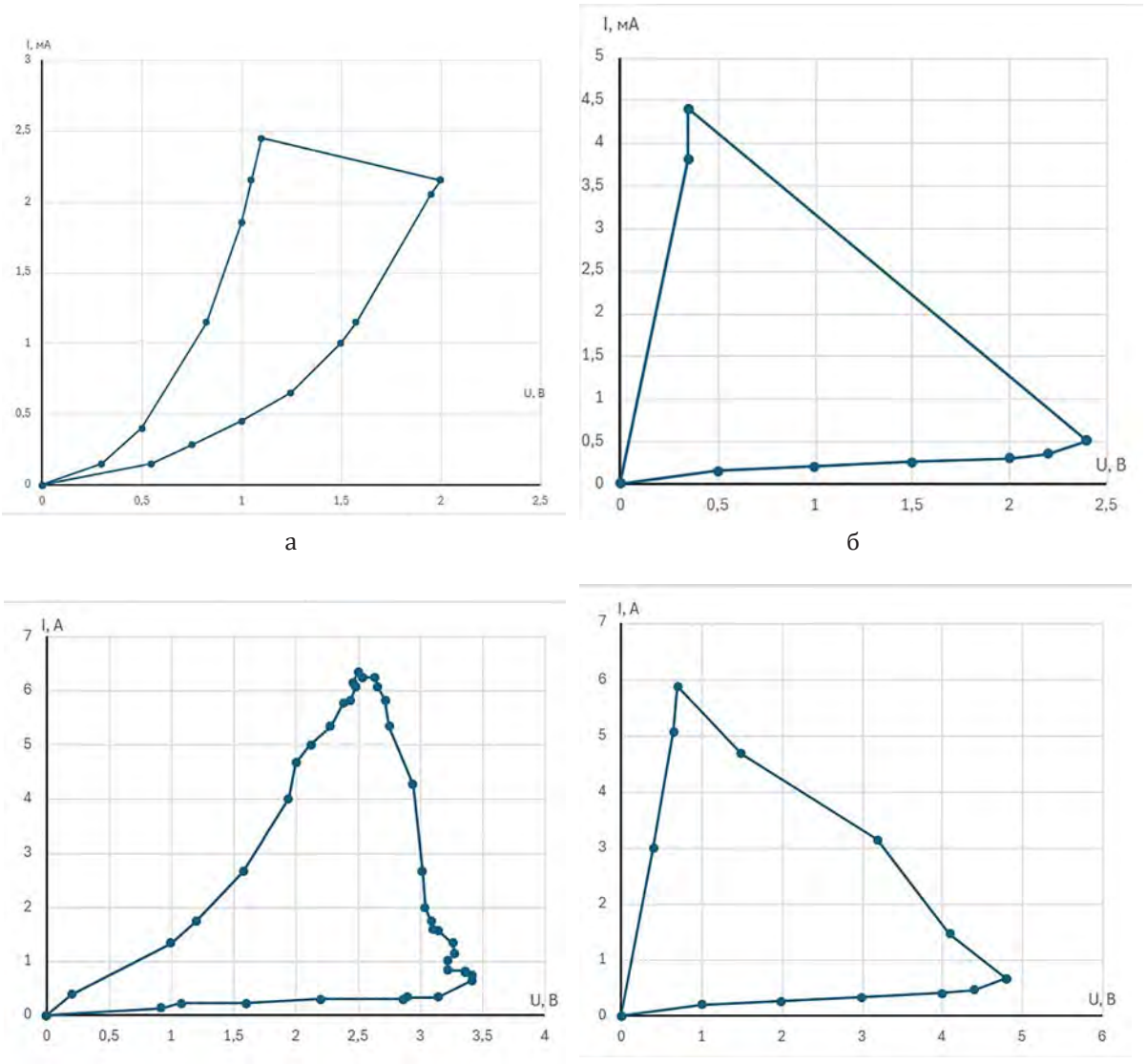
Исследование структуры сформированных оксидов титана и ниобия методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали достаточно большой разброс в морфологии полученных пленок. Так, результаты РЭМ-анализа пористого диоксида титана показали формирование упорядоченных ячеек диаметром примерно 100 нм (микрофотография плёнки представлена на рисунке 2 а). Анодирование ниобия имеет результатом формирование пористой структуры с расстоянием между соседними порами от 0,4 до 0,6 мкм и диаметром пор от 50 до 200 нм (микрофотография плёнки представлена на рисунке 2 б). Пленки плотных оксидов титана и ниобия имеют достаточно однородную структуру при толщине от 40 до 100 нм (соответствующие микрофотография приведены на рисунках 2 в, г). Помимо этого полученные результаты свидетельствуют о том, что температурный режим анодирования критически влияет на качество оксида. При комнатной температуре во фторсодержащих электролитах наблюдается интенсив-

ное вытравливание верхнего слоя, что отрицательно влияет на мемристорный эффект. Охлаждение электролита до температурного диапазона от – 5 °С до 2 °С позволяет сохранить «сотовую» структуру на поверхности, что способствует более стабильному формированию филаментов при электрических испытаниях МДМ-структур. Количество образцов по каждому типу структур составляло не менее 5 образцов.



