

На правах рукописи

**БОБЫЛЕВ АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**МАГНЕТРОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМРИСТОРА НА ОСНОВЕ  
СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Специальность: 01.04.15 – физика и технология наноструктур, атомная и  
молекулярная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Тюмень – 2021

Работа выполнена на кафедре прикладной и технической физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Тюменский государственный университет»

**Научный руководитель:** **Удовиченко Сергей Юрьевич**  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры прикладной и технической  
физики Физико-технического института,  
руководитель НОЦ «Нанотехнологии» ТюмГУ

**Официальные оппоненты:** **Троян Павел Ефимович**  
Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физической электроники ТУСУР.

**Андреева Наталья Владимировна**  
кандидат физико-математических наук  
доцент Кафедры микро- и нанoeлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,  
в.н.с. НОЦ «Нанотехнологии» СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита диссертации состоится «17» сентября 2021 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.11 созданного на базе ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан «     » 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Квашин Вадим Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Для твердотельных мемристоров – резисторов, меняющих свое сопротивление при протекании тока через них, перспективны три области применения: энергонезависимая память [2, 3] с высокой плотностью элементов и низким энергопотреблением, способная объединить в одном устройстве оперативную (ОЗУ) и постоянную память (ПЗУ); устройства процессинга внутри памяти, оптимизированные для параллельных вычислений [4]; и аппаратные искусственные нейросети [5], оптимизированные для выполнения задач распознавания и оптимизации.

При сопоставимой скорости переключения мемристоры конструктивно намного проще современных кремниевых транзисторов, что позволяет снизить стоимость производства устройств на их базе. Мемристорные микросхемы обладают более плотной упаковкой, что увеличивает плотность хранения информации. Они способны хранить информацию энергонезависимо, что в сочетании с разрабатываемыми архитектурами сулит ощутимое уменьшение энергопотребления. Мемристоры способны воспроизводить некоторые характеристики биологического синапса, что делает их идеальной элементной базой для био-инспирированных аппаратных искусственных нейросетей, в которых прохождение и изменение информационного сигнала подчиняется тем же закономерностям, что и процессы возбуждения и торможения в нервной системе живых существ.

Применение любой элементной базы для создания устройств требует совместимости с актуальными технологическими процессами и достаточной надежности самих элементов. Без выполнения этих требований внедрение новых устройств окажется невыгодным как с экономической, так и с экологической точек зрения. Многие концепции производства мемристоров достаточно просто совместимы с текущими и планируемыми техпроцессами, но электрические характеристики предлагаемых устройств зачастую недостаточно

удовлетворяют требованиям совместимости. Надежность же многих устройств далека от желаемой.

Другими словами, мемристивные устройства, их отдельные параметры и сопутствующие технологии представляют интерес для разработчиков по всему Миру, а исследования взаимовлияния характеристик мемристора необходимы для дальнейшего внедрения этих устройств. Производительность мемристоров зависит от применяемых для их создания материалов и технологий. Поэтому создание технологии изготовления мемристорных кроссбаров на основе смешанных оксидов металлов и исследование электрических характеристик мемристоров являются актуальными задачами.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время работы ведутся как в области технологии изготовления, так и в области исследования и улучшения свойств мемристорных материалов.

При изготовлении мемристоров используются различные технологии, включая методы химического вакуумного осаждения и физического вакуумного осаждения, что зачастую приводит к их использованию в одном производственном цикле. Это означает, что для изготовления разных функциональных частей мемристора используется разное оборудование и методики, что неизбежно приводит к усложнению процесса и способствует загрязнению изготовленных образцов во время транспортировки. Зачастую, при изготовлении лабораторных образцов мемристоров используют непромышленные методы нанесения, такие как золь-гель и спин-коатинг, что допустимо в лабораторной практике, но станет препятствием при промышленном внедрении. Также ведутся эксперименты по получению активных слоёв мемристоров методом струйной печати, что значительно удешевляет технологию ввиду использования существующей оргтехники, но не снижает остроты вопроса промышленного внедрения и интеграции мемристоров в существующие техпроцессы производства электроники.

С точки зрения материаловедения в качестве мемристоров исследован широкий спектр классов материалов. От изначально предложенных оксидов переходных металлов и смешанных оксидов металлов до полимерных материалов с вкраплениями наночастиц металлов и кремния с вкраплениями наночастиц, от перовскитных сложных твердотельных соединений до «жидких» мемристоров, в которых ионы электродов, растворенные в межэлектродной жидкости образуют проводящие каналы.

Однако, имеющиеся результаты не соответствуют отраслевым требованиям электронной промышленности в части рабочих характеристик и/или не могут быть успешно внедрены в существующие техпроцессы по причине несовместимости материала и вакуумной технологии.

Анализ совокупности доступных данных указывает на актуальность как исследования влияния состава материалов на рабочие характеристики мемристора, так и на исследования влияния на них технологии изготовления.

**Цели и задачи исследования.** Целью работы является разработка магнетронной технологии создания мемристоров на основе смешанных оксидов переходных металлов, обеспечивающей создание активного слоя и проводящих дорожек в одном технологическом модуле, а также исследование электрических свойств изготовленного по этой технологии образца мемристора.

Для реализации цели были определены задачи, перечисленные ниже.

1. Изучение влияния технологии изготовления на свойства мемристора и определение преимуществ магнетронной технологии над технологией атомно-слоевого осаждения (АСО) тонких плёнок.

2. Освоение метода прогнозирования состава плёнок бинарного оксида переходного металла при варьировании стехиометрии оксида и адаптация метода под имеющееся оборудование.

3. Разработка модели зависимости количества примесного оксида от скоростей распыления при одновременном реактивном распылении двух

металлических мишеней в атмосфере кислорода и внедрение метода, основанного на ней.

4. Разработка технологии изготовления мемристоров на основе смешанных оксидов металлов по технике кросс-бар.

5. Определение электрических характеристик изготовленных образцов мемристоров.

6. Поиск оптимальной доли примеси в смешанном оксиде металлов с точки зрения эффективного резистивного переключения мемристора.

### **Научная новизна.**

1. Разработана магнетронная технология изготовления мемристора в одном технологическом модуле, состоящая из осаждения проводящих дорожек и активного слоя на основе смешанных оксидов металлов при одновременном распылении двух мишеней.

2. Метод осаждения пленки смешанных оксидов металлов путем одновременного реактивного магнетронного распыления двух мишеней дает возможность получить равномерное распределение элементов по толщине плёнки активного слоя (относительное среднее квадратическое отклонение  $\sigma/\mu(\text{конц. Ti}) = (0,549...2,918\%)$ ;  $\sigma/\mu(\text{конц. Zr}) = (5,644...7,591\%)$ ) и отсутствие примесей по сравнению с методом атомно-слоевого осаждения.

3. Разработан способ контроля количества примеси в пленке смешанных оксидов металлов, основанный на простой модели, и позволяющий с помощью акустических датчиков скорости осаждения плёнки, при одновременном реактивном распылении двух металлических мишеней, прогнозировать состав получаемой плёнки.

