

Исследование мемристорных структур на основе оксидов меди и олова

Д. Пермяков¹, А. Строгонов, д. т. н.²

УДК 621.382 | ВАК 2.2.2

Мемристоры рассматриваются сегодня как перспективные элементы для применения в энергонезависимой памяти и других изделиях микроэлектроники. Исследования в области синтеза мемристорных структур направлены на повышение надежности хранения данных и улучшение других характеристик, таких как увеличение количества циклов перезаписи и скорости переключения. В статье описан способ формирования мемристорной структуры методом спрей-пиролиза оксида олова и электрохимического осаждения оксида меди. Обсуждаются результаты измерения электрических характеристик полученного мемристора, проанализированы факторы, влияющие на воспроизводимость его свойств.

ВВЕДЕНИЕ

Мемристоры являются четвертым пассивным двухполюсным элементом, наряду с резистором, конденсатором и катушкой индуктивности. В отличие от других пассивных элементов, мемристор имеет свойство изменять свое сопротивление в зависимости от величины пропущенного через него тока, что может быть использовано при создании энергонезависимой памяти, коммутационных матриц, наномолекулярных ПЛИС, нейроморфных компьютеров и т. д. [1, 2]. Создание качественного мемристора является сложной задачей, однако по мере развития концепции мемристоров как альтернативы или дополнения кремниевой технологии появляются новые, не требующие специализированного оборудования методы синтеза мемристорных структур, например зольгель [3], термическое окисление [4], электрохимическое осаждение, анодное окисление [5], спрей-пиролиз [6] и др. Кроме того, прорабатываются альтернативные методы создания мемристорных матриц без использования фотолитографии [7]. Материалами для металлооксидных мемристоров могут служить простые оксиды переходных металлов (HfO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO , WO , MnO , NiO , CuO), перовскиты (SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, SrZrO_3 , BiFeO_3) и прозрачные проводящие материалы, такие как

ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$). Тем не менее, представленные в научной литературе мемристоры, полученные альтернативными методами, сильно уступают промышленным аналогам в надежности, количестве циклов перезаписи, скорости переключения, времени отклика и длительности хранения состояний. Именно невысокая длительность сохранения состояния является главным недостатком мемристоров на основе оксидов меди [8].

СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ

Оксиды меди (CuO , Cu_2O , Cu_2O_3) как полупроводники р-типа проводимости все шире используются в качестве материалов для создания солнечных элементов, газовых датчиков, фотохимических расщепителей воды, мемристоров и других изделий. Медь является экологически чистым и широкодоступным материалом, а ее оксиды достаточно стабильны и легки в получении. Ширина запрещенной зоны оксидов меди варьируется от 1 до 2,7 эВ. Электрическое сопротивление меняется в широком диапазоне (от 0,01 Ом·см до 10 МОм·см) и зависит прежде всего от способа получения и состава примесей. Следует отметить, что CuO имеет моноклинную кристаллическую решетку, отличается более высоким сопротивлением и малой шириной запрещенной зоны. В свою очередь Cu_2O имеет кубическую кристаллическую решетку, меньшее сопротивление и большую ширину запрещенной зоны. Наиболее стабильной формой оксида меди является CuO , менее стабильной, склонной к окислению, формой – Cu_2O , самой нестабильной – Cu_2O_3 . Наличие нескольких состояний окисления является существенным плюсом для выбора оксида меди в качестве материала активного слоя мемристора.

¹ Воронежский государственный технический университет, аспирант кафедры твердотельной электроники, тел. +7 915 569-70-25, Dima.P.S@yandex.ru.

² Воронежский государственный технический университет, профессор кафедры твердотельной электроники, тел. +7 910 247-14-70, andreistrogonov@mail.ru.

СВОЙСТВА ОКСИДА ОЛОВА

Оксид олова SnO_2 является полупроводником n-типа с прямой широкой запрещенной зоной (3,3 эВ), как правило, имеет высокую прозрачность. У оксида олова кристаллическая структура типа рутила. Данный материал также является экологичным и его легко получить, но, в отличие от оксидов меди, является гораздо более стойким соединением. SnO_2 широко применяется в солнечной энергетике, газовых датчиках, сенсорных экранах, мемристорах и других изделиях электронной техники. К методикам получения оксида олова относятся: магнетронное напыление, атомно-слоевое осаждение, золь-гель, спрей-пиролиз и др. Как правило, SnO_2 имеет низкое сопротивление (менее 1 Ом·см), но это его свойство очень сильно зависит от способа получения и легирования. Наиболее популярными примесями для оксида олова являются In, Sb, F. В данной работе была выбрана примесь сурьмы, так как этот материал является компромиссным вариантом между дороговизной индия и неэкологичностью фтора.