а — пористый оксид титана; б — пористый оксид ниобия;
в — плотный оксид титана; г — плотный оксида ниобия
Рисунок 2 — РЭМ изображения поперечного сечения

Полученные МДМ-структуры с размерами мемристорных ячеек порядка 300 мкм исследовали с помощью измерителя характеристик полупроводниковых приборов Л2-56. Этот прибор позволяет визуально наблюдать и измерять статические свойства полупроводниковых приборов, отображая вольт-амперные характеристики одновременно для двух- и трёхэлектродных структур на экране встроенной осциллографической трубки. Вольт-амперные характеристики МДМ-структур $Ni/TiO_2/Ti$ и $Ni/Nb_2O_5/Nb$ при положительном смещении верхнего электрода представлены на рисунке 3. Значения скоростей повышения напряжения, подаваемого на МДМ-структуры находились в диапазоне от 1 до 50 В/с. Величина относительной погрешности измерений ВАХ составляла 5 %–10 %. Также следует отметить, что форма обратных ВАХ аналогична форме прямых ВАХ, однако численные значения напряжений и токов переключений при переходе из высокоомного в низкоомное состояние могут отличаться на 10 %–20 %.



а — Ni/пористый TiO_2/Ti; б — Ni/пористый Nb_2O_5/Nb,
в — Ni/плотный TiO_2/Ti; г — Ni/плотный Nb_2O_5/Nb
Рисунок 3 — Вольт-амперные характеристики МДМ-структур

Как видно из рисунка 3 для всех МДМ-структур наблюдается ярко выраженное биполярное резистивное переключение с гистерезисом. Переход из высокоомного в низкоомное состояние происходит против часовой стрелки, что типично для оксидных мемристоров с кислородными вакансиями. Таким образом, переход из высокоомного состояния в низкоомное происходит при положительном смещении, что связано с дрейфом положительно заряженных кислородных вакансий под действием электрического поля к катоду и формированием токопроводящего филамента. Также можно сделать вывод, что оба материала перспективны для создания мемристорных ячеек энергонезависимой памяти. При этом TiO_2 обеспечивает более высокий коэффициент и более низкое напряжение переключения. Это говорит о более сбалансированном процессе формирования/разрушения проводящего канала (филамента) для обеих полярностей.

Переход из высокоомного состояния в низкоомное, как видно из рисунка 3, для пористого оксида титана происходит при 2 В, тогда как аналогичный параметр для по-

ристого оксида ниобия составляет 2,5 В. Это можно объяснить тем, что оксид титана имеет более развитую поверхность по сравнению с оксидом ниобия, как можно видеть на рисунке 2. Более высокое значение удельной поверхности оксида титана обеспечивает большую плотность поверхностных переходов, благодаря чему переход из высокоомного состояния в низкоомное происходит при более низком смещающем напряжении. Для плотных пленок оксидов титана и ниобия переход из высокоомного в низкоомное состояние происходит при 3,5 и 5 вольтах, соответственно. Более высокие напряжения переключения объясняются плотной структурой этих оксидов в сравнении с вышеупомянутыми пористыми оксидами. Более высокие значения исследуемого параметра для оксидов ниобия по отношению к оксидам титана объясняется более высоким значением ширины запрещенной зоны этого материала. Коэффициент переключения по току при переходе из высокоомного состояния в низкоомное для плотных оксидов достигает 50, что является несомненным достоинством плотных структур. Однако, более низкие значения напряжений переключения для пористых структур являются преимуществом этих оксидов. Многократные циклические измерения ВАХ в течение временных интервалов до нескольких часов показали относительную стабильность работы мемристорных структур. Однако, измерения при более длительных временных интервалах выявили проблемы со стабильностью сохранения низкоомного состояния исследуемых структур. Способы решения данной проблемы будут исследоваться в наших будущих работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все исследованные МДМ-структуры демонстрируют ярко выраженное резистивное переключение и представляют практический интерес для использования при разработке микросистем энергонезависимой памяти в интегральной электронике. При этом важно отметить, что оксиды титана и ниобия уже применяются при изготовлении различных элементов интегральных микросхем [11–15]. Выбор конкретного материала и структуры для формирования мемристорных элементов должны учитывать диапазон рабочих токов и напряжений конечных электронных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Memristor — The Missing Circuit Element / L. O. Chua [et al.] // IEEE Transactions on Circuit Theory. — 1971. — Vol. 18, — P. 507–519.