4. Создан мемристор с однородным активным слоем смешанных оксидов металлов, которое обладает высокой стабильностью и повторяемостью электрических характеристик ( $\text{W/Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{O}_x/\text{TiN}$ ), а также бóльшим отношением сопротивлений в выключенном и включенном состояниях  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  по сравнению с чистым диоксидом титана ( $\text{W/TiO}_2/\text{TiN}$ ).

5. Установлено существование оптимальной доли примеси оксида алюминия в диоксиде титана, обеспечивающей максимальное отношение  $R_{off}/R_{on}$ .

6. Определены электрические свойства мемристора  $TiN/Ti_{0,92}Al_{0,08}O_x/TiN$  на основе смешанных оксидов металлов, подобные свойствам биологического синапса при распространении нервного импульса.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработанная технология магнетронного распыления позволяет получать мемристоры с контролируемым соотношением смешанных оксидов в активном слое. Предложенная унифицированная технология дает возможность изготавливать активный слой и проводящие дорожки мемристора в одном технологическом модуле. Простая магнетронная технология является перспективной для изготовления мемристоров в электронной промышленности в то время более гибкий и общепринятый метод АСО предпочтителен для изготовления мемристоров в лабораторных условиях.

Результаты исследований позволяют получать магнетронным методом предсказуемые составы смешанных оксидов металлов, что может быть использовано при дальнейших исследованиях влияния доли примеси на характеристики оксида, а также будет способствовать валидации результатов моделирования таких веществ.

Разработанная унифицированная нанотехнология изготовления мемристоров может быть применена для создания аппаратного устройства биоморфного нейропроцессора, в котором 3D сверхбольшая логическая матрица, состоящая из мемристорных кроссбаров выполняет функции маршрутизатора сигналов от нейронного блока в 3D сверхбольшую запоминающую матрицу, представляющую собой блок синапсов нейронов, а входное устройство (на основе логической матрицы) выполняет первичную обработку аудио и видео сигналов.

Полученные результаты полезны для активно разрабатываемой области аналоговых и параллельных вычислений, биоподобных вычислительных устройств и аппаратных искусственных нейросетей, т.к. промышленное внедрение устройств такой архитектуры требует улучшения характеристик существующих мемристоров. Все полученные результаты совместимы с существующими промышленными технологиями производства электронных компонентов.

**Методология и методы исследования.** Исследования проводились посредством техник и методов магнетронного распыления, электронно-лучевой литографии, вольтамперометрии, вторично-ионной масс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, оптической спектроскопии. Методики магнетронного распыления исследовались как для распыления одной мишени, так и для одновременного распыления двух мишеней, как в инертной атмосфере аргона, так и в реактивной атмосфере смеси аргона и кислорода. Была разработана методика расчета состава смешанных оксидов в зависимости от скорости осаждения плёнок на независимые датчики толщины при одновременном реактивном распылении двух металлических мишеней.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Магнетронная технология изготовления мемристора в одном технологическом модуле, состоящая из осаждения проводящих дорожек и активного слоя смешанных оксидов металлов при одновременном распылении двух мишеней, позволяет упростить существующий технологический цикл производства, в котором активный слой мемристора изготавливается методом атомно-слоевого осаждения, а проводники – методом магнетронного распыления.

2. Метод реактивного магнетронного распыления позволяет получить более равномерное распределение элементов по толщине плёнки смешанных



оксидов металлов (относительное среднее квадратическое отклонение  $\sigma/\mu(\text{конц. Ti}) = (0,549 \dots 2,918\%)$ ;  $\sigma/\mu(\text{конц. Zr}) = (5,644 \dots 7,591\%)$ ) по сравнению с методом атомно-слоевого осаждения ( $\sigma/\mu(\text{конц. Ti}) = 38,19\%$ ;  $\sigma/\mu(\text{конц. Al}) = 19,00\%$ ), что необходимо для улучшения характеристик мемристора.

3. Разработанные модель и метод контроля состава плёнки смешанного оксида при одновременном реактивном магнетронном распылении двух разных металлических мишеней позволяют изготавливать тонкие плёнки прогнозируемого состава.

4. Добавление примесного оксида алюминия в оксид титана увеличивает отношение сопротивлений мемристора в выключенном и включенном состояниях до 5,5 раз.

5. Существует оптимальная доля примесного оксида, обеспечивающая максимальное отношение сопротивлений.

6. Электрические свойства мемристорного устройства  $\text{TiN/Ti}_{0,86}\text{Al}_{0,14}\text{O}_x/\text{TiN}$  обладают подобием свойствам живого синапса: существование аналога кратковременной и долговременной памяти, совпадение вольтамперной характеристики мемристора с суммирующей функцией искусственного нейрона.

**Степень достоверности результатов работы.** Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается:

- воспроизводимостью мемристорных кроссбаров на основе смешанных оксидов металлов;
- стабильностью и воспроизводимостью электрических характеристик экспериментальных образцов мемристоров;
- использованием современных методов исследования и интерпретации полученных результатов, базирующейся на современных представлениях о физико-химических свойствах смешанных оксидов металлов.

**Личный вклад автора.** Основной объем экспериментальных исследований, и обработка полученных результатов выполнялись автором

лично. Цели и задачи были сформулированы совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

**Апробация результатов исследований.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях, в их числе:

- XII Международная конференция «Пленки и покрытия» (С.-Петербург, 2015);
- XI Международная научно-практическая конференция «Электронные средства и системы управления» (Томск, 2015);
- VII, VIII, IX и X конференции Нанотехнологического общества России (Москва, 2016- 2019);
- 25 Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии» (С.-Петербург, 2018);
- First International Workshop «Nanoelectronic Memristive Devices for Quantum and Neuromorphic Computing (MEM-Q)» (Kurchatov Institute, Moscow, 2018);
- International workshop «From RERAM and Memristors to new Computing Paradigms (MEM-Q II)» (Rethymno, Crete, Greece, 2018);
- XI Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, п. Эльбрус, 2019).

Разработанная унифицированная нанотехнология изготовления мемристорного кроссбара с помощью методов реактивного магнетронного распыления и электронной литографии закреплена патентом РФ № 2 697 623.

Результаты диссертационной работы легли в основу проекта по изготовлению и тестированию лабораторного образца мемристорного кроссбара: «Электрофизические свойства комбинированного мемристорного-диодного кроссбара как нового элемента наноэлектроники, предназначенного для изготовления запоминающей и логической матриц нейропроцессора», поддержанного грантом РФФИ №19-07-00272 и проекта по поиску

перспективных мемристорных материалов «Разработка тонкоплёночных электронных устройств на основе смешанных оксидов металлов», поддержанного фондом содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках конкурса У.М.Н.И.К. (договор № 11150ГУ/2016 от 27.02.2017).