Активный слой, а также нижний и верхний электроды, в полной мере определяют параметры будущего мемристора. Активный слой максимально влияет на свойства мемристора – от его выбора зависит скорость переключения, стабильность, напряжение переключения, форма гистерезиса, сопротивление во включенном и выключенном состоянии, механизм переключения. От выбора электродов зависит напряжение переключения, механизм

переключения и стабильность. Типичными структурами для мемристора являются структуры типа «МДМ» (MIM) и «МДП» (MIS). В зависимости от выбранного активного слоя и материалов электродов, в металлооксидных мемристорах используются два механизма переключения: миграция вакансий и электрохимическая металлизация [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтез SnO_2

Синтез оксида олова осуществлялся методом спрей-пиролиза из водного раствора 0,1 М хлорида олова и 0,001 М хлорида сурьмы, раствор перемешивали на магнитной мешалке покапельно с добавлением соляной кислоты до момента полной прозрачности раствора. Непосредственно спрей-пиролиз производился на автоматизированной установке собственной разработки. Температура подложки составляла 500 °С. Пленка наносилась в 100 слоев, время напыления одного слоя составляло 1 с с перерывом через каждые 10 слоев на восстановление температуры нагревателя. В результате была получена прозрачная и кристаллизованная пленка оксида олова. Рентгенофазовый анализ синтезированного материала иллюстрирует рис. 1.

На графике рис. 1 присутствуют пики, характерные для оксида олова ($\text{SnO}_2(1,1,0)$ при $2\theta=26,5^\circ$, $\text{SnO}_2(1,0,1)$ при $2\theta=33,76^\circ$, $\text{SnO}_2(2,0,0)$ при $2\theta=51,73^\circ$, однозначно подтверждающие наличие этого материала. Сопротивление пленки составило 1 Ом·см, а толщина 1 мкм.