2. A hybrid nanomemristor transistor logic circuit capable of self-programming / R. Stewart [et al.] // PNAS. — 2009. — Vol. 106 (6). — P. 1699–1703.

3. 3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer / S. K. Lazarouk [et al.] // International Journal of Nanoscience. — 2019. — Vol. 18, № 3–4. — P. 1940091.

4. Porous alumina as low-ε insulator for multilevel metallization / S. Lazarouk [et al.] // Microelectronic Engineering. — 2000. — Vol. 50 (1–4). — P. 321–327.

5. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device / S. Lazarouk [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 68. — P. 2108–2110.

6. Anodic Nanoporous Titania for Electro-optical Devices / S. Lazarouk [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2007. — Vol. 46 (7A). — P. 4390–4394.

7. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode / S. Lazarouk [et al.] // Materials Science and Engineering: B. — 2000. — Vol. 69–70. — P. 114–117.

8. 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.

9. Superconducting properties of Nb thin films deposited on porous silicon templates / M. Trezza [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2008. — T. 104. — No 8. — P. 083917.

10. Porous and pillar structures formed by. anodization for vertical alignment of nematic liquid crystal / S. Lazarouk [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2007. — Vol. 46, № 10R. — P. 6889.

11. Si-based emissive microdisplays / P. Jaguiro [et al.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2009. — Vol. 41 (6). — P. 927–930.

12. Stable electroluminescence of nanostructured silicon embedded into anodic alumina / P. Katsuba [et al.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2009. — Vol. 41, № 6. — P. 931–934.

13. Si-based optoelectronic couple / P. Jaguiro [et al.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2009. — Vol. 41(6). — P. 1094–1096.

14. Effect of the local electric field on the formation of an ordered structure in porous anodic alumina / S. K. Lazarouk, P. S. Katsuba, A. A. Leshok, V. B. Vysotskii // Technical Physics. — Vol. 60, № 9. — P. 1343–1347.

15. Electroluminescence from aluminum-porous silicon reverse-biased Schottky diodes formed on the base of highly doped n-type polysilicon / S. Lazarouk [et al.] // Thin Solid Films. — 1996. — Vol. 276, № 1. — P. 296–298.

REFERENCES

1. Chua L. O., et al. Memristor — The Missing Circuit Element. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, 1971, vol. 18, pp. 507–519.

2. Stewart R., et al. A hybrid nanomemristor/transistor logic circuit capable of self-programming. *PNAS*, 2009, vol. 106, no. 6, pp. 1699–1703.

3. Lazarouk S. K., et al. 3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, № 3–4, p. 1940091.

4. Lazarouk S., et al. Porous alumina as low-ε insulator for multilevel metallization. *Microelectronic Engineering*, 2000, vol. 50 (1–4), pp. 321–327.

5. Lazarouk S., et al. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon–aluminum Schottky junction device. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 68, pp. 2108–2110..

6. Lazarouk S., et al. Anodic Nanoporous Titania for Electro-optical Devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 46 (7A), pp. 4390–4394.

7. Lazarouk S., et al. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, vol. 69–70, pp. 114–117.

8. Berashevich J. A., Lazarouk S. K., Borisenko V. E. Electroluminescence in Porous Silicon at a Reverse Bias Voltage Applied to the Schottky Barrier. *Semiconductors*, 2006, vol. 40 (2), pp. 234–239.

9. Trezza M., et al. Superconducting properties of Nb thin films deposited on porous silicon templates. *Journal of Applied Physic*, 2008, vol. 104, no. 8, p. 083917.

10. Lazarouk S., et al. Porous and pillar structures formed by. anodization for vertical alignment of nematic liquid crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 46, no. 10, p. 6889.

11. Jaguiro P., et al. Si-based emissive microdisplays. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, vol. 41, no. 6, pp. 927–930.

12. Katsuba P., et al. Stable electroluminescence of nanostructured silicon embedded into anodic alumina. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, vol. 41, no. 6, pp. 931–934.

13. Jaguiro, P., et al. Si-based optoelectronic couple. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, vol. 41, no. 6, pp. 1094–1096.

14. Lazaruk S. K., Katsuba P. S., Leshok A. A., Vysotskii V. B. Effect of the local electric field on the formation of an ordered structure in porous anodic alumina. *Technical Physics*, vol. 60 (9), pp. 1343–1347.

15. Lazarouk S., et al. Electroluminescence from aluminum-porous silicon reverse-biased Schottky diodes formed on the base of highly doped n-type polysilicon. *Thin Solid Films*, 1996, vol. 276 (1), pp. 296–298.

Статья поступила в редакцию 18.05.2026