Создание экспериментального образца (прототипа) биоморфного нейропроцессора на основе комбинированного мемристорного-диодного кроссбара начато совместно с Фабрикой «Ангстрем-Т», г. Москва, Зеленоград, с созданием нейроморфных матриц в НОЦ «Нанотехнологии» ТюмГУ на нанотехнологическом комплексе «Нанофаб – 100», поставленном фирмой ЗАО «НТ-МДТ», г. Зеленоград, в рамках Федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в РФ на 2008 – 2011 годы».

Материалы по разработке, изготовлению и исследованию электрических свойств мемристоров и устройств на их основе используются в учебных курсах «Материаловедение наноструктурированных материалов», «Физико-химические основы процессов микро- и нанотехнологий» для студентов, обучающихся в ТюмГУ по направлению 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника».

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 15 работ, включая 8 статей в рецензируемых зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 105 страницах, включает 45 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 87 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, раскрывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** приведен обзор работ, освещающих физические принципы и основы функционирования мемристора. Указаны основные характеристики мемристора и обозначены факторы, оказывающие влияние на эти характеристики. Освещены основные механизмы работы мемристора и указана типология мемристоров в соответствии с превалирующими в их работе механизмами. Указаны технические и технологические требования к мемристорам и рассмотрены накладываемые на них ограничения. В соответствии с этими требованиями рассмотрены основные применяемые в производстве мемристоров материалы и определено их влияние на производительность мемристора. Как наиболее перспективный с точки зрения внедрения рассмотрен класс анионных мемристоров и соответствующие ему бинарные оксиды переходных металлов и смешанные оксиды на их основе. Так же рассмотрены материалы, применяемые для создания электродов, и их влияние на производительность устройства.

Приведен обзор основных промышленных и лабораторных технологий создания тонких плёнок мемристорного кроссбара. Проведено качественное сравнение наиболее гибких лабораторных методов АСО и магнетронного распыления. Рассмотрены перспективные варианты применения мемристоров в электронной вычислительной технике, в том числе схемы, в разработке которых принимал участие автор (рисунок 1). Показаны преимущества мемристоров и узлов на их основе над транзисторными узлами. Рассмотрена совместимость технологий производства таких узлов с промышленными технологиями. Видно, что вычислительная техника на основе мемристоров

активно развивается, предлагая качественно новые подходы и улучшая количественные показатели вычислений.

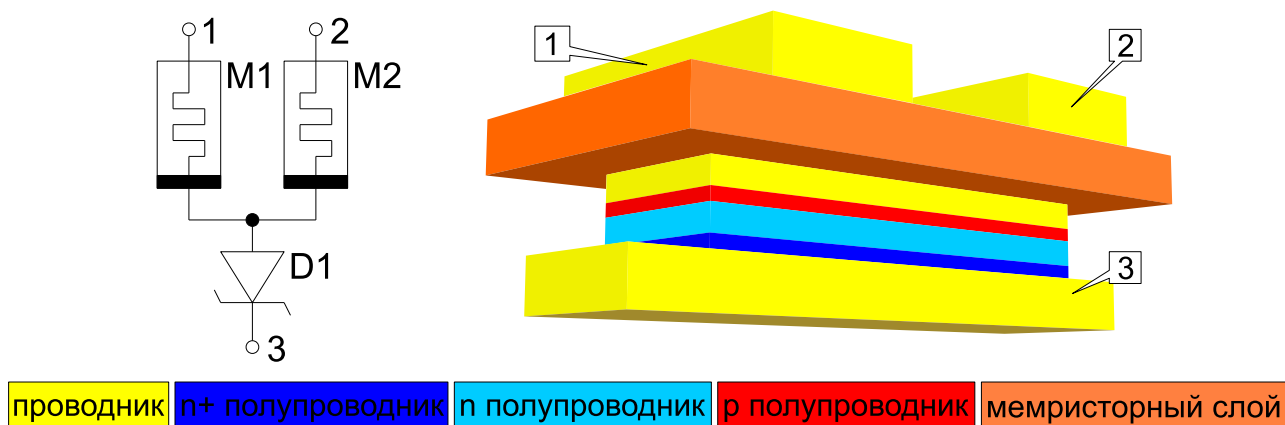


Рисунок 1. Электрическая схема и топология отдельной ячейки мемристорно-диодного кроссбара.

Для обеспечения стабильной работы устройств хранения, памяти, логики и аппаратных нейросетей, мемристоры должны обладать высокой стабильностью электрических свойств. Для нейроморфных вычислений немаловажно присутствие различных промежуточных состояний мемристора, поэтому актуально требование максимально возможного отношения  $R_{off}/R_{on}$ . Кроме того, высокое отношение сопротивлений улучшает соотношение сигнал/шум итоговой электрической схемы. Мемристоры на основе бинарных оксидов переходных металлов не демонстрируют требуемых параметров. Внесение металлических примесей, как правило, улучшает характеристики мемристоров. Но влияние количества примеси на параметры мемристора не исследовано. Это обстоятельство приводит к необходимости исследования состава и структуры мемристорных материалов, электрических характеристик мемристоров и их взаимосвязей.

**Во второй главе** показана разработка технологии изготовления мемристора в одном технологическом модуле. Приведены результаты работы автора по адаптации существующих методик к имеющемуся оборудованию, а

также по внедрению новой методики контроля состава смешанных оксидов, пригодной для лабораторных исследований и позволяющей изолировать отдельные параметры мемристоров для анализа влияния изменяемых параметров на значимые электрические характеристики. Проведен выбор материалов активного слоя мемристоров с точки зрения стабильности электрических характеристик. Обоснован выбор материалов для проводящих дорожек мемристорной микросхемы, обсуждены аспекты лабораторного литографического процесса и приведены подробности технологического процесса осаждения тонких плёнок мемристорного кроссбара. Рассмотрена совместимость технологий производства таких узлов с промышленными технологиями.

При реактивном магнетронном распылении затруднен контроль за химическим составом пленки. Переход состояния распыляемого материала по пути металл  $\rightarrow$  нестехиометрический оксид  $\rightarrow$  стехиометрический оксид при увеличении парциального давления реактивного газа происходит скачкообразно, минуя нестехиометрическое состояние. Контролируемое получение нестехиометрического соединения возможно в условиях завихренного потока реактивного газа при относительно небольшой мощности распыления и большом отношении парциальных давлений аргона и реактивного газа.

Экспериментальные кривые (рисунок 2) показывают, что выбранный режим распыления позволяет избежать скачкообразного поведения кривой распыления. Тем не менее, при расходах кислорода более  $1,125 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/с и окислительном факторе (ОФ) более 0,5 наблюдается гистерезис зависимостей скорости распыления и (особенно) напряжения разряда от расхода кислорода (ОФ – безразмерная характеристика, показывающая количество кислорода в синтезируемом веществе относительно стехиометрического оксида, т.е. у TiO<sub>2</sub> ОФ = 1). Данное обстоятельство не позволяет контролировать состав плёнки в

условиях, когда он приближается к стехиометрическому. А при  $ОФ \leq 0,5$  характер зависимости  $U(Q)$  позволяет контролировать состав плёнки.