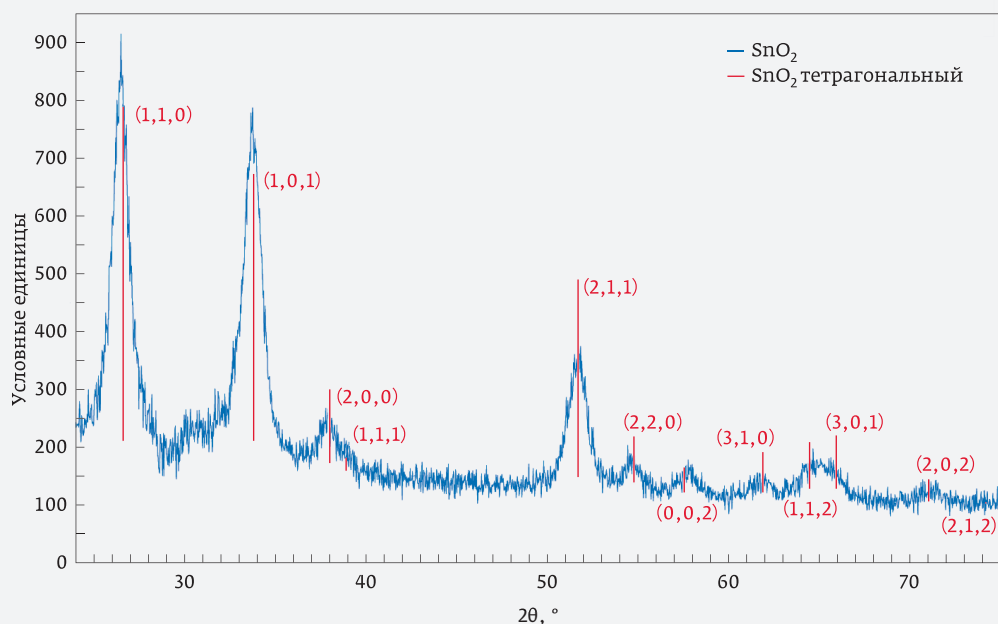


Рис. 1. Рентгеновская дифракция пленки SnO_2

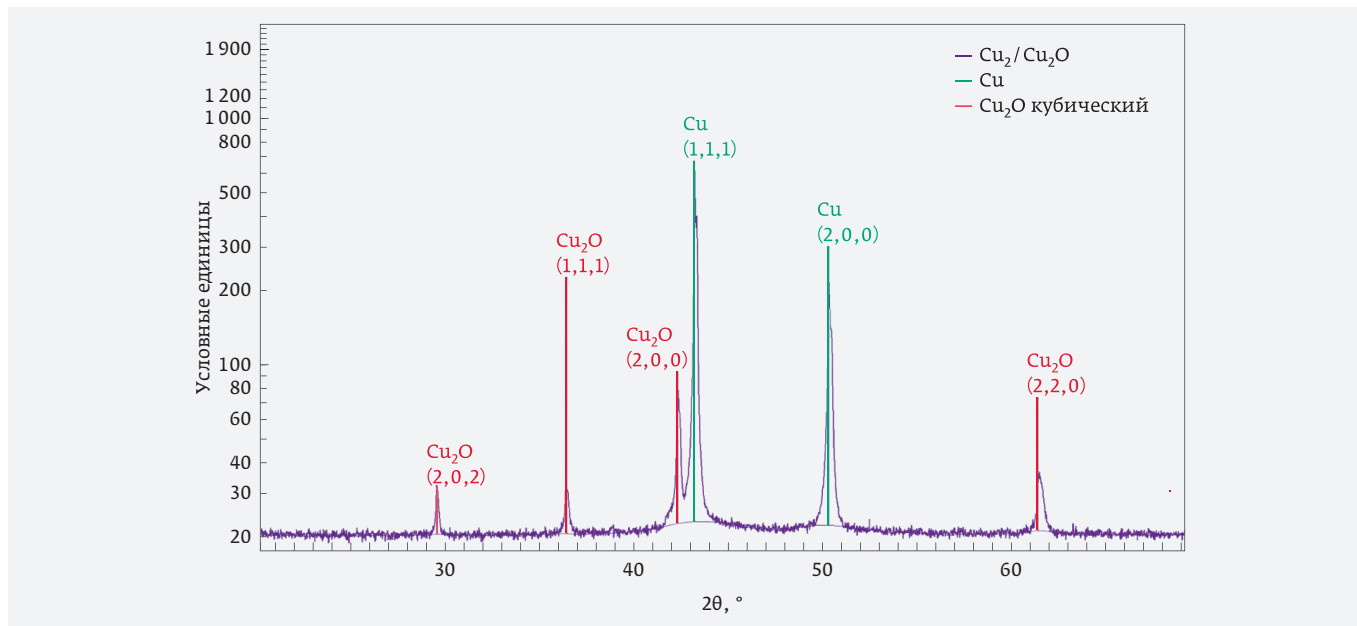


Рис. 2. Рентгеновская дифракция пленки Cu_2O

Синтез Cu_2O

Cu_2O был создан методом электрохимического осаждения на подложке из SnO_2 , синтезированного ранее из электролита 0,3 М лактата меди ($\text{pH} = 10$), ток нанесения составил 1 mA/cm^2 , температура электролита – 80°C , время нанесения – 10 мин. Для подтверждения состава полученного материала был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 2). Для устранения фона пленка была повторно синтезирована на медной подложке.

На графике рис. 2 присутствуют пики, характерные для оксида меди (Cu_2O (1,1,0) при $2\theta = 29,5^\circ$, Cu_2O (1,1,1)

при $2\theta = 36,4^\circ$, Cu_2O (2,0,0) при $2\theta = 42,4^\circ$, Cu_2O (2,2,0) при $2\theta = 61,3^\circ$), однозначно подтверждающие наличие этого материала. Сопротивление синтезированного материала составило $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ при толщине 300 нм. Полученная структура и ее зонная диаграмма представлены на рис. 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕМРИСТОРНОЙ СТРУКТУРЫ

В работе рассмотрен мемристор с нижним электродом на основе SnO_2 , на 1% легированного сурьмой, с сопротивлением $1 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ и толщиной 1 мкм. Полупроводник SnO_2 высоколегирован и не образует с Cu_2O качественного p-n-перехода, поэтому можно отнести данную структуру к структурам типа «МДМ» с верхним электродом на основе серебряного токопроводящего клея площадью $0,1 \text{ cm}^2$. Активным слоем является Cu_2O . Гистерезис мемристора показан на рис. 4, он получен при частоте 50 Гц в диапазоне напряжений от $-0,45$ до $0,45 \text{ В}$, что соответствует напряженностям поля $-1,5 \cdot 10^6$ и $1,5 \cdot 10^6 \text{ В/м}$.