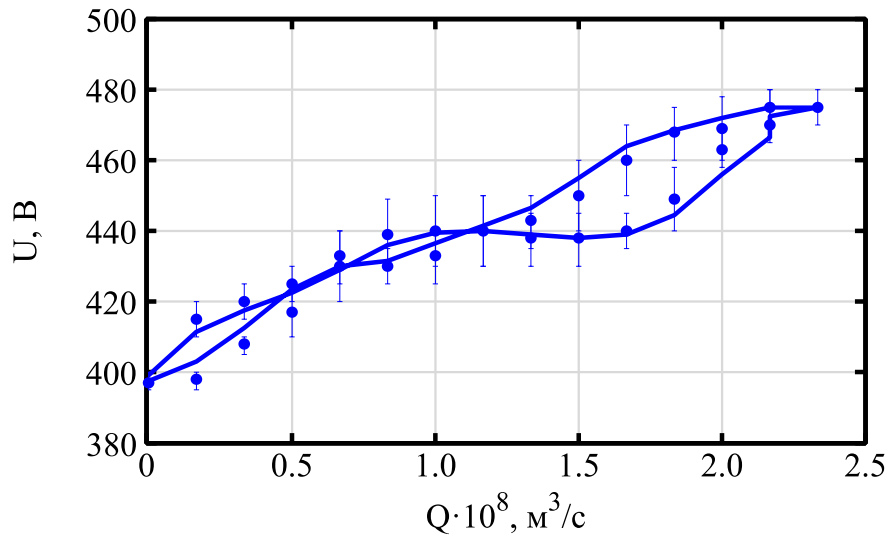


Рисунок 2. Экспериментальная зависимость напряжения разряда от расхода реактивного газа при постоянной мощности разряда 150 Вт и давлении в камере 0,1 Па.

Для проверки стехиометрии получаемых плёнок были выбраны две точки, соответствующие окислительному фактору 0,3 и 1 и расходу кислорода  $7 \cdot 10^{-9}$  м³/с и  $2,33 \cdot 10^{-8}$  м³/с соответственно. Полученные при этих значениях плёнки  $TiO_x$  толщиной 100 нм, осажденные на кремниевые подложки, были исследованы с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДРС) Oxford Instruments X-Max 20 mm<sup>2</sup> (таблица 1).

Таблица 1. Результаты энергодисперсионной спектрометрии.

| F   | O, %  | Ti, % | O/Ti |
|-----|-------|-------|------|
| 0,3 | 62,37 | 37,63 | 1,66 |
| 1   | 66,48 | 33,52 | 1,98 |

Для улучшения свойств мемристоров и полупроводников применяется внесение примесей в состав основного материала. При производстве тонких плёнок оксидов или других соединений методом магнетронного распыления возможно внесение примеси непосредственно на этапе осаждения плёнки.

Для расчетов зависимости состава получаемой плёнки от скорости осаждения каждого компонента смешанных оксидов была разработана простая модель, устанавливающая зависимость между отношениями количества вещества осажденных в стехиометрическом режиме материалов и отношением толщин осажденных плёнок. Толщина осаждаемых в ходе эксперимента плёнок контролируется с помощью кварцевых акустических датчиков. Каждый катодный узел имеет соответствующий ему датчик толщины. Толщина осажденной на датчике плёнки есть

$$d = \frac{m}{\rho S}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса осаждаемого вещества,  $\rho$  – его плотность, а  $S$  – площадь датчика.

Скорость осаждения обозначим как  $\Delta d/\Delta t$ . Тогда отношение скоростей осаждения при одновременном распылении с постоянными скоростями будет равно отношению толщин полученной плёнки:

$$\frac{\Delta d_1/\Delta t}{\Delta d_2/\Delta t} = \frac{\Delta d_1 \Delta t}{\Delta d_2 \Delta t} = \frac{d_1}{d_2}. \quad (2)$$

Площади двух датчиков одинаковы, значит

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{m_1 \rho_2}{\rho_1 m_2}. \quad (3)$$

Для установления зависимости состава плёнки, а значит отношения количества атомов металлов  $v_1/v_2$  в плёнке от скоростей распыления, необходимо учитывать количество атомов каждого из металлов в молекулах соответствующих стехиометрических соединений. Поскольку стехиометрические оксиды обоих распыляемых металлов являются диоксидами, соотношения количества вещества оксидов и их металлов тождественно равны:



$\frac{v_{\text{TiO}_2}}{v_{\text{ZrO}_2}} = \frac{v_{\text{Ti}}}{v_{\text{Zr}}} = \frac{v_1}{v_2}$ . В случае отличия валентностей исходных металлов и стехиометрий их оксидов (например, для диоксида титана и окиси алюминия) следует ввести коэффициент, уравнивающий количество атомов металлов в получаемых оксидах.

Записав массу как произведение количества вещества, молярной массы и постоянной Авогадро в уравнении (3) и выполнив возможные сокращения, получаем

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{v_1 M_1 \rho_2}{v_2 M_2 \rho_1} \quad (4)$$

$M_i$  и  $\rho_i$  – табличные данные,  $v_1/v_2$  определяется условиями задачи: в эксперименте планировалось получение составов  $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  (I),  $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  (II) и  $\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$  (III). Требуемые для этого отношения скоростей осаждения (и толщин на датчиках) составили  $\frac{d_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{ZrO}_2\text{I}}} = 7,515$ ,  $\frac{d_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{ZrO}_2\text{II}}} = 3,409$  и  $\frac{d_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{ZrO}_2\text{III}}} = 1,98$  соответственно.

Полученные плёнки исследовались на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Thermo Fisher Scientific K-ALPHA. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследования составов плёнок.

| Образец   | 1           | 2           | 3           |
|---|-------------|-------------|-------------|
| $\frac{v_{\text{Ti}}}{v_{\text{Zr}}}$ расчетное               | 90/10       | 80/20       | 70/30       |
| $\frac{\Delta v_{\text{Ti}}}{\Delta v_{\text{Zr}}}$ расчетное | 2,75/2,62   | 2,68/2,45   | 2,65/2,34   |
| $\frac{v_{\text{Ti}}}{v_{\text{Zr}}}$ измеренное              | 84,07/15,93 | 79,89/20,11 | 75,51/24,49 |

**В третьей главе** приводятся результаты исследований полученных пленок смешанных оксидов переходных металлов. Проведено исследование морфологии пленок оксида титана в зависимости от доли примесного оксида

алюминия. С помощью оптической спектроскопии получено подтверждение существования вакансий кислорода в пленке  $Ti_xAl_{1-x}O_y$ . Посредством атомно-силовой микроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показаны преимущества (гомогенность, однородность состава по толщине) плёнок смешанных оксидов, полученных магнетронным методом.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведено исследование поверхности пленок смешанных оксидов с разным содержанием алюминия и титана (рисунок 3).