На рис. 4 продемонстрировано мемристивное поведение полученной структуры. Гистерезис несимметричен в виду особенностей выбранного материала, впадина в правой верхней части

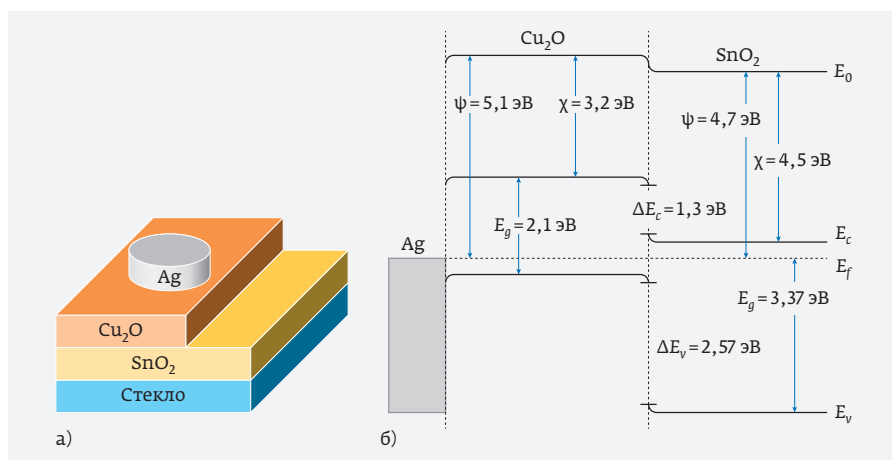


Рис. 3. Мемристор на основе $\text{SnO}_2\text{:Sb/Cu}_2\text{O/Ag}$: а – структура; б – зонная диаграмма

СОВРЕМЕННЫЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ



ГЕНЕРАТОРЫ СИГНАЛОВ
ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ СЕРИЙ

АКИП-3208

АКИП-3209

АКИП-3210

АКИП-3211

20 ГГц

4 ГГц

6 ГГц

2,1 ГГц

3,2 ГГц



111141, г. Москва, ул. Плеханова 15а; тел.: +7 (495) 777-5591; факс: +7 (495) 640-3023
196006, г. Санкт-Петербург, ул. Цветочная, д. 18, лит. В, офис 202; тел./факс: +7 (812) 677-7508
620089, г. Екатеринбург, ул. Цвиллинга, д. 58, офис 1; тел./факс: +7 (343) 317-3999; ek@prist.ru