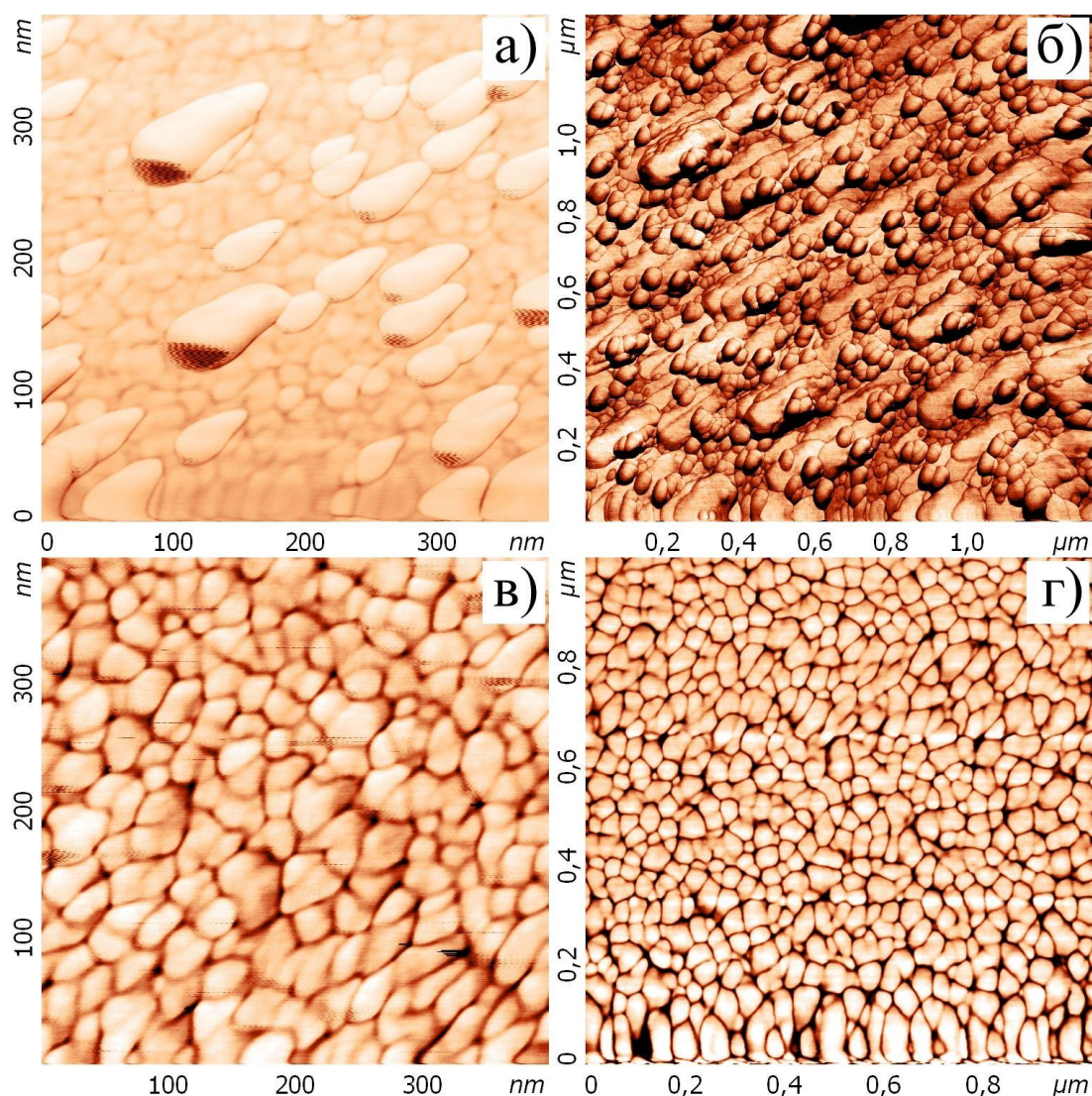


Рисунок 3. Морфология поверхности пленок смешанных оксидов с разной концентрацией примеси.

Плѐнки с содержанием алюминия в 30% ат. не демонстрируют гомогенную структуру (рисунок 3 а). С уменьшением концентрации алюминия до 15% ат. гомогенность ухудшается при толщине пленок от 5 нм до 25 нм (рисунок 3 б). При уменьшении толщины пленки  $Ti_{0,85}Al_{0,15}O_x$  до 5 нм плѐнка достаточно гомогенна (рисунок 3 в). Поверхность характеризуется высокой гладкостью и однородностью, составлена из плотно упакованных зѐрен размерами 30-50 нм в поперечнике. При уменьшении концентрации алюминия до 8% ат. размер зѐрен незначительно снижается (рисунок 3 г).

Внесение примесей в оксиды металлов реорганизует их кристаллическую решетку и приводит к смещению энергий дефектных состояний или к появлению новых. Поэтому целесообразно в первую очередь исследовать ИК и видимые спектры поглощения/пропускания новых материалов на предмет появления новых пиков поглощения. Были исследованы четыре состава плѐнок смешанных оксидов: два  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  и два  $Ti_xCu_{1-x}O_y$ .

Один из образцов с примесью алюминия продемонстрировал выраженный пик поглощения в ИК диапазоне (при длине волны  $\sim 2,2$  мкм; поглощенная энергия  $\sim 0,56$  эВ) и слабый пик поглощения на границе УФ и видимого диапазона (на длине волны  $\sim 400$  нм; поглощенная энергия  $\sim 3,1$  эВ) (рисунок 4). В спектрах образцов  $Ti_xCu_{1-x}O_y$  такие пики отсутствуют. Пики поглощения в исследованных диапазонах указывают на наличие кислородных вакансий с соответствующими энергиями активации.

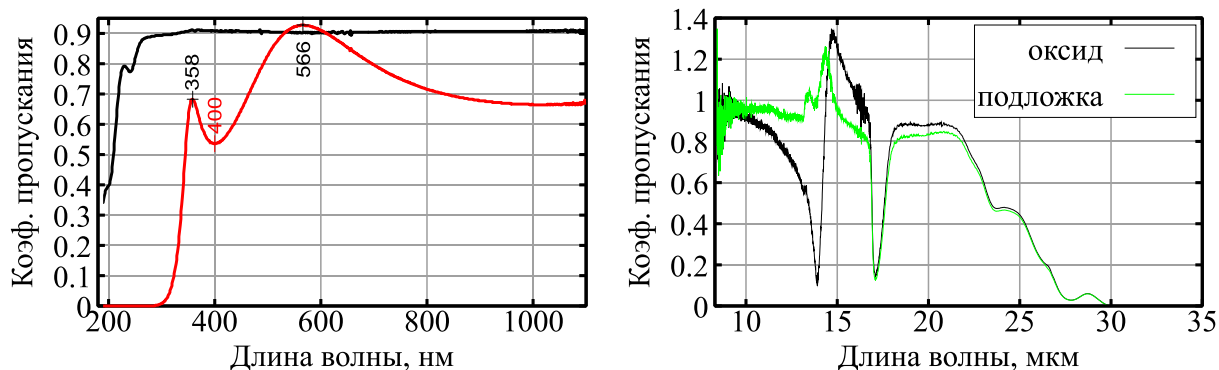


Рисунок 4. Оптические спектры поглощения образца тонкой плѐнки  $Ti_xAl_{1-x}O_y$ .

Анализ распределения элементов по толщине тонкой пленки смешанных оксидов металлов проводился в модуле фокусированных ионных пучков (ФИП) НТК «НаноФАБ-100» с помощью послойного стравливания пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ и системы вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

На рисунке 5 показаны отношения концентрации атомов алюминия к концентрации атомов титана, а также концентрации атомов кремния к концентрации атомов титана. Отношение концентрации атомов титана к концентрации атомов алюминия по толщине пленки изменялось от 7,44 до 6,36, что соответствует средней концентрации алюминия в 14,3% ат.

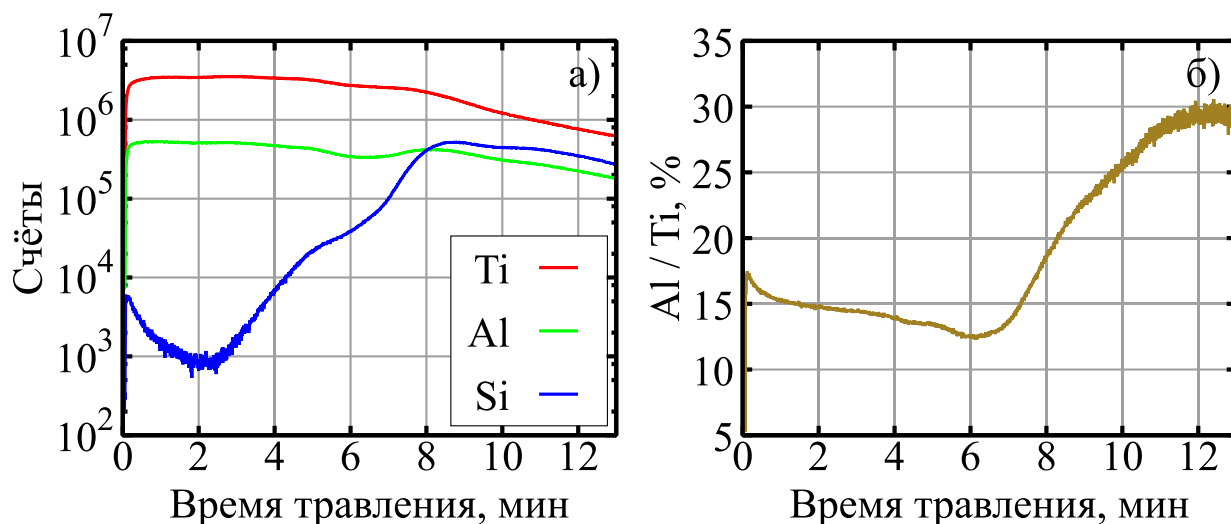


Рисунок 5. Профили ВИМС плёнки смешанных оксидов титана с 14,3% содержания алюминия: а) – сводный график профилей концентрации металлов и кремния из подложки, б) – график профиля отношения концентраций алюминия к титану.

В другом эксперименте тестировалась расчетная модель зависимости состава смешанных оксидов от скорости осаждения плёнок на независимые датчики толщины при одновременном реактивном распылении двух металлических мишеней. Были получены образцы тонких плёнок с

прогнозируемой стехиометрией: 1)  $Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ , 2)  $Ti_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  и 3)  $Ti_{0,7}Zr_{0,3}O_2$  (см. таблицу 2). Полученные плёнки исследовались с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 6).

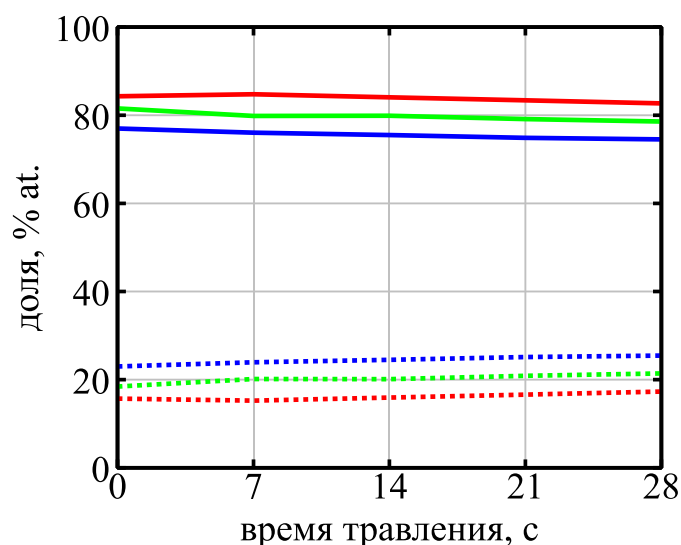


Рисунок 6. Профиль концентраций атомов металлов по толщине плёнки: красный цвет – образец 1, зеленый – образец 2, синий – образец 3. Сплошной линией показано содержание титана, а штрихованной – примеси).

**Четвертая глава** посвящена электрическим измерениям изготовленных мемристоров. Измерены электрические характеристики мемристоров на основе смешанных оксидов титана и алюминия различного состава. Обнаружено влияние изменения количества примеси в составе плёнки мемристора на её электрические характеристики. Обнаружено оптимальное значение количества примеси алюминия в оксиде титана вблизи 7% ат. При этом значении получено максимальное отношение сопротивлений в выключенном и включенном состояниях  $R_{off}/R_{on}$ . Отмечены особые биоподобные свойства мемристора [78, 79], полезные при разработке нейроморфных вычислительных систем.

Была изготовлена партия из четырех чипов с мемристорами разных составов. Мемристоры изготовлены по технологии кросс-бар путем последовательного осаждения функциональных слоёв через маски. Нижний электрод состоит из 5 нм адгезивного подслоя Ti и 30 нм слоя W. Активный

слой – 30 нм  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{O}_x$ ,  $\text{Ti}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_x$  и  $\text{Ti}_{0,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_x$  соответственно, в четырех экспериментах. Верхний электрод – 95 нм  $\text{TiN}$ . Ширина проводящих дорожек в месте пересечения составляет 1 мкм, соответственно площадь мемристоров – 1 мкм<sup>2</sup>. Типичная топология чипов представлена на рисунке 7.