PRIST.RU

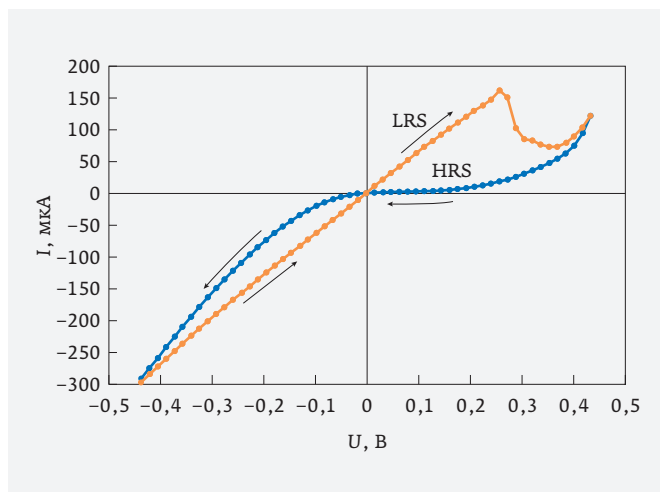


Рис. 4. Гистерезис мемристора SnO₂/Cu₂O/Ag

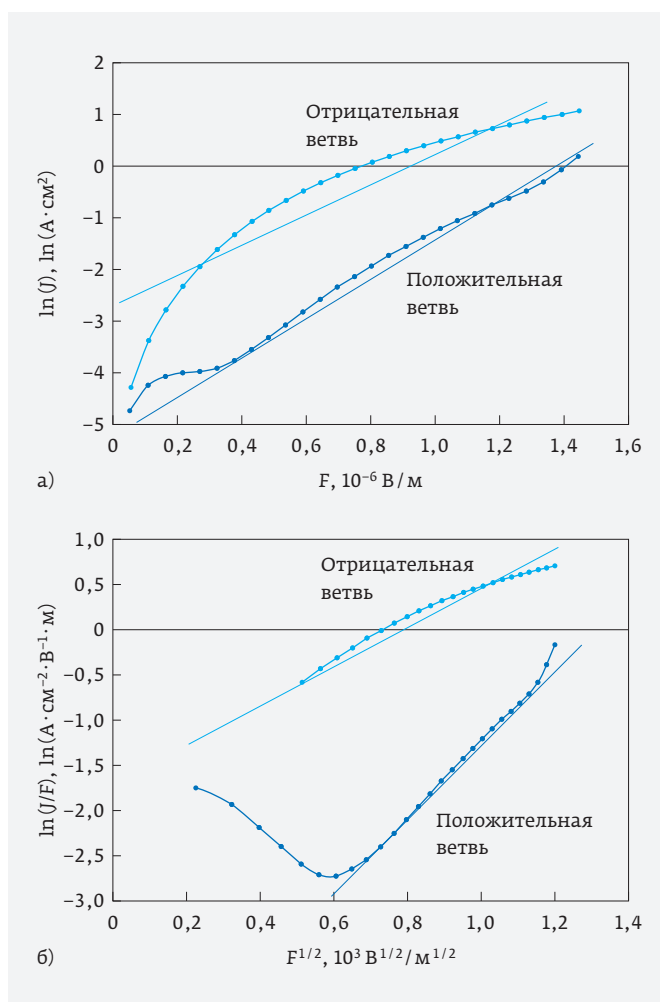


Рис. 5. Зависимость HRS:
 а – в координатах $\ln(I)$ ($\ln(A/cm^2)$) от F (В/м);
 б – в координатах $\ln(I/F)$ ($\ln(A \cdot cm^{-2} \cdot V^{-1} \cdot m)$) от $F^{1/2}$ ($V^{1/2}/m^{1/2}$)

свидетельствует о скоплении вакансий кислорода, что приводит к падению напряжения. Сопротивления мемристора в «включенном» и «выключенном» состояниях составили 1,5 и 23 кОм соответственно, то есть сопротивление меняется в 15 раз (для диапазона напряжений $-0,04...0,15$ В). Структура использует механизм миграции вакансий – именно вакансии кислорода образуют в слое оксида меди проводящие дорожки, которые приводят к переходу во «включенное» состояние. Как говорилось ранее, оксид меди в качестве активного слоя имеет преимущество в виде высокой подвижности вакансий кислорода низкой активности самого металла, что связано с малой энергией сродства к электрону и положительным электрохимическим потенциалом. Из этого же вытекает и недостаток в виде самопроизвольного разрушения проводящих участков и перехода из «включенного» состояния в «выключенное». У полученной структуры время сохранения состояния составило 24 ч. Для лучшего понимания происходящих процессов перестроим зависимость HRS (high resistance state), показанную на рис. 4, в координатах $\ln(I)$ ($\ln(A/cm^2)$) от F (В/м) и $\ln(I/F)$ ($\ln(A \cdot cm^{-2} \cdot V^{-1} \cdot m)$) от $F^{1/2}$ ($V^{1/2}/m^{1/2}$) (рис. 5).

Из рис. 5а видно, что в логарифмическом масштабе спрямляется только положительная ветвь HRS, что свидетельствует об образовании р-п-перехода между Cu₂O и SnO₂, однако отрицательная ветвь спрямляется только в координатах $\ln(I/F)$ от $F^{1/2}$, что говорит о переносе носителей заряда между Ag и Cu₂O согласно эффекту Шоттки [10]. Несмотря на недостатки, полученная структура представляет интерес для создания на ее основе различных приборов, но необходимо продумать механизмы восстановления состояний для предотвращения их самопроизвольных изменений. Следует отметить, что мемристорная структура эквипотенциальна, что связано с вырожденностью и инертностью оксида олова. Это вызывает необходимость подачи формирующего напряжения на мемристор для создания неэквипотенциальности, но данный вопрос требует дополнительных исследований.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ СВОЙСТВ МЕМРИСТОРНОЙ СТРУКТУРЫ

Формирование мемристорной структуры включает в себя два этапа – спрей-пиролиз оксида олова и электрохимическое осаждение оксида меди. Рассмотрим каждый из этапов.