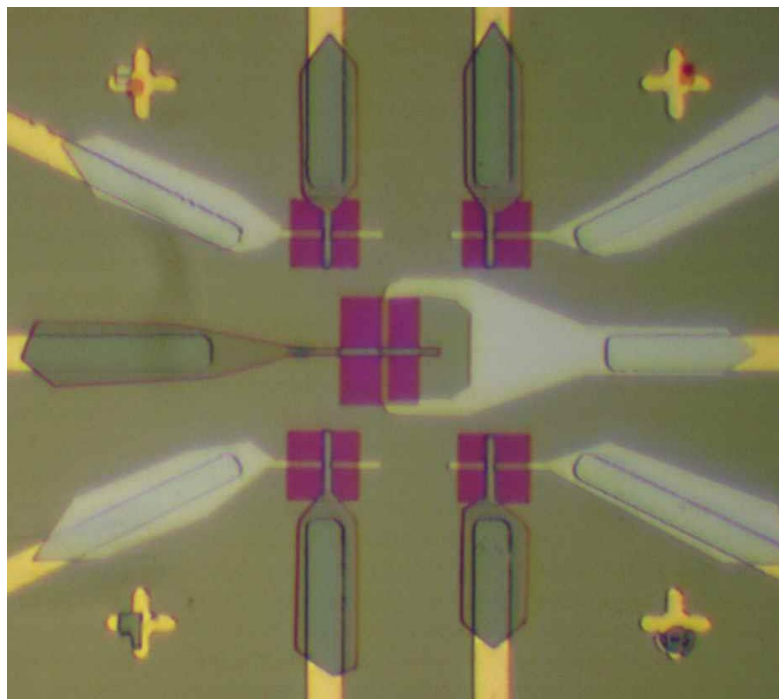


Рисунок 7. Микрофотография топологии активной зоны готового чипа с пятью мемристорами.

На рисунке 8 для сравнения приведены вольтамперные характеристики мемристоров на основе трех составов в одном масштабе. Красным цветом показана вольтамперная характеристика мемристорного устройства на основе слоя из диоксида титана. Отношение сопротивлений в высокоомном  $R_{\text{off}}$  и низкоомном  $R_{\text{on}}$  состояниях при напряжении считывания 0,2 В имеет величину  $R_{\text{off}} / R_{\text{on}} \approx 1,3$ . Зеленым цветом на рисунке 8 показана вольтамперная характеристика мемристора с активным слоем  $\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{O}_x$ . Внесение примеси Al в  $\text{TiO}_2$  на уровне 7 ат.% увеличивает  $R_{\text{off}} / R_{\text{on}}$  с 1,3 до 7,2. Дальнейшее увеличение доли примеси Al не приводит к росту отношения  $R_{\text{off}} / R_{\text{on}}$ . Максимальное отношение сопротивлений  $R_{\text{off}} / R_{\text{on}}$  в мемристоре с активным

слоем  $Ti_{0,9}Al_{0,1}O_x$  при напряжении считывания 0,2 В равно 3,78 и с активным слоем  $Ti_{0,85}Al_{0,15}O_x$  соответственно 2,41.

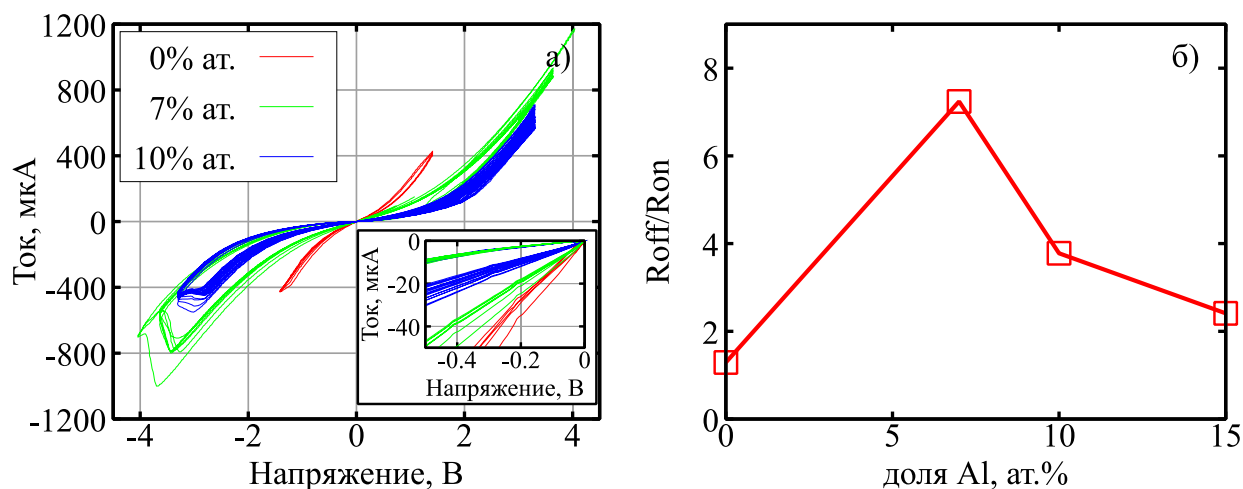


Рисунок 8. а) вольтамперные характеристики мемристоров на основе слоя из оксида титана: красным цветом – в чистом оксиде титана; зеленым – при 7 ат.% примеси Al; синим – при 10 ат.% примеси Al; б) Зависимость отношения сопротивлений  $R_{off}/R_{on}$  при напряжении считывания 0,2 В от доли примеси Al.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенной работы сделаны следующие выводы:

1. С помощью метода реактивного магнетронного распыления получены плёнки смешанных оксидов металлов, обладающие более равномерным распределением элементов по толщине ( $\sigma/\mu(\text{конц. Ti}) = (0,549...2,918\%)$ ;  $\sigma/\mu(\text{конц. Zr}) = (5,644...7,591\%)$ ) по сравнению с плёнками, полученными методом атомно-слоевого осаждения ( $\sigma/\mu(\text{конц. Ti}) = 38,19\%$ ;  $\sigma/\mu(\text{конц. Al}) = 19,00\%$ ), что полезно для увеличения однородности электрического поля по толщине мемристора и повышения стабильности его электрических характеристик. Метод магнетронного распыления является более перспективным для промышленного изготовления мемристоров, в то время более гибкий метод АСО предпочтителен для изготовления мемристоров в лабораторных условиях.

2. Найден устойчивый режим осаждения пленки стехиометрического диоксида титана и нестехиометрического соединения оксида титана при малом окислительном факторе в магнетронной системе в условиях малого расхода плазмообразующего и реактивного газов. При больших расходах кислорода (от  $1,08 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/с) и окислительном факторе более 0,5 наблюдается гистерезис зависимостей скорости распыления и напряжения разряда от расхода кислорода, что не позволяет контролировать состав плёнки в условиях, когда он приближается к стехиометрическому.

3. Разработан метод контроля количества примеси в осаждаемой плёнке смешанных оксидов металлов при одновременном реактивном распылении двух металлических мишеней в атмосфере кислорода. Показано, как отношение скоростей осаждения каждого оксида, измеряемых с помощью акустических датчиков, связано с отношением долей концентрации соответствующих металлов. Точность метода проверена при помощи РФЭС-исследований получившихся плёнок.