Для спрей-пиролиза основными факторами воспроизводимости являются чистота прекурсоров, в том числе атмосферы, в которой происходит процесс. Кроме того, значимыми факторами являются постоянство температуры подложки и скорость расхода раствора. Для мемристоров особенно чувствительным параметром

РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО КОНДЕНСАТОРОВ

оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы

К50-15, К50-17, К50-27, К50-29, К50-37,
К50-68, К50-77, К50-80, К50-81, К50-83,
К50-84, К50-85, К50-86, К50-87, К50-88,
К50-89, К50-90, К50-91, К50-92, К50-93,
К50-94, К50-95(чип), К50-96, К50-97(чип),
К50-98, К50-99, К50-100, К50-101(чип),
К50-102, К50-103, К50-104, К50-105, К50-106



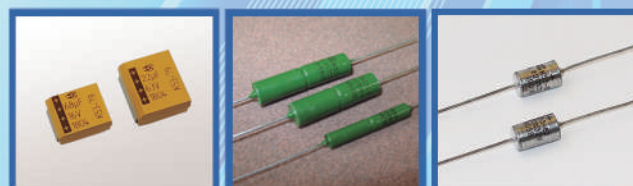
объемно-пористые танталовые конденсаторы

К52-1, К52-1М, К52-1БМ, К52-1Б, К52-9,
К52-11, К52-17, К52-18, К52-19, К52-20,
К52-21, К52-24, К52-26(чип), К52-27(чип),
К52-28, К52-29, К52-30



оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы

К53-1А, К53-7, К53-65(чип), К53-66,
К53-68(чип), К53-69(чип), К53-71(чип),
К53-72(чип), К53-74(чип), К53-77(чип),
К53-78(чип), К53-82



суперконденсаторы (ионисторы)

К58-26, К58-27, К58-28,
К58-29, К58-30, К58-31



накопители электрической энергии на основе модульной сборки суперконденсаторов

НЭЭ, МИК, МИЧ, ИТИ



Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям ISO 9001



является неравномерность наносимой пленки по толщине подложки, поскольку форма пучка аэрозоля обычно представляет собой параболу. Однако неоднородность можно уменьшить, если правильно подобрать параметры синтеза, а также перемещая пучок аэрозоля относительно подложки, что можно реализовать автоматизированными методами. Следует отметить, что с использованием прекурсоров ЧДА и автоматизированной установки спрей-пиролиза собственной разработки на данном этапе удалось добиться воспроизводимости первого слоя мемристора на уровне 95%.

Метод электрохимического осаждения является жидкостным методом получения материалов, следовательно, во многом его воспроизводимость зависит от материала подложки, состояния поверхности подложки, чистоты прекурсоров, их соотношения и распределения по раствору, точности контроля электрических параметров, а также параметров окружающей среды. Основным фактором, ухудшающим воспроизводимость параметров, стала неравномерность растекания тока по подложке. Из-за относительно высокого сопротивления оксида олова плотность тока в верхней части подложки, как правило, выше чем в нижней. При определенных значениях плотности тока это приводит к утончению нижней части пленки оксида олова, но в других случаях это может привести к образованию разных фаз оксида меди в верхней и нижней части пленки. Для решения этой проблемы можно уменьшить сопротивление подложки, что не всегда представляется возможным, изменить геометрию электродов, что сложно реализуемо, или осуществить электрохимическое осаждение на механизированном штативе, который будет постепенно опускать подложку в электролит для повышения равномерности пленки, что гораздо сложнее предыдущих способов. В нашем случае сопротивление подложки было уменьшено на сколько это возможно, в результате удалось достичь равномерности толщины по длине подложки на уровне 10%.


ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный мемристор был протестирован переменным сигналом с частотой 50 Гц в диапазоне напряжений $\pm 0,45$ В и отработал более 100 тыс. циклов перезаписи. Следует заметить, что количество циклов перезаписи сильно снижается при повышении напряжения питания. Время хранения состояния мемристора оказалось нестабильным. Добротность мемристора составила 15, что не позволяет использовать полученную структуру в резистивной памяти (RRAM), где требуется добротность более 1000 [11]. Воспроизводимость параметров по данной методике синтеза мемристоров составила 85%. В дальнейшем предполагается продолжить исследование с целью улучшения свойств полученных мемристоров и изучения возможности их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Marani R., Gelao G., Perri A. G.** A Review On Memristor Applications // Italian National Research Council, 2015.
2. **Muhammad K.** Review on Various Memristor Models, Characteristics, Potential Applications, and Future Works // Trans. Electr. Electron. Mater. 2019. V.20, no. 4. PP. 289–298.
3. **Moreira E. N., Kendall J., Maruyama H., Nino J. C.** Simplified sol-gel processing method for amorphous TiOx Memristors // Journal of Electroceramics. 2020. V. 44. PP. 52–58.
4. **OrtegaReyes L., AvilaGarcia A.** Memristors based on thermal copper oxide // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31. PP. 7445–7454.
5. **Chen S., Noori S., Villena M. A.** Memristive Electronic Synapses Made by Anodic Oxidation // Chem. Mater. 2019. V. 31, no. 20. PP. 8394–8401.
6. **Dongale D. T., Mohite S. V., Bagade A. A.** Development of Ag/WO3/ITO Thin Film Memristor Using Spray Pyrolysis Method // Electron. Mater. Lett. 2015. V. 30, no. 35, PP. 1–5.
7. **Ali S., Khan S., Khan A.** Memristor Fabrication Through Printing // IEEE Access. 2021. V. 9. PP. 95970–95985.
8. **Yazdanparast S.** Resistance switching of electrodeposited cuprous oxide. Doctoral Dissertations. 2424, 2015.
9. **Mohammad B., Jaoude M. A., Kumar V.** State of the art of metal oxide memristor devices // Nanotechnol Rev. 2016. V. 5, no. 3. PP. 311–329.
10. **Насыров К. А., Гриценко В. А.** Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических пленках УФН. 2013. Т. 183. С. 1099–1114.
11. **Гудков А., Гогин А., Кик М.** Мемристоры – новый тип элементов резистивной памяти для наноэлектроники // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2014. № 9.

ООО
СМП



ИНТЕРНЕТ-МАГАЗИН
www.SMD.ru

электронные
для поверхностного
монтажа

НОВОЕ В ПРОГРАММЕ ПОСТАВОК

- Разборные металлические EMI SMD экраны
- Кварцевые генераторы 0532 на частоты до 125 МГц

Москва, Ленинградский пр., 80 к. 32; e-mail: sale@smd.ru
 Тел.: (499) 158-7396, (495) 940-6244, (499) 943-8780

NEW

ЭКСПОЗИЦИЯ
РОБОТОТЕХНИКИ
ROBOTOTECHNICS EXPOSITION



EXPO ELECTRONICA

26-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ
ВЫСТАВКА ЭЛЕКТРОНИКИ

26TH INTERNATIONAL EXHIBITION OF ELECTRONICS

16–18.04.2024

МОСКВА, КРОКУС ЭКСПО
CROCUS EXPO, MOSCOW, RUSSIA



**ЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ,
МОДУЛИ И КОМПЛЕКТУЮЩИЕ**

ELECTRONIC COMPONENTS, MODULES
AND SUBSYSTEMS



**ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОНИКИ**

TECHNOLOGIES, EQUIPMENT AND MATERIALS
FOR ELECTRONIC MANUFACTURING



**ВСТРАИВАЕМЫЕ СИСТЕМЫ
И КОНЕЧНЫЕ РЕШЕНИЯ**

TURNKEY SOLUTIONS AND EMBEDDED SYSTEMS

НОВЫЙ
РАЗДЕЛ
NEW SECTION

ЗАБРОНИРУЙТЕ СТЕНД

BOOK YOUR STAND

EXPOELECTRONICA.RU



ОРГАНИЗАТОР
ORGANISER

ДО ВСТРЕЧИ НА EXPOELECTRONICA 2024!

SEE YOU AT EXPOELECTRONICA 2024!



ТЕХНОСФЕРА
РЕКЛАМНО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

100% ГАРАНТИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ВСЕХ НОМЕРОВ



Стоимость 2200 р. за номер
Периодичность: 10 номеров в год
www.electronics.ru



Стоимость 1450 р. за номер
Периодичность: 8 номеров в год
www.photonics.ru



Стоимость 1450 р. за номер
Периодичность: 6 номеров в год
www.j-analytics.ru

ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ

www.technosphere.ru



Стоимость 1300 р. за номер
Периодичность: 8 номеров в год
www.lastmile.ru



Стоимость 1300 р. за номер
Периодичность: 8 номеров в год
www.nanoindustry.ru



Стоимость 1800 р. за номер
Периодичность: 4 номера в год
www.stankoinstrument.ru