4. Представлена магнетронная технология изготовления мемристора в одном технологическом модуле, состоящая из осаждения проводящих дорожек и активного слоя смешанных оксидов металлов при одновременном распылении двух мишеней. Она позволяет упростить существующий технологический цикл производства, в котором активный слой мемристора изготавливается методом атомно-слоевого осаждения, а проводники – методом магнетронного распыления.

5. Определены электрические характеристики изготовленных мемристоров на основе смешанных оксидов металлов. Показана зависимость этих характеристик от количества примесного оксида.

6. Показано, что добавление примесного оксида алюминия в оксид титана увеличивает отношение сопротивлений мемристора в выключенном и включенном состояниях. При доле примеси Al в пленке смешанных оксидов  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  на уровне 7 ат. % наблюдается максимальное отношение



сопротивлений в выключенном и включенном состояниях мемристора. Отношение сопротивлений увеличивается с уровня 1,3 в чистом диоксиде титана до 7,2 при введении примеси.

7. Определены электрические характеристики полученных мемристоров  $\text{TiN}/\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_x/\text{TiN}$ , подобные свойствам живого синапса: существование аналога кратковременной и долговременной памяти, совпадение вольтамперной характеристики мемристора с активационной функцией искусственного нейрона. Это позволит использовать мемристор не только в качестве синапсов, но и как суммирующий элемент искусственных нейронов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю – доктору физико-математических наук Удовиченко Сергею Юрьевичу за безграничное терпение, поддержку и мотивацию, а также коллегам из НОЦ «Нанотехнологии» ТюмГУ за помощь в проведении исследований и анализе полученных результатов.

### Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

*Публикации в журналах, входящих в международные базы данных:*

1. **Bobylev A. N.** The electrical properties of memristor devices  $\text{TiN}/\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$  produced by magnetron sputtering [Текст] / A. N. Bobylev, S. Yu. Udovichenko // Russian Microelectronics. – 2016. – V.45 № 6. – P. 396–401. : ил.
2. **Bobylev A. N.** Neuromorphic coprocessor prototype based on mixed metal oxide memristors [Текст] / A. N. Bobylev, A. N. Busygin, A. D. Pisarev, S. Yu. Udovichenko, V. A. Filippov // International journal of nanotechnology. – 2017. – V. 14. № 7/8. – P. 698–704. : ил.
3. **Udovichenko S. Yu.** Obtaining of non-stoichiometric titanium oxide using reactive magnetron sputtering [Текст] / S. Yu. Udovichenko, A. N. Bobylev, D.

A. Belotserkovtseva, D. D. Shpindyuk // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – V. 387. – A. 012080. : ил.

4. **Bobylev A. N.** The Effect of Aluminum Dopant Amount in Titania Film on the Memristor Electrical Properties [Текст] / A. N. Bobylev, S. Yu. Udovichenko, A. N. Busygin, A. H. Ebrahim // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – V. 28. – P. 59–64. : ил.
5. **Pisarev A. D.** Fabrication technology and electrophysical properties of a composite memristor-diode crossbar used as a basis for hardware implementation of a biomorphic neuroprocessor [Текст] / A. D. Pisarev, A. N. Busygin, A. N. Bobylev, A. A. Gubin, S. Yu. Udovichenko // Microelectronic Engineering. – 2021. – V. 236. – A. 111471. : ил.

*Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:*

6. **Журавский Д. В.** Установление подобия свойств синапса и мемристора, используемого в электронном устройстве [Текст] / Д. В. Журавский, А. Н. Бобылев, С. Ю. Удовиченко, В. А. Филиппов // Нейрокомпьютеры: разработка и применение. – 2015. – №11. – С. 95–101. : ил.
7. **Бобылев А. Н.** Создание электронного запоминающего устройства, подобного по свойствам синапсу мозга [Текст] / А. Н. Бобылев, С. Ю. Удовиченко // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2015. – № 4 (38). – С. 68–71. : ил.
8. **Бобылев А. Н.** Увеличение диапазона резистивного переключения мемристора для реализации большего числа синаптических связей в нейропроцессоре [Текст] / А. Н. Бобылев, С. Ю. Удовиченко, А. Н. Бусыгин, А. Х. Ибрагим // Вестник ТюмГУ. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2019. – №2. – С. 140–152. : ил.

*Публикации в других изданиях:*

9. **Пат. 2697623 Российская Федерация, МПК G11C 5/02, B82B 1/00.** 3D запоминающая матрица на основе комплементарной мемристорно-диодной ячейки [Текст] / Писарев А.Д., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю., Бобылев

А.Н., Маевский О.В.; заявитель и патентообладатель ТюмГУ. № 2017138749 ; заявл. 07.11.2017, опубл. 15.08.2019 Бюл. № 23. – 15 с. : ил.

10. **Журавский Д. В.** Исследование структуры и электрических свойств сверхтонкой пленки смешанного оксида металлов, предназначенной для электронного запоминающего устройства [Текст] / Д. В. Журавский, А. Н. Бобылев, А. Ю. Кузьменко, С. Ю. Удовиченко // Труды 12 Международной конференции «Пленки и покрытия». / С.-Петербург. – 2015. – С. 106–108. : ил.
11. **Удовиченко С. Ю.** Прототип нейроморфного сопроцессора на основе мемристоров из смешанного оксида металлов [Текст] / С. Ю. Удовиченко, А. Н. Бобылев, А. Н. Бусыгин, А. Д. Писарев, В. А. Филиппов // Сборник тезисов VII конференции Нанотехнологического общества России. / М. – 2016. – С. 29–32. : ил.
12. **Удовиченко С. Ю.** Высокая интеграция элементов в логической и запоминающей матрицах нейропроцессора с помощью комбинированного мемристорно – диодного кроссбара [Текст] / С. Ю. Удовиченко, А. Д. Писарев, А. Н. Бусыгин, А. Н. Бобылев // Сборник тезисов IX конференции Нанотехнологического общества России. / М. – 2018. – С. 6–7. : ил.
13. **Удовиченко С. Ю.** Получение пленки нестехиометрического оксида титана методом реактивного магнетронного распыления [Текст] / С. Ю. Удовиченко, А. Н. Бобылев, Д. А. Белоцерковцева, Д. Д. Шпиндюк // Труды 25-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии». / С.-Петербург. – 2018. – С. 53–56. : ил.
14. **Udovichenko S. Yu.** Memory and universal logic matrixes for neuroprocessor / S. Yu. Udovichenko, A. D. Pisarev, A. N. Busygin, A. N. Bobylev [Текст] // First International Workshop on Nanoelectronic Memristive Devices for Quantum and Neuromorphic Computing (MEM-Q) Book of abstracts. / Kurchatov Institute, Moscow. – 2018. – P. 19. : ил.

15. **Бобылев А. Н.** Электрические свойства мемристорного устройства на основе смешанного оксида металлов [Текст] / А. Н. Бобылев, С. Ю. Удовиченко, А. Н. Бусыгин, А. Х. Ибрагим // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике. / Нальчик. – 2019. – С. 149–153. : ил.